化工百科全书

第 10 卷

空气调节—氯代醇

kong — lü

化学工业出版社

·北　京·

目　　录

主 调 条

空气调节 …… 1
控释给药系统 …… 13
口腔卫生用品 …… 23
矿物分选 …… 29
矿物质营养素 …… 57
喹啉和异喹啉 …… 139
醌 …… 155
扩散分离 …… 169

蜡和蜡制品 …… 195
镍和镍化合物 …… 213
离子交换和离子交换树脂 …… 223
离子交联聚合物 …… 239
离子选择电极 …… 269
离子注入 …… 279
锂和锂化合物 …… 303
利尿药 …… 321
沥青 …… 351
联苯胺和其他联苯系二胺 …… 367
联苯和联三苯 …… 381
量纲分析 …… 389
量热法 …… 403
磷 …… 421
磷化合物　1. 无机磷化合物 …… 431
磷化合物　2. 有机磷化合物 …… 459
磷酸、磷酸盐和磷肥 …… 527
流变现象 …… 617
流量检测 …… 641
流态化 …… 661
流体力学 …… 699
硫 …… 719
硫醇 …… 739
硫代硫酸盐 …… 747
硫化合物 …… 757
硫化染料 …… 779
硫回收 …… 795
硫酸和三氧化硫 …… 815
笼合物和笼合作用 …… 855
铝 …… 869
铝合金 …… 891
铝化合物　1. 无机铝化合物 …… 937
铝化合物　2. 有机铝化合物 …… 971
氯 …… 983
氯苯和多氯苯 …… 1019
氯代醇 …… 1025

参 见 条

矿棉　见耐火纤维
奎宁　见生物碱

拉曼光谱测定法　见分析方法
镧　见稀土元素
镅　见锕系元素和锕系后元素
铑　见铂族金属
雷酸盐　见炸药
镭　见放射性（天然放射性）
类酯　见天然药物；脂肪和脂油；植物油
离合器材片　见摩阻材料
离心分离　见液固分离
利福平　见抗生素
联甲苯胺　见联苯胺和其他联苯系二胺
炼焦　见煤的焦化
链霉素　见抗生素
钌　见铂族金属
裂化　见石油炼制
邻氨基苯甲酸　见苯甲酸
磷肥　见磷酸、磷酸盐和磷肥
磷光体　见发光材料；电池；光电检测材料和器件
磷矿　见磷酸、磷酸盐和磷肥
磷酸铵类肥料　见复混肥料；铵化合物；磷酸、磷酸盐和磷肥
硫化汞　见颜料　1. 无机颜料
硫化氢　见硫化合物
硫氰酸盐　见硫化合物
硫酸铵　见肥料；铵化合物
硫酸钾　见钾化合物
硫铁矿　见铁；硫；硫酸和三氧化硫
镥　见稀土金属
氯代酸　见醋酸及其衍生物

kongqi tiaojie

空气调节　Air Conditioning

赵荣义　清华大学热能工程系

1.　概述……1
2.　基础理论……2
2.1.　空气的热力学性质及湿空气焓湿（i-d）图……2
2.2.　受控空间的空气环境……4
2.2.1.　满足人体热舒适的空气环境……4
2.2.2.　生产过程所需的空气环境……4
2.2.3.　空气质量控制……5
2.3.　空间空调的负荷确定……5
2.4.　送风量……5
3.　空气处理方法……6
3.1.　空气与水直接接触的处理方法……6
3.2.　表面式换热器的处理方法……6
3.3.　固体与液体吸湿剂的处理方法……7
3.4.　其他空气处理方法……7
3.5.　空气的净化处理……7
4.　空气调节系统与设备……8
4.1.　集中式空调系统……8
4.2.　半集中式空调系统……8
4.3.　局部空调机组……8
5.　空气调节的设计原理……8
5.1.　空气处理方案的确定……8
5.2.　空气处理设备容量的确定……9
5.3.　空气的输送与分配……9
5.4.　空调系统的运行与节能……10
6.　空气调节在工业中的应用……10
参考文献……11
基本参考文献……12

1.　概　述

随着社会生产力的发展及人民物质文化生活水平的提高，不仅生产过程和科学实验过程要求人工控制的空气环境，而且人们自身也要求不断改善其工作和生活环境的条件，以满足健康、舒适和保持较高的工作效率。

所谓空气环境一般是指在某一特定空间内的空气温度、湿度、洁净度和空气流动速度。在特定条件下，空气的压力、成分、气味和噪声等因素也是空气环境的组成部分。

对一特定空间内的空气环境，一般要经受两方面的干扰：一是来自空间内部生产过程和人员等所产生的热、湿和其他有害物；二是来自空间外部气候变化、太阳辐射所产生的热作用及外气中存在的其他有害物。采用技术手段消除上述内外干扰，空气调节的任务就是保持特定空间内的空气环境，满足生产、科学实验和人们工作和生活的需要。

空气调节的技术手段主要是处理定量空气和其他冷（热）介质，通过热质（湿）交换，将内部空间多余的热、湿和其他有害物排除，以保持空间内的空气温度、湿度、洁净度等处于规定的范围内并输送和合理分配。因此，空气调节的内容主要包括空间对象内外干扰量即负荷的计算，空气量的确定及空气处理方法，设备的选择，空气的输送与分配，以及为处理空气所需的冷源和热源等。

近年来空气调节发展迅速。以高精度恒温恒湿为特征的精密机械和仪器制造业、以高洁净度为特征的电子工业、以高湿度精度要求的纺织和化纤业等都广泛采用了空气调节手段。现代药品和生物制品的生产要求控制空气中的细菌量，胶片、印刷、造纸、橡胶及烟草等工业也都有一定的温湿度要求，还有各种工业中常用的计量室、控制室及计算机房等通常要求较高的空气环境，因此，空气调节的应用日益广泛。

现代农业的发展，如大型温室，禽畜养殖，粮种贮存等要求空气调节。交通运输工具如汽车、飞机、火车及船舶等空气调节的装着率也逐年提高。在宇航、核能、地下和水下空间以及军事领域，空气调节也是不可缺少的。因此可以说，现代工农业、交通业，现代科学实验的

发展，均有赖于空气调节的保证作用。同样对于大规模民用和公共建筑而言，空气调节则是这些内部环境条件优劣的主要标志之一。

2. 基础理论

2.1. 空气的热力学性质及湿空气焓湿（i-d）图[1]

通常空气是指干空气与一定含量的水蒸汽的混合物，亦称湿空气。湿空气的热力学性质主要涉及其温度、压力、含湿量、比容（密度）及焓等状态参数之间的相互关系和变化规律。由于空气调节一般在常温常压下进行，因而湿空气可被看作理想气体。

湿空气的温度是干空气和水蒸汽混合物的温度，而湿空气的压力则是由干空气的压力与水蒸汽分压力合成。一定温度下的湿空气所能含有的最大水蒸汽量是一定的，因而也就存在饱和水蒸汽分压力。

湿空气中含有水蒸汽量的多少，对空气调节至关重要。常用两种度量指标。

（1）含湿量　指湿空气中水蒸汽的质量与干空气质量之比，以 d 表示，即：

$$d=\frac{m_v}{m_a},\ \text{kg/kg 干空气} \tag{1}$$

式中　m_v ——湿空气中水蒸汽质量，kg；

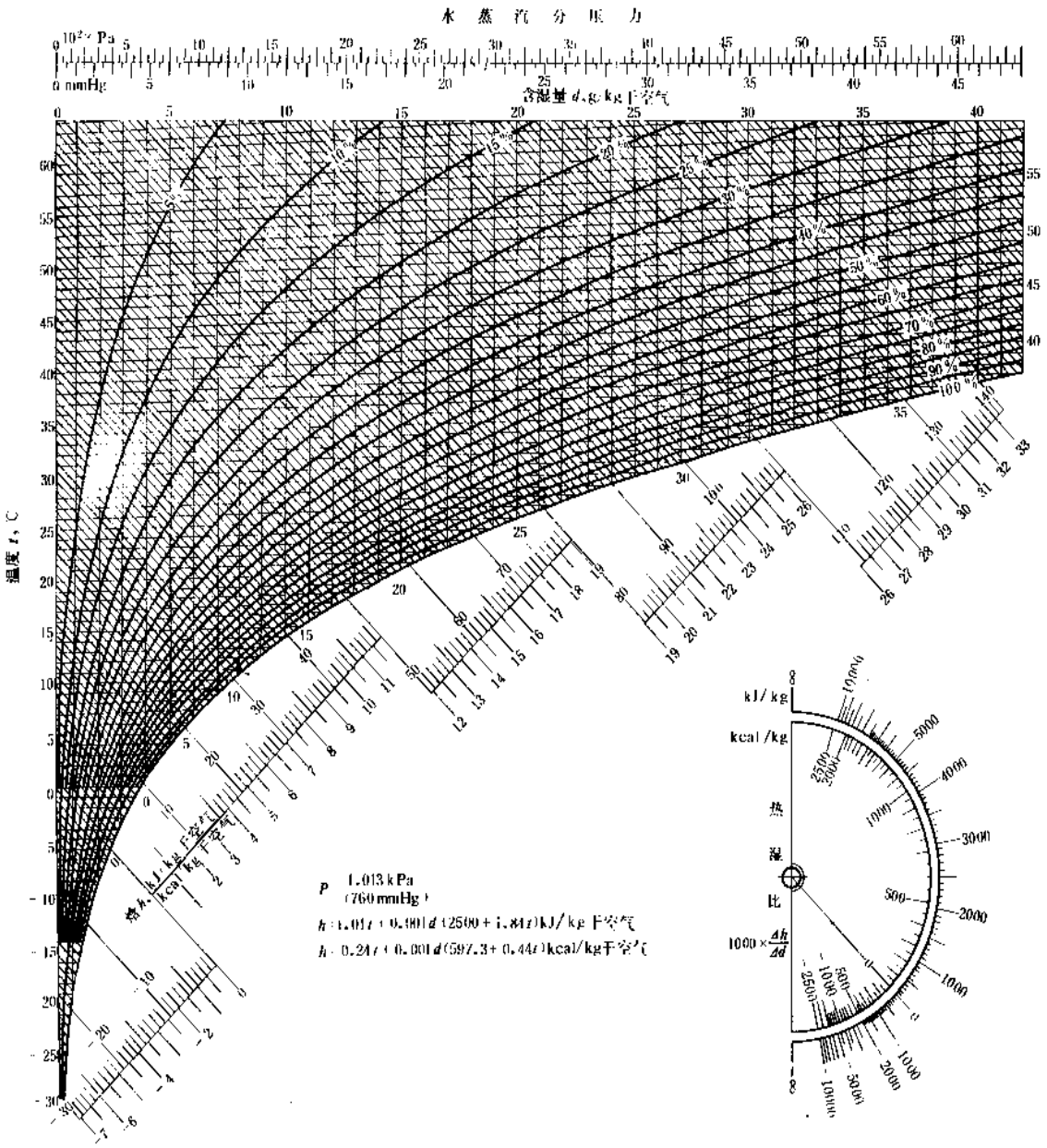


图1　湿空气焓湿图

m_a——湿空气中干空气质量，kg。

(2) 相对湿度　指湿空气中水蒸汽分压力与同温度下饱和水蒸汽分压力之比，以 φ 表示，即：

$$\varphi=\frac{P_v}{P_{s.v}}\times 100\%,\% \qquad (2)$$

式中　P_v——湿空气的水蒸汽分压力，Pa；

$P_{s.v}$——同温度下湿空气的饱和水蒸汽分压力，Pa。

相对湿度表示湿空气接近饱和的程度。

由热力学可知，当湿空气的压力变化不大时，引起湿空气状态变化的能量大小可用其焓变化来衡量。湿空气焓的表达式为：

$$i=(1.01+1.84d)t+2500d;\text{kJ/kg 干空气} \qquad (3)$$

式中　t——湿空气的温度，℃；

d——湿空气的含湿量，kg/kg 干空气。

此外，反映湿空气性质的参数尚有密度，ρ，即单位容积的湿空气所具有的质量，以及其倒数即湿空气比容，v，$\rho=1/v$，kg/m³。

在空气调节工程中，为了避免繁琐的计算，可将在大气压力一定条件下，t，d，φ，i 及 P_v 等湿空气状态参数之间的关系用线图表示，其中常用的一种即以焓及含湿量为座标的焓湿图（i-d 图）（见图1）。图中有等焓（i）线、等含湿量（d）线、等温（t）线、等相对湿度（φ）线及水蒸汽分压力（P_v）标尺（其等压线与等 d 线重合）。i-d 图在空气调节中不仅可以用于确定空气的状态，同时还能用于分析空气状态的变化过程，是空气调节设计计算和运行调节等方面的有用工具。

i-d 图的具体应用可有以下几种：

(1) 已知 t，d，i，φ 中任意两个参数，则可在图上确定空气的状态点，并能查出其他各相应的参数。

(2) 已知两种不同状态的空气，并按一定的质量比例相混合，利用作图法即可在 i-d 图上确定混合状态。如图2所示，1，2两点代表不同的空气状态，已知状态1的空气质量为 G_1，状态2的空气质量为 G_2，则根据 $G_1/G_2=\overline{23}/\overline{13}$ 可知，混合状态点3必然将 $\overline{12}$ 线段分割成 $\overline{13}$ 与 $\overline{23}$ 两段，并且满足 $\overline{13}:\overline{23}=G_2:G_1$，即混合点的位置可以确定。

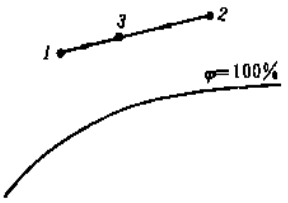


图2　利用 i-d 图求混合状态

(3) 利用 i-d 图可查得空气的露点温度 $t_{d.p}$ 及空气的湿球温度 $t_{w.b}$。

如图3所示，A 代表空气状态，由 A 沿等 d 线（含湿量不变）与 $\varphi=100\%$ 的饱和线相交，其交点的温度即为露点温度 $t_{d.p}$。

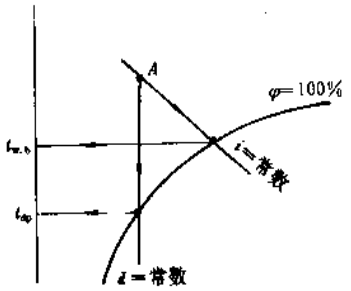


图3　在 i-d 图上确定空气的露点温度和湿球温度

湿球温度可近似由空气状态 A 沿等 i 线与饱和线相交；其交点的温度即为 A 状态空气的湿球温度 $t_{w.b}$。

(4) 表示空气处理的各种过程。如图4所示，对某空气状态 A 的空气加热，则空气温度升高而含湿量不变，因此该过程可表示为 $A\to1$；如对 A 状态空气冷却，空气不产生结露，则其含湿量保持不变，因而其过程应为 $A\to2$；若在空气冷却过程出现结露，则空气的含湿量减小，其过程则可表示为 $A\to3$；利用循环水对空气加湿可以实现 $A\to4$ 的变化过程，这一过程空气的焓值近似不变；利用固体吸湿剂吸收空气中的水分，可以近似实现 $A\to5$ 过程，空气的焓值也近似不变；向空气中喷蒸汽的处理过程可以表示为 $A\to6$ 的近似等温变化过程等。

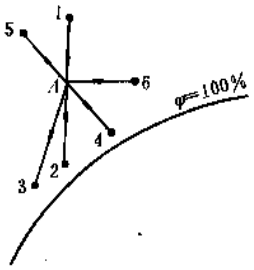


图4　在 i-d 图上表示空气处理过程

(5) 在 i-d 的右下方有一半圆形热湿比图，用来确定空气状态变化的方向和特征。热湿比 $\varepsilon=\Delta i/\Delta d\times1000$，即空气状态变化前后的焓差和含湿量差的比值，可正可负。在含湿量不变（$\Delta d=0$）时，$\varepsilon=+\infty$ 或 $-\infty$。若某空气状态的热湿比已知，则可将热湿比图上 ε 值的斜率平行地移到该状态点，则此斜率线即代表空气状态变化的方向。

2.2. 受控空间的空气环境

2.2.1. 满足人体热舒适的空气环境

人体在摄取食物后经新陈代谢所产生的能量，除在劳动过程中对外作功部分外，大部分用于维持人体的热平衡，即在一定的热环境条件（空气温度、湿度、风速及周围物体的表面温度）下，人体为保持体温稳定所需的产热量。人体在一定的活动强度和着衣量条件下，热环境各参数的高低，综合影响人体的主观热感觉。大量的实验研究表明，满足人体热舒适（主观热感觉处于中性，即不冷不热，没有吹风感，空气相对湿度适中）的热环境参数有一个较大的范围。表1给出中国常用的内部空气环境参数的控制范围[2]。由于一般建筑物的内表面平均温度比较接近空气温度，所以表1只给出内部环境的空气温度的控制要求。同时，各环境参数的要求是以满足人体热舒适为依据的，对于工业生产的空气环境，如果生产工艺过程本身对环境参数无特殊要求时，也可参照表1所列对民用建筑的要求选用。

表1 内部空气环境参数的控制要求

内部环境控制方式	内部环境的类别	季节	等级	空气温度 ℃	相对湿度 %	风速 m/s
采暖	民用建筑	冬季	高 中 低	20～22 18～20 16～18	无明确要求	无明确要求
	工业建筑	冬季	轻作业 中作业 重作业	15～18 12～15 10～12	无明确要求	无明确要求
空气调节	民用建筑	冬季	·	18～22	40～60	<0.2
		夏季		24～28	40～65	<0.3
	工业建筑	冬季	轻作业 中作业 重作业	18～22 17～19 16～18	30～60 30～60 30～60	<0.2 <0.3 <0.3
		夏季		结合生产要求确定	无明确要求	0.2～0.5

2.2.2. 生产过程所需的空气环境

生产过程所需空气环境的控制区域一般是指离外墙0.5m，离地面0.3m及高于精密设备0.3～0.5m所包括的空间。在该空间内的空气温度，空气相对湿度一般均规定其控制基准，同时规定其控制精度（或空调精度），即在要求的持续时间内，实际空气温度或相对湿度偏离基准的最大偏差值。如$t_n=20\pm0.5$℃；$\varphi_n=50\pm5\%$，则表示空间内空气的温、湿度基数为$t_n=20$℃；$\varphi_n=50\%$，而相应的空调精度为$\Delta t=\pm0.5$℃；$\Delta\varphi_n=\pm5\%$。

1984年，中国制订了“洁净室设计标准”GB J73—84，其中对洁净级别的规定可见表2。

表2 空气洁净度等级

等级	1m³（1L）空气中≥0.5μm尘粒数	1m³（1L）空气中≥5.0μm尘粒数
100	≤35×100（3.5）	
1000	≤35×1000（35）	≤250（0.25）
10000	≤35×10000（350）	≤2500（2.5）
100000	≤35×100000（3500）	≤25000（25）

随着超大规模集成电路生产的发展，空气中悬浮微粒的控制径粒已降低到0.1μm。因此，在美国重新制订的联邦标准FS209E中[3]，提出以10^M中的指数M为级别代号，以粒径≥0.5μm的粒子数为10^M，这样M_1级别则代表在1m³空气中，有10粒≥0.5μm的粒子；$M3.5$级别则代表3500粒/m³（实际上，$10^{3.5}=3162$，取近似结果），相当于表2中的100级。对于粒径不是0.5μm时，则空气中含有的粒子数在级别已知的条件下可用下式计算：

$$每\ m^3\ 粒子数=10^M\ (0.5/d)^{2.2} \qquad (4)$$

式中 M——为级别的数字代号，如$M2$级即$M=2$；

d——微粒粒径，μm。

由上式可计算出在控制粒径为0.1μm时，$M1$级的对应粒子浓度为345粒/m³，实际级别限制值为350粒/m³（各级别限制值详见该标准）。

工业生产过程的空气调节随工艺过程对空气环境的要求又可分为一般性空气调节，恒温恒湿性空气调节及净化空气调节。一般性空调只提出空气温湿度的上限，对空调精度无明确要求，如在一些避免产品受潮，工人操作时手部出汗的场合，规定夏季空气温度不高于28℃；相对湿度不大于60%。

恒温恒湿性空调则根据精密测量，精密制造的工艺要求，不仅规定空调基数，而且明确规定空调精度，如某些计量室要求全年保持空气温度20±0.1℃；相对湿度50±5%的空气环境。

净化空调在电子工业、制药和生物制品业、食品工业等具有重要作用，因为空气中的悬浮微粒或浮游菌对产品质量、成品率和可靠性具有不可忽视的影响。不同工艺过程所要求的洁净度级别一般是根据加工线宽❶和浮游微粒对表面的污染，以及细菌等对药剂的污染决定的。

❶ 在电子工业中，洁净度是考虑以集成电路内线路的尺寸（如1μm）为加工线宽，并以此线宽的$^1/_5$～$^1/_{10}$为微粒控制粒径的依据。

确定生产过程所需的空气环境参数应对工艺过程认真考察，盲目地提高空调基数和空调精度将使耗能量和投资增大。

2.2.3. 空气质量控制

空气环境中的空气成分，一般含氧量占体积的20%以上，在人们长期停留的空间，由于CO_2量的增加及O_2量的减少，会使空气的正常成分受到破坏，从而对人体的健康带来不利影响。因此，为保证内部空间环境的空气质量，空调系统要根据设计规范要求供应一定的新鲜空气量，如生产车间应保证每人不少于30m³/h；一般办公性房间每人不少于25m³/h等。

生产过程产生各种有害气体时，则应考虑首先在有害物源处局部排除，以免大量有害气体弥散于车间内。如果有害气体分散地产生，则应考虑采用全面性的换气冲淡方式，使有害气体浓度符合"工业企业设计卫生标准"的规定。

满足冲淡有害物所需的新鲜空气量V，可按下式计算：

$$V=\frac{M}{C_p-C_o},\ \mathrm{m^3/s} \tag{5}$$

式中　M——有害气体的产生量，kg/m³；

C_p——空气中某种有害气体的允许浓度，kg/m³；

C_o——新鲜空气中该种有害气体的初始浓度，kg/m³。

当同时有多种有害气体产生时，对人体有同种危害的同类有害气体，应将其产生量相加作为总有害气体产量；对不同类的有害气体则按需要新鲜空气量大者计算。

向受控的内部环境供给新鲜空气，由于外界气候的季节性变化，常常在冬季需要对其加热加湿；在夏季需要冷却干燥，因此，对新鲜空气（亦称新风）的处理，是空调系统耗能的主要因素之一。

现有的研究证明，即使在非生产性建筑内，长期生活在空调环境也会导致易患感冒等不适症状，称为"空调适应不全"，甚至某些建筑物被称为"病态建筑"(sick building)。究其原因，除由于建筑材料和装饰材料的污染外，空调系统本身管理维护不善和新鲜空气量少是重要原因。因此，保持受控环境有足够的新鲜空气量是保证空气质量的主要因素[4]。

2.3. 空间空调的负荷确定

在已知空间空调内的空气参数和当地外部气象条件的基础上，则需确定空气调节空间的冷（热）、湿负荷。

为保持空间内空气参数稳定在设计值需从空间内排除的多余热量称为冷负荷；多余湿量称为湿负荷；需向空间补充的热量称为热负荷。构成冷（热）负荷和湿负荷有以下各项：(a) 围护结构（墙、窗、屋顶等）在空间内外温差作用及太阳辐射的热作用下引起的传热部分；(b) 透过玻璃窗的太阳辐射部分；(c)内部人员及设备散热散湿部分。

由于外部气象条件（外温、太阳辐射等）是经常变化的，同时一些围护结构具有衰减和延迟热作用的特性。因此，通过围护结构传入的热量并非立即全部转化为负荷，只有最终传入空间空气的热量（或传出的热量）才成为空间的空调负荷。

空间空调负荷的计算方法有多种，仔细计算时比较复杂且计算量也较大。在对一般民用性建筑物内部空间的负荷估计时，可采用经验性统计指标[1]。

2.4. 送风量

为了消除空间内多余的热量和湿量，保持内部环境规定的空气参数，则要求送入空气的状态参数（温度、湿度）低于受控空间的空气状态参数，反之亦然。显然，送入空气的参数与内部环境空气参数的差别越大，则要求的送风量越少。考虑到空间内部空气参数的控制精度要求，送风量越小，则空气分布的均匀性也会越差，因此在经验上一般限定一个送风温差（送风空气温度与空间内空气温度之差），以保证内部参数分布的均匀性（见表3）。

表3　送风温差与换气次数

空气温度允许波动范围，℃	送风温差 Δt_0，℃	换气次数 次/h
＞±1.0	≤15	
±1.0	6～10	5(高大空间除外)
±0.5	3～6	8
±0.1～0.2	2～3	12

在选定送风温差Δt_0后，在i-d图上（见图5）找到空间内空气的设计状态N，并按已经确定的冷负荷和湿负荷，求得热湿比ε。

$$\varepsilon=Q/W=\Delta i/\Delta d \tag{6}$$

式中　Q——空间内冷负荷，kJ/s；

W——空间内湿负荷，kg/s。

过N点作平行于热湿比斜率的直线，该直线与$t_0=t_N-\Delta t_0$的等温线相交于O点，O点即为送风状态。

已知送风状态点后，则送风量可由下式求得：

$$G=\frac{Q}{i_N-i_O},\ \mathrm{kg/s} \tag{7a}$$

或 $$G=\frac{W}{d_N-d_O};\ \mathrm{kg/s} \tag{7b}$$

式中 i_N，i_O——分别为空间内空气与送风的焓值，kJ/kg；

d_N，d_O——分别为空间内空气与送风的含湿量，kg/kg。

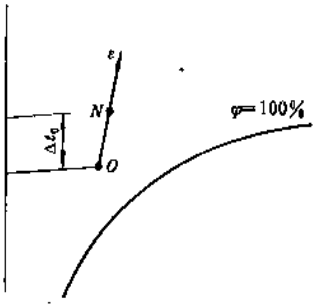


图5 送风状态的确定

当只考虑空气温度变化时，也可用显热负荷及送风温差计算送风量，即：

$$G=\frac{Q_s}{1.01(t_N-t_O)},\mathrm{kg/s} \tag{8}$$

式中 Q_s——显热冷负荷，kJ/s。

一般情况下，冬季时空间内的多余热量较夏季少，有时需送热风向空间内补热，同时送热风时送风温差可以增大，因此，冬季计算的送风量一般小于夏季计算送风量。在实际设备容量的选择时，可按夏季送风量选用风机，但在实际运行时，冬夏可以同样的风量送风，也可改变送风量，后者对节能颇有意义。

在表3中除送风温差推荐值外，尚有换气次数的推荐值。换气次数是指送风量相当于空间体积的倍数(在一小时内)。在以送风温差确定的送风量小于推荐的换气次数时，则至少应保持换气次数不低于推荐值。

如果在空间内排除有害气体所需的风量大于排热、排湿所需的风量，则应取大者。

3. 空气处理方法

3.1. 空气与水直接接触的处理方法

利用向空气中喷水的处理方法，依据水温的不同和喷水量与空气量的比值大小，可以实现不同的处理过程。如图6所示，理论上用喷水处理空气可使空气状态A在与φ=100%饱和线相切的范围内任意方向变化。因此，采用喷水室处理空气可以实现多种过程，如降温减湿过程(A→1)，等湿降温过程(A→2)，降温增湿过程(A→3，A→5)，近似等焓过程(A→4)，等温加湿过程(A→6)等。常用的喷水处理过程是A→1及A→4。

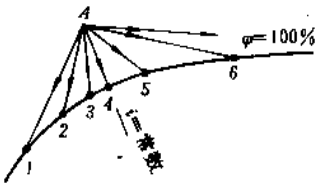


图6 用水处理空气时可能具有的理想过程

喷水室的构造见图7所示。喷水室的主要构件是带喷嘴的管排，挡水板和底池。管排一般设1～3排，喷嘴密度一般取13～20个/m²。通过喷水室断面的空气流速为2～3m/s。喷水量与空气量之比，即水气比为0.6～1.0。

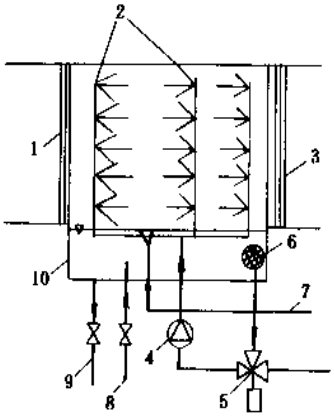


图7 喷水室构造示意图

1—前挡水板；2—喷嘴管排；3—后挡水板；4—水泵；5—三通阀门；6—过滤网；7—溢水管；8—补水管；9—排水管；10—水池

将喷水室断面的空气流速提高一倍，即形成"高速喷水室"，相当于断面缩小一倍。为避免阻力过大，高速喷水室的前挡水板改为导流栅格，后挡水板改为双波形，挡水效果好，且阻力小。所用的离心式喷嘴比"低速"喷水室喷嘴喷水量小，扩散角大，在喷嘴密度为38～41个/m²时，喷水压力较低。

利用喷水室处理空气在纺织，合成纤维及要求维持空间内空气相对湿度较高的工程对象中得到广泛应用。

3.2. 表面式换热器的处理方法

表面式换热器一般是指用导热性能较好的圆管（铜管、铝管或钢管等）作成，除光管式换热器外，大多为扩大与空气的接触表面在管外侧加装各种不同结构的翅片

（见热交换技术）。

加热空气用的换热器多用热水或蒸汽作热媒，空气通过管外侧各翅片间流过时被热表面加热。由于是干加热表面，所以空气的状态变化过程为等湿升温。

冷却空气用的换热器一般有三种冷媒可用：冷水或冷冻水，冷冻盐水，直接蒸发的制冷剂工质。当冷媒温度等于或高于空气的露点温度时，换热器表面不出现凝结水（结露），空气的状态变化过程为等湿降温。当冷媒温度低于空气露点温度时，则能实现冷却减湿的空气处理过程。

在出现凝结水时，要求空气通过换热器断面的迎面风速控制在2～3m/s，以免将水滴带出。同时，在换热器下部要设滴水盘，收集凝水，并集中排除。

以空气为被冷却对象的换热器，其换热管的外表面均采用不同的翅（肋）片予以扩大，并尽可能地增加空气掠过时的扰动以增强换热。因此，研究换热器管内外的强化换热方法，以及减小管与翅片间的接触热阻是改善换热器结构的主要途径。

3.3. 固体与液体吸湿剂的处理方法

某些固体如硅胶和氯化钙等内部含有大量孔隙，形成大量水蒸气分压力低的吸附表面，因而，具有较强的吸湿能力。硅胶的吸湿量能达到其本身质量的30%，而氯化钙的吸湿量却能达到100%，但它吸湿后会发生潮解并对金属有较强的腐蚀性。

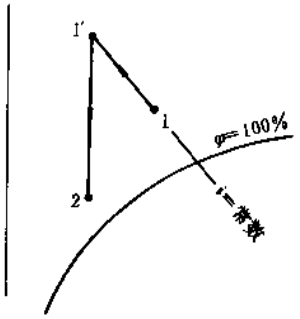


图8　用固体吸湿剂处理空气

利用固体吸湿剂处理空气时，空气状态的变化过程近似于等焓过程（见图8所示）。状态1的空气通过吸湿剂时，其含湿量减少，被吸湿剂吸附的水分凝结时放出汽化潜热，又被空气接收，因此，空气焓值基本不变。吸湿干燥后的空气状态1'取决于干燥材料层的厚度和接触时间。一般根据空气处理要求，确定1'状态，并经进一步冷却达到所需的处理状态2。

吸湿剂在吸湿后需要再生，其方法是用150～180℃的热空气加热，使吸附的水分蒸发出去，然后经冷却后重复使用。考虑到处理空气的连续性要求，一般采用固定床的固体吸湿装置要同时设置两个，一个吸湿，一个再生，二者互相倒用。如用活动床（如转轮式吸湿器）时，则可一面吸湿，一面再生。

某些盐类的水溶液，如氯化钙、氯化锂和三甘醇（$C_6H_{14}O_4$）等，由于溶液表面的水分子比同温度下的水表面分子数目少，水蒸气分压力低。溶液的浓度越高，水蒸气分压力越低，因而具有的吸湿能力越强。

水溶液表面的薄层空气如同水表面的薄层空气能代表水的状态一样可以表达水溶液的温度和表面水蒸气分压力的状态。据此，在温度一定时，i-d图上等温线的某个点即代表一定的溶液状态。盐水溶液在i-d图上广泛的分布范围，说明利用它们来处理空气可以实现各种过程，并不仅限于减湿。

利用盐溶液处理空气的设备与喷水室结构相同。但盐溶液在对空气减湿时所产生的温度和浓度变化，必须经加热再生和冷却处理，以保持供给喷液室的溶液状态是稳定的。

氯化锂和氯化钙一类盐水溶液对金属有腐蚀作用。三甘醇无腐蚀性，且吸湿能力也较强，具有一定的发展前景。

3.4. 其他空气处理方法

其他对空气进行热、湿处理的方法有：

a. 利用电热丝或电热管加热空气；

b. 利用喷蒸汽加湿空气；

c. 利用电加湿器加湿空气。

上述一些加热加湿装置通常有定型产品，可供用户选用。

3.5. 空气的净化处理

对空气中含有的悬浮微粒进行净化处理的方法主要是空气过滤。用于过滤空气的过滤器一般用无机的或有

表4　空气过滤器的分类

类　别	有效捕集粒径，μm	计数效率，%（对粒径为0.3μm的尘粒）	其他效率测定法的相当值，%	阻力 Pa	用　途
粗效过滤器	>10	<20	质量效率40～90	≤30	用于一般空调系统或作为预过滤用
中效过滤器	>1	20～90	比色效率45～98	≤100	用于对空气质量浓度有一定要求的对象
亚高效过滤器	<1	90～99.9	—	≤150	用于一般食品，医疗及洁净要求较低的对象
高效过滤器	≥0.3	≥99.97	—	≤250	用于具有不同洁净等级的使用对象

机的纤维做成，并根据纤维的粗细、密实程度、对空气中悬浮微粒的过滤效果，将过滤器分成粗效过滤器，中效过滤器及高效过滤器。有关过滤器的分类见表4所示。

4. 空气调节系统与设备

空气调节系统的类型按其空气处理设备的集中程度可分为集中式空调系统，半集中式空调系统及分散式空调装置。同时，还可按交换内部空间所用介质的不同分为全空气系统，全水系统，空气-水系统及制冷剂系统等。就空调系统本身而言，按使用空气的来源又可有全新风系统，封闭式再循环系统及带回风的系统。在工业中比较常用的是集中式，全空气带回风的空调系统。

4.1. 集中式空调系统

由集中设置的空气处理机将处理后空气送至被调空间称之为集中式空调系统。该系统的冷源和热源一般也都集中设置（如冷冻站，锅炉房）。图9为一般集中式空调系统的示意。图中示出A、B、C三个被调空间共用一套空气处理机，系统有一次回风，并且是单风机工作。当系统规模较大或系统阻力较大时，为控制被调空间内的"正压度"，也可设置回风机。为节省二次加热量，亦可使用二次回风系统。另外，当各空间要求的控制参数不同时，则集中式系统只担负共同要求的处理要求，在将空气送入要求不同的各空间前，可以局部处理设备作进一步加工。

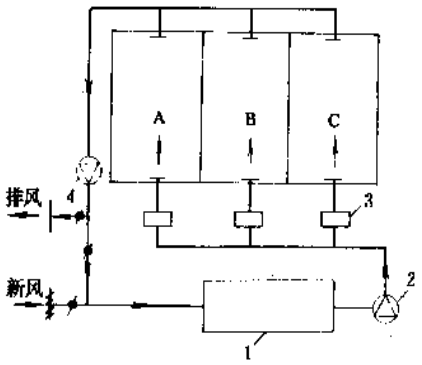


图9 集中式空调系统示意

1—空气处理机；2—送风机；

3—局部加热装置；4—回风机（单风机系统不设）

集中式空调系统的空气处理机是将空气过滤器，加热器，冷却器或喷水室，加湿器及各种调节用风阀等分段组装成一个箱体。空调系统所用的送风机或兼有回风机可置入箱体，亦可单独设置。典型的空气处理机示于图10。目前工厂化生产的空气处理机做成模块式，每段均具有一定功能，用户可根据需要选择各功能段。

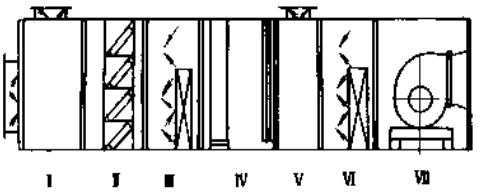


图10 集中式空气处理机

Ⅰ—一次混合段；Ⅱ—过滤器段；Ⅲ—预热器段；

Ⅳ—表冷器段；Ⅴ—二次混合段；

Ⅵ—再热器段；Ⅶ—风机段

4.2. 半集中式空调系统

该种系统采用集中与分散相结合，其分散部分的典型装置为风机盘管和诱导器，一般称为空气处理的"末端装置"。以风机盘管为例，这种末端装置由一表面式换热器和风机组成。将集中设置的冷源和热源制备的冷水或热水送入分散设置的风机盘管，在风机的驱动下，空气通过表面式换热器被冷却或加热。风机盘管有带新风口的型式，以向空间供应新鲜空气，但多数风机盘管均不带新风口，空间所需的新鲜空气由另设一套集中式新风系统来供给。

4.3. 局部空调机组

典型的分散式空调装置即在空间内设置具有独立制冷系统的空调器，如窗式空调器，柜式空调器等。空调器本身也有单体式和分体式之分，分体式空调器是将压缩机和冷凝器部分作为室外机，蒸发器和供风部分作为室内机，以避免机组噪声和振动过大。

分散式空调方案具有灵活性大的特点，可按需启停，但维修管理不便。

5. 空气调节的设计原理

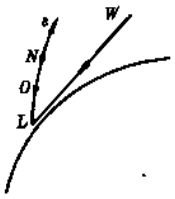
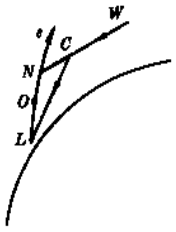
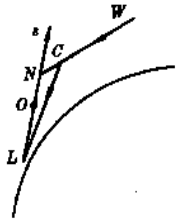
空气调节的设计包括室内外设计参数的确定；热湿负荷量的计（估）算；送风状态的确定及送风量的计算。

对于送风状态点确定后，具体可以选择的集中式空调系统可有以下几种：直流式系统，一次回风系统及二次回风系统。只有在计算送风量大于新鲜空气的需要量时，才有可能将其差值作为回风量，即可再循环使用的风量。

5.1. 空气处理方案的确定

典型的直流式，一次回风和二次回风系统的夏季空气处理方案如表5所列。

表5　不同集中式空调系统的空气处理方案

系统类别	空气处理的 i-d 图示意	夏季设计条件下的空气处理	所用的主要处理设备
直流式系统		全部室外空气由 $W \xrightarrow{\text{冷却干燥}} L$（机器露点） $\xrightarrow{\text{加　热}} O$（送风状态）$\xrightarrow{\text{室内负荷}}$ N（室内状态）⟶排出室外	表面式空气冷却器或喷水室 加热器
一次回风系统		新风 W、回风 N $\xrightarrow{\text{混合}} C \xrightarrow{\text{冷却干燥}} L$ $\xrightarrow{\text{加热}} O \xrightarrow{\text{室内负荷}} N \longrightarrow$ ⟶部分排出室外 ⟶部分再循环使用	表面式空气冷却器或喷水室 新回风混合阀门
二次回风系统		新风 W、一次回风 N $\xrightarrow{\text{一次混合}} C \xrightarrow{\text{冷却干燥}} L$ ⟶、二次回风 N $\xrightarrow{\text{二次混合}} O \xrightarrow{\text{室内负荷}} N$ ⟶部分排出室外 ⟶部分再循环作一、二次回风	表面式空气冷却器或喷水室 一、二次回风混风阀

上列各集中式系统的冬季处理方案在一般情况下均采用空气加热器加热，喷蒸气加湿或采用喷循环水加湿，以保证达到送风状态点。

选择何种集中式系统要考虑新风量占总风量的比例大小。在允许回风的情况下，虽然二次回风系统可以节省二次加热量，但其系统比较复杂，控制要求较高，在非设计工况下，也需一定的二次加热处理。

5.2.　空气处理设备容量的确定

在空气处理方案确定后，即可根据空气处理的要求，确定空气处理设备的容量大小。以表5中直流式系统为例，表面式冷却器（或喷水室）应提供的冷量为：

$$Q_c = G \cdot (i_W - i_L) \tag{9}$$

空气加热器应提供的热量为：

$$Q_h = G \cdot (i_o - i_L) \tag{10}$$

假定服务的空间对象相同，但允许使用部分回风，则对于一次回风系统的表面式冷却器（或喷水室），其冷量为：

$$Q_{c1} = G(i_c - i_L) \tag{11}$$

加热器的热量与直流式方案相同。

显然，一次回风系统比直流式系统节约冷量，因为 $i_W > i_c$。同样，二次回风系统比一次回风系统会节约热量。

应该指出，夏季所需的冷量 Q_c 实际上是冷却新鲜空气，消除空间内产热及抵销由 $L \to O$ 的加热量之和。可见，夏季对送入空间空气的任何加热量均需由冷冻系统排除，这种“冷热抵消”的现象应尽量避免。

空气处理设备的容量确定后，即可根据定型产品的性能样本，选择设备的型号和规格。冬季设计条件下的加热器容量和加湿器容量的确定方法也是在空气处理方案确定后，由计算求出。

5.3.　空气的输送与分配

空气的输送由通风机和通风管道来完成。常用的通风机有离心式与轴流式两种。一般而言，离心式风机压头较高，而轴流式风机风量较大。空气调节中由于空气通过的空气处理设备较多，有时输送距离也较远，产生的压降较大，因此离心式风机应用较多。各种型号通风

机的性能（压头、风量及功率消耗等）均可由生产厂家的样本中得到。

通风管道一般呈矩形或圆形，多用薄钢板、塑料或玻璃钢等制成。在选择通风管道截面大小时，可采用参考性管内流速来确定。对于工业性空调推荐的管内流速见表6。

表6 风管内空气流速推荐值

空气输送系统的部位	推荐风速 m/s	空气输送系统的部位	推荐风速 m/s
新风入口	2.5～6.0	主风道	6.0～11.0
风机入口	5.0～7.0	水平支风道	4.0～9.0
风机出口	8.0～14.0	垂直支风道	4.0～8.0
送风口	2.0～5.0		

在风道尺寸已定并经阻力计算后，则可根据整个空气输送系统(经空气处理装置和风道等)所需的压头和风量选择通风机（一般增加10～20%的裕量）。

送入受控空间的空气应合理地加以分配，并选择合适的送风方式，使送风能有效地排除热、湿和其他有害物，并维持空间要求的空气参数。

对温湿度和洁净度要求严格的空调对象，可以选用天花板满布孔板的送风方式(见图11a所示)。图11中所示的其他送风方式则要根据具体使用对象的特点来选择。近年来，下送风方式（图11d）引起人们的重视和发展，这种方式对改善工作区的空气质量有一定的优点。

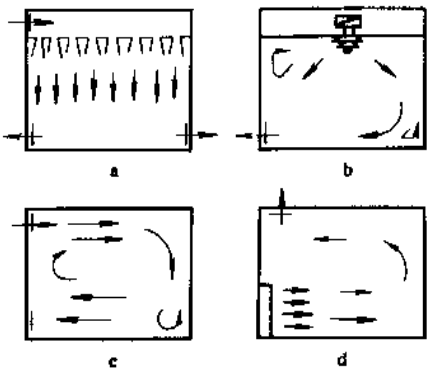


图11 不同的送风方式

a. 天花板孔板送风；b. 散流器送风；
c. 侧送侧回方式；d. 下送方式

5.4 空调系统的运行与节能

在设计条件下正确设计和施工安装的空调系统，当外界气候变化和内部热、湿产量变化时，需要随时调整被处理空气的参数和系统运行的工况。这种调整是通过自动控制来完成的，即通过设置在空间内有代表性位置的温度和湿度传感器将信号传至调节器，经与设定值比较后，指挥执行器动作，从而改变风阀和其他阀门的位置及冷（热）媒的参数或流量，使空间内空气参数达到使用要求。现代空调系统已实现计算机控制与管理，使系统的运行工况更为合理，节省能耗。

空调系统耗能量较大，除尽可能减小空间内冷（热）负荷（增加围护结构保温，减少太阳辐射等），在冬夏使用恰当的新风量外，可以采用以下几种节能的措施。

(1)在全年系统运行分析的基础上，确定节能的工况分区，并相应地采用自动控制系统；

(2) 采用热交换装置回收由空间内排出空气的冷（热）量；

(3) 在过渡季节，尽可能地利用外气的自然冷却(free cooling) 作用；

(4) 选用部分负荷（即在非设计条件下的负荷量）特性好的通风机，制冷机及水泵等；

(5)尽可能利用低品位的热源或余热、废热等。采用适当的蓄冷措施，使制冷装置在非用电高峰期工作。

6. 空气调节在工业中的应用

化工工业及其相关工业生产过程所需的空气环境是多样的。表7列出了一些工业生产过程所要求控制的空气参数[5]，可供设计参考。

内部空气环境的控制水平，实质上将对产品的质量、一致性和标准化水平产生影响。例如化学反应和工艺过程，生化反应，结晶率和晶体大小，产品的含水率，纯度等均与空气环境相关。在一些金属和非金属材料的表面，即使是非常细微的裂隙内，也会捕捉水分子而形成不可见的，不连续的表面膜并随空气湿度的增高而增大。这可能导致金属表面的腐蚀或绝缘材料电阻值的变化。

在合成纤维工业中，空气调节用来保证质量一致性；纱的粘度；控制反应和凝固率及酸槽的蒸发量和有毒烟雾的排放；防止湿丝卷绕时拉伸及在丝和机器上形成晶体。由于人造纤维工艺过程产生有毒烟雾，因而空气调节系统的新风量较大。

为了防止在纤维素碎片及碎片机上凝结，要求空气的露点不高于10℃。

在制药和生物制品工业中，为保证产品的质量，防止细菌污染和交叉污染，要求采用空气洁净空调系统。1988年中国卫生部发布了“药品生产质量管理规范”，它是以世界卫生组织（WHO）提出的GMP (good manufacture practice)为基础制订的。GMP的基本点在软件方面要求有可靠的生产工艺，严格的管理制度，在硬件方面主要包括环境、厂房和设备等。药品生产的洁净度级别对片剂、胶囊及口服药等生产要求10万级；眼药生产及最终

表7　各工艺过程对空气环境的参数要求[6]

工业类别	工艺名称	冬季 温度℃	冬季 相对湿度,%	夏季 温度℃	夏季 相对湿度,%	备注
化学工业	塑料薄膜加工	全年:20±3℃;60±5%				
	聚四氟乙烯原料工段	全年:20±1℃;≯60%				要求洁净
	胶片加工	全年:20±1℃;60±5%				要求洁净
合成纤维工业	1.锦纶长丝					
	侧吹	全年:19~20℃;60~80%				
	卷绕	22.5±0.5℃;71±1%				
	纺丝	30~32℃;50~60%				
	试验室	23±1℃;65±2%				
	牵伸,倍拈,络筒	23±1	65±2	25±1	65±2	
	2.涤纶长丝					
	卷绕	全年:27±1℃;70±5%				
	牵伸	23±1.5	70±10	25±1.5	70±10	
	3.腈纶					
	纺丝	>18℃		<33℃		
	聚合	>18℃		<33℃		
	毛条	22±1	65±5	28±1	65±5	
棉纺工业	1.棉纺					
	清棉	20~22	60~65	29~31	60~65	要求一般除尘
	梳棉	22~25	55~60	29~31	55~60	
	细纱	24~37	55~60	30~32	55~60	
	织布	23~26	70~75	28~30	70~75	
	2.涤棉混纺					
	清棉	20~22	60~65	28~30	60~65	
	梳棉	21~23	55~60	28~30	55~60	
	细纺	23~25	50~55	30~32	50~55	
	织布	23~25	70~75	27~30	70~75	
橡胶工业	钢丝锭子室	全年:25±1℃;<40%				
	高压胶管钢丝编织	23±2℃;62.5±2.5%				
	成型	18~28℃;约70%				
	中心控制室	22±1℃;约60%				
	混炼胶存放(丁腈胶)	20±3℃;约60%				
医药工业	抗菌素无菌分裂,菌落实验,无菌鉴定等	20	≯55	≯22	≯55	穿无菌工作服要求洁净
	针剂及大输液调配、灌装等	18	≯65	25	≯65	同上
	青霉素片剂	一般	≯55	一般	≯55	

续表

工业类别	工艺名称	冬季 温度℃	冬季 相对湿度,%	夏季 温度℃	夏季 相对湿度,%	备注
电子工业	1.半导体器件					
	精缩	全年:22±1℃;50~60%				高净化要求
	光刻	22±1℃;50~60%				
	扩散	23±5℃;60~70%				
	蒸发、钝化、外延	23±5℃;60~70%				
	2.电真空器件					
	黑白显像管涂屏	全年:25±1℃;60~70%				
	阴极、热丝涂覆	22±2	50~60	24±2	50~60	

不能热压灭菌的注射剂的某些工艺过程要求1万级;无菌检验,某些注射剂的灌封及粉针剂的分装等要求局部100级。

食品工业相对于制药业对空气环境参数的要求较低。但在食品脱水、速冻、贮存、干燥,以及肉类包装,果汁浓缩和糖果生产等均要求至少具有中效过滤水平的空气调节。

对各种实验室、检验室、计量室、控制室等,则应根据需要创造不同温湿度精度、洁净度,不同空气压力和风速的空气环境。部分人工气候室要求空气的温湿度或其他参数交互变化,以模拟产品需要经受的严格的使用条件,检验产品的质量。

总之,空气调节服务工业生产需要,必须仔细地按工艺过程的要求确定所需控制的空间空气参数,使空气调节设计合理,经济适用,达到保证产品质量,提高劳动生产率和保护劳动者健康的综合目标。

参考文献

[1] 清华大学等编,《空气调节》,第一章,7~31页,中国建筑工业出版社,北京,1986年。

[2] GBJ 19—87.

[3] FS 209E❶ (U.S. General Services Administration),1992.

[4] "State of the Art Reviews",vol.1,Proceedings of Healthy Buildings'88,pp.109~136,Stockholm,Sweden.1988.

[5] 机电部第十设计院编,《空气调节设计手册》,19~24页,中国建筑工业出版社,北京,1983年。

[6] 井上宇市著,范存养等译,《空气调节手册》,中国建筑工业出版社,北京,1986年。

❶ 美国联邦标准号。

基本参考文献

1. W.P.约恩斯著,谭天佑、梁凤珍译,《空气调节工程》,中国建筑工业出版社,北京,1989年。
2. 井上宇市著,范存养等译,《空气调节手册》,中国建筑工业出版社,北京,1986年。
3. W.F.斯托克,J.W.琼斯著,陈国邦等译,《制冷与空调》,机械工业出版社,北京,1987年。
4. 早川一也著,邓守廉等译,《洁净室设计手册》,学术书刊出版社,北京,1989年。

kongshi geiyao xitong

控释给药系统　Controlled Release Drug Delivery System

侯惠民　上海医药工业研究院

1.　**概述** …… 13
2.　**口服控释给药系统** …… 15
2.1.　骨架型控释片剂 …… 15
2.1.1.　不溶性骨架片 …… 15
2.1.2.　亲水凝胶骨架片 …… 16
2.1.3.　蜡质骨架制剂 …… 16
2.2.　微孔膜控制剂 …… 16
2.3.　渗透泵型控释制剂 …… 16
2.4.　控释小丸、颗粒、小片 …… 17
2.5.　胃漂浮口服给药系统 …… 17
2.6.　生物粘附性给药系统 …… 17
2.7.　微囊与微球控释制剂 …… 18
3.　**粘膜给药系统** …… 18
3.1.　眼粘膜给药系统 …… 18
3.2.　口腔粘膜给药系统 …… 18
3.2.1.　片剂 …… 19
3.2.2.　膜剂 …… 19
3.3.　阴道和宫内给药系统 …… 19
4.　**透皮治疗体系** …… 19
4.1.　增加药物透皮转运的方法 …… 20
4.1.1.　化学穿透促进剂 …… 20
4.1.2.　离子电渗技术 …… 20
4.1.3.　声波促渗透技术 …… 20
4.2.　TTS的类型 …… 20
4.2.1.　贮库型的硝酸甘油TTS …… 20
4.2.2.　粘合剂分散型的可乐定TTS …… 20
4.2.3.　骨架型的硝酸甘油TTS (nitro-dur) …… 21
4.2.4.　微贮库型的雌二醇TTS …… 21
5.　**靶向给药系统** …… 21
5.1.　乳剂 …… 21
5.2.　静脉注射混悬剂 …… 21
5.3.　脂质体 …… 21
5.4.　微球 …… 21
6.　**展望** …… 21
参考文献 …… 21

任何药物必须制成一定的剂型才能安全、有效、正确、方便地用于治疗，药物在体内的水平是保证用药安全有效的重要条件。除了连续滴注的静脉输液剂外，几乎所有常规剂型的体外释药均按一级动力学进行。重复给药后，体内药物水平呈明显的峰谷现象（图1a），或超过最低中毒浓度，或低于有效治疗水平，导至药物的疗效不佳或毒副作用的出现。为维持药物疗效，必须增加服药次数，特别对一些半衰期短、治疗指数低的药物必须制定复杂严密的治疗方案，使得病人的顺应性较差。

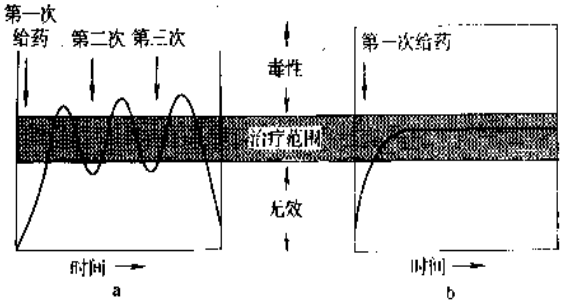


图1　口服后血液中的药物浓度

a. 普通制剂三次给药；b. 控释制剂一次给药

为了减少或消除体内药物水平的峰谷现象，较长时间内维持平稳的药物水平，减少服药次数（图1b），提高病人的顺应性，从60年代后期开始的控释给药系统（controlled release drug delivery system，CRDDS）有了迅速的发展。

1.　概　述

Zaffaroni[1]首先提出控释药物治疗系统的概念，这是指一个含有药物的、能在一固定的时间内按照预定的方式向全身或特定的靶器官连续释放一种或多种药物，

于规定的时间内充分发挥药物疗效的制剂或制品的特殊系统。

一个完整的控释给药系统通常应具有药物、系统本体、支持体及治疗程序等4部分。

理论上控释系统选用的药物最好具有较短的生物半衰期，根据药物动力学原理，生物半衰期短的化合物，其血浆和体液中药物浓度随时间变化的过程与释放的药量密切相关，半衰期越短，关系越密切。当治疗体系从体内移去时，药物的血中浓度很快由治疗水平下降至无效，便于医生和病人控制，更为安全。对机体毒性大、刺激性强的药物因可通过有规律的释药，避免药物直接与机体接触，减少或消除其副作用，故也常为控释给药系统的选择对象。

系统本体由贮库、释放控制部分、释放动力源组成，是控释系统的主要部分。其中药物贮库可由单室或多室组成，用来贮存预定时间内要释放的药物。释放控制部分系按治疗程序的要求，由释药能源提供动力使药物分子从贮库转移到体液中去。

在控释系统中，药物以恒定的速度（零级）或以预定的一级速度释放。释放控制主要是由扩散、渗透、溶解/生物降解、机械能、电能或声能来完成。目前大部分的制品采用前三种方法。

(1)扩散　三种类型的控释系统（膜控释、骨架控释和生物降解控释）都由药物自多聚物扩散来控制或部分控制其释放，扩散的主要动力为扩散屏障两侧的浓度梯度、渗透压差、电位差等。Fick's 第一定律表示在一定浓度梯度的条件下，单位时间内物质通过一屏障的量（通量），Fick's 第二定律描述了系统内某一点上扩散物浓度的变化速度。

(2)渗透　半透膜允许水分子自由流动，水溶液中的一些化合物却不易通过，当图2中半透膜A将B室中的药物与C室中纯水隔开时，水将会从C室流入B室，B室的压力将增加，平衡时B室与C室的压力差即为该药物溶液的渗透压。该压力可以用来释放药物，释药量可

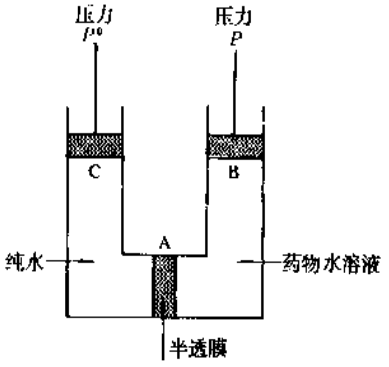


图2　半透膜（A）使药物水溶液（B）与纯水（C）分开

以用化合物的渗透压、膜的透过性、厚度、面积来控制。

(3) 溶解/生物降解　一些药物可借某些高聚物的缓慢溶解或生物降解而释放、溶解或降解往往从系统的表面逐渐向深部发展。药物的释放速率取决于溶解（或降解）的速率，该过程大致符合零级动力学（图3）。

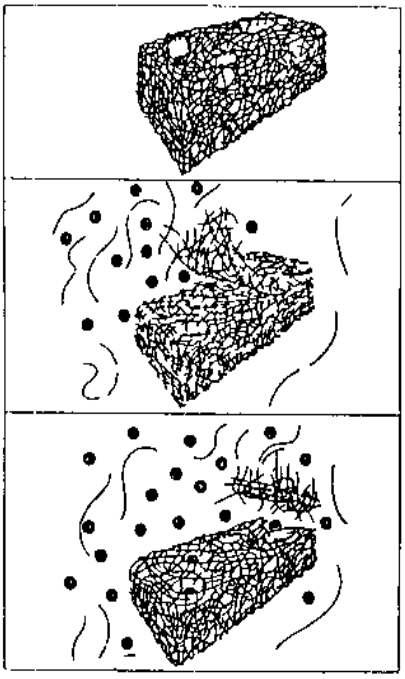


图3　表面腐蚀体系图解
药物释放的速率可以控制，它取决于腐蚀速率，
恒定的腐蚀速率和药物在整个基质中的均匀
分布造成零级释放动力学

控释系统的支持体系使系统本体能方便安全地投入体内（体表）并与机体接触释放药物。

控释系统含有治疗程序，这一点与只表明每个制剂中含有多少药物量的普通制剂是全然不同的。这是为满足治疗而预先制订的程序，通常用该系统在单位时间内的释药量及释放全部药物所需的时间来表示。如一种治疗青光眼的控释系统 Pilo-20，释放毛果芸香碱 20μg/h，持续作用7天。由于该程序按最佳药物治疗水平设计，使得该控释系统既安全又有效[2]。

在设计给药系统的释药程式时，要精确配比系统中缓释剂量和速释剂量。同时，该系统多次给药后，剂量指数通常应小于该药的治疗指数[3]。另外，随着时辰动力学兴起，设计新型的控释给药系统，使其释药能模仿人体对药物需求的生理节律性，或根据人体内的药物水平反馈调节释药速率，是一新的发展方向。

常见的控释给药系统按给药途径大致分类见表1。

现对口服给药系统、粘膜给药系统包括眼用、宫内避孕和口腔粘膜给药系统、透皮治疗系统（TTS）、靶向给

药系统包括乳剂、静脉注射混悬剂、脂质体、微球等以及其他新型控制释放给药系统等方面予以介绍。

表1　常见的控释给药系统分类

给药途径	控释机理	控释时间
口服	骨架控释、膜控释和渗透压控释	12～24小时
注射	溶出速度控释为主	数小时至数月
眼用	膜控释为主	为数小时至100多小时
皮下埋植	膜控释为主	3～5年或更长
腔道用	膜控释为主	
透皮给药	膜控释、骨架控释	数天

2.　口服控释给药系统

与众多的剂型相比，口服药物制剂仍是主要的给药剂型之一，口服给药容易，全身性疾病的治疗常常采用这一给药途径。在中国口服制剂的生产约占全部制剂的70%。

制剂口服必须先在胃中崩解成颗粒，药物再从颗粒中溶出，然后才能被机体吸收。该过程受胃中食物的量、种类、胃排空、肠蠕动力、胃肠液的pH等影响，疾病、饮食等又会再影响这些因素，因此常规制剂在药物的释放与吸收方面存在许多问题。解决的方法是使药物尽可能少受上述因素的影响，缓慢而稳定地以溶液状态释出。为此，近20年来药学工作者一直致力于“长效药物”的开发，并出现了诸如：阻滞（retard）、长效（long-acting）、持续释放（sustained-release）、缓释（slow-release）、贮库式（depot）等术语。这些术语既混乱又简单，不能真正达意，用控释给药系统可能更为确切。

口服控释给药系统大致有：骨架型控释片，膜控片，渗透泵片，凝胶控释片，胃内漂浮片，胃肠道粘附制剂，控释胶囊，控释混悬剂等几类。

近年来，随着新型药用辅料的开发和应用，生物药剂学和药物动力学的发展，口服控释制剂取得了很大的进展，上市品种日益增多，专利技术不断出现。国外上市的口服缓释、控释制剂共约200多种，不同规格的商品计500多种。

2.1.　骨架型控释片剂

在骨架型控释制剂中，药物以固体细粒形式或分子形式分散于骨架材料结构中，骨架可起调节药物释放速度的作用。骨架型片剂的制备成本较低，工艺较简单，易工业化生产。按骨架材料的不同，可分成不溶性骨架片剂、亲水凝胶骨架片剂和蜡质骨架片剂等三种，另外还可使用混合材料或加入致孔剂来调节药物的释放速率。

骨架控释制剂的释药速率通常为一级而非零级。假设药物微粒均匀分布于聚合物骨架材料中，其中一部分溶解于骨架材料中而成饱和溶液，固体药物及固体骨架材料不能移动，溶解了的药物分子能因浓度梯度的存在而在固体骨架中扩散，释放到溶出介质中。如果不考虑扩散层的存在（图4），药物的释放量可用Higuchi方程，如式（1）所示。

$$Q=[D_m C_p(2A-C_p)t]^{1/2} \quad (1)$$

式中　Q——t时总释药量，g；

D_m——药物在骨架材料中的扩散系数，cm^2/h；

C_p——药物溶解在骨架材料中的浓度，g/ml；

A——药物含量，g/cm^3；

t——时间，h。

当骨架释药体系中具有孔隙时，Higuchi方程应作如下校正，如式（2）所示。

$$Q=[D_s C_s \varepsilon(2A-C_s\varepsilon)t/\tau]^{1/2} \quad (2)$$

式中　C_s——药物在水中的溶解度，g/ml；

D_s——药物在水中的扩散系数，cm^2/h；

τ——毛细管扭曲因子；

ε——孔隙度。

当骨架释药体系表面有液体介质静止扩散层时，若药物在静止扩散层中的分配系数K较大时，为骨架控制，当K较小时，则为分配控释。

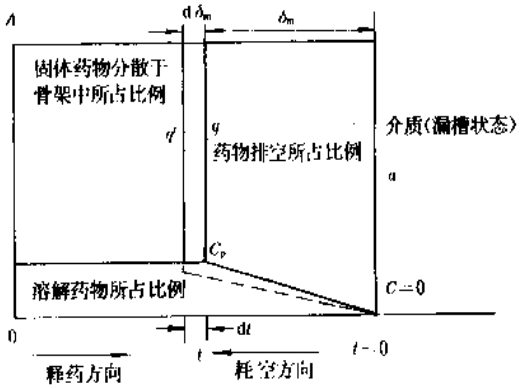


图4　骨架释药示意图

方框代表骨架材料构成的制剂，骨架的a面接触液体介质，a面到q面之间为排空区，C_p为药物在骨架材料中的溶解度

2.1.1.　不溶性骨架片

这类片剂由不溶于水或水溶性极小的聚合物为骨架，药物多以固体细粒分散于骨架中，骨架中有孔隙存在，供药物扩散释药，完整的骨架排出体外。骨架材料有聚乙烯、聚氯乙烯、聚丙烯酸酯、乙基纤维素、聚硅氧烷等。

水溶性药物适于制备此种骨架片，代表性的药物有

氯化钾、阿斯匹林、锂盐、茶碱、消炎痛、硫酸吗啡、丁螺环酮等的骨架控释片。

硫酸吗啡[4]控释片系由丙烯酸树脂（Endragit RL）的丙酮-异丙醇（1∶1）溶液与药物、乳糖混合，制粒，干燥，过12目筛，加入熔融十八醇，冷却，过12目筛，加润滑剂压片，每片含硫酸吗啡30mg。

丁螺环酮缓释片[5]系将药物与聚氯乙烯混合，用醋酸乙酯的乙醇液制粒，干燥，粉碎，压片，每片含药物30mg，体外溶出时间为12～24 h。

2.1.2. 亲水凝胶骨架片

海藻酸钠盐、聚乙烯醇等高分子材料在水中先是膨胀，形成凝胶后再溶解。由于形成凝胶后水分不能很快地进入内芯，全部的溶解过程需较长时间，可利用这一点来制造控释片。这类片剂的制造方法简单，系将水溶性高分子材料与药物混合制粒后压片即可。药物的溶出时间与材料的种类、用量有关，其他的因素影响较小，水溶性药物、不溶性药物均可适用，如氯丙嗪[6]、硝苯地平[7]、双氯芬酸钠[8]、阿米替林[9]、乙胺嗪[10]、尼群地平[11]、异烟肼[12]等骨架控释片。

2.1.3. 蜡质骨架制剂

使用油脂类、蜡类物质如蜂蜡、蓖麻油、氢化植物油、硬脂酸、巴西棕榈蜡、甘油硬脂酸酯和十八醇等作骨架材料，胃肠道的释药是藉外层表面的磨蚀、分散和溶出以及通过骨架间隙的扩散，胃肠道的pH和消化酶可以很大地影响药物的释放。如卡托普利油性半固体骨架缓释胶囊[12]、盐酸吡苄明蜡质缓释片[13]、环孢菌素A缓释片[14]等。

卡托普利油性半固体内骨架缓释制剂系将豆油与单硬脂酸甘油酯加热至70℃熔化，冷却至室温，加入药物，搅拌，揉成油性半固体分散体，再加热至70℃，用注射器装入硬胶囊即成。日本已有商品上市。

2.2. 微孔膜控制剂

将片剂、颗粒、小丸、小片等用胃肠道中不溶的聚合物如醋酸纤维素、乙基纤维素、丙烯酸树脂（Eudragit）、乙烯-醋酸乙烯共聚物（EVA）等包衣，包衣液中加入少量水溶性致孔剂如十二烷基硫酸钠、聚乙二醇（PEG）、聚乙烯吡咯烷酮（PVP）、糖或盐等，制剂与胃肠接触时形成孔隙，胃肠道中液体通过膜孔进入制剂内部，溶解药物成饱和溶液从膜孔向外扩散释放（图5）。药物的释放符合零级动力学，可用式（3）表示：

$$\frac{Q}{t}=\frac{K_{m/r}K_{a/m}D_dD_m}{K_{m/r}D_mh_d+K_{a/m}D_dh_m}C_r \qquad (3)$$

式中 Q——t时间的药物释放量，g；

$K_{m/r}$——药物分子在贮库和控释膜中的分配系数；

$K_{a/m}$——药物分子在扩散膜与水扩散层中的分配系数；

D_m——药物在厚度为h_m控释膜中的扩散系数，cm^2/h；

D_d——药物在厚度为h_d水扩散层中的扩散系数，cm^2/h；

C_r——药物在片剂中的浓度，g/cm^3；

D_m，D_d与微孔的多少、微孔的曲折率尚有密切的关系。

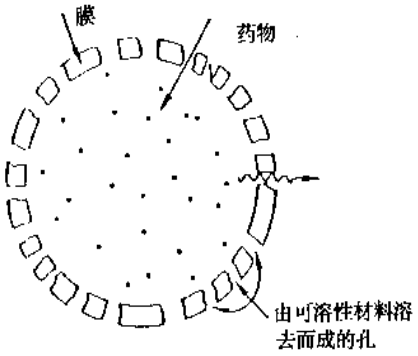


图5 微孔膜控释原理图

可见，药物的释放量与膜上的微孔孔径、孔的密度、膜的厚度成正比，为恒速释放。释药机制见图6。

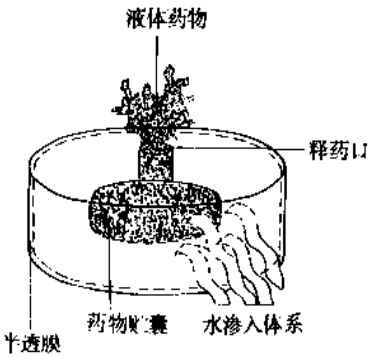


图6 OROS口服治疗体系的结构和功能
渗透压使药物连续释放

产品如磷酸双异丙吡胺缓释片[15]、血管扩张药硫酸巴美生（bamethan）控释片，后者即将普通片芯用三醋酸纤维素加聚乙二醇的二氯甲烷-水包衣液包衣，可较长时间控制药物的释放。

2.3. 渗透泵型控释制剂

将固体片芯（水溶性药物及辅料制成），外包一层半渗透膜，用激光在片上打一小孔，口服后胃肠道中水分通过半渗透膜进入片芯，溶解药物成高渗透溶液（渗透压约

4～5MPa，即 40～50atm），远远大于体液的渗透压 760kPa 即 7.5atm，压力差促使药物溶液由释药小孔流出（图 6），其量与渗透进来的水量相等。水的渗透速率如式（4）所示。

$$\frac{dv}{dt}=\frac{KA}{l}(\Delta\pi-\Delta P)\approx\frac{KA}{l}\Delta\pi \qquad (4)$$

式中　dv/dt ——水渗透进入膜内的流速，ml/h；

K ——膜的渗透性；

A ——膜的面积，cm^2；

l ——膜的厚度，cm；

$\Delta\pi$ ——片内外的渗透压差，atm；

ΔP ——片内外的水压差，atm。

（1atm＝101.325kPa）

故药物的释药速率如式（5）所示。

$$\frac{dm}{dt}=\frac{KA}{l}\Delta\pi_s C_s\approx\frac{KA}{l}\pi_s C_s \qquad (5)$$

式中　dm/dt ——药物的释放速率，g/h；

π_s ——片内药物饱和溶液的渗透压，atm；

C_s ——药物饱和溶液的浓度，g/ml。

常用的半渗透膜包衣材料有：醋酸纤维素、乙基纤维素、聚乙烯醇（PVA）、聚氨基甲酸乙酯、醋酸纤维素丁酯、聚氯乙烯、聚氟乙烯、聚乙烯、乙烯-醋酸乙烯共聚物（EVA）等。膜的厚度、孔径大小和孔率、片芯处方及释药孔大小都影响药物的释放速率。

口服渗透泵片（OROS）按结构可分为单室、双室或多室。单室 OROS 如氨茶碱渗透泵缓释片[16]，双室的如哌唑嗪控释片[17]，结构中上层含药物，吸水后形成溶液或混悬液，中间为隔膜，下层为膨胀剂，吸水后产生压力，推动隔膜，使药物从小孔中释出。服药后 4h 血药上升，6～24h 维持恒定（图 7）。多沙唑嗪（doxazosin）控释片[18]也是如此。

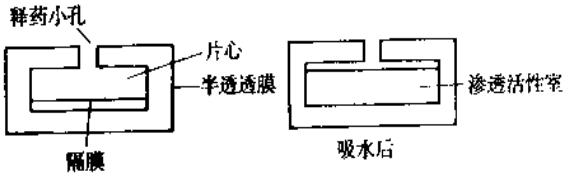


图 7　双室渗透泵片示意图

2.4.　控释小丸、颗粒、小片

口服控释小丸、颗粒、小片，近年来其为人们注目，这类剂量分散型缓释制剂剂量分散，在胃肠道通过时间较长，疗效重现性、生物利用度较单剂量缓释片优，不良反应、个体差异较小。

如消炎痛控释小丸[19]，系采用聚丙烯酸树脂为包衣材料，PVP 为致孔剂，药物的释放量与包衣膜厚度、PVP 用量有关。另如氯苯那敏小丸[20]在 6h 内体外释药为零级，连续释药达 12h，其他如乙酰水杨酸小丸在临床上得到较好的效果。

小丸剂型在制备时需要一定的设备，操作人员若无相当的经验很难得到满意的小丸，而制备方法简单、得率高的颗粒剂在众多的品种中得到了应用。

用甲壳素为辅料的消炎痛[21]、布洛芬[22]的控释颗粒，在胃中膨胀形成凝胶，药物通过凝胶层扩散释出，可达到日服两次的目的，血药浓度维持时间长而平稳，生物利用度高，且对胃肠道的刺激小。

包衣小丸或颗粒在形状、大小和包衣厚度上的差别会产生不规则的释药速率，造成一些控释小丸或颗粒在体外溶出和胃肠道内不能达到理想的零级释药，为了使包衣个体在大小、形状和包衣厚度都一致，可以制成小片，达到质量均匀一致，释药速率恒定的要求，且生产工艺较简便，质量要求易于控制。

如茶碱微孔膜控释小片[23]就是将药物压成 3mm 片剂，每片含茶碱 15mg，小片用流化法包衣，将 10 只包衣小片和 10 只不包衣小片装入一只硬胶囊中，体外、体内的试验结果均较理想。

2.5.　胃漂浮口服给药系统

利用流体动力学平衡原理（hydrodynamically balanced system HBS），将药物与亲水性的能在水中形成凝胶的高分子材料、脂、蜡类物质混合制成片剂，该片剂接触胃后表面水化形成凝胶使体积膨胀，密度小于胃液，在胃液中漂浮，不易被胃排空进入肠内。片剂外凝胶化的高分子形成了一层膜，可以阻滞药物快速释放，使得药物陆续从胃进入十二指肠和小肠。由于大部分药物在十二指肠和小肠吸收，胃漂浮片剂的这种释药性能不仅延长了药物的释放，还可增加其吸收，又被称为高效控制剂。

硝苯啶漂浮片[24]系由聚乙烯醇（PVA）和聚乙烯吡咯烷酮（PVP）两种亲水性高分子材料加上药物和单甘酯混合压片而成，每片含硝苯啶 20mg，片重 0.25g。漂浮性能评价和体外释药试验结果都较理想。片剂能很快地浮在人工胃液表面并保持 24h，药物以接近零级动力学释放。用同样的辅料制备的硫氮草酮漂浮控释片的血药浓度维持时间长，生物半衰期较普通片延长了三倍，每日仅需服两次。硫酸庆大霉素[25]也有制成漂浮缓释片的报道。

2.6.　生物粘附性给药系统

另一种延长药物在给药部位滞留时间的方法是设计具有生物膜粘附性能的给药系统（bioadhesion），含药的生物粘附聚合物与生物膜分泌的粘液中的粘蛋白结合、保留在上皮表面。根据狗的胃排空试验，生物粘附聚合物

在胃中的停留时间比非生物粘附聚合物长4～8倍，生物粘附的技术可用于研制口服、口腔、鼻腔、呼吸道、眼部、阴道等部位的给药系统[26]。

常用的非特异性的生物粘附剂有：聚丙烯酸(PAA)、卡巴普（carbopol，PAA与烯丙基蔗糖交联产物）、聚卡波菲（polycarbophil，PAA与3,4-二羟基-1,5-己二烯交联产物）等；特异性的生物粘附剂有：抗体（与胃肠道中特异抗原结合）、*N*-(2-羟丙基)-甲基丙烯酰胺共聚物（NHMC，与大鼠小肠、胃特异结合）、外源凝集素（lectins，与粘膜表面的高分子量组分结合：60000～90000分子量的膜糖蛋白）、纤毛蛋白（fimbrial proteins，胃肠道细菌表面的蛋白）、带正电的脂质体等。研究表明，荷电的聚合物比电中性的粘附力强，电荷密度越高，粘附力越强，带负电的聚合物比带正电的佳，水不溶性的聚合物比水溶性的聚合物的剂型设计容易。

研究生物粘附的实验方法有：体内的γ闪烁记数法、小肠环灌注法、放射标记转运研究法；体外的有粘附力测试法、灌注洗脱法等[27]。

一个较好的研究示例是氯喹嗪生物粘附制剂[28]：将含药的牛白蛋白小球与聚卡波菲（polycarbophil）颗粒按3∶7混合，装入硬胶囊。大鼠体内试验表明，6h后近90%的制剂仍留在胃中，生物利用度有较大的提高。

2.7. 微囊与微球控释制剂

微囊系用天然的或合成的高分子材料将固体或液体药物包裹而成的直径为1～5000μm的微小胶囊；微球则是用适宜的高分子材料和药物混合制成的微小球体，两者也是剂量分散型制。药物制成微囊或微球后可以装胶囊、压片或制成混悬剂服用，控释机理为膜控释、骨架控释等。

如消炎痛控释微球[29]系采用等量的Eudragit RS和RL为基质，采用乳化分散法制成的具有水渗透性的微球，人体内试验结果较理想。

3. 粘膜给药系统

粘膜在全身占有比较多的面积，如眼、鼻腔、直肠、阴道等部位都有比较丰富的粘膜，粘膜下还有非常丰富的毛细血管，药物可直接进入毛细血管，粘膜比皮肤更薄，是药物易于穿透和吸收的部位。近年来许多药学研究者甚为注意开发粘膜给药系统，出现了诸如粘膜吸附系统（mucoadhension system）、透粘膜吸收（transmucosal absorption）等术语。

粘膜表面通常都有一层粘液覆盖着，粘液中含有2～3%的糖蛋白。药物要通过粘膜吸收，首先必须和粘液结合，在粘液中向粘膜上皮被动扩散，然后才能进入上皮细胞，进入血循环或淋巴循环。因此，粘液在药物的吸收中起着很重要的作用。

3.1. 眼粘膜给药系统

普通的眼用制剂受到眼泪的冲洗和滴眼液流失的影响，生物利用度很低，且需要频率的给药，剂量难以控制，利用控释给药技术设计的眼用膜剂和利用生物粘附技术设计的制剂较好地解决了这些问题[30]。

一周用药一次的匹鲁卡品控释眼膜剂[31]，由控释膜、标记环、药库组成（图8）。药物透过乙烯-醋酸乙烯共聚物（EVA）控释膜恒定地释放。随EVA膜的厚度、EVA中醋酸乙烯(VA)含量的不同，释药速率有所改变。经家兔的缩瞳试验表明，药效可维持一周；350例的青光眼患者的临床试验表明，眼压下降率为85.3%，可在一周内维持疗效。

长效氯霉素眼内给药系统[32]，是由国内研制成功的一种直径为4mm的中空小环，药物以骨架机制缓慢释放达一周。

最近国外报道的眼用控释新品种有长效眼用膜剂、凝胶剂、生物粘附制剂、眼用脂质体、毫微粒、亚微乳等剂型，均能延长作用时间，提高药物的生物利用度。例如美国Pharmos公司开发的匹鲁卡品亚微乳眼用制剂，滴一次可降低眼压12h。

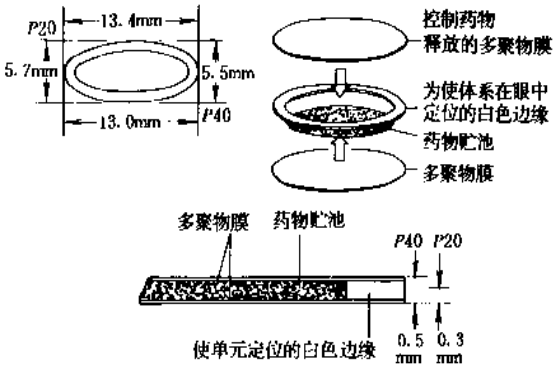


图8 Ocusert眼用治疗体系（扩散单元）示意图
指出功能部分的大小和样式

3.2. 口腔粘膜给药系统

口腔粘膜（约170cm²）有着丰富的血供，药物通过口腔或舌下吸收可以直接进入血循环，避免了胃肠道消化酶的破坏和肝脏的“首过效应”，口腔用药和中止给药都比较方便。口腔粘膜给药系统可以设计成使药物单方向释药、局部释药，避免口腔消化酶的破坏作用；用药局部的微环境如pH、离子组成都可以加以控制[33]。目前研制开发的口腔粘膜给药系统有些是局部作用于口腔疾患，有些是吸收进入大循环发挥全身作用，主要的剂型有片剂、膜剂、半固体制剂（油膏等）和粉末剂。

3.2.1. 片　剂

利多卡因口腔片剂的结构如图9所示。使用时，疏水性的片帽保证其只与口腔粘膜粘附，四周的壁阻止其将药物释放到唾液中去以增加其吸收。本制剂可以在局部释药4h。

消心痛透粘膜制剂[35]的结构如图10所示。缓释层中含有生物粘附剂，体外释药开始15min释出速释部分药物（占总剂量20%），然后缓慢释出缓释部分（80%），释药持续12h。健康志愿者体内试验结果，消心痛口腔粘膜制剂的生物利用度是消心痛缓释片的4.4～5.4倍。

硝酸甘油唇颊片[36]系由水溶性高分子材料如卡巴普（carbopol）与硝酸甘油一起制成扁弯曲状片剂，置唇齿之间，药物缓慢释放可维持较长时间，已有商品上市。

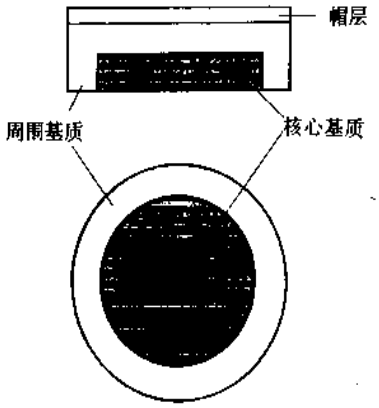


图9　利多卡因粘膜吸附片示意图

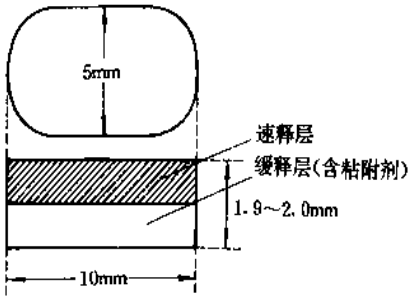


图10　消心痛口腔粘附制剂示意图

3.2.2. 膜　剂

口腔溃疡用膜剂为一种双层膜剂，一层为粘膜粘附性高分子材料，一层为防水材料，在口腔内能持续释药2h以上，效果较好。

硝酸甘油舌下膜[37]系由聚乙烯醇（PVA）与药物混合，涂布成膜、干燥而成的膜剂，稳定性比片剂好。药物以微粒状均匀分散在PVA中，在舌下溶解快，分布面大，故疗效比片剂迅速。

国外研制的一种口腔粘膜用膜剂（如图11），狗和人的试验结果表明，这种膜能粘附17h以上，不受饮食等条件的影响，可以用于多肽药物的给药系统设计[38]。

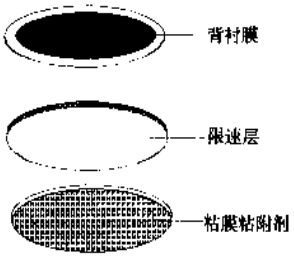


图11　口腔粘膜粘附制剂示意图

3.3. 阴道和宫内给药系统[39]

最常用的阴道给药装置为用硅橡胶制成的直径约60mm、厚约10mm的小环（图12）。实心环在使用时，开始药物的释放呈"爆破效应"（burst effect），然后释药逐渐缓慢；而三明治型的阴道环释药比较平稳。大部分阴道环一开始药物的吸收受液体扩散层或阴道壁的限速，后来主要由药物从环中扩散和释出控制。

阴道环常用来进行避孕药如左旋炔诺酮、黄体酮等的控释给药。如联合国人口委员会开发的三层的三明治型阴道环（图12b），在中层含39～77mg的左旋炔诺酮和20～60mg的雌二醇，每日释放左旋炔诺酮230～290μg，雌二醇150～180μg。

宫内给药装置（intra-uterine device，IUD）有两类：释放金属铜和释放避孕药的装置，铜丝IUD为一连续释药几年的控释装置，铜丝直径0.2～0.4mm，表面积200～380mm^2。黄体酮IUD（图12c）每日释药55～70μg，一年有效，由EVA材料制成；左旋炔诺酮IUD每日释药20μg左右，5年有效，由硅橡胶制成。

此外，还有以甲地孕酮为主药作为避孕系统的报道[40]。

4. 透皮治疗体系

透皮治疗体系（transdermal therapeutic system，TTS）是一种控制释放药物透过皮肤吸收进入血循环产生全身治疗作用的给药系统，近年来有很大的发展，已经成为一门新兴的药剂学分科。TTS有很多优点：避免了胃肠道环境对吸收的影响、无首过效应、用药和中止给药十分方便、系统释药平稳、持续、恒定等。很多因素可以影响药物的透皮吸收，生物因素如皮肤状态、用药面积和部位等；制剂方面如药物与赋形剂的理化性质、剂型、用药及释药的速度等；还有温度、湿度等因素也影响药物的透皮吸收。

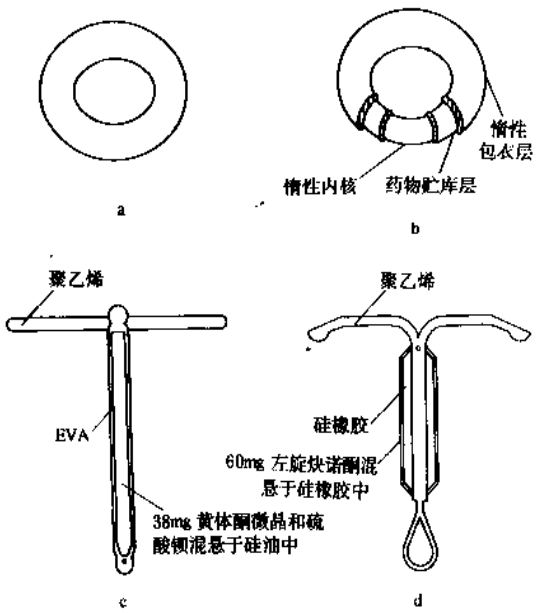


图 12 几种阴道环和宫内避孕器

a. 实心环；b. 三明治型；c. 黄体酮 IUD；d. 左旋炔诺酮 IUD

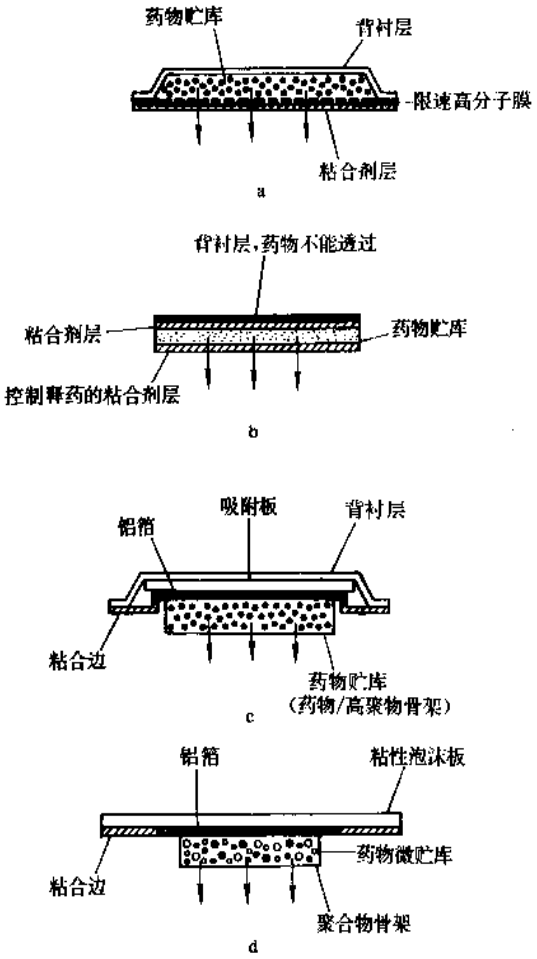


图 13 四种类型的 TTS

a. 贮库型；b. 粘合剂分散型；c. 骨架型；d. 微贮库型

4.1. 增加药物透皮转运的方法

皮肤表皮最外层的角质层是限制药物穿透皮肤的主要屏障，药物通常只能以很慢的速度透过表皮。为了增加药物的透皮转运，常用的方法有以下几种[41]。

4.1.1. 化学穿透促进剂

常用的化学穿透促进剂（chemical permeation enhancers）有溶剂类，如水、醇、烷基甲基亚砜、吡咯烷酮、氮酮、丙二醇等；表面活性剂，如十二烷基硫酸钠、长链脂肪胺、吐温（Tween）类、长链脂肪酸和脂肪醇等；其他如尿素、*N*，*N*-二乙基甲苯甲酰胺等。

4.1.2. 离子电渗技术

离子电渗（iontophoresis）是指药物离子在电场作用下加速迁移的过程，原来可用于皮肤表面的治疗，最近才被用来增加药物的透皮转运。在很小的电流（mA/cm^2）作用下，药物的透皮转运有很大的提高，大分子的药物如胰岛素、精氨酸加压素、甲状腺素释放激素（TRH）、促黄体生成素释放激素（LHRH）都可以有效地透过皮肤吸收。电流的大小、频率、缓冲液的 pH 和离子强度都影响离子电渗的效率。

4.1.3. 声波促渗透技术

声波促渗透（phonophoresis）是指包含在耦合/接触材料中的药物在超声波的作用下加速运动的过程，这种技术正逐渐用来增加药物的透皮转运。其确切的机理还不很清楚。人体实验表明，超声波能显著地增加醋酸氟轻松的透皮吸收。超声波的频率、强度、皮肤与超声波之间介质、超声时间等都能影响药物的转运。

其他的如将药物制成前体药物或进行化学修饰、使用酶抑制剂等也能有效地增加药物的透皮吸收。

4.2. TTS 的类型

迄今为止，研究的 TTS 类型主要有四种：膜控型、骨架型、粘合剂分散型和微贮库型（图 13）。上市的药物主要有硝酸甘油、可乐定、东莨菪碱、雌二醇、芬太尼等。

4.2.1. 贮库型的硝酸甘油 TTS[42]

本系统为用涂塑铝箔为背膜、EVA 为控释膜、PVA 硝酸甘油为贮库、丙烯酸压敏胶为粘合剂制成的 TTS，药物的释放为零级，能维持 24h，释药速度与 EVA 膜厚度成反比，随 EVA 膜中 VA 含量增高而加快。

4.2.2. 粘合剂分散型的可乐定 TTS[43]

系将药物、高分子材料、橡胶、粘合剂一起混合后涂

布于铝箔背膜上即成，工艺较简单，易于工业化生产，能在72h内维持1.75～2.02μg的释药速率。

4.2.3. 骨架型的硝酸甘油TTS (nitro-dur)[44]

将药物与高分子材料用模具制成圆盘状的骨架型制剂，置于背膜上作为贮库，贮库四周涂上粘合剂，药物的释放符合骨架控释。

4.2.4. 微贮库型的雌二醇TTS[45]

将雌二醇混溶于聚乙二醇400中，然后以微丸形式混悬于硅橡胶中，体外的药物释放为膜与骨架混合控制型。

5. 靶向给药系统

药物经过物理化学方法处理制成某种新制剂，进入体内能明显地浓集在预定的靶组织中，这种制剂称为靶向给药系统。药物在体内的定向可以增强药物对靶组织的亲和性和选择性，有利于提高疗效，降低剂量，减少毒性。有两种方法可以使药物定向：一是修饰药物，使具有特殊结构，对机体有定向作用；一是借助于载体，即将药物带向靶组织的工具。下面主要介绍乳剂、混悬剂、脂质体、微球等靶向给药系统。

5.1. 乳 剂[46]

将抗癌药物制成乳剂注射液，药物可以在注射部位蓄积并维持较长时间，还能选择性地向淋巴系统转运，降低药物的副反应，乳剂成分还能被生物降解，为一较理想的药物缓释体系。如5-氟尿嘧啶(5-FU)乳剂系将药物、注射用油、表面活性剂与水混合、乳化，使油滴成为0.6～0.8μm的微粒，该制剂经大鼠、家兔口服后肝脏、淋巴结中的5-FU浓度较水溶液制剂高，临床也获得较好的疗效。

另外也有将阿糖胞苷和5-FU制成w/o/w复乳的报道[47]。

5.2. 静脉注射混悬剂

固体药物分散在水中形成粒径1～2μm混悬剂，静脉给药后，药物能通过毛细血管，但在肝脏、肺中的网状内皮系统中被吞噬而聚积，利用这样的原理可以治疗肝或肺部疾患。

硝硫氰胺是治疗肝吸虫的药物，常用其片剂，用量其大，副作用也见。将药物t和Tween-80、普郎尼克(pluronic) F-68等一起制成0.6～0.8μm的晶体后注射人体内，肝的药物浓度比其他器官高得多，使用口服剂量的1/30～1/40即可达到99%的治愈率[48]。

静脉注射混悬剂还有肝脏造影剂、喜树碱混悬剂等。

5.3. 脂质体

脂质体(liposome)系用磷脂双分子膜将药物包覆而成的一种球状微囊小体，分单室和多室脂质体。通常脂质体静注后，在血液中可保持完整，主要分布在网状内皮系统发达的组织或脏器如肝脏、脾脏内，被吞噬细胞作为外来异物吞噬而发挥作用。另外癌细胞中含有正常细胞较高的磷脂酶及酰胺酶，将抗癌药物制成脂质体不仅能由于酶解使药物易于释出，而且可促进药物在肿瘤部位特异地蓄积。

脂质体已被用于5-FU、氨甲喋呤(MTX)、斑蝥素、喜树碱等药物的载体。已有5-FU、MTX的多相脂质体商品闻世[49]。

5.4. 微 球

系将药物与可生物降解的高分子物质形成的固体球形微粒(microsphere)，粒径几个到几十个μm。可分散在适当的溶媒中注射给药。应用的高分子材料有明胶、白蛋白、聚乳酸、聚羟乙酸以及后两者的共聚物，这些材料在体内可以生物降解。

微球靶向作用的基本原理有以下几种：① 改变微球大小和/或给药途径可以控制靶向性，例如静脉或动脉或腹腔注射0.2～2.0μm的微粒可很快地被网状内皮系统的巨噬细胞吞噬，最后可达到肝脏；静脉注射7～12μm的粒子可被肺脏机械滤取，而2～12μm的粒子还可在肝和脾脏中被毛细血管网摄取。② 用物料包衣，改变其表面电荷、粘附性质或免疫效应等特性。③ 用对肿瘤细胞表面抗原有特异性的抗体包衣。

近年，微球主要用在研究对动脉栓塞的作用。用微球封闭肝癌供血动脉，可使肿瘤因缺少供血而直径缩小，便于手术，同时微球中的抗癌药物缓慢释放，增强了其疗效。

6. 展 望

控释给药系统是现代药剂学的发展方向，随着制剂技术的发展，新型药用辅料的研究和开发，新的给药系统不断出现，具有生物反馈(biofeedback)能力即能根据体内药物水平自动调节释药速率的给药系统国外已有报道[50,51]，时辰药理学(chronopharmacology)的兴起，使得设计释药能模仿人体生理节律的蛋白质和多肽类药物的给药系统成为可能。另外，使用磁场、电场、超声波等来控制药物的释放也引起了众多药剂研究者的兴趣。

参 考 文 献

[1] Zaffaroni, A., "The 31st International Congress of Pharmaceutical Sciences", pp. 19～20, Washington, D. C., 1971.

[2] Alza Corp.,"Product Monography",1974.
[3] 奚念朱,药学学报,**19**(9),715(1984)。
[4] EP 253104(1988),Oshlack,B.(Euro-Celtique S.A.).
[5] EP 313535(1989),Micklasson,A.G.M,et al.(Astra AB).
[6] 侯惠民等,医药工业,**16**(3),8(1985)。
[7] 朱建海等,中国药科大学学报,**21**(1),26(1990)。
[8] US 4389393(1982),Schor,J.M.(Forest Laboratories,Inc.).
[9] WO 8705212(1987),Calanchi,M.et al.(Eurand Italia S.P.A).
[10] Baveja,S.K.et al.,*Int.J.Pharm.*,**27**(2~3),157(1985).
[11] US 5015479(1988),Mnlligan,S.et al.(Elan Corp.PLC).
[12] Seta,Y.et al.,*Int.J.Pharm.*,**41**(3),263(1988).
[13] Dakkuri,A.et al.,*J.Pharm.Sci.*,**67**(3),357(1978).
[14] EP 168044(1984),Uemura,T.et al.(Fujisawa Pharmaceutical Co.,Ltd.).
[15] 徐惠南等,中国医药工业杂志,**22**(1),21(1991)。
[16] 曹德英,中国医药工业杂志,**22**(6),269(1991)。
[17] US 4765989(1986),Walker,T.(Dep.Bot.Univ.).
[18] US 4837111(1988),Deters,J.(Alza Corp.).
[19] 白耀州等,《第二次中国药剂学会论文》,西安,1985。
[20] 张国华等,南京药学院学报,**16**(1),52(1985)。
[21] Hou,H.M.et al.,*Chem.Pharm.Bull.*,**33**(9),3986(1985).
[22] 侯惠民等,药剂学,**50**(1),58(1990)。
[23] Munday,D.L.,*Int.J.Pharm.*,**69**(2),123(1991).
[24] 侯惠民等,中国医药工业杂志,待发表。
[25] 徐玉龙等,药学学报,**26**(7),541(1991)。
[26] Jimenez-Castellanos,M.R.et al.,*Drug Dev.Ind.Pharm.*,**19**(1&2),143(1993).
[27] Smart,J.D.,*Ad.Drug Delivery Rev.*,**11**(3),22(1993).
[28] Longer,M.A.et al.,*J.Pharm.Sci.*,**74**(4),221(1985).
[29] Aogerino,A.et al.,*Int.J.Pharm.*,**63**(1),(1990).
[30] Katz,D.F.et al.,*Ad.Drug Delivery Rev.*,**11**(3),349(1993).
[31] 侯惠民等,医药工业,**19**(6),9(1988)。
[32] 曾德惠,药学通报,**22**,198(1987)。
[33] Lethem,M.L.,*Ad.Drug Delivery Rev.*,**11**(3),253(1993).
[34] Nagai,T.et al.,*J.Control.Release*,**6**,353(1987).
[35] Nozaki,Y.et al.,*Drug Dev.Ind.Pharm.*,**19**(1&2),221(1993).
[36] 倪宏等,中国医药工业杂志,**22**(8),213(1991)。
[37] 侯惠民等,医药工业,**8**(1),12(1977)。
[38] Veilliard,M.M.et al.,*J.Control.Release*,**6**,123(1987).
[39] Sam,A.P.,*J.Control.Releasse*,**22**,35(1992).
[40] 李军等,医药工业,**19**(11),498(1988)。
[41] Ghosh,T.K.et al.,*Pharm.Tech.*,**17**(4),62(1993).
[42] 侯惠民等,医药工业,**18**(3),116(1987)。
[43] 梁秉文等,中国医药工业杂志,**24**(4),209(1990)。
[44] Chien,Y.W.,"Transdermal Controlled Systemic Medications",p.38,Marcel Dekker,Inc.,New York and Basel,1987.
[45] 陈国神等,中国医药工业杂志,**20**(4),154(1990)。
[46] Collins-Gold,L.C.et al.,*Ad.Drug Delivery Rev.*,**5**(3),189(1990).
[47] Fukoshima,S.et al.,*Chem.Pharm.Bull.*,**31**(11),40489(1990).
[48] 梅放等,药学通报,**16**(2),9(1981)。
[49] 马竹卿等,沈阳药学院学报,**6**(2),89(1989)。
[50] D'Emannele,A.et al.,*J.Control.Release*,**23**(2),97(1993).
[51] Chung,D.J.et al.,*J.Control.Release*,**18**(1),45(1992).

kouqiang weisheng yongpin

口腔卫生用品　Hygiene Oral Products

孙瑞根　上海牙膏厂

1.　概述 …… 23
2.　牙膏 …… 24
2.1.　标准 …… 25
2.1.1.　技术要求 …… 25
2.1.2.　卫生要求 …… 25
2.2.　成分及结构 …… 25
2.2.1.　摩擦剂 …… 25
2.2.2.　表面活性剂 …… 25
2.2.3.　保湿剂 …… 25
2.2.4.　增稠剂 …… 25
2.2.5.　药物 …… 26
2.2.6.　甜味剂 …… 26
2.2.7.　香精 …… 26
2.2.8.　防腐剂 …… 26
2.2.9.　配方举例 …… 26
2.3.　生产方法 …… 27
3.　漱口液与爽口剂 …… 27
3.1.　配方举例 …… 27
3.2.　生产方法 …… 27
4.　牙粉 …… 27
4.1.　配方举例 …… 27
4.2.　生产方法 …… 28
参考文献 …… 28

1.　概　述

口腔卫生用品包括牙膏、牙粉、漱口液和爽口剂。20世纪初，主要口腔卫生用品是牙粉。牙膏问世以后，由于使用方便，口感舒适，很快取代了牙粉，所以20世纪60年代以来已很少有人用牙粉刷牙。漱口液在中国产量一直很小，而在英、美等国有一定的销路，美国漱口液销售金额1974年为25275万美元，1978年为26900万美元。

牙膏的生产始于19世纪90年代的欧洲。中国最早的牙膏是上海中国化学工业社于1926年生产的“三星牌”牙膏。随后，天津、上海、广州相继建立了牙膏厂。1949年后，对原有的牙膏厂进行了调整，并建立了一批新厂。至1990年，中国已有牙膏厂（或车间）42家，分布在27个省市，在华东地区较为集中。中国牙膏的产量及产值见表1。

美、英、日等国牙膏使用十分普遍，人均年使用量已达500g左右，其国内市场竞争激烈，创新牌困难，因此牙膏生产集中在少数大厂的几个名牌。如1988年世界牙膏总产量约500kt，而5个大厂的名牌占72%，其中Colgate 26%，Lever Brothers 18%，P&G 14%，Beecham 8%，Kolynos 6%，其他28%。世界部分国家及地区牙膏销售量见表2。

表1　中国牙膏产量及产值

年　份	产　量		产　值
	以100万支计	以t计(按60g/支)	万元(人民币)
1949年	21	1260	
1983年	1041	62460	
1987年	1620	92200	54000
1988年	1910	114600	65000
1989年	1560	95400	62000
1990年	约1700		

表2　部分国家及地区牙膏销售量，t

国家或地区	1984年	1986年	1988年	1989年
美国	117000	100000	120000	115000
英国	10700		28000	
前联邦德国	36200		30000	
法国	14400		15000	
意大利	14790		15000	

续表

国家或地区	1984年	1986年	1988年	1989年
西班牙	5700		7600	
日本	52000	50000	55000	60000
韩国	9200	16000	16000	
中国台湾	8320			
泰国	8000		12000	
新加坡	1040	1000		
缅甸	1120			
香港	920			
印度尼西亚	20000			
马来西亚	4000			
菲律宾	4500			
加拿大	7900			
澳大利亚	5500			
巴西	45000			
西欧		95000		115000
东欧		60000		60000
远东		110000		150000

2. 牙 膏

牙膏是由多种性能各异的原料配合制成。对牙膏的基本要求如下：

(1) 能使牙齿洁净光亮；

(2)能去除粘附的牙菌斑、残留食物及表面污渍而不伤牙齿、牙龈；

(3)有良好的流变性，使牙膏易于从管中挤出而不流淌，刷牙时易分散于口腔，漱口时易从口腔中清除；

(4) 刷牙后口腔留有清新洁净感；

(5) 香味、色泽令人喜爱；

(6) 长期贮存不变质。

早期生产的牙膏是以美容为主要目的，故主要功能是洁齿爽口。20世纪50年代以来，牙膏在原有的功能基础上向防治牙病方面发展，开发出一批药物牙膏，对口腔常见的龋病及牙周病有明显疗效。同时，在膏体形态方面，开发出凝胶型透明牙膏；在牙膏灌装容器方面，铝塑复合软管及泵式塑筒牙膏相继问世。这说明国内外牙膏工业有较大的改革与进展。表3给出1986年世界牙膏灌装容器情况。

表3 1986年世界牙膏灌装容器情况，%

种 类	北 美	欧 洲	其他各国	总 计
软 管	75	90	98	90
泵式塑筒	25	10	1	9
塑料小管			1	1

对氟化钠的防龋作用很早就有认识，但最初氟化钠用于牙膏在贮存过程中易失去防龋作用。1960年美国P&G公司开发了Cret氟化物牙膏，在长期贮存过程中能保持其防龋功能，得到了美国牙科协会的认可，使Crest新产品牙膏在2年时间内在美国国内赢得了销售量第一的地位。从此，各国竞相生产含氟牙膏，产量直线上升。

中草药牙膏是中国的特产，70年代进入市场，随既迅猛发展。至80年代后期，中国的药物牙膏已有100多个牌号，大多是中草药与合成药复配，各牙膏生产厂都声称自己的产品有消炎止血、防治牙病的功能。虽然对用于牙膏中的各种中草药的有效成分及药理尚不十分清楚，但投产前绝大多数新产品经过科研单位、牙科医院的研究与临床试验，并取得省级卫生单位的认可。

透明牙膏于1970年在欧美市场出现，由于其洁齿效果好，口感舒适，膏体晶莹可爱，销路逐渐扩大。中国于80年代后期开始生产透明牙膏，产量很小。1988年部分国家透明牙膏市场占有率见表4。

表4 1988年部分国家牙膏市场占有率，%

国 家	透明牙膏	普通牙膏
前联邦德国	10	90
英 国	10	90
法 国	8	92
意 大 利	14	86
西 班 牙	42	58
荷 兰	26	74
瑞 典	0	100
奥 地 利	38	62
挪 威	15	85
芬 兰	20	80
美 国	28	72
韩 国	0	100
泰 国	30	70
新 加 坡	2	98

从20世纪40年代开始，欧美等国逐步以铝质软管代替铅锡管。中国于1960年开始生产铝质软管，至70年代末铅锡管已全部淘汰。

60年代后期，美国、瑞士等国开始用铝塑复合软管灌装牙膏，1984年世界铝塑复合软管产量已达15亿支。至80年代末期，美、日两国基本上已无铝管灌装的牙膏，但西欧诸国铝管灌装的牙膏仍有一定的产量。中国铝塑复合软管灌装牙膏在80年代后期已有生产，由于成本高，产量不大。

泵式塑筒装牙膏于1983年进入欧美市场，因成本较高，尚未广泛采用。如1988年英国软管灌装牙膏占88%，泵式筒装牙膏占12%。

2.1. 标　准

牙膏的中国国家标准规定，牙膏膏体必须达到下列技术要求和卫生要求[1]。

2.1.1. 技术要求

(1) pH值：5.0～10.0。

(2) 稳定性：膏体不溢出管口，不分离出水，香味、色泽正常。

(3) 过硬颗粒：玻片无划痕。

(4) 稠度：9～33mm。

(5) 粘度：≤360Pa·s。

(6) 挤膏压力：≤40kPa。

(7) 泡沫量：≥60mm。

(8) 摩擦值：2～15mg。

(9) 游离氟：400ppm≤游离氟（F^-）≤1200ppm（适用于氟化物牙膏）。

(10) 膏体：应均匀，细腻，洁净，色泽正常。

(11) 香味：定型。

2.1.2. 卫生要求

(1)牙膏使用的香精、色素等添加剂必须符合国家有关卫生安全规定。

(2) 微生物：细菌总数≤500个/g。

(3) 重金属含量（铅）：≤20ppm。

(4) 砷含量：≤5ppm。

2.2. 成分及结构

牙膏是一种固、液二相的混合物，由摩擦剂、保湿剂、增稠剂、表面活性剂、香精、水等组成，药物牙膏还添加了具有防龋及防牙周病效果的药物。

2.2.1. 摩擦剂

牙膏中的摩擦剂应有适当的细度、均匀度，洁白、无毒、无异味，口感舒适，化学稳定性好，与其他成分配伍性好，不腐蚀铝管。此外，摩擦剂颗粒应有适当的硬度，硬度不得超过莫氏4度，一般都在3度左右，因为牙釉质硬度为莫氏5度。常用摩擦剂有碳酸钙、磷酸氢钙、二氧化硅、氢氧化铝等。世界牙膏用摩擦剂的使用情况见表5。

表5　世界牙膏用摩擦剂的使用情况，t

年　份	总用量	磷酸氢钙	碳酸钙	氢氧化铝	二氧化硅
1985	180000	56000	54000	30000	17000
1989	210000	63000	79000	35000	29000

碳酸钙是最早用于牙膏中的摩擦剂，一直沿用至今。中国目前用天然碳酸钙方解石粉，价格便宜，资源丰富，但口感较差，色泽略逊。配方中碳酸钙用量为40～50%。

磷酸氢钙二水合物用于牙膏，口感较好，硬度较低，有适当的洁齿力而不损伤牙釉质，制成的牙膏洁白光亮，pH值低，不腐蚀铝管。它的缺点是在较高温度或贮存较长时间情况下，会失去两个结晶水并自身分解而产生酸性磷酸钙离子，从而降低膏体的pH值，使牙膏变质，产生结硬结粒分水现象。所以必须在磷酸氢钙二水合物中加入磷酸镁或焦磷酸钠作为稳定剂。配方中磷酸氢钙用量为40～50%。

牙膏中作为摩擦剂的二氧化硅是以沉淀法制得的，其结构、粒度和硬度可由生产反应条件控制。二氧化硅化学稳定性好，与其他成分相容性好，特别是与氟化物的相容性优于其他摩擦剂。二氧化硅的折射率为1.45～1.46，同甘油的折射率1.47和山梨醇的折射率1.46接近，因此，用二氧化硅作为固相，甘油、山梨醇和少量水作为液相配制成的牙膏，由于固、液两相的折射率近似，呈半透明凝胶状。配方中二氧化硅用量在30%左右。

2.2.2. 表面活性剂

单靠摩擦剂的机械作用，去污效果并不理想，所以在牙膏中加入表面活性剂，以增强膏体的去垢能力。同时，表面活性剂在刷牙时产生的丰富泡沫能使刷牙者感到口腔清洁的心理满足。牙膏用表面活性剂要求刺激性小，泡沫丰富，去污力强。最常用月桂醇硫酸钠，因它基本上符合牙膏用的质量要求。配方中用量为1.5～2.5%。

2.2.3. 保湿剂

为了防止牙膏在管口干燥硬结以及在寒冷天气里冻结，配方中需加入保湿剂，如甘油和山梨醇。它们的吸湿性好，口味甘美，不仅能使膏体保持一定的含水量，还能降低膏体的冻结温度。配方中用量为15～25%。

2.2.4. 增稠剂

为使牙膏的固、液两相均匀混和而不分离，须加入适当的增稠剂，以使膏体稳定。增稠剂分散在水中后，形成具有一定粘度和稠度的胶体，再与摩擦剂等拌和，成为稳定的膏体，在贮存期内不分离出水，不结粒返粗。从对牙膏的物理性能要求来看，应选择使膏体具有良好触变性的增稠剂。这样，牙膏从管中挤出时因受压而粘度降低，易于挤出，挤出后压力消除，粘度增大，不会在牙刷上流淌；刷牙时膏体受压，粘度降低，在口腔中迅速分散，能提高洁齿效果，且易于从口腔中漱洗掉。

牙膏用增稠剂分有机和无机两类。有机增稠剂为羧甲基纤维素（CMC）、角叉菜胶、汉生胶（Xanthan

gum）等；无机增稠剂为硅酸铝镁和胶体二氧化硅。配方中用量为1～2%。

CMC有多种规格。具有不同的粘度、代替度及流变性。牙膏用CMC的粘度为800～1200mPa·s（2%水溶液），代替度≥0.8，NaCl含量≤5%，色泽洁白。

角叉菜胶有k、λ、i 3个类型，只有i型可作为牙膏增稠剂。它能溶于水而形成真溶液，制成的牙膏光亮坚挺而不粘腻，触变性、香味释放性及漱洗性都较好。

汉生胶是较新的增稠剂，它是一种多聚糖，为微生物发酵产物，用它制成的胶水有良好的流变性，并能使膏体柔软、光亮、稳定。

硅酸铝镁是由蒙脱石矿（montmorillonite）经开采、纯化、精制而得。它不溶于水，分散在水中形成具有空间立体网状结构、有良好触变性的凝胶。其化学活性低，与其它原料相容性好，并具有良好的抗酶性和增稠性。当与CMC配合使用时，有协同增效作用。配方中用量为0.5～1.5%。

胶体二氧化硅粒度极细，有巨大的比表面积。其特点是在水中能形成硅烷醇基团（—Si—OH—），相互交联形成三维骨架结构，使二氧化硅胶体有良好的触变性。其分散性、抗酶性、相容性也很好，并能防止膏料对铝管内壁的腐蚀。

2.2.5. 药 物

牙膏配方中选用药物，一般以防治龋齿、牙龈炎、牙周炎、牙过敏为目的。

氟化钠、单氟磷酸钠具有防龋作用[2]。因为牙釉质的主要成分是羟基磷灰石（约含98%），它具有离子交换能力，氟化物中的氟离子能取代羟基磷灰石中的OH^-离子生成氟磷灰石，增强牙釉质的抗酸能力，从而提高防龋能力。单氟磷酸钠与氟化钠配合使用，比只用一种氟化钠可使牙齿表面硬度提高2～2.4倍。

氟化钠与牙膏中的碳酸钙、磷酸氢钙会生成不溶性的氟化钙，失去防龋功效，所以氟化钠最好与二氧化硅或氢氧化铝等摩擦剂配伍。单氟磷酸钠在牙膏中以氟磷酸离子存在，不与钙离子生成氟化钙沉淀，但刷牙时能为口腔中的酶分解，生成氟离子而与牙釉质发生离子交换作用。

枸橼酸锌有防止牙结石形成的作用[3,4]。牙周炎的主要病因是牙菌斑和牙结石，阻止牙结石的生成即可减少牙周炎的发生，所以，以枸橼酸锌和氟化钠复配的牙膏有明显的防治牙周炎的效能。

焦磷酸盐和二膦酸盐都能防止牙结石的生成，但焦磷酸盐的P—O—P键较易水解，而二膦酸盐中的P—C—P键则较为稳定。二膦酸盐与氟化钠合用于牙膏中，有防龋及防牙结石的协同增效作用。

氯化锶是牙膏常用的脱敏剂。有些人的牙齿在接触冷、热、酸、甜及较硬的食物时会产生严重的酸痛感，而氯化锶能为牙釉质吸收，起到脱敏作用。氯化锶与丹皮酚合用，效果更好。

中草药大多以其浸膏或萃取物用于牙膏，故制成的膏体色泽较深。常用的中草药有草珊瑚、两面针、三七、黄芩等。中草药的有效成分及疗效机理尚待深入研究。

2.2.6. 甜 味 剂

最常用的甜味剂是水溶性糖精（sodium saccharin），其甜度是蔗糖的500倍。用量为0.1～0.3%，会给人一种甜味感觉，如浓度过高，反给人一种不舒适的甜苦味。山梨醇、甘油除用作保湿剂外，也起甜味剂作用。

2.2.7. 香 精

香精对牙膏销售成功与否是至关重要的，因为用户选购牙膏时，香味是一个重要因素。市售牙膏的香型有留兰香型、薄荷香型、水果香型等。中国牙膏以水果香型，留兰香型为多，欧美各国以留兰香型、薄荷香型较为普遍。

2.2.8. 防 腐 剂

防腐剂起抑制微生物生长，保护膏体的作用。常用于牙膏的防腐剂有苯甲酸及其钠盐（一般用量0.1～0.2%），山梨酸及其钾盐（用量<0.5%），对羟基苯甲酸的酯类（尼泊金酯，用量<0.2%）。

2.2.9. 配方举例

（1）白色牙膏

成 分	%
磷酸氢钙	43.0
氢氧化铝	4.0
CMC	0.8
硅酸铝镁	0.7
甘油	12.0
山梨醇（70%）	18.0
焦磷酸钠	0.8
月桂醇硫酸钠	2.0
苯甲酸钠	0.1
糖精	0.2
单氟磷酸钠	0.65
氟化钠	0.1
香精	1.0
去离子水	16.65

（2）透明牙膏

成 分	%
二氧化硅（摩擦型）	15.0
二氧化硅（增稠型）	8.0

山梨醇（70%）	65.0
CMC	0.7
糖精	0.2
苯甲酸钠	0.1
月桂醇硫酸钠	1.25
色素（1%）	1.1
香精	0.7
单氟磷酸钠	0.76
去离子水	7.19

2.3. 生产方法

牙膏的生产过程，一般是先将CMC分散在甘油中，然后加到已溶有一些可溶性原料的去离子水中，成为胶水，再与粉状原料均匀拌和，经脱气、研磨而成牙膏膏料。

混和、研磨、脱气3个工序，可在一个真空均质锅中完成，也可分机间歇操作，或分机连续操作。

真空均质锅装有夹套，供加热、冷却用。锅盖上装有3个转动轴，转动轴伸入锅内，中部一个接锚式慢速搅拌器，盖的一边接一个盘式快速搅拌器，另一边接一个胶体磨。制膏时，部分水溶性原料在锅中溶解，然后将CMC与甘油的混合物加到锅中，搅拌均匀后，在真空下依次吸入摩擦剂、表面活性剂、香精等原料，开动胶体磨，使胶体均匀研磨。全过程均在真空下进行，研磨均匀后即可出料送至牙膏灌装机灌装。

另一种分机操作设备，包括卧式捏和机、真空脱气机、静态混和器和胶体磨。制膏时，将预制的CMC胶水以及摩擦剂、表面活性剂等原料送入捏和机，搅拌均匀后，连续泵送到真空脱气机，再进入静态混合器。香精在静态混和器中按配方比例连续送入。从静态混合器中出来的膏料连续送至胶体磨研磨，随即连续泵出，送至牙膏灌装机。

3. 漱口液与爽口剂

漱口液可分两类：一类使用时不必稀释，直接用于漱口；另一类则以水稀释后再用。直接使用的漱口液含较少的香精及药物，稀释后再用的则含较浓的香精及药物。漱口液使用后，口腔会留有清香爽口感，且有一定的消毒作用。近年来开发的新品种漱口液，在清香爽口的基础上发展了防治牙病的功能，如在配方中加氟化物以防龋，加季铵盐或氯己啶以抑菌，加氯化锶、丹皮酚以防治过敏，或加入植酸衍生物以去除牙面烟斑。漱口液大多以酒精水溶液作为溶剂，也有不用酒精的。

另一种口腔卫生用品为爽口剂（mouth freshener）。其有效成分与漱口液相似，含有浓度较高的香精，药物。使用时只须向口腔喷雾送入或滴入数滴即能使口腔清香凉爽，且有消毒作用。爽口液包装容器较小，可随身携带，使用方便，销售量日增。

3.1. 配方举例

（1）漱口液

成　分	%
酒精	5.0
甘油	10.0
百里香酚	0.03
氯化钠	0.1
香精	0.15
糖精	0.03
去离子水	加到100.0

（2）爽口剂

成　分	%
酒精	35.0
山梨醇（70%）	20.0
季铵盐	1.5
香精	0.8
糖精	0.1
去离子水	加到100.0

3.2. 生产方法

漱口液、爽口剂的配制，可将香精、药物先溶于酒精中，再以水稀释，即可灌装。

4. 牙　粉

牙粉是最早使用的口腔卫生用品。虽然牙膏以使用方便，口感好成为主要洁齿产品，但牙粉仍由于价廉占有一定市场。

牙粉由摩擦剂、表面活性剂、甜味剂、清凉剂与少量粘接剂、香精组成。与牙膏不同的是，摩擦剂作为主要组分占牙粉的90%左右，所以摩擦剂的质量、硬度、细度及粒子的型态对牙粉质量有很大影响。摩擦剂硬度约4（莫式），粒径根据品种不同而有不同要求。常用的摩擦剂有碳酸钙、磷酸钙、碳酸镁、磷酸氢钙、氢氧化铝等。十二烷基磺酸钠是常用的洗净、泡沫剂，用量为1～5%。为了不使牙粉过分松散，可加入少量粘接剂，如甲基羧基纤维素或胶性粘土。为使口感凉爽，可加入薄荷脑作为清凉剂。

4.1. 配方举例

成　分	%
碳酸钙	60.0
氢氧化镁	25.0
碳酸镁	10.0
十二烷基磺酸钠	2.0
CMC	0.5
糖精	0.2

香精	2.0
薄荷脑	0.3
磷酸氢钙	94.2
十二烷基磺酸钠	3.0
糖精	0.3
香精	2.0
薄荷	0.5

4.2. 生产方法

牙粉生产工艺简单。先将含量小的物料与含量大的物料(摩擦剂)的一部分预先混合,再加入到余下的含量大的物料中,用具有带式搅拌器的混合机搅拌混合,然后向粉料中喷入香精,过筛后即可包装。

参考文献

[1] GB 83—7287。

[2] Sanchez,M.,"Fluoride Uptake in Vivo by Artificial Caries Lesions in Soat Surface Detin from Sodium Monofluorophosphate Dentifrice ", *Res. Ceut. Colgate Polmoluce Co.*,*Caries Res.*,**22**(3),150~152(1988).

[3] Saxton,C. A.,"Maintenance of Gingival Health by a Dentifrice Containing Zinc Citrate and Tricloson,"*Unilives Dental Res. U. K. J. Dent Res.*,**68**(spec. issue),(1989).

[4] 《枸橼酸锌牙膏临床应用及实验室研究总结报告》,上海口腔医学研究所牙周病研究室,1984年(未公开发表)。

kuangmian

矿 棉 Mineral Wool

见耐火纤维。

kuangwu fenxuan

矿物分选 Mineral Processing

杨忠威 化学工业部化工矿山设计研究院
黄大雨 化学工业部化工矿山设计研究院

1. 概述 …… 30
1.1. 矿物和矿石 …… 30
1.1.1. 金属矿石 …… 31
1.1.2. 非金属矿石 …… 31
1.2. 选矿 …… 31
1.2.1. 基本工艺过程 …… 31
1.2.2. 常用名词术语 …… 31
2. 矿石的解离 …… 32
2.1. 矿物颗粒的粒度及粒度分布特性 …… 32
2.1.1. 矿物颗粒的粒度 …… 32
2.1.2. 矿物颗粒的粒度分布特性 …… 32
2.1.3. 矿物颗粒在矿石中的散布特性 …… 32
2.2. 有用矿物单体解离度及其测定方法 …… 32
2.3. 矿石解离的物理方法及其工艺过程 …… 33
2.3.1. 破碎与磨碎 …… 33
2.3.2. 筛分与分级 …… 33
2.3.3. 洗矿 …… 33
3. 浮选 …… 33
3.1. 浮选工艺的基本原理 …… 34
3.2. 浮选药剂 …… 34
3.2.1. 作用 …… 34
3.2.2. 捕收剂 …… 34
3.2.3. 起泡剂 …… 35
3.2.4. 调整剂 …… 36
3.3. 浮选工艺控制要素 …… 36
3.3.1. 磨矿细度 …… 36
3.3.2. 矿浆浓度 …… 36
3.3.3. 药剂制度 …… 36
3.3.4. 充气与搅拌 …… 37
3.3.5. 浮选时间 …… 37
3.3.6. 浮选温度 …… 37
3.3.7. 浮选用水的质量 …… 37
3.3.8. 浮选流程 …… 37
3.4. 浮选机 …… 37
3.5. 浮选的工业实践 …… 38
3.5.1. 磷矿浮选 …… 38
3.5.2. 可溶性盐类矿物浮选 …… 39
3.6. 细粒和微细粒浮选技术的开发与浮选发展趋势 …… 39
4. 重选 …… 39
4.1. 重选难易度 …… 40
4.2. 重选工艺 …… 40
4.2.1. 重介质选矿 …… 40
4.2.2. 跳汰选矿 …… 42
4.2.3. 摇床选矿 …… 43
4.2.4. 溜槽选矿和螺旋选矿 …… 44
4.2.5. 离心选矿 …… 45
4.3. 重选工艺流程实例 …… 46
5. 磁选 …… 46
5.1. 基本条件 …… 46
5.2. 矿物磁性分类 …… 47
5.3. 回收磁性矿粒所需磁力 …… 47
5.4. 磁选机 …… 47
5.4.1. 干式弱磁场磁选机 …… 47
5.4.2. 湿式弱磁场磁选机 …… 48
5.4.3. 干式强磁场磁选机 …… 49
5.4.4. 湿式强磁场磁选机 …… 49
5.4.5. 高梯度磁选机 …… 50
5.5. 湿式磁选厂工艺流程实例 …… 50
6. 其他分选方法 …… 51
6.1. 电选 …… 51
6.2. 摇选 …… 52
6.3. 化学选 …… 52
7. 选矿产品的脱水干燥 …… 52
7.1. 重力泄水 …… 52
7.2. 浓缩 …… 52
7.3. 过滤 …… 53
7.4. 干燥 …… 53

8. 矿物分选的实际应用 …… 53
参考文献 …… 55
基本参考文献 …… 56

从地壳内任何固体矿床所开采出来的矿石，都是由不同矿物组成的，具有一定颗粒度的非均质混合物[1]。为使其按照不同的组分得以分开，常常需要一种或多种有效的工艺技术和与之相适应的设备。因此，采用物理的或化学的方法，将矿石中的有用矿物与脉石矿物或有害矿物分离，或将多种有用矿物彼此分离的工艺技术就称之为矿物分选，又称矿物加工，简称选矿[2]。

选择某种分选工艺技术与设备的依据是矿物颗粒本身所具有的物理、化学或物理化学特性，如：色泽、粒度、形状、密度、磁性、电性质、表面特性等，从而涉及了拣选、筛分和分级、重选、磁选、电选以及浮选等内容。

矿物分选工艺技术的应用可追溯到古代[3]。中国湖北铜绿山矿冶遗址中的船形木斗就是2000多年前淘洗铜矿石的工具；西汉初年（公元前2世纪）就发现用铁从胆水（硫酸铜溶液）中置换铜的作用；唐樊绰著《蛮书》中描述了当时淘金选矿的情况；明《天工开物》中有矿石采出后，先经拣净淘洗，然后入炉煎炼，以及分选铁矿砂和锡矿砂的记载。在古希腊也有用油和沥青收集矿物的实例。

自18世纪第一次工业革命，矿物分选技术获得较快发展。1848年在德国出现了第一台机械重选设备——活塞跳汰机；1880年发明静电分选机，1890年发明磁选机，1893年发明了摇床，促进了当时钢铁工业的发展。

20世纪以来，矿物分选技术发展迅速。1906年泡沫浮选法取得专利权，并很快得到推广应用，在处理细粒及复杂矿石方面，获得了显著的效果；40年代后，化学选矿应用于处理氧化铜矿、铀矿，以后又用来处理复杂、难选、细粒浸染的矿物原料；60年代以来，细粒重选、微细粒浮选、湿式强磁选和选-冶联合流程等都得到了很大发展。

在矿物分选理论方面，1867年雷廷格尔（P. R. von Rittinger）著《选矿学》，初步形成选矿体系。1903年里恰兹（R. H. Richards）著《选矿》，构成独立的选矿工程学。1933年列宾捷尔（П. А. Ребиндер）著《浮选过程的物理化学》，1939年高登（A. M. Gaudin）著《选矿原理》[4]，1940年利亚先科（П. В. Лященко）著《重力选矿》[5]，1944年塔格特（A. F. Taggort）著《选矿手册》[6]，1950年米切尔（D. R. Mitchell）著《选煤学》，使选矿形成为独立的学科。

矿物分选这一工艺技术，涉及的学科主要有：矿物结晶学、流体动力学、电磁学、物理化学、表面化学以及过程的数学模拟和自动控制等。

随着科学技术的日新月异，针对矿产资源的不断贫瘠，复杂共生矿的开发利用以及用户对精矿质量的更高要求，促使选矿技术阔步前进。矿物分选新工艺的应用，大型高效新设备的发展，微细矿粒分选新技术的创立，选矿药剂品种的增加，选矿过程自动控制水平的提高以及选矿理论研究的深化，是当前选矿技术成就及发展趋势的主要表现。

中国于20世纪20年代出现机械选矿的工厂，如湖南水口山选矿厂等。中华人民共和国成立以后，在选矿处理能力、选矿指标和选矿科学技术等方面均有很大发展，形成了符合中国矿产资源的选矿技术。如：钨、锡等选矿技术已进入世界先进行列；创制出独特的离心选矿机、振摆溜槽、环射式浮选机等新设备；并最先采用离析-浮选法来回收氧化铜等。

矿物分选作为一种有效的物料分离手段，已广泛应用于黑色金属及有色金属冶金工业、煤炭工业、化学工业、硅酸盐、陶瓷与建筑材料等工业。在金属的再生工业和环境保护领域也日益发挥其重要作用。选矿的技术水平对国民经济许多部门都产生较大的影响。可以预料，随着科学技术水平的不断提高和国民经济对原料、能源需求量的不断增加，选矿学科的技术水平亦将不断地得到提高，所应用的范围和所发挥的作用也将越来越大。

1. 概 述

1.1. 矿物和矿石

地球的外壳是由岩石组成的。岩石则是一种或多种矿物的集合体，按其地质成因不同，分为岩浆岩、沉积岩和变质岩。

组成岩石的矿物，是指在自然界中，经过地质作用形成的，具有固定化学组成和物理性质的天然化合物或自然元素，如：食盐（NaCl）、磷灰石（$Ca_{10}P_6O_{24}F_2$），是天然化合物；硫黄、石墨是自然元素。

能够为人类所利用的矿物，称为有用矿物，目前约有200多种。

含有某些有用矿物的矿物集合体，如在现代技术经济条件下能以工业规模利用时，此矿物集合体就称为矿石。

在矿石中，除了有用矿物以外，尚含有目前工业上暂不能利用或没有利用价值的脉石矿物。如：磷矿石中磷酸盐矿物是有用矿物，其他硅酸盐矿物、碳酸盐矿物、粘土

类矿物等均为脉石矿物。

矿石可分类为金属矿石和非金属矿石。

1.1.1. 金属矿石

按所含金属的种类，金属矿石又分为：

黑色金属矿石，如铁、锰、铬等；

有色金属矿石，如铜、铅、锌、镍、钨、钼、锡、锑等；

贵金属矿石，如金、银、铂等；

稀有金属矿石，如铍、锂、钽、铌、锆等；

稀土金属矿石，如稀土金属、钪等；

稀散元素矿石，如锗、镓、铊等；

放射性矿石，如铀、钍等。

1.1.2. 非金属矿石

按其用途不同，非金属矿石可分为：

冶金辅助原料矿石，如菱镁矿、萤石、耐火粘土、蓝晶石类矿物等；

化工原料矿产，如磷、硫、钾盐、硼、天然碱、明矾石、天青石等；

建筑材料及其他非金属矿石，如石棉、石墨、金刚石、高岭土、滑石、硅灰石等。

此外，还有燃料矿产，如煤、石油、天然气等。

1.2. 选　矿

1.2.1. 基本工艺过程

选矿的基本工艺过程主要由解离和选别两个基本部分构成。包括：

(1)选前矿石准备　有矿石的破碎和磨碎、筛分和分级，有时增设洗矿；

(2) 选别　有浮选、重选、磁选、电选、拣选和化学选等；

(3) 选后产品处理　有浓缩、过滤、干燥等。其大致过程简示于图1。

1.2.2. 常用名词术语

(1) 品位　品位指原矿或产品中所含某种有用成分（元素或化合物）的多少。一般用百分数（%）表示。有的矿石用每吨或每立方米原矿（或产品）含多少克（g/t、g/m³）表示。

(2) 选矿产率　选矿产率以产品的重量与原矿重量的百分比表示。如：

$$精（尾）矿产率，\gamma_{精(尾)}=\frac{Q_{精(尾)}}{Q_{原}}\times 100\%$$

式中　$Q_{原}$、$Q_{精}$、$Q_{尾}$——分别为原矿、精矿、尾矿的重量；

$\gamma_{精}$、$\gamma_{尾}$——分别为精矿、尾矿的产率。

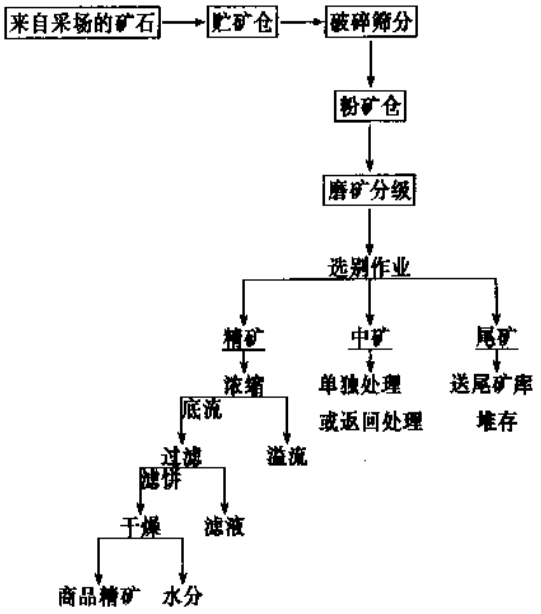


图1　选矿工艺过程示意图

如果选矿过程中原矿、精矿、尾矿的重量和其中有用成分的含量完全平衡，则精矿的产率可由它们的品位计算如下：

$$精矿产率，\gamma_{精}=\frac{\alpha-\delta}{\beta-\delta}\times 100\%$$

式中　α、β、δ——分别为原矿、精矿、尾矿的品位，%。

由产品品位计算得出的产率，称为理论产率；由产品重量计得的产率，称为实际产率。

(3) 选矿回收率　选矿回收率系指精矿中所含被回收有用成分的重量占原矿中该有用成分重量的百分数。其计算方法如下：

$$精矿实际回收率=\frac{实际的精矿数量\ (t)\times\beta}{原矿处理量\ (t)\times\alpha}\times 100\%$$

$$精矿理论回收率=\frac{\beta\ (\alpha-\delta)}{\alpha\ (\beta-\delta)}\times 100\%$$

式中　α、β、δ意义同前。

(4) 选矿效率　选矿效率是表示选别效果好坏的综合指标。常用的计算公式为：

$$E=\frac{\gamma_{精}\ (\beta-\alpha)}{\alpha\ (1-\alpha/\beta_{max})}\times 100\%$$

式中　β_{max}——精矿品位最大值，即欲回收的纯矿物中有用成分的百分含量。

其余符号，意义同前。

(5)选矿比　指原矿重量与精矿重量之比值。其计算方法为：

$$R=Q_{原}/Q_{精}\ （倍）或$$

$$R=(\beta-\delta)/(\alpha-\delta)\ （倍）$$

式中符号意义同前。

(6) 选矿富集比　选矿富集比是指精矿品位 (β) 与原矿品位 (α) 的比值。表示选别过程中有用成分的富集程度。

关于选煤术语“重力选煤效果的评价”见文献 [7]。

2. 矿石的解离

在矿石形成的过程中，有用矿物常以多种多样的几何形态，大小不一的颗粒关系与脉石矿物或有害矿物相互嵌镶，紧密共生，构成了复杂的矿物群体。为了有效地将其各个组分分离，就必须搞清它们之间的结合关系，并根据具体矿石对象和选矿研究深度进行矿石性质的研究；包括研究矿石的化学组成和矿物组成，矿石结构、构造，有用矿物的嵌布粒度及其共生关系，以及产品的单体解离特性等。

2.1. 矿物颗粒的粒度及粒度分布特性

矿石中某矿物的结晶形态、矿物颗粒的形状、大小以及相互结合的关系，称为矿石的结构；矿石中某矿物集合体的形状、大小以及相互结合的关系，称为矿石的构造。它们决定着矿石解离过程中有用矿物单体分离的难易程度，同时对破碎、磨碎段数的确定，选矿方法的选择，工艺流程的繁简等，都有着直接的影响。

2.1.1. 矿物颗粒的粒度

矿物颗粒的粒度指矿物颗粒尺寸的大小，一般以该矿物颗粒的最大长度表示。在选矿工艺上，常采用表1所示的相对概念。

表1　矿物颗粒的粒度

分　类	矿物颗粒尺寸 mm	破碎、磨碎粒度要求	采用的选矿方法
粗粒嵌布	>2	较粗	重介质选、跳汰选、洗矿、干式磁选等
中粒嵌布	0.2~2	较粗	摇床选、磁选、电选、重介质选、浮选
细粒嵌布	0.02~0.2	要求细磨	摇床选、溜槽选、浮选、湿式磁选、电选
微粒嵌布	0.002~0.02	多段细磨	浮选、水冶等
极微粒嵌布	<0.002	多段细磨	冶金或化学方法处理

2.1.2. 矿物颗粒的粒度分布特性

矿物颗粒的粒度分布特性又称矿物嵌布粒度特性。在选矿实践中，大致可分为以下四种类型[8]：

(1) 等粒嵌布矿石，如图2中曲线1所示。有用矿物颗粒具有大致相近的粒度，可将矿石一段磨细到有用矿物基本解离，然后进行选别。

(2) 以粗粒为主的不等粒嵌布矿石，如图2中曲线4所示。一般采用阶段破碎磨碎、阶段选别。

(3) 以细粒为主的不等粒嵌布矿石，如图2中曲线2所示。一般需经过技术经济比较，以确定是否采用阶段破碎磨碎、阶段选别。

(4) 极不等粒嵌布矿石，如图2中曲线3所示。有用矿物颗粒平均分布在各个粒级中，是最难分离的矿石，往往需要多段破碎磨碎、多段选别。

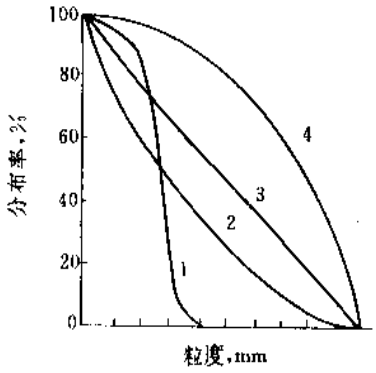


图2　矿物嵌布粒度特性曲线

2.1.3. 矿物颗粒在矿石中的散布特性

矿物颗粒在矿石中的散布特性是指有用矿物颗粒在矿石中散布的均匀性。散布均匀的，称均匀嵌布矿石；散布不均匀的，称不均匀嵌布矿石。这种散布特性也直接影响选矿难易度和工艺流程的繁简程度。

2.2. 有用矿物单体解离度及其测定方法

选矿的前提条件是要使有用矿物从矿石中以单体的形态解离出来，为此，在选矿工艺过程中设置了破碎和磨碎作业。适宜的破碎磨碎粒度及段数的确定，就需要依据选矿过程产物的单体解离度测定结果及对其连生体特性的研究结果来加以权衡。

有用矿物单体解离度是指有用矿物的单体含量与该矿物的总含量的百分比。其计算公式为：

$$F=\frac{f}{f+f_i}\times 100\%$$

式中　F ——某有用矿物的单体解离度，%；

f ——该矿物的单体含量；

f_i ——该矿物在连生体中的含量。

其测定方法以磨碎产品为例，首先采取具有代表性的试样进行筛析和水析，再从所得的每个粒级产品中取

10～20g样品，制成光片，置于显微镜下观察，采用直线法或计点法统计有用矿物单体解离的个数以及连生体的个数；连生体中应分别统计出欲测有用矿物与其他有用矿物连生或与脉石矿物连生的个数。此外，还应区分有用矿物在连生体中所占的颗粒体积大小。一般情况下，每一个粒级观察统计500颗粒左右为宜。

根据颗粒数之间的关系可分别计算出各粒级中有用矿物的单体解离度，然后即求出整个产品的单体解离度。

对产物中连生体的连生特性亦需进行研究，查明其对选矿行为的影响，以寻求改善选别效果的办法。

2.3. 矿石解离的物理方法及其工艺过程

2.3.1. 破碎与磨碎

由矿山采出的矿石，一般块度很大，在进行选别前必须经过破碎、磨碎等作业，使其充分解离。

破碎是在外力作用下使块状固体物料碎裂，以减小粒度的过程，其产品粒度通常为5～30mm；磨碎是破碎过程的继续，它主要是通过磨碎介质（钢球、钢棒、砾石或矿块本身）的冲击和磨剥作用将矿石粉碎，其适宜的入料粒度小于30mm，产品粒度0.01～0.3mm左右。

破碎和磨碎作业，按粒度大小分为表2所示的几个阶段。

表2 破碎和磨碎的阶段划分

破碎和磨碎的阶段	给料粒度，mm	产品粒度，mm
一段破碎（粗碎）	300～1500	100～350
二段破碎（中碎）	100～350	40～100
三段破碎（细碎）	40～100	5～30
粗磨	12～25	0.3～12
细磨	0.3～12	<0.1

在确定破碎、磨碎粒度时，要考虑“多碎少磨”的原则，以获得最小的破碎产品粒度为宜。

在工业实践中，粗碎多采用颚式破碎机或旋回式破碎机；中碎、细碎多采用圆锥破碎机；质脆而软的矿石，多用辊式、锤式和反击式破碎机。磨碎通常采用球磨机、棒磨机、砾磨机和自磨或半自磨机等（见粉碎）。

2.3.2. 筛分与分级

筛分是利用筛分使松散的矿石通过一层或数层筛面，按筛孔大小分成不同粒级产品的过程。通常用来处理粒度较粗的物料。

分级是根据矿物颗粒在介质（通常为水）中具有不同沉降速度的原理，将其分为两种或多种粒级产品的过程。主要用于处理2mm以下的细粒物料。

在选前矿石准备过程中，筛分作业常与破碎作业联合进行；分级作业常与磨碎作业联合进行。

工业上常用的筛分机主要有：固定筛（条筛或格筛）、振动筛（惯性振动筛、偏心振动筛、电磁振动筛等）、共振筛以及细筛（见颗粒技术）。

测定粒度范围为0.038～6mm的物料，常用试验室套筛。国际上常用的套筛筛制有美国泰勒（Tyler）标准筛制、德国筛制和国际筛制。其中泰勒筛制是以筛面上1in（25.4mm）长度上所含有的正方形筛孔数目（称网目，mesh）来标称的；以筛孔为0.074mm的筛网（称200目）为基准筛，以$\sqrt{2}=1.414$为筛比；筛孔尺寸范围0.038～7.925mm；网目数2.5～400目。

对于小于0.074mm的细粒物料粒度测定，一般用水析法，设备是连续水析器或粒度分析仪。

工业上常用的湿式分级机主要有：螺旋分级机、水力旋流器等。亦有采用分级效率很高的细筛与磨矿机组成闭路工作的（见颗粒技术）。

2.3.3. 洗 矿

用水力或机械力擦洗含泥多的或被粘土胶结的矿石，洗下矿石表面细泥，使矿石碎散并实现分离的过程称为洗矿。

根据矿石所含粘土的性质、数量及存在状态，常用矿石可洗性来表示洗矿难易度，详见表3。

表3 矿石的可洗性

可洗性	粘土的性质	粘土和泥质①的产率，%	可采用的洗矿方法及洗矿设备
易洗	砂质粘土	10	振动筛冲水
中等可洗	粘土用手可以搓碎	10～15	圆筒洗矿机或槽式洗矿机洗一次
难洗	粘土粘结成团用手很难搓碎	>15	槽式洗矿机洗两次，或洗矿机与擦洗机相结合

① <0.1mm级别。

在洗矿过程中设置高压喷水，施加振动，添加少量分散剂，均可提高洗矿效率。

3. 浮 选

浮选是利用矿物表面物理化学性质的差异，实现矿物颗粒有效分离的工艺过程。应用最广泛的是泡沫浮选法。

泡沫浮选法的特点是使矿粒选择性地附着于矿浆（矿粒与水构成的，具有一定浓度和细度的固体悬浮液）中的空气泡上，从而上浮到矿浆表面以实现分离。它包括

下列环节。

(1) 药剂调和 向磨矿后的矿浆加入各种浮选药剂并搅拌调和，使之与矿粒作用，以扩大不同矿粒间的可浮性差别，调节矿物表面的选择性。

(2) 搅拌充气 将调好的矿浆送入浮选机，借助于浮选机的充气搅拌作用，使矿浆中空气弥散而形成大量气泡。

(3) 气泡矿化 矿粒与气泡接触、碰撞，向气泡选择性地附着。

(4) 矿化泡沫层形成与刮取 可浮性好的矿粒选择性地附着于气泡并由浮选机下部被携带上升至矿浆表面，成为气-液-固三相组成的矿化泡沫层，经机械刮取或自流溢出，即为浮选产品。不能浮起的脉石颗粒，随矿浆从浮选机底部排出，从而达到有用矿物与脉石矿物分离的目的。

3.1. 浮选工艺的基本原理[9]

(1) 矿物表面的润湿性 矿物表面具有被水润湿程度不同的特性，这是浮选工艺的理论基础。易于被水润湿的矿物难浮；不易于被水润湿的矿物易浮。矿物润湿性的大小可以用它的润湿接触角 (θ) 大小来表示，如图3所示。θ 大者，疏水性就强，易浮；θ 小者，亲水性就强，难浮。

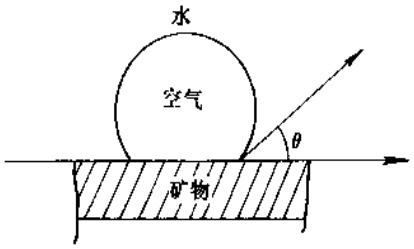


图3 矿物表面的润湿接触角

矿物表面的润湿性可以利用浮选药剂的作用来加以改变和调整。

(2) 矿粒向气泡的附着 矿粒向气泡的附着又称气泡的矿化，是浮选最基本的行为。它通过下述三个过程来实现。

a. 矿粒在浮选机的充气与搅拌作用下互相接触。

b. 矿粒与气泡接触面间的水化层（液层）破裂。

c. 矿粒在气泡上附着。

(3) 影响矿粒与气泡附着时间的因素 矿粒向气泡的附着受到矿物表面的疏水性，矿物颗粒的粒度及气泡尺寸等因素的影响，疏水性愈大，矿粒愈小，气泡愈大，则附着就快，反之亦然。此外，添加捕收剂可使附着速度加快。

(4)矿化气泡的上浮速度 矿粒向气泡附着，生成矿化气泡，上浮至矿浆表面形成矿化泡沫排出，需要一定的上浮速度。对于机械搅拌式浮选机，该速度在10～15cm/s为宜。

(5) 浮选速度 浮选速度是指达到一定的精矿回收率所需要的浮选时间。其二者的关系如图4所示。

由图4可见，某矿物在整个浮选过程中各阶段的浮选速度是不同的。为了提高浮选速度，可采取合理调整药剂种类及用量，控制适宜的矿浆浓度，适当加强充气与搅拌以及选择合理的流程结构等措施来实现。

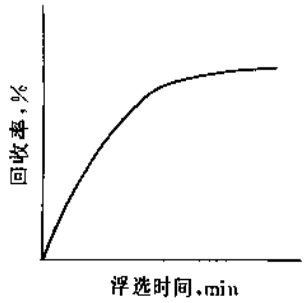


图4 某矿物回收率与浮选时间关系示意图

3.2. 浮选药剂[10]

3.2.1. 作 用

浮选的基本过程就是利用矿物可浮性的差别来分离矿石中的不同矿物。但是，绝大多数矿物表面是亲水的，天然可浮性很差。为此，必须使用各种浮选药剂来调节矿石和介质（水）的物化特性，以扩大矿物表面疏水-亲水性的差别，人为地控制矿物的可浮性，提高浮选效率。

根据浮选药剂在浮选过程中的作用，可分为捕收剂、起泡剂、调整剂以及絮凝剂等。

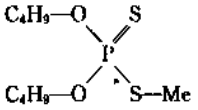
3.2.2. 捕收剂

捕收剂是在矿浆中能够选择性地作用于矿物颗粒表面，形成疏水性薄膜，促进矿粒附着于气泡而上浮的有机化合物。

在捕收剂的离子或分子结构中，一般都包含着极性基团和非极性基团。当捕收剂与矿物表面作用，吸着于矿粒表面时，其极性基团朝向矿粒表面，非极性基团朝外形成疏水薄膜，使矿粒具有可浮性。如图5所示。

(1) 含硫化合物类捕收剂 该类捕收剂主要用于浮选铜、铅、锌、镍等金属硫化矿物。具有代表性的是黄药和黑药。黄药的化学名称为烃基二硫代碳酸盐，又称黄原

酸盐，化学通式为ROCSSMe。式中R通常为烷基C_nH_{2n+1}，$n=2\sim5$。Me为Na或K。如乙基钠黄药的分子式则为$C_2H_5OCSSNa$。黑药的化学名称为烃基二硫代磷酸酯或其盐类，化学通式为R_2O_2PSSH或R_2O_2PSSMe，式中R通常为烷基或芳基，Me为Na或NH_4。如丁基黑药的结构式为：



式中　Me为NH_4者称丁铵黑药$(C_4H_9O)_2PSSNH_4$；Me为Na者称丁钠黑药$(C_4H_9O)_2PSSNa$。

此外，烷基二硫代氨基甲酸盐($R_2NCSSMe$)以及黄药的酯类衍生物，也是硫化矿物常用的捕收剂。

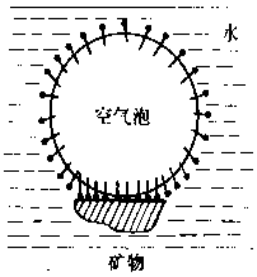


图5　捕收剂作用示意图

┃—捕收剂分子或离子；｜—捕收剂非极性基；

●—捕收剂极性基

(2) 烃基酸类捕收剂　烃基酸类捕收剂是指各种有机含氧酸及其盐类，包括脂肪酸及其钠盐、烃基硫酸盐、烃基磺酸盐三类。常用于分选氧化矿物和非金属矿物，如萤石、白钨矿、磷灰石、赤铁矿、锡石等。

a. 脂肪酸及其钠盐　脂肪酸的化学通式为RCOOH，常用的是含碳原子数在10～20的不饱和脂肪酸及饱和脂肪酸。具有代表性的是油酸。

油酸的学名是十八碳烯(9)酸，其化学分子式为$C_{17}H_{33}COOH$。它常溶于煤油等溶剂后使用，一般浮选温度不应低于它的凝固点(>14℃)。

油酸以NaOH皂化后即得其钠盐——油酸钠，分子式为$C_{17}H_{33}COONa$。油酸钠易溶于水，溶液呈碱性，可以直接以水溶液状态使用。

妥尔油类是油酸的代用品之一，它是由以松木为原料碱法造纸的废液中提取出的物质。根据对废液加工深度的不同，分为粗硫酸盐皂(俗称纸浆废液)、粗妥尔油、精妥尔油等产品。

氧化石蜡皂是以石油工业的副产品石蜡为原料，经氧化加工后再经皂化处理所得到的产品，也是一种较好的捕收剂。

还有，石油精炼厂的含有环烷酸皂的石油碱渣；从蓖麻油裂解制取癸二酸时的下脚得到的混合脂肪酸(俗称癸二酸下脚或癸脂)、各种动植物油或其提炼后的下脚经皂化后的产物等，也可作为非硫化矿物的捕收剂。

此外，在脂肪酸分子中，用有机合成方法有意识地引入某些活化基团，如—SO_3H、—Cl、—OH、—NH_2、—C(=O)—NH_2等，可使其在某些物化性质和浮选性能上得以改善。

b. 烃基硫酸盐　其分子式为$ROSO_3H$(Na，K)，典型代表是十二或十六烷基硫酸钠。该类药剂捕收能力较脂肪酸弱，但选择性较高，且受硬水的影响较小。多用在酸性介质中浮选赤铁矿、钛铁矿、黄绿石等。

c. 烃基磺酸盐　其分子式为RSO_3H(Na，K)，R可为烷基或芳烷基。如十二烷基苯磺酸钠、丁基萘磺酸钠等。该类药剂捕收性较弱，起泡性较强。多用于浮选非金属矿物和可溶性盐类矿物(如水方硼石、钾盐等)。

石油精制时以浓硫酸处理(酸洗)，可得副产品石油磺酸，此为各种烃基磺酸的混合物，用于赤铁矿的浮选。

此外，含As、P的有机化合物，如甲苯胂酸、苯乙烯膦酸[⬡—CH=CHPO$(OH)_2$]、磷酸酯类等，作为钨、锡矿泥的浮选捕收剂，已展现了广阔前景。

(3) 胺类捕收剂　该类捕收剂主要有脂肪胺及醚胺类，属于阳离子捕收剂。

浮选中常用的脂肪胺是含8～18个碳原子的烷基伯胺，如十二胺、十八胺等。使用时须先将其溶解于醋酸或盐酸中生成胺盐，始可水溶。脂肪胺主要用于浮选石英、硅酸盐、铝硅酸盐和可溶性钾盐等。

醚胺可看作是胺的衍生物，即胺中的烃链被醚基取代。可分为醚一胺和醚二胺两组。它多用于反浮选铁精矿中的硅石，以提供冶炼工业所需的优质铁精矿。

(4) 油类捕收剂　该类捕收剂又称非极性捕收剂，也称中性油。主要成分是石油和煤分馏所得的各种烃类油，如煤油、变压器油、柴油、焦油等。它们在浮选过程中一般不能以离子或分子状态与矿物表面发生化学反应，而是以油滴的形式在矿物表面展开。

油类捕收剂通常只能做为天然疏水性很强的矿物捕收剂，如石墨、辉钼矿、硫黄、滑石及煤等。亦常与其他离子型捕收剂混合使用。

3.2.3. 起泡剂

起泡剂是一种具有亲水基团和疏水基团的异极性表面活性物质，在矿浆中定向吸附于水-空气界面，降低水

溶液的表面张力，使充入水中的空气易于弥散成气泡，并产生稳定的泡沫。

常用的起泡剂有松油醇（俗称二号油），其主要成分为萜烯醇（$C_{10}H_{17}OH$）。其次还有桉树油、樟脑油、甲酚酸及高级醇类。

80年代以来醚醇［俗称三号油，化学式为 $R(OCH_2—\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH})_nOH$］、丁醚油［俗称四号油，化学式为 $(C_2H_5O)_2CHCH_2CH(C_2H_5O)CH_3$］等为新型起泡剂正在推广使用。甲基戊醇（商品名为MIBC）是国外应用极广的起泡剂，其起泡性和选择性都比较好。

3.2.4. 调整剂

调整剂可分为抑制剂、活化剂、介质pH值调整剂等三类。

（1）抑制剂　抑制剂是增强矿物亲水性，削弱或阻止矿物同捕收剂作用，从而降低或恶化矿物可浮性的物质。

常用的抑制剂及其应用详见表4。

表4　常用抑制剂

抑制剂名称	抑制矿物
氰化钠（或钾）及其代用品，亚硫酸及硫代硫酸盐类	闪锌矿、黄铁矿、黄铜矿等硫化矿物
硫酸锌（$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$）	闪锌矿
重铬酸盐和铬酸盐	方铅矿
硫化钠	锌、铁硫化矿物
石灰	黄铁矿
水玻璃	石英、硅酸盐、硅铝酸盐
偏磷酸钠	磷灰石、方解石、泥质页岩等
羧甲基纤维素	钙镁硅酸盐矿物和炭泥质脉石等

此外，利用淀粉、拷胶（单宁）、芳香族磺化物等有机物作抑制剂，可使多种矿物浮选分离。

（2）活化剂　活化剂是将矿物表面造成易于吸附捕收剂的状态，促进和增强矿物与捕收剂作用，从而提高矿物可浮性的一种药剂。如硫酸铜（$CuSO_4 \cdot 5H_2O$）可活化闪锌矿的浮选，硫化钠可活化铅、铜氧化矿的浮选。

（3）介质pH值调整剂　介质pH值调整剂的作用是通过调节矿浆的酸碱度，控制矿物表面特性、矿浆化学组成、各种药剂的作用条件及离解性能等因素，以改善浮选效果。

常用的介质pH值调整剂有：石灰，是硫化矿浮选时的调整剂；碳酸钠，是中等碱性pH值的调整剂；硫酸，是酸性介质pH值调整剂。

浮选药剂用量的表示方法，一般为g/t原矿、或kg/t原矿。也有以每吨产品多少克（或公斤）来表示的。

3.3. 浮选工艺控制要素

3.3.1. 磨矿细度

细度是指磨矿产品粒度的大小，常用小于200目粒级的百分含量来表示。

矿粒在气泡上附着牢固与否，与矿物表面疏水性大小有关，也与矿粒粒度大小有关。泡沫浮选法适于选别0.005～0.5mm的矿粒，因此，磨矿作业的产品不仅要求有用矿物达到基本单体解离，而且还要求避免过粗颗粒的产生和“泥化”现象的出现。

3.3.2. 矿浆浓度

矿浆浓度是指矿浆中所含固体重量的百分数。其计算公式为：

$$C=Q_1/Q\times100\%=Q_1/(Q_1+Q_2)\times100\%$$

式中　C——矿浆浓度，%；

Q_1——矿浆中固体的重量，g；

Q_2——矿浆中液体的重量，g；

Q——矿浆重量，g。

矿浆浓度还常用液固比（R）表示。其计算公式为：

$$R=Q_2/Q_1$$

式中　Q_1、Q_2，意义同上式。

选择适宜矿浆浓度的一般规律是：浮选密度较大或粒度较粗的矿物时，采用较浓的矿浆；对密度较小或粒度较细的矿物则用较稀的矿浆。粗选和扫选作业采用较浓的矿浆；而精选作业则用较稀的矿浆。

3.3.3. 药剂制度

在浮选工艺过程中，添加浮选药剂的种类、数量、药剂配制的方法、加药地点和顺序等通称为药剂制度。

（1）药剂的种类和数量　药剂的种类和数量一般在矿石可选性研究或半工业试验过程中确定，然后在工业生产厂中验证。

药剂的种类可以由两种到六、七种不等，视具体矿石而定。每种药剂的用量应在适宜的范围内，以保证获得较好的浮选指标。此外，还要考虑各种药剂之间的协同作用和相互影响。

（2）药剂的配制和添加状态　浮选药剂可以以固体、原液、稀释液或乳状液等状态添加；如石灰，一般以固体粉末或配成石灰乳添加；油状药剂，一般添加原液；碳酸钠、水玻璃、硫酸锌、硫酸铜等易溶于水的药剂，可配成

5～20%的溶液添加。对于难溶于水的药剂，可先溶于有机溶剂或酸中，然后再配制成低浓度的溶液使用。

(3) 药剂的添加地点和顺序　药剂添加的地点和顺序要考虑以下几点：

a. 对于难溶性药剂，为使其有充分的作用时间，通常将其加于磨矿机中；

b. 根据药剂的作用不同，选择不同的添加地点；

c. 要为后续添加的药剂更好地发挥作用创造条件；

d. 要注意某些有害离子引起药剂失效的问题。

对于原矿的浮选，一般的加药顺序为：介质pH值调整剂→抑制剂或活化剂→捕收剂→起泡剂。

(4) 药剂添加方式　添加方式分集中（一次）添加和分段（多次）添加两种。一般原则是，对于易溶于水、不易被泡沫产品带走、不易失效的药剂可以集中添加，反之，则以分段添加为好。

(5)强化药剂的方法　为了强化药剂的效能，除可混合使用捕收剂外，采用乳化、加温、电场与磁场外理、紫外光照射、高能量辐射等方法也能取得一定的效果。

3.3.4. 充气与搅拌

充气是将适量的空气送入浮选槽的矿浆中，使之弥散成大量微泡，以便于欲捕收的矿粒附着其上。搅拌是为了使矿粒均匀地悬浮于浮选槽内的矿浆中，同时促进某些难溶性药剂的溶解，以利于药剂与矿粒充分作用。

在浮选机中，充气与搅拌是同时产生的，在充气的同时即进行矿浆的搅拌。

3.3.5. 浮选时间

当矿物的可浮性好，欲浮矿物含量少，浮选入料粒度适宜，矿浆浓度较低，药剂作用快以及充气与搅拌较强时，浮选时间就较短；反之则较长。

不同矿石的浮选时间相差很大，少者为3～15min；多者可达40～50min。

3.3.6. 浮选温度

浮选一般多在常温下进行。在使用某些难溶的且溶解度随温度而变化的捕收剂（如脂肪酸类和胺类）时，提高矿浆温度可增加它们在水中的溶解度和改善浮选效能。

3.3.7. 浮选用水的质量

浮选用水不应含有大量的悬浮微粒，也不应含有大量能与矿石或药剂反应而恶化浮选的可溶性盐类物质。在使用脂肪酸类捕收剂时，应注意水的硬度。

3.3.8. 浮选流程

浮选流程的选择主要取决于矿石的性质和对精矿产品质量的要求。它包括两个方面的内容，即：确定浮选的原则流程和浮选流程内部的详细结构。前者主要是指浮选流程的段数和有用矿物浮选的顺序；后者主要是指精选、扫选作业的次数和中矿的处理方法。

浮选流程对浮选指标有很大的影响，一般是先通过矿石可选性试验确定，并在以后的生产实践中不断地加以调整与改进。

3.4. 浮选机

浮选机是浮选工艺的主要设备，由单槽或多槽串联组成。图6为浮选机工作区示意图。当其工作时，槽内装满矿浆和空气的混合物，矿浆沿图中j_1或j_2的方向进入，空气沿q_1或q_2的方向进入。二者先在混合区Ⅰ中混合并产生气泡，除一部分沿j_2或j_3的线路循环以外，大部分上升到分选区Ⅱ。气泡在分选区中载着疏水性矿粒进入泡沫区Ⅲ，最后从泡沫区排出成为泡沫产品（一般是精矿）。而未浮起的矿粒则返回混合区，经一定时间的循环流动后，沿j_4线路排出，成为槽内产物（一般是尾矿）[11]。

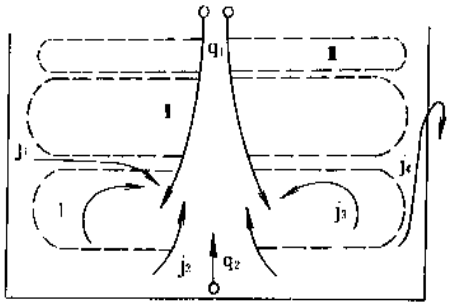


图6　浮选机工作区示意图

Ⅰ—两相混合区；Ⅱ—分选区；Ⅲ—泡沫区；
q_1—上方充气线路；q_2—下方充气线路；j_1—上侧进浆路线；
j_2—下侧进浆路线和矿浆循环路线；j_3—上侧矿浆循环路线；
j_4—槽内产物（尾矿）排出路线

浮选机除了应具有普通机器的性能外，还要满足浮选工艺的特殊要求，即：要具有良好的充气与搅拌作用及使槽内矿浆循环流动的作用；而且矿浆液面和充气量、转速等能够调控。为此，一般浮选机都由以下几部分组成：(a)槽体，它有进浆口和排矿口以及调节矿浆液面的闸门装置；(b) 充气装置；(c) 搅拌装置；(d) 排出矿化泡沫装置。其主要结构如图7所示。

浮选机的种类很多，工业上经常采用的主要有两类：

(1) 机械搅拌式　这种浮选机的充气和搅拌都由机械搅拌器实现，搅拌器在浮选槽内高速旋转，驱动矿浆流动，在旋转叶轮后方产生负压，而吸入空气。

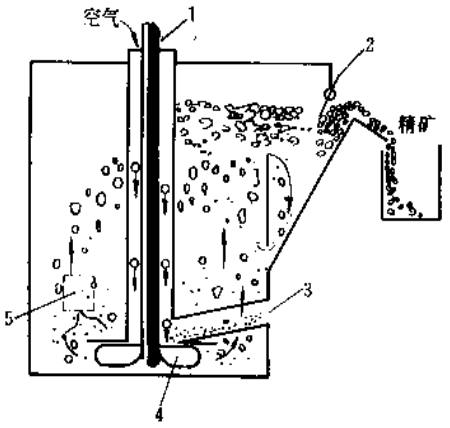


图7 泡沫浮选机结构示意图
1—主轴；2—刮板；3—进浆口；
4—叶轮（搅拌器）；5—尾矿排出口

中国常用的这类浮选机有：

a. 辐射叶轮式浮选机 它是靠辐射状叶轮的搅拌作用产生局部真空区而充气的一种浮选机，型号为XJK型，又叫A型。规格分为1～7号，槽的几何容积为0.13～5.8m³。

b. 棒型叶轮浮选机 它的叶轮是由与水平面呈45°交角的一组斜棒构成，斜棒倾斜方向与叶轮旋转方向相反。常用的槽容为1m³。

c. 星形叶轮浮选机 又称JJF型，其叶轮为星形，有放射状的8个叶片。最大槽容为20m³。

国外常见的是：FW型［法连瓦尔德（Fahrenwald）型］、Wemco型（维姆科型）、ΦMP型［米哈诺布尔（Механобр）型］等。

（2）充气机械搅拌式 它是一种机械搅拌与外部压入空气相结合的浮选机。中国国内型号为CHF-X14m³型，是由鼓风机从外部经中心套筒向叶轮腔供气，其充气量可根据需要调控，而且叶轮转速较低，电耗较小。国外的AG型［阿基泰尔（Agitair）型］、MX型［马克斯韦尔（Maxwell）型］、DR型［丹佛（Dever）型］、BFP型［萨拉（Sala）型］、OK型［奥托昆普（Outokumpu）型］等均属于此类浮选机。

70年代以来，浮选设备的大型化和自动控制解决粗粒浮选的问题以及如何提高细泥浮选的回收率，是国内外浮选机发展中着重研究的课题。

3.5. 浮选的工业实践

浮选法是最重要的选矿方法之一，应用范围特别广泛，原则上几乎所有的矿石都可用浮选分离。全世界每年经浮选法处理的矿石和其他物料有数十亿吨，某些大型选矿厂每天处理的矿石量可达0.1Mt。

浮选法的优点是：分选效率高，适于处理细粒或微细粒散布的矿石。其缺点是：须使用药剂，选矿成本高，须对环境污染进行治理。

3.5.1. 磷矿浮选[12]

磷矿是重要的化工原料用矿石，主要用以制取磷肥。按其地质成因，分为岩浆岩型磷灰石矿、沉积型磷块岩矿和变质型磷灰岩矿三类。其含磷矿物主要是氟磷灰石［$Ca_{10}P_6O_{24}F_2$］和碳氟磷灰石［$Ca_{10}(P,C)_6(O,F)_{26}$］。在碳氟磷灰石中呈胶状非晶质集合体结构者，俗称胶磷矿。

磷灰石矿和磷灰岩矿比较容易选别，多在粗磨的条件下，采用以脂肪酸类为捕收剂、以水玻璃为抑制剂、以碳酸钠为调整剂的正浮选流程，即可获得较好的选别指标。

磷块岩矿，特别是硅-钙（或钙-硅）质磷块岩矿，较难选别。国外多采用以磷酸（或硫酸）、氟硅酸（或氟硅酸钠）作为磷矿物的抑制剂，以脂肪酸类或磷酸酯类作为捕收剂的反浮选流程。中国则多采用以油酸或氧化石蜡皂或妥尔油作捕收剂，以水玻璃、单宁、粗菲磺化物等作为脉石抑制剂的直接浮选流程。图8即是中国该类矿石的代表——湖北王集磷矿的选矿工艺流程。由含P_2O_5 15.29%的原矿，获得含P_2O_5 30.38%的精矿，回收率70.42%。此外，还有在常规的正浮选之后，对所得粗精矿再以阳离子胺类捕收剂反浮选硅石的所谓"正-反浮

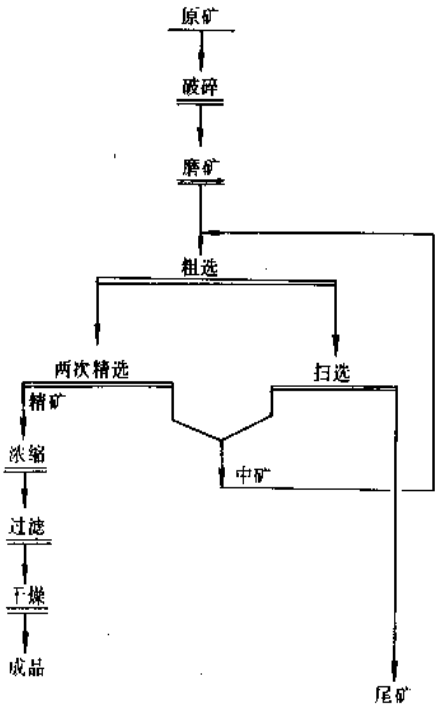


图8 湖北王集磷矿选矿工艺流程图

选”流程等。

3.5.2. 可溶性盐类矿物浮选

可溶性盐类矿物广泛分布于蒸发沉积矿床中。主要有石盐（NaCl）、钾盐（KCl）、光卤石（$KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$）、钾盐镁矾（$KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$）、天然碱（$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$）以及天然硼砂（$Na_2O \cdot 2B_2O_3 \cdot 10H_2O$）等。

由于盐类矿物本身具有可溶性，浮选过程必须在其盐类的饱和溶液中进行，且要注意饱和溶液的回收和循环利用。对于捕收剂的选择要特别注意，应使其能在饱和盐溶液中溶解并吸附在矿物表面上，故多采用烃基硫酸盐、烃基磺酸盐、烃链较短的脂肪酸和阳离子胺盐。

钾石盐（$KCl \cdot NaCl$）矿的浮选，可以用脂肪酸皂作捕收剂、用铅盐或铋盐作活化剂从中浮选出石盐（NaCl），但工业实践中常用烷基胺盐或烃基硫酸盐作捕收剂，把钾盐（KCl）浮到泡沫产品中，而把石盐留于尾矿。如图9所示的流程中，浮物即是钾精矿，含KCl 92.01%，回收率81.32%；沉物即是含NaCl 64.46%的石盐尾矿。为了消除矿泥对钾盐浮选的影响，常用苛性淀粉、羧甲基纤维素、木质素衍生物等作为矿泥的抑制剂。

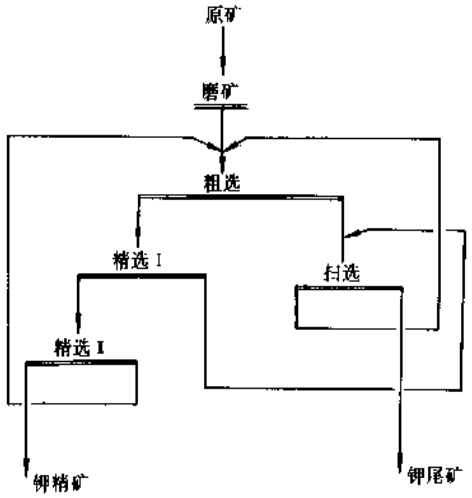


图9　云南思茅钾石盐矿以十八胺为捕收剂混合矿石选别流程

3.6. 细粒和微细粒浮选技术的开发与浮选发展趋势

在浮选实践中，当入选的矿石粒度小于5μm（或10μm）时，就需要采用特殊的工艺来处理。如选择性絮凝、选择性絮凝-浮选、剪切絮凝-浮选、载体浮选和油团聚浮选等。

能使矿物细颗粒聚集成较大的絮团，以利于浮选或沉降的药剂称为絮凝剂。它分为天然的和人工合成的两大类，前者如蛋白质、树胶、淀粉等；后者为带有极性基团的有机单体聚合而成的线状聚合物，如聚丙烯酰胺（PAM）、水解聚丙烯酰胺（HPAM）等。

如果选用的某种絮凝剂不仅可使矿粒发生絮凝，而且其极性基团与矿粒的作用具有选择性，就可将成分相似的矿粒（如有用矿物颗粒）聚集在一起，而另一些矿粒（如脉石矿物颗粒）仍然保持分散状态，从而实现矿物的分选。这种作用即是选择性絮凝。例如中国某地铁矿石磨细以后，用腐殖酸钠作选择絮凝剂，将有用矿物赤铁矿絮凝，而不使脉石矿物石英等絮凝，再经脱泥之后，即可将精矿品位提高一倍。

将选择性絮凝与浮选组成联合流程，即是所谓的选择性絮凝-浮选。这一方法已用于铁矿的选矿。如1974年投产的美国蒂尔登（Tilden）选矿厂，采用选择性絮凝-脱泥-阳离子反浮选工艺处理微粒嵌布的低品位铁燧岩，最终可得到含铁65%，含二氧化硅5%，回收率为70%的铁精矿。所使用的絮凝剂为玉米淀粉。

剪切絮凝-浮选是在加入捕收剂等以后，进行高强度搅拌，使微细矿粒形成絮团，然后再浮选分离。这一工艺在白钨矿（$CaWO_4$）浮选中得到应用，以提高白钨矿的回收率。

载体浮选，又称背负浮选，它是利用粒度适于浮选的矿粒作载体，使微细矿物颗粒粘附于载体表面并随之上浮分选。这一方法早已用于从高岭土［$H_4Al_2Si_2O_9$］中分离锐钛矿（TiO_2，是金红石的变种）。所用载体为粒度比锐钛矿稍粗的方解石（$CaCO_3$）。

油团聚浮选又称乳化浮选。它是在使用异极性捕收剂、较大量的非极性油、金属阳离子活化剂的条件下，对矿浆进行强烈搅拌，然后进行浮选。这种工艺在美国、芬兰用于锰矿及钛矿细泥的浮选。

对浮选法的发展，国内外着眼于以下几点：(1)研究并发展新的浮选工艺和大型高效的浮选设备；(2)研究开发作用力强、选择性好、用量少、无毒或低毒的浮选药剂；(3)开展浮选数字模型以及浮选过程自动控制的研究，以使过程最佳化；(4)深入研究浮选机理，以指导浮选生产实践，完善和发展浮选理论体系。

4. 重　选

重选是在一定密度的介质或介质流（主要是水）中，利用矿物间的密度差异、实现矿物有效分离的一种工艺过程。其选别过程的实质是：处于分选装置中的矿石，在介质（流体）的浮力、动力及其他力的推动下成为松散状，进而达到按密度（或粒度）分层，最后分别从装置中排出。

重选法主要用于选别黑钨矿、锡石、砂金矿、粗粒铁矿和锰矿以及稀有金属砂矿等。有时还用于矿石的预选。在选煤工业中，重选亦是主要的选别方法。

重选法的特点是：处理的矿石粒度范围较宽，选矿成

本低廉，对环境污染少，产品后处理较易，设备结构较简单，易于制造。

重选是处理粗粒（>25mm）、中粒（2～25mm）和细粒（0.1～2mm）矿石的有效方法。为了提高细粒矿石和微细矿泥（<0.1mm）的重选效率，重选设备正向着大型化、多层化和应用离心力的方向发展。

4.1. 重选难易度[13]

重选的难易度主要取决于矿物之间的密度差，通常按下式判断：

$$E=\frac{\delta_2-\rho}{\delta_1-\rho}$$

式中 E——分选难易度，亦称矿石重选可选性准则；δ_1、δ_2 和 ρ——分别为轻矿物、重矿物和介质的密度。

根据 E 值，可将矿石重选难易度划分为五级，如表5所示。

表5 矿石重选难易度

E值	>2.5	1.75～2.5	1.5～1.75	1.25～1.5	<1.25
难易度	极易选	易选	中等可选	难选	极难选

E 值愈大，矿石愈易重选。同样的矿石，当其粒度增大或入选粒度范围变窄时，可选性增大。

4.2. 重选工艺

4.2.1. 重介质选矿

重介质选矿是指在密度大于 1g/cm³ 的介质中进行的选矿过程。介质的密度介于矿石中轻、重矿物密度之间，因而矿粒基本上是按密度差分离，其形状和粒度的影响较小。当严格控制介质的密度时（波动范围±0.02 g/cm³），可使密度差为 0.05～0.1g/cm³ 的矿物有效地分离。

该法一般用于矿石的预选。入选物料粒度上限为：金属矿 2～75mm；煤 300～400mm。

重介质有重液和重悬浮液两类。重液为均质液体，包括有机重液和无机盐溶液。前者常用的有：三溴甲烷、四溴乙烷、二碘甲烷等与有机溶剂（如酒精、苯、甲苯、四氯化碳等）组成的重液，密度可达 2.9～3.3g/cm³；还有甲酸铊和丙二酸铊复盐水溶液 [$HCOOTl+CH_2(COOTl)_2$]，又称克列里奇（Clerici）重液，密度可达 4.3g/cm³。后者常用的有：二碘化汞和碘化钾溶液（$HgI_2 \cdot 2KI$），最高密度 3.17～3.19g/cm³；还有用于煤的氯化锌水溶液，密度 1.3～1.8g/cm³。这些重液或价格昂贵，或有毒，或不易回收，故仅限于实验室使用。另一类是重悬浮液，它是由高密度的固体微粒（一般称为加重剂或加重质）与水混合组成的非均质介质，密度为 1.25～4g/cm³。常用作加重剂的固体物料有：粘土、石英、重晶石（$BaSO_4$）、黄铁矿、磁铁矿、磁黄铁矿（Fe_nS_{n+1}）、方铅矿、硅铁（85%Fe、15%Si）等，可根据对重悬浮液密度的要求加以选用。加重剂的粒度，大部分小于 0.074mm。重悬浮液来源广，价格便宜，无腐蚀性，易于回收，因此在工业上普遍应用。

悬浮液的密度、粘度及其稳定性是影响重介质分选效果的重要因素，因此在工业应用重介质选矿工艺时，必须单独设置介质制备、回收和再生系统。

重介质选矿机，已出现74种之多。按设备结构型式，大致可分为五类：

（1）圆锥型重介质选矿机 其外形为一倒锥形槽，直径 2～6m。机内装有缓慢旋转（4～5r/min）的搅拌叶片，用以保持介质呈稳定悬浮状态。悬浮液通过中心套管给到槽内不同高度处。矿石从上表面加入，自由降落于介质之中。浮物（轻矿粒）自上部溢流堰溢出，沉物（重矿粒）则用泵或利用装于内部或外部的空气提升器排出。见图10所示。

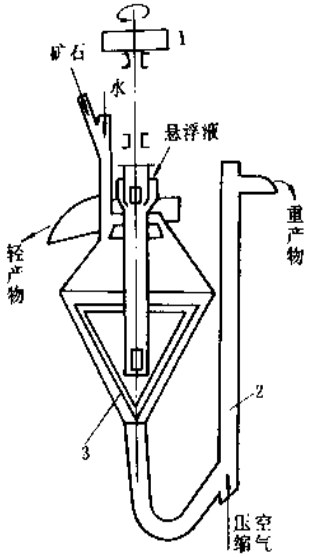


图10 外部气升式圆锥型重介质选矿机

1—传动装置；2—气升管；3—刮板

该设备适于处理轻矿物含量多的矿石，常用于有色金属矿石的预选，给矿粒度 3～50mm。中国柴河铅锌矿采用此设备。

（2）鼓型重介质选矿机 该种选矿机的结构如图11所示。其外形是一旋转的圆鼓，悬浮液和矿石从鼓的一端给入，轻产物从另一端溢出。重产物下沉到底部，由提升器（扬板）提起投入到排矿溜槽中，自流到机外。该机借转鼓的回转搅拌，易于保持悬浮液的密度稳定，故可采用粒度较粗的加重质。

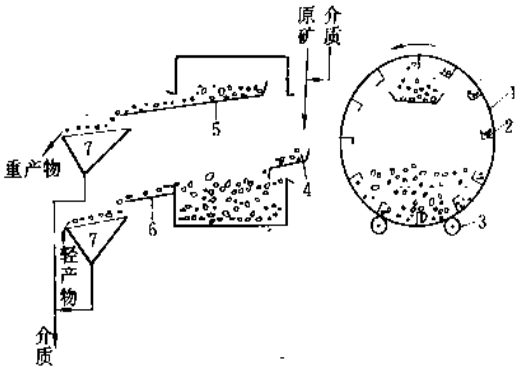


图 11　鼓形重介质选矿机结构示意图
1—鼓形圆筒体；2—提升板；3—托辊；4—给矿溜槽；
5—重产物溜槽；6—轻产物溜槽；7—脱介筛

该设备广泛用于选矿和选煤。适于处理粒度大、重产物产率高的矿石。给矿粒度一般是6～150mm。中国锡矿山锑矿采用此设备。

圆锥型重介质选矿机和鼓型重介质选矿机由于分选池的深度不同，故又分别称为深槽式和浅槽式重介质选矿机。

(3) 重介质旋流器　该种选矿机属于离心式分选设备，如图12所示。矿石与悬浮液一起从旋流器的切线方向高压（80～200kPa）给入，矿粒在离心力场中进行分选。重矿粒从沉砂口排出；轻矿粒从溢流口排出。分别经脱介筛脱除介质，得重、轻不同的产品。

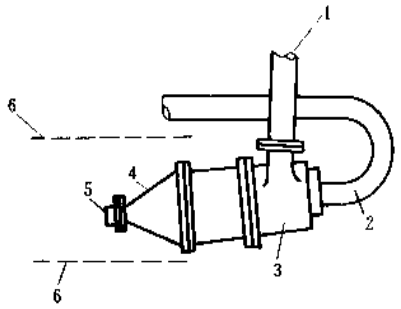


图 12　重介质旋流器示意图（水平安装）
1—给矿管；2—溢流口；3—圆柱体；
4—圆锥体；5—沉砂口；6—脱介筛面

重介质旋流器由于应用了离心力，使矿粒运动速度加大，选别物料粒度下限可达0.5mm，有的可达0.2～0.3mm。该机生产能力大，且可采用密度较低的加重质，介质粘度也较低。

由荷兰国家矿业公司（Dutch State Mines）制成的DSM重介质旋流器，已广泛用于分选粒度为0.5～40mm的矿石和煤，所用介质为极细的硅铁或磁铁矿。

(4) 重介质漩涡旋流器　该种选矿机为60年代在日本发展起来的一种设备，其构造如图13。该设备排砂口在顶部，溢流口在底部。锥体中央有一空气导管与大气相通，其高度可以变化。溢流管亦可调节。

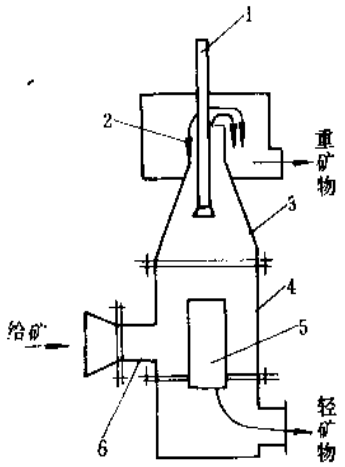


图 13　重介质漩涡分选器
1—空气导管；2—沉砂排出口；3—圆锥体；
4—圆柱体；5—溢流排出口；6—给矿管

这种设备工作稳定，选别粒度宽，生产能力大，可用粒度较粗的加重质，但设备耐磨问题比较突出。

戴纳漩涡旋流器（Dyna whirl pool）简称DWP，是美国矿物分选公司（Minerals Separation Corp.）研制的，现已广泛用于处理0.5～30mm的细粒煤和金属矿石。它是由一个倾定长度的圆筒构成（如图14）[14]，圆筒两端有相同的切向入口和出口。操作时，装置处于倾斜状态，介质由下部入口泵入。从上部给入的原矿被少量介质冲入筒内，并因进入开敞的涡流区而立即产生旋转运动，浮矿顺流而下，由底部排出，重矿粒由上部切向口与介质一同排出。该设备处理能力大、磨损少、操作费用低。

由意大利和英国合作研制的Tri-Flo重介质分选机，已于1982年建成了第一台工业生产装置，用以选制萤石（CaF_2）矿，它是由两台DWP分选机串联而成，可在一台装置中实现两段分选，获得沉矿Ⅰ、沉矿Ⅱ和浮矿三个产品。中国化学工业部化工矿山设计研究院有此设备。

(5) 重介质振动溜槽　该种选矿机又称斯特利帕（Stripa）重介质选矿机。如图15所示[15]。设备主体是一个摆动的长槽，底面为冲孔筛板，筛板下有水室。矿石和介质由一端给入，随介质流动流向槽尾部，由分割板分成轻、重矿物排出。槽体向排料方向倾斜2°～3°，并由偏心轮传动。

这种设备属于振动式分选机，其特点是可用粗粒（<1.5～>0.15mm）加重质，简化了介质回收系统，多

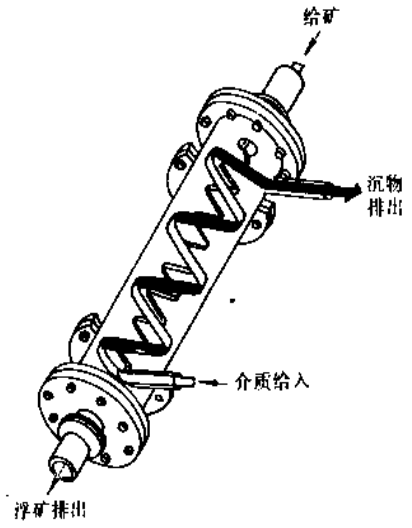


图 14 DWP 重介质漩涡旋流器示意图

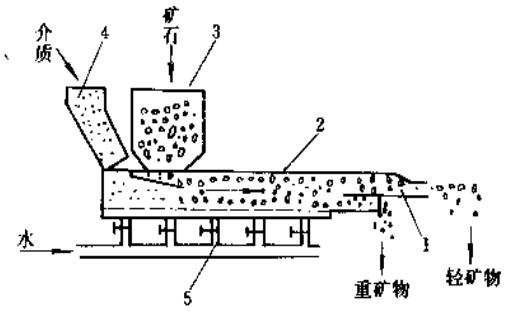


图 15 重介质振动溜槽示意图
1—分割板；2—槽体；3—给砂漏斗；
4—介质添加斗；5—水管

用于处理铁矿和锰矿，给料粒度 6～75mm。

重介质选矿常用来处理粗粒嵌布或集合体嵌布的矿石。其工艺流程一般包括：原料准备（破碎、筛分）、重介质分选、悬浮液的回收与再生等。图 16 展示了两密度、三产品的 Tri-Flo 重介质分选机选别工艺流程的示意图[36]。

4.2.2. 跳汰选矿

跳汰选矿是利用垂直交变的介质（水）流使矿石松散，达到按密度分层与选别的过程。它广泛用于粗粒物料分选。处理金属矿石粒度为 0.074～25mm；处理煤的粒度一般为 0.5～100mm。

跳汰机的种类很多，按推动水流运动的方式可分为：活塞跳汰机、隔膜跳汰机、水力鼓动跳汰机、动筛跳汰机和无活塞跳汰机五类。其中选矿常用的是隔膜跳汰机（如图 17 所示）；选煤常用的是无活塞跳汰机（如图 18 所示）。前者是借助于隔膜的往复运动引起水流的交替变化，形成物料的松散与分层；后者是利用压缩空气使水作上下运动，造成物料的松散与分层。

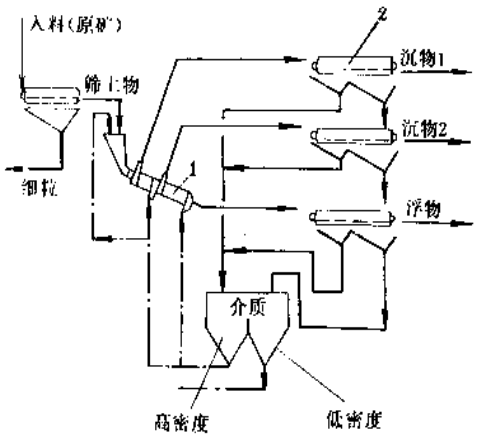


图 16 两密度、三产品 Tri-Flo 重介质分选机工艺流程示意图
1—重介质分选机；2—脱介筛

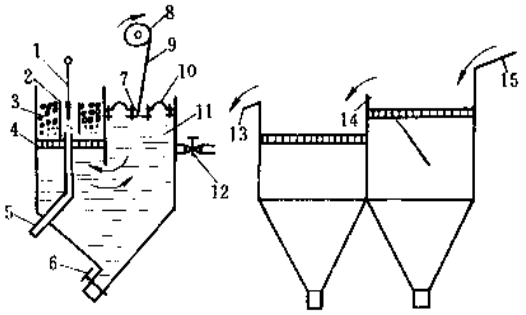


图 17 隔膜跳汰机构造示意图
1—锥形精矿排出阀门；2—精矿套筒；3—跳汰室；
4—筛板（网）；5—精矿导管；6—锥斗阀门；
7—鼓动盘；8—偏心轮；9—连杆；10—橡皮隔膜；
11—隔膜室；12—筛下补加水阀门；13—尾矿溜槽；
14—双室隔板；15—给矿溜槽

（1）隔膜跳汰机　根据隔膜的安装位置，隔膜跳汰机可分为上动（旁动）型、下动型和侧动型三种。按跳汰室的外形，又可分为矩形、梯形、圆形等。依照跳汰室串联或并列的数目，还可分为单室、双室、三室、四室或单列、双列等。

图 17 为上动（旁动）型隔膜跳汰机示意图。它由隔膜室和跳汰室两部分组成，采用偏心连杆机构传动。通过杠杆使隔膜上下交替运动，迫使筛板（网）上的矿粒松散、分层。处于上层的轻产物随水平介质流经溢流堰排出机

外；处于下层的重矿物，粗粒的由筛上的排矿装置排出；细粒的通过透筛排料法排出。这种设备在中国钨、锡矿山多有采用。给矿最大粒度12～18mm；最小粒度0.5mm。矿石入选前需筛分分级。

下动型隔膜跳汰机，如双室下动锥底跳汰机，是在两个串联的跳汰室下方各带有一个圆锥形可动锥底，用一个框架由偏心机构带动作上下往复运动，使跳汰室中产生上升、下降水流实现矿粒分选。属于这一类型的矿用隔膜跳汰机还有：JT2型矩形跳汰机、双室复振跳汰机、圆形跳汰机、JT型锯齿波梯形跳汰机等。它们多用于处理中、细粒级物料。

侧动型隔膜跳汰机的隔膜垂直地安装在箱体的外侧（称外隔膜），亦可安装在两跳汰室之间（称内隔膜）。比较常用的是中国自行设计和制造的梯形跳汰机，其构造特点是：跳汰室的平面为梯形，沿流向扩大，有利于回收细粒重矿物。属于这一类型的矿用隔膜跳汰机还有：矩形侧动隔膜跳汰机、工革型侧动隔膜跳汰机、广东一型跳汰机、大粒度跳汰机等。

（2）无活塞跳汰机　无活塞跳汰机采用水力鼓动代替活塞推动水流运动，广泛用于选煤。如筛侧空气室跳汰机，又称鲍姆（Baum）跳汰机，就是最常用的一种（图18）。机体沿纵向被隔板分成空气室和跳汰室，两者下部贯通。在空气室上方有特制的风阀，可以交替地将压缩空气鼓入与排出，于是在跳汰室内形成脉动水流。原

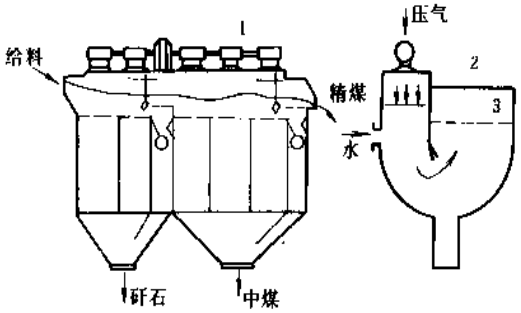


图18　筛侧空气室跳汰机（鲍姆跳汰机）示意图

1—风阀；2—跳汰室；3—筛板

煤由一端给入，分层后的轻产物（精煤）越过溢流堰排出，重产物（矸石）由筛板末端的排料轮控制排入底箱中，然后由斗式提升机排出机外。属于这一类型的还有筛下空气室跳汰机。

影响跳汰选矿工艺指标的因素，除矿石性质外，主要有设备的处理能力，水流的冲程和冲次，床层的松散度等。对具体入选物料，往往需要通过试验，以寻求最适宜的工艺控制条件。

4.2.3.　摇床选矿

摇床选矿又称淘汰盘选矿。它广泛用于处理细粒而较难选的物料。选别金属矿石的粒度范围为0.019～3mm；选煤时，粒度上限10mm。

摇床属于流膜选矿类设备，其构造如图19所示。床面呈梯形或菱形，横向有1～5°倾斜（见图20所示），床面上沿纵向布置床条（又称来复条），其高度由传动端向对侧降低。传动机构（分为弹簧、凸轮、肘板三种类型传动）使床面沿纵向作不对称往复运动。矿浆给到摇床后，矿粒在床面上受到纵向机械摇动、横向水流和床条间涡流的联合作用，发生松散、析离、分层、分带，并依其密度及粒度的不同呈现扇形分布（图20），可根据对产品质量的要求接取多种产品，达到分离目的。

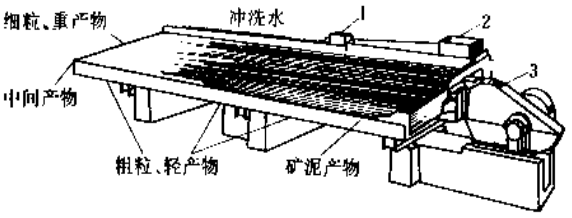


图19　摇床选矿示意图

1—冲水槽；2—给矿槽；3—摇动机构

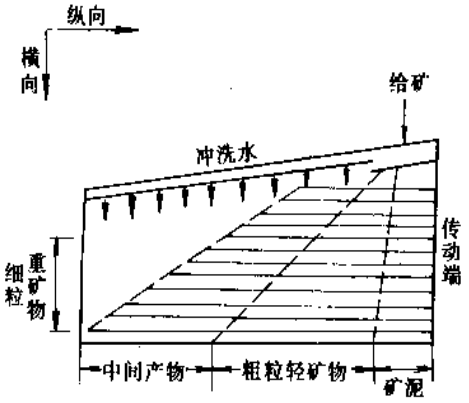


图20　矿粒在摇床上的扇形分布

中国常用的摇床类型列于表6。

按处理矿石粒度不同，有粗砂摇床（0.5～2mm）、细砂摇床（0.074～0.5mm）和矿泥摇床（0.037～0.074mm）之分。它们的主要区别在于床面来复条的型式不同：粗粒摇床床条高度大，间距窄，形状多为矩形或中国"云锡形"；细粒及矿泥摇床床条高度小，间距宽，形状多为三角形或刻槽形。

表6 中国常用摇床类型

力场	床头机构	支承方式	床面运动轨迹	摇床名称
重力	凸轮杠杆	滑动	直线	云锡摇床，又称贵阳摇床；CC-2型摇床
	偏心肘板	摇动	弧线	衡阳摇床，又称6-S摇床
	惯性弹簧	滚动	直线	弹簧摇床
	多偏心惯性齿轮	悬挂	微弧	多层悬挂摇床
离心力	惯性弹簧	中心轴	直线回转	离心摇床

摇床的选别效率高，尤其是富集比高，但设备单位面积处理量小、占地面积大。为了克服这种缺点，50年代以来出现了离心摇床和多层悬挂式摇床，提高了生产能力。

影响摇床操作的主要工艺因素有：床面的冲程、冲次，床面的横向倾角及清洗水量，给矿的体积、浓度及处理量等。

4.2.4. 溜槽选矿和螺旋选矿

溜槽选矿是利用沿斜面流动的水流进行矿粒分选的过程。矿浆给入有一定倾斜度的斜槽内，在水流的冲力、矿粒的重力、矿粒与槽底的摩擦力等的联合作用下，使矿粒松散、分层，达到按密度分离。

按处理矿石的粒度，溜槽可分为：粗粒溜槽（大于2～3mm，最大可达100～200mm）、矿砂溜槽（0.074～2mm）和矿泥溜槽（0.01～0.074mm）。它们多用于金、铂、钨、锡等砂矿及其他稀有金属（如独居石、锆英石）矿石的粗选作业。

螺旋选矿是在弯曲成螺旋状的长槽内进行的选矿过程，仍属于斜面流分选的范畴。它的特点是利用矿浆在回转运动中产生的惯性离心力，促使轻、重矿物分带，并分别连续地排出。

常用于溜槽选矿和螺旋选矿的设备有下列几种。

(1) 尖缩溜槽与圆锥选矿机　它们属于矿砂溜槽。工作特点是流膜呈弱紊流状态，轻、重产物能够连续排出。

尖缩溜槽，又称扇形溜槽，如图21所示。它是一个底面平整、给矿端较宽、愈接近排矿端截面愈缩小的斜槽。矿浆从上部给入，随槽面变窄矿层越来越厚，矿粒在流动中按密度分层，在排矿口处形成一扇形面，借助可调截取板，即分别得到轻、重产品。

圆锥选矿机，又称赖克特（Reichert）圆锥。它是将尖缩溜槽拼成倒锥形，然后去掉侧壁而成。其结构如图22所示，a为单层锥，b为双层锥。矿浆由中心给入正置的分配锥，沿锥面向底部流动，抵周缘后垂直下落至倒置的选别锥。随着矿浆在选别锥上由周边向中心流动，矿层逐渐变厚，矿粒在流动中按密度分层、分离。

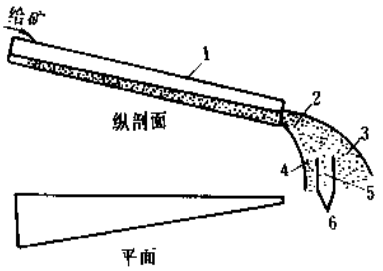


图21 尖缩溜槽示意图

1—溜槽；2—扇形面；3—轻产品；4—重产品；5—中间产品；6—截取板

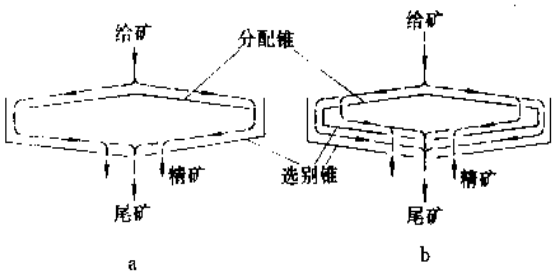


图22 圆锥选矿机结构示意图

该设备一般为多层重叠配置，一次可完成粗选、精选、扫选多段选别。最有效的回收粒度为0.03～1mm。适于处理含泥量少的海滨砂矿。

(2) 螺旋选矿机与螺旋溜槽　螺旋选矿机是由4～6圈螺旋形斜槽联结而成，如图23所示。斜槽可用橡皮轮胎，亦可制成铸铁槽或陶瓷槽。矿浆由顶部给入，自上而下绕中心轴旋流，在重力、液体动力、离心力、摩擦力和沿内圈给入的冲洗水等的联合作用下，矿粒按密度分层，而且沿槽体径向分带，在不同位置分别将其接出，即可达到分选目的。

螺旋溜槽是与螺旋选矿机同类型的选矿设备，两者的区别在于槽子的断面形状不同。螺旋选矿机横断面形式为椭圆形；螺旋溜槽横断面形式为立方抛物线形，接近于倾斜直线（与水平呈5°倾角），见图24所示，其中a为椭圆形螺旋槽面，b为立方抛物线形螺旋槽面。故螺旋选矿机适于选别粒度较粗（0.074～2mm）的物料；螺旋溜槽更适于选别粒度较细（0.020～0.074mm）的物料。此外，螺旋溜槽不安置截料器，产品均在末端分带接出。

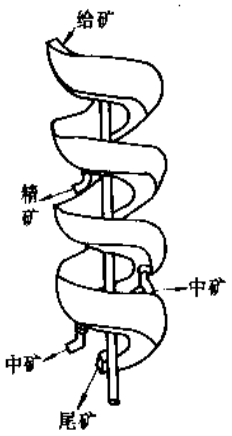


图 23　螺旋选矿机示意图

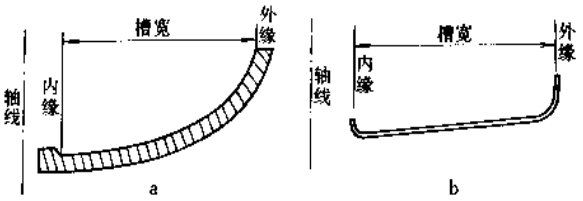


图 24　螺旋形溜槽断面形状

(3) 摇动翻床　摇动翻床又称巴特尔-莫兹里(Bartles-Mozley)型自动翻床，属于矿泥溜槽类型。其回收粒度范围为 0.005～0.1mm，多用于钨、锡、金、铂的精选作业。

这种流膜式翻床是多层面、自动控制、床面附加摇动的间歇式溜槽，由 40 张床面，分两格（每格 20 个床面）重叠配置，如图 25 所示，图中 a 为摇动选别，b 为冲洗精矿。床面由树脂粘结的玻璃纤维制成，每一床面宽 1.2m，长 1.5m，20 张为一组。床面与水平呈 1°～3°的倾角，用钢丝绳自由悬挂于钢架上。在两格床面之间的中心处，安装由电机和不平衡重块组成的传动机构，使床面呈平面摇动。

矿浆均匀地给入所有的 40 张床面，每一床面沿其宽度有 4 个给矿点。给入的矿浆沿床面向下流动，借重力及剪切力作用使矿粒按密度分离，密度大的矿粒沉落在床面上，密度小的细泥(尾矿)则被冲下集于下部的集矿槽。定期通过翻动气缸，使翻床倾斜脱水，以低压水冲下沉降在床面上的精矿集于下部的产品收集槽。床面自动恢复到原位，又开始下一循环作业。

自动翻床处理量大，占地面积小，能量消耗低，可以插入大多数选矿流程中，处理较低浓度的细粒级矿浆。

此外，在矿泥溜槽选矿设备之中，80 年代初，还出现了振摆皮带溜槽和横流皮带溜槽等新型溜槽，其原理与摇动翻床相似，都是对槽面进行摇动，以强化松散、分层，从而提高选矿效率。

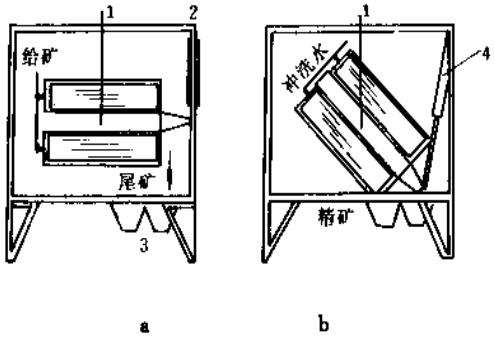


图 25　巴特尔-莫兹里翻床示意图
1—悬吊钢绳；2—给矿/给水阀；
3—产品收集槽；4—翻动气缸

4.2.5.　离心选矿

离心选矿是借助离心力来强化矿粒分层过程的一种重选方法。中国云南锡业公司研制的卧式离心选矿机就是其代表。它适于选别 0.01～0.074mm 的细粒物料。广泛应用于锡、钨矿和赤铁矿的分选。

离心选矿机的构造如图 26 所示。矿浆由给矿管 1 经给矿嘴 6 给入空心锥形转鼓 8 内，转鼓由传动机构带动以 350～500r/min 速度旋转。在离心力与流膜作用下，重矿物沉积在转鼓的内壁上，并随转鼓旋转；轻矿物在重矿物层表面沿转鼓坡度（4°～5°）方向被水膜冲走，并流入尾矿槽11中。经过一定时间，停止给矿，用高压冲

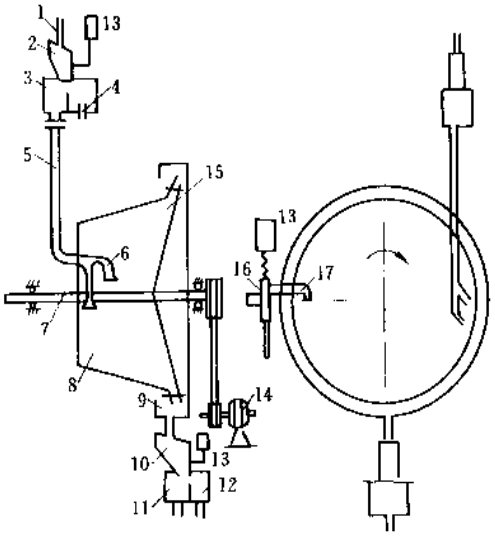


图 26　离心选矿机构造示意图
1—给矿管；2—分配器；3—给矿槽；4—回浆槽；
5—给矿导管；6—给矿嘴；7—转动轴；8—转鼓；
9—接矿槽；10—排矿分配器；11—尾矿槽；12—精矿槽；
13—控制机构；14—电机；15—底盘；16—高压水阀门；
17—冲洗水嘴

水将鼓壁上的重矿物冲入精矿槽12内。然后再开始下一周期。

离心选矿机处理能力大，工作可靠，占地面积小，自动化程度高。但对操作条件要求比较严格，辅助设施也比较复杂。

除了上述卧式离心选矿机外，还有立式离心选矿机（如选别金矿用的离心盘选机、离心选金锥）和复合运动的离心选矿设备（如立式振动离心选矿机、离心摇床）等。

4.3. 重选工艺流程实例

图27示出了中国宜龙式沉积类型铁矿床矿石的重选厂生产实践流程。该矿石中铁矿物主要是赤铁矿，其次为菱铁矿、磁铁矿、褐铁矿等；脉石矿物主要是石英，其次为绿泥石、玉髓、绢云母等。进入选矿厂的原矿经颚式破碎机破碎，双层振动筛筛分分级，呈三个粒级（10～50mm、2～10mm、<2mm）分别进行重选。粗粒级在重介质振动溜槽中进行重介质选矿，所采用的重介质是磨细的磁铁矿和水配制成的悬浮液，分选得到的重产品（精矿）和轻产物（尾矿）分别在脱介筛上脱除悬浮液，得到的悬浮液经浓缩后返回溜槽循环使用。中粒级在梯形跳汰机中进行重选，得到的精矿和尾矿分别经脱水筛脱水。细粒级在复振跳汰机中进行重选，亦同时得到脱水后的精矿和尾矿。各粒级重选浓缩后的溢流水，返回选矿厂循环使用。

5. 磁 选

磁选是利用各种矿物磁性的差异，在磁选设备的不均匀磁场中，在磁力及其他机械力的共同作用下，实现矿粒彼此分离的一种工艺过程。

在选矿实践中，磁选法主要用于铁、锰矿石的选别。对某些有色、稀有金属矿石以及某些非金属矿石（如陶土、石英砂和石墨等）也得到一些应用。随着高场强和高梯度磁选设备的发展，磁选法的应用领域还在不断扩大。

5.1. 基本条件

当具有不同磁性的矿粒给入磁选设备的分选空间，通过磁选设备的磁场时，必然受到磁力和与其方向相反的其他机械力（如重力、离心力、摩擦力、介质阻力等）的共同作用，因此，为了保证把被分选的物料中的磁性矿粒与非磁性矿粒分开，必须满足以下条件：

$$f_1 > \sum f_2$$

式中 f_1——作用在磁性矿粒上的磁力；

f_2——与磁力方向相反的所有机械力的合力。

如果要使磁性较强的矿粒与磁性较弱的矿粒分开，则必须使前者所受到的磁力大于与其方向相反的机械力的合力；而后者所受到的磁力小于与其方向相反的机械力的合力。即：

$$f_1 > \sum f_2 > f_3$$

式中 f_1——作用在磁性较强的矿粒上的磁力；

f_2——与磁力方向相反的所有机械力的合力；

f_3——作用在磁性较弱的矿粒上的磁力。

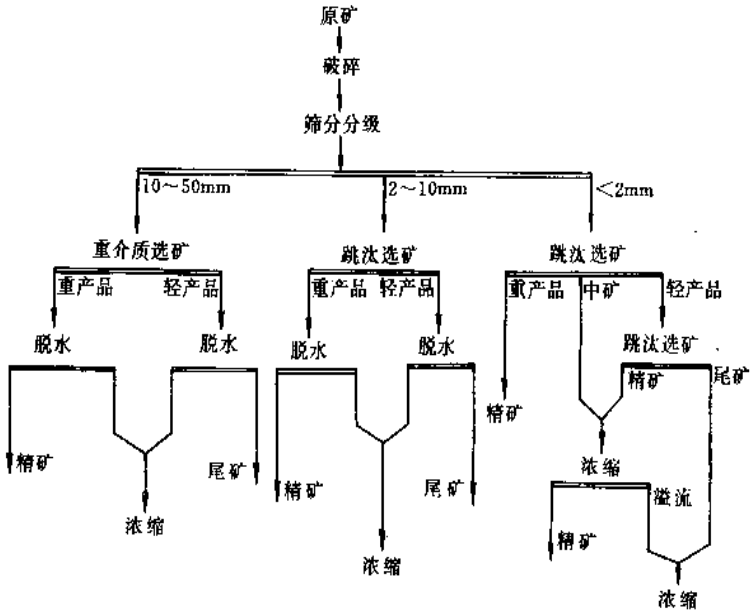


图27 辐状赤铁矿重选工艺流程

5.2. 矿物磁性分类

根据矿物比磁化系数 χ_0（即单位质量物质的磁化系数）的大小，通常将矿物按磁性分为以下四类。

(1) 强磁性矿物、$\chi_0 > 3000\times10^{-6}m^3/kg$。如磁铁矿、磁赤铁矿（$\gamma$-$Fe_2O_3$）、钛磁铁矿、磁黄铁矿等。

(2) 中等磁性矿物　$\chi_0=(600\sim3000)\times10^{-6}m^3/kg$。如钛铁矿、假象和半假象赤铁矿等。

(3) 弱磁性矿物　$\chi_0=(15\sim600)\times10^{-6}m^3/kg$。如赤铁矿、镜铁矿、菱铁矿、褐铁矿、软锰矿、硬锰矿、黑钨矿等。

(4) 非磁性矿物　$\chi_0<15\times10^{-6}m^3/kg$。如部分金属矿物，辉铜矿、方铅矿、闪锌矿、白钨矿等；大部分非金属矿物，硫、煤、石膏、金刚石等；大部分造岩矿物，石英、长石、方解石等。

弱磁性矿物可以通过焙烧（如用于赤铁矿和褐铁矿的还原焙烧，用于菱铁矿的中性焙烧，用于黄铁矿的氧化焙烧）的方法转变为强磁性矿物，这个过程称为磁化焙烧。

随着磁选分离技术的发展，弱磁性矿物比磁化系数的下限将会不断降低。

5.3. 回收磁性矿粒所需磁力

矿粒在磁场中所受磁力的大小，是与磁场强度和梯度成比例的。

在不均匀磁场中，作用在磁性矿粒上的磁力的大小与磁场的不均匀程度成正比。磁场的不均匀性通常用磁场梯度来表示，它的物理意义是单位距离内磁场强度（H）的变化值，用符号$\frac{dH}{dx}$（或grad$H$）来代表。导数$\frac{dH}{dx}$即是沿 x 方向的磁场强度。

假设矿粒在磁场中所受的磁力为 $f_{磁}$，则作用在单位质量矿粒上的磁力（称为比磁力）$F_{磁}$ 可由下式求出：

$$F_{磁},\ N/kg=\frac{f_{磁}}{m}=\chi_0\cdot H\cdot\frac{dH}{dx}$$

由此可知，作用在磁性矿粒上的比磁力——$F_{磁}$ 的大小，与 χ_0 和 $H\cdot\frac{dH}{dx}$的大小有关。χ_0 是矿物比磁化系数，$H\cdot\frac{dH}{dx}$则称为磁场力，它是说明磁场特性的数值，经常也用 $H\cdot$grad$H$ 来表示。所以，也可以说：比磁力的大小决定于矿粒本身的磁性和所采用的磁选设备的磁场力的值。当选别 χ_0 值很高的矿物，如强磁性矿物时，磁选设备的磁场力 $H\cdot$grad$H$ 相对可以小一些，即可在弱磁场中选别；反之亦然。

为了提高磁场力 $H\cdot$grad$H$，不仅要设法提高磁场强度 H，还可以设法提高磁场梯度 grad$H$，因此，在研究高场强磁选设备的同时，国内外都在注意研究高梯度磁选机，从而使磁选法的应用得到了新的发展。

5.4. 磁选机

按磁场强弱、工作介质和机体结构特点，磁选机可分为下述几种类型。

5.4.1. 干式弱磁场磁选机

(1) 磁滑轮　磁滑轮的构造如图28所示。它的主要部分是一个回转的锶铁氧体多极磁系，在磁系外面套有用不锈钢非导磁材料制成的圆筒。磁系和圆筒固定在同一个轴上。

分选过程是：均匀地给在运动皮带上的矿物原料经过磁力滚筒时，非磁性或磁性很弱的矿粒在离心力或重力作用下脱离皮带面，而磁性较强的矿粒受磁力作用被吸在皮带上，并由皮带带到滚筒的下部，当皮带离开滚筒伸直时，由于场强减弱而落入磁性产品槽中。

这种磁选机可用在磁铁矿选矿厂的粗选作业，以除去部分废石；也可用于富磁铁矿冶炼前的选分作业。入料粒度为10～75（100）mm。

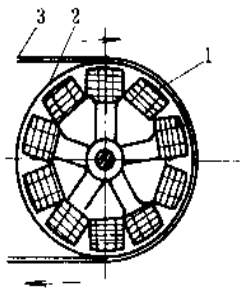


图28　磁滑轮示意图

1　多极磁系；2—圆筒；3—皮带

(2) 永磁筒式磁选机　该设备结构如图29所示。主要由辊筒（有单筒和双筒两种）、磁系、选箱、给矿器和传动装置组成。

辊筒用不导磁的玻璃钢做成，其表面附一层耐磨橡胶。分上、下两个辊筒。磁系由锶铁氧体永磁块组成，上辊筒磁系2是固定不动的27极90°圆缺式；下辊筒磁系5是36极同心圆式。选箱由下、下两箱组成，用泡沫塑料密封。在其顶部装有管道，与除尘器相通，使选箱内处于负压状态工作。每个选箱又分为抛卸精矿和尾矿的两个区，通过分离挡板7加以调节，得到不同的分选产品。

该机的分选过程是：磨细的干矿粒由电振给矿器先给到上辊筒1进行粗选，磁性矿粒受磁力作用吸在辊筒表面上，并随辊筒旋转。当磁性矿粒被带到无极区（磁系

的圆缺部分)。即被卸下，从精矿区排出。非磁性矿粒和连生体因重力和离心力的共同作用，被抛离筒面，进入下辊筒4再选。

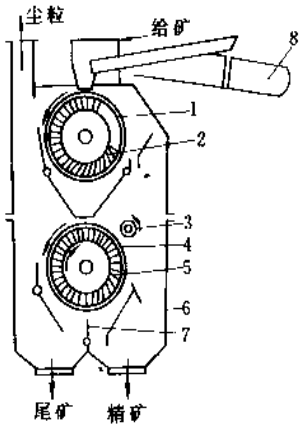


图29 永磁（双）筒式磁选机示意图
1—上辊筒；2—圆缺式磁系；3—感应排矿辊；
4—下辊筒；5—同圆式磁系；6—选箱（上、下）；
7—可调挡板；8—电振给矿器

这种磁选机主要用于细粒级（小于200目的含量为20～50%）强磁性矿物的干选，通常与干式自磨机组成干选工艺流程，具有设备数量少、投资省、成本低的优点。

5.4.2. 湿式弱磁场磁选机

(1) 永磁筒式磁选机 永磁筒式磁选机根据其槽体(或称底箱)结构型式的不同，分为顺流型、逆流型和半逆流型三种。在生产实践中应用较多的是半逆流型，其结构示于图30。

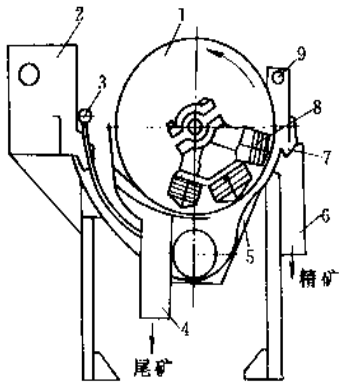


图30 半逆流型湿式永磁筒式磁选机
1—圆筒；2—给矿箱；3—吹散水管；4—尾矿槽；
5—底箱；6—精矿槽；7—接矿板；8—磁系；9—冲洗水管

圆筒1由不锈钢板卷成，表面加有一层耐磨橡胶，由电动机经减速机带动旋转。磁系8由锶铁氧体磁块组成，用铜螺钉穿过磁块中心孔固定在马鞍状的磁导板上。磁导板经支架固定在圆筒体的轴上。分选过程中磁系固定不动。磁极的极性沿圆周作N极与S极交替排列，沿轴向极性相同。底箱5用不锈钢板、铜板、硬质塑料板、木板等导磁性能差的材料制成。底箱下部为给矿区，其中插有吹散水管3，用来调节矿浆的浓度，把矿浆吹散成较松散的悬浮状态送入分选空间。磁性矿粒被吸引到圆筒的表面上，并顺着圆筒旋转方向随之一起转到磁系边缘的磁场最弱处而卸入精矿槽中，非磁性和磁性很弱的矿粒逆着圆筒旋转的方向流经磁系的左侧边缘，由尾矿孔排走。

这种半逆流型磁选机适于处理小于0.2mm的细粒强磁性矿物。在用于细粒嵌布的磁铁矿石的磁选时，可获得较高质量的铁精矿，并保持较高的回收率。

(2) 磁力脱水槽 磁力脱水槽是一种磁力和重力联合作用的选别设备。主要用于脱除细粒脉石和矿泥，有时也用于浓缩脱水。

底部磁系永磁磁力脱水槽的构造示于图31。矿浆由给矿管1沿切线方向给到拢矿管2，矿浆下旋而均匀地撒布在塔形磁极3的上方。磁性矿粒在磁力和重力的联合作用下，克服上升水流的冲力而沉降到平底圆锥槽体8的底部，形成沉砂（或称底流）由排矿口7排出；非磁性脉石或矿泥在上升水流作用下，克服重力而随上升水流进入溢流槽9，成为尾矿（或称溢流）排出。

磁力脱水槽处理物料的粒度一般为0.3mm以下。

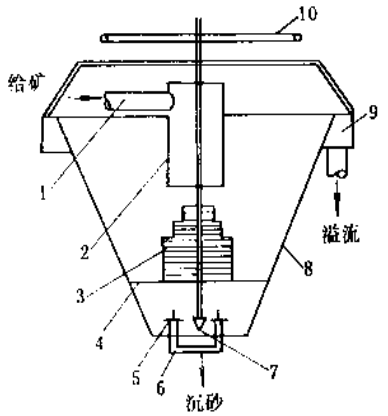


图31 底部磁系永磁磁力脱水槽构造示意图
1—给矿管；2—拢矿管；3—塔形磁系；
4—磁极导板；5—迎水帽；6—上升水管；
7—排矿口；8—平底圆锥槽体；9—溢流槽；
10—调节手轮

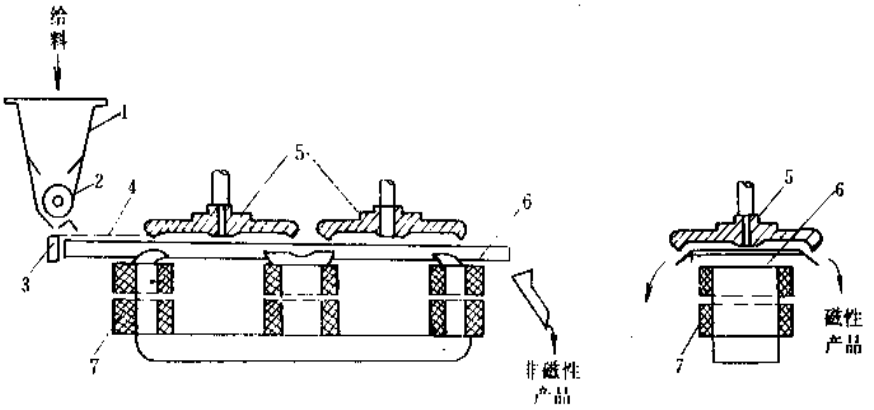


图 32 电磁双盘磁选机

1—给料斗；2 给料圆筒；3—强磁性产品接料斗；4—筛料网；5—圆盘；6—振动槽；7—磁系

5.4.3. 干式强磁场磁选机

生产实践中应用较多的是电磁双盘式磁选机[17]，磁场强度可达（8.8～14.4）×10^5A/m。其构造如图32所示。主体部分由"山"字形电磁磁系7、悬吊在磁系上方的旋转圆盘5和振动槽6组成。圆盘5用专用电动机通过蜗轮蜗杆减速箱传动。转动手轮可使圆盘在0～20mm范围内垂直升降，用以调整圆盘和振动槽或磁系之间的距离。振动槽6用弹簧板紧固在机架上，由偏心振动机构带动。磁系7和圆盘5组成闭合磁路。

其分选过程是：将入选物料加入给料斗1中，并均匀地给到装有弱磁场磁选机的给料圆筒2上，此时，物料中的强磁性矿物被圆筒表面的磁力吸住，并被带到下方磁场较弱的位置，在重力和离心力作用下脱离圆筒表面而落入接料斗3中。未被给料圆筒吸住的物料进入筛料网4，筛下部分流入振动槽6，然后输送到圆盘下方的工作间隙。物料中的弱磁性矿粒受强磁场的作用被吸到圆盘的边缘上，随圆盘的转动转到振动槽外，由于圆盘的直径比振动槽的宽度约大一半，此处磁场强度急剧下降，圆盘上的弱磁性矿粒在重力和离心力作用下落入振动槽两侧的接料斗中。非磁性矿粒则由振动槽的尾端排出。

该设备主要用于粒度小于2～3mm的弱磁性矿物的分选和稀有金属矿石的再精选。入选物料要求预先筛分分级（多分成：0.83～2（3）、0.2～0.83、<0.2mm三级），水分控制在1%以下。

5.4.4. 湿式强磁场磁选机

（1）电磁感应辊式磁选机 中国研制的CS-1型双辊湿式磁选机，对中粒度（≤5mm）锰矿石有较好的选别效果。

该机由给矿箱、分选辊、电磁铁芯和机架等构成。其主体部分是由电磁铁芯、磁极头与感应辊组成的磁系。两个电磁铁芯和两个感应辊对称平行配置，4个磁极头连接在两个铁芯的端部，感应辊与磁极头组成"□"形闭合磁路。两个感应辊与4个磁极头之间构成的间隙就是4个分选带。

当入选物料通过分选带时（间隙一般为14～28mm），磁性矿粒被吸到辊齿上并随感应辊一起旋转，离开磁场区即脱离辊齿卸入精矿箱中；非磁性矿粒随矿浆流通过梳齿形的缺口流入尾矿箱中。然后分别由其底部的排矿阀排出。

（2）琼斯（Jones）型磁选机 以中国使用的SHP-1000型湿式双盘强磁选机为例，其简单构造示于图33。在钢制框架5上装有两个U型磁轭2。在磁轭的水平部位套有励磁线圈3。用轴流风机进行强制冷却。上、下分选盘4、8安装在垂直中心轴7上，圆盘在两个相对磁极间转动。圆盘周边布有17个分选室10，内装用不锈钢的导磁材料制成的细齿形聚磁极板，成为感应磁极。圆盘上装有拢矿管9，下面有接矿槽1。在拢矿管的相应部位装有给矿嘴。圆盘由安装于框架顶部的传动装置带动。每个圆盘有两个给矿点，可以各自独立进行分选过程。

矿浆由给矿点给入分选室，随即进入磁场并通过齿形极板的缝隙（一般为1～3mm），非磁性矿粒不受齿板吸引，落入尾矿槽中；磁性矿粒被吸附在高磁场力的齿尖周围，并随分选室一起转动。当转动到离给矿点约60°位置时，经压力水（196～490kPa）冲洗夹杂在磁性矿粒中的非磁性矿粒，成为中矿；当转动到约120°位置时，即处于磁场中性区，用压力水（392～588kPa）将吸附在齿板上的磁性矿粒冲下，即为精矿。

该设备处理矿石的粒度上限为1mm，但小于0.03mm时效果较差。

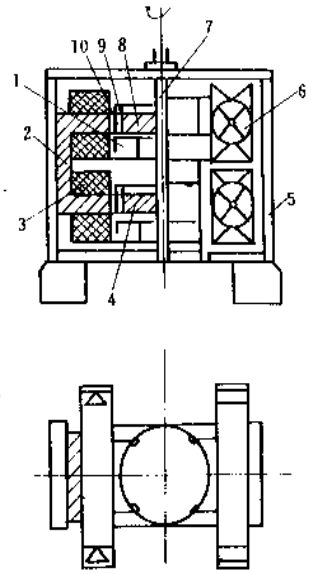


图33 SHP-1000型强磁选机构造示意图
1—接矿槽；2—磁轭；3—线圈；4—下圆盘；5—框架；6—风筒；7—中心轴；8—上圆盘；9—拢矿管；10—分选室

(3) 平环式磁选机 平环式磁选机是分选细粒弱磁性矿物（如赤铁矿）的湿式强磁场磁选机，其中永磁平环式磁选机的构造如图34所示。

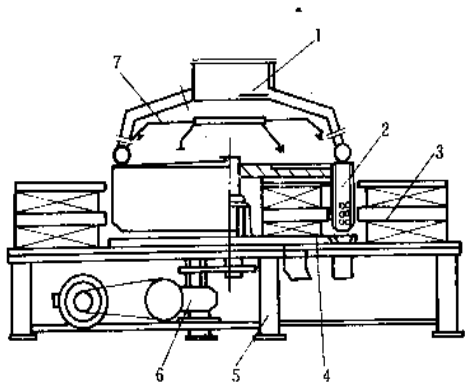


图34 永磁平环式磁选机
1—给矿斗；2—分选环；3—磁系；4—接矿环；5—机架；6—传动系统；7—冲洗系统

该设备由给矿斗、分选环、磁系、接矿环、冲洗和传动系统组成。分选环共有32个小格室，每格室装有用工业纯铁做的小球，以便形成较大的磁场力。接矿环用塑料板制成，环内用隔板分开成精矿及尾矿槽，分别与精矿及尾矿管相接。分选区在两个磁极之间。分选环2以较慢的速度旋转，进入磁系3磁场中后，环内的球介质即被磁化，球介质表面和球介质缝隙间便产生很高的磁场力，入选物料中的磁性矿粒被吸引在球介质表面上，随着分选环的转动，当进入较弱磁场区时，在冲洗水的作用下卸到精矿槽中。非磁性矿粒由于不受磁力作用，在本身的重力和冲洗水的作用下直接流到接矿环4的尾矿槽中。

为了改进球介质在小格室内容易堵塞的问题，中国研制了立环式强磁场磁选机，在选别比磁化系数大于$15\times10^{-6}m^3/kg$的细粒弱磁性矿物时，达到较好的分选指标。

5.4.5. 高梯度磁选机

70年代以来，高梯度磁选机取得重大进展，出现了周期式和连续作业式的高梯度磁选机。前者多用于高岭土提纯和水的处理；后者用于碳酸锰矿、赤铁矿、钨矿等细粒矿物的分选。

这种磁选机的特点是磁路结构新颖，以纤维状导磁不锈钢材料（如金属压延网或不锈钢毛）作为聚磁介质，因而其磁场梯度相当于常规磁选机的10～100倍，介质体积仅占磁场空间的5～10%，使磁选机的处理能力大为提高。

瑞典的萨拉(Sala)型连续作业式高梯度磁选机已进入工业试验和实用阶段，其结构如图35所示。它主要由旋转分选环、马鞍形螺旋管线圈、铠装螺旋管铁壳以及装有铁磁性介质（金属压延网或不锈钢毛）的分选室组成。入选矿浆给入处在磁化区的分选室中，弱磁性矿粒被捕集到磁化了的聚磁介质上，非磁性矿粒通过介质的间隙流到分选室底部排出成为尾矿，磁性矿粒随分选环旋转，被带到磁化区域的清洗段，进一步清洗掉夹杂的非磁性颗粒，然后离开磁化区域，在冲洗水作用下排出，成为精矿。

中国目前已生产出CHG-10型和LG-1700型两种连续式高梯度磁选机。

除上述磁选机外，还有超导磁选机，具有体积小、重量轻、磁场强度大、分选效果好的特点，可选别磁性更弱的矿物。

5.5. 湿式磁选厂工艺流程实例

图36表示了某选矿厂处理鞍山式贫磁铁矿的磁选工艺流程。矿石中有用矿物主要是磁铁矿，脉石矿物主要是石英。按照该流程所达到的指标是：当原矿含铁品位为33.18%时，精矿品位达62.94%，回收率为89.24%。

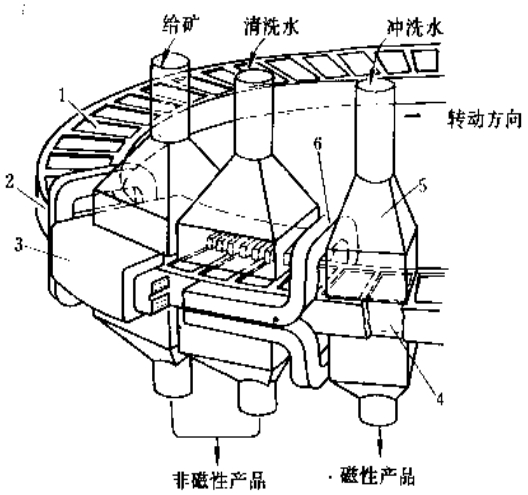


图 35 Sala-HGMS 连续式高梯度磁选机
1—旋转圆盘；2—旋转环；3—铠装铁壳；
4—分选室；5—冲洗点；6—螺线管线圈

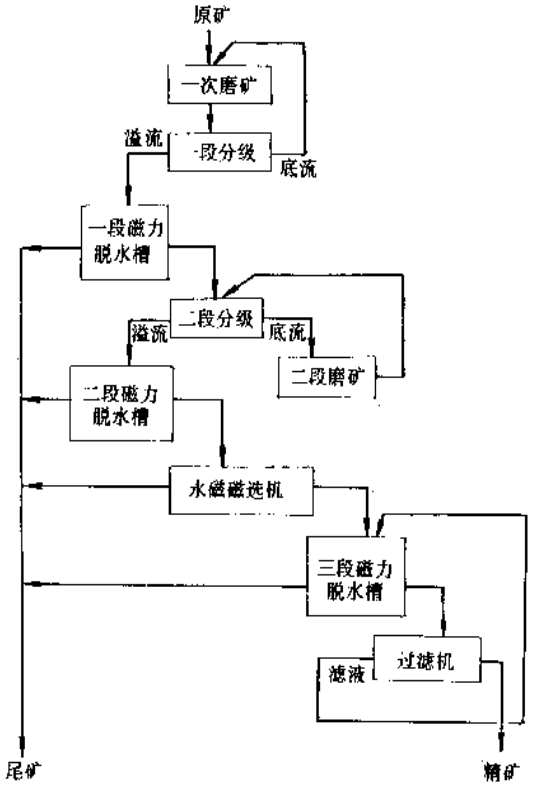


图 36 湿式磁选厂工艺流程图

6. 其他分选方法

6.1. 电 选[18]

电选是利用各种矿物电性的差异，在高压电场中，在电力和机械力的共同作用下，实现矿粒有效分离的工艺过程。它主要用于金属矿石的粗精矿精选，以获得优质精矿。某些非金属矿石，如石墨、煤、石英的分选也见应用。

与电选有关的矿物电学性质主要有电导率、介电常数等。根据电导率的大小，通常将矿物分为：导体矿物（如自然铜、石墨、方铅矿、金等）；半导体矿物（如赤铁矿、锡石、磁铁矿、黄铜矿等）；非导体矿物（如大多数碳酸盐矿物和硅酸盐矿物等）。

电选时，必须使矿物颗粒带电。主要方法有：直接传导带电、感应带电、电晕电场中带电等。

根据电场的特性，电选设备可分为静电选矿机和电晕选矿机两类。电晕选矿机的结构，如图 37 所示。它由电晕电极 2、偏转电极 3 和接地圆筒电极 1 所组成。当高压直流电加到电晕电极 2 和偏转电极 3 时，电晕电极发射出大量电子，使电晕电极和圆筒电极 1 的空间空气分子电离，正离子飞向负极，负离子飞向正极，因此，靠近圆筒一边的整个空间都带有负电荷。导电性良好的矿粒给到圆筒后获得的电荷很快传走，在重力和离心力作用下，沿切线方向落入容器 8，成为精矿。不导电的矿粒虽然也获得电荷，但不能传走，因其所带负电荷与圆筒产生感应而吸在筒面，随圆筒转动，被毛刷 5 强制刷下，成为尾矿。介于两者之间的矿粒，则在中间部分落下成为中矿。

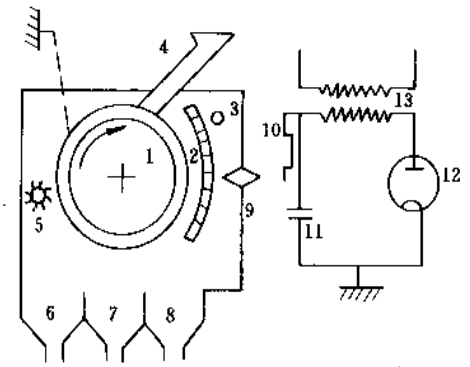


图 37 电晕选矿机示意图
1—圆筒电极；2—电晕电极；3—偏转电极；
4—给矿槽；5—毛刷；6—尾矿容器；7—中矿容器；
8—精矿容器；9—绝缘器；10—熔断保险器；11—电容器；
12—整流器；13—变压器

电选工艺比较复杂，矿石性质、粒度、湿度、温度及表面状态，均影响分选效果，故物料分选前应仔细进行准备，如干燥、分级、脱尘，有时尚需用药剂对矿石表面进行处理。

6.2. 拣 选

人工拣选是一种最简单、最古老的选矿方法。它是根据矿物的颜色和光泽的不同，由人工逐个拣取某种矿物（或脉石）的过程。多用于粒度大于40mm的物料。在中国一些钨矿山仍有采用。

机械化拣选是借助于敏感元件分辨入选物料的物理性质（如光学性质、放射性、磁性、导电性等）的差异，通过执行机构进行逐个拣取某种物料的过程。

一般的拣选机械，均由给矿排队系统、检测系统、决策系统和执行机构等四部分组成。根据检测系统的不同，主要有以下几个类别。

(1) X射线荧光光选机　它是利用X射线对矿物激发的可见荧光进行拣选，如金刚石的拣选。

(2) X射线透射差拣选机　它是利用矿物对X射线吸收率的不同进行拣选，如煤和页岩的分选。

(3) 紫外线荧光光选机　它是利用矿物在紫外线照射下会发生荧光而进行拣选，如白钨矿的拣选。

(4) 红外线反射差拣选机　用于石棉矿的拣选。

(5) γ射线拣选机　是利用某些矿物（如铀矿、钍矿）自身放射的γ射线进行拣选。

图38[19]，即为一种γ射线拣选机结构示意图。这种设备已在南非、澳大利亚和加拿大用来拣选铀矿。

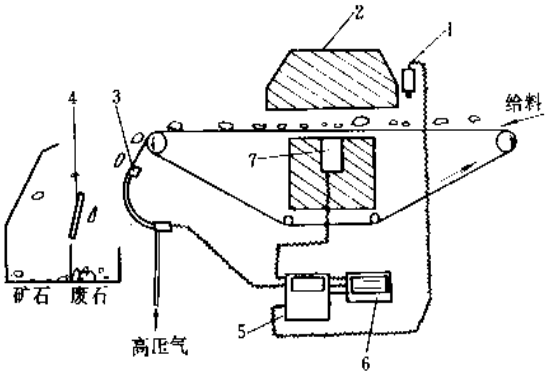


图38　γ射线拣选机示意图

1—视频装置；2—铅防护罩；3—吹风管；4—分隔板；5—逻辑电路；6—外观显示；7—γ射线测定器

机械拣选已用于菱镁矿、重晶石、滑石、石灰石、大理岩、石膏、燧石等矿物的分选，也用于从石英中回收钨矿等。一般来说，当矿石能够在相当粗的粒级（大于10mm）得以解离，而且在经济上是合理时，拣选就可以采用。

6.3. 化学选[20]

化学选是利用矿物化学性质的差异，采用化学处理、或化学处理与物理选矿相结合的手段，实现矿物有效富集和分离的一种工艺过程。多用于贫矿、多金属复杂共生矿、细粒嵌布的难选矿以及物理选矿的中矿等的分选。该方法适应性强、分选完全，但工艺复杂，处理成本高。

它一般包括如下的基本过程：

(1) 原料准备　为使欲分选矿物达到基本单体解离，或为保证矿物的分解速度所需要的细度，原料要经过破碎或磨碎。必要时还需先经物理选矿法预选，以除去杂质或使欲分选矿物初步富集。

(2) 矿物的选择性分解　根据分选矿物的化学性质，采用焙烧或浸取的方法进行处理。焙烧一般用于矿石的预处理、精矿产品中除去杂质或直接获得金属产品。焙烧的方法有：酸性焙烧、碱性焙烧、氯化焙烧、氧化焙烧和硫酸化焙烧等。浸取是加入液体溶剂，使有用矿物或脉石溶解于溶剂中，再进行下一工序的提取。浸取的方式主要有：酸浸、碱浸、氨浸、细菌浸出、氰化浸出、各种盐溶液浸出以及水溶性矿和焙烧矿的水浸等。

(3) 分解产物的净化和分离　该过程是指对浸出液进行净化处理以去除杂质，同时从净化后的溶液中分离和回收各种有用组分。主要方法有：结晶、吸附、离子沉淀、络合物沉淀、金属置换沉淀、气体还原沉淀、离子浮选、离子交换、溶液萃取等。

(4) 固液分离和溶剂再生　无论是浸取过程还是溶液的净化分离过程，都需要将其中的固相（浸渣或沉淀）和液相（浸取液或母液）分开，其方法主要有沉降和过滤两种，采用的设备和设施主要有沉淀池、浓缩机、过滤机和离心机等。通过固液分离所得到的固相产物，往往采用洗涤的方法以提高金属的回收率和改善精矿的纯度。在化学选过程中消耗大量的溶剂，必须设法回收，以降低成本。

化学选矿法应用比较成功的方面主要有：离析-浮选法处理难选的氧化铜矿石，酸浸-萃取-电积法回收铜，氰化法提金，细菌浸出处理含铜尾矿等。

7. 选矿产品的脱水干燥

7.1. 重力泄水

重力泄水是利用水自身的重力作用使物料脱水的过程，适于处理块状和粗粒级的物料，如：经重介质选、跳汰选或粗砂摇床选所得到的精矿。所用的设备和设施主要有：脱水斗式提升机、螺旋分级机、脱水仓以及70年代出现的旋流脱水筛等。

7.2. 浓 缩

细粒物料的脱水通常分阶段进行。如浮选精矿先经浓缩得到含55～65%固体的浓缩产品，再经过滤得到含水率10～20%的湿滤饼，如有必要再将滤饼进行热力干

燥得到含水率3～5%以下的干产品。

浓缩是指矿粒依靠自身的重力从矿浆中沉淀(沉降)而脱除水分的过程。多用于浮选精矿或选矿中的中间产品的脱水。它通常在浓缩机、水力旋流器或磁力脱水槽中进行。

在选矿厂常用的浓缩机是连续排矿的耙式浓缩机；传动方式有中心传动式和周边传动式两种。前者为小型浓缩机，直径在24m以下；后者为大型浓缩机，直径在24m以下。中国国内最大规格为ϕ100m，国外为ϕ180m。

耙式浓缩机是在用钢板或钢筋混凝土建造的圆形槽内，装有缓慢转动耙架的装置；浓缩产品（沉砂）被耙子上的叶片刮到中心，用泥浆泵从底部抽出，澄清液（溢流）从上部环状溢流槽溢出。

矿粒在浓缩机中的浓缩过程简示于图39。

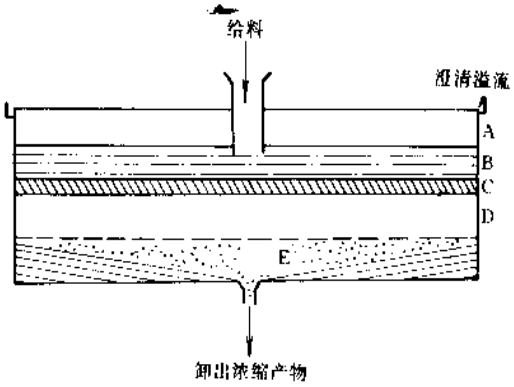


图39　浓缩机中浓缩过程示意图
A区—澄清带；B区—矿粒自由沉降带；
C区—沉降过渡带；D区—压缩带；
E区—锥形的耙子运动区

为增大浓缩机的处理能力、节省占地面积，有时将浓缩机重叠成2～5层的多层浓缩机，各层单独工作，但共用一个中心轴转动耙子。

还有一种普遍应用的浓缩设备是倾斜板浓缩箱，其外形是一方形的角锥箱，箱内上部安有平行排列的倾斜板，下部安有同样数目的稳定板。给入的矿浆在倾斜板间上升，矿粒沉降在倾斜板上，使矿浆得以浓缩。这种设备缩短了矿粒沉降的距离，扩大了沉降面积，浓缩效果好。

此外，在选煤厂已推广一种深锥浓缩机[21]，其上部为圆柱体、下部为锥体，用来澄清、浓缩浮选尾煤，处理能力比耙式浓缩机高5～8倍，效果也较好。浓缩机的溢流水可返用，底流产品可根据具体情况作不同的处理。

当浓缩极细粒物料时，可采用水力旋流器或具有螺旋卸料装置的卧式离心机，前者多用于第一段浓缩，得到浓度高且易于过滤的沉砂，其溢流再经浓缩机浓缩，可减少浓缩机所需面积。后者脱水效率较高，可得到含80～95%固体的高浓度沉砂，不需再经过滤，简化了脱水流程，但设备构造较复杂。

当处理磁性物料时，可采用磁力脱水槽浓缩。

浓缩时添加某些凝聚剂或絮凝剂[22]，可加速微细颗粒的沉降。前者可使颗粒相互凝聚；后者可使细粒形成絮团。常用的凝聚剂多为无机电解质，如硫酸、石灰、明矾、硫酸亚铁等。常用的絮凝剂多为天然的或合成的高分子化合物，如淀粉、聚丙烯酰胺等。

7.3.　过　滤

过滤是在压差的作用下，使矿浆通过多孔的过滤介质（通常是各种纤维或金属丝编织而成的滤布），使固体物料与液体分离的过程。通过的液体称为滤液，阻留的固体称为滤饼。

选矿厂常用的过滤设备有：外滤式圆筒真空过滤机、内滤式真空过滤机、圆盘式真空过滤机以及70年代研制的连续自动压滤机。

过滤时可加入絮凝剂或助滤剂，以提高细粒物料的过滤效率（见液固分离）。

7.4.　干　燥

干燥是用加热蒸发的方法从物料中除去水分的过程。常用的设备是圆筒干燥机。为回收被热风带出的微细粒物料，需设置集尘装置。流态化干燥法和喷雾干燥法可以提高干燥效率，但仅在技术经济合理时才宜采用(见干燥)。

8.　矿物分选的实际应用

详见表7所列。

表7　矿物分选的实际应用[23～26]

应用领域	矿石种类	选矿厂名称	矿石特性	分选方法及工艺特点	采用的主要分选设备	主要技术经济指标
有色金属	铜矿	江西德兴选矿厂	斑岩型铜矿床，主要矿物为黄铜矿、黄铁矿、辉钼矿，脉石矿物为石英	洗矿、矿砂与矿泥分别浮选	浮选机	原矿：Cu 0.55% 精矿：CU 24.4%，回收率86.2% 综合回收钼，钼精矿品位44.56%，收率44.15%

续表

应用领域	矿石种类	选矿厂名称	矿石特性	分选方法及工艺特点	采用的主要分选设备	主要技术经济指标
有色金属	铅锌多金属矿	广东凡口铅锌矿选矿厂	硫化铅锌矿石，主要矿物为方铅矿、闪锌矿、黄铁矿、石英、方解石、白云石、绢云母等	铅、锌、黄铁矿依次优先浮选	浮选机	原矿：Pb 5.12%，Zn 11.89%，S 28.25% 精矿： Pb 50.20%，回收率 78.83% Zn 51.36%，回收率 91.38% S 46.62%，回收率 46.85% 水耗：10.15m³/t 矿石 电耗：58.94kWh/t 矿石 钢球：3.332kg/t 矿石
	镍矿	甘肃金川有色金属公司铜镍选矿厂（第一选厂）	处理金川一矿区矿石，为岩浆熔离型矿床，主要金属矿物有黄铁矿、紫硫镍铁矿、黄铜矿，脉石矿物为橄榄石、蛇纹石等	阶段磨矿，碱性介质混合浮选	浮选机	原矿：Ni 1.75%，Cu 0.80% 混合精矿：Ni 6.15%，Cu 2.97% 回收率：Ni 88%，Cu 84% 水耗：6.2m³/t 矿石 电耗：49.2kWh/t 矿石 钢球：1.44kg/t 矿石
	锡矿	云南锡业公司大屯选矿厂硫化矿车间	锡石硫化矿，含锡磁黄铁矿、黄铁矿、黄铜矿、白钨矿、铁闪锌矿、自然铋、辉石、萤石、方解石、石英、云母等	硫化矿物全浮选，重选分离铋、钨、锡精矿，矿泥重选处理	浮选机 摇床 皮带溜槽	原矿：Sn 0.4% 精矿：Sn 55%，回收率 71% 水耗：20m³/t 矿石 电耗：65kWh/t 矿石 钢球：1.4kg/t 矿石
	钨矿	江西大吉山钨矿选矿厂	矿石类型为黑钨矿石，主要矿物有黑钨矿、白钨矿、黄铁矿、辉铋矿、辉钼矿，脉石矿物有石英、云母、长石、萤石、电气石等	人工预选，合格矿石再经重选，所得粗精矿及矿泥分别经抬浮、重选、磁选，获得钨、铋、钼等精矿产品	跳汰机 摇床 浮选机 振摆溜槽 磁选机	原矿：WO_3 0.29% 精矿：WO_3>65%，回收率 85% 综合回收： 铋精矿品位 Bi 16% 钼精矿品位 Mo 35% 水耗：15.5m³/t 矿石 电耗：14.6kWh/t 矿石 钢球：0.39kg/t 矿石
	钼矿	辽宁杨家杖子钼选矿厂	为热液交代矿床，主要矿物有辉钼矿、少量黄铁矿、黄铜矿、闪锌矿和方铅矿，非金属矿物有石榴石、透辉石、方解石和石英等	采用多次精选的浮选工艺	浮选机	原矿：MoS_2 0.15% 精矿：MoS_2 86%， 回收率 82% 电耗：31kWh/t 矿石 钢球：0.89kg/t 矿石
稀、贵金属	钛锆矿	攀枝花选钛厂	原料为选出铁精矿后的磁选尾矿，一般含 TiO_2 8%左右，主要矿物为钛铁矿，脉石矿物以辉石为主	采用重选粗选—浮选脱硫—磁选除铁—电选精选的工艺流程	螺旋选矿机 螺旋溜槽 浮选机 磁选机 电选机	原料：TiO_2 8.95% 电选给料：TiO_2 29.34% 最终精矿：TiO_2 47.07% 选钛总回收率：28.61%

续表

应用领域	矿石种类	选矿厂名称	矿石特性	分选方法及工艺特点	采用的主要分选设备	主要技术经济指标
稀、贵金属	钛锆矿	广东陆丰甲子锆矿	含锆英石为主的海滨砂矿床，主要有用矿物是锆英石，其次为钛铁矿、白钛矿、金红石、锡石等，脉石矿物以石英为主，尚有绿帘石、石榴石、电气石、长石等	采用水采 水运，螺旋溜槽选别，获得粗精矿，再经重选、电选、磁选及反浮选联合流程，获得独居石、锡石、钛铁矿、锆英石、金红石五种产品	螺旋溜槽 摇床 浮选机 磁选机 电选机	原矿：TiO_2 1.20%，ZrO_2 0.5% 锆英石精矿： ZrO_2 61.81%，回收率 83.07% 钛铁矿精矿： TiO_2 48.76%，回收率 62.52%
	黄金矿	山东招远金矿玲珑选厂	矿石类型为含金黄铁矿型，主要矿物为黄铁矿、黄铜矿、自然金、银金矿等，脉石矿物为石英、斜长石、绢云母等	采用浮选—氰化法提金工艺，生产金锭、银锭和硫精矿	浮选机 浸出槽 脱氧塔 压滤机	原矿：Au 5.86g/t 浮选精矿品位：62.14g/t 浮选回收率：95.39% 氰化回收率：97.30%
黑色金属	磁铁矿	鞍钢大孤山选矿厂	属鞍山式贫磁铁矿石，主要金属矿物是磁铁矿，少量褐铁矿、赤铁矿，脉石矿物主要是石英，次为角闪石、绿泥石、方解石等	两段磨矿—阶段磁选—细筛再磨流程	永磁筒式磁选机 永磁脱水槽 平面型细筛	原矿：T_{Fe} 29.81% 精矿： T_{Fe} 66.06%，回收率 80.31%
	赤铁矿	美国蒂尔登(Tilden)选矿厂	含铁矿物主要是假象赤铁矿，次为赤铁矿和针铁矿，脉石矿物以石英为主，另有少量含钙、镁、铝等矿物	采用絮凝—脱泥—阳离子反浮选工艺，处理细粒浸染赤铁石英岩	自磨机 砾磨机 旋流器 浮选机	原矿品位：T_{Fe} 35.9% 精矿品位： T_{Fe} 65.6%，回收率 70.2%
非金属	蓝晶石族矿物	河北邢台市魏鲁蓝晶石矿	矿石中蓝晶石矿物占13%，伴生矿物有：黑云母、石英、斜长石、铁铝榴石等	浮选—磁选联合流程，获蓝晶石、石榴石、磁铁矿三种产品	浮选机 磁选机	原矿含蓝晶石相 Al_2O_3 7.81% 精矿含蓝晶石相 Al_2O_3 56.34%，回收率 72.23% 磁铁矿精矿：T_{Fe} 69.79% 石榴石精矿纯度：57.43%
	含钾盐湖卤水	青海钾肥厂第一选矿厂	原料为盐田日晒光卤石矿	冷分解 浮选法工艺	螺旋分解机 浮选机	原料：KCl>16.00，NaCl<26.25%，$MgCl_2$<25.95% 精矿：KCl 92.23%，NaCl 1.15%，$MgCl_2$ 0.63% 回收率：65～72%

参考文献

[1] J.赖亚著，何伯泉、陈祥涌等译，《泡沫浮选表面化学》，1页，冶金工业出版社，北京，1987年。

[2] 中国大百科全书总编辑委员会《矿冶》编辑委员会，《中国大百科全书·矿冶》，62，95，131，148，270，405，711，858，861页，中国大百科全书出版社，北京，1984年。

[3] 《选矿手册》编辑委员会，《选矿手册》，第一卷，9页，冶金工业出版社，北京，1991年。

[4] M.C.富尔斯登瑙著，胡力行、吕永信等译，《浮选：纪念A.M.高登文集》，上卷，101，136页，冶金工业出版社，北京，1981年。

[5] П.В.利亚先柯著，东北工学院选矿教研组译，《重力选矿法》，3页，冶金工业出版社，北京，1957年。

[6] A.F.塔格特主编,阎庆甲译,《选矿手册》,第1卷至第4卷,冶金工业出版社,北京,1959~1963年。
[7] 吴式瑜、岳胜云编,《选煤基本知识》,132页,煤炭工业出版社,北京,1989年。
[8] 许时主编,《矿石可选性研究》,修订版,38页,冶金工业出版社,北京,1989年。
[9] 胡为柏主编,《浮选》,16页,冶金工业出版社,北京,1983年。
[10] 张洪恩等编,《红铁矿选矿》,218页,冶金工业出版社,北京,1983年。
[11] 龚明光主编,《浮游选矿》,193页,冶金工业出版社,北京,1981年。
[12] 《选矿手册》编辑委员会,《选矿手册》,第八卷,第五分册,6页,冶金工业出版社,北京,1988年。
[13] 《选矿学》编写组,《选矿学》,下册,2页,东北工学院选矿教研组,沈阳,1981年。
[14] Kirk-Othmer,3rd ed.,vol.12,p.15,1980.
[15] 东北工学院选矿教研室编,《选矿知识》,44页,冶金工业出版社,北京,1974年。
[16] H.Kitiskopoulous 等著,邵卫其译,《17届国际选矿会议译文集》(化工矿物选矿部分),7页,化工部化工矿山设计研究院,江苏连云港市,1992年。
[17] 杨顺梁、林任英编,《选矿知识问答》,153页,冶金工业出版社,北京,1988年。
[18] 王常任主编,《磁电选矿》,243页,冶金工业出版社,北京,1986年。
[19] B.A.威尔斯著,胡力行、傅维义、黄淦祥译,《选矿工艺学》,376页,冶金工业出版社,北京,1985年。
[20] A.C.切尔尼亚科著,郑飞译,《化学选矿》,67页,中国建筑工业出版社,北京,1982年。
[21] 《煤泥水处理》编译组,《选煤技术文集—煤泥水处理》,262页,煤炭工业出版社,北京,1979年。
[22] 梁为民编著,《凝聚与絮凝》,46页,冶金工业出版社,北京,1987年。
[23] 《选矿手册》编辑委员会,《选矿手册》,第八卷,第一分册,145,320,420页,冶金工业出版社,北京,1989年。
[24] 《选矿手册》编辑委员会,《选矿手册》,第八卷,第二分册,132,291,378,422,461页,冶金工业出版社,北京,1990年。
[25] 《选矿手册》编辑委员会,《选矿手册》,第八卷,第三分册,39,65,113,135,174,292,382页,冶金工业出版社,北京,1990年。
[26] 《选矿手册》编辑委员会,《选矿手册》,第八卷,第四分册,42,93,259,333,358页,冶金工业出版社,北京,1990年。

基本参考文献

1. 朱建光等著,《有机浮选药剂》,中国工业出版社,北京,1964年。
2. 见百熙编,《浮选药剂》,冶金工业出版社,北京,1981年。
3. 王淀佐编,《浮选剂作用原理及应用》,冶金工业出版社,北京,1982年。
4. 王淀佐编,《矿物浮选和浮选剂—理论和实践》,中南工业大学出版社,武昌,1986年。
5. 胡熙庚等编著,《浮选理论与工艺》,中南工业大学出版社,武昌,1991年。
6. B.N.克拉辛著,郑飞、顾丽兰译,《化学原料矿物选矿》,化学工业出版社,北京,1984年。
7. 中南矿冶学院、东北工学院编,《重力选矿》,冶金工业出版社,北京,1961年。
8. 北京矿业学院等编,《重力选矿》,中国工业出版社,北京,1961年。
9. 卢寿慈主编,《矿物颗粒分选工程》,冶金工业出版社,北京,1990年。

kuangwuzhiyingyangsu

矿物质营养素 Mineral Nutrients

胡正芝 中国食品发酵工业研究所

1. **综述** …… 59
1.1. 矿物质营养素的种类 …… 59
1.2. 矿物质营养素的来源与分布 …… 59
1.2.1. 天然水中的元素 …… 60
1.2.2. 大气中的元素 …… 60
1.2.3. 土壤中的元素 …… 60
1.2.4. 人体中的元素 …… 60
1.2.5. 常用食物中的矿物质营养素 …… 61
1.3. 矿物质营养素的生理功能 …… 61
1.4. 矿物质营养素与平衡膳食 …… 63
1.5. 矿物质营养素的毒性 …… 63
1.5.1. 元素缺乏症与过量积累的毒性 …… 63
1.5.2. 金属中毒机制 …… 63
1.5.3. 金属中毒的排除方法 …… 66
1.6. 矿物质营养素的检测手段 …… 66
2. **常量矿物质营养素** …… 67
2.1. 钙 …… 67
2.1.1. 钙的含量与分布 …… 67
2.1.2. 钙的生化功能 …… 67
2.1.3. 钙的吸收利用和排泄 …… 67
2.1.4. 钙的需要量和食物来源 …… 67
2.1.5. 钙的缺乏 …… 67
2.1.6. 钙的测定 …… 68
2.2. 磷 …… 68
2.2.1. 磷的含量与分布 …… 68
2.2.2. 磷的生化功能 …… 68
2.2.3. 磷的吸收和利用 …… 68
2.2.4. 磷的需要量和食物来源 …… 69
2.2.5. 磷的测定 …… 69
2.3. 钠、钾与氯 …… 69
2.3.1. 含量与分布 …… 69
2.3.2. 代谢功能 …… 69
2.3.3. 需要量、吸收与排泄 …… 69
2.3.4. 缺乏与过量 …… 70
2.3.5. 食物来源 …… 70
2.3.6. 钠、钾与氯的测定 …… 70
2.4. 镁 …… 70
2.4.1. 镁的含量、分布、吸收与排泄 …… 70
2.4.2. 镁的代谢功能 …… 70
2.4.3. 镁的需要量与食物来源 …… 71
2.4.4. 镁的缺乏 …… 71
2.4.5. 镁的测定 …… 71
2.5. 硫 …… 71
2.5.1. 硫的含量与分布 …… 71
2.5.2. 硫的生化功能 …… 71
2.5.3. 硫的吸收、排泄与食物来源 …… 71
2.5.4. 硫的测定 …… 71
3. **微量矿物质营养素** …… 71
3.1. 铜 …… 71
3.1.1. 铜在生物体内的存在形式与含量 …… 72
3.1.2. 铜的代谢 …… 72
3.1.3. 铜与其他元素的相互作用 …… 72
3.1.4. 铜的生化功能 …… 72
3.1.5. 铜的毒性 …… 73
3.1.6. 铜与健康、疾病 …… 73
3.1.7. 生物样品中铜的测定 …… 73
3.2. 锌 …… 73
3.2.1. 自然界和生物体内的锌 …… 74
3.2.2. 锌的代谢 …… 74
3.2.3. 锌的生化和细胞功能 …… 75
3.2.4. 锌与其他元素的相互作用 …… 75
3.2.5. 锌与健康、疾病 …… 76
3.2.6. 锌的毒性 …… 76
3.2.7. 生物样品中锌的测定 …… 77
3.3. 硒 …… 77
3.3.1. 自然界中的硒 …… 77
3.3.2. 生物体内的硒及其代谢 …… 77
3.3.3. 硒的生化功能 …… 77
3.3.4. 硒与其他元素的相互作用 …… 78
3.3.5. 硒与健康、疾病 …… 79
3.3.6. 硒的需要量与食物来源 …… 80
3.3.7. 具有生物效应的含硒物质 …… 80

3.3.8. 硒的毒性 …… 81
3.3.9. 生物样品中硒的测定 …… 81
3.4. 铬 …… 82
3.4.1. 自然界中的铬 …… 82
3.4.2. 人体和生物体内的铬 …… 82
3.4.3. 铬的生化功能 …… 82
3.4.4. 铬的毒性 …… 83
3.4.5. 铬与健康、疾病 …… 83
3.4.6. 生物样品中铬的测定 …… 83
3.5. 钼 …… 83
3.5.1. 自然界中的钼 …… 83
3.5.2. 钼在生物体内的分布与代谢 …… 84
3.5.3. 钼与其他元素的相互作用 …… 84
3.5.4. 钼的生化功能 …… 85
3.5.5. 钼与健康、疾病 …… 86
3.5.6. 钼的毒性 …… 86
3.5.7. 生物样品中钼的测定 …… 86
3.6. 氟 …… 87
3.6.1. 氟在自然界中的分布与循环 …… 87
3.6.2. 氟在生物体内的分布与代谢 …… 87
3.6.3. 氟的生化功能 …… 88
3.6.4. 氟与健康及人体氟摄入量 …… 88
3.6.5. 氟的毒性和人体氟中毒 …… 89
3.6.6. 氟与其他元素的相互作用 …… 90
3.6.7. 氟的测定方法 …… 90
3.7. 碘 …… 90
3.7.1. 自然界中的碘 …… 90
3.7.2. 人体内的碘及其代谢 …… 91
3.7.3. 碘的生化功能 …… 91
3.7.4. 碘与健康、疾病 …… 92
3.7.5. 碘的分析方法 …… 92
3.8. 锰 …… 93
3.8.1. 自然界中的锰 …… 93
3.8.2. 生物体内的锰含量、需要量及代谢 …… 93
3.8.3. 锰的生化功能 …… 94
3.8.4. 锰与其他元素间的相互作用 …… 94
3.8.5. 缺锰与健康、疾病 …… 94
3.8.6. 锰的毒性 …… 95
3.8.7. 生物样品中锰的测定 …… 95
3.9. 铁 …… 96
3.9.1. 生物体内的铁与铁代谢 …… 96
3.9.2. 铁的生化功能 …… 96
3.9.3. 铁与疾病 …… 97
3.9.4. 铁的毒性 …… 98
3.9.5. 生物样品中铁的测定 …… 98
3.10. 钴 …… 98
3.10.1. 钴在自然界中的分布 …… 98
3.10.2. 钴在生物体中的分布与代谢 …… 99
3.10.3. 钴的生化功能 …… 99
3.10.4. 钴的毒性 …… 100
3.10.5. 钴的测定 …… 100
3.11. 硅 …… 100
3.11.1. 自然界中的硅 …… 100
3.11.2. 生物体内的硅及其代谢 …… 101
3.11.3. 硅的生化功能 …… 101
3.11.4. 硅与其他元素间的相互作用 …… 101
3.11.5. 硅与健康、疾病 …… 102
3.11.6. 硅的毒性 …… 102
3.11.7. 硅的测定方法 …… 102
3.12. 锡 …… 102
3.12.1. 自然界中的锡 …… 102
3.12.2. 生物体内的锡及其代谢 …… 102
3.12.3. 锡的生物效应 …… 103
3.12.4. 锡与其他元素的相互作用 …… 103
3.12.5. 锡的毒性与健康的关系 …… 103
3.12.6. 锡的分析方法 …… 104
3.13. 钒 …… 104
3.13.1. 自然界中的钒 …… 104
3.13.2. 生物体内的钒及其代谢 …… 104
3.13.3. 钒的生化功能 …… 105
3.13.4. 钒的生理作用 …… 105
3.13.5. 钒与人体健康 …… 106
3.13.6. 钒的毒理学性质 …… 106
3.13.7. 生物样品中钒的测定 …… 107
3.14. 镍 …… 107
3.14.1. 自然界中的镍 …… 107
3.14.2. 生物体中的镍及其代谢 …… 108
3.14.3. 镍的生化功能 …… 108
3.14.4. 生物体内镍与其他元素的相互作用 …… 109
3.14.5. 镍与健康、疾病 …… 109
3.14.6. 生物样品中镍的测定 …… 109
3.15. 砷 …… 110
3.15.1. 环境中的砷 …… 110
3.15.2. 生物体内的砷 …… 110
3.15.3. 砷的代谢 …… 110
3.15.4. 砷的生物效应 …… 111
3.15.5. 砷与其他营养素的相互作用 …… 111
3.15.6. 砷的毒性 …… 111
3.15.7. 生物样品中砷的测定 …… 112
3.16. 锂 …… 112
3.16.1. 自然界中的锂 …… 112
3.16.2. 生物体中的锂 …… 113
3.16.3. 锂的代谢 …… 113
3.16.4. 锂的生理、生化作用 …… 113

3.16.5. 锂与健康、疾病 …… 113
3.16.6. 锂的毒性作用 …… 114
3.16.7. 锂的测定方法 …… 114
3.17. 铝 …… 114
3.17.1. 自然界中铝的状态与循环 …… 114
3.17.2. 生物体内的铝及其代谢 …… 114
3.17.3. 铝与其他元素间的相互作用 …… 115
3.17.4. 铝的生物效应 …… 115
3.17.5. 铝的毒理学 …… 116
3.17.6. 铝与健康、疾病 …… 116
3.17.7. 铝的测定方法 …… 116
3.18. 硼 …… 117
3.18.1. 自然界中的硼 …… 117
3.18.2. 植物体内的硼 …… 117
3.18.3. 硼与其他元素的相互作用 …… 117
3.18.4. 硼在植物体内的生物效应 …… 117
3.18.5. 植物的缺硼与硼中毒 …… 118
3.18.6. 人、动物与硼 …… 118
3.18.7. 硼的测定方法 …… 118
3.19. 锗 …… 118
3.19.1. 自然界中的锗 …… 119
3.19.2. 生物体内的锗及其代谢 …… 119
3.19.3. 具有生物活性的有机锗化合物 …… 120
3.19.4. 锗的生物效应 …… 120
3.19.5. 锗与健康、疾病 …… 121
3.19.6. 锗的毒性 …… 121
3.19.7. 生物样品中锗的测定 …… 121
3.20. 锶 …… 122
3.20.1. 自然界中的锶 …… 122
3.20.2. 人体内的锶与代谢 …… 122
3.20.3. 锶与健康的关系 …… 122
3.20.4. 锶的毒性 …… 122
3.20.5. 锶的测定方法 …… 123
参考文献 …… 123
基本参考文献 …… 138

1. 综 述

人的生、老、病、死是与生物分子如蛋白质、脂类、多糖、核酸、激素、维生素和酶等密切联系在一起的。随着生命科学的发展，尤其是生物医学和痕量分析技术的提高，人们发现矿物质营养素与上述生物分子的有机联系。矿物质营养素在生命活动中起着关键过程的调控作用；而且它们不象某些维生素等能在人体内自行合成，所以，从这种意义上来说，它们甚至比维生素等更为重要。

人体对矿物质营养素的需要量虽然不像蛋白质、脂肪、糖类那么多，但它们是机体组成的重要成分，是维持机体正常生理功能所不可缺少。矿物质营养素包含在生命的最基础过程之中。例如，人的呼吸作用藉助于含铁血红蛋白和含锌碳酸酐酶；保持人体细胞高含氧量的超氧化岐化酶中含有锰、铜、锌和铁；人体的骨胳是由钙、磷和包埋在有机体中的镁、钠以及其它痕量离子所组成；人体体液的调节和酸碱平衡需要钠、钾和氯化物；胰脏中胰岛素的产生和贮存必需有锌参加；神经与肌肉的兴奋和血液的凝结需要钙；锌和锰在与细胞新陈代谢有关的酶中起活化剂的作用等等。

1.1. 矿物质营养素的种类

存在于生物体内的矿物质营养素包括：(1)必需营养元素，按其在体内的含量不同，又分为常量营养元素和微量营养元素；和 (2) 可能有益或辅助营养元素。

目前认为人体所必需的矿物质营养素有25种。其中在机体内含量较多、需要量也较大的常量元素有：钙、磷、钠、钾、镁、氮、碳、氢、氧、硫、氯等11种；在体内含量甚微的营养元素有：铁、锌、铜、锰、钼、镍、钴、氟、碘、硒、铬、锡、硅、钒等14种。人体组织中所含多数矿物质营养素，在正常代谢情况下，其含量比美国国家科学研究院推荐的限量[1]大得多。有些痕量元素，如铷、锶、钛、铌、硼、锗，在人体组织中的生理作用不明显，也不表现毒性，属上述第二类。详见图1。

人体中每种元素所呈现的生物效应的强、弱取决于特定器官、体液中该元素的浓度以及其存在形态。对于必需元素和有益元素来说，各有一段最佳浓度，有的具有较大的体内恒定值，如锌；有的在最佳浓度和中毒浓度之间只有一个狭窄的安全范围，如铜和硒。上述元素的划分界限并非固定不变，随着诊断方法和检测手段的逐渐完善，人们对营养素之间的相互作用、微量营养素在生命过程中的意义、生理功能、代谢过程、缺乏症和中毒症等的认识在逐步加深。例如铁是最早发现的必需微量矿物质营养素，接着发现的是碘，60年代共确认了9种，锡、钒、氟、硅和镍是70年代以后相继被确认属于必需微量矿物质营养素，截至目前共确认了14种微量元素是动物和人类所必需，其中锡仍有争议。此外，砷尚未获公认，硼仅参与植物的生命过程，对动物的作用尚未明确。由此可见，它们的归属还在不断的修正。

1.2. 矿物质营养素的来源与分布

矿物质营养素来源于饮食、空气和各种外源性物质，

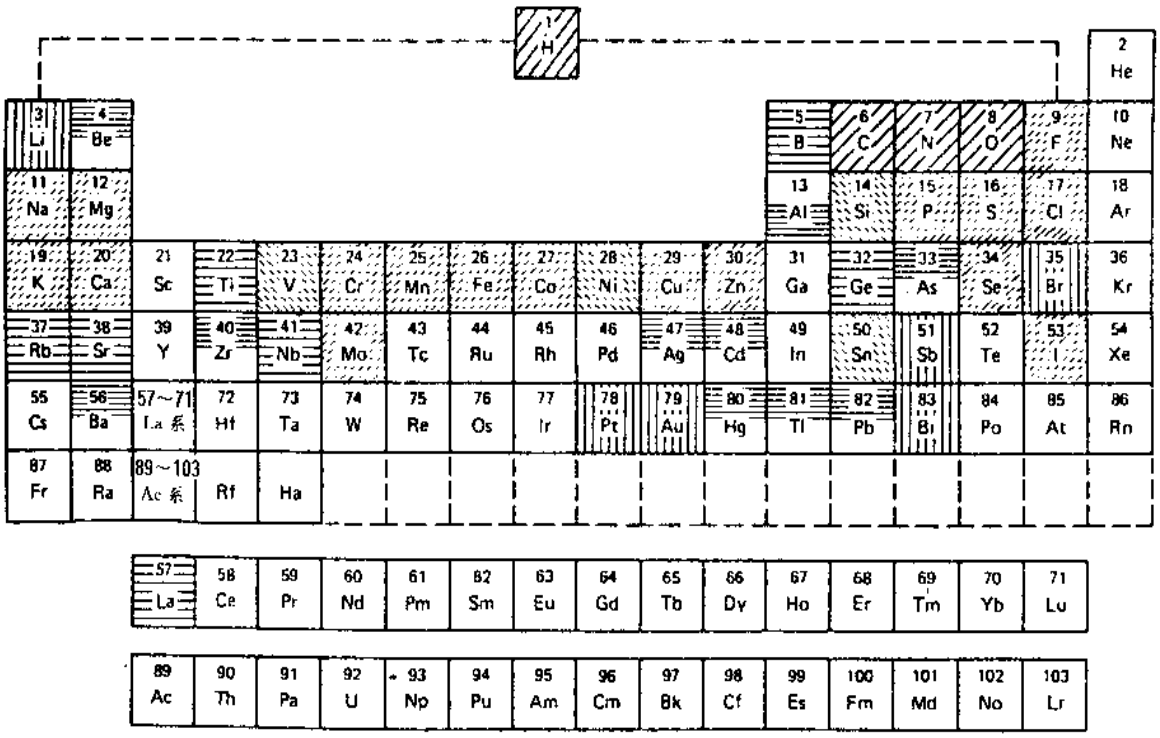


图1 表示元素在生物体系中重要性的周期表

一生物有机化合物的主要元素；人类、动物所必需的矿物质营养素；

一动物、可能人类必需的矿物质营养素；存在人体内的元素，是营养素还是有毒元素尚未明确；

一用于医药的元素；一通常有毒的元素；一存在人体内的元素，可能有毒

其分布面极为广阔。

1.2.1. 天然水中的元素

由于河流汇集来自其流域的可溶性物质，因而它的组成随气候、地质情况和大城市的出现而变化，其所含元素的存在形态也较为复杂。通常温带河流以含较多的钙离子和碳酸氢根为特征，热带的河水含有较多的铝、铁、硅和有机质，而干旱地区的河流则含有大量的钠离子、氯化物和硫酸盐。海水中的主要阳、阴离子是 Na^+、K^+、Mg^{2+}、Ca^{2+}、Cl^-、SO_4^{2-} 和 HCO_3^-，它们的浓度随深度而变化。

1.2.2. 大气中的元素

大气的主要组分是氮和氧，其他有氢、二氧化碳、一氧化碳、甲烷、氮氧化物、二氧化硫和硫化氢等。城市或工厂附近的大气中，则还含有重金属化合物、砷化合物、氟化物和石棉等烟雾飘尘。由于雨水的冲洗和沉降，它们也成为生物不容忽视的元素来源。鉴于尘埃和金属元素在大气中的分布极不均匀，人们对每年从地面排放到大气中的某些元素，只能作出数量级的估算。Lantzy 等曾估算来自土壤和火山尘埃的年通量分别是 5×10^{14}g 和 1.5×10^{14}g。从大气输入海洋的 Cu、Ni、V、Sn、I、Cr、Cd、Hg、Pb 等元素，分别为 $10^7\sim10^8$kg/a。

1.2.3. 土壤中的元素

由于土壤类型很多，可以预料其元素含量和种类变化较大。例如富含有机质的土壤中碳、氮、磷和硫含量丰富；厂矿附近的土壤富集较多的重金属，银、铜、汞、铅、锑、锌和砷等；土壤的较下层是粘土矿物和水合氧化物的聚集处，这里富含的元素有铝、铁、镓、镁、镍、钛、钒和锆；旱成土的表面会富含硼、氯、锂和钠；但通常由于雨水的冲洗，土壤的表层元素含量较少。

1.2.4. 人体中的元素

碳、氧、氢和氮大量地存在于生物体内的有机物中，磷是含量最多的无机元素之一，也是构成许多生物活性化合物重要结构单元的元素。钠、钾、镁、钙和硫为次丰量元素，其中前4种是体液和细胞质的主要成分，钙是构成生物体的骨架物质，硫则是有机物的一种组分。植物不能向动物提供足够的钠，所以动物饲料中需补充食盐。上述11种常量元素占人体总重量的99.95%，构成人体中的主要组分（见表1）。含量较低的有重要的过渡

表1　人体内主要矿物质营养素的含量、需要量与分布

营养元素	人体内含量,mg/kg体重		日需要量 mg/d	主要分布部位
	a	b		
常量元素				
C	19.4×10^4			
H	9.3×10^4			
O	62.8×10^4			
N	5.1×10^4			
S	6.4×10^3	$(1.6\sim2.5)\times10^3$	根据蛋白质需要量	
P	6.3×10^3	$(1.1\sim1.2)\times10^4$	800	85%存在于骨骼和牙齿中
Cl	1.8×10^3	$(1.2\sim1.5)\times10^3$	$(1.7\sim5.1)\times10^3$	
K	2.2×10^3	$(2.0\sim3.5)\times10^3$	1875～5625	主要分布在血浆、组织中
Na	2.6×10^3	$(1.5\sim1.6)\times10^3$	1100～3300	主要分布在血浆、血清、肌肉和组织中
Ca	1.4×10^4	$(1.4\sim2.0)\times10^4$	800	99%存在于骨骼和牙齿中
Mg	4.0×10^2	$(2.7\sim5.0)\times10^2$	300,350	
微量元素				
Cu	4	1.0～2.5	2.0～3.0	肌肉中含34.7%,其余在肝、心、脾、肾、脑、血液内
Zn	25	33～50	15	肌肉中含65.2%,其余在肝、肾、心、胰、脾、脑、肾上腺内
Se	0.21	0.2～0.3	0.05～0.2	肌肉中含38.3%,其余在肝、皮肤等内
Cr	0.02～0.04	0.06～0.2	0.05～0.2	皮肤内含37%
Mo	0.2	0.1～0.5	0.15～0.5	肝内含19%,其余在肾、脾、肺、脑和肌肉内
F	37.1	37	1.5～4.0	骨内含98.9%
I	1	0.2～0.4	0.15	甲状腺内含87.4%
Mn	1	0.2～4.0	2.5～5.0	骨内含43.4%,其余在肝、胰、肾、脑、肌肉内
Fe	50	60～66	10,18	血红蛋白中含70.5%,其余在铁蛋白、肌红蛋白、细胞色素等中
Co	0.04	0.02	0.003	骨髓中含18.6%,其余在肝、脾、肾、心内
Ni	0.04			皮肤内含18%
Sn	2			脂肪和皮肤中含25%
Si	40			非常不定
V	0.03			脂肪内含量>90%
Rb	9			
Sr	4			骨内含99%
Br	2			肌肉内含60%
Al	0.5			肺内19.2%,骨内34.5%
Pb	0.5			骨内91.6%
Ba	0.3			骨内91%
B	0.2			
As	0.05			
Cd	0.71			肾、肝27.8%
Li	0.03			肌肉50%
Hg	0.19			脂肪、肌肉69.2%

注：a. 摘自王夔主编,《生命科学中的微量元素》。
b. 摘自参考文献[1]。

金属元素钒、铁、锰、钴、铜、锌、钼以及非金属元素碘和硒等微量元素。其他如铝、锶、钡、铅、镉和砷等虽然到处都有,但至今尚未被证实是人体或其他生物体所必需。人们正在进行深入研究,有的已由被忽视变成引人注目起来。

1.2.5.　常用食物中的矿物质营养素

食物是人体矿物质营养素的主要来源。人类为满足

机体正常生理功能的需要，必须对各类食物中矿物质营养素作详细的分析，了解那些食物含有比较丰富的必需矿物质营养素，以适应平衡膳食的需要。在这方面国内外学者均作了大量工作，发表了各种食物成分表。

从食物成分表中可以看出，常量和微量矿物质营养素普遍存在于各类食物中。其中常量元素Ca、Mg、K以海食品、坚果等含量最丰；咸食品中富含钠和氯；硫主要含在高蛋白食物中，如鸡、鱼、肝、牛羊肉、全谷粉、蛋等；含微量元素铬较高的有坚果和谷类，其次是海味、肉类和脂肪；锰在坚果和叶菜类中含量较丰，茶叶也是重要锰源，此外，谷类含锰量一般都超过10mg/kg；钴在肝、虾和鱼中含量较多；羊肝、口蘑、虾米中含有大量铜，(分别达89.8mg/kg、58.3mg/kg和27mg/kg)，而茶叶、葵花子油、坚果、豆类等铜含量均超过10mg/kg，各种饮食中含铜量变化范围可达数倍，一般人不会摄取不足；瘦肉和鱼是最丰富的锌源，在蛋黄、小麦、面筋、玉米、茶叶、白扁豆、可可、酵母等食物中，含锌量均超过20mg/kg，只要常吃全谷类、坚果、肉类和海味，就能获得足够的锌；硒存在量较低，苋菜、鱿鱼、海参、金针、淡菜等含量较高的食物中也只有1～4.4mg/kg，不过人们对它的需要量也相对较少；豆荚类和动物脏器中含有大量的钼，由于钼是牛奶中一种酶的组分，所以牛奶也是一个钼的来源；氟在茶、海食品中含量较多；硅主要含在高纤维谷粒（例如燕麦）、粗糖和器官肉内；碘主要含在海食品（以海带含量最高、其次为紫菜、发菜、海参等）、山药、柿子、鸡蛋等食品中；海味食品、谷和谷制食品、种子和奶粉中含有微量钒；谷物和罐头食品中含有微量锡；谷物、蔬菜和牡蛎中含有微量镍；调味品和香料中微量元素含量也颇丰富，但因人们食用量很少，它们也就不成为微量元素的重要来源了。

1.3. 矿物质营养素的生理功能[2]

矿物质营养素在维持正常生理状态中具有很多方面的作用，其主要生理功能可归纳为如下：

(1) 构成机体组织的重要材料。如钙、磷、镁是骨骼和牙齿的重要成分，磷、硫是构成组蛋白的成分；

(2) 与蛋白质协同作用，维持组织细胞的渗透压；

(3) 与体内其他物质一起，维持机体酸碱平衡，保护内环境的衡定；

(4) 各种无机离子，特别是钾、钠、钙、镁离子，维持神经、肌肉的正常兴奋性和细胞膜通透性；

(5) 机体某些具有特殊生理功能的重要成分，如血红蛋白和细胞色素酶系统中的铁、甲状腺激素中的碘等；

(6) 很多酶系统的激活剂或组成成分，如氯离子对唾液淀粉酶的作用等。

表2归纳了人体内主要矿物质营养素的主要功能。

表2 人体内主要矿物质营养素的主要功能

营养元素	主要功能	营养元素	主要功能
钙	构成骨骼、牙齿的主要成分，帮助血液凝结和某些酶的活化，维持神经的传导性能、肌肉的伸缩性、心跳的规律性、毛细血管的正常渗透压和体液的酸碱平衡	铜	各种含铜金属酶和含铜蛋白质的成分，催化血红蛋白的合成
		锌	含锌金属酶的成分，参与核酸和蛋白质的代谢
磷	构成骨骼、牙齿、细胞核蛋白和各种酶的主要成分，帮助葡萄糖、脂肪、蛋白质的代谢	锰	活化硫酸软骨素合成的酶系统，促进正常成骨作用，促进生长
钾	细胞内液中的主要阳离子，维持体内的水平衡、渗透压和酸碱平衡，加强肌肉的兴奋性，维持心跳规律，参与蛋白质、碳水化合物和热能代谢	钼	构成黄嘌呤氧化酶、醛氧化酶、亚硫酸氧化酶的主要成分
		镍	在血浆中与α_2球蛋白结合，为活化一些酶的必需物质
钠	细胞外液中的主要阳离子，维持体内的水平衡、渗透压和酸碱平衡，加强肌肉的兴奋性	铬	激活胰岛素
		钴	维生素B_{12}的成分，促进血细胞的成熟
镁	细胞内液中第二重要阳离子，激活体内多种酶，维持核酸结构的稳定性，抑制神经的兴奋性，参与体内蛋白质的合成、肌肉收缩和体温调节	氟	牙齿和骨骼的成分，预防龋齿
		碘	构成甲状腺素的重要成分，调节体内热能代谢和蛋白质、脂肪的合成与分解作用
硫	蛋白质的组分，组成Fe-S蛋白质	硒	构成谷胱甘肽过氧化物酶的成分，参与辅酶Q和辅酶A的合成
氯	胃酸的主要成分，细胞外液中的主要阴离子，维持体内水平衡、渗透压和酸碱平衡，激活唾液中的淀粉酶	硅	构成某些葡萄糖氨基多糖和多糖羧酸的主要成分，参与多糖的代谢，为生物连接剂，与结缔组织的弹性和结构有关
铁	构成血红蛋白、肌红蛋白、细胞色素和其它酶系统的主要成分，帮助氧的运输		

1.4. 矿物质营养素与平衡膳食

人类在长期进化过程中，不断地寻找和选择食物以改善膳食，因此，在人体的生理营养需要和膳食之间建立了平衡关系。如果这种关系失调，即膳食不能适应人体的营养需要，就会产生不利于人体健康的影响，甚至导致某种营养性疾病。

平衡膳食（balanced diet）系由多种食物构成。它不但要提供足够数量的热量和各种营养素，以满足人体正常生理需要，而且要保持各种营养素之间的数量平衡，以利于它们的吸收和利用，达到合理营养的目的。随着人们对必需营养素及其相互关系知识的丰富和深入，对有效地利用食物资源、科学地加工食品、合理地调配膳食和充分地发挥营养效能、提供了科学基础。中国历史悠久，在发掘食物资源、酿酒、发酵食品、豆制品和烹调技术造诣上，著称于世。许多国家制订了膳食供给量的标准，作为评价平衡膳食的依据[3]。中国生理科学会和中国医学科学院等 1981 年提出并经中国营养学会 1988 年修订的中国人民膳食部分营养素推荐量（如表 3 所示），其中对常量营养元素钙、镁和微量营养元素铁、锌、硒和碘等十种的供给量作出了明确的建议，其他必需微量营养元素包含在各种蛋白质和多样食物之中。此外，尚需一定量的维生素 D、E、硫胺素、核黄素、烟酸和抗坏血酸等。

由于动物能从它们的食物和环境中富集有毒物质；植物在代谢过程中能蓄积或合成特殊有毒物质；生长在植物和动物食品中的细菌和霉菌能产生毒素；所以，人们在满足正常营养需要的同时，也摄入了许多有害物质。而摄入的这些物质之所以很少发生危害，其原因有二：一是每日摄入量低于中毒剂量，又不会在体内蓄积以至达到中毒剂量；另一是毒物之间具有相互拮抗作用，例如锌能降低镉的毒性，DDT 诱导产生的酶能使别的化合物解毒等等；由于食物中所含有毒物质极低，只有长期大量食用某种食物才能出现明显的生物学作用。所以通常人们认为，多样化的膳食是获得各种适量基本营养素的最好方法。这是一个很科学的论断，因为它不但符合广谱而平衡的膳食原则，而且也是避免食品中有毒物质达到有害剂量的有效方法之一。

1.5. 矿物质营养素的毒性

唐任寰、刘元方等在研究周期表中主族和副族元素对动物细胞生长分裂的影响时，发现主族元素中从上至下元素对细胞的营养促进作用减弱、毒性抑制增强，同周期中从左至右元素对细胞的营养促进作用减弱，而毒性抑制增强的规律性[4,5]。后来又在研究主族元素对植物细胞生长分裂的影响中取得一致的结果[6]。这一元素间内在生物学规律的重要揭示，不仅概括了已知生物元素与毒性元素的归属，确证了生物与环境中存在元素的密切关系，还为稀有元素和常见元素间关系的研究提供了有益的启示。例如，根据锗在周期表中的偏前位置以及环境丰度，预测它可能是有益元素，还有锂、铝、铷和锶值得研究。而位于周期表中、后部且丰度较低的汞、铊、铅则倾向是有毒元素[7]，这点与 Schroeder 所说相符。

生物从环境中摄取食物时，不可避免地要面临有毒元素的威协，并因此产生解毒机制。有些生物能通过食物链富集一些特殊元素。由于生物的体内平衡调节机制只能在一定的限度内生效，所以当摄入金属离子过多时，就会对生物体产生毒害作用。目前已被证实对维持人体正常生理功能所必需的常量和微量矿物质营养素仅 25 种，而镉、铅、汞等已被确认为极高毒性的元素[8]。

1.5.1. 元素缺乏症与过量积累的毒性

生物和人在摄取的营养物质中，必需矿物质营养素严重不足，会导致生长迟缓、繁殖衰退甚至死亡。这种失调往往可以通过补充予以纠正。反之，当元素变化幅度超过生物适应能力的限度时，生理上也会产生反应，发生损害健康的疾病。人们发现几乎所有元素在高浓度时都有不同程度的毒性，表 4 列出各种元素不足和过量时对哺乳动物的影响。

1.5.2. 金属中毒机制

金属毒性机制是一个十分复杂的问题。金属及其化合物对生物体内某些器官和生物分子的毒性作用，与金属的侵入途径、浓度、溶解性、存在状态、代谢特点、金属本身的毒性、生物体的种类及其健康状况等因素密切相关。一般地说，下列任何一种机制都能引起金属的毒性：

(1) 阻断了生物分子表现活性所必需的功能基。例如，Hg(Ⅰ)、Ag(Ⅰ)离子与酶中半胱氨酸残基的 SH 基结合，抑制了酶的催化活性；

(2) 置换了生物分子中必需的金属离子。例如，Be(Ⅱ)取代 Mg(Ⅱ)-激活性酶中的 Mg(Ⅱ)，阻断了酶的活性；

(3) 改变了生物分子构型或结构。例如，金属离子与多核苷酸结合，改变其构型，使其功能转变，从而导致癌症和先天性畸形。

此外，金属在体内的毒性作用，还受以下一些因素的影响。

(1) 金属本身存在形式。例如，无机汞和有机汞在人体消化道中的吸收率不同，呈现的毒性也不一样，以吸收率最高的甲基汞毒性最大。

(2) 生物体的营养状况。例如，蛋氨酸结构中的硫可与硒互换 BF，因而蛋氨酸对硒有防护作用；维生素 C 能使六价铬还原成三价，从而使毒性大为降低；锌、镉的毒性受膳食中植酸、蛋白质、维生素C、D和钙、铁等的

表3 中国人民每日膳食中某些营养素的推荐量

类别	能量 kcal	蛋白质 g	钙 mg	铁 mg	锌 mg	硒 μg	碘 μg	镁 mg	铜 μg/kg体重	钼 μg/kg体重	锰 mg	铬 mg	氟 mg	镍 mg
成年男子														
(体重63kg)														
极轻体力劳动	2400	70	800	12	15	50	150	200～300	30	2	5～10	2～2.5	0.5～1.5	0.25～0.5
轻体力劳动	2600	80	800	12	15	50	150							
中等体力劳动	3000	90	800	12	15	50	150							
重体力劳动	3400	100	800	12	15	50	150							
极重体力劳动	4000	110	800	12	15	50	150							
成年女子														
(体重53kg)														
极轻体力劳动	2100	65	600	18	15	50	150	200～300	30	2	5～10	2～2.5	0.5～1.5	0.25～0.5
轻体力劳动	2300	70	600	18	15	50	150							
中等体力劳动	2700	80	600	18	15	50	150							
重体力劳动	3000	90	600	18	15	50	150							
孕妇(后5个月)	+200	+20	1500	28	20	50	175	+25						
乳母	+800	+25	1500	28	20	50	200	+75						
少年男子														
16～19岁	2800	90	1000	15	15	50	150	300～400						
13～16岁	2400	80	1200	15	15	50	150							
少年女子														
16～19岁	2400	80	1000	20	15	50	150	200～300						
13～16岁	2300	80	1200	20	15	50	150							
儿童(平均值)														
10～13岁	2200	70	1000	12	15	50	120							
7～10岁	2000	65	800	10	10	40	120	150～250	40					
5～7岁	1600	55	800	10	10	40	70	100～200	80					
3～5岁	1400	50	800	10	10	40	70							
2～3岁	1200	45	600	10	10	20	70	75～150	80					
1～2岁	1100	40	600	10	10	20	70							
1岁以下	100/kg体重	2～4/kg体重	600	10	5	15	50	50～70	80					
6个月以下	120/kg体重		400	10	3	15	40	50～60	80					

注：1cal=4.1868J。

影响。

(3)金属间的相互作用。例如，锌是镉的代谢拮抗物，它与镉争夺金属硫蛋白上的巯基；膳食中铁和铬的缺乏，可使铅的毒性增大；硒和汞可形成络合物，从而减轻汞的毒性；铜可增加汞的毒性、降低钼的毒性，而钼也显著降低铜的吸收，引起铜缺乏；少量钴可增加硒的毒性；硒对镉、镍中毒有保护作用；膳食中铁、锌、铜总量及其相互比例，对铁吸收有干扰；铁、铜对过量锌的生物效应有改善作用[9]。表5综合了人膳食中各元素的正常含量范围、不足、中毒和致死量[10]。

表4　元素缺乏和过量对哺乳动物产生的失调症状

元素	缺乏症状	过量症状	元素	缺乏症状	过量症状
钙	骨骼、牙齿发育不正常，骨质疏松病、骨质软化病、软骨病、血凝不正常，容易流血不止，肌肉痉挛	动脉粥样硬化、白内障、胆结石	锌	生长迟缓、矮小、精神迟钝、侏儒病生殖腺发育不全，伤口愈合慢，味觉迟钝	贫血病
磷	骨骼、牙齿发育不正常，骨质疏松、骨质软化病、软骨病、容易骨折，食欲不振(人的磷缺乏病少见)		锰	粘液多糖合成减少，骨骼变形，影响生殖腺，头发变红(尚未见到人体原发性缺锰报道)	共济失调
钾	肌肉乏力，倦怠、嗜睡、严重缺乏时，发生麻痹，心律失常和代谢性碱中毒		钼	降低黄嘌呤氧化酶活性(尚未见到人体原发性缺钼报道)	生长受抑
钠	倦怠、晕眩、恶心、食欲不振、心率加速，脉搏细弱，血压下降，肌肉痉挛、严重缺乏时，可发生虚脱、昏迷	高血压	镍	皮炎、肝脏变化(尚未见到人体原发性缺镍报道)	皮炎、吸入引起肺癌
			铬	葡萄糖耐量异常，角膜不透明	吸入引起肺癌
			钴	恶性贫血	红细胞增多，心力衰竭
镁	神经与肌肉过敏，手足抽搐，心动过速，心律不齐，精神扩散迷惑，产生幻觉，心脏病，肾结石	镁中毒(昏睡、麻木、昏迷)	氟	不良的骨骼和牙齿，牙斑病，食欲不振	氟中毒，骨骼硬化、斑齿
			碘	甲状腺机能减退，甲状腺肿，母体缺碘，可使儿童发生克汀病，表现为生长迟缓，智力低下或痴呆	甲状腺机能亢进，Grave's 病
硫		高胱氨酸尿			
氯	食欲不振，婴儿生长削弱				
铁	血红蛋白减少，贫血，容易疲劳	青铜色糖尿病、班图人铁质沉着病铁生肺	硒	心脏病；促进癌症；不生育；白血球失效(尚未见到人体原发性缺硒报道)	癌症，指甲和头发变形
铜	红细胞生长缓慢，贫血。生长迟缓，情绪容易激动，弹性硬蛋白形成削弱，头发卷曲或退色	黄疸，威尔逊氏病	硅	软骨(尚未见到人体原发性缺硅报道)	肾结石；肺病

表5　各元素的正常范围、不足、中毒和致死量，mg/d

元素	不足量	正常范围	中毒量	致死量	元素	不足量	正常范围	中毒量	致死量
常量元素					As(Ⅲ)	0.07	0.04～1.4	5～50	50～340
C		300×10^3			B		1～3	4000	
H		350×10^3			Ba		0.6～1.7	200	3700
O		2600×10^3			Be		0.01		
N		16×10^3			Bi		0.005～0.02		
K		1400～4700	6000	14×10^3	Br		0.8～24	3000	$(35\sim350)\times10^3$
Na	45	$(2\sim15)\times10^3$		230×10^3	Ca	400	600～1400		
Ca	400	600～1400			Cd		0.007～0.3	3～330	1500～9000
Mg	12	250～380			Co	0.0002	0.005～1.8	500	
P		900～1900			Cr	0.005	0.01～1.2	200	3000～8000
S		850～930			Cs		0.004～0.03		
Cl	70	3000～6500			Cu	0.3	0.5～6		175～250
微量元素					F		0.3～5	20	2000
Ag		0.0014～0.08	60	1300～6200	Fe	6	6～40	200	$(7\sim35)\times10^3$
Al		2.45	5000		Ge		0.4～1.5		

续表

元素	不足量	正常范围	中毒量	致死量	元素	不足量	正常范围	中毒量	致死量
Hg		0.004～0.02	0.4	150～300	Si		18～1200		
I	0.015	0.1～0.2	2	(35～350)×10^3	Sn		0.2～3.5(～17)	2000	
Li		0.1～2	90～200		Sr		0.8～5		
Mn		0.4～10			Ta		0.001		
Mo		0.05～0.35	20①		Te		0.6		2000
Nb		0.02～0.6			Th		0.00005～0.003		
Ni	0.0006	0.3～0.5			Ti		0.8		
Pb		0.06～0.5	1	10×10^3	Tl		0.0015		600
Po		6×10^{-13}			U		0.001～0.002		
Ra		2×10^{-9}			V		0.04(～4)	18	
Rb		1.5～6			W		0.001～0.015		
Sb		0.002～1.3	100		Y		0.016		
Sc		0.00002～0.0005			Zn	5	5～40	150～600	6000
Se	0.006	0.006～0.2	5		Zr		0.05～4		

① 来自参考文献[11]。

1.5.3. 金属中毒的排除方法

人对金属中毒的预防应该是避免与金属或其化合物接触。如不幸发生中毒之后，可用螯合剂疗法作特殊治疗。目前使用的螯合剂有二巯基丙醇、青霉胺和EDTA剂等，由于各种螯合剂对金属的作用不同，故必须选择使用，详见表6。

表6 排除金属急性中毒的螯合剂

金属	螯合剂
铅	Na_2Ca EDTA，二巯基丙醇，青霉胺
汞	二巯基丙醇，青霉胺
砷	二巯基丙醇
铁	去铁敏(desferrioxamine)
铜	青霉胺，Na_2Ca EDTA
镉	Na_2Ca EDTA
锌	二巯基丙醇
铊	二巯基丙醇
镍	二巯基丙醇，二硫代氨基甲酸钠
锰	Na_2Ca EDTA

1.6. 矿物质营养素的检测手段

人类的全部知识均来源于观察技术和测量手段。目前，人们用来了解空气、土壤、水等周围环境，以及食品、动物、植物、人体组织和排泄物中矿物质营养素的含量和分布所采用的主要分析方法计有：原子吸收光谱法(AAS)、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)、X射线荧光光谱法(XRF)、质子激发X射线荧光光谱法(PIXE)、火花源质谱法(SSMS)、中子活化分析法(NAA)、阳离子溶出伏安法(ASV)、离子选择电极法(ISE)和电位测定法等。这些测定技术兼容了灵敏度高、选择性强、快速、简便和多元素同时测定。但任何一个单一技术都不能满足各微量元素的统一要求。

AAS法的优点是简单、灵敏，缺点是样品前处理较繁琐，有仪器带来的污染、损失、基体效应和干扰，而且只能测定单个元素。

ICP-AES法的优点是可以同时测定多种元素。有人采用该法同时测定了人血、脑、发、心和肺组织以及食品、环境样品中的20多种元素。其含量从百分之几低至十亿分之几。已估出此法对生物样品中70种元素的测定极限。

XRF法用于同时测定生物组织中的多种元素，是利用原子被X射线激发，产生特征荧光X射线，根据其能量和强度作定量测定。有人应用该法测定了动物血样中的14种元素。缺点是灵敏度不够，样品需进行预浓缩和基体处理。

PIXE法除激发光源为高能质子外，与XRF法类似。使用该法比XRF法更快，灵敏度也较高，但由于基体效应高，也需将样品灰化。

SSMS法具有灵敏度高和多元素同时测定的优点。样品常用高纯石墨混合压成电极，原子通过火花气化和离子化，再根据光谱磁场中的质-荷比来分解。样品制备所需时间也较多。

NAA法的样品制备工作是最少的，能进行各种生物样品中多种元素的测定。中子照射在核反应堆中进行，可同时测定20多种元素，范围为10ppb～100ppm。缺点是价格昂贵，必须具备庞大的核反应堆，和防护措施。

ASV法测镉、铅、锌、铜等元素，浓度可低至0.1μg/L。但不能同时测定多种元素。

ISE法是最简单、价廉、灵敏的方法，但要求样品和标准基体要匹配。

所有分析测试技术都会产生误差，只有经常使用标准参比物质进行严格质量控制，减少测定误差，才能不断提高微量矿物质营养素分析的精度和准确度。

2. 常量矿物质营养素

2.1. 钙

钙常常与磷结合在一起在体内发挥作用，钙与磷的正常代谢由很多生理机构的敏锐平衡来维持。

2.1.1. 钙的含量与分布

钙是身体中含量最丰富的矿物质营养素，它约占体重的1.5～2%，占体内总矿物质的39%，其中99%以上的钙以磷酸钙和碳酸钙状态存在于骨骼和牙齿中，其余1%的钙存在在体液及软组织中。血液中的正常钙含量是9～11mg/100ml，其中大约48%呈离子状态，约46%与白蛋白结合，其余部分则以可扩散的络合物存在。

2.1.2. 钙的生化功能

骨骼是某些离子的储存器，特别是Ca^{2+}和PO_4^{3-}，可轻易地交流在骨骼与血液之间。每当人体摄入足量钙时，骨骼就储存起来，如果食物中钙质不足而身体发育、怀孕、授乳需钙量增加时，就由骨骼补给。如果此处没有储存，就从骨骼本身抽取，所以钙量长期摄取不足，会使骨骼构造受损。

存在于体液和软组织中的少量钙，是酶活化、血液凝固、体液流经细胞壁的控制、神经对刺激的反应以及心跳的韵律等的重要因素。Ca^{2+}能促进血小板释放血凝因子，是血凝块形成所必需；神经和肌肉的兴奋性取决于Na^+、K^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}和H^+的相对浓度，兴奋性随Ca^{2+}浓度降低（血钙过少症）而增加，若不纠正，便出现痉挛症状（肌肉痉挛、震颤，甚至惊厥）。但若血液中Ca^{2+}浓度过大量的增加（血钙过多症），又会损害肌肉的功能，甚至会发展到呼吸或心脏的衰退；钙离子还是乙酰胆碱释放中的一个因子，它能影响细胞膜的渗透性，能使ATP酶、解脂酶和一些蛋白酶活化，能促进维生素B_{12}被肠吸收。

2.1.3. 钙的吸收利用和排泄[12]

钙从来就不被完全吸收。通常只有30～40%被身体吸收利用，而60～70%随粪便排出体外。因此，食谱中的钙量必须数倍于身体需要量。另一方面，钙被身体吸收利用的效率，在很大程度上取决于食物的性质，因为只有以水溶性状态存在于肠内并不被其他成分所沉淀的钙，才能被吸收。例如，在碱性介质中，磷会与钙生成不溶性磷酸钙、某些谷物（例如燕麦）中所含有的植酸会与钙生成不溶性化合物，因而阻碍钙被吸收。蔬菜中钙的含量和可利用率，在一定程度上取决于蔬菜生长的土壤类型和所含草酸、植酸量，因为草酸钙不溶，不能被吸收，植酸能抑制钙在人体胃肠道中被吸收[13]。另一方面，脂肪与胆汁以及酸性介质则有助于钙的吸收。乳糖（在肠内呈乳酸状态）、某些氨基酸、维生素C、维生素A以及适量的维生素D都能帮助钙的吸收[12]。中国科学家为解决缺钙问题，努力寻求来源丰富、使用方便、安全无毒、营养效果好的钙源，并已发现对虾钙在大鼠体内吸收、利用、储留和促进生长发育效果均优于活性离子钙，仅次于脱脂奶粉，可作为补钙的良好来源[14]。

钙是经由血液传送至需要的地方，特别是骨骼。控制体内钙平衡的主要因子是降血钙素（calcitonin）、副甲状腺荷尔蒙（PTH）和维生素D代谢物，它们能使血液中的钙控制在正常浓度下。当钙浓度低于正常量时，PTH就将钙（与磷）由骨骼中运送出来；当血中钙浓度高于正常量时，降血钙素通过环状单磷酸腺苷起作用，抑制Ca^{2+}再吸收，增加尿钙量，经由肾脏排出体外。正常情况下，多数钙（65～75%）由粪便排出，其他由尿排出。也有一些是由汗排出的，在大量出汗的情况下，钙的排出量也很可观。粪便中所排出的钙，多为不易吸收的食物钙，其量不定。虽然钙摄取量差异很大，但在正常情况下由尿排出的钙量总是保持相当稳定，大约为100～150mg/d。

2.1.4. 钙的需要量和食物来源

人体对钙的需要量随成长期和健康状况而不同。一般成年人需钙600～800mg/d，而怀孕和授乳期的妇女，除本身需要外还要供给胎儿或婴儿，需钙量高达1500～2000mg/d，儿童需要量800～1000mg/d，青少年需要1000～1200mg/d。

钙的食物来源虽很多，但由于各种食物所含钙的吸收利用率不同，因此饮食习惯不同也成为钙需要量的影响因素。例如牛奶及牛奶制品中的钙最容易被吸收，所以畜产品丰富的欧美人较少缺钙现象。有人认为不用牛奶而想设计一个含适量钙的食谱是很不简单的事，成年人的食谱中至少要有牛奶226g/d（最好是452g/d），以确保最低钙需要量。含钙丰富的常用食品见表7。

2.1.5. 钙的缺乏

儿童缺钙会导致佝偻病，生长受阻碍；成人缺钙会使骨质疏松、骨质软化、患结肠癌和高血压等疾病。缺钙是世界性问题，如美国每年有100万人因骨质疏松而骨折，中国老年人骨质疏松发病率高达30～50%，儿童佝偻病发病率高达20～50%[14]。但通常这些病还与维生素缺乏及钙磷摄取不平衡有关。例如，因缺乏维生素C而患坏血病时，会阻碍骨中钙的正常利用；孕妇缺钙或磷太多

表7 含钙丰富的常用食品

食品名称（可食部分）	含钙量 mg/kg	食品名称（可食部分）	含钙量 mg/kg	食品名称（可食部分）	含钙量 mg/kg
海参(黄参)	19380	虾米	6830	酸牛乳	1610
海带(干)	4450	花茶	5120	豆腐(南)	1590
紫菜(干)	4220	牛乳	1350	豆腐干	1730
虾皮	10370	青豆	1690	带鱼	1950
奶粉(全)	10750	黄豆	1690	葵花子	3340
鸡蛋粉	9540	口蘑	1690	木耳	2950
芝麻酱	9460	绿豆	1620	花生米	2840

时，会引起肌肉痉挛。所以有些食物成分表中还给出各种食物中钙/磷比值，供人们参考。

2.1.6. 钙的测定

钙测定的常用方法有滴定法[15a~15c]、分光光度法[15d]、原子吸收法[16a~16d]和离子选择电极法[17a]等。近年又推出了双发射pH传感器测定法[17b]、X射线荧光光谱法[17c]、微量进样火焰原子吸收法[17d]、发射光谱法[18a]、萤光光谱法[18b]以及荧光钙探钟试剂在生物分析中的应用[18c]。

2.2. 磷

2.2.1. 磷的含量与分布

磷为仅次于钙的第二丰富矿物质营养素，它占体内矿物质总量的22%。体内85%的磷存在于骨骼和牙齿中[19]，其余一半与蛋白质、脂肪、碳水化合物以及肌肉中的有机化合物等结合，另一半则以有机结合态分布于全身。磷与钙经常交换在骨骼和血液之间，但在牙齿中则很少流动。骨骼中的Ca/P比约为2∶1。

2.2.2. 磷的生化功能[20]

早先人们认为磷的作用仅限于作为骨骼的组成部分，随着科学的发展，人们越来越认识磷在生命过程中的重要作用。现已逐渐证实磷在酶的活性调节、蛋白质的生物合成、开关血浆膜上某些特殊离子的微孔、调节膜的渗透等主要过程中起着关键作用。可以说磷比任何一种矿物质营养素的功能更多。磷是身体内每个细胞中的基本元素。生物体的动作传递、肌肉收缩以及脂肪、核酸和蛋白质的生物合成都需要磷。

磷脂是构成生物细胞膜的基本组分，以其规律的结构保证细胞的正常形态和功能[27]；无机磷酸盐在维持血液酸碱平衡中起缓冲作用；HPO_4^{2-}是胞内体液中的主要阴离子；许多事实已证明，绝大多数酶的催化反应都是以其磷酰化和去磷酰化来调控的。ATP（腺苷三磷酸）参与生命过程中的几乎每一个反应，新陈代谢过程常以含磷衍生物为中间体来进行。生命现象从低等到高等，从植物到动物，无不或多或少地有赖于蛋白质的磷酰化机制，甚至癌症也与某些蛋白质被不正常地磷酰化而改变了它的物理、化学和生理性质有关。核酸、蛋白质及多糖这三大类生命物质的新陈代谢、相互转化及调控过程，都是以磷化合物为能量转换及基团置换的媒介。

蛋白质的磷酰化是生物体内普遍存在的过程。许多研究表明：人的学习和记忆过程与大脑的蛋白磷酰化有关；许多磷酰蛋白具有络合大量钙和铁的功能，可作为这些元素的运输者和贮存者；血浆膜上也含有大量磷酰蛋白，通过磷酰化和去磷酰化开关膜上某些特殊离子微孔，调节膜的渗透性，在神经和视网膜系统中这种作用尤为突出。在特定环境中，磷酰肽还是一个不可缺少的结构因素。例如，眼球中的高纯度α-晶体，含有两个小磷酰肽，如果除去它，眼球就失去水晶结构。生物体内存在着大量磷酰蛋白。各种不同类型的磷酰蛋白在细胞中起着不同的作用，根据其功能可分为具有酶活性的和不具酶活性的二大类。前者即催化性磷酰蛋白，它包括各种酶，其活性被其中丝氨酸等残基的磷酰化和去磷酰化所调节，而这种磷酰化和去磷酰化往往又被某种酶所催化。磷酰酶、糖元合成酶以及丙酮酸激酶等都是催化性磷酰蛋白。此外，细胞的有丝分裂过程也是磷酰化对酶活性调节的事例之一。导致这些蛋白质磷酰化的是特定的蛋白激酶，越来越多的实验表明，许多酶的活性是以其磷酰化和去磷酰化来调控的，某些特定蛋白质的磷酰化可能引起一系列细胞事件的发生，包括细胞形状改变、细胞骨架重排、核膜崩解、核仁分解消失、染色体凝集以及基因转录和翻译暂时抑制等。

磷又是核酸的主要成分。作为遗传物质的DNA（脱氧核糖核酸）和RNA（核糖核酸）是磷酸二酯。磷酯基团即能桥连两个核苷，又能保证电离，电离产生的负电性又能防止水解，以保证二酯键的稳定性。研究发现，RNA酶的催化机理正是一种在磷酰基作用下发生的自发反应，而磷酯基团的特殊功能与磷原子的原子结构有密切关系。RNA酶的催化过程就是发生在磷原子上的一系列亲核反应。

磷化学家认为ATP是“生物过程的磷酰基源泉”。当ATP释放一个磷酰基变为APP时，就有一个生物分子接受这个磷酰基。在磷酰基的参与下，一些通常在温和条件下本不发生反应的生物分子都发生了反应。这是由于磷酰基使反应途径改变，降低了反应的活化能。从这个角度看，磷酰基充当了生化反应的催化剂，因此磷酰基是ATP在生化过程中具有极其重要作用的根本。

2.2.3. 磷的吸收和利用

在正常情况下，磷的吸收利用率约为70%。吃进体内的钙磷量大致相等时吸收最好。正如钙一样，有维生素

D存在时，会增加磷的吸收。简单的无机磷酸盐，如磷酸钙或磷酸钾钠，可在小肠内直接被吸收。有机态的磷，如磷蛋白与核蛋白，则需先被分解成磷酸根后才能被吸收。对磷吸收有利的因素和阻碍因素均与钙相同，例如，某些谷类中的植酸也阻碍磷的吸收，而有适量维生素D存在时就不会。

2.2.4. 磷的需要量和食物来源

美国食品与营养部建议儿童与怀孕及授乳期妇女食谱中磷至少要与钙量相等。成年人从日常饮食中摄取的磷量约为钙量的一倍半。幸好，磷广泛地分布在食物中，如果食有适量蛋白质和钙，磷缺乏的可能性就很小。

畜禽肉、鱼、蛋、坚果、豆类、乳和乳制品等都是富磷食物。应注意的是蛋白质的良好来源也是磷的良好来源。各种食物的含磷量详见食物成分表。

2.2.5. 磷的测定

磷的常规检验法是磷钼蓝比色法。近年有人改用长毛细管检测池标准磷钼蓝分光光度法测定水中的总无机磷[22a]、流动注射法测定水中[22b]、葡萄酒[22c]中的总磷和无机磷、肉与肉制品中总磷[22d]；流动注射与原子吸收联机测定血清中的磷和钙[23a]；用锆作改进剂提高石墨炉原子吸收法测磷的灵敏度[23b]；用氯化钯和硝酸钙作基体改进剂平台石墨炉原子吸收法测定生物样品中的磷[23c]；中子活化分析法测定水中[23d]、小动物体内[23e]ppb含量磷；此外，还有氮-磷检测器反相LC-GC法[23f]和反对数简易示波伏安法[24a]等。

2.3. 钠、钾与氯

这三种元素是食物中不可缺少的成分，它们在身体内的相互关系密切，所以把它们放在一起讨论。

2.3.1. 含量与分布

钠在体内占矿物质总量的2%，钾占5%，氯占3%。它们在体液和组织中无所不在，不过钠和氯主要是在胞外-体液中，而钾主要在胞内体液中。图2给出胞外和胞内体液中阴、阳离子的组成。

2.3.2. 代谢功能

钠、钾与氯的主要生理作用是维持正常的水平衡与分布、渗透压平衡、酸碱平衡和肌肉受刺激性。

钠、钾与氯受肾上皮质荷尔蒙与脑下垂体前叶腺荷尔蒙的控制。这种重要的调控作用可由安迪生氏病(Addison's disease)说明。此种病人肾上皮质荷尔蒙分泌减少，造成体内氯化钠流失而钾离子滞留，结果身体衰弱无力、肌肉痉挛、体重减轻以及其他症状。只要供给氯化钠或肾上皮质抽提物，这些症状就可减轻。

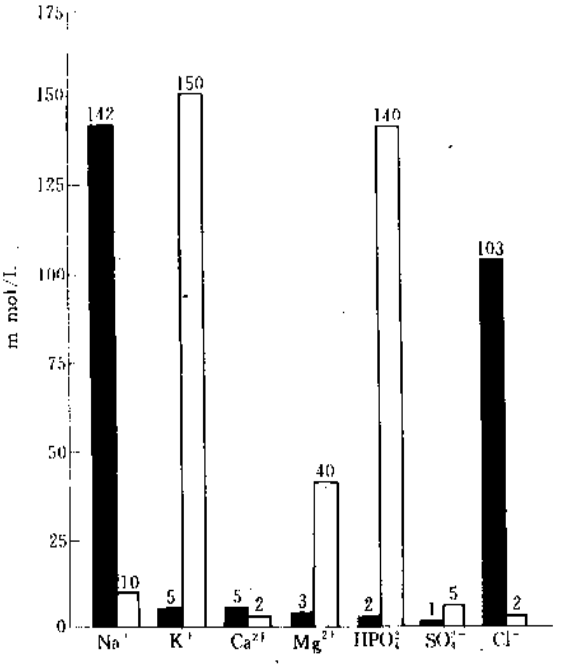


图2　胞外■和胞内□体液中阳离子和阴离子组成

钠离子与其他电解质（特别是K^+）的协调作用，通过肝脏和肾脏，经血管相互作用，以调节渗透压，并保持体内适当的水分平衡和酸-碱平衡。钠又是葡萄糖吸收和其他物质经细胞膜迁移所必需，如同K^+，能传送神经冲动和肌肉张弛。

钾作为细胞内的主要阳离子，以其在细胞内的相对高浓度，反映着它在生命过程中的重要性。钾离子在胞内体液中作为一种催化剂，是能量代谢、碳水化合物和蛋白质代谢所必需。钾离子的增加或减少都可能影响细胞的代谢和生理功能[24b]。

氯化钠是体内平衡过程中保持体液体积、渗透压和酸碱平衡所必需。大多数氯化物存在于体液中，仅很少一点存在骨骼盐分内。Cl^-是胞外体液中伴随着Na^+的大量阴离子，而与胞内体液中K^+结合的Cl^-，还不到15%。胞内体液中的大量无机阴离子是HPO_4^{2-}和HCO_3^-。Cl^-可通过细胞膜在胞内、外体液之间扩散。血液中的Cl^-还被胃腺用来产生消化所需要的盐酸。分泌到胃液中的盐酸，与胃酶在消化过程中起作用，然后与其他营养素一起被再吸收到血液中去。Cl^-还在CO_2输送过程中扮演重要角色。在血浆中CO_2以HCO_3^-存在。HCO_3^-的扩散需要其他阴离子的逆扩散以保持电子中和。此功能是由容易扩散进出红血球的Cl^-完成的。

2.3.3. 需要量、吸收与排泄

自从人类与动物开始在地球上生活以来，就知道盐

的需要。食肉类动物中已含有足够的盐分，所以不像人类需要那么迫切。通常每人需摄取氯化钠7～15g/d，其中约40%为钠，60%为氯。而热天剧烈工作流汗过多时，可能需要15～20g/d或更多。美国人平均摄取氯化钠3～7g/d。钾的摄取量平均为1.4～6.5g/d。有人根据钾摄入量与平衡的直线回归方程，提出轻体力劳动和中等体力劳动时的钾需要量分别为40和60mmol/d。并建议将热环境下中等体力劳动时的钾供给量，在需要量的基础上增加到70～80mmol/d[24b]。

通常这3种矿物素营养素广泛地分布在自然界与日常饮食中，都容易经肠道吸收，而由尿、粪便和汗排泄。健康人很少缺乏这3种营养元素。

2.3.4. 缺乏与过量

氯化钠和钾缺乏症主要发生在炎热环境中剧烈劳动，流汗过多而饮水中没有额外补充时。试验证明，在热环境下进行体力活动时，大量出汗除丢失钠盐外，还丢失数量可观的钾盐，从而导致负钾平衡或缺钾[24b]。低盐和缺钾症状还会发生在长期呕吐之后、肾上腺皮质机能不全和外科手术大量失血之后等情况下。患安迪生病时，血清中的钾增多，而在周期性麻痹时，体内钾减少。

缺钾时，可服用氯化钾加以补充。高钾含量的水量与蔬菜也曾被推荐用作校正血钾过少的碱血症（hypokalemic alkalosis），作利尿的治疗，但功效不佳。无效的原因可能是由于这些果汁中Cl^-含量低的缘故（Cl^-仅在Na^+高的果汁中含量才高）。

高钠膳食人群高血压患病率高于低盐膳食人群，国内外已有不少报道。统计分析表明，尿钠/钾比值与血压水平呈正相关。尿钠/钾比值增高具有不依赖体重因素的升压作用。这是盐工高血压患病率高的主要原因，即高盐饮食是致病主要因素[24c]。临床医学经常研究如何供给可口、多样化而限制钠的食谱，以治疗心血管疾病、肾脏病以及某些病理症状，许多研究着重在钠与心血管病及肾脏病的关系上。

2.3.5. 食物来源

钠、钾与氯广泛分布在各种食物中，氯化钠含量多的食物有食盐、海产食品、动物性食品、牛奶、蛋等。植物性与动物性食物含钾量均较丰富，其中豆类、干果类和肉类等含量最丰。富含钠、钾、氯的常用食物见表8。

2.3.6. 钠、钾与氯的测定

通常钠与钾可采用同一方法同时测定。常用方法有火焰光度法[24d,24e]、原子吸收法[24f,24g]、离子色谱法[24e,25a]和离子选择电极法[25b,25c]。新推出的方法有：新脉冲进样原子吸收法测定生活用水中的钠与钾[25d]；流动注射-火焰光度法[25e]、流动注射-分光光度法[25f]和流动注射-原子吸收法[25g]测钾；随着新型膜材料的开发，又出现了用普鲁士蓝膜制作钾离子选择电极测钾法[26a]、用增塑聚氯乙烯膜作光纤传感器测钾法[26b]和新荧光指示剂法测游离钠离子的方法[26c]。

表8 富含钠、钾、氯的常用食物及其含量，mg/kg

食物	钠	钾	氯	食物	钠	钾	氯
虾米	53300	7600	115900	猪肉	110	3300	69
松花蛋	7460	700	3190	牛肉	110	4890	78
冬菜	36400	12400	74300	青椒	120	3000	310
榨菜	34400	12600	92200	茄子	83	1520	630
雪里红(腌)	13600	2900	50600	黄瓜	140	2340	280
蘑菇(干)	1300	46600	240	荠菜	157	3180	1800
紫菜	6700	16400	1400	花菜	382	3160	250
鸡蛋	730	600	40	芹菜	980	3600	1600
鱼肚	600	20	2900	菠菜	986	5020	2000
红枣	810	4300	480	西瓜子		8340	
黄豆	10	18100	65	花生		10040	
黑豆	8	17590	65	莲子		20570	

氯的经典测定法是硝酸银滴定法。在此基础上发展了自动电位滴定法[26d]；氯化物硫氰酸汞[26e]和酸性黄17[26f]分光光度法；流动注射分光光度法[26g]。近年又发展了离子色谱法[27a]；光纤传感器法[27b]；流动注射在线预浓缩原子吸收法[27c]和原子吸收间接测定法[27d]等。

2.4. 镁

2.4.1. 镁的含量、分布、吸收与排泄

镁占人体矿物质的0.7%，其中50～70%以磷酸镁和碳酸镁形式存在于骨骼中，其余广泛分布在软组织和体液中。镁在体内的分布与钾相似，大部分Mg^{2+}存在于富含二价阳离子的胞内体液中。当血浆中的Mg^{2+}浓度不够时，就被肾有效地保留。就这点而言，它又如同Na^+。

镁由肠吸收的情况与钙相似，但维生素D对镁的吸收不起作用。60%的镁由粪便排泄，其余由尿排出。血清中Mg^{2+}浓度的调节，由肠的吸收、肾脏的再吸收和排泄的平衡来完成。骨骼盐分作为Mg^{2+}的贮存器用来缓冲血中Mg^{2+}的衰竭状况。

2.4.2. 镁的代谢功能

镁是许多代谢过程所必需，因为它是许多酶的激活剂，例如，碱性磷酸酶、磷酸激酶、焦磷酸酶和硫代硫激酶。由于磷酸激酶参于水解和磷酸迁移，所以镁是糖酵解作用和氧化磷酸解作用所必需。硫代硫激酶是脂肪酸开始降解所需要。作为磷酸激酶的一种激活剂，镁成为生物学过程中所需要的能量。例如氨基酸、醋酸和琥珀酸盐的活化作用；蛋白质、脂肪、辅酶和核酸的合成；神经冲动

的发生和传递；以及肌肉收缩等都需要镁。

由于Mg^{2+}和Na^+、K^+、Ca^{2+}的功能相互联系，因而镁又是正常Na^+、K^+和Ca^{2+}代谢所必需。在人体镁缺乏的急性试验中发现，尽管有足够量的钙摄入和吸收，尽管肾脏和甲状旁腺功能正常，仍会发生血钙过少症（hypoealcemia），还曾观察到负钾平衡，且所有生化和临床上的反常症状均可随恢复足量镁的膳食而消失。

2.4.3. 镁的需要量与食物来源

镁的需要量估计为：成人250～300mg/d，孕妇和乳母400mg/d，婴儿150mg/d。坚果、豆类、谷物、海产品以及暗绿色蔬菜等食物是丰富的镁源。因此，正常膳食便可满足日需要量。

2.4.4. 镁的缺乏

人体中严重缺镁现象很少见到。慢性酒精中毒、营养不良、急慢性肾脏病和甲状腺机能亢进，是镁缺乏症的重要原因。增补氧化镁已被成功地应用于治疗具有草酸钙结石病史的病人。镁缺乏还常发生在缺镁土壤地区，如美国大西洋海岸地区，从宾夕法尼亚一直延伸到佛罗里达，由于草酸钙肾结石的高发病率，而被称之为"石头地带"。根据某些权威所作"结石是低镁摄入的后果"的论断，显然可以认为肾中Mg^{2+}浓度高会增加草酸钙的溶解度，但对此所作的解释尚不完全满意。

2.4.5. 镁的测定

镁通常与钙一起测定，常用方法为滴定法[28a]和原子吸收法[28b～28d]。近年已可用等离子体发射光谱法同时测Mg等多种元素[28e]。

2.5. 硫

2.5.1. 硫的含量与分布

硫存在于人体的每个细胞之中，但主要含在表皮细胞、角蛋白及毛发之中。它的主要来源是蛋白质中的含硫氨基酸——蛋氨酸、胱氨酸和半胱氨酸。食物蛋白的含硫量约为1%，其量随含硫氨基酸含量而变。通常蛋白质摄取量适当，就能保证硫的需要量。尚未见到过硫缺乏的报道。

2.5.2. 硫的生化功能

硫是数种维生素和辅助因子的组成部分，例如硫胺素、泛酸、生物素和硫辛酸。粘多糖中的肝素（heparin）和硫酸软骨素（chonotroitin sulfate）含有带$-HSO_3^-$的硫酸单酯；从脑子和其他组织中分离出来的含硫类酯物，通常是乙二醇类酯物的硫酸酯。

有机硫存在于胰岛素中，胰岛素的A和B链是由二个二硫化物桥接的，而且在A链上有一个环状二硫化物内链，因此，起着碳水化合物代谢的荷尔蒙作用。加压素（vasopressin）和叶催产素（oxytocin）也含有二硫化物链环。硫醇类氧化为二硫化物以及二硫化物还原为硫醇，在生物系统中都十分普遍和重要，例如半胱氨酸转变为胱氨酸、还原型硫辛酸变为氧化型硫辛酸。许多酶依靠游离SH基团进行活化-失活反应，谷胱甘肽的氧化-还原作用也依靠来自半胱氨酸的硫氢基团。

硫在脂肪代谢中扮演着一个关键角色，类似于碳水化合物代谢中的磷。脂肪酸的合成与降解均带有乙酰基-S-辅酶A的作用。

人体内的解毒作用系统，常常利用含硫化合物的反应进行解毒作用。

2.5.3. 硫的吸收、排泄与食物来源

人体吸收的大部分硫，在肝内被氧化，在肾中转变为无机硫酸盐，由尿排出。无机硫在体内是否能被利用，至今还不太清楚。在全身循环系统中所发现的少量无机硫酸盐主要是在肾脏的代谢废物中。

硫在食物中分布很广，特别是含蛋白质食物，所以鱼、肉、鸡、蛋、肝脏、牛奶、豆类、花生米等都是良好的有机硫来源。因此，只要食谱中含有足量蛋白质，就不会发生缺硫现象。

2.5.4. 硫的测定

常规检验中常使用钡盐沉淀-乙二胺四乙酸二钠滴定法、硫酸钡比浊法和铬酸钡比色法测定硫酸盐。近年开发了新比色剂并与流动注射和气体扩散技术结合，用来测定硫化物[29a]或分别测定总SO_2和游离SO_2[29b]。此外，还推出了离子色谱法同时测定大米中的硫和氯[27a]；等离子体发射光谱与高效液相色谱结合法测定金属蛋白质中的硫[29c]；气相色谱法测定土壤、植物中的硫[29d]；气-质谱法测定土壤中的硫[29e]等。

3. 微量矿物质营养素

3.1. 铜

铜是人类最早发现和利用的金属之一，远在1847年，Harless就指出软体动物血内的铜具有重要作用，1878年，Frederig首先从章鱼血内蛋白质配合物中将铜分离出来，并称该蛋白质为血浆铜蓝蛋白。1923年Severy就比较精确地测定了海洋动物各组织内的含铜量。但是，铜作为生物必需微量元素是Hart在1928年发现的。现在人们已经知道铜在生物体内分布很广。

自然界中的铜，通过大气、水、土壤、岩石和生物参加地质大循环和生物小循环。它对人体健康的影响已了解得很深。

3.1.1. 铜在生物体内的存在形式与含量

铜普遍存在于动、植物与微生物体内，其重要存在形式是铜蛋白和铜酶。根据其生物功能划分，多数铜蛋白是参与氧化还原的酶，个别起运送氧的作用。

人的所有组织中都含有铜。肝、脑、心脏和肾中含量最高，血液、和红血球中铜含量几乎相等，分别约为110和115μg/100ml。哺乳动物血液中大约96%的铜以血浆铜蓝蛋白（ceruloplasma）形式存在，其每个分子中含8个铜原子[30]。

3.1.2. 铜的代谢

铜只能通过胃、肠道吸收，L-氨基酸有助于铜的肠吸收。在肠道粘膜中有两种结合铜蛋白，一种具有超氧化物歧化酶的性质，另一种是含巯基蛋白质，起结合铜的作用。食物中的铜在氨基酸等络合剂的帮助下，主动输入肠道粘膜，由粘膜进入血液，然后通过细胞内金属硫蛋白的调节，大部分立即与白蛋白结合，最后在氨基酸的转送下把部分铜运给血浆铜蓝蛋白。

铜的排泄是通过分泌胆汁进行的。胆汁中的氨基酸与铜结合后，经粪便排出，小部分由肠壁排泄，微量由尿液排出，极少量的铜由汗腺排泄。

已知肠道内过剩的锌、镉、汞等重金属以及抗坏血酸、硫化物和钼等，对铜吸收有影响。据认为，过量的锌会诱导肠道内的金属硫蛋白与铜结合，被隔离在肠道细胞内，阻碍铜的吸收。

3.1.3. 铜与其他元素的相互作用

实验证明铜与硒、铂、镉、钼和锌之间存在着相互作用。铜用于拮抗鸡和大鼠的硒中毒[31]；硒和维生素A缺乏时，注射铜会加重组织损伤[32]，铜能诱导金属硫蛋白的合成，有助于金属解毒，从而可有效地防止顺铂（一种抗癌药物）的致死毒性而不影响其抗癌性[33]；镉可抑制胃、肠对铜的吸收，相反铜预投入可以促进金属硫蛋白的生物合成，从而减轻镉的毒性[34]；铜钼之间存在着拮抗作用，高浓度钼会促进缺铜症[35]；MoS_4^{2-} 与蛋白质形成的复合物与Cu的强亲和力引起Cu转移，从而导致铜的代谢缺乏[36,37]。正常人血清铜/锌有一定的比值，在很多病理情况下，血清铜/锌比值发生显著的变化，因此测定血清铜/锌比值有助于诊断很多疾病，观察疾病活动情况和发病原因。对肝豆状核变性患者口服硫酸锌影响铜、锌代谢情况的观察，发现口服硫酸锌能增加锌贮备、减少铜蓄积[38]。

3.1.4. 铜的生化功能

（1）超氧化物歧化　超氧阴离子自由基（O_2^-）是生物体内有氧代谢的产物，也是有氧条件下电离辐射与生物体作用所产生的活性自由基之一，它是造成氧的毒性和对辐射损伤增强作用的主要原因。1969年，McCord等[39]从牛血红细胞中发现了超氧化物歧化酶，简称SOD。这是一类金属酶，按金属不同分为三类：第一类含Cu和Zn（简称CuZn-SOD），主要存在于真核细胞的细胞浆中；第二类含Mn（Mn-SOD），存在于真核细胞的线粒体和原核细胞中；第三类含Fe（Fe-SOD），只存在于原核细胞内[40,41]，SOD的功能是催化超氧阴离子自由基发生歧化反应：

$$2O_2^- + 2H^+ \longrightarrow O_2 + H_2O_2$$

由于SOD能清除超氧阴离子自由基（O_2^-），所以在防御氧的毒性、抗辐射损伤、预防衰老以及防治肿瘤和炎症等方面有重要意义。已经从牛和人的红细胞、马肝和酵母中得到CuZn-SOD。从牛红细胞中提纯的SOD是蓝绿色的，分子量为35000，每个分子中含有2个Cu原子和2个Zn原子。Cu是CuZn-SOD表现催化活性所必需。证据之一是某些二价金属离子如 Co^{2+} 和 Hg^{2+} 可以取代 Zn^{2+} 的作用而维持活性，但任何金属离子取代 Cu^{2+} 便不能维持活性缺铜则以SOD和CAT为主的自由基防御能力下降，影响机体体液的免疫功能，从而导致组织发生病理变化[42,43]。CuZn-SOD是反映机体铜营养状况的好指标[43,44]。铜对动物肝脏脂质过氧化作用有影响，缺铜动物呼出气中乙烷增加，肝Cu、Zn-SOD和CAT活性显著下降，易受氧化损伤[45,46]。缺铜会引起血液、骨骼、神经系统改变[47]，影响小儿生长发育和免疫功能[48,49]。

（2）运送和贮存铜　从人血清中分离出来的血浆铜蓝蛋白，分子量约为132000，铜原子数为7±1个。在哺乳动物血循环中的铜，96%以血浆铜蓝蛋白形式存在，起转移蛋白质的作用，还具有抗氧化剂的功能。含铜金属硫蛋白（Cu-thionein）能结合镉和锌起重金属解毒作用。它还能清除羟自由基，对辐射损伤起保护作用。实际上血浆铜蓝蛋白和铜金属硫蛋白起到了运送和贮存铜的作用。

（3）传递电子　一组分子量较低的铜蓝蛋白，例如，从日本虫漆树中分离出来的stellacyanin，分子量20000，含107个氨基酸残基的单链和糖链；从极毛杆菌、绿浓杆菌等细菌中分离出来的天青色素（azurin），分子量约为14000，含有一个包括130个氨基酸残基的氨基酸链；存在在植物和藻类叶绿素中的质体蓝素（plastocyanin），分子量为10500。它们都含有一个I型铜，具有传递电子的功能。

（4）运送氧气　含有二个铜原子的血蓝蛋白（hemocyanin），它的一对铜原子能够结合一个氧分子，是一些动物血液中的氧载体。当血液流经组织时，血蓝蛋白所载运的氧约90%转运给组织，而后在鳃中又重新被氧合，从而发挥运送氧气的功能。

（5）催化氧化作用　含铜胺氧化酶（amine oxidase）

和半乳糖氧化酶(galactose oxidase)，起催化有机底物的氧化作用，例如半乳糖氧化酶催化D-半乳糖氧化为半乳糖己二醛。含铜多巴胺β-羟化酶在氢供体存在下，反应生成去甲基肾上腺素，这种肾上腺激素，具有促进肝脏糖原分解、增加血糖、使毛细管收缩和增高血压的功能。含铜端基氧化酶中的漆酶，含有4个铜原子、抗坏血酸氧化酶，含有8个铜原子，都能起催化氧化作用。

3.1.5. 铜的毒性

(1) 铜的毒性 金属铜不易溶解吸收，毒性比铜盐小，铜盐中又以水溶性盐（如硫酸铜和醋酸铜）的毒性较大。

(2) 人的铜中毒 当铜超过人体需要量100～150倍时，可引起坏死性肝炎和溶血性贫血。铜中毒有非职业性和职业性两种：非职业性中毒的原因有治疗上应用硫酸铜过量、用含铜绿的铜器皿存放和烹调食品，以及有意无意地吞服可溶性铜盐等。职业性中毒是在开采铜矿和冶炼铜时接触铜的烟尘，急性大量或长期慢性吸入铜尘，均可引起铜中毒。

(3) 铜的毒性机理 铜可使肝溶酶体膜磷脂发生过氧化反应，导致溶酶体膜的破裂，水解酶大量降低，从而引起肝组织坏死。

铜离子抑制谷胱甘肽还原酶、过氧化氢酶、丙酮酸激酶、己糖激酶、磷酸果糖激酶等许多酶的活性，使酶系统氧化失活。导致红细胞的损坏。出现血管内溶血。

3.1.6. 铜与健康、疾病

铜为人体必需微量元素，是血浆铜蓝蛋白、超氧化物歧化酶、氧化酶等的构成要素，对造血、中枢神经系统的发育、骨与结缔组织的形成，具有重要作用。1964年Cordano等首先报告了典型铜缺乏病例。他们对4名重症营养失调幼儿给以高热量饮食进行治疗，结果出现贫血、骨病变和低铜血症，给予铜后症状改善。铜缺乏症的发生通常只限于铜含量少的乳粉喂养儿，在使用螯合剂、鼻饲营养、特殊饮食疗法和药物使用过程中，也可发生铜缺乏病例。1912年Wilson报告的、现在称之为Wilson氏病，以及1962年Menkes报告的Menkes综合症，均为人的先天性铜代谢异常疾患。Wilson氏病主要为慢性内源性铜中毒，可能是由于病人体内缺乏α球蛋白，血清结合铜的能力降低，不能与铜形成血浆铜蓝蛋白。游离占血浆内的铜很易进入组织沉积为不易动用的铜，从而引起肝、脑为主的全身病变。所以，该病是铜代谢障碍性疾患，最根本的是肝内血浆铜蓝蛋白的合成障碍。1972年Danks证明Menkes综合症患者的血清铜、血浆铜蓝蛋白及肝内含铜量同时低下，患者肠道吸收铜存在障碍，而且铜代谢也异常，铜在组织中的分布不平衡（肾、脾、十二指肠、胰的铜含量高，肾皮质的铜特别高）。认为其原因不是单纯铜缺乏而是因为肠粘膜内结合铜的蛋白质发生变性，阻碍铜离子从粘膜内释放，干扰了铜的转运过程而引起铜的吸收量减少。

此外，与铜/锌比值有关的其他疾病有病毒性肝炎、冠心病、癌症、精神病、糖尿病、皮肤病和肺心病等。

3.1.7. 生物样品中铜的测定

(1) 样品的预处理 常用方法有干灰化、低温灰化和湿消化法[50]，近年来推出了微波分解法[51,52]消化过程显著加速。

(2) 原子吸收光谱法测铜[53～56]生物组织样品溶解于氢氧化季铵中，用甲苯稀释3～4倍后，用火焰原子吸收测定；植物样品在450℃灰化，溶解于HCl中测定；肉制品灰化后溶在0.1mol/L HCl中，用APDC/MIBK萃取后测定，石墨炉法可直接测定血液等生物样品中的铜，生物组织则需先经HNO_3消化。火焰法检出限为0.001μg/ml，石墨炉法达0.003ng。

(3) ICP-AES法 采用该法测定生物样品中铜等多种元素可见于国内、外许多报道[57～60]，检测限为0.0054μg/ml。

(4) ASV法[61,62] 是将分析溶液在一定条件下进行预电解，使欲测元素富集在指示电极上，然后反向施加扫描电压，利用伏安法加以测定。汞电极最适用。Cu在1～800μg/L都有良好的线性关系。

(5) 极谱络合吸附波法[63,64] 利用在0.0008%邻苯二酚紫存在下的HAc-$NaHCO_3$缓冲介质中，Cu^{2+}会产生灵敏的导数极谱波，用示波极谱测定，检出限达5μg/L。

(6) 催化动力学法 利用Cu^{2+}能催化一些化学反应，而且反应速度与Cu^{2+}浓度在一定范围内呈线性关系。例如Cu^{2+}催化溴酚红在氨水中被H_2O_2氧化褪色反应，可测定头发、指甲和血液中的超痕量铜；利用Cu^{2+}催化苯二酚与H_2O_2的氧化反应，可测定植物中的痕量铜，检出限为8×10^{-4}μg/ml，具有简便、快速、灵敏等优点，近年推出的反应体系很多[65,66]。

(7) 分光光度法 可以利用各种显色剂来进行铜的分光光度测定[67～72]。

(8) 化学发光分析法 利用鲁米诺-氰化钾-Cu（Ⅱ）化学发光体系测定血中痕量铜，检测下限为9×10^{-12}g/ml[73]。基于四（4-三甲胺基苯基）中卟啉与Cu^{2+}形成络合物后，其荧光定量熄灭，从而建立的灵敏测铜法，检出限达2ng/ml[74]。

3.2. 锌

自1869年J. Raulin首先发现锌对黑霉菌生长必不可少，100年后才证实人体的生长发育需要锌[75]。在锌的生物化学研究阶段中，Keilin等首先从牛血红蛋白中提

制出纯碳酸酐酶，并指出它是含有一个锌原子的金属酶，动物依靠它才能履行呼吸作用。1931年又从动物胰脏中分离制得羧肽酶，1955年才确认是第二个含锌酶[76]。至80年代初，已发现200多种含锌蛋白，承担着20多种生物功能[77]，几乎涉及生物体新陈代谢的每一个方面，包括遗传物质的转录和复制。

3.2.1. 自然界和生物体内的锌

生物体所需要的锌是从环境中摄取的，环境中的锌来自二个方面：一是以岩石圈为出发点的自然锌，经水、土壤、大气和生物圈进行循环；二是人类在开采、利用锌的过程中向环境排放锌。生物体与自然锌进行交换的重要场所是土壤、大气和水源。

(1) 自然界中的锌　土壤中的锌主要来自岩石风化、大气降雨、水层以及生物体的代谢和分解。世界土壤锌含量范围为10～300mg/kg，取决于母岩类型、有机物含量、pH值和土壤结构[78]。水中的锌来自岩石风化、土壤淋浴、水土流失、大气降雨及动、植物体分解。海水中锌浓度为5μg/L，淡水为15μg/L。水中的锌可与沉淀物、亲水离子、氧化锰等一起沉淀，因此，河川底泥中锌浓度可高达1000～4000mg/kg[79]。大气中以漂尘存在的锌，城市地区仅次于铁，与铅、铝属于同一数量级。主要来自燃料、废物焚烧等（轮胎含锌1.5%，一年一个轮胎放出45g锌），各地区含量不一[80]。

(2) 生物体内的锌　锌是生物体内的主要微量元素之一。各类植物和低等动物体内的锌含量差别很大[81]。高等动物所含锌主要分布在各种脏器等软组织的蛋白质中。人体主要通过食物链摄取锌，常用食物中锌含量，动物性食物比植物性食物丰富得多。食物中锌含量的排序为：动物性食物＞豆类＞谷类＞水果＞蔬菜[82]。

3.2.2 锌的代谢

(1) 锌的吸收　动物和人体试验表明，小肠是锌吸收的主要脏器，胃和大肠几乎不吸收锌。锌的吸收率受生物利用率和一系列其他因素的影响，也受到各种机制的调控。一系列研究证明，锌的吸收是内稳定态调节的(homeostatic regulation)，但真正的内稳态调节仍然主要发生在小肠壁上[83]。

(2) 锌的分布　锌从小肠吸收后，一部分直接进入血液，然后输送到各组织；一部分分泌回小肠，由小肠再吸收。也有一些通过尿液排出。但锌在体内的分布是个动态的过程。人体含锌约2g左右，大部分集中在肌肉和骨骼中。人血浆中锌浓度是10～20μmol/L，其中30～40%与α_2-巨球蛋白紧密结合，60%与血清白蛋白结合，少量与氨基酸结合。红血球中的锌浓度是血浆中的10倍，而白血球又是红血球的25倍[84]。但是，在人和动物的视觉神经中含量最高（约为4%），其次为精液和前列腺。

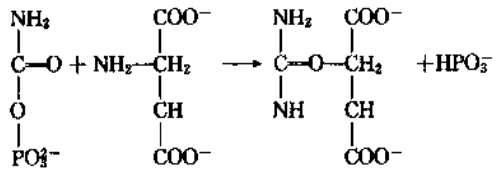
(3) 锌的排泄[85]　锌的排出途径主要是粪、尿、乳汁和脱落的表皮。粪中的锌，除食物内未被吸收部分外，还有相当数量是从内源性锌库中排出的。内源性锌的排出实际上承担了调节体内锌内稳态的作用。从健康人体尿中排出的锌量基本上是比较恒定的，大致为0.3～0.6mg/d。当然，严重缺锌症状最终也会引起尿锌含量的降低。在哺乳动物中，乳汁的分泌也排出锌。人奶中锌含量为3.0μg/ml，牛奶为4.5μg/ml。锌分泌进入乳汁通常也是内稳态控制的，缺锌动物会大大影响乳汁锌浓度。动物乳汁和人乳中锌的形态不一样，尽管牛奶比人奶含锌量高，但它主要结合在牛奶的酪蛋白中，而人奶中的锌主要存在乳清中，因此，人奶中的锌更容易被婴儿吸收。由人体上皮细胞脱落、毛皮生长和出汗丢失的锌也有相当数量，但它们并不参与维持锌的内稳态。

(4) 影响锌吸收、代谢的因素　不同食物源锌的生物利用率变化很大。动物性食物的锌远比植物性食物锌容易被人体或动物吸收，其中一个主要原因是由于植物蛋白中所富含的植酸会与许多金属离子络合，而这种金属络合物在pH3～9范围内，溶解度特别低，pH6时溶解度最低，而作为小肠吸收锌的主要部位——十二指肠的上半部，pH正是6左右。问题的严重性还在于，植酸（以及纤维素）在单胃动物中不为小肠中细菌所降解，直至大肠内才被破坏或直接经粪便排出。植酸不但影响食物源中锌的利用率，同时还阻碍内源性锌的再吸收[86]，但在学龄前儿童植酸摄入量为499mg/d，植酸/锌摩尔比值为6.66时，未见影响锌的生物利用率[87]。此外，植物中的纤维素或半纤维素也可以结合锌，降低锌的吸收，大大增加粪便锌的丢失。无机矿物质，特别是钙、磷和其他微量元素，因为在消化道中与锌的拮抗作用而降低锌的吸收率。铜与锌的摩尔比相差较大时，对锌吸收的干扰也较大。试验表明，冠心病人血中Cu/Zn比值低于对照组[88]，而动脉硬化病人发中Zn/Cu比值明显高于健康对照组[89]。铁与锌之间的相互作用也会影响锌的吸收。锡能使血清中的含锌酶减少，从而影响小肠中锌的代谢。在过量锌的饲料中补充铜，能改善小鸡的生长状况、体内铜水平及铜依赖酶的活性，对体内铁水平作用不明显，同时补铁则各项指标均明显改善[90]。不同比例铁、锌及摄入量对学龄前儿童锌吸收利用有影响，铁、锌离子总量为27mg，铁锌比1∶1时，锌的吸收利用最好[91]。动物和人体的生理状态，对锌的代谢有重大影响，锌吸收量和体内保留量与年龄成反比，新生幼儿吸收锌量最多[92]。锌缺乏儿童，蛋白质营养状况低下[93]。有机结合型锌的吸收利用率明显高于无机锌，例如富锌金针菇中的锌吸收利用率比硫酸锌高一倍[94]；用发酵大豆配制的断乳食品锌吸收率提高[95]；增加维生素A摄入量，可明显减轻缺锌损害[96]；有机锌和血红素铁，在机体内不表现相互拮抗或抑制作用；联合补锌补铁对动物有明显预防作用[97]。

3.2.3. 锌的生化和细胞功能

(1) 锌的生化功能　锌被融合在生物大分子配位体——蛋白质、核酸、膜蛋白中，生成稳定的含金属的生物大分子络合物——金属-蛋白、金属核酸络合物等。已知这些含锌生物大分子几乎参与生物体内所有新陈代谢过程，包括碳水化合物、脂肪、蛋白质及核酸的合成和降解过程。就含锌酶而言，按IUB（国际生物化学联合会）酶命名委员会分类的六大类酶——氧化还原酶、转移酶、水解酶、裂合酶、异构酶和连接酶中都有锌的存在[98]。此外，近年还发现在RNA和DNA中也含有相当量紧密键合的金属锌，它稳定RNA的多级结构，并在遗传物质的复制、转录过程以及蛋白质合成中起着重要的作用。

锌起催化作用的碳酸酐酶是一个可逆催化CO_2水合作用的酶，它能在哺乳动物微血管循环体系中快速地把CO_2带走。羧肽酶（carboxypeptidase）也是一个十分重要的含锌酶[99]，它专门催化水解肽链*C*-端的肽键和酯键，



因此，它既是肽酶，又是酯酶。锌起结构作用的天冬氨酸转氨甲酰酶（asparate transcarba-mylase）普遍存在于动物肝中，它催化下列缩聚反应[100]，生成氨甲酰天冬氨酸（carbamyl asparate），是嘧啶生物合成的关键前体。锌起活性调节作用的亮氨酸氨基肽酶，能水解一系列肽链*N*-端的氨基酸，它不但具有肽酶的性质，还具有酯酶的活性。锌承担催化与非催化作用的醇脱氢酶，在体内催化下列反应[100]：

$$R-CHO+NADH+H^+ \rightleftharpoons R-CH_2OH+NAD^+$$

(2) 锌与蛋白质代谢及核酸代谢　由于锌主要存在于蛋白质及各种金属酶中，因此细胞内的锌量直接调节着这些锌酶的活性，也就控制着各种代谢过程，特别是蛋白质、糖及脂肪的代谢过程，以及核酸的合成和降解作用。

(3) 锌与生物膜[101,102]　许多细胞膜都结合有相当量的锌，并且与膜上的巯基结合，起稳定膜的作用。体内试验表明，正常锌供应减少可使细胞变脆，易被渗透压破碎[103]；锌能阻止溶血素结合在细胞膜上，从而稳定细胞膜结构；锌与膜蛋白和磷脂上带负电荷的基团结合，能使细胞更容易凝集，并可增加细胞膜的通透性。缺锌影响小鼠巨噬细胞减少与小肠粘膜上皮细胞变形[104]。锌对创伤愈合起促进作用[105]。

(4) 锌与激素[106]　体内锌势态的改变会影响胰岛素的合成、贮藏、必泌和激素的活力。锌可帮助稳定胰岛素，缺锌则会加速它的降解。在缺锌动物中，脂肪细胞对葡萄糖的利用率大大降低。锌与性激素也有密切关系，缺锌男人生殖腺功能不足，认为锌可能控制着激素与受体的结合过程[105]。

(5) 锌与免疫　锌是参与免疫功能的一种重要元素。锌对于免疫细胞，特别是胸腺细胞的生长、发育和成熟具有重要作用。一些研究已证实锌是影响免疫系统的典型元素之一，发现锌可刺激淋巴细胞增殖，其最大效应浓度为（1～6.5）$\times10^{-4}$ mol/L[108]和0.5×10^{-4} mol/L[109]，表明锌在调节细胞因子分泌中起重要作用[110]。人体和动物含锌量减少均可引起细胞免疫功能低下，对疾病的易感性增加。一些与缺锌有重要关系的疾病都伴有严重的免疫功能低下症状，随着锌的补充，免疫功能随之提高。看来，锌主要还是通过各种锌依赖酶参与并调节免疫功能，例如，锌是胸腺嘧啶核苷激酶和DNA聚合酶的激活因子，对免疫功能有特异性作用[111,112]。

3.2.4. 锌与其他元素的相互作用

已知在生物体内能与锌相互作用的元素有铁、铜、镉、镁、钙、磷、钴和锡。

(1) 锌与铜的相互作用　大量锌的摄入会抑制机体对铜的吸收[113]，同时也会抑制细胞色素氧化酶的活性，但这两者都可通过添加铜来改善。锌和铜能明显促进正常人外周血单个核细胞产生肿瘤坏死因子，有利于免疫反应调节[114]。膳食Zn/Cu失调（高Zn低Cu）可使血浆胆固醇代谢紊乱，总胆固醇增加，从而提高动脉粥样硬化发生机会[115]。

(2) 锌与铁的相互作用　铁与锌是人体含量最高的微量矿物质营养素。当食物中铁锌比值逐渐增高时，血浆锌的浓度逐渐下降，但这与铁、锌的形式有关。当铁以血红素形式加入时，即使Fe/Zn=3∶1，也不影响锌的吸收。如果54mg的锌以牡蛎肉的形式供应，即使同时加入100mg的$FeSO_4$，也不抑制锌的摄入[116]。

(3) 锌与钙的相互作用　钙是人体摄入最多的阳离子。动物试验曾指出，高钙含量会损害小肠对锌的吸收，但对人体代谢平衡研究指出，钙的摄入量高达2000mg，对人体锌的吸收和平衡没有任何影响[117]。动物与人体试验结果有差异的原因，很可能是由于动物试验中所用钙量大大高于人体试验。然而对于人体来说，摄入钙2g/d已足够高了。

(4) 锌与磷的相互作用　试验证明磷本身对锌的吸收和平衡无影响。其影响主要来自含磷食物中所含植酸。

(5) 锌与镉的相互作用　镉与锌同属一族，它们的电子构型和配位空间化学性质几乎完全相同。因此，在许

多锌酶中的锌会被镉同晶置换，使酶失活。反过来，锌也具有拮抗镉中毒的功能。已发现锌可防止镉引起的睾丸坏死，可减轻镉对胚盘的毒性作用。

(6) 锌与锡的相互作用 人体的代谢平衡研究表明，增加50mg锡可增加粪锌排出，同位素锌的研究证实，锡可降低锌的吸收，但Solomon的结果似乎与此矛盾。

(7) 金属硫蛋白在元素相互作用中的地位 金属硫蛋白(metallothiomins，MT)是一种非酶的锌结合蛋白，它在控制锌、铜以及其他非生命必需元素的代谢中扮演重要角色。它是一个低分子量的蛋白，由61个左右的氨基酸组成，其中1/3是半胱氨酸。每个MT分子可以结合7个金属离子。在正常生理条件下，它主要是锌或者锌、铜结合蛋白[118]。在动物组织中MT的浓度与锌的势态紧密相关。在缺锌动物中，MT浓度降低到几乎测不出，引入锌或镉(或其他重金属离子)，MT浓度则直线上升。据说这主要是由于重金属可激发MT基团的启动因子，大大促进了MT的转录和合成[119]。MT对金属的非特异性键合能力表明，MT是锌与其他重金属离子的作用位点。MT中的锌较易为铜、镉等离子替代，铜、镉等被结合到MT中去后，成为一种非毒性形式存在于体内，从而降低其毒性。这种内源性的重金属解毒机制，已为细胞和动物试验所证实[120]。铜先于锌结合于金属硫蛋白上，在临床上很有意义。对镰刀状红血球贫血症和肝脏豆核状症病人供锌，常使病情得以缓解或控制。当然，其中很重要的原因是锌诱导了金属硫蛋白的生物合成的缘故。

(8) 锌与其他营养素的关系 缺锌使维生素A积聚于肝脏，血清中维生素A浓度明显降低，补锌可使缺锌大鼠动员肝中的维生素A进入血液[121]。维生素A缺乏会加重缺锌损害，大鼠摄入大剂量维生素A，使血清和肝锌含量增加，使缺锌症状出现时间延迟，发病率降低[122]。锌与必需脂肪酸同时缺乏，极易招致大鼠死亡，提高饲料中亚油酸水平，饲喂4周仍不出现缺锌症状，血锌，毛锌含量与对照大鼠的差别也不显著[123]。给大鼠补充牛磺酸1周后，大鼠大脑中锌含量显著高于未补充组，而血清含量前者低于后者，8周后，补充组二者均显著低于未补充组，从细胞培养试验观察到牛磺酸-锌复合物具有抑制细胞代谢作用，其作用的强弱与该复合物的浓度呈正比[124]。

3.2.5. 锌与健康、疾病

锌作为蛋白质等生物分子的重要组成部分，履行着各种重要生物功能。因此，锌是生命必需。如果生物体对锌的摄入、吸收、贮存、利用和排泄等代谢过程发生紊乱，就会导致各种病理变化，以至患病。目前已知直接与锌代谢异常有关的疾病有以下几种。

(1) 伊朗村病 该病是1958年Prasad在伊朗发现的[125]。除明显的侏儒症外，还严重贫血、生殖腺功能不足、皮肤粗干、嗜睡和食土癖。当地食物以面包为主，动物性蛋白摄入量极少。据调查，中东地区的乡民，90%食物是未经发酵的面包，其中所含大量植酸(达700mg/kg)与锌结合成难溶复合物，阻碍锌的吸收，是导致该病发生的主要原因。

(2) 肠原性肢体皮炎(AE病) 又称肠病性肢端皮炎，是一种致命的常染色体隐性的遗传疾病，主要发生在婴儿中。直到1974年才明确该病与缺锌有关。近年的研究表明，AE病因主要在于肠胃道吸收锌功能异常，很可能是由于肠粘膜突缘刷上的锌载体被改变或根本不存在的缘故[126]。锌对AE病治疗效果显著。调查、分析材料表明，AE患儿有明显的家族史关系。病区属锌极低区，供锌不足是一个直接原因。此外，铜对锌吸收的拮抗作用也进一步抑制了锌的吸收[127]。

(3) 其他疾病 有关锌与皮肤病的关系已有很长的历史。牛皮癣病可用氧化锌治愈，有不少报告用口服锌治疗痤疮，但也有不少说未见明显效果。有人报道肝硬化病人中出现夜盲症可能与低血浆锌有关[128]，急性心肌梗塞和一般动脉粥样硬化都呈现低血清锌[129]。饮用硬水的人群，冠心病发病率较低，高锌可防止动脉粥样硬化[130]。锌对保持视网膜色素上皮的正常组织形态，维持正常视功能以及某些眼病发生发展机制均有密切关系[131]。锌以金属酶形式广泛存在于眼组织中，因此锌对维持正常视功能起着重要作用，锌缺乏是老年性白内障和视网膜脱离多因素病因之一[132,133]。

(4) 补锌药物 锌不象大多数维生素，它无法在体内生成。通常可以从食物中得到足够量的锌。但为了矫治缺锌势态或者补充锌，选用或合成适宜的锌化物具有很大的实用意义。由于硫酸锌对胃肠粘膜有刺激性而引起恶心呕吐等副作用，因此，近年来人们研制了一系列锌制剂，包括醋酸锌、枸橼酸锌、乳清酸-精氨酸锌、甘草酸锌和葡萄糖酸锌等。此外，还有不少人开始了各种氨基酸锌的研制工作。甘草酸锌是中国1984年首先研制成的。日本1976年开始试制葡萄糖酸锌，1979年生产片剂和胶囊，效果均较好。

3.2.6. 锌的毒性[134]

锌的毒性较低，日常摄取量与中毒量相差较大，但超过一定量，仍会发生中毒现象。大剂量服用锌盐，会导致急性中毒，其临床表现为呕吐、腹泻、头痛、肌肉收缩失调、肾功能减退及出血性胰腺炎、以至死亡；长时间吸入锌烟，会发生出汗、发热、全身疼痛、倦怠等症状，称为锌烟热，一般可在24～48h内自然缓解。关于锌的慢性中毒现象有镀锌工人出现的食欲不振、呕吐、心痛、体重减轻、血锌浓度增加等，但尚未能肯定是否完全是锌的

影响。

3.2.7. 生物样品中锌的测定

常用的测锌方法有：分光光度法[135~138]、原子吸收光谱法[139,140]、等离子体发射光谱法[57,58,141]、X-射线荧光光谱法[142,143]、极谱法[144,145]、阳极溶出伏安法[146,147]等等。

3.3. 硒

早先的研究一直集中在硒的毒性方面，直至1957年Schwarz等首先证明硒是生物必需元素后，人们的注意力才转移到硒的营养作用方面来。1973年Rotruck等证实了硒是谷胱甘肽过氧化物酶(GSH—PX)的组成成分。从此，人们对硒在细胞氧化防御机理中所起的作用，进行了深入研究。近年来，生命科学中硒研究所面临的主要挑战是“硒与癌”、“硒与艾滋病”。医学上的进展必然促进生物化学的发展，许多研究者已致力于体内各种含硒蛋白质生化功能的研究[148,149]。

3.3.1. 自然界中的硒

地壳中的硒含量虽低于其他许多元素，但总量仍相当可观，而且分布广泛。土壤、水和大气是生物体与环境进行硒交换的主要途径。

(1) 土壤中的硒　土壤中的硒来自风化的岩石或水层、大气，是植物和动物（间接）的主要硒来源，同时，生物体中的硒经代谢或死亡分解，又可回到土壤中去。土壤中的硒含量主要决定于土壤母体的硒含量和迁移。谭见安等[150]，发现中国存在三个硒含量明显不同的区带，其土壤平均硒含量分别为0.13、0.19和0.23mg/kg。土壤中硒的迁移涉及到与土壤的pH值有关的硒的氧化与还原、铁等其他元素的影响以及生物体对硒的代谢。例如中国河北、陕西缺硒地区土壤中6价硒为主要形态，而湖北恩施高硒地区土壤中，则以4价硒为主，这种价态上的差异不仅能影响硒的溶解度，而且还可能与硒的生物利用率有关。

(2) 水中的硒　水中硒可来自岩石风化、水土流失、大气降雨及生物体。一般海水中含硒4～6μg/kg；河水0.5～10μg/kg。低硒地区可低于0.1μg/kg，高硒地区可高达50μg/kg。分析表明，各地水样中6价硒含量均高于其他价态，占总硒量的47.8%到100%不等。这与六价硒溶解度较高相关[151]。

(3) 大气中的硒　大气中的硒可来自火山喷发、石油和煤的燃烧；经降雨等作用，又可进入土壤或水层。大气中的硒与生物体的硒代谢关系密切，是植物硒的来源之一。植物叶部能从大气中吸收挥发性的硒化物代谢为亚硒酸和硒代蛋氨酸。微生物、植物和动物均可将无机硒转化为有机硒排放到大气中去。大气中的二甲基硒化物含量约为2ng/m³。生长在亚硒酸或硒酸钠培养基上的一些细菌、真菌和霉菌能逸出挥发性的甲基硒化合物，甚至造成局部的大气“硒污染”。植物能代谢产生二甲基硒化合物或二甲基二硒化物，并经叶面挥发进入大气。摄入过量硒的动物所产生的挥发性甲基硒化合物则经呼吸排入大气。

3.3.2. 生物体内的硒及其代谢

(1) 硒在生物体内的存在形式　已在生物体内发现的重要硒化合物有20多种。微生物中含有多种硒酶[152]，而在哺乳动物中研究得最多的仍是谷胱甘肽过氧化物酶。大鼠体内约80%的硒以硒代半胱氨酸的形式存在于9种不同的蛋白质中[153]。

(2) 硒的吸收及其在生物体内的分布　生物体通过食物链直接或间接地从环境中摄取硒。不同植物对环境硒的蓄积能力不同，蓄积硒植物的含硒量可达非蓄积植物的100倍，高达1000mg/kg以上。少量的硒即可刺激蓄积性植物的生长，而对非蓄积性植物则起抑制生长作用。动物和人类主要通过胃、肠道摄入硒。主要形式是蛋白质的硒代氨基酸，也有少量的硒酸盐、亚硒酸盐及其他有机硒化合物。Combs发现，4价无机硒的生物利用率最高，但易被还原成单质硒[154]。动物的十二指肠是硒吸收的主要部位。口服亚硒酸盐，肠吸收91～93%，而硒代蛋氨酸为95～97%。硒由胃、肠道吸收后，首先与血浆中的球蛋白结合，而后转入各组织。一般动物的肾、肝、胰腺、垂体和毛发含硒较高，肌肉、骨骼和血液相对较低。膳食硒摄入量影响硒在人血中的分布，低膳食硒人体红细胞中Se约占62%，而高硒膳食竟有96%的Se含在红细胞中[155]。红细胞中Se以硒蛋氨酸形式存在，来自膳食[156]。

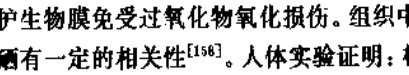
(3) 硒的代谢　微生物能将从环境中摄取的4价硒还原为单质硒（0价），有些还可进一步将单质硒还原为负2价的硒化物。有人提出这种还原过程可能是一种解毒机制。即将毒性硒还原为不溶性的单质硒或挥发性的硒化物排出体外。微生物还能利用介质中的硒合成硒代蛋氨酸。硒在植物中的代谢是必须先将无机硒盐还原为Se^{2-}，然后再与硒代氨基酸结合。外源性的硒在动物体内代谢后，主要是与蛋白质结合。Se与血红蛋白之间至少存在紧密和松散两种连接方式，前者是以硒蛋氨酸形式存在，后者则是与半胱氨酸连接成不稳定的硒代三硫化物或硒过硫化物，它们在分离时很容易被还原脱落，一旦机体需要硒时，可能首先动用这一部分硒[157]。

3.3.3. 硒的生化功能

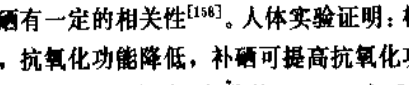
硒的生化功能是多方面的，其中最重要的是硒的抗氧化功能，并分为酶与非酶两类。

(1) 含硒的谷胱甘肽过氧化物酶（GSH-Px）的抗氧化作用　主要是通过GSH-Px进行的。GSH-Px广泛存

在于哺乳动物的红细胞、肝、肺、心、肾、脑及其他组织中，它催化还原型谷胱甘肽(GSH)还原体内的有害过氧化物（ROOH），包括过氧化氢（HOOH）的反应：



$$2GSH+ROOH \xrightarrow{GSH\text{-}Px} GSSG+ROH+H_2O$$



$$2GSH+HOOH \xrightarrow{GSH\text{-}Px} GSSG+2H_2O$$

从而保护生物膜免受过氧化物氧化损伤。组织中的GSH含量与硒有一定的相关性[158]。人体实验证明：机体摄硒不足时，抗氧化功能降低，补硒可提高抗氧化功能，使GSH-Px活性升高、脂质过氧化物（LPO）水平下降。但摄硒过量，也可导致GSH-Px活性下降，(LPO)升高[158]。虽然硒酸钠和硒蛋氨酸均可有效地提高人体GSH-Px活力，但从提高人体硒营养看，还是以补充硒蛋氨酸为宜[160,161]。此外，Se还可通过降低LPO和增加GSH-Px活性，对辐射起防护作用[162]。

含硒磷脂过氧化氢谷胱甘肽过氧化物酶（PHGPx）的抗氧化作用　PHGPx是80年代初Ursini等发现的哺乳动物中的第二个硒酶[163]。该硒酶由17种氨基酸组成，其活性随硒含量增加而增强，其催化活性中心亦为硒半胱氨酸残基。酶的活性部位是含硒而非含硫部分发生氧化还原。PHGPx酶和GSH-Px一样，也是通过抑制膜磷脂过氧化来发挥保护生物膜的作用，且有相同的作用机理。它们的区别在于对底物的选择性。在生物体中，PHGPx作用于双亲性过氧化物，而GSH-Px则主要作用于亲水性过氧化物。Ursini等证明PHGPx对不同过氧化底物的活性有明显差异[164]。

Ⅰ型甲状腺激素5′-脱碘酶(iodothreonine 5′-deiodinase)中硒缺乏会降低大鼠组织中的5′-脱碘酶活性导致血中甲状腺激素代谢失调[165]。此酶的发现，对缺硒克山病人的甲状腺激素代谢紊乱有了解释[159]。

(2) 非酶硒化合物的抗氧化作用　现已了解硒酶中的硒约占人体总硒量的1/3，另外2/3的硒则为非酶硒化合物。Tapple曾提出非酶硒化合物的抗氧化作用可能包括以下五个方面：(a) 清除脂质过氧化自由基中间产物；(b) 分解脂质过氧化物；(c) 修复水化自由基引起的硫化物分子损伤；(d)在水化自由基破坏生命物质前将其清除或转变为稳定化合物；(e)催化巯基化合物作为保护剂的反应。并在实验中观察到：含硒蛋白质能抑制不饱和脂肪酸的氧化或过氧化；硒代胱氨酸能引起过氧化物的广泛分解或还原；硒代氨基酸对水溶液中氨基酸和蛋白质有辐射保护作用；防止生物膜的脂质过氧化是硒的特殊生化功能中最重要的作用。

张罗平等首先运用电子自旋共振技术直接观察到硒化合物对卵磷脂经紫外辐照产生的脂质过氧自由基的清除作用。有机硒化物的清除效果优于无机硒化合物[166]。硒化合物对多烯不饱和脂肪酸过氧自由基的清除效果优于单烯不饱和脂肪酸[167]。硒化合物对膜脂质过氧自由基有清除作用[168]；烷基硒化物中的R碳原子数为奇数时，对脂质过氧自由基的清除效果较偶数时为佳，但随碳原子数增加，清除效果渐趋一致，与Schwarz曾提出的“奇偶规律”相符[169]。硒化合物还可作为引起生物分子氧化损伤的单线态氧的猝灭剂[170]。

(3) 硒与维生素E在抗氧化中的协同作用　Rotruck认为在抗脂质过氧化中，维生素E减少过氧化物的形成，硒作为GSH-Px的组分催化过氧化物的破坏，而含硫氨基酸则作为GSH的前体起作用[171]。Scott等认为维生素E结合在生物膜上，保护膜免受自由基进攻与过氧化损伤；而硒通过GSH-Px破坏过氧化物，防止有害自由基的形成及其对不饱和脂的进攻。试验证明硒和维生素E都能预防动物肝脏自由基代谢的紊乱[172]。亚硒酸钠和VE联合作用能使血清脂质过氧化物和谷丙转氨酶明显降低[173]。硒和VE在眼晶体抗氧化作用上存在协同作用[174,175]。联合补充硒和VE，可明显提高血清胰岛素、C肽水平，升高胰腺GSH-Px活力及降低脂质过氧化物含量[176]。联合使用Se和VE或VA对乳腺癌的防治可能有益[177]。VE和硒对大鼠心肌线粒体有保护作用[178]。在甲状腺功能活动中起重要调节作用[179]。

(4) 硒的其他生化功能　食物硒对于硫化物或巯基化合物和GSH引起的线粒体肿胀有明显的抑制作用；硒能催化高铁血红蛋白被GSH或其他巯基化合物还原；硒代过硫化物可能在动物体内发挥电子传递催化剂的作用；硒可能是某些非血红素Fe-Se蛋白质活性中心的组成部分，具有联系线粒体的滑面内质网的电子传递功能；硒能提高血红素的产量和利用率，从而间接地诱导血红素氧化酶活性的提高。硒还具有解除重金属中毒的能力，对老年人体内重金属积累有清除作用[180]。Se对汞和甲基汞毒性的抑制作用，已从理论上及动物实验得到证实[181]。

3.3.4. 硒与其他元素的相互作用

(1) 硒与硫的作用　与硒发生相互作用的非金属元素主要有硫、磷、氮等，其中以硫最为突出。硒与硫在生物体内的吸收和代谢密切相关。硒能在一些生物分子结构中取代硫的位置。硒酸盐和硫酸盐可相互干扰微生物对它们的吸收，硫酸盐还能抑制硒酸盐对某些微生物(如酵母)的毒性作用。硫对硒在动物体内代谢的影响涉及硒的吸收、保留和排泄几个环节。

(2) 硒与砷的作用　砷在胃肠道中与硒结合，降低硒的吸收，从而防止硒中毒；亚砷酸盐抑制硒的生物甲基化，可能增加硒的毒性；砷可明显降低肝硒含量，促进硒的胆汁排泄，同时提高血硒浓度，起拮抗硒毒的作用；硒和砷可在肝内形成解毒复合物，彼此促进胆汁排泄[182]。

(3) 硒与镉的作用　硒对镉具有广泛的解毒效应，对于致死剂量的镉也有解毒作用[183]。硒对镉的拮抗机理

之一是能引起镉在器官、组织或细胞内的再分布。主要是硒代金属硫蛋白在其中起作用。此外红细胞能将亚硒酸盐代谢为还原态，然后与镉作用形成Cd-Se复合物，从而拮抗镉的毒性[184]。当高镉高硒联合作用时，亚硒酸钠可明显对抗氯化镉的遗传毒性，而低硒高镉联合作用时，则加重氯化镉和亚硒酸钠的遗传毒性，精子畸形率明显升高[185]。硒能完全预防$CdCl_2$引起的AM毒性，而CdO引起AM表面结合率和吞噬率下降，这也许是CdO难以与Se形成复合物所致[186]。

(4) 硒与铅的作用　硒和V. E都能防止鼠铅中毒引起脾肿大、贫血和红细胞脆性增高，这与抗脂质过氧化有关。三烷基铅能在红细胞膜内引起有害的脂质过氧化反应，维生素E作为脂溶性抗氧化剂能在脂相内发挥抗氧化作用；而硒作为GSH-Px的组分主要存在于细胞水相中。这也许是硒防止铅中毒效果不如VE的原因。然而这不能排除非GSH-Px形式的硒在膜脂相中发挥抗氧化作用的可能性[187]。

(5) 硒与汞的作用　硒能降低二价汞对动物的毒性作用，但亚硒酸盐能增强甲基汞的致畸胎作用。硒和汞之间表现为拮抗或协同，似乎与给药的先、后顺序及毒性发生的部位有关。当然也要看二者的形式。硒对汞的拮抗作用可能是硒先与蛋白质结合，然后再结合汞，以防止汞到达受毒部位，也可能是硒先与汞产生毒性较低的化合物，从而减轻了毒性作用[188]。

(6) 硒与铜的作用　硒与铜存在相互拮抗效应。它们不仅能彼此拮抗对方的毒性作用，而且铜还能引起低硒饮食动物发生硒缺乏。这可能与降低了合成GSH-Px所需硒的利用率有关。另一方面，硒拮抗铜的毒性可能出于硒的抗氧性。

(7) 硒与银的作用　银可能通过干扰硒的吸收而降低硒的毒性，亦可能使一种无生物活性的硒积蓄于动物肝中，不能为合成GSH-Px所利用，而造成硒缺乏。反之，硒也能拮抗银的毒性。

(8) 硒与钴的作用　硒钴相互作用可能与澳大利亚绵羊中发生的缺硒疾病有关。给予钴的动物会发生类似于缺硒引起的组织损伤，可能是钴影响硒的吸收所致。

(9) 硒与锰的作用　低锰饮食的动物，不仅体内各组织锰水平下降，而且伴有硒水平下降，认为缺锰可能降低硒的吸收或增加硒的排泄。

(10) 硒与碲的作用　最明显的是碲拮抗硒而引起动物硒缺乏病。饲以氯化碲的小鸭和小猪，虽同时给予硒和V. E. 充足的饲料；仍产生硒和VE缺乏症状和病理变化。另一方面，对饲碲动物补充更多的硒和VE，则可防止以上症状和病理损害的发生[189]。

(11) 硒与钼的作用　在缺硒大鼠体内，硒与钼有交互作用。低硒不仅使GSH-Px活力降低，而且也对钼的生物学活性产生影响，对于肝黄嘌呤氧化酶，只有钼硒合用时，其活力才显著增高[190]。

(12) 硒与钙的作用　克山病区饲料中除低硒外、低钙特别突出。补充钙可明显改善大鼠的生长状态，同时补充硒与钙效果更好[191]。在低硒环境下，并有明显低钙，可引起克山病。

3.3.5. 硒与健康、疾病

硒的生化功能，与人类和动物的健康密切相关。

(1) 硒与癌　Schrauzer指出："防癌的措施之一在于保证人体有充足的硒及其他重要微量元素摄入"。从缺硒角度研究肿瘤的发生，以及通过补硒预防肿瘤，已成为引人注目的研究课题。

Se具有抗癌防癌作用的原理，可能也是与Se-GSH-Px、PHGPx能防止脂质过氧化、保护生物膜不受损害和防止突变有关。实验证明，亚硒酸钠通过提高肝癌细胞内环腺苷酸(CAMP)水平，控制细胞分裂繁殖，从而抗癌；Se还有保护胸腺，维持淋巴细胞活性，促进抗体形成的作用，从而能提高人体免疫系统的抗癌能力。曾报道硒对癌细胞有促进分化和抑制分裂的双向作用，继而证明硒有调控与增殖和分裂有关的癌基因表达[192]。又证明硒可抑制蛋白激酶C的活性在癌细胞内增长，该酶与细胞癌变和增殖密切相关，因此认为硒的抗癌作用与调节蛋白激酶系统有关[193]。

Schrauzer等调查27个国家和地区得出8种癌症与环境Se呈相关性。Se-GSH-Px的活性随血Se水平增高而提高。王树玉等对中国云南锡矿人群血硒分析发现肝癌患者的血硒水平最低[194]；对江苏启东县人群调查表明肝癌死亡率与当地粮食和居民血硒水平呈负相关[195]。

动物实验表明，硒能抑制多种致癌剂的致肝癌作用，但对不同致癌物的抗癌作用有所不同。对甲基苄基亚硝胺的致癌作用无明显保护作用[196]，但对三苯胺(TPA)有明显抑制作用[197]。饮水中加入4μg/g亚硒酸钠，能明显降低1，2-二甲基肼(DMH)、甲基氧化偶氮甲醇醋酸盐(MAM)对结肠癌的诱发率；亚硒酸钠对诱发肺腺癌有抑制作用[198]；富硒食物对焦化作业工人的细胞免疫和膜损伤有保护作用[199]；补硒可提高心肌线粒体单胺氧化酶活性[200]；提高大鼠体内硒水平可预防鼻咽癌[201]；硒能阻断黄曲霉毒素诱发的肝癌[202]；服用适量硒可增强体细胞对AFB_1致畸、致突变作用的耐受性[203]。

(2) 硒与心血管病　硒具有维持心血管系统正常结构和功能的作用。流行病学调查和大量动物实验证明，缺硒与冠心病、动脉硬化及高血压等心血管系统疾病关系密切。

在对25个国家和地区的调查中发现，缺硒性心脏病死亡率与硒的摄入量呈负相关而与镉正相关，与Cd/Se比值的相关性更为显著[204]；汪勇先等发现急性心肌梗塞病人血小板GSH-Px活性与血浆硒浓度均明显低于正常

对照组[205]；乔大卫等发现心血管病人发硒含量显著低于对照组[206]；硒有明显加速动脉粥样硬化症消退的作用[207]；低硒和低蛋氨酸的复合作用，进一步加重心肌损伤[208]；克山病区低硒粮饲料可使大鼠心肌的 α_1 受体数量减少，受体与配体的亲和力降低[209]；硒对由柯萨奇病毒感染所致心肌病具有保护作用[210]。

(3) 硒与克山病和大骨节病　经过近30年的不懈努力，已从多方面证实病区环境与居民体内缺硒是克山病的主要发病原因。自1965年开始使用亚硒酸钠预防克山病，截至1983年有1500余万人坚持服用，经统计确认亚硒酸钠是预防该病的有效药物，发病率明显降低[211]。中国医科院和西安医学院的科学工作者在国际第二届"硒在医学和生物学中的作用"学术讨论会上荣获国际生物无机化学家协会颁发的"Schwarz奖"。大骨节病也是一种地方病，其病区常与克山病区重叠，一般都处于低硒地带，患者红细胞及膜含硒量也明显低于对照人群[212]。故有克山病的"姊妹病"之称。研究表明缺硒也是大骨节病的重要病因[213]。其致病因子可能是水中的腐植酸和食物中的镰刀毒素，缺硒则使体内防御机制减弱[214]，三者均可与体内自由基的产生和清除相联系。

(4) 硒与衰老　根据衰老起因之一的自由基学说，体内有害自由基链式反应损伤重要的生物大分子(如核酸、蛋白质)或生物结构(如生物膜)，使遗传信息破坏，蛋白质合成失误造成的异常物质在细胞内积累导致细胞老化；脂质过氧化产物与蛋白质和核酸作用或蛋白质交联成簇而形成代谢惰性的脂褐质等，随年龄增长在重要组织中积累，降低正常细胞功能；自由基脂质过氧化产物还可以刺激血管壁诱发粥样硬化等等。硒的抗氧化特性及清除自由基的作用，可能干预以上衰老进程，因而认为硒有抗衰老的功能。一些研究观察到，血硒水平随年龄增长而降低，反映了体内硒水平与衰老之间的某种联系。中国湖北省百岁老人聚居的"长寿地区"，除具有其他微量元素的环境特征外，主粮均富硒，人体血硒水平亦较高[215]。

(5) 硒与免疫　硒的免疫作用涉及体液免疫和细胞免疫两个方面。在体液免疫方面的研究表明，给动物补硒能提高红细胞抗原或破伤风毒素的抗体滴定度，反之，当动物缺硒时，体液免疫反应降低。此外，硒还能抵消免疫抑制剂(如甲基汞)引起的免疫抑制。在细胞免疫方面，动物缺硒，巨噬细胞减少，巨噬细胞与中性粒细胞杀灭能力降低，甚至影响其后代的免疫能力。亚硒酸钠能促进T淋巴细胞对刀豆素A的增殖能力，发挥辅助有丝分裂作用[216]；亚硒酸钠能协同巨噬细胞激活因子激活巨噬细胞[217]；硒可能是一种既能增强巨噬细胞的抗肿瘤活性，又能减少或消除其对淋巴细胞起抑制作用的物质。通过给肿瘤患者服用富硒酵母，发现硒能提高中性粒细胞产生活性氧化代谢产物的能力和显著增强中性粒细胞移向肿瘤部位的趋向功能。补硒只能部分改善克山病区粮致病因素对免疫功能的抑制作用[218]。近年来出现的新课题——硒与爱滋病，即后天性免疫缺损综合症，已发现爱滋病人处于低硒状态。

(6) 动物的缺硒症　发生在动物身上的缺硒症有：饮食性肝坏死、肌营养不良症、渗出性素质、胰变性、桑椹心脏病等。补硒能有效地防治这些疾病。

3.3.6. 硒的需要量与食物来源

(1) 人体硒需要量　由于不同地区居民的饮食习惯和水土条件不同，硒摄入量差异大至近10倍。因此，对人体的正常需要量，尚无统一标准：1980年美国提出成年人需要50～200μg/d；1984年中国杨光圻等根据饮食调查提出中国成人对硒的最低需要量，根据生化观察为40μg/d，参考农村一般膳食情况，认为最低需要量应为30μg/d[219]。实际上，由于各自的生理特点和周围环境因素都不尽相同，所需硒摄入量应因地、因人而异。最近欧洲国家生命科学研究组织联合会建议成人推荐膳食硒供给量范围为20～200μg/d[220]。荫士安等提出中国人体最大安全膳食硒摄入量为550μg/d[221,222]。

(2) 硒的食物来源　除额外补充硒之外，食物是人体从环境中摄取硒的主要途径。天然食物中的硒含量，随其种类和生长地区而不同[223]。除少数例外，水果和蔬菜一般含硒较低(<0.05mg/kg)；谷物含硒(0.5mg/kg左右)普遍高于果蔬；海生动物含硒量较高(1.0mg/kg左右)；肉类稍低于谷物，但肝肾等含量很高(1.5～5mg/kg)[224]。

3.3.7. 具有生物效应的含硒物质

(1) 类似硒酶的"Ebselen"　是一种人工合成的小分子有机硒化合物。具有突出的生物活性，特别是抗氧化性，与GSH-Px类似。临床试验证明，Ebselen对多种疾病有良好的防治效果。其抗氧化作用机理可能与清除活性氧自由基、影响脂质氧化代谢酶及干扰氧代谢有关。1988年徐辉碧等发现Elselen清除活性氧自由基的作用比 Na_2SeO_3 大数倍乃至数百倍，证明它确实具有很强的抗生物氧化能力。

(2) 富硒酵母　是一种含硒营养补充剂。由于采用微生物合成法，其中所含硒以类似天然食物中的有机形式存在，易为人体吸收利用，生物活性较高而毒性较低，并具有制作简便、成本较低的特点。1983年首次在中国研制成功[225]。经鉴定其所含主要硒代氨基酸是硒代蛋氨酸，其总硒含量为300mg/kg左右，95%以上为有机硒，其中20%为硒代蛋氨酸[226]。

富硒酵母的抑癌作用和提高人体血硒水平作用均较亚硒酸钠显著[227]，有明显的抗肝癌作用，无致畸、致突变作用[228]。

(3) 富硒麦芽粉　有阻断黄曲霉毒素 B_1 对外围白细胞 DNA非程序合成的诱发作用[229]；能增加鼠肝谷胱甘肽硫转移酶活性和 GSH-Px 活性，有抗黄曲霉毒素 B_1 致癌的作用[230]。

(4) 其他富硒物质　富硒平菇的生物利用率高于亚硒酸钠，是极好的食物硒来源[231]。硒强化沙棘油有维持大鼠红细胞膜功能作用[232]。硒化亚油酸所组成的多相脂质体具有明显的抗肿瘤作用[233]。硒化亚麻酸具有较强的抗癌作用[234]。

(5) 硒化角叉菜胶　属较低分子量的有机硒化合物。饲以硒化角叉菜胶的小鼠，血硒与肝硒含量、红细胞对 H_2O_2 的稳定性以及抑制自由基的能力均提高，表明其生物利用率与生理增益效应均优于亚硒酸钠[228]。

(6) 合成的特殊硒化合物　近年已成功地合成数十种含硒药物，其临床意义涉及多方面。其中有抗感染、抗病毒、抗真菌、抗寄生虫作用、止痛和局部麻醉作用以及抗炎、抗组织胺、抗癌、抗辐射作用等各种含硒化合物。

3.3.8. 硒的毒性

硒虽然是一种必需生物微量元素，但摄入过多仍然对机体有害。人类的硒中毒有自然环境造成的，也有职业性的。动物的硒中毒包括自然环境造成的家畜硒中毒(如高硒含量的植物被家畜大量食用或长时间少量食用时引起家畜急性和慢性硒中毒)和人为的实验动物硒中毒(如饲料中硒含量大于 4mg/kg，就有引起肝病变的可能)[235,236]。

(1) 人的硒中毒　长期与硒接触会发生职业性硒中毒。例如含硒粉尘或蒸气可由呼吸道吸入引起眼和上呼吸道刺激，产生胸部紧压感，严重者发生肺水肿和呼吸困难；接触硒化物的皮肤会发生皮炎，甚至烧伤和糜烂；硒化物溶液还能通过皮肤吸收引起全身性中毒反应。自然环境的硒中毒是由于某些地区土壤、饮水和食物中含硒过高引起的。国际上曾有少数几例饮水含硒过高引起的硒中毒，中国60年代在湖北恩施发现一种脱发、脱甲症，并有死亡发生，经测定，该地区自然环境和农作物高硒，如玉米含硒高达23～43mg/kg，被确认为地方性硒中毒。

(2) 各种硒化合物的毒性　亚硒酸钠的毒性略大于硒酸钠，其最低致死量分别为 3.25～3.5 和 5.5～5.75mg Se/kg 体重。硒化氢是最毒的一种硒化物，其毒性比二氧化硒大5倍，有机硒化物毒性与亚硒酸钠相当。在给药方式上，注射硒的毒性明显大于口服。年幼者比年老者更为敏感[237]，胚胎最易受到伤害。

(3) 硒的毒性机理　硒化合物的毒性可能是其与脱氢酶、琥珀酸脱氢酶、蛋氨酸腺苷转移酶、细胞色素氧化酶等所依赖的巯基结合而抑制了它们的活性。有人认为是亚硒酸盐与还原态谷胱甘肽反应产生的活性氧导致机体氧化损伤[238]。

(4) 硒中毒的预防和控制　对于人类的硒中毒地方性预防措施包括治理土壤和水源，改变农作物种类和饮食习惯等；职业性中毒预防则应强调安全生产和防护，并制订有关安全暴露剂量，例如，美国制定的暴露允许限量为：各种硒化合物 0.2mg Se/m³，但 SeF_6 为 0.4mg/m³，H_2Se 为 0.2mg/m³。对于已患硒中毒的病人，只要脱离高硒环境或中断对高硒粮食或蔬菜的食用，一般均能自愈。其它一些高蛋白食物也能降低硒的毒性，研究发现亚麻子粗粉和亚麻子油对动物硒中毒有良好的保护作用。大量的维生素C和E能加速硒的排泄，硫酸盐也能降低硒的毒性，亚砷酸钠和砷酸钠效果更明显。

3.3.9. 生物样品中硒的测定

(1) 样品的制备　汪勇先等发现冷冻干燥对各种样品均不导致明显硒损失[239]。而100℃加热干燥时，硒的损失则依样品而异，如血清和野葱无损失，肝损失轻微，人发中硒回收率则仅为89.8%；高温干灰化过程中硒的损失更严重。回收率仅50%左右。但血清中的硒回收率仍接近100%；用含高氯酸的混合酸湿消化，可防止炭化，硒回收较好。

(2) 中子活化法测硒　属非破坏性分析方法，需样量极微、灵敏度很高，检测限可达 10^{-8}～10^{-9}g。但分析条件要求很高。

(3) 荧光法测硒　目前最常用的是2,3-二氨基萘(DAN)荧光法，其基本原理是 Se(Ⅳ)与 DAN 在酸性条件下生成4,5-苯并苯硒脑，在紫外线照射下产生黄色荧光。且在一定条件下荧光强度与 Se(Ⅳ)浓度成正比。经环己烷萃取后在荧光分光光度计上测定，检测限可达1～1.2ng Se/ml 环己烷。

(4) 原子吸收法测硒　对于痕量硒常采用石墨炉法[240～242]和氢化物发生原子吸收法[243,244]，前者可测出1pg 硒；但硒的高挥发性和炉中杂质的干扰易影响结果的可靠性。氢化物发生原子吸收法最突出的优点是 Se 在原子化前已从杂质中分离出来，从而避免了基体干扰。检测限一般在0.2ng Se/g 左右。用此法测定黄芪中痕量硒时，1000倍浓度的干扰离子对结果无影响[243]。

(5) 分光光度法测硒　操作简单，试剂与仪器条件易于满足，适于推广。但灵敏度较低，适用于含硒量较高的样品。但采用催化退色光度法检出限可达 20ng Se/ml[245～247]。

(6) 极谱法测硒　国外使用单扫极谱测定 Se-DAB 配合物，可达到相当于荧光法的灵敏度(1ng/g)。采用催化极谱法测定了人发、硒酵母、茶叶、牛肝等样品中的痕量硒，发现标准加入法结果较工作曲线法可靠[248～250]。

(7) 阳极溶出与阴极溶出伏安法测硒　与经典极谱法相比，灵敏度大为提高。从70年代起就开始应用于生物和食物样品测定。用巯基棉富集-阳极溶出伏安法测水

中痕量硒，有效地提高了灵敏度、消除了干扰[251,252]；用阴极溶出伏安法测定血清中痕量硒，检出限达ng/ml，变异系数3.9%，准确度和精度均较好[253]。

(8) 气相色谱法测硒　具有较高的灵敏度和选择性，使用4硝基邻苯二胺与硒生成挥发性的5-硝基-2,1,3-苯并硒二唑，具有灵敏性、选择性好、简易、快速、不易受干扰的优点。最低检出量为50pg。还可用于水中不同价态硒的测定[254]。

(9) 硒的形态分析　根据DAN只对4价硒起作用，通过氧化-还原改变样品中硒的价态，分别测定后，用差减法得到试样中不同形态硒的含量[255]。用原子吸收-色谱联用法可测定有机硒化合物[256]。用荧光法配合各种分离方法可测定湖水中各种形态的硒[257]。

3.4. 铬

铬是动物和人体必需微量元素。铬在人体内与蛋白质、核酸以及各种低分子量配体结合，参与机体中糖、脂肪等代谢，促进机体生长发育。正常人体内只含有6～7mg铬，但分布很广[258]。微量铬对人体很重要，也很灵敏。据报道，只要给予铬1μg/kg体重，就足以显示其生物功能[259]。然而，尽管铬需要量如此少，缺铬问题仍然存在。这主要是由于饮食倾向于更多的精加工食品，减少了铬的摄入量；另一方面，这些精制食品还促进体内贮存铬的大量排泄。因此，伴随人体摄取低铬饮食可能使得存在的问题更加恶化。人们发现，人类缺铬是一个慢性过程，并且可能与老年性糖尿病有关；同时也参与动脉粥样硬化过程，缺铬是引起动脉粥样硬化的致病因子之一。人的正常饮食铬摄入量常低于建议的摄入量。蛋白质热量营养不良的儿童和老年人通常都缺铬。生物微量元素铬的研究有着广阔的前景。

3.4.1. 自然界中的铬

铬占地壳总量的0.02%，广泛存在于土壤、大气、水和动植物体内。铬在自然界的行为受氧化还原作用的制约较大。自然界中的铬主要有两种价态，其中正3价最稳定，在强酸性环境中不存在6价铬化合物，在pH6.5～8.5的环境中，3价铬可转化为6价铬。

(1) 土壤中的铬　在正常的土壤pH和电位范围内，铬常以两种3价铬离子(Cr^{3+}和CrO_2^-)和两种6价阴离子($Cr_2O_7^{2-}$和CrO_4^{2-})形态存在。这4种离子态铬在土壤中的迁移转化，与土壤pH、电位、有机质含量、无机胶体组成、土壤质地及其他化合物的存在有关[260]。

(2) 水中的铬　海水中的铬通常是以Cr(Ⅲ)和Cr(Ⅵ)同时存在，两者可相互转化，具有各种不同的存在形式，常见的有：无机离子[$Cr(OH)_2^+$、CrO_2^-、CrO_4^{2-}、$HCrO_4^-$、$KCrO_4^-$、$Cr_2O_7^{2-}$]；与无机、有机配位基团形成配合物[$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$]；与矿质颗粒结合在一起的颗粒型铬离子。海水中的总铬含量随离岸距离增加而降低，反映出铬的分布与河口排污状况密切相关[261,262]。

(3) 大气中的铬　大气中铬的主要载体是悬浮在空气中的1～3μm大小的固体颗粒，即气溶胶，它们随风飘浮，经过沉降，落到大地或海洋表面，陆地上空近地层大气中的铬浓度明显高于海洋上空。例如东西伯利亚和中亚大陆气溶胶中铬浓度分别为310和240mg/kg，而印度洋和大西洋上空的气溶胶分别为98和78mg/kg。

3.4.2. 人体和生物体内的铬

(1) 植物中的铬　海洋和陆地植物之间存在明显差异，种属、产地和部位不同，铬浓度也相差很大。铬在植物体中的一般含量为0.05～0.5mg/kg或(0.2～1mg/kg)[263]。植物中的铬含量不仅反映其生长环境状况，而且反映它对铬的富集能力。

(2) 人体中的铬　成人体内含三价铬总量仅为5～100mg，但它广泛分布在各个器官和体液中。人体对铬的日需量为50～110μg/d，主要来源于食物，饮水和空气也提供一小部分。1980年美国全国科学研究委员会(National Research Council)推荐成人安全、适当铬摄入量为50～200μg/d[264]。根据成人体内铬排出和膳食铬平均利用率计算，供铬量20～50μg/d即能满足生理需要。铬主要经肠道吸收。全血的正常铬值是0.0～0.2μg/g[265]，而组织铬浓度是血的10～100倍，但有相当大的地域性差异，而且还与铬的化学形式、年龄等多种因素有关[265]胰岛素依赖型糖尿病也影响组织中的铬含量[266]，但组织中铬的分布与性别、剂量和过去饮食铬含量无关[267]。人发铬浓度比血清、尿高，不随饮食等因素迅速波动，所以更能反映长期的铬营养状况[268]。

3.4.3. 铬的生化功能

许多研究表明，铬的生化功能主要是胰岛素的加强剂作用。已在依靠胰岛素的糖、蛋白质和脂肪代谢中观察到铬的生物效应。认为体内的铬是与蛋白质、核酸及各种低分子配体结合，参与糖、脂代谢，促进机体生长发育。

(1) 葡萄糖耐量因子(GTF)　Schwarz等首先观察到铬在糖代谢中的作用。葡萄糖耐量受损的大鼠，可用啤酒酵母使其恢复，并假设啤酒酵母中含有GTF。随后，从啤酒酵母中分离出并证明3价铬配合物是啤酒酵母中天然存在的GTF。在体内，GTF可由无机铬转化而成[269]，已在牧草、猪肾中发现含有GTF样物质。经精制获得的GTF倾向于阳离子特征，具有高含铬量，其生物活性和铬含量有平行关系，是低分子量铬配合物[270]。研究结论是：按照哺乳动物的生理要求，低分子量含铬物质在解毒和营养方面起到了必需的作用。

(2) 铬在糖代谢中的生化功能　3价铬参与糖代谢，是维持动物正常的葡萄糖耐量、生长及寿命不可缺

少的元素。铬作为胰岛素的一种"协同激素"(cohormone)，协助或增强胰岛素的作用。铬的这种作用可能影响体内所有依赖胰岛素的系统。此外，铬与糖原代谢有关，肝糖原合成酶和磷酸化酶的活性都与饲料含铬量有关。酶活性的改变与依赖铬的效应有关[271]。

(3) 铬在脂代谢中的生化功能　缺铬引起脂代谢失调。铬有维持正常血清胆固醇浓度的作用，3价铬在降低肝脂浓度方面有显著的效应[272]。啤酒酵母是铬的丰富天然资源，当作为饮食补给人时，显著地改善糖耐量、血清胆固醇和甘油三酯水平[273]。.

3.4.4. 铬的毒性

(1) 铬的毒性　所有铬化合物浓度过高时都有毒性，但毒性强弱不同。3价铬一般无毒，进入体内过多时，对健康不利，但毒性较小。6价铬则由于其溶解度大，易被迅速吸收，故对生物组织的刺激性和毒性较大。海洋水生生物对铬有强富集能力，其浓缩系数为：海藻60～120000；无脊椎动物2～900；鱼类2000。海水铬浓度为5mg/L时，鱼类出现中毒，20mg/L时鱼类死亡。Cr(Ⅵ) 0.05mg/L即可使水蚤致死[274]。土壤中过量的铬会抑制作物生长，发生不同程度的减产。6价铬毒性更强，铬酸钠浓度达0.1mg/L时，对小麦、玉米等就有毒害。大量实验证明，铬对作物的养分吸收和代谢有重要影响。铬能抑制作物吸收铁、锌，增加水稻对锰、黄豆对镁的摄取；铬污染使菜豆、向日葵、玉米等作物中的各种酶活化发生明显变化[275]。动物摄入中毒量铬酸盐，出现生长障碍，血管、肾小管等受损[276]。人偶然吸入极限量的铬酸或铬酸盐，会引起肾、肝、神经和血液的广泛病变，导致死亡[277]。Cr（Ⅵ）具有强氧化性，易穿入生物膜，干扰体内正常氧化还原和水解过程。

(2) 铬的致癌性　据美、英、德、日的早期流行病学调查，铬厂工人易患肺癌、鼻癌、咽癌等，动物实验也发现铬酸钙、铬酸铅等难溶性6价铬都有致癌性[278]。早期人们认为Cr（Ⅲ）是生物必需微量元素，而Cr（Ⅵ）则是强致癌和致突变的诱发因子。但70年代以来有异议，认为Cr（Ⅵ）和Cr（Ⅲ）均可致癌。近年、日本的研究认为Cr（Ⅵ）为主要致癌物，但进入体内可转变为Cr(Ⅲ)。因此，长期贮留肺部的是Cr（Ⅲ）。美国研究者则认为，Cr（Ⅲ）是人体和动物必需，Cr（Ⅵ）为强致癌物，是强氧化剂，并且具有穿透生物膜的性质，Cr（Ⅵ）易与有机物反应，同时还原为Cr（Ⅲ）。因而认为，铬酸盐全部生物学作用在于还原成三价形式和与有机分子形成配合物。经研究证实，聚集在细胞核内的是Cr（Ⅲ），与染色体结合，且对DNA复制起影响。后来发现[279]铬离子可与人体某些蛋白质结合。关于Cr（Ⅲ）和Cr（Ⅵ）在致癌作用中的影响程度、相互关系、反应与剂量关系等问题均有待进一步研究。

3.4.5. 铬与健康、疾病

(1) 铬与糖尿病　动物实验发现缺铬饲养可产生糖尿病症状，补铬即可纠正。人体实验发现补充三价铬对成人型糖尿病有效，并可纠正糖耐量异常[280]，补给一定量高铬酵母具有辅助治疗作用[281]。

(2) 铬与动脉粥样硬化　研究发现，某些低铬食物会引起动脉粥样硬化症，在饮食中加入含铬化合物，可预防和控制动脉粥样硬化发生。动脉粥样硬化症多发地区人群的机体和主动脉含铬量显著较低，而其他元素无此现象。又证实该病变与血清铬下降非常显著性相关、与甘油三酯显著性相关，因此认为，铬缺乏是动脉粥样硬化病变的病源性因素[282]。

3.4.6. 生物样品中铬的测定

生物样品中铬的测定方法很多，常用的较好方法有：分光光度法[283～286]、原子吸收法[287～289]、催化极谱法[290～292]、脉冲吸附伏安法[293]、化学发光法[294,295]、等离子体发射光谱法[296]等。原子吸收法以其具有灵敏度高、准确度好、分析速度快、操作简单等优点，被广泛应用生物样品、人体组织、食品、农产品和环境试样分析。其他方法也都各有优点。值得一提的是，近年为适应科研工作需要，在铬的形态分析方面作了不少研究，取得较多进展。目前FIA-光度法[297]和分离法配合原子吸收测定[298～300]均可方便地分别测定水中的Cr^{3+}和Cr^{6+}。但固态的生物样品与食品中的Cr^{3+}和Cr^{6+}分别测定难度较大，有效测定方法还较少[301]。

3.5. 钼

虽然1900年就已发现植物灰分中含有钼，但至1930年以后，人们相继发现植物固氮菌生长与其固氮作用需要钼；微生物和植物体内的固氮酶(nitrogenase)和硝酸盐还原酶(nitrate reductase)、动物体内的黄嘌呤氧化酶、醛氧化酶(aldehyole oxidase)以及人体内的亚硫酸盐氧化酶中均含有钼，才证实钼具有生物学意义。1981年Abumrad等报道一例青年钼缺乏症患者，在补充钼酸铵之后症状完全消失，从而进一步证实钼是人类必需的微量元素[302]。

3.5.1. 自然界中的钼

(1) 岩石、土壤中的钼　钼普遍存在于自然界中，主要来源是辉钼矿(MoS_2)、钼钙矿($CaMoO_4$)、钼铁矿($Fe_2(MoO_4)_3$)和钼铅矿($PbMoO_4$)。不同岩石中的钼含量差别很大，以黑页岩含量最高、石灰岩含量最低[303]。土壤中的钼含量取决于母体性质、风化程度和有机质丰度等。土壤全钼量不一定与有效钼含量呈正相关，要根据有效钼含量评价土壤供钼能力。刘铮等根据土壤有效钼

含量将中国钼肥施用区域划分为钼显效区、钼有效区和钼可能有效区三级[304]。

(2) 植物体中的钼 影响植物吸收钼的因素有：土壤的酸碱度、铁和铝的氧化物、有机物、湿度和其他元素。影响钼在植物体内浓度的因素有磷酸盐或硫酸盐、酸碱度等。在酸性和强酸性土壤或耕作粗放、有机物含量较低的土壤中生长的植物，往往容易缺钼。不同作物对钼的需要量差别很大。大麦、玉米、燕麦和小麦正常含钼量在0.03～0.07mg/kg之间，而含钼量高达0.1～0.2mg/kg的西红柿、甜菜、西葫芦和菠菜却仍处于中等或严重缺钼状态。豆科作物的钼需要量比其他作物要高2～3倍。一般，适合在碱性土壤中生长的植物对缺钼比较敏感。水果中以柑桔类对钼需要量较大，据研究约有40多种高等植物会出现缺钼症状。

(3) 环境中的钼 人类的生产活动使自然界中的钼发生人为的迁移，进入人类活动的环境。其来源有三。

a. 钼肥 40年代以来，国内外农业研究的重要课题之一是如何在缺钼地区正确使用钼肥。由于农作物对钼的需要量有限，钼肥使用量很少，所以还未见由于钼肥引起的中毒报道。

b. 城市污水淤泥 美国城市污水淤泥平均含钼量为15mg/kg，加拿大城市为16mg/kg，显著高于土壤含钼量[303]。

c. 煤的燃烧 是大气钼主要来源，但一般由热电厂燃煤排放的钼还不足以使周围地区农作物污染，或导致动物中毒[305]。

d. 钼矿开采与加工 使流经矿区的溪流中钼含量增高，国内外均有报道。樊璞等发现中国江西省大余县尾矿水中钼含量过高，导致该地区黄牛、水牛出现钼中毒症状[306]。罗贤樊等发现中国河南省钼矿区乡村饮用井水中钼含量普遍升高；个别水井高达县平均含量的719倍。

(4) 食物中的钼 食物中的钼含量与产地水土条件密切相关，食物加工、饮食习惯等对食物钼也会有影响。不同国家和地区的同一种食物钼含量相差十分悬殊。动物性食物中除肝、肾外，一般含钼量较低，不是钼的主要来源。根据许多作者的分析，在典型的西方膳食中，各种食物含钼量可排列如下：

菜豆类＞豌豆＞谷物＞牛奶制品＞非豆科的蔬菜[307]。

在中性或碱性土壤中生长的植物，含钼量比较高，不同地区蔬菜的含钼量相差达500倍之多。中国河南省林县低钼区粮食中钼含量仅为0.33～0.47mg/kg[308]而钼矿区和非矿区玉米含钼量分别为2.5和0.77mg/kg、小麦为3.85和1.85kg/kg。钼矿区土壤和地下水中有效钼很高，因此矿区豆类和蔬菜钼含量也很高。

3.5.2. 钼在生物体内的分布与代谢

(1) 钼在体内的分布 钼主要通过食物链进入动物和人体。食物中各种组分，如蛋白、硫、铁、钨、铅、锌、维生素C和E等对钼在体内的分布有一定影响[309]。动物试验表明：硫酸盐摄入量过高时能使羊、牛和大鼠各组织中的钼含量明显减少；钨摄入量过高时，大鼠和鸡体内钼含量也下降。哺乳动物肝钼含量取决于膳食中钼、特别是铜、硫酸盐和蛋白含量。在控制影响钼代谢的其他膳食因素时，肝钼随摄入量增加而上升，但并不成比例，可能由于机体内环境稳定机制（homeostasis）的作用，不使钼在肝内过多的蓄积[310]。血钼浓度能较好地反映钼的摄取量[311]。膳食钼含量增高时，部分钼可在牙齿中蓄积，但说明钼有抗龋齿作用的证据尚不足。据报道机体一半以上的钼是分布在骨骼中，其次为毛发，占机体总量的1/6。各地不同年龄组的发钼基本维持在一定水平。对同一人群进行血钼、尿钼和发钼测定的结果显示三者基本上是平行的，都能代表机体的水平[312]。由于头发采集、运输与保存都较简便，所以常将发钼作为营养学和流行病学群体观察的指标。

(2) 钼的代谢 食物中的钼和钼的无机化合物均能迅速由消化道吸收。硫酸盐能减少钼在肠道中的吸收，可能是干扰钼的运转、阻止钼通过组织膜，或MoO_4^{2-}与SO_4^{2-}相互竞争所致。可溶性钼的排泄十分迅速。主要由尿排泄，部分随粪便排出，少量经胆汁形成肝-肠循环，在维持钼平衡中起一定的调节作用。SO_4^{2-}对钼的排泄有促进作用。

人类对钼的需要量很低，70kg体重的人需钼量为120μg/d。但不同地区正常人钼的摄入量差别很大，如前苏联亚美尼亚某地钼摄入量高达10000～15000μg/d（人群中有钼中毒症状），中国河南省栾川钼矿区居民钼摄取量达3612μg（无钼中毒症状）与摄入量最低的河南省林县居民的199μg（无缺钼症状）相比，前者为后者的18.2倍。由于影响钼吸收、排泄和中毒症状出现的因素较多，关系比较复杂，显然钼的安全适宜范围还有待进一步研究。

由于缺少钼每日供给量的依据，1981年中国修订的“每日膳食中营养素供给量”中没有包括钼；美国1980年修订的RDA中，也只推了钼的安全摄食范围[1]。

3.5.3. 钼与其他元素的相互作用

(1) 钼与铜的拮抗作用 钼、铜间的生理拮抗影响铜的生物学利用，是Dick首先在绵羊试验中发现的。钼对铜的拮抗作用并不恒定，而是受其他条件的制约。硫酸盐是加重还是减轻钼的中毒症状，取决于动物自身铜的营养状况。动物体内铜贮存量很低时，小量的钼就能导致中毒症状出现，同时增添硫酸盐可使症状更为明显。如动物铜贮量和饲料铜量适度，摄入大量钼才会出现中毒症状，此时补充硫酸盐，反而可以消除症状。反刍动物饲料中添加硫酸盐可增强对铜的拮抗作用，是因为硫酸盐在

反刍动物消化道中还原为S^{2-}及HS^-离子，与铜形成不溶性铜的硫化物，降低了铜的生物利用率[307,313]。人的平衡代谢试验表明，膳食中低含量钼也能影响铜的代谢[314]。

(2) 钼与硫的拮抗作用　钼与硫间的相互作用不仅影响钼的吸收、贮存和排泄，而且对机体耐受钼的能力以及铜的生物学利用等均有明显的影响。增加饲料中的硫酸盐能显著抑制钼在羊组织中贮留，促进尿钼排泄，并改变钼的排泄途径。含硫氨基酸在代谢中产生的SO_4^{2-}也具有同样作用。由于钼、铜之间的拮抗作用，反刍和非反刍动物饲料中的硫含量必需适度，才能减轻和改善由于钼过多引起的铜缺乏症状。硫酸盐减轻动物钼中毒的作用有一定的特异性，其他化合物如柠檬酸盐、酒石酸盐、醋酸盐、硝酸盐、溴化物和氯化物等均不具备这个作用。

(3) 钼与钨的相互作用　只有在含钼极低的饲料或饮水中加入大量钨，才可使动物肝脏中的钼含量和钼酶的活性显著下降。实验证明，钼能有效抑制大、小鼠各种诱发性肿瘤生长，而钨却能促进上述肿瘤生长。在大量补充钨时，动物组织内的钼可被钨所替代，使钼酶的活性下降、甚至消失[315]。

3.5.4. 钼的生化功能

(1) 钼酶　已知钼的生化功能均通过钼酶活性来表现。钼酶存在于所有生物体内，它的底物包括N_2、NO_3^-、SO_3^{2-}、HSO_3^-、CO_2、HCO_3等小分子以及复杂的杂环化合物，如嘌呤及嘧啶等。除固氮酶含有FeMo-Co外，其他钼酶都含有Mo-Co，通过氧化-还原作用，钼中心(molybdenum center)积极参与钼酶的各种催化反应。已知的钼酶有以下几种。

a. 固氮酶　将N_2还原为NH_3，即所谓固氮作用，是氮循环中的一个最重要过程。高等植物和动物均不具有这一功能，而是依靠与某些高等植物共生的微生物、自营光合细菌、藻类以及少数非光合细菌来完成。据Buris估计[316]，全世界每天生产的化肥含氮量为40Mt，而固氮菌产生的氮竟高达120Mt。因此，固氮酶系统的基因工程研究日益受到重视。固氮酶是含两种蛋白的复合物：组分1含有Fe和Mo，称FeMo蛋白；组分2仅含有Fe，故称Fe蛋白。固氮酶可以还原许多含氮的化合物，同时还能将电子传递给质子。FeMo蛋白的化学结构目前尚不清楚，其中Mo、Fe与硫原子的比例是1∶8∶6[316]。

b. 黄嘌呤氧化酶(XO)和脱氢酶　XO是2个分子量各为155000的亚单位构成的二聚体，每个亚单位均含有1个Mo。XO能催化许多反应，其中主要是催化黄嘌呤羟基化并形成尿酸的反应[317]：

$$\text{xanthine}+H_2O+O_2 \longrightarrow \text{uric acid}+H_2O_2$$

XO主要分布在肝、肺、肾和小肠粘膜内，在哺乳动物体内，肝XO水平主要与膳食中的蛋白、核黄素、钼及铁含量有关[318]。XO的活性可被氰化物、亚砷酸盐和甲醇抑制，明显影响Mo^{5+}的EPR信号，表明抑制作用的产生与它们对MO的直接作用有关[316]。

c. 醛氧化酶(AO)　其结构与化学性能与XO十分相近，两者同时存在于许多生物体内，均能使次黄嘌呤氧化为黄嘌呤，但XO可进一步使黄嘌呤产生尿酸，而AO则否。

d. 亚硫酸盐氧化酶(SO)　SO主要分布在肝细胞线粒体的两层膜之间的空隙处，它催化亚硫酸盐氧化为硫酸盐：

$$SO_3^{2-}+H_2O \longrightarrow SO_4^{2-}+2e+2H^+$$

先天性SO缺乏患者，有严重的脑损伤、智力发育迟缓、尿中亚硫酸盐、硫代硫酸盐和*S*-磺基半胱氨酸含量增多，硫酸盐含量下降[315,319]。

e. 硝酸盐还原酶(NR)　几乎所有植物及许多微生物都具有将硝酸盐还原为亚硝酸盐的功能，具有同化作用的硝酸盐还原过程是生物合成NH_3的开端。具有呼吸功能或异化作用的NR，可以在无氧条件下，利用硝酸盐作为产生能量的电子传递系统的终端电子受体。这两种不同功能的NR活性均取决于钼[320]。

f. 甲酸盐脱氢酶(FD)　FD的功能是催化甲酸盐分解为CO_2。FD存在于细菌、酵母和植物中，但仅细菌中的FD活性取决于钼[321]。

g. 一氧化碳氧化酶(CMO)　许多需氧菌可依靠CMO利用CO作为碳和能量的唯一来源[322]。

h. 萘酸羟化酶(NAH)　是从厌氧菌分离出来的钼酶。它催化萘酸形成6-羟基萘酸的反应。也能催化以嘌呤、嘧啶和醛类为底物的反应[323]。

(2) 钼与类固醇激素受体　体外实验发现钼酸盐可以保护类固醇激素受体，使受体在热变性过程中趋于稳定。钼酸盐同时还抑制孕酮、雌激素和糖皮质激素的受体的活化[324]。

(3) 钼在植物体内的生化功能有以下几种。

a. 固氮作用。植物要生长就必须合成蛋白质，要合成蛋白质就必须吸收氮，并将氮进行一系列的转化。转化的第一步就是将硝酸盐还原。钼是硝酸还原酶的必要成分。

b. 钼能使植物利用还原了的硝酸和铵态氮合成氨基酸。

c. 钼促进植物从土壤中吸收磷肥，并促进有机磷复合物的形成与转化。

d. 钼能促进植物体内醌类的形成与转化，提高叶绿素含量与稳定性。

e. 钼能促进植物发育、提早成熟、增强抗病、抗旱、抗寒能力。

f. 减少或消除过量铁、锰、铜等金属离子的毒害作用。

3.5.5. 钼与健康、疾病

中国幅员辽阔，许多地区土壤中有效钼含量偏低，注意研究钼与健康、疾病关系实属重要。近年来，中国科学工作者在钼与地方病、心血管病与肿瘤等方面，作了大量研究。

(1) 缺钼与先天性亚硫酸盐氧化酶(SO)缺乏症 1967年 Irrevere 等报道了第一例幼儿先天性 SO 缺乏症。患儿有神经性异常症状，尿中无机硫酸盐完全消失，亚硫酸盐升高。十年后又发现一儿童患此症[325]。

(2) Mo-Co 缺乏症 1979年 Duran 等发现第一例，患儿肝中钼含量，Mo-Co、SO、XO 与 XO 交叉反应物质的活性全部降低到检测限以下，Johnson 等亦有类似发现[326]。这些患儿有明显的神经症状，智力发育迟缓，病情严重者甚至死亡。

(3) 营养性钼缺乏症 1981年报道了第一例由于长期使用完全胃、肠外营养引起的钼缺乏症。生化检验表明患者含硫氨基酸和嘌呤代谢出现了障碍，与钼酶 SO 及 XO 活性下降有关。每天补充 300μg 钼酸铵之后，纠正了上述代谢障碍。

(4) 克山病 根据中国某些病区玉米中钼含量与发病率呈负相关，王凡等提出钼缺乏可能是克山病的基本原因[327]。实验表明，钼酸铵和当地产黄豆粉均可减轻克山病症状，钼酸铵效果最显著。1982年又得到施钼肥能预防克山病的结论[327]。他们认为钼能有效预防克山病的机理是：钼是植物硝酸盐还原酶的重要组分，外环境缺钼时，植物中硝酸盐与亚硝酸盐含量增加。钼肥能降低粮食、蔬菜中两者的含量，间接地减少了造成急性心肌缺氧的条件而起到预防作用[328]；钼能提高机体的免疫功能[329]；适量钼能抑制病毒在细胞内繁殖，可增加细胞对病毒的抵抗力[330]；适量钼能调整甲状腺功能，同时补钼与硒可使增强的甲状腺功能恢复正常[331]。

中国学者为阐明钼在克山病发病过程中的作用，还在体外培养心肌细胞的生物系统中进行了一系列实验[332~334]，对钼在预防克山病中的作用，认识不同，有待进一步研究。

(5) 肿瘤 对中国河南林县76个大队36年调查发现，食管癌的发生与环境关系密切，粮食中钼、锌、硅、铁、镍等含量与食管癌死亡率呈负相关[335]。高发区居民血清、夜尿和头发中钼含量明显低于低发区。发铜/钼比值显著高于低发区，使低钼对机体产生的生理效应更加突出。研究检验了钼的抑癌作用[310,336]对钼抑癌作用机理的一些探索认为可能是通过以下途径[337]：首先在体内减少致癌物吸收，加速其解毒与排泄；当致癌物进入靶器官时，钼可能与其竞争，以减少对 DNA 大分子的侵袭和增强靶器官对 DNA 烷化的修复能力。

钼是植物硝酸盐还原酶的重要组分，钼偏低可导致植物积累过多的硝酸盐。因此，作物施钼肥后，硝酸盐会呈较大幅度的下降，杜绝了体内亚硝胺的合成。林县第八次食管癌防治研究工作会议已将施钼肥列为预防食管癌五项措施之一。1983年中美协作开始在林县进行食管癌营养干预试验，也将钼作为每日补充食管上皮重度增生患者和普通人群的营养素之一。罗贤懋等的实验结果显示，钼能抑制乳腺癌生长[338]。钼能阻断或削弱雌激素对靶器官的作用，使 *N*-甲基亚硝基脲诱发的乳腺癌受到抑制[339]。1983、1985年罗贤懋等在美国国家肿瘤研究所杂志上连续发表钼抑制食管、前胃及乳腺癌论文后[336,340]，1986年得到南非学者的证实[341]。

(6) 龋齿 钼能否预防龋齿，有着截然不同的回答，还需进一步积累资料和研究。

3.5.6. 钼的毒性

Chappell 曾对钼的毒性作用作过较详细的综述[342]。钼对动物的毒性作用取决于钼的化学形态、摄入量、动物种属、年龄、饲料和体内铜、硫以及锌、铅等元素的含量。牛对钼中毒最为敏感，其次是羊，马和猪对钼的耐受能力很强。大鼠、豚鼠、家兔和家禽的耐力不如猪，但比牛、羊强得多，幼畜比成年畜敏感。在高钼饲料中添加铜、含硫氨基酸、蛋白质和硫酸盐等可以促进钼的排泄，防止钼中毒。根据反刍动物慢性中毒剂量推算，人的慢性钼中毒剂量约为 20mg/d。对中国河南省栾川钼矿区进行考察，男性成年人平均摄取钼 3.6mg/d，为美国推荐膳食供给量上限 0.5mg/d 的7倍，未见任何中毒症状。职业性钼中毒的报道很少。多年接触钼化合物的矿工，健康情况仍然良好[343]。Chappell 等发现的三例尘肺病人，曾接触浓度为 1～19mg/m^3 三氧化钼粉尘 4～7年[342]。胡国刚等发现钼浓度增加到 0.1m mol/L 时，能损伤 V_{79} 细胞遗传物质，诱导其姐妹染色体互换增加，与其他微量营养素如硒、维生素 E 和 β-胡萝卜素一样，具有双相作用，即在适宜或低浓度时，有保护哺乳动物细胞的遗传物或降低致癌物对基因的毒性作用，而剂量过大时，反而能伤害细胞的遗传物质[344]。Nishioka 也发现钼酸铵能导致 *Bacillus Subfilus* DNA 损伤。对大肠杆菌有一定的致突变作用[345]。剂量为 4750mg/kg 体重的水溶性三氧化钼，注射入小鼠腹腔，肺腺瘤发生率增加[346]。

3.5.7. 生物样品中钼的测定

(1) 分光光度法 使用较多的是硫氰酸盐法[347]和二噻茂法[347]。近年推出的催化光度法有根据钼催化天青 I 与盐酸肼氧化还原反应建立的，检测限达 3ng/ml[348]；利用 Mo (Ⅵ) 催化 H_2O_2 氧化 KI，以淀粉为显色剂的流动注射催化光度法[349]；将钼催化 H_2O_2 氧化硫代硫酸钠

反应与Lumind-H_2O_2化学发光反应相结合的无机耦合反应化学发光法，检出限达0.12ng/ml[350]。

(2) 电化学法 有自60年代沿用至今的催化极谱法[351]和新催化极谱法[352]，还有吸附溶出伏安法[353]等。

(3) 离子色谱法[354] 在碱性条件下，用H_2O_2将钼离子氧化为MoO_4^{2-}，以0.005和0.01mol/L Na_2CO_3为流动相，用电导检测器检测，检测限为1～50μg/L。还可同时测定Se、As及Cr。

(4) 等离子体发射光谱法 可同时测定钼等多种元素[355～358]。

3.6. 氟

3.6.1. 氟在自然界中的分布与循环

(1) 地壳与土壤中的氟 氟是地壳中含量较高的一种元素，各种岩石均含氟，但含量不同，火成岩是自然界氟的主要来源，含量为100～3000mg/kg。土壤中的氟主要来源于各种岩石。岩石经长期风化和淋溶，以极细微的不溶物或水解物形式，在粘土矿物中迁移。在温暖潮湿的土壤中，氟以稳定氟化钙形式出现，一般土壤平均含氟量约为200mg/kg。对人体健康有一定意义的是土壤中的水溶性氟化物。

(2) 空气中的氟 主要来源于火山喷发物、土壤尘埃、海水蒸发及人类释放物。1976年全世界大工业排出氟化物达4Mt，其中10%是炼铝工业排放的[359]。人们在日常生活中燃烧含氟燃料，也可使局部环境空气严重污染，含氟量可达0.3mg/m³[360]。曾广权等对大气氟化物的植物生态效应的研究，得出植物受到急性、慢性伤害的阈值，为制定地方性空气含氟标准或进行空气质量管理工作，提供了科学依据[361]。

(3) 水中的氟 江、河水含氟量为0.1～0.5mg/kg，地下水含氟量受地理环境影响变化较大为0～35.1mg/kg[362]。中国东北地下水含氟量很低，为0.07～0.2mg/kg；而陕西定边县及宁夏灵武县分别为32和40mg/kg[363]；一般温泉水含氟量较高，为1.5～26.0mg/kg；海水中平均含氟量为1.3mg/kg，比大陆地表水高10倍以上。大部分氟化物是与硫酸钙、碳酸钙、磷酸钙及氟化钙发生其沉淀进入海底沉积物，其氟含量高达540mg/kg。

(4) 氟在自然界中的循环 氟是自然界中最活泼的循环元素之一。它在地球岩浆熔化和火山喷发过程中，通过长期的风化、淋溶作用，部分溶解于水。水中的氟化物直接或通过土壤少部分进入生物圈，其他随地表水流入海洋。在此，大量的氟随磷和钙一起沉积于海生动物的骨骼中，并随其衰亡沉入海底，形成稳定的磷灰石，在漫长的地质变迁中，氟化物重新被水溶解，又被带入海洋。这就是氟在大自然中的大循环。除此以外，还有几百年甚至更短周期的小循环，由于氟的挥发性、海水的蒸发、火山活动、刮风扬尘等，氟可被带到很远，然后又伴随雨、雪重新落到地面。植物在吸收土壤中水及养分的同时，也吸入一些氟，动物还可从动、植物食品中摄入部分氟，并将它吸收，沉积在硬组织中，而将未被吸收的氟排泄掉。动、植物死亡后，氟又重新回到土壤中，随地下水被带到土壤深处，经长时间的作用，形成氟磷灰石，其中可溶性的氟化物又被地下水带入江、河、海洋中。在科技发展的今天，人类大量开采含氟岩石作工业原料和肥料，使地壳中蕴藏的大量氟参入循环活动。有人认为有几十MtF/a随肥料被带入地面。这个数量在生物界氟循环的总平衡上有重大意义。此外，炼铝、钢铁、磷肥、农药、建材、玻璃、发电等部门在生产过程中也产生大量含氟烟尘和气体进入大气；有些厂、矿排放含氟废水进入地表水；人们生活中大量燃烧含氟燃料、排放含氟烟尘、气体也可使环境中氟浓度增高。

3.6.2. 氟在生物体内的分布与代谢

(1) 人体内的氟含量及分布 氟是人体必需的微量元素之一，人体平均含氟量为37～70mg/kg。正常成人体内共含氟2.6g，占体内微量元素的第三位，仅次于硅和铁。氟在人体内的分布既是分散的，又是相对集中的。人体几乎所有器官内都含氟，但绝大部分氟分布在硬组织骨骼和牙齿中，约占总含量的90%以上。中国正常人骨骼含氟量为200～300mg/kg，最高可达800mg/kg以上。高氟区居民骨氟甚至高达21000mg/kg。人体不同部位骨骼含氟量差异很大，以长骨含量最高，而且男性高于女性。头发含氟量也较高，可达14～30mg/kg。软组织中以皮肤最高，约3～50mg/kg。骨骼中氟含量有随年龄增长而增高的趋势[364]。

(2) 动、植物体内的氟 动物体氟的分布与人体大致相同，主要集中在硬组织、牙、骨、腱、软骨等组织中，含量为45～880mg/kg（干重），海洋生物高于陆地动物。植物体内氟含量受环境、品种影响较大。日本学者根据氟含量高低将植物分为三类：

a. 山茶科植物含氟量特别高，山茶枯叶高达6400mg/kg，茶梅800mg/kg，茶叶一般在100mg/kg以上，但浸出率一般仅10%，随水温增高而增加；

b. 大部分植物含氟量在8～20mg/kg之间（干重）；

c. 介于a、b类之间的含氟量为100～300mg/kg（干重）。

(3) 氟的代谢 氟化物特别是离子型化合物很容易被生物体吸收，氟在消化道中的吸收率很高，饮水中可溶性氟可吸收95%以上；食物中氟约可吸收80%；骨粉中的氟较难吸收，约37～50%。氟的吸收部位主要是胃和小肠。经呼吸道进入机体的氟，几乎可全部吸收入血液，这是氟进入人体的一个重要通道。皮肤或粘膜接触氟化氢溶液，也可吸收少量氟。胃酸能增加某些难溶性氟化物

的吸收率。钙、镁、铝等对氟吸收有明显影响，蛋白质和维生素C对氟吸收也有一定阻止作用，但脂肪却可促进氟的吸收[365]。

近年来，国内外对氟的跨膜作用进行了大量研究，发现氟离子本身不能通过细胞膜，而是以氟化氢形态从pH低的一侧向pH高的一侧扩散。由于细胞内的pH一般低于细胞外液pH，因此胞内氟含量低于胞外[366]。在胃液pH为1的条件下，胃中氟有99%以氟化氢形式存在。这是氟易被胃吸收的重要条件。氟进入人体后，血氟迅速升高，在骨、肾的双重作用下，血氟很快恢复正常。在低氟摄入情况下，机体又能动员骨中的氟回到血和细胞外液中，以维持其正常水平。细胞外的氟约75%存在于血浆中，血浆氟水平一般较恒定，与氟摄入量呈正相关关系。血浆中游离氟占25%，结合氟占75%，结合氟的主要形式是氟辛烷酸，其含量较稳定，不易受外环境及饮食氟含量的影响。哺乳动物细胞内pH一般低于血浆pH，氟向细胞外扩散。当血浆pH下降时，氟向细胞内扩散。氟在软组织中的量，受这一调节机制的影响。骨骼是亲氟组织，氟离子很容易取代其他化合物的羟基而沉积在骨骼中。人体无机氟占总氟量的99%，而90%的无机氟存在骨骼中。牙齿也是含氟较高的组织，牙根骨中含氟最多。牙釉质表层含氟量达1000mg/kg。越向内越少，深层仅30～50mg/kg。人体内的氟可通过尿、粪、汗等途径排出。经尿排出量约占75%、粪排出量12.6～19.5%，汗排出量甚少。

3.6.3. 氟的生化功能

大量研究证实，氟对人体具有多方面的生理和生化功能。

(1) 氟与生长发育和繁殖　适量的氟对哺乳动物的生长发育和繁殖十分必要。研究发现，小鼠饲料中含氟量低于0.005mg/kg时，生长发育迟缓，生殖能力降低，甚至发生不孕；补充一定量氟，可恢复正常。给动物以低氟饲料，但饲料中铜、铁含量分别高于正常3倍和5倍，未见生长发育或繁殖能力受到影响，可见铜、铁能提高动物的生长发育和繁殖能力[367]。此外，氟还有延长生物寿命的作用[368]，高氟对儿童智力发育有影响[369]。

(2) 氟与骨骼代谢　机体正常钙、磷代谢离不开适量氟。在一定pH条件下，氟有助于钙、磷形成羟基磷灰石，促进成骨过程。但羟基磷灰石易被酸溶解，也容易被破骨细胞吸收。实验证实，补充适量氟，羟基磷灰石的羟基可被氟取代，形成均匀一致的氟化磷灰石。后者的溶解度明显降低，其热力学稳定性明显升高，增强了骨骼的强度。据流行病学研究报道，低氟区（饮水氟0.04mg/L）的居民骨质疏松症患者较多。骨氟含量约1000mg/kg；而饮用氟化水地区居民不患骨质疏松症，骨氟含量高达5000mg/kg。为了预防骨质疏松症，有人主张普遍饮用氟化水。近年，国外已用大剂量氟化物治疗骨质疏松症，用量为每人口服氟化钠50～70mg/d，同时口服钙剂1g/d，维生素D 800 I.U./d。

(3) 氟的防龋作用　人们早就认识到氟有预防龋齿的作用，自1945年以来，世界上许多地区广泛实施饮水氟化，收到良好效果。氟的防龋机理与氟对骨骼代谢的作用一致，氟在牙釉质大部分矿化之后，仍能取代羟基磷灰石中羟基，形成氟磷灰石，参与牙釉质晶格结构，在牙齿表面形成保护层，提高牙齿的强度，增强牙釉质的抗酸能力。此外，氟对细菌和酶有抑制作用，可减少由于细菌活动所产生的酸，从而更有利于牙齿的防龋作用[370]。

(4) 氟与造血功能　缺氟会引起实验动物造血功能障碍。动物缺氟时主要表现为小细胞性贫血，这种贫血补充铁剂后可以得到纠正；同时，铁在临界量时出现的小细胞贫血，补以适量的氟也可得到纠正[371]。当机体处于缺铁状态时，氟对铁的吸收、利用有促进作用。

(5) 氟与神经系统　氟对神经系统兴奋性的影响主要是通过对某些酶的作用来体现的。氟能抑制胆碱脂酶活性，减少体内乙酰胆碱分解，从而使乙酰胆碱含量增多，提高了神经的兴奋性和传导作用。同时氟还能抑制三磷酸腺苷酶，使体内三磷酸腺苷（ATP）含量增多，提高肌肉对乙酰胆碱的敏感度，因而也可提高神经肌肉接头处的兴奋传导。

(6) 氟与脂代谢　给动物高氟饲料，可降低脂肪和类脂质的吸收。而葡萄糖的吸收不受影响。进一步研究证实，氟还能阻止游离脂肪酸通过粘膜上皮细胞时的再脂化作用[372]。1987年刘汴生等对大鼠饲以高脂饲料的同时，补充适量氟，结果大鼠动脉壁中的胆固醇含量明显减少，防止了动脉硬化的发生[373]。

(7) 氟与衰老　补充适量氟能提高生物体的抗自氧化能力，减少体内衰老色素（脂褐素）的生成和积累，从而发挥良好的抗衰老作用。

3.6.4. 氟与健康及人体氟摄入量

(1) 氟与人体健康　早在30年代，美国学者就发现氟离子具有抑制龋齿发生的作用。流行病学调查表明，龋齿发生率与饮水中氟含量呈负相关。氟浓度的对数曲线与龋齿及斑釉齿的发生呈线性关系。两条直线相交点的氟浓度为1mg/L。该浓度为最安全、最健康之点，称为“最佳氟化浓度”(enfluorosis)。根据这些研究，美国全国科学研究委员会提出了自来水加氟建议，并进行了低氟饮水的加氟对照研究，结果龋齿发病率下降了50%以上，达到了自然理想氟化区的低水平。在1979年研究全世界120个加氟水地区的资料表明，长期饮用加氟水后，龋齿减少50～75%[374]。通过饮用氟化水已使全世界二亿六千万以上人口得到最合适的氟摄取量。

(2) 人体氟摄入量　人体的氟摄入量受多种因素的

影响。由于各地人群所处地质环境、地理状况、气候因素、膳食组成、饮食习惯、生活水平的不同而差异甚大。1980年美国国家科学院食品与营养委员会制订了9种微量元素每日膳食供应的推荐量。其中成人膳食氟的安全适宜摄取量为1.5～4.0mg/d[375]。中国地域辽阔，地质、地理环境较复杂，而且高氟地区分布较广，1981年实施的国家标准生活饮用水卫生标准规定氟浓度不得超过1mg/L。卫生部根据食品氟允许量科研协作组资料，建议每人氟允许摄入量为3.5mg/d[376]。

3.6.5 氟的毒性和人体氟中毒

氟属中等毒性元素，其半数致死量(LD_{50})肌肉注射为10～100mg/kg，口服为141mg/kg。

(1) 氟对细胞的毒性　研究表明，大量摄入氟化物对细胞膜和原生质均有毒害作用；对蛋白质和DNA的合成有抑制作用[377]；还有一定的潜在致癌性[378]；肾脏超微结构研究发现，慢性氟暴露时，肾小管上皮细胞内多种细胞器均有损伤，硼可减轻氟对肾组织细胞乃至亚细胞结构的损伤[379]。

(2) 氟对造血和血液的毒性　过量氟摄入能导致严重贫血，主要原因是氟阻止原卟啉的合成，使血红蛋白减少，还可导致红细胞变形[380]，慢性氟中毒患者血清总蛋白含量下降[381]。

(3) 氟对硬组织的毒性作用　长期过量的摄入氟会影响硬组织的正常矿化过程、破坏正常骨组织的晶体结构，使骨质的羟基磷灰石结晶过多地变为氟磷灰石。氟还会直接刺激成骨细胞和破骨细胞的活动；导致骨膜和骨间膜的增生。同时，氟对钙磷代谢有破坏作用，在血液中氟与钙结合成难溶性氟化钙，在某些软组织中形成病理性钙化。氟化钙大部分沉积在骨组织中，使骨质硬化、密度增加，发生骨膜、肌腱和韧带钙化。脊椎骨的过度钙化，可使椎管变窄，使神经受压，从而出现疼痛、障碍、瘫痪等一系列神经系统症状。此外，氟还会影响胶原组织的正常代谢[382]。水中高氟显著抑制诱导软骨的钙化[383]。诱导性骨质吸收障碍程度与投氟剂量增高的一致性，是由于氟-羟磷灰石、氟磷灰石的抗吸收特性所致[384]。

(4) 氟的肾毒作用　长期摄入高量氟化物会引起大鼠肾小管细胞线粒体的形态改变，肾组织出现明显的脂质沉着带，有的细胞破裂，导致肾功能受到严重影响[385]。

(5) 氟对神经系统的毒性　氟对神经元有直接损伤作用，出现视网膜炎症，甚至白内障[382]。氟中毒大鼠下丘脑5-HT系统机能改变[386]，下丘脑5-HT含量及更新率均降低[387]；血清催乳素水平降低[388]；药物诱发催乳素分泌亦降低[389]。

(6) 氟对某些酶的影响　氟主要抑制糖的无氧酵解或有氧氧化过程中的某些酶，使糖酵解过程或三羧酸循环中断。不但影响糖的代谢，而且影响脂肪、蛋白质的氧化供能。氟还能抑制骨磷酸化酶，影响钙盐的吸收；降低胆碱酯酶活性，使胆碱滞留，导致肌肉紧张、僵直。有人观察到氟骨症患者血浆中碱性磷酸酶、2-羟丁酸脱氢酶升高，乳酸脱氢酶和磷酸肌酸激酶均发生变化[390]。

(7) 氟对其他器官的毒性　长期摄入过量氟化物，对多种组织器官都有一定毒性作用，引起生殖细胞损伤、慢性心肌炎、肾上腺功能障碍、甲状旁腺功能亢进。肝细胞受损导致肝功能降低。高氟使机体杀伤淋巴细胞数量减少、活性降低、免疫能力下降[391]。

(8) 急性氟中毒　主要发生在：动物实验；故意或误服含氟化合物；和工业生产的意外事故。

(9) 慢性氟中毒　虽然牙齿和骨骼是对氟最敏感的组织，但慢性氟中毒是一种全身性疾病，氟对机体的毒性作用是多方面的。可损害肾上腺，胃、肠道，粘膜，肝、脾，脑垂体，睾丸或卵巢等组织。病变的程度与外环境中氟含量呈正相关。人体发生慢性氟中毒的原因通常有：含氟作业工厂的职业性氟中毒；氟作业工厂排放大量含氟废物污染周围环境而引起人、畜氟中毒；以及地方性氟中毒。

(10) 地方性氟中毒　是一种分布很广的世界性疾病，几乎每个大陆都存在高氟地区，都有地方性氟中毒患者。已报道的地方性氟中毒国家和地区已达50多个，有些国家流行面积甚大。如美国将近一半的州；印度一半的邦，前苏联的莫斯科以南和哈萨克斯坦地区。中国也是地方性氟中毒分布较广、危害较重的国家之一。自1930年至今，中国已有24个省、市、自治区报道了该病的流行，其中流行面积较大的是东北、华北、西北及长江以北地区，其次为西南等地，长江以南也有零星分布。通常将氟病区分为三种类型。

a. 饮水型氟病区　主要分布在干旱、半干旱地带、火山活动富氟区、富氟岩层或氟矿区以及地热温泉水区。例如中国粤东榕江平原氟中毒重病区氟斑牙和氟骨症患病率分别达92%和74%，饮用水含氟量高达9.1mg/L。摄氟量超过WHO最大允许量的5.8倍[392]。改水降氟是有效的防治措施，广东顺德县已落实86%[393]。观察认为恒齿发生氟斑牙与接触高氟时的年龄有关，出生至7岁接触高氟为蓄积中毒期，而8～10岁继续接触则为氟斑牙发生期[394]。病区居民的寿命受到影响[395]。

b. 生活燃煤污染型氟病区　已基本查清分布在中国12个省、市150多个市、县。主要是当地居民以富氟煤为燃料，释放出的大量氟化物严重污染居室空气、粮食、蔬菜和饮水。梁超柯等概述了煤烟型氟中毒的毒理-流行病学研究结果[396]。王晓凤等对燃煤污染型氟中毒患者血液指标进行了测定，为地氟病研究提供依据[397]。临床系统观察地氟病非骨损害表现为多系统损害综合症[398]。煤烟污染型氟中毒病人肺部病变程度和氟骨症轻重与年龄相关[399]。

c. 食物型氟病区 越南、泰国、朝鲜报道较多，多为沿海渔民长期食用高氟海产品及鱼骨（含氟量大多高于100mg/kg）而引起中毒，中国主要有四川郁山镇居民摄入高氟食盐（平均含氟量为203mg/kg）[400]；阿坝藏族牧民长期大量饮用高氟茶叶[401]；贵州高氟土壤中种植的农作物含氟量高也导致食物型氟中毒[402]；以高氟煤烟污染玉米为主成分饲料喂养大鼠3个月，氟斑牙发生率达100%[403]。

3.6.6. 氟与其他元素的相互作用

80年代以来，国内外均提出氟以外的某些元素与氟中毒有关[404]。饮水中20种元素与地方性氟中毒关系研究结果表明：饮水中硒含量与氟中毒患病率密切相关，饮水中硒含量增加，会加重氟对人体的损害作用；而铜、铬、锌含量增加可使氟斑牙患病率降低；铜、铬、钙增加可使氟骨症患病率降低。该研究突出表明铜对氟中毒的拮抗作用，这对地方性氟中毒防治研究很有价值[405]。高氟区儿童尿硒排泄增加[406]；硒与氟的关系密切[407]；氟中毒患者体内微量元素失衡[408]；动物实验表明硼对氟有明显的拮抗作用，硼进入体内，一方面与消化道中的氟结合，减少氟的吸收，另方面与组织中的氟络合，形成BF_4^-随尿排出，从而降低氟的毒害[409]实验证明硼作为氟病治疗和预防，具有较好的发展前景[410]；经分析探明，饮水中微量钼与氟的比例变化，与地方性氟中毒有明显的相关性[411]；当水氟在2mg/L以上时，饮水中钼或钼/氟比值越高患病越轻，钼有干扰氟中毒的作用，钼酸钠是治疗儿童氟斑牙的好药物[412]；同时发现饮水中铜/钼比值变化也影响该病[413]。水中氟在1mg/L以下的病区，碘高患病轻，碘低患病重，而水氟高达3mg/L以上的地区，碘高患病反而加重，碘低患病轻，差异显著[413]。

3.6.7. 氟的测定方法

(1) 测氟样品的前处理 经典的氟化物分离方法是碱融灰化蒸馏分离法，常用的分离技术还有扩散分离法、氧瓶燃烧法、酸浸分离法等[414,415]。

(2) 氟试剂比色法 利用氟试剂与镧或铈的红色络合物能与氟离子形成稳定的蓝色三元络合物，在pH4.1的醋酸缓冲液中，络合物的颜色与氟离子浓度成正比。在620nm波长下进行比色定量[416]。

(3) 氟离子选择性电极法 根据氟化镧单晶片的膜电位与离子活度关系遵守Nernst方程，其电动势E与$-\lg a$成线性关系[417]。以往采用灰化-电极法，现在采用扩散-电极法[418]，还有一些新的底液[419~421]和样品处理方法[422,423]。

(4) AlF分子吸收光谱法 应用Al和F在高温石墨炉内生成AlF分子，在227.45nm显示极其尖锐的分子吸收光谱而定量。血清氟测定时，以Mg为添加剂，灵敏度0.083ng，变异系数在8%以内；水中氟测定时，以Ba为添加剂，灵敏度可达0.025ng，变异系数为5%[424]。

(5) 气相色谱法 以F^-在酸性条件下与有机硅反应生成氟化硅化物。三甲基氟硅烷的相对峰高与氟浓度成正比，灵敏度0.14ng，变异系数<3%[425]。

(6) 离子色谱法 生物样品经碱融灰化蒸馏处理后进样分析，以Na_2CO_3—$NaHCO_3$为流动相，电导检测器检测[426,427]；水样可直接进样分析[428,429]。

3.7. 碘

碘是人类发现的第二个生物必需微量元素，是甲状腺激素组成中必不可少的成分。它的生物化学功能主要是通过甲状腺激素表现出来。一个多世纪的研究结果表明，甲状腺激素对机体的作用极为广泛。它不仅能调节机体内许多物质的新陈代谢，而且对机体的生长发育也有重要作用。因此，一旦缺乏碘，就会给健康带来很大危害。

3.7.1. 自然界中的碘

碘在地壳中的含量仅为10^{-5}%，在所有元素中排名第64，但它属地壳分散元素，广泛分布于岩石、水、大气和生物圈里。

(1) 岩石圈中的碘 碘在岩石圈里的分布与地球变迁、地质构造、水对岩石的作用、生物体对碘的集聚以及大气降水等诸多因素有关。在岩石圈中含碘最丰富的是海底淤泥含量为$5\sim8\times10^{-3}$%，这与海栖有机体和海藻残骸含有大量碘有关，此外，淤泥对碘的吸附也起重要作用。因此粘土淤泥碘含量比沙质淤泥高得多。

(2) 水中的碘 淡水中的碘浓度主要取决于地质地理条件变化，地势越高，水碘浓度越低。水圈中有3/5属海水，不同海区碘浓度也存在显著差异[430]。碘在海水中以I^-和IO_3^-形式存在，I^-在阳光紫外线照射下氧化生成I_2并挥发到空中去。所以，日照强温度高的海区，表层水碘浓度往往低些。大多数淡水碘浓度在5～300μg/L范围内变化，但也有许多地区的水碘偏离这一范围，从而导致甲状腺肿流行（见3.7.4.）。

(3) 大气中的碘 由于碘的易升华性和尘埃对碘的吸附性，使得大气中含有一定数量的碘。内陆上空大气碘含量一般低于0.7μg/m³，但由于煤炭、石油中含有较多碘，所以在使用这些燃料的地区，空气含碘量较多。海洋上空大气中碘浓度比内陆大气约大10倍。据估算，大气中的碘主要来自海洋，其次是燃料和火山活动等，当然气象因素也有相当大影响[430]。

(4) 生物圈中的碘 碘广泛存在各种生物体中，各种动、植物含碘量变化范围极大。这除与物种有关，还与环境碘含量密切相关。由于海水碘浓度高于淡水，因而海鱼含碘量远高于淡水鱼。有些动、植物对碘有强大的集聚能力，如海藻对碘的浓缩系数高达400～14000，而贝壳

为20～200[430]。碘在大多数植物中的存在形式是无机物，而在脊椎动物体内大多为有机碘，且大部分集中在甲状腺内。

(5) 碘的生态平衡[431] 从大循环看，陆地上的碘溶解后随江河流入海洋，海洋中的I^-在阳光照射下氧化为元素碘，以碘蒸气进入大气，大气中的碘再随降水落入陆地与河海。在生物圈里，碘以海、陆两个食物链保持生态平衡。在陆相中，植物直接从水中吸收碘，而动物则从植物取得必要的碘。在海相中，水生植物和浮游生物，直接从海水和淤泥中吸收碘元素。而鱼、虾、蟹等则从水生植物或动物取得碘。人类本身居于海、陆两食物链的末端，不仅可以从海、陆产动、植物食品中获得需要的碘，而且还可直接从饮水和空气中获得一部分碘。但是海、陆产动、植物及人类本身从外界环境中所吸收的一切碘，通过微生物的分解腐化，最终仍然回到土壤、海洋中去，再一次被动、植物吸收利用，重新进入循环。

3.7.2. 人体内的碘及其代谢

(1) 碘在人体内的分布[432] 甲状腺对碘有高度的亲和力，1个25g重的甲状腺大约含有10mg碘，接近人体总碘量的80%以上，其余分布于血液、肌肉、骨骼、皮肤、肝、肾、肺、乳腺、卵巢、胎盘、睾丸等组织中。人体碘的主要来源是食物，约占总摄入量的80%以上，其次是水，约占10～20%，此外，还从空气中摄入少量。由于各地食物、水、空气中碘含量差别相当大，同时各人饮食习惯以及制作方法不同，因此人体含碘量也有差异。

(2) 人体对碘的需要量[433] 1974年美国国家研究院、科学院和粮食营养局推荐的标准是：0～6个月婴儿35μg/d；6～12个月45μg/d；1～10岁60～110μg/d；11岁以上80～150μg/d；妊娠和哺乳妇女分别为125和150μg/d。但有些学者认为，成人需碘适宜量是200μg/d。大量调查研究结果表明：碘摄入量低于40μg/d时，甲状腺肿流行严重，甲状腺中碘含量降低；当碘摄入量达到100μg/d时，地方性甲状腺肿发病率可降低到10%以下，甲状腺中含碘量也可恢复正常；而当碘摄入量达到100～500μg/d时，甲状腺肿发病率并不继续下降，甲状腺中碘含量亦不再增多。综合以上资料，于志恒等认为成人每人需碘量定为150μg/d为宜。超剂量的碘对人体健康有害(见3.7.4.)，因此人体对碘的摄入量存在一个安全范围；一般最大摄入量不超过900μg/d为宜。

(3) 甲状腺中的碘和甲状腺激素的合成[433,434] 甲状腺是人体最大的内分泌器官，它依靠甲状腺上皮细胞来完成浓聚碘的作用。一般认为腺体内有一种被称为"碘泵"的专门运碘系统，它存在腺泡细胞基膜上，可使I^-从细胞外主动地转运至细胞内。有人认为细胞膜上可能有特殊的磷脂类物质作为I^-的"载体"。

进入甲状腺内的碘，唯一的目的是用来合成甲状腺激素。生物体内甲状腺激素的合成是一个极其复杂的过程：首先，进入甲状腺细胞的I，在甲状腺过氧化物酶(TPO)的催化下，被H_2O_2氧化成"活性碘"。然后在酪氨酸残基的苯环上进行取代反应。但"活性碘"的确切形式尚未肯定。

(4) 血液中的碘[435] 甲状腺激素一旦转移到血液中，差不多完全(>99.7%)与血浆蛋白质结合，其作用不仅是调节游离甲状腺激素的浓度，延长激素的作用时间，而且对碘在体内的循环起到了贮存库和缓冲池的作用。正常人血浆中蛋白结合碘为3.4～7.6mg/dL，丁醇提取碘为3.3～6.1μg/dL。

(5) 外周组织中碘代谢[435] 通过血液循环，甲状腺激素被运送到各个组织，发挥它的生物化学功能。在完成其使命的同时，自身也被组织代谢。甲状腺激素的分解代谢主要有脱碘代谢、脱氨代谢和葡萄糖醛酸结合3种途径。在组织中，由脱碘酶脱下来的碘，一部分被甲状腺再摄取，其余则经肾随尿排出。大约有20%的甲状腺素在肝脏与葡萄糖醛酸结合成为β-葡萄糖醛酸酯，并由胆汁排入肠腔。其中约⅓～½又被吸收入血，形成甲状腺激素的肠、肝循环。未被肠吸收的，则随粪便排出体外。

除甲状腺外，唾液腺和胃腺也有从血液摄取和浓聚碘的能力，但弱得多。乳腺浓聚碘的作用有特别重要意义，因为新生儿在哺乳期只能从母乳中得到碘，而在这个时期碘对新生儿的生长、发育具有极其重要的作用(见3.7.3.)。

3.7.3. 碘的生化功能

从碘在生物体内的存在形式可以看出，具有生物活性的含碘化合物主要是甲状腺激素，虽然有人推测碘本身也能影响中枢神经系统的发育[436]，但尚无确切证据。因此，碘的生化功能主要是甲状腺激素的生理作用。甲状腺激素对机体的作用是多样而强烈的。归纳起来可分为：对物质代谢的作用和对生长发育及组织系统的影响两个方面[437]。

甲状腺激素不仅刺激蛋白质、核糖核酸、脱氧核糖核酸的合成，而且还参与糖、脂肪、维生素、水和盐类的代谢。蛋白质和核酸是构成原生质的主要成分，是生命现象的物质基础。实验结果表明，在给动物适量甲状腺激素后，其细胞核RNA聚合酶活性升高，整个RNA的合成增加，进而使蛋白质的合成增加，一些参与物质代谢的酶活性升高。由此可见，甲状腺激素对蛋白质合成的作用，很可能是该激素其他生理作用的基础。

甲状腺激素可促进三羧酸循环中的生物氧化过程。正常情况下，生理剂量的甲状腺激素可促进糖与脂肪的生物氧化，使氧化与磷酸化两者相对协调，并使释放出来的能量一部分贮存在三磷酸腺苷中，另一部分则以热的形式散出体外，用来维持体温。近年来用体外培养方法证

实碘及甲状腺激素与脑发育关系密切，甲状腺激素对早期胎儿大脑神经原特异性烯醇化酶表达有直接促进作用[438]。指出碘或碘化物在甲状腺激素内氧化成氧化态碘，在SOD作用下，直接与细胞内游离酪氨酸或肽链结合，形成碘化酪氨酸发挥生理效应[439]；缺碘对小脑γ-氨基丁酸的摄取有抑制作用[440]；缺碘导致发育期大鼠大脑氨基酸代谢紊乱，影响大脑蛋白质合成及突触间神经信息的传递[441]。

甲状腺激素对生长发育的影响主要是对中枢神经系统、骨骼系统、心血管系统和消化系统的影响。如新生儿甲状腺功能低下，没有及时治疗，就会痴呆或智力低下、骨发育延缓、长骨骨骼发育不全，乃至成侏儒。实地调查证明缺碘对0～6岁儿童生长发育影响较大[442]。

3.7.4. 碘与健康、疾病

碘作为甲状腺激素的必要成分，在生物体内起着重要生化功能，与机体健康密切相关。

(1) 碘与甲状腺肿　缺碘对人类危害最大的是引起地方性甲状腺肿和克汀病[443]。碘与甲状腺肿的研究历史已相当悠久，直到近年才有了比较全面的认识：碘对甲状腺肿有明显的双相性，存在上、下限阈值。低于下限阈值时，引起低碘甲状腺肿；在上、下限阈值中间或在"安全范围"内，为散发性甲状腺肿；高于上限阈值时，则发生高碘甲状腺肿。这是于志恒等经过大面积流行病学调查和动物实验所得到的结果，在国际上首次揭示出碘与低碘、高碘甲状腺肿的流行关系——即所谓碘与甲状腺肿的"U"字型规律[444]。即：当水碘在5μg/L以下时，碘越少，甲状腺肿患病率越高，而当水碘在200μg/L以上时，碘越多，甲状腺肿患病率也越高。中国进行甲状腺肿病理与生化代谢的研究认为，摄入碘多，合成大量甲状腺激素蓄积在甲状腺泡腔中形成胶质性甲状腺肿，而低碘甲状腺肿的组织呈现活跃增生状态，因而甲状腺因代偿性增生而肿大[445]。

低碘甲状腺肿，简称"地甲"，是世界上流行最广泛的一种地方性疾病。据估计1979年全世界患病人数达2亿左右。中国除东南沿海个别省市外，几乎都有此病发生，其中以西南、西北、东北等地区的山岳丘陵地带为重。顾名思义，其病因主要是缺碘，但缺碘不是其唯一因素，长期研究发现，还存在着某些致甲状腺肿的物质，其主要作用如下。

a. 影响消化道对碘的吸收。如钙与碘之间的拮抗效应[446]。

b. 影响甲状腺对碘的浓聚。血液中含有多量SCN^-、F^-、Br^-、ClO_4^-等时，与I^-竞争而降低碘的浓聚[447]。

c. 硫脲类物质影响甲状腺激素的合成[448]。

d. 锂等影响甲状腺激素的分泌。

国内外普遍用食盐加碘来防治地甲病，但存在碘不易混匀和易丢失二大缺点。推广口服碘油进行预防，取得较满意效果[449]，但出现过敏性药物反应，尚需进一步研究[450]，最近国外用碘和左旋甲状腺素联合治疗[451]。

高碘甲状腺肿。有散发性、地方性和实验性三类[452]。散发性高碘甲状腺肿常见于因患某种疾病，长期服用含碘药物的人[453]。实验性高碘甲状腺肿是指人为实验，给动物喂以高碘食物或水而导致。地方性高碘甲状腺肿则是指由高碘引起的甲状腺肿在某一区域构成了流行状态，它往往是由该地区居民食用高碘食物或高碘水所致。如日本北海道渔民吃了含碘0.8～4.5g/kg的海藻，甲状腺肿患病率6～12%，学生最高达到25%。中国渤海湾渔民饮用高碘水，也流行高碘甲状腺肿。该病的一个显著特点是患者停止食用高碘食品或水后，几周之内症状便缓解，乃至消失[454]。

高碘对甲状腺的作用表现在：抑制腺体内碘的有机化过程；抑制腺体对激素的分泌[452]。

(2) 碘与克汀病　地方性克汀病是一种严重损害健康的地方病，其临床表现主要有智力低下、聋哑、痉挛性瘫痪、体格发育障碍、甲状腺肿和机能低下等。根据症状不同，地方性克汀病可分为神经型和粘液性水肿型两种，但有些病区也表现为以某一型为主的混合型。

自1614年Plater首次报告以来，世界许多较严重的地甲病区均发现克汀病流行。地方性克汀病一旦形成就很难治愈，成为家庭、社会的负担。因此，医学工作者对此进行了大量研究，提出了不少假说，归纳起来主要有三种：一是胚胎期缺碘；二是遗传；三是缺碘-遗传（及遗传-缺碘）。目前，胚胎期缺碘病因说已为大多数学者所接受。该病因说认为：怀孕妇女比平常需要更多的碘，但由于病区妇女长期处于摄碘不足状态，使得体内更为缺碘，不能满足胎儿对碘的需要，从而造成胚胎期缺碘。胚胎期缺碘使胎儿甲状腺早期功能受到干扰，从而使发育中的中枢神经系统受到损害；在胎儿发育的后期，由于甲状腺激素的缺乏，影响了生长和骨骼的成熟，从而酿成克汀病[455]。流行病学调查结果表明，地方性克汀病与地甲严重病区相联系[456]。即当每人摄碘量在25μg/d以下时，该地区该出现严重的甲状腺肿和克汀病流行；当每人摄碘量在25～50μg/d时，只有甲状腺肿流行而无克汀病发生。中国贵州省都匀县凯酉乡属重度缺碘地区，克汀病发病率相当高。动物实验也证明胚胎期缺碘和甲状腺功能低下均能影响胎儿大脑组织代谢、神经细胞及胶质细胞增殖和分化，从而妨碍大脑发育成熟[457～458]。可见，胚胎期缺碘无疑是导致克汀病发生的基本原因。地方性克汀病与遗传因素的关系，也已得到一部分学者的论证[459]。但遗传因素在其中究竟起多大作用，尚无一致看法。

3.7.5. 碘的分析方法

已建立的碘分析方法有多种，比较常用的有二化学

滴定法[460]、催化比色法[461~463]、亚硝酸钠氧化-比色法[464,465]、离子选择电极法[466,467]、高效液相色谱法[468]、气相色谱法[469,470]、分光光度法[460]等等。

3.8. 锰

1931年Kemmerer等首先提出，食物中含有一定量的锰对动物的生长发育是必需的，以后又证实缺锰大鼠的子代在哺乳期死亡率高。因此，锰早已被列为生物所必需的微量元素之一。

3.8.1. 自然界中的锰

锰在地壳中的丰度为0.085%，其主要矿石是软锰矿(MnO_2)，其他还有黑锰矿(Mn_3O_4)、水锰矿($Mn_2O_3 \cdot H_2O$)以及褐锰矿($3Mn_2O_3 \cdot MnSiO_3$)。

海水中锰浓度约为2μg/L，而淡水中则从低于1μg/L到数百μg/L。饮用水一般都低于100μg/L。

在自然存在的化合物中，Mn有三种氧化态，3价离子在溶液中是不稳定的，在还原性环境中，稳定的锰化合物都是Mn(Ⅱ)的；而在强氧化环境中，最稳定的化合物是MnO_2。

土壤中锰的平均浓度为600～900mg/kg。随地质本底、采矿活动等情况在1～7000mg/kg范围内变动。锰在强还原性土壤中，主要以吸附的Mn(Ⅱ)形式存在；在土壤溶液中，大概以络合物形式存在；在氧化性土壤中，大多数呈高价态氧化物存在。

3.8.2. 生物体内的锰含量、需要量及代谢

(1) 植物中存在的锰[471] 植物对锰的需要量大约比铁少1倍。植物体内的适当浓度为50mg/kg。Mn与叶绿素以一定比例存在，大约每400个叶绿素分子配有6～8原子Mn。一般植物中含Mn10～300mg/kg，但有时可低到几个mg/kg，高到上万mg/kg，随种类和环境条件而定。如燕麦、甜菜、烟草、马铃薯等正常含量在50～260mg/kg之间，而水稻、大麦等仅30～60mg/kg。一般认为，植物Mn含量低于20mg/kg为缺乏界限，1000mg/kg为毒害界限。但不同植物种类和环境条件下差异很大。例如，在田间大量施用硝酸铵使土壤pH从5.2降到4.5的情况下，烟草叶中Mn浓度达387～585mg/kg时，就出现锰毒症状，而水培烟草Mn浓度达3000mg/kg才出现毒害症状。有人发现中药中锰含量较高[472]。补阳药(平均含量42.8mg/kg)显著高于其他补益药(如补血药平均含量为24.8mg/kg)。杜仲是常用助阳药，值得注意的是其含锰高达1760mg/kg。茶叶中锰含量也很高，达数百、甚至上千mg/kg，被称为聚锰植物。

(2) 锰在人体及动物体内的含量与分布[472~474] 锰广泛分布于生物圈中，但在人体和动物体内含量甚少。成人体内锰总含量为10～20mg。分布于所有组织中，以骨骼、肾、肝、胰含量较多。人体内30%的锰集中在骨骼肌内，20%分布于肝中，骨骼和肝脏含锰量高很可能与它们的造血作用有关。全血中锰含量为62μg/L，脑组织中为0.17mg/kg。

(3) 食物中锰含量 变化也较大，含量较高的有坚果、谷类及其制品(2～14mg/kg)，中等含量的为蔬菜(0.5～2mg/kg)，乳及乳制品、牛肉、羊肉、家禽和鱼含量均较低(0.1～1mg/kg)。

(4) 锰的生理需要量 Friedman等通过对7名男性的研究，认为人对锰的最低需要量是0.74mg/d，如果考虑其他因素，则应增加到2.11mg/d。[475]中国对正常成年人需锰量暂订标准为5～10mg/d；国际上推荐的标准为2.5～7mg/d[474]。

(5) 锰的代谢 动物主要从食物和水中摄取锰。人体对锰的吸收率随食物含锰量增加而显著增加[476~478]。火鸡对锰吸收率最大的部位是肝和肾，积累在心、胃、胸肌中的锰相当少。有机锰比无机锰能更好地被肝、肾吸收[479]。成年人摄入锰主要在肠道吸收，以十二指肠吸收量最多。

影响锰吸收的因素很多。食物中高含量的钙、磷、植酸可影响大鼠对锰的吸收。奶中铁含量高于400mg/L时，对锰吸收产生抑制作用。缺铁性贫血患者对锰的吸收率达7%，相当于正常人的两倍。在奶中增加铁会降低幼鼠对锰的吸收，且肝锰浓度下降[480]提示在婴、幼儿食物中补充铁可能降低对锰的吸收。Halpin等报道了动物组织对不同食物中锰的吸收率[481]。年龄对锰吸收和保留有影响[482]。

经胃肠道吸收的锰进入血液后，大部分与血浆中的α_2-巨球蛋白结合，很快被肝吸收。一部分Mn(Ⅱ)可能被铁氧酶Ⅰ(ferroxidase Ⅰ)氧化成Mn(Ⅲ)，然后与血浆中远铁蛋白结合，被肝外组织吸收。从小肠吸收的锰，经小肠上皮细胞附着缘进入血浆，大部分Mn(Ⅱ)与血浆β_1-球蛋白或"远锰蛋白"结合，担负锰的运输任务；小部分进入红细胞形成锰卟啉，并被迅速输入含线粒体丰富的细胞中。有人认为，线粒体吸收和排泄锰通过Ca(Ⅱ)载体进行。肾脏不是锰的主要排泄器官，锰能通过肠壁排泄[474]。

食物中的锰多以不溶性复合盐形式存在，吸收率很低。大部分经肠道排泄。正常人粪便含锰40～50mg/kg[474]，尿锰变化较大，但占排泄量的比率很小。大鼠经静脉注射锰后5天，99%经粪便排出。锰的排泄与吸收途径有关，口服比静脉注射的排泄快得多，说明锰在肝外组织比在肝内周转时间要长。

人发内含有微量锰，且含量较为恒定，能反映体内蓄积和环境情况[483]。锰还可通过乳汁、汗液、指甲、污垢及胎盘排泄。通过乳汁可供给婴儿一定量的锰。

3.8.3. 锰的生化功能

虽然锰在体内的含量很少，但起着非常重要的作用。现已知锰是精氨酸酶、丙酮酸羧化酶、超氧化物歧化酶等的组成成分。在体外有上百种酶可由锰激活，其中有水解酶、脱酰酶、脱羧酶、激酶、转移酶和肽酶等[484]。Mn（Ⅱ）还参与软骨和骨骼形成所需的糖蛋白合成[485]。有一类称为外源凝集素的含锰蛋白质，可能具有抑制肿瘤生长的作用[486]。伴刀豆球蛋白A、锰蛋白（manganin）和鸡锰蛋白（avimanganin）等都是含Mn（Ⅱ）的外源凝集素[486]。

（1）锰酶[487,488]有以下几种。

a. 精氨酸酶　来源于大鼠肝脏，每个酶分子含有4个Mn（Ⅱ），其中2个可被除去，并伴随50%活性损失，在该体系中增加Mn（Ⅱ）浓度，酶活性可恢复到100%。

b. 丙酮酸羧化酶　来源于雏鸡肝脏线粒体，每个酶分子含有4个Mn（Ⅱ），是含有4分子生物素的金属生物素酶，能在生物体内进行羧基化反应。

c. 超氧化物歧化酶　真核细胞内存在着两种SOD，一种是Mn-SOD，主要存在于线粒体内，另一种是CuZn-SOD，主要存在于胞浆中。两种SOD都具有催化超氧化物自由基转变为过氧化氢和氧气的功能，但它们的理化性质和生物学意义均不相同[489]。从雏鸡肝线粒体内分离得到的Mn-SOD，有4个亚单位，每个亚单位中有一个锰原子。食品中锰含量直接影响Mn-SOD活性。摄入低锰食物的小鼠，肝、脑、心、肺内的酶活性显著低于对照组，补充锰后，酶活性迅速恢复到正常水平[490]。

（2）锰激活酶　在体外，大多数Mg（Ⅱ）活化酶的镁离子可被Mn（Ⅱ）置换。在某些酶中，Mn（Ⅱ）可置换Zn（Ⅱ）。对于锰激活酶的反应来说，涉及到锰离子与含磷酸的底物，尤其是与ATP的结合或锰离子直接与酶产生相互作用。

有一类糖基转移酶可被Mn（Ⅱ）所激活，其他2价阳离子则不能产生激活效果。有一个特殊的例子是从牛奶中分离出来的半乳糖基转移酶，其分子中有二个与金属离子结合的部位，其中一个对Mn（Ⅱ）是专一的[491]。虽然CO（Ⅱ）能在体外激活这类酶，但补充钴并不能代替锰的作用。关于锰与Mg（Ⅱ）之间的相互关系还有许多报道[492~495]。

（3）外源凝集素　是一类能结合糖和凝集细胞的天然蛋白质或糖蛋白。具有类似抗体的活性。它们能与糖类键合，从而使各种细胞的表面凝集或粘结，特别是能与细胞膜表面的糖类发生相互作用。近年已分离、鉴定了多种外源凝集素。其中多数是从植物种子（特别是豆类种子）中分离得到。外源凝集素含有金属离子，在某些情况下，需要Mn（Ⅱ）存在才能产生活性；然而，在许多情况下，Mg（Ⅱ）或其他过渡金属离子可取代Mn（Ⅱ）而不改变活性。大多数外源凝集素含有Mn（Ⅱ）并与Ca（Ⅱ）结合[496]。

3.8.4. 锰与其他元素间的相互作用

（1）锰与硒　低锰可能降低组织对硒的吸收或增加硒的排泄[497]。锰可通过影响硒代谢来影响血浆维生素E水平及其抗氧化作用[498]。

许多研究结果证实，低硒是克山病的主要病因，而低锰或高锰都可降低体内硒水平。但也有与此相反的报道[499]。锰与克山病的关系将在3.8.5.中讨论。

（2）锰与锌　幼鸭摄取Mn/Zn含量比高的饲料，体内Mn、Zn以及N.P保留量均明显高于对照组，而且体重增长最快；蛋鸡饲料中补充适量Mn和Zn，也可增加产蛋量及提高蛋壳质量。

（3）锰与铅　接触铅可能影响血锰正常值。空气中铅浓度增加血锰也上升。大鼠同时摄入铅和锰后，脑铅积累量增加几倍。而且体重、脑重、DNA、RNA、蛋白含量及锰在肝中的积累都发生显著变化。饮水中投放铅可使大鼠组织内Mn含量增加。铅和锰与蛋白质的相互作用可导致其与蛋白质结合量的增加，但锰与铅并不存在竞争作用[500]。

（4）多元素之间的相互作用　高锰可显著减少琥珀酸脱氢酶（SDH）和细胞色素氧化酶（CCO）的活性。如果同时补充锌和锰，则可显著降低大鼠脑、肝对锰的吸收，SDH和CCO活性也不受锰的影响；同时补充铁和锰，铁并不能抑制锰对SDH和CCO活性的影响；而同时补充钙和锰，则与单独投放锰情况一样[501]。在体内，锌或铁与锰可能竞争结合部位；而钙虽然可与蛋白质的-SH结合从而减少镉、铅的吸收，但由于锰与-SH的亲和力低，因而钙不影响锰的吸收。镉和铁对锰的影响是协同进行的，但这些金属离子在体内的结合部位不同[502]。与分别摄入铅和铜相比，缺铁大鼠同时摄取锰与铅后，脑内脂质过氧化作用增加，锰、铅、铜含量上升[503]；食物中铁含量为400mg/kg以上时，幼鼠对锰的吸收降低[480]。滑雪运动员粪锰排泄量随铁剂量增加而增加[504]。锰对α-Ni_3S_2的动物诱癌有抑制作用[505]。食物中含0.06～1mg/kg Ni可使大鼠体内锰含量升高，而含量为1～600mg/kg时则锰含量下降。此外，锰对镉在大鼠胃肠道吸收有影响[506]；锰（Ⅱ）可防止Ca（Ⅱ）对脑内线粒体ATP合成所产生的抑制作用[507]。

3.8.5. 缺锰与健康、疾病

锰被确定为高等动物所必需的微量元素已有将近60年的历史，许多研究结果证实，缺锰可引起多种健康问题和疾病。

（1）锰对骨骼结构和生长的影响　粘多糖是软骨及骨组织的重要成分。在粘多糖的合成中需要锰来激活葡

糖基转移酶，因此，缺锰会影响动物骨骼的正常生长和发育[504]。骨折修复过程中合成胶原及粘多糖需要锰参加[508]。

(2) 锰对糖代谢的影响　1962年Rubentein等首先提出锰与糖代谢异常有关。缺锰影响糖代谢的机理可能有二：其一是通过对胰岛素代谢的影响而对糖代谢产生影响；其二是锰直接影响葡糖的生成。豚鼠缺锰后葡糖耐受曲线异常。葡糖利用率下降、胰岛组织肥大，持续补锰两月后，症状全部消失[509,510]。

Balg等对锰与糖代谢关系的许多研究结果表明[509~511]，由于食物中缺锰导致大鼠子代出生后头几天死亡率高，其原因是，大鼠出生后肝内糖原迅速消耗完毕，需合成葡糖来维持正常葡糖水平，而缺锰导致葡糖生成量减少所致。实验结果也证实，高锰食物也可影响动物体内的糖代谢[510,511]。

(3) 锰对类脂化合物代谢的影响　1946年，Amdur等就观察到锰和胆碱可防止大鼠肝脏过量脂肪的贮存，而且两种物质有协同作用。1971年Barak等也发现在缺胆碱的大鼠体内肝锰下降。1976年Hurley等进一步研究表明，缺锰动物的肝、肾及胰脏细胞出现粗内质网肿胀和破坏、高尔基体肿大、线粒体异常；缺锰后的细胞膜损伤可能是膜脂质过氧化速度增加所致[490]。幼鼠摄取高锰、高脂食物，锰也影响脂质代谢，其原因可能是锰影响了胰岛素代谢和环核苷酸代谢。缺锰食物对小鸡、蛋鸡体内胆固醇和类脂物代谢有影响[512]。

(4) 锰对脑功能的影响　锰除可引起神经衰弱综合症、影响智能发展、与癫痫有关外，还与思维、情感、行为有一定关系[513]，因此锰对维持正常的脑功能是必不可少的。癫痫患者全血锰含量显著低于正常人，而且全血锰含量与癫痫发作频率有关[513,514]。缺锰可导致智力低下，但也有人认为，智力低下与高锰有关。有人认为智力低下与高锰、低锌有关[515]。学习能力差的儿童发锰含量高[516]。1987年Donaldson对锰在脑中的生理病理学意义作了综述[517]。此外，锰中毒对脑功能也能产生损伤将在3.8.6.中讨论。

(5) 锰与繁殖、遗传及致畸的关系　缺锰影响类固醇合成，因而损伤动物的繁殖功能。缺锰可引起不可逆的先天型运动失调，这是由于耳石发育异常所引起，补充锰可减轻症状。补充锌也可防止内耳损伤[518]。母体缺锰会引起胎儿神经管缺损[519]。

(6) 锰与癌症的关系　流行病学调查表明，芬兰和前苏联阿拉木图地区土壤锰含量与恶性肿瘤发病率呈负相关[474]。中国广东顺德、江苏崇明等肝癌高发区的土壤中锰含量均较低，而且这些地区的农作物和人发中锰水平也显著较低；广东四会鼻咽癌高发区的土壤和大米中锰含量也显著低；四川盐亭、山西太行山、河南林县等食管癌高发区，饮水和食物中除钼低外，锰亦低[474]。江西30个县、市土壤中锰水平与鼻咽癌呈负相关，但与食管癌、直肠癌呈正相关，此外，江苏启东肝癌高发区土壤和水中锰含量也较高，并与发病率呈正相关。大多数研究结果证实，癌症患者锰含量低于或显著低于正常人。1988年顾公望等对锰与恶性肿瘤关系作了综述[520]。此外，实验证实，锰有降低镍化合物诱发肿瘤作用[521]、抗3-甲基-4-偶氮苯的致肝癌作用等[522]。

(7) 锰与其他疾病的关系　哺乳动物的衰老可能与Mn-SOD减少从而引起抗氧化作用降低有关，因而长寿可能与高锰存在着某种联系。广西巴马县长寿公社的长寿老人，发锰高达22.5±13.1mg/kg[523]。锰对动物的甲状腺功能也有一定影响[524]。锰还被认为与动脉硬化有关，与造血关系密切，对体内氮平衡有影响等[474]。

3.8.6. 锰的毒性

锰中毒比缺锰更具有临床和公共卫生意义，尤其是在矿山、冶炼厂以及与锰生产、使用有关的地区。

(1) 急性中毒　锰及其化合物的毒性不一，锰蒸气的毒性大于锰尘，锰的价态越低毒性越大[525]。锰蒸汽在空气中氧化成为一氧化锰和二氧化锰烟雾，大量吸入可致急性中毒；误服高锰酸钾也可发生急性中毒[526]。

(2) 慢性中毒　在接触氧化锰的工人中和生活在锰排放工厂附近的人群可见肺炎发病率和死亡率增高。中国克山病病因为外环境中硒低锰高。王绍军等认为克山病患者血锰升高，可能是导致血氧下降，从而引起组织缺氧的因素[527]。对豚鼠的研究已证实，Mn（Ⅱ）易造成心律失常[528]；Mn（Ⅱ）可抑制心肌活动[529]；$MnCl_2$可对心肌细胞造成损伤[530]、引起小灶状心肌坏死；过量锰可破坏心肌正常结构、干扰心肌细胞的能量代谢，使琥珀酸脱氢酶和细胞色素氧化酶活性受抑制。高锰可影响体内胰岛素和糖代谢，肾上腺、生殖器官等也常受到损害。

(3) 锰对脑组织的毒性影响　锰中毒所影响的器官主要是脑，这可能是由于锰在脑中的生物半衰期较长的缘故。高锰与癫痫有关[513,514]，还会影响智力[515,516]。世界卫生组织根据空气中锰浓度与神经症状表现资料，估计了神经损伤的危险，并认为空气中锰浓度低于2mg/m^3即无损伤表现。关于锰对脑组织，特别是对中枢神经的影响，报道较多，可见参考文献［525，531～533］。

(4) 锰的致癌、致畸和致突变效应　缺锰与癌症和致畸关系，前已述及，但至今尚未见到过量锰引起人体或动物患癌、畸变的报道。许多实验已证实，高浓度锰是强致突剂。高锰诱发致突作用的部分原因是降低了DNA合成、复制的精确性[534]，影响了RNA的碱基组成。

3.8.7. 生物样品中锰的测定

方法很多，较为通用而灵敏度又高的方法有原子吸收光谱法[535~538]，尤以石墨炉原子吸收法灵敏度可高达

ppb级[539~542]；催化分光光度法[543~545]和极谱法[546,547]测锰灵敏度也可达ppb级；多元络合物直接测定酒中锰，灵敏度达0.1ppb[548]。在测定生物样品中锰含量的同时，往往要测定多种元素。目前，已有电感耦合高频等离子体-原子发射光谱法[549,550]、中子活化分析、X射线荧光光谱[551,552]等均可用于生物样中锰等多元素同时测定。

在生物样品中，尤以人发、血、尿样中锰含量测定报道较多[549~551]；由于发样被认为能反应体内锰水平以及作为接触指标，因而有不少专门报道发样处理方法的文献[511,553,554]。

3.9. 铁

3.9.1. 生物体内的铁与铁代谢

(1) 生物体内的铁[555,556]。铁在地壳中的丰度居第4位，但在生物物质中铁的含量相当低。这与Fe(Ⅲ)易形成难溶物导致生物利用率低有关。生物(细菌、霉菌、植物)为获得必需的铁，常合成并分泌铁螯合剂把难溶物中的铁变成易被生物摄入的配合物。这是铁在生物体内存在的形式之一。进入生物体液中的铁配合物，把铁传递给运载铁的蛋白质(如哺乳动物的转铁蛋白)，再传递给贮存铁的蛋白质(如铁蛋白)。转铁蛋白和铁蛋白是体内铁的两种存在形式。此外，还有许多具有生物功能的含铁蛋白，包括许多以铁为活性金属的酶和非酶蛋白。在少数生物体内或体表存在的含铁矿物质(如磁性氧化铁)，则既是生物体对摄入铁的加工产物，也是表现特殊生物功能的材料。

植物体内的铁分为两大类：一类是功能化合物，如在植物光合作用中发生电子传递作用的铁硫蛋白、某些植物体内的磁性氧化铁、多种含铁酶以及起贮存作用的植物铁蛋白(phytoferritin)和磷酸铁。另一类是植物铁运载体(phytosiderophore)配合物。植物从土壤中获取铁时，需要在根部合成并向土壤释放铁运载体，把铁溶出，以配合物形式带入植物体内。

(2) 人体的铁代谢[557] 和其他必需微量元素的代谢一样，铁的吸收、周转和利用是严格受控制的。不过，对铁的内稳态调节来说，其突出点是铁的周转率很高，所以只要吸收1mg/d就能维持数千倍于它的需要量。虽然认为铁在肠内吸收，但已公认胃液环境对铁的吸收起重要作用。首先是胃液的酸性(pH1～2)可阻止铁配合物水解、聚合与沉淀，能溶解难溶化合物，其次是H^+促进胃蛋白酶的合成，使蛋白质水解，从而释放出可被利用的铁。

进入肠内的铁，除一部分变成难溶物排泄外，可被吸收的铁有血红素铁和非血红素铁两类：前者通过肠壁绒毛边沿的受体，直接进入肠粘膜，在血红素氧化酶作用下把铁以Fe(Ⅰ)形式释放，同时生成胆红素和一氧化碳，而CO能抑制血红素氧化酶，从而起反馈调节作用[558]。进入粘膜的铁，一部分以铁蛋白形式贮存在粘膜中，一部分转给血浆转铁蛋白。正常情况下，粘膜吸收率和进入血液的铁分别为12%和3.6%，在缺铁性贫血时为33.5%和29.8%。肠道内的pH是决定Fe(Ⅲ)水解、聚合程度的主要因子。此外，食物及其代谢物中能与Fe^{3+}或Fe^{2+}配位的配体很多，它们影响水解聚合，有时也影响生成配合物的电荷、溶解性、稳定性等，也与铁的吸收密切相关。例如，多核铁化合物不易吸收[559]，但若用多糖作配体，形成多核铁配合物即可被吸收[560]。已知抗坏血酸等可把Fe(Ⅲ)还原成Fe(Ⅰ)而促进吸收。食物中还有一些阻止铁吸收的铁沉淀剂，如PO_4^{3-}、植酸和鞣质等，所以有些蔬菜里的铁生物利用率低[561]。

所有细胞都通过胞外的铁蛋白获取铁、供给线粒体用以合成血红素蛋白和非血红素蛋白。哺乳动物细胞还把铁合成铁蛋白，这是铁贮存与利用的主要方式。

放射性同位素技术研究显示，体内铁贮存量和食物的性质二者都影响人体对铁的吸收[562]。用大鼠血红蛋白再生成试验测得大豆粉和蛋黄粉中铁的相对生物利用率分别为67.2和70.9%[563]。淀粉铁、蔗糖铁对铁缺乏大鼠的补铁效应良好[564]；高铁食用酵母铁的生物利用率略高于硫酸亚铁，不失为铁强化的良好载体，是膳食铁的良好来源[565]；银耳多糖铁(Ⅲ)配合物的铁生物利用率是72%，是$FeSO_4$的1.5倍，很有希望成为理想的口服补铁剂[566]；猪血血红素铁有良好的抗贫血作用，补充7mg/kg血红素铁即能满足大鼠铁的需要[567]。

3.9.2. 铁的生化功能

人体内铁的生化功能是通过转铁蛋白、铁蛋白及血铁黄素、含铁氧载体、细胞色素和含铁酶来完成的。

(1) 转铁蛋白 生物细胞依靠转铁蛋白(transferrins)运送铁。转铁蛋白是一大类遗传相关、基本结构和生物功能相似的铁结合蛋白。其主要功能是：a. 结合游离铁，使铁成为溶解性、可为细胞摄取状态；b. 增殖细胞；c. 清除游离铁离子，抑制自由基产生的细胞毒性；d. 在粒细胞中抑制巨噬细胞和单核细胞所刺激的菌落活性(colony stimulating activity)。

(2) 铁蛋白及血铁黄素 铁蛋白(berritins)是广泛存在于动、植物体内的一类贮铁蛋白。哺乳动物的肝和脾含铁蛋白最多。血铁黄素(hemosiderin)是包在铁质体(siderosome)中的贮铁蛋白。它们的生化功能是：

a. 贮存过量的铁，每一个铁蛋白可以结合4500个铁原子，而且可以随时提取使用[568]；

b. 作为细胞内的铁载体，把铁送到未成熟的红细胞的线粒体内，以合成血红素[569]；

c. 与Be(Ⅱ)、Cr(Ⅲ)、Cu(Ⅱ)、Zn(Ⅱ)、Cd(Ⅱ)等金属离子结合形成稳定配合物，起清除和缓冲金属离子的

作用；

d. 控制活性氧形成[570]。

(3) 含铁氧载体 人和哺乳动物的氧利用系统中包括作为运氧载体关运送二氧化碳经肺呼出的血红蛋白(Hb)、在组织中负责从血红蛋白获得氧并贮存起来的肌红蛋白(Mb)以及定位于线粒体内膜、由细胞色素等构成的电子传递系统，使有机代谢产物最终氧化成CO_2和H_2O。有趣的是，Hb、Mb和细胞色素都是血红素蛋白，即都是以铁的卟啉络合物为辅基的蛋白质。

Hb和Mb的运氧和贮氧功能，都是依靠血红素中的Fe(Ⅱ)与O_2的配位结合：

$$HbFe(Ⅱ)+O_2 \rightleftharpoons HbFe(Ⅱ)O_2$$
$$MbFe(Ⅱ)+O_2 \rightleftharpoons MbFe(Ⅱ)O_2$$

所以都属于载氧体(oxygen Carrier)。它们的分子结构决定它们载运O_2的性质：即Hb能在氧分压高些的肺泡处较快较多的结合O_2，而在氧分压低些的组织中，又能把O_2传给结合氧能力比它强的Mb[571]。

(4) 细胞色素 人体依靠用O_2氧化有机营养物获得能量，这种氧化是与呼吸过程结合进行的。从反应部位来说，释能过程是在线粒体内膜上的一套电子传递系统参与下完成的。而在电子传递系统中主要负责传递电子的是细胞色素类。所有细胞色素都是以血红素为活性中心的含铁蛋白。卟啉环上侧链不同时，形成不同血红素。含血红素a或c的细胞色素分别为细胞色素a或c。血红素a或c中的铁可以在Fe(Ⅱ)与Fe(Ⅲ)间相互转变，从而达到得失电子、传递电子的作用[572]。

(5) 含铁酶 在生物界中普遍存在含铁的酶，其中包括一系列还原酶、氢化酶、固氮酶、过氧化物酶、氧化酶、水化酶、过氧化氢酶等。这些酶中多数是血红素酶。含铁酶都涉及电子转移过程。

a. 过氧化氢酶(catalase，CAT) 普遍存在于能呼吸的生物体内。在动物体内则集中在肝和红细胞中。在生物需氧代谢中不可避免地会产生O_2的还原中间物——过氧化氢。CAT在清除H_2O_2、保护细胞的过程中负责催化H_2O_2的分解和H_2O_2对一些有机物的氧化。如在肝脏中，可通过这一反应把乙醇氧化[573]。

b. 过氧化物酶(peroxidase，Px) 广泛存在于生物体内，其功能主要是在需氧生物体内清除氧代谢中产生的H_2O_2以及由此产生的有机过氧化物。它与CAT和谷胱甘肽过氧化物酶一起构成细胞防御酶系统。在有吞噬作用的细胞中含有特定的过氧化物酶，如白细胞中的乳过氧化物酶和髓过氧化物酶。

c. 固氮酶复合物(nitrogenase complex) 为一大类主要存在在原核生物中的酶系统。其主要功能是催化分子氮的六电子还原生成氮的反应，从而使大气中的氮转入生物圈，也有还原一些其他小分子的功能，如由乙炔至乙烯等等。固氮酶复合物由固氮酶(为一钼铁蛋白)和固氮还原酶(为一铁蛋白)组成，二者功能不同，相互协同发挥生物活性。

d. 邻苯二酚加二氧酶(catechol dioxygenase，CD)是一类来源于细菌的含铁酶，它能催化邻苯二酚类化合物氧化裂解，可使环境中的芳香化合物降解。

e. 核苷酸还原酶(ribonucleotide reductase，RR)是一催化核苷酸还原成2-脱氧核苷酸的酶系统。由于脱氧核苷酸聚合成DNA是由核苷酸至DNA的唯一途径，所以RR是DNA合成的关键酶。它广泛存在于动物、病毒、细菌和噬菌体中[574]。

f. 脂肪氧化酶(lipoxygenase，LO) 在花生四烯酸降解级联中起关键作用。

3.9.3. 铁与疾病

(1) 缺铁引起的疾病有如下几种。

a. 缺铁引起贫血 失血或铁吸收代谢失调，会出现缺铁性贫血。溶血性贫血是由于铁催化产生自由基引起红细胞破坏所致。此外，铁供给不足，使红细胞增殖能力下降和铁代谢紊乱，也会引起贫血。缺铁性贫血患儿的智力、免疫功能和做功能力明显低下，通过补铁治疗恢复正常[575~577]。服用铁强化米粉[578]、食盐[579]、饮料[580]效果显著。

b. 缺铁造成含铁酶功能下降 缺铁主要影响体内血红蛋白、肌红蛋白和线粒体的一些含铁或依赖铁的氧化酶功能，影响有氧氧化过程，使能量的生成和利用发生障碍。是人体易疲劳、劳动生产率下降的一个重要原因[581]。

c. 缺铁造成脑神经系统变化 表现为对刺激的应答减弱、疲倦、注意力、学习能力降低、传导紊乱。

d. 缺铁造成机体防御能力降低 表现在白细胞杀菌能力降低，感染性疾病患病率增加。

e. 缺铁的其他情况 体重增长缓慢、骨骼异常。

(2) 铁的过度积累[582] 指铁在某些器官中贮存增加，最常见、最重要的是器官(如肝)实质铁沉积增加，通常称为血色素沉着(hemochromatosis，HC)。原发性HC铁吸收过多的主要原因是基因缺欠，使调节铁摄入的机制不能正常运转。继发性的HC主要因贫血、肝病、饮食习惯异常、反复输血和服用铁制剂过多而引起。无论原发还是继发性的HC，铁主要沉着在肝脏。由于铁参与自由基代谢，所以HC状态造成的损伤是广泛的。"游离铁"和过高的铁蛋白通过促进自由基损伤使脂质过氧化、蛋白质等大分子氧化，引起肝细胞损伤和纤维化，最终导致肝坏死。也影响心脏、胰脏、骨关节、内分泌等等。

(3) 异常血红蛋白症[583] 与铁的状态有密切关系的是高铁血红蛋白症、不稳定血红蛋白病和地中海贫血等。铁缺乏对红细胞膜蛋白影响的最终结果是破坏膜骨

架的结构和功能，使红细胞变形能力下降，易被破坏吞噬，是缺铁性贫血红细胞寿命缩短的主要原因[584]。

(4) 与自由基损伤有关的动脉粥样硬化[585] 年龄高时，血清中铁和铜水平增高，动脉壁不饱和脂肪酸含量高，较易发生过氧化，过氧化物存在在血清中使通过动脉壁而引起粥样硬化。

(5) 铁与癌[586] 目前，对于铁和癌发生的关系虽不能肯定，但有不少实验结果提示这种关系的存在，如下所示：

(a) 细胞表面铁传递蛋白基团密度增加，血浆中Fe(Ⅲ)铁传递蛋白浓度下降；

(b) 恶性肿瘤患者血浆铁浓度下降，同时出现轻度贫血；

(c) 铁诱导的自由基造成细胞损伤；慢性炎症常与肿瘤发生有关；

(d) 在肿瘤发生时，肝、脾细胞铁蛋白增加、血铁降低。

(6) 铁与感染[587] 细菌生长需要铁，因此铁能促进细菌生长，是发生感染的重要条件。多数细菌能利用高铁血红素，介质中只要有极少量高铁血红素，细菌就迅速繁殖。虽然肝珠蛋白（hepatoglobin HP）及白蛋白有清除血红素的能力，但当血红素及Hb浓度超过它们的结合容量时，就会有游离血红素及Hb出现，为细菌所利用而促进感染。镰刀细胞贫血患者之所以容易感染，就是因为发生严重溶血后血浆中出现大量Hb和高铁血红素，而没有可用的Hp。由于微生物生长需要铁，所以用铁螯合剂能有效治疗细菌感染。

(7) 铁与炎症[588] 生物膜磷脂在氧自由基参与下降解而产生的前列腺素、白三烯、血小板活化因子等都是炎症介导物，而氧自由基的代谢与铁有关，所以炎症的发展也与铁有关。针对铁在炎症中所起的作用，有人提出用掩蔽铁离子的办法来抑制炎症。

3.9.4. 铁的毒性

由于铁的简单化合物容易水解、聚合、沉淀，吸收甚少，所以口服毒性很低。不过，超过一定剂量的各种可溶性、能吸收的铁化合物可以导致中毒。其中$FeCl_3$毒性较高（LD_{50}约500mg/kg），$FeSO_4$次之（LD_{50}约900mg/kg），有机酸铁盐毒性较低。

(1) 铁的急性中毒 铁的急性中毒初期主要是铁离子作用于胃肠道粘膜，引起粘膜损伤，也会产生自由基、损伤细胞，影响细胞代谢，引起酸中毒。中毒后期铁开始严重损伤肝、心、肾细胞，引起脂质过氧化、细胞肿胀、组织坏死、循环衰竭、功能衰竭等等。吸入铁氧化物可引起呼吸道中毒性反应。这些都可以用自由基造成的细胞损伤来解释。

(2) 铁的慢性中毒 虽然铁盐毒性低，但长期口服铁剂会引起慢性毒副作用。有人发现多糖类与Fe(Ⅱ)结合会大大减弱铁造成的细胞损伤[589]。

Fe^{3+}与细胞相互作用，有95%Fe^{3+}结合到细胞膜上，发生电荷转移、产生自由基，引起膜磷脂的过氧化和随后的一系列细胞损伤现象[590]。

Fe^{3+}和Fe^{2+}对原核和真核细胞都有致突变作用，对染色体也有影响。Flessel等把致癌金属按21分评价其致癌性，铁被评为11分，属中等致癌物[591]。Fe^{3+}配合物与大鼠肝细胞核作用可产生氧自由基。在核内产生的氧自由基可以不受核外抗氧化剂影响，更容易使基因受到损伤[592]。

3.9.5. 生物样品中铁的测定

原子吸收光谱法测定人发中微量铁，常加抑制剂十二烷基硫酸钠，十六烷基吡啶溴化物和氯化铵等消除其他元素的干扰，样品干灰化易造成铁丢失，以湿消化为宜[593~595]。血浆可用Triton X-100稀释后直接测定。

电感耦合等离子体发射光谱法可同时测定多种元素[597,598]，如人发中16种元素[599,600]、生物组织中14种元素[601,602]、血清[603]、尿、植物、食品[550]等中的多种元素。

中子活化法测定血浆[604]、生物组织[605]、植物[606]等中的铁，检出限为1μg，回收率100%。

此外还有质子诱导X射线发射光谱法[607]、X射线荧光法[608,609]、光度法[610~612]、吸附伏安法[613]等。

3.10. 钴

1934年研究人员终于弄清世界各地牛、羊患奇症的病因竟然是饲料中缺乏钴。人们才第一次认识到钴在生物学和生物化学上具有重要作用。此后，在世界范围内对各地土壤、植物、饮料、牧草、水和肥料做了大量测定工作，特别是维生素B_{12}发现后，研究范围才进一步扩展到动物、人体和微生物中的生物化学行为。

3.10.1. 钴在自然界中的分布

钴在地球外壳层所有元素的丰度排序中为第33位。钴的基本来源是岩石和陨星，分布于土壤、植物、动物、人体、微生物、水等中的微量钴还可来自工业含钴物质。

(1) 土壤中的钴 研究表明全世界许多地区土壤中的含钴量太低，难以维持当地牛、羊的健康，因此在饲料、草料、饮水、盐渍地、化肥或石灰石中添加少量钴，已成为许多地区防止动物缺钴的常用手段。土壤中钴含量从严重缺钴地区的0.3mg/kg到富矿区的1000mg/kg，变化很大，多数土壤含钴量为2～20mg/kg，有效钴通常为0.1～2mg/kg。土质较好和常常遭受洪水泛滥的土壤含钴较高。

(2) 水中的钴 海水中钴浓度由于各种因素（如江

河排放、河床岩石组成、污染情况、浮游植物和海洋生物等）的影响，变化很大，约在0.01～4.6μg/L。还随深度增加而增加。天然水中钴的浓度变化更大，大多数落在0.1～10μg/L范围内，有一些山水和矿泉水含钴量较高，矿泉水含钴量随硫酸盐增加而增加，通常酸性泉水钴浓度较高。有人发现煤矿水含有大量钴，地下水比地表水高。甲状腺肿地区水中钴浓度较低。据估计，海洋结核中钴贮量每年以31.5×10⁶kg的速度增加，其含钴量为0.01～2.3%，相当于全世界钴消耗量的两倍。

3.10.2. 钴在生物体中的分布与代谢

（1）植物中的钴　植物中的钴不但依赖于土壤中的钴含量，而且还与一切能影响矿物质吸收利用率的因素有关。施用钴盐可增加植物钴含量，但植物种类不同对钴的吸收有所不同。一般豆科植物高于草木植物或谷类，草本植物低于水生植物。对大多数植物而言，钴主要积聚在根部，而谷物和棉花则积聚在种子中。

（2）人体中的钴　钴是人体必需微量元素之一，它主要以维生素B_{12}及B_{12}辅酶形式发挥其生物学作用及生理功能。人体正常代谢所需要的钴主要来自饮食。食物中含钴量较高（大约为0.2mg/kg）的植物有甜菜、荞麦、卷心菜、无花果、洋葱、梨、萝卜、菠菜和番茄等；可供人类食用的各种动物组织中钴含量以牛、鸡、鳕鱼、羊和猪肝较高；水果、蔬菜中含钴量为0.01～0.15mg/kg，胡桃含量较高；不过最高的是蘑菇，达0.61mg/kg。人体每天从外界吸收钴0.2～0.3mg。有人估计成人每天吸收0.03mg钴，就能维持人体的钴平衡。2/3日本成人每日摄入钴0.028mg。

钴广泛分布于人体的各个部位，但肝、肾和骨骼中含量较高。正常人钴含量为1.1～1.5mg，14%分布于骨骼、43%分布于肌肉、其余43%分布于其他软组织中。红血球中钴含量为0.059～0.13mg/kg，血清为0.0055～0.40mg/kg。全血平均约为0.238mg/kg。值得注意的是体内所含钴，只有一小部分以维生素B_{12}形式存在，非B_{12}中的钴以何种形式贮存还不清楚。有人认为它们与肽链和蛋白质结合在一起[614]。

（3）钴的代谢　摄入消化道的钴主要在小肠上端被吸收。尿液是钴排泄的主要途经，少量钴由肠道、汗腺、头发等途径排出，排泄量分别为200、94、4及0.04μg/d。钴一般不会在人体内积累。

平衡研究表明，钴的吸收率在20～95%之间。由于钴和铁的电子结构相似，所以它们在小肠中被吸收时可能存在某种关联性。动物实验和人体观察表明，铁吸收率增加时，常伴随着钴吸收的增加[615]。缺铁人体中钴的吸收率比正常人高一倍。有人发现，钴和铁的摄入存在着相互制约的作用，钴对铁的抑制作用往往大于铁对钴的抑制。因此，医生常用铁-钴联合手段治疗某种贫血症。

钴在胃-肠区被吸收，初始时可能是通过扩散作用，第二步为主动运输跨越粘膜细胞。

血液中的钴，5～10%结合在B_{12}配合物中，由特定的B_{12}运输蛋白完成运输，离子钴在血浆中的运输还不了解。在体外试验中发现大多数钴与清蛋白结合在一起。

维生素B_{12}只能在微生物（如某些细菌和藻类）中合成。人类主要通过肉、鱼、蛋等食物来获取B_{12}。反刍动物的前胃有合成B_{12}的能力，然后在含腺胃里吸收。人体对B_{12}的吸收主要在回肠。通常食物中的少量B_{12}进入胃内，先与内因子结合形成B_{12}-内因子复合物，然后转移到吸收点，与肠粘液结合，而被吸收。血液中的B_{12}主要以甲基钴胺素形式存在，并与三种B_{12}结合蛋白结合，运至肝脏、骨髓及全身。

3.10.3. 钴的生化功能

研究发现钴盐能与核糖核酸、脱氧核糖核酸和硫酸软骨素反应。已确证营养性贫血与钴、铜缺乏有关；钴能极大地影响红细胞数量，能激活生血功能；氯化钴能增加胰淀粉酶和脂肪酶的活性。有人体红细胞悬浮液中添加$CoCl_2$，血红蛋白对一氧化碳的亲合力有所下降。

钴很容易通过氮原子或SH与氨基酸、蛋白质等结合形成配合物，如与血浆蛋白结合，引起正常血凝紊乱。体液中小分子与钴结合可能影响钴对细胞膜的渗透性。在体外Co（Ⅰ）能取代某些金属激活酶中的2价阳离子，如Zn^{2+}、mg^{2+}、Mn^{2+}等，改变酶的活性和性质。钴对酶活性的影响与其浓度和酸根种类有很大关系，例如0.01mg/L的钴可使脱氢酶活性增加40%，但浓度达0.1～50mg/L时，对酶活性有抑制作用；豆瓣中的氢化酶能被钴极大地激活，表明钴与酶结合，并参加氧化还原反应的电子转移；$CoCl_2$、$Co(NO_3)_2$、$CoSO_4$能增加人体胰脂肪酶活性；少量钴可激活豆科植物叶子和根瘤中硝酸还原酶的活性；但较高浓度的钴则使酶活性降低、导致萎黄病。

许多年前就发现地方性甲状腺肿与该地区粮食钴含量较低有关。施用钴，即使没有碘，对甲状腺肿的发生也有良好的疗效。钴能拮抗碘缺乏所产生的影响而不改变腺肿的重量，并且当碘缺乏时，钴还能激活甲状腺的活性；当然，钴、碘联合使用效果最佳。

钴对某些毒物还有解毒功能。在实验性苯胺和铅中毒中，钴的解毒性能最好。钴具有与氢氰酸形成配合物的倾向，因而能解除氰化物的毒性。

钴可治疗多种贫血症。B_{12}对高色素巨细胞性贫血疗效显著。钴在胚胎时期就参与造血过程。进入体内的^{57}CO主要聚集在骨髓里，与此同时，血红蛋白和红细胞数增加，说明骨髓造血机能增强。

此外，钴还参与蛋白质的合成、叶酸的贮存、硫醇酶的活化以及骨髓磷脂的形成。维生素B_{12}还能改善锌的生

物活性，使锌易于吸收。

在土壤和草料中钴含量较低的地区，用钴盐作饲料添加剂，可以预防动物钴缺乏症；在小牛和奶牛的饲料里添加 $CoCl_2$ 能改善它们的生长发育情况；在放牧的草原上施加 1～2kg 钴/ha 就能有效地控制钴的缺乏，此方法有效期一般可达 3～5 年[616]；在绵羊饲料中添加$CoCl_2$ 0.5～1mg/kg，就可增加绵羊的生长速度，还能增加羊毛产量。如果羊羔每天食物中只有 0.04mg 钴，就会患钴缺乏症。

钴可改善反刍动物对食物的消化吸收能力，但也有相反的报道。反刍动物缺钴与其肝脏中 B_{12}浓度低于 0.1ppm 相对应，只要在饲料中加钴就能提高肝中 B_{12}含量，动物缺乏维生素 C 可用 B_{12}治疗[617]。许多研究证明，加钴能增加牛、羊血液中的血红蛋白和红细胞浓度、血清中蛋白质含量，促进氮代谢；有人报道钴能增加血糖含量，但另一结果与其相反，认为肝中糖原增加而血糖下降。加钴能增加绵羊小肠对葡萄糖的吸收；少量钴盐可增加牛、羊的繁殖能力；加钴可增加反刍动物中酶活性；加钴并不影响羊肝中的硒浓度；缺钴羊比健康羊更能积累硒。每天给奶牛喂 20mg$CoCl_2$，能增加牛奶中脂肪、酪蛋白、乳糖、灰质、干质和微量元素含量。

3.10.4. 钴的毒性

与其他微量元素一样，当土壤、植物、动物饲料以及人类食物中添加极少量钴时有营养作用，但加入量太多，则有可能抑制机体生长，甚至导致严重中毒事故。由于生物个体因素的差异，钴在机体中营养浓度和毒性浓度存在着巨大差别。有人发现 0.04～2mg/kg 的钴就能抑制藻类生长；5～20mg/kg 能抑制放线菌的生长，某些细菌的生长则可被 1～2mg/kg 钴所减缓。土壤中 Co 浓度超过 10～40mg/kg 时，会对燕麦生长产生有害影响。钴浓度达 0.3～1.4mg/L 时，就导致燕麦减产。

天然饲料中钴过量引起家畜中毒的可能性很小。小牛每 45kg 体重能消耗 50mg 钴、代谢正常；动物长期吸入 0.1mg/m^3 的钴尘，肺功能并未受到影响，但仔猪吸入 0.1～1.0mg/m^3 含钴金属粉尘时，就可检到肺病变。毒理试验表明[618]钴过量会对动物的蛋白质、氨基酸、辅酶和脂蛋白的合成产生有害的影响。

已发现从事钨合金工业人群中的一种肺组织纤维化的致命症状与空气中钴含量太高有关。在生产落后地区人们的食物都来自本地，因而可能存在钴缺乏症。人体进行钴治疗时，可能出现某些不适应症状，每天食用钴盐 3～4mg/kg，即可引起甲状腺肿大症。饮用加钴过多的啤酒，常会导致慢性钴中毒，主要表现为心力衰竭、酸中毒、心源性休克等，病人一旦停服并配合适当治疗即可恢复正常。

3.10.5. 钴的测定

通常植物、动物和人体组织中钴含量很低，而且所能得到的生物样品量又很少，这就要求尽可能选择灵敏度高、分辨力强以及操作简单的分析方法。方法很多，这里仅对常用的三种方法作简单介绍。

(1) 原子吸收光谱法　采用石墨炉原子吸收法可直接测定饲料、粮食等消化液中的痕量钴。无需预分离富集，也不需加基体改进剂。检出限可达 1.5pg[619]。

(2) 分光光度法　常用显色剂有多种，其中以 5-Cl-PADAB 最灵敏，检出限达 0.8ng/ml，只有 Pd(Ⅱ)有干扰，但它不常见[620,621]，新推出的方法很多[622～627]，有的检测限达 0.1ng/ml[627]。

(3) 电化学法　生物样品中微量钴测定常用极谱催化波法，比经典极谱法灵敏度高 2～4 个数量级，选择性也更好些。在二酮肟-NH_4Cl-$NaNO_2$ 体系中引入 0.001% 聚乙烯醇，可进一步提高灵敏度和稳定性，检出限达 0.03～0.05ng/ml[628]。此外，还有以 Co(Ⅱ)-5-Br-PAD-NM-0.5%盐酸羟胺等为底液的吸附伏安法[629～631]，灵敏度也很高。

3.11. 硅

半个世纪以前，人们就注意到硅在动物体内的生物学作用。但在较长时间内，研究的重点仍集中在硅的毒性方面。直至 1970 年，Carlisle 首次提出硅可能是一种必需的元素。随后，在体内实验中证实，硅能影响骨的钙化速度。缺硅导致小鸡骨骼发育异常，补硅可以恢复正常生长。近十几年，有关硅在生物体内的分布，硅的生理、生化和毒理作用的研究日益增多。已充分证实，硅是骨组织、软骨和结缔组织正常生长所必需的微量元素，而且还参与一些重要的代谢过程，对人类健康、衰老和一些疾病均有重要影响。硅化合物在生物和医学领域中也得到广泛的应用。

3.11.1. 自然界中的硅

硅是地球上丰度最大的元素之一。它在自然界以二氧化硅或硅酸盐形式存在。地壳中含量最大的长石和石英等都是硅化合物，主要成分为 SiO_2。

(1) 土壤中的硅　硅比较容易从矿物质溶解到土壤溶液中去。其浓度取决于土壤 pH 值和气候环境、土壤溶液中硅平均含量为 12mg/L，土壤中的硅含量为 0.7～69.9%[632]。

(2) 水中的硅　水中硅含量与矿化度和 pH 有关，还取决于水流过的岩石类型。河水的平均含硅量为 16.2mg/L，海水为 3～4mg/L，雨水为 0.83mg/L。

(3) 原始生物中的硅　硅酸盐菌能分解土壤中不溶性铝硅酸盐，甚至能在花岗岩或玻璃粉培养基中生长。硅

藻需要单硅酸才能维持细胞正常生长和DNA的合成。

(4) 高等植物中的硅 植物含硅量差异很大，达两个数量级。水稻、苎麻和木贼属植物能富集硅，如稻谷的外壳含硅量达10%的（干重）[633]。新鲜植物平均含硅量为0.2%，豆科植物含硅量就较低。目前还无法解释这种差异的生理意义。植株含硅量一般与土壤溶液单硅酸浓度成正比。硅以水溶性单硅酸[$Si(OH)_4$]形式进入植株后，可聚合成硅酸或以固体水合氧化物($SiO_2 \cdot nH_2O$)沉着在组织中，其形状与特征随植物种属不同而异。

(5) 环境中的硅 职业性接触SiO_2的范围非常广泛。据1983年美国职业安全与卫生管理局（OSHA）估计，在美国23.8万个工厂的320万工人，受到不同程度SiO_2污染，涉及到采矿、碎石、建筑、玻璃、陶瓷器制造及各种喷砂、磨砂等加工业。加拿大石英粉厂，瑞典、前苏联采矿业均有报道[634]。非职业性接触有居住在沙漠、火山爆发地区以及矿物堆积区附近的人们经常吸入含石英的尘埃。

(6) 食物中的硅 多以单硅酸和SiO_2形式存在。其含量因品种、生长期和土壤不同而异。蔬菜、粮食含硅量比肉类丰富；有些谷类含SiO_2高达6%干重；豆类较低，大部分为单硅酸；富含纤维的燕麦比小麦、玉米含硅量高；由全麦磨制的面粉高于精制面粉。

3.11.2. 生物体内的硅及其代谢

(1) 生物体内的硅 随着测试技术的改进和污染的减少，已能较精确地测得动物和人体组织中的硅含量：人胚胎组织中的硅含量为18～180mg/kg，而成人人体组织为23～460mg/kg；若按平均260mg/kg计算，一个70kg体重的成人全身含硅总量约为18g，占体重的0.026%。人体摄入的硅估计为0.03～0.6g/d。组织和体液中硅含量受多种因素影响：

a. 硅是粘多糖的重要成分之一，由于上皮和结缔组织中粘多糖含量较高，因而含硅量也相应较高；

b. 有些组织中的硅含量随年龄增长而降低；

c. 牛奶中硅含量存在明显个体差异。

(2) 硅的代谢 环境中的SiO_2通过呼吸道进入机体。颗粒直径为5～10μm的粉尘，大部分被鼻腔所阻，直径小于5μm的粉尘则可进入肺内。以硅酸盐、SiO_2或粘多糖形式有机结合的硅，可经消化道吸收，进入淋巴系统。硅藻颗粒可通过胃壁及小肠粘膜吸收进入淋巴和血液到达全身组织。尿硅量与饲料中SiO_2含量成正相关，血液硅量较恒定。膳食对人尿排硅影响较大。人吸入尘埃中的SiO_2，可沉积在肺、肾、肝等组织中，甚至还可通过胎盘进入胎儿体内。

3.11.3. 硅的生化功能

硅摄入量与骨钙化有一定关系，硅可提高骨的矿化速度，使骨骼发育日趋成熟。

硅可促进结缔组织细胞形成胞外的软骨基质，主要是使胶原含量增加、基质中的多糖含量升高、脯氨酰羟化酶的活性升高，说明软骨生物合成过程中需要硅。硅主要聚积在成骨细胞的线粒体内[636]，进一步说明硅在结缔组织基质形成中的重要生理作用。此外，硅还作为结缔组织的组分起着结构作用。在高等动物体内，硅与糖胺聚糖、透明质酸、硫酸软骨素及硫酸角质共价结合，作为细胞外无定形基质，包围着胶原纤维、弹力纤维和细胞表面。已经证明，硅实际上是蛋白多糖复合物的一个组分，硅分别与多糖或蛋白结合在一起。植物组织中的多糖如纤维素、果胶以及无脊椎动物中的几丁质，均含有较高的硅，硅也是这些化合物的重要组成成分。硅原子具有的独特性能，有助于大分子化合物的形成[637]。

硅与结缔组织生长关系密切，而在衰老过程中，结缔组织变化十分明显，因此不难理解硅与衰老过程间的内在联系。有人认为衰老过程中内分泌活性衰退是组织中硅水平下降所致。但随着年龄的增长，某些组织中硅含量增高，同样也影响衰老过程，如老年前期痴呆症患者脑内的神经胶质斑和老年斑中硅含量就很高[638]。矽肺组织中的胶原含量比正常肺高4倍[639]，并与注入气管的石英剂量之间存在着剂量效应关系。

可溶性硅能刺激植物生长，可能与硅增加植物对P和Mo的吸收有关。硅拮抗植物对B、Mn和Fe的吸收，增强糖的磷酸化过程，改善代谢所需能量供应，促进糖的合成，以保证植物的正常生长[633]。

3.11.4. 硅与其他元素间的相互作用

(1) 硅与锗 在研究硅与锗在硅藻中的相互作用时，发现硅藻生长取决于Ge/Si比值[640]，$Si(OH)_4$能抑制硅藻中^{68}Ge运输能力，而^{68}Ge能抑制细胞对^{31}Si的摄入；高浓度Ge可抑制硅藻生长[641]。

在研究硅与锗在大鼠组织中的相互作用中发现大鼠不同组织中Si和Ge的含量不同，反映Si、Ge在不同组织内的代谢特异性[642]，Si和Ge在细胞器内的相互作用更为复杂。

(2) 硅与钼 有人发现硅与钼之间有相互拮抗作用[643]。钼摄入量由1mg/kg增加到3mg/kg时，小鸡血浆硅下降到原有量的22.3%，组织硅也相应有所降低。反之，无机硅摄入量增加，可使血清钼和红细胞钼分别下降73.7和80.9%，钼在肝等组织中的贮留量也相应减少。

(3) 硅与铝 硅与铝在幼骨矿化过程和老年斑中往往同时出现。但铝和硅的作用相反。铝过多会损伤骨的矿化，最后导致骨软化。硅酸对铝的毒性起拮抗作用，硅酸与铝作用形成铝硅酸盐，从而解除铝对酶活性的抑制作用[644]。

3.11.5. 硅与健康、疾病

一系列研究已证明硅是人类必需微量元素之一。它的摄入、代谢不平衡与心血管、骨、肾疾患，甚至衰老都有关系。

硅是生长发育所必需的微量元素。缺硅小鸡瘦小、衰弱、发育不良；缺硅大鼠骨发育受阻，补硅明显改善。饮水中低硅地区居民龋齿发病率高[632]。但如果饲料中硅含量过高，又可使猴发生与人类大骨节病相似的病变[645]。

硅主要作用于结缔组织基质的胶原，缺硅影响胶原的形成而导致颅骨异常、长骨生长不良。

流行病学调查表明，硅与冠心病有关[646]。人体主动脉粥样硬化程度与硅含量成负相关。有人认为硅能增强血管弹性纤维，可减少粥样斑块形成。

硅对人体健康最大的危害是引起矽肺。其发病率与硅尘浓度、接触时间有关。近年虽已随防尘工作大力开展降低了发病率，但尚未被完全控制，仍为我国最重要的职业病之一[647]。矽肺的发病机理较复杂，研究论文很多[648~651]。

结晶形 SiO_2 对动物的致癌作用已通过各种途径证实[652]，而无定形 SiO_2 的致癌性还未能肯定。SiO_2 与已知致癌物合并使用时，还有协同致癌作用[653]。但硅对人的致癌作用的证据仍很有限，只是发现癌症高发区的粮食中 SiO_2 含量较高、患者粘膜内 SiO_2 含量高等现象[654]。

此外硅还与肾结石[655]、大骨节病[656]有关。

3.11.6. 硅的毒性

一般认为 SiO_2 颗粒越小毒性越大，胶状比固体毒性强。大鼠一次静脉注入无定性 SiO_2（直径 0.025～0.05μm），其 LD_{50} 为 15mg/kg；石英（直径 100～200μm）为 500mg/kg。

硅的慢性毒性表现在对免疫系统的影响[657]和与其他病变方面。体外实验表明 SiO_2 对红细胞有溶血作用[658]、对巨噬细胞有杀伤能力[659]。

3.11.7. 硅的测定方法

（1）粉尘中硅的测定　方法很多，1984 年世界卫生组织作了综述[660]，包括光学显微镜、分析用电子显微镜、差示热分析、湿化学检测技术、红外光谱法、X 射线衍射法等，后两种方法在检测职业性接触 SiO_2 粉尘时，具有精确、灵敏等优点[661]。

（2）生物样品中硅的测定　由于硅广泛存在于自然界，而生物样品中含量相对较低，因此在测定过程中很易被污染。人们通过用塑料容器取代玻璃容器、处理试剂、小心操作等措施防止污染后，已能精确地测定机体中的硅含量。目前，国内外常用原子吸收光谱法[662~664]、火花源质谱法[665]、电弧发射光谱法[666]、中子活化法[667]测定生物样品。还用透射电镜结合电子散射 X 射线[668]和 X 射线衍射法[669]在原位测定硅含量。积累了不少资料，为研究硅的生化、代谢、病理、毒理以及与疾病关系，提供了有力的依据。

3.12. 锡

锡是人类最早发现的元素之一，远在三千多年前就有了含锡的合金工具。近代工业中的钢板、防护材料、易溶合金、多种试剂、催化剂以及稳定剂等都是含锡制品。生活中从各种罐头食品的包装到补牙材料等也都离不开锡。自然界中，锡还广泛存在于土壤、植物和动物体内。1970 年锡被确认为高等动物所必需的微量元素后，它在环境中的分布迁移及生物功能等才进一步得到重视。

3.12.1. 自然界中的锡

锡在地壳中的含量为 0.0006～0.04%。自然界中的锡绝大多数以锡石（SnO_2）形式存在，其次是 SnS_2、$CaSn(SO_3)_2$、Cu_2FeSnS_4（黄锡矿）等。中国锡贮量占世界第一位，主要分布在云南、广西、湖南、江西及广东等地。锡矿石主要分散在花岗石、矿砂中。岩石中锡含量比钴、硒、碘、硼和钼都高。

土壤中的锡主要来自岩石，含量为 1～200mg/kg，一般小于 10mg/kg，与其污染状况及母岩中含锡量等多种环境因素有关。一般土壤含锡量高于钴、钼、硒和碘[780]。

水中的锡，从大气尘埃落入海洋的锡估计为 2×10^7kg/a；海水中无机锡含量为 0.008～18μg/kg 平均为 3μg/kg；港口、海湾含量略高，1～50μg/kg；河水中无机锡差异很大。有机锡含量与港湾深度有关，有机锡倾向于在表层浓集。天然水中含锡不多，大约为 0.004～0.09μg/kg，但高于 Zn、Mn、Ni。

大气中的锡，从大气排锡的渠道很多，因而影响大气中锡含量差别很大。

污染环境的锡的主要来源有：(a) 燃煤、燃油及固体废物；(b) 工业或民用含锡废物、废气、废液；(c) 各种有机锡杀虫剂；(d) 以有机锡为稳定剂的各种塑料制品、食品包装材料；(e) 掩埋方式处理的含锡废物。有机锡受环境中热、水、氧、臭氧、二氧化碳、微生物等作用而变化。它们在自然界中通过紫外线降解、化学降解和生物降解等方式进行降解，不断除去有机基团，生物活性相应减小，环境污染也随之减弱[670]。

3.12.2. 生物体内的锡及其代谢

（1）生物体内的锡　很多海生有机体中含锡量很高，有些动物还能蓄积锡，有的高达 10^6 倍。远海沉积鱼骸中锡浓度高达 500～1500mg/kg；海藻所含非水溶性锡为 0.08～1.8mg/kg（干）；单细胞绿藻为 0.03～3.8mg/kg（干）；海洋浮游植物为 4～7mg/kg（灰）。水生动、植物

能富集锡而使水中锡迁移。例如藻类的富集系数为33～7×10^3；褐藻为7×10^5；浮游植物为7×10^3～3×10^4；无脊椎动物为670～6.7×10^3 鱼类为7×10^3[671]。

陆地动物组织中锡含量：羊肝0.32mg/kg；猪瘦肉0.84mg/kg；牛瘦肉2.76mg/kg；鸡胸肉1.73mg/kg；牛奶0.19～0.96mg/kg。植物中的锡随部位不同而异，且与物种、年龄、季节等有关。坚果类含锡较丰富，为0.3～3.5mg/kg；苔藓会浓集锡，含量高达30～100mg/kg（灰）；罐头食品中的锡含量较高，打开的罐头食品在冰箱中放置一周后锡含量升高，例如土豆泥达149.8±8.5mg/kg。

人体从各种途径摄入锡量为1.5～17mg/d。人体组织中的锡受每日摄入量影响，其含量，以牙齿、肝、小肠和结肠、胸腺、胃膜较高，分别为93～120、0.4～60、25、12.8、3.5～20μg/g。

(2) 锡在生物体内的代谢　无机锡在肠胃系统中的吸收速度决定于其氧化态和阴离子形式，通常Sn(Ⅱ)>Sn(Ⅳ)。吸收开始时，大部分分布在软组织中，但很快消失。骨是无机锡的主要沉积处（占吸收部分的40%），在体内的生物半衰期最长，为90～100d。被吸收的无机锡主要从尿中排出，只有15%从胆排出，由粪排出的则是不吸收的部分。有机锡在体内的吸收率为<2～10%，约90%从粪中排出。它的排出途径和生物半衰期均与化合物类型和不同组织有关。例如三环乙基锡为5～40d，其中以经脑排出最慢。在哺乳动物中，有机锡的代谢，几乎都是通过单加氧酶系统完成的。也有人认为是细胞色素P-450和微粒体混和的氧化酶体系作用的结果。人对锡的主要代谢在肝中，进入人体的锡可在肝、骨及胸腺中蓄积，可把胸腺看成是锡的仓库。通常分子量较高的有机锡化合物亲脂性较强，可较快地穿过膜而分布于整个组织。

3.12.3. 锡的生物效应

由于Sn(Ⅳ)/Sn(Ⅱ)的氧化还原电势正处于生理学范围，与许多萤素酶的氧化还原电势相近，因此它具有一系列生物化学效应。除杀菌、消炎、杀虫等效应外，还具有抗肿瘤活性。

(1) 锡的抗菌、杀虫、防霉活性　有机锡化合物对多种软体动物和海洋动、植物都有良好的毒效，且易于降解成无机锡化合物，故而留在环境中对人体产生危害的时间较短。所以国际上从60年代就开始用有机锡化合物作毒料生产防污漆。有机锡化合物对多种昆虫、霉菌、真菌显示很强的生物活性，故广泛用作杀虫剂，它既是农业上的保收剂，又是园艺上的增产剂。工业上用于木材、皮革、纸竹油画、羊毛、水彩、墨汁、浆糊等防腐、防生苔等。其杀菌活性可能与抑制氧化磷酸化作用有关。活性差别表现在对酶系统作用能力以及对细胞渗透性不同。

(2) 锡的抗肿瘤活性　1965年有人在测定13种组织中元素时，发现肿瘤组织中的锡含量显著低于正常组织；1983年后又有人发现肺肿瘤初期含锡量仅为正常值的1/3，恶性期降至1/9，乳腺瘤和结肠瘤也有相似情况[672]。

1972年有人发现乙酸三苯基锡有抗肿瘤活性，此后，把具有抗肿瘤活性的锡化合物分成四类：(a) R_2SnX_2及$R_2SnX_2L_2$型[673,674]；(b) 卟啉类衍生物[675]；(c) 甾族衍生物[676]；(d) 其他锡化合物[677]，并通过各种试验证明了它们的抑瘤效果。

3.12.4. 锡与其他元素的相互作用

锡能影响人体其他金属元素的代谢作用，影响最多的是锌，其次为铁、铜、钙和硒。

人从食物补充Sn50mg/d，可提高粪中锌、硒和尿钙的排泄量，但抑制尿锌、硒损失。当对鼠皮注Sn 2mg/kg14天，可导致锌的重新分配，肝锌增加、而脾、心、脑、肺和肌肉内的锌均降低，然而，不影响粪尿中铜、铁、镁、锰含量。当补Sn50mg/d时，对血清钙影响不大，但尿粪中钙损失增加。锡对造血功能的影响通常是干扰血铁及其他组织中铜的吸收。

3.12.5. 锡的毒性与健康的关系

(1) 无机锡化合物　大多数无机锡化合物属低毒或微毒，但SnH_4的毒性有人认为比AsH_3还大，不同之处是它不产生溶血作用，吸入SnH_4会导致痉挛并损害中枢神经系统。长时间吸入SnO_2烟雾或粉尘可引起锡肺[678]。其他无机锡化合物如酒石酸锡、柠檬酸锡、氯化亚锡等进行的动物和人体试验，出现的主要中毒症状有：(a) 生长受阻；(b) 刺激肠、胃，使胃酸分泌减少，小肠粘膜酶-碱性磷酸酶活性降低；(c) 肝细胞受损，肾小管有坏死现象；(d)锡与血浆蛋白结合引起血清胆固醇和卵磷脂减少，引起轻度贫血；(e) 引起大脑白质改变而产生运动失调、肌肉乏力、麻痹及抑郁症；(f) 睾丸退化。

(2) 有机锡化合物[679]　有机锡多数有毒，属神经毒性。其毒性大小与直接连结在锡原子上的原子基团种类、数量有关，一烷基锡毒性低，三烷基锡毒性最强，四烷基锡是在肝脏中转化成三烷基锡而产生毒性的，主要是侵犯神经系统。人对三乙基锡的敏感程度最高。其它有机锡如三苯基锡、三环已基锡等，引起的动物中毒症状有：(a) 刺激皮肤、眼、呼吸系统、肠胃系统、发生出血症状；(b) 使肝、胆管发生营养障碍、肝脂肪性变异及胆管炎症；(c) 淋巴组织及免疫系统受损；(d) 肾上皮小管营养障碍及脂肪性变；(e) 造血系统受损；(f) 中枢神经系统中脑白质变异产生水肿、麻痹等；(g)生殖系统反常、退化、严重影响生育能力。

(3) 含锡化合物的允许用量　锡虽是生命必需微量

元素之一，但人体所需量毕竟很少。鉴于含锡化合物应用的广泛性以及安全卫生考虑，许多国家严格规定了它的用量，例如，美国职业安全与卫生管理局（OSHA）规定：大气中有机锡的阈值为0.1mg/m³，苹果、梨、柠檬等残存三环己基锡化合物量应小于2μg/g；前苏联科学家建议水库中二丁基锡的硫化物的阈值为20mg/L，其氯化物为2mg/L，四乙基锡为0.2mg/L；世界卫生组织规定果树杀虫剂三环己基锡的氢氧化物在苹果、梨中为2μg/g、肉0.2μg/g、牛奶0.05μg/g；德国规定土豆、甜菜中三苯基锡醋酸盐或氢氧化物在0.001～0.1μg/g之间，包装材料含锡不得大于2%。

3.12.6. 锡的分析方法

（1）方法的选择　生物样品中锡测定法有分光光度法、中子活化法、原子吸收法、火花质谱法、微分脉冲阳极溶出伏安法、ICP-AES法、GC法、X-射线荧光法、核磁共振波谱法等十多种，各有其测定下限；可根据需要和条件加以选择。

由于所有锡化合物都是易挥发性的，处理含锡样品可选用的方法有：(a) 湿消化法[680]，应用最广，如不是压力消解器，则要注意控制温度；(b)在6～10mol/L HCl或HNO_3-HCl中微热回流沥取法[681]；(c)用四烷基氢氧化铵处理匀浆及液体样品，用于锆、钼处理石墨管原子吸收法测定。常用的预浓集方法有萃取、共沉淀，也可利用SnH_4、$SnBr_4$的挥发性达到分离、浓集目的。

（2）原子吸收光谱法　氢化物发生-原子吸收法测锡是最灵敏的一种方法[682,683]，若采用冷阱分部挥发可作状态分析。火焰原子吸收法一般用于测定含锡较多的罐头、食品等[684]，但必须选择N_2O-C_2H_2火焰、标准加入法。

（3）色谱法　为减少干扰、提高灵敏度，分离纯化必不可少。色谱法兼有这些功能，因此HPLC、GC法已被广泛应用于有机锡化合物的测定[685]。有人曾将HPLC与石墨炉原子吸收联用分析混合有机锡化合物。

（4）电化学法[686]　利用许多有机基团的锡化合物具有不同还原波，用极谱法测定丁基、辛基和苯基锡化合物。其中溶出伏安法的灵敏度最高，测定下限达0.3μg/kg。

（5）分光光度法　用得最多的是苯基荧光酮光度法，其线性范围为0～80μgSn/50ml；其衍生物9-（3-吡啶）荧光酮光度法的线性范围为0.01～0.2μg/ml。

（6）荧光光度法[687]　用锡与3-羟基黄醇的稀酸溶液测锡，线性范围为0.2～0.6μg/25ml。荧光试剂还有8-羟基喹啉（0.05～2.5μgSn/10ml）、罗丹明B（0～10μgSn/5ml）、桑色素（0.1～50μgSn）等等。

（7）电感耦合等离子体质谱　这项新技术已用于测定食品中Sn等18种元素[352,358]。

3.13. 钒

钒进入生命科学的时间可追溯到1876年，当时Gamyee和Larmuth研究了钒对蛙心脏的生理作用。1912年，Tackson观察到钒的药理作用和毛地黄极相似[688]。1975年Charney等发现商品ATP中有Na-K-ATP酶抑制物；1977年Josephson等鉴定该抑制物是钒酸盐；随后又证明了钒酸盐是钠泵的强抑制剂[689]。已发现钒是鸡、鼠生长、发育和遗传所必需，低等动物会出现缺钒症，但尚未见人类有缺钒的临床表现[690]。这也许是人对钒的生理需求低于其他动物，来自食物、水或大气的微量钒已可满足人的需要。钒的性质与磷和镁相似，在生理过程中表现出丰富的性质，同时随着高技术产业的发展，钒越来越多地参与生物圈活动。因此，近代钒的生命科学集中于其对动物体的生理、生化研究及其与健康的关系。

3.13.1. 自然界中的钒

钒在地壳中的平均浓度为135mg/kg[691]，大大超过Cu、Zn、Co等元素的平均浓度，但大部分钒的分布分散而不集中，因此钒广泛分布于大自然中并参与生物圈活动。

（1）矿石和土壤中的钒　钒主要以V(Ⅲ)和V(Ⅴ)氧化态存在于矿石中，现已发现50多种矿石含钒。V^{3+}的离子半径和Fe^{3+}相近，因而它几乎不生成自己的矿物而分散在铁矿或铝矿中。V^{5+}能形成独立的矿物——钒酸盐，常与磷、铀共生。此外，在石油、页岩、沥青和煤中也含有钒，而且含量很高，如煤中为6000mg/kg，且主要以V(Ⅳ)-卟啉形式存在，而卟啉来自生物体，这说明生物体提供了能与钒结合的配位体[688]。

土壤中的钒常以难溶盐形式存在，其中钒是三价的[690]。钒是土壤中某些固氮菌的必需元素，它具有加强农作物固定氮的作用，可促进农作物生长。

（2）水中的钒　淡水中的钒一般是5价的，含量0.3～700μg/kg，海洋中的钒主要来源于富含钒的海洋沉积物、可富集钒的浮游生物[691]。

（3）大气中的钒　海洋中的钒通过海洋表面的泡沫产生气溶胶进入大气，陆地的钒则通过风力将风化的岩石和土壤带入天空，还有部分钒是由火山爆发而进入大气层。但这些来源仅为总钒量的3%。大气中的大部分钒是人为引入的。主要是石油、煤等燃烧引入。其中用于发电、取暖的残油含钒量是煤的300倍，是大气钒的主要来源[692]。

3.13.2. 生物体内的钒及其代谢

（1）生物体内的钒　植物含钒量与土壤、种类有关，不同地区的植物含钒量不同，一般植物含钒1～

2mg/kg（干重），豆科植物高于其他，见表9[693]。

表9　部分植物含钒量，μg/kg

植物名称	钒含量	植物名称	钒含量
莴苣	21～52	干野生蘑菇	50～2000
小萝卜	21～52	干草	51000
菠菜	21～52	可可粉	610
荷萝	140	干茶叶	150
荷萝种	431	干黑胡椒	204～987
谷	<1～93	烟叶	1000～8000
青豆	<1～93	欧芹	790

一些海参类和软体动物富含钒[694]，贝壳类和被囊类动物含钒量随产地而异，几种鱼的含钒量均低于贝壳类。大概范围是20～112μg/kg。部分水生动物含钒量见表10[693]。

表10　部分水生动物含钒量，μg/kg

动物名称	钒含量	动物名称	钒含量
鳕鱼	3～28	淡水鲑鱼	0.4
鲭鱼	3～28	龙虾	5～43
沙丁鱼	3～28	扇贝	22
金枪鱼	3～28	蟹	455～1840
鲭鱼骨	128～2000	牡蛎	455～1840
金枪鱼骨	128～2000	白河虾	455～1840

在生物界只有几种动、植物具有富集钒的本领，覃含钒量达61～181mg/kg（干重）[688]。为普通植物和菌类的100倍，海鞘能把海水中稀薄的钒（2μg/L）富集浓缩10～100万倍，有的海鞘能同时富集钒和铁，有的只能富集铁，堪称动物世界中富集金属的能手[695]。

钒是鸡生长、发育的必需微量元素，鸡体内各组织中钒浓度相对高于其他动物[696]。

人体组织中钒浓度比其他动物低，一般正常成人体内总钒量为17～43μg，90%贮存在脂肪和血清脂质中，骨、肝、肾中也有少量，人血清中含钒量为0.1～1ng/ml[697]。肺部高于其他器官，可能与环境污染有关。随着钒在工业上的广泛应用，人体含钒量逐渐增加（原始人0.1mg/kg，现代人0.3mg/kg）[698]，此外，用钒化合物治疗疾病，可能也是人体含钒量增多的原因之一。

（2）钒的吸收和代谢　人和动物胃肠道对钒的吸收量，与钒化合物的溶解度和化学性质有关[599]。一般水溶性的阳离子钒容易吸收，吸收率可达10%。人和动物对钒的吸收速度都较快，用^{48}V经4种途径引入大鼠体内，发现5～10min内钒就进入血液，30min后分布于肝、肾、肺、肠等各种组织中，6h内达到最高峰。静脉注射的^{48}V，主要经肾排出，96h后排出46%，8.6%由粪便排出。人口服钒的81%从粪便排出，17%经尿排出。通过饮食摄入的钒，主要经肠道排出，约为2mg/d，尿为0.015mg/d。当血浆中钒含量过高时，胆汁可促进钒经肠道释放[700]。激素对钒的代谢有影响[690]。切除脑垂体或甲状腺、甲状旁腺的老鼠，钒的代谢受到干扰。

在血液中只有不到5%的放射性钒与红血球结合，95%以上的钒存在于血浆中，部分钒与铁传递蛋白结合，肝、脾中的铁蛋白也结合钒[701]。人们认为细胞外的钒主要以VO_3^-形式存在于pH为4～8的体液中，并可通过阴离子运输系统进入细胞内。新鲜细胞对钒酸盐的吸收包括两个过程：一个是通过阴离子交换系统在红血球膜两边快速达到平衡；另一是钒在细胞内被缓慢还原，然后与血红蛋白络合。血清中的白蛋白和铁传递蛋白可能与V（Ⅳ）的运输有关，而V（Ⅴ）则可能是由铁传递蛋白来传递的，其他的血清蛋白或小的螯合剂在钒的成键和运输过程中也起一定的作用[702]。

3.13.3.　钒的生化功能

钒作为一个氧化还原体系的接触剂，能阻滞电子传递系统，并对许多酶产生抑制作用，最常见的是对Na-K-ATP酶的抑制作用。Na-K-ATP酶是一种血浆膜蛋白，其基本功能是催化ATP末端磷酸水解并利用该反应的自由能来对抗电化学梯度，进行Na^+、K^+的主动运输[703]。在人体血液中VO_3^-通过细胞膜进入细胞内与磷酸根位点键合而对Na・K-ATP酶产生强烈的抑制作用[704]。

VO_3^-对肌浆网Ca-ATP酶和人体红细胞Ca-ATP酶也抑制作用[691]。Mg^{2+}、K^+、Na^+和钙调蛋白均可使Ca-ATP酶对VO_3^-的表观亲合力增大，所以它们的浓度增大，VO_3^-的抑制作用也增加[705]。

浓度大于10^{-2}m mol/L的钒酸盐与F⁻、儿茶酚胺、抗利尿激素、前列腺素E_1、甲状旁腺激素以及胰高血糖素一起，对不同来源的腺苷环化酶都有活化作用，1m mol/L的钒酸盐可使豚鱼心室的腺苷环化酶活性增加4～5倍[705]。但V^{3+}、V^{4+}化合物则不具有这种作用[691]。浓度大于5mmol/L的钒酸盐可能对腺苷环化酶产生抑制作用[707]。此外，还有很多酶，如dynein-ATP酶、肌浆球蛋白ATP酶、H^+、K^+-ATP酶、Cu^{2+}、Mg^{2+}-ATP酶等，对钒酸盐也很敏感[708]。

3.13.4.　钒的生理作用

钒在生物体内含量虽很少，却起着十分重要而又非常复杂的生理作用。钒能刺激造血功能、抑制胆固醇合成，对心血管疾病的发生以及肾功能有着重要的影响。

（1）造血作用　动物实验证明，钒可增强铁对红细

胞的再生作用，因此可用钒治疗出血性贫血症和败血症，但对恶性肿瘤、再生障碍性贫血无效[699]。有人认为钒对造血的刺激作用，与钛、铬、锗一样，都是属于阻碍体内氧化还原系统，引起缺氧，从而刺激骨髓的造血功能[709]。

(2) 胆固醇代谢　不少研究表明，动物缺钒体内胆固醇含量增加、生长迟缓等。给老鼠喂以一定量的钒，可降低其肝脏内、外胆固醇的合成，并清除主动脉中的胆固醇。若在家兔饲料中加入50mg/kg钒，即使饲料中含有1%胆固醇，血浆胆固醇含量也不升高，肝脏内磷脂明显降低[710]。

(3) 心血管系统作用　在某些生理效应上，钒酸盐与毛地黄相似，但钒酸盐对心脏产生的收缩作用比毛地黄强[711]。高浓度的钒酸盐(>0.1m mol/L)既可像乌本苷一样抑制心脏对K^+的吸收，又可像胰岛素一样刺激游离心肌对K^+的吸收。钒酸盐对葡萄糖的氧化和运输作用也与胰岛素相似[712]。钒可能因此而调节细胞内Ca^{2+}的浓度[713]。钒酸盐对离体血管有强烈的收缩作用，可能是由于抑制Ca-ATP酶，导致钙流出减少所致[700]。

(4) 对肾脏的影响　生物摄入的钒酸盐主要经尿道排出，并在肾小管细胞内积存，因此钒酸盐对动物肾功能有一定影响。动物实验发现，接受钒酸盐的白鼠会发生明显的多尿和尿钠现象。原因是钒酸盐增大了动物肾小球滤过率、尿流量、肾血管阻力以及对钠重吸收的抑制[714]。近年的研究表明，钒酸盐实际上抑制了全段近曲小管的重吸收作用，又进一步证明钒酸盐是通过对Na、K-ATP酶的抑制而影响肾小管效应的[715]。

(5) 其他生理作用　钒酸盐对动物的耳、眼、大脑等器官的生理过程也有影响。给家兔、猴子局部施用钒酸盐，会使其眼压下降，蟾蜍视网膜杆上的ATP酶对钒酸盐也很敏感[716]。此外，喂饲高纯度钒的动物，龋齿减少。钒离子可增加牙釉质内羟基磷灰石的硬度，增强有机和无机物质的粘合性。

3.13.5. 钒与人体健康

钒也是人体必需微量元素。在正常生物学浓度下，它能促进脂质代谢、抑制胆固醇合成，对心血管功能有利。钒存在于各种食物中。一般情况下，人类从食物摄入的钒已可满足正常需要，因而尚未发现人类缺钒症状。但是当体内钒含量异常时，也会引起代谢紊乱，抑制一些酶的活性，阻碍脂质代谢，导致某些疾病发生。

(1) 心血管病[691]　研究发现，心血管病与人体微量元素含量有关，Ca、Sr、Co、Mn、Zn、Fe、Cu、V、Ga、Al等元素在心血管功能方面发挥着不同的作用。钒可刺激造血机能、抑制体内胆固醇合成。由于钒在脂质代谢中的独特效应，使它对心血管病发生重要的作用。对211例心血管病患者发钒的分析结果表明：患者发钒高于正常人，且含量随疾病严重程度而升高，即发钒含量随高血脂、高血压、早博、冠心病及脑血管硬化的顺序而升高。据此认为，心血管病可能与患者体内钒含量过高有关。因为钒对Na、K－ATP酶的强烈抑制作用，使细胞内的Na^+浓度增大，细胞外K^+增加；而K^+含量太大时，会引起心脏功能紊乱心律失常。但一定浓度的钒能阻止动脉粥样硬化的发生，当浓度过高时，它又刺激形成动脉粥样硬化。

(2) 躁狂郁抑症　英国人发现躁狂郁抑症患者血浆钒含量为正常人的两倍、红血球内钒含量异常[717]，患者红细胞中的Na、K-ATP酶活性与血浆钒浓度成反比，破坏了Na^+、K^+进、出细胞的平衡，造成代谢紊乱。

(3) 龋齿　有关钒与龋齿的关系还不是很清楚，不过流行病报道龋齿低发区的饮用水中钒浓度较高[690]。动物实验长期给大鼠喂适量高纯钒能减少龋齿。但有人认为，补充钒对龋齿并无治疗作用，反而有损牙健康[718]。

(4) 胆石症　发现胆石症患者发钒明显高于正常人，这可能与体内代谢失调有关，可能与心血管病有共同的根源。

3.13.6. 钒的毒理学性质

金属钒的特有性质，使其在钢铁、化工等方面的应用越来越广泛，钒工业发展的同时，也给人类带来了危害。钒矿开采、冶炼以及含钒燃料的燃烧等，都大大增加了环境中钒的含量，造成环境污染。大量接触五氧化二钒粉末会影响人体健康，甚至出现中毒症状。

(1) 钒毒性与价态　钒中毒程度取决于钒的化学形式、价态、中毒途径以及接触剂等因素[719]。金属钒的毒性很低，但钒化合物对人和动物有中度到高度的毒性。钒化合物的毒性随其价态和溶解度的增大而增加，5价钒化合物要比3价钒化合物的毒性大几倍，V_2O_5和其盐类最毒。食物中锌含量增大可加重钒的毒性。动物实验表明，钒中毒程度随侵入途径而不同，注射毒性最大，口服毒性最低，呼吸道进入居中，此外，注射液的pH对毒性也有影响，pH增加、毒性增大。

(2) 钒的急性和慢性中毒　动物中家兔和豚鼠对钒毒性最敏感。急性中毒死亡的动物有肺水肿、支气管炎、肺毛细管出血和栓塞、胃肠道粘膜出血和肿胀等症状。在肺、肝、肾内可检到大量钒。大鼠长期吸入V_2O_5，体重减轻、神经萎靡不振、鼻腔分泌含血粘液、呼吸困难而腹泻；而吸入钒铁的大鼠则无任何变化。

钒对动物的性腺有一定毒性[690]，长期服用钒化合物的动物，钒积累在睾丸中使精子细胞形态异常、数量减少，而且死亡率也高。钒可在胎盘、乳腺中积累，会通过乳汁带入新生儿组织中。

工业上，钒主要通过呼吸道进入人体[720]。钒矿开采时接触钒尘、冶炼时接触钒化物烟雾和蒸气。存在燃料油中的钒，燃烧后生成V_2O_5，遇水生成钒酸溶液，对皮肤

和眼睛有强烈的刺激作用，可引起造血、呼吸、消化和神经系统以及代谢的变化。急性中毒时会出现神经障碍、头晕、疲乏、颤抖、心悸等症状。

实践证明，大量维生素C可减低钒的毒性，这可能是由于维生素C可使毒性强的五价钒还原为低价钒的缘故。用EDTA二钠钙治疗钒中毒，则是加速钒的排出[700]。

3.13.7. 生物样品中钒的测定

(1) 样品的预处理 湿法消化[721]和干灰化[722]都适用于生物样品中钒的分析。动物组织宜采用HNO_3-$HClO_4$湿消化；血样可用HNO_3-H_2O_2在玻璃封管中120℃消化；近年来，食品等其他生物样品还用HNO_3-H_2O_2或HNO_3于聚四氟乙烯高压罐内微波加热消化[723,724]。

(2) 中子活化分析法 早在1967年就报道过用此法分析生物样品中钒含量。如果基体干扰严重，必须采用离子交换、萃取或沉积等方法进行预分离[653]。

(3) 原子吸收光谱法 适用于生物样品微量钒的常规分析[725,726]。尿样消化，交换柱富集分离后，标准加入法测定结果，当中子活化法基本一致[725~727]。采用萃取法分离有机相直接进样或消化后进样，检测检不低于0.5μg/L[726]；血测定下限达80ng/L[729]。血清、组织干灰化-热解石墨管测定，检测限30pg，方法可用于牛肝、人腰、牛奶和尿等[730]，微波消化-石墨炉原子吸收法适用于各种食品中微量钒的测定[724]。

(4) 感应耦合等离子体-发射光谱法 主要用于动物体液和组织中多元素同时分析[731]，曾报道用于动、植物组织[732]、大麦、大豆[731]、毛发、粮食[733]、茶叶[733]、植物叶、鱼肉、螺肉[734]、花粉[735]以及脑瘤[736]等样品中多种痕量元素的测定，其中包括钒，钒检出限均在2～3ng/ml；而利用微量进样技术直接测定血液中多种微量元素，钒的检测限达1～9ng/g[737]；采用DDTC螯合树脂预富集30倍再测定，钒检测限为10ng/ml[738]；利用增加标样中电解质浓度来消除基体效应是一种不影响分析灵敏度的好方法[739]。

(5) 催化动力学方法 是一种简单而又灵敏的测钒方法，灵敏度一般达$1\sim10^{-3}$ng/ml，检出限在10～0.5ng/ml。配合选择性高的分离方法用于生物样品中痕量钒分析。用得较多的反应是V^{5+}催化BrO_3^-氧化五倍子酸，结合离子交换分离富集测定天然水、雨水中钒[740]；人发消化，NH_4F掩蔽，测钒[741]；肝脏、消化、萃取分离后，利用钒催化过硫酸铵氧化五倍子酸反应测定[742]；以α，α′-联吡啶作活化剂，V^{5+}催化$KBrO_3$氧化邻苯二酚紫退色的新指示反应，用于测定头发、花生仁、面粉中痕量钒[743]；此外还有将V^{5+}催化过氧化氢氧化$Na_2S_2O_3$反应与Luminol-H_2O_2-$K_3Fe(CN)_6$体系的化学发光反应相耦合，用流动注射化学发光法测定天然水中的痕量钒[744]，以硫胺素为发光剂用于粮食中微量钒测定[745]等。

(6) 分子吸收光谱法 借助钒与高灵敏显色剂生成有色络合物，与痕量分离富集技术结合形成一种简易而灵敏的钒测定法。钒的4-(2-吡啶偶氮)间苯二酚(PAR)络合物，在λ_{max}=540nm下摩尔吸光系数$\varepsilon=1.4\times10^4$。生物样品消化后，经离交富集分离，用PAR显色、光度测定钒，4μg钒回收率96.3%；血、尿或白菜消化液在3.5～7.5mol/L HCl介质中，用0.1%*N*-2-氯苯基肉桂异羟肟酸的氯仿萃取后，在550nm下测定吸光度，0.8～7.0μg/ml钒与吸光度呈线性关系[746,747]。

3.14. 镍

自1826年发现兔和狗口服镍引起中毒，镍的研究便进入了生命科学这个领域。但直到1970～1975年间才公认镍是高等动物（包括人）的必需微量元素。1965年Bartha等发现镍是许多微生物必需微量养料，指出在这些微生物中至少包含4种镍酶，参与尿素分解、氢代谢、产甲烷和产醋酸等作用。1980年前后，已知利用镍的微生物种类迅速增加。近20年来人们对镍在环境中的状况，动植物对镍的需求以及镍的毒理作用等方面进行了广泛的研究。主要在以下两个方面研究镍在生命过程中的作用：一方面从分子水平上研究生理生化过程，深入剖析镍的生物化学功能；另一方面是用宏观分析统计方法研究缺镍饮食引起的动物缺镍症，环境中镍对健康的威胁以及镍中毒和致癌因素。

3.14.1. 自然界中的镍

镍是地球上含量较高的元素，居第六位，且分布较广[748]。

(1) 岩石与土壤中的镍 自然界中的镍主要以与硫、砷和锑结合的形式存在。最重要的矿物是镍黄铁矿、硅镁铁镍矿，含镍量在5%以上。铁陨石一般含镍7～11%，最高达62%。在石油和大部分煤中也含有微量镍，煤灰最高含镍量可达1.6%，而泥质沉积物一般含镍量为0.0024%。岩石风化变成土壤时，部分镍被转移到土壤中，干土含镍量约40mg/kg，生物吸收土壤中的镍，其中部分镍又随生物排泄物或遗体回到土壤中[749]。

(2) 水中的镍 土壤中的镍部分被雨水淋溶进入江河湖海。海水中含镍量为3μg/L，而江河水中为0.3mg/L。水中的镍通过简单的物理、化学吸附等过程向生物体内迁移。海洋中一些浮游生物吸收镍后，进一步转移至另一些高等生物体内。海洋中许多生物体内的镍浓度要比海水高出1～5个数量级。如海藻的浓缩系数为500左右，虾为100左右，贝类为3000～70000[748]。

(3) 大气中的镍 来自岩石风化、烟尘污染和海水蒸发等。吸烟也是造成大气污染的一个重要原因。目前，

排入空气的镍以 Ni_3S_2 和 $Ni(CO)_4$ 的毒性最大，其次为镍粉尘和镍氧化物。空气中镍的污染与呼吸道癌症的高发有关。大气中的镍，部分被动、植物及微生物吸收，部分随降雨和沉降作用又回到地表土壤和水中[750]。

3.14.2. 生物体中的镍及其代谢

(1) 植物中的镍 含量不高，随种类、地区而异。一般含量为15～55mg/kg[748]。陆地植物对镍的浓缩系数有很大差异，多数小于1，有些植物异常富含镍，例如生长在新西兰的灌木树叶最高含镍量达10%（干样）[751]，镍能在海洋植物中富集，例如海藻的浓缩系数为500，海带中含镍量高达131mg/kg（干重）[877]，镍冶炼厂附近的植物含镍量比同地区未接触镍植物大4倍左右。

(2) 动物中的镍 人类器官内的镍含量比山羊高，现代人和原始人的含镍量均为0.1mg/kg，说明镍在人体内的贮存并不明显。镍在人体内的分布较均匀，肾及肺部含量稍高[752]。肺、脑、心脏、肾等是贮存镍的主要器官，皮肤中也有一部分，骨和其它造血组织只利用一部分。镍在生物体内的主要存在形式是Ni(Ⅱ)，它可以形成许多配位数为4、5、和6的络合物。普遍存在于生物材料中[753]。

镍是人体必需微量元素[698]。人体含镍总量约为10mg，其生物学半衰期为667d[748]。镍的生理需要量各国报道出入很大。有人认为摄入0.4mg/d即可满足体内代谢平衡，也有人报道生理需要量为2～5mg/d；而世界卫生组织报道成年人生理需要量为0.02mg/d。健康成人从饮食中摄入0.3～0.5mg镍/d，主要来自蔬菜和谷类。

(3) 镍在人体内的代谢 经消化道和呼吸道吸收的镍，进入血液后，主要与白清蛋白、氨基酸和巨球蛋白结合，然后通过血液输送到各个器官中去。人血清蛋白结合总镍量的95.7%，4.2%的 Ni^{2+} 与组氨酸结合。因此人血清蛋白是人体内主要的运镍蛋白。Ni(Ⅱ)与人血清蛋白上的特殊专一结合位点结合形成一个五配位化合物。但Ni(Ⅱ)与血清蛋白的亲合力比与L-组氨酸的亲合力低[754]，低浓度的组氨酸即可夺取血清蛋白中的Ni(Ⅱ)，有利于低分子量镍络合物平衡的存在[753]。摄入人体的镍，只有不到5%被人体组织吸收利用，其他随粪便、尿、汗和头发排出体外。

3.14.3. 镍的生化功能

镍有两种价态Ni(Ⅰ)Ni(Ⅱ)显示其生物化学功能。研究表明在生物体内起主要作用的是二价态镍。关于Ni(Ⅱ)的作用研究得不多，现在只知道存在于一些微生物中，并参与酶的作用[755,756]。

(1) 镍的生化功能 镍的生化功能可能是参与代谢及细胞膜结构。大鼠缺镍生长缓慢、死亡率高、肝变小、糖原含量降低[757]，因此，有人认为镍是胰岛素分子中的辅酶，给动物补充少量镍能增强胰岛素降低血糖的活性[598]。

镍具有刺激生血机能的作用，能促进红细胞的再生，并对凝血过程中易变因子的稳定性有一定作用[698]。

镍能与Fe(Ⅱ)协同作用明显提高铁的吸收，或者说铁的吸收过程中必须有镍，缺镍老鼠对铁的吸收较差，易引起严重贫血。每天供给人5mg镍盐，可使血红蛋白成分和红细胞再生明显加快。这可能是镍作为生物配位体的辅助因子促进了小肠对 Fe^{3+} 的吸收[754]。

镍在生物体内能激活许多酶，包括精氨酸酶、脱氧核糖核酸酶等。

镍大量存在于DNA和RNA中，其作用可能是通过与DNA中的磷酸酯结合，使DNA结构处于稳定状态。影响DNA的合成、RNA的复制及其他蛋白质的合成。实验证明，适量镍对DNA和RNA发挥正常生理功能是必需的、有益的[754,757]。镍与DNA上磷酸酯的结合对DNA的双螺旋结构具有稳定作用，而镍与碱基的结合使有序的DNA氢系统不稳定，导致核酸的变性作用。已知过量的镍同其他金属离子一起进入细胞核损伤DNA分子[758]。

镍在植物中的最明确生物功能是在脲酶中的作用。脲酶存在于许多植物、藻类、真菌及细菌中[750]脲酶种类繁多，都含有镍，其作用是催化尿素降解为氨和碳酸的反应[759]。一些植物需要有镍才能在最适条件下生长、发芽和利用氮[760]。小麦、葡萄藤、棉花、辣椒、蕃茄、中国大麻、大豆和土豆需额外补充镍才能改善生长；豌豆、小麦、蓖麻、大豆、水稻等植物种子在低浓度镍中发芽率大大提高；依赖尿素氮和含镍脲酶的植物也会因为缺镍而导致生长受抑制[754]。

(2) 镍酶及其在微生物中的作用 在生物体内有明确生理生化作用的含镍物质是镍酶。镍是多种酶的激活源，参与多种酶蛋白的组成。已发现的镍酶有脲酶、氢化酶、甲基辅酶M还原酶、一氧化碳脱氢酶和镍血纤维蛋白溶酶等。

镍参与一些微生物的代谢，已经在微生物中发现并提纯了一些含镍的微生物酶。细菌脲酶中的镍能起激活脲酶的作用[756]。尿素酶在反刍动物中催化尿素降解，给瘤胃微生物供氮。已发现的几种甲烷细菌(methanogenic bacteria)、产醋酸菌（acetogenic bacteria）及其他厌氧微生物都含有含镍一氧化碳脱氢酶（Carbon monoxide dehydrogenase）。在产甲烷菌中一氧化碳脱氢酶能进行双向反应，既满足生物合成的需要，又能满足能量的需求。镍在整个过程中起激活一氧化碳脱氢酶和传递电子两个作用。镍在氢化酶中的作用是一方面激活氢化酶，参与氧化还原反应，另一方面是参与氢酶蛋白的合成。在产甲烷菌中，必需含有丰富的甲基辅酶M还原酶（mthyl coenzyme M reductase），它催化甲烷形成过程中的最后

还原步骤[756]。

3.14.4. 生物体内镍与其他元素的相互作用

在动、植物、微生物体内，镍至少与Ca、Cr、Ca、Cu、I、Fe、Mg、Mn、Mo、P、K、Na和Zn13种必需元素发生作用，其中有重要生物学意义的是镍与铁、铜和锌之间的作用[754]。

(1) 镍与铜的相互作用　既有协同的一面，又有拮抗的一面，但后者是最主要的[761]。镍在代谢器官中所起的拮抗作用与摄入镍、铜和铁量有关。例如在不严重缺铜时，添加镍则更显著，补镍更多、缺铜症状更严重[762]。在缺铜大鼠饮食中补充20mg/kg Ni^{2+}，可缓解生长抑制和防止贫血。这表明镍和铜之间有协同作用[763]。但若补镍50mg/kg，则大鼠缺铜症状更严重，说明镍多会干扰铜的正常功能[762]。

(2) 镍与铁的相互作用　也既是协同性又是拮抗性的，但镍和Fe(Ⅲ)的作用只是协同的。当食物中的铁是3价的$Fe_2(SO_4)_3$形式且含量低时，缺镍症状会相当严重；当食物中镍不足时也会出现较严重的缺铁症状。镍和二价铁的拮抗作用表现在：严重缺铁对补镍大鼠比缺镍大鼠更有害。这说明镍消弱了小量Fe^{2+}的利用[764]。镍与铁之间的竞争作用可能是因为它们形成相类似的（配位数为6的八面体）络合物。

(3) 镍与锌的相互作用　大部分实验证明镍与锌之间的反应是非竞争性的。缺镍和镍中毒并不直接影响锌的功能，而只是明显地改变体内的锌分布[754]。镍的添加可降低血锌而提高肝锌。

此外，有人还发现铁、镍、铜三者之间存在着复杂的作用。如果大鼠不是严重贫血，则缺铁会加剧镍与铜的拮抗作用[765]。

3.14.5. 镍与健康、疾病

由于人体新陈代谢所需要的镍量极微，而周围环境中镍的来源丰富，故至今未发现正常饮食导致缺镍。相反，镍摄入量过多，导致癌变或其他病变却成为主要研究课题，并推动了癌变的防治工作。

(1) 镍与癌　早在1933年就发现镍对人体有致癌作用。当时，英国镍冶炼厂工人肺癌和鼻癌患者很多[765]。近年来，国内外研究一致认为镍是一种致癌性很强的元素。实验证明镍单质及其不溶性化合物致癌性较强，Ni_3S_2是最强的金属致癌物之一[758]。国际癌症研究机构1982年确定镍开采和精炼作业对人有致癌危害。流行病学调查报道世界各地1921～1977年间因接触镍致肺癌和鼻癌的病例达1100个以上，还发现肾癌、喉癌、前列腺癌、胃癌和软组织肉瘤增加的趋势。

此外，香烟中所含镍能与烟雾中的一氧化碳结合成为强致癌性的羰基镍，而且烟中镍及其氧化物对肺和呼吸道有刺激和损害作用。这显然与肺癌、喉癌、舌癌和鼻咽癌等有密切关系。许多国家肺癌死亡率正在迅速上升，吸烟是明显引起肺癌的一个重要原因[766]。中国广东省是世界上突出的鼻咽癌高发中心，鼻咽癌死亡率以四会县最高，具有非常明显的地区性。研究发现该县境内的井、河水、土壤、岩石、大米、饮水、人发、血清等镍含量均较高，而且都与鼻咽癌死亡率呈正相关。镍在其中起促癌作用。

据中国对微量元素与白血病关系研究报告，镍与白血病有一定关系。白血病人血清中镍含量显著高于健康人。急性白血病人起病初期血清镍就明显升高，而且随着病情恶化持续增高，呈现正相关。病情缓解时，则明显下降，呈现负相关。血清镍与慢性白血病病情变化则始终呈现正相关[698]。

(2) 镍与其他疾病　镍被用作治疗贫血和中枢神经兴奋药物时，有恶心、呕吐和眩晕等副反应。发生心肌梗塞、中风、烧伤、慢性肝炎和尿毒症后，血清中镍浓度增加，这表现当组织受到损伤时，镍就被释放出来，在早期诊断上有重要意义[766]。此外，镍能促进草酸钙结晶的生长，与尿结石有关[767]。镍接触性皮炎发病率较高[768,769]。镍及其化合物还有致畸作用[757]。

(3) 动物缺镍　1975年以来，以实验动物能生存和对生长最理想的饮食和环境两个因素进行实验，考察、研究了镍的新陈代谢作用和营养价值。已报道了6种动物的缺镍病症，其中有小鸡[754]、大鼠[764]、幼小动物[770]、山羊和小猪[754]、绵羊和牛[771]的缺镍症状等，把各种因素统一起来考虑得到的一致看法是：缺镍主要导致铁新陈代谢失调[754]。

3.14.6. 生物样品中镍的测定

(1) 样品预处理　干灰化用硝酸浸样，在400～450℃灰化；低温灰化是在67℃灰化18～20h；湿消化是用超纯$HNO_3 \cdot H_2SO_4 \cdot HClO_4$或$H_2O_2$分解试样；在加压条件下用酸分解试样，兼有分解完全、快速、空白低、损失少等优点；在石英管中酸消化能定量回收^{63}Ni；相反，在马弗炉石英坩埚中干灰化可见到^{63}Ni的损失。

(2) 预富集和分离　由于生物样品中镍含量很低，一般都需作预富集，同时把镍从基体中分离出来以消除干扰。所用方法有：树脂吸附法、络合萃取法和沉淀法等[772]。

(3) 原子吸收光谱法　1960年就开始用火焰原子吸收法测镍，70年代改为石墨炉原子吸收法[773,774]，现已成为应用最多的灵敏、简捷的分析方法[775～777]。

(4) ICP－AES法　能与其他多元素同时测定Ni，已有许多应用报道[778]。

(5) 微分脉冲极谱法　自Floro等发现了二酮肟加到缓冲液中能提高滴汞电极导数极谱灵敏度15倍，使检

测限低至 2～3ng/L，才适用于生物样品中镍的分析[772,779,780]。

(6) 气相色谱法 利用镍与 β-二酮类络合物，附合于气相色谱的热稳定性和挥发性要求，在极性有机溶剂中溶解度大，便于预萃取、能很好地与 Cu、Zn 分离，故可用作测定生物材料中镍的一种方法。

(7) 质子激发 X 射线发射光谱法 用于血清中镍的分析，需要灰化和预富集，使用镍原子的特征响应能级的 X 射线强度，通过标准加入法估算镍浓度是可行的。

(8) 原子荧光光谱法 灵敏度比火焰原子吸收法高，检出限低至 ppb 级。

此外，还有 ICP－荧光、激光-荧光等新技术在生物样品测镍中的应用报道。

3.15. 砷

自古以来，人们一直把砷和砷的化合物列为毒物，但也曾被用作药物。20 世纪初合成了有机砷，并证实它能治疗锥虫病。随后，砷药剂曾扩展到千种以上。由于砷能拮抗硒的毒性，也曾用以治疗动物的硒中毒。目前由于砷化物的毒性，上述药物已逐渐由一些更有效的药剂代替，砷化合物仅用作杀虫剂、除莠剂和杀菌剂。

1938 年 Hove 发现，大鼠服用砷 2μg/d，对其生长无影响，随后 Schroeder 等发现大鼠小鼠服用少量砷，其生长发育正常，且其皮肤和毛发更为健康。1975～1976 年，有人提出砷可能是必需微量元素，并证实缺砷对动物生长有影响，因此，把砷的研究扩展到生物化学、营养学和生理学等各个领域。

3.15.1. 环境中的砷

砷在地壳中的含量仅 5×10^{-4}%。自然界中的砷有时以游离状态存在，但主要以硫化物矿存在。随着采矿、金属冶炼、煤炭燃烧过程，砷化合物以粉尘、烟尘和污水等形式进入环境，加上砷杀虫剂的应用，使砷在大气、土壤和水体中都有明显聚积。据估计，由自然界释放的砷为 8×10^{5}kg/a，而人为的释放为 24×10^{6}kg/a。

3.15.2. 生物体内的砷

生物中的砷有各种无机砷和有机砷。不同生物所含砷化合物不尽相同，但在生物循环中较为重要的是甲基砷化合物。

(1) 砷化合物的相互转换 在酶或非酶催化下，As（Ⅴ）与 As（Ⅲ）会发生简单氧化还原反应。由于环境中的有机物、细菌或浮游植物能使砷酸及其盐发生还原作用或使一些有机砷化合物发生断裂，生成亚砷酸。因此，在海洋表面或深处，亚砷酸含量有时可达总砷量的 10%。在海洋环境中，As(Ⅲ)与 As(Ⅴ)处在不断氧化还原反应的动态平衡中。无机砷也能通过生物甲基化还原为甲基砷。一些生物组织也能通过生物化学途径连续生成甲基砷酸、二甲基次砷酸、三甲基砷酸，而最后产物为三甲基胂，在土壤、植物或动物中，无机砷和有机砷化合物也有类似转换形式。

(2) 生物合成复杂有机砷化合物 在浮游植物的研究中发现，如在培养液中添加砷酸盐，经过对数生长期后，可从萃取液中得到 12 种以上有机代谢物[781]，其中较重要的甘氨酸三甲基砷[$(CH_3)_3As^+CH_2COO^-$]与砷胆碱[$(CH_3)_3As^+CH_2CH_2OH$]类似。此外，还发现在动、植物中还能存在砷糖和共磷脂衍生物、乳酸三甲基胂等更复杂的化合物[782]。当这些复杂有机化合物从细胞中释放时，会很快水解为简单的甲基砷酸，或在细胞内被酶催化水解生成甲基胂排出[783]。

3.15.3. 砷的代谢

砷在生物体内的代谢与许多金属或类金属相似，也存在甲基化过程。生物体将无机砷转化为甲基化有机砷后，或直接排出体外，或再经其他反应转化为无毒形式存留于体内，因此，砷的甲基化是砷代谢的重要环节，也是砷在各种生物体内代谢的特点。

(1) 微生物中砷的代谢 微生物能使无机砷甲基化，即在微生物的作用下，砷酸盐和亚砷酸盐被甲基化生成三甲基胂，但在嫌气性甲烷细菌对砷的甲基化过程中，必须有甲基钴氨素存在。它可能是甲基的主要来源。而砷代谢的还原过程中的电子则来源于酶或膜上的巯基[784]。

(2) 海洋生物与一般植物中砷的代谢 海洋生物中砷的甲基化途径与微生物相似，但转化的最后产物不同。海洋生物是将砷转化为无毒的砷脂或其他砷化合物。海洋浮游植物以砷脂为代谢产物。其产生途径是：三甲基胂与磷酸烯醇丙酮酸缩合，生成乳酸三甲基胂，然后再生成 *O*-磷脂酰三甲基胂乳酸。

海洋植物中还含有二甲基砷酸和一甲基砷酸，有人认为它们是由海藻和珊瑚上寄生的或污染的细菌，通过磷酸脂酶将砷磷脂分解而成，然后再回到植物中去。但也有不同的观点[785]。

砷在海洋动物中的代谢存在两种看法：一种认为海洋动物自身不能将无机砷代谢为有机砷，体内的有机砷来源于食物中的低等植物；另一种则认为海洋动物自身能将无机砷代谢为有机砷。海洋软体动物和鞘类动物体内有机砷来源于食物链的传递，并且不改变摄入砷的形态。例如，某些与藻类共生的蚌、藻类将海水中的砷酸盐转化为有机砷后，再传递到共生的蚌中，使得这些组织有显著的砷积累[782]。还有一些甲壳动物在食物链中获得有机砷后，能借助体内的脂酶，将砷磷脂分解为三甲基胂盐[926,786]。

在淡水中的低等和高等植物不仅能把砷甲基化，而

且还能合成O-磷脂酰三甲基肿乳酸[787]。陆地高等植物也能使砷甲基化[788]。

(3) 动物中砷的代谢 高等动物一般通过口服、呼吸、皮肤吸收和非肠道服用而摄入砷。正常人食入砷0.02mg/d以下。在生产中接触砷的工人，主要经呼吸摄入砷，也可小量经皮肤和粘膜进入体内。无机砷进入消化道后，在胃、肠道中吸收较快。有机砷的吸收主要通过肠壁扩散，其吸收速度与浓度成正比。进入人体的砷，首先在血中聚集，大部分与血红蛋白结合，然后随血液分布到肝、肾、脾、肺、肌肉、皮肤及骨骼。肝和肾贮砷量最高。砷与小肠粘膜、肾皮质、骨骼及毛囊有较高的亲和力。在这些组织中砷水平虽不高，但生物半衰期很长，形成牢固的贮存库。

据报道，人体总含砷量为14～21mg，肌肉中含0.04～0.09mg/kg（干重），血中0.0～0.59mg/kg，头发中为0.3～5.74mg/kg。地方性砷中毒地区人群发砷显著高于对照区[789]。

哺乳动物有使砷甲基化的能力[790]。有人发现砷酸和亚砷酸的甲基化是在小鼠纤维细胞内进行的，产物是甲基砷酸和二甲基次砷酸[791]。肝脏是生物甲基化的主要场所，可能是两种不同的酶在起甲基化作用[792]。

砷的摄入和排出都是很快的。尿是砷排出的主要途径。当人食用含砷量较多的比目鱼时，经8天后，在尿中排出76%，粪中仅0.33%，经胆汁排出少量，经皮肤、汗腺和肺排出微量。

砷的积累规律与砷的化学性质有关。3价砷易与巯基结合，容易贮留于角蛋白含量较高的组织中，5价砷在体内可被还原为3价，因此在这些组织中也有一定的积累。由于砷酸盐与磷酸盐结构相似，砷酸盐可取代骨质磷灰石中的磷酸盐，这一特性可以解释五价砷的摄入能使骨骼中砷积累增多的事实。同样，在体内3价砷能被氧化，也可导致骨骼中砷含量升高。但由于3价砷与巯基的结合是可逆的，因此只要不是经常摄入三价砷，贮留的砷在一定时间后就会消失，或者采用含巯基解毒剂也可使贮留的砷量降低。

3.15.4. 砷的生物效应

动物缺砷会出现异常，摄入砷恢复到正常水平时，异常症状便消失，说明砷可能是一种必需微量元素或有益元素，只是机体对其需要量很少而已[793]。

缺砷对生物体有危害 缺砷山羊和小猪只有60%能怀孕，若其后代继续缺砷，则生长受到抑制，死亡率也提高；砷对动物生长有促进作用，大鼠缺砷，生长缓慢，其后代会出现雄性血细胞比容值和血红蛋白减少、血浆中碱性磷酸酯酶升高和肝中锰含量升高。揭示了砷可能是大鼠必需元素[793]。

砷酸盐与同族的磷酸盐具有异质同晶现象，能组成类似化合物并相互取代。砷也能取代磷脂中的磷，所得产物砷脂与对应的磷脂功能相似，并具有新的特殊功能；在高等动物中，砷胆碱可取代磷胆碱的功能；砷还能通过酶影响磷酸脂类化合物的合成；在精氨酸、锌及锰等因素的辅助或制约下，砷可影响精氨酸的代谢；砷对氨基酸代谢的影响，可能导致蛋白质合成或降解受控；砷可抑制和活化多种酶，砷对谷氨酸脱氢酶的抑制在一定条件下是有益的；砷能对酶修饰而提高酶的活性，还能通过参与酶反应来促进生化反应；砷能刺激粘膜及肝中GSH的生成。

3.15.5. 砷与其他营养素的相互作用

(1) 砷与硒的相互作用 早在1938年Moxon就报道了砷能降低含硒麦的毒性。砷不仅能预防大鼠的慢性硒中毒，而且还能减轻硒对猪、狗、羊、鸡等动物的中毒症状。但随着砷、硒浓度的变化，也可出现协同效应，特别是二者都处于毒性浓度范围时，更易产生协同效应[794]。

砷硒相互作用的途径，有如下几种观点：

(a) 砷与硒能在胃、肠内结合，降低硒的吸收[795]；

(b) 砷改变了硒的代谢途径，使大量硒不再代谢为挥发性的硒化物[796]；

(c) 砷促进硒在胆汁中排泄[797]；

(d) 砷和硒在肝内形成解毒共扼物，然后排泄到胆汁中去[798]。

(2) 砷与锌及精氨酸的作用 砷对小鸡生长的影响与其体内锌状况有关。锌对血浆碱性磷酸酯酶活性和肾精氨酸酶活性的影响，由动物体内砷状况所决定。精氨酸也能对砷的作用产生影响。

3.15.6. 砷的毒性

已查明，砷对人的心肌、呼吸、神经、生殖、造血、免疫系统都有不同程度的损伤作用[799]。损伤的发生取决于摄入砷量、形式和途径等。

(1) 砷的毒性效应 砷在各组织中贮留量不同，因此所表现的毒性效应也不同。皮肤含有大量角蛋白，角蛋白中所含大量巯基能与砷牢固结合，因此长期接触可导致慢性皮肤病变，如色素沉着、角化过度和皮肤癌[800]。砷可贮留于消化道鳞状上皮和胃壁，也可积累于甲状腺和晶状体内，也能引起这些部位的损伤[801]。

急性砷中毒也主要发生在易贮砷部位，但其中毒效应还与人体途径有关。接触砷的部位首先受害。人口服砷化合物，一般经过0.5～2h即可发生中毒症状，包括急性胃肠炎、休克、精神失常、肝损伤等。美国劳工部职业安全与卫生保健计划（OSHS）、国际肿瘤研究机构（IARC）和世界卫生组织（WHO）分别于1978、1980和1982年确认无机砷为致癌物[802～804]。但砷与癌变的关系还远未弄清。职业接触无机砷而引起肺癌的报道较多，调

查发现肺癌高发与接触砷明显相关，而且有正的剂-效关系。含砷矿尘长期贮留肺内可能是肺癌的主要致癌因素之一。实验证明砷可导致人类肺癌[806~807]。接砷矿工患肺癌的危险度与接砷浓度和时间有关，初次下井年龄是致癌重要因素之一[808]。以不同方式接触不同形式的砷，还可诱发多种内部器官肿瘤，如乳腺癌、泌尿系统癌、大肠癌、结肠癌、胰腺癌、骨癌、脑癌和肝癌等。

(2) 砷的中毒机理　砷能与许多参与体内重要代谢的含硫基结合，使酶活性被抑制，影响细胞的正常代谢。砷抑制磷酸脂酶、损伤细胞染色体，使细胞有丝分裂发生障碍；砷抑制6-磷酸葡萄糖脱氢酶、乳酸脱氢酶、细胞色素氧化酶，使细胞的呼吸和氧化过程降低。砷还能干扰酶的活性中心，从而改变酶的电子自旋共振（ESR）信号[809]；砷取代正常生化反应中的磷酸，抑制ATP的合成，影响细胞的能量代谢；砷还能通过含巯基酶干扰DNA合成与修复，并导致DNA-蛋白质交联、DNA-DNA交联以及DNA链的断裂，造成DNA复制和转录的错误。研究表明，自由基引发的脂质过氧化损伤是一项新的致病因素[810]。血清LPO增加，红细胞SOD活性降低，可能是慢性砷中毒发生机制中的一个重要环节[811]。砷进入血循环后，可直接损伤毛细管，也可作用于血管舒缩中枢，引起血管壁通透性改变，还可使心、肝、肾等脏器产生脂肪性病变。

(3) 砷的毒性大小　砷的毒性大小与其溶解度及从体内排泄的速度有关。某砷化物排泄较慢，说明它与生物组织结合较牢，在体内易积累，易使生物中毒，因而排泄越慢毒性越大。砷化合物的毒性顺序如下：AsH_3＞As^{3+}＞As^{5+}＞RAsX＞As^{0}（即胂的毒性最大、无机As^{3+}的毒性大于As^{5+}）。一般有机砷化合物小于无机砷化合物，单质砷不溶于水，基本上是无毒的。

(4) 砷的解毒剂　前已述及，砷的毒性主要是它和蛋白或酶的巯基结合而产生。巯基化合物能将砷所结合的体内巯基释放，因而能起解毒作用。

3.15.7. 生物样品中砷的测定

砷的测定方法较多，其中最灵敏的是中子活化法、检出限达1ng，但因设备昂贵而未能普及、较常用的方法是分光光度法和原子吸收法。

由于砷以不同形态存在于自然界和生物体内，因此除测定砷总量外，有时还需测定不同形态的砷，以研究其动态。近年已有以色谱分离和测定仪器联用法，如色谱-原子吸收、色谱-等离子体发射光谱联用技术，已用于测定不同形态的砷[812]。

(1) 砷的分离　砷在环境和组织中的含量较低，一般在ppm～ppb级，因此除需提高测定灵敏度外，有效的分离手段也是关键。其分离方法有砷化氢发生法和萃取分离法二类，前者是利用As^{3+}在酸溶液中能被还原为挥发性砷化氢而被分离；后者则是利用砷与卤化物、钼酸铵或螯合剂反应生成极性较低的化合物或螯合物，萃取到有机溶剂中测定，还可藉此将As^{3+}与As^{5+}分离，达到分别测定的目的。

(2) 分光光度法测砷　主要有DDTC-Ag银盐法和砷钼兰法。前者是用含有机碱的Ag-DDTC-氯仿，吸收还原出来的砷化氢，生成棕红色胶体银在530nm下测定其吸光度。砷钼蓝法是利用As（Ⅴ）在酸介质中与钼酸铵络合生成黄色砷钼杂多酸，经还原生成砷钼蓝而作比色定量，As^{3+}不能形成络合物，故可测定砷总量后，以减差法得到As（Ⅲ）含量。后来中国提出许多改进方法，使灵敏度大为提高（摩尔吸收系数达1.13×10^{6}）[813]。新银盐法检出限达0.36ppb[814]。

(3) 原子吸收光谱法　用石墨炉原子吸收法测砷灵敏度高，简便快速。为减少干扰，需先经萃取。用氢化物发生-电热石英管法测定无背景吸收灵敏度也高，适用于各种生物样品[815~817]。

(4) 氢化物-无色散原子荧光法　利用惰性气体将砷化氢送入石英管炉原子化后，砷原子在出口处被无极放电灯照射产生荧光信号[818,819]。

(5) 溶剂萃取-离子色谱-石墨炉原子吸收联用法　用于藻类、软体动物组织和海洋沉积物中的As（Ⅴ）、甲基砷酸、二甲基次砷酸和总砷测定[820]，各种砷化合物的回收率为93～97%。测定人尿和血中砷的代谢形态无机砷、甲基砷和二甲基砷效果也很好[821]。

(6) 氢化物发生-ICP-AES法　基于在不同条件下，不同形态砷还原成相应的砷化氢，分别进入等离子体发射光谱仪进行测定，成为一套可行的形态分析法，用于测定污染河水中砷的形态，检出限达0.1ppb[822]。

(7) 阳极溶出伏安法　在金膜电极上用阳极溶出伏安法测砷，检出限达0.075ppb，比DDTC-Ag法灵敏度高200多倍[821]，也可用来测定As^{3+}、As^{5+}和总砷[823]。

(8) 氢化物-微库仑滴法　N_2将砷化氢带入库仑池，在pH8.0～8.5的磷酸盐-KI体系中测定食用菌中的砷[824]。

此外，还有电感耦合等离子体质谱法，已用于蔬菜、鱼、肉等样品中As等18种微量元素测定。该法灵敏度高、背景低、噪声小、基本无基体干扰、样品经消化后不必分离富集[356]。

3.16. 锂

3.16.1. 自然界中的锂

锂是最轻的金属，它以化合物形式出现在矿物中，已知含锂矿物有上百种，被广泛应用的有几十种。锂是中等丰度的元素，地壳中锂含量约为50mg/kg。

岩石中的锂主要富集在酸性火成岩和沉积的铝硅酸

盐中。不同岩石锂含量差别很大，含量最高的页岩为50～75mg/kg，而含量最低的超镁铁岩仅0.5mg/kg[825]。

土壤中锂含量主要取决于土壤形成条件，其次才是母岩锂含量，说明不同气候带的土壤含锂量波动很大，平均在1.2～98mg/kg之间[825]。

河水和地表水中锂含量为0.5～5μg/kg，而温泉水可高达55～73mg/kg。中国青海省柴达木流域水的锂平均含量为67mg/kg，有的地域高达266mg/kg[826]，可能岩石中锂淋溶富集在该流域之故。

空气中锂含量极少，仅1.8±0.5ng/kg[827]。

3.16.2. 生物体中的锂

锂通过土壤、水及空气进入植物，再通过饮水和食物链进入动物和人体。锂在机体内分布较为广泛，一般生物体所有器官、组织和体液内均能检出微量锂。

(1) 锂在植物中的分布　土壤中的可溶性锂很容易被植物利用，各种植物对锂的耐受性有较大差别。一般情况下，锂主要富集在植物的根部，但有些植物以叶部蓄积最多。部分食用植物的锂含量以芹菜含量最高，见表11。

表11　部分食用植物中锂含量，mg/kg(干重)

品　种	锂平均含量	品　种	锂平均含量
芹菜	6.6	莴苣叶	0.3
甜菜叶	6.2	洋葱	0.06
玉米穗和茎	0.8	桔子	0.2
玉米	0.05	马铃薯灰分	<4
元白菜	0.5	西红柿灰分	<4
胡萝卜	0.2	苹果灰分	<4

用发射光谱法分析8种土壤上生长的128种植物的锂平均值在0.15～0.30mg/kg之间，而碱性和盐湖土壤植物的根部含锂量比其他土壤的高2～10倍。

(2) 锂在动物组织和体液中的分布　肝脏含锂量最高0.02mg/kg，血锂含量为0.003mg/kg，牛奶含量为0.009μg/ml。

(3) 锂在人体组织和体液中的分布　人体组织中包括肾、淋巴结、肺、肝、肌肉、脑、睾丸、卵巢及血液等均含有微量锂，其中以肺含量最高为0.06±0.01mg/kg，血浆为0.017mg/kg，红细胞为0.012mg/kg。日本健康人血清锂平均为14μg/kg[828]，中国43名成人血清锂为29.2±2.4μg/kg[829]，发锂平均为44～55μg/kg，有随年龄增长而升高的趋势[830]。

3.16.3. 锂的代谢

(1) 锂的吸收　锂盐经胃肠道、皮下、肌肉、及腹腔等途径均易被吸收。在一般情况下，锂不被皮肤吸收，但锂可经破损皮肤进入血液。锂不与血浆蛋白结合，通过血液进入组织。锂在血清与肝、脾及肾细胞间能迅速达到平衡。锂进入肌肉、骨和脑组织的速度较慢[831]。

人从食物中约摄取锂2mg/d[832]。一次口服碳酸锂后，很快被吸收，在1～2h内血浆和红细胞锂达到峰值，大约10～20h血浆锂清除一半，给锂后5～6d，排除和摄入又达到平衡状态，未发现能特别蓄积锂的靶器官。

(2) 锂的排泄　锂的主要排泄途径是尿道，占总排泄量的95%以上。而从粪便、汗液及乳汁排泄量甚少。服用锂盐后6～8h，从尿排出30～50%，其后逐渐减少。水和电解质对肾排泄锂有很大影响。脱水和电解质负平衡降低锂的排泄率，补充液体和钠盐，可使锂排泄明显增高。

3.16.4. 锂的生理、生化作用

锂的理化属性与钠、钾、钙和镁近似，因此，有人认为锂可能对这些元素的生理功能产生影响，或替代这些阳离子，在体内完成它们所负担的生理生化功能。锂和这些元素在细胞内、外液中分布的差异是神经和肌肉细胞的膜电位产生的物理化学基础。

锂在人红细胞中的转运主要取决于Na^+浓度。红细胞钠浓度高于血浆时，Li^+进入红细胞，其转运方向恰好与Na^+相反。血浆Na^+浓度超过红细胞时，Li^+自红细胞向血浆方向移动。

锂能影响和改变许多与生物胺合成和代谢有关酶的活性，主要抑制腺苷酸环化酶活性及环腺苷酸的合成。

Li^+与Mg^{2+}之间有拮抗作用。

锂对内分泌系统有：干扰环腺苷酸的作用；抑制甲状腺素的释放及胶体微粒的形成；使血清中游离钙浓度适度增加[833]或甲状旁腺激素与血清钙浓度同时上升[834]；促进各种组织摄取糖和贮存糖原，对人和动物均有抗糖尿病作用[835]。

3.16.5. 锂与健康、疾病

国内外基本上一致认为锂盐对一些疾病的治疗有一定效果，值得进一步探讨。

(1) 锂对机体免疫功能的影响　锂盐能刺激骨髓粒细胞生成，对急性白血病患者骨髓有明显保护作用[836]；锂盐对外周血T细胞有显著增强作用，对免疫功能低下病人有好处[837]，锂盐对植物血凝素的造血有刺激作用[838]；锂盐能促进多能造血干细胞增殖，使外周血中各种细胞成分恢复。

(2) 锂与疾病的关系　锂盐应用于精神病治疗已很久，对急性躁狂性精神病治疗有效。对躁狂、抑郁症复发有预防作用。1970年FDA首次批准锂盐用于急性精神病治疗。1974年又同意用于预防精神病复发[839]，近年又显著提高疗效、减少副作用[840,841]。小剂量碳酸锂治疗急性菌痢疗效满意，副作用小[842]；此外，用锂盐治疗妇科

疾病[843]、甲状腺功能亢进[844]、淋巴瘤[836]、白细胞减少症[845]，也有显著疗效。

3.16.6. 锂的毒性作用

锂及其化合物均属低毒，仅氢化锂具有强烈的腐蚀性和刺激性。锂化合物对动物的毒性取决于锂离子的含量。动物吸入氢化锂气体可引起上呼吸道明显刺激症状，浓度大于10mg/m³时，产生呼吸道和皮肤的碱烧伤[846]，对小鼠眼睛有致畸作用[847]，婴儿先天性畸形发生率增高是锂引起的[848]。

锂中毒多见于药物反应，锂的治疗剂量与中毒剂量非常接近。剂量为0.9～1.4mol/L时，能减轻急性神精病症状，而大于1.5mol/L则中毒，导致严重残废和死亡[839]。除服药过量外，肾脏疾病、水盐代谢紊乱、低盐膳食、严重出汗、使用利尿剂和高烧等使体内滞留高浓度锂时，均能导致锂中毒。随着用药时间延长和血锂浓度增加会出现锂盐治疗的副作用。引起甲状腺肿大[849]、甲状腺机能减退[850]、甲状旁腺功能亢进和肾功能障碍[851,852]。

3.16.7. 锂的测定方法

检测生物样品中锂含量时，可采用干灰化或湿消化作前处理，常用定量方法有如下几种。

(1) 高碘酸铁钾法　氯化锂与高碘酸铁钾反应生成黄色沉淀，在KOH存在下沉淀溶解，生成异过碘酸铁钾盐，再与锂反应生成黄色复盐，溶解于盐酸中进行比色[853]。

(2) 石墨炉原子吸收法[854,855]　直接测定血清锂，最低检测限0.04μg/L，相对标准偏差为(RSD)3.04～1.26%[828]。

(3) ICP-AES法[856]　可同时测定多种元素，灵敏度与火焰原子吸收法相近。

(4) 火焰发射光谱法[829]　检测限0.4μg/L，批内RSD2.0～2.7%；批间为3.6%，回收率99.4%。

3.17. 铝

铝可能与老年性痴呆、神经机能障碍性痴呆、骨营养不良、贫血等有关，自70年代中期以来，人们逐渐重视铝的生物学作用研究，国外已研究正常人铝日摄入量和预防铝过量摄入等问题。

3.17.1. 自然界中铝的状态与循环

铝是自然界含量最多的金属元素，占地壳重量的7.45%，地球表层到处都有含铝化合物。它的主要存在形式是硅铝酸盐，如长石（$KAlSi_3O_8$）和云母[$H_2KAl_3(SiO_4)_3$]，在工业生产上，冰晶石（Na_3AlF_6）和铝土矿（$Al_2O_3 \cdot nH_2O$）是制造金属铝的重要矿石。中国的明矾矿也是炼铝的原料。铝是岩石圈里丰度最高的元素，但由于铝离子容易水解成难溶的氢氧化铝，所以它在天然水中的浓度很低，在人和动、植物体内的水平也是较低的。

土壤中所含铝量仅次于硅，为71000mg/kg（干重）。在酸性雨水的长期淋涤作用下，土壤淋出液逐渐酸化，致使活性铝量增多，其含量为0.36～0.89mg/L。农业磷肥的施用，使土壤中微量铝生成难溶性$AlPO_4$，从而改变了铝在土壤中的形态。

海水中含铝1～5μg/L，而不同地区、不同年代测得数据表明铝在河水中含量很高[857]，例如日本河水含铝量高达360mg/L。温泉水是地下循环水，含铝量7.56%[857]。根据调查，美国186个自来水公司净化后水的含铝量一般超过14μg/L[858]，英国自来水铝含量不但随季节改变，就是在一天里也不恒定[859]，中国有的城市如济南自来水和天然泉水铝含量相近[860]（自来水4.1μg/L，泉水3.2～4.4μg/L）。局部地区由于酸雨，使铝在湖水中的浓度大增（>600μg/L）。由此可见，表面水的酸化是造成铝富集的主要因素，这种富集对于饮用水源的污染、水生生物的生长与繁殖必然有影响。

大气中的铝主要来自火山气体（含铝15mg/L）、燃烧和冶炼飞尘（煤灰含铝15.9%，石油灰分含铝21%）。它们以不同形态散发到空气里，同时也经沉积作用转移到土壤和水中。

植物体内铝含量受种属和品种、土壤类型、生长期气候或季节以及生长阶段等多种因素的影响。例如缩缅藓中铝含量为15.3mg/g（干样）；而在水栎中仅为0.026mg/g（干样）[857]。

铝和其他元素一样，也参加自然界中的循环。在工业生产中的废气、废水和废渣的产生、农业生产中化肥、农药的作用以及岩石风化等过程中，铝随之散播到空气、土壤和水中。人通过陆生食物链、海洋食物链，从植物、动物、水、大气摄入铝，同时在活动中和死亡后将铝反归大自然进行新的循环。

3.17.2. 生物体内的铝及其代谢

(1) 体内铝含量与分布　人体内铝含量远低于铁、锌，而和铜、镉相近，正常成人铝含量为0.061g[857]。分布在所有组织中。铝经呼吸道进入人体后，肺部含量最高。经消化道吸收时，肝、脑、血铝水平增高。对于成年人，肺以外的其他组织铝含量较恒定，一般为2mg/kg（干重）左右，而肺铝则随年龄而增大[861]。人体对铝的摄入量与排泄量几乎相等，一般认为血清铝含量和年龄、性别无关[862]。同时，正常人血铝有生物钟（Circadian）变动，也受自主神经系统调节[863]。孕妇血铝升高，新生儿血铝高于母血，多种疾病患者的血铝浓度却有所改变[863]。死于铝性神经中毒的尿毒症患者，脑铝及其他组

织铝水平始终较高；尿毒症患者肌铝增高；骨软化症和尿毒症患者骨铝均高于健康人。

(2) 铝的吸收与排泄 人从饮食摄入的铝仅3～5mg/d[864]，如果加上铝制用具的侵蚀，食物铝量会加多，随着生活习惯的差别，摄入量必然有差异。冶炼厂的铝烟尘不断通过肺、皮肤进入人体。通常胃、肠道是可溶性铝化合物的主要吸收通道。铝的胃、肠吸收依赖于铝化合物形态；胃液pH；铝络合剂摄入量；甲状旁腺激素与维生素D量；小肠运动性以及铝摄入量[865]。正常人有能力通过肾脏等排泄器官将铝排泄出去，据报道摄入铝的60%经尿排出，40%随粪排出，胆汁对铝几乎无排泄作用。

(3) 铝的摄入量 人体平均日摄入量为2.3～4.5mg[1040]。美国人摄铝量为2～20mg/d[866]；口服氢氧化铝的同时，食用内含柠檬酸的食品或饮料时，血铝水平持续上升，因未解离的Al-Cit络合物最易通过胃、肠道吸收[867]。刘凤贞等对中国人铝允许摄入量作了初步研究[868]，徐格晨等推算天津市居民每人饮食中自然存在铝的摄入量为3～10mg/d[869]，与美国推算值2～10mg/d近似[870]。

(4) 铝的结合状态 采用超滤法[871]、透析法[872]和凝胶色谱法[873]研究结果表明，血清铝约80%与蛋白质分子结合，所以是非扩散性的，其余20%是游离态或与小分子结合的，是可扩散性的。在酸性条件下铝能与柠檬酸、多聚磷酸盐、羧酸、形成稳定的络合物，而氨基酸、水杨酸、亚氨基、二乙酸和葡萄糖酸则在碱性溶液中与铝形成络合物[874]。血清里的柠檬酸根是Al^{3+}和Fe^{3+}的小分子配体，转铁蛋白则是血清里同铝结合的大分子配体[875]，是运送铝的重要角色。此外，还有酶、激素等大分子也能与铝结合。

3.17.3. 铝与其他元素间的相互作用

(1) 铝与钙、磷 铝与钙相互作用的重要表现是铝对钙调蛋白(calmodulin)的影响。铝结合于钙调蛋白的特异区域影响该蛋白调节钙反应的能力[876]。铝还可在柠檬酸根参与下，引起钙代谢紊乱[877]。当铝水平升高时，铝与柠檬酸根形成的络合物会干扰骨代谢、或其他方面的正常钙代谢。

小剂量的含铝酸剂能抑制磷的肠道吸收，造成磷的损耗。与此同时，粪便与尿液的钙排泄增多，造成钙的负平衡。

(2) 铝与锌 随着铝的摄入、血浆铝水平升高，而血浆锌水平降低。此铝升锌降变化，可能是由于铝、锌对蛋白结合部位竞争所致[878]。

(3) 铝与铜 红细胞铝和铜在含量上呈负相关[879]。体外试验证明铝对铜结合部位有干扰[880]。

(4) 铝与氟 缓慢摄入的铝在肠道内与氟结合，明显地降低血浆氟水平[881]。$Al(OH)_3$的摄入显著增加粪氟含量，氟的净吸收下降57%，以致血氟下降41%，同时形成体氟与钙的负平衡[882]。铝的生物利用性、体内分布和毒性，可因氟离子的存在而有所改变。铝既干扰氟的吸收，又干扰氟的排泄[883]。

(5) 铝与镁 血清铝与镁摄入量呈负相关[884]。高铝抑制镁吸收[870]。铝盐摄入使尿排出的钙、镁增多，血镁降低，引起缺镁症状[885]。哺乳动物组织内的己糖激酶受到严重抑制作用，而该酶的辅因子就是镁。铝还能从ATP内取代镁，干扰磷酸根的转运，尿毒症患者的ATP代谢异常，部分原因也在于此。

(6) 铝与铁 转铁蛋白也同Al^{3+}结合，在铝过量情况下，可干扰对铁的转运。铝摄入量增加时，影响铁的吸收。铝与小红细胞贫血有关[884]。

3.17.4. 铝的生物效应

就铝的生物效应而言，铝被认为是一种低毒、非必需性的微量元素[862]。但有关铝的必需性问题，一直在继续研究之中，已有报道[863]，铝的生物效应表现在脑发育与活动、神经传导上。铝虽无任何代谢调节机构，但正常的血铝水平却是维持在一个极低水平。由于铝同钙、镁、铁的离子半径相近，因此铝干扰那些依赖于钙、镁或铁的反应。铝的生化功能涉及酶、辅因子、蛋白质、ATP、DNA和钙、磷代谢[886]。

(1) 铝三磷酸腺苷络合物 大多数ATP商品含有Al，其中1%ATP是Al-ATP形态[887]。细胞铝过量时，将扰动含ATP和Mg^{2+}的磷酸转移酶系统，同时还干扰碳水化合物的代谢[888]。

(2) 铝对DNA的作用 铝与DNA间反应的结合部位是磷酸基。铝可减少DNA的合成。铝的作用是影响RNA聚合酶、核苷酸前体或模板。铝与DNA相互作用后所引起的毒性可能是由于Al^{3+}对Mg^{2+}的置换，继之与细胞核异染色质的磷酸基结合[889]。

(3) 铝对酶的影响 铝能激活心肌琥珀酸盐氧化酶系统，有时能消除毒性金属对酶的毒害作用。例如$Al_2(SO_4)_3$能防止铅抑制δ-氨基乙酰丙酸脱氢酶的作用。铝能刺激丙酮酸的酶促脱羧反应抑制己糖激酶活性并抑制异柠檬酸向α-酮戊二酸的转化[890]。当Al^{3+}形成Al-ATP络合物后，就干扰对抗Mg-ATP的作用，成为己糖激酶的竞争性抑制剂。铝还能参加膜上腺苷酸环化酶被氟的活化作用[891]。肾功能衰竭及慢性血透析患者的血清铝增加，而红细胞δ-氨基乙酰乙酸脱氢酶活性明显降低。接触铝的工人血清和肠内碱性磷酸酶与酸性磷酸酶活性显著改变[892]。

(4) 铝对钙调蛋白结构的影响 铝除影响蛋白分子的特异性活性部位外，还影响它的二级、三级结构。

(5) 铝与转铁蛋白 转铁蛋白是血浆中Al的天然载体，能结合600mg Al/ml。

(6) 铝对钙、磷代谢的影响 铝摄入量增加时，由于形成难溶性磷酸铝，以致降低磷的肠道吸收，增加磷排泄量，造成磷的负平衡。这时血与骨均出现磷贾乏现象。同时钙、磷代谢以及血清甲状旁腺激素水平都受影响。出现生长障碍、佝偻病骨变和骨铝上升[890]。

(7) 血铝和脑铝水平 正常人血铝受生物钟变动的控制，同时自主神经系统也在调节着血铝，在多种疾病中出现血铝浓度异常变化[892]。慢性肾功能衰竭患者，血与组织特别是脑灰质吸收并聚积铝[893]。

3.17.5. 铝的毒理学

孙亚平[894]曾就铝对神经系统毒性作用、铝对肺组织的损害、铝对代谢性骨病、铝的致畸作用以及铝毒性作用机理，综述了铝毒性。

(1) 铝的环境毒性作用 在正常 pH 的天然水中，铝呈胶体状态的聚合氢氧化铝，无毒性作用。当被酸雨 (pH<6) 酸化时，铝就转化成可溶性 $Al(OH)_2^+$，若有一定浓度氟存在，则形成 $Al(ON)_mF_n$ 络合物单体，会伤害鱼和树根[895]。总之铝的毒性和 pH 值、浓度及形态有关[896]。从形态看，有机铝对幼鱼无毒，而无机铝则有致死作用。此外，共存钙的浓度在鱼存活率上也起着明显的作用[896]。这些影响因素，对研究铝与人体健康关系有启发意义。许永香等研究发现 Al^{3+} 对大型水蚤的运动、生存、生长和繁殖均有不同程度的影响，浓度越高、影响越大[897]。铝能明显抑制马尾松生长、抑制松苗对 Ca、K、Zn 等营养元素的吸收和转运[898]。

(2) 铝的神经毒性作用 Crapper 等[899]、Will 等[900]曾综述过铝与脑病的毒理学关系。铝对中枢神经系统的异常作用有二：一是缓慢进行性脑病，早期特征是学习记忆显差；二是动物脑中央神经元显出神经纤维变性的 10nm 细丝细胞堆积，其特征是学习记忆功能改变，而视力或辨别力不变。随后出现运动机能障碍。已证实铝在植物细胞、人白细胞和兔脑细胞核上聚积[901]。人大脑皮质核里约含 700μg 铝/gDNA。据此推断，铝大部分是在人脑细胞核内。铝脑病表现方式，同铝在细胞核内的结合状态有关。Al^{3+} 在氨基酸代谢和吡哆醛系统起催化作用，反应产物 CH_3CHO 和 NH_3 对大脑不利[902]。

(3) 铝对酶的作用 铝能抑制二氢蝶啶还原酶，从而减少脑中的四氢生物蝶呤、酪氨酸和神经介质；铝抑制胆碱在红细胞内的转移，也降低神经组织胆碱乙酰转氨酶的活性[903]；铝同样抑制脑内胞液与线粒体的己糖激酶活性，因而降低碳水化合物的利用[904]。

(4) 铝的工业毒性作用 人体吸入金属铝粉或铝尘，肺部受到损伤，称为铝土肺或铝肺。血铝增高数倍，肠碱性磷酸酯酶和血清酸性磷酸酶活性降低，导致肺纤维化、引起肺气肿、肺炎、巨噬细胞吞噬和激活[905]。

(5) 铝的致畸作用 铝的原子半径仅 0.05nm (0.5 Å)，穿透性强，易通过胎盘、引起胚胎发育异常，具有一定的致死、致畸作用。$AlCl_3$ 对鸡胚发育的影响可能是抑制 DNA 复制[906]。

(6) 铝的免疫毒性 铝能影响小鼠的免疫器。其胸腺指数及脾脏指数明显降低。淋巴细胞数减少；铝对抗体形成细胞及血清溶血素均有明显抑制作用，说明它对体液免疫功能有影响[907]。

3.17.6. 铝与健康、疾病

早在 1970 年就报道慢性肾功能衰竭患者呈现高铝血症 (hyperaluminaemia)[908]，1972 年又报道高铝血症[909]。不只是血清铝高，肝、心、脑和骨铝量都明显增多。据认为，铝在多种组织内沉积可解释尿毒症。1976 年又研究认为"透析脑病"或"透析痴呆"可能是由于铝中毒。当前，铝的致病作用主要表现在神经、骨骼和造血系统几个方面。

(1) 神经性疾病 关岛居民的肌萎缩侧束硬化症和帕金森氏痴呆症的病源学因素与铝有关[910]；铝已被初步认为是 Alzheimer 氏症病源学上的神经毒性化合物。业已证实患者脑组织内异常神经元的核区里蓄积了铝[911]；脑内铝含量的增大同透析性痴呆症呈显正相关性[912]，患者脑部灰质、白质组织铝含量成倍增加。

(2) 骨骼疾病 70 年代流行病学研究表明，透析性脑病的透析液内含有大量铝，就高发再生障碍性骨病。严重患者铝存在于类骨质和钙化基质的交界面上，在此干扰骨化过程。

(3) 造血系统疾病 铝致骨软化和脑病患者，有时发生小红细胞低色素性贫血症，但并不缺铁。

3.17.7. 铝的测定方法

铝是环境中无处不有的元素，在生物样内含量又很低，因此，在样品采集、贮存、前处理和测定过程中，要特别注意防止污染。Savery 曾就生物体中铝测定作了综述[913]。Cornelis 等详细讨论了铝测定方法中存在的许多问题[914]、以及如何保证分析质量[915]，其中一个很重要的问题是铝的丢失[916]。

(1) X 射线荧光法 电子探针 X 射线微量分析法已有效地用于骨、脑铝测定。

(2) 中子活化分析法 技术优点是灵敏度极高。不受一般基体干扰，不易受到污染，但需校正磷的快中子反应所产生的 ^{28}Al。Ehman 论述了脑铝分析的详细方法[917]。

(3) 原子发射光谱法 有以下几种方法。

(a) 火焰发射光谱法仅适用于高含量样品；

(b) ICP－AES 法克服了火焰发射中能量不足问题，样品处于极高激发温度中，消除了基体干扰。特别适用于铝等元素测定[918,919]；

(c) 石墨炉原子发射光谱法，Bezur 等论述了影响该法准确度与精密度的多种因素[920]。水中铝的绝对检出限达 1pg，生物样品为 2～4pg。精度一般优于 6%，与 L'vov平台石墨炉原子吸收法有良好的相关性。

(4) 原子吸收光谱法　石墨炉原子吸收法已成功地应用于生物样品中微量铝测定。Subramanian 曾广泛地评论了该法在测定人血微量金属上的应用[921]。改进研究和应用报道很多[922～925]。

(5) 光度法[926]与荧光法[927]depablos 等以 N-草酰胺为荧光试剂测定饮用水中 ng 量铝，无需前处理，操作步骤少，更为快速了[927,928]。

(6) 电化学法　在 pH7.6 的 10%三乙醇胺中用快速扫描伏安法测定食品和饮用水中痕量铝，检出限为 0.6nmol/L[850]。采用极谱络合吸附波法测定人发中铝回收率 91～108%、RSD 为 5.4～9.1%[929]。

(7) HPLC 和 GC 法　Nickless 综述了金属螯合物的 HPLC 分离法，Palmieri 等以 HPLC 分离金属氧肟酸螯合物测铝，检出限为 1.3μmol/L[930]。Gosink 报道用三氟乙酰丙酮作螯合剂，测定水和铀中铝[931]。吴晓军等选用三氟乙酰基特戊酰基甲烷作螯合剂，用毛细管柱或填充柱 GC 法测定，用于天然水、生物样品内 ppb 级铝测定，最低检出限达 1.0pg[932]。

3.18. 硼

近 20 年来，硼化合物的应用获得了迅速发展，硼化学的领域日益拓宽，硼在生命科学中的作用及意义也日益受到重视。

3.18.1. 自然界中的硼

硼广泛存在于自然界，几乎所有岩石都含硼，一般沉积岩硼丰度高于火成岩，火成岩高于火山灰。含量最高的是海相沉积岩≥500mg/kg。

土壤含硼量极不均匀，一般由沉积岩发育的土壤高于由火成岩发育的土壤；干旱地区土壤高于湿润地区；滨海地区高于内地。变化范围为 2～100mg/kg。

水中硼浓度差异较大，一般降水含硼 0.1mg/kg；少数干旱地区雨水含硼 3～4mg/kg；江、河水含硼约 0.5mg/kg；海水平均含硼 4.6mg/kg。

自然界中的硼不断进行着从无机界→有机界→无机界的循环，其主要路线是土壤和生物。不同来源的硼均可以难溶性硼、缓效性硼、水溶性硼和有机态硼 4 种形态存在于土壤中，但其中只有水溶性硼可被植物直接吸收利用。动物通过食用动、植物以摄取硼。在生物体内的硼，无论是无机态还是有机态，均在生命新陈代谢中或生命终止时返回自然界，完成一次循环，同时又进入下一次循环。

3.18.2. 植物体内的硼

土壤中的水溶性硼以质流、扩散和根截取 3 种不同过程迁移到根系表面，被根吸收。硼是以不离解的硼酸态(H_3BO_3)为植物吸收的。有人确定大部硼存在于水分空间或以硼酸盐多糖复合物可逆地被束缚于细胞壁内，认为植物吸收硼是以非代谢的被动吸收过程为主[933]。

植物体内的含硼量因其种类和生育期不同而异，一般在 2～100mg/kg 范围内。双子叶植物含硼量和需硼量均比单子叶植物高，而蝶形花科和十字花科植物含硼量特别高。在同一植株体内，硼比较集中地分布在茎尖、根尖、叶片和花器官中。

3.18.3. 硼与其他元素的相互作用

(1) 硼与钾、氮的相互作用　硼钾营养间存在显著的相互效应，但主要表现在钾对硼营养状况的影响。这是因为硼作为作物的必需微量元素，从缺乏到过量的范围很窄，钾用量变化所引起的植物含硼量变化，已足以使硼营养状况发生改变。氮与硼的相互作用也是拮抗的。生长介质中大量的氮可引起作物硼吸收的减少。

(2) 硼、磷的相互作用　是拮抗作用，还是协同作用，研究结论尚不一致，缺硼抑制作物对磷的吸收是比较一致的[934]。有人认为硼与磷有部分互相代替作用[935]。

(3) 硼与钙、镁的相互作用　早在 1944 年就发现钙能加剧蕃茄缺硼症状[936]。60 年代又发现，棉花在硼含量达 25～50mg/kg 的高钙土壤中，植株并未出现硼中毒症状。施硼对作物钙的吸收有影响。在动物体内，镁与硼似有协同作用[937]。

(4) 硼与氟的相互作用　植物在摄硼量增加后，可极大地增加对氟的耐受性。人们已肯定硼是人富氟中毒的重要解毒剂。硼在体内可与氟形成稳定的络合物(BF_4^-)，毒性较氟小，且易随尿排出，故硼对氟具有解毒作用。硼对氟性肾功能损伤具有一定的保护作用[938]。

3.18.4. 硼在植物体内的生物效应

硼在植物代谢中的作用，概括起来有以下几方面。

(1) 促进植物中有机物质的转运　硼能增加植株糖转运量；硼可加速糖运输速度。

(2) 酶促反应　硼抑制淀粉磷酸化酶活性；硼刺激二磷酸葡萄糖尿核甙焦磷酸化酶，抑制二磷酸葡萄糖尿核甙葡萄糖转化酶的催化反应；硼酸盐与磷酸甘露糖复合，抑制了磷酸葡萄糖异构酶；硼与 6-磷酸葡萄糖酸形成络合物，抑制 6-磷酸葡萄糖脱氢酶；硼还能抑制乙醇脱氢酶、黄素氧化酶、酪氨酸氧化酶、儿茶酚胺氧化酶以及 RNA 酶。

(3) 与植物生长调节剂反应　硼能控制植物体内异苗长素 (IAA) 水平，保持其促进生长的生理浓度，有助

于植物的生长与组织分化。

(4) 影响核酸蛋白质的生物合成 硼能促进核酸蛋白质和核甙酸的合成，抑制核酸分解[939]。

(5) 影响细胞生长和分化 缺硼既影响细胞生长又影响细胞分裂。

(6) 影响酚酸的生物合成及细胞壁代谢 缺硼引起酚类化合物的合成积累，促进组织坏死。缺硼使植株内木质素水平下降。木质化作用减弱，进而输导组织被破坏，也导致组织坏死。

(7) 影响碳水化合物代谢和呼吸作用 补硼能明显提高植物根组织吸收氧和蔗糖，促进叶片的呼吸作用。

(8) 影响细胞壁和细胞膜的代谢 缺硼果胶合成受阻。D-半乳糖减少，阿拉伯树胶及木聚糖增加，造成细胞壁局部物质增加，不均匀，细胞膜结构也发生变化。

(9) 影响植物生殖器官 硼能促进花粉萌发和花粉管生长。

3.18.5. 植物的缺硼与硼中毒

(1) 硼缺乏症 缺硼既使植物的糖、脂肪、蛋白质代谢紊乱，又使植物的细胞组织器官结构破坏，导致植物病态生长。但不同植物缺硼表现有些差异。缺硼不仅降低油菜产量，也影响菜籽的蛋白质、芥酸、脂肪酸和硫甙含量[940]。缺硼棉花的显著特征是不能形成或形成不正常的生殖器官[941]。苹果树严重缺硼时，可能枯死，柑桔树缺硼果肉干枯、糖分低、大量脱落。

(2) 硼中毒症 不同植物对高硼的耐受性不同，对硼毒最敏感的植物有柑桔、苹果、葡萄、梨、桃和无花果；半耐性的植物有大麦、豌豆、玉米、蕃茄、向日葵、烟草和马铃薯；耐性最强的有萝卜、甜菜、豆类和棉花。植物对硼耐受性的差异是由于植物对硼积累速度不同所致。

(3) 植物缺硼、适量和中毒的临界水平 不同植物有不同的需硼量，因而各有其缺乏，适量和中毒的临界水平。一般作物硼适量水平为20～100mg/kg；低于15mg/kg可能缺硼；大于200mg/kg可能出现中毒症状。

(4) 缺硼和硼中毒的矫正措施 在中国缺硼土壤上施加硼肥都可矫正缺硼现象。用水或其他盐溶液充分淋洗土壤或适当施用石灰均可解除或减轻硼中毒[942]。

3.18.6. 人、动物与硼

人们虽早已检出人和动物体内含有微量硼，但对硼的生理作用研究较少，故至今未能肯定硼是人和动物所必需微量元素。由于硼广泛应用于工农业、医疗卫生，故有关硼中毒的研究较多。

(1) 人体硼的正常含量 人体总硼含量平均为0.7mg/kg；发硼正常值为7mg/kg；血硼正常值为0.098mg/kg；尿硼正常值为0.919mg/L[943]。人体从食物摄取硼量平均为2～20mg/d，其重要来源是蔬菜、水果等植物性食物。一般认为，摄取量2～4mg/d较妥。据调查，食物中平均含硼量约3mg/d，而且地区差异不明显。所以一般膳食含硼量是适当的，不致引起缺硼或硼中毒。

(2) 无机硼的代谢 无机硼主要是硼酸和可溶性硼酸盐，可被健康皮肤吸收，但速度较慢；经破损皮肤、粘膜等吸收较快。进入体内的硼82～100%原样从尿液排出，汗液、乳汁也可排出少量，粪便不能排泄硼。硼进入人体后，广泛分布在全身体液中，主要贮存在脑、肝、肾、脂肪组织及骨组织中。

(3) 无机硼的毒性 无机硼属低毒蓄积性毒物。动物口服硼酸的LD_{50}为2.66～3.45g/kg。硼砂为2～5.33g/kg。以硼酸为例，一个成年人的口服致死量为15～20g。儿童为5～6g，新生儿为1～3g。慢性中毒的最小剂量为100mg/d。

(4) 无机硼的中毒机理 硼酸中毒死亡的原因可能是它与儿茶酚胺、肾上腺素络合，而使其丧失活性。此外，硼酸还有抑制胃液分泌、抑制碱性磷酸酶、肠激酶、黄嘌呤氧化酶、胰蛋白酶、淀粉酶活性的作用。

(5) 硼烷的毒性 工业中常用硼烷有：二硼烷、五硼烷和十硼烷，均属高毒性，其中五硼烷毒性最大。硼烷可经呼吸道、皮肤及消化道吸入体内，主要经尿排出。二硼烷水解速度快，吸收后迅速直接损害肺，五硼烷和十硼烷水解较慢，中毒症状出现晚，主要表现为中枢神经系统中毒。由于硼烷毒性高，所以各国对工作区硼烷均规定有一个安全限度，例如美国职业安全与保健学会(NIOSH) 1980年公布的阈值分别为0.1、0.03和0.9mg/m³。

(6) 硼烷中毒机理 十硼烷的水解中间产物能与磷酸吡哆醛作用，使其活性受抑制，从而导致几种脱羧酶活性下降，最终影响肾上腺素等物质合成，引起神经系统中毒。

(7) 硼缺乏 前苏联科学家认为硼可能参与维生素、酶的作用，影响肾上腺、甲状腺的功能，但尚不能肯定硼在人和动物体内的生理生化功能，也未发现肯定的硼缺乏症，只是认为某些骨关节炎可能与缺硼有关[943]。

3.18.7. 硼的测定方法

已见报道的硼测定方法有光度法[944,945]、发射光谱法[946,947]、荧光法[948,949]、火焰光度法[950]、极谱法[951,952]、滴定法[945,953]、旋光法、中子活化法[954]、同位素稀释-质谱法以及质子活化法等，其中应用较广的为光度法、滴定法和发射光谱法。

3.19. 锗

锗在地壳中属于典型的稀散元素，很多植物中都含有痕量锗，其中不少名贵中药材和茶叶含有较丰富的锗化合物。尽管迄今尚未能确定锗是人体必需微量元素，但

许多中药的医疗保健作用已被人们认为与相对丰富的有机锗有关，所以近20多年来，锗化合物的合成、生物活性及其应用研究日益受到重视。自1962年发现三烷基乙酸锗有抑真菌活性作用后，有机锗的生物活性才被人注意。1968年浅井一彦等首次合成了具有广泛药理活性的水溶性有机锗化合物——β-羧乙基锗倍半氧化物（即Ge—132）[955]，有机锗化合物的生物活性引起医药界和化学界的极大兴趣。

近年来，日本报道了许多关于锗的医疗用途及临床实验的文章[956~958]。1984年中国学者研究锗对四膜虫细胞和啤酒酵母生长的促进作用时，发现了锗的生化效应，提出制取锗酵母等作为营养药物很有价值，并进一步指出锗是有益元素，值得深入研究[960]。"微量元素"杂志于1990年第3期辟锗专栏；中国第一届锗研讨会于1990年11月在上海召开；中国第五次微量元素与健康学术讨论会（1991年11月，合肥）微量元素与食物链国际学术讨论会（1992年10月，南昌）以及中国第四届医学微量元素学术会（1993.8. 北戴河）均设锗专题等等。这些都将有力地推动中国锗元素生化研究和发展。

3.19.1. 自然界中的锗

（1）矿石中的锗　锗的分布很分散，只有少数几种矿物含锗较多，褐煤中含锗0.005～0.1%，某些无烟煤灰中高达4～7.5%，所以煤灰成为锗的一个来源。锗可与铜、锌、铅、锡、砷、银、铁等矿物伴生，所以它常是贱金属选矿的少量副产品。

（2）上壤和水中的锗　土壤中的锗含量与成土母岩、生物机体的锗循环、人类生产活动以及地域有关，含量在0.1～50mg/kg之间，平均1mg/kg。其主要形式为H_2GeO_3和$HGeO_3^{2-}$，也能与有机物形成络合物。由于锗在迁移过程中通过不同方式固定于各种沉积物内，所以水圈内的锗含量一般都很低，海水0.05～0.06μg/L。矿泉水可高达0.15～0.20mg/L。

（3）食物中的锗[961]　不少食物中都含有锗，例如，蕨类植物含Ge约1.88mg/kg，椰子1.72mg/kg，葡萄0.09mg/kg，苹果0.11mg/kg等，其他食品见表12。

姜宏哲等测定表明，除部分药用植物中锗含量较高外，其余大多小于2mg/kg[962]，人参中锗含量高达250～320mg/kg[960]，个别更高，但通常在1.1～5.1mg/kg之间。党参、白芷、灵芝草、枸杞等药材中锗含量也高些[963]。

3.19.2. 生物体内的锗及其代谢

（1）人体和动物体内的锗　成年人锗摄入量为400～3500μg/d，普遍存在于各组织内，以红细胞、肾、发和

表12　食物中的锗含量，mg/kg(湿重)

品名	含量	品名	含量	品名	含量	品名	含量
1. 海产品							
海蚌(生)	2.03	沙丁鱼	0.93	鱼	0.45	蟹	0.62
虾(冷冻)	0.23	鳕鱼	0.42	旗鱼	0.53		
海螺(干)	0.65	鲱鱼	0.28	大马哈鱼	1.23		
金枪鱼	2.28	鲣食小鱼	3.63	大海鱼	1.05		
2. 肉类							
肉丝	0.75	炸鸡	0.15	牛肝	0.26	羊肝	0.15
鸡肝	0.20						
3. 谷类							
黑麦粉	0.55	大米	0.10	通心粉	0.04	大豆	4.67
荞麦	0.19	黑米	0.18	麦片	0.34		
精面粉	0.45	玉米粉	0.41	发酵粉	1.66		
4. 蔬菜							
黄瓜	0.02	甘蓝	0.81	甜菜	0.03	菜花	0.28
胡萝卜	0.04	茄子	0.53	蘑菇	0.70	南瓜	0.14
蕃茄	0.02	芹菜	1.03	青椒	1.07	大蒜	0.35
5. 其他							
核桃	0.54	可可粉	0.50～1.10	脱脂奶粉	0.57	香烟	0.30～0.61
胡桃	0.29	茶叶	0.42	糖精	0.29		
花生米	0.32	柚子	0.59	红糖	0.51		
咖啡粉	0.50	黄油	1.23	冰淇淋	0.56		

指甲中含量较高，分别为650、9、2.2和0.48～11μg/g[963]。生物体内的许多酶、人脑皮质及灰质中均含有痕量锗[964]。Charles等还从细胞壁、线粒体、染色体、囊泡、溶酶体等亚细胞中分离出锗。鼠体内肾、肝、心、肺、脾内均含锗0.48～1.93μg/g（湿重），喂以含锗水后明显增高至2.23～12.9μg/g（湿重）[961]。

（2）锗的代谢　生物体从环境中吸入或摄入的锗，由血液输送至各器官。动物实验证明锗只在脾脏产生一定的蓄积。吸收的锗主要经尿排出，用100mg/kg锗酸盐灌喂小鼠，5天中由尿、粪分别排出78.8%和约13%。人口服锗酸盐，8h内吸收96.4%，然后在4～7天内从尿排出。锗在鼠体内存留的生物半衰期为1.5d，在肝中2d、在肾中4.5d[965]。但动物吸入^{71}Ge及氧化物粉尘时，则主要由肺清除，一天内清除52%，7天内清除82%，而肾、肝中仅有痕量锗。

3.19.3. 具有生物活性的有机锗化合物

据报道有机锗化合物有上千种，具有药效作用的也有几十种之多[966]。

（1）有机锗的倍半氧化物　β-羧乙基锗倍半氧化物$(GeCH_2CH_2COOH)_2O_3$，俗称G-132，分子中每个Ge原子与3个桥氧原子联结成Ge-O-Ge大环，成为三维的网状结构，羧基之间则以氢键联结。它是一种干扰素诱发剂，可激活巨噬细胞，从而诱发抗癌性干扰素的活性，而且几乎没有毒性。（其急性中毒的LD_{50}为11700mg/kg，小猎犬静脉注射500mg/(kg·d)，6个月未见异常反应）[967]。

（2）螺锗及其衍生物　螺锗是N-（3-二甲胺基丙基-2-氮杂-8，8-二乙基-8-锗杂螺［4，5］十一烷的俗称。其LD_{50}为75mg/kg螺锗能使淋巴瘤细胞萎缩、退化和细胞核碎裂。它抑制蛋白质合成起细胞溶解作用。螺锗有阻止神经节的作用，因而能降低血压。螺锗具有很好的抗癌活性，但它对淋巴组织、骨髓等有毒，对肝、中枢神经、血红细胞等有毒性效应[968]。由此可知，螺锗的药理作用缺乏专属性。1982年Slavik等报道螺锗具有抑制各种肿瘤增殖的活性，它又是治疗白血病的有效药物，现已在临床上应用。螺锗及其衍生物具有降低血液中胆固醇含量的功能，其中以螺锗最有效，它们对组织无破坏作用。

（3）含硫配位有机锗化合物　主要是多硫配位的化合物。由等摩尔的二氧化锗和半胱氨酸作用可以得到一种抗癌消炎药物，还可用来治疗血清型肝炎、风湿病、湿疹等疾病。它的LD_{50}为2.75g/kg，是一种毒性很低的药物。

以1摩尔GeO_2和4摩尔半胱氨酸反应可得到四(2-氨基-2-羧基乙基巯基)锗。它是一种细胞组织生长促进剂，能控制由寄生菌、细菌和真菌引起的各种疾病。用类似方法得到的四[1-(N-羧甲基甲酰胺基)乙基巯基]锗，也具有抗癌、消炎活性。

（4）四烃基锗和烃基锗卤化物　二丁基二氯化锗可降低淋巴细胞中产生的抗体，诱发田鼠的卵巢细胞变异，因而可能是强烈的致癌物质。三乙基氯化锗是鼠肝酶的活性抑制剂；三苯基氯化锗能抑制蛀虫的生长酶和消化酶活性；[(3-(2-氯乙氧基)甲氧基)丙基]三乙基锗具有杀菌活性，可作油料添加剂；三烷基炔基锗衍生物具有较强的杀菌活性；[3-（氯代二甲基锡基）丙基]三氯化锗和（二甲基苯基锡基）甲基（1-萘基）锗烷均具有抗癌活性，对p338淋巴性白血病有治疗作用。

（5）锗氧烷类和三烃基锗乙酸酯　其杀菌活性以锗氧烷类最高。三烃基锗乙酸酯类具有较强的抗微生物活性，它们能抑制真菌和部分细菌生长。

（6）其他有机锗化合物　胺化有机锗聚合物有免疫效应、降血压和消炎活性；由3-三氯锗丙酸酯水解制得的聚合物，是抗痉挛剂、抗瘤生长抑制剂，也可治疗气喘和降血压等；等摩尔锗氯仿和丙烯酸作用，再经水解制得的有机锗化合物，具有抗癌活性，还可用作植物生长调节剂。此外，烃基锗取代的二氯二茂钛衍生物和锗的卟啉类络合物也具有抗癌活性；一烃基锗取代的铁络合物具有除草活性；锗的异烟肼络合物具有抗感染性结核病的活性；锗的双水杨酸盐有抑瘤作用；含Ge-Ge键的化合物也具有抗癌活性。

3.19.4. 锗的生物效应

（1）刺激造血系统功能　锗对血液系统的作用主要是使血红蛋白和红细胞数量增加。对治疗贫血有一定疗效。这可能与刺激造血有关，也有人认为，锗能增加血液吸收氧的作用，因而促成红细胞的生成[969]。研究表明Ge 132对细胞DNA和RNA合成具有促进作用[970]。有机锗还可刺激血小板生成细胞的形成。

（2）免疫调节功能　有机锗能改善免疫功能，诱发动物干扰素，提高吞噬细胞的吞噬功能。Ge 132可使免疫功能降低的老鼠恢复正常，其免疫调节反应与T细胞有关[971]。

（3）抗癌效应　Ge 132是一种广谱抗癌药物，它可阻止腹水瘤的生长，治疗白鼠的腹水肝癌和肿瘤，处理因病毒细胞和原虫类引起的各种疾病，治疗生殖系统癌症，且有免疫调节活性，现已被广泛应用于各种疾病的试验治疗。

关于这类化合物的生理活性和合成方法的专利文献很多，合成方法也得到了不断的改进。

1987年白明章等合成了15种锗倍半氧化物，并研究了其抗癌活性[972]；随后中国广州军事医学研究所和广州医学院药理学教研室也报道了Ge 132。1988年高绍仪等合成了氨基酸锗氧化物[973]，赵法伋等相继开展了有机锗化合物抗癌活性及其机理的研究[973,974]。近年，美、

日等国已将Ge 132、螺锗、乳酸-柠檬酸锗等用于癌症的临床治疗，据报道Ge 132对胃癌、肺癌、子宫癌、乳癌和前列腺癌均有一定疗效[975]。日本自1975年公布Ge 132以来，已治疗各种肿瘤患者达万余例[976]。1983年Fallrson等用螺锗对妇女晚期乳腺癌进行治疗，得到明显改善的效果[974]；李兆中等用氨基酸锗氧化物治疗原发性肝癌，亦有缓解作用；高绍仪等发现氨基酸锗氧化物具有抗肿瘤作用，尹宗柱等发现双-2-乙基碳酸锗倍半氧化物对小鼠腹水癌有疗效[976]。

锗化合物抗癌效应的机制可能是：(a) 抑制DNA、RNA和蛋白质的合成；(b)增强机体的免疫功能；(c)抗突变作用；(d) 自由基清除作用；(e) 降低生物电位。

(4) 对微生物和植物生长的影响　早在1935年就有人发现0.01mol/L甲基氧化锗营养液可刺激细菌繁殖；1945年有人发现锗抑制细菌繁殖作用最强。1964年证实三烷乙酰基锗具有抗微生物性能，其抑制真菌的主要活性化合物是乙基、丙基锗化合物，其化学键越长，抗菌活性越佳。1980年报道，阿里辛及锗化合物可控制镰刀菌属、艾氏大肠杆菌、金黄色葡萄球菌和枯草杆菌的生长繁殖；1984年报道一种含锗片剂可用以治疗微生物感染。继而唐任寰等发现微量锗对四膜虫和啤酒酵母菌的生长繁殖有促进作用，对植物细胞衣藻的生长分裂也有促进作用[975]。

锗还能促进植物生长，有机锗的倍半氧化物可使稻米增产75.4%[977]。

(5) 富集氧作用　锗化合物含有多个Ge-O键，具有富集氧的特性，能促进氧作用或代替氧。由于锗化合物所载负电荷氧原子能捕获代谢废物中带正电荷的H^+以及有害重金属，如汞、镉等，起到部分血液净化作用，从而促进了体内氧的有效供应和利用。

(6) 与其他元素的相互拮抗作用　刘元方等发现1～20μg/g Ge对Se毒性具有拮抗作用[960]；Yamaguchi等试验表明Zn能拮抗Ge的毒性；韩春姬报道，锗对氯化镉诱发小鼠骨髓染色体畸变具有明显拮抗作用；Ge 132能对抗$CaCl_2$对豚鼠右心房正性频率作用；同样，Ge 132延长家兔左心房自由基聚合作用（FRP）会被$CaCl_2$所拮抗。

3.19.5. 锗与健康、疾病

由于有机锗化合物具有抗癌广谱特性，毒性又较低，尤其是无骨髓毒性，因此，国内外已进行了多种有机锗化合物的药理及临床试验。中国有人于1985～1988年试用Ge 132治疗胃癌、肝癌、肺癌等各种晚期癌症达112例，近期疗效观察表明，Ge 132对大部分患者具有稳定作用，显著减轻症状。中国广州军区后勤部药物所研制的Ge 132已作Ⅰ期临床试验。日本对不同类型肿瘤进行了Ge 132的Ⅰ期和Ⅱ期临床试验[978,979]，发现对胃癌、肺癌、胰腺癌、子宫癌、乳腺癌、前列腺癌以及多发性骨髓瘤等均有较好疗效，未见副作用。G 132抑瘤活性与给药途径、疗程有关。

动物试验证明，螺锗能治疗腹腔移植性瓦克氏癌肉瘤，对大鼠乳腺癌和前列腺癌具有中度抑制作用。日本、美国、瑞典等国家进行了广泛的Ⅰ期和Ⅱ期临床试验，表明螺锗对恶性淋巴瘤、卵巢癌、大肠癌、子宫颈癌、前列腺癌及黑色素瘤疗效较佳，且完全无骨髓毒性。

德国推出的乳酸-柠檬酸锗对小鼠S_{180}肉瘤、黑色素瘤、Lewis肺癌、结肠癌和骨髓瘤有抑制作用。Ⅰ期临床试验表明它能使子宫恶性肿瘤症状显著减轻，治疗过程中无毒副反应。

中国科学家推出的氨基酸锗化合物对移植瘤有明显的抑制作用[980]。

其他，如呋喃锗衍生物对黑色素瘤、Lewis肺癌等有较佳疗效；卟啉锗化合物对肿瘤亦有一定的治愈率；氨基酸锗氧化物[981]葡萄糖酸锗和葡萄糖锗络合物等[982]也都是低毒、有相似生物活性的有机锗。

此外，在有机锗对抗衰老[983]、类风湿性关节炎、糖尿病、慢性胃炎作用方面也作了不少试验[984～987]。

3.19.6. 锗的毒性

大量的实验和临床研究已证明有机锗化合物作为抗癌药物的优点之一是毒副作用小[974,988～990,982]。但自80年代以来，有不少文献报道于锗蓄积对实质性器官的影响。首先表现在肝脏脂肪样变，此外，在尿常规尚无明显变化时肾小管上皮细胞就产生空泡样变，严重者导致急性肾功能衰竭，并已有死亡病例报道[983]。

鉴于长期服用含锗食品而引起中毒情况[991,992]。李贺成收集日本发表的有关锗中毒病例文章33篇，对国外锗中毒病例所服锗食品作了专题调研。所得结论是日本和西欧出现锗中毒病例所服含锗食品都是无机锗（包括GeO_2和锗配位化合物）。这一事实告诫人们不能只图无机锗食品制造工艺简单、成本低、经济效益高而不顾其安全性。在讨论有机锗的功效或安全性时，应针对某种化合物而言[993]。

3.19.7. 生物样品中锗的测定

(1) 含锗试样的分解与分离　由于$GeCl_4$易挥发损失，故在处理含氯化物样品时必须特别注意。分解生物样品的较好方法是$HNO_3-H_2O_2$加压消化法。分离浓集方法有蒸馏法、离子交换法、共沉淀法和萃取法。

(2) 原子吸收分析法[994～997]　有火焰法、氢化法、石墨炉法三种。火焰法如使用高强度的无极放电灯，测定下限可提高2～3倍，如在有机介质中测定，灵敏度可提高一个数量级；当改用高氢火焰将产生的GeH_4导入$N_2O-C_2H_2$火焰时，测定下限可提高到0.0038μg

Ge/ml。石墨炉原子吸收法，必须使用基体改进剂以消除基体中氯的干扰。Andreae 等改进氢化法实验条件，使测定下限达到 0.0006ng/ml，其具体做法是：将经 $NaBH_4$ 还原得到的 GeH_4 导入液氮冷阱中，加热冷阱提高 GeH_4 的释放速度，原子化时迅速升温到 2600℃。

(3) 分光光度测定法　这是较为常用的方法，能与锗生成有色物质的有机试剂有罗丹明类碱性染料[998]，有在非离子表面活性剂存在时孔雀绿-锗钼杂多酸分光光度法，而邻氯苯基荧光酮法效果尤佳[999~1001]。此外，溴邻苯三酚红也是高灵敏显色剂[1002]。

(4) 荧光分光光度法　分子荧光法也是一种重要的测锗手段，可供选用的荧光剂有多种，其中以安息香二苯乙醇酮最为方便，经唐任寰等改进后准确度得到进一步提高[1003]。苯基荧光酮仍不失为荧光法的重要试剂[1004]。利用 Ge^{4+} 对鲁米诺与 $H_2O_2-CO^{2+}$ 氧化还原发光反应的强烈淬灭作用，拟定的化学发光淬灭法，用于人参中微量锗测定，检出下限达 0.85pg/ml[1005]。

(5) 电化学法　方法很多，各法的灵敏度也不同[1006~1008]。在 V^{4+} 存在时茜素红－0.5mol/L $HClO_4$ 体系中的催化极谱法；测定下限为 0.001μg/ml。

(6) ICP-AES 法　可同时测定多种元素、灵敏度也较高[1009]。

3.20. 锶

锶是银白色的碱土金属，有可锻性和可塑性。其用途很广，常用于各种工业生产中。例如在冶金工业中炼铜时作为脱氧剂，炼特种钢时作助熔剂，加入锡铅合金中增加硬度和耐磨性；在制革工业中作脱毛剂；在牙膏生产中作脱敏剂等[1010]。锶的透析特性具有临床意义[1011]。由于锶的代谢性能与钙相似，因而在许多生理实验中被用来代替钙离子[1012]。但至今尚无证据表明锶也是人和动物所必需的微量元素[1013]。

3.20.1. 自然界中的锶

天然水是锶的一个来源，有些地下水含锶量较高。例如美国威斯康星州饮水中锶含量为 0.22～33.6mg/L，中国陕西省大荔县深井自来水含锶量为 2.2mg/L[1013]，中国饮用天然矿泉水标准规定锶含量在 0.2～5mg/L 范围内[1014]。从地理上讲，尚未发现具有区域性特征的缺锶地方。芬兰食品营养调查发现人体锶的主要来源是乳制品、蔬菜和水果，前者占 35%，后二者占 32%[1015]。核电站在正常运行中向环境释放少量 ^{90}Sr，其量一般都在安全允许范围内[1011]。

3.20.2. 人体内的锶与代谢

锶在人体内的总含量为 0.14g，占体重的 0.0002%。骨骼和牙齿是锶的主要储存库。锶在骨骼中的正常含量是 360mg/kg[1016]，牙齿中的平均浓度为 1.43±0.18mg/kg（湿重）[1017]，牙釉质含锶量显著高于牙质，且随年龄增长而增加[1018]。人唾液中锶浓度与摄入锶量和时间有关，例如美国儿童的唾液含锶量为 0.035±0.001mg/L 摄入 30mg 锶 1h 内唾液锶浓度达 15mg/L[1019]。锶在人体内的代谢与钙相似，含钙较丰富的器官，也含有较多的锶。人体内的锶与钙、锶与镁等元素之间有一定的比例关系。日本对儿童头发中锶、钙和镁进行调查发现三者之间呈正相关[1020]。女性的锶钙比值较高于男性。这可能是由于女性摄肉量低于男性所致[1021]。

人体从食物和饮水中摄入锶 1.9mg/d，吸收率为 17～38%[1017]。锶从胃肠道吸收很少，口服后大部分从粪排出，少部分经尿排出。经无损伤皮肤或皮下、肌肉、静脉注射时，吸收较快，并蓄积于骨骼中，部分由尿排出，微量随汗排出[1018]。动物实验表明，孕期鼠骨中蓄积锶量最多[1022]。孕期和哺乳母体骨锶提高、骨钙降低，有利于钙转移到胎盘和乳腺，有助于肠道吸收碱土金属[1021]。^{90}Sr 进入人体后大量沉积在骨骼，其半衰期为 6.4×10^3d。^{90}Sr 往往可通过各种食物链进入人体，其中一个重要途径是水生生物，尤其是鱼。赵文虎等研究 ^{90}Sr 在鲤鱼体内的积累、分布规律时，发现鱼体内 ^{90}Sr 的积累量随鱼在含 ^{90}Sr 水中生活时间延长而增加，进入鱼体的 ^{90}Sr 主要分布在硬组织中，各组织对 ^{90}Sr 的浓缩能力是：

鳞片＞骨骼＞肌肉＞内脏[1023]。

3.20.3. 锶与健康的关系

(1) 锶与骨骼和牙齿　锶是骨骼和牙齿正常钙化所不可缺少的元素。锶缺乏时，会破坏锶与钙、镁、锌之间的比例关系；锶过多时，会使骨骼形成受抑制，并引起动物全身中毒。研究发现龋齿流行与锶在饮水、斑牙和牙釉质中的含量呈负相关[1024]。但也有研究发现锶与龋齿之间有一弱正相关[1025]。这也许是锶能降低氟在牙齿中的沉积，特别是在釉质中的沉积所致[1026]。

(2) 锶对免疫系统的影响　研究表明，锶能促使人体大颗粒细胞脱粒，抑制自然杀伤细胞的功能；形态学比较发现，锶能引起大颗粒细胞的超微结构改变，导致大颗粒细胞脱粒，实验还表明，锶是通过阻止效应细胞来影响自然杀伤细胞的作用；锶还能抑制干扰素增强自然杀伤细胞活性的作用；临床研究发现，活动性类风湿病和关节炎患者粒细胞中的钙和锶浓度明显增加，并与炎症活动有关，其机理是否与机体免疫系统有关，还有待研究。

(3) 锶对精子活性的影响　锶对精子获能和顶体反应的作用与钙相似，是必须的[1027]。用氯化锶代替氯化钙，可明显增加精子的穿透能力[1028]。发现培养在含锶介质中的精子受精率明显高于含钙介质中的[1029]。

3.20.4. 锶的毒性

锶及其化合物属低毒物。动物腹腔内注射金属锶的

LD_{50}为88～247mg/kg；腹腔内注射硝酸锶、碘化锶的LD_{50}为400～1000mg/kg；大鼠静脉注射醋酸锶的LD_{50}为105mg/kg，小鼠为168mg/kg[1016]。^{90}Sr是高毒性核素，其半衰期为27.7a，进入人体后大量沉积在骨骼中，不易排出体外（在骨骼中的半衰期为6.4×10^3d）所以^{90}Sr是环境评价中占重要地位。不过它只有在核电站发生事故后才大量进入环境[1023]。

3.20.5. 锶的测定方法

生物样品中锶的测定方法也不少，较新的常用方法是火焰原子吸收光谱法[1030]X射线荧光光谱法（测定贻贝中Sr等5种元素）[1031]、等离子体、发射光谱法（测定血液中Sr等4种元素[1032]；蔬菜中Sr等11种元素[1033]；测定食醋中Sr等12种元素[1034]等）。等离子体-质谱法[356,357]，用于测定萝卜、白菜、大豆、鱼、肉等食品Sr等18种元素具有灵敏度高、背景低、噪声小、基本无基体干扰、样品消化后不必分离富集、程序简单、快速等多种优点。

参考文献

[1] National Research Council, "Recommended Dietary Allowances, Food & Nutrition Board", Natinal Academy of Sciences, Washington, D.C. 1980.

[2] 周国泰主编,《现代家庭食品营养与健康指南》,58～60页,科普出版社,北京,1992年。

[3] 王喜生等著,《人体营养状况的评价方法》,531页,天津科学技术出版社,天津,1987年。

[4] 唐任寰等,无机化学,3(3),91(1987)。

[5] 刘元方等,北京大学学报(自然科学版),(3),101(1986)。

[6] 唐任寰等,中国环境科学,9(1),11(1989)。

[7] 唐任寰等,化学通报,(6),1(1988)。

[8] Lee, D. H. K. 著,陈炎磐等译《环境与健康——生产、生活环境因素对人体的作用》,人民卫生出版社,北京,1986年。

[9] 李劲松等,营养学报,14(3),288(1992)。

[10] Bowen, H. J. M., "Environmental Chemistry of the Element", Academic Press, Inc., London, 1979.

[11] Mertz, W., "Molybdenum in the Environment", vol. 1, p. 267, Marcel Dekker, Inc., New York, 1979.

[12] Kenneth, T. Smith, "Trace Mineral in Foods", p. 99, Printed in USA, 1988.

[13] 雷嗣安等,中华医学杂志,70,594(1990)。

[14] 简洁莹等,营养学报,14(4),403(1992)。

[15a] GB 10766—89。

[15b] GB 8538.13—87。

[15c] Zhitomirskii, A. N., Завод лаб, 57(6), 62(1991).

[15d] Gomez, E. et al., *Anal Chim. Acta*, **12**(2), 513(1991).

[16a] 张继县,光谱法与光谱分析,12(1),108(1992)。

[16b] Yebra Biurrun M. C. et al., *Alimentaria (Madrid)*, **28**(221), 23(1991).

[16c] 王苏等,解放军预防医学杂志,11(6),440(1993)。

[16d] Lima, J. L. F. C. et al., *At. Spectrosc.*, **12**(6), 204(1991).

[17a] Nomoto, S., 化学と生物, 29(3), 194(1991).

[17b] Whitaker, J. E. et al., *Anal. Biochem.*, **194**(2), 330(1991).

[17c] Valdes, E. V. et al., *Poult. Sci.*, **69**(10), 1803(1990).

[17d] 王孙准等,分析实验室,12(4),63(1993)。

[18a] 王涓等,华西医科大学学报,24(3),296(1993)。

[18b] 邬大元等,福建医学院学报,26(4),305(1992)。

[18c] 陈震华等,分析科学学报,9(3),73(1993)。

[19] Goodhart, R. S. et al., "Modern Nutrition in Health and Disease", 6th ed., p. 305, Lea & Febiger, Philadelphia, 1980.

[20] 赵玉芬等,科技导报,(3),6～8(1994)。

[21] 李立等,营养学报,12(4),423(1990)。

[22a] Ormaza-Gonzalez, F. I. et al., *Anal. Chim. Acta*, **224**(1), 63(1991).

[22b] Mas, F. et al., *Water, Air, Soil Pollut.*, **52**(315), 359(1990).

[22c] Lima, J. L. F. C. et al., *Connaiss. Vigne Vin.*, **24**(2), 49(1990).

[22d] Christians, D. K. et al, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **74**(1), 22(1991).

[23a] 张宏绪等,光谱学与光谱分析,14(1),95(1994)。

[23b] Kubota, T. et al, *Bunseki Kagaku*, **41**(1), 57(1992).

[23c] 姚金玉等,光谱学与光谱分析,12(3),93(1992)。

[23d] Arunachalam, J. et al., *J Radioanal. Nucl. Chem.*, **155**(1), 33(1991).

[23e] 王海婴等,核技术,16(10),629(1993)。

[23f] Van Zoonen, P. et al., *High Resolut. Chromatogr.*, **13**(7), 483(1990).

[24a] 朱俊杰等,分析化学,21(10),1228(1993)。

[24b] 程素琦等,营养学报,10(1),1(1988)。

[24c] 赖凤妆等,中华预防医学杂志,26(3),168(1992)。

[24d] 胡正芝等译,《食品中营养素的分析》,220页,轻工业出版社,北京,1987年。

[24e] GB 8538.12—87.

[24f] 车驷等,光谱实验室,10(5),60(1993)。

[24g] 王苏等,解放军预防医学杂志,11(6),440(1993)。

[25a] Saito, S. et al., *Bunseki Kagaku*, **40**(6), 289(1991).

[25b] Keplinger, F. et al., *Sens. Actuators B*, **B1**, 272(1990).

[25c] Tohda, K. et al., *Anal. Sci.*, **6**(2), 227(1990).

[25d] 赵珍义等,冶金分析,14(1),48,(1994)。

[25e] Kuelpmann, W. R., *Eur. J. Clin. Chem. Clin. Biochem.*, **29**(4), 263(1991).

[25f] Esmadi, F. T. et al., *Can. J. Appl. Spectrosc.*, **36**(2), 70(1991).
[25g] Yoshida, K. et al., *Flow Injection Anal.*, **7**(2), 130(1990).
[26a] Krishnan, V. et al., *Anal. Chim. Acta*, **239**(1), 7(1990).
[26b] Kawabata, Y. et al., *Anal. Chem.*, **62**(4), 1528(1990).
[26c] Satoh, H. et al., *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **175**(2), 611(1991).
[26d] 杨仁斌等,湖南农学院学报,**18**(1),113(1992)。
[26e] 彭光勇等,临床检验杂志,**12**(1),19(1994)。
[26f] Chiswell, B. et al., *Anal. Chim. Acta*, **12**(2), 519(1991).
[26g] Van Staden, J. F., *Talanta*, **38**(9), 1033(1991).
[27a] 李德芳等,色谱,**11**(6),377(1993)。
[27b] Momin, S. A. et al., *Analyst (London)*, **117**(1), 82(1992).
[27c] Esmadi, F. T. et al., *Analyst (London)*, **116**(4), 353(1991).
[27d] 张霖霖等,光谱学与光谱分析,**13**(2),79(1993)。
[28a] GB 8538.14—87。
[28b] Millane, T. et al., *Clin. Chem.*, **37**(9), 1401(1991).
[28c] 林伦志,重庆环境科学,**14**(4),43(1992)。
[28d] 王晋平等,兰州医学院学报,**18**(3),197(1992)。
[28e] 李庆勇等,光谱仪器与分析,(2),24(1993)。
[29a] 文志明等,环境化学,**13**(2),170(1994)。
[29b] Bartroli, J. et al., *Anal. Chem.*, 63(21), 2532(1991).
[29c] Mazzucotelli, A., *Analyst (London)*, **116**(6), 605(1991).
[29d] Haines, B. L., *Agric. Ecosyst. Environ.*, **34**(1/4), 473(1991).
[29e] Pyle, S. M. et al., *Talanta*, **38**(10), 1125(1991).
[30] Hay, R. W., "Bioinorganic Chemistry", p. 181, Ellis, Horwood, Ltd., England, 1984.
[31] Jonsen, L. S., *J. Nutr.*, **105**, 769(1975).
[32] Abdel Rahim, A. G. et al., *J. Nutr.*, **116**, 403(1986).
[33] Naganuma, A. et al., *Res. Commun. Chem. Pathol. Pharmacol.*, **46**(2), 265(1984).
[34] 吉川博,衛生化学,**30**,5(1984).
[35] Chidembaram, M. V. et al., *J. Inorg. Biochem.*, **23**, 231(1984).
[36] Allen, J. D. et al., *J. Inorg. Biochem.*, **31**, 161(1987).
[37] Woods, M. et al., *J. Inorg. Biochem.*, **30**, 261(1987).
[38] 杨仕民等,中华医学杂志,**66**(4),211(1986)。
[39] McCord, T. M. et al., *J. Biol. Chem.*, **244**, 6049(1969).
[40] Disilvestro, R. A., *J. Nutr.*, **118**, 474(1988).
[41] Taylor, C. G. et al., *J. Nutr.*, **118**, 613(1988).
[42] Koller, L. D. et al., *Am. J. Clin. Nutr.*, **45**, 997(1987).
[43] 季红光等,营养学报,**12**(2),146(1990)。
[44] Uany, R. et al., *J. Nutr.*, **115**, 1650(1985).
[45] Chabboun, S. et al., *Biochim. Biophys. Acta*, **1043**(3), 324(1990).
[46] 张文清等,中国环境科学,**14**(1),13(1994)。
[47] Danks, D. M., *Ann. Rev. Nutr.*, **8**, 235(1988).
[48] 俄伯初,生理科学进展,**20**(2),127(1989)。
[49] 王文广等,卫生研究,**22**(5),297(1993)。
[50] 何金兰,微量元素,(4),1(1987)。
[51] 吴瑞林等,分析试验室,**10**(2),51(1991)。
[52] 王大宁等,分析化学,**18**(5),482(1990)。
[53] 郭瑞娣,环境与健康杂志,**7**(4),174(1990)。
[54] 黄庆林等,微量元素,(3),48(1991)。
[55] 高志强等,光谱实验室,**8**(1~2),4(1991)。
[56] 栗文元等,光谱学与光谱分析,**11**(2),52(1991)。
[57] 杨忠佑等,分析实验室,**9**(2),28(1990)。
[58] 曾宪津等,分析化学,**19**(5),605(1991)。
[59] 徐立强等,分析化学,**19**(7),897(1991)。
[60] 魏允宁,光谱试验室,**8**(4/5),69(1991)。
[61] 吕水明,地质实验室,**7**(1),18(1991)。
[62] 彭图治等,分析化学,**19**(11),1336(1991)。
[63] 孟凡昌等,分析化学,**17**(9),838(1989)。
[64] 杜祥云,干旱环境监测,**4**(1),18(1990)。
[65] 张志琪等,分析化学,**18**(6),520(1990)。
[66] 陈恕华等,苏州大学学报,**7**(1),70(1991)。
[67] Singh, L. et al, *Talanta*, **32**(5), 387(1985).
[68] Sunchez, F. G. et al., *Analyst*, **111**(4), 445(1986).
[69] 张文德,分析化学,**19**(1),127(1991)。
[70] 童沈阳等,北京大学学报,**26**(4),447(1990)。
[71] 黄毓麟等,营养学报,**13**(1),78(1991)。
[72] 黄选忠,理化检验(化),**27**(1),51(1991)。
[73] 董文宾等,分析化学,**12**(3),186(1984)。
[74] 汤前德等,分析化学,**19**(7),802(1991)。
[75] Underwood, E. J., "Trace Elments in Human Animal Nutrition", 2rd ed., p. 208, Academic Press, New York, 1971.
[76] Vallee, B. L. et al., *J. Biol. Chem.*, **217**, 2537(1955).
[77] Vallee, B. L. et al., *Adv. Enzymol.*, **56**, 283(1982).
[78] Lee, H. H. et al., *Amer. S. Physiol*, **256**, 78(1988).
[79] L. J. 希全斯等著,《污染物化学和微生物等》,229页,化学工业出版社,北京,1981年。
[80] 和田攻主编,《重金属毒理学》,112页,延边医学院出版社,延边,1984年。
[81] J. M. 鲍恩,《元素的环境化学》,69页,科学出版社,北京,1986年。
[82] 蔡东联等,营养学报,**11**(1),54(1989)。
[83] Menard, M. P. et al., in Inglett, G. E. (ed.), "Nutritional Bioavallability of Zinc", p. 233, ACS Symposium Series 210, Amer. Chemical Society, 1983.

[84] Solomens, N. W., *Amer. J. Clin. Nutr.*, **32**, 856 (1979).
[85] Kirchgessner, M. et al., in Sigel, H. (ed.), "Metal Ions in Biological Systems", vol. 15, p. 321, Marcel Dekker Inc., New York, 1983.
[86] Uberleas, D., 同[83], p. 145.
[87] 雷嗣安等,营养学报,**11**(1),21(1989)。
[88] 邹雄等,营养学报,**8**(2),252(1986)。
[89] 南英祝等,营养学报,**11**(1),42(1989)。
[90] 李劲松等,营养学报,**14**(3),288(1992)。
[91] 刘丽娟等,营养学报,**14**(1),76(1992)。
[92] Anmodt, R. L. et al., 同[83], p. 61.
[93] 朱平等,营养学报,**14**(3),284(1992)。
[94] 莫宝庆等,营养学报,**12**(4),378(1990)。
[95] 秦慧生等,营养学报,**13**(2),137(1991)。
[96] 邓欣珠等,营养学报,**12**(4),383(1990)。
[97] 王颖明等,营养学报,**14**(2),120(1992)。
[98] Galdes, A. et al., 同[85], p. 321.
[99] Christison, D. W. et al., *Acc. Chem. Res.*, **22**, 62 (1989).
[100] Galdes, A. et al., 同[85], p. 1.
[101] 同[85], p. 277.
[102] 李世荫,国外医药,**1**,1(1985)。
[103] O'Dell, B. I. et al., *J. Nutr.*, **117**, 1883(1987).
[104] 唐方,营养学报,**14**(4),355(1992)。
[105] 程义勇等,营养学报,**14**(1),70(1992)。
[106] Bunce, G. E., in Mills C. F. (ed.), "Zincin Human Biology", p. 249, Springer-Verlag, London, 1989.
[107] Weinberger, C. et al., *Nature*, **318**, 670(1985).
[108] Tanaka, Y. et al., *Scand. J. Immunol*, **31**, 547 (1990).
[109] 冯建英等,营养学报,**15**(3),275(1993)。
[110] Scuderi, P., *Cell Immunol.*, **126**, 391(1990).
[111] 叶金朝,中国免疫学杂志,**3**(5),312(1987)。
[112] Corman, L. C., *Med. Clin. North. Am.*, **69**(4), 759 (1985).
[113] Patterson, W. P. et al, *Ann. Intern. Med.*, **103**, 385 (1985).
[114] 杨益大等,上海免疫学杂志,**12**(3),140(1992)。
[115] 方向华等,首都医学院学报,**13**(3),235(1992)。
[116] Solomons, N. W., *J. Nutr.*, **116**, 927(1986).
[117] Spencer, H. et al., *Am. J. Clin. Nutr.*, **40**, 1213 (1984).
[118] Show, W. P., *Comments on Inorg. Chem.*, **9**, 1 (1989).
[119] Paimiter, R. D., in Kagi, J. H. R. et al., (eds), "Metallo-thioneins", (Ⅰ), p. 63, Barkhauser, Verling, Basel, 1987.
[120] Netteshein, D. G. et al., *Biochemistry*, **24**, 6744 (1985).
[121] 王宝武等,营养学报,**12**(2),139(1990)。
[122] 邓欣珠等,营养学报,**12**,383(1990)。
[123] 王苹等,营养学报,**13**(2),133(1991)。
[124] 韩晓滨等,营养学报,**11**,319(1989)。
[125] Prasad, A. S. et al., *J. Lab. Clin. Med.*, **61**, 537 (1983).
[126] Atherton, D. T. et al., *J. Clin. Sci.*, **56**, 505(1979).
[127] 陈秀娜等,《国际应用生物无机化学学术讨论会论文集》,82页,化学工业出版社,北京,1990年。
[128] Morrison, S. A. et al., *Ann. J. Chin. Nutr.*, **31**, 276 (1978).
[129] Chipperfield, B. et al., *Lancet*, **1**, 121(1976).
[130] KoK, F. J. et al., *Ann., J. Epidemir.*, **128**, 352 (1988).
[131] 庞国祥等,国外医学眼科分册,**2**,68(1984)。
[132] 张光明等,湖北医学院学报,**13**(3),282(1992)。
[133] 吴欣怡等,眼科研究,**1**,9(1989)。
[134] Fox, M. R. S. et al., 同[85], vol. 20. p. 201, 1987.
[135] 江明晶等,理化检验(化),**27**(6),329(1991)。
[136] 李士和等,分析实验室,**10**(6),23(1991)。
[137] 沈若圣等,无锡轻工业学院学报,**9**(2),40(1990)。
[138] 王怀友等,山东师范大学学报(自),**5**(4),42(1990)。
[139] 余文三等,营养学报,**12**(1),114(1990)。
[140] 翟成凯等,营养学报,**12**(1),110(1990)。
[141] 李德生等,分析测试通报,**9**(1),57(1990)。
[142] 李国会等,光谱学与光谱分析,**11**(6),49(1991)。
[143] 马树勋等,中华预防医学杂志,**24**(4),223(1990)。
[144] 焦奎等,分析测试通报,**9**(4),45(1990)。
[145] 邵梦欣等,环境与健康杂志,**8**(2),71(1991)。
[146] 王永强,上海环境科学,**9**(2),31(1990)。
[147] 刘训健等,上海环境科学,**10**(10),31(1991)。
[148] Dworkin, B. M. et al., "Selenium Present Stutus and Perspectives in Biology and Medicine", p. 167, Humana Press, Clifton New Tersey, 1988.
[149] 徐辉碧等,华中工学院学报,增刊,**15**(2),55(1987)。
[150] Tan Tianan, et al., "Abstract of the 3rd. Int. Symp. on Selenium in Biology and Medicine", p. 66, Beijing, 1984.
[151] 王子健等,分析化学,**16**(7),644(1988)。
[152] Yamakazi, S., *J. Biol. Chem.*, **257**, 7926(1982).
[153] Hawkes, W. C. et al., *J. Inorg. Biochem.*, **25**, 77 (1985).
[154] Combs, G. F., 同[150], p. 19.
[155] 夏弈明等,营养学报,**15**(1),8(1993)。
[156] Janghorboni, M. et al., *J. Nutr.*, **120**, 190(1990).
[157] 夏弈明等,营养学报,**15**(3),261(1993)。
[158] 刘萍等,卫生研究,**21**(2),99(1992)。
[159] 海春旭等,中国环境科学,**12**(3),199(1992)。
[160] 王子健等,卫生研究,**21**(2),96(1992)。
[161] 夏弈明等,营养学报,**15**(2),157(1993)。
[162] 郭英等,营养学报,**14**(3),251(1992)。

[163] Ursini, F. et al., *Biochem. Biophys. Acta*, **839**, 62 (1985).
[164] Chaudiere, J. et al., *Arch. Biochem. Biophys.*, **226**, 441(1983).
[165] 闵于明等,营养学报,**14**(4),350(1992)。
[166] 张罗平等,华中工学院学报,**13**(3),99(1985)。
[167] 胡松洲等,无机化学,**3**(1),100(1987)。
[168] 范华汉等,华中工学院学报,**15**(2),59(1987)。
[169] 汪新文等,华中工学院学报,**15**(2),67(1987)。
[170] 吴叔倩等,华中工学院学报,**15**(2),75(1987)。
[171] Rotruck, J. T., "Proc. 2nd Int. Symp. on Selenium in Biology and Medicine", A Ⅵ, p. 10, Publishing Company, Inc. Westport, Connecticut, 1981.
[172] 刘松岩等,营养学报,**13**(2),102(1991)。
[173] 徐瑗民等,营养学报,**13**(1),16(1991)。
[174] 蔡求因等,卫生研究,**21**(2),89(1992)。
[175] 蔡求因等,营养学报,**15**(1),16(1993)。
[176] 张桂珍等,营养学报,**15**(3),266(1993)。
[177] 赖凯华等,营养学报,**14**(1),48(1992)。
[178] 刘松岩等,中华预防医学杂志,**24**,212(1990)。
[179] 龚守良等,中国地方病学杂志,**11**(2),72(1992)。
[180] 倪静安,无锡轻院学报,**11**(3),274(1992)。
[181] 王夔,《生命科学中的化学问题》,北京大学出版社,北京,1990年。
[182] Shamberger, R. J., "Biochemistry of Selenium", p. 135, Plenum Press, New York, 1983.
[183] 同[182], p. 125.
[184] 顾公望,微量元素,**1**,6(1990)。
[185] 鲁文清等,中国环境科学,**14**(1),53(1994)。
[186] 王献仁等,卫生研究,**22**(3),131(1993)。
[187] Levander, O. A., *J. Nutr.*, **107**, 378(1977).
[188] Naganuma, A., *Res. Commun. Chem. Pathol. Pharmacol.* **30**, 301(1980).
[189] Van Vleel, J. F., *Am. J. Vet. Res.*, **42**, 1206(1981).
[190] 李信民等,中国地方病学杂志,**11**(2),76(1992)。
[191] 郭城浩等,营养学报,**15**(3),256(1993)。
[192] Yu. S. Y. et al., "Metal Ions in Biology and Medicine", p. 487, John Libbey Eurotext, Paris, 1990.
[193] 陈焕朝等,生物化学与生物物理进展,**17**(2),140(1990)。
[194] 王树王等,中华肿瘤杂志,**4**(2),158(1982)。
[195] Yu. S. Y. et al., *Biol. Trace Element Res.*, **7**, 21 (1985).
[196] 胡贵舟等,卫生研究,**21**(1),31(1992)。
[197] 胡贵舟等,卫生研究,**21**(1),34(1992)。
[198] 毕文芳等,卫生研究,**20**(1),1(1991)。
[199] 龚诏芬等,卫生研究,**22**(2),70(1993)。
[200] 周兰华等,营养学报,**15**(1),13(1993)。
[201] 王辉云等,中华预防医学杂志,**26**(5),281(1992)。
[202] 李文广等,中华预防医学杂志,**21**,11(1987)。
[203] 张启南等,中华预防医学杂志,**26**(1),60(1992)。
[204] Shamberger, R. J. et al., "Trace Substances in Environment Health", p. 9, 15, Columbia, Missouri, 1975.
[205] 汪勇先等,《全国第一届微量元素与健康学术讨论会论文摘要集》,30页,1984年。
[206] 乔大卫等,《全国第三届微量元素与健康学术讨论会论文集》,037号,1986年。
[207] 陆通等,营养学报,**15**(2),163(1993)。
[208] 曾宪惠等,营养学报,**14**(1),58(1992)。
[209] 刘金寿等,中国地方病学杂志,**11**(2),65(1992)。
[210] 周凯,中华预防医学杂志,**26**(5),310(1992)。
[211] Cheng, Yunyu et al., 同[150], p. 67.
[212] 杨福儒等,生物化学与生物物理进展,**2**,41(1987)。
[213] Li Chemg zheng, et al., 同[150], p. 73.
[214] 彭安等,中国科学,B辑(6),635(1986)。
[215] 刘汴生等,中华老年医学杂志,**5**(2),72(1986)。
[216] 张叔人等,中国免疫学杂志,**2**(5),257(1986)。
[217] 张叔人等,中华微生物学和免疫学杂志,**8**(2),73 (1988)。
[218] 曹来福等,卫生研究,**18**(1),30(1989)。
[219] Yang Guanggi et al., 同[150], p. 40.
[220] "Report of Workshops Organised by the Nutrition Working Group of Intennational Life Sciences Institute", Europe Nutr. Abstr. Rev. (A), p. 834, 1990.
[221] 蔺士安等,卫生研究,**19**(4),25(1990)。
[222] 杨光圻,营养学报,**14**(3),318(1992)。
[223] 徐辉碧,《生物微量元素——硒》,58页,华中工学院出版社,武昌,1983年。
[224] 马文琦等,营养学报,**15**(4),464(1993)。
[225] 徐辉碧等,华中工学院学报,**12**(3),81(1984)。
[226] 刘曼西等,华中工学院学报,**13**(3),115(1985)。
[227] 李文广等,中华预防医学杂志,**26**(5),268(1992)。
[228] 唐家骏等,生物化学与生物物理学报,**20**(3),259 (1988).
[229] 诸亚君等,营养学报,**12**(2),248(1990)。
[230] 诸亚君等,营养学报,**12**(2),413(1990)。
[231] 孙群等,营养学报,**15**(4),426(1993)。
[232] 及雁宾等,营养学报,**13**,20(1991)。
[233] 薛少安等,营养学报,**14**(1),54(1992)。
[234] 薛少安等,营养学报,**14**(4),363(1992)。
[235] 彭双清,同[206],182号。
[236] 冯祖棣等,卫生研究,**22**(6),361(1993)。
[237] 胡运森等,中国地方病学杂志,**11**(4),229(1992)。
[238] Seko, Y. et al., "Abstracts of the 3rd. Int. Symp. on Selenium in Biology and Medicine", Tubingen, F. R. G., 1988.
[239] 同[205],170页。
[240] 王宏,理化检验(化),**27**(3),175(1991)。
[241] 陈则树等,光谱学与光谱分析,**10**(3),69(1990)。
[242] 曾得国,光谱学与光谱分析,**11**(4),47(1991)。
[243] 王宗孝等,药物分析杂志,**5**(6),368(1985)。

[244] 余万俊等,营养学报,12(1),63(1990)。
[245] 姚凤姬等,北京大学学报(自),26(6),659(1990)。
[246] 罗宗铭等,理化检验(化),27(2),100(1991)。
[247] 威文彬等,分析化学,19(4),433(1991)。
[248] 刘训键等,苏州大学学报(自),6(1),97(1990)。
[249] 高菊英,地质实验室,7(1),37(1991)。
[250] 杨勇等,海洋湖沼通报,(1),41(1991)。
[251] 蔡乾涛等,分析试验室 9(6),49(1990)。
[252] 蔡乾涛等,分析化学,19(1),27(1991)。
[253] 申洲波等,应用化学,(5),78(1984)。
[254] 王顺荣等,分析化学,8(3),236(1980)。
[255] 王子健等,分析化学,16(3),644(1988)。
[256] Tiang,S. et al. ,*Alm. Environment*,17,111(1983)。
[257] 陆晓华等,环境科学,11(6),7(1990)。
[258] 邱新发,生命的生化,生物化学通讯,7(2),35(1987)。
[259] 朱寿珩等编译,《金属与代谢》,134 页,科学普及出版社,北京,1983 年。
[260] 朱月珍,环境化学,1(5),359(1982)。
[261] 黄华瑞等,海洋学报,5(2),187(1983)。
[262] 郑泽群等,环境科学,8(1),14(1987)。
[263] 杨孙楷等,海洋学报,7(6),572(1985)。
[264] National Research Council, "Recommended Dietary Allowances, Food & Nutrition Boord", National Academy of Sciences, Washington, D. C. 1980.
[265] Wirnsberger, G. et al. ,*Biological Trace Element Research*,14,43(1987).
[266] Morgan, J. M. ,*Metal Clin. Exp.* ,21,313(1972).
[267] Mathur, R. K. et al. , *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.* , 139,836(1972).
[268] Cote, M. et al. , "Hair Chromium Concentration and Arferisclerotic Heart Disease", p. 233, Elsovier/North-Holland, Amsterdam, 1979.
[269] Yamamoto, A. et al. ,*J. Nutr.* ,118(1),39(1988).
[270] Anderson, et al. , *J. Agric. Food Chem.* , 26, 1219 (1978).
[271] 李高钰译,国外医学卫生分册,(2),83(1986)。
[272] Yi-Ching Li et al. ,*Biology Trace Element Research*, 9,233(1986).
[273] Richard, A. Anderson, et al. ,*Metabolism*,32(9),894 (1983).
[274] 高达志等,环境科学丛刊,5(11),8(1984)。
[275] 周易勇,《铬对红菜苔等 11 种根叶类蔬菜影响的研究》,华中农业大学研究生论文,1986 年。
[276] 北京医学院第三附属医院职业病科编,《金属中毒》,180 页,人民卫生出版社,北京,1977 年。
[277] Langard, G. ,in Waldron, H. H. (ed.), "Chromium in Metals, in the environment", p. 111, Academic Press, London, 1980.
[278] 蔡世峰,国外医学卫生学分册,(5),270(1978)。
[279] 张谦宗等,《中南六省第一次微量元素与健康学术会议论文》,1987 年。
[280] Offenbecher, E. et al. ,*Diabetes*,29,919(1980).
[281] 姜桂荣等,营养学报,10(3),253(1988)。
[282] Nath, R. et al. , in shapcott, D. , Hubert, J (eds), "Chronium in Nutrition and Metabolism", p. 213, Elsevier/North Holland, Amsterdam, 1979.
[283] 孙嘉彦等,分析试验室,8(6),57(1989)。
[284] 孙嘉彦等,干旱环境监测,5(1),31(1991)。
[285] 杨元等,分析化学,19(1),92(1991)。
[286] 何艳贞,微量元素,4,29(1991)。
[287] 刑大荣等,中华预防医学杂志,24(1),41(1990)。
[288] 陈树榆等,上海环境科学,9(10),22(1990)。
[289] 谈桂权等,理化检验(化),27(1),7(1991)。
[290] 高菊英,地质实验室,7(1),22(1991)。
[291] 蓝伟光等,厦门水产学院学报,12(2),48(1990)。
[292] 刘训键等,环境化学,9(3),84(1990)。
[293] 杨逸萍等,厦门大学学报,29(3). 318(1990)。
[294] 高向阳等,环境科学,12(3),54(1991)。
[295] 张路端等,干旱环境监测,4(4),186(1990)。
[296] 马桂元等,上海环境科学,9(6),27(1990)。
[297] 魏庆珣等,高等学校化学学报,11(2),140(1990)。
[298] 侯永根等,光谱学与光谱分析,9(4),51(1989)。
[299] 黄志英等,理化检验(化),26(2),100(1990)。
[300] 洪正隆等,分析化学,19(4),484(1991)。
[301] 宋全厚等,食品与发酵工业,(4),1(1990)。
[302] Abumrad, N. N. et al. , *Am. J. Chin. Nutr.* , 34, 2551 (1981).
[303] Adriano, D. C. , "Trace Elements in the Terrestrial Environment", p. 329, Springer-Verlag, Inc. , New York, 1986.
[304] Liu, Z. et al. ,*Soil. Sci.* ,135,40(1983).
[305] Kaakinen, J. W. , "Estimating the Potential for Molybdenum Enrichment in Flora due to Fallout from a Nearby Coal-Fired Power Plant", p. 317, Marcel Dekker Inc. , New York, 1977.
[306] Fan, P. et al. , "Intern. Symp. on Environ, Life Elements and Health Abstract", p. 75, 1988.
[307] Mills, C. F. et al. ,in Mertz, W. (ed.), "Trace Element in Human and Animal Nutrition", vol. 1, p. 429, Acadmic Press, New York, 1987.
[308] 罗贤懋等,食管癌防治研究,(2),50(1975)。
[309] National Research Council, "Mineral Tolerance of Domestic Animals", National Academy of Sciences, Washington, D. C. ,1980.
[310] 魏慧娟等,微量元素,(2),6(1986)。
[311] Lesparences, A. L. et al. , *J. Anim. Sci.* , 60, 791 (1985).
[312] 罗贤懋等,肿瘤防治研究,(4),19(1978)。
[313] Mason, J. ,*Toxicology*,42,99(1986).
[314] Doesthale, Y. G. et al. ,*Bu. J. Nutr.* ,31,351(1974).
[315] Rajagopalan, K. V. , in Friedon, E. (ed.), "Biochemistry of the Essential Elements", p. 149, Plenum Press, New York, 1984.

[316] Buris, R. H., in Newten, W. E. et al., (eds), "Nitrogen Fixation", vol. 1, p. 3, University Park Press, 1980.
[317] Wyngaarden, J. B., in Stanbury, J. B. et al. (eds), "The Metabolic Basis of Inherited Disease", p. 1037, McGraw-Hill, New York, 1978.
[319] Hille, R, et al., in Spiro, T. C. (ed.), "Molybdenum Enzymes", p. 443, John Willey & Sons. Inc., New York, 1985.
[320] Hewitt, E. J. et al., in Coughlan, M. P. (ed.), "Molybdenum and Molybdenum-Containing Enzymes", p. 273, Pergamon Press, Oxford, 1980.
[321] Ljandahl, L. G., 同[320], p. 463.
[322] Meyer, O., *Ann. Rev. Microbiol.*, **37**, 277(1983).
[323] Dilworth, G. L., *Arch. Biochem. Biophys.*, **221**, 565 (1983).
[324] Mauck, L. A. et al., *Biochemistry*, **21**, 1788(1982).
[325] Shih, V. E. et al., *N. Engl. J. Med.*, **297**, 1022 (1977).
[326] Johnson, J. L. et al., *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **77**, 3715 (1980).
[327] 王凡等,营养学报,**4**,271(1982)。
[328] 王凡等,微量元素,(1),13(1986)。
[329] 张鸿源等,白求恩医科大学学报,**9**,89(1983)。
[330] 张鸿源等,《中国营养学会首届微量元素专题讨论会论文摘要汇编》,38页,1985年。
[331] 张鸿源等,地方病通讯,(4),36(1985)。
[332] 张保国等,营养学报,**9**,255(1987)。
[333] 张社团等,生理科学,**8**(3),154(1988)。
[334] 周慕初等,中国地方病学杂志,**3**,938(1986)。
[335] 罗贤懋等,中华流行病学杂志,(2),91(1982)。
[336] Luo Xianmao, et al., *J. Natl. Cancer Inst.*, **71**, 75 (1983).
[337] 罗贤懋等,《中华医学会肿瘤学会第二届全国学术会议论文汇编》,106页,1985年。
[338] 卫生部肿瘤防治研究办公室,《中国恶性肿瘤死亡率资料汇编》,240页,1980年。
[339] Shyamao, G. et al., *J. Biol. Chem.*, **251**, 6028(1980).
[340] Wei, Huijuan, et al., *J. Natl. Cancer Inst.*, **74**, 469 (1985).
[341] Van Rensburg, S. J. et al., *Nutr. Cancer*, **8**, 163 (1986).
[342] Chappell, W. R. et al., "Prepared for U. S. EPA by University of Colorado under Grant No. R-803645. Report No. EPA-600/1-79-006", 1979.
[343] 吴执中主编,《职业病》,上册,188页,人民卫生出版社,北京,1982年。
[344] 胡国刚等,中国医学科学院学报,**9**,424(1987)。
[345] Nishioka, H., *Mutat. Res.*, **31**, 185(1975).
[346] Stoner, G. D. et al., *Cancer Res.*, **36**, 1744(1976).
[347] 周恒铎,《职业中毒检验》,265页,人民卫生出版社,北京,1976年。
[348] 郑肇生等,分析化学,**16**,260(1988)。
[349] 刘道杰等,营养学报,**13**(1),68(1991)。
[350] 马望石,分析化学,**16**,818(1988)。
[351] 邓家祺等,复旦大学学报,**11**,197(1966)。
[352] 古国华等,青岛化工学院学报,**12**(1),49(1991)。
[353] 许宏鼎等,高等学校化学学报,**11**(5),462(1990)。
[354] Zolotor, Yu. A. et al., *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **316**, 8(1983).
[355] 庞铁石等,《中国营养学会第二届微量元素专题讨论会论文摘要汇编》,121页,366页,1988年。
[356] 金秀华等,中华预防医学杂志,**24**(5),294(1990)。
[357] 汤志勇等,分析试验室,**9**(1),20(1990)。
[358] 金秀华等,分析化学,**19**(4),430(1991)。
[359] 陈国阶,国外医学:医学地理学分册,**4**,156(1980)。
[360] 湖北恩施地区防疫站,中华预防医学杂志,**14**(3),164 (1980)。
[361] 曾广权等,中国环境科学,**10**(4),263(1990)。
[362] 柴之芳译,《微量元素》,220页,人民卫生出版社,北京,1983年。
[363] 刘昌汉等,《地方性氟中毒防治指南》,10页,人民卫生出版社,北京,1988年。
[364] Wix et al., *Fluoride*, **13**(3), 100(1980).
[365] Whitford, G. M. et al., *J. Dent. Res.*, **66**(5), 1072 (1987).
[366] Armstrong, W. D., *J. Dent. Res.*, **61**, 292(1982).
[367] Tao, S. et al., *J. Nutrition*, **106**, 1115(1976).
[368] Liu Biansheng, "X N International Congress of Gerontology", Mexico, Abstract, 64, 1989.
[369] 安家康等,中国地方病学杂志,**11**(3),187(1992)。
[370] 王樊,大学化学,**2**(4),49(1987)。
[371] Wegner, M. E. et al., *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, **153**, 414(1976).
[372] Schnitzer-Polokoff, et al., *J. Nutr.*, **111**, 537(1981).
[373] Liu Biansheng, "Dalian, International Gerontology Conference", p. 7, Dalin, 1988.
[374] WHO Environmental Health, *Criteria*, **36**, 62(1984).
[375] Mertz, W., *Science*, **312**, 1332(1981).
[376] GB 4809—84, 1984。
[377] Zahroronkov, A. A. et al., *Fluoride*, **14**, 182(1981).
[378] Tsutsui, T. et al., *Cancer Res.*, **44**, 938(1984).
[379] 李健学等,中国地方病学杂志,**11**(3),129(1992)。
[380] 肖开棋等,地方病通报,**3**(2),1(1988)。
[381] 宫志忠等,中国地方病学杂志,**6**(5),289(1987)。
[382] Monsous, et al., *Fluoride*, **18**(1), 53(1985).
[383] 镇学初等,中国地方病学杂志,**11**(3),132(1992)。
[384] 詹海涛等,中国地方病学杂志,**11**(3),134(1992)。
[385] Kour, K. et al., *Fluoride*, **13**(4), 163(1980).
[386] 谢启文,《神经内分泌学》,181~184页,辽宁科技出版社,沈阳,1990年。

[387] 袁淑德等,氟研究通讯,3,19(1989)。
[388] 袁淑德等,中国地方病防治杂志,3,321(1988)。
[389] 徐懿梅等,中国地方病学杂志,11(6),332(1992)。
[390] 戴国钧等,《全国第三届地氟病学术交流会论文集》,1页,1988年。
[391] 吴德清等,中华预防医学杂志,26(5),306(1992)。
[392] 陈德伟,卫生研究,20(4),27(1991)。
[393] 陈德伟等,中国地方病学杂志,11(6),365(1992)。
[394] 吕术等,中国地方病学杂志,11(4)250(1992)。
[395] 刘荣忠等,中国地方病学杂志,11(3),175(1992)。
[396] 梁超柯等,卫生研究,19(1),18(1990)。
[397] 王晓凤等,中国地方病学杂志,11(6),363(1992)。
[398] 李绍玉等,中国地方病学杂志,10(3),159(1991)。
[399] 刘炳坤,中国地方病学杂志,11(2),98(1992)。
[400] 刘子岳等,中华预防医学杂志,16(4),204(1982)。
[401] 白学倍等,《地方性氟中毒文集》,6页,实用地方病学杂志编辑部,1985年。
[402] Weiz,D. et al. ,*Fluoride*,14(2),91(1981).
[403] 梁超柯等,中国环境科学,11(6),442(1991)。
[404] 魏赞道,中国地方病学杂志,9(1),49(1990)。
[405] 崔国权等,中国地方病学杂志,11(3),139(1992)。
[406] Wasowicz, W. et al. ,*Trace Element in Medicine*, 5 (1),43(1988).
[407] 中华医学会地方病学会,中国地方病学杂志,9(2),65 (1990).
[408] 宫志忠等,中国地方病学杂志,9(1),4(1990)。
[409] 李健学,地方病通报,3(2),4(1988)。
[410] 邓华祥,中国地方病学杂志,11(6),351(1992)。
[411] Zheng-min Yao, *China Medical Abstracts*, 7, 138 (1990).
[412] 姚政民等,中华预防医学杂志,26(1),28(1992)。
[413] 姚政民等,中国地方病学杂志,11(2),100(1992)。
[414] 高玉真等,中国地方病学杂志,11(3),158(1992)。
[415] 应波等,卫生研究,22(5),279(1993)。
[416] Belcher,R. et al. ,*J. Chem. Soc.* ,2390(1958).
[417] Frant,M. S. et al. ,*Science*,154,1553(1966).
[418] 万桂敏等,中国地方病学杂志,11(6),339(1992)。
[419] 梅树珍等,卫生研究,19(6),29(1990)。
[420] 赵燕南等,分析试验室,9(3),65(1990)。
[421] 崔道林等,化学传感器,10(4),77(1990)。
[422] 李曼丽等,茶叶,16(2),38(1990)。
[423] 周其伦等,中国环境监测,7(1),19(1991)。
[424] 角田久男等,氟素研究,4,8(1983)。
[425] 三枝博文等,日本衛生学雑志,34(1),171(1979).
[426] 胡正芝等,食品与发酵工业,(3),28~36(1987)。
[427] 卫生部食品卫生监督检验所编,《中华人民共和国国家标准食品卫生检验方法》,GB--84,128~137,1984年。
[428] 饮用天然矿泉水检验方法,GB 8538,36—87,1987年。
[429] 龙凌燕等,卫生研究,22(6),350(1993)。
[430] 堀部纯男著,崔清晨等译,《海水化学》,308,310,338页,科学出版社,北京,1983年。
[431] 于志恒等,《地方甲状腺肿与地方克汀病》,349页,人民卫生出版社,北京,1981年。
[432] Hamilton, E. I. et al. , *Sci. Total Environ.* , 1, 341 (1972).
[433] Nakamura, M. et al. , *J. Biol, Chem*, 258, 3837 (1983).
[434] Magnusson, R. P. et al, *J. Biol. Chem.* , 259, 13783 (1984).
[435] 王泰,同431,35页。
[436] 王信等,中国地方病学杂志,6(3),1647(1987)。
[437] 程治平等,《内分泌生理学》,211页,人民卫生出版社,北京,1984年。
[438] 张文治等,中国地方病学杂志,11(4),210(1992)。
[439] Verma, S. et al. , *Biochem. Biophys. Res Commun.* , 170,1026(1990).
[440] 张桂华等,中国地方病学杂志,11(4),213(1992)。
[441] 刘乃奎等,中国地方病学杂志,11(3),150(1992)。
[442] 刘自远等,中国地方病学杂志,11(2),103(1992)。
[443] 于志恒等,《环境与健康》,398页,人民卫生出版社,北京,1982年。
[444] 于志恒等,中国地方病学杂志,6(6),331(1987)。
[445] 刘家慧等,中国地方病学杂志,8(2),78(1989)。
[446] 赵光武等,中国地方病学杂志,7(4),227(1988)。
[447] 谭郁彬等,同[431],53页。
[448] 上海第一医学院,《医用生物化学》上册,540页,人民卫生出版社,北京,1979年。
[449] 汤保德等,中国地方病学杂志,11(4),224(1992)。
[450] 朱臣凯等,中华预防医学杂志,26(3),192(1992)。
[451] Bernhard, S. ,*Acta Endocrinologica*,125,662(1991).
[452] 于志恒等,中国地方病学杂志,2(4),248(1983)。
[453] 王福有,中国预防医学杂志,15,306(1981)。
[454] 田秀生等,中国地方病学杂志,6(3),172(1987)。
[455] 卢倜章等,同[431],176页。
[456] 陈祖培等,中国地方病学杂志,4(4),385(1985)。
[457] 刘乃奎,《中国营养学会第二届微量元素专题讨论会论文摘要汇编》,031,1988年。
[458] 蔡小微等,中国地方病学杂志,8(1),13(1989)。
[459] 刘传弟,中国地方病学杂志,7(1),7(1988)。
[460] 中科院青海盐湖研究所《卤水和盐的分析方法》,77页,科学出版社,北京,1973年。
[461] 胡宣扬,同[431],271页。
[462] 胡正芝等,食品与发酵工业,(5),7(1986)。
[463] 石磊等,营养学报,12(1),69(1990)。
[464] 刘国辉等,中华预防医学杂志,26(1),35(1992)。
[465] 张亚平等,中华预防医学杂志,25(3),186(1991)。
[466] 谢声洛,《离子选择电极分析技术》,356页,化学工业出版社,北京,1985年。
[467] 杨景芝等,中华预防医学杂志,26(3),176(1992)。

[468] Miyashita, M. et al., *J. Liq. Chromatogr.*, **9**(10), 2143(1986).
[469] 熊海一,中华预防医学杂志,**26**(3),187(1992)。
[470] 饮用天然矿泉水检验方法,GB 8538,39—87,1987年。
[471] 朱诗论,中草药,**11**(5),12(1986)。
[472] 高秋华等,《微量元素数据手册》,第二分册,华中理工大学科技协会,武昌,1988年。
[473] 金益强等,《中南六省第一届微量元素与健康学术会议论文》,1987年。
[474] 孔祥瑞,《必需微量元素的营养、生理及临床意义》,339页,安徽科技出版社,合肥,1982年。
[475] Friedman, B. J. et al., *J. Nutr.*, **117**, (1), 133(1987).
[476] Weigand, E. et al., *Biol. Trace Elem. Res.*, **10**(4), 265, 281(1986).
[477] Weigand, E. et al., *J Anim. Physiol. Anim. Nutr.*, **56**(1), 24(1986).
[478] Sandstroem, B. et al., *Acta Pharmacal. Toxicol. Suppl*, **59**(7), 60(1986).
[479] Trefny, D. et al., *Chem. Abstr.* **106**, 118558(1987).
[480] Keen, C. L. et al., *J. Pediat. Gasfroenterol and Nutr.*, **3**, 256(1984).
[481] Halpin, K. M. et al., *Poal Sci.*, **65**(5), 995(1986).
[482] Keen, C. L. et al., *J. Nutr.*, **116**(3), 395(1986).
[483] Gorban, L. H. et al., *Chem. Abstr.*, **104**, 23612(1986).
[484] 孟宪忠,国外医学卫生学分册,(1),26~29(1986)。
[485] Bowen, H. J. M. 著,崔仙舟等译,《元素的环境化学》,126页,科学出版社,北京,1986年。
[486] Ochiai, E. I. 著,罗棉新等译,《生物无机化学导论》,391页,化学工业出版社,北京,1987年。
[487] Crosti, N. et al., *Exp. Cell Res.*, **160**(2), 396(1985).
[488] Darr, D. et al., *Arch. Biochem. Biophys.*, **258**(2), 351(1987).
[489] 赵厚安等,生物化学杂志,**4**(1),29(1988)。
[490] Zidenberg-Cherr, S. et al., *J. Nutr.*, **113**, 2498(1983).
[491] Tsopanakis, A. D. et al., *Chem. Abstr.*, **88**, 116956(1978).
[492] Nakano, Y. et al., *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **142**(2), 475(1987).
[493] Satoh, Y., *Biochem. Biophys. Acta*, **872**(3), 177(1986).
[494] Brown, M. A. et al., *Arch, Biochem. Biophys.*, **244**(2), 719(1986).
[495] Lodato, D. T. et al., *Biochem.*, **26**(8), 2243(1987).
[496] 孙册等,《凝集素》,科学出版社,北京,1986年。
[497] 孟宪忠等,营养学报,**9**(2),97(1987)。
[498] 李贞子等,哈尔滨医科大学学报,**22**(5),364(1988)。
[499] Rahim, A. G. et al., *J. Nutr.*, **116**(3), 403(1986).
[500] Kalia, K. et al., *Ind. Health*, **22**(49), 207(1984).
[501] Knandelwal, S. et al., *Bull. Environ. Contam. Texicol.*, **32**(1), 10(1984).
[502] Gruden, N. et al., *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **38**(6), 969(1987).
[503] Malhotra, K. M. et al., *J. Appl Toxicol.*, **4**(1), 22(1984).
[504] Strause, L. G. et al., *J Nutr.*, 116(1), 135(1986).
[505] Sunderman, F. W. Jr. et al., *Cancinogenesis*, 4(4), 461(1983).
[506] Sarhan, M. J. et al., *Cancinogenesis*, **6**(5), 313(1986).
[507] Hillered, L. et al., *FEBS Lett.*, 154(2), 247(1983).
[508] 王智兴等,中华外科杂志,**23**(7),392(1985)。
[509] Baly, D. L. et al., *J. Nutr.*, 114(8), 1438(1984).
[510] Keen, C. L. et al., *Biol. Trace Elem. Res.*, **6**, 309(1984).
[511] Baly, D. L. et al., *Toxicol. Lett.*, **25**(1), 95(1985).
[512] Klimis-Tavantzis, D. T., *J. Nutr.*, **113**, 320, 328(1983).
[513] 刘丽君,微量元素,(3),7(1988)。
[514] 陈秀娜等,微量元素,(2),10(1987)。
[515] 张丽等,微量元素,(2),14(1987)。
[516] Collipp, P. J., *Ann. Nutr, Metab.*, **27**(6), 488(1983).
[517] Donaldson, J., *Neurotoxicol.*, **8**(3), 451(1987).
[518] Erway, L. C. et al., *Chem. Abstr.*, **106**, 118552(1987).
[519] 姜会敏等,卫生研究,**19**(6),33(1990)。
[520] 顾公望等,微量元素,(1),5(1988)。
[521] Smialowicz, R. J. et al., *J. Toxicol. Environ, Health*, **20**(1~2), 67(1987).
[522] 喻伦银等,微量元素,(3),16(1988)。
[523] 刘国柱等,微量元素,(3),24(1987)。
[524] Buthieau, A. M. et al., *Arch. Toxicol.*, 54(3), 243(1983).
[525] 吴执中主编,《职业病》,上册,126页,人民卫生出版社,北京,1982年。
[526] 陈志周主编,《急性中毒》,第二版,176页,人民卫生出版社,北京,1985年。
[527] 王绍军等,中国地方病学杂志,**5**(4),250(1986)。
[528] 李哲泓等,中国地方病学杂志,**5**(3),175(1986)。
[529] 李孝光等,中国地方病学杂志,**6**(2),67(1987)。
[530] 陈晓微,微量元素,(3),17(1987)。
[531] Parent, M., *Brain Res.*, **367**(1~2), 8(1986).
[532] Eriksson, H. et al., *Arch. Toxicol.*, **59**(8), 426(1987).
[533] 张神等,中国精神病杂志,**13**(1),58(1987)。
[534] Beckman, R. A. et al., *Biochem.*, **24**(21), 5810(1985).
[535] 袁庆华等,分析试验室,**9**(2),66(1990)。
[536] 袁庆华等,理化检验(化),**27**(1),57(1991)。
[537] 李荣杰等,营养学报,**12**(1),106(1990)。

[538] 袁庆华,药物分析杂志,10(1),35(1990)。
[539] 胡正芝等,食品与发酵工业,(4),1(1986)。
[540] 黄明刚,四川食品工业科技,(4),53(1991)。
[541] 王桂珍等,辽宁食品与发酵,(3),32(1991)。
[542] Clegg, M. S. et al., *Biol. Truce. Elem. Res.*, **4**, 145 (1982).
[543] 刘长增等,环境化学,10(2),68(1991)。
[544] 姚凤姬等,北京大学学报(自),26(6),663(1990)。
[545] 张明珠等,理化检验(化),28(1),8(1992)。
[546] 蒋治良,分析化学,19(3),339(1991)。
[547] 蔡乾涛等,高等学校化学学报,13(1),42(1992)。
[548] 李学梅,中华预防医学杂志,26(1),48(1992)。
[549] 张勇等,山西大学学报(自),14(2),173(1991)。
[550] 李德生等,分析测试通报,9(1),57(1990)。
[551] 王庆广等,光谱学与光谱分析,11(6),45(1991)。
[552] 张启超等,分析化学,19(9),1070(1991)。
[553] Friel, J. K. et al., *Clin Chem.*, **32**(5), 739(1986).
[554] Guillard, O. et al., *Clim. Chem.*, 30 (10), 1642 (1984).
[555] Mann, S. et al., *Rec. Trav. Chim.*, **106**, 398(1987).
[556] Konetsch-Rapp., S. et al., *Biol Metals*, **1**, 9(1988).
[557] Rao, B. S. N., *Brit. Med. Bull.*, **37**, 25(1981).
[558] 周惠人,生命的化学,5(1),8(1985)。
[559] Heinrich, H. C. et al., *Klin Wschr.*, **61**, 103(1983).
[560] Sas, G. et al., *Arzneim-Forsch. Drug. Res.*, **34**, 1575 (1984).
[561] Torrance, J. D. et al., "The Biochemistry and physiology of Iron", p. 819, Elsevier, New York, 1982.
[562] Dallman, P. R., *Acta Pediatr. Scand.*, (*Suppl*. 365), 28(1990).
[563] 杨羿等,营养学报,10(3),215(1988)。
[564] 张丽萍等,营养学报,10(3),220(1988)。
[565] 翁聪颖等,营养学报,11(4),311(1989)。
[566] 王桥等,首都医学院学报,13(3),177(1992)。
[567] 钟才吉等,营养学报,11(2),141(1989)。
[568] Theil, E. C., *Ann. Rev. Biochem.*, **56**, 289(1987).
[569] Grasso, J. et al., *Biochim. Biophys. Acta*, **797**, 247 (1984).
[570] Yang, C. et al., *Biochem.*, **26**, 497(1987).
[571] Dickerson, R. E. et al., "Hemoglobin: Structure, Function, Evolution and Pathology", Beniamin-Cummings, 1983.
[572] 王夔等编,《生物无机化学》,117页,清华大学出版社,北京,1988年。
[573] Jones, P., in Dunford, H. B. et al, (eds), "The Biological Chemistry of Iron", p. 427, Reidel, Holland, 1981.
[574] Grasland, A. et al., *Rec trav, chim.*, **106**, 242(1987).
[575] 毛丽梅等,营养学报,13(3),268(1991)。
[576] 朱清华等,卫生研究,23(2),91(1994)。
[577] 王文广等,卫生研究,19(1),31(1990)。
[578] 王万梅等,营养学报,11(2),182(1989)。
[579] 何志谦等,营养学报,10(1),46(1988)。
[580] 张梦兰等,卫生研究,19(2),31(1990)。
[581] 李若薇等,营养学报,15(1),32(1993)。
[582] Simon, M. et al., in Rennert, O. M. et al. (eds), "Metabolism of Trace Metals in Man", p. 81, CRC Press, Boca Raton Florida, 1984.
[583] 秦文斌,《血红蛋白病》,人民卫生出版社,北京,1984年。
[584] 李津婴等,营养学报,10(4),319(1988)。
[585] Feher, J. et al., "Free Redical Reactions in Medicine", p. 71, Springer, New York, 1987.
[586] Good, M. F., *Blood Rev.*, **2**, 43(1988).
[587] Kluger, M. J. et al., "Iron and Infection", p. 243, John Willey, New York, 1987.
[588] Gutteridge, J. M. C., *FEBS Lett.*, 201, 291(1986).
[589] 薄云红等,北京医科大学学报,21,409(1989)。
[590] Shaklai, N. et al., *Biochim. Biophys. Acta*, **915**, 406 (1987).
[591] Flessel, C. P., *Metals in Biol Systems*, **10**, 24(1980).
[592] Kukielka, E. et al., *Arch. Biochem. Biophys.*, **273**, 319(1989).
[593] Van Wyck, D. B. et al., *Clin, Chem.*, **34**, 1128 (1988).
[594] Hill, A. D. et al., *Anal. Chem.*, **58**, 2340(1986).
[595] 杨姗华,中华预防医学杂志,24(5),304(1990)。
[596] 邹斌等,理化检验(化),28(1),30(1992)。
[597] 何永顺,分析测试通报,10(1),67(1991)。
[598] Collins, W. et al., *Ann. Clin. Biochem.*, **24**, 483 (1987).
[599] 朱小帆等,分析化学,11,294(1983)。
[600] 王丽珍,分析化学,17(9),847(1989)。
[601] Shiraishi, K. et al, *Talanta*, **33**, 861(1986).
[602] 孙美文等,分析测试通报,8(6),50(1989)。
[603] Allian, P, et al., *Acal. Chem.*, **51**, 2089(1979).
[604] Kricada, J. et al., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **121**, 261(1988).
[605] Samudralwar, D. L. et al., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **109**, 363(1987).
[606] Suzuki, N. et al., *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **30**, 289(1987).
[607] Wang, N. et al., *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B.* **B. 22**, 560(1987).
[608] Tomic, S. et al., 同[607], **B18**, 71.
[609] 张启超等,分析化学,19(9),1070(1991)。
[610] 魏琴等,食品与发酵工业,(6),69(1990)。
[611] 杜鸣等,分析化学,19(9),1078(1991)。
[612] Huebers, H. A. et al., *Clin Chem.*, **33**, 273(1987).
[613] 张晓丽等,应用化学,8(4),86(1991)。
[614] *Int. Arch Occup. Environ. Health*, **53**(1), 89(1983).
[615] Wealy, J. N., *J. Physiol.*, **234**, 597(1973).

[616] Mitchell, R. L., *Atti Simp. Int. Agro. Chim.*, **9**, 521 (1972).
[617] Gawthorne, J. N., *Aust. J. Exp. Biol. Med. Sci.*, **48**, 285(1970).
[618] Domingo, J. L. et al., *Arch. Farmacol. Toxicol.*, **10** (1), 13(1984).
[619] 吴正科等,分析化学,**16**(8),108(1988)。
[620] 陈国珍等,《紫外-可见分光光度法》,125页,原子能出版社,北京,1983年。
[621] 陈祥友等,南京大学学报,**1**,84(1983)。
[622] 朱有瑜等,杭州大学学报,**18**(2),198(1991)。
[623] 张光等,干旱环境监测,**4**(2),73(1990)。
[624] 梁桂媛等,光谱学与光谱分析,**11**(1),21(1991)。
[625] 王歌云等,分析化学,**10**(5),8(1991)。
[626] 赵建为等,理化检验(化),**27**(2),112(1991)。
[627] 曹佐涛等,分析化学,**19**(2),134(1991)。
[628] 刘训健等,苏州大学学报(自),**7**(4),462(1991)。
[629] 张正奇,环境化学,**9**(4),49(1990)。
[630] 许宏鼎等,高等学校化学学报,**12**(3),311(1991)。
[631] 李锡霞等,分析化学,**19**(3),321(1991)。
[632] 张正智等,国外医学,医学地理分册,**6**(4),153 (1985)。
[633] Kabata-Pendias, A. et al., "Trace Elements in Soil and Plant", p. 151, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1984.
[634] Banks, D. E. et al., *Am. Rev. Respir. Dis.*, **124**, 445 (1981).
[635] Underwood, E. J., "Trace Elment in Human and Animal Natrition", p. 400, Academic Press, New York, 1977.
[636] Carlisle, E. M., *Nutr. Rev.*, **40**, 193(1982).
[637] Carlisle, E. M., in Frieden, E. (ed.), "Biochemistry of the Essential Ultratrace Elments", p. 257, Plenum Press, N. Y. and London, 1984.
[638] Nikaido, T. et al., *Arch. Neurol.*, **27**, 649(1972).
[639] Reiser, K. M. et al., *Am. J. Pathol.*, **110**, 30(1983).
[640] Azam, F. et al., *Arch. Microbiol.*, **101**, 1(1974).
[641] Darley, W. M. et al., *Exp. Cell Res.*, **58**, 334(1969).
[642] Mehard, C. W. et al., *Bioinorg. Chem.*, **5**, 107 (1975).
[643] Carlisle, E. M., *Fed. Proc.*, **38**, 553(1979).
[644] Birchall, J. D. et al., "Silicon Biochemistry", p. 140, Wiley and Sons, Chichester, 1986.
[645] 马俊杰,《全国第一次大骨节病因座谈会资料》,1983年。
[646] Loeper, J. et al., *Atherosclersis*, **33**(4), 397(1979).
[647] 张印德等,天津劳动卫生,**8**(1),56(1984)。
[648] 毛延等,无机化学学报,5(2),16(1989)。
[649] 杨震等,南京大学学报(自),**25**(1),48(1989)。
[650] 胡汎等,卫生研究,**18**(1),6(1989)。
[651] 周秀珍等,职业医学,**15**(2),6(1988)。
[652] "IARC Monograph on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans", vol. 42, "Silicon and Some Silicates", p. 73, 1987.
[653] Bignon, J. et al., *Carcinogenesis*, **4**, 621(1983).
[654] Rothschild, H. et al., *J. Natl. Cancer Inst.*, **68**, 755 (1982).
[655] 魏华臣,国外医学泌尿系统分册,**7**(1),29(1987)。
[656] 王家伦,中国地方病学杂志,**5**(3),173(1986)。
[657] Hannant, D. et al., *J. Chin. Lab. Immunol.*, **16**, 81 (1985)。
[658] Hefher, R. E. et al., *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, **36**, 734 (1975).
[659] 司徒锐等,职业医学,**15**(1),4(1988)。
[660] 同[652],p. 72.
[661] 程玉海等,卫生研究,**15**(1),1(1986)。
[662] Berlyne, G. M. et al., *Nephron*, **43**, 5(1986).
[663] 宋全厚等,食品与发酵工业,(4),1(1990)。
[664] 任玉林等,痕量分析,5(3),43(1989)。
[665] Gooddy, W. et al., *Brain*, **97**, 327(1974).
[666] Indraprasit, S. et al., *J. Chron. Dis.*, **27** (3), 135 (1974).
[667] Sandi, A. et al., *Analyst*, **92**, 529(1967).
[668] 廖白基,《环境中微量金属元素的污染危害与迁移转化》,322页,科学出版社,北京,1989年。
[669] 程玉海等,卫生研究,**13**(2),9(1984)。
[670] 王连生等,《环境中的有机金属化合物》,115页,南京大学出版社,南京,1989年。
[671] Zuckerman, J. J., "Tin and Maligment Cell Growth", CRC Press, Boca Raton, Florida, 1988.
[672] Cardarell, N. F. et al., *Aust. J. Exp. Biol Med. Sci.*, **62**, 199(1984).
[673] 万嘉铸,《第二届全国生物无机化学学术会议大会报告》,1989年。
[674] Crewe, A. J. et al., *Inorg. Chim. Acta*, **93**, 179 (1984).
[675] Wissel, P. S. et al., *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **150**(2), 822(1988).
[676] Dundon, C. C. et al., *J. Roentgenol Radium. Ther.*, **63**, 797(1950).
[677] Milue, D. B. et al., *Fed. Proc.*, **31**, 700(1972).
[678] 同[343],168页。
[679] Miller, R. R. et al., *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **55**, 564(1980).
[680] 孟兰香等,光谱试验室,7(5/6),41(1990)。
[681] 何永顺,分析测试通报,**10**(1),69(1991)。
[682] 胡正芝等,食品与发酵工业,(3),1(1978)。
[683] 君哲俊等,食品与发酵工业,(3),58(1990)。
[684] 吴国安等,光谱学与光谱分析,**10**(4),50(1990)。
[685] 庞国芳等,色谱,**9**(2),135(1991)。
[686] 么淑珍等,营养学报,**12**(1),52(1990)。
[687] 马勇等,食品与发酵工业,(5),78(1990)。

[688] Biggs, W. R. et al., in H. Sigel(ed.), "Metals Ions in Biological Systems, Biological Actions of Metal Ions", vol. 6, Dekker, New York, 1976.
[689] Cantley, L. C. Jr., et al., *J. Biol. Chem.*, **253**, 7361 (1978).
[690] Barbara, J. Stoecker, et al., *Biochem. Essent. Ultratrace Elem.*, **3**, 239(1984).
[691] Bohdan, R. Nechay, *Ann. Rev. Pharmacol. Toxicol.*, **24**, 501(1984).
[692] Zoller, W. H. et al., *Advan. Chem. Ser.*, **123**, 31 (1973).
[693] 华中理工大学科技协会,《微量元素数据手册》,第二分册,1988年。
[694] 哈里森,P. M.,《生物化学中的金属》,科学出版社,北京,1986年。
[695] Macara, I. G., *Trends Biochemistry Science*, **5**(4), 92 (1980).
[696] Phillips, T. D. et al., *J. Toxicol Environ. Health*, **9**, 651(1982).
[697] 山县登等,柴元芳等译,《微量元素与人》,人民卫生出版社,北京,1983年。
[698] 孔祥瑞,《必需微量元素的营养、生理及临床意义》,安徽科技出版社,合肥,1982年。
[699] 王世俊编,《金属中毒》,第二版,人民卫生出版社,北京,1988年。
[700] 程婉珍,生理科学发展,**18**(2),178(1987)。
[701] Chasteen, N. D., et al., *J. Biol. Chem.*, **259**, 7672 (1982).
[702] Wiollsky, G. R., et al. *J. Biol. Chem.*, **259**, 13273 (1984).
[703] 郭鸣等,生物化学与生物物理进展,**3**,22(1986)。
[704] S. L. Schrier, et al., *Blood*, **68**(5), 1008(1986).
[705] Uri Pick, Steven, et al., *J. Biol. Chem.*, **257**, 6120 (1982).
[706] Carrilli, C. T. et al., *J. Biol. Chem.*, **257**, 5601, (1982).
[707] Lichstein, D. et al., *J. Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **105**, 1157(1982).
[708] Keneth Kustin, et al., *Comments Inorganic Chemistry*, **21**, 1(1982).
[709] 朱寿珩等译,《金属与代谢》,科学普及出版社,北京,1983年。
[710] Hiromu Sakarai, et al., *Biochimica et Biophysica. Acta*, **924**, 562(1987).
[711] Hansen, O., *Acta Pharmacol. Toxicol.*, **52**, 1(1983).
[712] Hajjar, J. J. et al., *Biochem. Biophys. Acta*, 863, 325 (1986).
[713] Stemmer, P. et al., *Fed. Proc.*, **42**, 633(1983).
[714] Lopez. Novoa, J. M. et al., *Exp. Biol. Med.*, **170**, 418 (1982).
[715] Christof Westenfelder, et al., *Am. J. Physiol.*, **240**, F522(1981).
[716] Thacher, S. M., *Biochem. Biophys. Acta*, **648**, 199 (1982).
[717] Naylor, G. J. et al., *Biol. Psychiatry*, **19**(5), 759 (1984).
[718] Vrbic, V., *Caries Res.*, **21**, 37(1987).
[719] Sakurai, H. et al., *Inorg. Chim. Acta*, **55**, 671(1981).
[720] 吴景探,环境保护,**1**,22(1984)。
[721] Alcock, Nancy W., *Biol. Trace Elem. Res.*, **13**, 363 (1987).
[722] 中国光学学会光谱专业委员会,《分析样品的预处理》,北京,1985年。
[723] 徐立强等,分析化学,**15**(11),1053(1987)。
[724] 宋全厚等,食品与发酵工业,(4),38(1991)。
[725] Francis Mousty, et al., *Analyst*, **109**, 1451(1984).
[726] Parr Robert, M., *J. Res. Natl. Stomd.*, 91(1986).
[727] Wendl, Muller., *Vogt. Spectrochim. Acta*, **39B**, 237 (1984).
[728] Bermejo-Barrera, P. et al., *J. Anal. At. Spectrom.*, **2**(2), 163(1987).
[729] Ishida, O., et al., *Chin Chem.*, 35(1), 127(1989).
[730] 陈振阳等,工业卫生与职业病,**17**(1),43(1991)。
[731] 郭雷,分析试验室,**8**(6),39(1989)。
[732] 汪瑞源等,分析测试通报,**7**(1),51(1988)。
[733] 王丽珍,分析化学,**17**(9),847(1989).
[734] 回井周等,环境化学,**6**(4),48(1987)。
[735] 赵玉珍等,分析测试通报,**6**(3),38(1987)。
[736] 王汉琴等,分析测试通报,**8**(6),50(1989)。
[737] Mianzhi, Z. et al., *Appl. Spectrosc.* **38**, 636(1984).
[738] Mahanti, H. S. et al., *Anal. Chim. Acta.*, **15**(2), 409 (1983).
[739] 张维德等,分析化学,**11**(12),919(1983)。
[740] Fukaswa, T. et al., *Bunseki Kagaku*, **33**(11), 609 (1984).
[741] 孙林等,工业卫生与职业病,**12**(2),108(1986)。
[742] 王应玮等,痕量分析,**4**(4),45(1988)。
[743] 陈国树等,分析化学,**2**,144(1988)。
[744] 章竹君等,化学学报,**46**,545(1988)。
[745] 杨念琴等,分析化学,**19**,1314(1991)。
[746] Paul Khana Rani, et al., *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, **43**(7), 529(1982).
[747] 陈恩钦等,江西大学学报,**14**(1),84(1990)。
[748] 山县登著,乔志清等译,《微量元素与人体健康》,地质出版社,北京,1987年。
[749] 涂光炽等著,《地球化学》,上海科学技术出版社,上海,1984年。
[750] 中国大百科全书,《环境科学分册》,中国大百科全书出版社,北京,1983年。
[751] 刘英俊等主编,《元素地球化学导论》,地质出版社,北京,1987年。

[752] 同[472]。
[753] Sarkar,B. ,*Chemical Scripta*,**21**,101(1983).
[754] Nielsen,F. H. ,*Biochem. Essent. UHratrace Elem.* ,**3**,293(1984).
[755] A. M. 莘亚斑等著,冯子道等译,《生物无机化学原理》,科学出版社,北京 1987 年。
[756] Bobert,P. H. ,*Microbiol. Rev.* ,**51**(1),22(1987).
[757] 不破敬一郎著,王子亮等译,《生物体与重金属》,中国环境科学出版社,北京,1985 年。
[758] Tomasz,Pawlowski et al. ,*Inorganic Chimical Acta*,**136**,185(1987).
[759] Robert,L. et al. ,*Journal of Molecular Catalysis*,**23**,263(1984).
[760] Welch,R. M. ,*J. Plant. Nayt.* ,**3**,345(1981).
[761] Pezacka,E. et al. ,*J. Biol. Chem.* ,**261**,1609(1986).
[762] Spears,J. W. et al. ,*Biol. Trace Element. Res.* ,**7**(5),181(1985).
[763] Spears,J. W. et al. ,*Prox. Soc. Exp. Biol. Med.* ,**156**,140(1977).
[764] Nielsen, F. H. , "in Advance in Nutritional Research", vol. 3, p. 157, Plenun, Press, New York, 1980.
[765] 胡汉升主编,《环境医学》,中国环境科学出版社,北京,1986 年。
[766] 朱梅年,《微量元素与健康》,贵州人民出版社,贵阳,1980 年。
[767] Elliot,J. S. et al. ,Invest. Vral. ,**4**,428(1967).
[768] 《中国医学百科全书(毒理学分册)》,上海科学技术出版社,上海,1982 年。
[769] 杨西等,《皮肤健康与化学物质的经皮吸收》,科学出版社,北京,1987 年。
[770] Kirchgessger, M. et al. , "Nickel in the Environment", p. 635, John Willey, New York, 1980.
[771] Spears, J. W. et al. , in M. Anke, et al. (eds), "Spurenelenment-Symposiam Nickel", p. 47, GDR, 1980.
[772] Sunderman,F. W. Jr. ,*Pure and Applied Chemistry*,**52**(1~4),529,(1980).
[773] Mikac-Devic,M. et al. ,*Clin. Chem.* ,**23**,948(1977).
[774] Ader,D. et al. ,*J. Anal. Toxicol.* ,**1**,262(1977).
[775] 姜晓雯等,工业卫生与职业病,**16**(2),106(1990)。
[776] 汤风庆等,职业医学,**18**(1),41(1991)。
[777] 李庭俊等,工业卫生与职业病,**17**(3),169(1991)。
[778] 李德生等,分析测试通报,**9**(1),57(1990)。
[779] 封国宁等,分析化学,**19**(7),812(1991)。
[780] 王维芳等,分析化学,**19**(11),1323(1991)。
[781] Andreae,M. O. ,*Environ. Perspectives*,384(1981).
[782] Benson,A. A. et al,*Science*,**211**,482(1981).
[783] Cooney,R. V. et al. ,*Proc. Natl. Acad. Sci. USA*,**75**,4262(1978).
[784] Benson,A. A. et al. ,*J. Plant Nutrit.* ,**3**,285(1981).
[785] Wrench,J. J. et al. ,*Can. I. Fish Aguat. Sci.* ,**38**,518(1981).
[786] Edmonds,J. S. et al. ,*Homarous Americanus*,*Chemosphere*,**9**,335(1980).
[787] Nissen,P. et al. ,*Physiol Plant*,**54**,446(1982).
[788] Pyles, R. A. et al. , *J. Agric. Food Chem.* , **30**, 866(1982).
[789] 张晨等,中华预防医学杂志,**26**(1),19(1992)。
[790] Vather, M. et al, " Suprenelement-Symposium Arsen", p. 123, Friedrich-Schiller-Universitat Jena, GDR, 1980.
[791] Fisher, A. B. et al. , *Archins of Toxicology*, **57**, 168(1985).
[792] Buchet,J. P. et al. ,*Arch. Toxicol.* ,**55**,151(1984).
[793] Uthus,E. O. et al. ,"Arsenic Symp. Biomedical and Environ. Perspeclive", p. 173, Van Nostrand Reinhold, New York, 1983.
[794] 周召银等,生物化学与生物物理进展,**6**,35(1987)。
[795] Anundi,I. et al. ,*FEBS Letters*,**145**,285(1982).
[796] Kamstra,L. D. et al. ,*Proc. S. Dak. Acad. Sci.* ,**32**,72(1953).
[797] Levander,O. A. et al. ,*Toxicol Appl. Pharmacol.* ,**9**,98(1966).
[798] Shamberger,R. J. ,"Biochem. of Selenium", Plenum Press, New York, 1983.
[799] Haley,T. J. ,*Dangerous Properties of Industril Meterials Report*,(Jan/Fab),9(1984).
[800] Tseng, W. P. , *Environ Health Perspect.* , **19**, 109(1977).
[801] Lindgren,A. et al. ,*Acta Phamocol. Toxicol.* ,**51**,253(1982).
[802] OSHA Occupational Safety and Healty Administration,*Fed*,*Reg.* ,**43**,19583(1978).
[803] "IARC International Agency for Research on Cancer, Monographs; Evaluation of the Carcinogenic", p. 39, Lyons, 1980.
[804] 姚佩佩等译,《砷的环境卫生标准》,世界卫生组织,人民卫生出版社,北京,1985 年。
[805] Joseph,K. M. et al,*Bri. Ind. Med.* ,**49**,167(1992).
[806] 汤晓勇等,《中国预防医学科学院劳动卫生研究所年报》,119 页,1988 年。
[807] Taylory,P. R. et al. ,*Bri. Ind. Med.* ,**46**,881(1989).
[808] 刘兵等,卫生研究,**22**(6),332(1993)。
[809] Hille,R. et al. ,*J. Biol. Chem.* ,**258**(8),4849(1983).
[810] 曹锡清,生物化学与生物物理进展,**2**,17(1988)。
[811] 刘开泰等,卫生研究,**20**(2),6(1991)。
[812] 崔春国,环境化学,**3**(6),70(1984)。
[813] 吴乾丰,环境科学丛刊,**5**(4),8(1984)。
[814] 曹通等,工业卫生与职业病,**16**(1),43(1990)。
[815] 余万俊等,营养学报,**12**(1),63(1990)。
[816] 何世玉等,光谱仪器与分析,**3**,12(1991)。

[817] 曾得国,光谱仪器与分析,(3),36(1990)。
[818] 李小平等,农业环境保护,10(4),173(1991)。
[819] 郑英等,岩矿测试,9(1),65(1990)。
[820] Maher, W. A., *Anal. Chim. Acta.*, **98** (2), 251 (1981).
[821] Buratti, M. et al., *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **17**, 25(1984).
[822] Pahlavanpour, B. et al., *Analyst*, **106**, 467(1981).
[823] 王署等,兰州大学学报,4,106(1980)。
[824] 蒋雄图等,食品与发酵工业,(1),41(1990)。
[825] Kabata-Pendias, A. et al., "Trace Elements in Soils and Plants", p. 69, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1984.
[826] 张正智等,"国外医学"医学地理学分册,2,52(1985)。
[827] Peirson, D. H., *Nature*, **241**, 252(1973).
[828] 齐文启等,分析化学,36,416(1987)。
[829] 冷松等,中山医科大学学报,1,64(1987)。
[830] 龙学念,微量元素,2,25(1986)。
[831] 王有森,"国外医学"卫生学分册,3,139(1983)。
[832] Hamilton, E. I., *Sci. Total Environ.*, **1**, 378(1972).
[833] Mcintosh, W. B. et al., *Med. Lab. Sci.*, **44**, 115 (1987).
[834] Mallete, L. E. et al., *Arch. Intern. Med.*, **146**, 770 (1986).
[835] Mannisto, P. et al., *Lancet.*, **2**, 1031(1972).
[836] 达万明等,中华内科杂志,23,28(1984)。
[837] 余郁良等,中国病理生理杂志,4,97(1988)。
[838] Shenkman, L. et al., *Clin. Immuol. Immumopath.*, **10**, 187(1978).
[839] Jefferson, J. W. et al., in Rach, R. O. (ed.) "Lithium Carrent Applications in Science、Medicine and Technology", p. 345, John Willey & Sons, Inc., New York, 1985.
[840] Zemlan, F. P. et al., *Br. J. Psychiatry*, **144**, 64 (1984).
[841] 俞俊淇等,新药与临床,8,40(1989)。
[842] 林真等,药学通报,18,22(1983)。
[843] 施雨民等,药学通报,18,6(1983)。
[844] 郁金声等,中华核医学杂志,6,102(1986)。
[845] 鲁德明等,新药与临床,8,30(1987)。
[846] 吴执中等,《职业病》,上册,191页,人民卫生出版社,北京,1982年。
[847] 张国乐,"国外医学"卫生学分册,4,204(1985)。
[848] Weinstein, M. R., *Excerp. Med. Sect.*, **2120**, 374 (1980).
[849] Perrild, H. et al., *Acta Endocr. Copeh.*, **106**, 203 (1984).
[850] 严思壮等,"国外医学"内分泌学分册,3,138(1983)。
[851] 姜佐宁,中华神经精神科杂志,21,121(1988)。
[852] 张理义等,中华肾脏病杂志,3,258(1987)。
[853] 周恒怿等,《职业中毒检验》,271页,人民卫生出版社,北京,1976年。
[854] 郑衍生等,光谱学与光谱分析,9(6),54(1989)。
[855] 姚金玉等,分析化学,19(5),594(1991)。
[856] 王强等,微量元素,2,35(1988)。
[857] 山县登著,柴之芳等译,《微量元素》,73页,人民卫生出版社,北京,1983年。
[858] Miller, R. G., et al., *J. Am. Water Works Assn.*, **76**, 84(1984).
[859] Parkinson, I. S. et al., *J. Clin. Pathol.*, **34**, 1285 (1981).
[860] 王丽增等,分析化学,15(2),118(1986)。
[861] Alfrey, A. C., *Neuro. Toxicol.*, **1**, 43(1980).
[862] Carson-Bennie, L. et al., "Toxicology & Biological Monitoring of Metals in Human", p. 16, 1986.
[863] King, S. W. et al., *Clin. Lab. Sci.*, **14**, 1(1981).
[864] Greger, J. L. et al., *Food Chem. Toxic.*, **21**, 473 (1983).
[865] Antheny, J. et al., *J. Environ Sci. Health*, **21**, (2), 191(1986).
[866] Greger, J. L., *Food Technol.*, **39**, 73(1985).
[867] Martin, R. B., *J. Inorg. Biochem.*, **28**, 181(1986).
[868] 刘凤贞等,环境与健康杂志,8(2),49(1991)。
[869] 徐格晟等,中华预防医学杂志,26(3),171(1992)。
[870] Greger, J. L., *Wld. Rev. Nut. Diet.*, **54**, 255(1987).
[871] Lundin, A. P. et al., *Clin. Res.*, **26**, 636A(1978).
[872] Savory, J. et al., *Contr. Nephrol.*, **38**, 12(1984).
[873] King, S. W. et al., *Ann. Clin. Lab. Sci.*, **12**, 143 (1982).
[874] Hase, K. et al., *J. Parenteral. Sci. Tech.*, **36**, 174 (1982).
[875] Cochran, M. et al., *Clin. Chem.*, **31**(8), 1314(1985).
[876] Siegel, N. et al., *Biochem. Biophys. Acta*, **744**, 36 (1983).
[877] Thomas, W. C., *Proc. Soc. Exptl. Biol. Med.*, **170**, 321(1982).
[878] Zumkley, H. et al., *Clin. Nephrol.*, **12**, 18(1979).
[879] Stevens, B. J., "Trace Metal Analysis & Studies in Chrome Renal Failare," Ph. D. Thesis Monash University. Melbourne, 1984.
[880] Alfrey, A. C., *Adv. Clin. Chem.*, **23**, 69(1983).
[881] Spencer, S. et al., *J. Am. Coll Nutr.*, **4**, 121(1985).
[882] Spencer, H. et al., *J. Environ. Pathol. Toxicol.*, **6** (1), 33(1985).
[883] Parson, V. et al., in Taylor, A. (ed.), "Aluminum & Fluoride in Uraemic Bone-A Possible Interrelationship in Al & Other Trace Elements in renal desease", p. 57, Bailliere Tindall, 1986.
[884] 黄国伟等,营养学报,15(2),185(1993)。
[885] Allen, V. G. et al., *J. Anim. Sci.*, **59**, 798(1984).

[886] Trapp, G. A., *Kidney International*, **29** (Suppl. 18), S-12(1986).
[887] Solheim, L. p. et al., *Anal Biochem.*, **109**, 266 (1980).
[888] de Bruin, A., "Biochem. Toxicology of Environ. Agenis", Elsevier/North Holland, 1976.
[889] Ganrot, P. O., *Environ. Health Perspectives*, **65**, 363 (1986).
[890] King, S. W. et al., *Clin. Lab. Sci.*, **14**, 1(1981).
[891] Struweiss, P. C. et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **79**, 4888(1982).
[892] Buchat, I. P., *Nephron.*, **46**(4), 360(1987).
[893] Berlyne, G. M. et al., *Lancet.*, **1**, 494(1980).
[894] 孙亚平，安徽医科大学学报，**23**(3)，225(1988)。
[895] Dyrssen, D., *Vatten*, **40**, 3(1984).
[896] Baker, I. P. et al., *Air Soil Pollution*, **18**, 289(1982).
[897] 许永香等，卫生研究，**18**(1)，20(1989)。
[898] 高吉喜等，中国环境科学，**12**(2)，118(1992)。
[899] Crapper, D. R. et al., "Al in Human Brain Diease", in Sarker, B. (ed.), "Biological Aspects of Metals & Metal-Related Diseases", Baven Press, New York, 1983.
[900] Wills, M. R. et al., in Taylor, A. (ed.), "Al Homeo Stasis in Al & Othertrace Elements in Renal Diaeses", p. 24, Bailliers Tindall, 1986.
[901] Scholtz, C. L. et al., *Clin. Neuropathol.*, **6** (3), 93 (1987).
[902] 郭志斌，化学通报，(12)，13(1988)。
[903] Kosisk, K. S. et al., *J. Neuropathol. Exp. Neurol.*, **42**, 365(1983).
[904] Lai, J. C. K. et al., *J. Neurolchem.*, **42**, 438(1984).
[905] 周倩等，中华劳动卫生职业病杂志，**6**(2)，85(1988)。
[906] 孙亚平，安徽医科大学学报，**24**(2)，92(1989).
[907] 刘景芳等，中华预防医学杂志，**26**(1)，63(1992)。
[908] Berlyne, G. M. et al., *Lancet*, **1**, 564(1972).
[909] Alfrey, A. C. et al., *N. Engl. I. Med.*, **294**, 184 (1976).
[910] Perl, D. P. et al., *Science*, **217**, 1053(1982).
[911] Brown D. J. et al., *Lancet*, **11**, 343(1982).
[912] ParKinson, I. S. et al., *J. Clin. Pathal.*, **34**, 1285 (1981).
[913] Savery, T. et al., in Taylor, A. (ed.), "Al & Other Trace Elements in Renal Diaeases", p. 246, Bailliers Tindall, 1986.
[914] Cornelis, R. et al., in Quelhorst, E. A. et al. (eds), "Trace Element in Renal Insufficiency", p. 1, Kraper Basel, 1984.
[915] Taylor, A. et al., *Ann. Clin. Biochem.*, **22**, 351 (1985).
[916] Halls, D. J., *Analyst*, **109**, 1081(1984).
[917] Ehman, W. D. et al., in Savory J., Wills, M. R. (eds), "Al Analysis in Biological Materials", p. 23, University of Virginia Press, 1983.
[918] Mauras, Allain, P., *Anal. Chem.*, **57**, 1706(1985).
[919] 李师鹏等，分析试验室，**9**(2)，15(1990)。
[920] Bezur, L, et al., *Analyst*, **108**, 553(1983).
[921] Subramanian, K. S., *Prog. Anal. Spectrosc.*, **9**, 237 (1986).
[922] Anderson, J. R. et al., *Analyst*, **111**, 657(1986).
[923] Pierson, K. B., et al., *Anal. Chem.*, **58**, 1744(1986).
[924] 任大林等，天津医学院学报，**4**，4(1991)。
[925] 何世玉等，分析测试通报，**10**(2)，64(1991)。
[926] 王林等，卫生研究，**20**(5)，38(1991)。
[927] 李建华等，分析化学，17(7)，632(1989)。
[928] de Pablos, F. et al., *Analyst*, **111**, 1159(1986).
[929] 邓水平等，分析化学，**16**(10)，892(1988)。
[930] Nickless, G., *J. Chromatogr.*, **313**, 129(1985).
[931] Gosink, T. A., *Anal. Chem.*, **47**, 165(1975).
[932] 吴晓军等，色谱，**5**(2)，116(1987)。
[933] 张宜春等译，《植物营养原理》，农业出版社，北京，1987年。
[934] 金河成等，"甘蓝型油菜磷、硼营养相互作用的研究"，中国农业科学院研究生论文，1986年。
[935] 曹享云等，"硼对棉花养分吸收和磷代谢影响的研究"，华中农业大学研究生论文，1987年。
[936] 中国农业科学院土壤肥料研究所编译，《农业中的微量营养元素》，1984年。
[937] Hunt, C. D. "Effect of Boron on Growth and Mineral Metabolish Spurenelem Symp., 4th", p. 149, 1983.
[938] 李健学，地方病通报，**2**，4(1988)。
[939] 刘铮等译，《土壤微量元素译文集》，江苏科学技术出版社，南京，1981年。
[940] 袁光咏，"低芥油菜和普通油菜的硼素营养研究"，中国农科院研究生院论文，1988年。
[941] 谢青，"棉花对硼的吸收，转运和分配以及硼调控棉花繁殖器官发育的研究"，华中农业大学研究生论文，1989年。
[942] 华中农业大学土化系编，《微量元素营养与微肥施用》，1984年。
[943] Gamthome, J. M. et al., "Trace Element Metabolism in Man and Animals", Grittim Press, South Australia, 1982.
[944] 中科院南京土壤所编，《土壤和植物中微量元素分析方法》，科学出版社，北京，1979年。
[945] 美国公共卫生协会等编著，《水和废水标准检验法》，第十三版，中国建筑工业出版社，北京，1978年。
[946] Pougher, M. A. B. et al., *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **24**(4)253(1986).
[947] 袁婉清等，光谱学与光谱分析，**10**(1)，35(1990)。
[948] Mir. J. M. et al., *Talanta*, **33**(6), 541(1986).
[949] 马自成，分析测试通报，**6**(5)，36(1987)。

[950] 曾北危编著,《环境分析化学》,湖南科技出版社,长沙,1979年。
[951] Kannan, R. et al., *Indian J. Technol.*, **24**(8), 482 (1986).
[952] 肖纯等,中国茶叶,**12**(4),28(1990)。
[953] Kumar, R., et al., *Indian J. Chem.*, **25A**(8), 793 (1986).
[954] 中国农牧渔业部农业局编,《微量元素肥料研究与应用》,湖北科技出版社,武汉,1986年。
[955] Asal, K. et al., *Chem. Abstr.*, **80**, 112665d(1974).
[956] 滨田澈,"奇迹之锗效果",p. 107,德间書局,東京,1983.
[957] 串田一郎,"锗对癌有效",p. 109,健康研究所,大阪,1985.
[958] 太田富藏,"癌体质可用锗改善",p. 113,AlS出版社,東京,1984.
[959] Aso, H., *Micro Biol. Immunol.*, **29**, 65(1984).
[960] 刘元方等,科学通报,**29**(4),235(1984)。
[961] Schroeder, H. A. et al., *J. Chron. Dis.*, **20**, 211 (1976).
[962] 姜宏哲等,化学(台湾),**47**(2),111(1989)。
[963] 苗健,《第一届锗研讨会资料汇编》,21页,上海,1990年。
[964] Hamilton, E. H. et al., *Sci. Total Environ.*, **1**, 341 (1973).
[965] Rochow, E. G. et al., "The Chemistry of Germanium, Tin and Lead", Pergaman Press, Oxford, 1973.
[966] 李贺成,中国食品卫生杂志,**5**(1),47(1992)。
[967] 李贺成,《牡丹江市1992年药学学术年会研讨班资料》,1992年。
[968] Hill, B. T. et al., *Cancer Res.*, **42**, 2582(1982).
[969] 马峰俊等,药学学报,(1),63(1989)。
[970] 聂毓秀等,白求恩医科大学学报,**16**(2),105;109 (1990)。
[971] Mizushima, Y. et al., *Int. Arch. Allergy Appl. Immunol.*, **63**(3), 338(1980).
[972] 白明章等,高等学校化学学报,**8**(7),626(1987)。
[973] 高绍仪等,微量元素,(3),2,(1990)。
[974] 聂正等,《第一届锗研讨会资料汇编》29页,上海,1990年。
[975] 公開特許公报,昭59—16825(1984),石川明等.
[976] 尹宗柱等,生物化学杂志,**2**(5),91(1986)。
[977] Matsumoto, H. et al., *Soil Sci. Plant Nutr.*, **22**, 191 (1976).
[978] Suzuki, F. et al., *J. Interferon Res.*, **4**(2), 223 (1984).
[979] Kumano, N. et al., *Tohoku J. Exp. Med.*, **146**(1), 97 (1985).
[980] 赵法伋等,同[974],102页。
[981] 上官国强等,微量元素,(3),8(1990)。
[982] 尹昕等,同[974],114页。
[983] 俞鸣瑶,同[974],34页。
[984] 张树功等,同[974],72页。
[985] 张树功等,化学学报,**48**,879(1990)。
[986] 张树功等,《国际应用生物无机化学学术研讨会论文摘要集》,59页,武汉,1990年。
[987] 张贵林等,微量元素,(3),16(1990)。
[988] 王光荣等,同[974],78页。
[989] 邵玉芬等,同[974],80页。
[990] Schroeder, H. A. et al., *J. Nutr.*, **96**, 37(1968).
[991] 李贺成,中国食品卫生杂志,**5**(1)47(1992)。
[992] 李贺成,《全国锗的研究和应用学术会议论文集》,九江,1992年。
[993] 李贺成,中国食品卫生杂志,**6**(1),50(1993)。
[994] Castillo, J. R. et al., *Atomic Spectroscopy*, **2**(5), 159 (1981).
[995] 卫永第等,中草药,**22**(4),163(1991)。
[996] 陈则树等,分析化学,**19**(2),1405(1991)。
[997] 李莲等,浙江食品工业,**4**(4),15(1992)。
[998] 贺晓唯等,分析化学,**17**(4),289(1989)。
[999] Shen, H. et al., *Analyst*, **112**, 887(1987).
[1000] 何应律等,分析化学,**17**(7),639(1989)。
[1001] 何应律等,岩矿测试,**8**(4),311(1989)。
[1002] 徐一成等,化学试剂,**11**(5),257(1989)。
[1003] 谢景林等,微量元素,(3),14(1990)。
[1004] 冯立等,污染防治技术,**4**(3),1(1991)。
[1005] 庞志功等,药物分析杂志,**10**(5),300(1990)。
[1006] Joy, C. M. et al., *Anal. Chim. Acta*, **173**, 59(1985).
[1007] 李南强等,分析试验室,**7**(10),10(1988)。
[1008] 孙长清等,分析测试通报,**10**(6),47(1991)。
[1009] Herden, E., *Anal. Chim. Acta*, **173**, 89(1985).
[1010] Minkoff, S. et al., *J. Periodontal*, **58**(7), 470(1987).
[1011] Mauras, Y. et al., *Clin. Chem. Acta*, **156**(3), 315 (1986).
[1012] Richard, S. et al., *J. Mol. Cell Cardiol.*, **21**(9), 865 (1989).
[1013] 陶勇,卫生研究,**22**(4),213(1993)。
[1014] 饮用天然矿泉水国家标准 GB 8537—87。
[1015] Varo, P. et al., *Int. J. Vitam. Nutr. Res.*, **52**(3), 342 (1982).
[1016] 堀口博著,安家驹译,《公害与毒物、危险品》,化学工业出版社,北京,1981年。
[1017] Curzon, M. E., *J. Dent. Res.*, **64**(12), 1386(1985).
[1018] Frank, R. M. et al., *Arch. Oral. Biol.*, **34**(8), 593 (1989).
[1019] Carzon, M. E., *Arch. Oral. Biol.*, **29**(3), 211(1984).
[1020] Morita, H. et al., *Sci. Total Environ.*, **54**, 95(1986).
[1021] Blakely, R. L., *Am. J. Phys Anthropol.*, **80**(2), 173 (1989).
[1022] Price, T. D. et al., *Am. J. Phys. Anthropol.*, **70**(3), 365(1986).
[1023] 赵文虎等,中国环境科学,**12**(5),360(1992)。

[1024] Athanassouli, T. M., *J. Dent. Res.*, **62** (9), 989 (1983).
[1025] Anttila, A., *Arch. Oral. Biol.*, **31**(11), 723(1986).
[1026] Mellberg, J. P. et al., *Caries Res.*, **24**(2), 93(1990).
[1027] Stock, C. E., *J. Reprod. Fertil.*, **87**(2), 463(1989).
[1028] Mortimer, D. et al., *J. Exp. Zool*, 246 (2), 194 (1988).
[1029] Mortimer, D. et al., *J. Exp. Zool*,, 237 (1), 21 (1986).
[1030] 李赛君等,理化检验(化),**26**(2),94(1990)。
[1031] 王庆广等,光谱学与光谱分析,**11**(6),45(1991)。
[1032] 许禄等,分析化学,19(3),277(1991)。
[1033] 何永顺,分析测试通报,**10**(1),67(1991)。
[1034] 张勇等,山西大学学报(自),**64**(2),173(1991)。

基本参考文献

1. 王夔主编,《生命科学中的微量元素》,上、下册,中国计量出版社,北京,1991年。
2. 中国医学科学院卫生研究所编著,《食物成分表》,第三版,人民卫生出版社,北京,1989年。
3. 北京市卫生防疫站、中国预防医学科学院营养与食品卫生研究所和北京市食品工业协会编,《北京地区食物营养成分表》,轻工业出版社,北京,1990年。
4. Ensminger, A. H., "Foods & Nutrition Encyclopedia", lst-ed. New York, 1983.
5. 周俊民等译,科学图书大库,《食物营养与饮食治疗》,上册,徐氏基金会出版,台北,1974年。
6. Schroeder, H. A., "The Trace Elements and Man", The Devio-Adair Company, London, 1973.
7. Norseth, T., "Handbook on the Toxicology of Metals", Holland, 1979.
8. Brown, S. S., in Savory, J. (ed.), "Chemical Toxicolog Clinical Chemistry of Metals", Academic Press, New York, 1983.
9. Dunford, H. B., in Eichhorn, G. L. et al. (eds), "Adv. Inorg. Biochem.", Elsevier, New York, 1982.
10. 冯宗榴等编,《现代微量元素研究》,中国环境科学出版社,北京,1987年。

kui ning

奎 宁 Quinine

见生物碱。

kuilin he yikuilin

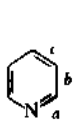
喹啉和异喹啉　Quinoline and Isoquinoline

陈大义　吉林化工集团公司研究院

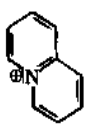
1.　喹啉……140
1.1.　结构……140
1.2.　物理性质……141
1.3.　化学性质……141
1.3.1.　环氮上的反应……141
1.3.2.　环碳上与亲电试剂的反应……142
1.3.3.　环碳上与亲核试剂的反应……143
1.3.4.　卤喹啉与亲核试剂的反应……144
1.3.5.　喹啉的氢化……144
1.3.6.　喹啉的氧化……144
1.3.7.　环碳上烷基的反应……144
1.4.　喹啉的合成……144
1.4.1.　Skraup 合成……145
1.4.2.　Doebner-Von Miller 合成……145
1.4.3.　Combes 合成……145
1.4.4.　Triedlander 合成……146
1.4.5.　Pfitzinger 合成……146
1.4.6.　Camps 合成……146
1.4.7.　其他合成法……147
1.5.　用途……147
1.5.1.　医药……147
1.5.2.　染料……148
1.5.3.　分析化学试剂……149
1.5.4.　抗氧剂……149
1.5.5.　缓蚀剂……149
1.5.6.　农业化学品……149
1.5.7.　催化剂……150
1.5.8.　用于冶金工业……150
2.　异喹啉……150
2.1.　结构和物理性质……150
2.2.　化学性质……150
2.2.1.　环氮上的反应……150
2.2.2.　环碳上的反应……151
2.2.3.　氢化反应……151
2.2.4.　氧化反应……152
2.2.5.　环碳上烷基的性质……152
2.3.　异喹啉的合成……152
2.3.1.　Bischler-Napieralski 合成……152
2.3.2.　以席弗碱为前体化合物的环化合成……152
2.3.3.　其他合成方法……152
2.4.　用途……153
2.4.1.　医药……153
2.4.2.　抗氧剂……154
2.4.3.　农业化学品……154
2.4.4.　缓蚀剂……154
3.　毒性和包装……154
基本参考文献……154

喹啉和异喹啉系萘状含氮杂环化合物，即在其1-或2-位上，N代替了CH，故可叫氮杂萘。它们也可看成由纯碳苯环和杂环吡啶骈合而成的稠合环系。由于吡啶环上有三个不同性质的边，即 *a* 边、*b* 边和 *c* 边，所以和一个苯环并合时，理论上应有三种苯并吡啶环系。

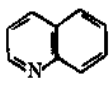
喹啉，是 Rungl 在1834年从煤焦油中分离得到的。稍后，用碱干馏抗疟药物奎宁（quinine）也得到这种化合物，喹啉因此而得名。由煤焦油的洗油或萘油中提取而



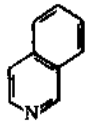
吡啶
(1)



(苯并[*a*]吡啶)
喹啉盐
(2)



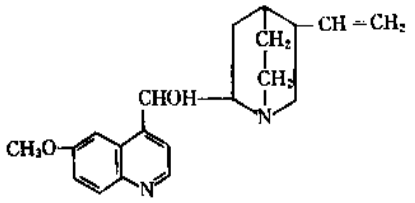
(苯并[*b*]吡啶)
喹啉
[91-22-5]
(3)



(苯并[*c*]吡啶)
异喹啉
[119-65-3]
(4)

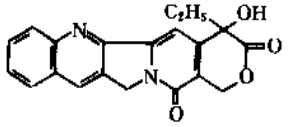
得到的喹啉中，异喹啉约占1%。两者可以利用碱性的不同分开，因为异喹啉的碱性（$pK_a=5.40$）比喹啉的碱性（$pK_a=4.94$）强。喹啉的酸性亚硫酸盐溶于乙醇，但异喹啉的同一种盐则不溶。1885年首次利用这一性质从粗喹啉馏分中将二者分离。

喹啉的衍生物在自然界中存在很普遍，如金鸡纳树皮生物碱类（cinchona alkaloids），其中尤以奎宁的药用价值（治疟疾）最大，其结构式如（5）。



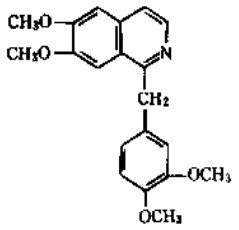
（5）

还有一种治几种癌症有效的喜树碱（camptothecine），它是一个较复杂的喹啉衍生物，其结构式如（6）。异喹啉

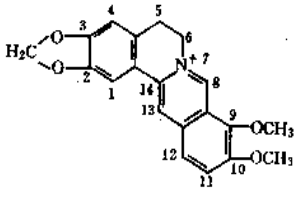


（6）

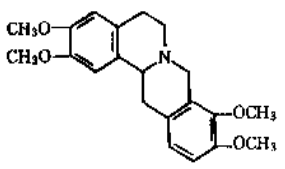
的衍生物则是天然存在的最重要的一类生物碱，如罂粟碱（papaverine）（7）、小檗碱（又名黄连素，berberine）（8）、延胡索乙素（tetrahydropalmetne）（9）、青藤碱（sinomenine）（10）等。



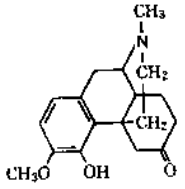
（7）



（8）



（9）



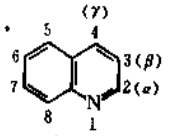
（10）

喹啉和异喹啉及其衍生物在有机合成、染料和药物中起着十分重要的作用。它们还广泛用作催化剂、溶剂、缓蚀剂、分析试剂、农业化学品等。

美国、日本及西欧一些国家都有喹啉的生产，其规模一般在千吨以下。中国鞍山、北京、上海等地的焦化厂也都有小量的生产。

1. 喹 啉

喹啉的成环原子编码从萘。即：



1.1. 结 构

喹啉具有和萘一样的分子结构，仅在1-位上，N代替了CH。根据分子轨道理论的观点，它像萘一样，分子中十个 p 电子是互相交叠的。但由于在环节中有一个电负性很强的氮原子，所以它更像吡啶分子，环上电子云密度下降了，它发生亲电取代反应的能力比萘要小得多，它的共振能值也比萘小，不过比吡啶还是大很多。这说明在喹啉分子中吡啶环和苯环的所有环上 π 电子（包括氮上 p 电子）是存在着一个相互交叠的大 π 键的。

按照价键学说，喹啉分子是由一些共振结构组成的共振杂化体，分子中的双键位置远不像苯那样，是有一定程度的"定域化"的，环上各点的电子云密度是不相等的见图1。在外磁场中，各个位置上的氢质子的化学位移值也是不等的，且比萘分子的有更大的差值。

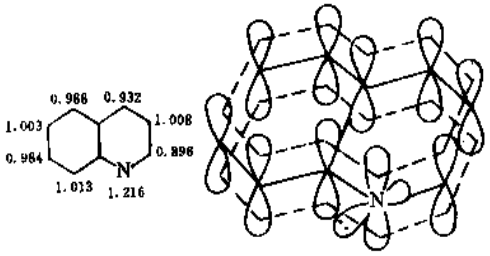
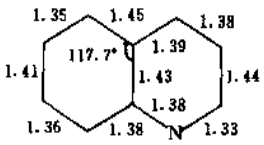


图1 π 电子云密度图

喹啉是平面型分子，其键角除一个是117.7°外，其余11个内角均是120±1°，键长如下（Å，1Å＝0.1nm）：



可以看出，键长的平均化程度还是很高的。

1.2. 物理性质

喹啉为无色高屈光收湿性液体，在空气中逐渐变黄-黑色，有刺激难闻气味，难溶于冷水，24℃时在水中溶解9.4g/L，可溶于普通有机溶剂。其物理性质见表1。

表1　喹啉和异喹啉的物理性质

性　能	喹　啉	异喹啉
熔点，℃	约−15	6.4
沸点，℃	237.63	243.25
ΔH，kJ/mol	46.4（计算值）	49.0
折射率 n_D	1.6293（15℃）	1.6208（30℃）
密度（30℃），g/cm³	1.0858	1.0910
K_a	8.9×10^{-10}（25℃）	2.5×10^{-9}（20℃）
粘度（30℃） mPa·s（=cP）	2.997	3.2528

喹啉是芳香环，其实验共振能ERE比萘略小，喹啉、异喹啉与萘的ERE值（kJ/mol）比较为：

萘	喹啉	异喹啉
255.3～314	196.7～288.8	163.3～238.6

喹啉的紫外吸收在275nm处有强峰，315nm处有弱峰。喹啉的拉曼光谱示出，在521、758和1372cm⁻¹处有强峰。喹啉的红外光谱图表明，它与萘环有许多相似之处。在1650～1500cm⁻¹处有强峰。

喹啉的H的化学位移（δ/ppm）为：

位置	2-H	3-H	4-H	5,6,7,8-H	最大差值
δ/ppm	8.84	7.13	7.25～8.30	7.25～8.30	1.71

1.3. 化学性质

喹啉在结构上是吡啶和苯的稠合体，但在化学反应中它的行为却像吡啶和萘的"混合体"。

喹啉环碳上与亲电试剂的反应比苯、萘要困难，但比吡啶容易得多。因为苯环是亲电反应的活化基团，它和吡啶环稠合，可活化吡啶环。喹啉与亲核试剂的反应很容易进行，比吡啶还更容易。

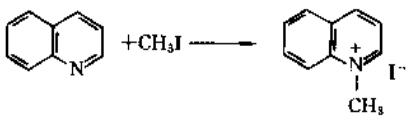
亲电取代几乎仅发生于苯环，亲核取代发生于吡啶环。这些取代都受到环氮的影响和进攻试剂分子的不同位置的极性的影响。

环氮上的反应类似于吡啶，环碳上亲电反应和亲核反应都比吡啶容易。

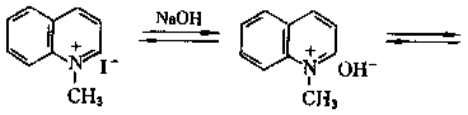
1.3.1. 环氮上的反应

(1) 质子化　喹啉类似吡啶分子，含有一个三价氮原子，所以，它也是一个碱，$pK_a=4.94$，但碱性比吡啶的碱性（$pK_a=5.23$）弱。喹啉能与无机酸反应生成盐。其盐酸盐的熔点为134℃，硫酸盐熔点为164℃。

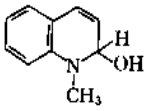
(2) 烷基化　喹啉与卤烃反应，如与碘甲烷反应可得喹啉季铵盐。



a. 这种季铵盐与强碱反应则生成季铵碱。这种季铵碱分子中，原来氮原子上的一对未共用电子与体系中的共轭酸结合，形成带有正电荷的氮，因而使得整个吡啶环上的π电子云更倾向于氮原子，环氮原子的这种强吸电子作用能使2-位环碳原子带有足够的正电性，结果是季铵碱互变异构为中性的羟基化合物，后者，有人称之为假碱。



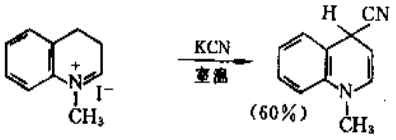
季铵盐　　季铵碱

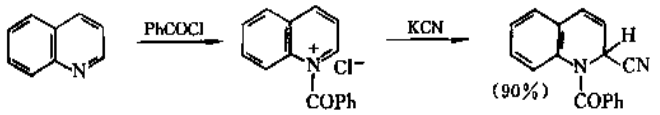


假碱

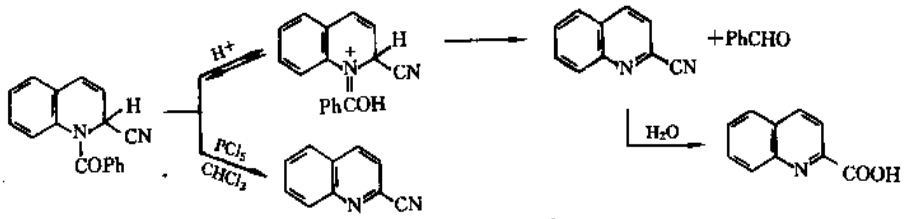
假碱分子中，2-位碳原子上同时连有两个官能团（—OH和 —N—CH₃），这种结构不太稳定，能进一步发生电子转移并开环而形成邻二取代苯。

b. 喹啉季铵盐与氰化钾反应，常温下生成另一种假碱。





(1)



(2)

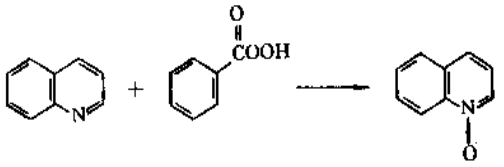
如在高温（210℃）下，则生成4-氰基喹啉。

(3) 酰基化　喹啉容易被酰卤酰基化，得到的*N*-酰基喹啉盐，再和氰化钾反应（称做Reissert反应），得到*N*-酰基-2-氰基二氢喹啉（称做Reissert化合物），见式（1）。

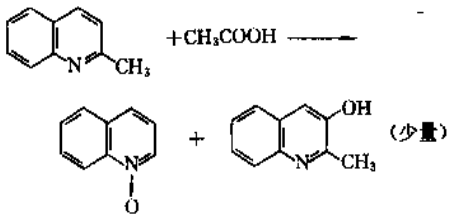
Reissert化合物有许多用途，可用来合成许多喹啉衍生物。例如，合成喹啉-2-羧酸，见式（2）。

(4) 氧化反应

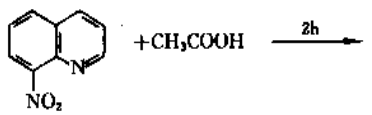
a. 喹啉分子中的环氮原子上的末键电子对，很容易被氧化而生成*N*-氧化物。氧化剂可以是过氧化氢、过氧醇和各种取代过氧苯甲酸等。

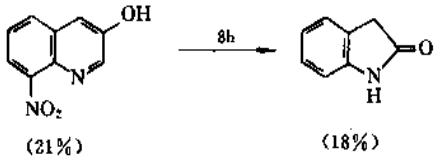


b. 各种取代的喹啉化合物在进行上述氧化反应时，往往有较复杂的情形，即会同时生成其他氧化产物。例如：

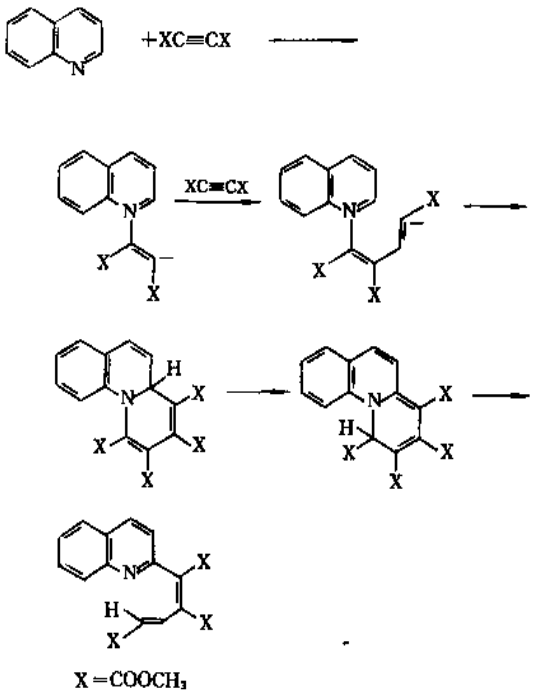


c. 当8-位取代喹啉与过氧化物反应时，有更复杂的情况，即除了得3-羟基喹啉化合物外，还会生成缩环化合物和开环化合物等，例如：





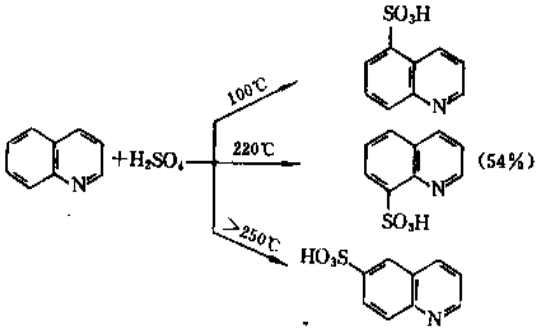
(5) 与丁炔二酸酯的反应



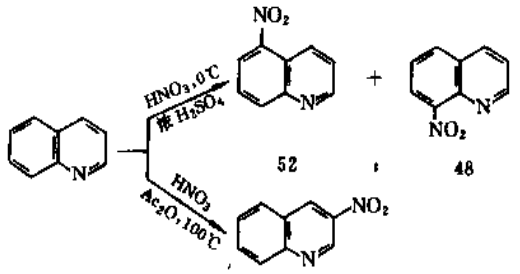
1.3.2. 环碳上与亲电试剂的反应

喹啉环与亲电试剂的反应多在强酸性环境中进行，由于吡啶环被质子化，苯环的电子云密度要比吡啶环的高，试剂主要进攻苯环上的5-和8-位。当酸度降低，吡啶环的3-位取代物显著增加，有时甚至成为主要产物。

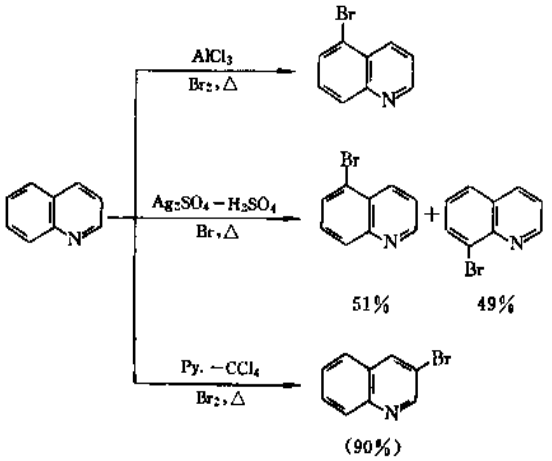
(1) 磺化　喹啉磺化比起吡啶来要容易得多，但仍需一定的温度。在较低温度下，主要是5-位和8-位取代物；当温度超过250℃时，6-位磺酸是主要产物。如用发烟硫酸磺化，则得5-、7-和8-位取代的混合物。



(2) 硝化　用冷硝酸和发烟硫酸硝化喹啉，得总收率为87%的5-位和8-位硝基喹啉的混合物。如用硝酸-乙酐硝化，则得单一的3-硝基喹啉。



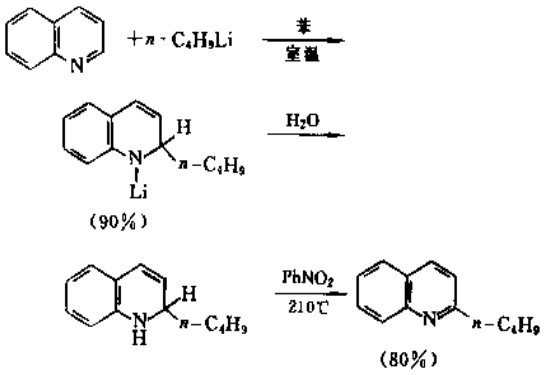
(3) 卤化　喹啉在浓硫酸中于室温下通入氯气，可得17%5-位、21%8-位氯喹啉和32%5，8-二氯喹啉。用溴使喹啉溴化，产物与反应温度有关。低于300℃，发生亲电反应，产物以3-溴喹啉为主；高于450℃，产物以2-溴喹啉为主，主要是自由基反应。用路易斯酸为催化剂，反应主要在苯环上进行。一般认为，这个反应是典型的亲电取代反应，而其他溴化反应特别是发生在3-位上的反应，则是比较复杂的。



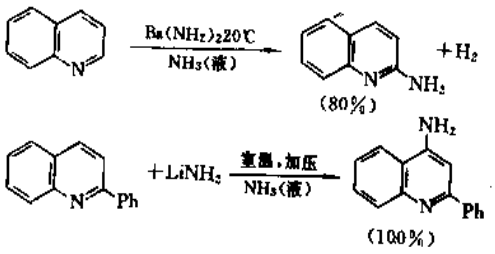
喹啉环碳上不发生Friedel-Crafts烷基化或酰基化反应。酰卤或卤烃优先在环N上反应。

1.3.3. 环碳上与亲核试剂的反应

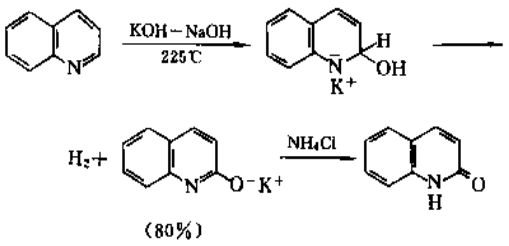
(1) 与有机金属化合物反应　有机锂、有机镁化合物与喹啉反应先得2-位取代的二氢喹啉，然后可氧化为2-位取代喹啉。



(2) 与$NaNH_2$等反应　氨基钠、氨基钾、氨基钡与喹啉反应，产物以2-氨基喹啉为主；如2-位已有取代基，反应发生在4位。

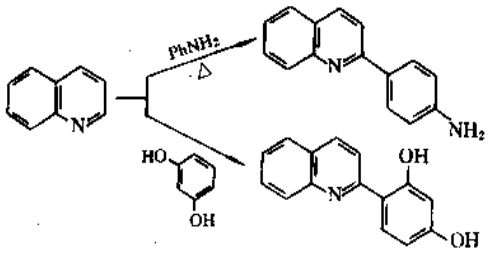


(3) 与KOH和NaOH反应



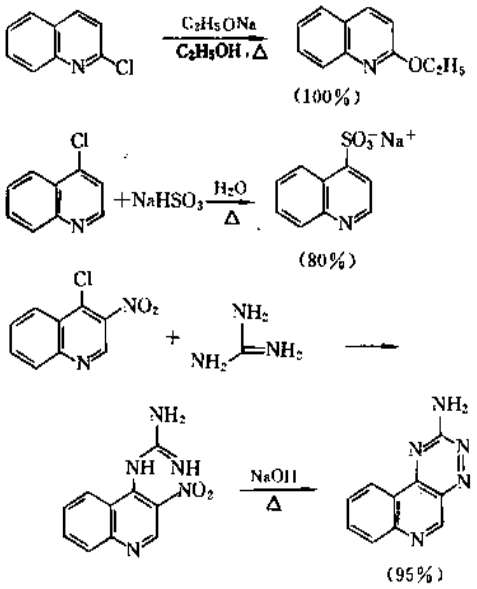
反应在较高温度下进行，生成α-喹啉酮。

(4) 与酚和芳香胺反应　因酚和芳香胺的邻对位有一定的亲核性，故可与喹啉反应。



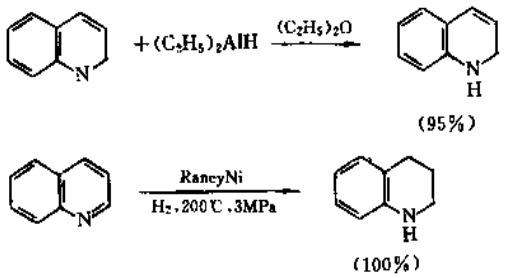
1.3.4. 卤喹啉与亲核试剂的反应

卤喹啉与亲核试剂的反应是非常容易的，特别是在2-和4-位的卤素。



1.3.5. 喹啉的氢化

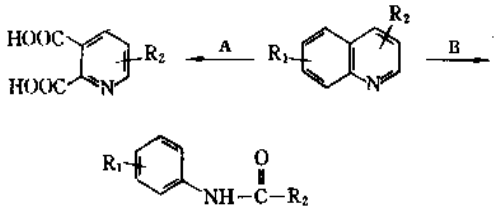
喹啉容易氢化，一般吡啶环比苯环容易氢化，分子中含氮环首先被还原。例如利用金属氢化物、加氢催化剂和金属加酸等方法，都能顺利地将喹啉还原为1，2-二氢喹啉和1,2,3,4-四氢喹啉。



5,6,7,8-四氢喹啉可以在浓盐酸中以pt为催化剂氢化喹啉而得，反应时间如延长则得十氢喹啉。

1.3.6. 喹啉的氧化

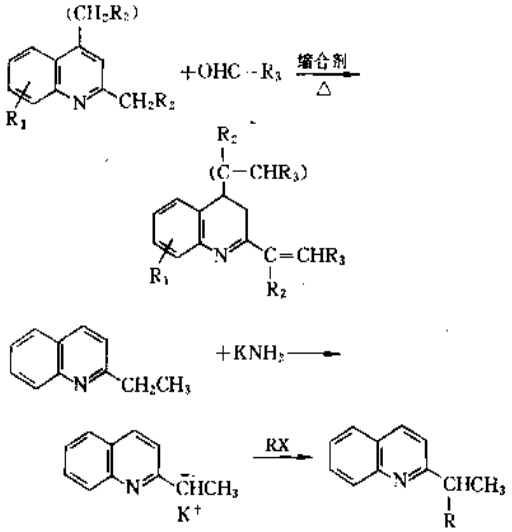
喹啉不易氧化，甚至铬酸溶液也只能使其缓慢氧化。但$KMnO_4$能使其氧化为吡啶羧酸。即在强氧化剂的作用，能发生开环反应，首先开环的部位是分子中纯碳环部分。



当$R_1=R_2=H$或烷基时，按照A方向开环；当$R_1=H$，R_2=2-烷基、2-芳基或羟基等基团时，按照B方向开环。

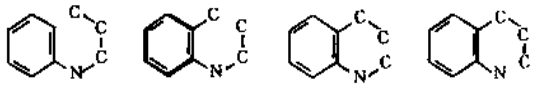
1.3.7. 环碳上烷基的反应

像苯系中苄基一样，尤其是吡啶环部分的2-位和4-位上的烷基由于受环氮原子的影响，侧键中α-碳原子上的氢比苄基氢更活泼。烷基取代喹啉的侧键反应可表示如下：



1.4. 喹啉的合成

喹啉环的形成理论上有三条途径：(1) 先有苯环后形成吡啶环，(2) 先有吡啶环后形成苯环，(3) 苯环和吡啶环同时形成。但实际上只有 (1) 是普遍使用的，(2) (3) 实例很少。关于第一条途径的合成法设计，一般又可分为四大类如下：

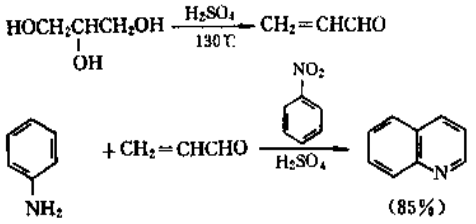


Ⅰ类　Ⅱ类　Ⅲ类　Ⅳ类

其中又以第Ⅰ、Ⅰ类的合成法较多。

1.4.1. Skraup 合成

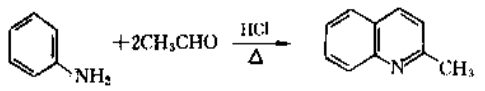
将苯胺和甘油的混合物与硝基苯和浓硫酸一起加热，即可生成喹啉。1880 年 Skraup 首先报道了这一反应，故以此命名。此法是工业上代表性的合成方法。首先是甘油在高温下受浓硫酸作用脱水形成丙烯醛；这是 α，β-不饱和醛，它立即与苯胺发生 Michael 加成，再关环、脱氢而得喹啉，硝基苯被还原为苯胺。



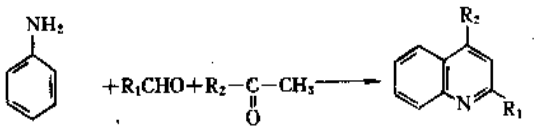
这种反应应用十分广泛，通过选择不同的芳香胺和取代的 α，β-不饱和羰基化合物，就能够合成各种取代的喹啉和含喹啉环结构的稠环化合物。

1.4.2. Doebner-Von Miller 合成

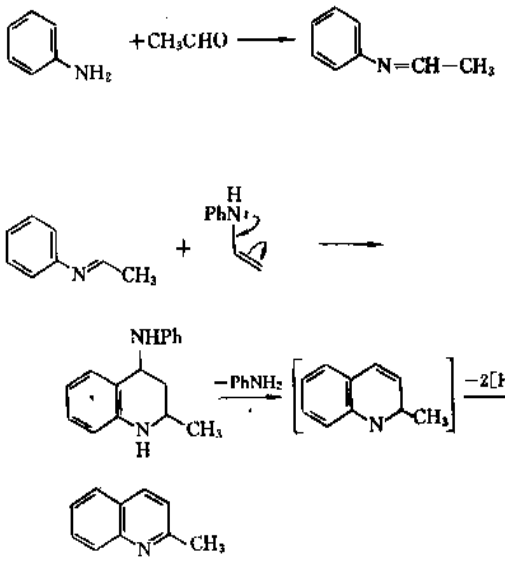
用芳香伯胺和一种醛在浓盐酸存在下共热，无需加入任何氧化剂就能生成相应的取代喹啉。



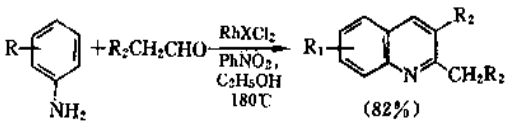
改用一分子醛和一分子甲基酮也可生成相应的取代喹啉。



该反应形式上与 Skraup 反应相似，但反应机制不同，可能首先生成中间产物希弗碱，再发生自身加成缩合反应环化，最后经芳构化得到取代的喹啉。



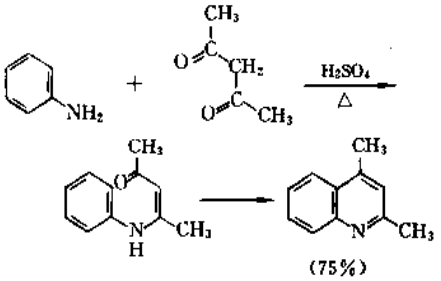
1979 年 Watanabe 利用铑络合物作催化剂，用芳胺和 -脂肪醛反应，以很好产率合成了取代喹啉。



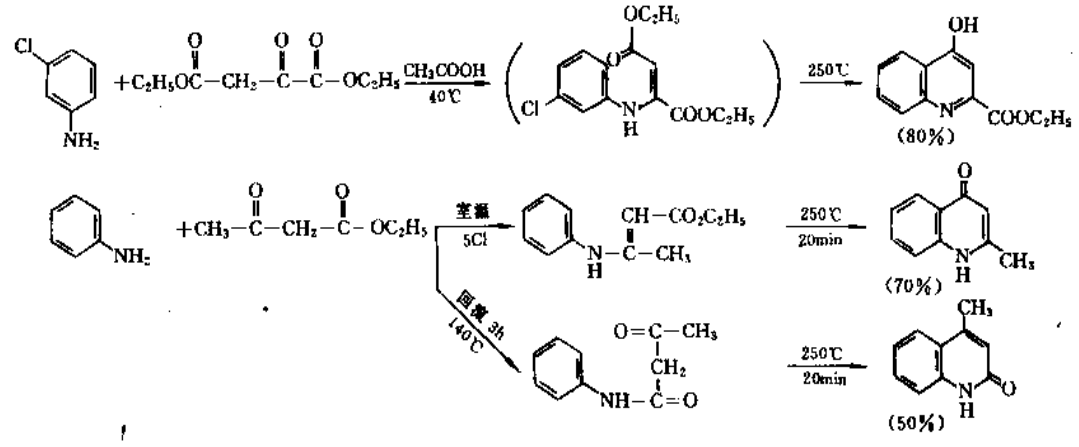
式中 X 为降冰片二烯

1.4.3. Combes 合成

将芳胺与 β-二羰基化合物在酸性环境中进行缩合，可得喹啉环。



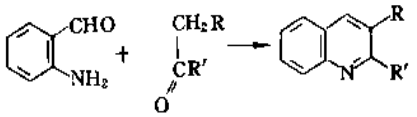
如将上述 β-二酮换成 β-酮酸酯，则称作为 Conrad-Limpach 合成。



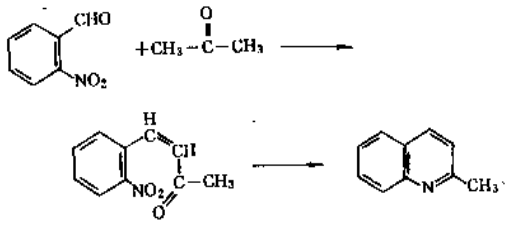
（后一反应酯先氨解为酰胺，反应不可逆，此反应称作 Knorr 合成）

1.4.4. Triedlander 合成

邻氨基苯甲醛或酮和一个含有亚甲基酮结构单元（$-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$）的化合物反应，可得 2,3,或 4-取代的喹啉。反应可在酸或碱的催化下进行，但所得产品不同。

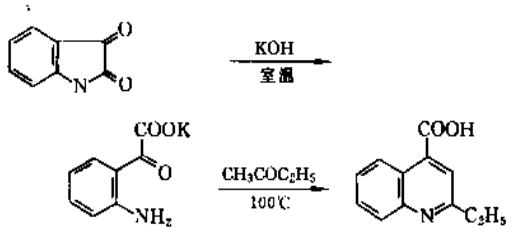


由邻硝基苯甲醛与丙酮缩合，然后在锡和盐酸存在的条件下闭环，可得 2-甲基喹啉。

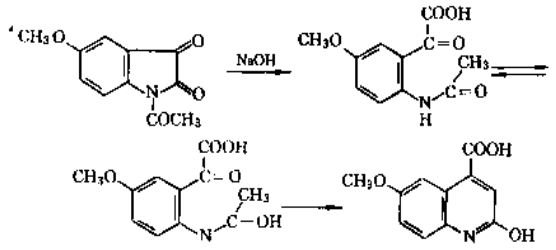


1.4.5 Pfitzinger 合成

Pfitzinger 合成系指靛红在碱性环境中与甲基或亚甲基酮生成喹啉环的反应。

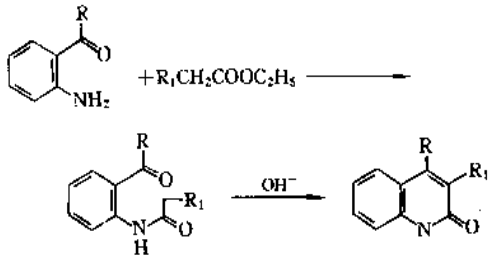


从此合成法引伸出来的，有 Halberkann 改进法如下：



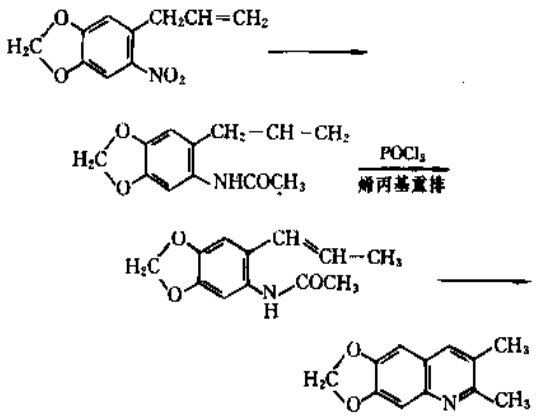
1.4.6 Camps 合成

邻氨基芳香酮与羧酸酯反应可以形成喹啉环，但羧酸酯 α-碳上至少要有 2 个氢。

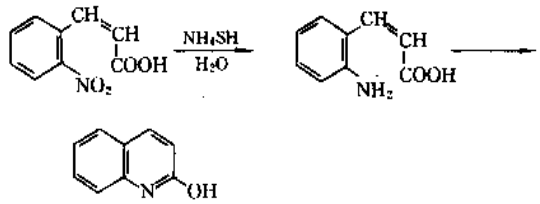


1.4.7. 其他合成法

属于第Ⅱ类合成法的例子不多，仅举一例：



属于第Ⅳ类合成法的也比较少，举例如下：



除了上述合成方法外，喹啉及异喹啉还可从煤焦油中提炼出来，即将煤焦油的萘油馏分和洗油馏分用稀硫酸洗涤，得到硫酸喹啉盐基溶液，用蒸汽蒸吹除去中性油等杂质，再用碱或氨分解。分离出来的粗喹啉及其同系物经脱水后，用高效蒸馏塔精馏，切取沸程为237.5～239.5℃的馏分段，得到含喹啉83%、异喹啉15%和甲基喹啉2%的粗喹啉。

将粗喹啉用浓度为60%的磷酸水溶液处理，冷却后过滤，即得喹啉磷酸盐结晶。用碱分解，产品纯度可达90～92%。重复用磷酸处理、水重结晶，可得纯度为98～99%的喹啉。

1.5. 用　途

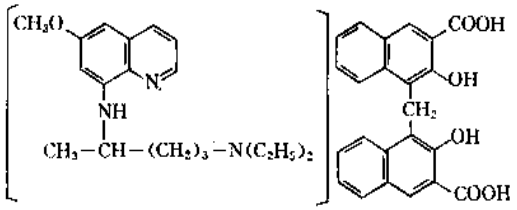
1.5.1. 医　药

许多喹啉化合物都是合成药物的中间体，故它们在医药上有着广泛的应用。喹啉最初就是从抗疟药物奎宁经干馏得到并因此而命名的。

含单个孤立喹啉环的合成药有：

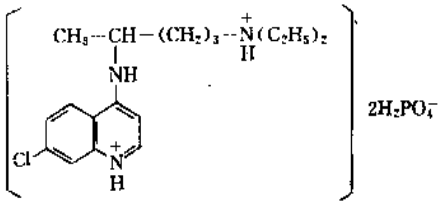
(1) 抗疟药有扑疟喹、磷酸氯喹、磷酸伯胺喹、胺酚喹啉等。

扑疟喹，其结构式如(11)，其游离碱部分系由6-甲氧基-8-氨基喹啉与对应的氯代烷[ClCH(CH₃)(CH₂)₃N(C₂H₅)₂]缩合而成(所用的酸为2,2′-二羟-1,1′-二萘甲烷-3,3′-二羧酸)。



(11)

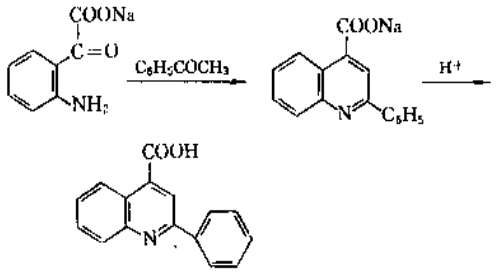
磷酸氯喹，结构式如(12)，其游离碱系由4,7-二氯喹啉与对应胺[H₂NCH(CH₃)(CH₂)₃N(C₂H₅)₂]缩合而成。



(chloroquine diphosphate)

(12)

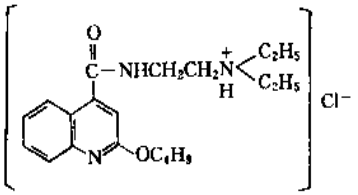
(2) 解热镇痛药例如辛可芬，其结构式如(13)系由Pfitzinger法合成。



(cinchophen)

(13)

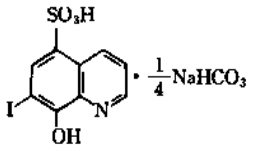
(3) 局部麻醉药例如盐酸地布卡因，其结构式如(14)，系以2-羟基-喹啉-4-羧酸为原料，经与PCl_5一同处理得2-氯-喹啉-4-甲酰氯，再以$H_2NCH_2CH_2N(C_2H_5)_2$及丁醇钠一次处理，即得地布卡因。



(nupercaine hydrochloride)

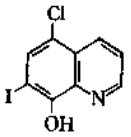
(14)

(4) 抗阿米巴病药(肠道杀菌)：有喹碘仿(15)、氯碘喹啉(16)和双碘喹啉等。它们都是以8-羟基喹啉为原料，经磺化和碘化得(15)；以三氯化碘处理得(16)。



(chinofon)

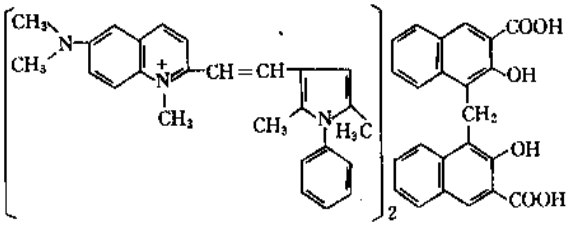
(15)



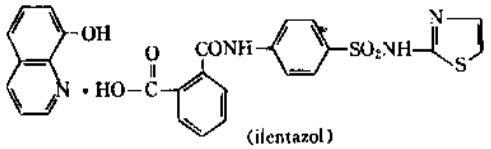
(vioform)

(16)

含单个孤立的喹啉环及其他杂环的合成药有扑蛲灵和克泻痢宁。前者系由其游离碱和酸所成的盐，该碱由2-甲基-6-二甲氨基喹啉的甲碘化物和1-苯基-2,5-二甲基吡咯醛缩合而得，其结构式如(17)。后者是8-羟基喹啉和邻羧基苯甲酰磺胺噻唑所成的盐，其结构式如(18)所示。



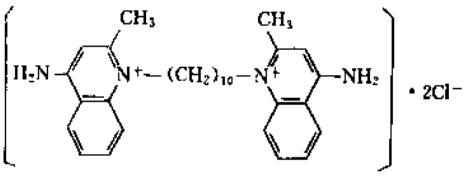
(17)



(ilentazol)

(18)

含多个孤立的喹啉环的合成药例如克菌定，其结构如(19)，是两个单元的2-甲基-4-氨基喹啉以—$(CH_2)_{10}$—在两个N之间连接，故可以两个喹啉单元和一分子$I(CH_2)_{10}I$相反应，继之用HCl处理。

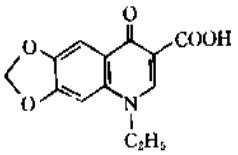


(dequaline chloride)

(19)

此外，许多取代的喹啉N-氧化物也是重要的药物。例如4-氨基-5-硝基喹啉N-氧化物有抑制肿瘤生长的作用；甲基喹啉N-氧化物和它的4-硝基、3-氯-4-硝基衍生物，喹哪啶酸(quinaldic acid)N-氧化物等都有显著的抗细菌和抗真菌药效。

美国Warner公司生产一种叫做utibid的强抗菌剂乃是一种喹啉酮化合物，其结构式如(20)所示。

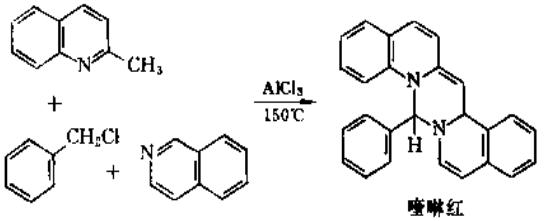


utibid (oxolinic acid)

(20)

1.5.2. 染 料

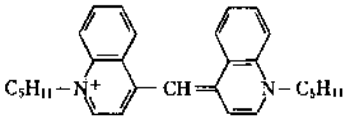
作为染料的喹啉化合物是一类在2-位或4-位带取代基的有色物质，如最简单的黄苯胺(flavaniline)为2-(4′-氨基苯基)-4-甲基喹啉。最初的光敏剂及喹啉类花青染料现仍是彩色照像的重要的光敏物质，比噻唑类花青染料重要得多。它们通常是两个喹啉核以—CH═相接的化合物，为一些含大共轭体系喹啉盐类化合物。随着共轭体系大小和结构的不同，对光的敏感区域也不同。因此选择适当的不同化合物的组成，就可使对光的敏感区域从紫外光直到红外光或其中任一段。例如，对黄、绿光敏感的喹啉红其结构式如(21)所示，可由相应的原料经缩合反应制得，其反应如下：



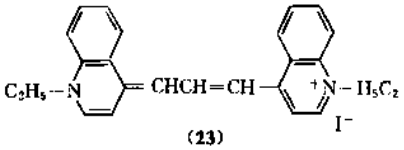
喹啉红

(21)

又如，喹啉蓝如(22)所示，对红外光敏感的隐花青(cryptocyanine)如(23)所示。

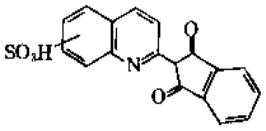


(22)



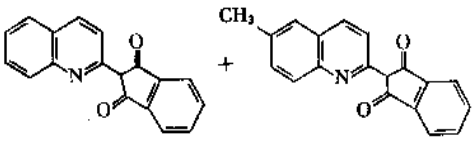
(23)

现在瑞士Sandoz公司生产的酸性黄3和直接黄22〔见(24)〕、美国Cyanamid公司和Allied公司生产的溶剂黄33〔如(25)所示〕都是在2-位上含有醌型酞酮(quinophthalone)发色团的喹啉染料。



酸性黄3(CI 47005)
直接黄22(CI 13925)

(24)



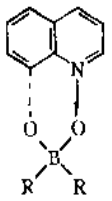
67%　　33%

溶剂黄33(CI 47000)

(25)

1.5.3. 分析化学试剂

喹啉及其衍生物的*N*-氧化物，都能作为配位体和许多金属离子形成络合物，因此是重要的分析化学试剂。例如，8-羟基喹啉*N*-氧化物与硼形成的螯合物结构如下所示(式中R=F，C_6H_5等)：



这些络合物都有其稳定的络合常数，常用它们作为螯合剂。例如8-羟基喹啉的*N*-氧化物和它的5,7-二氯或5,7-二溴衍生物都是用来测定Fe^{2+}、Ce^{3+}、Th^{4+}、Ru^{3+}和U^{6+}的有效试剂。

1.5.4. 抗氧剂

大多数含喹啉环的抗氧剂都是1,2-二氢喹啉的衍生物，例如，1,2-二氢-2,2,4-三甲基喹啉、1,2-二氢-6-癸基-2,2,4-三甲基喹啉、1,2-二氢-6-乙氧基-2,2,4-三甲基喹啉等都是美国早已工业生产的优良的抗氧剂。它们可作为抗臭氧剂、稳定剂用于橡胶加工工业中，也可作为抗光、热氧化的稳定剂用于聚烯烃中。还可用作食品抗氧剂及润滑油添加剂。

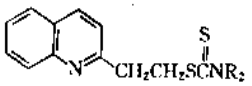
1.5.5. 缓蚀剂

几种喹啉衍生物可做缓蚀剂，例如，水泥中加入喹啉或其铬酸盐，可以防止混凝土中钢筋的腐蚀。金属如用8-羟基喹啉进行表面处理，可以抑制或减缓其腐蚀作用。乙二醇型抗冻液中可加入2-氯喹啉、4-氨基喹啉、8-硝基或羟基喹啉作为缓蚀剂。

1.5.6. 农业化学品

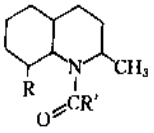
许多喹啉衍生物都可作为除草剂，例如7-氯喹啉*N*-氧化物可作为谷物种植中阔叶杂草的除草剂；取代的8-氨基喹啉具有植物性毒素的活性，可用来制备除草剂。

由*N*-取代的二硫代氨基甲酸的喹啉酯制得的除草剂，其除草活性可与2,4-D相比较。该产物系由脂肪伯胺或仲胺与CS_2反应形成相应的胺盐，再与2-乙烯基喹啉反应制得，其结构如(26)所示。



(26)

2-甲基-十氢喹啉的衍生物(27)由2-氯喹啉和间乙酚合成的苯氧基喹啉、或2,3-二取代物-4-甲基喹啉也都是除草剂。



(27)

氨基甲酸的喹啉酯可做杀虫剂；喹啉-8-羧酸衍生物及其盐展示有杀虫性能。

8-羟基喹啉的铜盐是有效的杀菌剂，在美国有工业生产(70年代就有百吨规模)。

1.5.7. 催化剂

喹啉的锂络合物可用作丙烯醛和甲基丙烯醛的1,4-加成聚合的催化剂。由不饱和二羧酸和二元醇反应并接着脱羧来制备硬泡沫体就是于170℃在2%的喹啉存在下进行的。

正构石蜡烃选择脱氢成为正构烯烃时所用的催化剂为以钠丝光沸石为载体的铂+有机碱喹啉。改进的醛化催化剂为$Co(CO)_8$+2-喹啉酮。$\geqslant C_{20}$的α-烯烃用过醋酸氧化时可以部分酯化的多聚磷酸盐+8-羟基喹啉为催化剂,得到的产物为链烯-1-环氧化物。

1.5.8. 用于冶金工业

喹啉及其某些衍生物常应用于电镀浴中,例如8-羟基-2-甲基喹啉已作为软锌电镀浴的组分;2-或4-甲基喹啉与醛的反应产物可以加入含氯化物、硫酸盐和镍的镍电镀浴中以提高电积层的延性、亮度和流平性;喹啉与表卤醇的反应产物可用于铜电镀浴中作为可溶性有机流平剂。

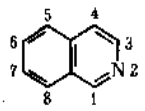
金属离子的提取往往取决于8-羟基喹啉的螯合能力。于非混溶的溶剂中,用8-羟基喹啉作螯合剂进行处理,可从酸性硫酸盐溶液中提取出Ni、Co、Cu和Zn。卤代的8-羟基喹啉与肟合用可以用来回收水溶液中的Cu和Zn。利用喹啉-8-羧酸可从水溶液中移除重金属如Hg、Cd、Cu、Pb、Zn等(含量在0.2mg/L水平上),它们最后被吸附在碳、硅胶或SiO_2-Al_2O_3上。

利用喹啉-2-羧酸,在柠檬酸盐和酒石酸盐的存在下,可以从镍和钴中分离出锌;利用该喹啉酸或8-羟基喹啉作络合剂来处理矿物,可从氧化物矿中分离开铅和锌,即沥滤出铅和用有机相萃取锌。

利用8-磺酰胺喹啉可有效地萃取分离Co、Ni和Cu。采用喹啉从4M NaOH溶液中进行提取和用1∶1水和氯仿体系进行反提取,可从过量100倍的W(Ⅵ)中提取分离微量的铼(Re)(Ⅶ);可从过量10倍的Cu(Ⅰ)、V(Ⅴ)、和Cr(Ⅵ)以及各种不同量的Mo中提取分离微量的Re(Ⅶ)。

2. 异喹啉

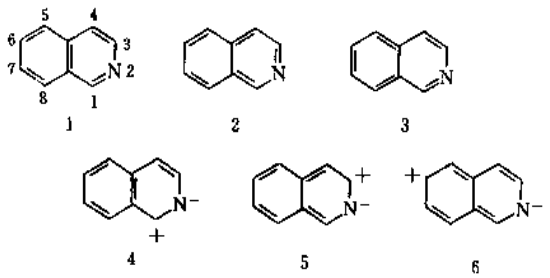
异喹啉的成环原子编码亦从萘,即:



2.1. 结构和物理性质

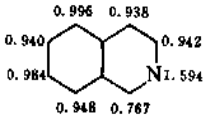
异喹啉是苯并[c]吡啶,具有和喹啉相似的物化性质。但由于其分子中环氮原子比起喹啉来,较远离了苯环,环氮原子上的一对未共享电子距离分子中心更远了一些,故它的碱性比喹啉要强些($pK_a=5.14$),几乎与吡啶的($pK_a=5.23$)相当,其偶极矩值(2.60D,1D=3.33564×10^{-30}C·m)也比喹啉的要大些。

异喹啉具有下列6种共振结构:



其中1式起最大作用。

根据分子轨道理论计算结果,喹啉的π电子云密度分子如下:



异喹啉是无色片状有点香味(类似茴香油)的低熔点物质,微溶于水而易溶于普通有机溶剂中,其物理常数见前面表1。

紫外吸收(环己烷中)λ_{max}:218nm(79000),266nm(3900),305nm(2000)。

红外吸收在1600、1560和1550cm^{-1}处有强峰。

异喹啉的H的化学位移如下:

位置	1-H	3-H	4-H	5-H	6-H	7-H	8-H	最大差值
δ/ppm	7.18~7.89	8.43	7.50	7.71	7.57	7.50	7.87	1.25

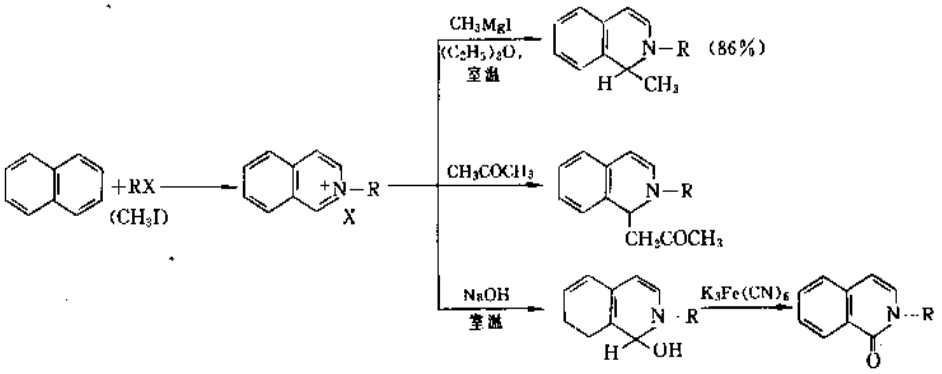
2.2. 化学性质

一般说来,异喹啉受到亲电试剂进攻时,发生取代反应的位置较分散,苯环上5-位略占优势;当接受亲核试剂进攻时,其反应点却很集中,多在1-位上。

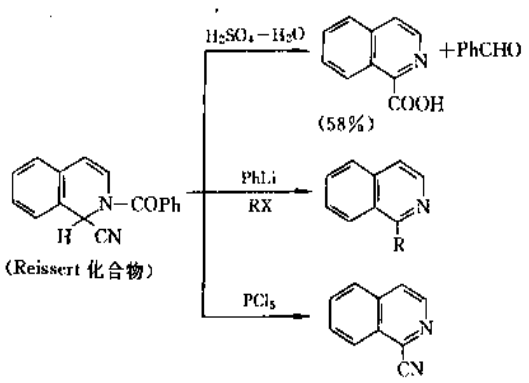
2.2.1. 环氮上的反应

(1) 异喹啉呈碱性,能与各种酸成盐。

(2) 异喹啉很容易烷基化,得到异喹啉季铵盐。这种盐很容易与亲核试剂反应:



(3) 异喹啉易酰基化，得到的 *N*-酰基异喹啉盐如与氰化钾反应，即为 Reissert 反应。像喹啉一样，异喹啉的 Reissert 化合物也是合成其衍生物的重要中间体。例如：



(4) 异喹啉可用过氧酸氧化为 *N*-氧化异喹啉。

2.2.2. 环碳上的反应

(1) 与亲电试剂的反应

a. 硝化　100℃下用混酸硝化，得到 85%的 5-位和 15%的 8-位硝基异喹啉。

b. 磺化　与硝化类似，主要发生在 5-位上。

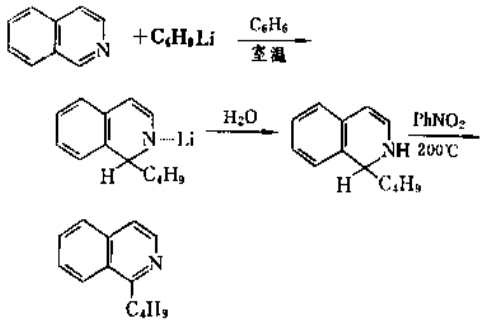
c. 卤化　主要发生在 4-位和 5-位上。在惰性溶剂如硝基苯存在下，用过量溴直接溴化异喹啉盐酸盐，可得 81%的 4-位溴化物。如有路易酸催化，用气态溴溴化时得到 78%的 5-溴异喹啉。高温下，则发生游离基卤代反应，得 1-位取代物。

(2) 与亲核试剂的反应　异喹啉与亲核试剂的反应主要是在 1-位上发生。

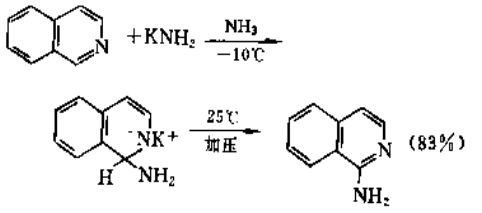
a. 烃基化　丁基锂在室温下即可与异喹啉反应，生成 1,2-二氢衍生物，后者再水解氧化得 1-丁基异喹啉，见式(3)。

b. 氨基化　用氨基钾或钠在液氨中进行，可得 1-氨基异喹啉，见式(4)。

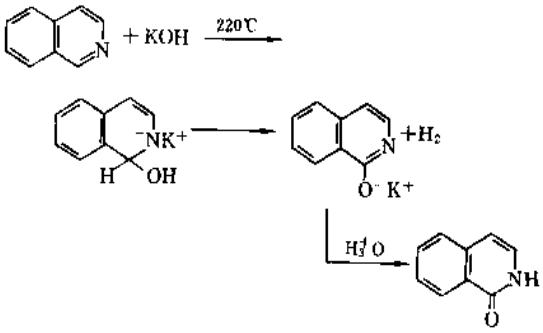
c. 羟基化　在较高温度下，异喹啉与 KOH 反应生成 1-异喹啉酮，并放出氢气，见式(5)。



(3)



(4)



(5)

2.2.3. 氢化反应

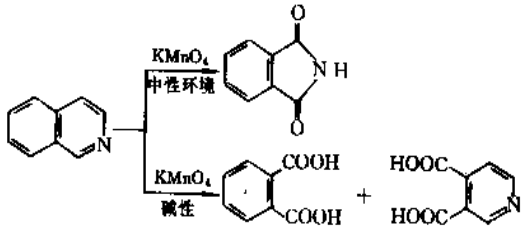
用二乙基氢化铝或硼氢化钠可使异喹啉氢化为1,2-二氢异喹啉。

用锡加盐酸或钠加乙醇容易将异喹啉氢化为1,2,3,4-四氢异喹啉。

在强酸中通过铂氧化物进行苯环选择加氢可得5,6,7,8-四氢异喹啉（收率90%）；如在含无机酸的醋酸溶液中用铂催化加氢，可定量地获得十氢异喹啉。

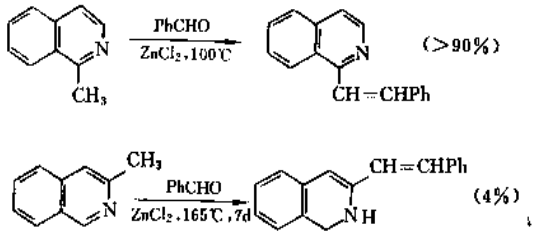
2.2.4. 氧化反应

一般的氧化剂不能氧化异喹啉环，强氧化剂可使苯环或吡啶环开裂。例如：



2.2.5. 环碳上烷基的性质

异喹啉的吡啶环上的烷基比较活泼，其中以1-位的最活泼，3-位和4-位次之。

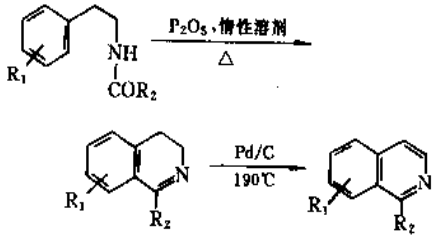


2.3. 异喹啉的合成

异喹啉环的合成类似于喹啉环的合成，通常也是先有苯环后形成吡啶环，往往以苯乙胺型结构为起始原料进行合成。

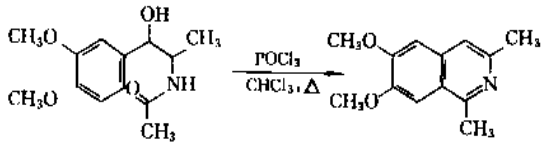
2.3.1. Bischler-Napieralski 合成

将β-苯乙胺的酰基衍生物，在P_2O_5、$POCl_3$或氯化锌等缩合剂存在下加热，可发生分子内缩合环化，得二氢异喹啉，再脱氢芳构化即得异喹啉化合物。



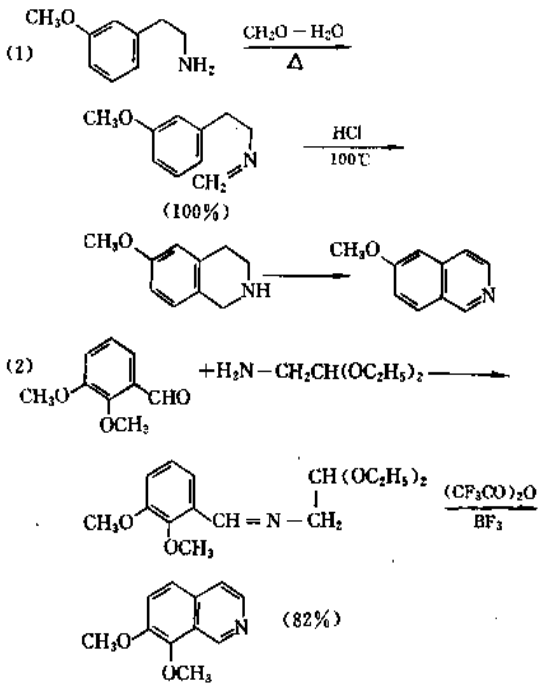
R_1=氢、烷基、烷氧基等；R_2=氢、烷基、芳基等。

将上述反应中的苯乙胺改为α-羟基或烷氧基苯乙胺，则无须加入另外的脱氢或氧化剂，就能直接生成喹啉环系化合物，这就是 Pictet-Gams 改良法。



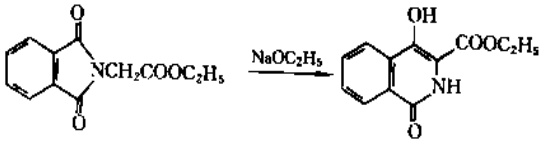
2.3.2. 以席弗碱为前体化合物的环化合成

这是合成各种特殊取代的异喹啉的一个较好方法，它既可由β-苯乙胺、苄胺等与羰基化合物反应，又可由苯基取代的醛、酮与一个氨反应来制得。举例如下：

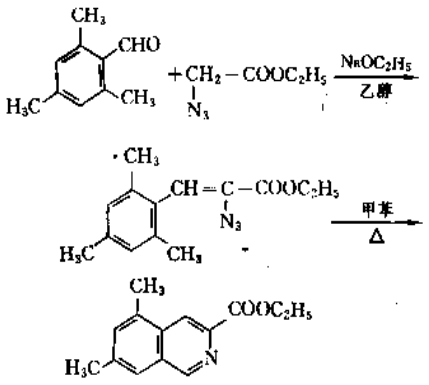


2.3.3. 其他合成方法

（1）由邻苯二甲酰亚胺环转换而来。



(2)用邻位带有一个烷基的苯甲醛和叠氮基醋酸酯，然后经热解环化而生成异喹啉化合物。



除上述合成方法外，异喹啉也可从煤焦油提取得到。将切取粗喹啉后的馏分继续切取243～246℃的馏分段，在以盐酸化物形态部分地分离出2-甲基喹啉后，含异喹啉约48～68%。

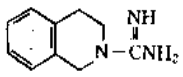
将异喹啉馏分在酒精溶液中与98%硫酸于35℃下反应生成异喹啉磺酸盐，冷却时，异喹啉磺酸盐比它的同系物磺酸盐先结晶析出。过滤后用85%的乙醇进行重结晶，再用20%氨水分解，生成的油层用水洗后，精馏切取242～243℃馏分，可得纯度大于95%的异喹啉。

2.4. 用　途

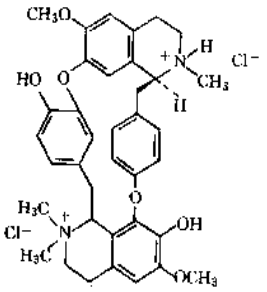
异喹啉和喹啉一样，也是一种很有用的精细化学品。它可用作减蚀剂、抗氧剂、杀虫剂、催化剂。还可用于电镀浴、照像、偶氮染料和聚合物等方面。特别是许多异喹啉的衍生物已被广泛地用来合成药物。

2.4.1. 医　药

国外一些医药公司已在生产许多含异喹啉环的药物，例如，美国Lilly公司生产的Metubine（1,2,3,4-四氢异喹啉-2-脒）(28)和tubocurarine chloride（氯化管箭毒碱）(29)是肌肉松弛剂。

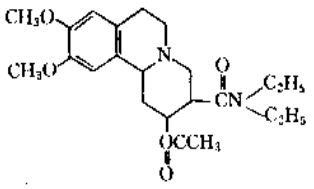


(28)

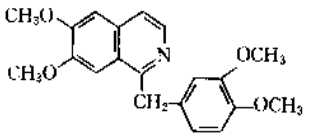


(29)

Roerig公司生产的Emete-Con（2-乙酰氧-9，10-二甲氧基-1,3,4,6,7,11b-六氢-2*H*苯并[*a*]喹嗪-3-羧酸二乙基酰胺）(30)是止吐剂和镇静剂。papaverine（罂粟碱）(31)是解痉挛药。



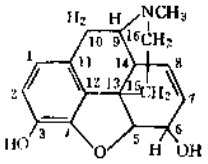
(30)



(31)

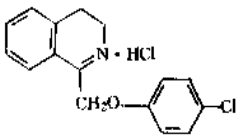
小檗碱又名黄连素如式(8)，它有抗细菌作用，可治菌痢，因合成法较简单，故合成可能是经济的。

吗啡(32)也有异喹啉结构单元，它是一种应用很广的镇痛药。从吗啡半合成，可得可待因（codeine）、米托邦（metopon）等镇痛药。

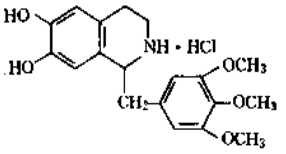


(32)
吗啡

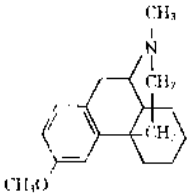
此外，用作合成药的异喹啉衍生物，还有下列几种，见式(33)～(36)，它们都是不同程度被氢化了的。



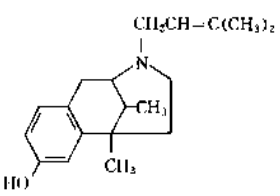
防流感药(famotin)
(33)



夜罗宁(Inolin)，缓解支气管痉挛
(34)



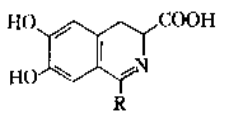
罗米拉(Romilar)，镇痛
(35)



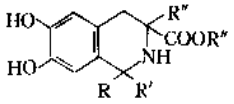
镇痛新(Pentazocine)
(36)

2.4.2. 抗氧剂

6，7-二羟基-1-烷基-二氢异喹啉-3-羧酸（37）及其衍生物（38）都是脂肪和油类的抗氧剂。



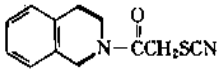
(37)



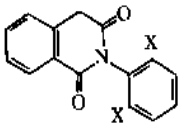
(38)

2.4.3. 农业化学品

（39）具有杀菌剂的性能，可作杀虫剂，（40）为植物生长调节剂。



(39)

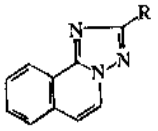


X=CH_3，CH_3O 或 Cl

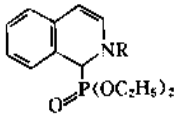
(40)

2.4.4. 缓蚀剂

S-三唑并［5，1-*a*］异喹啉（41）既是抗氧剂，又是缓蚀剂；（42）则为有效的钢材缓蚀剂。



(41)



(42)

3. 毒性和包装

喹啉的蒸气能刺激眼睛、鼻子、喉管，并可引起头痛、眩晕、恶心等。

喹啉液体可通过皮肤被迅速吸收，从而引起皮肤烧伤和眼睛受刺激。

大鼠的经口 LD_{50} 为 330～460mg/kg；经皮 LD_{50} 为 540mg/kg。

8-羟基喹啉如向腹膜内注入是高毒性的，如果口服则是中等毒性的。它是一种实验的致癌物，通过口服、注射和静脉路线可引起子宫瘤、直肠瘤、脑瘤和膀胱瘤。大鼠的经口 LD_{50} 为 1299mg/kg；小鼠的经口 LD_{50} 为 48 mg/kg。

异喹啉的毒性和喹啉的相近。

对大鼠的口服 LD_{50} 为 350mg/kg，对兔的表皮 LD_{50} 为 590mg/kg。如果被摄食，异喹啉被看成是高毒性的，如通过皮肤吸收，则是中等毒性的。

日本喹啉用石油罐装（20kg），或汽油桶装（200kg）。中国用棕色玻璃瓶装（1～5kg），外套木箱，或聚乙烯桶装（5～25kg），外套纸板桶。

基本参考文献

1. Jones G.，"The Chemistry of Heterocyclic Componnds"，vol. 32，Quinolines，Part Ⅰ，1977.
2. 花文廷编著，《杂环化学》，334～361 页，北京大学出版社，北京，1990 年。
3. 袁开基、夏鹏编著，《有机杂环化学》，162～186 页，人民卫生出版社，北京，1984 年。
4. 赵雁来等编著，《杂环化学导论》，331～371 页，高等教育出版社，北京，1992 年。
5. Ruzicka，R.，"Phenole und Basen-Vorkommen und Gewinnung"，Akademie-Verlag，Berlin，FRG. 1958.

kun
醌 Quinones

高 榕 化学工业部沈阳化工研究院
王景国 化学工业部沈阳化工研究院

1. **概述** …… 155
2. **物理性质** …… 156
3. **化学性质** …… 156
3.1. 还原 …… 156
3.2. 氧化 …… 156
3.3. 在 C—C 双键上的加成 …… 156
3.4. 在 C=O 双键上的加成 …… 157
3.5. 环化加成 …… 157
3.6. 分子内环化 …… 157
3.7. 与元素有机化合物的反应 …… 157
3.8. 自由基反应 …… 158
4. **制备方法** …… 158
4.1. 氧化法 …… 158
4.1.1. 气相催化氧化法 …… 158
4.1.2. 液相催化氧化法 …… 158
4.1.3. 化学氧化剂氧化法 …… 159
4.1.4. 电解氧化法 …… 161
4.2. 从其他醌类制备 …… 163
5. **鉴定与分析** …… 163
5.1. 化学方法 …… 163
5.2. 物理方法 …… 163
6. **用途** …… 163
6.1. 染料 …… 163
6.2. 农药 …… 164
6.3. 医药 …… 164
6.4. 分析 …… 164
6.5. 其他 …… 164
7. **卫生与安全** …… 164
8. **一些重要的醌类及其衍生物** …… 164
8.1. 苯醌及其衍生物 …… 164
8.1.1. 1,4-苯醌 …… 164
8.1.2. 四氯对醌 …… 164
8.2. 萘醌及其衍生物 …… 165
8.2.1. 1,4-萘醌 …… 165
8.2.2. 2-甲基-1,4-萘醌 …… 165
8.3. 蒽醌 …… 165
8.4. 菲醌 …… 165
8.5. 苊醌 …… 165
8.6. 联苯醌 …… 165
参考文献 …… 165
基本参考文献 …… 167

1. 概 述

醌类是二氢芳香系的二羰基化合物，氧原子占有邻位或对位，或者多环系的相应位置，如萘的2,6-位，蒽、菲的9,10-位等。醌类的芳香性很小。常见的醌类有：1,2-苯醌[583-63-1]，1,4-苯醌[106-51-4]，1,2-萘醌[524-42-5]，1,4-萘醌[130-15-4]，2,6-萘醌[613-20-7]，1,2-蒽醌[655-04-9]，1,4-蒽醌[635-12-1]，9,10-蒽醌[84-65-1]（见蒽醌及其衍生物），9,10-菲醌[84-11-7]，苊醌[82-86-0]，茚醌[2051-10-7]，二苯醌[494-72-4]，二苯乙烯醌[3457-53-2]等。

醌是一类活泼的化合物，其中最早也是最为人所熟知的例子是1,4-苯醌。它首先是在1838年由奎宁酸(quinic acid)氧化而制得的，属类名称"醌"即起源于此。

"化学文摘"(Chemical Abstracts)不采用"醌"作为命名单元。醌类的字尾用—enedione，如1,4-苯醌为2,5-cyclohexadiene-1,4-dione（2,5-环己二烯-1,4-二酮），1,4-萘醌为1,4-naphthalenedione（1,4-萘二酮），9,10-蒽醌为9,10-anthracenedione（9,10-蒽二酮），4,4′-二苯醌为[bi-2,5-cyclohexadien-l-ylidene]-4,4′-dione

（[二-2,5-环己二烯基-1]-4,4′二酮）。

醌类广泛地存在于自然界中。如许多昆虫能在体内产生苯醌类，它的不快气味有利于防御敌人。有些植物如烟草、紫花苜宿以及麦芽中含有各种高度取代的苯醌类以及它们的环化产物（例如生育酚等）。培养许多细菌时，能产生在生物学上有价值的醌类，包括辅霉Q。萘醌类也存在于各种植物中。如已知维生素K_1存在于植物生体中，维生素K_2则存在于腐烂的鱼粉中，这可能是由于细菌的作用。在指甲花的叶子和胡桃树的幼芽和青壳中发现有羟基蒽醌（胡桃酮）。多羟基萘醌（海胆色素）使一些海生动物的壳针呈红色。菲醌类在自然界中成为颜料而存在于真菌及地衣中，如革菌酸（高锰酸钾色），又如盘菌霉素则存在于从橡树和其他硬木掉下枝丫的表面绿色层中。

2. 物理性质

醌类是有色物质，简单的醌类为黄色、橙色或红色。对醌类如1,4-苯醌、1,4-萘醌、9,10-蒽醌等能升华，有刺激性。当在醌分子引入供电子基如羟基、氨基等时，则产生深色效应。如2,3-二苯胺基-1,4-萘醌为深绿色固体，而四氨基-1,4-苯醌则是深黑色固体。苯醌、萘醌难溶于水，而易溶于通常的有机溶剂中，表1中列出一些常见醌类的物理性质。

表1　一些醌类的物理性质[1]

名　称	CAS号	外　观	熔点，℃
1,2-苯醌	[583-63-1]	红色片状或棱柱状结晶	60～70（分解）
1,4-苯醌	[106-51-4]	黄色单斜结晶	115～7
四氯对苯醌	[118-75-2]	黄色单斜结晶	290（升华）
2,3-二氯-5,6-二氰对醌	[84-58-2]	亮黄色片状结晶	213～6
1,2-萘醌	[524-42-5]	黄红色针状结晶（Et_2O）	146
1,4-萘醌	[130-15-4]	亮黄色针状结晶	128.5（升华）
2-甲基-1,4-萘醌	[58-27-5]	黄色针状结晶	107
2,3-二氯-1,4-萘醌	[117-80-6]	黄色针状结晶	195
5-羟基-1,4-萘醌	[481-39-0]	黄色针状结晶	155（升华）
1,2-蒽醌	[82-86-0]	黄色针状结晶	262
9,10-菲醌	[84-11-7]	橙红色结晶	209～211（升华）
4,4′-联苯醌	[494-72-4]	黄红色结晶	165（分解）

3. 化学性质

3.1. 还　原

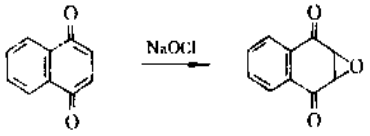
邻醌和对醌容易被还原成相应的二酚。还原剂可以用二氧化硫、保险粉、铁粉、水合肼，也可以用催化加氢法还原。工业上用铁粉还原对苯醌而制造对苯二酚。

用水合肼还原时，对醌环上其它对还原反应敏感的取代基，如卤素、氰基或硝基不受影响。如从特别敏感的2-硝基-1,4-苯醌可得到62%收率的2-硝基-1,4-苯二酚[2]。

由于醌类具有容易被还原的特性，它们常用于脱氢或氧化反应中。例如四氯苯醌用于甾族酮类的脱氢而得到高收率及高选择性，但对于非甾族酮则结果不能令人满意。关于脱氢反应的详细评述，请参阅文献[3]。

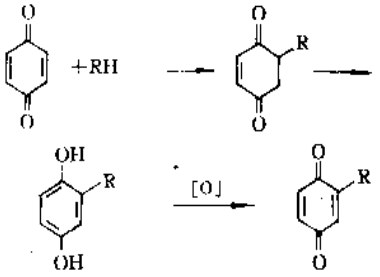
3.2. 氧　化

醌类氧化时常开环而生成降解产物，如1,4-萘醌进一步氧化时生成苯酐。但在用过氧化物或次氯酸盐氧化时，则可能生成环氧化物，如1,4-萘醌用次氯酸钠氧化时，可得73%的2,3-环氧-1,4-二羰基四氢萘[4]。



3.3. 在C═C双键上的加成

大多数情况下是亲核加成，反应过程例如：



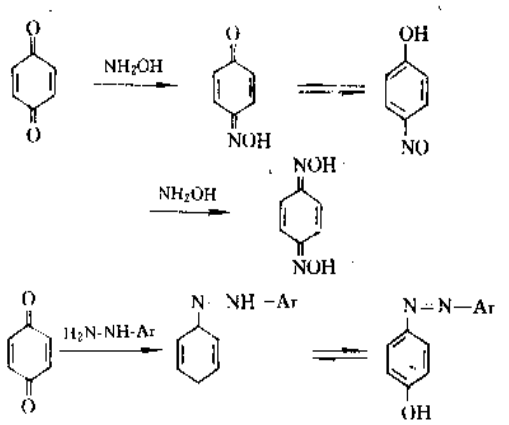
用作反应剂的有水、醇或酚、硫酚或硫醚、亚磺酸、亚硫酸盐、三氧化硫、硫代硫酸盐、胺类、卤素、卤化氢、羧酸酐等。其中卤素的加成具有实用价值。如在硝基苯或二甲替甲酰胺中将1,4-萘醌氯化，则得到80%收率的2,3-二氯-1,4-萘醌，它是农药中间体，也在邻硝基氯苯还原成2,2′-二氯氢化偶氮苯时用作助催化剂[5]。

卤化氢加成在醌上，则得到卤代氢醌，在氧化剂作用下得到卤代醌，用此方法可制得多卤代醌，如可以得到收率高达97%的四氯对苯醌[6]。这是一种重要的颜料中间体。

3.4. 在 C=O 双键上的加成

对醌类的羰基并不总是显示出这类基的正常反应。例如，与亚硫酸氢钠作用时并不生成加成物，而在环上磺化同时醌被还原（见 3.3.）。

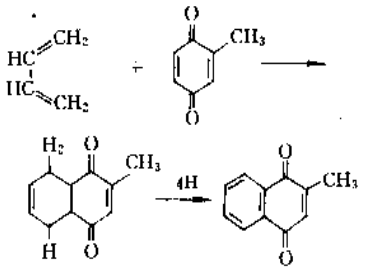
羰基上可以加成各种反应剂，最典型的是羟胺和肼衍生物，如：



其他反应剂还有，脂肪族重氮化合物、硫醇、双乙烯酮、羧酸酐、异氰酸酯等。

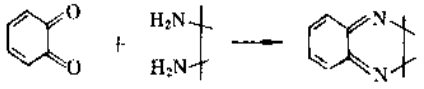
3.5. 环化加成

对醌类能与许多种化合物进行环化加成，例如炔烃、烯烃、烯胺、乙烯醚、乙烯酮及其衍生物，在工业上最有兴味的是狄-阿反应（双烯合成）。例如对苯醌与一分子丁二烯生成四氢萘醌，而再与一分子丁二烯反应，则生成八氢蒽醌，经过脱氢后分别生成萘醌和蒽醌。从 2-甲基苯醌与丁二烯反应后再脱氢则生成 2-甲基萘醌（维生素 K_3）。



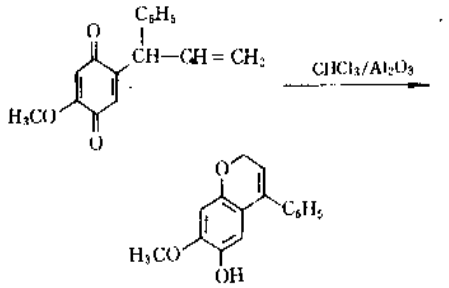
从萘醌制造 1,4,4a,9a-四氢蒽醌（造纸蒸解助剂）及蒽醌已在工业上实施（参见蒽醌及其衍生物）。

邻苯醌则与 1,2-二胺类缩合而生成喹喔啉类及吩嗪类。



3.6. 分子内环化

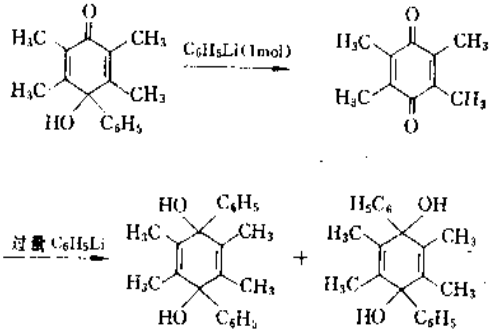
在带有含烯烃、卤素、羟基、氨基、羰基羧基及相邻叠氮基的对醌类能起分子内环化反应，例如：



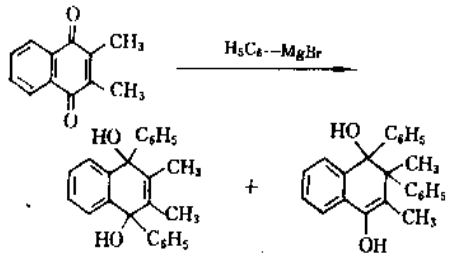
6-羟基 7 甲氧基 4 苯基 2H 色烯

3.7. 与元素有机化合物的反应

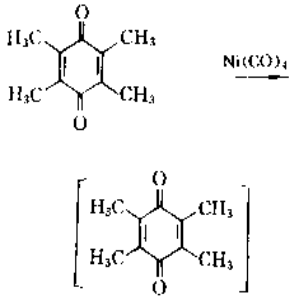
醌类能与多种元素有机化合物反应。如苯基锂可以加成在对醌类的羰基上：



对醌类与格氏试剂反应时，可能进行 1,2-加成或 1,4-加成，如：



对醌类与四羰基镍生成对空气稳定的络合物：



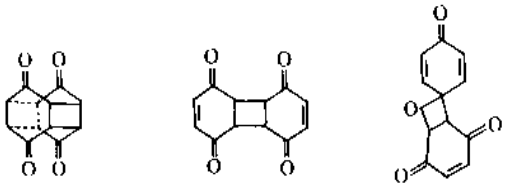
双-[2,3,5,6-四甲基-1,4-苯醌]-镍(0)
红色结晶

其他元素如锌、镉、硅、锡、磷等有机化合物也能与醌反应。

3.8. 自由基反应

用任何方法产生的烷基自由基与醌反应而发生C-烷化。例如对苯醌或1,4-萘醌能在室温时与三烷基硼烷在室温时迅速而顺利地反应而得到2-烷基氢醌，氧化后即得到2-烷基醌，如2-乙基-1,4-萘醌的收率可高达95%。

在光照下，醌类可以起二聚反应，与不饱和化合物加成，夺氢，重排等反应。例如对苯醌在光照下生成三种不同的二聚物：



4. 制备方法

4.1. 氧化法

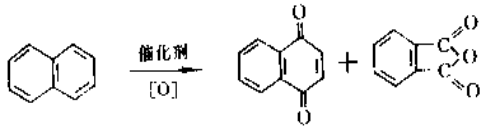
采用氧化方法制备醌类化合物是一个主要的合成途径。醌的氧化制备几乎涉及所有的氧化过程。如气相催化氧化法、液相催化氧化法、化学氧化剂氧化法和电解氧化法。

4.1.1. 气相催化氧化法

芳香化合物在较高的温度和催化剂存在下，可以被氧化成醌。气相催化氧化法采用廉价的空气作氧化剂，适合于连续操作的大规模工业化生产。从醌类化合物的结构上可以看作是深度氧化的中间产物。因此，要求催化剂有良好的选择性和相对缓和的反应条件。

气相催化氧化法制备的醌类主要是对醌。而最有工业化制造价值的化合物是1,4-萘醌和9,10-蒽醌。邻位醌很难用此方法制备。

萘经气相催化氧化主要得到邻苯二甲酸酐。当选择适宜的催化剂和反应条件时，能够得到1,4-萘醌和几乎等量的邻苯二甲酸酐。



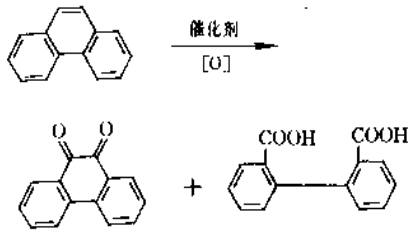
反应在列管式固定床反应器中进行。选用硅铝酸(Al_2O_3/SiO_2)或酸性白土为载体的钒-钾型催化剂[7]。原料萘经气化后与空气混合通过催化剂层，在420℃温度下反应。氧化后的气相产物用水捕集。以芳香有机溶剂萃取所生成的萘醌。水相去处理得到邻苯二甲酸酐，有机相分离出萘醌或直接去合成四氢蒽醌。萘的转化率为98%左右，以消耗的萘计，1,4-萘醌的收率大于40%。日本川崎化成公司从1973年开始用此方法进行工业化生产[8]，目前仍在不断改进。1988年用此方法生产的1,4-萘醌的数量为5～5.5kt[9]。

1,4-萘醌的另一个来源是萘气相催化氧化制邻苯二甲酸酐的尾气。正常生产中可以产生相当于邻苯二甲酸酐量的4%左右的萘醌。日本触媒化学公司用此方法回收萘醌，1988年的产量为1.1～1.2kt[9]。中国曾经进行过小规模的提取，但是由于目前邻苯二甲酸酐生产工艺的改进，尾气中萘醌含量很少，无回收价值。

2-甲基萘经气相催化氧化得到2-甲基-1,4-萘醌。如用K-26型催化剂，收率可达50%[10]。可是并没有工业化的报道。

蒽经气相催化氧化制成9,10-蒽醌（详见蒽醌及其衍生物）。

菲经气相催化氧化时产生约40%的菲醌和60%左右的联苯二甲酸[11]。

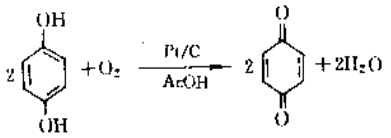


苯直接经气相催化氧化制成苯醌是困难的。虽然苯酚可以被氧化成苯醌[12]，但并没有用于工业化生产。

4.1.2. 液相催化氧化法

液相催化氧化法与气相催化氧化法相比，具有反应条件缓和、适应范围广的特点。液相催化氧化法多采用酚类化合物为原料合成醌类。

由苯酚或苯二酚是较方便的制取苯醌的途径之一。氢醌在醋酸介质中，以5%的pt/c为催化剂，在1.4MPa的氧分压下，得到97%的对苯醌[13]。

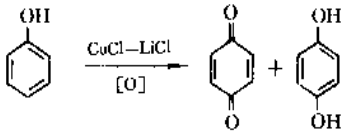


也可采用以硅胶为载体的$KMnO_4$+Ce $(NO_3)_4$催化剂，在硫酸介质中反应，对苯醌收率为80%[14]。

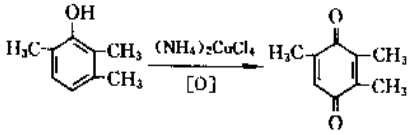
用氢醌来制备苯醌无实用价值，因为氢醌是由苯醌还原得到的。

由苯酚或取代的苯酚制备苯醌及其衍生物有一定的实用价值。

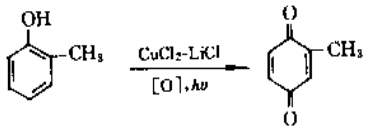
苯酚以铜和锂的氯化物为催化剂，在6MPa氧分压下，得到83.2%的苯酚和4.7%的氢醌[15]。



由烷基取代的苯酚制备相应的烷基苯醌也可以由相似的工艺完成[16,17,18]。

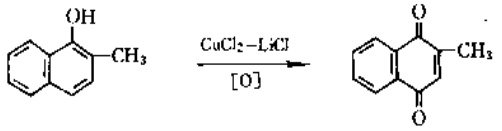


收率83.5%[19]。

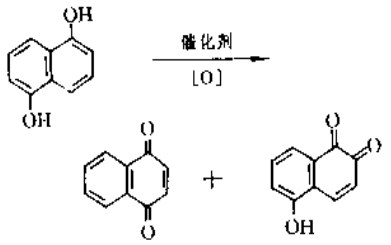


收率65%[20]。

甲基萘酚用类似的工艺氧化得到2-甲基萘醌，收率94.2%[21]。



以水杨醛乙二胺钴络合物为催化剂，用空气氧化1,5-二羟萘，得到5-羟基-1,4-萘醌和1,2-萘醌的混合物。收率分别为71%和14%[22]。



4.1.3. 化学氧化剂氧化法

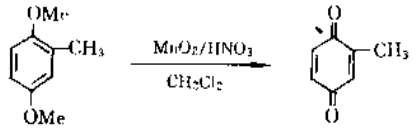
化学氧化剂氧化法具有选择性好、过程简单、方便灵活的优点。化学氧化法在醌类的制备中占有相当大的比重。

(1)以锰盐为氧化剂　对苯醌是最简单的醌，也是醌类中较重要的品种之一。工业化生产中是采用二氧化锰或软锰矿（MnO_2含量60～65%，制成200目细粉），在稀硫酸介质中氧化苯胺成对苯醌[23]。

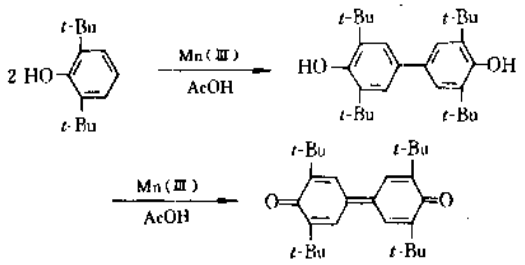
先将苯胺与硫酸总量（硫酸与苯胺的摩尔比2.45：1）的60%混合制成苯胺硫酸盐。随后以剩余的硫酸与部分二氧化锰打底，在5～8℃，良好搅拌情况下，逐渐的加入苯胺硫酸盐溶液及剩余的二氧化锰，并使之反应完全。时间约10～12h。随之将反应物送入脱除塔中，以高压蒸汽蒸出对苯醌，冷却得到纯度99%的对苯醌，收率80～90%[24]（视软锰矿质量而定）。

甲基苯醌可以用相似的工艺方法，氧化甲基苯胺来制备。

对苯二甲醚及其取代物用硝酸渗浸的二氧化锰为氧化剂氧化，得到甲基被消去的一系列苯醌衍生物[25]。如甲基对苯醌的收率为77%。

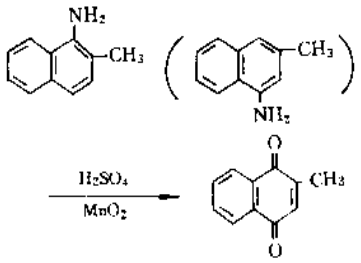


在醋酸介质中，用醋酸锰或Mn（Ⅲ）的其他络合物氧化取代的苯酚，可以得到不同的连苯醌衍生物[26]。



通过调整反应条件可使酚和醌的收率分别达到93%和98%。

甲基萘的硝化、还原产物用二氧化锰氧化，可以得到2-甲基-1,4-萘醌[27]。

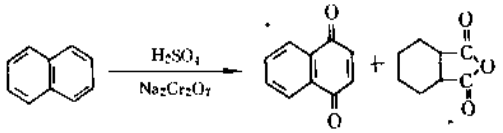


(2)以铬盐为氧化剂　以Cr（Ⅲ）盐为氧化剂是制备醌的传统方法。由于反应后Cr（Ⅲ）化合物的再利用问题没有得到很好的解决，尽管有些厂家采用了铬电解再生的办法，重新用于氧化反应中，但结果不太理想。从而限制了铬盐氧化制备醌产品的大规模生产。

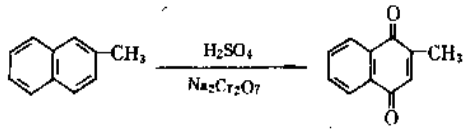
4-氨基-1-萘酚在硫酸介质中，以重铬酸钾作氧化

剂，得到的1,4-萘醌的收率几乎是定量的。

而用重铬酸钠直接氧化萘，仅得到57%的1,4-萘醌，同时生成22.8%的邻苯二甲酸[28]。



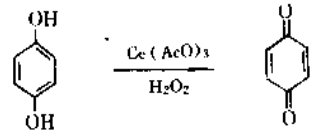
当以2-甲基萘为原料，再加入吡啶催化剂时得到2-甲基-1,4-萘醌的收率为58%[29,30]。



用烷基吡啶的铬酸化合物作氧化剂，氧化取代的氢醌[31]、取代的酚[32]、萘[33]、菲[34]成相应的醌有良好的收率。

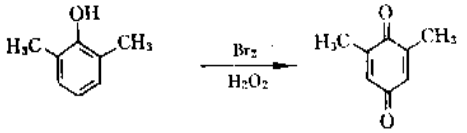
低价铬离子可以用电解氧化法再生为高价铬，据说有75%以上的电流效率[35]。

(3) 以过氧化氢为氧化剂　过氧化氢是较温和的氧化剂，氧化反应多数需要在催化剂存在下进行。用铈的化合物为催化剂，用30%的过氧化氢氧化氢醌及其衍生物，得到相应的苯醌衍生物，具有良好的收率。如苯醌的收率大于90%[36,37]。



当用碘为催化剂时，收率为91.6%[38]。

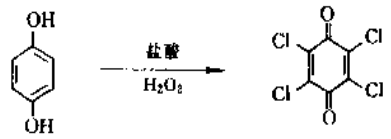
用溴或碘作催化剂氧化苯酚衍生物得到相应的苯醌衍生物。如：



收率为92%[39]。

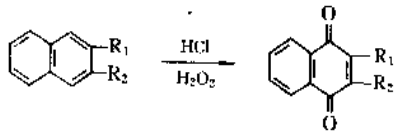
2-甲基-1,4-萘醌可由上述方法制得，收率为95%[40]。

氢醌在盐酸介质中用过氧化氢氧化，得到四氯对醌有89.4%的收率[41]。



用铁氰化钾［俗名：赤血盐，$K_3Fe(CN)_6$］作催化剂，以醋酸为溶剂氧化2-甲基-1-甲氧基萘成2-甲基-1,4-萘醌，收率61%[42]。

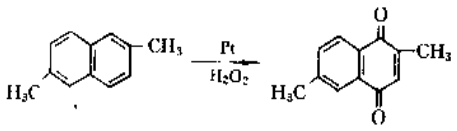
以气体氯化氢作催化剂，在甲醇溶剂中以60%的过氧化氢氧化甲基萘成甲基萘醌[43]



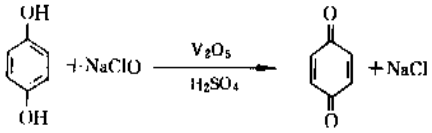
$R_1=CH_3$，$R_2=H$时，选择性为75%

$R_1=R_2=CH_3$时，选择性为78%

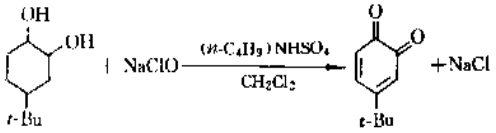
如改用铂作催化剂[44]，Ⅰ和Ⅱ的收率分别为59.9%和51.2%。当氧化2,6-二甲基萘时，甲基萘醌的收率为64.7%。



(4) 其他氧化剂　次氯酸钠在稀硫酸中以五氧化二钒为催化剂，氧化氢醌成苯醌。



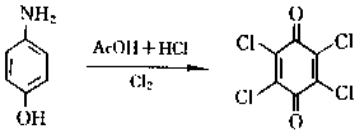
收率98.5%[45]。



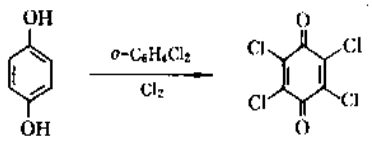
收率92%[46]。

用苯基三甲基铵溴化物氧化取代的氢醌，制备苯醌衍生物的收率几乎是定量的[47]。

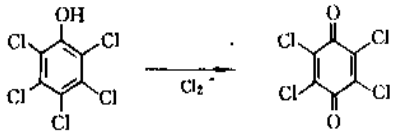
氯气作为氧化剂和氯化剂用于合成四氯苯醌，有96.6%的收率[48]。



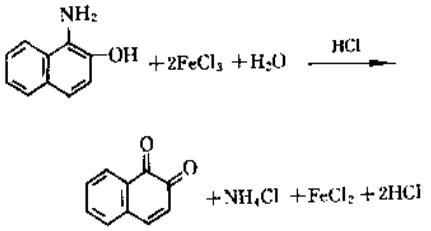
当以氢醌为原料时，收率为95～97%[49,50]。



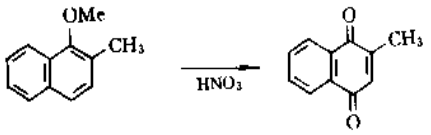
四氯苯醌也可以由氯气氧化五氯酚来制备[51]。



用三氯化铁氧化氨基萘酚成α-萘醌，收率达93～94%[52]。

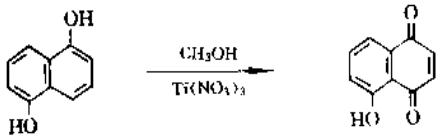


以硝酸为氧化剂氧化2-甲基-1-甲氧基萘成2-甲基-1,4-萘醌，有79%的收率[53]。

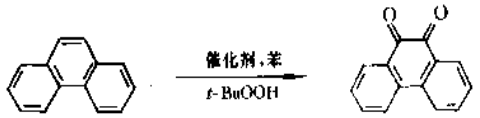


邻苯醌则由氧化银氧化邻苯二酚制得。

用硝酸铈氧化萘酚成羟基萘醌，收率64%[54]。



用过氧化物氧化菲成菲醌有91.5%的选择性，纯度98.8%，菲转化率45.5%[55]。

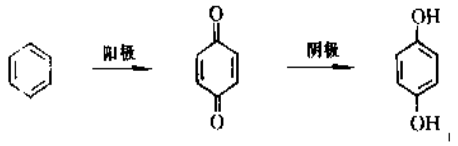


4.1.4. 电解氧化法

在电流的作用下使有机物氧化，具有专一的选择性、收率高、几乎无三废排出的特点，日益受到人们的重视，并得以较迅速地发展。电解氧化可分为直接电解氧化法和间接电解氧化法。

直接电解氧化是在电解质的存在下，化学反应直接在电解槽内的阳极上发生，得到氧化产物。

苯在10%硫酸溶液，PbO_2/Ti阳极上，直接电解氧化成苯醌，随之在阴极上被还原成氢醌电流效率为40%[56]。使用Cu（Ⅰ）/Cu（Ⅱ）为电子转移媒介，电流效率可大于90%[57]。



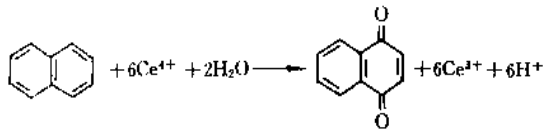
中国也正在从事此方面的研究。采用过氧化铅电极，以硫酸和硫酸钠的水溶液为电解质，加入十二烷基磺酸钠为乳化剂。将苯氧化成对苯醌的收率为35%，电流效率大于27%[58]。

苯酚的3%硫酸水溶液，铅为电极，得到氢醌和对苯醌，收率为66%，电流效率仅有28.1%[59]。

据报道直接电解氧化制备对苯醌及氢醌已通过中间试验[60]，但未见工业化报道。

间接电解氧化是利用适宜的可变价金属离子作为传递电子的媒介。高价离子作为氧化剂，在化学氧化过程中，将有机化合物氧化。同时生成的低价离子在电解槽的阳极上，重新被氧化成高价离子，再一次用于化学氧化过程。由于有机物的化学氧化过程和可变价离子的电解氧化过程在不同的设备中进行，从而避免了直接电解氧化中的某些弊病。

用Ce（Ⅳ）盐作氧化剂制备醌类化合物有极好的选择性（见表2），Ce（Ⅲ）盐的电解再生过程有良好的电流效率。因此各种铈的化合物被广泛用于萘醌及其衍生物的制备中。



$$Ce^{3+} \xrightarrow{电解} Ce^{4+} + e$$

化学反应过程在两相间进行。反应液分层后，从有机相分离出产品萘醌，有机溶剂再一次溶解萘后进行下次的化学氧化过程。水相进入电解槽，将Ce^{3+}氧化成Ce^{4+}后反复使用。

表2　Ce（Ⅳ）盐氧化萘制备1,4-萘醌一览表

序号	氧化剂	有机溶剂	酸	反应温度 ℃	萘转化率 %	1,4-萘醌选择性 %	参考文献
1	$Ce(NO_3)_4$	CCl_4	HNO_3	70	80	82	[61]
2	$Ce(SO_4)_2$	60～80℃烷烃	H_2SO_4	50	100	93.1	[62]
3	$Ce(SO_4)_2$	80～120℃烷烃	H_2SO_4	70	25～40	>90	[63，64]
4	$Ce(SO_4)_2$	C_6H_5Me	H_2SO_4	50	100	97	[65，66]
5	$Ce(SO_4)_2$	$t\text{-}BuC_6H_5$	H_2SO_4	60	49.2	95.8	[67，68] [69，70]
6	甲烷磺酸铈	$C_2H_4Cl_2$	$MeSO_3H$	60	100	>90	[63，64]
7	$Ce(SO_4)_2$		H_2SO_4	82	100	99	[71]

Ce（Ⅲ）在阳极上被电解再生为Ce（Ⅳ）有良好的电流效率。采用的阳极材料有铂[72]、铂/钛[73]、过氧化铅[63]，电流效率在90%以上。

水相介质中使用不同种类的酸对反应有较大的影响。以硝酸为介质对铈盐有较好的溶解度，但在芳香物被氧化的同时有少量的硝基取代物生成。以硫酸为介质有较好的化学氧化和电解再生的效果，但是由于铈盐在硫酸中的溶解度相对小一些，从而造成参加反应的水相体积过大。采用甲烷磺酸为介质基本上克服了上述不足。因此在近期采用甲烷磺酸和它的铈盐盐为介质和氧化剂间接电氧化芳香化合物的报道较多，美国W. R. Grace及其公司作了大量的研究工作[74]。使用甲烷磺酸价格昂贵，对它的开发应用受到一定的影响。

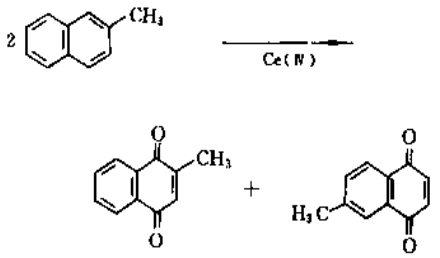
使用不同的有机溶剂对化学反应和产品的分离有直接的影响。有机溶剂对氧化剂应该是惰性的，在反应状态下对原料、产品都有较好的溶解度，而在常温下对产品又有较小的溶解度，使产品很容易与反应介质分离。采用直链烷烃基本上可以满足上述要求。

萘醌对Ce（Ⅳ）盐氧化剂有比较好的稳定性，尤其是同时有萘存在时很少被进一步氧化。控制适宜的萘转化率即可以保证生成萘醌的稳定性，又可以在高浓度萘的存在下保证较快的反应速度。萘的单程转化率在25～40%为宜。

Ce（Ⅲ）的电解再生在隔膜式电解槽中进行。为了防止Ce（Ⅳ）在阴极上被还原，需要用隔膜将阴、阳极分开。隔膜采用离子交换膜为好，也可以采用微孔素瓷膜。在电解过程中应对电解液有一定的扰动，以促使产生的Ce（Ⅳ）尽快地脱离阳极表面。在电解再生过程中随着Ce（Ⅲ）转化为Ce（Ⅳ）的转化率的增加，电流效率呈下降的趋势，故转化率一般控制在75～80%。

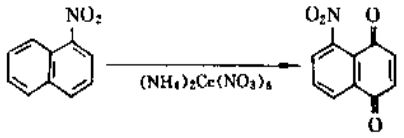
化学氧化过程可以是间歇操作，也可以是连续操作。反应器可以是釜式，也可以采用塔式设备。塔式设备更有利于连续化生产。电解再生过程同样可以是单槽间歇操作，也可以是多槽串联连续操作。用此方法生产萘醌的工艺过程已完成中间试验，生产每吨1,4-萘醌的直流电消耗量为6,000kW·h左右[75,76]。

用Ce（Ⅳ）盐氧化甲基萘成甲基萘醌时，也得到良好的结果。但有部分异构体生成。



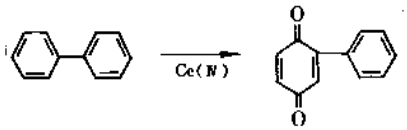
在硫酸介质中以乙腈或正己烷作溶剂，得到65～75%的2-甲基-1,4-萘醌，同时有10%左右的6-甲基-1,4-萘醌生成[71,72]。当使用甲烷磺酸为介质以二氯乙烷为溶剂，同时加入少量的三氧化铬，得到二种异构体的收率分别为65%和17%[79]。异构体6-甲基-1,4-萘醌可以用丁二烯加成法除去[80]。或者使用亚硫酸氢钠加成法[78]以及溶剂法[81]将2-甲基-1,4-萘醌净化。

5-硝基-1,4-萘醌被用来制备染料的重要中间体1-氨基蒽醌。它可以由1-硝基萘在硝酸介质中以硝基苯作溶剂，用硝酸铈铵氧化得到。



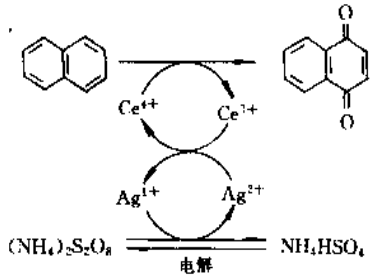
得到5-硝基-1,4-萘醌的收率为81.3%[82,83]。如果使用超声波来加强传质过程，收率可达到98%，纯度达99%[84]。

用Ce（Ⅳ）盐氧化联苯，得到2-苯基对苯醌有70%的收率[62]。



加拿大 Hydro-Quebec 公司与中国台湾 Tsysung 实业公司合作，在加拿大魁北克省投资 2400 万美元建厂，采用铈的电有机合成技术生产醌类化合物[85]。

利用 Ce（Ⅳ）在醌类合成中的良好选择性，以过硫酸铵为电子传递媒介，以硝酸银为催化剂，将芳环氧化成醌[86,87]。

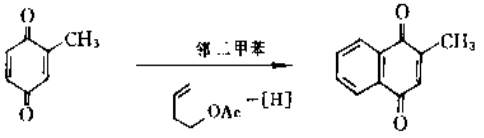


1,4-萘醌的收率为 90%，2-甲基对苯醌的收率为 72.5%。

4.2. 从其他醌类制备

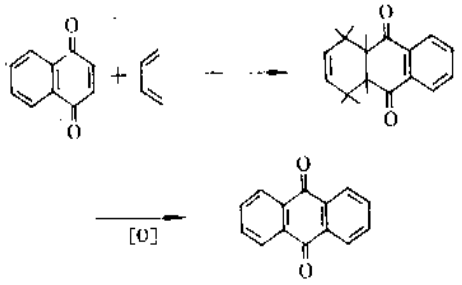
利用对醌结构上 2,3 位的活泼性与丁二烯及其衍生物的加成作用，合成新的萘醌和蒽醌衍生物，是值得注意的合成醌的方法。

甲基苯醌与丁二烯衍生物作用制备甲基萘醌，有 81%的收率[88]。



苯醌与丁二烯加成可以制成萘醌[89]，但无工业化价值。

萘醌与丁二烯加成得到四氢蒽醌及蒽醌：



四氢蒽醌和蒽醌是工业上重要的化工原料。日本川崎化成和日本触媒化学已工业化生产多年。川崎化成在 1973 年就具有年产 2kt 蒽醌的工业化生产装置。经多年不断的改进，蒽醌收率大于 95%，具有 98～99%的纯度。

5. 鉴定与分析[90]

5.1. 化学方法

颜色反应常用于醌类的定性。对醌类是有色的，用还原剂作用时变成无色的氢醌，但多环醌的还原产物，即所谓"隐色化合物"则是深色的。用隐色亚甲蓝还原对醌时，本身被氧化成亚甲蓝。此法常用于在纸层析及薄层层析中用以检出对醌。

在醌核上至少有一个未被取代的 C-原子的对醌，在加入活性亚甲基化合物及氨的乙醇溶液中时产生蓝绿色，即所谓 Craven 反应，可用于薄层色谱法中进行检测。大多数对醌与 2,4-二硝基苯肼（在 2*N* 乙醇盐酸中的 0.1%溶液）生成的缩合产物与氨接触时显色（橙红至紫、蓝或绿），这也是一种检测方法。

对醌类的定量分析方法有：

(1) 用三价钛盐滴定。终点用极谱法测定，或者加入过量的滴定剂，然后用硫酸亚铁铵返滴定，用硫氢化铵为指示剂。

(2) 利用对醌类在乙醇溶液中与碘化钾作用时放出碘，用硫代硫酸钠溶液滴定之。这是一种标准的容量分析法。

5.2. 物理方法

醌类可以用各种仪器分析方法进行检测，如红外光谱法、紫外光谱法、核磁共振谱法、^{13}C 磁共振谱法、顺磁共振谱法、质谱法、极谱法等，请参阅文献 [90]。

6. 用 途

醌类化合物广泛用于染料、农药、医药等行业。

6.1. 染 料

大量的醌类化合物用来作为染料或染料中间体。四氯苯醌是二噁嗪染料 C. I. 51310 (C. I. 直接黄 109) 的中间体。1,2-萘醌-6-磺酸是 C. I. 10020 (C. I. 酸性绿 1) 的中间体。1,4-萘醌是合成蒽醌、四氢蒽醌、高纯度 1-氨基蒽醌的原料。1,4-萘醌或 2,3-二氯-1,4-萘醌是合成联苯胺系列化合物，例如 3,3′-二氯联苯胺，或其他硝基化合物还原的助催化剂。2,3-二氯-1,4-萘醌是合成萘并呋喃系列染料的原料。可以合成不脆布的还原染料 C. I. 56080 (C. I. 还原黄 27)。2,3-二氯化合物与 5-羟基喹啉反应再进一步合成一系列分散和阳离子染料。苊醌

是合成还原染料C. I. 73860 (C. I. 还原红45) 的中间体。用稠环醌可以合成一些还原染料。醌类化合物在功能染料方面正在得到开发和应用。例如2,3-二氰基-5,8-二氨基-1,4-萘醌衍生物已作为近红外吸收染料在制作光盘中得到了实际应用[91]。

6.2. 农 药

多数醌类具有杀菌效果。四氯苯醌可作为农用拌种剂，防治蔬菜、玉米、大豆的猝倒病。2,3-二氯-1,4-萘醌可作为棉织物、木材、橡胶的防霉和杀菌剂。2-氨基-3-氯-1,4-萘醌作为除草剂，对杀除藻类和多年生杂草有良好的效果。2,3-二氰基-1,4-二硫代-9,10-蒽醌的水或铜水合剂可作为果树、蔬菜的杀菌剂。

6.3. 医 药

对苯醌是生产口腔和咽喉的消毒剂的原料。1,4-萘醌的烷基取代衍生物是维生素K类药物，具有良好的止血活性，广泛用于人体、牲畜和禽类。2-甲基-1,4-萘醌(维生素K_3) 具有目前最高的止血活性。维生素K_3相对其它维生素K副作用大一些，因而更多的是制成水溶性化合物(亚硫酸氢钠甲萘醌)作为饲料添加剂，用于牲畜和禽类以防止皮下出血等病征。羟基1,4-萘醌的许多衍生物具有抗疟疾活性。许多苯醌、萘醌的羟基衍生物具有良好的杀菌、医学和生物性能。如2,5-二羟基-3-十二烷基对醌用作抗绦虫的药物。5-羟基-2-甲基-1,4-萘醌具有杀菌和医药性能。5-羟基-1,4-萘醌是高效杀菌剂。2,3-二氯-5,6-二氰基对苯醌可以改善由于维生素D代谢异常引起的某些疾患，如低血钙症等。

6.4. 分 析

2,5-二氯-3,6-二羟基对苯醌可作为无机离子的颜色分析剂。2,6-二氯对苯醌氯亚胺用在纸色谱和薄层色谱上，检测酚类的存在。醌氢醌通常作为电极的一部分，用于测定氢离子的浓度 (pH值)。

6.5. 其 他

醌类可作为有机合成的脱氢氧化剂。对苯醌可作为不饱和树脂的聚合抑制剂。对苯醌大量的被用来制备对苯二酚。1,4-萘醌则大量的被用于合成造纸助剂、四氢蒽醌和蒽醌。萘醌磺酸是气体湿式脱硫方法的脱硫催化剂。醌的二肟化合物可以作为橡胶的硫化剂。醌类作为船底涂料，电子复写材料和除臭剂的应用正在开发中。

7. 卫生与安全

多数醌类都有刺激性。无论是固态、蒸气或溶解状态对呼吸道、皮肤和眼睛粘膜都有较大的危害。单环醌有较大的挥发性，更应防止空气中传播中毒。多环醌挥发性较低，在空气中传播的危害性较小，但应注意防尘。醌类可引起血液病变(贫血、产生高铁血红蛋白)，损害肝脏，破坏维生素代谢(特别是维生素C)。某些醌类具有致癌性。醌的甲苯溶液对皮肤可能会引起上皮瘤和乳油状瘤。

对眼、鼻和上呼吸道的粘膜受到刺激时，可用2%苏打溶液冲洗。严重中毒时需要给药治疗。在有醌类的操作现场，应注意通风与防尘。操作人员应配戴劳保用品，平时应注意补充维生素C及含硫氨基酸(乳制品)。操作人员应定期作身体检查。如有血液系统疾患，肝病及皮肤病等症状的人员应避免与醌类的接触。有关毒性数据参见表3。

表3 重要醌类及其衍生物的毒性数据[92]

名 称	口服，mg/kg	
	大鼠	小鼠
1,4-苯醌 LD_{50}	130	
四氯对醌 LD_{50}	4000	
2-甲基对醌 LDL_0	250	
2,5-二甲基对醌 LDL_0		290
1,2-萘醌 LDL_0	250	
1,4-萘醌 LD_{50}	190	
2-甲基-1,4-萘醌 LD_{50}		1250
亚硫酸氢钠甲萘醌 LD_{50}		2500
2,3-二氯-1,4-萘醌 LD_{50}	1300	
5-羟基-1,4-萘醌 LD_{50}		2500μg/kg

8. 一些重要的醌类及其衍生物

8.1. 苯醌及其衍生物

8.1.1. 1,4-苯醌

1,4-苯醌为黄色单斜结晶，有特殊刺激气味，熔点116℃，密度(20℃) 1.318g/cm³。能升华，微溶于冷水，易溶于热水、乙醇和醚。能同水蒸气一同挥发。可作较温和的氧化剂。用来制造对苯二酚，也是合成染料的中间体，橡胶的防老剂，丙烯腈和乙酸乙烯聚合引发剂和鞣革剂等。

8.1.2. 四氯对醌

2,3,5,6-四氯-1,4苯醌为黄色单斜结晶。熔点290℃(闭管)。不溶于水，易溶于乙醚，微溶于乙醇，难溶于氯仿和二硫化碳。是制造二噁嗪系列染料和其他醌、氢醌衍生物的中间体。可作农用拌种剂，也可作为芳香化合物脱氢的氧化剂。

8.2. 萘醌及其衍生物

8.2.1. 1,4-萘醌

1,4-萘醌为亮黄色针状结晶，熔点125℃（升华物熔点128.5℃），密度1.422g/cm³，100℃开始升华。微溶于水和石油醚，溶于乙醚、苯、氯仿和二硫化碳，尚易溶于乙醇和醋酸。在碱中呈红棕色溶液，与三苯基膦作用变成红棕色，继而变成绿色。可作为染料中间体、农药杀菌剂，加氢用助催化剂和脱硫催化剂等。

8.2.2. 2-甲基-1,4-萘醌

2-甲基-1,4-萘醌（维生素K_3）为黄色针状结晶，有特殊刺激气味。熔点105～106℃。不溶于水，溶于乙醇、苯、四氯化碳和植物油。在空气中稳定，遇光或铁质分解变质。可作为止血剂。转变成水溶性磺化物，可作为医药、饲料添加剂。也是合成其他维生素K的原料。

8.3. 蒽 醌

见蒽醌及其衍生物。

8.4. 菲 醌

9,10-菲醌为橙色片状结晶。熔点208℃，沸点360℃以上升华。密度1.405g/cm³。不溶于水，微溶于乙醇、苯和醋酸乙酯，溶于乙醚和热醋酸。溶于浓硫酸呈暗绿色。可用于有机合成。染料中间体，用来生产苯绕蒽酮。有抑菌能力，用于拌种可防止谷物黑穗病、棉花苗期病。可作纸浆防腐剂。

8.5. 苊 醌

苊醌为黄色针状结晶。熔点261℃（升华）。不溶于水，能溶于醇、热苯和热甲苯。由苊在冰醋酸中用重铬酸钠氧化而成。用于有机合成。制造染料、有机颜料和杀虫剂的中间体。

8.6. 联苯醌

4,4′-联苯醌，稳定状态为金黄色结晶。熔点165℃（分解）。无挥发性，无味。

参考文献

[1] Weast, R.C., Astle, M.A., "CRC Handbook of Data on Organic Compounds", vol. I, II, CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, 1985; 有機合成化学協会，"有機化合物辞典"，講談社，東京，1985；水島三一郎主編，"化学大辞典"，共立社，東京，1960.

[2] Akita, T., *J. Pharm. Soc.* (Japan), **82**, 91(1962); *CA*, **57**, 9711(1962).

[3] Patai, S., "The Chemistry of Quinoid Compounds", pp. 335～423, Wiley-Interscience, New York, 1974.

[4] Marmor, S., *J. Org. Chem.*, **28**, 250(1963).

[5] GB 1102849(1968), (Chemische Fabrik von Heyden A.-G.).

[6] Brook, A.G., *J. Chem. Soc.*, **1952**, 5040.

[7] 王广德，染料工业，**25**(3)，31(1988).

[8] 松浦亮，日化協月報，**31**(12)，10～19(1978).

[9] ファインケミカル年鑑，1990年版，p.379，株式会社シーエムシー，東京.

[10] Korotenko, T.A. et al., *Deposited Doc.*, **1982**, SPSTL 1127 khp--D82 10pp(Russ), *CA*, **101**, 6779m(1984).

[11] GB 1133570(1968), (CIBA Ltd.).

[12] US 4317745(1982), Hsieh, Hsin H. (Dow Chemical Co.).

[13] US 5118823(1992), Van Stickle, Dale E. et al. (Eastman Kodak Co.).

[14] GB 2103615(1983), Robinson Eric et al. (Lamberg Industrial Research Assoc.).

[15] 公開特許公報 昭63—17842(1988)，小味山忠志，久保山久春(三井東圧化学株式会社).

[16] 日開昭60-51144(1985)，内田博(昭和電工株式会社).

[17] US 4360469(1982), Dietl, Hans K. et al. (Eastman Kodak Co.).

[18] 日開昭 62—148466(1987)，小味山忠志等(三井東圧化学株式会社).

[19] US 4828762, Isshiki, Tomiya et al. (Mitsubishi Gas Chemical Co. Inc.).

[20] DD 256323(1988), Sykora, Jan et al. (Karl Marx Universität Leipzig).

[21] 公開特許公報 平01—90151(1989)，広瀬徳康，貴島静正(衛材株式会社).

[22] Wakamatsu, Takeshi et al, *Synth. Commun.*, **14**(12), 1167(1984).

[23] Davy, Lee G., Bramer, Harold, *Ind. Eng. Chem.*, **44**(8), 1730(1952).

[24] 魏文德主编，《有机化工原料大全》，第三卷，663页，化学工业出版社，1980年。

[25] Errazuriz, B. et al., *Tetrahedron Lett.*, **26** (7), 819 (1985).

[26] Nishino, Hiroshi et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65**(12), 620.

[27] PL 54628(1968), Marcinkiewicz, S. (Instytut Farmaceutyczny).

[28] FR 1558481(1969), Joo Louis, A. et al. (Great Lakes Carbon Corp.).

[29] US 3751437 (1973), Huba, Francis (Diamond Shamrock Corp.).

[30] DE--OS 2952709(1981), Puetter, Hermann et al. (BASF A.G.).

[31] Cossio, Fernands P. et al., *Tetrahedron*, **43**(17), 3963

(1987).

[32] Mukhopadhyay, Aloka et al., *Indian J. Chem.*, Sect. B, **298**(11), 1060(1990).

[33] 李晶等，山西大学学报，**13**(4)，474(1990)。

[34] ES 541565(1985), Cano Mondejar, Juan et al. (Lisac S. A.).

[35] Авдеева, Е. С. и дру., ЖПХ, **54**(4), 900(1981).

[36] US 5075462(1991), Kuo, Yeong Jen et al. (Eastman Kodak Co.).

[37] US 5107003(1992), Kuo, Yeong Jen et al. (Eastman Kodak Co.).

[38] DE—OS 3834239(1989), Saito Toranosuke et al. (Sanko Kaihatsu Kagaku Kenkyusho).

[39] EP—A 249289 (1987), Minsci, F. et al. (Consiglio Nazionale delle Ricerche; Enichem Sintesi S. p. A.; Brichima S. p. A.).

[40] Minisci, F. et al., *J. Org. Chem.*, **54**(3), 728(1989).

[41] EP—A 326456 (1989), Desmurs, J. R. et al. (Rhone-Poulenc Chemie).

[42] EP—A 247513(1987), Shinnaka, Atsushi, Narabu, Yukio(Eisai Co. Ltd.).

[43] US 3953482(1976), Sugano, Junichiro et al. (Mitsubishi Gas Chemcal Co.).

[44] Yamaguchi, Satori et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**(9), 288(1986).

[45] 公開特許公報 平03—287557(1991)，大橋賢治，梅野正行(北興化学工業株式会社).

[46] Ishii, F. et al., *Synthesis*, **1980**, 706.

[47] Kajigaeshi, Shoji et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **64**(1), 336 (1991).

[48] 公開特許公報 平4-69353(1992)，磯田陽一郎等(本州化学工業株式会社).

[49] 公開特許公報 平4-134045(1992)，土井裕幸，由谷清彦(徳山曹達株式会社).

[50] EP—A 220135(1987), Albrecht, Berhard et al. (Ciba-Geigy A.-G.).

[51] 章思規编，《精细有机化学品技术手册》，下册，1608页，科学出版社，1992年.

[52] Fieser, Louis F., "Organic Synthesis, Coll.", vol. 2, p. 430, John Wiley & Sons Inc., New York, 1943.

[53] 公開特許公報 昭63-310843(1988)，奈良部幸夫等(衛材化学株式会社).

[54] Crouse, D. J. et al., *J. Org. Chem.*, **46**, 1814(1981).

[55] 公開特許公報 昭60—239432，斎藤義規等(日本蒸餾化学工業株式会社，日本触媒化学工業株式会社).

[56] DE—OS 2204351(1973), Schwarzlose, Gert et al. (Union Rheinische Braukohlen Kraftstoff A.-G.).

[57] Ito, Setaro et al., *Tetrahedron Letter*, **30**(2), 205(1989).

[58] 郑可利等，化学世界，**6**，256(1992).

[59] US 4035253 (1977), Jones Glenn C., Meen Ronald H. (Eastman Kodak Co.).

[60] Baizer, M. M., *J. Appl. Electrochem.*, **10**, 287(1980).

[61] EP-A 75828(1982), Mayeda, Edward A.; Abrahamson, Donald W. (Diamond Shamrock Corp.).

[62] GB 1192037, Rennie, Robert Allon Campbell(ICI).

[63] CN—GK 85 100335(1985)，高榕等(沈阳化工研究院)。

[64] 高榕，田光，王景国，李庆甲，《第四届染料学术报告会论文摘要集》，146页，1987年。

[65] 公開特許公報 昭61—52382(1986)，高橋洋次郎等(日本触媒化学工業株式会社).

[66] WO 9206944(1992), Becher, Heinz Manfred(Shell International Research Maatschappij B. V.).

[67] US 4536337(1985), Kamatsu, Tatsuyoshi et al. (Kawasaki Kasei Chemicals Ltd.).

[68] 公開特許公報 昭63—264428(1988)，池田憲明等(日本触媒化学工業株式会社).

[69] US 4670108(1987), Kreh, Robert P., Spotnitz, Robert M. (Grace, W. R. & Co.).

[70] Spotnitz, R. M., Landquist, J. T., Press, P. J., *J. Appl. Electrochem.*, **20**(2), 209(1990).

[71] CA 1132996(1982), Oehr, Klaus H. (British Columbia Rasearch Council).

[72] US 4313814(1982), Oehr, Klaus H. (British Columbia Research Council).

[73] 公開特許公報 昭60—13087(1985)，小松立美等(川崎化成工業株式会社).

[74] Kreh, Robert P. et al., *J. Org. Chem.*, **54**, 1526(1989).

[75] Dalrymple, I. M. et al., *J. Appl. Electrochem.*, **16**(6), 885 (1986).

[76] GB 2062677 (1981), Birkett, Michael David, Clarke, Robert Lawis(Holliday, L. B. and Co. Ltd.).

[77] IN 157224 (1986), Mangalore, Vivekananda Bhatt, Mariappan, Periasamy(Indian Institute of Science).

[78] 公開特許公報 昭60—252445(1985)，小松立美，住野寿彦(川崎化成工業株式会社).

[79] US 4701245 (1987), Kreh, Robert P. (Grace W. R. & Co.).

[80] EP—A 430160(1991), Sugishima, Noboru et al. (Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co. Ltd.).

[81] PL 139368 (1987), Nesterenko, Nellialina (Instytut Chemii Przemyslowej).

[82] 公開特許公報 平2—311445(1990)，杉島昇等(日本触媒化学工業株式会社).

[83] 徐龙鹤、高榕，《第三届染料学术报告会论文摘要集》，22页，1985年。

[84] 公開特許公報 昭63—170340(1988)，池田憲明等(日本触媒化学工業株式会社).

[85] *Chemical Week*, **152**(19), 32(1993).

[86] GB 1360904 (1972), Rannie, Robert Allon Campbell (ICI).

[87] Skarzewski, J., *Tetrahedron*, **40**(23), 4997(1984).

[88] DE—OS 3141443(1983), Kiefer Hans(BASF A.-G.).

[89] Гринев, А. Н., Теренмьев, А. П., ЖОХ, 28, 75(1958).

[90] Houben-Weyl, "Methode der Organischen Chemie", Bd. Ⅶ/3a, S. 723～733, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1977).

[91] 程侣柏,《功能染料》, 中国化工学会染料学会, 157页, 1990年.

[92] 米国職業安全衛生研究所編,《化学物質毒性データ総覧》, 第11版, 日本技術経済センター・海外情報部, 1984年.

基本参考文献

1. "Kirk-Othmer", 2nd ed., vol. 16; 3rd ed., vol. 19, 1982.

2. Houben－Weyl, "Methoden der Organischen Chemie", Bd. V11/3a; Bd. V11/3b, Georg Thieme Verlag, Stuttgat, 1977～1979.

kuosan fenli

扩散分离 Diffusional Separation

余国琮 天津大学化学工程研究所
宋海华 天津大学化学工程研究所

1. 扩散分离过程的特征 …… 170
1.1. 分离剂 …… 170
1.2. 扩散分离过程的分类 …… 170
1.2.1. 平衡分离过程 …… 171
1.2.2. 速率控制的分离过程 …… 171
1.3. 分离因子 …… 152
1.3.1. 平衡控制过程的分离因子 …… 172
1.3.2. 速率控制过程的分离因子 …… 175
2. 扩散分离过程的构型 …… 176
2.1. 离散型的多级分离过程 …… 176
2.2. 连续逆流接触式分离过程 …… 176
2.3. 洗脱色谱模式分离过程 …… 177
2.4. 固定床分离过程 …… 177
3. 分离过程的选择 …… 177
3.1. 选择分离过程的主要依据 …… 177
3.1.1. 分离过程的可行性 …… 177
3.1.2. 分离物系的性质与产品的用途 …… 178
3.1.3. 进料的浓度 …… 178
3.1.4. 生产操作的规模 …… 178
3.1.5. 需要的分离步骤数 …… 178
3.1.6. 分离过程发展的成熟程度 …… 179
3.1.7. 设备投资费用 …… 179
3.1.8. 生产操作费用 …… 179
3.2. 选择分离过程的几个因素 …… 179
4. 扩散分离过程在同位素分离中的应用 …… 180
4.1. 分离过程概述 …… 180
4.1.1. 分离级 …… 180
4.1.2. 传质单元与等价理论板 …… 181
4.1.3. 分离级联 …… 181
4.1.4. 理想级联 …… 182
4.1.5. 真实级联 …… 183
4.1.6. 级联的动态特性 …… 183
4.2. 气体扩散过程 …… 184
4.2.1. 气体扩散分离过程的装置和操作 …… 184
4.2.2. 气体扩散分离级的设计 …… 185
4.2.3. 气体扩散级联的设计 …… 186
4.3. 质量扩散过程 …… 186
4.3.1. 质量扩散过程的装置与操作 …… 186
4.3.2. 吹扫扩散塔的设计 …… 187
4.3.3. 吹扫扩散级联的设计 …… 187
4.4. 热扩散过程 …… 187
4.4.1. 热扩散过程的装置与操作 …… 188
4.4.2. 热扩散常数 …… 188
4.4.3. 热扩散塔的设计 …… 188
4.4.4. 热扩散级联 …… 189
4.5. 压力扩散过程 …… 189
4.5.1. 气体离心机的型式和结构 …… 189
4.5.2. 气体离心机的分离能力 …… 191
4.5.3. 气体离心机级联 …… 191
4.6. 扩散分离喷嘴 …… 192
4.6.1. 分离喷嘴装置与操作方法 …… 192
4.6.2. 分离喷嘴理论 …… 192
4.6.3. 分离喷嘴级联 …… 192
参考文献 …… 193
基本参考文献 …… 193

在分离装置中由于某些组分从原料向一另股流体扩散传质而产生具有不同组成的产品流，这类基于物质扩散现象的分离过程称为扩散分离过程，它广泛应用于炼油、化工、石油化工、医药、食品等各个工业领域。

化工生产的目的就是通过一系列的加工处理使原材料转变为具有不同组成的产品，在化工生产中分离过程

占据十分重要的地位，例如：

• 化工生产的原料可以是自然界存在的矿物质、植物或动物，也可以是其他工业部门的产品或废弃物质。一般需要经过预先提纯处理，富集有用的成分，或排除有害的杂质，然后再送入化学反应设备，进行化学反应。

• 由化学反应器排出的物料必然是一些化合物的混合物，其中既包括所需要的产品，又包括一些副产品及未转化的反应物，可能还有反应催化剂等。通常需要采取一些分离步骤从混合物中分离所要求的物质，排除有害的废弃物，回收未转化的反应物和催化剂，以便于循环使用。

• 对于初步获得的产品，往往还需要经过一系列的分离过程提高它的纯度，以使其能够达到所要求的规格。

由上述可知，在化工生产中分离过程起着重要的作用，对大型的炼油和石油化工生产过程，分离装置的费用要占总投资的50～90%以上。另外，有些工业生产的关键就是分离过程，如糖的精制、空气分离、海水淡化、食品脱水等。

分离过程也具有很大的经济意义，根据统计，化工商品的市场价格与该商品在原料混合物中的浓度大致成反比，也就是说化工产品成本的很大一部分是消耗于分离过程。所以分离技术的改进会产生巨大的经济效益。例如，在石油炼制和石油化工中精馏是最重要的分离过程，Zuiderweg[1]估计，从1950年到1970年的20年中全世界的炼油和石化工业用于精馏装置的总投资达27亿美元，同时由于在这20年内精馏技术的改进使投资费用节省了20亿美元。

扩散分离过程的形式多种多样，当前经常应用的是由于加入分离剂使分离系统产生或向分离系统引入一个新的相（第二相），通过相界面上进行的传质过程使不同的组分以不同的比例在两相间分配，从而达到分离的目的，如蒸馏、吸收、萃取、结晶等。因为在这些过程中要产生或引入新的相，往往需要消耗较多的能量，或对环境造成较大的污染。而另一些过程则只在单一的流体相中，依赖不同的扩散速度使各组分分离，如分离铀同位素的气体扩散、液膜分离、膜分离等。这类过程分离效率高、能量消耗低，所以近年来日益受到重视，应用也日益普及。

对于同一个分离任务，例如海水淡化，可以利用许多不同类型的分离过程来完成，其中包括加热蒸发、减压蒸发、冷冻形成无盐的冰晶体、与烃类物质冷冻形成无盐的笼合化合物、离子交换等存在第二相的方法，也包括电渗析、反渗透等均相分离的方法。在研究、开发和规划实际工业生产时，就要根据具体情况从中选择最经济合理的分离过程。因此，认真的研究和深入的理解各类分离过程的机理具有重要的意义，既可以帮助我们根据指定的分离任务去选择适宜的分离操作类型，又可以指导我们仔细地设计和分析每个分离设备。

虽然在工业上应用扩散分离过程的目的是多种多样的，但大致可分为三类：

(1) 提纯：从进料中排除杂质，从而获得较高纯度的产品，如糖的精制和海水的淡化等。

(2) 浓缩或回收：提高进料中有用组分的浓度，一般需要排除大量的溶剂，如生产浓缩水果汁和从废水中回收有价值的金属等。

(3) 分馏：将不同的组分彼此分离，如原油的蒸馏以及色谱分离等。

前两类过程都是将少量的物质与大量的物质进行分离，不过在第一类过程中希望得到的是含量较大的组分，在第二类过程中则是含量较少的组分。而在第三类过程中不同的组分一般都是所需要的产品。

1. 扩散分离过程的特征

扩散分离过程的主要特征是需要加入分离剂以促进分离作用的产生，如图1所示，并且可以用分离因子表示所能够达到的分离程度。

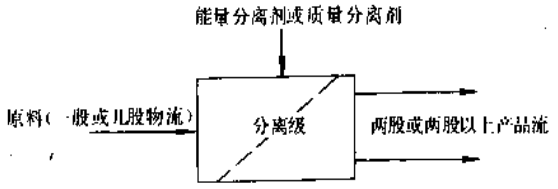


图1 分离过程示意图

1.1. 分离剂

扩散分离过程的原料可以是一股或几股物料，产生两股或两股以上不同组成的产品。分离作用的发生是由于加入能量(如蒸馏过程中进入塔釜的加热蒸汽)或其他物质(如萃取过程中的萃取剂)而引起的。前者可以称为能量分离剂，后者可称为质量分离剂。分离过程所需要的热力学功就由能量分离剂供给。有些情况下两种分离剂可以同时加入以促进分离作用，例如萃取精馏过程中，既有热量的加入，又有萃取剂的加入。

1.2. 扩散分离过程的分类

扩散分离过程可分为两类。一类是共存的两相趋于平衡的过程，蒸发、结晶、精馏等都属于此类，又称为潜在可逆的分离过程。另一类是以通过某种介质在压力、温度、浓度、电势等梯度所造成的强制力为推动力，依靠传质速率进行分离，又称为不可逆的分离过程。

1.2.1. 平衡分离过程

在物料中由于加入分离剂而产生一个新的相，在共存相中的物料经过接触以后可以达到或以不同的程度接近相平衡，从而得到不同组成的两相产品流。这样的过程称为相平衡控制的扩散分离过程，或平衡控制过程，这样的分离设备也称为平衡控制级。平衡控制过程是以相平衡热力学为基础的，由于分离作用的机理在于各个组分在不同相之间具有不同的分配特性，所以又称为分配的分离过程，或相间传质的分离过程。而速率控制过程则是非分配的分离过程。平衡控制过程在工业上应用广泛，根据分离剂的不同大致可分为三类，如表1～3所示。

表1　平衡控制过程1：应用能量分离剂的平衡控制过程

名称	进料	产品	分离剂	分离原理	实例
蒸发	液体溶液	液体＋蒸气	热量	挥发度（蒸汽压）差别	果汁浓缩
闪蒸	液体混合物	液体＋蒸气	减压（能量）	挥发度（蒸汽压）差别	海水淡化
精馏	液体和（或）蒸汽	液体＋蒸气	热量	挥发度（蒸汽压）差别（多级过程）	石油炼制
结晶	液体溶液	液体＋固体	冷却或加热蒸发	选择性地进入晶体结构中	蔗糖精制
固体干燥	湿固体	干固体＋湿气体	热量	水分蒸发	食品脱水
冷冻干燥	冷冻的含水固体	干固体＋水蒸汽	热量	水的升华	食品脱水
凝华	蒸气	固体＋蒸气	冷量	选择性地进入晶体结构中	苯二酸酐的精制
双温度交换反应	流体	两种流体	热量和冷量	两个不同温度下反应平衡常数的差别	氢和氘的分离
区域熔融	固体	组成不同的固体	热量	选择性地进入晶体结构中	提炼超纯金属

近年来开发的一个新的平衡控制过程的分支为强加梯度的平衡控制过程，如表4所示。这类过程的产品之间是互溶的，只有在某种外加力场的作用下，产品之间才能发生分离。

1.2.2. 速率控制的分离过程

在分离过程中通过某种媒介建立压力、温度、浓度、电势或其他物理量的梯度场，在由这些梯度所产生的强制力的推动下，不同的组分由于其扩散速率的差别而发生分离，此类过程称为速率控制的扩散分离过程，或称为相内传质分离过程。这类分离过程的基础是传质动力学，其本质上是不可逆的分离过程。一些速率控制过程如表5所示。

表2　平衡控制过程2：应用质量分离剂的平衡控制过程

名称	进料	产品	分离剂	分离原理	实例
气提	液体混合物	液体＋蒸气	不凝性气体	挥发度差别	从原油馏分中排除轻烃
吸收	气体混合物	液体＋气体	不挥发性液体	选择性溶解度	气体净化
萃取	液体混合物	两种液体	萃取剂	在不互溶两液相中的溶解度不同	用水从醋酸乙烯酯中萃取醋酸
浸取	固体	液体＋固体	溶剂	选择性溶解度	从烧结矿中沥取$CuSO_4$
沉淀	液体	液体＋固体	化学反应剂	生成不溶性沉淀	石灰-苏打水的澄清处理
吸附	气体或液体	流体＋固体	固体吸附剂	吸附势的差别	用固体干燥剂干燥气体
离子交换	液体	液体＋固体树脂	固体树脂	质量作用定律	水的软化
离子排斥	液体	液体＋固体树脂	吸附性固体离子交换树脂	阻止与树脂电荷相同的物质吸附	核酸的分离
纸上色层分离	液体	湿纸的若干区域	毛细作用＋纸或凝胶相	选择性溶解度和两相中的吸附势	蛋白质分离
配位比率色层分离	液体	液体＋配位支承固体	固定的配位基体	与配位基体的可逆化学反应	酶的分离
气泡分馏泡沫分馏	液体	两种液体	上升的气泡＋表面活性剂	表面活性分子在气液界面的积聚趋势	清除废水中的洗涤剂；矿石浮选

表3　平衡控制过程3：同时应用能量分离剂和质量分离剂的平衡控制过程

名称	进料	产品	分离剂	分离原理	实例
萃取蒸馏和共沸蒸馏	液体和（或）蒸汽	液体＋蒸气	热量＋萃取剂或夹带剂	挥发度差别	回收丁二烯
笼合	液体	液体＋固体	冷量＋笼合分子	有选择性地结合进晶体结构中	海水淡化的水合过程
加合结晶	液体	液体＋固体	冷量＋加合物	有选择性地结合进晶体结构中	二甲苯异构体的分离

表4　强加梯度的平衡控制过程

名称	进料	产品	分离剂	分离原理	实例
等电位聚焦	液体	几种液体	电场和pH值梯度	向等电位的pH值位置迁移	蛋白质分离
等密度超离心分离	液体	几种液体	离心力和密度梯度	压力扩散	生物物质的分离

表5　速率控制的分离过程

名称	进料	产品	分离剂	分离原理	实例
气体扩散	气体	几种气体	压力梯度(压缩机功)	Knudsen速率的差别	从天然UF_6中浓缩$^{235}UF_6$
质量扩散和吹扫扩散	气体	几种气体	吹扫蒸汽	相对于吹扫蒸汽的扩散系数的差别	同位素分离;从甲烷中分离氦气
热扩散	气体或液体	几种气体或液体	温度梯度	不同的热扩散速率	同位素分离
气体离心分离和压力喷嘴扩散	气体	几种气体	压力梯度	在压力梯度场中的不同扩散传递速率	分离铀同位素
质谱分离	气体或液体	几种气体或液体	磁场	不同的荷-质比	同位素分离
反渗透	液体溶液	两个液相	压力梯度(泵功率)+选择性膜	通过膜的渗透率不同	废水处理;蛋白质浓缩;人工肾
渗析	液体溶液	几种液体	选择性膜+溶剂	不同的膜扩散速率	人工肾
电渗析	液体溶液	几种液体	阴离子膜和阳离子膜+电场	离子通过膜的选择性	微咸水淡化
膜气体渗透	气体混合物	几种气体	选择性膜+压力梯度	溶解度差别和通过膜的传递速率不同	利用钯隔膜精制氢气
电泳	含胶体的液体	几种液体	电场	胶体的不同离子迁移率	蛋白质分离
电解反应	液体	几种液体	电能	离子在电极处放电速率不同	浓缩H_2O中的HDO
沉降式超速离心机	液体混合物	两种液体	离心力	压力梯度场中的不同传递速率	分离高分子量的聚合物分子
分子蒸馏	液体混合物	液体+蒸汽	热量+真空	最大汽化速率的差别	维生素的酯类与中间体的分离
凝胶过滤	液体	凝胶相+液体	固体凝胶	分子体积和透入膨胀的凝胶基底的能力不同	药物精制;蛋白质分离
液膜分离	液体	几种液体	溶剂液体薄膜	通过液膜的渗透速率不同	废水处理

速率控制过程一般要消耗较多的能量,所以多用于难分离物系的分离,如分离^{235}U同位素的气体扩散过程等等。

1.3.　分离因子

分离因子是衡量一个分离过程所产生的分离程度的物理量。设一个实际的扩散分离级产生两股产品流1和2。产品流1中组分i和j的浓度分别为x_{i1}^S和x_{j1}^S,而在产品流2中则分别为x_{i2}^S、x_{j2}^S,此分离级中组分i和j的实际分离因子定义为:

$$\alpha_{ij}=\frac{x_{i1}^S/x_{j1}^S}{x_{i2}^S/x_{j2}^S} \tag{1}$$

组分浓度的单位可以是%(摩尔),%(质量),摩尔/s,kg/s。α_{ij}的数值与1相差越大,组分i和j之间越容易分离。若$\alpha_{ij}=1$,组分i和j就得不到分离;若$\alpha_{ij}>1$,组分i在产品流1中被富集,而组分j在产品流2中被浓缩;若$\alpha_{ij}<1$,情况则相反。习惯上命名i和j时总使式(1)所表示的$\alpha_{ij}>1$。

1.3.1.　平衡控制过程的分离因子

平衡控制过程是以相平衡为基础的,所以其分离因子也与分离系统的相平衡关系密切相关。

(1) 理论分离因子与实际分离因子　在一个实际的平衡控制级中,扩散传质过程受许多复杂因素的制约,如传质,传热动力学特性的影响、分离装置几何结构的影响,以及物料的流动状况和操作条件等造成的混合作用的影响等等,使两股产品流中各组分的浓度,如x_{i1}^S和x_{i2}^S,x_{j1}^S和x_{j2}^S,之间往往达不到相平衡的组成,所以它实质上是一个偏离相平衡的平衡控制分离级,这给研究工作带来了许多困难。为了方便起见,一般假设一个具有理想性质的平衡控制级,称为理论的平衡控制级(简称为平衡级或理论级)作为研究的对象。在理论的平衡控制级中,产品流1和2通常代表着两个不同的相(例如蒸馏过程中的气相和液相,萃取过程中的两个共存液相),并且假设

两相流体有足够的接触时间，使各个组分在两相间都能够充分地进行分配，并达到相平衡。所以由理论平衡控制级排出的两股产品流不但处于热平衡和压力平衡，即 $T_1=T_2$，$P_1=P_2$，而且还处于相平衡。各组分的浓度，如 x_{i1} 和 x_{i2}，x_{j1} 和 x_{j2} 都为相平衡组成，可以用分配系数或平衡常数表示它们之间的关系。

$$K_i=\frac{x_{i1}}{x_{i2}} \qquad K_j=\frac{x_{j1}}{x_{j2}} \tag{2}$$

而此理论平衡控制级的分离因子称为理论分离因子：

$$\alpha_{ij}^*=\frac{x_{i1}/x_{i2}}{x_{j1}/x_{j2}}=\frac{K_i}{K_j} \tag{3}$$

定义理论分离因子 α_{ij}^* 的 K_i 和 K_j 都是组分 i 和组分 j 的相平衡性质，可以由相平衡热力学计算，所以一般情况下 α_{ij}^* 比较容易预测，并且利用 α_{ij}^* 可以很容易地对理论平衡控制级进行理论分析和模拟计算。但是实际平衡控制级的情况就比较复杂，往往必需通过实验测量才能得到实际分离因子 α_{ij} 的数值，因而不便于使用。实际平衡控制级与理论平衡控制级之间的偏差可以用"级效率"来表示。因此在解决实际的相平衡控制的扩散分离过程的问题时，常常是首先根据理论分离因子 α_{ij}^* 研究某一理想的平衡控制过程，然后再通过级效率（或设备效率）对基于理论级的计算结果进行校正，使其能够应用于实际的分离过程。有些情况下作为分离过程之基础的物理现象十分复杂，人们还很不了解它的详细机理，很难预测其理论分离因子。这时必须由实验数据经验地求取 α_{ij}，用于研究实际的分离过程。

当然最好的方法是在研究一个实际的平衡控制过程时，不仅考虑相平衡热力学的因素，而且也充分考虑分离级内传质，传热动力学及流动状况和操作条件对分离过程的影响，从而直接预测实际分离因子 α_{ij}，即直接对实际的分离过程进行分析。这是分离过程研究的新领域之一。

对于一个实际的分离级，在数值上 α_{ij} 可能比 α_{ij}^* 更接近于1或更远离1，这可以用级效率来表示它们之间的差别。但是若 $\alpha_{ij}^*=1$，则必有 $\alpha_{ij}=1$，也就是说如果产生分离作用所依据的基本物理现象不存在的话，不管设备内流动状况如何，操作条件如何，都不可能产生分离作用。

（2）理论分离因子的计算　实际分离因子由于其影响因素非常复杂而较少应用，在化学工程中广泛使用的是理论分离因子，简称为分离因子。相平衡热力学指出，当一个 c 组分的非均相系统处于相平衡时，任一组分 i 在不同相中的逸度必然相等，对于相1和相2有：

$$f_{i1}=f_{i2} \qquad i=1,2,\cdots,c \tag{4}$$

各组元的逸度与所在相的状态，混合物的组成、温度、压力等因素有关。将表示逸度的函数关系与式(4)相结合便可以计算分离过程的相平衡常数和分离因子。

a. 气-液系统　气相和液相中组分 i 的逸度分别为：

$$f_i^L=\gamma_i x_i f_i^0 \qquad i=1,2,\cdots,c \tag{5}$$

$$f_i^V=\varphi_i y_i P \qquad i=1,2,\cdots,c \tag{6}$$

式中　y_i，x_i ——气相和液相中组分 i 的摩尔分数，%（摩尔）；

γ_i ——液相中组分 i 的活度系数；

f_i^0 ——i 组分的标准态逸度；

φ_i ——气相中组分 i 的逸度系数；

P ——压力，Pa。

当气、液两相处于相平衡时，$f_i^V=f_i^L$，所以相平衡常数和分离因子为：

$$K_i=\frac{y_i}{x_i}=\frac{\gamma_i f_i^0}{\varphi_i P} \tag{7}$$

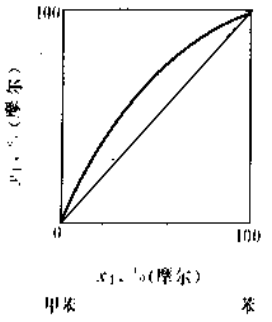
$$\alpha_{ij}^*=\frac{\nu_i f_i^0 \varphi_j}{\gamma_j f_j^0 \varphi_i} \tag{8}$$

对于理想的气体混合物，$\varphi_i=1$。对于理想的液体混合物，$\nu_i=1$，且 $f_i^0=P_i^{sat}$，P_i^{sat} 为纯液体 i 的饱和蒸汽压。所以：

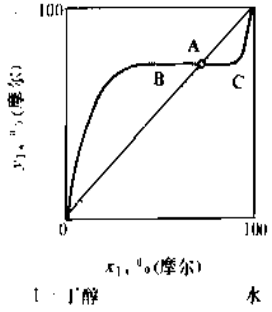
$$K_i=\frac{P_i^{sat}}{P} \tag{9}$$

$$\alpha_{ij}^*=\frac{P_i^{sat}}{P_j^{sat}} \tag{10}$$

即分离因子 α_{ij}^* 等于组元 i 和 j 的蒸汽压之比，所以



a. 苯-甲苯混合物



b. 水-丁醇混合物

图2　二元系统的汽-液相平衡图

也称为相对挥发度。虽然 K_i 和 K_j 均随温度升高而增大，但 α_{ij}^* 随温度而变化的程度一般较小。在不大的温度范围内，常常可以取 α_{ij}^* 为常数。然而，对于非理想系统，则需要根据热力学分别计算气相的逸度系数和液相的活度系数。然后再由式(8)计算分离因子。对于二组元和三组元的气-液系统，也常常使用相平衡图线直观地表示它们之间的相平衡关系。图 2a 为苯-甲苯二元系统的相平衡组成图，这是一个理想系统，α_{12}^*近似为常数。图 2b 表示水-1-丁醇的相平衡组成，这是一个非理想性较强的二元混合物。相平衡曲线与对角线($y=x$)的交点 A 表示共沸物，B 与 C 之间的水平线表示有两个液相共存。在这个系统中分离因子 α_{12}^*是混合物组成的强函数。

b. 液-液系统　以两个共存的(例如不互溶的)液相 1 和 2 之间的相平衡为基础的分离，如液-液萃取过程中，组分 i 的逸度分别为：

$$f_{i1}=\gamma_{i1}x_{i1}f_i^0 \tag{11}$$

$$f_{i2}=\gamma_{i2}x_{i2}f_i^0 \tag{12}$$

则分离因子为：

$$\alpha_{ij}^*=\frac{\gamma_{i2}\gamma_{j1}}{\gamma_{i1}\gamma_{j2}} \tag{13}$$

由此可见欲使 $\alpha_{ij}^*\neq1$，液-液系统必然要涉及非理想溶液($\gamma\neq1$)。由于非理想溶液中组分的活度系数与溶液的组成有关，所以不能设 α_{ij}^* 为常数。对于三组元的液-液系统，当分离因子显著地随组成而变化时，常常可以很方便地利用三角形相图表示两个共存液相之间的相平衡关系。在图 3 所示的相图中，曲线 APB 为相包线。曲线下方为两个液相共存区域。两个平衡液相的组成由虚线所示的系线相关联。P 点为褶点，在这点上两个平衡液相的组成趋于相同。

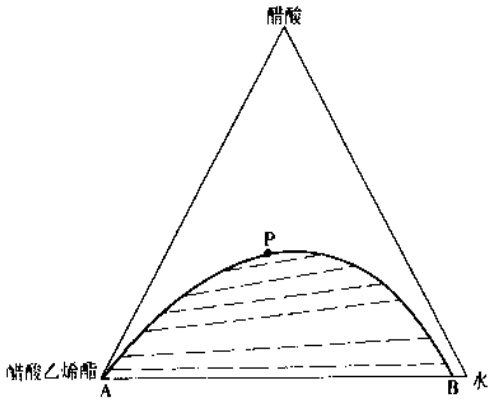


图 3　醋酸乙烯酯-醋酸-水系统
在 25℃时的平衡相图

c. 液-固系统　大多数情况下，固体混合物的组成与它的饱和溶液组成之间的关系用液-固平衡相图表示，根据相图可以计算液-固系统的分离因子。例如间甲酚和对甲酚二元系统的液-固相平衡关系相图如图 4 所示，其中的 E_1 和 E_2 为低共熔点。

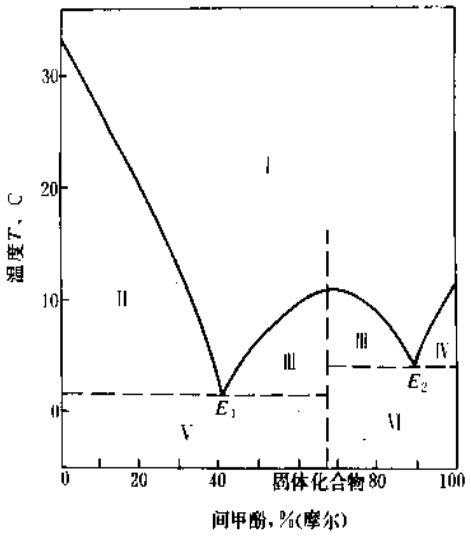


图 4　101kPa 下(1atm)间甲酚-对甲酚系统的液-固相图
Ⅰ—单相液体溶液；Ⅱ—溶液＋对甲酚固体；
Ⅲ—溶液＋固体化合物；Ⅳ—溶液＋间甲酚固体；
Ⅴ—对甲酚固体＋固体化合物；Ⅵ—间甲酚固体＋固体化合物

图 4 中的固相化合物是由一个对甲酚分子与两个间甲酚分子构成的，其组成是 $x_1^s=67\%$(摩尔)上标 s 代表固相。由相图可以求出与不同浓度液相混合物处于相平衡的固相组成，并可计算分离因子：

$$\alpha_{12}^*=\frac{x_1^L/x_2^L}{x_1^s/x_2^s} \tag{14}$$

分离因子随液相溶液浓度的变化情况如表 6 所示。

表 6　间甲酚-对甲酚的液-固相平衡系统

液相浓度 x_1^L %(摩尔)	0～40	40～90	90～100
平衡固相浓度 x_1^s %(摩尔)	0	67	100
分离因子 α_{12}^*	∞	$\frac{x_1^L}{2(1-x_1^L)}$	0.0
与液相溶液处于相平衡的固体	对甲酚	固相化合物	间甲酚

(3) 相平衡数据的来源　当分析平衡控制过程和计算理论平衡分离因子时需要有关分离系统的相平衡数据，它们可以通过实验测量获得，也可以由理论预测。

a. 相平衡的实验数据　多年来人们对许多混合物进行了各种相平衡实验，这些实验测量的结果散布于各

类化学和化工文献中。较为广泛使用的相平衡数据手册如下表所示。

相平衡系统	参考文献
气-液相平衡系统	[2]~[5]
液-液相平衡系统	[6]
气体和固体在液体中的溶解度	[7]、[8]
大量固体与液体间的相平衡系统	[9]、[10]
相图	[11]

b. 相平衡数据的预测　当找不到适用的相平衡实验数据时，为了获得平衡控制过程的分离因子，就需要预测指定分离物系的相平衡关系。对于非极性或弱极性的系统，可以利用适当的状态方程，如维里方程、S-R-K 方程、P-R 方程、B-W-R 方程等等，直接关联两相的组成，进而计算分离因子。而对于极性较强的系统，则需要分别计算气相混合物中各组分的逸度系数、液相混合物中各组分的活度系数等等。计算活度系数的方法很多，一般是根据混合物中各组分的过剩自由焓导出液相活度系数的关联式，包括：

· 经验模型，如 Wohl 模型、R-K 模型、Van Laar 模型、Margules 模型等，

· 溶液局部组成模型，如 Wilson 模型，McCann 模型、NRTL 模型、UNIQAC 模型等，

· 官能团贡献模型，即 UNIFAC 模型。

对于具有中等程度非理想性的混合物，UNIFAC 模型的效果较好，使用比较方便，预测的相平衡数据也比较可靠。

1.3.2. 速率控制过程的分离因子

速率控制过程中各个组分由于传递速率不同而发生分离，因而其分离因子与组分间的传递速率之差密切相关。一些气相系统的速率控制过程可以用气体分子动力学描述各个组分的传递速率，因而能够从理论上预测它的分离因子。而在另一些速率控制过程，尤其是液相系统和固相系统的速率控制过程中，由于传质过程的机理还不十分清楚，其分离因子大多只能由实验测定。

(1) 气体扩散过程的分离因子　气体扩散过程如图 5 所示，由一个多孔分离膜将分离级隔为两部分，并使膜的两侧维持一定的压力差。待分离的气体混合物进入高压侧，在压力梯度的驱动下通过多孔分离膜。若膜中的孔隙足够小，即小于气体分子的平均自由程，则气体混合物以 Knudsen 流的形式通过分离膜。根据气体分子动力学可以计算各组分的扩散通量：

$$N_i=\frac{\alpha(P_1y_{1i}-P_2y_{2i})}{\sqrt{M_iT}} \tag{15}$$

式中　N_i ——组分 i 穿过多孔分离膜的通量；

P_1, P_2 ——高压侧和低压侧的压力；

y_{1i}, y_{2i} ——高压侧和低压侧组分 i 的摩尔分数；

M_i ——组分 i 的分子量；

T ——温度；

α ——几何因子，与多孔膜的结构有关。

经过简化处理，可以得到气体扩散级的分离因子：

$$\alpha_{ij}^*=\frac{y_{2i}y_{1j}}{y_{1i}y_{2j}}=\sqrt{\frac{M_j}{M_i}} \tag{16}$$

即 α_{ij}^* 取决于气体混合物中各组分的分子量，或者说取决于分子运动的平均速度。以气体扩散方法用于分离铀同位素为例，当 UF_6 气体进入气体扩散级时，$^{235}UF_6$ 比 $^{238}UF_6$ 优先通过多孔分离膜，其分离因子 $\alpha_{235-238}^*=1.0043$。

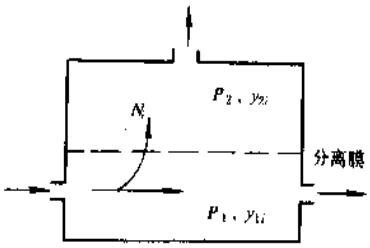


图 5　气体扩散级示意图

(2) 反渗透过程的分离因子　在图 6 所示的装置中一个只能通过水分子而难于通过盐分子的半透膜将海水与淡水隔开。在没有外加作用力的情况下，由于渗透压的作用水自发地由淡水侧向海水侧渗透，而若在膜的两侧反向施加大于渗透压的压力差，水就会由海水侧向淡水侧流动，此即反渗透过程，可用于海水淡化。水与盐穿过半透膜的通量可以表示为：

$$N_W=k_W(\Delta P-\Delta\pi) \tag{17}$$

$$N_S=k_S(C_{S1}-C_{S2}) \tag{18}$$

式中　N_W, N_S ——水和盐穿过半透膜的通量；

ΔP ——通过半透膜的总压降；

$\Delta\pi$ ——通过半透膜的渗透压降；

C_{S1}, C_{S2} ——膜两侧的盐浓度；

k_W, k_S ——经验常数。

反渗透过程的分离因子为：

$$\alpha_{W-S}^*=\frac{k_W}{\rho_W k_S}(\Delta P-\Delta\pi) \tag{19}$$

式中　ρ_W ——水的密度。

式(19)中的经验常数 k_W 和 k_S 的数值由于半透膜的制备

方法和盐的种类不同可能相差几个数量级，它们只能由实验测定，而不能进行理论预测。

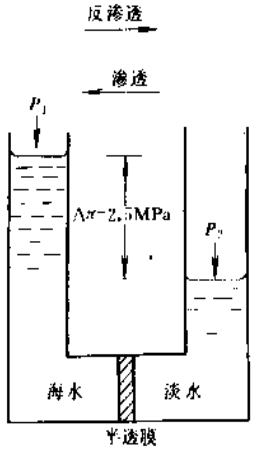


图 6 渗透与反渗透过程示意图

2. 扩散分离过程的构型

扩散分离过程可以在单独一个分离级内进行，称为单级分离过程，如闪蒸过程等。但混合物经过一个分离级后往往达不到需要的分离程度，这时可以将多个离散的分离级相互连接起来形成一个多级式分离过程，或者可以使分离过程在一个连续接触式的设备中进行，从而达到提高各组分之间分离程度的目的。在各类设备中物料流动的方式也不相同，有些分离设备中不同的物料流股逆向流动，如离散型的多级分离过程和连续逆流接触分离过程等等。而有些分离设备中一股物料流动，而另一股物料静止，如洗脱色谱模式分离过程和固定床分离过程等等。

2.1. 离散型的多级分离过程

将多个分离级彼此串联在一起，依次使上面一个分离级的产品进入下面一个分离级，并且使中间产品返回

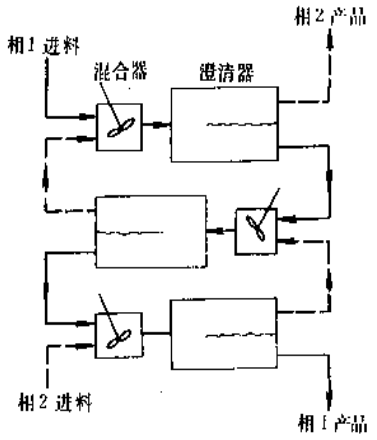


图 7 多级混合器-澄清器系统用于溶剂萃取

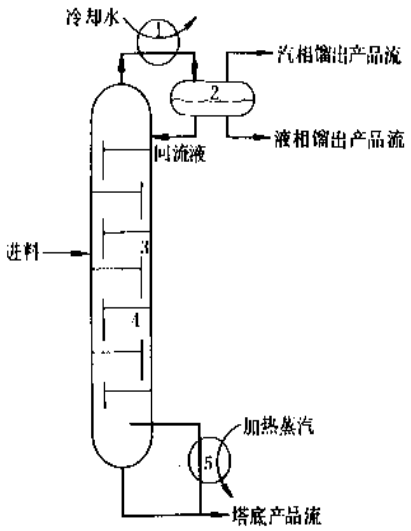


图 8 板式精馏塔

1—冷凝器；2—回流液贮罐；3—降液管；4—塔板；5—再沸器

到原来的分离级，可以使最终产品中两个组分间的分离效果有较大的改善，如图7所示的多级混合器-澄清器萃取系统。更普遍应用的情况是将若干个分离级紧凑地结合在一个设备内，如板式精馏塔（图8）。每块塔板即为一个分离级，汽、液两相流体在塔板上经过接触达到相平衡后相互分离，汽相升入上一块塔板，液相流到下一块塔板。对于一个全回流操作的精馏过程，若单个理论塔板（或平衡级）的分离因子是 α_{ij}^*，由 Fenske 方程可知，N 个理论塔板产生的总的分离效果为 $(\alpha_{ij}^*)^N$。

2.2. 连续逆流接触式分离过程

在连续逆流接触装置中，两相物料逆向流动，互相接触，同时进行扩散传质，每相物料的组成在流动的过

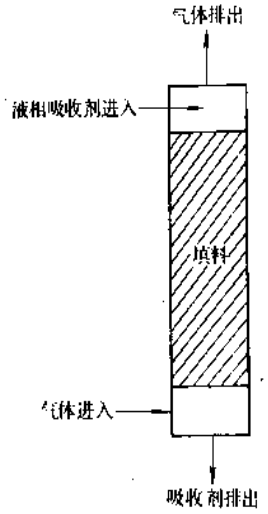
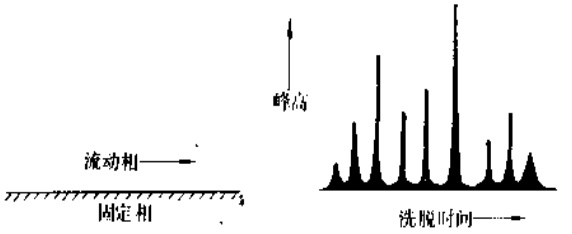


图 9 连续逆流吸收塔

程中连续地发生变化。由于分离作用的逐渐积累，两相产品中各组分能够获得较大程度的分离。在连续逆流接触式分离设备中常常填充多孔介质，如散堆填料、规整填料或其他构件，起着增大相间接触面积的作用，这类装置一般称为填料塔，如图9所示。

2.3. 洗脱色谱模式分离过程

若一个流动相沿着另一个薄层的静止相流动，两相之间相互接触，发生扩散传质，从而使各组分彼此分离，这称为色谱模式的分离过程（图10a）。由于固定相很薄，使得传质速度很快，因此每单位长度的固定相能够相当于许多个平衡级。如果在进口端以脉冲形式注入混合物，它的各个组分由于具有不同的相间分配系数，在流动相的带动下以不同的速率沿固定相前进，同时离散为顺序排列的一系列的峰（图10b），并且在出口处可以收集到纯度较高的各个组分，这称为洗脱色谱模式的分离过程，可以应用于生物化工和医药工业制取高纯度的产品，所以也称为制备色谱模式的分离过程。洗脱色谱模式的操作也可以用于速率控制的扩散分离过程，如场流分馏过程。



a. 色谱模式示意图　　b. 气相或液相色谱的输出峰图

图10 洗脱色谱模式分离过程

上述的离散型多级分离装置（如板式塔）和连续逆流接触式分离装置（如填料塔）可以进行连续生产，并有很高的处理能力，但它们仅能产生两个具有较高纯度的产品（也可以有一些较低纯度的中间产品或侧线产品），而洗脱色谱模式的分离过程则可以将复杂的混合物分离为许多高纯度的产品，但由于它是脉冲形式的间歇进料，所以处理能力很低，不能大规模应用。

2.4. 固定床分离过程

当进料为固体（例如固-液浸取过程）或应用固体质量分离剂（例如吸附过程）时，往往要求不使固体移动以避免固相颗粒发生磨损和产生不利的混合。这种情况下适合于使用固定床式分离器，如填充以离子交换树脂的家用软水器和填充活性铝的空气干燥器。

3. 分离过程的选择

研究分离过程所涉及的问题大致可以分为两类。一类问题是在选定分离的方法（或单元操作的类型）、设备的型式、以及使用的分离剂之后，根据分离物系的性质和单元操作的原理对该分离过程进行分析研究或工程设计，详细的内容可参见关于各单元操作的条目。另一类问题是分离过程的选择。

在选择分离过程时首先要规定分离过程的任务，即对于准备要生产的化学产品明确提出生产规模、产品纯度和回收率等方面的要求。生产规模是产品数量的指标，纯度是产品质量的指标，而回收率则是与分离过程经济效益有关的重量因素。在理想的情况下回收率应当是一个变数，应该是随着对分离过程的选择和设计计算的逐步进行而获得最优的回收率数值，然而大多数情况下都是根据经验指定一个回收率的数值。如前所述，扩散分离过程的种类繁多，对于规定的分离任务，往往有许多分离方法可以利用。因此需要依据某些原则对各类不同分离方法的优点和缺点进行比较，并且经过权衡利弊之后，才能选定适宜的分离过程。

3.1 选择分离过程的主要依据

严格地说，选择分离过程的最高判据是它的经济效益，但是同时也必须考虑其他方面的一些判据，而且分离过程的经济性也受许多不同因素的影响。因此当针对所指定的分离任务要求选择一个适宜的分离方法时，必需明确地了解与分离过程有关的哪些因素可能会对分离任务的完成产生有利或不利的影响，这些因素就可以作为选择分离方法的依据。在实际进行选择时，一般都需要对可以利用的几类不同的分离过程进行全面的分析、评价和比较，经过权衡得失才能做出正确的选择。

3.1.1 分离过程的可行性

混合物的某些组分之所以能够分离，关键在于它们在某些性质方面存在差异。选择和设计一个分离过程的目的就是要以最经济的方式充分地利用和尽可能地扩展这些性质的差异，以达到使各组分相互分离的目的。在扩散分离工程中经常利用的组分间的性质差异主要有：

a. 平衡性质的差异，如蒸汽压（或挥发度）、溶解度、熔点、化学反应平衡性质、表面吸着性质、或等电点的差别；

b. 速率性质的差异，如扩散系数、离子迁移率（淌度）的差别；

c. 分子大小与分子形状的差异，等等。

每类分离方法或单元操作都是利用组分间的一种或几种性质的差异，如表1～5所示，性质差异的大小一般用分离因子表示。在选择分离方法时首先应该考虑的是在给定的条件下分离物系的组分间存在哪些方面性质的差异，由此可以确定利用某些分离方法有可能产生分离作用，同时也可以排除掉一些根本不能应用的分离过程，从

而大大缩小选择的范围。例如，若要求分离一个二组元的不能电离的有机物系，如丙酮和乙醚的混合物，则可以断定离子交换、质谱分离、电泳分离等方法是不可行的，因为这些过程中产生分离作用所依据的物理原理对这个混合物是无效的。在已经缩小的选择范围内，各类过程都可以产生要求的分离作用，从分离过程进行的难易程度考虑应该优先选择具有较大分离因子的分离过程。当然还需要结合下述的其他方面的依据，综合进行分析，才能做出最后的决定。

对分离过程进行可行性分析时还要考虑该过程是否需要极端的工艺操作条件。有些分离方法需要很高或很低的压力或温度、极大的电位差或其他的极端的操作条件，在工程上不易实现，一般情况下不应选择这些分离过程。同时也要考虑分离过程是否会对环境造成污染，对于严重破坏环境，而且不容易治理的分离过程也不宜选择。

3.1.2. 分离物系的性质与产品的用途

分离物系的性质和分离产品的用途有时也会限制分离过程的选择范围。例如若分离物系具有热敏性，在较高的温度下可能使得产品变质、形成杂色、发生降解或聚合而造成热损害，因此在选择分离过程时，应当考虑一些在常温或低温下操作的方法，如萃取、吸附、结晶等。如果必需进行加热，也应当选择在减压下进行的操作，如真空蒸发或真空蒸馏等，并且应考虑尽可能缩短物料在分离设备内的停留时间，以减少受热的机会。另外，分离产品的用途也会对分离过程的选择产生影响，例如医药和食品工业对产品的内在和外观质量都有较高的要求，在选择分离方法时应尽量避免采用添加质量分离剂的过程，因为残留的质量分离剂可能会污染产品，并且危害消费者的健康。

3.1.3. 进料的浓度

进料的浓度也与分离过程的选择有关。一般说，固定床分离过程特别适合于稀的进料混合物，因为稀的溶质需要床层的体积较小，而且也不必经常再生床层。液液萃取和气体吸收过程则适合于中等浓度范围的进料，这类过程中进料的浓度对所需要的溶剂的流量或分离设备的尺寸影响不大。而精馏过程能够适应于很宽范围的进料浓度，但是当进料浓度过低或过高时可能有较低的精馏级效率。

3.1.4. 生产操作的规模

在不同的分离方法之间进行选择时，操作规模常常是有决定性作用的经济因素。例如进行高纯度的空气分离，对于进料空气量>2800Nm³/h的大规模生产，采用深冷精馏过程最经济；而对于小规模生产，则适宜利用变压吸附方法或中空纤维气体分离膜方法。又如海水淡化，若进料流率<80000m³/d，利用反渗透方法较好；而对于更大规模的生产，采用闪蒸的方法更经济合理。

每一类分离操作都有处理能力的上限。有些上限的数值是由分离过程的机理所决定的，是真实的界限；而另一些则是受目前在制造分离设备时机械加工水平的限制，这类上限是暂时性的，随着机械制造工业的发展可能会被突破。一些常见分离过程的操作上限如表7所示，若需要处理的物料量超过上限，可以考虑设计两个并行的生产线或选择其他的分离方法。

表7 分离过程的操作规模上限

分离方法	工业操作规模上限
精馏	无上限
萃取	无上限（某些类型的萃取塔要求直径<1.83m）
结晶	$1.0\sim7.0\times10^7$kg/a
吸附	无上限
反渗透	水流率：4.5×10^5kg/a*
气体膜分离	透过气体流率：9.0×10^5kg/a*
超滤	水流率：9.0×10^5kg/a*
离子交换	水流率：4.5×10^8kg/a
电渗析	水流率：4.5×10^5kg/a
电泳	1000kg/a（无载体基准）
色谱分离	气体：2.4×10^5kg/a；液体：9.0×10^4kg/a
凝胶过滤	100kg/a

* 指每个中空纤维管的处理量。

表7中的“无上限”表示对于整个化工生产流程的生产规模，该分离过程不起“瓶颈”的作用，也就是生产流程的物料处理量主要受位于此分离过程上游或下游的其他设备的制约。

3.1.5. 需要的分离步骤数

为了完成规定的分离任务，有时仅需要单步骤的分离过程，有时却需要由同一类分离过程或不同类分离过程组成的分离序列，称为多步骤分离过程。在大多数情况下，单步骤过程比多步骤过程要更经济一些。但也有例外，例如若用一个精馏塔进行重水分离就需要极多的塔板数和很高的回流比，在技术上既不可行，在经济上也不合理，而若采用多塔的与H_2S的化学交换过程，在经济上更具有优越性。

选择单步骤过程或者多步骤过程也与分离过程本身的特性有关。如精馏属于一步过程，若二元混合物不形成共沸物，由一个精馏塔就可将其完全分离。有时利用一个有侧线的精馏塔甚至可以获得两个以上的纯组分。一般说，对于不形成共沸物的c组元混合物，利用$c-1$个无侧线的精馏塔能够将各组分完全分离。

萃取实质上是一个各组分有选择传递的过程，而不是一个分离的过程。为了制取纯的产品必须通过附加的步骤从萃取相中分离被萃取的组分，以及从萃余相中回收被溶解的少量溶剂，这个附加的分离步骤一般是精馏过程。所以萃取过程必须与其他分离过程相结合才能最终得到要求的产品。

结晶一般也是两步过程。在熔融结晶的情况下，所获得的结晶相中常包含共熔体，因此还需要利用另一个辅助的步骤破坏共熔物，以便得到纯的产品。而在溶液结晶的情况下，常常需要经过洗涤、过滤后才能除去晶体中包藏的母液。

其余各类分离过程也大多数为两步或多步过程。吸附和离子交换等都是两步过程，因为它们必须与吸附剂和离子交换剂的再生过程相结合才能正常工作。反渗透、电泳、色谱分离和凝胶过滤等过程的产品都是很稀的溶液，如果需要以溶液形式存在的产品，应再附加一个浓缩步骤，若需要纯组分产品，则还应有其他的分离操作与之相配合。

3.1.6. 分离过程发展的成熟程度

有些分离过程经过长期的研究和工业上应用，积累了丰富的设计和操作经验，宜于优先选用。而一些新的分离过程开发和应用的时间较短，发展尚不成熟，工业规模生产装置设计的可靠性较差，在选择时就要慎重一些。

在所有的分离方法中精馏过程的历史比较悠久，发展比较成熟，如果有足够精确的相平衡数据或实验室小试结果，一般都能够进行可靠的工程设计，并且也不必要采用很大的安全系数。萃取过程设计的可靠性要差一些，尤其是由于萃取塔内两个液相逆向流动的情况比较复杂，常常需要在小型设备中进行试验来为工程设计提供依据。结晶过程的设计更为困难，因为目前对结晶过程的特性还不能准确地预测，所以不仅需要小试和中试，甚至在已安装的正式工业设备中还要进行生产规模的试验，以便摸索合适的操作条件。其余各类分离过程的设计也都不同程度地依赖于小型试验或生产规模试验的结果。

3.1.7. 设备投资费用

在选择分离方法时应该优先考虑需要较低设备投资费用的过程。设备的投资费用制约的因素主要是：

(1) 生产操作的规模　一般情况下选用较大尺寸的设备能够相对节约一些投资费用，因为设备制造成本大多与设备处理能力的0.6次方成正比。但是若需要的处理量小于某类设备的最小经济尺寸，或者当监控生产过程的仪表占设备费用的主要部分时，设备制造费用则基本上与操作规模无关。

(2) 分离过程发展的成熟程度　如果分离方法的发展还不够成熟，在设计时一般需要较大的安全系数，或者需要建造较多的备用设备，因而会增大设备的投资费用。

(3)中试工厂的必要性　在有些情况下，由于分离过程设计的可靠性比较低，需要考虑建设一个永久性的中试工厂作为整个生产工厂的一部分，用于探索生产设备故障诊断和检修的方法，以及实验研究分离操作的改进方案，因而也会提高设备的投资费用。

(4)需要的分离步骤数　一般说，采用单步骤过程比多步骤过程需要较少的设备投资费用，但也有少数例外的情况。

3.1.8. 生产操作费用

生产操作的费用对于分离过程的选择也有至关重要的影响。分离过程的操作费用主要是它的能量消耗。应当注意作为选择分离过程依据的操作费用不是分离过程所消耗能量的数量，而应该是产生这些能量所需要的燃料数量。从热力学第一定律考虑这两个量应成正比，但是若根据热力学第二定律进行分析则不是如此。分离操作所需要的原始燃料量不仅与过程能量消耗的数量有关，而且也与所消耗能量的质量或品位有关[12]。另外，如果分离过程是二步或多步过程，在分析操作费用时必须考虑附加分离步骤的能量消耗。如反渗透、电泳、色谱分离等处理稀溶液的分离过程本身消耗的能量都很少，但其后续的浓缩或其他分离步骤所消耗的能量则可能很大。

3.2. 选择分离过程的几个因素

选择分离方法没有一套固定的程式，应考虑以下几个因素：

(1) 产品的市场特点　若打算生产具有很高单位价值的新产品，并且预料只有较短的市场寿命。应尽快选择已经发展成熟、工程设计可靠、并且具有较大处理能力的分离方法，以确保能够及时地、全面地占领市场。而若打算制造的产品已经有许多厂家正在大量生产，市场需求是长期的并且竞争比较激烈。则应投入较大的人力和物力用严格的方法在较大的范围内对分离过程进行选择，确定优化的生产流程、高效率的分离设备、以及合理的操作条件，从而确保能够生产出高质量、低成本的产品，以便挤入激烈竞争的市场。

(2)设备成本和操作成本　一般情况下，低价值产品的市场需要量比较大，要求进行大规模的生产，应选择容易进行放大设计的分离过程。还需要注意选择那些能量消耗较少，所需质量分离剂的价格比较便宜的分离过程。

(3) 分离步骤数目　速率控制的扩散分离过程适宜于单级分离，因能够获得较大的分离因子。但当对产品有特别需求时也可采用多级分离过程，例如利用气体扩散级联分离铀同位素。这时，设备一般相当复杂，而且热力学效率也较低。

在工业上为了完成规定的分离任务，大多采用多级的分离过程。多级分离过程的能量消耗一般按以下的顺序递增：

- 利用能量分离剂的平衡分离过程
- 利用质量分离剂的平衡分离过程
- 速率控制分离过程

在具体选择时，应当挑选分离因子大、能量消耗又小的过程。但是如果二者发生抵触，则需要通过经济权衡才能确定选择的目标。

(4)分离剂再生　对于使用质量分离剂的过程，分离剂是否容易再生对于分离方法的选择是一个关键因素。

通过对各类扩散分离过程的优越性进行比较，可以知道迄今为止还是蒸馏过程领先，而且应用也最广泛，所以应该首先予以考虑。当需要进行多级分离时，从能量消耗的观点看它是合理的。蒸馏过程不包含有固相，所以优于另一种也利用能量分离剂的平衡控制过程——结晶。且不必加入有污染作用的质量分离剂，还很容易在一个设备内实现多级过程。另外，蒸馏过程容易操作，也容易放大，并且它还是一个发展很成熟的过程。一般说，不宜采用蒸馏操作的因素是：

- 由于再沸器内物料的加热沸腾可能对产品造成热损害；
- 混合物的分离因子非常近于1；
- 如果利用蒸馏过程可能需要极端的温度和压力等工艺条件等。

但如分离过程的目的是排除低浓度的杂质，固定床分离过程具有优越性。

4. 扩散分离过程在同位素分离中的应用

速率控制的扩散分离(以下简称为扩散分离)方法的最重要的工业应用之一是铀同位素^{235}U的富集，也可以说这种方法是随工业铀富集而发展起来的。天然铀中含有绝大部分的^{238}U，以及0.711%（重量）的^{235}U和微量的^{234}U。在第二次世界大战期间美国的曼哈顿计划中的一个重要内容就是制造含有高纯度^{235}U的核燃料。1943～1945年在美国田纳西州橡树岭建设了名为K-25和K-27的气体扩散工厂，生产高纯度的^{235}U同位素作为核爆炸装置中的裂变材料。同时也在橡树岭建立了一个热扩散工厂，在加利福尼亚大学建立了一个回旋分离器生产装置，后来都因生产成本过高而关闭。同时也对其他扩散分离过程，如气体离心过程等进行了探索，但均因在经济上不能与气体扩散方法相竞争而遭淘汰。

二次世界大战以后人们将注意力转向和平利用核能。由于使用的目的不同，往往需要各种不同品位的核裂变材料。例如使用高品位的^{235}U可以缩小连续可控裂变反应器的临界体积，因而大大减少工业核反应堆的投资，所以石墨减速的高温气体冷却核反应堆就要求将^{235}U富集到90%作为燃料，但是，目前广泛使用的轻水反应堆则仅需要^{235}U含量为3%的核燃料。显然对可用于分离铀同位素的各类扩散分离过程的适用性及经济性必须重新进行评价，同时对于战争期间建立的铀富集工厂在结构、规模、生产能力、效率和成本等各方面也都需要进行改进。近四十年来经过努力不仅使气体扩散工厂的生产能力提高了60%，富集铀的单位成本比原来的K-25工厂降低到大约1/100，而且还开发和研究了许多其他的用于富集铀同位素的扩散分离分离方法，除了气体扩散方法以外，还有质量扩散方法、热扩散方法和压力扩散方法等等。

4.1. 分离过程概述

对于难分离的同位素分离过程，由于被分离的组分具有相似的物理、化学性质，完成规定的分离任务往往需要将大量的分离单元通过串联和并联组成分离级联。而分离单元又包括两类：分离级和连续分离装置。

4.1.1. 分离级

一个分离级如图11所示，若分离系统为二元混合物，一般利用目标组分（需要富集的组分）的摩尔分数表示其浓度。由分离级产生的向上流股中富集了目标组分，也称为产品流，(头流)；而由分离级产生的向下流股中目标组分被抽提，也称为残品流（尾流）。向上流的流率与进料流率之比称为级切割比θ。对于困难分离的物系，一般$\theta\approx0.5$。分离级的特性可以用分离因子和分离能力来表示。

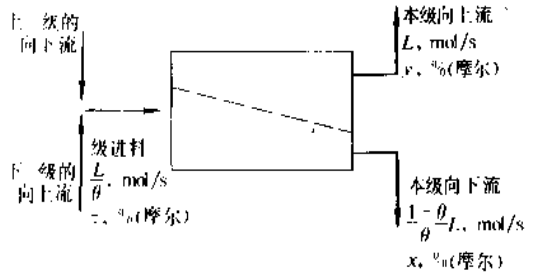


图11　级联中的一个分离级

(1) 分离因子　扩散分离级的分离因子定义为：

$$\alpha=\frac{y/(1-y)}{x/(1-x)} \tag{20}$$

因为扩散分离过程的α值仅稍微比1大一点，所以可以得到：

$$y-x=(\alpha-1)x(1-x) \tag{21}$$

(2) 分离能力　分离级的特性不仅与分离因子α有

关，而且还与分离级的通量，或向上流率的大小有关，Dirac 提出利用值函数可以同时表示这两方面的特点。值函数是流股组成的函数，记为 $\nu(x)$。可以证明：

$$\nu(x) = (2x-1)\ln\left(\frac{x}{1-x}\right) \tag{22}$$

分离级的作用就是对进料流股作有用功使它的值函数增加，所以定义分离级的分离能力 δU 为值函数的增量。

$$\delta U = L\cdot\nu(y) + \frac{1-\theta}{\theta}L\cdot\nu(x) - \frac{1}{\theta}L\cdot\nu(z) \tag{23}$$

分离能力 δU 有时也称为分离功，当用于铀同位素分离时，其单位为 mol 铀/s 或 kg 铀/s，有时也称 kg 铀为分离功单位，记为 SWU。对值函数作 Taylor 级数展开并代入式（23）可得：

$$\delta U = \frac{1}{4}L(\alpha-1)^2 \tag{24}$$

式（24）常用来计算一个扩散分离过程的工业应用价值。

4.1.2. 传质单元与等价理论板

连续逆流式的扩散分离设备一般称为扩散塔，图 12 是长度为 S 的一个塔段。

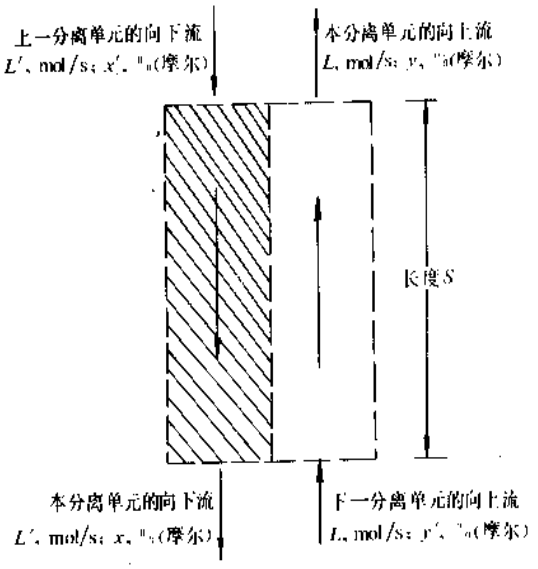


图 12　连续逆流扩散分离塔段

若离开此塔段的两股流的组成 x 与 y 之间满足式（20），即可以利用前述的级分离因子 α 描述此塔段的分离特性，则称此塔段为一个扩散分离单元或一个等价理论板，它的长度 S 称为传质单元高度（HTU）或等板高度（HETP）。因此，连续式扩散分离设备中长度 S 的一段就可以视为一个分离级，从而可将多级分离过程与连续分离过程用同样的方法处理。连续式扩散分离设备的分离特性需要利用 α 和 S 这两个量来度量。

4.1.3. 分离级联

为了获得达到一定浓度并具有一定流率的产品，常常需要将许多分离级串联和并联起来，所以实际的级联大多具有二维的平面结构。由若干个分离级串接起来可以形成一个简单级联，如图 13 所示。进料级以上的部分称为级联的富集段，进料级以下为抽提段。

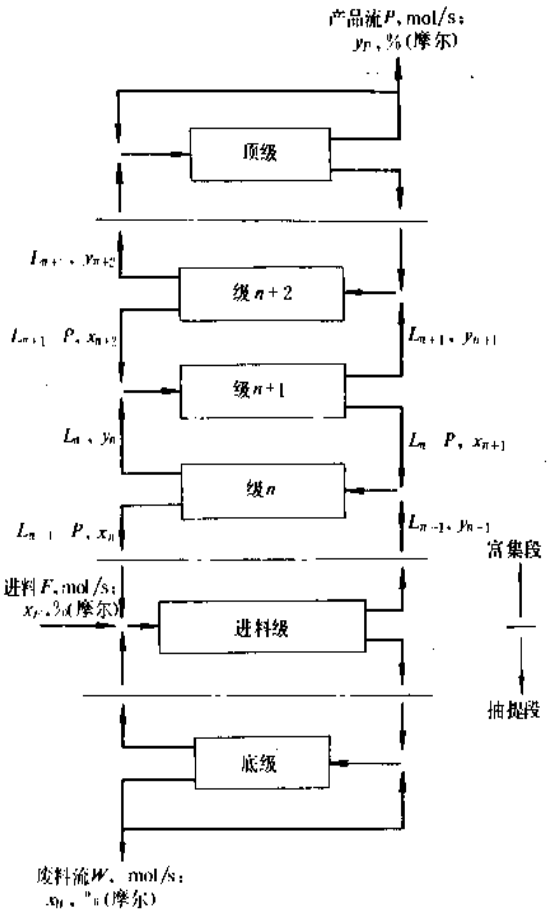


图 13　简单级联

（1）级联梯度方程　在级联的富集段中，由级联顶端到任一分离级 n 的上方作物料衡算得操作线方程：

$$L_n y_n = (L_n - P)x_{n+1} + Py_P \tag{25}$$

相平衡线方程为：

$$y - x = (\alpha-1)x(1-x) \tag{26}$$

相结合得：

$$x_{n+1} - x_n = \frac{L_n}{L_n - P}\left[(\alpha-1)x_n(1-x_n) - \frac{P}{L_n}(y_P - x_n)\right] \tag{27}$$

由于一般 P 比 L 小很多，所以可设 $L/(L-P)\approx 1$。当

$(\alpha-1)$很小时，每一级的富集度$x_{n+1}-x_n$可近似为微分比$\frac{dx}{dn}$。因此可以得到富集段的梯度方程：

$$\frac{dx}{dn}=(\alpha-1)x(1-x)-\left(\frac{P}{L}\right)(y_P-x) \qquad (28)$$

类似地，抽提段的梯度方程为：

$$\frac{dx}{dn}=(\alpha-1)x(1-x)-\left(\frac{W}{L}\right)(x-x_W) \qquad (29)$$

梯度方程(28)和(29)反映了级联的分离特性，是级联设计的基本方程式。对于连续分离装置也可写出类似的梯度方程，只是每一块等价理论板的富集度用$\frac{dx}{dz}$表示，z是表示连续分离设备长度的坐标。

(2) 级联的最小级数或最小长度　由梯度方程可知每一级的富集度随级联产品流率的增加而减小。若级联两端跨越的浓度差一定，在全回流($P=W=F=0$)操作条件下级联所需要的分离级数最少，或所需要的级联长度最短，积分梯度方程可得：

$$N_{min}=\frac{1}{\alpha-1}\ln\left[\frac{x_T/(1-x_T)}{x_B/(1-x_B)}\right] \qquad (30)$$

式中的x_T和x_B分别为级联顶端和底段的物流浓度。例如，利用气体扩散过程富集^{235}U，设$x_B=0.5\%$(摩尔)，$x_T=90\%$(摩尔)，若$\alpha=1.0043$，则可得$N_{min}=1742$。

(3) 级联的最小宽度或最小级向上流率　由梯度方程可知为使级联的某一级具有富集作用，此分离级的向上流率必须超过某一临界值，称为最小级向上流率L_{min}。为了达到这个最小级向上流率需要并联的分离级数最少，称为级联的最小宽度。在梯度方程中令$\frac{dx}{dn}=0$，可以计算L_{min}。对于级联的富集段，有：

$$L_{min}=\frac{P(y_P-x)}{(\alpha-1)x(1-x)} \qquad (31)$$

例如，利用气体扩散过程富集U^{235}，设进料浓度为$x_F=0.72\%$(摩尔)，级联顶端产品浓度为$x_T=90\%$(摩尔)，则可以求得$L_{min}/P=29046$。在级联中的向上流率$L\approx L_{min}$处，级联的操作线与相平衡线相交，常常称为夹紧区。

4.1.4. 理想级联

对于一定的分离任务，在理想级联中所有各级的向上流率之和最小。由于级联的总设备体积和级联消耗的总功率都正比于各级的向上流率之和，所以理想级联的设备体积和操作费用最低。虽然实际生产中并不存在理想级联，但利用它可以很方便地对扩散级联的生产成本作近似的经济评估，所以在级联设计中广泛应用理想级联这一概念。

(1) 理想级联的梯度方程　在理想级联中各个级的分离都是最有效的，即在理想级联中不会发生不同浓度流股的混合，或者说不存在返混现象。由图13知每个分离级的进料都是两个流股的混合物，所以在$n+1$级的进口处不发生返混的条件是$y_n=x_{n+2}$。若设每个分离级的富集度都基本相同，则有：

$$y_n=x_{n+2}=x_n+2\frac{dx}{dn} \qquad (32)$$

所以

$$\frac{dx}{dn}=\frac{1}{2}(\alpha-1)x(1-x) \qquad (33)$$

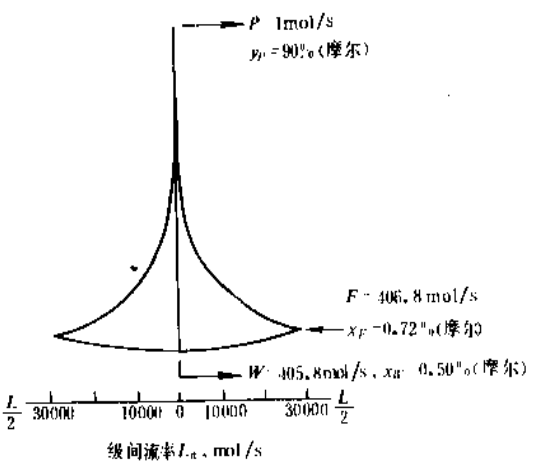
此即理想级联的梯度方程式。

(2) 理想级联的级数和级向上流率　设级联顶端和底段的浓度分别是x_T和x_B，积分梯度方程式并经过推导可得：

$$N_{ideal}=\frac{2}{\alpha-1}\ln\left[\frac{x_T/(1-x_T)}{x_B/(1-x_B)}\right]=2N_{min} \qquad (34)$$

$$L_{ideal}=\frac{2P(y_P-x)}{(\alpha-1)x(1-x)}=2L_{min} \qquad (35)$$

即理想级联的级数是最小级数的2倍，并且各个分离级的向上流率是最小流率的2倍。



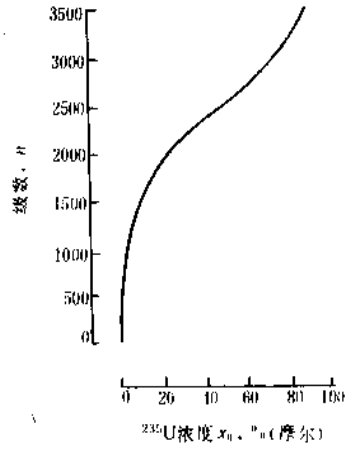


图14　分离铀同位素的理想级联

(3) 理想级联的流率分布　设利用一个理想级联分离铀同位素，进料组成为0.72%（摩尔）^{235}U，要求在单位时间内由级联顶端获得1mol浓度为90%（摩尔）^{235}U的产品，而由级联底段排出的废品流的浓度为0.5%（摩尔）^{235}U。计算所得各级的浓度和流率如图14所示。

由图14可见理想级联的流率分布图是一个特殊的菱形，即各级的向上流率L随级数n连续变化，也就是在富集段和抽提段中各级具有不同的向上流率或设备体积。

(4) 理想级联的总向上流率　理想级联的总向上流率，即各个分离级的向上流率之和，是图14中特殊菱形所包围的面积。富集段和抽提段的总向上流率分别是：

$$\sum L_{富集}=\int_{x_F}^{y_P} L\frac{dx}{dn}dx$$
$$=\frac{4P}{(\alpha-1)^2}[\nu(y_P)-\nu(x_F)-(y_P-x_F)\cdot\nu'(x_F)] \tag{36}$$

$$\sum L_{抽提}=\int_{x_W}^{x_F} L\frac{dx}{dn}dx$$
$$=\frac{4W}{(\alpha-1)^2}[\nu(x_W)-\nu(x_F)-(x_F-x_F)\cdot\nu'(x_F)] \tag{37}$$

将上面两式相加，并考虑$F=P+W$，$F\cdot x_F=P\cdot y_P+W\cdot x_W$，可得理想级联的总向上流率为：

$$\sum L_T=\frac{4}{(\alpha-1)^2}[P\cdot\nu(y_P)+W\cdot\nu(x_W)-F\cdot(x_F)] \tag{38}$$

式中方括号内为整个理想级联的分离能力ΔU。对于上述的例子，可以求得$\Delta U=153.08$mol/s。

4.1.5. 真实级联

真实级联是总生产成本最小的分离级联。

(1) 级联成本的最小化　虽然理想级联的设备体积和能量消耗都最小，但它的生产成本一般不是最小。因为构成理想级联的各个分离级的尺寸是均匀变化的，彼此各不相同，而在实际生产中只有制造大量相同尺寸的设备才是经济的，所以最小成本级联应该是由一些矩形级联段构成。图15为一个理想级联富集段的锥形曲线和相应的L_{min}锥形曲线。可以用三个矩形的级联段代替，称为级联的矩形化。级联的矩形化必须遵守两个基本要求，一个是对矩形级联段内的任一分离级有$L>L_{min}$，另一个是矩形化级联的总级数$N>N_{min}$。当然为了使矩形化级联的操作接近于理想级联，矩形化级联的形状应接近于理想级联的形状。

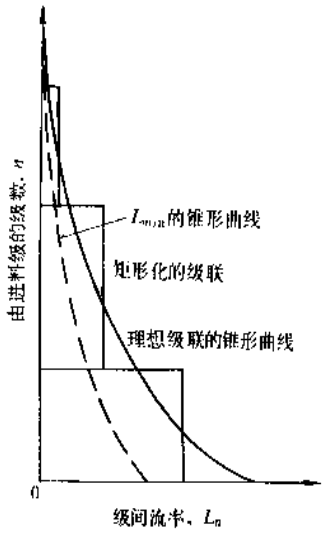


图15　理论级联的矩形化

(2) 真实级联的优化　真实级联的优化问题相当复杂，需要将设备费用和操作费用与独立的过程变量相关联，然后再进行优化计算。级联的设备包括大量的分离单元、泵、热交换器、控制仪表和连接管线，此外还有进料排料装置、附属系统和服务设施等等，它们的制造费用和能量消耗都与设备尺寸间有一定的函数关系。对于一套确定的独立操作变量值，原则上可以计算出所需要的设备费用和操作费用。分别利用不同的独立操作变量值进行计算，可以解决真实级联的优化问题。

4.1.6. 级联的动态特性

正常生产的级联操作是稳态的，但是在级联开工时由开车到排出合格产品的阶段称为开工阶段，在这个阶段内级联的性质称为动态特性。

(1) 级联的稳定时间　级联开工阶段所需要的时间称为级联的稳定时间T_{eq}。对于分离因子（$\alpha-1$）很小的级联来说，稳定时间是一个很重要的量，因为有一些级联常常由于稳定时间过长而在工业上无法实现。

设在稳态操作下，级联中目标组分的富集量为H，在整个不稳态操作阶段，目标组分的平均向上传递速率为$\bar{\tau}$，则稳定时间为：

$$T_{eq}=\frac{H}{\bar{\tau}}=\frac{1}{\bar{\tau}}\int_0^N h_n(x_n-x_F)\,dn \tag{39}$$

式中h_n为第n分离级中的持料量。虽然通常不知道$\bar{\tau}$值，但可以知道开工阶段初始和终止时目标组分的传递速率值。刚开工时分离塔内被进料充满，塔内浓度梯度是平坦的，此时传递速率最大，$\tau=L(\alpha-1)x_F(1-x_F)$，可由式（39）计算稳定时间的下限：

$$(T_{eq})_{min}=\frac{H}{L(\alpha-1)x_F(1-x_F)} \tag{40}$$

在开工过程终止时分离塔内具有充分发展的浓度梯度，

目标组分的净向上传递速率是 $\tau=P(y_P-x_F)$，由此可计算稳定时间的上限：

$$(T_{eq})_{max}=\frac{H}{P(y_P-x_F)} \tag{41}$$

将 $(T_{eq})_{min}$ 与 $(T_{eq})_{max}$ 相结合使用一般能满意地估计级联的稳定时间，并可以知道稳定时间 T_{eq} 正比于分离级中的平均持料量。由于通常条件下液体的密度比气体大数千倍，所以若操作物料为液体，其稳定时间要比气体长得多，这就是为什么用级联分离难分离物系时总是使用气相而不是液相的缘故。

(2) 由级联的非稳态行为计算分离参数　分离单元非稳态特性的一个重要应用是可以用于估计它的一些分离参数，如分离因子 $(\alpha-1)$ 的值。若已知一个分离单元的持料量，并且测量在开工阶段分离单元内的浓度分布。如图16为在开工很短时间 Δt 后的单元内浓度分布。只要此时在进料点处的浓度梯度不是平坦的，就可以认为目标组分的向上传递速率是 $\tau=L(\alpha-1)x_F(1-x_F)$。由图16可以求出此时目标组分的富集量 ΔH，则由已知的向上流率可以计算分离因子：

$$(\alpha-1)=\frac{\Delta H}{Lx_F(1-x_F)\Delta t} \tag{42}$$

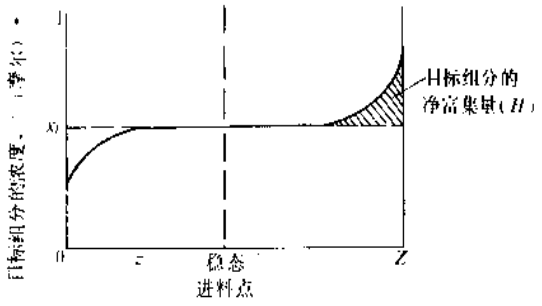


图16　开工短时间后级联内的浓度梯度

4.2. 气体扩散过程

气体混合物通过小孔时由于分子的 Knudsen 流动作用而产生分离效应的过程称为气体扩散分离。当一个容器中有两种气体的混合物并与周围环境处于热平衡时，较轻的分子会更频繁地碰撞壁面，因为轻分子的热运动速度比较大。如果壁面是多孔的而且孔径接近于气体分子平均自由程，则只容许一部分气体分子以 Knudsen 流的形式穿过器壁上的小孔逃逸，而不可能发生气体通过器壁的主体流动(Poiseuille 流动)。由于轻组分的分子比较容易逃逸，所以逃逸的气体中富集了轻组分，因而就产生了分离作用。1846年 Graham 首先发现了气体扩散分离现象，他应用 Maxwell 气体动力学理论阐述了这个现象并实验证明了应用气体扩散方法能够分离 O_2-H_2 及 O_2-N_2 混合物。1895年 Rayleigh 和 Ramsey 应用此方法从 N_2 中分离出 Ar。1920年 Aston 尝试用此方法富集 ^{22}Ne 同位素。1932年 Hertz[13]对气体扩散过程做了重大的技术改进，他采用24级的气体扩散级联将 Ne 的同位素富集到相当的程度，用48级级联得到了几乎纯的氖，并用34级级联富集了 C 和 N 的同位素，对于后者他以甲醇为过程气体将 ^{14}C 的浓度由1.1%提高到16%。第二次世界大战期间美国为实现曼哈顿计划中的铀同位素分离任务建设了大型的气体扩散工厂，最大的是建在田纳西州橡树岭的 K-25 气体扩散工厂，其他的工厂建在肯塔基州的Paducah和俄亥俄州的 Portsmouth。在英国的 Capenhurst、法国的 Pierrelatte 和前苏联也都建有大型气体扩散工厂。

4.2.1 气体扩散分离过程的装置和操作

分离铀同位素的气体扩散级联的基本单元是气体扩散级，如图17所示。气体扩散级的结构主要包括：

扩散室：其中包括管状的分离膜，膜的性能对气体扩散过程有很大的影响，要求膜的机械强度高，对操作气体具有化学惰性，单元膜面积上有大量的孔洞，孔径必须接近于扩散气体的平均分子自由程。

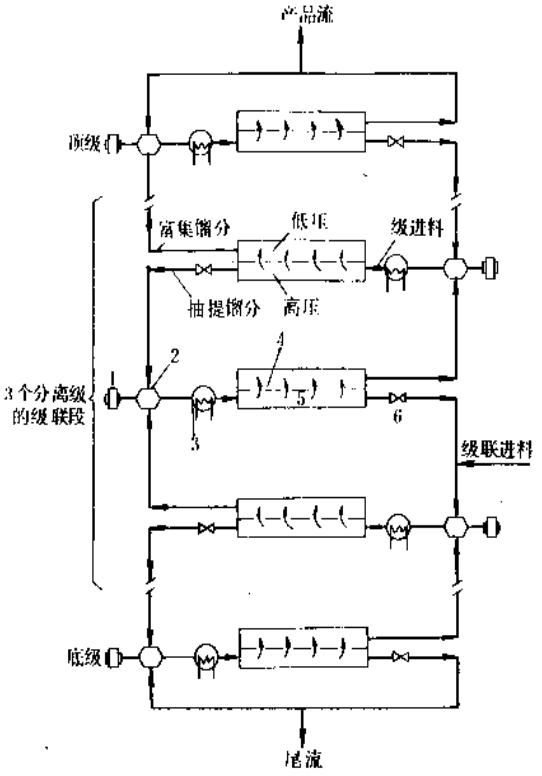


图17　气体扩散级联示意图

1—电动机；2—压缩机；3—热交换器；4—分离膜；5—气体扩散级；6—控制阀

电动机和压缩机：其作用是驱动气体在级间流动，要求压缩机有较好的密封性，以防止操作气体的逃逸和有害杂质的侵入。

热交换器：其作用是排除压缩气体产生的热量。

仪表和控制阀：其作用是调节级间流率，维持扩散室的持料量和压力，使级联能稳定操作。

级间管级。

每个扩散级的进料都是由上一级中被抽提的物料流和在下一级中被富集的物料流的混合物，经过压缩、冷却达到所要求的操作压力和温度后进入扩散室。对于铀同位素分离过程操作气体是 UF_6，在扩散室内它沿扩散膜流动，大约一半的气体穿过扩散膜进入低压侧，其中富集了低分子量（^{235}U）组分，此富集流（向上流）离开扩散室到上面一个分离级。而未穿过分离膜的气体中轻组分被抽提，此抽提流（向下流）离开扩散室后经过控制阀进入到下面一个分离级。抽提流和富集流都需要被压缩到分离膜的高压侧压力后才能进入新的扩散室。由于这两股流原来的压力不同，在设计分离级时一个方案是采用两个压缩机，一个大的用于压缩富集流，一个小的用于压缩抽提流。另外一个设计方案是通过增大控制阀的压降使抽提流通过控制阀后的压力与富集流相同，这样两股流可以混合使用同一个压缩机，这样虽然浪费一些功率，但可以节约设备费。

4.2.2. 气体扩散分离级的设计

气体扩散级的最重要的参数是分离级的分离因子和分离级的流率，它们都与多孔分离膜的性质密切相关。

（1）气体分离膜的特性　多孔分离膜的性能对气体扩散过程有很大的影响，分离膜的费用一般占气体扩散工厂总投资的20～25%，它由骨架和细部构成。骨架的作用是增加膜的强度，一般为由金属或陶瓷材料制造的多层结构，骨架的孔径约为50nm，孔隙度10～70%。细部大多为聚四氟乙烯膜或烧结镍膜，孔径一般小于10nm。

（2）通过分离膜的气体流率　理想的分离膜上的孔径小于在操作压力和温度下的气体分子平均自由程，它仅容许分子的 Knudsen 流通过，其流率与分离膜两侧的压力差成正比，而与气体分子量的平方根成反比：

$$N \propto \frac{p_f - p_b}{\sqrt{M}} \tag{43}$$

式中　N——通过分离膜的气体流率，mol/m²s；

$p_f - p_b$——分离膜高压侧和低压侧的压力，kPa。

如果分离膜上有一些比较大的孔洞，就可以出现没有分离效果的 Poiseuille 流动，它的流率正比于（$p_f^2 - p_b^2$）而反比于气体的粘度 μ，所以通过单元面积分离膜的气体总流率 N_t 是 Knudsen 流率与 Poiseuille 流率之和。

$$N_t = \frac{a}{\sqrt{M}}(p_f - p_b) + \frac{b}{\mu}(p_f^2 - p_b^2) \tag{44}$$

式中的常数 a、b 是温度和分离膜性质的函数。

（3）分离级的理想分离因子　对于理想的气体扩散级，分离膜是理想的，即仅有气体的 Knudsen 流而无气体的 Poiseuille 流通过分离膜、膜低压侧的压力为零，而且膜两侧的气体混合物具有均匀的浓度。在这种情况下，二元气体混合物中轻组分1穿越分离膜的流率正比于 $p_f x/\sqrt{M_1}$，而重组分2的流率正比于 $p_f(1-x)/\sqrt{M_2}$，所以穿过分离膜后的气流中轻组分的浓度是：

$$y = \frac{x/\sqrt{M_1}}{x/\sqrt{M_1} + (1-x)/\sqrt{M_2}} \tag{45}$$

因此气体扩散级的理想分离因子，也称为点分离因子为：

$$\alpha^* = \frac{y/(1-y)}{x/(1-x)} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} \tag{46}$$

（4）分离级的实际分离因子　实际气体扩散级的分离因子 α 不同于 α^*，必需考虑4类效率的影响。

a. 膜效率 E_b　它的定义为：

$$E_b = \frac{\text{穿过分离膜的 Knudsen 流率}}{\text{穿过分离膜的总流率}} \tag{47}$$

b. 逆压效率 E_p　由于分离膜低压侧的压力 $p_b \neq 0$，所以也存在轻组分的分子由膜的高压侧向低压侧扩散的趋势，它的影响用逆压效率 E_p 表示：

$$E_p = 1 - r \tag{48}$$

式中　$r = \frac{p_b}{p_f}$ 为膜两侧的操作压力之比。

c. 混合效率 E_M　气体沿分离膜高压侧流动时，由于轻组分优先扩散并产生一个垂直于分离膜表面的浓度梯度，因而气流主体和膜表面处的气体浓度不相同，其对扩散分离过程的影响可以用混合效率 E_M 表示。

d. 切割校正因子 E_C　在分离膜的两侧，尤其是高压侧的气体不是完全混合的，所以造成级的分离因子可能大于点分离因子，它们之间的差别可以用切割校正因子 E_C 表示。这类似于精馏过程的 Murphree 塔板效率 E_{MV} 大于点效率 E_{OG} 的情况。

$$E_C = \frac{1}{\theta}\ln\left(\frac{1}{1-\theta}\right) \tag{49}$$

利用上述的4类效率可以由理想的分离因子计算气体扩散级的实际分离因子：

$$(\alpha - 1) = E_b \cdot E_p \cdot E_M \cdot E_C \cdot (\alpha^* - 1) \tag{50}$$

（5）气体扩散级的分离能力和能量消耗　设气体分离级的向上流率为 L，则它的分离能力为：

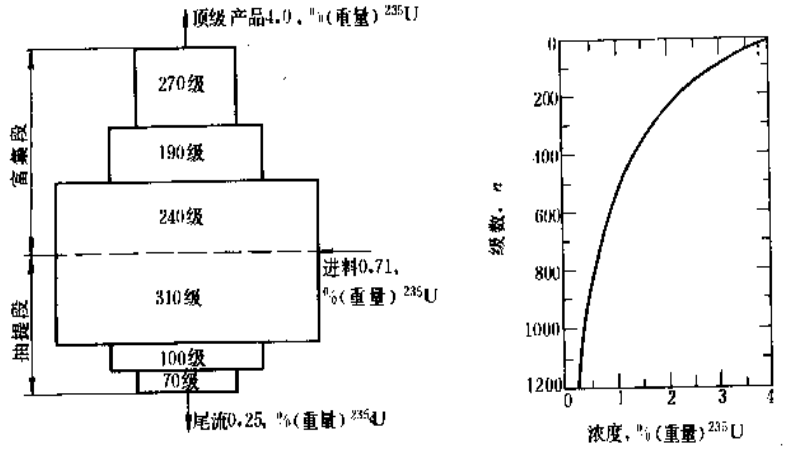


图 18 铀同位素分离级联和级联内部的浓度分布

$$\delta U=\frac{1}{4}L\ E_b^2\ E_P^2\ E_M^2\ E_S^2\ (\alpha^*-1)^2 \tag{51}$$

对于高质量的分离膜有 $E_b=1$，设混合效率 $E_M=1$，则在切割比 $\theta=0.5$ 下操作的分离级的分离能力为：

$$\delta U=\frac{1.921}{4}L\ (1-r)^2\ (\alpha^*-1)^2 \tag{52}$$

设一分离级的功率消耗等于将向上流股的气体由分离膜低压侧的压力压缩到高压侧压力所需要的能量，若为等温压缩，压缩功是 $LRT\ln(1/r)$，则单位分离能力的功率消耗为：

$$\eta=\frac{LRT\ln\left(\frac{1}{r}\right)}{\frac{1.921}{4}L\ (1-r)^2\ (\alpha^*-1)^2}=\frac{2.082RT\ln\left(\frac{1}{r}\right)}{(1-r)^2\ (\alpha^*-1)^2} \tag{53}$$

由式（53）可知若 $r=0.285$，则 $\eta\longrightarrow\min$，即从功率消耗考虑应使分离级在此压缩比下操作，并有：

$$\eta_{\min}=\frac{5.11RT}{(\alpha^*-1)^2} \tag{54}$$

若操作压缩比 $r>0.285$，不仅会增大功率消耗 $\eta>\eta_{\min}$，而且级联所需要的级数也增多，使设备投资费用增大，因此不可取。若操作压缩比 $r<0.285$，虽然功率消耗会增大，但由于可以减少级联的级数，可使设备投资费用下降，需要在这两个效应之间进行仔细的权衡以便确定最优的操作压缩比。

4.2.3. 气体扩散级联的设计

根据对气体扩散级的分析结果和级联的设计原理可以设计完成规定分离任务的理想级联或实际级联。图 18 即为一个实际级联，它的分离能力为 8.75×10^5SWU/年。此级联以 UF_6 为过程气体，级联顶端的产品流中含有 4.0%（重量）^{235}U，底端的残品流中含 0.25%（重量）^{235}U。

4.3. 质量扩散过程

当辅助气体流过气体混合物时，若混合物的各个组分相对于辅助气体具有不同的扩散系数就可能发生混合物的部分分离。具有最低扩散系数的组分由于容易被辅助气体吹扫或夹带而在辅助气体流动的方向上浓缩，所以辅助气体也称为质量分离剂或吹扫蒸汽。有时用一个多孔的扩散网将工作区域内不同组成的气体隔开，但这个扩散网并不起分离作用，也可以省掉。若存在扩散网，一般称为质量扩散过程；若无扩散网，常称为吹扫扩散过程。但是二者可统称为质量扩散过程。

1922 年 Hertz[14]发现了质量扩散现象，1934 年他利用由 12 个质量扩散级构成的级联富集了 ^{22}Ne[15]同位素。在 70 年代美国的麻省理工学院对于应用大型的多级质量扩散工厂分离铀同位素的技术特点与经济性进行了详细的理论研究。

4.3.1. 质量扩散过程的装置与操作

质量扩散分离和吹扫扩散分离可以在多级式设备中进行，但更多地是在逆流式质量扩散塔或吹扫扩散塔中进行。图 19 为一质量扩散塔，过程气体被围在多孔壁面与冷却面之间的工作区域内。辅助气体或吹扫蒸汽是具有化学惰性的蒸汽，它由多孔壁面进入，穿过过程区域后在冷壁面上凝结，因此在多孔壁面与冷壁面之间产生一个吹扫蒸汽的分压梯度，使吹扫蒸汽能以一定的速度流过工作区域。吹扫蒸汽在冷却壁面上冷凝并形成一个连续的液膜向下流到塔底的贮槽，排入沸腾器中蒸发后再

返回塔内。

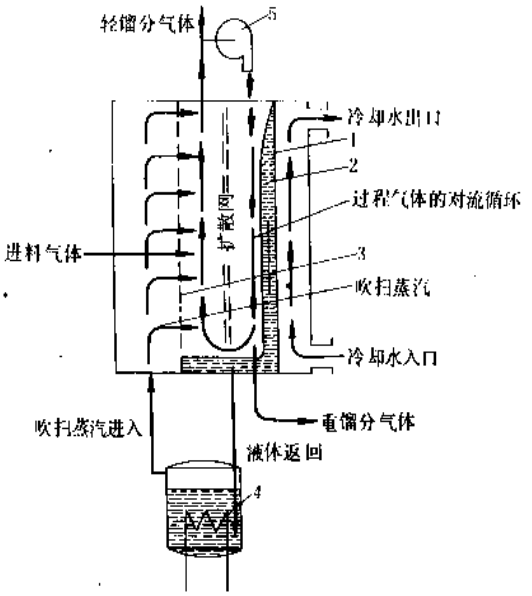


图 19　质量扩散过程

1—冷壁面；2—冷凝液膜；3—多孔壁面；

4—吹扫蒸汽沸腾器；5—气体泵

在工作区域内的进料气体混合物中具有较大扩散系数的组分（一般为轻组分）优先在吹扫蒸汽中扩散，分布在多孔壁面附件；而具有较小扩散系数的组分（一般为重组分）则随吹扫蒸汽运动并冷却壁面附近浓集。若设法在工作区域内产生气体的对流循环，如图 19 所示，则可以从扩散塔的顶端排出轻组分浓度较高的产品气体，而从塔的底端排出重组分浓度较高的产品。在质量扩散塔中有扩散网将工作区域内不同组成的气体隔开，并借助于塔外泵的作用在工作区域内产生气体的逆流循环，循环流率可以利用泵进行调节，所以是一个独立变量。而在吹扫扩散塔内没有扩散网，冷壁面上的液膜下降时拖带邻近的气体向塔底运动，因此在工作区域内造成了气体的逆流循环。逆流循环的流率直接与降膜的线速度有关，而降膜线速度又是液膜的质量流率、粘度和密度等的函数，所以吹扫扩散塔内的循环流率不是独立变量，在一定的操作条件下它具有一定的数值。

4.3.2.　吹扫扩散塔的设计

设计吹扫扩散塔时要分别考虑由于过程气体中各个组分相对于吹扫蒸汽的扩散系数的差别和由于塔内气体的逆流循环运动而产生的分离作用。若过程气体为由轻(1)、重(2)两组分构成的二元混合物，它们相对于吹扫蒸汽(0)的扩散系数分别为 D_{01}、D_{02}，平均值为 D_0。在吹扫扩散过程中两个组分的可分离程度为：

$$\gamma=\frac{D_{01}-D_{02}}{D_0}=\left(\frac{M_2-M_1}{M_2+M_1}\right)\left(\frac{2M_0}{2M_0+M_1+M_2}\right) \tag{55}$$

吹扫扩散塔内的逆流循环流率取决于冷却壁面上降膜的表面速度 V，在冷却壁面和多孔壁面附近的总气体中过程气体的浓度分别为 ω_R 和 ω_S，平均值为 $\bar{\omega}$，则有下面的塔设计方程：

塔内循环流率：　$L=\frac{4}{27}C\bar{\omega}VR$　(56)

级分离因子：　$(\alpha-1)=\frac{9}{16}\gamma\ln\left(\frac{\omega_R}{\omega_S}\right)$　(57)

级长或等理论板高度：

$$S=\frac{9}{140}\frac{V\bar{\omega}R^2}{D_0}\left(\frac{D_0}{D_{12}}+\frac{1-\bar{\omega}}{\bar{\omega}}\right)+\frac{27}{4}\frac{D_0}{V\bar{\omega}}\left(\frac{D_0}{D_{12}}+\frac{1-\bar{\omega}}{\bar{\omega}}\right)^{-1} \tag{58}$$

式中　R——多孔壁面与冷却壁面间的距离，m；

D_{12}——过程气体的自扩散系数，m^2/s。

吹扫扩散塔的分离能力为：

$$\delta U=\frac{ZL}{4S}(\alpha-1)^2 \tag{59}$$

式中 Z 为塔的长度，Z/S 为塔内包含的级数或等价理论塔板数。吹扫蒸汽的性质对质量或吹扫扩散塔的分离能力有很大的影响。如果过程气体可以溶解于吹扫蒸汽的冷凝液体中，会使分离能力降低。同时当吹扫蒸汽的分子量与过程气体的分子量相差不大时分离效果较好，若吹扫蒸汽的分子量过大，可能抑制吹扫扩散塔内的对流循环，产生不利的影响。

4.3.3.　吹扫扩散级联的设计

根据吹扫过程的特点和级联的梯度方程可以设计一个吹扫扩散塔的级联以满足规定的分离任务。如进料为 ^{20}Ne 和 ^{22}Ne 的二元同位素混合物，^{22}Ne 的浓度为 90%（摩尔），要求产品流率为 1kg/d，含 ^{22}Ne 90%（摩尔），并且 ^{22}Ne 的回收率为 50%。设以 H_2O 为吹扫蒸汽，吹扫扩散塔为高 1m 宽 0.5m 的平板式塔，可以求得可分离程度 $\gamma=0.022$，级分离因子 $\alpha=1.0124$，级长 $S=25.4mm$，塔分离能力 $\delta U=4.11\times10^{-3}kg\,^{22}Ne/d$。完成给定的生产任务所需要的级联包括 3832 个吹扫扩散塔，在级联的长度方向上有 11 个塔串联，在进料点处有 619 个塔并联。

4.4.　热扩散过程

处于温度梯度场中的混合物发生组分部分分离的现象称为热扩散。早在一个多世纪之前就发现了液相溶液中的热扩散效应，而对于气体混合物，则是 Chapman[16] 和 Enskog[17] 在气体动力学理论研究中首先预测了热扩散现象的存在，而后才经过实验验证的[18]。

4.4.1. 热扩散过程的装置与操作

单级液相热扩散装置也称为热扩散池，如图20a所示。在静止的液相混合物中施加一个垂直的温度梯度，为了避免发生热对流，热壁面常位于扩散池的顶端。某一组分，常常是轻组分，通过热扩散在池的顶部富集，而较重的组分则在池的底部富集。单级的气体热扩散装置一般是不同温度的两个容器，其间由一根毛细管相连接，以避免气体的对流混合。单级热扩散装置能够产生的分离效果一般都很小。

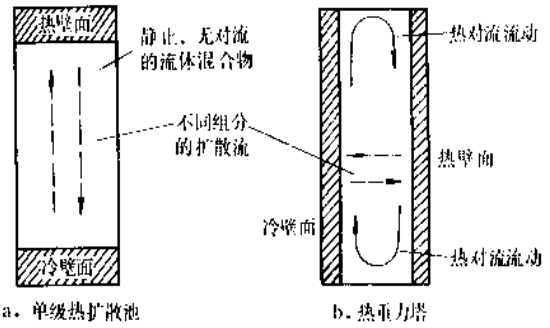


图20 热扩散装置

1938年出现了多级热扩散装置，如图20b所示，称为热扩散塔或热重力塔。密闭在塔中的流体承受一个水平的温度梯度场，同时它也由于温度差而产生热对流运动。由于热扩散作用向热壁面迁移的组分同时向上流动，而向冷壁面扩散的组分则同时向下流动，这个逆向的流动使热扩散效应逐渐积累起来，大大加强了分离效果。优先向热壁面扩散的组分在塔顶富集，而优先向冷壁面扩散的组分在塔底浓缩。热扩散塔常常在实验室中用来分离液相和气相混合物，包括同位素的分离。第二次世界大战期间美国在田纳西州的橡树岭曾建设一个包括2100个长度15m的热扩散塔的工厂用于分离铀同位素。

实际应用的热扩散塔的结构有3种类型：

热线型热扩散塔：即一根直径1cm、长度几米的圆管，轴心处有一根电热丝作为热壁面，而管壁为冷壁面。曾利用一个36m长的热线型热扩散塔分离氯同位素，在塔的一段产生含有99.6%Cl^{35}的HCl气体，而在另一段产生含有99.4%Cl^{37}的HCl气体。

同心管型热扩散塔：由两个同心圆管构成，内管可以是电热棒或热流体加热管。它的分离能力高于热线型热扩散塔，分离气体混合物时内、外管间的距离为几分之一cm，而分离液体混合物时仅几分之一mm。

平行板式热扩散塔：通常用于液体混合物的分离，液体被密闭于两平行板之间，一板加热，而另一板冷却。

上述各类热扩散塔的缺点是一旦塔的尺寸和操作压力、温度确定之后，塔内两股逆向流的流速无法控制。近些年来出现了填料型和旋转型的热扩散塔，可以用于有特殊需求的场合。

4.4.2. 热扩散常数

对于一个A、B二元混合物由于热、冷壁面间的温度梯度产生的组分A的热扩散通量为：

$$J_A = C\,D_{AB}\left[\beta x\,(1-x)\,\frac{dT}{T dr} - \frac{dx}{dr}\right] \tag{60}$$

式中的β为混合物的热扩散常数，它依赖于两组元分子间交互作用力的性质。当$\beta>0$，轻组分倾向于热壁面附近浓缩。在文献中液相混合物的热扩散性质常用Soret系数σ表示，而气体混合物的热扩散性质常用热扩散比k_T表示，它们之间的关系为：

$$\beta = \sigma \cdot T = \frac{k_T}{x\,(1-x)} \tag{61}$$

虽然对于气体混合物可由分子动力学理论预测热扩散常数，但仅对惰性气体才有较高的精度，所以一般都通过实验测量并由下式计算热扩散常数。

$$\beta \ln\,(T_H/T_C) = \ln\left[\left(\frac{x}{1-x}\right)_H \Big/ \left(\frac{x}{1-x}\right)_C\right] \tag{62}$$

式中的下标C和H分别冷壁面和热壁面。

4.4.3. 热扩散塔的设计

热扩散塔为逆流式连续分离设备，塔内包含若干个传质单元或等价理论板，它的分离特性可由梯度方程表示。

(1) 热扩散塔的梯度方程　热扩散塔内同时存在着由于热扩散作用产生的物质传递和由于热对流运动产生的物质传递，通过分析可以导出热扩散塔的梯度方程：

热扩散塔的富集段：

$$(K_c + K_d)\frac{dx}{dz} = Hx(1-x) - P(y_P - x) \tag{63}$$

热扩散塔的抽提段：

$$(K_c + K_d)\frac{dx}{dz} = Hx(1-x) - W(x - x_W) \tag{64}$$

式中　K_c——对流返混的传递系数，mol·m/s；

K_d——逆扩散返混的传递系数，mol·m/s；

H——热扩散的传递系数，mol/s。

H、K_c和K_d都是热扩散常数β、热扩散塔的操作条件和结构特点的函数，可以由一些半经验方程式计算。根据梯度方程可以预测热扩散塔的分离特性。

(2) 热扩散塔的分离因子　在稳态全回流操作($P=W=0$)条件下，热扩散塔的分离效果最好，沿塔长积分梯度方程(63)可得：

$$\ln\alpha=\frac{HZ}{K_c+K_d} \tag{65}$$

式中　Z——热扩散塔的有效长度；

α——热扩散塔的分离因子，定义为：

$$\alpha\equiv\left(\frac{x}{(1-x)}\right)_T\Big/\left(\frac{x}{(1-x)}\right)_B \tag{66}$$

下标 T、B 分别表示塔顶和塔底。对于间歇操作的热扩散塔一般要求分离因子 α 达到最大值。

(3) 热扩散塔的分离能力　连续操作的热扩散塔的性能一般用分离能力 δU 表示，若塔内的热对流循环流动处于层流区域，可由下式计算分离能力：

$$\delta U=\frac{H^2Z}{4\ (K_c+K_d)} \tag{67}$$

若塔内循环流处于湍流状态，会使分离能力明显下降。可以调整操作压力使 $K_c<K_d$，以保证热扩散塔内的层流流动。一般认为若使 $K_c=10K_d$，热扩散塔就很接近于具有它的最大分离能力。

(4) 热扩散塔的能量消耗　对于大规模的工业生产，每个设备单元的能量消耗是一个至关重要的参数。有效长度 Z 的热扩散塔的能量消耗为：

$$Q=\frac{2\pi z\lambda_0\ (T_2^{n+1}-T_1^{n+1})}{(n+1)\ \ln\frac{r_1}{r_2}}+\frac{2\pi r_2 Z\sigma\ (T_2^4-T_1^4)}{\frac{1}{\varepsilon_2}+\frac{r_2}{r_1}\left(\frac{1}{\varepsilon_1}\right)} \tag{68}$$

而　　$\lambda=\lambda_0T^n$

式中　λ——导热系数，λ_0 和 n 是常数；

σ——Stefan-Boltzmann 常数；

ε——热辐射系数。

下标 1、2 分别表示热扩散塔内的冷、热壁面。式 (68) 中的第一项表示由于热传导造成的热损失，第二项是由于辐射造成的热损失。

4.4.4. 热扩散级联

实际应用中一般需要将许多热扩散塔通过管路和泵相互连接起来构成热扩散级联，以满足所规定的分离要求。例如要求生产 1kg CH_4/d，其中同位素 ^{13}C 的含量为 90%（摩尔）。采用 2.13m 长的同心管形热扩散塔，热壁面半径 5.59mm，温度 600K；冷壁面半径 8.64mm，温度 295K，操作压力 414.1Pa。可以求得每个热扩散塔的分离能力 $\delta U=0.0026$kg CH_4/d。为完成指定的分离任务需要由 33900 个热扩散塔组成级联，在级联长度方向上仅有 3 个热扩散塔串联，而在级联的进料点处有 14500 个热扩散塔并联。由上面的例子可以看出，由热扩散塔能够获得较高的分离程度，所以常应用于分离难分离的物系，如沸点很接近的组分、热稳定的同分异构体、或同位素的混合物。但是热扩散塔的通量很小，为了获得一定的生产量需要将大量的塔并联和串联成级联，因此当希望进行大规模生产时，在经济上它不如其他可行的分离方法。然而，热扩散塔的结构简单、造价低廉，而且能够长时间可靠地运行。所以当希望获得少量高富集度的产品时，热扩散过程具有相当的竞争力。

4.5. 压力扩散过程

由气体动力学可知，在压力梯度场中气体混合物可以发生组分的部分分离，这称为压力扩散分离过程。压力扩散分离的效果与压力梯度的大小密切相关，例如地面上的一个 400m 高的塔中由于地球重力梯度场的作用使铀同位素发生分离的效果仅相当于一个气体扩散级，所以为了有效地利用压力扩散现象，需要有很大的压力梯度。有三种类型的装置能够产生大的压力梯度。第一类是高速离心机，它能够产生比地球重力场大几千倍的压力梯度，称为气体离心扩散分离过程。第二种是分离喷嘴。第三种是涡旋室 (vortex chamber)[19]，它相当于一个有静止外壳的离心机，可用于分离较轻元素的同位素。涡旋室级联需要较高的级间压缩比，能耗较大，应用尚不广泛。

气体离心过程广泛用于分离铀同位素，美国俄亥俄州的 Portsmouth 建有气体离心工厂，投资 44 亿美元，分离能力为每年 8800000SWU。1990 年英国的 Capenhurst 和荷兰的 Almelo 的气体离心工厂的分离能力为每年 10000000SWU，而日本的气体离心工厂的分离能力为每年 4000000SWU。

4.5.1. 气体离心机的型式和结构

气体离心机主要由一个高速旋转的垂直圆筒（称为转鼓）构成，转鼓中的气体混合物以很高的角速度旋转，在轴的附近富集混合物中较轻的组分，而较重的组分富集在靠近筒壁的地方。气体离心机有三种基本型式，如图 21 所示。

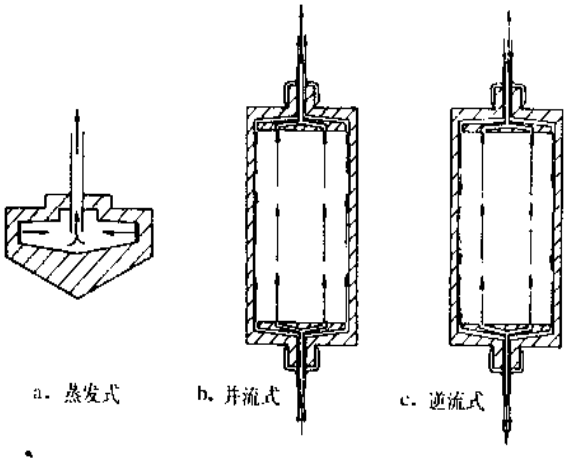


图 21　气体离心机的三种基本型式

蒸发式气体离心机只能间隙地分离微量的气体混合物，供实验室使用。并流式气体离心机内在离心力场中被分离的轻、重组分并行地作轴向流动，它们之间至多只能达到平衡状态，即无论离心机转鼓多长，也只为一个分离级，所以也只能在实验室中使用。逆流式气体离心机中轻、重组分两股流逆向流动，分离效果可以逐渐积累，只要转鼓有足够的高度，可以获得任何所需要的分离程度。所以往往只需较少级数的离心机级联就能使铀同位素达到满意的分离。工业上使用的逆流式气体离心机主要有两种类型：Groth 型[20]和 Zippe 型[21]。

Groth 型气体离心机　图 22 所示的 ZG5 型气体离心机为一种典型的 Groth 型离心机。在真空密封的机壳中转鼓悬挂在上方，并由一个电动机驱动。进料气体通过一个中心管引入，并且在转鼓的顶端有一加热环，底端有一冷却环，维持其两端的温度差，使被分离的轻、重气体逆向流动，分别由转鼓两端排出。Groth 型气体离心机的旋转轴较长、轴径比也较大。

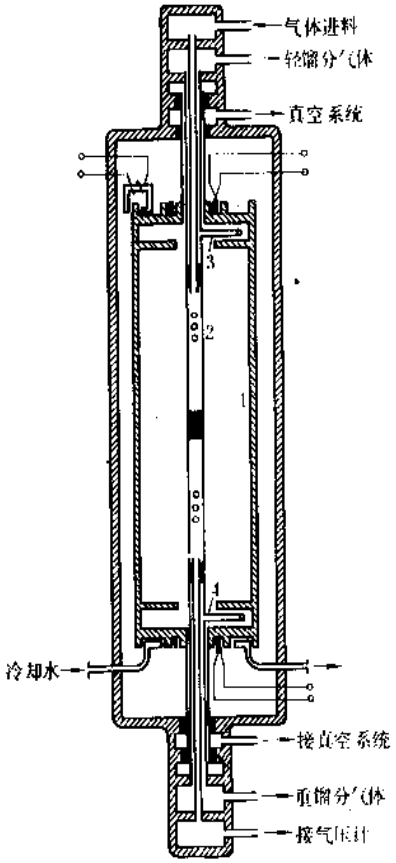


图 22　ZG5 型气体离心机
1—转鼓；2—静止轴；3，4—收集产品的刮匙

Zippe 型气体离心机　图 23 为 Zippe 型气体离心机，它的转鼓支撑在底部的一个针形轴承上，并由一个电动机驱动，转鼓顶端由一磁力联轴器定位。Zippe 型离心机的转轴比较短，而且轴径比也比较小，结构比较简单，它与 Groth 型离心机的比较见表 8。

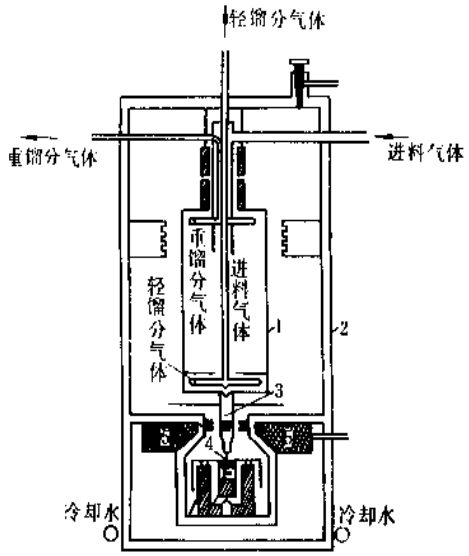


图 23　Zippe 型气体离心机
1—转鼓；2—外壳；3—转轴；
4—针形轴承；5—电动机

表 8　Groth 型离心机与 Zippe 型离心机的比较

机型	转鼓长度，cm	转鼓直径，cm	轴径比
ZG5	113.0	18.50	6.11
ZG6	240.0	40.00	6.00
ZG7	316.0	45.00	7.02
Zippe	30.0～38.0	7.62	3.94～4.99

在高真空环境中长期高速旋转的气体离心机是一台精密的机器。设计转鼓时需要考虑过程气体的腐蚀性，所以当用于分离 UF_6 气体时一般使用铝合金制造转鼓。同时从理论分析可知，气体离心机的最大理论分离能力与（转鼓长度）（转鼓转速）^{4} 成比例，所以提高转鼓的转速非常重要。但是转鼓的最大容许转速受转鼓材料强度和临界圆周切线速度的限制，如碳钢的临界速度为 318 m/s，铝合金为 366m/s，钛材为 422m/s 等等。Zippe 型离心机短转鼓的圆周速度为 300～350m/s，低于临界速度，称为次临界离心机；而 Groth 型的 ZG6 和 ZG7 长转鼓离心机的旋转速度高于临界速度，称为超临界离心机。

以操作速度运转的气体离心机的主要功率消耗是由于轴承的摩擦和转鼓内部运动气体的曳力（阻力），所以应该小心地操作和养护离心机，尽量减少功率损失。

4.5.2. 气体离心机的分离能力

气体离心机内的径向压力梯度为：

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}r}=\frac{Mp}{RT}\omega^2 r \tag{69}$$

在等温下积分式（69）得径向坐标 r 的压力：

$$p(r)=p(0)e^{(M\omega^2 r^2/2RT)} \tag{70}$$

式中　$p(0)$——轴心处的压力；

ω——离心机角速度；

M——分子量；

T——温度，K；

R——气体常数。

若离心机内有 A、B 二组元的混合气体，则：

$$p_A(r)=p_A(0)\,e^{(M_A\omega^2 r^2/2RT)} \tag{71}$$

$$p_B(r)=p_B(0)\,e^{(M_B\omega^2 r^2/2RT)} \tag{72}$$

并可导出转鼓轴心处和外壳处的气体间的平衡分离因子：

$$\alpha_0=\frac{x_A(0)}{x_B(0)}/x_A(r_2)/x_B(r_2)=e^{[(M_B-M_A)\omega^2 r_2^2/2RT]} \tag{73}$$

式中的 r_2 为离心机转鼓的半径。应注意气体离心过程的分离因子是被分离组分的分子量之差的函数，而不像前述的其他扩散分离过程那样是分子量之比的函数，所以可以预料气体离心过程更适合用于重分子的同位素分离。例如一个 Zippe 型离心机在 60℃下操作，转鼓切线速度为 350m/s，若以 UF_6 为过程气体分离铀同位素，由式（73）可计算得 $\alpha_0=1.0686$。

逆流式离心机中气体的轴向对流速度 v 一般如图 24 所示，因此除了在径向压力梯度场中的压力扩散外，还必须考虑由于轴向对流运动引起的各组分传递量。

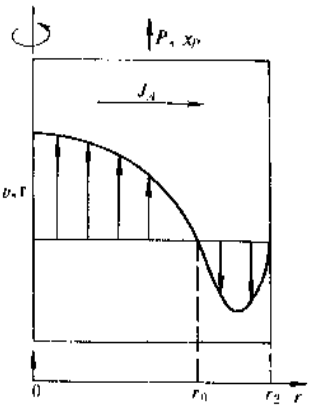


图 24　气体离心机内的对流速度分布

气体离心机内的级长或等板高度 S 受上述两种传质作用的影响。对于一定的对流速度分布 $v(r)$，气体对流运动对级长 S 的影响随转鼓内的循环流率 L 作正变化，而压力扩散对级长 S 的影响随 L 作反变化。所以存在一个 $L=L_0$ 值使级长 $S\to\min$，记为 S_0。若令 $m=L/L_0$，可写出逆流式气体离心机的梯度方程式：

富集段：

$$\left(\frac{1+m^2}{2m}\right)S_0\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}z}-(\alpha-1)x(1-x)-\frac{P}{mL_0}(x_P-x) \tag{74}$$

抽提段：

$$\left(\frac{1+m^2}{2m}\right)S_0\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}z}=(\alpha-1)x(1-x)-\frac{W}{mL_0}(x-x_W) \tag{75}$$

式中的 α 为级分离因子，它与 L、L_0、S_0 等都与转鼓内对流速度分布函数 $v(r)$ 的形式密切相关。

气体离心机的最大分离能力，或分离功为：

$$\delta U_{max}=\frac{\pi\cdot Z\cdot C\cdot D_{AB}}{2}\left(\frac{\Delta M\cdot V^2}{2RT}\right)^2 \tag{76}$$

式中　Z——转鼓长度，m；

ΔM（$=M_B-M_A$）——分离组分的分子量之差；

V（$=\omega r_2$）——离心机外壳的切线速度，m/s。

所以离心机的最大分离能力与转鼓长度成正比，与外壳转速的 4 次方成正比，与温度成反比，而与转鼓的半径无关。若离心机实际操作的分离能力为 δU，它与最大分离能力之比为气体离心机的分离效率：

$$E=\frac{\delta U}{\delta U_{max}} \tag{77}$$

离心分离效率包括四个因素，即：

$$E=e_C e_I e_F e_E \tag{78}$$

其中 e_C 为循环效率，表示由于轴向扩散的方向与转鼓中的浓度梯度方向相反而造成的分离能力损失程度。e_I 为理想性效率，表示由于实际矩形级联的形状与理想级联的特殊菱形不同对分离能力的影响。e_F 为流型效率，表示转鼓内对流循环的流动形式的影响。由上述分析可知，气体离心机的分离特性取决于转鼓内气体循环的流型，而气体的循环流型与离心机的结构、转鼓两端的温度差等有关，所以一般只能对几种理想循环流型，如最优速度分布、双壳速度分布、马丁速度分布等的气体离心机进行理论分析，计算相应的 e_F 值。e_E 为实验效率，表示所有其他因素，如气体的湍流运动、端效应等对离心机效率的影响。

4.5.3. 气体离心机级联

若一个气体离心机不能完成所规定的分离任务，需要将若干个离心机通过串联和并联组成一个离心分离级

联用于实际生产。例如以 UF_6 为过程气体，要求每天生产 1kg 含 U^{235}90%的富集铀产品。若利用 Zippe 型离心机在 $m=3$ 下操作，可知分离效率大约为 $E=55\%$，则每个 Zippe 离心机的分离能力为 $\delta U=1.68\times10^{-3}$SWU/d，并且完成规定的分离任务需要大约 115000 个 Zippe 型气体离心机组成分离级联。

4.6. 扩散分离喷嘴

德国 Karlsruhe 核研究中心的 Becker[22]提出用分离喷嘴富集轻铀同位素 U^{235}，也称为气体混合物的喷射扩散分离方法。在美国[23]和日本[24]也有人从事这方面的研究工作。

4.6.1. 分离喷嘴装置与操作方法

利用喷嘴分离铀同位素的过程如图 25 所示，含有 3～5%（摩尔）的 UF_6 气体与 95～97%（摩尔）的轻辅助气体 H_2 相混合作为过程气体，膨胀（膨胀比 1.8～2.5）之后通过一个喷嘴进入曲线型的流动沟道。在沟道的端点处气流旋转 180°并被一个刀刃状的挡板劈成两部分，由于压力扩散作用内侧的气流中富集了 U^{235}，而外侧气流中的 U^{235}被抽提。在过程气体中轻辅助气体占有很大的比例，使流过喷嘴内曲线沟道的气体流速很大，从而大大增加了对分离效果有决定作用的离心力。

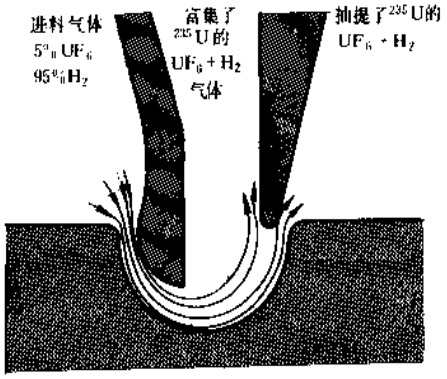


图 25 分离喷嘴示意图

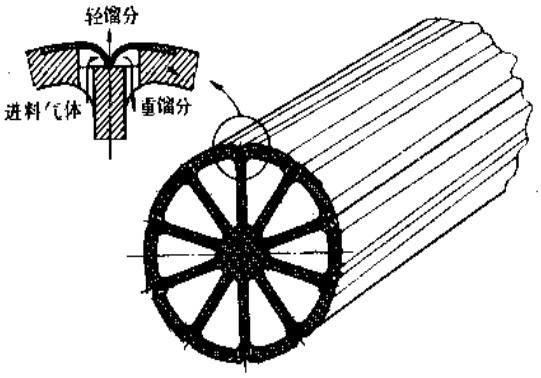


图 26 分离喷嘴元件

工业上使用的分离喷嘴元件如图 26 所示。10 个槽形的分离喷嘴位于挤压成型的铝管外周，进料气体分别从标记 F 处引入，通过喷嘴后的重组分从标记 H 处由泵抽出，而轻组分从喷嘴元件外周的空间由泵抽出。1968～1973年在德国的 Karlsruhe 中心有两台分离喷嘴样机运转，较大一台的槽形喷嘴长度为 1620m，较小的一台为 540m。

4.6.2. 分离喷嘴理论

解释分离喷嘴作用的简化模型是将其作为一个稳态操作的离心机处理。在喷嘴内的圆形流道中由离心力造成压力梯度，所产生的压力扩散过程使铀同位素发生分离。可以证明若气体速度充分高分离因子基本上与气速无关，可近似为：

$$(\alpha-1)\approx\left(\frac{1}{1-\theta}\ln\frac{1}{\theta}\right)\frac{\Delta M}{M} \tag{79}$$

式中的 θ 是分离级的切割比，$\Delta M/M$ 是被分离的同位素的分子量相对差，若原料气体是 UF_6，则 $\Delta M/M=0.0085$。分离级的分离功为：

$$\delta U=F\frac{\theta(1-\theta)}{2}(\alpha-1)^2 \tag{80}$$

可以证明当分离喷嘴的切割比 $\theta\approx0.2$ 时分离功最大，一般的操作切割比为 0.3 左右，相应的分离因子 $\alpha\approx1.015$。

4.6.3. 分离喷嘴级联

1975 年德国分离喷嘴研究机构 STEAG (Steinkohle-Electrizitat AG) 的代表描述了一个利用分离喷嘴富集铀同位素的工厂设计，如图 27 所示。

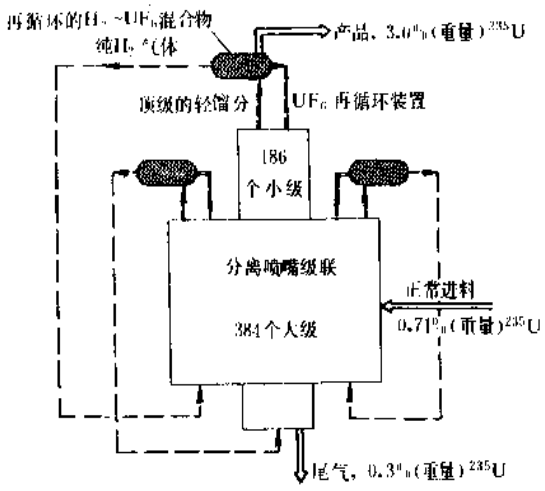


图 27 分离喷嘴级联（5×10^6SWU/a）

与气体扩散过程相比，分离喷嘴工厂需要较少的分离级，而且在开工过程中能够很快地达到稳定的操作状态，但是它的缺点是能量消耗比较大，二者的比较如表9所示。

表9 分离喷嘴与气体扩散过程的比较

	分离喷嘴过程	气体扩散过程
分离能力，SWU/a	5×10^6	8.75×10^6
产品流中U^{235}浓度，%	3.0	4.0
废品流中U^{235}浓度，%	0.3	0.25
分离级数	570	1180
消耗电能，MW	2520	2430

据估计如果分离喷嘴的分离因子由1.015提高到1.020，则它就可以在工业生产规模上与气体扩散工厂相竞争。

参考文献

[1] Zuiderweg, F. J., *The Chemical Engineer*, (277), 404 (1973).

[2] Wichterle, I., Linek, J., Hala, E. (eds.), "Vapor-Liquid Equilibrium Data Bibliography", Elsevier, Amsterdam, 1973. Suppl. 1, 1976; Suppl. 2, 1979, Suppl. 3, 1982; Suppl. 4, 1985.

[3] Hirata, M., Ohe, S., Nagahama, K., "Computer Aided Book of Vapor-Liquid Equilibria", Elsevier, Amsterdam, 1975.

[4] Gmehling, J., Onken, U. et al., "Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection", vol. 1, 1a, 2abcd, 3, 4, 5, 6abc, 7, 8, Dechema, Frankfurt, 1977.

[5] Knapp, H., Doring, R., Oellrich, L., Plockner, U., Prausnitz, J. M. "Vapor-Liquid Equilibria for Mixtures of Low-Boiling Substances", Chemistry Data Ser., vol. 6, Dechema, Frankfurt, 1982.

[6] Wisniak, J., Tamir, A., "Liquid-Liquid Equilibrium and Extraction", vol. 2, Elsevier, Amsterdam, 1980~1981, Suppl. 1, 1985.

[7] Wisniak, J., Herskowitz, M., "Solubility of Gases and Solids", vol. 2, Elsevier, Amsterdam, 1984.

[8] Seidell, A., Linke, W. F., "Solubility of Inorganic and Metal-Organic Compounds", Von Nortrand, New York, 1958.

[9] Timmermanns, J., "The Physico-Chemical Constants of Binary Systems", Interscience, New York, 1959~1960.

[10] Stephen, H. & Stephen, T. (eds), "Solubilities of Inorganic and Organic Compounds", Pergamon, New York, 1954.

[11] Wisniak, J., "Phase Diagrams", vol. 2., Elsevier, Amsterdam, 1981.

[12] Null, H. R., *Chem. Eng. Prog.*, **76**(8), 42~49(1980).

[13] Hertz, G., *Z. Physik*, **79**, 108(1932).

[14] Hertz, G., *Z. Physik*, **23**, 433(1922).

[15] Hertz, G., *Z. Physik*, **91**, 810(1934).

[16] Chapman, S., *Phil. Trans. R. Soc.* London Ser. A, **216**, 279(1916).

[17] Enskog, D., *Z. Physik.*, **12**, 55, 533(1911).

[18] Chapman, S., F. W. Dootson, *Phil. Mag.*, **33**, 248 (1917).

[19] Bornkessel, K., J. Pilot, *Z. Physik. Chem.*, **221**, 177 (1962).

[20] Groth, W. E., in London, H. (ed)., "Separation of Isotopes", Chap. 6, George Newnes Itl., 1961.

[21] Zippe, G., "The Development of Short Bowl Ultracentrifuges", Report EP-4420-101-60U, Research Laboratories for the Engineering Sciences, Univ. of Virginia, 1960.

[22] Becker, E. W., 同[20]Chap. 9.

[23] Stern, S. A., Waterman, P. C., T. F. Sinclair, *J. Chem. Phys.*, **33**, 805(1960).

[24] Mikami, H., *J. Nucl. Sci. Tech.*, **6**, 452(1969).

基本参考文献

1. King, C. J., "Separation Processes", 2nd ed., McGraw-Hill Book Company, New York, 1980.
2. Rousseau, R. W. (ed.), "Handbook of Separation Process Technology", John Wiley & Sons, New York, 1987.

lamanguangpu cedingfa

拉曼光谱测定法 Raman Spectrophotometry 见分析方法。

la he lazhipin

蜡和蜡制品　Waxes and Wax Products

周劲风　上海庄臣有限公司

1.　概述……196
2.　动物蜡……196
2.1.　蜂蜡……196
2.1.1.　来源……196
2.1.2.　性质和组成……197
2.1.3.　用途……197
2.2.　虫白蜡（川蜡）……198
2.2.1.　来源……198
2.2.2.　性质和组成……198
2.2.3.　用途……199
2.3.　虫胶蜡……199
2.3.1.　来源……199
2.3.2.　性质和组成……199
2.3.3.　用途……199
2.4.　鲸蜡……199
2.4.1.　来源……199
2.4.2.　性质和组成……199
2.4.3.　用途……199
3.　植物蜡……199
3.1.　卡那巴蜡……199
3.1.1.　来源……199
3.1.2.　性质和组成……200
3.1.3.　用途……200
3.2.　小烛树蜡……200
3.2.1.　来源……200
3.2.2.　性质和组成……200
3.2.3.　用途……200
3.3.　米糠蜡……201
3.3.1.　来源……201
3.3.2.　性质和组成……201
3.3.3.　用途……201
3.4.　甘蔗蜡……201
3.4.1.　来源……201
3.4.2.　性质和组成……202
3.4.3.　用途……202
4.　矿物蜡……202
4.1.　褐煤蜡……202
4.1.1.　来源……202
4.1.2.　性质和组成……202
4.1.3.　用途……203
4.2.　石蜡……203
4.2.1.　来源和性状……203
4.2.2.　组成和质量标准……203
4.2.3.　用途……203
4.3.　提纯地蜡……203
4.3.1.　来源和组成……203
4.3.2.　性质和质量要求……204
4.3.3.　用途……204
4.4.　天然矿地蜡……204
4.4.1.　来源……204
4.4.2.　性质……205
4.4.3.　用途……205
5.　合成蜡……205
5.1.　聚乙烯蜡及氧化聚乙烯蜡……205
5.1.1.　来源及性状……205
5.1.2.　理化指标……205
5.1.3.　用途……205
5.2.　费歇尔-托普希蜡……205
5.2.1.　来源……205
5.2.2.　性状及理化指标……205
5.2.3.　用途……206
5.3.　氢化蓖麻油蜡……207
5.3.1.　来源……207
5.3.2.　性状和质量指标……207
5.3.3.　用途……207
5.4.　S蜡……207
5.4.1.　来源及性状……207
5.4.2.　组成及技术指标……207
5.4.3.　用途……207
5.5.　OP蜡和O蜡……207
5.5.1.　来源……207
5.5.2.　性状与技术指标……207

5.5.3. 用途 …… 208
5.6. E蜡 …… 208
5.6.1. 来源 …… 208
5.6.2. 性状和技术指标 …… 208
6. 蜡制品 …… 208
6.1. 皮鞋油 …… 208
6.1.1. 性能效用和质量要求 …… 208
6.1.2. 类型 …… 208
6.1.3. 原料和配方原则 …… 209
6.1.4. 生产设备及工艺 …… 209
6.2. 地板蜡 …… 209
6.2.1. 性能效用和质量要求 …… 209
6.2.2. 类型 …… 209
6.2.3. 原料配方和生产工艺 …… 209
6.3. 汽车蜡 …… 210
6.3.1. 性能效用和质量要求 …… 210
6.3.2. 类型 …… 210
6.3.3. 原料配方和生产工艺 …… 210
6.4. 家具蜡 …… 210
6.4.1. 性能效用和质量要求 …… 210
6.4.2. 类型 …… 210
6.4.3. 原料配方和生产工艺 …… 210
6.5. 蜡烛 …… 210
6.5.1. 性能种类和质量要求 …… 210
6.5.2. 原料配方和生产工艺 …… 211
6.6. 蜡笔 …… 211
6.6.1. 性能效用和质量要求 …… 211
6.6.2. 原料配方和生产工艺 …… 211
参考文献 …… 211

1. 概 述

最早被人类发现的天然蜡是蜂蜡。英语蜡字来源于盎格鲁撒克逊语 weax，后来叫 wax，就是对从蜂巢中取得的天然物质——蜂蜡的命名。中文蜡字从“虫”，说明在中国最早被发现的天然蜡也是来源于昆虫的蜂蜡。当人们后来又从其它许多动植物中发现了相类似的物质时也都被称为蜡。

从化学组成上讲，蜡应指主要是由长链高碳脂肪酸和长链高碳一元脂肪醇(也可能有少量二元醇)构成的酯所组成的物质，并可能含有少量游离高碳脂肪酸、游离高碳脂肪醇和高碳烃等。天然的动植物蜡一般都是属于这种类型的酯蜡 (ester waxes)。蜡与脂肪最主要的不同点就在于后者是高碳脂肪酸的甘油酯，而前者则是高碳脂肪酸与一元醇或二元醇所构成的酯。与树脂相比，蜡有较明显的熔点和较小的粘度；与油脂相比，蜡较难于皂化，在空气中比较稳定，不容易氧化变质。

由于技术上的发展，现在已有更多的不同化学组成的物质(天然的或合成的)被采用作为蜡的代用品。这些物质，不论其化学性质如何，只要其物理性能和蜡相类似，现在也都被称为蜡。“蜡”这一名词如今已被应用到更广泛的范围。

从广义上讲，蜡的一般特性应该是：

(1) 在常温下是固体，粗结晶、细结晶或无定形，不透明至半透明。

(2) 在感观上相似于蜂蜡。

(3) 熔点明显，不是太高。

(4) 高熔点蜡质硬而脆，低熔点蜡质地较软，有的并带有可塑性。

(5) 熔化后有较好的流动性。

(6) 熔化后再冷却至常温，可以重新固化，而其性质不变，适宜于模铸成各种的形状。

(7) 不溶于水。

(8) 可燃烧。

(9) 可以在各种表面上揩擦出一层有光泽的涂膜。

蜡按其来源可分为：动物蜡、植物蜡、矿物蜡和合成蜡。

2. 动物蜡

2.1. 蜂 蜡

2.1.1. 来 源

蜂蜡 (bees wax) 是最早被人类所发现和利用、产地分布最广、产量也最大的天然动物蜡。人类在很久以前就已经知道采集和利用蜂蜡。早在公元前 4200 年，古埃及人就已经发现了蜂蜡的许多种用途。他们用浸过蜡液的布条来包裹尸体，用熔化的蜂蜡把棺材密封起来，用蜂蜡雕塑并着色的死者的浮雕像装饰在棺盖上面。这样密封保存的尸体（木乃伊 Mummies）有的可以经历几千年而不腐烂。

蜂蜡是由蜜蜂（工蜂）腹部 8 根蜡腺分泌出来的蜡质，是用以构造蜂巢的。刚分泌出来的蜂蜡是液体，但很快就凝结成为鳞片状的固体。蜜蜂大约需要消耗 7～8g 蜂蜜才能分泌出 1g 蜂蜡。

商品蜂蜡系将已取尽蜂蜜后的蜂巢放入沸水中熔化，除去垃圾杂质，撇取面层蜡液，浇铸成型，即为粗蜂蜡。粗蜂蜡经加水再熔化，充分搅拌洗涤，并仔细过滤，

除尽所有杂质，即为精制蜂蜡。精制蜂蜡经用日光曝晒漂白，或用适当的氧化剂（如过氧化氢等）漂白，即可以脱色成为白蜂蜡。

2.1.2. 性质和组成

蜂蜡是黄色至棕黄色、质硬而韧的无定形固体。薄片呈半透明，用手搓捏能软化并带有可塑性，无味，有类似蜂蜜的香气。蜂蜡的颜色取决于蜜蜂所采花粉的花型、天然污染物（如蜂胶等）的含量和处理的方法等因素。浅色蜂蜡的质量通常比深色的好，它比较容易漂白。未经漂白的天然蜂蜡称黄蜂蜡，简称黄蜡（yellow wax）；经过漂白者称白蜂蜡，也简称白蜡（white wax）。蜂蜡不溶于水，部分溶于乙醇，易溶于氯仿、苯、二硫化碳、松节油、溶剂汽油等有机溶剂。相对密度0.95～0.97（20℃），熔点62～67℃，皂化值75～110 mgKOH/g，碘值5～13gI_2/100g，酸值mgKOH/g因蜂种的不同而有较大的差异。在亚洲许多国家（包括中国）土生土长的印度蜂种所产蜂蜡的酸值比较小（约4～9），酯值/酸值的比值比较大（酯值是皂化值－酸值表达样品中含酯量）。欧洲、美洲、非洲蜂种所产蜂蜡的酸值则比较大（约15～24），酯值/酸值的比值比较小。印度种蜂蜡的理化常数如表1，其他不同产地不同蜂种蜂蜡的理化常数如表2。

表1　印度种蜂蜡理化常数[1]

产地	密度(15℃) g/cm³	熔点 ℃	皂化值	酸值	酯值/酸值	碘值
阿萨姆（印度东北部）	0.965	61.0	97.8	5.8	16.7	5.6
越　南	0.964	61.0	86.6	7.8	10.4	6.0
中　国		62.5	108.6	7.5	13.0	
东孟加拉	0.973	66.4	103.2	7.6	12.2	7.7
日　本		65.7	94.8	6.9	13.2	12.6
朝　鲜		65.6	84.5	5.8	13.4	11.4
菲律宾	0.961	63.2	101.6	6.9	14.0	9.1

蜂蜡含有较多的游离高碳脂肪酸，很容易与碱类皂化，这正是蜂蜡容易乳化的重要因素。蜂蜡中游离脂肪酸的含量愈高愈适宜用于乳化产品，所以乳化型的化妆品（如各种膏霜类化妆品）和乳化型的上光蜡类产品中所用蜂蜡一般都喜欢选用高酸值的蜂蜡。

蜂蜡的组成比较复杂，主要是直链偶碳脂肪酸（以十六烷酸为主）与直链偶碳脂肪醇（以三十烷醇为主）所构成的酯（约占70%），尚含有一部分游离高碳脂肪酸，15%左右的直链奇碳烷烃（C_{21}～C_{33}）和少量蜂胶、花粉等杂质，详见表3。

表2　不同产地不同蜂种蜂蜡理化常数[1]

产地	蜂　种	熔点，℃	酸值	皂化值	碘值
美　国	*A. mellifica*	64.0	19.2	96.7	10.2
古　巴	*A. mellifica*	63.7	18.0	95.2	10.2
菲律宾	*A. indica*	63.2	6.9	101.6	9.1
阿萨姆	*A. florea*	63.2	7.5	103.2	5.6
澳大利亚	*A. mellifica*	64.2	19.0	95.7	9.5
孟加拉	*A. dorsata*	63.1	7.0	96.2	4.5
加拿大	*A. mellifica*	64.2	18.0	89.4	10.0
东孟加拉	*A. indica*	64.2	6.8	96.2	7.7
埃　及	*A. facista*	63.4	19.4	97.1	8.0
黄金海岸	*A. mellifica*	64.5	20.5	90.8	
南　非	*A. adansonii*	63.5	19.1		11.6
苏　丹	*A. mellifica*	66.0	20.6	84.6	6.6
德　国	*A. mellifica*	64.2	19.4	92.8	9.6
希　腊	*A. mellifica*	64.5	18.6	93.9	8.8
意大利	*A. mellifica*	63.5	19.9	94.1	9.1
西班牙	*A. mellifica*	64.0	18.2	96.0	11.0
巴　西	*A. mellifica*	65.5	19.0	96.2	9.2
东　非	*A. scutela*	63.0	18.5	93.3	
日　本	*A. indica*	65.0	6.5	83.8	12.7
日　本	*A. mellifica*	62.7	19.6	93.7	7.9
朝　鲜	*A. indica*	65.6	5.8	84.6	11.4
越　南	*A. indica*	61.0	7.8	94.4	6.0

表3　黄蜂蜡的组成[2]

物　　属	含　　量，%
蜡酸酯	70.9
脂肪酸胆固醇酯	1.1
内酯	0.6
黄酮（色素）	0.3
游离醇	1～1.25
游离蜡酸	13.3～14.5
烃类	10.4～13.6
水分和杂质	1～2

D. T. Downing将蜂蜡皂化水解后，经用分光镜和气相色谱法分析检验，测得其组分如下[2]：

烃	16%
一元醇	31%
二元醇	3%
脂肪酸	31%
羟基酸	13%
其他（颜料、蜂胶等）	6%

2.1.3. 用　途

在很早以前艺术家们就已经知道用蜂蜡作为雕塑和

模铸用的材料。他们在雕刻石像，铸造铜像之前，常要用蜂蜡先雕塑一个蜡模。因为蜂蜡有很好的可塑性，在常温下可以很方便地雕塑成形；在不太高的温度下就可以软化或熔化，很便于模塑操作；它可以加进各种颜料或粉质无机填充料（如各种石粉）和各种油脂来改变其颜色、组织结构和软硬度，以适合雕刻模塑不同物理性质的要求。

欧洲人最早用蜡来擦亮地板是在12世纪末。当初就是用热的烙铁将熔化的蜂蜡均匀涂抹到地板上，然后再用人力把它擦亮。后来，先把蜂蜡加热溶化在适量的松节油里，制成柔软的油膏体，然后再用布或刷子涂匀到地板上，稍待干燥后，再用干布或刷子把地板擦亮，这样就比较方便省力得多了。在木器家具上采用蜂蜡加松节油制成的油膏体打蜡上光，则是在欧洲文艺复兴时期(14～16世纪)开始盛行的。在此种油膏体中再加入适量的色料也可以作为皮鞋油。这些就是最早的擦亮蜡（wax polishes），其主体都是蜂蜡。现代的擦亮上光蜡（如家具蜡、汽车蜡、皮鞋油等）配方中，虽然所采用的蜡原料已经是比较复杂多样，但在有一些配方中蜂蜡也仍保持有一定的地位，尤其是在乳化型的上光蜡产品中，因为蜂蜡有容易乳化并能改进膏体结构的优点，在配方中有必要采用一定量的蜂蜡。

蜂蜡用于各种化妆用品中已经有很悠久的历史。最早的冷霜（cold cream）就是用1份蜂蜡、4份橄榄油和少量玫瑰水调制而成的。后来经过改进，在配方中加入硼砂，与蜂蜡皂化作为乳化剂，再与橄榄油、杏仁油和水（或玫瑰水）调制而成为质量更稳定的油包水型（W/O）乳膏体的冷霜。此种以蜂蜡和硼砂作为主体的冷霜配方是传统的典型的冷霜配方，曾被载入美国药典，迄今仍有沿用。目前化妆品工业是蜂蜡最大的主顾，白色精制蜂蜡是很多膏霜、奶液、唇膏、眼部美容品等的重要成分。

自古以来蜂蜡曾有一半以上是被用于生产教堂祈祷用蜡烛的，但蜂蜡在这方面的用量现在已迅速减少了。蜂蜡还少量用于皮鞋油、家具蜡、汽车蜡等上光蜡类产品中，并广用于蜡光纸、复写纸、纺织品及皮革的整理润饰、艺术雕塑、模型用蜡以及食品、医药、文教、电讯器材等许多方面。

2.2. 虫白蜡（川蜡）

2.2.1. 来 源

虫白蜡又名四川白蜡，简称川蜡，是中国著名特产，国际上通称中国虫蜡（chinese insect wax），盛产于四川省峨眉、乐山、洪雅一带，在湖南、云南、贵州、陕西等省也有少量生产。虫白蜡是寄生在女贞树和白蜡树树枝上的白蜡雄虫所分泌出来的一种白色、坚硬、脆性的高熔点动物蜡。商品虫白蜡分为米心蜡及马牙蜡（也称牙口蜡）二种类型。米心蜡表面有桔皮状皱纹，断面致密，呈较细的米心状结晶，质量较好；马牙蜡表面光滑，断面粗松，呈条状的马牙形粗结晶，质量稍差。

白蜡虫是我国特产资源昆虫之一，属介壳科，雌雄异型，雄虫产蜡，雌虫只产卵不产蜡。雄虫体表有蜡腺小孔能分泌出毛状蜡丝，在枝条上积聚成为蜡花，虫体则完全被包围在蜡花中间。每年8～9月间蜡花成熟，即可采下蜡花，放入沸水中熬煮，舀取浮面清净蜡液，浇入容器中，冷凝后即为头蜡，质量最好。把下沉虫渣装入布袋内，在沸水中熬煮挤压，挤压出来之蜡液，冷凝后即为二蜡，质量较次。利用制头蜡、二蜡时锅内的蜡水，及布袋内的滤渣，合并熬煮，滤去杂质后，再提取出来的下脚蜡即为三蜡，质量最差。头蜡色泽洁白，有光泽，质硬而脆，熔点82～85℃，酸值<1.2，皂化值65～85，碘值<3。二蜡色泽白至微黄，无光泽，硬度略逊于头蜡，熔点81～83.5℃，酸值<1.8，皂化值70～102，碘值<12。三蜡色泽黄色至黑灰色，无光泽，有异味，质软，有油腻感，酸值较大，熔点约80℃，皂化值85～110，碘值<15。

商品虫白蜡除很少地区（如湖南）以头蜡、二蜡等毛蜡直接销售外，一般都加工成为米心蜡或马牙蜡出售。米心蜡售价稍高于马牙蜡。米心蜡的加工方法是：头蜡45～55%，二蜡40～50%，三蜡5～15%，如此搭配好后，加水反复熬煮（一般需要连续2～3次加水熬煮），熬好后舀出蜡液，浇入蜡模内，凝固后倒出即为米心蜡。米心蜡的熬制工艺则要求比较严格，如熬制不当，就不能熬炼出米心蜡，只能熬制成马牙蜡。凡不能熬制米心蜡的各种陈蜡、臭蜡、三蜡等都可以配合在一起，加水熬制成为马牙蜡。马牙蜡的质量比米心蜡稍差，其熬制方法很简单。

2.2.2. 性质和组成

虫白蜡是动物蜡中熔点较高，硬度较大的一种硬性蜡。部分溶于沸腾的无水乙醇，易溶于苯、氯仿、松节油、溶剂汽油等热的有机溶剂，有较大的吸油量和很好的揩擦光亮度。颜色洁白，质地纯净。

虫白蜡是二十四烷酸（lignoceric acid）、二十六烷酸（cerotic acid）、二十八烷酸（montanic acid）、三十烷酸（melissic acid）等高碳脂肪酸与二十六烷醇（ceryl alcohol）、二十八烷醇（montanyl alcohol）、三十烷醇（myricyl alcohol）等高碳脂肪醇所构成的酯，但其主要成分则为二十六烷酸与二十六烷醇所构成的二十六酸二十六酯（ceryl cerotate）。二十六酸二十六酯的分子式为$C_{25}H_{51}COOC_{26}H_{53}$，分子量为761.35。可以用提纯的二十六烷酸与提纯的二十六烷醇酯化合成而得。从氯仿中再结晶出来的提纯的二十六酸二十六酯是雪白的有光泽的鳞片状结晶，其熔点为82.5℃。

2.2.3. 用　途

虫白蜡因有吸油量大、光亮度好的特性，很适宜作为溶剂型皮鞋油、地板蜡、汽车蜡、家具蜡等上光蜡类产品的原料，尤适宜作为白色上光蜡类产品的主要原料，并可用于铜版纸、复写纸等加工纸的制造，和作为药片、药丸、纽扣的抛光用蜡。

2.3. 虫胶蜡

2.3.1. 来　源

虫胶蜡（shellac wax）也称紫胶蜡，是虫胶乙醇溶液中的不溶物经加工精制而得。虫胶也称紫胶，是寄生在紫胶树上的紫胶虫的分泌液凝结在树枝上的一种紫红色的天然树脂，其乙醇溶液即“虫胶清漆”，是用于涂饰家具的一种重要的醇溶性涂料。虫胶中含有约4%的蜡，虫胶蜡是制造虫胶清漆或用乙醇作溶剂以生产精制虫胶片时的一种副产品。

2.3.2. 性质和组成

商品虫胶蜡是一种坚硬而略带韧性的棕黄色天然硬蜡，其硬度和光亮度略逊于巴西棕榈蜡，其理化性质如表4。

表4　虫胶蜡的理化性质

性　　质	数　　据
熔点，℃	72～80
相对密度(15℃)	0.97～0.98
酸值	12～16
皂化值	120～126
碘值	1.25
不皂化物，%	72～76

虫胶蜡的组成如表5。

表5　虫胶蜡的组成

物　　质	含　量，%
蜡酸酯	80～82
游离蜡酸	10～14
游离蜡醇	<1
烃	2～6
虫胶树脂	2～4

2.3.3. 用　途

虫胶蜡有较高的熔点、良好的电绝缘性能和擦光亮度，可用作电绝缘用蜡，也可用于皮鞋油等上光蜡制品的制造。

2.4. 鲸　蜡

2.4.1. 来　源

鲸蜡（spermaceti wax）取自抹香鲸的脑腔。在鲸的头部，主要是围绕着鼻部的上方有几个大的腔室，里面满装着鲸蜡和鲸油的混合物。在其它部位取出的鲸油中也含有少量鲸蜡。把鲸蜡油放在0℃下冷冻几天，然后用滤布包裹，放进水压机内压榨，压榨后的滤饼就是粗蜡。要经过二次水压机压榨，第一次在10～15℃，第二次在26～27℃，以除去残余的油脂。再将已压干的鲸蜡放入一个装有2～3%氢氧化钠溶液的桶内，加热煮沸，适当搅拌后，静置分层，分去下层水溶液，再用热水洗涤至不含碱性，烘干水分，浇铸成型，即为商品鲸蜡。近年来由于各国政府禁止捕杀鲸鱼，天然鲸蜡的资源已日益稀少，于是合成鲸蜡应运而生。现在合成鲸蜡的各项理化指标都已能达到或接近天然鲸蜡的标准，已能广泛被采用于各种配方中以代替天然鲸蜡了。

2.4.2. 性质和组成

鲸蜡是白色略带半透明和珠光的纤维状粗结晶固体。无嗅、无味。久露于空气中易变黄并略有酸败气味。不溶于冷乙醇，溶于丙酮、氯仿、二硫化碳、溶剂汽油、松节油及沸腾的乙醇。熔点42～50℃，相对密度0.938～0.944（25℃），皂化值108～134，酸值0～0.5，碘值3～5，不皂化物50～56%，折光指数n_D^{80}1.4330。鲸蜡的主要成分（约占90%以上）是C_{16}脂肪酸和C_{16}脂肪醇所构成的酯（cetyl palmitate），尚含有少量其它的酯类和游离的醇。

2.4.3. 用　途

鲸蜡主要用于生产化妆品膏霜、医药用油膏和蜡烛。一种代表一支烛光（candlepower）的标准蜡烛就是采用鲸蜡制造。

3. 植物蜡

3.1. 卡那巴蜡

3.1.1. 来　源

卡那巴蜡（carnauba wax）也称巴西棕榈蜡，是生长在巴西北部和东北部的一种棕榈树的树叶上分泌出来的

一种天然植物蜡。这种树因为生长在干旱地区，叶面上分泌出一层蜡是为了要保存树内和叶内的水分，使其不易挥发。在9月到翌年3月这段时间内，把巨大的扇形树叶采下来晒干、敲打，蜡即呈粉状落下。将收集的蜡粉熔化过滤，冷凝后破碎成块，或再加工成薄片，即为商品卡那巴蜡。由于气候等原因，巴西是世界上唯一出产卡那巴蜡的国家。

3.1.2. 性质和组成

卡那巴蜡无定形，质坚而脆，有光泽，熔化时有不难闻的特殊气味的一种硬性蜡。溶于氯仿、苯、二甲苯、丙酮、松节油、溶剂汽油等有机溶剂。其化学组成比较复杂，主要成分是C_{20}～C_{30}的蜡酸（其中有很大一部分是羟基酸）与C_{24}～C_{34}的蜡醇所构成的酯，还含有很少量的游离蜡酸、树脂和烃类。在各种天然蜡中，它是熔点比较高、硬度比较大、揩擦光亮度比较最好的酯蜡，它的很多优良的特点是其他许多天然的或合成的高熔点硬性蜡所难以媲美的。其理化性质见表6。

表6 卡那巴蜡的理化性质

性　　质	数　据
熔点，℃	82～86
针入度（100g/5s/25℃）	1
密度（25℃），g/cm³	0.996～0.998
酸值	2～10
皂化值	78～88
碘值	7～14
乙酰值①	51～60
不皂化物，%	50～55
树脂（丙酮可溶物），%	≤5
石蜡烃，%	≤2
闪点，℃	≥299
折光率（60℃）	1.463
介电常数	2.67～4.20

① mgKOH/g。

卡那巴蜡的颜色有浅黄、棕黄及深灰色等。蜡的颜色主要取决于树叶的年龄，其次是加工的方法。从树顶新长出的嫩叶上取得的蜡颜色浅淡，从老叶上取得的蜡颜色比较深。商品卡那巴蜡是按颜色深浅来分等级的。颜色最淡的价格最贵，颜色最深的价格最便宜。通常有以下四个等级：

一号卡那巴蜡　淡黄色

二号卡那巴蜡　黄色

三号卡那巴蜡　黄棕色

四号卡那巴蜡　深灰色

3.1.3. 用　途

卡那巴蜡是制造皮鞋油、汽车蜡、家具蜡、地板蜡等上光蜡类产品的主要蜡原料；也是生产复写纸、打字带、唇膏等的重要原料。因其很容易被碱液皂化生成稳定的蜡乳液，故也适宜于生产各种乳化型的蜡制品。

3.2. 小烛树蜡

3.2.1. 来　源

小烛树蜡(candelilla wax)是盛产于墨西哥西北部和美国得克萨斯州西南部干旱地区一种芦苇状野生灌木表层所含的蜡。这种植物平均高度0.5～1.5m，全身覆盖着鳞片状的含蜡层。将成熟的植物浸没在含有少量硫酸的水中煮沸一段时间，直到全部的蜡都已释放上浮，就可以从液面上把蜡撇出，过滤，并慢慢加热，除去多余的水分，制得粗蜡。粗蜡再进一步加工精制，即为精制小烛树蜡。

3.2.2. 性质和组成

商品小烛树蜡是棕色至黄棕色，不透明，质硬而脆，溶于松节油、溶剂汽油、丙酮、氯仿、苯等溶剂。100g松节油在25℃时可以溶解4～5g小烛树蜡。小烛树蜡含有50～51%的石蜡烃（主要是三十一烷烃），28～29%蜡酸蜡醇酯，12～14%游离醇，7～9%游离酸，精制小烛树蜡的理化常数如表7。

表7 精制小烛树蜡的理化常数

性　　质	数　据
熔点，℃	68～72
针入度（100g/5s/25℃）	1
密度（15℃），g/cm³	0.95～0.99
酸值	10～20
皂化值	50～65
碘值	19～44
不皂化物，%	65～75
折光率（85℃）	1.455

3.2.3. 用　途

小烛树蜡虽广泛用于家具蜡、汽车蜡、皮鞋油等上光

蜡制品，常与巴西棕榈蜡配合一起使用，作为产生光泽的硬蜡组分。也用于唇膏等化妆品、蜡烛、电器绝缘、封蜡、橡胶制品、柑子表面的保护涂层、印刷油墨及口香糖等方面。

3.3. 米糠蜡

3.3.1. 来　源

米糠蜡（rice bran wax）简称糠蜡，系由米糠油内滤出的粗蜡，经用有机溶剂结晶提纯，或用稀碱液进行部分皂化等方法再精制而得。新鲜米糠中含有15～18%的米糠油，米糠油中含有不到2%的米糠蜡。毛糠油要精炼成为可以食用的精糠油，首先必需要经过冷过滤以分离去油中所含的不能为人体所消化吸收的蜡质。米糠油脱蜡一般是采用板框压滤机或某些适宜型式的离心机过滤。滤出来的滤泥，其中含油量仍很高，需用滤布包裹后置油压机上再进行压榨，以尽量除去糠油。取出滤布内的毛糠蜡，利用糠油比较容易皂化，糠蜡比较不容易皂化的特性，加入严格控制浓度和用量的稀烧碱溶液进行部分皂化，使糠油成为肥皂再用沸水洗掉，剩下的不容易皂化的糠蜡经用清水煮洗至无碱性后，烘干水分即为成品糠蜡。采用部分皂化法生产糠蜡，有设备简单，投资省，上马快等优点；缺点则是糠蜡的收率比较低，皂化后水洗时有一部分蜡也会被皂液一起带走，蜡的质量一般，熔点79℃左右，蜡内含油稍多。另一种生产糠蜡的方法是采用有机溶剂进行结晶提纯。利用糠蜡和糠油在热的有机溶剂中都能全部溶解，冷却后糠蜡能在该溶剂中结晶析出，糠油则仍溶解在冷溶剂中，通过过滤，将滤渣与滤液内所含溶剂分别进行蒸馏回收再使用，就可以将糠蜡与糠油分离开来。用此法可生产精制糠蜡，蜡的质量比较好，熔点可达81～83℃，蜡内含油很少，精蜡的收率比采用皂化法稍高，只是设备的要求较高，投资较大。

3.3.2. 性质和组成

米糠蜡的颜色褐黄、棕黄至浅黄，质坚而略带韧性的结晶性硬蜡。其主要成分为C_{22}、C_{24}、C_{26}脂肪酸与C_{24}、C_{26}、C_{28}、C_{30}、C_{32}、C_{34}脂肪醇所构成的酯，并含有少量固醇，主要是谷固醇(sitosterol)和少量游离高碳脂肪酸。糠蜡组分中脂肪酸、脂肪醇的含量如表8。

米糠蜡的理化常数如表9。

3.3.3. 用　途

米糠蜡熔点较高，有较大的硬度和较好的光泽度，制成钙皂后有较好的吸油及亲油性能，适用于皮鞋油、地板蜡、复写纸等产品。精制糠蜡能符合医药、食品用蜡的要求，可用于化妆品（如唇膏）、食品（如巧克力糖、口香糖）、药丸抛光和水果、蔬菜的蜡涂层料。

表8　糠蜡组分中脂肪酸、脂肪醇含量，%

碳链长（碳原子数）	脂肪酸	脂肪醇
C_{16}	4.6	
C_{18}	0.4	
$C_{18:1}$	0.4	
C_{20}	1.0	
C_{22}	22.4	1.5
C_{24}	59.0	11.5
C_{26}	2.9	10.4
C_{28}	1.8	20.1
C_{30}	3.9	30.2
C_{32}	2.1	16.6
C_{34}	1.5	7.9
C_{36}		1.8

表9　米糠蜡的理化常数

性　　质	数　　据
熔点，℃	78～83
密度（15℃），g/cm³	0.93～0.95
酸值	≤10
皂化值	75～95
碘值	≤10
不皂化物，%	39～57
折光率（90℃）	1.478～1.482

3.4. 甘蔗蜡

3.4.1. 来　源

甘蔗蜡（sugarcane wax），简称蔗蜡，是从蔗糖厂的下脚滤泥中提取出来的。甘蔗经压碎榨汁后，原来附着在甘蔗茎表皮上的一部分蜡与其它物质一起形成胶体进入甘蔗汁。胶体在甘蔗汁被加热浓缩和化学处理时变成悬浮的颗粒，在澄清甘蔗汁时经过沉淀和过滤，含蜡的滤泥就被分离出来。

把滤饼从压滤机上取下，经过适当干燥，以除去过多的水分。然后加入苯等有机溶剂，加热溶解滤饼中的蜡质。抽出溶液，趁热过滤，蒸发滤液，回收溶剂再循环使用，蒸馏锅内的残留物为粗蜡，含有约50%的蔗蜡，约30%的蔗油（低碳酸的甘油酯）和约20%的树脂状物质。

将粗蔗蜡加热溶化在适当的有机溶剂内，搅拌均匀后，保温静置，分去底部不溶解的粘稠物（内含树脂和沥青），抽出上层澄清的热溶液，任其自然冷却、结晶、过滤、蒸发回收滤渣内溶剂，即得精制蔗蜡。蒸发回收滤液内溶剂，即得深绿色半流动的蔗油（内含有少量软蜡）。

3.4.2. 性质和组成

精制蔗蜡是黄棕色坚硬而脆的固体。部分溶于冷乙醇。在25℃，100mL乙醇（95%）能溶解5.9g蔗蜡，在热乙醇中则能溶解得更多一些。在57℃、100mL丁醇，在35℃、100mL松节油，在67℃、100mL苯；在39℃、100mL轻质石脑油，都能溶解10g蔗蜡。精制蔗蜡的理化性质见表10。

表10 精制蔗蜡的理化性质

性质	数据
熔点，℃	76～82
密度，(25℃)，g/cm³	0.96～0.98
针入度（100g/5s/25℃）	≤2
酸值	8～23
皂化值	55～90
不皂化物，%	≥50
碘值	13～29

半精制蔗蜡的化学组成见表11[1]。

表11 半精制蔗蜡的化学组成，%

物质	含量
蜡酯	78～82
游离脂肪酸及蜡酸	14
游离醇	6～7
烃类	3～5
矿物质	0.5～1

3.4.3. 用途

甘蔗蜡可用于制造复写纸、皮鞋油和地板蜡。在很多采用巴西棕榈蜡和蒙旦蜡（montan wax）的产品配方中，甘蔗蜡一般都能适量加以取代。精制蔗蜡可用于水果保鲜涂层，也可用作电绝缘用蜡。

4. 矿物蜡

4.1. 褐煤蜡

4.1.1. 来源

褐煤蜡（montan wax）国际上通称蒙旦蜡（montan wax）。它是用有机溶剂（主要是苯，也可以用溶剂汽油）从含蜡的褐煤或木煤（即含有木质组织结构的年青的褐煤）中提取出来的混合物。深褐色至黑色固体，质硬而脆。主要成分为C_{24}～C_{32}脂肪酸与C_{26}～C_{32}脂肪醇所构成的酯，并含有树脂、沥青等杂质。

4.1.2. 性质和组成

褐煤蜡熔点高，硬度大，光亮度好，导电性低，耐温、耐湿、耐酸等性能良好，能溶于多数有机溶剂，可与多数天然的动、植、矿物蜡和许多合成蜡相混熔。

粗褐煤蜡是含有多种化合物的组分复杂的混合物。可认为它是由纯蜡（约70%）、树脂（约20%）、类似地沥青的物质（约10%）三部分物质组成。用异丙醇加热回馏，进行粗褐煤蜡的全抽提，剩下约7～12%的不溶物为沥青。热异丙醇溶解液冷却后从溶剂中结晶出来的部分即为纯蜡。粗褐煤蜡中溶解于冷丙酮部分被称为树脂。根据Warth的资料[1]，前民主德国粗蒙旦蜡的典型组成见表12。

表12 前民主德国粗蒙旦蜡的典型组成

物质	含量，%
游离蜡酸	17
蜡酯	53
游离蜡醇	1～2
树脂	20～23
酮类	3～6
沥青质	3

前民主德国和美国不同碳链长度的蒙旦蜡中所含蜡酸、蜡醇的量见表13。

表13 前民主德国和美国不同碳链长度的蒙旦蜡中蜡酸和蜡醇的含量

碳链长碳原子数	前民主德国蒙旦蜡		美国蒙旦蜡	
	蜡酸，%	蜡醇，%	蜡酸，%	蜡醇，%
20	0.9			
21	0.9			
22	2.2	0.3	7.3	18.5
23	1.6			
24	6.2	4.9	13.3	12.3
25	3.1	0.5		
26	13.7	13.3	10.8	34.8
27	4.7	1.0		
28	21.3	22.9	42.7	34.4
29	5.7	2.3		
30	23.5	28.8	25.9	
31	3.4	1.8		
32	9.1	17.7		
33	1.0	0.7		
34	2.7	5.8		

中国褐煤蜡与前民主德国蒙旦蜡的理化常数比较如表14。

表14　中国褐煤蜡与前民主德国蒙旦蜡理化常数比较

指标＼蜡样	前东德蒙旦蜡	寻甸褐煤蜡	曲靖褐煤蜡	舒兰褐煤蜡
熔点，℃	82.10	81.30	80.60	85.89
滴点，℃	85.7	82.9	82.3	88.7
相对密度 d_{20}^{20}	1.00	1.01	1.00	0.97
树脂，%	12.06	22.12	28.12	16.09
沥青，%	3.51	9.12	6.00	6.90
苯不溶物，%	0.51	0.54	0.56	0.19
酸　值	31.9	38.8	46.45	64.8
皂化值	87.4	107.1	102.8	98.9

注：根据煤炭科学研究院北京煤化学所1980年10月测定数据。

粗褐煤蜡质量的好坏，取决于褐煤原煤质量的好坏。粗蜡中纯蜡的含量愈高粗蜡的质量就愈好。可采用适当的选择性有机溶剂(或混合溶剂)对粗蜡进行第二次的萃取分离，除去树脂、沥青等杂质，以提高粗蜡的质量。也可以用铬酸加硫酸对粗蜡进行深度氧化，除去树脂、沥青，同时进行脱色，这样可以制得色泽白至微黄的高酸值浅色硬蜡，在德国称为S蜡，可以作为多种合成蜡的基础原料。

4.1.3.　用　途

在许多熔点较低的软性蜡（如石蜡、地蜡）中，加入适量的褐煤蜡，可以提高其熔点和硬度，以适合各种特定的用途。例如在熔点54.5℃的石蜡中加入5%的蒙旦蜡，其熔点就可以提高到74℃。褐煤蜡还被广泛应用于各种擦亮上光蜡（如皮鞋油、地板蜡）、复写纸、电线、电缆、印刷油墨、橡胶制品、皮革整饰、精密铸造等许多方面。当颜色不是主要指标时，蒙旦蜡常被作为巴西棕榈蜡的廉价代用品来使用，因为它们的主要技术指标有许多是很接近的。褐煤蜡是目前世界上生产量、使用量最大的一种天然高熔点硬性蜡，其最大的缺点是颜色太深。

4.2.　石　蜡

4.2.1.　来源和性状

石蜡（paraffin wax）是石油分馏后，包含在润滑油馏分中的各种高分子饱和烃类的混合物，是白色至黄色、略带半透明、无臭无味的蜡状固体，熔点50～70℃，相对密度（20℃）0.9左右。不溶于水和乙醇，溶于苯、氯仿、二硫化碳、溶剂汽油和松节油。

石蜡的生产过程首先是对含蜡的润滑油馏分进行压滤脱蜡或溶剂脱蜡，对所得滤渣蜡膏再进行发汗脱油或溶剂脱油，然后加活性白土吸附脱色，最后加工成型，即为商品石蜡。

石蜡是结晶性的矿物蜡。石蜡结晶的大小随着石蜡沸点、熔点的升高而逐渐变小。从石油减压蒸馏残渣油中提取出来的高沸点、高熔点蜡，其结晶就非常细，此种蜡在中国称“提纯地蜡”，国际上则通称为“微晶蜡”。石蜡的结晶形状除与石蜡本身的组分有关外（即石蜡中异构烷烃的含量增高时，结晶有变细的倾向），结晶时的条件对它也有影响。缓慢的冷却有助于晶体的发育，可以得到较大的结晶；快速的冷却，由于在短时间内产生较多的晶核，就会使结晶变细。石蜡在润滑油中结晶，当蜡的浓度低时，倾向于生成片状结晶（如含蜡润滑油在脱蜡前的结晶）；当蜡的浓度高时，则倾向于生成针状结晶（如蜡膏在发汗前的结晶）。

4.2.2.　组成和质量标准

石蜡主要由固体正构烷烃所组成，还含有一定量的固体异构烷烃、环烷烃和少量芳烃。商品石蜡的碳原子数一般为22～36，分子量一般为310～506，其沸点范围为317～349℃。随着石蜡分子量、沸点和熔点的逐渐增高，石蜡组分中正构烷烃的含量逐渐减少，而异构烷烃和环烷烃的含量则逐渐增加。从不同原油中提炼出来的石蜡，其化学组成也有所不同。

石蜡中含有的某些稠环芳烃（以3,4-苯并芘为代表）是典型的致癌物质，对人体有害。因此用于食品和医药工业方面的石蜡，必须将其中的稠环芳烃含量降低到规定的指标以下。凡直接用于食品及医药的石蜡必须使用食品蜡，直接接触到食品或口服医药的包装品用的石蜡均要使用食品包装蜡。目前中国生产的食品蜡及食品包装蜡有52℃、54℃、56℃、58℃及60℃等5个牌号。

石蜡质量的中国国家标准如表15。

4.2.3.　用　途

石蜡在工农业方面的用途很是广泛，主要用于造纸及纸制品加工（如包装用蜡纸）、蜡烛、上光蜡制品、橡胶制品、火柴、蜡笔、化妆品、油膏以及电器绝缘、食品药品防潮等方面。

4.3.　提纯地蜡

4.3.1.　来源和组成

提纯地蜡（也称微晶蜡）（microcrystalline wax）是从石油减压蒸馏残渣中提取出来的分子量比较高的烃蜡。因其结晶很细，国际上通称“微晶蜡”，在中国则称为“提纯地蜡”。

表15 石蜡系列标准

质量指标	精白蜡牌号 (GB 446—77)								白石蜡牌号 (GB 254—77)							黄石蜡牌号 (GB 1202—77)			
	52	54	56	58	60	62	66	70	50	52	54	56	58	60	62	52	54	56	58
熔点，℃	52～54	54～56	56～58	58～60	60～62	62～66	66～70	70	50～52	52～54	54～56	56～58	58～60	60～62	62	52～54	54～56	56～58	58
含油量，%≤	0.5								2.0	1.8	1.6	1.4	1.2	1.0	1.0	2.0	1.8	1.6	1.4
色度，号≤	1								4							8			
光稳定性，号≤	4	4	4	4	5	5	5	5	6										
臭 味	无								无							无			
机械杂质	无								无							无			
水 分	无								无							无			
水溶性酸或碱	无																		

提纯地蜡和石蜡都是从石油中提取得来的固体烃类的混合物，但其生产工艺和最终产品都不相同。

提纯地蜡是从石油减压蒸馏后的残渣，经丙烷脱沥青，溶剂脱蜡后所得的蜡膏，再经溶剂深度脱油（因蜡的结晶很细而不明显，不可能采用压榨、发汗等方法脱油），活性白土脱色精制而得的产品，其主要组分是C_{40}～C_{66}的高分子量的有支链的异构烷烃、带长侧链的环烷烃、少量C_{38}～C_{50}的直链正构烷烃和极少量芳烃的混合物。

4.3.2. 性质和质量要求

提纯地蜡和石蜡在物理性质上的重要不同是在亲油性方面。石蜡的亲油性比较差，提纯地蜡的亲油性特别好。

提纯地蜡能溶于氯仿、四氯化碳、苯、松节油、溶剂汽油等非极性溶剂；不溶于甲醇、乙醇等极性溶剂。

地蜡与石蜡相比，前者质地比较坚韧，有较好的延展性、可塑性和粘附力，有较大的抗拉强度和较高的熔点。地蜡能与多种有机溶剂或油类相结合，可形成细腻良好的油膏体，无明显油蜡分离或容易渗油等现象，而石蜡在这方面的性能则很差。在提纯地蜡的组分中，如果异构烷烃、环烷烃的含量愈多（正构烷烃的含量愈少），其韧性、可塑性及亲油性就愈好。

提纯地蜡的化学稳定性比石蜡差，发烟硫酸及氯磺酸都能与它产生强烈反应，但与石蜡则不起作用。

中国商品提纯地蜡是浅黄色至褐黄色、微晶体结构、略带韧性的固体蜡，按其滴点分为67号、75号和80号三个牌号，其中75号蜡是最主要的牌号，产量最大。提纯地蜡质量指标见表16。

表16 提纯地蜡质量指标SY 1605—81（88）

项 目	质量指标		
	67号	75号	80号
滴点，℃≥	67	75	80
针入度（25℃，100g，5s），≥	30	18	16
酸值，≤	0.28	0.28	0.28
水溶性酸或碱	无	无	无
水分，%	无	无	无
灰分，%≤	0.03	0.03	0.03
机械杂质，%≤	0.1	0.1	0.1
颜色，色号（1∶20地蜡汽油溶液），≤	5.5	5.5	5.5

4.3.3. 用 途

提纯地蜡被广泛用于冷霜、发蜡等化妆品、皮鞋油等上光蜡制品和药膏等油膏体产品。地蜡能在各种物体表面形成不渗水、不透气、不导电、附着力和柔韧性都很好的涂膜，故可作为良好的电绝缘材料、防水防潮材料和纸张、织物等的浸涂材料。

4.4. 天然矿地蜡

4.4.1. 来 源

天然矿地蜡（ozokerite）是从天然地蜡矿中开采得来的无定形烃蜡。主要成分是高分子量脂肪烃和芳香烃的固体混合物。盛产于波兰、奥地利、俄罗斯、乌克兰和美国。世界上最大的可开采的天然地蜡矿是在欧洲的喀尔巴阡山脉（Carpathian Mountains）一带。上世纪中在该地区的加里西亚（Galicia），首先发现了天然地蜡矿，这是世界上最早被发现的最大的地蜡矿。商业上称为Ozokerite（也作Ozocerite）的天然矿地蜡，通常就是指

东欧这一地区所出产的地蜡，是典型的天然矿地蜡。在其他地方，如美国的犹他州（Utah）、得克萨斯州（Texas）等地所产的天然矿地蜡，其烃类的组分和物理性质等都有所不同。Utah 蜡和 Galicia 蜡相比，前者的熔点比较高，硬度也比较大。

天然地蜡的加工精制首先是放在沸水中熔化以分离掉泥土等杂质，然后再加浓硫酸与活性白土精制。白色产品是经过二次酸处理的。

商品天然矿地蜡通常有粗制矿地蜡（黑色）（unbleached ozokerite）、单漂矿地蜡（黄色）（single bleached ozokerite）、双漂矿地蜡（白色）（double bleached ozokerite）三个品级。

4.4.2. 性　质

天然矿地蜡最显著的特性是吸油、亲油的性能特别好。同时它有很好的防潮性、电绝缘性、化学稳定性及耐酸、耐碱性，只有发烟硫酸、浓硝酸、氯磺酸等才会和它发生反应。其理化性质如表17。

表17　天然矿地蜡的性质[2]

性　　质	数　　据
熔点，℃	65～80
相对密度	0.85～0.95
酸值	0
皂化值	0
碘值	7.8～9.2
硫，%	0.2
灰分，%	0.16
颜色	白、黄、绿、黑
折光率（60℃）	1.440
介电常数	2.37～2.55

天然矿地蜡可以与各种植物蜡、动物蜡，其他矿物蜡和多数合成蜡相混熔。溶于二硫化碳、石油醚、溶剂汽油、松节油、甲苯、氯仿等有机溶剂，不溶于甲醇、乙醇等极性溶剂。

4.4.3. 用　途

天然矿地蜡广泛用于化妆品（冷霜、发蜡），皮革、汽车、地板等上光剂，油漆、清漆和印刷油墨等方面。

5. 合成蜡

5.1. 聚乙烯蜡及氧化聚乙烯蜡

5.1.1. 来源及性状

聚乙烯蜡是纯乙烯在催化剂及高温、高压下聚合而成的分子量在2000～4000之间的白色、长碳链并带有支链的固体烃，它是一种用途很广的合成蜡。

聚乙烯蜡溶于四氯乙烯、甲苯、溶剂汽油、松节油和白油等溶剂。它能与很多动物蜡、植物蜡、矿物蜡及多种合成蜡相混熔。聚乙烯蜡与石蜡能以任何比例混熔，并可提高石蜡的熔点和硬度。在以石蜡为主要原料的蜡烛配方中，添加极少量的聚乙烯蜡，除能提高其熔点和硬度外，还可以减少其透明度，增强其表面光洁度。包装用蜡纸是在纸张表面涂上一层熔融的石蜡以提高其防水性，如在石蜡内再添加少量聚乙烯蜡，即可以改善蜡膜的可揉性，使蜡膜不易脆裂脱落，并能提高蜡膜的耐热性和抗油性。

聚乙烯蜡经适度氧化后，具有一定的酸值，即成为氧化聚乙烯蜡。它能与各种碱类（有机的或无机的）皂化后分散乳化于水中成为蜡乳液，适用于各种乳化型的皮鞋油、家具蜡等产品，并可作为纸张上光，水果保鲜、皮革、织物整饰用的水基涂料。

5.1.2. 理化指标

聚乙烯蜡及氧化聚乙烯蜡有多种不同的牌号规格，现将较著名的聚乙烯蜡及氧化聚乙烯蜡的牌号及其理化指标分别列于表18、表19。

5.1.3. 用　途

聚乙烯蜡及氧化聚乙烯蜡可用于皮鞋油、地板蜡、家具蜡、蜡烛、蜡笔、印刷油墨、浓缩颜料（用于塑料着色）、化妆品、热熔胶、纸张涂层、水果保鲜等许多方面。

5.2. 费歇尔-托普希蜡

5.2.1. 来　源

费歇尔-托普希蜡（Fischer-Tropsch wax），简称费-托蜡（F-T wax）是由一氧化碳和氢合成石油时的副产品烃蜡，经再加工精制而得各种不同熔点规格的商品F-T蜡。

1923年F. Fischer和H. Tropsch在德国研究成功用一氧化碳和氢在高温、高压下通过适当的催化剂合成石油和一部分烃蜡。1935～1940年，由德国的鲁尔化学公司（Ruhrchemie A. G.）实现工业化生产。二次大战以后，南非煤炭油气公司在南非建成了一座用煤作原料的规模很大的费-托合成蜡工厂，大量生产二种烃蜡：一种是石蜡型的低熔点软蜡，作为合成石蜡供应市场；一种是微晶型的高熔点硬蜡，称萨索尔蜡（Sasol wax），有多种不同的型号规格。

5.2.2. 性状及理化指标

费-托蜡主要是由高分子量的长碳链正构烷烃及很小一部分带有短支链的异构烷烃所组成。微晶结构，颜色

表 18 聚乙烯蜡的理化指标

厂商及牌号	滴点,℃	分子量	针入度	密度, g/cm³
美国 Allied Chemicals A-C617	102		7.0	0.94 (23℃)
美国 Allied Chemicals A-C6	106	2000	4.0	0.92 (23℃)
美国 Allied Chemicals A-C7	107		2.5	0.92 (23℃)
美国 Allied Chemicals A-C8	116	3500	1.0	0.93 (23℃)
美国 Allied Chemicals A-C9	117		0.5	0.94 (23℃)
美国 Kodak Epolene N-10	111		2.0	0.925 (25℃)
美国 Kodak Epolene N-11	108		2.0	0.921 (25℃)
美国 Kodak Epolene N-12	117		1.0	0.938 (25℃)
美国 Kodak Epolene N 14	106	1800	3.0	0.920 (25℃)
美国 Kodak Epolene N-15	163		0.6	0.860 (25℃)
美国 Kodak Epolene N-34	103		5.0	0.910 (25℃)
德国 Hoechst PE130 (即 PA130)	122~127	3000		0.96~0.98 (20℃)
德国 Hoechst PE520 (即 PA520)	117~122			0.92~0.94 (20℃)
德国 BASF Wax AL. 61	103~111	1800~2400		0.94 (20℃)

表 19 氧化聚乙烯蜡的理化指标

厂商牌号	滴点,℃	酸值	针入度	密度, g/cm³
美国 Allied Chemicals A-C629	102	16	5.5	0.93 (23℃)
美国 Allied Chemicals A-C655	107	16	2.5	0.93 (23℃)
美国 Allied Chemicals A-C656	100	15	9.0	0.92 (23℃)
美国 Allied Chemicals A-C680	110	16	1.5	0.94 (23℃)
美国 Kodak Epolene E-10	106	15	2	0.942 (25℃)
美国 Kodak Epolene E-12	112	16	1	0.955 (25℃)
美国 Kodak Epolene E-14	104	16	4	0.939 (25℃)
美国 Kodak Epolene E-15	100	16	7	0.925 (25℃)
德国 Hoechst PED153 (即 PAD153)	115~120	22~27		0.97~0.99 (20℃)
德国 Hoechst PED521 (即 PAD521)	103~108	15~19		0.94~0.96 (20℃)
德国 Hoechst PED522 (即 PAD522)	100~105	22~28		0.95~0.97 (20℃)
德国 BASF Wax OA	89~99	20~30	3~4	0.96 (20℃)

洁白，不透明，有较高的熔点，较大的硬度，很好的光亮度，优良的电绝缘性和防水性。能与所有的矿物蜡、动物蜡、植物蜡相混熔。溶于热的溶剂汽油、松节油、苯、甲苯、四氯化碳、石油醚等有机溶剂；不溶于甲醇、乙醇和丙酮。

兹将南非生产的 Sasol Wax H1 及德国生产的 Vesto wax FT 系列蜡的质量指标列于表 20、表 21。

表 20 Sasol wax H1 质量指标

指标	数据
颜色	白色
熔点,℃	107~111
酸值	≤0.1
皂化值	≤0.5
针入度	≤3
含油量,%≤	0.5

表 21 Vesto wax FT 系列蜡质量指标

技术指标 \ 型号	FT-150	FT-150P	FT-200	FT-300
分子量	约 700	约 700	约 600	约 730
凝固点,℃	94~96	94~96	94~95	96~98
滴点,℃	106~110	106~110	104~110	107~111
针入度(25℃)	2~3	2~3	3~5	1
碘值	0.1	0.1	0.1	0.1
酸值、皂化值	无	无	无	无
颜色	白色	白色	白色	白色

5.2.3. 用途

F-T 蜡广泛用于皮鞋油、地板蜡、汽车蜡、化妆品、油漆、油墨、热熔胶、蜡烛、蜡笔和电气绝缘等方面。

5.3. 氢化蓖麻油蜡

5.3.1. 来　源

氢化蓖麻油蜡(hydrogenated castor oil wax)也叫蓖麻蜡（castor wax)，是蓖麻油经氢化后制得的一种蜡状固体。精制的蓖麻油，以雷内镍（Raney nickel）为催化剂，在一定的温度和氢气压力条件下进行氢化，使液体的蓖麻油转化成为坚硬的固体蜡。在加氢过程中，蓖麻油的碘值从81～91降低到2左右。必要时再进行脱色精制，即可得到白色的商品蓖麻蜡。

5.3.2. 性状和质量指标

氢化蓖麻油蜡是一种质硬而脆的无定形高熔点蜡。几乎无臭（略有特殊的脂肪气味），无味，无毒。颜色在反射光下为不透明至半透明的乳白色，在透射光下为蓝白色。熔融时清澈、透明，易流动。能溶于氯仿、甲苯、溶剂汽油、松节油等热的有机溶剂。其主要成分是12-羟基硬脂酸的甘油酯。分子量约932。

氢化蓖麻油蜡能与所有的动物蜡、植物蜡和褐煤蜡以任何比例混熔，不能和石蜡或提纯地蜡（微晶蜡）以任何比例混熔，其1∶1的热混熔液，在冷却后即很明显地分为两层，密度较大的氢化蓖麻油蜡在下层。

氢化蓖麻油蜡的质量指标见表22。

表22　氢化蓖麻油蜡质量指标

项　　目	技　术　指　标
密度（20℃），g/cm³	0.98～0.99
熔点，℃	83～88
针入度（25℃）	≤2
酸值	≤5
皂化值	175～189
碘值	≤4
羟值	155～165

5.3.3. 用　途

氢化蓖麻油蜡广泛用于皮鞋油、地板蜡等上光蜡制品，耐高温的润滑脂、蜡烛、复写纸、油膏、油墨、化妆品、热熔胶、电气绝缘、塑料及橡胶制品脱模剂、皮革、纸张及织物的涂层等方面。

5.4. S　蜡

5.4.1. 来源及性状

S蜡是褐煤蜡经用铬酸、硫酸深度氧化后所制得的酸型蜡（acid wax)。白色至微黄色、质硬而脆，熔点较高。由于酸值很大，很容易与各种碱类（有机的或无机的)皂化成为很好的乳化剂，适用于各种乳化型的上光蜡产品。S蜡对各种油溶性、脂溶性染料有很好的溶色性能，故也适宜用于皮鞋油和复写纸等配方中。

5.4.2. 组成及技术指标

S蜡的主要成分为C_{26}、C_{28}和C_{30}的高碳蜡酸。其组分中，高碳蜡酸的含量约占85%，它是由以下三部分蜡酸所组成：①褐煤蜡水解分出的蜡酸；②水解分出的蜡醇经氧化后变成的一元羧酸；③约20%的由含有羟基酸的蜡酯氧化后变成的二元羧酸。S蜡中除含上述的85%游离蜡酸外，尚含有约15%未反应的蜡酯。S蜡的技术指标如表23。

表23　S蜡的技术指标

项　　目	指　　标
熔点，℃	81～87
酸值	135～155
皂化值	155～175
密度（20℃），g/cm³	1.00～1.02
颜色	白至微黄

5.4.3. 用　途

S蜡适用于各种乳化型上光蜡产品，脂溶性染料基质，塑料润滑剂，纺织、造纸工业用蜡乳液，复写纸，精密铸造等方面，但其最主要的用途是作为OP蜡、O蜡、E蜡等一系列合成蜡的中间原料。

5.5. OP蜡和O蜡

5.5.1. 来　源

OP蜡和O蜡都是S蜡的衍生物。OP蜡的生产是在酯化釜中以一定比例加入S蜡、丁二醇和浓度为20%的稀硫酸，在110～115℃温度下，不断搅拌，进行酯化反应。待酸值下降到50～55时，仍继续不断地搅拌，再缓缓加入一定量的氢氧化钙，使其进行部分皂化，直到酸值下降到12～14，就可以出料成型（一般制成薄片状)，即为商品OP蜡。

O蜡的生产过程类似于OP蜡，只是把丁二醇改为乙二醇，其他操作条件与OP蜡基本相同。

5.5.2. 性状与技术指标

OP蜡与O蜡都是浅黄色、非晶型、高熔点、质硬而脆、部分皂化的合成酯蜡。其特点是吸油性和亲油性好，1份蜡加热溶化于3～4份的溶剂汽油或松节油中，冷却

后能凝结成为结构坚实细腻、表面平整有光泽、溶剂不会渗析分离的硬膏体，并具有很好的揩擦光亮度，很适宜作为溶剂型硬膏体上光蜡的主要原料。在此类产品配方中，采用OP蜡，其膏体的表面光泽及膏体的硬度都比采用O蜡要好一些。德国Hoechst公司OP蜡及O蜡的技术指标如表24所示。

表24 德国Hoechst公司OP蜡及O蜡技术指标

牌号 / 技术指标	OP蜡	O蜡
滴点，℃	98～104	100～105
酸值	10～15	10～15
皂化值	100～115	100～115
密度（20℃），g/cm³	1.01～1.03	1.01～1.03
颜色	淡黄	淡黄

5.5.3. 用 途

OP蜡与O蜡被广泛用于皮鞋油、地板蜡、家具蜡、汽车蜡等上光蜡产品，尤适宜用于溶剂型硬膏体的上光蜡产品。还可用于复写纸和作为塑料的润滑剂。

5.6. E 蜡

5.6.1. 来 源

E蜡是以S蜡为基础原料的合成酯蜡。它是S蜡与乙二醇酯化而成的产品。

在酯化釜中加入一定比例的S蜡、乙二醇和浓度为20%的稀硫酸，在110～115℃下进行酯化反应。当酸值达到18～20时，加入一定量的氢氧化钾（先溶于少量水中），中和硫酸催化剂，然后出料成型（一般制成薄片状），即为商品E蜡。

5.6.2. 性状和技术指标

E蜡是高碳蜡酸的乙二醇酯，是浅黄色的结晶性硬蜡。它具有很好的吸油性和上光性，与碱类作用，较OP蜡或O蜡更易于皂化和乳化。德国Hoechst公司E蜡的技术指标如表25所示。

表25 德国Hoechst公司E蜡的技术指标

牌号 / 技术指标	E蜡
滴点，℃	79～85
酸值	15～20
皂化值	130～160
密度（20℃），g/cm³	1.01～1.03
颜色	微黄

6. 蜡制品

蜡制品是指用蜡作为主要原料的工业产品，主要有皮鞋油、地板蜡、汽车蜡、家具蜡、蜡烛和蜡笔等。

6.1. 皮鞋油

6.1.1. 性能效用和质量要求

皮鞋油是涂擦在皮鞋及皮件表面的清洁上光剂和皮革保护剂。可防水护革，增进皮革的表面光泽，并有一定的加色补色作用。蜡是皮鞋油的主体。皮鞋擦鞋油，实际上就是在皮鞋的表面打蜡。因为固体的蜡，不能够很均匀方便地揩擦到皮鞋表面上去，所以必须要将蜡溶化在适当的挥发性溶剂内，制成适宜于均匀涂布的膏体，涂擦到皮鞋表面后，溶剂即迅速挥发逸散，遗留下来一薄层蜡膜，经用软布揩擦抛光，皮面就能产生光泽。

皮鞋油作为一种日用商品，在质量上主要有以下几方面的要求：

(1)鞋油膏体要细腻好揩，要容易揩得匀，容易擦得亮；擦亮了的蜡膜要求滑爽而无粘性，不易粘附灰尘，(如系用棉布揩擦，则在抛光擦亮时不应有粘附棉纤维的缺点)；蜡膜光泽要求能较持久，要能经过较长时间的反复揩擦而光泽不易消退。

(2) 擦亮后的蜡膜要有一定的防水性。

(3)鞋油的色泽要均匀，黑色鞋油的色泽要求乌黑深浓，着色力强，要有较好的加色补色作用。

(4) 鞋油膏体应软硬适度，冷天不能太硬而影响使用，热天不能太稀薄或明显渗油。

(5)产品要有一定的贮存寿命，在规定的保质期内应无变质、干硬或其他质量异常现象。

6.1.2. 类 型

皮鞋油主要有以下三种类型。

(1) 蜡-有机溶剂型硬膏体皮鞋油 这是生产使用得最早，也是至今仍是很受欢迎，在国际上销路很大的一种皮鞋油，一般都是采用圆形马口铁盒包装。这种鞋油擦亮后蜡膜的光亮度和防水性都比较好。

(2) 乳化型软膏体皮鞋油 此种皮鞋油一般都是采用软管（主要是铝管）包装，因为软管的密封性比马口铁盒好，可以贮存较长时间而不易干硬，使用也很方便，在中国特别受欢迎，其销量最大。

(3) 自亮型乳化液体鞋油 此种鞋油的主要成分是蜡通过乳化分散于水中所形成的蜡乳液（也有再加树脂溶液或乳液的），再加入必要的染料和辅料。一般采用塑料瓶或玻璃瓶包装，瓶口装有泡沫塑料涂刷头子，使用时只需将瓶子倒转，将泡沫塑料涂刷头子按在鞋面上涂刷

均匀，干后毋需再擦拭抛光，就会有很好的光泽，使用很方便。蜡乳液中蜡的颗粒要求分散得非常细，其颗粒必须小于0.5μm，否则就不能达到涂层免擦自亮的要求。

6.1.3. 原料和配方原则

皮鞋油的主要原料是蜡、溶剂和染料。蜡有硬性蜡和软性蜡二大类。硬性蜡有卡那巴蜡、小烛树蜡、虫白蜡、褐煤蜡、OP蜡、O蜡和其他合成的硬性蜡；软性蜡有石蜡、地蜡、蜂蜡等。硬性蜡与软性蜡应以适当的比例配合使用，配方中硬性蜡的用量太多，则蜡膜太脆，附着力差，比较容易剥落，尤其在皮鞋折皱处更易碎裂剥落；软性蜡的用量太多，则蜡膜太软，擦拭后蜡膜的光亮度较差，且不够滑爽，较易粘附灰尘。溶剂为200号溶剂汽油和松节油，在乳化型鞋油内则需再增加一部分水。染料主要为油溶性染料，对乳化型鞋油，则可再加适量的水溶性染料。溶剂型硬膏体鞋油配方中固体蜡的含量一般以25%左右，有机溶剂的含量一般以75%左右较为适宜。乳化型软膏体鞋油配方中固体蜡的含量以20%左右，溶剂（包括水）的含量以80%左右较为适宜。水基自亮型液体鞋油配方中固体蜡（包括树脂）的含量以15%左右较为适宜。

6.1.4. 生产设备及工艺

皮鞋油的生产设备一般都是采用在夹套内能通蒸汽加热，并能通冷水降温的带有搅拌器的反应锅。生产溶剂型皮鞋油时，可将蜡、油溶性染料和有机溶剂等共置反应锅内，开蒸汽加热至蜡全部熔化（温度约110℃），搅拌至上下均匀，即可关闭蒸汽，仍不断搅拌，在夹套内通进冷水降温。待料温下降到最合适的温度（视不同的配方而有所不同），即可加进香料，然后出料，放进浇灌机内保温进行浇灌包装。生产乳化型皮鞋油时，可将配方内的蜡、油溶性染料、亲油性较大的乳化剂和有机溶剂等同放入反应锅内，加热至蜡全部溶化，搅拌至上下均匀，温度保持在95℃左右——此为溶液A。在另一反应锅内将配方中的水、水溶性染料和亲水性较大的乳化剂等共同加热至80℃左右（如其中含有挥发性胺或氨水等易挥发性原料，则可加热到60℃左右）——此为溶液B。在不断搅拌下，将溶液B缓缓加入到溶液A中（也可以反过来将溶液A缓缓加入到溶液B中，视不同的配方要求而定）。加完后再加香料，全部混合均匀后的料温要求控制在85℃左右，在继续不停搅拌，此时即可开始在夹套内通冷水进行冷却。待料温下降到40℃左右，即可出料进行灌装。一般采用软管自动灌装机，定量灌装并封尾后，再加装小套盒，即为商品软管装皮鞋油。生产自亮型乳化液体鞋油时，可将配方内的固体蜡、固体乳化剂等在反应锅内加热熔化，搅拌均匀，料温保持在100℃左右备用。在另一反应锅内加入水、液体乳化剂，碱类或氨水等，加热至95℃左右，在不断搅拌下，缓缓加入熔化的蜡液，待蜡液已全部加完，再加入水溶性染料、消泡剂、防腐剂等辅料，在95℃左右继续搅拌约10min后，在不停搅拌下，开始在夹套内通冷水进行冷却。待料温下降到40℃以下，即可出料过滤，然后灌瓶、装套盒，即为成品液体鞋油。

6.2. 地板蜡

6.2.1. 性能效用和质量要求

地板蜡是地板的清洁上光剂和保护剂，可使地板整洁、光亮、滑爽，不易粘附灰尘，对于木质地板有一定的防水保护作用，可以延长地板的使用寿命。

地板蜡的颜色一般都较浅淡，气味要比较好闻，膏体结构细腻，软硬适度，无油蜡分离现象，要易于涂布使用。擦拭后的蜡膜要有较好的光泽，要滑爽而无粘性，但也不能太滑而致使人容易滑倒。蜡膜要比较耐磨经用，并有一定的防水性能。成品要有一定的贮存寿命，在规定的保质期内，不应有任何质量异常现象。

6.2.2. 类 型

地板蜡主要有以下三种类型：

（1）蜡-有机溶剂型硬膏体地板蜡 此种地板蜡是生产得最早，至今仍是木质地板方面使用得最普遍的一种地板蜡，其防水性能最好。因为膏体较硬，涂布使用时比较吃力。

（2）蜡-有机溶剂型液体地板蜡 此种地板蜡主要也是用于木质地板，涂布使用比较方便省力，尤适宜于机械化打蜡，其蜡膜的防水性能也很好。

（3）自亮型乳化液体地板蜡 此种地板蜡的主要成分是蜡通过乳化分散在水中所制成的蜡乳液，蜡的颗粒要求分散得极细（必须小于0.5μm）。涂层干后免擦自亮，类似于液体鞋油，使用很是方便。如在蜡乳液中再加入一部分聚丙烯酸酯或聚苯乙烯的聚合物乳液，则可以进一步提高涂膜的光亮度和耐磨性。此种地板蜡适宜用于塑料地板和磨光水泥地坪等方面。

6.2.3. 原料配方和生产工艺

地板蜡所用原料和配方基本上与皮鞋油相同，溶剂则只用200号溶剂汽油，一般不用松节油。因为对地板蜡涂层光亮滑爽的要求没有像皮鞋油那样高，所以配方中石蜡的用量比较多，硬性蜡的用量就相应地减少了些。地板蜡中可以加极少量的染料，也可以加香料，其生产设备和工艺与相同类型的皮鞋油相同。

6.3. 汽车蜡

6.3.1. 性能效用和质量要求

汽车蜡是汽车表面的清洁上光剂和保护剂，可去除汽车漆面上的灰尘污垢，增进其表面光泽，并对漆膜有一定的保护作用。汽车蜡最主要的质量要求是揩擦后表面要明亮透澈，有很好的镜面光泽。蜡膜要滑爽而不粘附灰尘，并有一定的防水性和光亮持久性，蜡膜要能经受日晒雨淋而光泽仍能维持较长的时间。膏体应细腻柔软，容易涂布使用，要容易揩得匀，容易擦得亮。产品在规定的保质期内应无明显的质量异常变化。

6.3.2. 类 型

汽车蜡主要有以下三种类型。

(1) 蜡-有机溶剂型硬膏体汽车蜡 这是生产得最早和使用得最广的汽车蜡类型。有一种内含适量的粉质摩擦剂，其去污效果比较好；另有一种不含粉质摩擦剂，其上光效果比较好。过去讲究的汽车打蜡方法是先用第一种车蜡将车身漆面上的污垢尘埃彻底擦净，然后再用第二种车蜡上光，这样打蜡的效果就比较好。现在有一种汽车蜡只加入极少量极细的粉质磨擦剂（不会影响上光），其去污上光都比较好，只需要一次打蜡，就可以获得较好的效果。

(2) 乳化型软质汽车蜡 此种汽车蜡可以是油包水型（W/O）或水包油型（O/W）的乳剂，可以加入少量粉质磨擦剂。其膏体细腻柔软，涂布使用比较方便省力。

(3) 蜡-有机溶剂型液体汽车蜡 此种液体汽车蜡一般装入能经受压力的金属容器内，再充以丙烷、丁烷或氟里昂等气体，作为气雾剂商品，其使用比较方便。

6.3.3. 原料配方和生产工艺

汽车蜡配方中需要采用优质的硬性光亮蜡（如卡那巴蜡、OP蜡等），其用量也要比较多一些，而软性蜡（如蜂蜡、石蜡、地蜡等）的用量则要相应地减少一些。有机溶剂主要是200号溶剂汽油，可以再加入少量煤油，以减缓溶剂的挥发速度（因为汽车蜡在车身上涂布的面积比较大，一般不希望涂层干燥得太快）。另外配方内还需要再加入适量的有机硅油，使涂布揩擦时能更为润滑省力，并能再增加涂膜的光亮度（光泽的深度）。

汽车蜡的生产设备和工艺基本上与同类型的皮鞋油、地板蜡相同。

6.4. 家具蜡

6.4.1. 性能效用和质量要求

家具蜡是用于各种家具表面的清洁上光剂和保护剂，可清洁家具表面的尘埃污垢，增进其表面光泽，并对漆膜有一定的保护作用。家具蜡的质量要求基本上和汽车蜡相似，只是家具蜡用于室内，其环境比较好，因此对蜡膜的耐磨、防水等要求也就没有汽车蜡那样高，只要求蜡膜能容易揩擦得匀净透澈、不粘灰尘、有很好光亮度就可以了。作为商品，在规定的保质期内，产品应无明显的质量异常变化。

6.4.2. 类 型

家具蜡主要有三种类型：

(1) 蜡-有机溶剂型硬膏体家具蜡 这是生产得最早和使用得最广的家具蜡类型，一般用圆形马口铁听包装。颜色比较浅淡，为无色至淡黄色。涂擦使用比较吃力，揩擦后光亮度则比较好。

(2) 乳化型软质家具蜡 此种家具蜡可以是油包水型（W/O）或水包油型（O/W）的乳剂，可用马口铁听或塑料罐包装。因其膏体比较细腻柔软，涂擦使用比较省力。

(3) 乳化型液体家具蜡 此种家具蜡一般属水包油型（O/W）液体乳剂，并非自亮型，必需经过揩擦抛光后才能产生光泽。可以装入瓶口装有手揿泵的塑料瓶，可用手揿压喷雾使用。也可以装入金属压力容器，内充丙烷、丁烷或氟里昂等气体，作为气雾剂产品。此种喷雾式液体家具蜡，其使用最为方便省力。

6.4.3. 原料配方和生产工艺

家具蜡揩擦后蜡膜的光泽要求明净透澈，有很好的亮度和深度。其配方原则与相同类型的皮鞋油相似。配方中要求采用优质的硬性蜡（如卡那巴蜡、OP蜡等）作为主要光亮蜡原料，再配以少量的软性蜡（如蜂蜡、地蜡、石蜡等）和适量的有机硅油。有机溶剂为200号溶剂汽油。可加极少量的浅色染料。乳化产品的pH值不能太高，以免损伤家具表面的油漆。家具蜡的生产设备和工艺与同类型的汽车蜡、皮鞋油相同。

6.5. 蜡 烛

6.5.1. 性能种类和质量要求

蜡烛是古老的照明用品之一，至今仍有着很广泛的用途。当今销路最大的是用石蜡制造的有多种大小不同型号的白色家用照明蜡烛，其次是寺庙里烧香拜佛用的红蜡烛，各种造型别致的彩色圣诞蜡烛，一种小型的彩色生日蜡烛，和专用于教堂方面的用蜂蜡制造的蜡烛。蜡烛的主要质量要求是：热天不能弯曲变形，燃点时不能有冒烟、烛芯结炭和流泪泻油等现象。照明蜡烛的燃点时间应不低于各该型号蜡烛规定的燃点时间。

6.5.2. 原料配方和生产工艺

蜡烛的主要原料是56～58℃石蜡，可以再加入少量的硬脂酸、聚乙烯蜡或其它高熔点合成蜡以提高其熔点和硬度，使在热天不易弯曲变形。蜡烛的烛芯是用三股棉纱编成辫子，再经过专用药液的化学处理。每股棉纱的根数视蜡烛直径的大小而不同（可以从3根至12根）。蜡烛的直径愈大，每股中棉纱的根数就愈多。烛芯必须要编成辫子的形状，再经过药液处理，这样蜡烛燃点时烛芯才会弯曲成一定角度，把顶端伸到火焰边缘的氧化区，可得到最充分的燃烧，经过药液处理的烛芯就能逐步完全燃烧成灰烬而不结炭，火焰就不会冒烟。

现代蜡烛的生产是采用专用的蜡烛成型机。烛芯从机器的底部连续不断地引上来，经过成排排列的管状的蜡烛模型的中心，熔化的蜡液浇入模型中后，在模型外的冷却水槽中通冷水进行冷却。待蜡液已完全凝固，再将模型上部（也即蜡烛的底部）多余的蜡铲平，即可将已成型的蜡烛顶出模型，安置在模型上部的框架中，接着再在空模型内浇注入熔化的蜡液。待蜡液冷却凝固，即可割断连续的烛芯，将框架中的成品蜡烛倒出来进行包装。生产红蜡烛及其他彩色蜡烛需要在蜡料中再加入适量的油溶性染料，有些彩色圣诞蜡烛是需要在蜡烛成型以后再经过人工着色的。

6.6. 蜡 笔

6.6.1. 性能效用和质量要求

蜡笔是蜡和颜料加热混合后浇入模型中冷凝而成的笔形蜡棒，供儿童绘画涂色之用。蜡笔的质量要求是：热天不应熔化变形，冷天应能正常涂写而不过硬。蜡笔在适当的压力下，应无断裂、弯曲等现象。用蜡笔在纸上涂写，应滑爽流畅，颜色均匀，无碎屑脱落或色粒堆积等现象。分别用蜡笔的两头在纸上涂色，其色泽深淡，应无明显的差别。

6.6.2. 原料配方和生产工艺

蜡笔的基料主要是58～60℃白石蜡，再加适量的硬脂酸和地蜡混合熔化而成。配成的基料应能符合产品耐热、耐寒的要求，并能涂写滑爽流畅。在基料中再加入适当比例的各种颜料，成型后即可成为各种不同颜色的蜡笔。蜡笔所用颜料都要求研磨得很细。也可以将颜料和部分基料共熔后在用蒸汽加热保温的三辊机上反复多次地进行碾轧，直到颜料的细度能符合要求后，再混入其余的基料中进行熔化拌和，浇模成型。蜡笔中所用的各种蜡料及颜料都要求没有毒性。浇制蜡笔有专用的蜡笔成型机，可以连续不断地进行生产。其生产设备及工艺与生产蜡烛的很相似。

参考文献

[1] Warth, A. H. "The Chemistry and Technology of Waxes", 2nd ed., Reinhold Publishing Co., New York.

[2] Bennet, H. "Industrial Waxes", 2nd ed., Chemical Publishing Company, New York.

[3] 叶显彬、周劲风著，《褐煤蜡化学及应用》，煤炭工业出版社，北京，1989年。

[4] 印度SBP技术咨询委员会编，钟友慎、冯直清译，《工业蜡及其配方》，轻加工出版社，北京，1988。

[5] Louis C., "Chemical Specialties Domestic and Industrial", vol. 2, George Godwin, The Book Publishing Subsidiary of The Builder Group.

[6] Walter, J. Hackett, F. A. I. C., "Maintenance Chemical Specialties", Chemical Publishing Co., Inc., New York, 1972.

lai he laihuahewu

铼和铼化合物　Rhenium and Rhenium Compounds

杨子超　陕西师范大学化学系

1.　铼……213
1.1.　概述……213
1.2.　资源……213
1.3.　性质……214
1.3.1.　物理性质……214
1.3.2.　化学性质……214
1.4.　生产方法……214
1.4.1.　从辉钼矿中回收铼……214
1.4.2.　从铜物料中回收铼……215
1.4.3.　从其他废料中回收铼……215
1.4.4.　金属铼的制备……215
2.　铼化合物……215
2.1.　铼的无机化合物……215
2.1.1.　氧化物……215
2.1.2.　高铼酸及其盐……216
2.1.3.　硫化物……216
2.1.4.　卤化物……217
2.1.5.　羰基化合物……217
2.2.　铼的有机化合物……217
2.2.1.　烃类配合物……217
2.2.2.　醇类配合物……218
2.2.3.　胺类配合物……218
2.2.4.　卡宾和卡拜类配合物……218
2.2.5.　异氰类配合物……218
2.2.6.　石油亚砜配合物……218
2.2.7.　硫脲配合物……218
2.2.8.　硫代水杨酸配合物……218
2.2.9.　安替比林配合物……218
2.2.10.　碱性染料配合物……218
3.　规格与分析方法……218
3.1.　规格……218
3.2.　分析方法……219
4.　经济状况……219
5.　用途……219
5.1.　石油化学工业……220
5.2.　电子工业……220
5.3.　航天工业……220
5.4.　原子能工业……220
5.5.　其他行业……220
参考文献……220

1.　铼

1.1.　概　述

铼[7440-15-5]是周期系第75号元素，与锰和锝组成ⅦB族。铼有两种稳定天然同位素，即质量为184.9530、丰度为37.07%的^{185}Re[14391-28-7]和质量为186.9560、丰度为62.50%的^{187}Re[14391-29-8]。后者是放射性同位素（$^{187}_{75}Re \rightarrow ^{187}_{76}Os + \beta$），半衰期约为$(4.3\times0.5)\times10^{10}$a。此外。还有16种其他铼的放射性同位素，它们的半衰期都很短（见同位素）。

早在1872年，俄国科学家Д.И.Менделеев就预言了“次类锰”的存在，直至1925年才由德国化学家W.Noddack等根据X特征谱线从铂族残渣中发现了这一新元素，为纪念莱茵河而命名为铼。

1.2.　资　源

铼是稀散元素之一，在地壳中的含量为7×10^{-8}%，世界探明储量为7300～10300t，远景储量约为13170t。目前虽已发现铜铼矿$CuReS_4$和辉铼矿ReS_2这两种铼的独立矿物，均无工业开采价值。

铼主要伴生在辉钼矿和斑岩铜矿中。由于铼、钼、铜均为亲硫元素，离子半径相近(Re^{4+}=0.074nm，Mo^{4+}=0.070nm，Cu^{2+}=0.080nm)，化学性质相似，因此，铼进入辉钼矿或铜钼矿晶格。一般辉钼精矿中铼含量在0.001～0.031%之间；而从斑岩铜矿选出的钼精矿含铼

量可达0.16%。由于ReO_4^-与NbO_3^-、TaO_3^-、MoO_4^{2-}等的离子半径相近，铼可从相应矿物中置换铌、钽、钼，故在铌铁矿、钽铁矿、钼铀矿等矿物中常伴生有铼。此外，铼也以ReO_4^-形式痕量存在于海水中。

1.3. 性 质

1.3.1. 物理性质

铼为银白色金属或灰黑色粉末；在金属中熔点仅低于钨、沸点居所有单质金属元素之首、电阻率比钨大3倍。铼在室温条件下能承受塑性加工变形，由于加工硬化系数大，即使变形量很小，其强度和硬度亦迅速增加，致使难以进一步加工变形，在保护气氛中退火后又会恢复可塑性。铼有很大的弹性模量和具有超导性能。铼的主要物理性质列于表1中。

表1 铼的主要物理性质[1,2]

项 目	数 值
原子序数	75
原子量	186.207
原子半径,nm	0.1372
熔点,℃	3180
沸点,℃	5900
再结晶温度,℃	1400
摩尔热容(20℃) J/(mol·K)	25.1
密度(20℃),g/cm³	21.02
硬度H_B,kg/mm²	250
弹性系数(20℃),kg/mm²	47.000
电阻率(20℃),μΩ·cm	19.3
电阻温度系数,℃⁻¹	3.95×10^3
蒸气压(2500℃),Pa	6.1995×10^{-3}

1.3.2. 化学性质[3]

块状铼在室温空气中稳定，热至1273K时氧化生成挥发性的Re_2O_7；粉状铼在空气中加热易燃烧，也生成Re_2O_7。铼与氢、氮、碳不反应，但铼粉能吸收氢气。铼与硫蒸气反应生成ReS_2，其反应速度随温度升高而加速。在无氧气氛中加热，铼与氟、氯、溴反应生成相应的卤化物：ReF_6、ReF_7、$ReCl_3$或$ReBr_3$。

铼不溶于水、盐酸、氢氟酸或稀硫酸，但易溶于硝酸、热浓硫酸或双氧水中，生成高铼酸；与过氧化钠或氢氧化钾和硝酸钾混合物共熔产生高铼酸盐。

在高温高压下，铼粉与一氧化碳反应生成羰基化合物$Re_3(CO)_{10}$。

铼及其化合物具有优异的催化活性。

1.4. 生产方法

1.4.1. 从辉钼矿中回收铼

目前工业上分解辉钼精矿主要采用氧化焙烧、石灰烧结和高压浸出等方法；从焙烧烟气淋洗液、烟尘或烧结块浸出液、压煮液中提取铼，常采用萃取法和离子交换法。

(1) 氧化焙烧-萃取法 在焙烧过程中，MoS_2被氧化成MoO_3、ReS_2被氧化成Re_2O_7，同时生成SO_2。为使铼充分挥发，除需适当温度和充足空气外，炉型也有很大影响。在823K左右，沸腾焙烧炉铼的挥发率为85～97%；多膛炉或回转窑铼的挥发率均在65%左右。Re_2O_7随烟道气通过冷却除尘装置进入淋洗塔，被水吸收生成$HReO_4$，几经循环淋洗获得含(g/L)：铼0.3～0.8、钼0.5～11、硫酸200～300和铁等杂质的淋洗液。该溶液用双氧水氧化、氨水中和、煮沸、静置、过滤除杂后作为提取铼的原液。从原液中提取铼，最早用异戊醇萃取、氨溶液反萃；目前则以三烷基胺(N_{235}[4])和季铵盐(Aiquanr 336[5]或7407[6])作萃取剂，前者用氨水反萃，后者用NH_4SCN溶液反萃。反萃液经氧化过滤后，加KCl、冷却结晶和重结晶，制得合格的$KReO_4$产品。

(2) 氧化焙烧-离子交换法[7] 离子交换法提铼的工艺流程见图1所示。原液的获得和纯制同(1)。用氨水调pH=9.0～9.5。将原液通过717强碱性阴离子交换树脂柱，流出液含铼<0.005g/L，铼吸附率为97～99%。铼饱和柱用pH=9的水洗钼、用9%NH_4SCN溶液解吸铼，铼的洗脱率>97%。浓铼合并液经蒸发结晶和重结晶制得合格的NH_4ReO_4产品。树脂经多年再生循环使用，其技术性能稳定。

(3) 石灰烧结法[8] 将钼精矿与石灰按一定比例混合，在923～973K的回转窑内焙烧，钼、铼、硫均被氧化成难挥发的相应酸的钙盐。用稀硫酸浸出钼和铼，石灰中和沉淀钼，用离子交换法从母液中提取铼。钼和铼的实收率分别为95%和86.7%。所得$CaMoO_4$可作炼钢添加剂、$CaSO_4$可作建材，减少了SO_2的污染。

(4) 氧压煮法

a. 高压氧酸浸-萃取法 压煮-萃取法提铼工艺流程见图2所示。在高压釜内480K和1962kPa氧压下，钼精矿经硝酸催化氧压煮，铼和硫生成$HReO_4$和H_2SO_4进入溶液；钼生成钼酸沉淀。滤饼用氨水浸出，经脱色净化、浓缩沉钼，制得合格的仲钼酸铵产品。压煮液先用2.5%N_{235}-仲辛醇煤油溶液萃取铼，制得合格的NH_4ReO_4产品；然后用20%N_{235}仲辛醇煤油溶液萃取钼，制成仲钼酸铵。铼和钼的实收率分别为96.22%和95.02%。

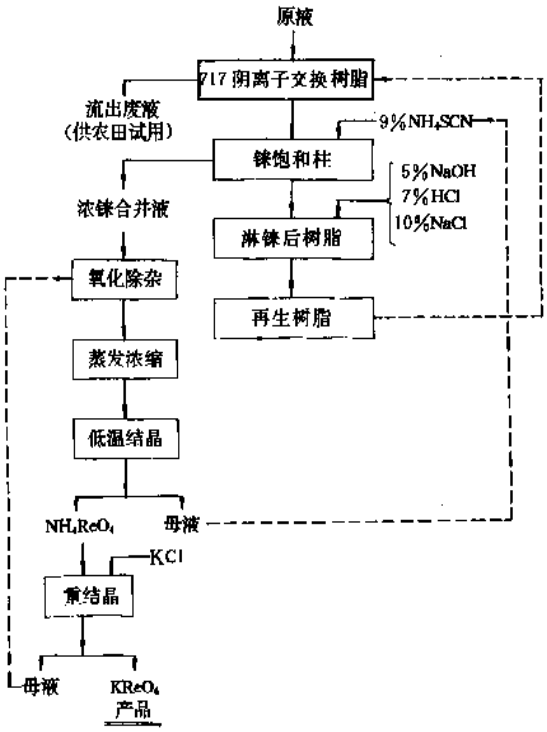


图1　离子交换法提铼工艺流程

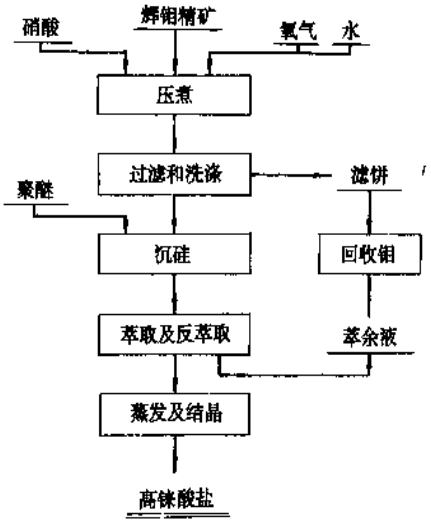


图2　压煮-萃取法提铼工艺流程

b. 高压氧碱浸-萃取法[9,10]　将钼精矿、烧碱、水按比例加入高压釜，在453～473K、(1.765～1.961)×10^6Pa氧压下搅拌6h，钼、铼、硫被氧化成相应酸的钠盐而入液。碱浸液中的铼用N_{1923}-TBP-煤油溶液萃取、稀碱液反萃取，制得合格的$KReO_4$；萃余液中的钼用N_{235}-仲辛醇-煤油溶液萃取、氨水反萃，制得合格的仲钼酸铵产品。钼和铼的回收率均大于98%。

1.4.2.　从铜物料中回收铼[11]

(1) 挥发-硫化沉铼法　在鼓风炉内熔炼含铼铜页岩制冰铜时，得到含铼烟尘和含铼炉结这两种副产物。含铼烟尘经再挥发、水吸收、除杂脱铜、酸化后，加Na_2S使铼以硫化物形态沉出；含铼炉结加Na_2S，用硫酸酸化，也生成硫化铼沉淀。硫化铼经氧化焙烧、挥发吸收、浓缩结晶和重结晶，制得合格的$KReO_4$产品。

(2) 硫酸化-沉铼法　将含铼铜阳极泥进行硫酸化焙烧，焙砂用水浸出，滤液经除镍、钼等杂质后，加KCl沉淀铼，再经重结晶和氨还原，制得合格铼粉。

1.4.3.　从其他废料中回收铼

(1) 从废催化剂中回收铼[12]　废铂铼重整催化剂先用稀硫酸溶解铝；滤渣经600℃焙烧、氨浸后，浸出液通过阴离子交换树脂吸附铼，饱和柱用5～8mol/L盐酸解吸，用常规法从解吸液中沉淀$KReO_4$。从氨浸渣中回收铂。

(2) 从废钨铼合金中回收铼[13]　将废钨铼合金在950℃下通氧7～8h，铼呈Re_2O_7形态挥发，经水吸收、氨中和、蒸发结晶，制得NH_4ReO_4。铼的总收率为92～99%。

(3) 从铀水冶废液中回收铼　铀水冶废液用硫酸镁除杂，滤液用氨水调pH=8.5～9，用N_{235}-TBP-煤油溶液逆流萃取铼，用NH_4SCN溶液反萃。以常规法制得$KReO_4$；以硫酸中和沉淀法从萃余液中制得仲钼酸铵。铼和钼的回收率分别为99%和93%。铼、钼产品的总放射性强度<370Bq/kg (1Ci=3.7×10^{10}Bq)。

1.4.4.　金属铼的制备

制取金属铼有氢气还原法、水溶液电解法、卤化物热离解法等，目前工业上主要采用氢气还原法。将$KReO_4$、NH_4ReO_4或ReO_2置于管状炉的钼舟中，在300～800℃下用纯氢气还原成铼粉。用热水洗尽粗铼粉中KOH等杂质后，在1000℃下再用纯氢气还原和冷却，制得合格铼粉。

2.　铼化合物

铼的价电子构型为$5d^56s^2$，它既可获得1个电子，又可逐个失去7个价电子，生成从−1到+7氧化态的化合物。其中最稳定的是+7氧化态化合物；与铼生产工艺有关的是+7、+6、+4氧化态的化合物；低氧化态(−1、0、+1)仅存在于羰基化合物和π-接受体配合物中。

2.1.　铼的无机化合物

2.1.1.　氧化物

铼的氧化物计有ReO_4、Re_2O_7、ReO_3、Re_2O_5、ReO_2、

Re_2O_3、ReO 和 Re_2O 等8种，其中较稳定的是 Re_2O_7、ReO_3 和 ReO_2。

(1) 过氧化铼 ReO_4 (Re_2O_8)，分子量250.2046，无色易挥发性固体，熔点418～428K，相对密度8.4。在强热下可被氢气还原为 ReO_2；与硫化氢气反应生成 Re_2S_7 和单质硫。遇水生成高铼酸和双氧水；与碱溶液作用生成高铼酸钠和过氧化钠。

(2) 七氧化二铼，又名高铼酸酐 Re_2O_7，分子量484.4098，亮黄色固体，熔点576K，沸点636K。七氧化二铼常以 $ReO_7 \cdot 2H_2O$ [4107-57-6] 存在。易升华，温度高于873K时分解为 ReO_2 并放出氧气。七氧化二铼可被氢气（573K）、一氧化碳气或金属铼还原为 ReO_2；在673～1073K下可被氢气还原为金属铼；在923K下，与二氧化硫作用生成 ReO_3 和 SO_3、与二硫化钼作用生成 ReO_2、MoO_2 和 SO_2。七氧化二铼易溶于水，生成高铼酸；与碱性氧化物、碱土金属碳酸盐或硝酸盐反应，生成高铼酸盐。在高温高压下，七氧化二铼与一氧化碳气或氢与一氧化碳混合气体作用，生成铼的羰基化合物 $Re_2(CO)_{10}$。

(3) 三氧化铼 ReO_3 [1314-28-9]，分子量234.2052，红色具金属光泽的微晶，熔点673K，沸点887～1023K，相对密度6.9～7.43。在真空中热至673K歧化分解为 ReO_2 和 Re_2O_7；在空气中强热被氧化成 Re_2O_7。在750K下，可被氢气还原为金属。与碘化钾溶液反应生成亚铼酸钾和单质碘。能被硝酸或双氧水氧化成高铼酸。与氧化钠共熔生成亚铼酸钠和高铼酸钠。

(4) 二氧化铼 ReO_2 [12036-09-8]，分子量218.2058，暗褐略带蓝色光泽的固体物质，相对密度11.4～11.6，电阻率 $8\times10^{-4}\Omega\cdot cm$。在真空中热至1023K歧化分解为七氧化二铼和金属铼；在充足空气中热至563K被氧化成 Re_2O_7。在真空或空气中与碱共熔分别生成亚铼酸盐或高铼酸盐。

二氧化铼易被溴水、双氧水、次氯酸或硝酸氧化生成高铼酸；与浓盐酸作用生成四氯化铼和水。

2.1.2. 高铼酸及其盐

(1) 高铼酸 $HReO_4$，无色液体，是一种稳定的一元强酸，能溶解镁、铁、锌等金属并放出氢气，它能与金属氧化物、氢氧化物或碳酸盐作用，生成高铼酸盐。

高铼酸不被氢气还原，但能被 SO_2、$SnCl_2$、Na-Hg 剂或联胺还原成铼和二氧化铼的混合物。与硫代硫酸钠或硫化氢的盐酸溶液反应均有七硫化二铼生成。

将七氧化二铼溶于水，或将铼粉溶于硝酸或双氧水中，皆可制得高铼酸。

(2) 高铼酸盐 大多数高铼酸盐易溶于水，钾、铷、铯、铊（Ⅰ）高铼酸盐的溶解度较小，且随原子序数的增大而减小。

高铼酸钾，$KReO_4$ [10466-65-6]，白色正方双锥晶体，相对密度4.38～4.89，熔点791～825±2K，沸点1631～1643K。在水中的溶解度很小，尤其当有过剩钾离子存在时，其溶解度还可降得更小。利用此性质，使高铼酸钾与其他金属钾盐分开，以达到分离、提纯的目的。在高铼酸溶液中加入适量氢氧化钾或碳酸钾或过量氯化钾，均可制得高铼酸钾。

高铼酸钠，$NaReO_4$，无色晶体，相对密度5.24，熔点573～687K。在真空中热至773K开始部分分解。吸湿性强，极易溶于水，303K时在水中的溶解度为145.34g/100gH_2O。

高铼酸铵，NH_4ReO_4，白色六方晶体，相对密度3.55～3.97，熔点638K。微溶于水，293K时在水中的溶解度为6.23g/100gH_2O；其溶解度随 NH_4Cl 浓度的增大而急剧减小。当热至638K以上时，离解成 Re_2O_7 和 ReO_2。用氢气可将其还原成金属铼。高铼酸溶液用氨水或液氨中和而制得。

高铼酸银，$AgReO_4$，白色四方或斜方晶体。相对密度7.05，熔点703K。微溶于水。由高铼酸铵与硝酸银溶液作用而得。

2.1.3. 硫化物

铼的硫化物有 Re_2S_7、ReS_3、ReS_2、Re_2S_3、ReS 等，其中较稳定的只有 Re_2S_7 和 ReS_2 两种。

(1) 七硫化二铼 Re_2O_7 [12038-67-7]，黑褐色正方晶体，相对密度4.87。在氮或一氧化碳气中热至573K以上离解生成二硫化铼和单质硫；在空气中热至773～873K时则燃烧生成七氧化二铼和二氧化硫。七氧化二铼被氢还原的产物与反应温度有关：室温生成 ReS_3、400～500K生成 ReS_2、>773K生成金属铼；其氯化产物也与反应温度有关：393K生成 ReS_3Cl、723K生成 $ReSCl_2$、773K生成 $ReCl_5$。七硫化二铼不溶于水，盐酸、稀硫酸或碱溶液中，但能溶于碱金属硫化物溶液中，生成全硫代高铼酸盐 $NaReS_4$。它可被浓硝酸、双氧水、次氯酸、溴水等氧化生成高铼酸及硫酸；在高温下与三氧化钼反应，生成二氧化铼、二氧化钼和二氧化硫；在高温高压下与一氧化碳反应生成羰基化合物 $Re_2(CO)_{10}$。在酸性溶液中，硫化氢与高铼酸反应或沸腾的高铼酸溶液与硫代硫酸钠反应，均可制得七硫化二铼。

(2) 二硫化铼 ReS_2，黑色六方晶体。相对密度7.5。在常温空气中稳定，热至453K开始氧化，在548～573K时，燃烧生成 Re_2O_7 和 SO_2；在真空中热至1473K时，分解为铼和硫。在加热条件下，用氢气可将其还原为金属铼。二硫化铼难溶于水、盐酸、稀硫酸和碱溶液中，但能被硝酸或双氧水的热溶液氧化生成高铼酸和硫酸。在873K时，它与三氧化钼反应生成三氧化铼、二氧化钼和二氧化硫。在室温下铼与硫反应生成二硫化铼。

2.1.4. 卤化物

2.1.4.1. 铼的氟化物和含氧氟化物

(1) 七氟化铼　ReF_7 [17029-21-9]，鲜黄色立方晶体，相对密度3.65，熔点321.3K，沸点345～346.7K。

(2) 六氟化铼　ReF_6 [10049-17-9]，柠檬黄色立方晶体，相对密度3.37～3.58，熔点291.5～291.8K，沸点306.8～320.6K；溶于氢氟酸、硝酸及有机溶剂中。强热分解为三氟化铼和氟；在473K时，可被氢气还原为四氟化铼；遇水发生水解反应，生成高铼酸、氢氧化铼(Ⅳ)和氢氟酸；与氟化钾作用生成$K_2[ReF_8]$；与$LiCH_3$反应则生成$Re(CH_3)_6$。

(3) 四氟化铼　ReF_4，暗绿色正方晶体，相对密度5.38～5.4，熔点397.5K，沸点708K。热至773K分解为金属铼和氟气；遇水发生水解，生成$Re(OH)_4$和氢氟酸；与KF反应生成$K_2[ReF_6]$。

(4) 一氟三氧化铼　ReO_3F，黄色固体，相对密度4.0，熔点420K，沸点437K。

(5) 三氟二氧化铼　ReO_2F_3，白色固体，熔点368K，沸点346K。

(6) 四氟一氧化铼　$ReOF_4$，黑色单斜晶体，相对密度4.032，熔点381K，沸点444K。

(7) 五氟一氧化铼　$ReOF_5$，米黄色晶体或无色液体，熔点307K，沸点346K。

2.1.4.2. 铼的氯化物和氯氧化物

(1) 五氯化铼　$ReCl_5$，深棕色单斜晶体，相对密度4.9，熔点493～536K，沸点603～633K。在氮气氛中，温度高于650K离解为$ReCl_3$和Cl_2；在空气中加热生成$ReOCl_4$、ReO_3Cl和Cl_2；遇水或碱溶液发生歧化反应；分别生成$HReO_4$、H_2ReCl_5、HCl或$NaReO_4$、$ReO_2 \cdot 2H_2O$、NaCl；与氯化钾共熔生成K_2ReCl_6；若与氰化钠作用则产生$Na_2ReCl_4(CN)_2$。

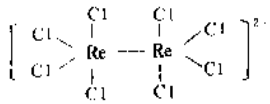
(2) 三氯化铼　$ReCl_3$，深色或紫色晶体，熔点1000K，沸点1073～1123K。在473～573K时，可被氢气还原为金属铼；被氯气氧化为五氯化铼；被氧气氧化生成ReO_3Cl、$ReOCl_4$和Cl_2；在HCl气氛中，与RbCl作用生成$Rb_3[Re_3Cl_{12}]$；若与氯化钾共熔则生成K_2ReCl_6和金属铼。向三氯化铼水溶液中通入H_2S气，生成黑色Re_2S_3沉淀；通入NH_3气析出粉红色$Re(OH)_3$沉淀。可被双氧水或硫酸铁氧化成高铼。

(3) 一氯三氧化铼　ReO_3Cl，无色或黄色液体，熔点276～277.6K，沸点401～405K。在潮湿空气中发烟；遇水分解为高铼酸和盐酸。

(4) 四氯一氧化铼　$ReOCl_4$ [13814-76-1]，绿棕或褐色晶体，相对密度3.309，熔点302～307K，沸点496～501K。温度高于923K时，分解为ReO_3Cl、金属铼和氯气。遇水歧化分解为高铼酸、二氧化铼和盐酸；与冷浓盐酸作用生成H_2ReOCl_6。

2.1.4.3. 铼的金属簇化合物[14,15]　铼可形成含M-M键的多核配合物。

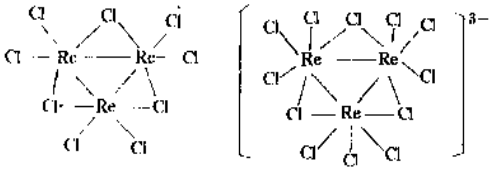
(1) 双核簇化合物　铼的双核簇化合物$[Re_2Cl_8]^{2-}$，结构式为



，属重叠型结构，其中Re的氧化态为+3，价电子构型为d^4，因此，Re-Re间形成四重键。$[Re_2Cl_8]^{2-}$可在盐酸中用次磷酸（或H_2）还原高铼酸盐而得。

(2) 三核簇化合物　铼可形成多种三核簇化合物：Re_3X_9、$[Re_3X_{12}]^{3-}$、$[Re_3X_{11}]^{2-}$、$[Re_3X_{10}]^-$和$Re_3X_9L_3$（X=Cl、Br，L为H_2O、PR_3、Py等中性配体）。其中前两者较为重要。

Re_3Cl_9和$[Re_3Cl_{12}]^{3-}$的结构式分别为：

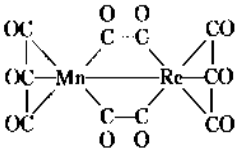


两者都有三角形的Re_3单元，而且都有3个Cl原子与Re原子以桥连方式相结合，这进一步增强了Re_3单元的稳定性。双核簇Re_2Cl_{10}受热分解时，生成三核簇Re_3Cl_9。在氯化氢气氛中Re_3Cl_9与CsCl反应可制得深红色配盐$Cs_3[Re_3Cl_{12}]$。

Re_3Cl_9与中性配体PR_3或Py发生加合反应，分别得到$Re_3Cl_9(PR_3)_3$或$Re_3Cl_9Py_3$。

2.1.5. 羰基化合物

(1) 五羰基铼酸钠　$Na[Re(CO)_5]$ [33634-75-2]，$[Re(CO)_5]^-$是强的Lewis碱，它与溴化五羰基锰反应生成铼与锰的双核羰基配合物$MnRe(CO)_{10}$，其结构式为



(2) 十羰基双铼　$Re_2(CO)_{10}$ [14285-68-8]，无色固体，熔点450K。热至796K分解为金属铼和一氧化碳。在228K下，可被氢气还原为-1价氧化态的三核和四核羰基簇化合物：$H_3Re_3(CO)_{12}$和$H_4Re_4(CO)_{12}$。在523K、203×10^5Pa下，Re_2S_7与CO作用可制得$Re_2(CO)_{10}$。

2.2. 铼的有机化合物

2.2.1. 烃类配合物

甲基锂与卤化铼反应生成$Re(CH_3)_3$或$Re(CH_3)_6$。

甲基锂与卤氧化铼反应生成 $ReO(CH_3)_4$；在氧化气氛中生成 $ReO_2(CH_3)_3$ 或 ReO_3CH_3；在还原气氛中则生成 $Li_2Re(CH_3)_8$ [60975-25-9]。

2.2.2. 醇类配合物

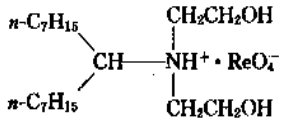
在3mol/L盐酸或硫酸溶液中，高铼酸与异戊醇能形成组成为 $C_5H_{11}OH_2^+ \cdot ReO_4^-$ 的配合物，属离子缔合结构，在碱性或氨性水溶液易分解生成异戊醇和高铼酸盐。

在强酸性溶液中，ReO_4^- 也能与正己醇、异辛醇等形成组成相似的配合物：$C_6H_{13}OH_2^+ \cdot ReO_4^-$ 和 $C_8H_{17}OH_2^+ \cdot ReO_4^-$。

2.2.3. 胺类配合物

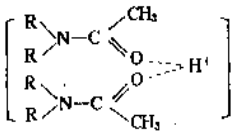
在硫酸溶液中，高铼酸与三辛胺或三壬胺生成组成为 $(C_8H_{17})_3NH \cdot ReO_4$ 或 $(C_9H_{19})_3NH \cdot ReO_4$ 的配合物[16,17]，它们易溶于二甲苯、氯仿或煤油等有机溶剂中。其反应机理为：在强酸性溶液中，三烷基胺，首先与酸反应生成胺盐 $R_3NH \cdot HSO_4$，而后与 ReO_4^- 生成离子缔合型配合物 $R_3NH^+ \cdot ReO_4^-$。

在硫酸体系中，ReO_4^- 与正庚基辛基-二(乙酸胺)反应，生成



，该反应亦属离子缔合机理[18]。

在0.5～4mol/L硫酸溶液中，ReO_4^- 与 N，N-二烷基乙酰胺生成组成为



ReO_4^- 的离子缔合物，它易溶于甲苯、二甲苯或煤油等有机溶剂中[19]。

2.2.4. 卡宾和卡拜类配合物[20]

在 −80℃THF 中，等摩尔的 $[\pi\text{-}C_5H_5Re(CO)_2CC_6H_5BBr_4]$ 与邻碳硼烷基锂反应，经过低温分离和重结晶后生成两种新的配合物：π-环戊二烯基二羰基[(正-碳硼烷基)(苯基)卡宾]铼 $[\pi\text{-}C_5H_5(CO)_2ReC(C_2HB_{10}H_{10})C_6H_5]$(Ⅰ)和π-环戊二烯基羰基[(正-碳硼烷基甲酰基)(苯基)卡拜]铼 $[\pi\text{-}C_5H_5(CO)(COC_2HB_{10}H_{10})ReCC_6H_5]$(Ⅱ)。Ⅰ为鲜红色结晶，Ⅱ为亮黄色结晶，两者均易溶于极性有机溶剂，微溶于非极性溶剂，具有抗磁性。在室温下，固态时两者都稳定，但在溶液中Ⅰ逐渐转变为Ⅱ。

2.2.5. 异氰类配合物

在乙醇或丙酮中，$[ReI_6]^{2-}$ 与过量CNR反应，生成 $ReI(CNR)_5$；当CNR不足时，则生成 $ReI_3(CNR)_3$ 与 $ReI_3(CNR)_4$ 的混合物。若用 $[ReBr_6]^{2-}$ 代替 $[ReI_6]^{2-}$ 则生成 $ReBr_3(CNR)_4$。

在乙醇中回馏使 $[ReI_6]^{2-}$ 与CO反应生成 $ReI_2(CNR)_4(CO)$；$[ReI_2(CO)_4]^-$ 与过量CNR反应生成 $[Re(CNR)_4(CO)_2]I$；若CNR不足时，则生成 $ReI(CO)_4(CNR)_2$。

2.2.6. 石油亚砜配合物

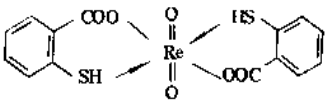
在0.2mol/L硫酸溶液中，有仲辛醇存在时，高铼酸与石油亚砜反应，生成组成为 $HReO_4 \cdot 2HCO$ 或 $HReO_4 \cdot 4HCO$ 的配合物。它们易溶于煤油等非极性溶剂中，在氨性溶液中分解。

2.2.7. 硫脲配合物

在浓盐酸中，高铼酸被 $SnCl_2$ 还原后与硫脲反应，生成 $ReO_2(S)=C(NH_2)_2$ 的配合物，它易溶于水，其水溶液呈青紫色。

2.2.8. 硫代水杨酸配合物

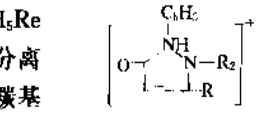
在pH=0.5～1.5溶液中，高铼酸被 $SnCl_2$ 还原后与硫代水杨酸反应，生成结构式为：



的配合物。它易溶于异戊醇、乙酸丁酯、乙酸戊酯等有机溶剂中。

2.2.9. 安替比林类配合物

在0.5～1mol/L硫酸溶液中，高铼酸与安替比林、二安替比林甲烷、二安替比林丙甲烷、二安替比林苯基甲烷反应，生成一系列铼的配合物，其结构通式为：



它们都易溶于三氯甲烷、二氯乙烷、氯代苯、溴代苯等有机溶剂中。

2.2.10. 碱性染料配合物

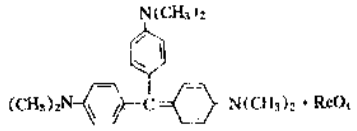
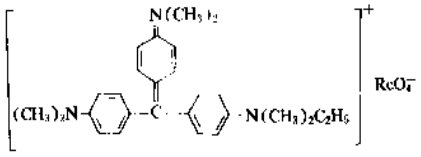
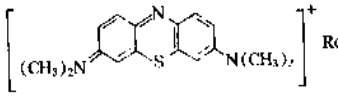
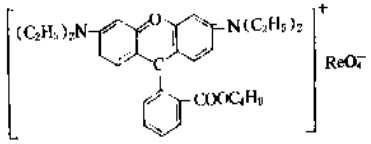
在酸性溶液中，高铼酸与碱性染料反应，可生成系列配合物，列于表2中。

3. 规格及分析方法

3.1. 规 格

(1) 铼粉 企业标准，牌号FRe-3，Re>99.99%，

表2　铼的碱性染料配合物

染　料	形成条件	结构式	主要性质
甲基紫	pH=3～7的磷酸溶液中		易溶于苯和甲苯等有机溶液中
甲基绿	pH=2.7～5.2的磷酸溶液中		易溶于苯中
亚甲基蓝	0.05～1.0mol/L硫酸溶液中		易溶于1,2-二氯乙烷中
丁基罗丹明B	2.5mol/L的硫酸溶液中		易溶于苯中

杂质含量（ppm）：Mo<0.4、Sn<0.4、Pt<0.5、Fe<0.5、Ni<0.4、Mn<0.2、Cd<0.2、Be<0.2、Co=0.2～0.5、Pb=0.05～0.1、Sb=1～2.5、Cu=0.2～2.0、Ca=1.35～1.8、Ba=0.4～1.0、Na=0.6～1.1、K=2.4～5.8、F=0.2～0.5。

（2）高铼酸铵　企业标准，NH_4ReO_4>99.99%，杂质含量（ppm）：K、Na、Ca各<5；Be、Mg、Ba、Mo、Mn、Fe、Co、Ni、Pb、Sn、Ti、Al、Cu各<0.5。

3.2.　分析方法

（1）氯化四苯胂重量法[21]　在含酒石酸盐和EDTA的氨性溶液中，ReO_4^-与氯化四苯胂反应生成组成为$[(C_6H_5)_4As]ReO_4$的沉淀。沉淀对Re的换算因数是0.2941；对ReO_4^-的换算因素是0.3952，对NH_4ReO_4的换算因数是0.4237。

（2）硫氰酸盐分光光度法[22]　在1mol/L盐酸溶液中，ReO_4^-被$SnCl_2$还原为$[Re(OH)_2Cl_4]^{2-}$或$[ReOCl_4]^{3-}$后，与硫氰酸盐反应生成易被异戊醇或甲基异丁基酮萃取的有色配合物，其最大吸收波长为430～440nm，含Re 0.4～8ppm/mL$_{异戊醇}$服从比尔定律。配合物的颜色在50min内稳定。

（3）示波极谱法[23]　称取0.1000～2.000g试样于磁坩埚中，加入与试样等重量的氧化镁，充分混匀，并盖上一层氧化镁，于700℃下烧结45min，冷却后用水洗入100mL烧杯中，煮沸10min，冷却后洗入已盛有20mL15%亚硫酸钠溶液的50mL容量瓶中，用水稀至刻度，摇匀。静置，用于滤纸过滤于电解池中，在−1.30～−1.80V之间进行极谱测定。同时作空白试验。

取烧结后的氧化镁以水浸出于100mL烧杯中，加入所需的铼标准溶液，煮沸，以下操作同上述测定手续。

4.　经济状况

（1）产量　世界铼产量（t/a）：1970年4.20、1980年9.57、1990年猛增至18.34。预测2000年世界铼生产能力将超过34t/a。

（2）需求　近10年来，世界铼需量一直保持在5～10t/a的水平，年均增长率为3.4%左右。1990年世界耗铼15.9t/a。预测2000年世界铼需求量将增至28.9t/a。

（3）价格　60年代末，由于铼在双金属催化剂中用量猛增，价格急剧上涨，1971年涨到2645$/kg。这一势头刺激了铼工业的过快发展，出现了产品供大于求的局面，使铼的价格从1972年开始下跌，直至1985年跌为661$/kg。近年来，由于西方发达国家对汽油中四乙基铅允许量提出了更严格的要求，增大了双金属催化剂的耗量，使铼价再次上涨，1991年铼价为1607～1652$/kg。

5.　用　途[3,24]

铼的发现虽仅有68年的历史，但其用途却遍及现代工业的许多部门，并日显重要作用。

5.1. 石油化学工业

在石油精炼中加入含铼催化剂，可加速石油裂化进程，提高优质汽油和副产品的产量。例如，在石油重整工艺中，用铂铼催化剂代替纯铂催化剂，既可生产出低铅、无铅和高辛烷值的汽油，又可提高苯、甲苯、二甲苯的产量和收率。由于铂铼催化剂具有比纯铂催化剂更好的热稳定性、催化活性和选择性，因而延长了使用寿命、减少了再生费用。目前中国大庆炼油厂和抚顺石油三厂等都采用铂铼重整新工艺。

在化学工业中，常以铼及其化合物作为催化剂。例如，金属铼（Re/C）是乙醇脱氢制乙醛的有效催化剂；（Re/Al_2O_3 或 Re/Al_2O_3-SiO_2）作为褐煤焦油氢化反应的催化剂，它能显著提高高辛烷值燃料的产率。双金属催化剂（$Pt-Re/Al_2O_3$）、（$Re-Cu/Al_2O_3$）分别用于氨氧化制硝酸和不饱和烃加氢工艺中。叁金属催化剂（$Pt-Re-Ag/Al_2O_3$）是石蜡脱氢过程的催化剂。七氧化二铼是 SO_2 氧化制硫酸或 HNO_2 氧化制硝酸的催化剂。高铼酸铵用作环己烷或乙醇脱氢反应的催化剂。铼的硫化物（ReS_2）是乙醇制甲醛及丙酮的特效催化剂，其催化能力远比 Mo_2S_3 或 Co_2S_3 都强。

5.2. 电子工业

铼及其合金具有熔点高、耐蚀性强、可塑性好、发射电流密度大等性能，可用作电子器件材料。例如，以铼代钨制作电子管阴极，其使用寿命可提高100倍；在电视机中若用铼丝代替普通金属丝，其使用寿命可延长5～10倍。用W-3Re、W-5Re、W-10Re、W 25Re、W-26Re、Re-50M。等合金丝制造的发射管或接受管的热阴极，微波定向行波管的聚焦阴极、X-射线管的阳极都具有良好的抗震耐冲击性能。

铼及其合金可用作电阻炉的发热体元件材料。例如，用 Re-Mo 合金制作的电炉发热体元件，可加热至2800℃而不变脆，使用寿命是 W-Mo 合金的5～10倍。

铼及其合金在10K时具有超导性能，主要用作电接点材料。例如，用 Mo-40～50Re 合制作的船体永磁发电机电接点，抗蚀能力强、经久耐用，其使用寿命是铂钯电接点的20倍。

含铼难熔金属合金具有很高的抗热性能和稳定的热电动势，可用作热电偶材料。例如，目前国外已研制成 Pt-Re/Pt、Pt-Re/Pd、Pt-Re/Rh 及 Ir-Re/Ir 等热电偶，其工作温度高于2000℃、热电动势比 Pt-Rh/Pt 热电偶高3～4倍。Re/W 及 Re/Mo 热电偶可测温至2465～2800℃；Re/W 的热电动势为1012μV，而且其热电动势随铼含量的增加而增高。W/25Re、W-3Re/W-26Re、W-5Re/W-26Re 等热电偶测温至3000℃而不软化，使用效果良好。

5.3. 航天工业

铼合金在3000℃下具有耐腐蚀、耐磨损和高温机械强度等特性，是航天工业的可贵材料。例如，Re-30W、Re-50Mo、W-25Re、0.3Ni-0.5Re 和 Re-Ir-Rh 等高温合金用来制造火箭、导弹、超音速飞机的隔热屏、压力罐、涡轮叶片和航天飞行器的结构材料。Re-Mo、Re-W、Re-Ni、Re-Ag 等合金用作火箭头锥、人造卫星和宇宙飞行器的涂层材料。

5.4. 原子能工业

由于铼合金具有中等热中子俘获截面、优良的延展性和抗蚀性，在高温下与铀无明显反应，所以，W-25Re、W-30Re-30Mo 和 Re-Pt 等合金已用于制造谐振型原子能反应堆的衬套反射保护板和辐射防护罩等。

5.5. 其他行业

由于铼与铁、钴、镍、钼、锇、铂等金属组成的合金具有坚硬的耐磨、耐蚀性能，可用来制造太阳能涡轮和喷嘴马达的涡轮叶业。又如，Re-Pt-Ni、Re-Ru-W、Os-10～14Re等合金是制造罗盘、天平指针和钢笔尖的优质材料。向钨或钼合金中添加铼，既增大其机械强度，又改善其焊接性能，可用作生产钨或钼器件焊条原料。用雾化-还原法可将 NH_4ReO_4 制成反射能力很强的铼镜和光亮的饰品。$KReO_4$ 用作彩色胶片的敏化剂。

参考文献

[1] Robert, C., Weast, Ph. D. "Handbook of Chemistry and Physics", 63RD, B-34, (1982～1983).

[2] 沈华生编，《稀散金属冶金学》，166页，上海人民出版社，上海，1976年。

[3] 周令治编著，《稀散金属冶金》，126页，冶金工业出版社，北京，1988年。

[4] 耿征等，有色金属（冶炼部分），(3)，17(1988)。

[5] Ritcey, G. M., et al., *Solvent Extraction Part* I, Elsevier A, 249(1979).

[6] 杨子超等，西北大学学报（自然科学版），17 (3)，45 (1988)。

[7] 杨子超等，有色金属（冶炼部分），(1)，8(1980)。

[8] 宝山铜矿、冶金部长沙矿冶研究所、长沙有色冶金设计院，湖南冶金，(3)，4(1979)。

[9] Dorfler, R. R. et al., *J. of Metals*, 3(5), 48(1981).

[10] 株洲钨钼材料厂、中科院化工冶金研究所，稀有金属，11 (6)，401(1987)。

[11] 周令治，国外稀有金属，(1)，6(1974)。

[12] US 3672874(1972).

[13] 同[3]，409页。

[14] Cotton, F. A. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 2506 (1979).

[15] 沈斐凤等编著,《现代无机化学》,456～470页,上海科学技术出版社,上海,1985年。
[16] Karagiozov,L. et al., *Hydrometallurgy*,(4),51(1979).
[17] 杨子超等,陕西师大学报(自然科学版),18(1),42～47(1990)。
[18] 战凯等,稀有金属,14(6),413～416(1990)。
[19] 冶金部长沙矿冶研究所,稀有金属,(2),41(1977)。
[20] 陈家碧等,中国科学(B辑),(7),688～694(1986)。
[21] 株洲冶炼厂等编,《有色冶金中元素的分离与测定》,370页,冶金工业出版社,北京,1979年。
[22] Othmar, G. K.,"Handbuch der Spurenanalyse", S. 782(1964).
[23] 同[21],370～371页。
[24] 吴荣华编,《稀有金属应用》,361页,冶金工业出版社,北京,1984年。

lan
镧 Lanthanum

见稀土元素。

lao
铹 Lawrentium

见锕系和锕系后元素。

lao
铑 Rhoclium

见铂族金属。

leisuanyan
雷酸盐 Fulminates

见炸药。

lei
镭 Raclium

见放射性(天然放射性)。

leizhi
类脂 Lipids

见天然药物;脂肪和脂油;植物油。

liheqicaipian
离合器材片 Ceutch Facings

见摩阻材料。

lixin fenli
离心分离 Centrifugal Separation

见液固分离。

lizijiaohuan he lizijiaohuan shuzhi

离子交换和离子交换树脂　Ion Exchange Process and Ion Exchange Resins

何炳林　南开大学高分子化学研究所
史作清　南开大学高分子化学研究所

1.　**离子交换**…… 223
1.1.　离子交换平衡…… 224
1.2.　离子交换动力学…… 224
2.　**离子交换树脂**…… 225
2.1.　命名与分类…… 226
2.2.　性质…… 227
2.2.1.　物理性质…… 227
2.2.2.　化学性质…… 227
2.2.3.　孔结构…… 228
2.3.　合成方法…… 229
2.3.1.　阳离子交换树脂的合成…… 229
2.3.2.　阴离子交换树脂的合成…… 230
2.3.3.　大孔型离子交换树脂的合成…… 230
2.3.4.　其他类型离子交换树脂的合成…… 231
2.4.　规格与分析方法…… 231
2.5.　经济概况…… 231
2.6.　安全与储存…… 233
2.7.　应用…… 233
2.7.1.　静态方式…… 233
2.7.2.　离子交换柱…… 233
2.7.3.　离子交换树脂的再生…… 234
2.7.4.　应用领域…… 235
参考文献…… 237

早在本世纪之前，人们便发现了土壤和天然沸石具有离子交换能力。直到 1905 年，Gans 合成了无机离子交换剂，1935 年 Adams 和 Holmes 合成了高分子离子交换树脂，才真正开始了这一科学领域的发展。

最早用于水处理的离子交换剂是泡沸石。这类化合物对酸、碱不太稳定。后来出现了更为稳定的磺化煤阳离子交换剂。1935 年合成酚醛型阳离子交换树脂和阴离子交换树脂的出现，标志着现代离子交换树脂的诞生。1945 年合成的苯乙烯系阳离子、阴离子交换树脂和 50 年代问世的多孔型离子交换树脂使其性能得到进一步的改善。目前大量使用的主要是高分子离子交换树脂，早期使用的无机离子交换剂已很少使用。

离子交换树脂的用途十分广泛。除大量用于工业水处理外，还可用于化工、医药、湿法冶金、环境保护、分析等方面的提取、分离、催化、富集、回收，已成为一种不可缺少的功能高分子材料。

1.　离子交换

离子交换是一种自然现象。能够解离的不溶性固体物质在与溶液接触时可与溶液中的离子发生离子交换反应，如式 (1) 所示：

$$\underset{(固相)}{R^-A^+} + \underset{(液相)}{B^+} \rightleftharpoons \underset{(固相)}{R^-B^+} + \underset{液相}{A^+} \qquad (1)$$

在达成平衡时在固相和液相中均存在一定比例的 A^+ 和 B^+。式 (1) 中 R^-A^+ 由不溶解的 R^- 和能通过离子交换而进入液相的阳离子 A^+ 组成。R^-A^+ 称为阳离子交换剂，R^- 称为固定离子，A^+ 称为抗衡离子或相对离子 (counter ion)[1]。与此相似，由固定离子 R^+ 和能进行离子交换的阴离子组成的 R^+A^- 称为阴离子交换剂，在与溶液接触时能与溶液中的阴离子 B^- 发生离子交换反应，如式 (2) 所示：

$$R^+A^- + B^- \rightleftharpoons R^+B^- + A^- \qquad (2)$$

1.1. 离子交换平衡

离子交换反应是按当量进行的，也是可逆的。经过足够长的时间之后，最终达到交换平衡。以(1)式为例，无论在树脂上还是在溶液中，A^+与B^+共存，其相对数量符合质量作用定律，如下式：

$$K_c=\frac{[R^-B^+][A^+]}{[R^-A^+][B^+]}$$

由于树脂相中离子的活度无法测定，式中K_c并不是真正的热力学平衡常数，而是称为表观交换常数或平衡系数。其数值依赖于离子交换树脂的性质和溶液中离子的种类和浓度。由于K_c对离子种类的依赖性，因此采用选择性系数$K_{A/B}$更合适，其表达式为：

$$K_{A/B}=\frac{[R^-B^+][A^+]}{[R^-A^+][B^+]}$$

$K_{A/B}>1$，表明树脂对B具有比A更大的选择性；$K_{A/B}<1$，表示对A的选择性更大；$K_{A/B}=1$，表示树脂在A、B之间没有选择性。

对于不同价离子的交换，如SO_4^{2-}和Cl^-的交换，选择性系数如下式：

$$K_{Cl/SO_4}=\frac{\overline{[SO_4^{2-}]}\,\overline{[Cl^-]}^2}{[SO_4^{2-}][Cl^-]}$$

式中 $\overline{[SO_4^{2-}]}$——SO_4^{2-}在树脂相中的浓度；

$\overline{[Cl^-]}$——Cl^-在树脂相中的浓度；

$[SO_4^{2-}]$——SO_4^{2-}在溶液相中的浓度；

$[Cl^-]$——Cl^-在溶液相中的浓度。

离子交换树脂的选择性系数实际上是表示树脂对不同离子的亲合力。强酸性阳离子交换树脂的离子选择性顺序为：

$Li^{2+}<H^+<Na^+<NH_4^+<K^+<Mg^{2+}<Zn^{2+}<Cu^{2+}<Mn^{2+}<Ca^{2+}<Cr^{3+}<Pb^{2+}<Ce^{3+}<Ba^{2+}$

强碱性阴离子交换树脂的离子选择性顺序为：

$OH^-<F^-<CH_3COO^-<HCO_3^-<NO_2^-<HSO_3^-<CN^-<Br^-<NO_3^-<HSO_4^-<I^-<$柠檬酸根

为了使离子交换反应进行得比较完全，可用过量的B^+与RA进行交换。也可将树脂装入柱中，使含有B^+的溶液连续流过RA，不断地将交换下来的A^+带走，使离子交换反应继续进行。以此方式，即便是选择性系数较小的离子也可将选择性系数较大的离子从树脂上比较完全地交换下来。

离子交换平衡时，溶质在树脂相和溶液中的分配比例可用分配系数D表示：

$$D=\frac{\text{溶质在树脂相的浓度}}{\text{溶质在溶液中的浓度}}$$

当离子交换树脂与两种不同分配系数的离子进行交换时，两种离子能否分离，可用分离因子$\alpha_{A/B}$来判断，其表达式为：

$$\alpha_{A/B}=\frac{D_A}{D_B}=\frac{[RA][B]}{[RB][A]}$$

式中 [RA]——离子A在树脂相中的浓度；

[RB]——离子B在树脂相中的浓度；

[A]——离子A在溶液相中的浓度；

[B]——离子B在溶液相中的浓度。

$\alpha_{A/B}>1$，表明树脂对A的交换选择性比对B的更大，在柱中可将A和B分离。

1.2. 离子交换动力学

当将离子交换树脂浸泡在水溶液中进行静态离子交换时，达到离子交换平衡所需的时间差别很大。如强酸性阳离子交换树脂只需几分钟或更短的时间，而弱酸、弱碱性离子交换树脂则需数小时或更长的时间。当离子交换树脂在柱中以动态方式进行离子交换时，交换速度决定着树脂的实际交换量。由于交换速度的限制，在实用条件下的实际交换量一般明显低于树脂的总交换量。

离子交换速度取决于树脂的结构、粒度、功能基的性质和数量、溶剂的性质、溶液的组成等。

离子交换过程主要有三步[12]。

(1) 膜扩散 交换离子穿过液膜由溶液进入树脂粒内或由树脂粒内进入溶液中，称为液膜扩散。

(2)离子由树脂颗粒表面进入树脂内部，到达功能基附近，称为粒扩散。

(3) 离子与功能基上的抗衡离子进行交换。

高离解度的物质与强酸或强碱树脂的离子交换一般都很快。此时，离子交换过程或者为膜扩散所控制，或者为粒扩散所控制。在下列情况下，主要控制因素是膜扩散[3]：

(1) 液相中溶质的浓度较低且无搅拌；

(2) 离子交换树脂的交换容量较高；

(3) 树脂的粒度较小；

(4) 树脂的交联度较低。

在相反的情况下粒扩散为主要控制因素。

离子交换速率方程，按照Fick定律，表达方式为：

(1)在液相组成恒定时的粒扩散控制下，相对于达到交换平衡的离子交换百分率F为时间t的函数，并与粒扩散系数$\overline{D}$及树脂球粒半径r有关：

$$F(t)=1-(6/\pi^2)\sum_{n=1}^{\infty}[(1/n^2)\exp(-\bar{D}t\pi^2n^2/r^2)]$$

在 $F(t)<0.5$ 时，可简化为：

$$F(t)\cong(6/r)(\bar{D}t/\pi)^{1/2}-3\bar{D}t/r^2$$

(2) 在液相组成恒定，属膜扩散控制时：

$$F(t)=1-\exp(-3DCt/r\delta\bar{C})$$

式中　F——相对于达到离子交换平衡的离子交换百分率；

$\bar{D}$——离子在离子交换树脂颗粒内的互扩散系数；

D——离子在液相中的扩散系数；

r——离子交换树脂球粒的半径；

t——时间；

n——每克干离子交换树脂的颗粒数；

C——溶液中离子的浓度；

$\bar{C}$——离子交换树脂的交换容量；

δ——液膜厚度。

Fick 模型适用于化学性质相同的同位素离子之间的离子交换（此时 $\alpha_{A/B}=1$，两种离子的扩散系数相同），或者是痕量离子的交换。

对于两种不同离子 A、B 之间的交换，考虑到 A、B 两种离子的扩散速度不同及其流量 J 为扩散和电荷迁移的叠加，离子 i（A 或 B）的粒内扩散应符合 Nernst-Planck 方程：

$$\underset{\text{净流量}}{\bar{J}_i}=\underset{\text{扩散}}{-\bar{D}_i\mathrm{grad}\bar{C}_i}\underset{\text{电荷迁移}}{-D_iZ_i\bar{C}_i(F/RT)\mathrm{grad}Q}$$

在离子交换保持电中性和没有净电荷迁移的情况下：

$$\bar{J}_A=-\frac{\bar{D}_A\bar{D}_B(Z_A^2\bar{C}_A+Z_B^2\bar{C}_B)}{Z_A^2\bar{C}_A\bar{D}_A+Z_B^2\bar{C}_B\bar{D}_B}\mathrm{grad}\bar{C}_A=-\bar{D}_{AB}\mathrm{grad}\bar{C}_A$$

式中　$\bar{J}_A$——离子 A 在离子交换树脂内的流量；

$\bar{J}_i$——离子 i 在离子交换树脂内的流量；

$\bar{C}_A$、$\bar{C}_B$——分别为离子 A、B 在离子交换树脂中的浓度；

$\bar{C}_i$——离子 i 在离子交换树脂中的浓度；

$\bar{D}_A$、$\bar{D}_B$——分别为离子 A、B 在离子交换树脂中的扩散系数；

$\bar{D}_i$——离子 i 在离子交换树脂内的扩散系数；

D_i——离子 i 在溶液中的扩散系数；

$\bar{D}_{AB}$——离子 A、B 在离子交换树脂中的互扩散系数；

F——法拉第常数；

R——气体常数；

T——温度；

Q——电势；

Z_A、Z_B——分别为离子 A、B 的电荷数；

Z_i——离子 i 的电荷数。

用于工程估算的线性推动力模型，在液膜扩散控制时，交换速度方程为：

$$\ln[1-F(t)]\quad(1-1/\alpha_{A/B})F(t)=-3DCt/r\alpha_{A/B}\delta\bar{C}$$

由此可见分离因子 $\alpha_{A/B}$，或者说树脂对 A、B 的选择性对离子交换过程有直接的影响。当 $\alpha_{A/B}=1$，扩散系数恒定时，此模型即相当于 Fick 模型。

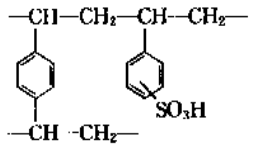
离子交换反应是按严格的等当量关系进行的，固相和液相始终保持着电中性，因此每一种离子交换剂都有确定的交换容量。离子交换仅是固体物质中抗衡离子的改变，固体物质的结构并不发生明显的永久性变化。使 RB 回复到 RA 的反应称为离子交换剂的再生，再生后的离子交换剂具有与原先相同的离子交换性能。

具有离子交换能力的固体物质有天然的砂土、泡沸石、人工合成的无机物硅铝酸盐、沸石及有机物磺化煤等。这些都属阳离子交换剂。合成有机高分子离子交换剂品种繁多，包括了阳离子和阴离子交换树脂、螯合、氧化-还原树脂等许多品种。

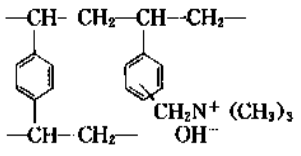
离子交换在形式上与溶液中的复分解反应相似，其区别在于前者发生在固相和液相之间。固相与液相易于分离是离子交换的特点，正是这一特征使离子交换成为一种非常有用的科学技术。

2. 离子交换树脂

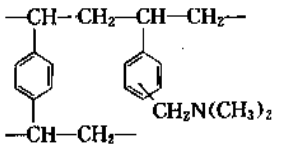
离子交换树脂是指由交联聚合物制成的有机高分子离子交换剂。这一类高分子材料品种、规格很多。用量最大的是以交联度为 7（含二乙烯苯 7%）的聚苯乙烯为骨架的磺酸基强酸性阳离子交换树脂(1)，其次为带有季铵基 $N^+(CH_3)_3$ 或叔氨基 $-N(CH_3)_2$ 的强碱性或弱碱性阴离子交换树脂（2）（3）。其化学结构如图所示。



(1)

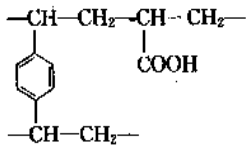


(2)



(3)

用二乙烯苯交联的聚丙烯酸弱酸性阳离子交换树脂是另一类重要品种。化学结构为：



按其物理结构，离子交换树脂有两种类型：一种是凝胶型，在干态无孔，只能在可使树脂溶胀的水或低级醇等强极性溶剂中使用。另一种是大孔型，在湿态和干态均有孔，可在任何介质中使用。

2.1. 命名与分类

离子交换树脂在结构上包括骨架和基团两个部分，其性能主要取决于骨架的物理结构、化学结构和基团的性质与数量。为了适合不同用途的需要，人们已能合成不同品种、规格的离子交换树脂。按官能团的性质可将离子交换树脂分为七大类（见表1）。

表1 离子交换树脂的分类

分类名称	官能团
强酸性阳离子交换树脂	磺酸基—SO_3H
弱酸性阳离子交换树脂	羧酸基—COOH，磷酸基—PO_3H_2 等
强碱性阴离子交换树脂	季铵基—$N^+(CH_3)_3$，—$N^+(CH_3)_2CH_2CH_2OH$ 等
弱碱性阴离子交换树脂	伯、仲、叔氨基 —NH_2，—$NHCH_3$，—NR_2 等
螯合性	氨羧基 —$N(CH_2COOH)_2$
两性	强碱-弱酸 —$N^+(CH_3)_3$，-COOH
	弱碱-弱酸 —NH_2，—COOH 等
	强酸-弱碱
氧化-还原性	硫醇基 —CH_2SH、对苯二酚基等

对于各种离子交换树脂，不同的国家和不同的厂家均有自己的命名方法。中国的命名方法是用三位阿拉伯数字来表示某一种离子交换树脂的型号[4]，左边第一位数代表离子交换树脂类型，见表2，第二位数代表离子交换树脂的骨架名称，见表3。

表2 离子交换树脂分类名称及代号

代号	分类名称
0	强酸性
1	弱酸性
2	强碱性
3	弱碱性
4	螯合性
5	两性
6	氧化还原性

表3 离子交换树脂骨架名称及代号

代号	骨架名称
0	苯乙烯系
1	丙烯酸系
2	酚醛系
3	环氧系
4	乙烯吡啶系
5	脲醛系
6	氯乙烯系

第三位数字为顺序号，用以表示基团、交联剂、粒度等的差异，但无具体的规定。如有的厂家将0.3～0.8mm的磺酸基树脂以001×7表示，而对0.8～1.0mm大粒度的同种树脂采用002×7的编号。

凝胶型离子交换树脂，在第三位数字之后再以×联接交联度的数值。而大孔离子交换树脂则在第一位数字之前再冠以D字母（大写的汉语拼音的字头）。如：001×7表示凝胶型强酸性苯乙烯系阳离子交换树脂，其交联度为7；D201表示大孔型强碱性苯乙烯系阴离子交换树脂。其它以此类推。

目前世界上所生产和使用的离子交换树脂主要是人工合成的带有功能基的交联高分子化合物。而且大都制成粒度合适的球状体。其微观结构包括交联的具有三维空间立体结构的骨架（交联高分子链）和可以解离的功能基（包括固定离子和抗衡离子）两部分。功能基以共价键连接到树脂的骨架上形成一个可以离解，但不溶解也不熔融的网络结构。图1为强酸性阳离子交换树脂的结构示意图。

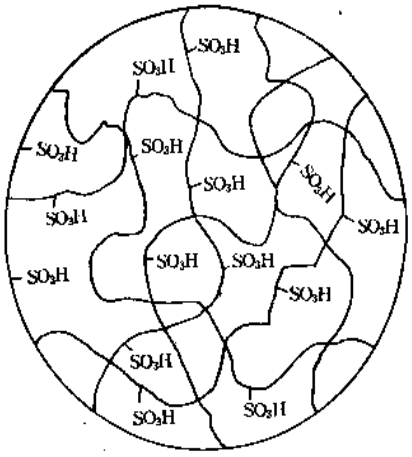


图1　强酸性阳离子交换树脂结构示意图

大孔树脂的内部结构为由团粒连结而成的骨架，在骨架上有可以进行离子交换的基团，团粒之间形成孔(并非圆形)，见图2，图中白色部分为骨架，黑色部分为孔。

图2　大孔离子交换树脂内部结构扫描电镜照片[5]

2.2.　性　质

2.2.1.　物理性质

一般工业用离子交换树脂为直径0.3～1.2mm的球体(16～50目)。色谱用离子交换树脂的粒度在100～400目之间。凝胶型离子交换树脂多为半透明的淡黄到棕色，而大孔型树脂则为不透明体。除特殊需要外，一般商品树脂含有40～60%的水分，因交联度及树脂的种类而异。湿真密度在1.05～1.30g/ml之间，堆密度为0.6～0.8g/ml。

离子交换树脂的水力学性能主要与树脂的粒度有关。在柱操作的情况下，液体流经树脂柱时，在树脂层内产生压降或称压头损失。树脂的颗粒越细、粒度越不均匀，压头损失越大。为了除去微细的树脂颗粒和其他杂质而进行反洗时，树脂床体积会膨胀，在一定的流速下床体积的膨胀率(或展开率)亦与树脂的粒度、颗粒的均匀性以及密度有关。在采用混床或双层床时，要选择粒度合适，湿真密度有一定差别的树脂，使两种离子交换树脂在反洗时能很好的分层。

离子交换树脂的力学强度一般较高，其表征方法有三种：

(1) 磨后圆球不破率　将树脂放入球磨机中磨一定时间后，保持完整球形树脂的百分率。力学强度好的树脂可达95%以上。

(2) 耐压强度　系指单个树脂颗粒耐受静压力的程度。好的树脂单个颗粒可耐受几千至10kN以上的压力。

(3) 体积胀缩强度[9]　离子交换树脂在运行和再生操作中，因离子型式的变化，其体积会发生不同程度的膨胀或收缩，从而造成树脂球体的破裂。在多次的胀缩循环之后破损率低的树脂会有较长的使用寿命。通过这种测试法，可以表征离子交换树脂承受内应力变化的能力(对在使用过程中体积变化较大的弱酸性离子交换树脂尤为重要)，较符合树脂的实际使用情况。

2.2.2.　化学性质

(1) 交换容量　离子交换树脂的交换容量是其离子交换能力的表征。其表示方法有两种。

a. 总交换量　是指树脂所含有的离子交换基团的数量。表示单位有mmol/g干树脂，和mmol/ml湿树脂。前者称重量交换量，后者称为体积交换量。总交换量对每种离子交换树脂来说都有确定的数值。它与所引入的功能基的数量有关。这也是引入取代基时反应程度的反映。在以含有溶剂(一般是水)的湿体积表示总交换量时，其数值与树脂溶胀时所吸收的溶剂有关，且远小于以单位干树脂体积所表示的体积交换量。实际上离子交换树脂多在柱中使用，因此(湿)体积交换量更有实用意义。在改变树脂的离子(抗衡离子)型式时，因离子的重量及基团的水合性能发生了变化，总交换容量也相应地发生变化。如001×7强酸性阳离子交换树脂在H^+型时总交换量在5mmol/g干树脂以上，而在转为Na^+型之后总交换量约降低0.5mmol/g干树脂。

b. 工作交换量　在使用条件下，离子交换树脂的功能基一般不一定百分之百的发挥作用。在某种被交换离子的泄漏量超过预定值时就要停止操作，进行再生。此时离子交换树脂的实际交换量称为工作交换量。工程上一般用mol/m³湿树脂表示。工作交换量不是一个固定的

指标，它依赖于离子交换树脂的总交换量、再生水平、被处理溶液的离子成分、树脂对被交换离子的亲和性或选择性、操作流速、树脂的粒度、泄漏点的控制水平及环境温度等因素。一般来说，离子交换树脂的工作交换量要低于它的体积交换量。对于不同的用途，工作交换量又有不同的专用的表示方法。如在软水制备中，采用kg-$CaCO_3/m^3$树脂表示；在抗生素提取中，由于大孔离子交换树脂对抗生素既有离子交换作用也有吸附作用，因而对抗生素的吸着量与树脂功能基的数量没有严格的比例关系，通常以单位抗生素/ml树脂表示。

(2)溶胀　离子交换树脂的骨架一般是亲油的，而其交换基团是亲水的。当干树脂浸入水或有机溶剂中时，树脂会不同程度地吸收水或有机溶剂而发生体积膨胀。但由于树脂的骨架是交联网状结构，体积的膨胀必然会受到交联高分子链的束缚，最终达到溶胀平衡。单位体积干树脂在达到溶胀平衡时，体积胀大的数量（或为分数）称为膨胀度（或膨胀系数）。

离子交换树脂在水中的溶胀是亲水性功能基水合作用的结果。溶胀的程度依赖于树脂的交联度、交换容量、基团中抗衡离子的种类等因素。交联程度愈高，树脂的溶胀度愈小。同价的抗衡离子，水合能力越强，树脂的溶胀度越大。对于强酸性阳离子交换树脂，在不同抗衡离子时的溶胀度顺序为：

$$H^+>Li^+>Na^+>NH_4^+>K^+>Cs^+>Ag^+$$

将阳离子交换树脂转为多价阳离子型式，除引起基团的水合能力的改变之外，还会使树脂产生附加交联，因而对树脂的溶胀度的影响更为明显。其顺序为：

$$Na^+>Ca^{2+}>Al^{3+}$$

对于强碱性阴离子交换树脂，在不同抗衡离子时的溶胀度顺序为：

$$OH^->HCO_3^->SO_4^{2-}>Cr_2O_7^{2-}$$

离子交换树脂在水溶液中的溶胀度还受溶液中离子浓度的影响。离子浓度越高，树脂颗粒内外的渗透压的差别越小，树脂的溶胀度也越小。在低交联度时此种影响更为明显。

离子交换树脂在使用时的交换与再生过程，均使树脂交换基团中的抗衡离子产生变化，从而引起树脂体积收缩或膨胀。这种现象对丙烯酸系树脂尤为明显。如弱酸110树脂，当由H^+型转为Na^+型时，体积膨胀达70%以上。以交联聚苯乙烯为骨架的001×1低交联度阳离子交换树脂，在由Na^+型转为H^+型时体积膨胀也达75～80%，这种现象在实际应用中是必须注意的。

大孔型离子交换树脂一般交联度较高，高分子链网络缠结较多，树脂球内又有一定的空间可分散向外的膨胀，因而在水中的溶胀度和转型时的体积变化均较小。

(3)稳定性　在通常的使用条件下，离子交换树脂具有较好的化学稳定性。特别是以聚苯乙烯-二乙烯苯为骨架的加聚型树脂，在通常浓度的酸、碱为再生剂的情况下，使用寿命可长达数年之久。阴离子交换树脂的功能基对碱不太稳定，在碱性情况下，使用温度不宜过高，强碱Ⅰ型，不超过60℃，Ⅱ型不超过40℃。缩聚型阳离子交换树脂对强碱的稳定性比较差。

耐氧化性是离子交换树脂在使用中必须特别注意的一个问题。很多氧化剂都可使离子交换树脂氧化降解。硝酸、铬酸、次氯酸、过氧化氢和酸性高锰酸钾溶液均可使树脂遭受破坏。空气中的氧也可使树脂缓慢地氧化；铁、锰、铜等金属离子对树脂的氧化具有催化作用，应尽量降低其浓度。阳离子交换树脂的氧化一般发生在骨架上；而阴离子交换树脂的氧化破坏首先是发生在比较敏感的功能基上。交联度较高的聚苯乙烯型阳离子交换树脂和大孔树脂具有较高的耐氧化性。在阴离子交换树脂中，叔氨基的耐氧化性要大于伯氨和仲氨基。

阳离子交换树脂的热稳定性较好，干的Na^+型磺酸基树脂可耐250℃以下的高温。但是湿树脂在pH较低时其热稳定性下降。因此H^+型阳离子交换树脂只能在120℃以下使用，温度过高会使碳—硫键断裂，磺酸基脱落。阴离子交换树脂的热稳定性较低，但叔氨基比较稳定，可以耐受100℃的温度。无论是阳离子交换树脂还是阴离子交换树脂其盐型的热稳定性均大于其酸或碱的型式。

离子交换树脂的辐射稳定性较差，在高能射线的作用下会发生聚合、解聚、氧化、碳—氮键或碳—硫键的断裂等反应，反应产物也比较复杂。树脂性能的变化主要表现在交换量下降、溶胀度增大和生成新的弱酸基团。

2.2.3. 孔结构

凝胶型离子交换树脂在水中溶胀后，一般来说大分子链之间是2～4nm的孔隙。无机离子可以进入树脂内部进行离子交换。在失水之后，大分子链收缩，微孔消失，使干态凝胶型离子交换树脂失去交换能力，因而不能在空气中或油中使用。

大孔离子交换树脂具有永久性的孔道，在干态时孔道依然存在。其无孔的凝胶部分在水中溶胀时也会形成类似凝胶树脂的微孔；因而大孔树脂在湿态时具有微孔（<5nm）、过渡孔（5～50nm）及大孔（>50nm）的复杂结构[6]。但是在孔径上并没有区分大孔树脂与凝胶树脂的严格界限。干态无孔的离子交换树脂称凝胶树脂，在合成时加入致孔剂制得的干态有孔树脂称为大孔树脂（50年代末60年代初期称为多孔树脂）。大孔树脂的孔径有较宽的分布，一般从几到几百纳米，有的离子交换树脂的最大孔径可以超过10μm。

大孔树脂孔结构很复杂，难于定量地准确表征。为了

比较清楚地描述树脂的孔结构，需要得到比表面、孔度、孔分布、平均孔径几个参数。电子显微镜照片常用于显示离子交换树脂孔的直观形状。在数值上，孔体积和平均孔径之间的关系，按照圆筒形孔模型符合下面关系式[7]：

$$S=\frac{2.7V}{\bar{r}}$$

式中　S——比表面；

V——孔体积；

$\bar{r}$——平均孔半径。

S 和 V 可以直接测定，$\bar{r}$ 可以用上式计算。

离子交换树脂在溶胀、干燥过程中，体积有较大的变化，孔结构也有很大的变化[8]。树脂的孔参数是在干态测定的，而离子交换树脂又往往是在水溶液中使用。因而通常提供的孔参数与在使用状态的真实孔结构是有区别的[9]。树脂的交联度越低、基团的亲水性越强，这种差别越大。然而目前还无法全面地测定溶胀态离子交换树脂的孔结构参数。

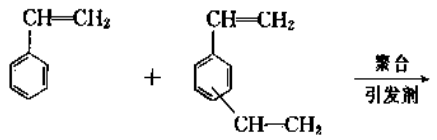
大孔离子交换树脂的孔赋予树脂许多优良性能。除提高了树脂的强度、抗污染能力和交换速度以外，还使离子交换树脂的应用范围扩大到处理分子量较大的有机物。在这种情况下，树脂的大孔一方面为大分子有机物进入树脂内部提供足够大的通道，另一方面通过功能基团的离子交换和孔表面吸附能力的双重作用，提高了树脂的吸着量和选择性，其特点是吸着量与树脂的总交换量不存在严格的定量关系，树脂的总交换量与孔结构均能影响其吸着量[10]。另外，大孔树脂对某些中性有机分子也有一定的吸附能力，吸附能力的大小依赖于树脂的孔结构、被吸附物质与树脂表面的亲和力和树脂功能基的数量与性质。

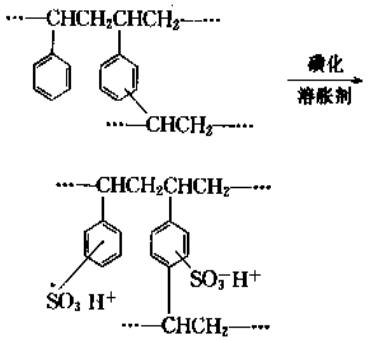
2.3. 合成方法

离子交换树脂的生产一般有两种方法：一是由单体与交联剂（多为二乙烯苯）进行悬浮共聚，制成交联共聚体，再引入功能基；二是用带功能基的单体与交联剂进行悬浮共聚，直接得到离子交换树脂。以下介绍不同类型离子交换树脂的合成方法。

2.3.1. 阳离子交换树脂的合成

商业强酸性阳离子交换树脂，一般是由苯乙烯与交联剂二乙烯苯（DVB）共聚，再经磺化制得的。其反应式如下：





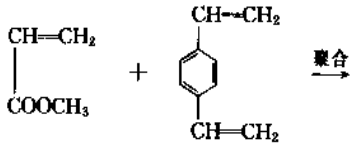
共聚反应是将单体悬浮分散于水中进行的。常用的分散剂为聚乙烯醇或明胶。引发剂则多用过氧化苯甲酰。磺化反应是以适量的二氯乙烷、硝基苯或多氯乙烷、多氯乙烯作溶胀剂，在浓硫酸中进行。氯磺酸、三氧化硫也可用于磺化反应。

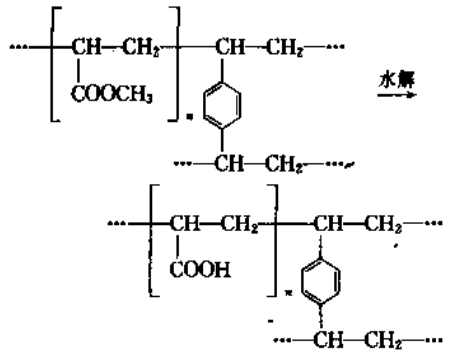
强酸性磺酸基阳离子交换树脂是用量最大的品种。工业上，苯乙烯和二乙烯苯的共聚在装有特殊搅拌器的反应釜中进行。为了提高共聚球体的合格率，有些厂家将聚合釜加工成瘦长型，内装多层桨式搅拌。典型的工艺是在反应釜中加入去离子水，再加入约1%的分散剂聚乙烯醇（先以热水溶解），搅匀。苯乙烯和二乙烯苯分别用NaOH溶液或强碱性阴离子交换树脂脱去阻聚剂（对苯二酚），再按一定的比例混合，加入单体总量0.5%的引发剂过氧化苯甲酰，溶解，搅匀，加入反应釜中。严格控制搅拌速度，使单体在水相中分散成 ϕ0.35～0.6mm 液珠，升温至80℃进行聚合，后期再升温至90～95℃，维持6～8h，以聚合完全。为了防止共聚过程中球体的粘连，单体与水的比例一般要控制在1∶3～5。

共聚球体经热水洗涤，干燥，筛分，一般合格球体的收率可达90%左右。

磺化反应也在反应釜中进行。在反应釜中按1∶5∶0.4的比例加入共聚球体，浓硫酸（92.5%）和二氯乙烷，升温至82℃维持4h，蒸出二氯乙烷，降温，缓慢加水或逐渐稀释的稀硫酸，至接近中性，再用稀NaOH溶液转成 Na^+型，水洗至中性，沥出游离水分，包装，便得到最终产品。交换容量为4.5mmol/g左右。树脂的力学强度与交联剂的质量，交联度及共聚和磺化反应的速度有关，特别是磺化后用水或稀硫酸进行稀释的速度对树脂强度的影响极大。

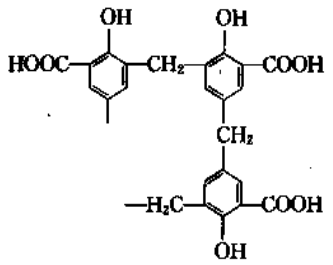
弱酸性阳离子交换树脂是将丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸甲酯与DVB进行悬浮共聚再经水解制得的[11]，反应式如下：





弱酸树脂的工业生产也是在反应釜中进行。为防止丙烯酸酯单体在水中溶解，一般在水相中加入20～30%的NaCl。交联共聚方法与苯乙烯/二乙烯苯共聚物的制法相似。共聚物的水解是在乙醇中，用20%的NaOH，于78℃反应8h，水洗至近中性，再用盐酸转型，得到H^+型产品。交换容量视交联度，可达8～12mmol/g。此类树脂在由H^+型转成Na^+型时，体积变化较大，可达60～100%。

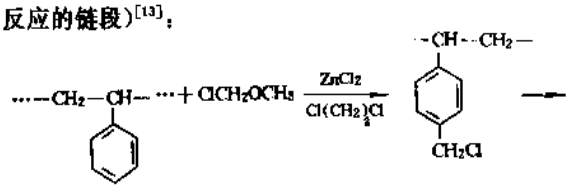
用苯酚、甲醛或水杨酸、甲醛进行缩聚，可以直接得到含酚基或含酚基、羧基的弱酸性阳离子交换树脂。早期的酚醛型树脂是缩聚成块状固体，再粉碎成无定形颗粒。后来是将预聚到一定程度的浆状液，悬浮分散在邻二氯苯、透平油或液体石蜡中继续进行聚合，制成球状颗粒[12]，以改善其水力学性能。其化学结构为：

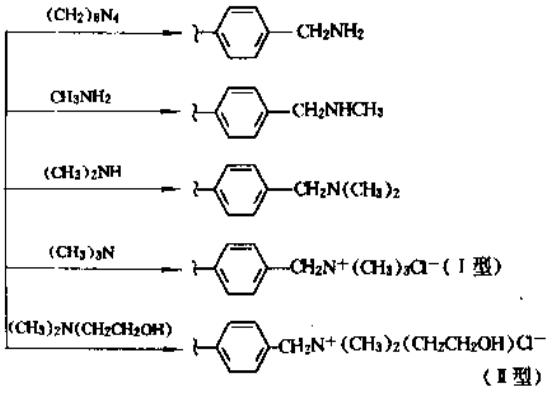


将苯乙烯、DVB共聚物在三氯化铝催化下与三氯化磷反应，可制得膦酸树脂。

2.3.2 阴离子交换树脂的合成

工业用的阴离子交换树脂多以交联聚苯乙烯为骨架。先将交联聚苯乙烯在氯化锌的催化下与氯甲醚进行Friedel-Crafts反应，再与相应的胺进行反应，即可得到各种阴离子交换树脂；反应如下式（为简化式，只写出起反应的链段）[13]：





用于生产阴离子交换树脂的骨架共聚物也是由苯乙烯与二乙烯苯共聚而成的，其制法与强酸性阳离子交换树脂骨架共聚物的制法相同。氯甲基化和胺化的主要设备也是普通反应釜。在反应釜中按共聚球体：氯甲醚＝1：2.5～5的比例投料，使共聚物在氯甲醚中预先膨胀2h。再按共聚球体：氯化锌＝1：0.4～0.6的比例分四次加入氯化锌，由于氯甲基化在初始阶段的反应速度很快，前两次加入氯化锌时，温度应控制在25℃以下，后两次加入氯化锌也不应超过35℃，最后在38～40℃继续反应8～10h，取样测共聚物的氯含量应达到14%以上。

在生产中必须严格控制，尽量避免或减少泄漏，以防危害操作工人的健康和污染环境。

中国及国外曾研究过一些替代或减少氯甲醚用量的方法，如用甲缩醛、甲醇和盐酸进行氯甲基化，用氯甲基苯乙烯与二乙烯苯共聚直接得到氯甲基化共聚物；用磺酰氯使交联乙烯基甲苯氯化等；这些方法虽前景诱人，但均未达到替代或革除氯甲醚的阶段。

氯甲基化共聚球体与不同的胺反应可得到一系列强碱性或弱碱性阴离子交换树脂。如在反应釜中按氯甲基化共聚物：NaCl：$(CH_3)_3N\cdot HCl$：二氯乙烷（或苯）＝1：0.1：0.8：0.18投料，在搅拌下膨胀2h，于30℃下，分批或连续加入20%NaOH，使pH值维持在11～12，反应6～8h，然后放入过滤器中，水洗至pH8～9，加盐酸调pH至2～3，浸泡1h，水洗至近中性，沥干游离水，得到强碱性阴离子交换树脂，交换容量3.5～4.2mmol/g。

丙烯酸酯与二乙烯苯共聚物在二乙苯或苯乙酮存在下，于130～150℃与多乙烯多胺进行胺解，得到弱碱性阴离子交换树脂。若再以甲酸，甲醛进行甲基化，可得到叔氨基弱碱性阴离子交换树脂。此类阴离子交换树脂交换容量高，交换速度快，容易再生，抗污染性能好。

由甲醛与芳香胺或环氧氯丙烷与多乙烯多胺进行缩聚，可以直接得到弱碱性阴离子交换树脂。

2.3.3. 大孔型离子交换树脂的合成[14,15]

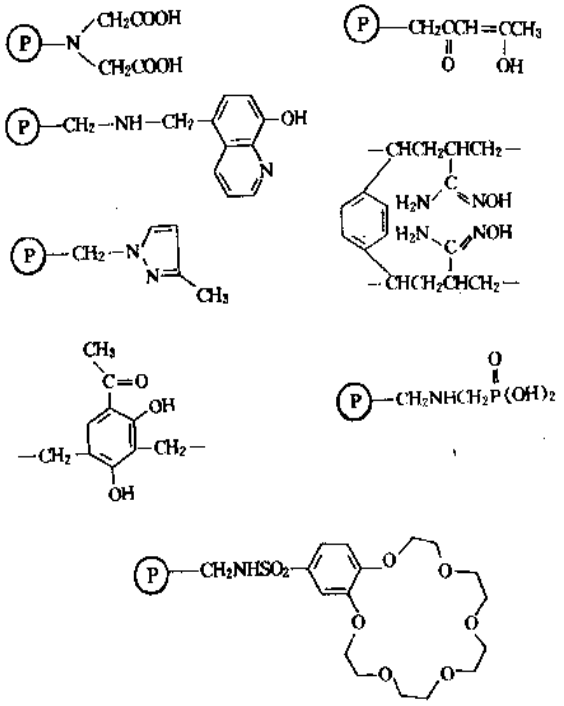
制备凝胶型离子交换树脂的方法均可用于合成大孔

型离子交换树脂。只要在聚合时加入一定量的惰性物质作致孔剂，其最终产品即为大孔型离子交换树脂。常用的致孔剂有汽油、煤油、石蜡、聚苯乙烯、甲苯等。

所用致孔剂一般可与单体混溶；但随着聚合物链的增长，出现相分离，聚合物沉淀出来。待聚合结束，将致孔剂除去之后，便可得到具有“烧结”型结构的共聚物，此即大孔共聚物。经进一步功能基反应，引入离子交换基团，得到大孔型离子交换树脂。根据不同用途的需要，大孔型树脂的孔结构可通过致孔剂和交联度的选择进行调节。

2.3.4. 其他类型离子交换树脂的合成

除上述阳离子、阴离子交换树脂之外，还有螯合树脂、氧化-还原树脂、两性树脂等品种。这些树脂在合成方法上与一般阳离子、阴离子交换树脂相似。它们虽然在性能和作用机理方面不一定是典型的离子交换，但仍将其列入离子交换树脂的品类之中。其中螯合树脂是一个非常重要的大类，品种繁多。文献报道的约有两百种。在结构上均含有具有未成键孤对电子的 O、N、S、P、As 等原子的基团[16~23]，能与具有空的价电子轨道的离子或原子形成螯合物。如：



上面各分子式中Ⓟ表示球状交联聚合物。

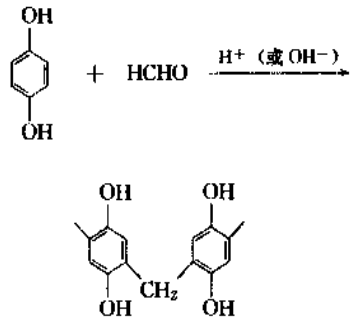
螯合树脂的品种虽多，但实际生产和应用的只有少数几种，其中最主要的是亚胺二乙酸基树脂。其生产方法是聚苯乙烯型伯胺树脂Ⓟ—NH_2 与氯乙酸反应，反应式如下：

$$Ⓟ\text{-}NH_2 + ClCH_2COOH \xrightarrow[60℃]{Na_2CO_3} Ⓟ\text{-}N(CH_2COONa)_2$$

中国产的 D401，国外的 Dowex A-1、Diaion CR-10、Amberlite IRC-718 都是此种树脂。

两性树脂是指在同一树脂球体内含有酸性和碱性两种交换基团。合成方法是将丙烯酸类单体吸入弱碱性阴离子交换树脂中进行聚合，再经水解，得到弱酸-弱碱型两性树脂。另一种方法是将弱酸性阳离子交换树脂及弱碱性阴离子交换树脂的细粉以聚乙烯醇包埋、交联，制成复合型两性树脂[24]。

氧化-还原树脂中最重要的品种是含有氢醌基团的树脂，可由缩聚方法制得[25]，反应式如下：



此外，将离子交换树脂细粉涂布在塑料膜上，或使塑料膜吸入单体，再经聚合和功能基化可以得到离子交换膜。将单体聚合、制成膜、再功能基化，可以制成性能更好的均相离子交换膜[26]。

2.4. 规格与分析方法

离子交换树脂的性能受多种质量指标的影响，表 4 为摘自南开大学化工厂产品目录的主要离子交换树脂的品种及其规格。

离子交换树脂品种繁多，技术、质量指标的测试也是一项复杂的工作。表 5 列出一些项目的测试方法。

2.5. 经济概况

离子交换树脂的生产已形成了一个专门的行业。中国离子交换树脂的产量 90 年代初已达 $6\times10^4m^3$，约 45kt，在品种、数量和质量上均达到了较高的水平，基本上可以满足各方面的需要。主要生产厂家有沈阳有机化工厂、上海树脂厂、丹东化工三厂、南京树脂厂、争光化工厂、西安电力树脂厂、南开大学化工厂、皖东化工厂和江阴有机化工厂等。加上其他规模较小的生产厂，总数有三十多家。

国外生产离子交换树脂的公司有三十多家，90 年代初总产量估计在 300kt 左右。主要生产厂家及其产品的牌号见表 6。

表 4 部分中国产离子交换树脂的规格

类型	编号①	生产厂牌号	骨架结构	交换基团	交换容量		含水量 %	粒度⑤,%	湿真密度 g/ml	湿视密度 g/ml	转型膨胀率 %
					mmol/g	mmol/ml					
强酸性	001×7		交联 PS②	$—SO_3H$	4.5(Na 型)	1.8	45～55	≥95	1.23～1.28	0.75～0.85	Na→H,8～10
强酸性	D001	D72	交联 PS	$—SO_3H$	4.2(Na 型)	1.4	50～55	≥95	1.20～1.30	0.75～0.80	Na→H,9～10
强碱性	201×7		交联 PS	$—N(CH_3)_3OH$	3.6(Cl 型)	1.3	40～50	≥95	1.06～1.11	0.65～0.75	Cl→OH,18～22
强碱性	D201	D296	交联 PS	$—N(CO_3)_3OH$	3.6(Cl 型)	1.1	50～60	≥95	1.05～1.10	0.65～0.75	Cl→OH,18～20
弱酸性	111	110	交联 PMA③	—COOH	12(H 型)	4	70～80	≥95	1.10～1.15	0.70～0.80	H→Na,70～75
弱酸性	D111	151	交联 PMA	—COOH	9.0	3	70～80	≥95	1.10～1.15	0.70～0.75	H→Na,75～80
弱碱性	D301		交联 PS	$—N(CH_3)_2$	4.5	1.4	50～60	≥95	1.05～1.12	0.65～0.70	碱→盐,15～20
弱碱性	D302	D390	交联 PS	$—NH_2$	4.5	1.2	50～60	≥95	1.05～1.12	0.65～0.70	碱→盐,15～20
弱碱性	331	330	EP④	$—NH_2$ $—NHCH_3$ $—N(CH_3)_2$	9.0		60～70	0.3～2.0mm		0.65～0.80	碱→盐,<28
螯合性	D401		交联 PS	$—N(CH_2COOH)_2$		0.6(Cu)	45～55	≥95	1.10～1.15	0.70～0.80	H→Na,30～40

① 按中国国家标准规定的命名原则应当给予的编号。

② PS—聚苯乙烯。

③ PMA—聚甲基丙烯酸酯。

④ EP—环氧氯丙烷/多乙烯多胺。

⑤ 粒径 0.3～1.2mm。

表 5　离子交换树脂的测试方法

测 试 项 目	测 试 方 法
化学指标	
交换容量	GB 5760—86,GB 11992—89 GB 8144—87
含水量	GB 5757—86,GB 5759—86
物理指标	
粒度	GB 5758—86
强度	GB/T 12598—90
湿真密度	GB 8330—87
表观密度,骨架密度	比重瓶法
比表面	低温 N_2 吸附法;B.E.T.装置
孔体积	汞比重瓶和正庚烷比重瓶法
平均孔径	汞比重瓶和正庚烷比重瓶法
孔径分布	压汞法或 N_2 吸附法
工程技术指标	
湿视密度	GB 8331—87
转型膨胀率	GB 11993—89
再生剂耗量	①
淋洗水耗量	①
工作交换容量	①

① 根据使用方式,模拟操作条件进行测试。

表 6　国外离子交换树脂牌号及生产厂

牌　号	生产厂(公司)	国　别
Amberlite	Rohm and Haas	美国
Diaion	三菱化成	日本
Dowex	Dow	美国
Duolite	Diamond Shamrock	美国
Duolite	Diaprosim	法国
Imac	Akzo	荷兰
Ionac	Ionac	美国
Kastel	Montecatini	意大利
Lewatit	Bayer	联邦德国
Ostion	Ostion	前捷克斯洛伐克
Relite	Resindion	意大利
Wofatit	Wolfen	前民主德国
AB,Ky		前苏联

2.6.　安全与储存

商品离子交换树脂是无毒的高分子材料。在长期储存时亦有很好的稳定性。因一般含有 50%左右的水分,在储存与运输过程中应防止冷冻,否则会引起树脂破裂。干的离子交换树脂在放入水或极性较强的溶剂中时,也会因急剧的溶胀而碎裂,因此,含水的离子交换树脂都是装在密封的塑料袋中,以防失水;再加上硬纸箱、铁桶、木桶或塑料桶等外包装,在 0℃以上贮存和运输。

2.7.　应　用

2.7.1.　静态方式

所谓静态方式是指将离子交换树脂浸泡在欲处理的液体中,在搅拌的情况下使离子交换达成平衡。再经过滤,使离子交换树脂与液体分离。达成平衡的离子交换树脂,经洗脱,再生后可继续使用。

只有在下述情况下才采用静态交换:(1)在达成静态离子交换平衡时,有足够大的交换量;(2)要处理的液体为粘度较大,难于过滤的浆状液;(3)离子交换树脂的再生比较容易。

2.7.2.　离子交换柱

在大多数情况下,离子交换树脂都是装在专门设计的交换柱中使用的。根据使用目的,离子交换柱可以有不同的结构。通用的固定床交换柱的结构如图 3 所示。

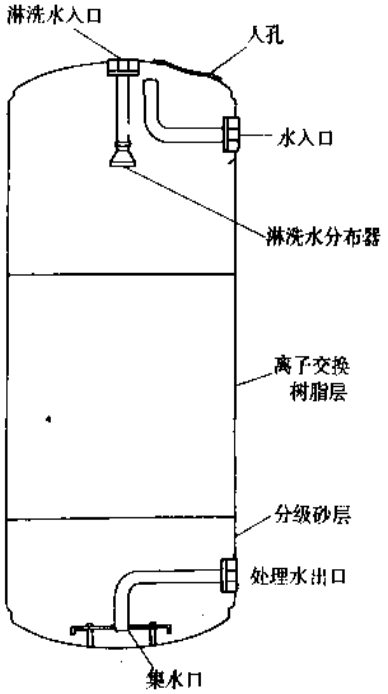


图 3　离子交换树脂柱[27]

离子交换树脂一般只装填到柱高三分之二的位置,上面留有一定的自由空间,使树脂层在反洗时能够松动,向上膨胀,除去某些机械杂质。分级砂层为离子交换树脂的支持物,以防树脂颗粒漏出,一般用石英砂。

柱式操作有许多优点。离子交换柱可与其他设备组成一个密闭系统,实现操作的连续化、自动化。在离子交换过程中,溶液自上而下(或自下而上)的流经树脂层,逐步地进行离子交换。

离子交换过程可用图4表示。图中，a为继续进行离子交换；b为保护层消失，开始泄漏。当离子交换树脂饱和层和交换层逐渐下移，保护层消失之后，溶液中的离子开始泄漏，就要停止运行，进行再生。再生可以采取顺流的方式，但若用逆流的方式，再生效率更高。

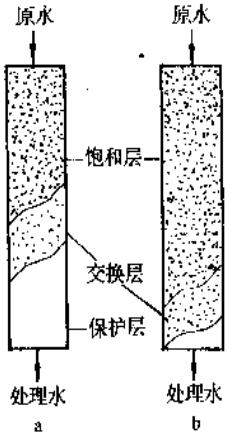


图4　离子交换过程示意图

2.7.3. 离子交换树脂的再生

离子交换树脂的再生，是指在运行失效之后，以适当的溶液淋洗树脂，将交换到树脂上的离子洗脱，使树脂的交换基团恢复到交换前的状态，因而可继续下一周期的离子交换。一般情况下，阳离子交换树脂和阴离子交换树脂分别以H^+和OH^-型使用。用HCl或H_2SO_4（一般5%或2%的溶液）可使阳离子交换树脂再生，反应式如下：

$$R—SO_3Na+HCl \longrightarrow R—SO_3H+NaCl$$

用NaOH可使阴离子交换树脂再生，反应式如下：

$$R\quad N^+(CH_3)_3Cl^-+NaOH \longrightarrow R—N^+(CH_3)_3OH^-+NaCl$$

为使离子交换树脂再生得比较彻底，一般采用柱式再生方式，使再生下来的Na^+或Cl^-等离子随再生液不断地流出柱外。更合理的方式是采用逆流再生式，使再生液首先进入树脂的保护层，再经饱和层流出。

再生以前一般需要进行反洗，使树脂松动，以去除聚集在树脂层中的悬浮杂质。再生液的配制应使用纯水，尤其是再生阴离子交换树脂时，若使用自来水配制NaOH溶液，往往会产生$Ca(OH)_2$，$Mg(OH)_2$沉淀，污染阴离子交换树脂，使出水水质下降。再生液流经树脂层的流速要低于运行流速，一般可控制空间流速SV（流出液体积/树脂体积）为3～6。

离子交换树脂在纯水制备工艺中常使用混床。混床中树脂的再生过程如图5所示。

图5表示，运行结束后先进行反洗，使树脂分层；再用5%HCl和5%NaOH分别再生阳离子和阴离子交换树脂；用纯水将两种树脂分别洗至pH为2～4和9～10以后，通入空气使树脂混合，即可再运行。

再生剂的用量对强酸或强碱性离子交换树脂来说，要远远超过理论需要量，而对于弱酸，弱碱性树脂，则酸，碱用量只需略高于理论量即可。虽然再生剂的用量足够多，树脂的交换能力可以完全恢复，但这需要耗用太多的再生剂（理论需要量的几倍至几十倍）。从经济的角度考虑，往往只将树脂再生到一定的程度（如80%）即

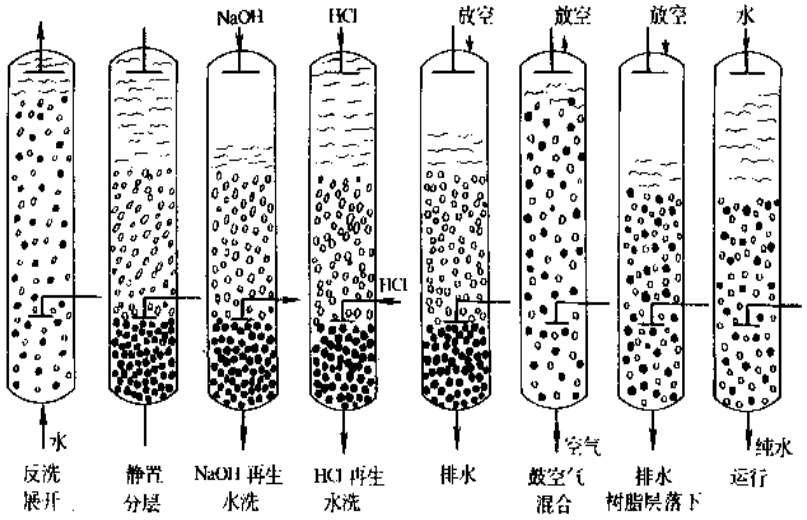


图5　混床的再生程序

可。此时再生剂的用量称为再生水平，以 mol（再生剂）/mol（树脂）表示。在实用上也常用 mol 或 mmol/g 或 ml 树脂表示再生剂的用量（或称比耗）。再生后树脂的交换量与总交换量之比称为再生效率。一些树脂的再生剂用量和再生效率的关系如图 6，表 7 所示为再生剂用量。

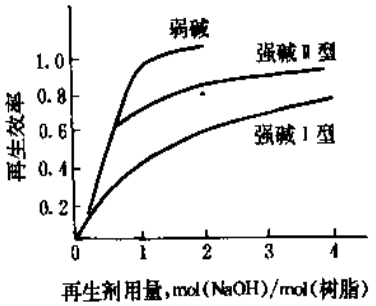


图 6　再生效率与再生剂用量的关系

表 7　一些树脂的常见再生剂用量

树脂	再生后的离子形式	再生剂	再生剂用量,g/L(树脂)
强酸型	H^+	HCl	60～160
弱酸型	H^+	HCl	30～80
强碱型	OH^-	NaOH	60～120
弱碱型	游离碱	NaOH	30～60

离子交换树脂经过再生之后可以反复多次使用。每一次运行-再生称为一个周期。通常交换运行的时间应远大于再生处理时间。每一个周期的典型过程如图 7 所示：

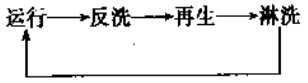


图 7　离子交换树脂运行及再生的典型过程

2.7.4. 应用领域

离子交换树脂的用途十分广泛。如工业领域中的分离、纯化、回收、催化，化学分析中的纯化、富集等都可用离子交换树脂。从经济的观点来看，离子交换技术比较适合于处理浓度小于 40mol/m^3 的稀溶液。在这种情况下离子交换技术优于结晶、萃取和沉淀-过滤等方法。在某些场合，如纯水及超纯水的制备，离子交换技术还是不可取代的唯一有效的方法。如果被处理溶液的浓度较大，用离子交换树脂处理的溶液体积相对较少时，处理费用较高。这时用其他方法进行预处理，然后再进行离子交换，往往也是非常有效的。实际上，即使是处理稀溶液，采用适当的预处理与离子交换相结合的方法，对于提高离子交换树脂的处理能力，防止树脂的污染，延长树脂的使用寿命也是行之有效的。

(1) 水处理　目前离子交换树脂用量最大的领域是水处理，有多种规格的离子交换树脂和各式各样的水处理工艺及设备，用以满足不同用途的需要。

a. 水的软化　水中的 Ca^{2+}、Mg^{2+} 含量在 0.4mmol/L 以上时称为硬水。若硬水中同时还存在着 HCO_3^-，则加热时会产生碳酸钙、碳酸镁沉淀。低压锅炉在使用这种水时，必须预先去除 Ca^{2+}、Mg^{2+}，以防锅炉在运行中结垢。用离子交换树脂将水进行软化的过程是使原水通过 Na^+ 型强酸离子交换树脂柱，进行如下交换：

$$2RNa+Ca^{2+}(\text{或 }Mg^{2+})\longrightarrow R_2Ca+2Na^+$$

此过程只是将水中的 Ca^{2+}、Mg^{2+} 交换成了 Na^+ 因而水中总的离子浓度没有减少。失效的树脂可用 10～15%的 NaCl 溶液进行再生，如下式：

$$R_2Ca(\text{或 }Mg)+2Na^+\longrightarrow 2RNa+Ca^{2+}(\text{或 }Mg^{2+})$$

如果水中 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 的当量数超过 Ca^{2+}、Mg^{2+}，则这种具有“负硬度”的水还有一定的碱性。将碱性硬水分别经 H^+ 型和 Na^+ 型强酸性阳离子交换树脂处理，然后再使两部分流出水混合，可以同时实现水的软化和脱碱，如下式：

$$2RNa+Ca^{2+}(\text{或 }Mg^{2+})\longrightarrow R_2Ca+2Na^+$$
$$2RH+Ca^{2+}(\text{或 }Mg^{2+})\longrightarrow R_2Ca+2H^+$$
$$H^++HCO_3^-\longrightarrow H_2O+CO_2\uparrow$$

此种处理方式称为“分流法”或“H^+-Na^+ 混合”工艺。除脱碱、软化作用外，还可部分脱盐。以这种工艺处理的水适合于快装锅炉使用。

用弱酸性阳离子交换树脂对碱性硬水进行软化，可使再生费用大大降低。但对 Ca^{2+}、Ma^{2+} 的去除并不十分彻底。若要实现完全的软化还需再经强酸性阳离子交换树脂处理。

b. 去离子水制备[28]　去离子水在现代工业中的重要性越来越大，像高压锅炉、核反应堆、电子工业和制药等都需要质量很高的去离子水。与其他方法相比，离子交换技术无论在经济上还是在制取的纯水质量上都具有无可比拟的优点，因而在上述部门得到了普遍的应用。

用离子交换树脂制取去离子水的工艺过程是使原水通过 H^+ 型强酸性阳离子交换树脂和 OH^- 型阴离子交换树脂混合树脂床，同时除去水中的阳离子和阴离子，如下式：

$$RH+M^+\longrightarrow RM+H^+$$
$$ROH+A^-\longrightarrow RA+OH^-$$

此处 M^+ 和 A^- 分别表示水中的阳离子(如 Na^+,Ca^{2+},Mg^{2+}等)和阴离子(如 Cl^-,SO_4^{2-} 和 NO_3^- 等)。由此法制得的水纯度很高,可用于核反应堆及电子工业。

现在已有多种离子交换树脂和去离子水制备工艺用于实际生产,可根据原水水质和不同用途的需要进行选择,以下为其中的两种工艺:

(a) 复床式　由强酸性阳离子交换树脂柱和强(或弱)碱性阴离子交换树脂柱组成。出水质量较差。

(b) 混床式　将强酸性阳离子交换树脂与强碱性阴离子交换树脂以一定比例混合,装入同一个交换柱中进行脱盐。

常用的去离子水制备系统见图8至图10a,b,c。图中:SAC 为强酸性阳离子交换树脂;SBA 为强碱性阴离子交换树脂;WBA 为弱碱性阴离子交换树脂;MB 为强酸、强碱性混合离子交换树脂;DG 为脱气(CO_2)塔;ED 为电渗析器。

图8　软化水制备装置

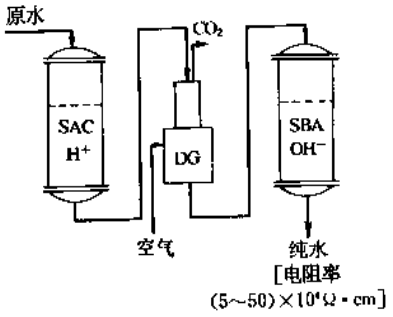


图9　复床式纯水制备系统

(2) 化工催化　H^+型强酸性阳离子交换树脂和 OH^-型阴离子交换树脂可以代替酸和碱,用作酯化、皂化、烯烃水合、醇脱氢和缩聚等许多有机化学反应的催化剂,其特点是催化剂易于与反应体系分离,并能回收反复使用,而且不腐蚀反应器;同时在很多应用中显示出良好的催化选择性,因而可改进产品的质量,提高产品的收率,并可消除废酸、废碱对环境的污染,还可使生产连续化。

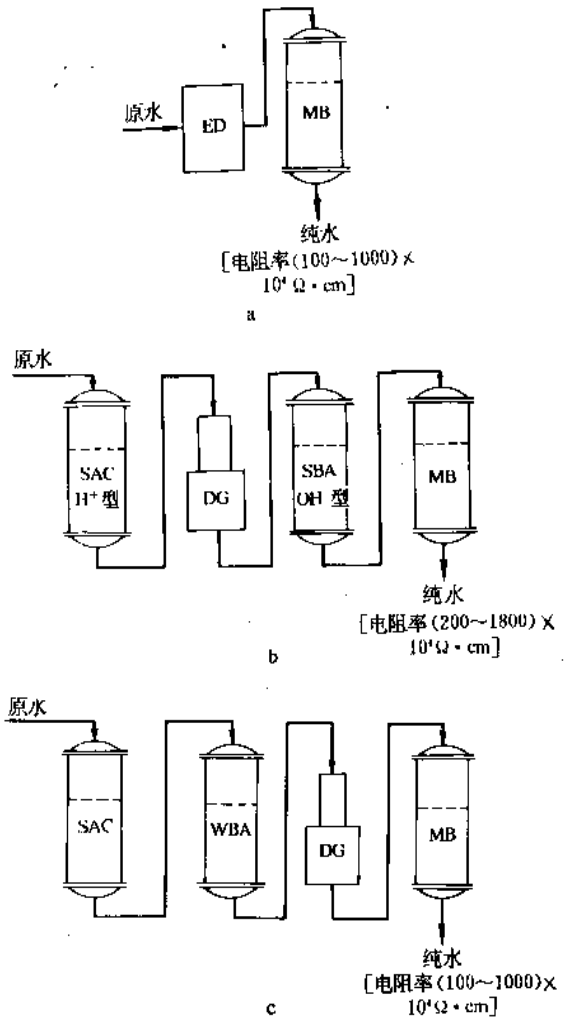


图10　有混床的纯水制备系统

在实际生产中,强酸性阳离子交换树脂使用的更多一些。如,异丁烯水合制叔丁醇[29],莰烯水合制异龙脑等[30]。后者对合成樟脑的生产工艺有较大的改进。传统工艺是使莰烯在硫酸的催化下与冰醋酸进行酯化,再用氢氧化钠进行皂化得到异龙脑,并进而制得樟脑。用D001CC 树脂可使莰烯直接水合得到异龙脑。

用强酸性阳离子交换树脂进行催化酯化非常成功[31],如甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、苯乙酸与乙醇、异丙醇、乙二醇、1,2-丙二醇、甘油、环己醇等均可在强酸性阳离子交换树脂的催化下进行酯化反应,并且羧酸酯的收率也相当高。

以强酸性阳离子交换树脂为催化剂使丙烯水合制异丙醇[32],以及在聚乙烯醇生产中使副产物醋酸甲酯水解,以回收醋酸和甲醇,均已获得工业化应用。

强碱性阴离子交换树脂可用作脂肪酸(如丙烯酸)、对苯二甲酸与环氧乙烷反应的催化剂。

(3) 化工产品的提纯　离子交换树脂可以简单而有效地从非电离的或电离度很小的有机或无机体系中去除有机或无机酸、碱、盐等杂质。如从甲醛水溶液中去除甲酸,用 Lewatit TP-207 螯合树脂去除酒中的重金属铜和锌等。

对于某些能够电离的物质,也能在一定的条件下利用其分配系数的差别,用适当的离子交换树脂将可电离的杂质去除。如用强酸性阳离子交换树脂可从铂系金属(Rh^{3+}、Ir^{3+}、Pt^{2+}、Pd^{2+})中定量地去除 Fe^{3+}、Co^{2+}、Ni^{2+}、Cu^{2+}等杂质金属[33];用阴离子交换树脂,在适当浓度的盐酸溶液中,去除 Co^{2+}、Ni^{2+}中的 Fe^{3+}、Zn^{2+}、Cd^{2+}等杂质(与盐酸形成负离子络合物);用亚氨二乙酸基螯合树脂从 W^{6+} 和 Mo^{6+} 的混合溶液中选择性地分离出 Mo^{6+}[34]。

(4) 糖脱色、脱钙　在制糖工业中从粗糖中去除色素、无机盐和其他杂质是非常重要的工艺过程,应用离子交换法十分有效。在蔗糖生产中,一般使用强碱性阴离子交换树脂,去除蔗糖中的色素、磷酸根和硫酸根。若在后面再用弱酸性阳离子交换树脂处理,既可除掉钙和镁,以避免在浓缩时的结垢现象,也可降低精糖的灰分。后又发现伯氨基树脂的脱色效果更佳[35]。

甜菜糖的精制比较复杂[36],较先进的处理工艺是使原糖液先经过 HCO_3^- 型的弱碱性阴离子交换树脂,将糖液中的无机盐转变成重碳酸盐;再加入氧化钙,并鼓入二氧化碳,利用碳酸钙沉淀去除一些杂质和部分色素;过滤以后再使糖液流经弱酸性离子交换树脂柱和弱碱性离子交换树脂柱,以去除残余的色素和无机盐,使精糖的结晶收率和质量提高。

甜菊糖的生产也广泛采用了离子交换树脂脱色、脱盐的工艺[37],大孔型阳离子交换树脂及阴离子交换树脂显示了较好的使用性能。

(5) 在抗生素提取和精制方面的应用　生产抗生素的发酵液含有大量的有机和无机杂质,而抗生素的浓度很低。用离子交换树脂(或吸附树脂)直接从发酵液中提取抗生素可使分离提纯工艺大大简化。链霉素的生产是最成功的例子。其工艺是先用弱酸性阳离子交换树脂从发酵液中将链霉素提取出来,再以弱碱性伯胺树脂精制,去除二链胺、链霉胍等杂质,得到纯度很高的链霉素[38]。庆大霉素则是先用弱酸性阳离子交换树脂(Amberlite IRC-50)从发酵液中提取,再经强碱性阴离子交换树脂(Amberlite IRA-900)脱色和离子交换色谱提纯[39]。

其他抗生素,如春雷霉素、庆大霉素、新霉素等也可用离子交换法进行分离、提纯。

(6) 在污水处理方面的应用[40]　用离子交换树脂处理工业废水已成为一种重要的环境保护措施,有的还可同时回收重要的化工原料,因而获得了广泛的应用。

电镀废水的处理以离子交换法最为成功[41,42]。镀铬废水的 Cr^{6+}(CrO_4^{2-})可以用弱碱性阴离子交换树脂去除。若将含 Cr^{6+}废水先通过强酸性阳离子交换树脂,去除废水中的阳离子,使废水的 pH 降到 2～4,此时 Cr^{6+} 以 $Cr_2O_7^{2-}$ 的形式存在,用叔氨基弱碱性阴离子交换树脂 D301 进行交换,可提高树脂的交换量达 70g(Cr)/L(树脂)。

含铜及含镍的电镀废水可用 NH_4^+ 或 Na^+型弱酸性阳离子交换树脂处理[7,36],水可以达到排放标准,铜及镍可以回收。含汞(以负离子络合物形式存在)[43]及含 CN^- 废水可用强碱性阴离子交换树脂处理,而含镉及铅的废水则用强酸性阳离子交换树脂进行处理[36]。

放射性污染水的处理用混合床离子交换树脂法较好,可以彻底去除水中所有的放射性物质[44]。

(7) 在分析化学方面的应用[45]　离子交换树脂用于化学分析,主要是进行富集、分离,以提高测定的灵敏度和准确性。也用于去除干扰离子及纯化试剂等。新发展是用作离子色谱仪和氨基酸分析仪的柱填料;把离子交换树脂当作呈色载体的离子交换剂比色法更使比色分析的灵敏度达到了 ppb 级的水平[46],而且简单、快速。用离子交换树脂与石墨粉制成树脂-炭糊修饰电极,用于电化分析,可把分离、富集与测定结合起来,具有很高的选择性和灵敏度。

此外在湿法冶金方面可用于铀、金、钴、铜、镍等金属的回收与分离以及稀土的分离与纯化等[47]。也可做为药物用以去除人体过量的胃酸、血液里的毒物和钙以及作病人难于服用药物的载体等[48]。

参考文献

[1] Dorfner, K., "Ion Exchangers", p. 59, Walter de Grunter, Berlin, New York, 1991.

[2] Grimshaw, R. W., Harland, C. E., "Ion Exchange: Introduction to Theory and Practice", p. 36, The Chemical Society, London, 1975,

[3] Dorfner, K., "Ion Exchangers", p. 1284, Walter de Grunter, Berlin, New York, 1991.

[4] GB 1631—79。

[5] Rohm and Haas Co., "Ion Exchange with the Amberlite Resins", USA, 1974.

[6] Sederel, W. L., Dejong, G. J., *J. Appl. Poly. Sci.*, **17**, 2835(1973).

[7] Dorfner, K., "Ion Exchangers, Properties and Applications", p. 37, Ann Arbor Science Publishers, Inc., New York, 1972.

[8] Hilgen, H., Dejong, G. J., Sederel, W. L., *J. Appl. Poly. Sci.*, **19**, 2647(1975).

[9] Kun, K. A., Kunin, R., *J. Polymer Sci.*, **C-16**, 1457

(1967).
[10] 刘永宁、史作清、范云鸽、何炳林，高等学校化学学报，**1**，154(1994)。
[11] 何炳林、周朝华，化学学报，**24**，36(1958)。
[12] 何炳林、肖绪，南开大学学报(自然科学)，(2)，49(1956)。
[13] 钱庭宝，《离子交换剂应用技术》，21页，天津科学技术出版社，天津，1984年。
[14] Kunin, R. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 305(1962).
[15] 何炳林、钱庭宝、张全兴、林孝元，南开大学学报(自然科学)，**5**(2)，103(1964)。
[16] 李效白、史作清、何炳林、王家廉，化学试剂，**3**，129(1982)。
[17] Despic, A. R., Kosanovic, D., *Makromol. Chem.*, **29**, 151(1958).
[18] Warshawsky, A., Deshe, A., Rossey, G., Patchornik, A., *Reactive Polymers*, **2**, 301(1984).
[19] Warshawsky, A., Kahana, N., *Reactive Polymers*, **4**, 264(1986).
[20] Myasoedova, G. V., Antokolskaya, I. I., Shvoeva, O. P., Bolshakova, L. I., Savvin, S. B., *Talanta*, **23**, 866(1976).
[21] Colella, M. B., Siggia, S., Barnes, R. M., *Anal. Chem.*, **6**, 967(1980).
[22] Parmar, J. S., Patel, M. R., Petel, M. M., *Angew. Makromol. Chem.*, **93**, 1(1981).
[23] 张政朴、钱庭宝、徐国勋、缪振亚，离子交换与吸附，**1**，42(1988)。
[24] Marinsky, J. A., Marcus, Y., "Ion Exchange and Solvent Extraction", vol. 7, chapt. 5, Marcel Dekker, Inc., New York, 1977.
[25] Verplanck, V., Cassidy, H. G., *J. Polym. Sci.*, **19**, 307(1956).
[26] 王振堃，《离子交换膜—制备、性能及应用》，48～67页，化学工业出版社，北京，1986年。
[27] 同[2]，p. 82.
[28] 第十设计院，《纯水制备》，78～117页，国防工业出版社，北京，1972年。
[29] Chang, W. K. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 7233(1977).
[30] CN-GK 85104105(1986)，何炳林、刘永勋。
[31] 魏荣宝、梁亚、薛其峰、车荣睿，离子交换与吸附，**5**，348(1990)。
[32] Neier, W., Woellner, J., *Chem. Technol.*, **3**, 95(1973).
[33] 江林根、黄燕，离子交换与吸附，**2**，105(1991)。
[34] *Chem. Abstr.*, **118**, 63702(1993).
[35] 陈树功，《现代制糖工艺理论》，255～256页，轻工业出版社，北京，1988年。
[36] 夏笃祎，《离子交换树脂》，194～196页，化学工业出版社，北京，1983年。
[37] 特許公報 昭57—86264(1982)，小川進.
[38] 何炳林、刘宣亚、刘春艳、王坚，南开大学学报(自然科学)，(2)，58(1977)。
[39] Pirotta, M., "Abstr. 4th Symp. Ion Exchange Resins", p. 27, Hungary, 1980.
[40] Calmon, C., Gold, H., "Ion Exchange for Pollution Control", vol. 1, p. 161, Boca Raton, Florida, 1979.
[41] Pawlowski, L., Kotowski, M., Bolto, B. A., Mcneill, R., *Stud. Environ. Sci.*, **23**, 491(1984).
[42] 马忠信，电镀工业，**10**，31(1987)。
[43] 车荣睿，水处理技术，**4**，195(1989)。
[44] Ю. В. Кузнецов 等著，蔡著先、马德纲译，《水质放射性污染净化原理》，171页，中国建筑工业出版社，北京，1980年。
[45] Marhol, M., "Ion Exchangers in Analytical Chemistry—The Properties and Use in Inorganic Chemistry", p. 160, Academia/Prague, 1982.
[46] 张贵珠、史慧明，离子交换与吸附，**2**，58(1987)。
[47] Kunin, R., "Ion Exchange Resin", pp. 189～209, Robert E. Krieger Publishing Co., Huntington, N. Y., 1972.
[48] 同[7]，pp. 231～236.

lizi jiaolian juhewu

离子交联聚合物　Ionomer Polymers；Ionomers

谢洪泉　华中理工大学化学系

1. 总论 …… 240
1.1. 定义及历史发展 …… 240
1.2. 分类 …… 241
1.3. 合成方法 …… 241
1.3.1. 含酸基单体的共聚 …… 241
1.3.2. 聚合物的反应 …… 241
1.3.3. 遥爪型羧基聚合物的中和 …… 241
1.3.4. 其他 …… 241
1.4. 结构 …… 241
1.4.1. 离子簇及多重离子对 …… 241
1.4.2. 表征方法 …… 242
1.5. 性能 …… 243
1.5.1. 玻璃化转变温度 …… 243
1.5.2. 熔融粘度 …… 243
1.5.3. 力学性能 …… 243
1.5.4. 吸水性 …… 244
1.5.5. 溶液性质 …… 244
1.6. 应用 …… 244
2. 离子交联塑料 …… 244
2.1. 概述 …… 244
2.2. 制备 …… 245
2.3. 结构表征 …… 245
2.3.1. 红外光谱 …… 245
2.3.2. X射线衍射 …… 245
2.3.3. 电子显微镜 …… 246
2.4. 结构 …… 246
2.5. 性能 …… 247
2.5.1. 力学性能 …… 247
2.5.2. 流变性 …… 247
2.5.3. 粘弹性 …… 248
2.5.4. 电性能 …… 248
2.5.5. 光学性能 …… 249
2.5.6. 热性能 …… 249
2.5.7. 吸水性及塑化 …… 249
2.6. 应用 …… 249
3. 离子交联无规羧基橡胶 …… 249
3.1. 概述 …… 249
3.2. 制备 …… 250
3.3. 硫化及性能 …… 250
3.3.1. 未硫化的弹性体 …… 250
3.3.2. 用金属氧化物硫化 …… 250
3.3.3. 混合硫化 …… 251
3.4. 结构 …… 252
3.5. 用途 …… 253
3.5.1. 轮胎 …… 253
3.5.2. 胶乳 …… 253
3.5.3. 胶粘剂 …… 253
3.5.4. 织物防收缩 …… 254
3.5.5. 无纺织布 …… 254
3.5.6. 纸 …… 254
3.5.7. 泡沫弹性体及地毯 …… 254
3.5.8. 其他 …… 254
4. 离子交联热塑性磺酸基橡胶 …… 254
4.1. 概述 …… 254
4.2. 制备 …… 255
4.3. 种类 …… 256
4.3.1. 离子交联磺化乙丙橡胶 …… 256
4.3.2. 离子交联磺化丁基橡胶 …… 256
4.3.3. 离子交联磺化丁苯橡胶 …… 256
4.3.4. 其他 …… 256
4.4. 结构 …… 256
4.5. 性能 …… 256
4.5.1. 动力学性能 …… 256
4.5.2. 力学性能 …… 256
4.5.3. 熔融粘度 …… 257
4.5.4. 溶液性质 …… 258
4.5.5. 吸水性 …… 258
4.6. 共混及热塑性互穿网络聚合物 …… 258
4.6.1. 概述 …… 258
4.6.2. 与聚丙烯共混 …… 258

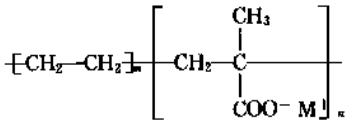
4.6.3. 与高密度聚乙烯共混 …… 259
4.6.4. 与SBS共混 …… 260
4.7. 应用 …… 260
5. 离子交联遥爪羧基聚合物 …… 260
5.1. 概述 …… 260
5.2. 制备 …… 260
5.2.1. 自由基引发制备遥爪羧基聚合物 …… 260
5.2.2. 阴离子引发制备遥爪羧基聚合物 …… 260
5.2.3. 聚合物反应制备遥爪硫酸基聚合物 …… 260
5.2.4. 阳离子聚合制备遥爪磺化聚异丁烯 …… 261
5.2.5. 中和制备离聚体 …… 261
5.3. 结构 …… 261
5.4. 性能 …… 262
5.4.1. 力学性能 …… 262
5.4.2. 粘弹性 …… 263
5.4.3. 溶液性质 …… 263
5.4.4. 吸水性 …… 263
6. 离子交联聚合物膜 …… 263
6.1. 概述 …… 263
6.2. 制备 …… 263
6.2.1. Nation膜 …… 263
6.2.2. Flemion膜 …… 264
6.3. 结构表征 …… 264
6.3.1. 光谱 …… 264
6.3.2. 应力松弛 …… 264
6.3.3. 结构模式 …… 264
6.4. 输送性能 …… 265
6.5. 应用 …… 265
6.5.1. 电解槽用膜 …… 265
6.5.2. Nation膜的离子选择性 …… 266
6.5.3. 离子选择性电极 …… 266
6.5.4. 超强酸固体催化剂 …… 266
参考文献 …… 266

1. 总 论

1.1. 定义及历史发展

离子交联聚合物简称为离聚体，是一类既有重要科学意义又有明显商业价值的聚合物。所谓离子交联聚合物就是分子链上连接有一定量无机盐基的聚合物，一般定义为含10%（摩尔）以下离子基团的碳氢聚合物或全氟化碳聚合物。它与聚电解质不同之处在于后者含有大大超过10%（摩尔）离子基团的聚合物。

与均相聚合物不同，离子交联聚合物内由于离子基团的相互作用而在非极性聚合物基体中生成富有离子的聚集体。这种离子的相互作用对聚合物的性质和应用有强烈的影响，从而引起人们广泛地加以研究和开发。一种典型的离聚体结构可描述为：



m/n 之比一般等于10～100，也即表示离子基团的整个含量较低。与非极性聚合物主链化学结合的离子基团相互作用或发生缔合，在非聚合物基体内生成富有离子的区域，如图1所示[1]。

这种离子相互作用及其引起的聚合物性质的变化，主要依赖于5个因素：①聚合物主链的性质（塑料或弹性体）；②离子官能度（离子含量），一般为0～10%（摩尔）；③离子基团的种类（羧基、磺酸基或膦酸基）；④中和度（0～100%）；⑤阳离子的种类（胺、1价或2价金属离子）。改变这5个因素可以使离聚体的性质和用途在很广的范围内变化。

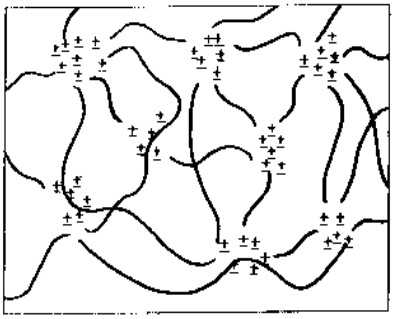


图1 离聚体示意图
+—金属离子；——聚合物上的阴离子
线条代表碳氢聚合物链

在50年代初，Goodrich公司首先介绍了第一种含有离子作用的弹性体Hycar——丁二烯-丙烯腈-丙烯酸共聚物[2]。这类共聚物可以用氧化锌或其他锌盐中和，并在升温条件下塑化，以破坏离子缔合。这种经中和得到的离聚体，与起始共聚物比较，有较高的拉伸强度和改进的粘接性。

60年代中期，杜邦公司生产了一种名为Surlyn的离聚体塑料，是用钠或锌部分中和的乙烯-甲基丙烯酸共聚物[3]。这种改性的聚乙烯比一般聚乙烯具有更好的抗张强度和透明度。这一进展促进了在这一领域中蓬勃开展

的研究工作，如离聚体的结构、粘弹性等。

近年来，研究和开发了新的一系列具有各种性能和用途的离聚体，特别是杜邦公司发明的全氟化磺化离聚体 Nation 以及 Exxon 公司的一种新的热塑性橡胶磺化三元乙丙橡胶离聚体，还有日本 Asahi 玻璃公司的全氟羧酸基离聚体 Flemion[4,5]。

1.2. 分 类

离聚体发展至今已有很多种，以离子基团分，有羧基离聚体、磺酸基离聚体及膦酸基离聚体等；以基体主链分，有聚乙烯、聚苯乙烯、聚丁二烯、全氟乙烯、遥爪羧基聚丁二烯、遥爪硫酸基氢化聚丁二烯、乙丙橡胶、丁基橡胶、丁苯橡胶、聚环戊烯等；以用途分，有塑料（Surlyn）、橡胶（Hycar）、热塑性橡胶（磺化乙丙橡胶离聚体、磺化丁基橡胶离聚体）、多功能膜（Nation，Flemion）等。

1.3. 合成方法

合成离聚体的方法主要有3种：①含酸基或酯基的单体与一般单体共聚，所得的共聚物用金属氢氧化物或金属乙酸盐中和制得离聚体；②将含双键或芳基的聚合物与磺化剂等试剂反应，生成含有磺酸基、羧基或膦酸基等的聚合物，再用金属氢氧化物或金属乙酸盐中和，制得离聚体；③分子量为1500～6000的遥爪羧基或硫酸基的液体二烯均聚物或共聚物与金属醇化合物反应，脱去醇生成离聚体。此外尚有偶联法、部分水解法等，也能合成离聚体。

1.3.1. 含酸基单体的共聚

将烯烃、双烯烃、丙烯酸酯或四氟乙烯等与含酸基（如羧酸基、磺酸基）的单体进行自由基共聚，生成的共聚物再与金属的氧化物、氢氧化物或乙酸盐等在溶液中或在熔融状态下反应，即生成离聚体。酸基单体与柔性单体共聚生成弹性体，与硬性单体共聚则生成塑料。

用这种方法合成的有乙烯-甲基丙烯酸、苯乙烯-甲基丙烯酸、丁二烯-丙烯腈-丙烯酸、丁二烯-甲基丙烯酸、丁二烯-磺化苯乙烯、丙烯酸酯-丙烯酸等共聚物的离聚体。一般含酸基的单体占总单体量的10%以下，以便获得良好的性能。这类离聚体多半用乳液聚合法制得。共聚时一般用含酸基的单体，但个别也有用含盐基单体的。如用苯乙烯磺酸钠与丁二烯或异戊二烯共聚，以油溶性过氧化物与水溶性还原剂为引发剂，非离子乳化剂和十二烷基硫醇为链转移剂，控制转化率在60%以下以避免生成凝胶[6]。

1.3.2. 聚合物的反应

将含双键或芳基的聚合物用各种试剂进行反应，生成酸基侧基。例如将聚苯乙烯用 SO_3 及磷酸三乙酯的络合物反应，在一些苯环上生成磺酸基；或将聚环戊烯橡胶和该络合物与环戊烯在 $CHCl_3$ 中反应，在双键旁生成磺酸基。有实用意义的是将乙丙三元橡胶在庚烷溶液中用硫酸与乙酸酐反应生成的乙酰基硫酸磺化，再用金属醋酸盐中和生成离聚体。

使聚环戊烯的双键在偶氮二异丁腈存在下与硫代乙醇酸甲酯加成，然后在四氢呋喃中皂化，可得巯基乙酸盐离聚体[7]。用亚磷酸二甲酯在过氧化苯甲酰存在下与橡胶的双键反应，生成膦酸二甲酯侧基，再通入干HCl气，生成膦酸侧基，然后加NaOH醇溶液，可得到膦酸钠离聚体。也可以通过聚合物反应得到含羧基的离聚体，方法是将重氮基乙酸乙酯与橡胶的双键通过碳烯加成，再水解，并与金属氢氧化物反应得到。含羧基的乙丙三元橡胶可以通过阴离子接枝法得到：用等当量的丁基锂及丁醇钾的混合物使乙丙橡胶在己烷溶液中金属化，然后加至干冰中，最后用碱中和。

1.3.3. 遥爪型羧基聚合物的中和

先通过带羧基的偶氮二腈化合物引发剂使二烯烃单体聚合，基于偶合终止机理，生成分子量为1500～6000的两端带羧基的遥爪预聚物[8]；或用钠萘等双阴离子引发剂聚合，得到的双基活性聚合物与 CO_2 反应制得遥爪羧基聚二烯烃。然后用金属醇化物等中和，生成遥爪型离聚体[9]。

也有人将遥爪羟基聚丁二烯经加氢后与氯磺酸或 SO_3-吡啶配合物反应生成遥爪型硫酸基聚合物，再与碱或醋酸盐溶液中和生成离聚体[10]。

1.3.4. 其 他

此外还有将单体与丙烯酸酯共聚，再进行部分水解或皂化，使部分酯基转化成酸基或盐基，从而得到离聚体[11]。也有通过氢转移聚合反应，将双羟基苯甲酸盐与聚丙二醇及2,4-甲苯二异氰酸酯（TDI）偶联生成离聚体[12]。再如用二异氰酸酯与聚四氢呋喃二醇反应生成的聚氨酯，先与NaH在−5℃于二甲基甲酰胺中反应，再与γ-磺酸丙内酯在50℃下反应，生成离聚体[13]。

1.4. 结 构

1.4.1. 离子簇及多重离子对

离聚体的结构已有不少人用不同表征方法进行过研究，一致认为，离聚体中有离子聚集体存在，然而对其大小则意见不一。一种意见认为，离子聚集体主要以二、三、四聚体等多重离子对的形式出现，最多不超过八聚体，即使是单价金属离子，也可通过偶极-偶极的相互作用，形成如 $^{+}M^{-}OOC{\sim}COO^{-}M^{+}$ 的聚集体，这类聚集形式主

要分布在基体中，不呈相分离状态。另一种意见认为，离子聚集体主要以离子簇形式出现，其中包含较多的离子对（例如15对），呈相分离状态。第三种意见则认为，上述两种聚集体形式均存在，离子含量少时多重离子对占优势，离子含量多时离子簇占优势，但前者分布在基体中，而后者则分离成微区。

有人根据小角X射线衍射，假设离子簇的半径为1nm左右，外面为碳氢链的壳体所屏蔽，从而与周围基体的离子隔离。离子簇与基体离子间的距离为2nm左右（见图2）[14]。

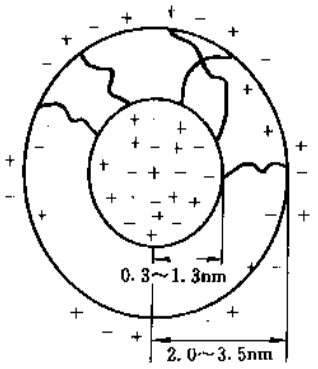


图2 离子簇结构图

$1nm=10^{-9}m$

多重离子对及离子簇在不同温度下的分布见图3，表明温度高时多重离子对较多，温度低时离子簇较多[15]。

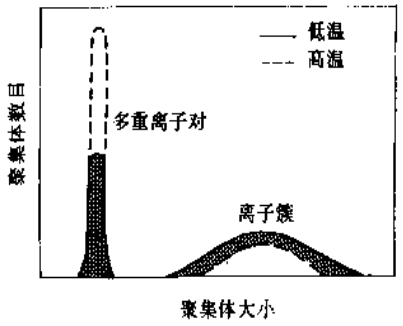


图3 离聚体中离子聚集体的分布

1.4.2. 表征方法

1.4.2.1. X射线衍射 用X射线小角衍射研究乙烯-甲基丙烯酸共聚物及其离聚体的结果表明，在$2\theta=4°$处有衍射峰，而不含钠离子时则无此峰，单独聚乙烯也无此峰（见图4）[16]。在研究丁二烯-甲基丙烯酸盐离聚体的X射线衍射时，也证实有此衍射峰，其强度随中和离子数量的增加而增加（见图5）[17]。

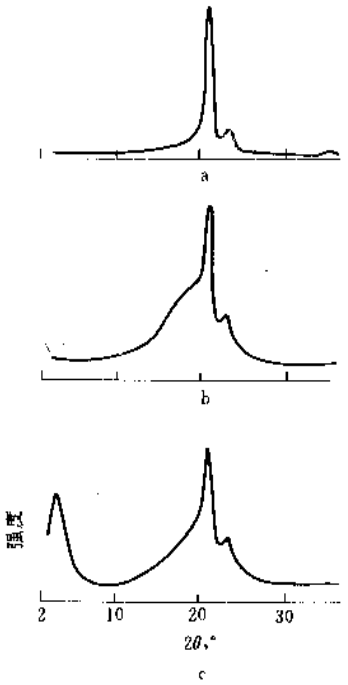


图4 X射线衍射图

a. 支链聚乙烯；b. 含6%（摩尔）甲基丙烯酸基的共聚物；c. 离聚体钠离子中和90%

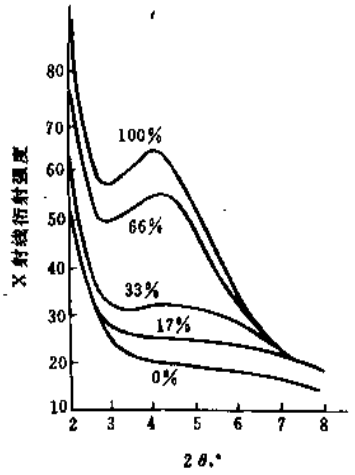


图5 丁二烯-甲基丙烯酸盐离聚体的离子化程度对X射线衍射峰的影响

甲基丙烯酸含量为10.5%；图中数字为钠离子中和程度

此离子衍射峰有以下几个特征：①所有离聚体均存

在此峰，与阳离子的性质无关；②峰的大小及位置与阳离子性质有关，例如C_5^+峰所处的衍射角比Li^+峰小，而强度则前者远大于后者；③离子衍射峰对温度不敏感，有的峰在200℃或300℃仍能出现；④离聚体用水饱和时，则不再出现此离子衍射峰。

1.4.2.2.　电子显微镜　用重金属离子中和的离聚体，在透射电子显微镜下可观察到粒状结构。例如，用氢氧化铷中和的乙烯-甲基丙烯酸离聚体呈现出直径在15nm左右的粒子[16]；用铅离子中和的丁二烯-甲基丙烯酸离聚体的电子显微照相表明，离子聚集体的大小为1.3～2.6nm。这些结果都说明有离子聚集微区存在，但其大小未能统一。

1.4.2.3.　光谱法　傅里叶变换红外光谱分析全氟磺酸离聚体的结果指出，SO_3^-的对称拉伸与水化程度及阳离子性质有关[19]。当离聚体的水分减少时，吸收峰增宽，并移向较高频率。这说明，当水分除去后，减少了屏蔽作用，使聚合物离子间的相互作用增加。对于较小的阳离子，频率的位移较大，而Rb^+离聚体则在水分降低时频率基本不变。

远红外光谱表明，对于离聚体的盐基，存在一定的吸收峰，随阳离子质量的变化，波数从Li^+的450cm^{-1}移至Cs^+的135cm^{-1}。

对苯乙烯-甲基丙烯酸共聚物离聚体的研究指出，在170cm^{-1}处出现离子簇的振动，而在250cm^{-1}处则出现多重离子对的振动[20]。研究结果与下列假设符合，即低离子浓度时生成多重离子对，在较高浓度时生成较大的离子簇。

用Mössbauer光谱研究磺化聚合物的Fe^{3+}离聚体，结果表明，有3种形式的铁存在：直径小于3.0nm的单个Fe^{3+}，Fe^{3+}的二聚体及直径大于3.0nm的各种尺寸的多聚体[21]。

近来已采用Raman光谱表征离子聚集的程度，确定碳氢主链的离聚体中存在3种相态：基体、多重离子对及离子簇。对一系列苯乙烯-对羧基苯乙烯共聚物离聚体Raman光谱的研究指出，以特定的Raman光谱峰（248cm^{-1}及157cm^{-1}）代表多重离子对及离子簇，可分别测得多重离子对及离子簇的多寡[22]。

1.5.　性　能

1.5.1.　玻璃化转变温度

在离子含量较少时，离聚体的玻璃化转变温度（T_g）随离子含量的增加而直线增加；在离子含量较多时，T_g随离子含量的增加而增加较少，见图6。图中曲线的下段反映多重离子对的主要影响，而其上段则反映离子簇的主要影响。在离子含量相同时，T_g随q/a值的增加而增加[23]。

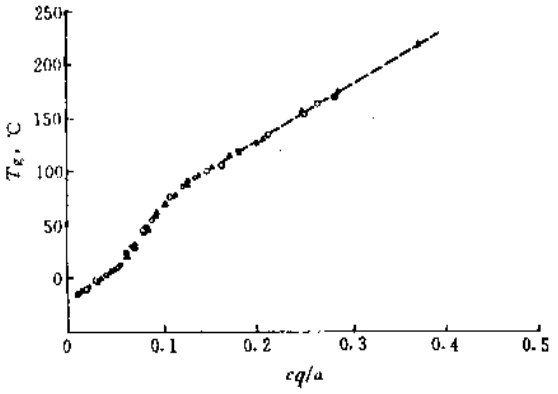


图6　丙烯酸酯共聚物的玻璃化转变温度与cq/a的关系
c为羧基盐的含量，q为阳离子电荷，
a为电荷中心间的距离

不同性质的酸基对提高T_g的影响是不同的。研究表明，基体的T_g随离子含量的变化率按下列次序变化：巯基乙酸盐≈羧酸盐＜磺酸盐＜膦酸盐[7]。这可能是由于膦酸盐的体积大，又带有两个阳离子，不象巯基乙酸盐或磺酸盐那样容易生成分离的离子簇，因此对T_g增加的影响大。同时，动力学的数据表明，膦酸盐离聚体中相分离较少，说明膦酸盐基在基体中分布较多，在微区中存在很少。至于酸基、酯基与盐基对聚合物T_g的影响则相差不大。

聚苯乙烯离聚体的动力学谱指出，离聚体有两个高强度的损耗峰，而其原含酸基的聚合物则只有一个损耗峰[15]。这两个损耗峰中一个是聚合物基峰的T_g，另一个是与离子的相分离区（即离子簇）有关的T_g，表明在一定离子浓度以上离聚体中产生微观相分离。

1.5.2.　熔融粘度

离聚体在升温条件下可熔融流动，其流动粘度随盐基含量的增加而明显增加。不同离子基团的聚苯乙烯离聚体粘度相差颇大。磺酸盐基比羧酸盐基的缔合大，因而其离聚体的熔融粘度也大得多[24]。乙丙橡胶离聚体中仅用铅离子及锌离子中和的在190℃呈现流动状态，用镁、钙、钴、锂、钡及钠中和的粘度均很高。甘油、硬脂酸锌、脂肪族酰胺等极性物质能降低离子缔合力，使熔融粘度显著下降。例如，向磺化聚苯乙烯中加入5%甘油，其熔融粘度降低到1/1000。因此，加有此类增塑剂的离聚体适合于熔融混炼、挤出、注塑等加工过程。

1.5.3.　力学性能

由于离聚体中存在离子基团，在力学性能方面表现为高拉伸强度及起始模量。离子簇的存在如同补强填料，

是起始模量的原因。拉伸强度随离子基团的增加而增加，这是由于离子的缔合起了物理交联的作用。以橡胶为基体的离聚体除了有较高的拉伸强度及起始模量外，还有高断裂伸长率及低永久变形性。永久变形性低是由于存在稳定的离子交联键；断裂伸长率高是由于网络变形时离子键交换引起的。中和度低不成为弹性体，中和度高有利于拉伸强度。

1.5.4. 吸水性

离聚体不溶于水，但吸收一定量的水。锌或铅离子中和的离聚体吸水量最少，一般长时间泡在水中吸水仅在10%以下；而钡或钙离子中和的离聚体吸水量就大，可达60～80%。在离子浓度较低时，离聚体的吸水量较小，此时多重离子对起主要作用；离子浓度超过一定量时，吸水量就增加较多，因为离子簇的吸水能力较大。

有人根据苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸离聚体的等温吸水（包括快慢两种过程）的实验结果，提出了离聚体的吸水示意图，见图7。图7中a为干离聚体的结构；b表示水分子首先被吸附在位于表面的离子簇内；c表示水分子逐渐扩散入基体，与酯及内部离子簇缔合；d为解吸附：水分子首先离开位于表面的离子簇，再逐步从基体及内部离子簇离开，产生滞后现象[25]。

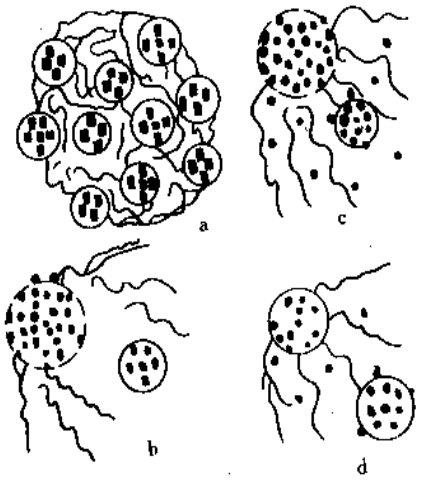


图7 离聚体吸水示意图
■—离子对；●—水分子

1.5.5. 溶液性质

离聚体中的聚合物基体及离子基团与溶剂的作用不同，使离聚体的溶液性质也较特殊。在非极性溶剂中离聚体内的离子由于静电引力而缔合，在浓度稍高时，粘度即很大。尤其在高离子基团含量时，离聚体往往不能在非极性溶剂中溶解，只有加入少量极性助溶剂，如醇、胺等，使金属阳离子溶剂化，削弱离子缔合作用，才能使离聚体溶解。离聚体在这种混合溶剂中的溶液粘度与温度的关系很特殊，粘度会随温度的增加而增加，其原因归于在较高温度时磺酸金属离子的聚集。

在弱极性溶剂如四氢呋喃中，低离子基团含量的磺化聚苯乙烯离聚体与同样聚合度的聚苯乙烯的行为不同，在较高浓度时，比浓粘度明显高于聚苯乙烯，而在低浓度时情况正好相反[26]。这是由于在高浓度时分子间的缔合使粘度增加，而低浓度时分子内的缔合使粘度降低。

在极性大或介电常数高的溶剂如二甲基甲酰胺或二甲基亚砜中，磺酸盐基含量较低的聚苯乙烯离聚体可以溶解，但其在低浓度时的粘度明显增大，其行为如同聚电解质。这是由于金属阳离子与聚合物阴离子解离，聚合物分子链因同性电荷相斥而伸直，从而使粘度增加。

1.6. 应用

离聚体根据其聚合物主链及离子基团等不同，有各种不同的用途。例如乙烯-甲基丙烯酸离聚体是一种透明度高、拉伸强度大、熔融粘度高、坚韧、耐磨、耐油的塑料，在低剪切应力下有高的熔融粘度，而在高剪切应力下粘度大大下降。这有利于挤出、吹塑等成型及热封。这种离聚体塑料已广泛用于包装薄膜（包括热封复合包装袋、食物真空包装及电子元件的包装等）、运动物品（如旱冰鞋轮）以及汽车部件（如保险杆护垫）等。

磺化乙丙橡胶离聚体是一种比SBS耐热及耐老化的热塑性橡胶。它可以充油及充填料。加工时用硬脂酸锌作增塑剂，通过各种塑料加工设备制得一系列弹性制品，如鞋底、砂光薄片、橡胶管等，还可用作粘合剂及塑料改性剂。低磺化度的乙丙橡胶离聚体都可作为油基钻井液的增粘剂、提高润滑油粘度指数和抗氧性的润滑油添加剂、污水除油剂、热增稠剂和回收石油的胶凝剂。

全氟化磺酸基离聚体及全氟化羧基离聚体有突出的化学稳定性、热稳定性及吸水能力，可用于有机及无机电化学过程中的渗透膜，例如用于氯碱工业、燃料电池、电渗析、废酸回收及选择性渗透分离，还可用作离子选择性膜以降低废水中的金属离子含量及回收贵重金属。

离聚体还有一个用途是将沥青用顺酐或SO_3-三甲胺配合物处理，得到化学改性的产物，再用适当的氧化物或碱反应，制得沥青离聚体[27]。这种离聚体可用作铺地面材料，在润湿时仍保持高强度。

2. 离子交联塑料

2.1. 概述

离子交联塑料主要是指乙烯与甲基丙烯酸或丙烯酸的共聚物部分地或全部地用金属离子（特别是钠或锌离子）中和的产物[7,18]，所用的组成范围适合于通常塑料加工设备成型的范围。用锂或铵离子中和得到的离聚体也

可以加工，但尚未实现工业化。从苯乙烯-甲基丙烯酸共聚物也可制得离子交联塑料，但这一材料除了简单的模压外难以用其他方法加工，因而还没有工业化。虽然从聚甲醛主链得到的共聚物也可得到有用的热塑性离聚体，但也没有工业化。目前仅有的离子交联塑料商品是1964年由杜邦公司开发的钠离子中和的乙烯-甲基丙烯酸离聚体，商品名Surlyn。此后就日益发展成为重要的塑料产品，虽然其金属离子含量只有百分之几，但已足够生成物理交联键。这种交联聚合物在较高的加工温度时呈现热塑性，在常温具有坚韧、耐折、透明等优良性能，能挤出成管、棒及泡沫板，也能注塑成模制品和吹塑成瓶、薄膜及薄板。

2.2. 制　备

离子交联塑料一般由甲基丙烯酸或丙烯酸与乙烯或苯乙烯共聚并中和制得。乙烯共聚时需要在高压下用自由基聚合方法，而苯乙烯共聚则不需要高压。中和可以在塑料加工装置如热炼机或挤出机中进行，向熔融聚合物中加入一定量的碱或乙酸锌水溶液，用减压或简单闪蒸除去水。或者将共聚物溶于甲苯，再加金属氢氧化物的醇溶液中和，离聚体沉淀而出。

甲基丙烯酸较乙烯的反应活性大得多，Q及e值对该酸来说是2.34和0.65，而对乙烯是0.015和−0.20。虽然预测在10%低转化率时产物将是富有甲基丙烯酸的共聚物及乙烯均聚物的混合物，然而将商品共聚物分级，得到的是分子量不同而组成差别较小的级分。

实验室制备离聚体，可以将共聚物在加热的双辊塑炼机上塑炼，于150～200℃软化，然后加计算量的10%的碱金属氢氧化物水溶液[3]。必须防止强碱溶液溅出而导致金属离子损失。共聚物很容易吸收碱而变混浊，在熔融过程中有蒸气泡产生，粘度很快升高。当水被排净时，熔融的塑料突然变得十分透明，能从辊上取走，并形成透明、坚韧及耐折的薄片。这一方法对制备不同中和度的离聚体特别有用。

如果没有塑炼辊，则可采用下述方法。先将共聚物磨成细粉，并在含不同量NaOH的四氢呋喃中回流不同时间，直至达到各种中和度，然后加至过量的甲醇水溶液中沉淀，洗涤，并在100℃真空干燥。中和度用红外光谱根据1700cm^{-1}羰基吸收峰测定[28]。

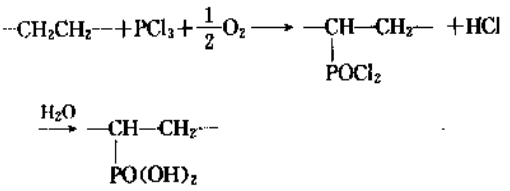
表征离聚体的一个困难是它们在许多通用的有机溶剂中不溶解。低酸含量［3%（摩尔）以下］的共聚物能溶于聚乙烯的典型溶剂如甲苯、二甲苯、1-氯代萘中。随酸含量的增大，需极性较大的化合物如二乙二醇二甲醚或二甲基甲酰胺作溶剂。加醇如丁醇或戊醇到甲苯中也是可行的，例如60∶40的甲苯/异丁醇或全氯乙烯/正丁醇等混合溶剂可以使离聚体保持在70℃以上的溶液中。适合于红外光谱分析的溶剂是70∶20∶10的十氢化萘/二乙二醇二甲醚/二甲基亚砜，其中均不含羟基。测定酸基可用热的75∶25的甲苯/正丁醇作为溶剂，以NaOH滴定，酚酞为指示剂[29]。直接测定离聚体的分子量相当困难，较为满意的步骤是：先用盐酸回流以除去金属离子，然后用适合于低密度聚乙烯的方法测定共聚物的分子量。例如用二甲苯或全氯乙烯作为溶剂测定特性粘度。

在这些共聚物中存在与低密度聚乙烯同样的短支链及长支链。丁基短支链与羧基的量相同，而长支链则是1/10左右。离聚体有很广的分子量分布，M_w与M_n之比为10～20。

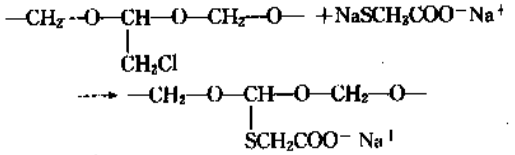
苯乙烯离聚体可以用同上述相似的技术制备。有将苯乙烯与甲基丙烯酸本体共聚到15%转化率，然后将NaOH的醇溶液加到共聚物的苯/甲醇（90∶10）溶液中中和。

聚苯乙烯也可以采取类似磺化乙丙橡胶离聚体的制法，用硫酸及乙酐磺化，再中和得离聚体。

除含羧基的聚乙烯离聚体外，还可以通过将氧通入低密度聚乙烯的三氯化磷溶液反应，再进一步水解或皂化得到含膦酸基的聚乙烯离聚体[30]。反应式如下：



还有将三聚甲醛及环氧氯丙烷的共聚物用过量巯基乙酸二钠盐处理，得到聚甲醛的离聚体[31]。反应式如下：



2.3. 结构表征

2.3.1. 红外光谱

含4.1%（摩尔）甲基丙烯酸及中和度为78%的乙烯共聚物在红外光谱上的2650cm^{-1}处呈现羟基的氢键结合，在1700cm^{-1}处呈现未离子化的羰基以及在1560cm^{-1}处呈现羧酸盐基[3]。后者的强度随中和度的增加而增加。中和度可根据1700cm^{-1}处的吸收峰面积及薄膜厚度测得，厚度可按照935cm^{-1}处的吸收峰强度校正。

2.3.2. X射线衍射

在分析离聚体结构中X射线衍射方法很重要。广角X射线衍射法可测定聚合物的结晶度。乙烯-甲基丙烯酸共聚物中结晶度随酸含量的增加而减少，用离子中和后

对于退火的试样结晶度与离子含量关系不大。这似乎与材料的透明情况有矛盾。由于离子的存在引起熔融体的内粘度升高，因而对于淬火的试样，结晶度随离子中和程度的增加而降低，中和度愈高，结晶度愈低，在含量为7.5%（摩尔）时，离子的存在使结晶度降低到零。离聚体的透明度意味着其中无大的球晶结构，结晶区很小，呈碎片或层晶状。

离聚体的结构与聚乙烯或其共聚物不同，主要是存在小角X射线衍射峰（$2\theta=4°$左右）[16,32]。所有用阳离子中和的均可观察到此峰。这一小角峰能保持到300℃不消失，而聚乙烯的结晶在100℃以上即消失。

水对此峰有相当的影响。干试样暴露在50%相对湿度下此峰有所加强，而试样用水蒸气饱和则峰消失。锂离聚体只吸收百分之几的水，因此其小角峰不受湿度影响。

此小角峰发生在$2\theta=4°$左右，相当于周期2×10^{-9}m（20Å），说明有重复单元，反映结构单元的线性尺寸至少为10nm。峰的大小及位置对原共聚物中酸的量及中和度很灵敏，含1.7～6.4%（摩尔）甲基丙烯酸的乙烯共聚物用同样量的碱中和，使1.7%（摩尔）的中和至90%（摩尔），使6.6%（摩尔）的中和至28%（摩尔），2θ值随酸含量增加而增加[16]，Bragg空间距离从2.4nm减少至1.9nm。增加离子含量有相反的效应。峰的大小主要依赖于离子的量。

从上述观察得到的结论是：离聚体中有一个含离子的相，与结晶聚乙烯相不同。在干的聚丙烯酸钠或聚甲基丙烯酸钠的干试样中也可观察到小角衍射峰，只是$2\theta=7.5°$。

含酸基的乙烯共聚物及离聚体中由于亚甲基的平均线段较低密度聚乙烯的短，用DSC法测得的熔点较低，为100℃，而低密度聚乙烯的熔点则为115℃[33]。共聚物的T_g较高。

铯离聚体在$2\theta=0.02°$处有一强的小角衍射峰，表明存在铯离子的大聚集体[32]。此峰与退火无关。但锂离聚体无此小峰，因为锂散射X射线很弱。

2.3.3. 电子显微镜

用扫描电子显微镜观察表明，离聚体表面较聚乙烯清晰。这是由于离聚体缺少球晶结构造成的。将试样在二甲苯蒸气中膨胀，然后干燥并退火，表面通过铬蒸气凝集，可观察到共聚物的表面是聚乙烯的典型表面，由层晶组成球晶。相反，离聚体没有球晶结构，在表面上没有规整性，仅能区分出无规粒状结晶[3,34]。

从浇铸溶液得到的薄膜可通过透射电子显微镜观察到离聚体的形态。方法是先制备0.1%的共聚物稀溶液，再加几滴溶液放在热水或2%氢氧化铯或氢氧化铷的溶液表面上。使用铯或铷是为了增加电子显微镜中的反差。薄膜（0.1μm）从水或碱液表面取出直接载在网格上，并放在透射电子显微镜中观察。从水表面取出的为共聚物，从氢氧化铷或氢氧化铯溶液表面取出的为离聚体。不论共聚物或低密度聚乙烯均呈现球晶的精细结构，层晶从球晶中心辐射出来，但共聚物中层晶的边缘较难见到。然而离聚体薄膜则呈现或多或少无规排列的层晶碎片及不规整的聚集块（其中有离子存在）[34]。随着共聚物中酸基含量增加到3%（摩尔）以上，球晶结构变差；而相应的离聚体不再有球晶，而存在一种无规的粒状结构，粒子直径为15nm左右，代表高浓度的离子区。

2.4. 结构

线性高密度聚乙烯包含层状结晶，厚约10nm；包含折叠聚乙烯分子链，链轴垂直于结晶平面，层晶排列在规整的扭曲带中，后者从中心辐射取向，生成球晶。这些球晶的直径从10μm变化到1000μm，取决于结晶方法及成核情况。无定形部分包括各种缺陷，如链的折叠部分，分子链端、连接层晶的链段。在低密度聚乙烯的场合，有相当一部分为长支链或短支链的接枝点，一般是1000个碳原子中有1～10个长支链及10～100个短支链，这些接枝点使得无定形部分的T_g增加。实验证明，这些接枝点位于层晶外。共聚链节的侧基也在层晶外，特别是那些极性的、能生成氢键的酸基。

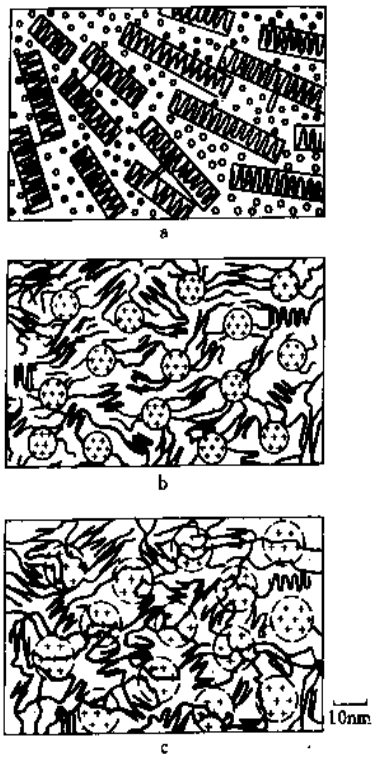


图8 离子聚集的Longworth-Vaughaw模型

a. 含酸基共聚物；b. 干的离聚体；c. 湿的离聚体

图8表明乙烯-甲基丙烯酸共聚物、干的离聚体及湿的离聚体的结构模型[35]。共聚物中层晶沿辐射向排列，酸基在层晶之外。当酸基被离子中和时，结构发生重排，生成直径约10nm的离子簇，离子间作用力妨碍层晶的生成，而形成缨状微束般的晶粒。结晶区及离子区由碳氢聚合物基体连接。水使离子簇塑化并胀大，还降低离子微区的T_g。这一模型定性地符合电子显微镜和小角X射线衍射的结果，并成功地用来描述介电及力学松弛以及光学双折射等结果。

总结起来，这一模型表明结晶、无定形及离子微区交织在一起。

2.5. 性　能

2.5.1. 力学性能

含酸基的聚乙烯离聚体有一系列特性，包括突出的拉伸强度、良好的透明度及高的熔融粘度。含3～10%（重量）甲基丙烯酸的共聚物经20～80%中和的离聚体便具有这些性质。这种离子交联塑料的主要性能与低密度聚乙烯的比较列于表1，可见离聚体的拉伸强度较聚乙烯高出数倍，冲击强度也不差，耐热相仿，透明度则大为改善，但注塑成型温度较高，相对密度较大，吸水性有所增加。

表1　乙烯-甲基丙烯酸离子交联塑料与低密度聚乙烯性能的比较

性　能	低密度聚乙烯	乙烯-甲基丙烯酸离聚体
成型性	很好	很好
注射成型温度，℃	135～176	148～293
相对密度	0.910～0.925	0.93～0.96
拉伸强度，MPa	4.1～15.8	24.1～34.4
断裂伸长率，%	90～800	350～450
冲击强度(缺口)，J/m	不断	320～800
热导率，kW/(m·K)	33.5	24.3
耐热范围，℃	82～100	71～104
透明性	半透明	透明
透过率，%	0～75	75～85
24h吸水性，%	0.01	0.1～0.4

表2列出乙烯-丙烯酸共聚物分别用锂、钠、钾1价离子中和的离聚体的力学性能。可见，随着中和度的增加，熔融指数下降，也即熔融粘度增加，而模量在一开始明显增加，到中和度30%以上则有所下降。随着中和度的增加，拉伸强度增加，断裂伸长率则下降。这些都说明离聚体中存在离子间相互作用，甚至在高温下仍然存在。熔融粘度较高有利于挤出及吹塑成型。对降低熔融指数及断裂伸长率的影响，钾离子最小，锂离子最大；对增加模量及拉伸强度的影响，钾离子最大，锂离子最小。

表2　乙烯-丙烯酸共聚物及其用不同碱金属中和的离聚体的力学性能[36]

分　类	中和率 %	熔体指数 dg/min	模量 MPa	拉伸强度 MPa	断裂伸长率 %
含14.8%丙烯酸的共聚物	0	67	48.2	14.8	470
Na^+中和的离聚体	12.0	12.2	230	21.7	420
	30.0	3.9	335	27.6	330
	47.5	1.0	293	31.7	310
	66.0	0.3	274	33.1	280
K^+中和的离聚体	8.0	16.3	202	21.0	470
	25.0	4.5	362	25.5	410
	51.0	2.7	341	30.7	370
	63.0	0.57	309	34.5	390
Li^+中和的离聚体	12.0	18.7	181	21.7	410
	28.5	5.2	337	26.6	350
	52.5	1.4	334	28.3	260
	67.5	0.2	254	31.7	250

表3表明中和用的多价离子对离聚体性能的影响，其中以Mg^{2+}中和的离聚体的屈服强度及拉伸强度最大，而以Al^{3+}中和的强度最小，刚度也最小，仅比未中和的离聚体稍好些，可见Al^{3+}中和的离聚体效果最差。

表3　多价离子对乙烯-甲基丙烯酸离聚体性能的影响

交联剂	交联剂用量 %(重量)	熔体指数 10g/min	屈服强度 MPa	断裂伸长率 %	拉伸强度 MPa	刚度 MPa
$Ba(OH)_2$	9.6	0.19	13.4	370	33.9	243.4
$Mg(OAc)_2$	8.4	0.12	15.0	326	40.4	164.1
$Zn(OAc)_2$	12.8	0.09	13.2	313	29.7	208.0
$Al(OAc)_3$	14.0	0.25	7.1	347	22.0	103.4
无	0	5.8	6.1	553	23.4	68.9

离聚体在甲基丙烯酸含量低时同低密度聚乙烯一样，是耐折的材料。当酸基含量增至6%（摩尔）时，离聚体就愈来愈透明；到8～10%（摩尔）时变得很透明，但外表象皮革；在10%（摩尔）以上变成脆性玻璃状固体。目前酸基含量大于6%（摩尔）的离聚体还没有商品化。

2.5.2. 流变性

乙烯-甲基丙烯酸共聚物中的氢键对熔融粘度有增

大的作用。共聚物中酸基含量对190℃熔融粘度的影响如下式所示[18]：

$$\lg\eta_0 = 3.23\lg\bar{M}_w + 0.033\times \text{MAA 含量（\%）} - 1.55$$

图9表示乙烯-丙烯酸共聚物用钠离子或钙离子中和后的熔融粘度，可见随中和度的增加，相对熔融粘度增加，而且钙离子比钠离子显得更有效[36]。但制备非碱金属离子中和的离聚体时，由于其氢氧化物溶解度较差，往往以部分反应的填料存在，以致在熔融流动时比碱金属离子中和的离聚体要差得多。

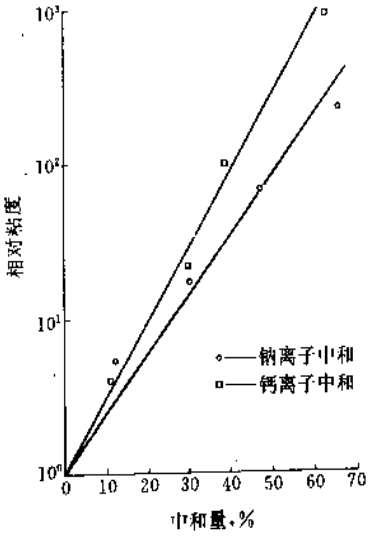


图9　乙烯-丙烯酸离聚体对聚乙烯的相对粘度与中和度的关系

随着剪切应力的增加，同所有高分子物质一样，离聚体的粘度也下降。粘度随中和度及剪切速率的变化可用下式表示[18]：

$$\lg(\eta_f/\eta_0) = Q(\lg\dot{\gamma}\tau)^2 \qquad (\dot{\gamma} \geq \frac{1}{\tau})$$

式中，η_0 为零应力粘度或牛顿粘度；η_f 是剪切速率为 $\dot{\gamma}$ 时的非牛顿粘度；τ 为时间，$\dot{\gamma} < \frac{1}{\tau}$ 条件下 $\eta_f = \eta_0$。随着中和度的增加，低剪切速粘度较高，剪切速粘度增加得明显。这说明离聚体中某些流动单元在高剪切速率下被破坏，因而其行为几乎类似于未中和的共聚物。

乙烯-甲基丙烯酸共聚物在100℃时仍存在某些结晶碎片，因而稳流粘度增加明显，但动态粘度增加不多。离聚体的行为则显著不同，在几乎整个频率及剪切速率范围内，其动态粘度低于稳流粘度，离子缔合成较坚硬的微区。事实上离聚体的流动行为十分复杂，即使动态粘度较相应的稳流粘度低，但仍大大高于原共聚物的粘度。

2.5.3. 粘弹性

含4.1%（摩尔）酸的乙烯-甲基丙烯酸共聚物中和得到的离聚体在松弛谱上呈现橡胶平台，而共聚物仅有流动区。这说明在结晶熔点上熔融共聚物中存在与离子缔合的结构，离子流动时能够明显地从一个微区移至另一微区，这一运动随着温度的增加而变得容易，但随着频率的增加而变得困难。橡胶平台区随着频率的增加移向较短的松弛时间。这反映离子结构或微区的解离。

离子的存在会产生较长时间的松弛过程，最明显的特征是推迟时间大大增加，从少于100s增加到10^5s[18]。这完全是由于 η_f 从10^6P增至10^9P（1P=0.1Pa·s）的结果。这一情况表明离子的缔合大大地增加了分子链间的力，在粘性变形时，离聚体较相应的非离子化共聚物保留更多的能量。这有十分重要的实际意义。例如离聚体薄膜具有可以拉伸得十分薄而不撕裂的能力，这是由于离聚体具有高的熔融强度及低的熔融膨胀率。后者是根据熔融聚合物从孔挤出时的直径与孔直径之比的增加量而测得的。

2.5.4. 电性能

离子交联塑料与低密度聚乙烯及增塑的聚氯乙烯的电性能的比较见表4，可见离聚体的电性能与聚乙烯相近，而优于增塑的聚氯乙烯。

表4　3种聚合物的电性能比较[37]

电性能	Surlyn	低密度聚乙烯	增塑的PVC
介电常数			
60Hz	2.54	2.33	5.85
10^6Hz	2.48	2.33	3.25
损耗因子			
60Hz	0.0025	0.0004	0.1000
10^6Hz	0.0040	0.0002	0.0590
体积电阻率（23℃，50%R.H.）MΩ·cm	4.070×10^{10}	17.2×10^{10}	0.0029×10^{10}
介电强度（短时间），V/mil①	510	550	300～400

① 1mil=2.54×10^{-5}m。

表5为不同甲基丙烯酸含量的共聚物及其完全中和的钠离聚体的介电常数（k）及介质损耗因子（tgδ）。这些试样均调节到50%相对湿度（R. H.）。水明显地使离聚体的损耗因子增加，离子中和使介电常数增加，而含酸基的共聚物的介电常数很少变化，这说明羧基-羧基二聚体是电中性的，而且羧基在室温下几乎是完全缔合的。干试样的介电常数则为2.2～2.5。

表5　乙烯-甲基丙烯酸共聚物及其离聚体的介电常数(k)及介电损耗因子($tg\delta$)[38]

酸,%(摩尔)	中和度,%	温度,℃	$tg\delta\times10^3$	k
1.7	0	23	0.9	2.54
		80	0.85	2.17
	100	23	4.15	2.78
		80	1.31	2.61
3.5	0	23	1.48	2.51
		80	0.5	2.25
	100	23	2.01	3.63
		80	12.3	4.19
5.4	0	23	1.48	2.67
		80	0.66	2.50
	100	23	1.63	3.80
		80	6.35	4.29

2.5.5.　光学性能

乙烯-甲基丙烯酸共聚物中和时透明度明显增加。由于离聚体保留聚乙烯的主要结晶度，最简单的解释是离子引起微晶的生成，而离聚体的高熔融粘度抑制这些微晶生长成为球晶。但如加长退火时间，球晶仍能生成。

含4.1%（摩尔）酸基的乙烯-甲基丙烯酸共聚物的小角激光散射图表明有球晶结构。共聚物的层状结晶生成类似聚乙烯的球晶，但是由于酸基的存在，使结晶速率减慢，这意味着酸基被排斥在结晶外，而处于层晶表面上。反之，经空气冷却的离聚体（用钠离子中和，中和度为55%）给出一种各向异性的棒状图形，表明生成的球晶是无序的或不完整的。

2.5.6.　热性能

DSC测量乙烯-丙烯酸共聚物及其离聚体的结晶表明，熔点从聚乙烯的115℃降低到共聚物及离聚体的100℃左右[3]。熔点或吸热峰的温度（T_1）实际上与中和度无关，而放热峰的最高点温度（T_2）从中和度为0的18℃增至中和度为78%的40℃，表明有很大程度的过冷。推测这一温度的增加是由于离子化后熔融粘度增加的结果。结晶度与低密度聚乙烯比较显得较小。

含3.5CH_3/100个C原子短支链的低密度聚乙烯熔点为108℃，退火的结晶度为40%。随着酸基含量增加到2.8%（摩尔），熔点降到95℃，结晶度减少到16%。对于100%中和的离聚体，变化则较大。在最高含酸基量的水平，熔点为90℃，结晶度仅5%[29]。

这些结果可用以下Flory方程式解释：

$$\frac{1}{T_m}-\frac{1}{T_m^0}=\frac{-R}{\Delta H_u}\ln N$$

式中T_m为共聚物或离聚体的熔点，T_m^0为均聚物的熔点，N为结晶单元的分数，ΔH_u为均聚物的结晶熔融热。

2.5.7.　吸水性及塑化

少量水使X射线衍射图中离聚体的$2\theta=4°$峰变得尖锐并加强，但水分饱和时则使离子水化，导致峰消失[16]。

离聚体的模量明显地受热及水的影响，二者均对离子簇有很大影响，而对聚乙烯的结晶度则影响较小。水饱和时含6.0%（摩尔）盐基的离聚体可吸收29%（重量）的水，相当于$H_2O/COONa=10.6$[18]。

2.6.　应　用

聚乙烯离聚体有3个性质在商业上是很重要的，这就是透明性、韧性及熔融强度。吹塑成膜时塑料的熔融强度必须高到能允许塑料薄膜拉下而不撕裂。其韧性必须保证薄膜具有对针刺的抵抗力。熔融强度不仅只取决于材料的粘度或熔融塑料的弹性，也反映化学组成中的性质。这一熔融强度对包装方面的应用也是重要的，塑料薄膜在热和压力下密封在一起形成包装袋。这在不少情况下聚乙烯是不适应的，因为两层间的张力使得密闭部位在聚乙烯结晶前撕裂开来，而离聚体的高熔融强度可减少这一弊端，并且由于它的熔融范围较宽，允许它在加热及冷却循环中更柔韧。

近来一个重要的应用是作为玻璃瓶的表面涂膜，这是需要韧性及透明性的。方法是通过离聚体粉末的流动床将一薄层离聚体涂在热的玻璃瓶上，薄膜在瓶的周围生成一紧贴的袋子。当瓶掉在地上打碎时，这一袋子能保留95%以上的玻璃碎片。与其他包装薄膜相比，离聚体在耐油脂及渗透油脂方面有一奇妙的平衡，因而在肉类包装工业上显得很重要。

3.　离子交联无规羧基橡胶

3.1.　概　述

橡胶柔性链中无规地引入含羧基的链节会增加链内及链间作用力，导致聚合物拉伸强度增加，弹性的温度范围加宽，成膜性、耐油性、耐磨性以及粘接性增强，而同时断裂伸长率及弹性回复有所下降。含羧基的橡胶能与多价金属离子交联，生成无硫硫化橡胶，也是离聚体，其力学性能等于或超过相应的不含羧基的增强硫化橡胶[39]。

有关它的第一个专利是1933年Farben公司申请的[40]。1949年Goodrich公司生产出第一批工业产品，是丁二烯-苯乙烯-丙烯酸三元共聚物胶乳，商品名Hycar。1950年美国Brown及前苏联Д олгоплоск利用羧基橡胶与金属氧化物进行无硫硫化[2,41]。1960年起含羧基的聚丁二烯、丁腈橡胶及丁苯橡胶已逐步成为应用很广的产

品，目前已有20家以上的工厂生产这类产品。

羧基橡胶的主要形式是其胶乳，它的特点是固含量高而粘度低［50%固含量的粘度仅0.2～0.4Pa·s(200～400cP)］，气味小，能快速固化，粘着快，允许加入多量的填料，增稠效率高，冷粘及湿粘强度高。目前在纺织及纸浆行业中有良好的应用前景[42]。

3.2. 制 备

多数羧基橡胶通过乳液聚合制得，但二烯与不饱和游离酸的自由基聚合存在某些问题，在碱性介质中不饱和酸变成盐，不溶于油相，而且不发生聚合。因此必须用乳化剂，如烷基苯磺酸盐或十二烷基胺盐酸盐。用叔十二烷基硫醇作为分子量调节剂。凝聚时还需要用不与酸基反应的物质，如HCl的甲醇溶液。

最一般的制法是将丁二烯、苯乙烯、丙烯腈或丙烯酸酯与不饱和酸共聚。选择共聚酸、单体及单体投料比可控制羧基量及其分布。不饱和酸既分配在水相中，也分配在油相中。丙烯酸在水相中溶解量比在油相中多，只有一半量进入共聚物中。为了在聚合物中得到所需的量，必须用较高的投料比，并将丁二烯逐步加入，或限制转化率。甲基丙烯酸较丙烯酸更易溶于油相，在10%投料比下，前者比后者的溶解度大约5倍，因此很容易共聚在产物中。为了使酸分布均匀，可使丙烯酸与甲基丙烯酸之比等于2。当丁二烯与丙烯腈之比增加时，分布的均匀性减小，而丙烯酸酯与丙烯酸的反应活性相差不大，制得羧基聚丙烯酸酯很容易，逐步加入单体可使羧基分布更均匀。

用不饱和二元酸如衣康酸或富马酸共聚，较不饱和一元酸共聚的产物热老化性质改善，但力学性能较差。

在胶乳的情况下，酸基单体一般不超过5%或6%。通过丁二烯与苯乙烯或丙烯腈之比可调节柔曲性及硬度，控制乳液聚合及粒子大小可以制备固体浓度达50%的胶乳。

除乳液共聚外，不饱和酸还可接枝到弹性体上。溶液法接硫羟代酸时，聚合物溶液用过氧化物引发剂和硫羟代酸一起反应，例如聚丁二烯在苯中的6%溶液用过氧化苯甲酰及巯基乙酸在50℃反应24h，有85%的酸接到聚合物上。在热炼辊上也可接硫羟代酸，β-巯基丙酸可通过双联辊接在聚丁二烯上。加过氧化苯甲酰和硫羟代酸到橡胶薄片上，在38℃混炼30min，不饱和度低的乙丙橡胶较不饱和度高的橡胶接上酸困难。只有叔碳原子的氢易失去并生成自由基。加丙烯酸及过氧化苯甲酰到乙丙橡胶乳液中反应，可得到聚丙烯酸接枝的乙丙橡胶。

也可通过金属化反应得到羧基橡胶。例如聚丁二烯溶液在50℃用1∶1的正丁基锂和四甲基乙二胺一起反应，结果是双键旁烯丙基位置金属化，再与CO_2反应，生成羧基橡胶的锂盐，但同时有链断裂反应发生[43]。

最后一种制备方法是将聚合物的侧基水解生成COOH基。丁二烯可与丙烯酸酯、甲基丙烯酰胺或丙烯腈共聚，或与顺酐共聚，然后用碱溶液水解，得到酸基。异丁烯可与丙烯酰氯共聚，然后水解得到。控制聚丙烯酸酯的部分水解，可以得到含羧基的聚丙烯酸酯。

3.3. 硫化及性能

3.3.1. 未硫化的弹性体

100份包含少于0.1当量羧基的改性橡胶与母体橡胶的物性很相似，羧基含量提高，则生胶强度增加，模量增加，断裂伸长率变小(见图10)[44]。对于羧基聚丁二烯，酸含量达到40～45%(重量)时，所有弹性全部丧失。羧基的引入使生胶的硬度、强度、耐油性及高温弹性增加，并容易生成膜；缺点是容易在氨水及碱性溶液中膨胀并反应，还增加氧化裂解的可能性，导致降解及交联。丁二烯与丙烯酸、甲基丙烯酸、山梨酸共聚的产物，其物理性能基本类似。

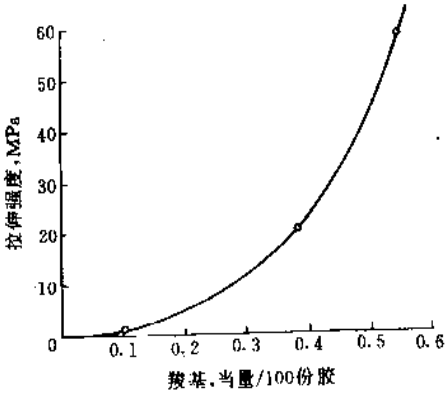


图10 丁二烯-甲基丙烯酸共聚物生胶的拉伸强度与羧基含量的关系

羧基提供无硫硫化中心，在极端条件下通过生成酸酐造成本身硫化是可能的。例如，含0.11当量羧基的100份聚丁二烯在260℃与炭黑一起加热后产生24.1MPa的拉伸强度，而不含羧基的仅有1.4MPa的强度。

3.3.2. 用金属氧化物硫化

羧基橡胶在2价金属氧化物存在下加热，能很快地硫化，给出具有很高强度的橡胶，可与硫黄硫化的非羧基橡胶相比，见表6。然而加炭黑非但不能增强，还会降低拉伸强度。除氧化镁、氢氧化钙及氧化锌能提供最好的物理机械性能外，许多2价金属氧化物或氢氧化物、乙酸盐、乙酰基丙酮盐等多数也能起交联作用。可以在

Brabender 塑性仪中于 150℃将上述盐与其混合[45]。

表 6　用不同 2 价金属氧化物硫化含 1.5%（重量）的丁二烯-苯乙烯-甲基丙烯酸共聚物的力学性能[45]

氧化物	硫化时间 min	300% 定伸模量 MPa	拉伸强度 MPa	断裂伸长率 %	永久变形 %
MgO	20	4.4	38.9	850	22
ZnO	10	1.8	15.7	800	10
CaO	100	2.2	13.2	760	22
PbO	30	3.0	12.8	740	14
$Mg(OH)_2$	20	2.9	22.0	835	15
$Zn(OH)_2$	10	2.9	24.1	660	2
$Ca(OH)_2$	80	5.5	39.4	770	28

未硫化的羧基橡胶就有一定的拉伸强度，用 1 价金属离子硫化，可进一步促进强度。每 100 份含 0.12 当量 COOH 的丁二烯-甲基丙烯酸共聚物呈现 0.7MPa 的拉伸强度及 1600%的断裂伸长率，用 NaOH 水溶液加热处理后，拉伸强度为 11.7MPa，断裂伸长率为 900%；而用 ZnO 硫化后拉伸强度为 41.4MPa，断裂伸长率为 400%。随着链中 COOH 含量的增加，硫化橡胶的拉伸强度也增加。

图 11 指出，随着 ZnO 用量的增加，拉伸强度先增加不多，当 100 份丁二烯-丙烯腈-甲基丙烯酸共聚物中加 0.15 当量 ZnO 时，拉伸强度明显增加，直至 0.2 当量，之后拉伸强度有所下降，断裂伸长率则逐步下降至 400%左右。300%定伸模量则在 0.1～0.35 当量 ZnO 范围内逐步上升[44]。

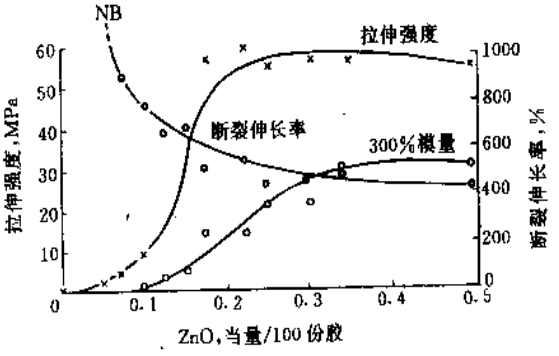


图 11　ZnO 浓度对丁二烯-丙烯腈-甲基丙烯酸共聚物力学性能的影响

共聚物中三者含量为 55∶33∶10，含 COOH 0.099ephr

理论上加入与羧基等当量的金属氧化物或盐，便可导致完全硫化并对力学性能产生最大的效应。实际上需要 2 倍计量的氧化物才能得到最佳的力学性能，这说明只有一部分金属氧化物起有效的化学交联作用，留下部分游离 COOH 基、某些未连结的金属键及某些分子内键。用平衡凝胶法测定每 cm^3 硫化橡胶的交联键数指出，当 2 个羧基间分子量与 2 个硫键间分子量相同时，对羧基橡胶来说，交联密度比硫黄硫化的橡胶低得多。

氧化锌硫化的有效性与胶乳的 pH 值、中和程度及固化时间有关。最好的固化发生的 pH 值 10～11。过量氧化物或过硫化将导致硫化返原。由于离子化盐基团间的排斥，使得聚合物链伸直，在完全中和的情况下，链的伸直最明显，同时暴露出最大数目的羧基反应中心，链缠结也最多。在这一状态下干燥的胶乳由于化学交联及链缠结而具有最佳的性质。过量金属氧化物的存在通过离子对的生成，倾向于减少有效的电荷密度，允许链重新卷曲。

简单氧化物硫化系统的一个缺点是存在早硫化的倾向，含 ZnO 的羧基橡胶可以在室温下于 48h 内部分硫化。已经发现某些有机酸及酸酐特别是邻苯二甲酸酐及马来酸酐可以防止早硫化。所加的化合物能与硫化橡胶中金属—酸键交换，导致重新分配，并形成更均匀分布的交联网络；其次会与部分中和的 COO^-M^+—OH 基团发生反应，或者生成交联键，或者简单地完成中和。此外，由于混合不好或相容性不好而留在聚合物中的任何金属氧化物将被这些化合物中和。

金属氧化物硫化的羧基橡胶的其它缺点是压缩变形差、应力松弛高、柔曲性差、滞后性差及在高温下流动。在用 1 价盐处理的羧基橡胶中似乎有某些弱的交联，致使高温下的生胶强度增加，但如果温度升至 70～100℃，这一结构完全被中和，拉伸强度下降。用 2 价金属盐硫化给出的网络包含一定的化学交联键及某些次价键，这些硫化橡胶在 100℃或更高温度下仍能显出可逆的流动性。这些性质能用于设计热塑性橡胶。

3.3.3.　混合硫化

用金属氧化物系统硫化的羧基橡胶，其最有用的性能是在不含有增强填料(如炭黑)的情况下具有高的拉伸强度。用硫黄、有机促进剂及氧化锌活化剂处理羧基橡胶，则同时发生硫黄硫化及金属氧化物硫化。硫化时间短，则金属氧化物的效果是主要的，给出的产物拉伸强度及模量高，但压缩变形及应力松弛性能差。增加固化时间，则硫黄型交联愈来愈明显，结果是产物拉伸强度低，而压缩变形较好。

简单的金属氧化物硫化橡胶在 100℃下强度损失 65%，在更高温度便发生流动。这一缺点可以通过附加少量硫黄硫化来平衡。混合硫化的问题是由于氧化物与羧基反应而产生早硫化，使得橡胶在模子中的流动性变差，室温贮存时粘度会改变，并发生门尼焦烧。克服此缺点的

方法是尽可能将金属氧化物组分加得晚些，特别是长时间混炼，使胶料积累较多的热。另一种方法是用焦烧迟延剂。强一元酸与金属氧化物反应可减少焦烧，然而多元酸酸酐，特别是马来酸酐，是真正的焦烧迟延剂，虽然增加硫化时间，但不影响硫化橡胶的物理性能。硬脂酸镁是一种改进的焦烧迟延剂，它对硫化时间无影响，并改善了硫化橡胶的性质。

也可以利用共价交联剂通过羧基反应进行许多交联反应，多元胺、多元醇、环氧树脂及碳化二亚胺是较主要的试剂。亚胺、碳化二亚胺及多异氰酸酯的固化速度快，常用于涂料、浸渍及密封剂。使羧酸保持在30～100个碳原子中有1个羧基，则分子内键就很少。羧基聚合物用共价键交联，最多与硫黄硫化相当，不具有其他特点。然而需要在较低温度获得快速固化，则共价键硫化是有利的。

最简单的共价键交联是过氧化物硫化生成的。将大分子链直接通过在叔氢中心上连结。过氧化物与金属氧化物的结合较硫黄与金属氧化物的结合好。

羧基橡胶能被二胺及多胺(如六亚甲基二胺或其盐)交联。在80℃交联时产物具有高的拉伸强度及差的压缩永久变形，情况类似于金属氧化物硫化橡胶，这是由于生成了叔胺盐的结构$—COO^-H_3\overset{+}{N}—R$。加热温度及时间增加，则由于生成—CONH—R键，产物的拉伸强度降低，压缩永久变形变好。增加酰胺生成量，则产物似同硫黄硫化。金属氧化物-多胺硫化轮胎的配方促使较好的压力应变平衡。环氧-胺系统与金属氧化物结合，产物的高温性质好。

这些系统的缺点之一是混炼时倾向于焦烧，这可以利用添加在硫化时会水解的化合物，例如含8个结晶水的氢氧化钡以防止焦烧。

3.4. 结 构

早期描述金属氧化物硫化的羧基橡胶包含分子间及分子内生成的中性金属盐，给出强的离子键。也有人假定通过部分反应的碱性金属盐、游离羧基、氢键及色散力发生次级的缔合最佳的力学性能需要在稳定的中性盐$(—COO^-)_2Zn^{2+}$及不稳定的碱性盐$—COO^-Zn^{2+}(HO^-)$之间的可逆平衡[41]。流动性随温度的增加而增加，这是由于相对不相容的金属盐键在碳氢基体中溶解造成的。金属氧化物硫化橡胶的强度高，是由于邻近基团间的交换反应而造成的，它防止了局部应力的形成及早期断裂，在重排时有足够的键可以坚强地连结，以保持网络结构[46]。

离子在非极性介质中的不稳定性可通过离子聚集成离子簇来解决。离子簇直接连结到弹性体上，其结构类似于含增强剂的橡胶，也类似于SBS热塑性橡胶中聚苯乙烯微区在聚丁二烯中的增强效应。

丁二烯-丙烯腈-甲基丙烯酸共聚物锌盐的动力学谱与未离子化的羧基橡胶相比，前者呈现一个温度范围较广的橡胶平台，而后者则仅为一个陡形曲线，说明酸基的相互作用远小于盐基的相互作用，见图12[47]。同时可看到，金属氧化物硫化的弹性体在室温呈现高的模量，随温度的增加而逐步下降。

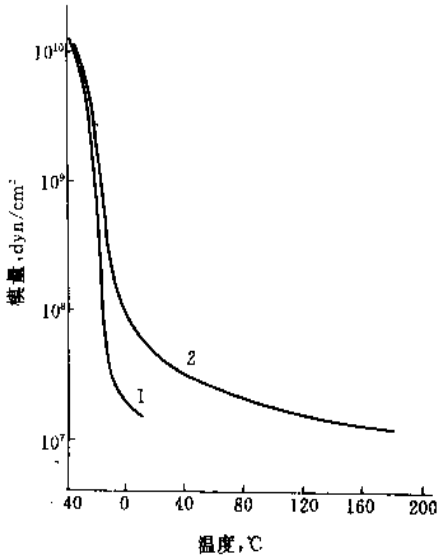


图12 聚丁二烯-丙烯腈-甲基丙烯酸三元共聚物(69∶25∶6)及其离聚体的模量-温度曲线[47]
1—三元共聚物；2—锌离聚体
$1dyn/cm^2=0.1N/m^2$

图13表明，金属氧化物硫化的羧基橡胶其应力松弛比硫黄硫化的快得多，而CaO硫化的较MgO硫化的更

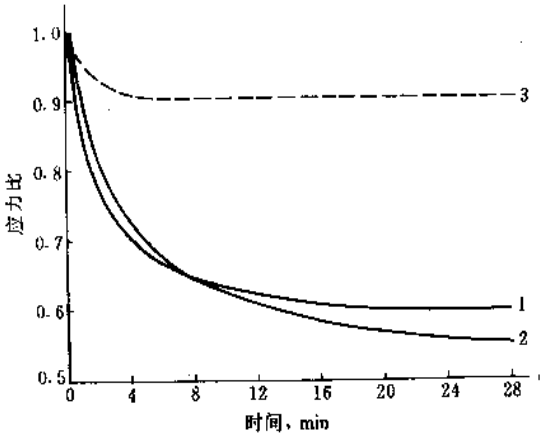


图13 羧基橡胶用金属氧化物的硫化橡胶的应力松弛[48]
1—含1.5%COOH的SBR及10%MgO；
2—含1.5%COOH的SBR及10%CaO；3—硫黄硫化的SBR

快。这说明硫黄硫化的含有较稳定的共价交联键，而金属氧化物固化的含有较不稳定的交联键或离子簇[48]。

3.5. 用　途

3.5.1. 轮　胎

羧基橡胶在静态及动态条件下对切割及剪切的阻力很高，这是由于在拉伸时高分子链取向的结果。随着羧基及金属氧化物的增加，取向效应增加。应力取向引起的增强一方面改善撕裂性，另一方面减少疲劳。羧基丁苯橡胶在36万次弯曲及拉伸疲劳循环后不生成裂口，而类似的非羧基橡胶在13～14万次循环后便被破坏。在胎面的配方中含羧基丁苯橡胶100份、高耐磨炉黑45份、油10份、MgO 2份、TMTD 1份及ZnO 1份的与充油丁苯橡胶及天然橡胶比较，羧基丁苯橡胶外胎面具有较高的模量及断裂伸长率，并呈现突出的耐开裂性能和较好的耐磨性，但其缺点是易发生胎面接头分离。

3.5.2. 胶　乳

羧基橡胶生产的高速发展主要是由于这些橡胶以胶乳型式出售，其主要优点是：①胶乳在高浓度下具有很低的粘度，例如50%浓度的胶乳粘度小于1Pa·s (1000cP)，而一般溶液的粘度大于30Pa·s (30000cP)；②其中含有便宜的不燃烧的水作为介质。

比较经济的办法是直接应用胶乳，而不是凝聚后再溶解成溶液。此外在许多工业应用上需要将聚合物薄膜沉淀在合适的基体上，这是最容易用胶乳完成的。含30～50%固体的胶乳干燥时固体粒子凝聚而生成坚韧的薄膜。胶乳也能较容易地应用于亲水表面，比溶液渗透更好。羧基胶乳更好的优点在于改进了机械稳定性，部分由于羧基的亲水性，部分由于所用的阴离子乳化剂，使低温稳定性得到改善。羧基对无硫硫化提供了活性中心，可在室温下用金属氧化物硫化，得到无色无味的产物，虽然多数场合下要有足够的硫化温度以除去水分。在用于地毯衬胶时，其配方往往含有金属化合物作为填料。羧基胶乳的低粘度及良好的湿润性允许在其中加入高含量的填料。在多数应用中，羧基聚丁二烯胶乳可直接与那些聚丙烯酸酯胶乳竞争，前者的低成本足以与后者的颜色稳定性及耐老化性相抗衡。

3.5.3. 胶粘剂

胶粘剂可以用胶乳，也可以用有机溶剂配制的溶液。前者用于粘接有孔或易于润湿的材料，如纸、织物及木材等；而后者用于连接憎水表面，特别是金属及玻璃。羧基橡胶的羧基与基体表面作用，增加极性表面的渗透，加上有较高的生胶强度，使得羧基橡胶的粘接性比无羧基橡胶好。许多场合下羧基橡胶不需要颜料、树脂或填料来增加它们的粘接性。最好的粘接强度常常需要特定的配方。

不饱和橡胶在粘接橡胶及金属方面是很有用的。极性羧基与金属表面相互作用，而不饱和双键能与橡胶基体共硫化，当用硫化橡胶的基体时，通过胶粘剂的羧基与橡胶中金属氧化物填料间的反应达到高度粘接。将二烯烃与丙烯酸或甲基丙烯酸的共聚物在环己酮或二氧六环中配成3%的溶液作为胶粘剂。含20%酸的共聚物可使硫化橡胶与钢铁达到最大的粘接力。

粘接强度部分是由于羧基与金属上表面氧化物层间生成氢键所造成的。用含羧基的丁二烯-丙烯腈共聚物与酚醛树脂在丁酮中共混得到的胶粘剂可使橡胶与金属达到良好的粘接，效果较类似的非羧基橡胶好得多。随着羧基含量的增加及中和度的增加，粘接强度增加到最大值，然后变少，同时开裂从内聚破坏转变为内聚及粘接混合型破坏，再变成粘接破坏。

这一行为与理论相符，即低浓度的盐交联时，分子很容易扩散到羧基橡胶相中，给出大于交联键内聚力的粘接力。在较高的交联密度时，离子键使内聚力增加，但减少相容性，因而扩散程度降低，并减少粘接力。用含ZnO的羧基胶乳将布与钢铁粘接，由于缺少从薄膜向金属表面的扩散，整个粘接强度是较低的。

用于金属与金属的粘接时不需要用固化粘合剂，羧基橡胶的粘接速率较快。对于含羧基的聚丙烯酸乙酯来说，丙烯酸的含量从4份增加到12份时，粘接强度从0.7MPa增加到6.3MPa。

多数羧基弹性体对玻璃的粘接很好，可用于玻璃的层压或玻璃与其他材料的粘接。羧基聚丙烯酸酯在光学应用方面有突出的优点，因为它们的折射率类似于玻璃，而且没有不饱和性，可防止老化裂解及生成颜色。在塑料薄膜或纸张与金属薄片粘接时可用溶液胶粘剂，要求在薄层表面间有高的内聚粘接强度。

羧基丙烯酸酯弹性体用于铝、锡或其他薄片与再生纤维素、玻璃纸、醋酸纤维素、聚氯乙烯及聚乙烯的粘接。压敏胶粘带所用的胶粘剂必须能拉伸、有弹性，并能对许多表面有良好的粘接性，但最重要的是还必须有足够的内聚力。简单的聚丙烯酸酯不适合于严峻条件下用作压敏胶，例如将重物固定于垂直表面上或将硬标签粘到弯曲的表面上，这些缺点可以用羧基丙烯酸酯橡胶来克服。用羧酸盐橡胶的压敏胶其粘性随离子含量的增加而减少，在室温能干净地从钢铁表面剥离掉的胶粘带在高温下则发生内聚破坏，内聚破坏的起始温度随离子键浓度的增加而增加。

羧基胶乳还可用于轮胎中帘子线与橡胶的粘接，特别是羧基橡胶与间苯二酚-甲醛树脂一起使用更为有效。

3.5.4. 织物防收缩

对于羊毛针织或编织物的收缩和起绒，可以用羧基聚二烯橡胶的溶液或胶乳处理后加以防止。用任何一种处理均可降低收缩量并改善手感。羊毛织物的收缩是由于释放加工或编织过程中引起的应力而产生的收缩松弛，起绒收缩是由于羊毛的天然弹性及纤维表面的鳞片本质。由于羊毛主要是氨基酸通过二硫基连接成的网络，因而有几种活性中心，可以通过化学改性使表面鳞片平整或将交叉的纤维连接，以防止移动。由于羧基橡胶与羊毛的氨基作用，吸取5%羧基橡胶溶液或胶乳达2～4%，便可防止收缩。用巯基乙酸接枝的聚丁二烯效果较好。

3.5.5. 无纺织布

羧基橡胶对于无纺织布是一种极好的胶粘剂。无纺织布从交叉的棉纤维、人造纤维、羊毛、聚酯或聚酰胺纤维的薄层制得。与针织及编织的布料相反，无纺织布必须用足够量的胶粘剂处理，以产生强度，同时不影响材料的手感。成功的粘接方法可以用塑料粉末通过加热而粘合，或者用胶乳浸泡、喷洒在无纺纤维块上。无纺织布很便宜，因为可用长短不一的纤维或废纤维材料。理想的胶粘剂要求胶粘剂强度高于纤维，在纤维交接点上有高的粘接力，能促进弹性恢复，并具有良好的耐折性、耐光性，且不受湿洗或干洗的影响。虽然一般橡胶胶乳也可满足这些要求，但羧基橡胶由于带极性基团，增加了聚合物/纤维的粘接强度，同时改善了弹性，最主要的是固化后大大增加了对湿洗及干洗的耐力。含5%羧基的羧基丁腈胶乳能单独用ZnO固化，但为了达到最佳的耐洗性，可同时用蜜胺树脂或羟甲基丙烯酰胺交联。所用的羧基橡胶胶乳主要是丁苯、丁腈、聚醋酸乙烯酯及聚丙烯酸酯。用二烯聚合物可达到最佳的耐折性及手感，而聚丙烯酸酯可提供最好的耐洗性和色泽牢度。

3.5.6. 纸

生产纸张与生产无纺织布相似。第一步是形成纤维素纤维薄层，加入羧基胶乳使之紧密。有的在打浆机中加入，使纸含30%干胶；有用胶乳涂在纸上的，含量达5%干胶。羧基聚合物的粘度低，吸在纸中的固含量也较高，足以提高光泽度及平滑度。羧基胶乳的渗透性较非羧基胶乳为好，由于其粘度较低，润湿性好，导致渗透速率快。高质量的纸往往用羧基丙烯酸酯，因为后者的粘接力突出，颜色稳定，柔曲性好。

3.5.7. 泡沫弹性体及地毯

在制备泡沫弹性体方面，羧基丁苯橡胶正在取代一般橡胶。羧基橡胶与蜜胺-甲醛树脂及发泡剂混合，可以促进固化及改进硬度。混合物用空气搅拌，并涂布在支撑材料上，厚达12mm。这种泡沫弹性体有均匀细致的结构特性，可用于衣服内衬、游泳衣、鞋垫、地毯及汽车衬里。羧基胶乳对从毛型地毯的制造最合适，需要的增稠剂最少，干燥最快，固定丛毛最坚实，对纤维的粘接力最大。

3.5.8. 其 他

碎皮革用羧基胶乳处理后可重新形成皮革。首先将碎皮革干磨，然后水磨，加入棉花成5%皮革浆液，再加入胶乳，用明矾将pH值降至4.5凝聚，片状产物在55℃干燥，再研光，模压或压纹成再生皮革。另一种用途是改进正常皮革的表面，使之耐磨、耐化学药品及耐老化，并改善柔曲性及气/液渗透性，方法是用羧基橡胶在渗透性溶剂如双丙酮醇或异丙醇中的溶液处理皮革。

高羧基的胶乳还能用作增稠剂及薄膜生成剂，近年来已在电泳漆中有较大的用处。为了增加对织物纤维的粘合力，它也可用来配制纺织印花浆。配方中包括染料、润滑剂、羧基橡胶及反应性分散剂（如顺酐半酯的共聚物），当印花浆固化时，后者变成不溶物。核-壳结构羧基丁苯胶乳还可用于配制水墨。羧基胶乳，特别是羧基丁腈胶乳可用浸渍成型及硫-氧化锌系统固化的办法制取耐油及化学药品的手套。

羧基橡胶的极性羧基与耐磨的氧化物结合得很好，因而很适宜于制备以橡胶粘合的砂轮。

羧基橡胶作为热塑性橡胶仍需进一步探索。主要的问题是设计一种聚合物配方，按这种配方制备的物质可以在150℃左右有很好的流动性，便于精确模压，而且在一般工作温度下呈现很小的永久变形或蠕变。

也可以通过在离子交联的同时引进玻璃微区或结晶微区的结构，以生成较好的热塑性橡胶。例如用聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯或聚氧乙烯的大单体与丙烯酸丁酯及丙烯酸共聚并中和得到的含有由大单体转变成支链的热塑性弹性体，一方面含有离子微区，另一方面含有规整支链形成的玻璃微区或结晶微区[49]。这种弹性体呈三相形态，加热时两种微区分别解离，呈现流动态，可以用塑料加工方法成型。其拉伸强度依下列支链的次序减少：聚苯乙烯>聚甲基丙烯酸甲酯>聚氧乙烯。

4. 离子交联热塑性磺酸基橡胶

4.1. 概 述

将合成橡胶磺化改性，使其大分子链上产生磺酸基，然后中和，可以得到热塑性弹性离聚体。1981年Exxon公司推出了一种耐候、耐臭氧、强度高等性能优异的热塑性橡胶——磺化乙丙橡胶离聚体，商品名Ionic Elastomer[50]。这种产品的力学性能接近硫黄硫化的三元乙

丙橡胶，但由于其中存在一定量的磺酸盐基，能在常温下相互缔合，形成物理交联键，高温时解离，从而使得这种高聚物在常温生成交联网络，呈现弹性，在高温可以熔融流动，便于用塑料加工方法加工成型[51]。除磺化乙丙橡胶离聚体外，磺化丁基橡胶离聚体、磺化丁苯橡胶离聚体等都是很好的热塑性弹性体。这类离子交联的热塑性弹性体，其耐热性较通用的SBS热塑性弹性体高，耐油性也好些。前者依靠磺酸盐基缔合成的离子微区作为物理交联点，而SBS则依靠聚苯乙烯集合成的玻璃化微区作为物理交联点，后一种微区的耐热及耐油性都比前一种微区差。

离子交联型磺酸基橡胶的研究和开发将发展成为制备热塑性弹性体的一个重要领域，可能出现重大的进展[52]。

4.2. 制　备

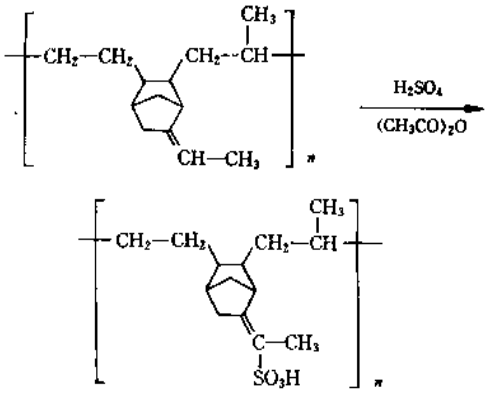
制备离子交联磺酸基橡胶首先要使含双键的合成橡胶磺化。磺化剂有多种，最简单的是用SO_3作磺化剂，但其反应剧烈，放热量大，往往导致橡胶分解或焦化。后来改用SO_3与胺、磷酸酯、酰胺或羧酸等生成的络合物作为磺化剂。最早制备磺化乙丙橡胶离聚体的方法是，在乙丙橡胶浓度为50g/L的己烷溶液中，加入用1∶1的磷酸三乙酯和SO_3形成的络合物，在25℃磺化20min，SO_3的转化率为60～75%，然后在室温下将磺化产物在开炼机上用碱性化合物中和。

但这类磺化剂不如目前使用的乙酸酐与硫酸组成的磺化剂方便及有效，因为浓硫酸比SO_3容易操作，而乙酸酐本身可作反应试剂和除水剂（体系中的水干扰磺化反应）。磺化时可以向聚合物溶液中直接加入乙酸酐，然后再加入浓硫酸；也可以使乙酸酐同浓硫酸反应制得乙酰磺酸，然后加入到聚合物溶液中。这两种方法分别称为“就地形成”和预混法[53]。在制备低磺酸基含量的弹性体时，使用乙酰硫酸可以缓和反应条件。

这种“就地形成”的磺化反应可以在橡胶的饱和烷烃如己烷、庚烷、石油醚或加氢汽油的溶液中进行，室温下反应0.5h即可。乙酸酐与硫酸的摩尔比在1.5～2最佳。提高磺化温度、磺化剂用量或胶液浓度均能加快磺化速度。由于磺化反应使橡胶链上生成的磺酸基相互间作用迅速增强，导致反应进程中胶液粘度明显增大。一般胶浓度在80～160g/L，取决于橡胶分子量及种类。硫酸用量占胶的3.5%左右，磺化度可达到30meq磺酸基/100g胶。温度过高或乙酸酐比例过大，会产生交联副反应，生成凝胶，并使磺酸基含量降低。

可以用相转移催化剂使磺化剂在胶液中良好地分散，从而使反应较均匀地进行，减少副反应[51]。

含亚乙基降冰片烯的三元乙丙橡胶用硫酸及乙酸酐磺化的反应式如下：



上述磺化条件对含双键少的橡胶如乙丙橡胶、丁基橡胶比较合适，而对含双键较多的不饱和橡胶，如顺丁橡胶、异戊橡胶或丁苯橡胶，则磺化很困难，在反应过程中很易产生凝胶。只有在2%的胶浓度下才能进行磺化。最近的研究表明，如果存在一定量的助剂，丁苯橡胶还是可以顺利地在较高浓度进行磺化，磺化度也可以达到30meq磺酸基/100g胶左右[54]。

颇有吸引力的是一项专利，直接利用聚合反应液进行磺化，即在聚合反应基本完成后，闪蒸除去未反应单体，然后加入磺化剂，即可使乙丙橡胶磺化[55]。这一方法若能控制反应过程中的粘度，将会具有较好的工业前景。

除用硫酸-乙酸酐在溶液中磺化外，还有在挤出机中将乙丙橡胶磺化的。方法是将充油的乙丙橡胶在85℃挤出机中用硫酸及乙酸酐的混合液注入，然后将硬脂酸锌注入挤出机嘴，得到离聚体[56]。

磺化后生成的磺化橡胶对热不稳定，必须立即在搅拌下中和，以形成稳定的离聚体。

中和的主要因素是中和度和所用离子的类型。中和度以中和当量比表示。1价金属离子中和时，当中和当量比为1时，由于离子缔合程度大、大分子链上的空间位阻以及相同电荷间的排斥作用使中和反应不易完全，因而仍有少量游离酸基存在。2价金属离子中和时，由于1个金属离子可与1个酸基结合，也可与2个酸基作用，所以往往也存在少量游离酸基，例如乙酸锌与磺酸基聚合物中和时，就有3种结合形式（分子内交联、分子间交联及一半乙酸基未反应）。加入过量金属离子不仅影响交联键的类型，还可能影响离子的聚集态。在离子聚集区内有部分剩余电荷通过库仑引力与过量金属盐作用，会增大离子微区的尺寸。若中和剂过量太多，超过与离子微区作用所需时，则可能析出。

用于中和的金属离子大多是1价或2价离子。1价金属离子中和的离聚体主要通过离子的聚集作用，常用氢氧化物或乙酸盐的醇溶液与含酸基聚合物的烷烃溶液

反应。2价金属离子中和时则主要依靠离子键的交联作用，大多采用乙酸盐的醇溶液。中和反应除在溶液中进行外，还可采用熔融法将处于熔融态的磺化橡胶与乙酸金属盐中和。一般常用Na^+或Zn^{2+}中和，因为这两种离子中和制得的离聚体强度较大，而K^+、Ca^{2+}或Mg^{2+}中和的离聚体强度较低，故很少使用。

4.3. 种 类

4.3.1. 离子交联磺化乙丙橡胶

这是一种已商品化的弹性离聚体。它必须在与离子增塑剂硬脂酸锌共混降低熔融粘度后，才能作为热塑性橡胶使用。由于所用的乙丙橡胶原料有全部无定形的，也有部分结晶的，所制成离聚体的拉伸强度及熔融粘度也有差别。它还能充油、充炭黑，使成本降低，而性能与硫黄硫化的乙丙橡胶相近[57]。

4.3.2. 离子交联磺化丁基橡胶

这种离聚体虽未工业化，但也是一种很有发展前途的热塑性弹性体。磺化时允许的胶浓度较大，特别是用胺中和的磺化丁基橡胶离聚体，不用离子增塑剂便能熔融加工，成为很好的热塑性弹性体，强度大，弹性特好，断裂伸长率在1000%以上，而永久变形仅在5%以下[58]。

4.3.3. 离子交联磺化丁苯橡胶

不论是乳液聚合丁苯橡胶还是溶液聚合丁苯橡胶都可以在助剂的存在下在较高的胶浓度磺化，然后中和生成离聚体[54]。这种离聚体具有比SBS热塑性橡胶更好的耐热性和耐油性，在25%硬脂酸锌存在下，拉伸强度可达25～30MPa，断裂伸长率大于600%，永久变形小于40%。在100份离聚体中充油40份，充炭黑50份，可得到拉伸强度14MPa、断裂伸长率600%、永久变形40%的热塑性弹性体。

4.3.4. 其 他

磺化加氢SBS离聚体及磺化环戊烯离聚体都有人研究过[7,59]，前者是将SBS先加氢再磺化及中和制得，后者是将聚环戊烯在2%溶液中磺化及中和。产物都呈现热塑性弹性体的性质，前者的形态结构中呈现3相：直径为3～4nm的离子微区、20～30nm尺寸的聚苯乙烯微区及橡胶连续相。

4.4. 结 构

这类弹性离聚体中同样存在离子簇及多重离子对。用铅离子中和的磺化丁苯橡胶离聚体在透射电子显微镜下呈现黑色离子微区及灰色的基体，前者为离子簇，后者为多重铅离子对埋在基体中[60]。与硬脂酸锌共混后，离子微区变多变小，说明硬脂酸锌分子插入离子微区，与离聚体的磺酸铅交换及缔合，并微区分散。

4.5. 性 能

4.5.1. 动力学性能

磺化乙丙橡胶离聚体的模量-温度曲线呈现橡胶平台，即使磺酸盐基含量较少，其效果仍比羧酸盐基显著，这是因为磺酸盐基缔合更强的缘故[61]。不同金属离子中和的磺化乙丙橡胶离聚体具有不同的动力学行为。铵盐几乎无橡胶平台，表示没有交联。钡盐的模量最高，到很高温度（200℃）仍不减弱，几乎接近共价键交联。加入离子型增塑剂硬脂酸锌可使橡胶平台缩短，流动温度降低（见图14）[5]。

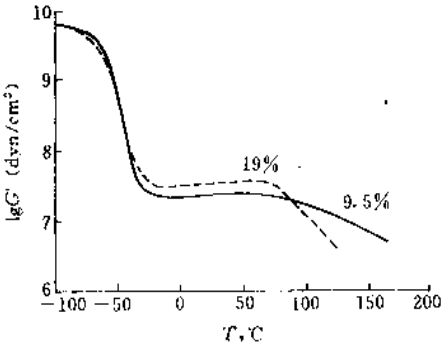


图14 硬脂酸锌用量对磺化乙丙橡胶锌离聚体的贮存剪切模量-温度曲线的影响

$1dyn/cm^2=0.1N/m^2$

4.5.2. 力学性能

以磺化橡胶为基体的离聚体具有特殊的力学性能：高起始模量、高断裂伸长率及低永久变形。永久变形低是由于存在稳定的离子交联键；断裂伸长率高是由于网络变形时交换离子键所引起的；离子簇的存在如同补强填料，是高起始模量的原因。

根据磺酸基含量的不同，磺化乙丙橡胶离聚体的性能可以从柔性塑料变化到硫化橡胶，其制品的力学性能接近聚氨酯，邵尔A硬度45～90，100%定伸应力1.2～6.8MPa，拉伸强度20～30MPa，断裂伸长率350～900%，撕裂强度15～30kN/m。值得注意的是，与硫黄硫化的乙丙橡胶相比，这些性能是在没有外加补强剂时取得的，显然少量磺酸基团的引入使乙丙橡胶变成了具有自补强特性的热塑性橡胶。

一般说来，磺化乙丙橡胶的力学性能受下列因素的

影响[62]：随着磺化度（即离子基团含量）的增加，模量及拉伸强度显著增加，断裂伸长率下降，磺化度高于20meq/100g胶则变化显得平缓。中和度以中和当量为2.0时拉伸强度最高，过量中和剂可能析出成为填料。增塑剂硬脂酸锌的影响很大，随着硬脂酸锌加入量的增加，拉伸强度增加，最佳用量为25%。这是由于增塑剂一方面改进加工性能，另一方面使离子微区更为分散，从而增加交联密度。

中和离子的种类对拉伸强度的影响为：$Pb^{2+}>Zn^{2+}>Ca^{2+}>Mg^{2+}$；$Li^{+}>Na^{+}>K^{+}$。对1价离子而言，离聚体的拉伸强度随着离子电位的降低而减少，这是因为离子电位愈高，离子微区愈分散，拉伸强度愈大。对2价离子而言，拉伸强度随着离子电位的增加而减少。只有Zn^{2+}例外，由于Zn^{2+}存在d轨道的电子，使其有较大的共价性，并降低静电引力。

磺化丁基橡胶离聚体的力学性能有一最大特点，即用胺代替金属离子中和的离聚体不必用硬脂酸锌增塑剂即能很好加工，而且拉伸强度受增塑剂影响很小（见表7）[58]。不加增塑剂时永久变形很小，100%定伸模量也小。而锂离子中和的未加增塑剂则拉伸强度低，永久变形较大。随着硬脂酸锌用量的增加，锂离子中和的离聚体的拉伸强度及永久变形均明显增大，而胺中和的则变化很小，这说明后者的离子间相互作用力较小，使断裂试样收缩时离子交换较容易。

表7　硬脂酸锌对磺化丁基橡胶离聚体力学性能的影响

离聚体	硬脂酸锌含量%(重量)	拉伸强度MPa	断裂伸长率%	永久变形%	100%定伸模量,MPa
锂离子中和	0	10.7	520	47	2.0
	7.4	12.1	650	58	2.1
	13.6	17.1	880	110	2.4
	23.6	22.3	970	142	2.0
	24.1	23.4	1050	154	2.5
	32.2	18.2	1110	230	3.3
乙胺中和	0	20.1	900	2	0.6
	5.9	19.1	990	2	0.7
	11.1	21.8	1000	10	1.0
	19.8	21.0	950	43	1.2
	27.1	17.5	930	77	2.1

不同胺中和的离聚体呈现不同的力学性能（见表8）。其拉伸强度按下列次序下降：乙胺>三乙胺>二乙胺；乙胺>己胺>十二胺>十八胺；异丙胺>乙胺>叔丁胺>甲胺[58]。

磺化度增加，磺化丁基橡胶的拉伸强度增加，断裂伸长率下降。

表8　中和用胺的种类对磺化丁基橡胶离聚体力学性能的影响①

胺	拉伸强度MPa	断裂伸长率%	永久变形%	100%定伸模量MPa
甲胺	14.4	790	2	0.8
乙胺	21.2	940	2	0.3
二乙胺	7.3	1050	2	0.3
三乙胺	10.0	1100	2	0.4
异丙胺	22.3	950	2	0.4
叔丁胺	17.3	920	2	0.6
己胺	19.9	970	2	0.4
十二胺	19.2	960	4	0.5
十八胺	18.0	1000	4	0.3

① 不加硬脂酸锌增塑剂。

4.5.3.　熔融粘度

磺化乙丙橡胶离聚体中磺酸盐基团的相互作用远大于羧酸盐基团的相互作用，因而其加工相当困难，在180℃仍不能加工成型。如在磺化时采用相转移催化剂，由于使磺酸盐基团在分子链上分布较均匀，则情况有所改善，但最好还是使用增塑剂[5]。增塑剂有两种：一种是基体的增塑剂，另一种是离子微区内的离子增塑剂。前者与一般增塑剂相同，例如邻苯二甲酸二辛酯等，后者则要插入离聚体链间离子微区内，因此在降低离聚体熔融粘度方面更有效。甘油、硬脂酸锌、脂肪酰胺等极性物质可作为离子微区的增塑剂。

图15表明，随着硬脂酸锌用量的增加，锌离子中和的磺化乙丙橡胶离聚体及胺中和的磺化丁基橡胶离聚体在Brabender塑性仪中的扭矩下降，也即熔融粘度下降[58,62]。

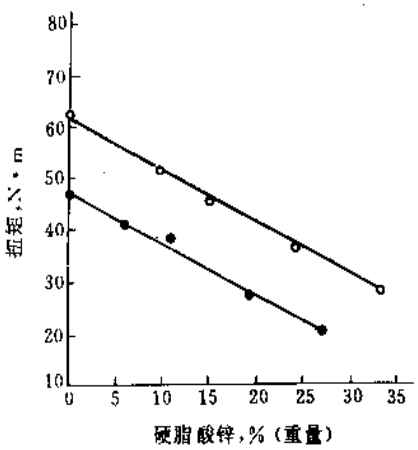


图15　硬脂酸锌用量对锌离子中和的磺化乙丙橡胶离聚体及乙胺中和的磺化丁基橡胶离聚体加工时扭矩的影响

○—锌离子中和的磺化乙丙橡胶离聚体；

●—乙胺中和的磺化丁基橡胶离聚体

不同离子中和的离聚体具有不同的熔融粘度，其大小次序为：$Li^+>Na^+>K^+>NH_4^+$；$Ca^{2+}>Mg^{2+}>Ba^{2+}>Zn^{2+}>Pb^{2+}$。其中熔融粘度最小、最易于加工的要数锌离子及铅离子中和的。用乙胺或异丙胺中和的磺化丁基橡胶离聚体的熔融粘度则更小，不需加硬脂酸锌增塑剂即能很好地熔融流动。

磺化乙丙橡胶离聚体加入硬脂酸锌后熔融粘度及流动温度下降，因此适于熔融混炼、挤出、注塑等工艺。

4.5.4. 溶液性质

乙丙橡胶磺化后，由于离子间相互聚集，不能再溶于非极性溶剂，必须加入极性共溶剂（如醇或胺）削弱离子间作用力，才能溶解。以胺与该离聚体的相互作用最强，这是由于胺与锌离子形成的配合物引起的。在胺和醇的同系物中，碳链越短越能使离子基团溶剂化，从而降低溶液粘度。结构因素对溶剂化能力也有影响，异构体的溶剂化能力为：正>异>仲>叔。

磺化乙丙橡胶离聚体在含极性共溶剂的溶液中呈现一种独特的粘度-温度效应，即随着温度的升高，聚合物溶液粘度在一定范围内上升[63]。

不同金属离子中和的离聚体在混合溶剂中的粘度不同，其大小次序为：$Ca^{2+}>Mg^{2+}>Zn^{2+}$；$Na^+>K^+$。这是由于不同的阳离子与其周围环境作用的强度不同所致[62]。

4.5.5. 吸水性

磺化乙丙橡胶离聚体的吸水能力见图16[64]。可见在50℃水中浸泡300h，锌离子或铅离子中和的吸水量最小，仅在10%以下。而钡离子或钙离子中和的吸水量最大，可达60～80%，钠、镁或锂离子中和的次之。

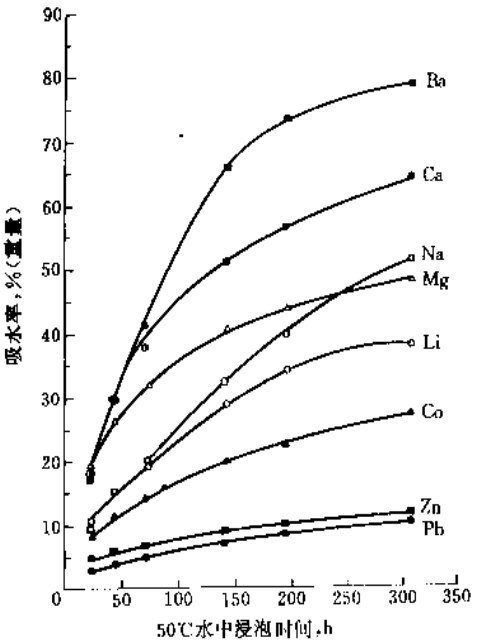


图16 不同离子中和的磺化乙丙橡胶离聚体的吸水率

4.6. 共混及热塑性互穿网络聚合物

4.6.1. 概 述

磺化橡胶离聚体与某些聚合物共混，可得到综合性能很优越的共混物，特别是与半晶聚合物如聚丙烯、高密度聚乙烯或苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三嵌段共聚物（SBS）共混，得到的产物在拉伸强度方面呈现明显的协同效应[65]。这种协同效应之所以产生，是由于离聚体中存在离子微区，而聚丙烯或高密度聚乙烯中存在结晶相或结晶微区，SBS中存在聚苯乙烯的玻璃化微区，这些微区都具有物理交联的作用，能各自生成物理交联网络。如将离聚体与这些聚合物之一共混，便产生物理交联的互穿网络，这种互穿网络在常温下存在，而在高温时被破坏，因而这些共混物可以用塑料加工的方法成型。这些共混物也可称作热塑性互穿网络聚合物。由于互穿网络具有使其组分强迫互容的作用，致使两种聚合物组分部分相容，并增加界面间粘接力，从而产生协同效应。

4.6.2. 与聚丙烯共混

磺化乙丙橡胶离聚体、磺化丁基橡胶离聚体或磺化丁苯橡胶离聚体与聚丙烯熔融共混后的产物，在拉伸强度方面都呈现协同效应，但必须同时存在硬脂酸锌增容剂[66～68]。图17指出有无增容剂存在下磺化乙丙橡胶离聚体与聚丙烯共混物的组成和拉伸强度的关系。直线代表加和关系，在直线上表示协同效应，直线下表示抵消

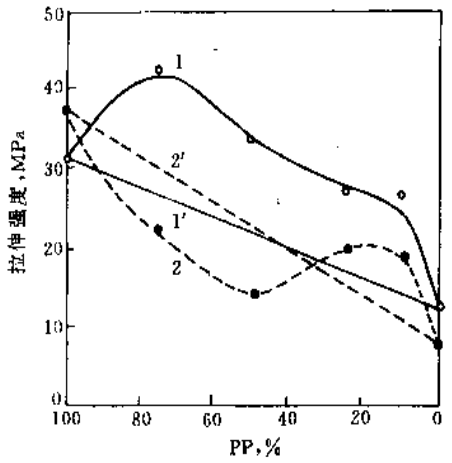


图17 聚丙烯与离聚体共混物的抗张强度与组成的关系
1—10%硬脂酸锌存在下；2—不存在硬脂酸锌；
1′，2′—加和关系

效应。实线代表存在10%硬脂酸锌，虚线代表不存在硬脂酸锌。可见若不存在硬脂酸锌，离聚体占70%以上时共混物呈现协同效应，而在70%以下时共混物呈现抵消效应。然而在含10%硬脂酸锌的情况下，各种组成的共混物均呈现协同效应，即其强度超过两组分各自贡献强度之和。硬脂酸锌不仅使离子微区变小及均匀，而且也可能其一端锌与磺化乙丙橡胶离聚体的离子微区相连，另一端碳氢链与聚丙烯的链节相容，改善了界面粘附力。

含75%以上聚丙烯的共混物表现出增韧塑料的性能，拉伸强度高（43MPa），断裂伸长率低；而含有10～25%聚丙烯的共混物呈现高拉伸强度（27MPa）、高断裂伸长率（约600%）及低永久变形（20～40%），其行为象热塑性弹性体。含10%硬脂酸锌及25%磺化乙丙橡胶离聚体共混物的缺口抗冲强度超过7.4J(75kg·cm)，比不含离聚体的聚丙烯大25倍以上。

用示差量热扫描计研究共混物中聚丙烯的熔点及熔融焓的结果表明，聚丙烯的熔点基本上随着离聚体的增加而降低，大多数熔融焓值比按组成计算的值要低，这意味着共混物中聚丙烯的晶区一部分被破坏，这可能是由于磺化乙丙橡胶离聚体中的丙烯链节与聚丙烯无定形区的丙烯链节相同，两种大分子间存在一定亲和力，在物理互穿网络的存在下迫使大分子进一步相容，并使部分晶区破坏。

透射电子显微镜的结果指出，该共混物的形态为交叉连续相，无微区存在，由于三元乙丙橡胶中存在双键，能被OsO_4染成黑色，而聚丙烯不被染色，两个连续相可清楚看出[66]。

磺化丁基橡胶离聚体与聚丙烯在硬脂酸锌存在下熔融共混，所得产物也呈现明显的协同效应。磺化丁苯橡胶离聚体的情况也如此[60]。

4.6.3. 与高密度聚乙烯共混

在硬脂酸锌存在下磺化乙丙橡胶离聚体与高密度聚乙烯共混，也呈现拉伸强度方面的协同效应，特别是离聚体含量在30%以上时，见图18中曲线1[66]。图18中直线1′为加和关系。离聚体含量在16～50%范围内共混物拉伸时呈细颈现象；含量在83%的共混物呈热塑性弹性体性质，拉伸强度28MPa，断裂伸长率520%，而永久变形为40%。图18中曲线2及直线2′分别代表无硬脂酸锌时乙丙橡胶与高密度聚乙烯共混物的拉伸强度结果及其加和关系，可见这一共混物在拉伸强度方面呈现明显的抵消效应。这说明，虽然乙丙橡胶一般说来能提高聚乙烯的抗冲强度，但拉伸强度却明显下降，这是由于乙丙橡胶不能象离聚体那样产生物理交联网络。

十分有趣的是，不同组成的共混物的应力应变曲线(图19)指出，屈服点前模量随着磺化乙丙橡胶离聚体含量的增加而减少，而屈服点后则相反[66]。这可能是由于

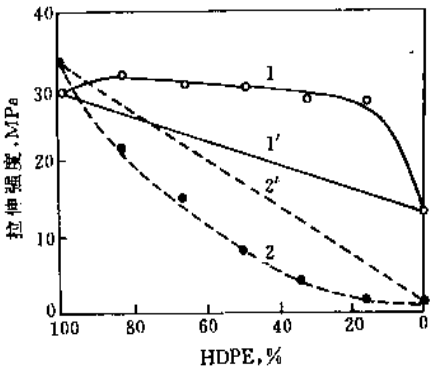


图18　高密度聚乙烯/离聚体共混物及高密度聚乙烯/乙丙橡胶共混物的拉伸强度与组成的关系

1—高密度聚乙烯/磺化乙丙橡胶离聚体共混物，含10%硬脂酸锌；2—高密度聚乙烯/乙丙橡胶共混物；1′,2′—加和关系

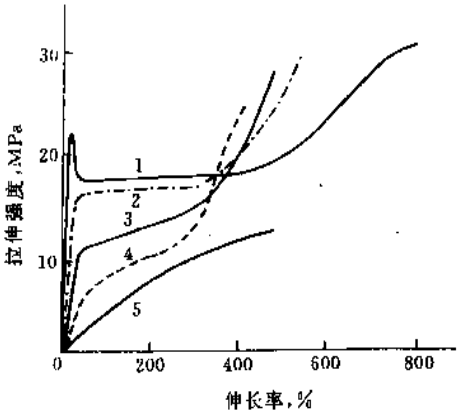


图19　含10%硬脂酸锌的高密度聚乙烯/离聚体共混物的应力-应变曲线

磺化乙丙橡胶离聚体含量：1—16.7%；2—33.3%；3—50%；4—66.7%；5—100%

共混物中离聚体含量低时起始应力主要由聚乙烯相承受，呈现高模量，晶区破坏后模量下降；磺化乙丙橡胶离聚体含量高时起始应力主要由离聚体承受，晶区基本未被破坏，后期则应力由晶区承受，呈现较高模量。

透射电子显微镜照片也指出，这一共混物呈现交叉连续相。

示差扫描量热计的结果也表明，共混物中聚乙烯的熔点及熔融焓均随着离聚体的增加而降低，说明由于磺化乙丙橡胶离聚体的乙烯链节与聚乙烯的非晶区中的乙烯链节相同，两种分子间存在相似性，在离子微区和结晶微区形成的物理互穿网络影响下促进进一步相容，导致晶区部分遭到破坏。

但磺化丁基橡胶离聚体与高密度聚乙烯共混的结果

不同，共混物的拉伸强度除聚乙烯为10%外基本上落在两组分强度的连接直线上，也即呈加和性质[67]。半晶的高密度聚乙烯与磺化丁基橡胶离聚体一起也能形成物理交联的互穿网络聚合物，但由于无定形区的聚乙烯与含甲基的丁基橡胶的结构差别较大，相容性差，因而不能产生协同效应，然而由于双重网络的强迫互容的结果使之不致产生抵消效应。

4.6.4. 与SBS共混

锌离子中和的磺化丁基橡胶离聚体或磺化丁苯橡胶离聚体在硬脂酸锌存在下与SBS共混，共混物的拉伸强度都有明显的协同效应，即其强度均大于两组分的理论加和值[60,67]。这两个组分也都是物理交联的多相聚合物，一个存在离子微区作为物理交联，另一个存在聚苯乙烯玻璃化微区作为物理交联，这两种物理交联网络共存时会形成热塑性互穿网络，由于磺化橡胶离聚体的连续相与SBS的连续相都是含有非极性侧基的碳氢链，有一定的相似性，亲和性较好，加上双重网络产生的强迫互容效果，导致协同效应。产物是一种性能很好的热塑性橡胶。

4.7. 应 用

根据磺酸盐基的含量不同，磺化橡胶离聚体可用作热塑性弹性体，也可用作软性塑料、软或硬泡沫塑料、弹性纤维、胶乳、涂料及胶粘剂等，还可用于塑料改性。

磺化橡胶离聚体在硬脂酸锌存在下可在160～200℃加工成型，其耐热性及耐油性均优于SBS，还能与操作油、填料等混炼，制成耐老化、强度高的橡胶制品，如鞋底、垫片、胶管等。

此外，低磺化度的磺化乙丙橡胶的镁、钙、铵离聚体可用作油基钻井泥浆增稠剂。磺化橡胶离聚体还可作为润滑油添加剂，能提高油的粘度指数、抗氧性及分散性；还可用作污水除油剂，1g离聚体可使80ml水内的2g重沥青油降至280ppm[51]。

5. 离子交联遥爪羧基聚合物

5.1. 概 述

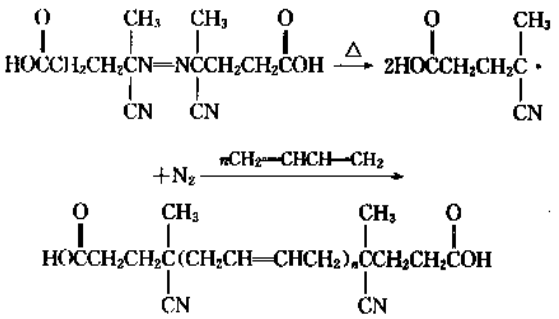
分子量为1500～30000的带遥爪酸基的聚二烯烃、聚烯烃或聚氧乙烯等低聚物，由于离子间的缔合，能形成表观分子量很大的产物，这种产物也是一种离聚体，称为离子交联遥爪聚合物，国外也有称之为halato离聚体的[68]。由于酸基在低聚物的两头，离子基团的分布就比酸基无规分布在大分子链中的离聚体要有规则，因而往往被看作是研究离聚体的一种模型。

这种离聚体所用的遥爪酸基低聚物主要有5种：聚丁二烯，丁二烯-丙烯腈共聚物，丁二烯-苯乙烯共聚物，聚异戊二烯和聚异丁烯。此外还有聚甲基苯乙烯及氢化聚丁二烯等。而酸基则主要为羧基或磺酸基，最近也有硫酸基的报道。中和试剂可用金属醇盐、羧酸盐、碱土金属氢氧化物或碱土金属氧化物，中和时要同时除去所生成的醇、酸或水等小分子。由于遥爪离聚体在熔化时分子量较低，分子缠结现象少，因而有利于加工时粘度的降低。

5.2. 制 备

5.2.1. 自由基引发制备遥爪羧基聚合物

用含羧基的自由基引发剂如4,4′-偶氮双(4-氰基戊酸)在70～130℃可使丁二烯聚合，并通过偶合终止，得到遥爪羧基聚丁二烯[8]。反应式如下：



必须选择适当的溶剂以减少溶剂的链转移，以免影响所得聚合物的官能度。最好用叔丁醇作溶剂，四氢呋喃及丙酮也可以用。得到的液体聚合物通过沸水除去溶剂，产物的粘度为10～40Pa·s(100～400P)。也可用这种方法制得遥爪羧基丁二烯-丙烯腈共聚物等。

5.2.2. 阴离子引发制备遥爪羧基聚合物

用萘钠等双阴离子引发剂引发丁二烯聚合，再用CO_2终止，然后用沸水除去溶剂，也可以得到两端为羧基的聚丁二烯。这种产物的分子量分布比自由基聚合的要窄，但引发剂用量较大，聚合条件比自由基聚合要严，原料要无水无极性杂质，并要惰性气体保护。遥爪羧基聚戊二烯也可用此法制得。

5.2.3. 聚合物反应制备遥爪硫酸基聚合物

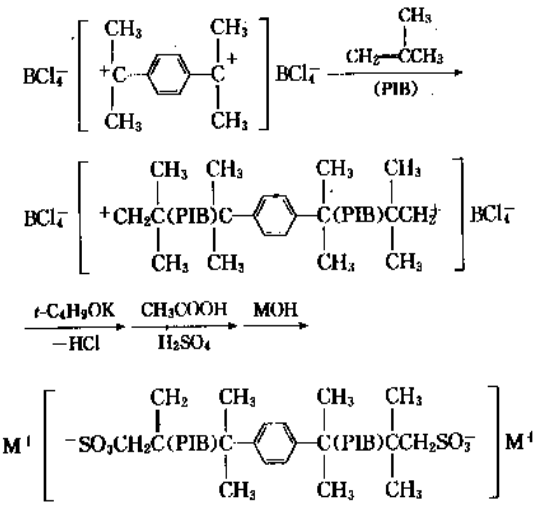
将遥爪羟基聚1,2-丁二烯加氢后，再与氯磺酸或SO_3-吡啶(Py)配合物或氯磺酸-尿素络合物在氯仿中反应，生成两端为硫酸基的聚合物：

$$HO\sim\sim\sim OH + 2SO_3\cdot Py \longrightarrow HO_3SO\sim\sim\sim OSO_3H + 2Py$$

加氢后的聚1,2-丁二烯主要成为聚1-丁烯，与氯磺酸或SO_3反应时不致由于双键而造成交联。由于两端为硫酸基，用离子中和后得到的离聚体拉伸强度较从遥爪羧基聚丁二烯得到的为大。

5.2.4. 阳离子聚合制备遥爪磺化聚异丁烯

用对枯丙基氯化物/BCl_3 制备官能度为2的遥爪磺化聚异丁烯，反应式如下：



异丁烯通过阳离子引发聚合，接着将生成的产物用叔丁醇钾脱去氯化氢，再用乙酸及硫酸进行磺化反应，得到遥爪磺酸基的聚异丁烯。用三枯丙基氯化物/BCl_3 可制备官能度为3的三臂遥爪磺酸基的聚异丁烯。

5.2.5. 中和制备离聚体

将遥爪羧基聚合物用碱金属的氢氧化物或2价金属的乙酸盐或3价金属的乙酰基丙酮盐在150℃ Brabenber 塑性仪的密炼机中反应，同时挥发掉副产物乙酸或乙酰丙酮，便可得到离聚体。但需用超过2～5倍化学计量的中和剂，而这一过程不可避免地会发生氧化裂解。

中和反应如下：

$$HOOC—P—COOH + nM^{2+}X_n^- \longrightarrow$$

$$\text{-}(OOC—P—COO^-M^{2+})_n\text{-} + 2nHX$$

最简单的方法是将这种含酸基聚合物用其当量1倍的2价锌或镁的氢氧化物加热中和，可得到力学性能较好的离聚体。最好的中和剂用量为其当量的1倍，也即中和度为2，这意味着离聚体内不是完全生成 $-COO^-X^{2+}\ ^-OOC—$，而是存在着没有完全中和的 $—COO^-M^{2+}—OH$ 及剩余的氢氧化物粒子，也可能在这些粒子表面存在物理交联。为了达到最大扭矩，过量的盐是必需的。在中和过程中粘度增加，表明交联度增加。

在溶液中反应可以改善 H^+ 与阳离子间的交换反应。例如将遥爪羧基聚丁二烯及聚异戊二烯溶于苯中，并在55～60℃与甲醇盐的甲醇溶液混合，进行中和，同时蒸出甲醇，直到红外光谱的 $1700cm^{-1}$ 处羧酸吸收峰消失，出现 $1560cm^{-1}$ 处的羧酸盐吸收峰。进一步蒸馏，则液体粘度不再增加。也可用乙酸锌或乙酸镍在溶液中进行中和，并把生成的乙酸蒸出。

或者将新戊酸金属盐以化学计算量加至遥爪羧基聚二烯的十氢化萘溶液中，在氮气中反应，并多次减压蒸馏除去新戊酸（选择新戊酸盐是为了在均相中反应），以移动平衡，直至达到化学计算量。可以采用连续的红外光谱测量或粘度测量以追踪反应。为了达到计量反应，除去反应副产物是很重要的，但此法太费时间。

5.3. 结　构

小角X射线衍射（SAXS）可用来确定偶极及低介电常数基体间的相分离程度。离聚体往往显示出一个宽峰，并在很小的散射角上显出一个小峰，峰的大小及位置依赖于阳离子的性质、遥爪聚合物的分子量及中和程度。这些结果可用来证明离聚体中存在具有比基体电子密度高的散射粒子，这是由于离子缔合生成离子簇或多重离子对的结果。分析这些结果可算得衍射粒子的大小。

对于分子量为4800的遥爪羧基聚丁二烯来说，随着中和程度的增加，峰的强度增加，而它的位置不变。这一峰与衍射粒子间的干扰有关，在所有浓度下平均距离为7nm。中和度大于20%，离子微区的平均半径为0.57nm。随着中和度的增加，总的衍射体积呈线性增加。根据衍射粒子的尺寸，应较正确地称之为多重离子对，而不是离子簇。干涉距离为7nm，不随中和度改变，对应于这些多重离子对间的距离。当中和比改变时，7nm距离保持不变，而相对体积变化。退火到160℃，这些参数仍无剧烈的变化。

用 Na^+、K^+ 及 Cs^+ 中和的试样得到类似的结果。用甲苯溶胀聚丁二烯链段，则干涉峰移至较低的角度，缔合端的距离对应于链的末端至另一末端的距离。分析较大角度的衍射曲线可得知衍射粒子与基体间的界线。这些衍射粒子由两层 COO^- 基缔合而成，如图20所示。

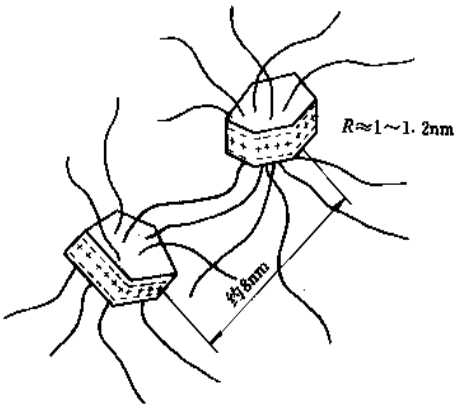


图20　含极性末端的小薄片模型

钡、镁及钙中和的试样的X射线衍射图表明有层状结构的特征。从峰位置得到的聚丁二烯层的厚度说明它不取决于阳离子，而取决于遥爪聚合物的分子量。

假设衍射粒子是球形，衍射粒子间距离随阳离子的电荷×密度/原子量的比例减少，在高比例时趋向于恒定。这排除了多重离子对在聚丁二烯基体中均匀分布的简单模型。随着分子量的增加，与峰位置有关的距离有些增加，但不可能有确切的关系，因为分子量大时峰很难确定。用离子微区的良溶剂甲苯溶胀试样，可得到有关这些材料的更多信息。当甲苯体积分数增加时，多重离子对的尺寸保持一定，而它们的距离则连续变化。用Mg^{2+}不同程度地中和的聚丁二烯经水溶液溶胀后多重离子对尺寸增加，当中和度从20%增加到100%时，离子聚集体的尺寸不变，虽然它们间的距离不断减少。加热到100℃，衍射轮廓相对不变，进一步加热到200℃，仅有少量变化。这些结果表明，偶极缔合形成多重离子对，其直径为0.6～1.1nm，说明这些多重离子对由几十个这样的偶极组成。这些多重离子对可以缔合成较大的微区(6nm)，与链的末端间距有关。

利用顺磁共振、Mössbauer谱等可以探索不同阳离子与羧基阴离子生成的局部结构。顺磁共振谱证明，2个Cu^{2+}与4个—COO^-基缔合成络合物，其结构为—COO^-Cu^{2+} ^-OOC—，这反映出分子链进一步延长。

5.4. 性 能

5.4.1. 力学性能

分子量为15000的遥爪聚异戊二烯用不同阳离子中和，由于Na^+的半径（9.9nm）较K^+（13.3nm）小，吸引力较大，使其离聚体变得较硬。用Na^+中和的离聚体缔合程度较高，其离子网络对热较稳定。然而用半径更小的Li^+中和的离聚体缔合较弱，由于空间原因，不允许缔合较多的羧基，减少了离子缔合体的官能度。用ⅡA族中最小的离子Mg^{2+}中和的离聚体的应力-应变曲线几乎呈线形，强度最高。Ca^{2+}及Ba^{2+}中和的离聚体在较高伸长率时呈现屈服现象，由于Ca^{2+}的半径小于9.9nm，其离聚体的最高应力较Ba^{2+}高。用过渡金属离子如Zn^{2+}及Ni^{2+}中和时，由于离子半径较小而共价性较大，其行为有相当差别。在100%伸长率时锌离聚体开始屈服，而镍离聚体则进一步呈现较高的强度，表明Ni^{2+}能在变形时较快地与羧基解缔及重新缔合。Mg^{2+}离聚体对拉伸速率的依赖性很小，而Ba^{2+}则依赖性很大，说明前者为较强的离子键合。

过量Ti^{4+}中和对应力-应变行为有很大影响。中和当量为0.5时拉伸强度小，断裂伸长率超过900%。随着中和当量的增加，强度增加，断裂伸长率减小，说明交联密度增加。中和当量在2以上，则断裂伸长率不变，强度增加。

将遥爪羧基聚异戊二烯的分子量增加到33000时，用同样离子中和的离聚体强度增大，这是由于分子量大会形成更多的缠结网络。表9表明Mg^{2+}中和的强度更大。中和当量加倍，强度也明显增加。过量的中和离子可能位于离子微区内或其邻近，使微区增强。过渡金属离子中和的离聚体由于空间位阻，需要更多量的金属离子。用过量6倍的Ti^{4+}也能达到较高的强度。

表9 分子量为33000的遥爪羧基聚异戊二烯离聚体的力学性能

阳离子	拉伸强度，MPa	断裂伸长率，%
Na-1	3.0	430
Na-2	7.6	490
Mg-1	4.5	450
Mg-2	9.0	500
Al-1	2.2	490
Al-2	2.2	490
Al-4	4.0	430
Al-6	4.8	440
Ti-6	6.7	600

应力松弛曲线及蠕变曲线均表明，过量中和进一步使网络稳定，从而使松弛及蠕变曲线移向更长的时间。

三臂遥爪磺酸基异丁烯离聚体的强度随着三臂分子量的增加，先是增加，而后减少，三臂分子量为11000时强度及断裂伸长率最大。中和度的影响很大，90%中和时，拉伸强度及模量均很低，这是由于交联度不够；100%中和的离聚体的强度及伸长率均有较大的增加。中和度进一步增大，模量增加。由于过量的中和剂难以洗掉，其结构模型可表示如图21，即过量中和剂不是分布在基料中，而是连在多重离子对旁，使网结构增强并稳定。

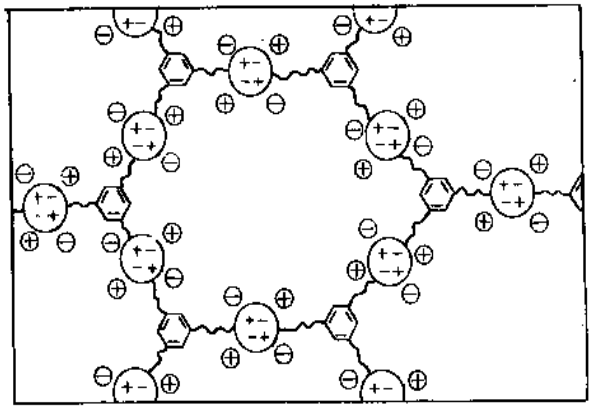


图21 含过量中和剂的三臂遥爪离聚体的简单形态模型

对于数均分子量为34000的三臂遥爪聚丁烯离聚体，Ca^{2+}与Zn^{2+}中和的应力-应变曲线相仿，而K^+中和的应变大些，应力小些。

二臂离聚体的拉伸强度、模量及断裂伸长率普遍比三臂离聚体低。按照强度及拉伸比的关系算得的交联点平均分子量M_c，二臂的为19000，而三臂的为5800～8700，可见二臂离聚体的交联点较少。

三臂遥爪磺酸基聚丁二烯离聚体加入15%硬脂酸锌后明显使强度及模量增加，这是由于硬脂酸锌结晶提供的增强效应。

5.4.2. 粘弹性

在用甲醇镁中和的分子量为4600的端羧基聚丁二烯中有两个松弛过程，一个是聚丁二烯链的玻璃化转变；另一个是次级松弛，与离子交联键有关，这一次级松弛对应于离子簇中端羧基间的交换过程。活化能随着碱土金属阳离子的离子半径的增加而下降，也即随着静电作用的减少而降低。加入极性溶剂使活化能减少，因为离子进一步分开。水或醇能被吸附在盐基上，因此使离子作用减弱，导致模量降低，这大大减少了在工业上应用这些离子交联键的可能性。

Ti^{4+}中和的遥爪聚异戊二烯离聚体的动力学谱表明，中和度为0.5时出现微弱的橡胶平台，随着中和度的增加，显出明显的橡胶平台，特别是中和度等于2及3时。用过量钛酸丁酯中和时，未反应的OR基随后水解，形成无机玻璃，因而钛酸丁酯中和的离聚体的性能比Na^+或Mg^{2+}中和的为好。

5.4.3. 溶液性质

遥爪羧基聚丁二烯离聚体在甲苯中的溶液性质如图22所示。随着浓度增加到某一量值，溶液的相对粘度η_r陡增，最后成为凝胶，而未中和的遥爪聚丁二烯无此现象，呈缓慢的线性增加。不同阳离子中和的离聚体随着阳离子尺寸的减小，η_r陡增的浓度降低，如Mg^{2+}、Ca^{2+}、Ba^{2+}的情况。Cu^{2+}及Mn^{2+}的尺寸虽较Ba^{2+}小，但η_r开始陡增时的浓度较大，这可能是由于过渡金属-羧酸键的离子性较小，配价性较大，加入极性试剂可减缓陡增现象，表明甲醇等极性试剂对离子凝集过程有强烈的影响。随着遥爪聚合物分子量的增加，η_r陡增的浓度下降。

5.4.4. 吸水性

遥爪离聚体由于含有离子键，有一定的吸水能力。遥爪聚合物的分子量愈小(也即离聚体的离子含量愈高)或中和度愈高，则吸水愈多些。试样浸于水中5个月后，分子量为8300制得的离聚体吸水4.5～6%，而分子量为14000的吸水1.5～3.5%。吸水量以$K^+>Ca^{2+}>Zn^{2+}$。吸水后的离聚体强度有所下降，说明水会塑化离子微区，使其强度降低。

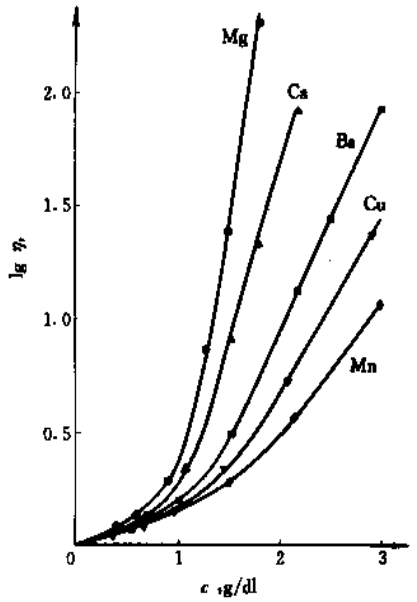


图22　用不同金属离子中和的α,ω-羧基聚丁二烯在25℃甲苯中的相对粘度与浓度的关系

6. 离子交联聚合物膜

6.1. 概　述

离子交联聚合物能用来制造不同用途的膜，因而代表膜工艺的一个分支。

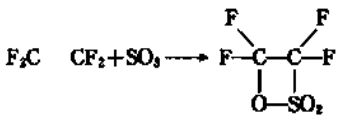
离子交联聚合物膜主要有两种。一种是60年代中美国杜邦公司开发并在70年代生产的全氟磺酸基离聚体，商品名Nation[69]；另一种是70年代中日本Asahi玻璃公司开发的全氟羧基离聚体，商品名Flemion[70]。这两种聚合物膜都已得到广泛的应用。

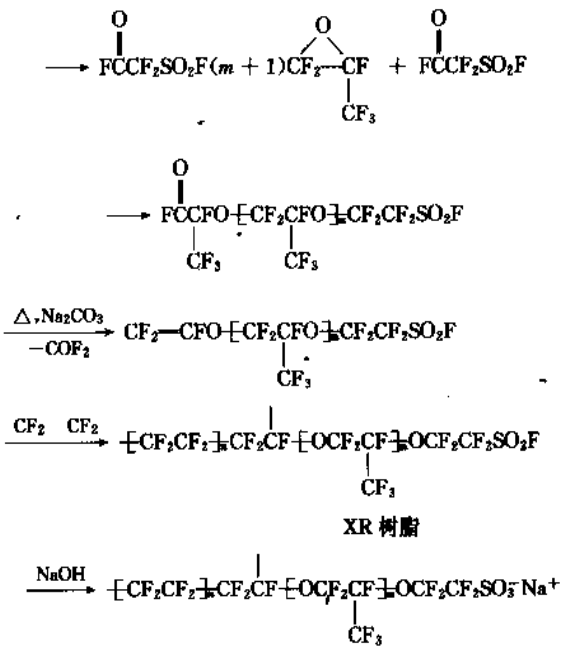
Nation膜可用于氯碱工业的电解槽膜、燃料电池、电渗析、废酸回收、选择性渗透分离及回收水溶液中的金属如铜、锌等。Flemion膜吸水量小，可在电解工业中提供高浓度的碱。

6.2. 制　备

6.2.1. Nation膜

合成反应式如下[69]：





XR 树脂

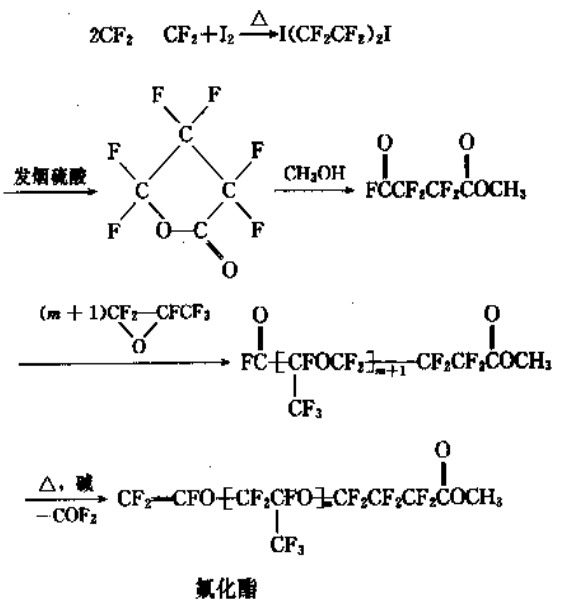
Nation 聚合物

中间产物为高分子量含—SO_2F 基的 XR 树脂，可以熔融加工成片或管子，然后通过水解或皂化生成 Nation 全氟磺酸基聚合物。

离聚体膜中的钠离子通过浸泡在适当的电解质水溶液中可以很容易地同其他金属离子交换。商用的 Nation 材料中每一磺酸基的当量为 1000～1500，也即上式中 $m=1$，$n=5\sim11$。

6.2.2. Flemion 膜

合成反应式如下[70]：



氟化酯

通过四氟乙烯与碘、发烟硫酸及甲醇等反应，再与环氧全氟丙烷反应生成氟化酯，然后与四氟乙烯共聚得到共聚物。共聚可用本体、溶液或乳液法，通过挤出工艺等成膜，然后将其中的酯基在电解质水溶液中水解。

6.3. 结构表征

6.3.1. 光 谱

阳离子在离聚体中的移动可在远红外光谱区观察到。用傅里叶变换红外光谱可观察到磺酸基的对称拉伸依赖于化学环境[71]。对离子的本质及水化程度影响磺酸基的吸收频率，在高度水化时这一频率与水浓度或对离子的本质无关。从频率移动观察到的水化程度与特定对离子的水化数及水化能有关。这些效应可用来证明磺酸基及阳离子间存在接触离子对，由于 S—O 偶极的极化变化导致频率的变化，这些变化对于 Li^+ 最大，对于 Rb^+ 及 Cs^+ 很小。

很明显，水化能屏蔽 S—O 键的相互作用，对 Na^+、Li^+ 及 K^+ 离子来说，接触离子对存在于低水化程度的 Nation。在低含水量时（1 个磺酸基对应 2 个水分子以下），所有羟基的 1/4 暴露给小离子簇中的氟碳链，在较高的含水量时生成氢键的水分子分数增加。

Mössbauer 光谱对于研究含铁或锡离子的离聚体是很有用的，Mössbauer 光谱与电子探针的研究相结合，指出 Nation 中这些离子完全分离于水相中，不直接包含在氟碳主链的结晶或无定形相中。

由于离子聚合物膜 Nation 是不溶解的，一般 NMR 谱给出分辨很差的谱。应用对离子如 ^{23}Na、^{7}Li 或 ^{133}Cs 作为探针是有特殊意义的，^{23}Na 谱指出，随着水含量的减少，线宽及化学位移增加，这意味着钠离子周围有 3 或 4 个分子在第一个水化壳中，进一步与带有水化壳的 SO_3^- 结合。

6.3.2. 应力松弛

Nation 膜的自然松弛不符合时间-温度迭加[72]。这表明有两种松弛机理：一种是链扩散，另一种是结合离子的链从一个离子簇移动到另一个离子簇。Nation 除了有离子簇外，还有一种特殊性质，即离子化时电子密度大大降低，同时水的扩散系数增加。在水存在时，离子微区的玻璃化温度（T_g）大大低于基体的 T_g。

6.3.3. 结构模式

离聚体的基本和特殊特征是它们的形态结构，在所有的场合下都包含呈相分离的离子簇。离子簇是由数个多重离子对聚集的结果，球形多重离子对最多包含 8 对离子，通过静电力的作用多重离子对排列成离子簇，同时保持单个多重离子对之间的距离大于碳氢链的厚度。每一离子簇的大小决定于多重离子对的静电引力与聚合物主链的排斥弹力间的平衡。

6.4. 输送性能

离子簇结构影响输送现象。在稀溶液中离聚体对阴离子呈现 Donnan 排斥现象，从而阻止从溶液中吸收电解质，以致只有阳离子交换发生。

通过膜的输送过程往往是沿着浓度梯度的扩散，或是沿着电位梯度的离子迁移及电渗透。

渗滤机理是假定离子簇由导通槽连接，如图 23 所示[73]。图中 a 表明低浓度的离子簇很少连接，不产生离子流；b、c、d 表示随着离子簇的增加，离子流动增大，随着其浓度的增加，绝缘体变成导体，槽的平均大小变大。图中深色面积及带叉的面积分别对应于预先占据的中心及刚被占据的中心。b 中 L 为空的中心，必须在离子输送前被占据。空白的及已占据的中心分别代表氟碳主链及电解质相。

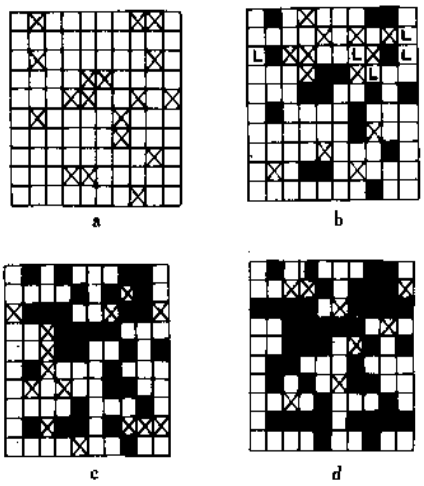


图 23　渗滤机理的两相示意图[69,73]

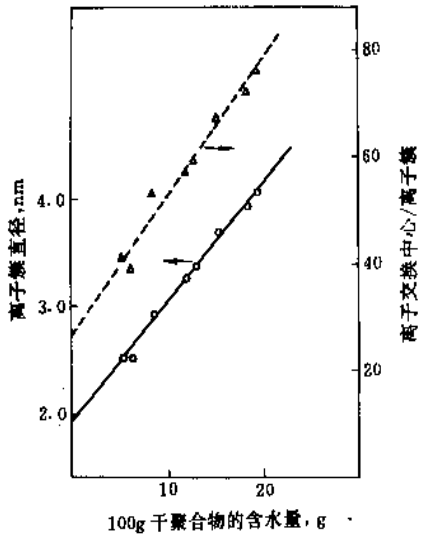


图 24　Nation EW 1200 中每一离子簇的直径及离子交换中心与含水量的关系[69,73]

○—离子簇直径；

△—离子交换中心/离子簇

在干的 Nation 聚合物中，离子簇（当量 1200）的直径为 1.9nm，包含 26 个交换中心。当聚合物进一步吸收水时，离子簇的直径及每一离子簇的交换中心增加（见图 24），在完全水化的膜中发生重排，生成数量较少体积较大的离子簇。

Nation 呈现与离子交换树脂不同的阳离子交换速率。首先，它缺少正规的交联键，意味着结构是可变通的，而且被水含量所控制，后者则决定于阳离子的本质；其次，全氟代主链产生一个低得多的电荷密度，因为氟原子将电子从磺酸基处拉走，这便减少了溶剂分离离子对的可能性。

6.5. 应　用

6.5.1. 电解槽用膜

离聚体膜有很多用途，例如逆渗透、膜渗析及用于氯碱工业的膜电解池中。

Nation 包括一系列包含少量磺酸或羧酸官能团的全氟聚合物，它们是离聚体，而不是聚电解质，因而不溶于水；它们呈现明显的耐化学试剂的能力，特别是对碱很稳定，加上它们的离子交换性质，所以适宜在各种电解过程中用作膜。在氯碱工业中食盐电解同时产生氯及氢氧化钠，Nation 膜可渗透 Na^+，但排斥 Cl^-[74]。

实际上，Nation 膜虽然对 Cl^- 不透过，却允许 OH^- 通过，这导致电流效率的损失，特别是与较老式的隔膜槽相比。改进 Nation 膜不仅要降低对 OH^- 的透过，而且要改进它们对 Na^+ 的选择性。试验了各种方法，例如将磺酸基团转化成磺酰胺或羧酸官能团，后者证明是较成功的。目前这种膜已倾向于羧酸型或混合羧酸/磺酸型，后者被证明在氯碱工业中特别有效。

Nation 膜已被考虑用于电化学再生的氢/卤素电池[75]，这些电池可在工业上用于大规模储能，因为这些电池事实上是可逆的电解池。它们也被考虑用于燃料电池[76]。燃料电池是一种一次电池的特殊情况，其中高能反应试剂不断加入，而将低能产物连续移走，于是化学能被直接转换成电能，而无中间燃烧循环。这些电池也没有 Carnot 循环的限制，因而有高的热效率。典型的燃料是氢及 CO，而氧本身用作氧化剂。在这些电池中，膜有效地当作固体电解质，并且起了阻止燃料分子与氧化剂混合及直接进行反应。

6.5.2. Nation 膜的离子选择性

Nation 膜的基本特征是离子选择性[77]。这些材料能够依靠水含量及膜中官能团的型式(酸式或中和式)根据离子大小及电荷区分离子。

盐溶液的浓度可用离子交换柱来决定，其中金属离子被 H^+ 交换，然后用滴定法测定酸式。根据下式计算选择系数：

$$K_A^B=\frac{X_B^2c_A^2\gamma_A^2}{X_A^2c_B\gamma_B}$$

式中 K_A^B 是 B 超过 A 的选择系数，X_A、X_B 分别代表在膜中 A、B 离子的当量离子分数，c_A、c_B 是 A 和 B 的溶液摩尔浓度，γ_A 及 γ_B 是按 Debye-Hückel 方程式计算的单离子活度系数。选择系数见表 10。

表 10 金属离子在 Nation 120 膜中的选择系数[78]

离子	K_A^B (25℃)	K_A^B (40℃)	K_A^B (25℃) 的展开式
Li^+	0.579	0.555	0.586
Na^+	1.22	1.31	1.18
K^+	3.97		3.48
Ca^+	9.11	9.04	7.06
Ag^+	1.07		0.90
Mg^{2+}	2.30	2.36	2.15
Ca^{2+}	3.60		2.87
Ba^{2+}	5.55	5.27	4.61
Zn^{2+}	0.97		

金属-氢交换常常伴随着水的释放和聚合物的某些收缩。两个过程都增加熵，这些熵的增加是决定选择系数大小的控制因素。

6.5.3. 离子选择性电极

Nation 膜的选择性意味着它们有用作离子选择性电极的潜在能力。事实上它们已有特殊的应用。用塑化 PVC 作为聚合物膜的离子选择性电极已用作分析工具，问题是增塑剂本身容易流失，或者释放出电活性的物质到液体样品中，因此限制了电极的寿命。应用 Nation 解决了这一问题[78]，因为其中不含增塑剂。离子簇的存在提供了离子从一个离子簇到另一个离子簇的扩散而形成的离子导电机理。由于其中不存在增塑剂，因此其寿命是很长的。

将 Nation 用打孔器切成小圆盘，然后在 95%乙醇中泡 90min，接着连续在 NaOH 溶液、去离子水及盐酸中浸泡达到平衡各 2h，将 Nation 的酸式转变成合适的盐，最后将圆盘在以下溶液之一中浸泡 3 天：0.1mol/L KCl、0.1mol/L $BrN(C_4H_9)_4$ 或 0.1mol/L $CsNO_3$，再将这些圆盘用硅橡胶密封剂粘接到玻璃管末尾，之后将适宜的内参比溶液倒入管中，插入 Ag/AgCl 线作为内参比电极。在适当条件下这 3 种离子电极对其主离子的应答服从 Nernst 方程式：

$$E=E^0+\frac{RT}{ZF}\ln A_X$$

式中 E^0 为电池的标准电极电位；A_X 是 X 离子的活度；Z 是 X 离子的电荷数，对于阳离子其符号为正；对于阴离子其符号为负。

但这种离子电极的应答范围不大。这些电极对于大的有机阳离子的选择性特别好，寿命很长，使用 6 个月后仍保持其选择性。

6.5.4. 超强酸固体催化剂

Nation 可用作超强酸固体催化剂。超强酸是比一般矿物酸的酸性大 10^{12} 倍的酸。在非水溶剂中高氯酸能够使很弱的有机碱，例如羰基化合物质子化。一个包含五氟化锑及氟磺酸 (HSO_3F-SbF_5) 的系统称为魔酸，由于它能稳定叔丁基阳离子 $(CH_3)_3C^+$，在催化作用中很有用。有人试图将这些酸连接到氟化氧化铝的材料上，然而只要反应温度小于 200℃，Nation 在其质子化型式时显出较其他任何固体超强酸催化剂都高的催化活性。已报道的用途有间二甲苯的异构化、甲苯及苯酚与草酸盐及氯甲酸酯的 Friedel-Crafts 反应[78]。

参考文献

[1] Ward, T. C., Tobolsky, A. V. J., *J. Appl. Polym. Sci.*, **11**, 2403(1967).

[2] Brown, H. P., *Rubber Chem. Technol.*, **35**, 1347(1957).

[3] Rees, R. W., Vaughan, *Polym. Prepr.*, **6**, 287(1965).

[4] Brookman, P. J., Nicholson, J. W., in Wilson, A. D., Prosser (eds), "Developments in Ionic Polymer-2", p. 267, Elsevier Appl. Sci. Publ., London, 1986.

[5] Makowski, H. S., Lundberg, R. D., *Adv. Chem. Ser.*, **187**, 37(1980).

[6] Turner, S. R., Weiss, R. A., Lundberg, R. D., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **A-23**, 535(1985).

[7] Macknight, W. J., Earnest, T. R., *Macromol. Rev.*, **16**, 41(1981).

[8] Reed, S. E., *J. Polym, Sci., Pt. A-1*, **9**, 2147(1971).

[9] Broze, G., Jerome, R., Teyssie, Ph., *J. Polym. Sci. Polym. Letter.*, **19**, 415(1981).

[10] Hegedus, R. D., Lenz, R. W., *J. Polym. Sci., Polym Chem. Ed.*, **A 26**, 367(1988).

[11] William, M. W., *Polym. Prepr.*, **14**(2), 896(1973).

[12] Лидатов, Ю. С., Карабанова, сергеева, Л. М., Горичко, Э. Р., Скаба, С. И., *Высокомол, Соед.*, **A26**(11), 2265(1984).

[13] Millar, J. A., Huang, K. K. S., Yang, C. Z., Cooper, S. L., *J. Elastomers and Plastics*, **15**(3).

[14] Neppel, A., Butler, I. S., Eisenberg, A., *Macromolecules*,

12,948(1979).

[15] Bazuin,C. G. ,Eisenberg,A. ,*Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Der.* ,**20**,271(1981).

[16] Wilson,F. C. ,Longworth,R. ,Vaughen,D. J. ,*Polym. Prepr.* ,**9**,505(1968).

[17] Marx,C. L. ,Koutsky,J. A. ,Cooper,S. L. ,*J. Polym. Sci.* ,**B9**,167(1971).

[18] Longworth,R. ,in Holliday,L. (ed.),"Ionic Polymer", p. 69,Halsted Wiley,New York,1975.

[19] Lowry,S. R. ,Mauritz,K. A. ,*J. Am. Chem. Soc.* ,**102**, 4665(1980).

[20] Rouse,G. B. ,Risen,W. M. ,Tsatsas,A. T. ,Eisenberg, A. ,*J. Polym. Sci.* ,**17**,81(1979).

[21] Heitner-Wirguin,C. ,Baumingen,E. R. ,Levy,A. ,Ofer, S. ,*Polymer*,**21**,1327(1980).

[22] Neppel,A. ,Butler,I. S. ,Boockman,N. ,Eisenberg,A. , *J. Macromol. Sci.* ,**B 19**,61(1980).

[23] Matsuura,H. ,Eisenberg,A. ,*J. Polym. Sci.* ,*Polym. Phys. Ed.* ,**14**,1201(1976).

[24] Lundberg,R. D. ,Makowski,H. S. ,*Polym. Prepr.* ,**19**, 287(1978).

[25] Seanor,D. A. ,*Polym. Prepr.* ,**14**(2),908(1973).

[26] Lundberg,R. D. ,Makowski,H. S. ,Westerman,L. ,*Advances in Chem. Ser.* ,**No. 187**,67(1980).

[27] Ciplijauskas,L. ,Piggott,M. R. ,Woodhams,R. T. ,*Adv. Chem. Ser.* ,**187**,171(1980).

[28] Macknight,W. J. , Mckenna,L. W. , Read,B. E. , *J. Appl. Phys.* ,**38**,4208(1967).

[29] Otocka, E. P. , Kwei, T. K. , *Macromolecules*, **1**, 401 (1968).

[30] Phillips, P. J. , Emerson, F. A. Macknight, W. J. , *Macromolecules*,**3**,767(1970).

[31] Wissbrun,K. F. ,*Makromol. Chem.* ,**118**,211(1968).

[32] Delf,R. W. ,Macknight,W. J. ,*Macromolecules*,**2**,309 (1969).

[33] Kajiyama,T. ,Oda,T. ,Stein,R. S. ,Macknight,W. J. , *Macromolecules*,**4**,198(1971).

[34] Davis,H. A. ,Longworth,R. ,Vaughan,*Polym. Prepr.* , **9**,515(1968).

[35] Longworth, R. , Vanghan, D. J. , *Nature*, **218**, 85 (1968).

[36] Bonotto, S. , Bonneu, E. F. , *Macromolecules*, **1**, 510 (1968).

[37] Bonotto, S. , Purcell, C. L. , *Modern Plastics*, **42**, 135 (1965).

[38] Longworth, R. , Vaughan, D. J. , *Polym. Prepr.* ,**9**,525 (1968).

[39] Jenkins,D. K. ,Duck,E. W. ,in Holliday,L. (ed.),"Ionic Polymers",p. 173,Appl. Sci. Publ. ,London,1975.

[40] FR 701102.

[41] Dolgoplosk, B. A. , *Rubber Chem. Technol.* , **32**, 328 (1959).

[42] Law,C. ,*Rubber World*,**158**(6),79(1968).

[43] Minoura,Y. ,Shilina,K. ,Hatada,H. ,*J. Polym*,*Sci.* ,**A1** (6),559(1968).

[44] Brown,H. P. ,*Rubber Chem. Technol.* ,**36**,931(1963).

[45] Pineri,M. ,Meyer,C. ,Levelut,A. M. ,Lambert,M. ,*J. Polym. Sci.* ,*Polym. Phys. Ed.* ,**B 12**,115(1974).

[46] Cooper,W. ,*J. Polym. Sci.* ,**28**,195(1958).

[47] Tobolsky,A. V. ,Lyon,P. F. ,Hata,N,*Macromolecules*,**1** (6),515(1968).

[48] Zakharov,N. D. *Rubber Chem. Technol.* ,**32**,328(1963).

[49] *Polym. Bull.* ,**19**,179(1988);*Polymer*,**29**,1216(1988); *J. Appl. Polym. Sci.* ,**42**,199(1991);*Eur. Polym. J.* , **26**(11),1195(1990).

[50] Macknight,W. J. ,Lundberg,R. D. ,*Rubber Chem. Technol.* ,**57**,652(1984).

[51] 马步勇、谢洪泉,合成橡胶工业,**13**(3),183(1990)。

[52] 谢洪泉,合成橡胶工业,**9**(2),135(1986)。

[53] Thaler,W. A. ,*J. Polym. Sci.* ,**A 20**,875(1982).

[54] 敖枝平、谢洪泉,合成橡胶工业,**15**(1),146(1992)。

[55] US 4303766(1982).

[56] Sadat,B,*Polym. Eng. Sci.* ,**8**(20),530(1980).

[57] Paeglis,A. U. ,O'Shea,F. X. ,*Rubber Chem. Technol.* , **61**,223(1988).

[58] *Angew. Macromol. Chem.* ,**174**,177(1990).

[59] Weiss, R. A. , Sen, A. ,Pottick,L. A. ,Willis,C. L. , *Polym. Commun.* ,**31**(6),220(1990).

[60] 敖枝平、戴蜀娟、宋文华、过俊石、谢洪泉,合成橡胶工业, **17**,(1),14(1994)。

[61] Agarwal, P. K. , Makowski, H. S. , Lundberg, R. D. *Macromolecules*,**13**,1679(1980).

[62] *J. Macromol. Sci.—Phys.* ,**B 28**(1),51(1989).

[63] Lundberg, R. D. , *J. Appl. Polym. Sci.* , **31**(6),1843 (1986).

[64] Makowski, H. S. , Lundberg, R, D, *Polym. Prepr.* ,**14** (2),908(1973).

[65] 谢洪泉,合成橡胶工业,**11**(1),45(1988)。

[66] Culbertson,B. M. (ed.),"Contemporary Topics in Polymer Sci. ,"vol. 6,p. 601,Plenum Press,New York,1989.

[67] *Polymer*,**32**(1),95(1991).

[68] Pineri,M. ,in Wilson,A. (ed.),"Developments in Ionic Polymers-2".

[69] Yeager,H. L. ,Eisenberg,A. ,*ACS Symp. Ser.* ,**180**,386 (1982).

[70] Ukihashi,U. ,Hamabe,M. ,*ACS Symp. Ser.* ,**180**,427 (1982).

[71] Lowry,S. R. ,Mauritz,K. A. ,*J. Am. Chem. Soc.* ,**102**, 4665(1980).

[72] Yeo,S. C. ,Eisenberg,A. ,*J. Appl. Polym. Sci.* ,**21**,875 (1977).

[73] Brookman, P. J. , Nicholson,J. W. , in Wilson, A. D. ,

Prosser, H. J. (eds), "Developments in Ionic Polymers 2", p. 267, Elsevier Sci. Publ. Co., New York, 1986.

[74] Yeager, H. L., Kipling, B., Dotson, R. L., *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 303(1980).

[75] Yeo, R. S., McBreen, J., *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 1682 (1979).

[76] Yeager, H. L., O'Dell, B., Twardowski, Z., Clarke, L. M., *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 85(1982).

[77] Steck, A., Yeager, H. L., *Anal. Chem.*, **52**, 1215(1980).

[78] Martin, C. R., Frieser, H., *Anal. Chem.*, **53**, 903(1981).

[79] Olah, G. A., Prakash, G. K. G., Sommer, J. *Science*, **206**, 4414(1979).

lizixuanze dianji

离子选择电极　Ion-selective Electrodes

殷晋尧　核工业北京化工冶金研究院

1.　概述……269
2.　基本原理……270
3.　分类……271
3.1.　玻璃电极(刚性基质电极)……271
3.2.　晶体膜电极……271
3.3.　荷电流动载体电极……272
3.4.　中性载体电极……272
3.5.　气敏电极……272
3.6.　酶电极……273
4.　主要性能……273
4.1.　线性响应范围与检测下限……273
4.2.　选择性……273
4.3.　动态响应……273
4.4.　其他性能……274
5.　分析技术……274
5.1.　直接电势法……274
5.1.1.　校正曲线法……274
5.1.2.　增量法或减量法……274
5.1.3.　格氏作图法……275
5.2.　电势滴定法……275
5.3.　自动连续监测……275
6.　商品生产……275
7.　应用……275
7.1.　工业原材料分析……275
7.2.　流程样品分析……276
7.3.　三废监测……276
7.4.　产品分析……277
参考文献……277
基本参考文献……277

1.　概　述

离子选择电极是一类利用膜电势来测量溶液中离子活度(或浓度)的电化学传感器，它能选择性响应溶液中的某种特定离子并产生与离子的活度直接相关的电势信号。离子选择电极是带有不同类型的敏感膜的膜电极，它不同于经典的氧化还原电极(如金属-金属盐等)，氧化还原电极的电极电势产生于伴随着电极-溶液界面电子转移的氧化还原反应，而离子选择电极的膜电势则来源于膜与溶液界面上的离子交换平衡和离子在膜内的选择性传输。

离子选择电极的研究始于20世纪初。1906～1909年，M. Cremer[1]和F. Haber等[2]首先观察到玻璃薄膜对H^+的灵敏响应，并制成了pH玻璃电极。但是，直到30年代初，随着采用真空管伏特计的pH测量仪器的出现，pH玻璃电极才获得广泛的应用。pH玻璃电极测量中的钠干扰导致了对其他阳离子玻璃电极的系统研究。至50年代中期，G. Eisenman等[3]已先后研制成了性能良好的Na^+玻璃电极以及对K^+、Ag^+、NH_4^+等有响应的玻璃电极。自30年代起，人们也开始了对采用难溶盐的固态膜电极的研究。H. J. C. Tendeloo试用CaF_2膜测定F^-，I. M. Kolthoff等[4]则用熔融的卤化银片研制了氯离子电极和溴离子电极。其后，经过E. Pungor等[5]的工作，至60年代已制成了一系列基于卤化银的固态电极，包括卤素离子、S^{2-}和两价重金属离子的电极等，并实现了商品化。

60年代是离子选择电极发展史上的重要时期。1966年，M. S. Frant和J. W. Ross[6]报道了基于LaF_3单晶的高选择性F^-电极。鉴于氟分析的重要性及其他方法的缺乏，这一发现受到广泛重视，成为电极研究方面的重大突破。1967年[7]，他们又首先制成了液膜型的钙离子电极，随后，很快就出现了基于季铵盐等的阴离子电极，包括NO_3^-、ClO_4^-和BF_4^-电极。与此同时，W. Simon等[8](1966年)又制成了以大环抗菌素为活性物质的中性载体K^+电极，开辟了液膜电极的新领域。在此基础上，以后又出现了多种选择性良好的碱金属、碱土金属、H^+以

及某些阴离子（如 NO_2^-）的中性载体电极。1970年，G. J. Moody等以PVC膜的形式简化了液膜电极的结构，极大推动了液膜电极的生产和应用。

作为敏化型离子选择电极，最早的气敏电极是R. W. Stow等（1957年）和J. W. Severinghans等[9]（1958年）研制的 CO_2 电极。十几年后，才出现 NH_3 等其他气敏电极。另一类敏化型离子选择电极即酶（底物）电极则由G. C. Guilbanlt[10]开始研究（1969年），它由早期的尿素电极以后逐渐扩展至葡萄糖、氨基酸、抗菌素等各种电极。

离子选择场效应管（ISFET）是一种特殊形式的离子选择电极，它是膜电极与固态微电子技术结合的产物。1970年，P. Bergveld最先报道了对 H^+ 和 Na^+ 有选择性响应的ISFET，其后20多年中，它们在理论和制造技术上均取得重大进展，成为发展微型化、集成化离子敏感器件的重要途径。

进入80年代以后，离子选择电极的开发研究逐步转向生物医学方面，不同类型的酶电极、药物电极、微生物电极、组织电极和免疫电极等，已成为主要研究方向。

2. 基本原理

离子选择电极的基本构造如图1所示。敏感膜4封接于绝缘的电极管3的底部，电极管内充以内充液2，其中插入内参比电极1，后者以导线引出。内充液中含有固定浓度的有敏感响应的离子和内参比电极要求的盐，以维持测定过程中内参比电势的稳定和重现。

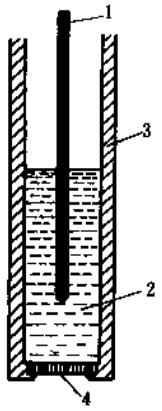


图1 离子选择电极的基本形式

1—内参比电极；2—内充溶液；3—电极管；4—电极膜

离子选择电极能对溶液中的某种特定离子产生响应，即电极的敏感膜能选择性地识别这种离子，并将其活度转换成特征的膜电势信号，从而可用简单的原电池的形式加以测量。膜电势的产生来自膜与溶液界面的离子交换平衡和膜内离子的选择性传输。根据经典的TMS（Teorell-Meyer-Sievers）理论，当电极浸入样品溶液中时，其膜电势示于图2。在膜的内外界面，由于膜选择性地允许某种离子通过而同时阻止其他离子，从而产生两个道南电势 E_{D1} 和 E_{D2}，而在膜中则因两侧离子活度的不同及各种离子不同的传输速度而建立扩散电势 E_d，膜电势为这些电势的总和：

$$E_{膜}=E_{D1}+E_d+E_{D2} \tag{1}$$

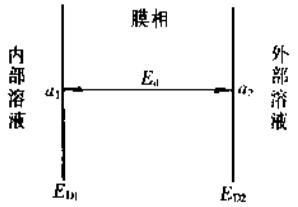


图2 膜电势示意图

在一般情况下，由于膜内外表面的性能基本一致，且内充液的组成恒定，这样，上式可以简化为与人们熟悉的能斯特（Nernst）方程式相似的表达式：

$$E_{膜}=E^{\circ}+\frac{RT}{Z_iF}\ln a_i \tag{2}$$

式中 a_i——外部（样品）溶液中 i 离子的活度；

Z_i——i 离子的电荷；

R——气体常数；

T——热力学温度；

F——法拉第常数；

E°——常数项。

式（2）表明，膜电势与样品溶液中某种特定响应离子的活度的对数呈线性关系。实际上，离子选择电极只有相对的选择性，即其他离子并不完全被排斥，而是或多或少能参与离子交换并产生响应，因此，多种离子共存下的膜电势用Nicolskii-Eisenman方程式来表示。设溶液中待测主要离子为i，其活度和电荷分别为 a_i 与 Z_i，同时，溶液中还存在有j种带有相同电荷的离子，其活度和电荷分别为 a_j 和 Z_j，则Nicolskii-Eisenman方程式为：

$$E_{膜}=E^{\circ}+\frac{RT}{Z_iF}\ln\left(a_i+\sum_j K_{ij}\,a_j^{Z_i/Z_j}\right) \tag{3}$$

K_{ij} 称为选择性系数，其值反映j离子对i离子响应干扰的程度。

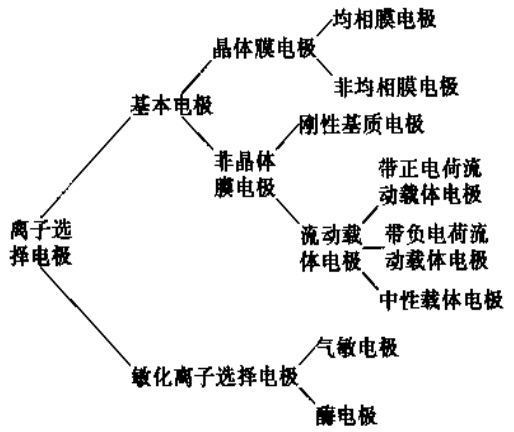
膜电势不能单独测量，因此，必须将离子选择电极与某种具有稳定电极电势的外参比电极（通常为第二类电极）组成原电池，在接近零电流的条件下测量电池的电动势。实际上，在外参比电极与测量溶液的界面上一般尚有液接电势存在，故测得的电动势 E 可表示为：

$$E=E_{膜}-E_{外}+E_{液} \tag{4}$$

$E_{外}$ 和 $E_{液}$ 分别为外参比电极的电极电势和液接电势。在保持 $E_{外}$ 和 $E_{液}$ 稳定的测量条件下，后两项可并入式(2)的常数项 E^{o} 中，因此，通过测量电势的电动势，即可求得被测溶液中响应离子的活度。

3. 分　类

离子选择电极种类繁多，命名各异，分类方法也不一致。1975年，IUPAC推荐了关于离子选择电极分类与有关术语应用的规定，其分类方法为：



但在文献中，过去习惯使用的名称，如固态电极，液膜电极，玻璃电极，离子交换膜电极等仍在继续使用。

3.1. 玻璃电极（刚性基质电极）

用特殊配方的玻璃吹成极薄的球状膜所制的电极，其选择性来自于不同的玻璃组成。根据不同的需要，也制成了平面型、锥形和管形的玻璃电极。

pH玻璃电极是典型的玻璃电极，制造膜的玻璃基本组分为 $M_2O-MO-SiO_2$ 的硅酸盐。碱金属和碱土金属氧化物的加入使石英玻璃中的部分硅氧键断裂，生成带有 $-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O^-$ 阳离子交换点的三维网络硅酸盐结构，它对 H^+ 有很强的离子交换选择性。所形成的这种相对疏松的结构可允许一价阳离子在交换点之间局部移动，以进行电荷的传递，但该结构几乎完全排斥阴离子的进入，因此其电极响应基本上符合理论公式。当玻璃膜与水溶液接触时，表面生成一层极薄的水化凝胶层，溶液中的 H^+ 能穿过凝胶层-溶液界面与 M^+ 发生离子交换，建立对应于溶液中 H^+ 活度的膜电势，从而对 H^+ 产生电极响应。溶液中其他一价阳离子与 H^+ 的弱离子交换竞争能力是pH玻璃电极在碱性溶液中测量时产生所谓"钠误差"的原因。

当在玻璃组分中引入 M_2O_3（主要是 Al_2O_3）时，M^{3+} 部分取代结构中的Si(Ⅳ)，在网络结构中出现过剩的负电荷，使交换点的酸性增强，不利于 H^+ 的交换，因而增加了对其他一价阳离子的交换能力。利用这一原理，通过选择不同的组分比，制成了钠电极、钾电极、银电极等。

这类硅酸盐玻璃电极的响应速度快，特别是对 H^+ 有高选择性和很宽的pH测量范围，因而应用极为广泛。但电极内阻高，机械性能较差，并仅能用于一价阳离子。

利用玻璃状的半导体材料也研究过非硅酸盐玻璃电极。如将某些纯金属或盐类加入半导体材料（28%Ge-60%Se-12%Sb）中，可制成对一些阳离子有响应的电极，但其选择性不高，响应机理也不清楚，故缺乏应用价值。

3.2. 晶体膜电极

电极膜的主要成分为溶解度低的无机盐或有机盐的晶体物质，依其是否添加惰性载体又可分为均相膜和非均相膜两类。

以氟化镧单晶片制成的单晶膜氟离子电极是均相膜电极的代表。半径很小的氟离子可在单晶晶格中迁移而传输电荷。纯氟化镧单晶在室温下的电阻较大，通常在单晶中渗杂 EnF_2 和 CaF_2，使晶格中产生缺陷，这样可增加膜的导电性，有利于电极的响应。由于氟化镧在水中的溶解度很小，氟离子电极的测量范围很宽，其测量下限可达 μmol/L 以下。其他常见阴离子体积远大于 F^-，它们不能进入晶格，在膜中的淌度接近零，因此不能难电极产生响应。唯一对电极有干扰的阴离子是 OH^-，这种干扰起因于在电极表面生成复杂络合物的化学反应，它能以调节pH的方法予以消除。因此，氟离子电极是市售电极中除pH玻璃电极以外选择性最好的电极。某些阳离子能和 F^- 生成难溶盐或稳定络合物，如 Al^{3+}、Fe^{3+}、Th(Ⅳ)等，它们的存在会降低溶液中自由 F^- 的活度，从而产生负干扰。这种化学干扰可加入适当的掩蔽剂来消除。

卤化银AgX单晶片也能制成卤素离子电极，但由于它们具有光敏性，因此常使用它们与 Ag_2S 的混晶膜。Ag_2S 的加入可以增加电极的电导，并显著改善电极的响应性能。商品电极一般采用以AgX与 Ag_2S 粉末混匀（或共沉淀）后压片的方法制造电极膜，这类电极有氯离子电极，溴离子电极，碘离子电极，氰离子电极等，它们之间互有一定干扰，其选择性完全取决于相应卤化银在水中的溶解度。卤化银的溶度积愈小，则电极对相应卤素离子的选择性愈好。例如，I^-、Br^- 对氯离子电极的测量有明显的干扰，而 Cl^- 对溴离子电极或碘离子电极的干扰则较小。由纯 Ag_2S 膜片制成的电极是良好的 Ag^+ 电极和 S^{2-} 电极，它对 Ag^+ 和 S^{2-} 的响应斜率分别接近59mV和29.5mV（25℃），符合理论的能斯特方程式。在所有上述银基晶体膜电极中，传输电荷的离子均为 Ag^+，除 Ag_2S 膜电极测量溶液中 Ag^+ 的活度的情况外，其余则是由卤素离子或 S^{2-} 通过溶度积关系影响电极表面 Ag^+ 的活度，从而显示对这些阴离子的电极响应。

另一大类重要的银基晶体膜电极是 Ag_2S 与两价重金属离子硫化物的混晶膜电极，它们对相应的重金属离子有响应。这类电极有 Cu^{2+} 电极，Pb^{2+} 电极，Cd^{2+} 电极等，其响应机理与上述相仿，也是通过影响电极表面的 S^{2-} 活度而间接影响 Ag^+ 的活度。

将难溶盐或其混合物均匀分布于某些惰性载体，即可制成非均相膜电极。常用的载体有硅橡胶，聚氯乙烯等。这类电极除制备容易，机械性能较好外，其他性能与均相膜电极相近。

3.3. 荷电流动载体电极

将液体离子交换剂溶于不与水混匀的有机溶剂，然后荷载在多孔惰性材料上或均匀分布于惰性载体中而制成电极膜。响应离子在水溶液与有机溶剂的相界面与液体离子交换剂中的相同电荷离子进行离子交换而产生膜电势。早期的电极采用烧结玻璃、多孔乙酸纤维素膜等作为有机相的载体膜，电极结构比较复杂。以后，英国的 G. J. Moody 介绍了将液体离子交换剂均匀分散在 PVC 薄膜中的 PVC 膜电极的简单制造方法，这项技术获得了普遍的推广使用。

对阳离子响应的电极采用荷负电的流动载体，通常为弱酸型大有机阴离子的盐。例如，以长链二烷基磷酸钙溶于苯基磷酸二烷基酯作为电活性物质，可制成对 Ca^{2+} 有良好选择性的电极。溶剂不同，可改变电极的选择性。如以极性小的癸醇或月桂醇代替上述电极中的苯基磷酸二烷基酯，则所得电极对 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 几乎有相同的响应，故可用于钙和镁的总量，称为两价离子电极或水硬度电极。

与此相反，荷正电的流动载体用于制造对阴离子有响应的离子选择电极。常用的载体有季铵盐，碱性染料化合物（如乙基紫、亮绿等）以及大体积的络阳离子，如邻菲绕啉与重金属离子 Ni^{2+}、Fe^{2+} 等的络合物。这类电极有 ClO_4^-、BF_4^-、NO_3^- 电极等。所有上述几类载体制成的电极对各种常见阴离子的选择性具有基本上相同的顺序，即选择性随离子亲脂性的增加而增大，符合 Hoffmeister顺序。利用荷电流动载体不易制成有良好选择性的 SO_4^{2-}、F^-、Ac^- 等的电极，部分原因即在于此。

3.4. 中性载体电极

结构与荷电流动载体电极相同，但其载体为电中性化合物。以缬氨霉素钾离子电极为例，这种抗菌素大分子环氧结构上的多个氧原子具有孤对电子，能通过偶极子-离子的相互作用取代 K^+ 周围的水合层，生成稳定的络阳离子而进入膜相，从而产生对 K^+ 的电极响应。除多种天然大环抗菌素外，人们合成了一系列其他中性载体，包括冠醚，开链酰胺及非离子型表面活性剂，制成了多种对碱金属和碱土金属离子有高选择性的电极。

中性载体电极的选择性，主要决定于载体分子的空间构型对离子的识别能力。例如，二苯并-18-冠-6 环状结构所形成的空穴与 K^+ 的大小很好匹配，K^+ 进入环中和周围六个氧原子牢固键合，生成稳定的络合物。因此，基于这种冠醚的 K^+ 电极，对 K^+ 表现出远远超过 Na^+ 的选择性。

对 pH 有响应的中性载体电极，主要采用胺类化合物或含氮杂环化合物为中性载体。例如，以三月桂胺为电活性物质的 PVC 膜电极在 pH 3.5～11 之间对 H^+ 有接近能斯特理论方程的响应，与 pH 玻璃电极比较，这种电极内阻小，机械性能好，易于制备和微型化，故已得到广泛的重视。

中性载体的阴离子电极已有 NO_3^- 电极的成功例子，电极在 NO_3^- 存在下有很好的选择性。

3.5. 气敏电极

其基本构造示于图 3。它实际上是由指示电极和参比电极置于一个电极腔内组成的完整的电池，测量溶液以憎水的透气膜（硅橡胶、聚乙烯、聚四氟乙烯等）与电极腔内的中介液薄层隔开。以最早研究的 CO_2 电极为例，其指示电极为平面型 pH 玻璃电极，中介液为浓度较高的 $NaHCO_3$ 溶液。测量时，样品中的 CO_2 通过透气膜扩散直至膜两侧气体的分压相等，进入中介液的 CO_2 按下式发生反应而使溶液的 pH 移动：

$$CO_2+H_2O \rightleftharpoons HCO_3^-+H^+$$

图 3 气敏电极示意图

1—参比电极；2—中介液；3—Ag/AgCl 电极；4—指示电极；5—透气膜

pH的变化由pH玻璃电极测量。根据平衡常数：

$$K=\frac{a_{HCO_3^-}\cdot a_{H^+}}{P_{CO_2}} \quad (5)$$

式中　$a_{HCO_3^-}$——中介液中HCO_3^-的活度；

a_{H^+}——中介液中H^+的活度；

P_{CO_2}——CO_2的分压。

在$a_{HCO_3^-}$可视为恒定的条件下，a_{H^+}与P_{CO_2}成正比，因此，通过测量中介液的pH即可求得样品中CO_2的分压及浓度。

常用的商品气敏电极还有NH_3电极。它以氯化铵溶液为中介液，其电极结构和测量原理和CO_2电极基本相同。

另一种气敏电极以气隙代替透气膜，样品中的气体在密闭容器内通过扩散进入中介液薄层。这种电极结构简单，但稳定性较差，应用也不广。

3.6. 酶电极

在离子选择电极的表面覆盖一层酶活性物质所制成的传感器。在这层活性物质存在下，样品中被测物质发生化学反应，产生一种新的物质，后者能为离子选择电极测定。例如，尿素酶可按下列反应催化样品中尿素的分解：

$$NH_2CONH_2+H_2O\xrightarrow{\text{尿素酶}}2NH_3+CO_2$$

产物可用NH_3气敏电极，CO_2气敏电极或NH_4^+电极测定。由于酶反应专一性强，故酶电极有很好的选择性。

在酶电极基础上发展起来的组织电极和微生物电极等，均直接利用生物组织和微生物细胞作为酶源代替提取纯化的酶，使电极寿命增长，制备也简化，但选择性不如采用纯酶的酶电极。

4. 主要性能

4.1. 线性响应范围与检测下限

根据式(2)，在理想情况下，以膜电势对离子活度的对数$\lg a_i$作图，应得一条直线（校正曲线），其斜率为$\frac{2.303RT}{Z_iF}$，人们把这种情况称为电极对离子i有能斯特响应。在实际测量时，校正曲线只在一定的活度范围内为直线，活度过高或过低时，测得的电势均会偏离理论值。校正曲线呈线性的这一范围称为线性响应范围，它是电极的一个重要性能指标，也是实际用于离子活度测量的范围。对于大多数电极，线性响应范围在$10^{-1}\sim10^{-5}$ mol/L左右，个别可以至10^{-6}mol/L或更低。电极测量的上限理论上尚能延伸至更高浓度，在高浓度时测量值的偏离往往来自活度计算本身存在的误差。

IUPAC定义了电极的检测下限作为电极的一个特性参数，它是校正曲线直线部分的延长线与电势趋于不变所对应的水平线的交点处的活度（或浓度）。电极的检测下限受一系列因素的影响，其中最重要的是电活性物质本身在水中的溶解度。除了有稳定络合体系存在的情况以外，这种由固体活性物质的溶解或液体离子交换剂在膜相和水相间的分配及随后在水中的离解所产生的一定活度的响应离子，限制了电极检测下限的降低。此外，有相似电极响应的干扰离子存在，也使检测下限上移。为得到较低的检测下限，主要依靠活性物质的选择和膜组成的改变，在某些实际应用中，也可采取改变测量介质（如用混合溶剂）的方法。

同样，电极校正曲线的斜率也常偏离理论值，出现所谓超能斯特或亚能斯特响应的情况，其原因比较复杂，包括电极未真正达到稳态平衡，存在多种离子的混合响应，以及活度系数和液接电势的变化等。当有相反电荷的离子同时参与电荷传输时，如液膜阳离子电极测量时有亲脂性阴离子存在，则会引起响应斜率的降低，极端情况下甚至可使曲线倒向。

4.2. 选择性

离子选择电极对离子的响应不具有专一性，而只有相对的选择性，即同一电极能对共存的多种离子产生不同程度的响应。电极的选择性以选择性系数K_{ij}来衡量[见式(3)]，K_{ij}的值愈小，则电极对i离子比对离子j有愈高的选择性，一般希望K_{ij}的值小于10^{-3}。选择性系数不是严格的常数，它随测定方法和离子浓度相对大小的不同而有变化，因此只有半定量的意义。

常用于测定选择性系数的方法有分别溶液法和混合溶液法。分别溶液法用电极分别在相同浓度的主要响应离子和干扰离子的溶液中测量电势，然后由其差值计算K_{ij}。混合溶液法则在固定干扰离子浓度下改变主要响应离子的浓度或者完全相反的情况下，测量一系列溶液的电势，由校正曲线求得K_{ij}。两种方法相比，混合溶液法的结果更符合实际应用的情况。

选择性系数的大小决定于膜表面的离子交换平衡常数和离子在膜中的淌度等因素。对于相似的离子，通常可通过比较活性物质和相应离子的反应平衡常数来估算其相对选择性。例如，晶体膜电极的选择性与相应离子的盐的溶度积密切相关，对于流动载体电极，则可观察到络合物稳定常数及分配系数和选择性之间的对应关系。

4.3. 动态响应

电极的动态响应特性是一项重要的性能指标，它对电极用于连续测定及用作其他分析方法的检测器尤为重要。许多电极，特别是固态电极的响应较快，电极在数秒甚至更短的时间内即可达到平衡，如玻璃电极，Ag_2S电

极等。液膜电极膜表面离子交换平衡的建立和离子及载体在膜相中的迁移相对较慢，因而响应时间较长，一般需要数分钟。

电极的动态响应与测量溶液的浓度和测量次序也有密切关系。在浓溶液中，电极响应快，溶液浓度降低，响应时间明显增长。以F^-电极为例，在10^{-1}mol/L NaF溶液中，电势几乎立即达到平衡，但在μmol/L NaF溶液中，某些电极的响应时间需要数十分钟。电极一般按由稀溶液至浓溶液的次序进行测量，方向相反时，往往会出现明显的滞后现象。

此外，惰性电解质的存在，搅拌，温度等也能改变电极的响应速度。

4.4. 其他性能

电极的稳定性反映电极膜电势随时间的漂移程度，而电极的重现性则指电极重复测量同一溶液所得电势数值的一致性，它们均与电极测定结果的准确度密切相关。对于自动连续分析，电极的稳定性是一个关键参数，电势漂移严重，则要求频繁进行校准，这不利于电极的实际应用。

电极的内阻主要决定于膜电阻。各类电极的膜电阻差别很大，玻璃电极的内阻最高，可达数百至千兆欧；液膜电极和单晶膜F^-电极的内阻也在MΩ级；Ag_2S基的混晶膜电极内阻低，仅为几十千欧。电极内阻低，测量仪器的输入阻抗也可相应降低，从而减小测量的误差。在使用微电极时，这一问题更为突出，应改变膜组成和厚度等以尽量减小膜内阻。电极内阻的突然变化往往反映电极的故障或老化，表现为电势的不稳或响应的消失。

电极的寿命决定于膜的类型、使用环境和方式、干扰离子的存在情况等因素。晶体膜电极寿命一般较长，在实验室中正常使用寿命可达数年，但若在腐蚀性或易玷污表面的介质中连续测量，则寿命会明显缩短，上述情况下电极往往可通过表面处理而再生。玻璃电极的表面会逐渐老化，电极即使久置不用，也会丧失响应。液膜电极在测量中会发生电活性物质的流失，从而限制其使用寿命，但一般也可通过放置或更换交换剂而恢复其性能。与此相反，PVC膜电极中的活性物质流失后不能再生，其寿命与测量次数和时间长短有关，通常为几个月到一年。各种电极在含高浓度的干扰离子的溶液中使用时，会使膜表面转型中毒，从而完全丧失其原来的响应性能。

5. 分析技术

5.1 直接电势法

根据离子选择电极膜电势方程式，通过测得的电势直接计算溶液中响应离子活度或浓度的方法。它又可采用校正曲线法，增量法或减量法，格氏作图法等几种方法。

5.1.1. 校正曲线法

其操作类似于通常的pH测量。配制一系列含有已知活度的响应离子的标准溶液，以离子选择电极和参比电极组成电池依次进行测量，以测得的电势与相应离子活度的对数作图，得校正曲线。然后，在相同的条件下测量样品，由测得的电势在校正曲线上查得样品中离子的活度。

由于大多数离子的活度标准尚未建立，而且一般情况下人们需要测定的是离子的浓度，因此，可在标准溶液和样品中加入相同量的离子强度调节液（含高浓度的惰性电解质）以保持恒定的离子强度，这时电势与被测离子浓度的对数间存在简单的线性关系，由相应的校正曲线即可直接读取样品中离子的浓度。在理想的情况下，也可类似于通常的pH测量，采用两点校正法用作图法或直接由仪器读取测定结果。

当样品中有某些络合剂使被测离子部分络合时，用上述方法只能测定自由离子的浓度。为了测定离子的总浓度，应在离子强度调节液中加入适当的掩蔽剂将络合的离子释放出来。例如，在以F^-电极测定水中氟时，Al^{3+}，Fe^{3+}等离子有干扰，需加入柠檬酸盐，环已烷二胺四乙酸等络合这些阳离子，这样才能得到正确的结果。

5.1.2. 增量法或减量法

在分析较复杂的样品时，不易实现标准溶液与样品溶液的组成一致，可采用增量法或减量法。

增量法又称已知添加法，最常用的是标准添加法，其基本原理为：先在体积为V_x的样品溶液（浓度为C_x）中测得电势值E_1，然后加入小体积V_s的标准溶液（浓度为C_s，$C_s \gg C_x$），再次测得电势E_2。在$V_s \ll V_x$以保持样品溶液组成因而离子的活度系数基本恒定的条件下，E_1和E_2分别为：

$$E_1 = E^\circ + S\lg C_x \tag{6}$$

$$E_2 = E^\circ + S\lg \frac{V_xC_x + V_sC_s}{V_x + V_s} \tag{7}$$

S为电极的响应斜率。合并两式得：

$$\Delta E = E_2 - E_1 = S\lg \frac{V_xC_x + V_sC_s}{C_x\ (V_x + V_s)} \tag{8}$$

重排后取反对数：

$$10^{\Delta E/S} = \frac{V_xC_x + V_sC_s}{C_x\ (V_x + V_s)} \cong 1 + \frac{V_sC_s}{V_xC_x} \tag{9}$$

故样品中待测离子浓度：

$$C_x=\frac{V_sC_s}{V_x}\ (10^{\Delta E/S}-1)^{-1} \qquad (10)$$

在电极斜率 S 能准确测定的条件下，该法具有很高的准确度。当样品中待测离子被过量的络合剂部分络合时，添加少量标准溶液不会严重影响络合比，故用此法可测得待测离子的总浓度。

样品添加法与此相似，它在将小体积样品加入标准溶液的前后进行测量。

与已知添加法相反的是减量法，这时标准溶液含有的不是待测离子，而是能与待测离子起反应的物质。利用添加前后电势的变化同样可以计算出样品中待测离子的浓度。

5.1.3. 格氏作图法

一种采用特殊图纸作图的多次添加法。当在体积为 V_x，浓度为 C_x 的样品中加入体积为 V_s 的标准溶液（浓度为 C_s）时，测得的电势：

$$E=E^\circ+S\lg\frac{V_xC_x+V_sC_s}{V_x+V_s} \qquad (11)$$

将上式重排：

$$(V_x+V_s)\ 10^{E/S}=y=10^{E^\circ/S}\ (V_xC_x+V_sC_s) \qquad (12)$$

以 y 对 V_s 作图，应得一直线。将直线外推至 $y=0$ 处，由截距可以计算出样品中待测离子的浓度 C_x。

专门设计的格氏作图纸以及对数坐标为纵轴直接标示实测电势 E，横轴标示加入标准溶液的体积 V_s，同时还对斜率和体积的变化作了校正，使用起来十分方便。

格氏作图法是以作图法求终点的一种特殊的电势滴定技术，灵敏度和准确度高。它也能用于加入试剂使与被测离子反应的类似于减量法的情况。

5.2. 电势滴定法

以离子选择电极作指示电极，由电势突跃来确定滴定终点的容量分析法。与直接电势法不同，这种方法不需要知道滴定终点时电势的精确数值，而只观察电势的变化，因此对离子选择电极本身的响应性能，特别是响应斜率和稳定性等没有苛刻的要求，使许多不适用于直接电势法的电极也能用于电势滴定。

指示电极响应的离子，可以是样品中的待测离子（S滴定），如以 F^- 电极指示 $La(NO_3)_3$ 滴定样品中 F^-；可以是作为滴定剂的离子（T滴定），如以 Pb^{2+} 电极指示 $Pb(NO_3)_2$ 滴定样品中 SO_4^{2-}；也可以是作为指示剂的离子（R滴定），如以 Cu^{2+} 电极指示 EDTA 滴定样品中 Ni^{2+}，这就大大扩展了离子选择电极的分析应用范围，使许多尚无高选择性电极的离子也能间接地借助离子选择电极进行分析。

电势滴定法的主要优点是它作为一种容量分析方法本身所具有的很高的分析精度。除此以外，通过对滴定曲线进行不同的数学处理（一次微商，二次微商等）或采用自动滴定的技术，尚能进一步提高测定的精度。

5.3. 自动连续监测

离子选择电极直接给出电势信号，它与溶液中特定离子的活度（或浓度）相关，并随后者的变化而变化，因此特别有利于实现连续监测。

在简单的情况下，可直接将离子选择电极和参比电极插入连续变化的样品或样品流中，并记录电势随时间变化的曲线，通过校正曲线人工或自动换算成样品中待测离子的活度（或浓度）。也可以周期性地用已知浓度的样品标定电极，由仪器直接读取浓度随时间的变化。为维持参比电极液接电势的稳定、重现，应采用能不断更新液接界面的参比电极，如滴漏式电极，或者采用特殊的全固态参比电极。当样品中有某一种固定浓度的其他离子时，也可采用对它有响应的离子选择电极作为参比电极，从而组成无液接电势的电池。

另一种常用的方式是在市售电极上加一专门设计的电极罩帽，样品由旁路引入罩帽与电极膜表面接触，产生电势信号。也可制成管式电极，使样品直接从管状的敏感膜中流过而产生响应。在样品流速快、电导小（离子强度低）时，会产生附加的流动电势而影响测量结果，要设法予以消除。

在多数情况下，样品溶液的组成会不断发生较大的变化，或其介质条件等不符合直接进行电极测量的要求，这时可按固定的流量比先将样品流与某种离子强度调节液的液流混合，然后再进入测量池。离子强度调节液的加入，不仅能维持恒定的离子强度，而且可以调节适宜的pH，掩蔽存在的干扰离子，并抑制流动电势的产生，从而提供准确可靠的结果。如在用 F^- 电极连续监测自来水的 F^- 时，就是采用上述方式。除此以外，在连续监测中，还要注意消除温度变化和样品接地等造成的影响。

6. 商品生产

目前国内外商品电极的品种与性能大致相同。表1列出主要的国产离子选择电极及其性能。

7. 应　用

离子选择电极已在国民经济各领域，包括冶金、化工、农业、生物医学、环境监测、海洋研究等许多方面获得广泛的应用。下面略述电极在化工、冶金及有关的三废监测方面的应用情况。

7.1. 工业原材料分析

F^- 电极成功地用于矿石、煤、金属及其他化工原料中氟的分析。样品分解后，可在加入含适当掩蔽剂的离

表1 国产离子选择电极及其主要性能

电极	类型	活性材料	测量范围,mol/L	适用的pH范围	主要干扰
F^-	晶体膜	LaF_3(+EuF_2,CaF_2)	10^0~5×10^{-7}	5~9	OH^-
Cl^-	晶体膜	$AgCl+Ag_2S$	10^0~5×10^{-5}	2~12	I^-,Br^-,CN^-,S^{2-},$S_2O_3^{2-}$
Br^-	晶体膜	$AgBr+Ag_2S$	10^0~5×10^{-6}	2~11	I^-,S^{2-},CN^-,$S_2O_3^{2-}$
I^-,CN^-	晶体膜	$AgI+Ag_2S$	10^0~5×10^{-7}(I^-)	2~12	S^{2-},CN^-
			10^{-2}~10^{-6}(CN^-)	>7	S^{2-},I^-
Ag^+,S^{2-}	晶体膜	Ag_2S	10^0~5×10^{-7}(Ag^+)	2~12	Hg^{2+}
			10^0~10^{-7}(S^{2-})		CN^-
Cu^{2+}	晶体膜	$CuS+Ag_2S$	10^{-1}~5×10^{-7}	3~5	Hg^{2+},Ag^+,Fe^{3+}
Pb^{2+}	晶体膜	$PbS+Ag_2S$	10^{-1}~10^{-7}	3~6	Hg^{2+},Ag^+,Cu^{2+}
Cd^{2+}	晶体膜	$CdS+Ag_2S$	10^{-1}~5×10^{-7}	3~10	Hg^{2+},Ag^{2+},Cu^{2+},Pb^{2+}
pH	玻璃膜	$M_2O-MO-SiO_2$		0~14	
Ca^{2+}	PVC膜	二烷基磷酸钙	10^{-1}~5×10^{-6}	5~10	Zn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Pb^{2+},
		ETH 1001	10^{-1}~10^{-5}		Cu^{2+}
硬度	PVC膜	二烷基磷酸钙	10^{-1}~5×10^{-5}	5~10	Zn^{2+},Fe^{2+},Cu^{2+}等
K^+	PVC膜	二叔丁基苯基-30-冠-10	10^0~5×10^{-5}	3.5~10.5	H^+,NH_4^+,Na^+
		缬氨霉素	10^{-1}~5×10^{-6}	4~10	H^+,NH_4^+,Cs^+
Na^+	玻璃膜	$Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$	10^0~10^{-6}	5~12	H^+,K^+
ClO_4^-	PVC膜	季铵盐	10^{-1}~2×10^{-6}	4~10	I^-,SCN^-,BF_4^-
NO_3^-	PVC膜	季铵盐	10^0~10^{-5}	3~9	I^-,ClO_4^-,SCN^-,BF_4^-,Br^-
BF_4^-	PVC膜	季铵盐	10^{-1}~3×10^{-6}		I^-,ClO_4^-,SCN^-
阴离子洗涤剂	PVC膜	碱性染料	10^{-3}~5×10^{-6}		
NH_3	气敏		10^0~5×10^{-5}	>11	挥发性胺
CO_2	气敏		10^{-2}~5×10^{-5}	≤3.4	NO_2,SO_2等
H_2S	气敏		10^{-2}~5×10^{-5}	≤2	

子强度调节液的条件下用直接电势法测定。对于高氟含量样品,可采用电势滴定法,滴定剂为$Th(NO_3)_4$等。矿石中的K^+、Na^+、卤素、S^{2-}、重金属,陶瓷原料中Ca^{2+}、Mg^{2+},卤水中的K^+、Na^+、Li^+等,均能用相应的电极进行测定。发烟硫酸中的硝酸盐含量,可在中和后直接用NO_3^-电极进行分析。不同矿石和化工原料中的硫酸盐、磷、钼等的测定,则采用基于生成$PbSO_4$沉淀等的电势滴定法,指示电极为Pb^{2+}电极。

7.2. 流程样品分析

各种化工、水冶、食品、制药等工业流程溶液中pH的测量和监控,普遍采用玻璃pH电极,在>1mol/L的浓酸中,则可用特殊的固态离子交换树脂电极测量酸度。电镀液中的CN^-含量,包括游离CN^-和总CN^-,可用CN^-电极测量。其他用电极法直接或间接测定的电镀液中的离子有:F^-、Cl^-、Br^-、B(Ⅲ)、SO_4^{2-}、Cu^{2+}、Pb^{2+}、Cd^{2+}、Ag^+、Au(Ⅲ)等。核燃料加工流程溶液中的F^-、Cl^-、NO_3^-、SO_4^{2-}和UO_2^{2+},纯碱溶液中的Cl^-,感光乳剂液中的Br^-,造纸和制革溶液中的S^{2-}等,石油酸性洗水中的NH_3、H_2S、HCN和HCl,分别用对应的离子选择电极测定。此外,采用电极分析法的还有锅炉水中的NH_3,CO_2,Na^+和硬度等。在许多流程样品分析中,利用离子选择电极实现了连续监测。

7.3. 三废监测

环境空气和烟道气中的氟,先用碱溶液吸收并调整pH后,以F^-电极采用校正曲线法测定。烟道气中的SO_2,NO_x,H_2S等的测定,则用相应的气敏电极或晶体膜电极。酸雨中的NO_3^-和S^{2-},分别用液膜NO_3^-电极和晶体膜Ag_2S电极直接测定。在工业废水的分析中,广泛采用离子选择电极法测量的离子有F^-,Cl^-,S^{2-},CN^-,Pb^{2+},Cd^{2+},Ag^+等。污水中的CN^-可在$Ag(CN)_2^-$络合体系存在下以Ag^+电极来测量,灵敏度比采用CN^-电极提高一倍。钢铁厂废水中的NH_3用气敏电极测量。此外,

利用专门制备的表面活性剂电极，也能监测污水中的表面活性剂。作为废渣分析的实例，则有炉渣中 F^- 的电极测定等。

7.4. 产品分析

直接电势法对高浓度溶液的测量误差较大，因此较宜用于产品中次要组分或杂质的分析，主要成分的测定则用电势滴定法。钢铁和合金中的硼、氮，硅铁中的硫，稀土金属中的氯，半导体硒中的碘和半导体硅中的铜，水泥中的氟、氯，陶瓷和玻璃中的钾、钠，核燃料中的氟、氯，感光材料中的氯，牙膏中的氟，食品中的钠、氯，奶粉中的 CN^-，酒中的铅，啤酒中的 CO_2、NO_3，有机化合物中的氯、溴、碘、硼等，均借助相应的电极以校正曲线法或标准添加法进行分析。感光材料中的银，石膏中的 SO_4^{2-}，火箭燃料和炸药中的 ClO_4^- 等，则采用电势滴定法测定。水泥和硅铁中的硅的分析，在加入过量氟的条件下，通过 F^- 电极的测量来间接计算硅的含量。食品中的蛋白质，则在转化后以 NH_3 气敏电极测定的总氮量来进行计算。

参考文献

[1] Cremer, M., *Z. Biol.*, **47**, 562(1906).

[2] Haber, F., Klemensiewitz, Z., *Z. Physik. Chem.*, **67**, 385(1909).

[3] Eisenman, G., Rudin, D. O., Casby, J. U., *Science*, **126**, 831(1957).

[4] Kolthoff, I. M., Sanders, H. L., *J. Amer. Chem. Soc.*, **59**, 416(1937).

[5] Pungor, E., Havas, J., Toth, K., *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **41**, 239(1964); *Z. Chem.*, 5, 9(1965).

[6] Frant, M. S., Ross Jr., J. W., *Science*, **154**, 1553(1966).

[7] Ross Jr., J. W., *Science*, **156**, 1378(1967).

[8] Stefanac, Z., Simon, W., *Chimia*, **20**, 436(1966).

[9] Severinghaus, J. W., Bradley, A. F., *J. Appl. Physiol.*, **13**, 515(1958).

[10] Guilbault, G. C., Montalvo, J. G., *Anal. Lett.*, **2**, 283(1969).

基本参考文献

1. R. A. 德斯特主编，殷晋尧等译，《离子选择性电极》，科学出版社，北京，1976年.
2. Eisenman, G. (ed.), "Glass Electrode for Hydrogen and other Cations", Marcel Dekker Inc., New York, 1967.
3. Cammann, K., "Das Arbeiten mit Ionenselektiven Elektroden", Springer Vertag, Berlin, 1973.
4. Koryta, J., "Ion-selective Electrodes", Cambridge Univ. Press, Cambrige, Eng., 1975.
5. Vesely, J., Weiss, D., Stulik, K., "Analysis with Ion-selective Electrodes", Ellis Horwood Ltd., Chichester, Eng., 1978.
6. Freiser, H. (ed.), "Ion-selective Electrodes in Analytical Chemistry", vol. 1, 2, Plenum Press, New York, 1978, 1980.

lizi zhuru

离子注入 Ion Implantation

汪泓宏 清华大学材料科学与工程系

1. **概述** …… 279
2. **基本原理** …… 281
2.1. 离子与固体的相互作用 …… 261
2.2. 阻止本领、离子射程和注入离子分布 …… 281
2.3. 沟道效应 …… 283
2.4. 辐照损伤 …… 283
2.5. 溅射和注入离子浓度极限 …… 284
3. **设备** …… 285
3.1. 离子注入机 …… 285
3.2. 离子源 …… 286
3.2.1. 弗里曼(Freeman)源 …… 286
3.2.2. 考夫曼(Kaufman)源 …… 287
3.2.3. 金属蒸气真空弧离子源(MEVVA) …… 287
3.3. 质量分析器 …… 287
3.4. 偏转、扫描和聚焦 …… 288
3.4.1. 偏转 …… 288
3.4.2. 扫描 …… 288
3.4.3. 聚焦 …… 288
3.5. 靶室 …… 288
4. **工艺及相关技术** …… 289
4.1. 离子注入工艺 …… 289
4.2. 离子束混合 …… 289
4.3. 离子束辅助沉积 …… 290
4.4. 等离子体源离子注入(PSII) …… 290
5. **应用** …… 291
5.1. 在半导体中的应用 …… 291
5.2. 在金属摩擦学中的应用 …… 292
5.2.1. 降低摩擦系数 …… 292
5.2.2. 增加硬度 …… 292
5.2.3. 改善耐磨性能 …… 292
5.3. 在金属耐腐蚀方面的应用 …… 294
5.4. 在改善金属抗氧化性方面的应用 …… 294
5.5. 在绝缘体材料中的研究与应用 …… 295
5.5.1. 陶瓷中的研究与应用 …… 295
5.5.2. 玻璃中的研究与应用 …… 296
5.5.3. 高分子中的研究与应用 …… 296
5.6. 在超导体中的研究与应用 …… 297
参考文献 …… 298

1. 概 述

离子注入是在真空条件下(10^{-4}～10^{-5}Pa)用高电压把离子直接射入材料表面的工艺过程。载能(一般为10～100keV)的入射离子射入材料表面后，与材料表面内的原子和电子发生碰撞，并把能量沉积在近表面的原子层(一般100nm量级)内，并在能量耗尽之后在材料的近表面层中停留下来，成为一种杂质原子；并在其经过的路径周围造成辐照损伤。这就是离子束掺杂(doping)。

离子注入使材料表面层的成分和结构发生变化，从而引起表面层的各种物理、化学、机械、电、光等性能发生明显的变化。有关离子注入与上述这些变化的关系的研究称为离子束表面改性研究。离子注入是多学科交叉的新兴学科，它是建筑在近代物理学、冶金学、材料科学、晶体化学、固体物理学，以及加速器技术等学科的发展与交融的基础上的学科。

离子注入的主要特点包括：① 原则上任何元素都可以注入任何固体材料(金属、合金、陶瓷、玻璃、高分子材料、半导体、超导体)，且不受热力学平衡条件的限制。例如，氮在钢中的溶解度只有0.001%，离子注入则可使钢表面的氮浓度达20%(原子)浓度。② 经离子注入的表面层结构往往处于亚稳态，如过饱和固溶体、非晶态等。③ 注入是个无外加热的过程，只要控制注入过程的发热，注入可以在室温甚至更低的温度下进行。因此，注入工件不会发生变形、氧化等情况。④ 注入原子与基体材料之间无界面，表面无“镀层”，因而无剥落问题。⑤

材料表面层中注入原子的分布，可用理论精确计算，或用仪器分析测定。

离子注入的主要缺点是：① 注入层毕竟太薄(仅0.1 μm量级)。② 离子束只能直射，深孔及形状复杂的零件表面难以处理（近年内新发展的等离子体源离子注入可部分克服这一缺点，详见4.4节）。③ 对其过程了解得还不够清楚。④ 除半导体材料外，工业应用还不普遍且有自身的局限性。⑤ 一次设备投资较高，且对其维护与使用的技术水平要求较高。离子注入的优缺点列于表1[1]。

表1 离子注入的优缺点

优 点	缺 点
1. 适用于各种离子和基体材料	1. 投资成本高
2. 注入浓度、深度的可控性好，重复性好	2. 注入深度浅
3. 可低温处理	3. 只能处理直射到的部位
4. 干净的真空处理	4. 过程不易理解
5. 注入不影响基体材料性能，不造成尺寸变化，可作精加工后的处理	5. 某些元素的离子源需专门制备
6. 全部处理过程由电器监控	6. 要求在真空中处理
7. 表面上无物质堆聚	
8. 注入离子的横向扩展小	
9. 功率消耗低	
10. 节省材料	
11. 无环境污染问题	

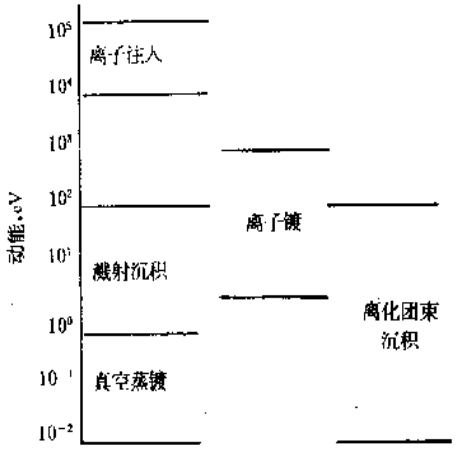


图1 几种物理气相沉积和表面改性方法的典型能量范围[2]

离子注入的入射离子能量很高，单个离子作用时间很短（10^{-12}～10^{-13}s）（工件实际处理所需时间取决于注入剂量和注入机束流强度；在用流强不大的注入机注入时，一般需要几十分钟到几小时）。离子注入的这种高能、快速特点，与其他相近工艺相比，是很突出的，详见图1[2]和图2[3]。

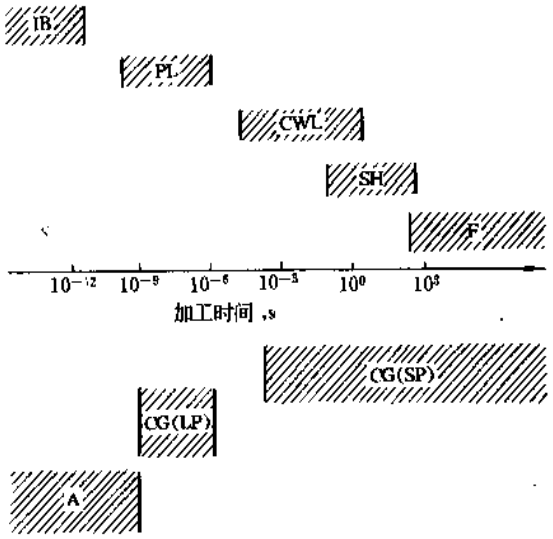


图2 几种束流处理和块状物体加热技术的加工时间比较[3]

CWL—连续波激光；F—炉内加热；IB—离子束；PL—脉冲激光；SH—快速块状加热 横线以下为半导体凝固过程 A—非晶态化；CG（LP）—液相晶体生长；CG（SP）—固相晶体生长

除了早先的一些研究以外，打开离子注入工业应用局面的是始于半导体的掺杂研究[4]。1955年柯辛斯(W. D. Cussins)已实验证实离子注入在掺杂的均匀性和精确控制结深方面具有潜在优势[5]。1957年肖克利(W. Shockley)[6]用注入后退火的方法消除注入引入的辐照损伤，从而为离子注入在半导体方面的成功应用开创了道路。1962年首次用磷注入硅制成核辐射线测量的探头。1963年由三位科学家提出的LSS理论，为离子注入的理论分析和计算提供了依据[7]。60年代中在半导体器件加工中逐步采用离子注入技术，并于1970年左右，已实现商业化，并逐步用来制造微电子器件[4]。与此同时生产了大量半导体注入用的加速器[8]。据1986年的资料估计，当时全世界约有2500或3000台注入机从事半导体注入工作[4,9]。

1973年英国哈威尔(Harwell)研究中心证实金属经离子注入以后可改变金属的摩擦系数等表面性能[10]，由此揭示了离子注入在金属表面改性方面应用的潜力。1978年该实验室公布了一批离子注入实际应用的例子，

证实切割纸张、橡胶的刀具，塑料注模，以及硅钢片冲模等工、模具，经氮离子注入后能延长使用寿命数倍[1]。这些成果拉开了各国研究离子注入在金属材料摩擦学方面应用的序幕。1980年前后，中国在几个大学和研究单位相继开展了这方面工作[11,12]。与此同时，在离子注入改善金属在耐水溶液中腐蚀和耐高温氧化方面应用的研究，也相继取得了进展[13,14]。例如，美国海军研究试验室在离子注入改善海军用航空轴承的耐蚀方面的研究[15]。总之，80年代前期，离子注入在金属表面改性方面的应用研究成为活跃的研究领域之一。1980年前开始离子束混合的研究。因离子注入有注入层浅的缺点，从70年代末和80年代初开始国内外研究者们逐渐把目光转向离子注入与真空沉积相结合的离子束辅助沉积的研究[16~19]。至今该方面的研究仍是较活跃的领域之一，例如在制备各种化合物膜（如，Si_3N_4，TiN，）方面显得比较活跃[20]。在绝缘体材料（包括陶瓷、玻璃、高分子材料）的离子注入表面改性方面的研究早已有所进展，80年代中日趋活跃[21]，直至近年[22,23]。

总之，继离子注入在半导体工业中得到成功应用之后的近20年内，在各种材料的表面改性方面的研究十分活跃，扩展的面较宽。但除在改善金属的耐磨抗蚀方面（主要是耐磨）有一些工业应用之外，其他绝大多数都只是研究成果，少有商用价值。国外虽已有一些专门从事金属注入的厂商，但数量不多，规模不大。1992年资料表明英国除哈威尔研究中心外还有两家这样的厂商，美国有6～7家，欧洲和日本还有少量。在这方面发展不快的原因除注入固有的缺点（如注入层薄、只限直射）外，主要是生产率较低，成本较高。最近已有一工业注入处理机的概念设计，试图以此提高其生产率[23a]。日本于1986年开始一个AMMTRA计划，拟用8年时间发展5个先进的工业规模的离子束系统，以便开拓离子注入在金属改性、高性能半导体器件制造，以及玻璃、超导体、绝缘体和有机材料方面的工业应用[24]。

2. 基本原理

2.1. 离子与固体的相互作用

载能离子射入固体表面，会产生一系列的作用与现象，其具体内容由图3示意给出[24a]。有关的必要说明见文献[25]。这些现象都来自入射离子与固体近表层原子相互作用的两个过程：与晶格原子的弹性碰撞过程（或称核碰撞过程）和与固体中的电子的碰撞过程（或称电子碰撞过程）。这两过程产生具有不同能量的粒子和射线，并从固体表面发射出来：电子碰撞过程可以产生X射线，光子，电子；核碰撞过程可能产生三种粒子——弹性背散射出来的入射离子，被溅射下来的固体（靶）原子，核反应产生的裂变碎片。在离子注入能量范围内一般不发生核反应。

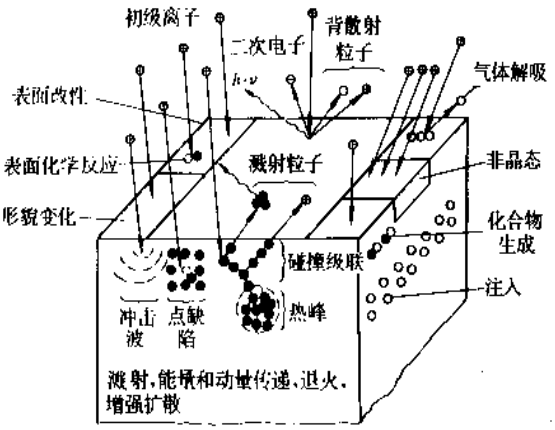


图3 离子与固体相互作用的基本过程示意图[24a]

其中，固体原子的溅射会对注入元素分布产生直接的影响，所产生的其他几种粒子或射线对注入过程没有明显的影响，而分别是几种现代仪器分析的重要基础[26]。例如，弹性背散射，或称卢瑟福（Rutherford）背散射（RBS），可用来分析注入元素在基体中的分布，测定薄膜厚度、成分等，适于测定轻基体中的重元素[27,28]。又如，离子束引起的核反应可用来分析注入层中的元素分布，适于测定重基体中的轻元素，称为核反应分析（NRA）[29]。

2.2. 阻止本领、离子射程和注入离子分布

入射离子的能量消耗于两种过程：与固体原子核的弹性碰撞和与固体中的电子的非弹性碰撞。它们可视为两独立过程。因此，沿固体深度方向单位距离（dx）的入射离子的总的能量损失可分为两部分：核碰撞损失和电子碰撞损失，并表示为：

$$\frac{dE}{dx}=\left(\frac{dE}{dx}\right)_n+\left(\frac{dE}{dx}\right)_e \tag{1}$$

式中右边的$\left(\frac{dE}{dx}\right)_n$、$\left(\frac{dE}{dx}\right)_e$分别除以$N$（单位体积内靶原子的平均数），其值分别用$S_n(E)$和$S_e(E)$来表示。

$S_n(E)$，称核阻止本领，表示能量为E的一个入射离子，在单位密度靶内，通过微分厚度dx传递给靶原子核的能量。

$S_e(E)$，称电子阻止本领，表示在与上述相同情况下传递给靶内电子的能量。

$S_n(E)$、$S_e(E)$与入射离子的能量(E)、原子序数和质量数(Z_1，M_1)以及靶原子序数和质量数(Z_2，M_2)直接有关。详细分析与计算它们与能量的关系，是个复杂的问题，涉及到两粒子碰撞的一些基本理论问题。已有不同模型来计算其中的屏蔽势问题。有关问题在中文书籍中已

有所介绍[30,31]。

LSS 理论用托马斯-费米势函数分别近似地求得两种形式的能量损失。在离子注入所用能量范围内，LSS 理论是适用的。

作为一个具体的例子，图 4 示出这两种能量损失率与入射粒子的能量的关系。总的来说，当入射离子速度小于电子轨道速度时（对于常用能量范围（<1MeV）的离子注入来说是这种情况），电子能量损失与入射离子的能量成正比。核碰撞能量损失在低能时随入射离子能量的增加而增加；当入射离子能量更高时，因为它与靶原子之间的动量交换时间的缩短，致使核碰撞能量损失随入射粒子能量增加而下降。在注入所用能量范围内，一般核碰撞能量损失是起主要作用的。

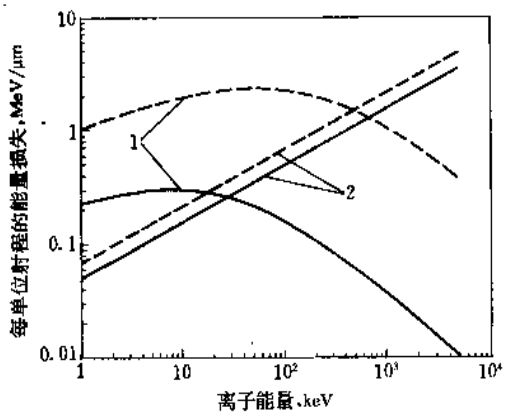


图 4 能量损失率与瞬时离子能量的关系
(Fe^+、N^+注入 Fe)[32]
—— N^+注入 Fe；1—核碰撞能量损失；
····· Fe^+注入 Fe；2—电子碰撞能量损失

这两种能量损失的变化曲线还随离子与靶原子组合的不同而变化。从图 4 所示的 Fe^+注 Fe 和 N^+注入 Fe 的两组曲线的比较中可以看出：对 N^+注入，相交点在 30keV 处；而对于 Fe^+注入，则相交点在 500 keV。所以，用高能量的轻离子（如 100 keV He^+）注入时，往往非弹性碰撞的电子能量损失占优势；而用低能量的重离子（如 10 keV 的钼离子）注入时，则往往是弹性碰撞的核能量损失占优势。例如，对 Si 靶来说，两种不同能量损失相等（即图中两曲线的交点）时的能量，对不同的入射离子是不同的：B^+是～10 keV，P^+～135 keV，As^+～750 keV。

核碰撞使入射离子的部分能量传递给晶格原子。固体晶格原子接受的能量大于离位阈能（E_d，一般取 25 eV）时，就发生离位，并在原处留下空位。直到入射离子的能量消耗到小于一定值（如 20 eV）之后，它就会在晶格中某处停留下来，成为一个掺杂原子。同时，被碰撞离位的晶格原子也在运动。如果能量足够，它们也会进行一系列的碰撞，并撞出一系列的次一级的离位原子。因此，在入射离子轨迹周围会发生一系列碰撞，形成许多离位原子，并造成晶体原子的排列混乱。所有这些碰撞都是随机的。所以，每个离子的轨迹及其最终停留位置可能是各不相同的。

离子注入所关心的是这些入射离子最终停留位置的统计分布。这可以通过计算来得到。

一个入射离子在固体中走过的曲折的路程的总长度称为总射程，以 R_T 表示（见图 5）。总射程在入射方向距离表面的距离，称为投影射程，以 R_P 表示。核碰撞还使入射离子改变方向；与电子的非弹性碰撞只损失离子能量，一般不改变其运动方向。许多不同入射离子的 R_T 在入射方向的投影形成一个分布曲线，如图 5 下部所示。曲线最高处距表面的距离为投影射程 R_P，偏差 ΔR_P 称投影射程的标准偏差。

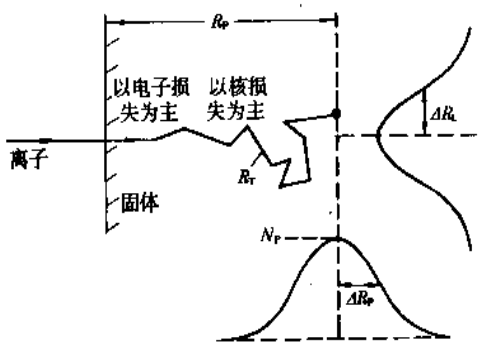


图 5 离子射程参数（R_T、R_P、ΔR_P、ΔR_L）定义示意图[4]

理论给出计算 R_T 的公式为：

$$R_T=\int_0^{E_0}\frac{dE}{(dE/dx)_n+(dE/dx)_e} \qquad (2)$$

按 LSS 理论求得 S_n、S_e，即可求得 R_T，并由此求得 R_P 和 ΔR_P。对于实际的离子注入工作来说，R_P 和 ΔR_P 是重要的参数。

若干文献已以表格形式给出不同能量的各种离子在不同元素和某些化合物中的投影射程（R_P）和标准偏差（ΔR_P）[11,21,33~37]，并有 TRIM 计算机程序可供计算 R_P 和 ΔR_P[38]。

图 5 下部曲线所示的距表面距离 x 处的注入元素浓度可表示为：

$$N(x)=N_{max}\cdot e^{-\frac{1}{2}X^2} \qquad (3)$$

式中 $X=(x-R_P)/\Delta R_P$；

N_{max}—— $x=R_P$ 处的峰值浓度。

该曲线下的全部面积为全部注入离子，即注入剂量 Φt［离子数/cm^2］。

$$N_{max}=\frac{\Phi t}{\sqrt{2\pi}\Delta R_p}\approx\frac{0.4\,\Phi t}{\Delta R_p}$$，单位为［离子/cm²］(4)

实验证明这套基于LSS理论的计算射程的方法，适合于大多数离子注入过程的。图6示出计算所得的不同能量的N离子注入钢中的浓度-深度曲线。

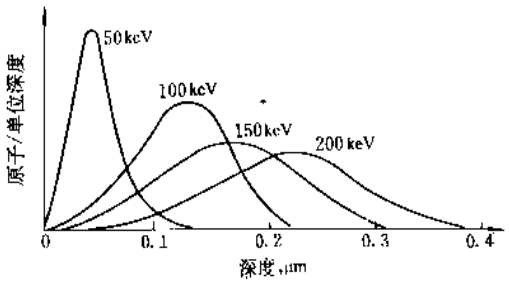


图6　注入的氮在钢中的分布

2.3. 沟道效应

当一束高度准直的离子束射入完美的单晶体时，且在入射束的方向与晶体的原子列或原子平面之间的夹角小于某一临界角 ψ_c（或 $\psi_{1/2}$，通常<1°）时，入射离子像进入一个管道或两堵墙壁之间一样，因受晶格原子的库仑屏蔽势 $U(r)$ 的作用，不再与晶格原子发生核弹性碰撞，因而也不产生离位原子，而只受到非弹性碰撞的作用，并在排列规则的原子列之间的沟道中振荡前进，并可进入到比上述射程大几倍的深度。这种现象称为沟道效应（channeling），是1960年发现的[39]。产生沟道效应的条件是：表面清洁的完美单晶，入射离子束高度准直（对于MeV量级能量的轻离子束来说，要求束的角散度0.01～0.05°），离子束流垂直方向的能量分量 $E_\perp \ll U(r)$。晶格中的间隙原子、位错、杂质原子甚至晶格原子的位移，都会引起与入射离子的碰撞而使入射离子偏离原有方向，从而跃出沟道，称为退道（dechanneling）。

对于一般材料的离子注入，沟道效应并不重要，因为多晶体的各晶粒取向是杂乱的。对于单晶体，大剂量注入也会使其原子的规则排列受到破坏。在个别情况下，沟道效应又难以避免，如以低能量、重离子注入单晶靶时，此时临界角可大至几倍，且一个单晶有多个方向可产生沟道效应。

在某些半导体器件中，可利用沟道效应进行小剂量的深层注入。沟道技术已发展成进行杂质在晶格中的位置的精确测定、晶格损伤程度的测定、成分和结构测定等多种研究的现代分析方法，称沟道背散射技术[40]。

2.4. 辐照损伤

当固体晶格原子接受的能量大于离位阈能（E_d）时，就发生离位，并在原处留下一个空位，而离位原子最终在晶格某间隙位置停留下来。这样形成的空位-间隙原子对就称为辐照损伤。如2.2.节中所介绍的，入射离子本身、初级离位原子、第二级、第三级、…第 n 级离位原子都可能相继形成许多这样的空位-间隙原子对。这种离位碰撞的成倍再成倍的繁衍过程称为碰撞级联（collision cascade）。而整个过程只在 10^{-12}～10^{-13} s 时间里完成。在入射离子轨迹周围，形成一个椭圆形区域，通过核碰撞而沉积下来的绝大部分能量都在这个椭圆区内（见图7a）。图7（a）除表示一个入射离子的轨迹外，叉号（×）示意为发生核碰撞能量沉积的地方，椭圆轮廓线表示该处的核碰撞能量沉积密度已降为该区内峰值的10%。碰撞以及所有离子、离位原子的运动轨迹都是随机的。大量入射离子的碰撞级联可能有所重叠。

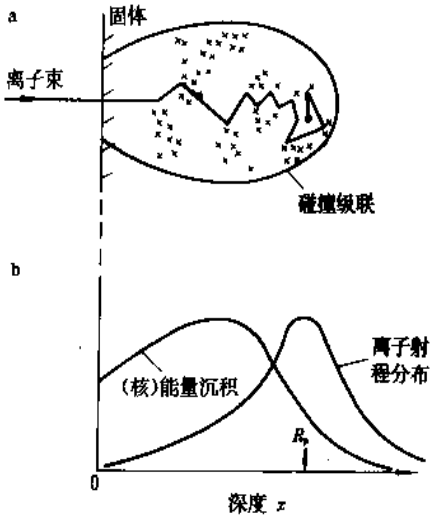


图7　核碰撞能量沉积示意图[4]
a. 单个入射离子轨迹及核碰撞能量沉积区；
b. 离子射程和(核碰撞)能量沉积密度分布曲线

大量离子核碰撞的能量沉积密度是深度的函数。基于LSS理论，可用分析法把能量沉积密度分布计算出来[41]，或以表格形式表示出来[36,37]，亦可用蒙特卡洛模拟计算方法把单个的碰撞级联和大量的级联的平均值计算出来，并把每个离子的轨迹都描绘出来[42,43]。图7b示意给出能量沉积密度沿深度分布的曲线[4]，这也就是辐照损伤的分布。核碰撞能量沉积分布比射程略近表面一些，且其形状更不像高斯分布一些，具体参数取决于 E，Z_1，Z_2，M_1，M_2。

根据能量沉积密度和碰撞级联尺度，可以估算出离位原子的数量和分布。用线性级联理论可以算出每个离子产生的离位原子数[44,45]：

$$N_d(E)=0.42\,\nu(E)/E_d \qquad (5)$$

式中　E_d——离位阈能；

$\nu(E)$——能量配分函数，即总能量中核碰撞能量损失的分额。

注入过程是复杂的，上述由线性碰撞理论得到的结果并不能解释某些情况。20世纪50年代曾用峰的概念来解释辐照效应[46,47]，1980年前后人们又重新重视峰的概念，并以此来解释注入所遇到的一些情况[48]。有关峰的概念在参考文献［12］中已有初步介绍。

对于半导体和金属，电子碰撞过程一般不造成损伤。但在绝缘体中，电子能量过程可能成为产生损伤的主要原因。例如，在碱金属卤化物的离子晶体中，轻离子轰击时，电子能量损失过程将起主要作用，并能比核碰撞所产生的大几个数量级的损伤[49]。

在半导体电子材料中，辐照损伤是有害的。它会急剧缩短少数载流子的寿命。大剂量的注入会使半导体转变成非晶态。共价键的半导体比金属或合金更易形成非晶态。半导体中的辐照损伤可用退火方法（加热或激光束、电子束）加以消除。

辐照损伤对于改善金属和合金的耐磨损和抗腐蚀性能是有利无害的。因而不必用退火来消除。注入使金属表面层中增加许多杂质原子和缺陷，体积会有所膨胀，但极薄的注入层受到基体材料的约束，结果使表面层处于压应力状态，有利于阻止裂纹萌发和扩展。某些元素（如碳、氮）的注入，能析出化合物，从而使表面得到强化。在适当的离子-基体配合、适当的注入剂量和温度条件下，注入的金属表面能形成非晶态。非晶态能使金属的抗蚀耐磨等性能改善很多。

一定条件下，陶瓷表面经注入后也能成为非晶态。非晶态的玻璃经注入后表面会发生晶化。

2.5. 溅射和注入离子浓度极限

溅射是载能离子轰击固体时，固体表面原子或离子获得超过表面结合能（一般为3～5eV）的能量而逸离表面、进入真空的现象。溅射作用使固体表面不断被磨蚀(erosion)；在大剂量时，磨蚀十分明显，会影响注入离子的浓度分布，并使注入原子的浓度受到限制。

溅射现象在自然界中就存在，如月球或其他天体受到等离子体粒子（如太阳风）的撞击就能引起其表面的溅射[50]。早先在研究真空放电现象时（1853年）所发现的放电管玻璃内壁上金属沉积的现象[51]就是由溅射所造成。1902年Goldstein发现离子轰击引起的溅射造成了这种金属沉积[52]。经过几十年的许多实验和理论研究，积累了大量实验资料并提出了不同的理论解释。1969年提出的理论较为完整[45,52]。除离子注入外，溅射还与离子束沉积、溅射镀膜技术以及二次离子质谱等现代仪器分析方法有关。近年来已出版一些中文资料，介绍溅射试验、理论和应用[53～55]。

溅射现象和理论都比较复杂。虽已有一些理论解释和计算模型，但还有许多问题正在研究，有待解决。其根本问题还是载能粒子与固体的相互作用问题。按照Sigmund溅射模型，溅射主要由核碰撞过程所引起，主要分三种情况，如图8所示。第一种情况，适于H、D等轻离子轰击，初级离位（反冲）原子没有足够能量来碰出高次离位原子，主要表现为表层的初级离位原子被溅射掉。第二种情况称为线性碰撞级联。即，初级反冲原子具有足够能量撞出高次离位原子，但因后者数量不多，它们之间的相互碰撞可不予考虑。第三种情况为离位峰，此时碰撞、离位在小范围内频繁发生，大量原子都在无序地运动着[52,53]。

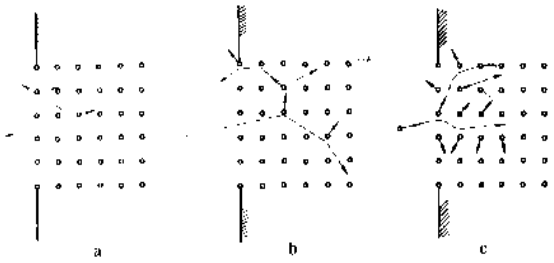


图8　弹性碰撞引起溅射的三种模式

a. 单纯碰出；b. 线性级联；c. 离位峰

此外，另一种引起溅射的机制是电子激发。在绝缘体中，激发电子态具有足够长的寿命来引起原子的运动，从而导致表面溅射[52]。

一个入射离子所溅射出的靶原子数量，称为溅射产额（S）。不同溅射情况下的S值可以差别很大（10^{-5}～10^{3}），一般在10^{-1}～10之间。1～10%的被溅射粒子为二次离子（具体比例与入射离子种类的关系较大）。

在离子垂直注入非晶态固体靶的情况下，由线性碰撞级联理论可计算得到溅射产额[44,45,52]：

$$S=\frac{0.042}{E_b}\cdot\alpha\cdot S_n \tag{6}$$

式中，E_b为表面结合能（通常可用升华能代之），α是靶（M_2）与离子（M_1）的原子量比（M_2/M_1）的函数，S_n为核阻止本领［见公式（1）］。由于E_b值的不同，相近质量的元素靶在相同轰击条件下的溅射产额可以差别很大。例如，在相仿条件下，铜的溅射产额是铁的5倍[4,56]。

公式（6）是在一定假设条件下得到的，对于入射能量低、轻离子溅射、高密度级联引起的溅射等情况，公式（6）需修正或改变[53]。

溅射产额还与入射离子能量和种类、束流强度、入射角（入射离子方向与表面法线之间的夹角）、靶材、总剂量以及晶体状态与方向等有关。形成合金或化合物之后，

各元素的溅射产额都会发生十分显著的变化，并会出现择优溅射、表面偏析等现象。这些方面已有许多研究和综合介绍文献[33,53,56]。

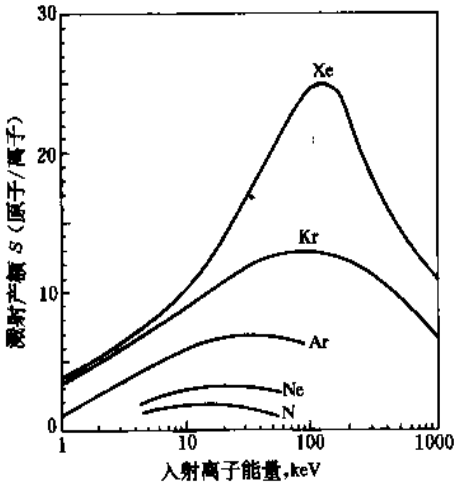


图 9　不同离子轰击多晶铜时入射离子能量与溅射产额（S）的关系

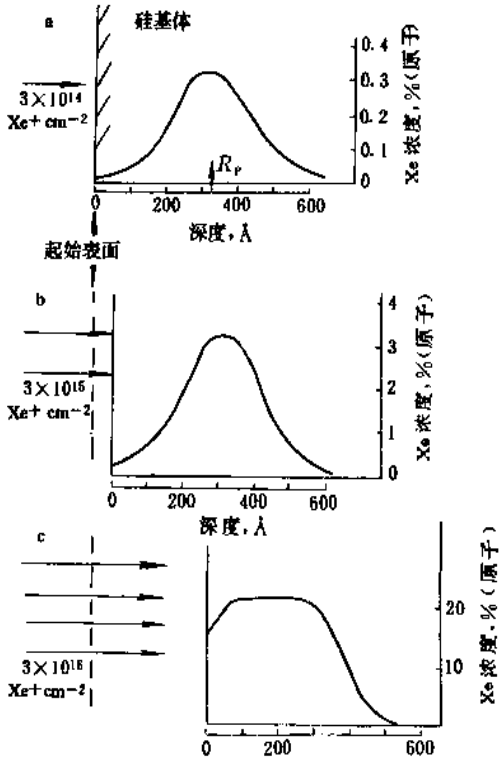


图 10　溅射引起 40 keV 注入的 Xe^+ 在 Si 中的浓度分布的变化

1Å＝0.1 nm

一般说来，低的靶原子表面结合能，重的入射离子，中等入射能量（如，约 100keV），高的入射角（但不大于约 70°）都是得到大的溅射产额的有利因素。

几种不同离子垂直轰击多晶铜时的入射离子能量与溅射产额之间的关系示于图 9[32]。值得注意的是图中曲线的形状与图 4 中核碰撞能量损失的相近似。从图 9 中也可看到溅射产额的意义，譬如，以 50keV Ar^+ 垂直注入多晶铜为例，其 S 值约为 7。因此，当注入 Ar^+ 达 10^{17} Ar^+/cm^2 剂量时，则有 7×10^{17}Cu 原子/cm^2（相当于 360 个原子层厚）被溅射掉。这个溅射层厚度虽然难以测出，但已是 50 keV Ar^+ 的射程（95 个原层厚）的数倍。所以在这样的条件下，起先注入的原子将被全部溅射掉，留在铜表层内的 Ar 原子只是后期注入的小部分原子。

随着注入剂量的增大，注入层中注入离子浓度分布逐渐发生变化，并达到一注入极限浓度，见图 10。图 10.a 说明，当用 40 keV Xe^+ 注入硅达低剂量（3×10^{14} Xe^+/cm^2）时，Xe 在 Si 中呈高斯分布。当注入剂量增加到 3×10^{16} Xe^+/cm^2 时，表面溅射掉约 26 nm（正好是射程值），浓度分布出现一个平台（图 10.c）。这个平台所示浓度值就是该条件下，Xe^+ 注入 Si 的注入极限浓度[4,57]。

根据简单的溅射模型分析[58]，可计算出在元素靶中注入元素的最大浓度值。稳态下最大注入浓度为：

$$\frac{N_1}{N_m}=\frac{r}{S-1} \tag{7}$$

式中 N_1 和 N_m 分别为注入元素和基体（靶）的原子密度，S 是基体的溅射产额，r 是表面上的基体元素和注入元素的溅射产额之比，即择优溅射因子，通常在元素靶注入时可以取为 1。

3. 设　备

3.1. 离子注入机

离子注入是用加速器来实现的。注入用的加速器的功能是产生各种所需的离子，形成有一定流强的离子束，并使之加速到所需的能量，均匀地射到工件表面上。注入机一般包括几个系统：① 离子源。② 离子束引出和加速。③ 质量分析器。④ 束流聚焦和扫描。⑤ 靶室。此外，还需有真空系统，以便使各部分保持在不低于 10^{-4}Pa 的真空中。

自 1932 年第一台加速器在英国问世以来，加速器在加速粒子种类、电压、流强以及应用等方面得到很大的提高和发展[59]。60 年代中以来由于离子注入在半导体中的成功应用和推广，注入机发展很快[18]。据 1986 年的资料，全世界用于半导体注入的机器约已有 2500～3000 台[4,9]，用于非半导体材料应用的注入机，当时英国较多，共有 8 台[9]。英国 Harwell 研究中心于 1975 年发展的第一代用于金属材料的注氮机(PIMENTO)，流强为 4mA，

表2　新发展的注入机的性能[20]

项目名称①	能量	束流	离子	注
高能量				
FOM	1MeV	25 μAN+	气体、金属	质量分析
日立	0.5～4MeV	>1 mA	气体、金属	
高流强				
Danfysik(CHORDIS)	200 keV	5～40 mA	气体、金属	质量分析
Cororado State Univ.	80 keV	50 mA	气体	多电荷态
MEVVA	10～300 keV	1 A/脉冲(平均 20 mA)	金属	脉冲、多电荷态
Raduga(Tomsk)[62]	40 keV	0.5 A	气体、金属	脉冲、多电荷态
Nissin Electric[64]	100 keV	>100 mA	Al,Si,Cu,Sc	气相源负离子

① 各设备的参考文献详见[20]。

能量为90 keV，照射面积为100×200 mm²。其第二代大型工业零件注入机约于1980年前后建成，45 mA，100 keV，可照射直径为800 mm，靶室尺寸 ϕ2.6m×2.6m[60]。

注入机型号已有很多种，需要根据注入要求(离子种类、能量、束流强度、工件尺寸、批量大小等)专门设计或选用。文献[33]已列表给出80年代以前的16种研究或工业用的注入机的参数。半导体注入用的注入机，因注入浓度要求较低(10^{14}～10^{15}离子/cm²)，一般流强可以较小，注入离子主要是B、P、N、As等掺杂元素，但要求纯净，所以必须有质量分析器。金属材料等的表面改性用的注入机，要求注入浓度高(10^{17}～10^{18}离子/cm²)，需大流强，以减少处理时间，但纯度要求不那么严，可不用质量分析器。常用的是注入氮，有时也需要注入金属离子。因需多方位注入，靶室内需有能多维运动的夹具。

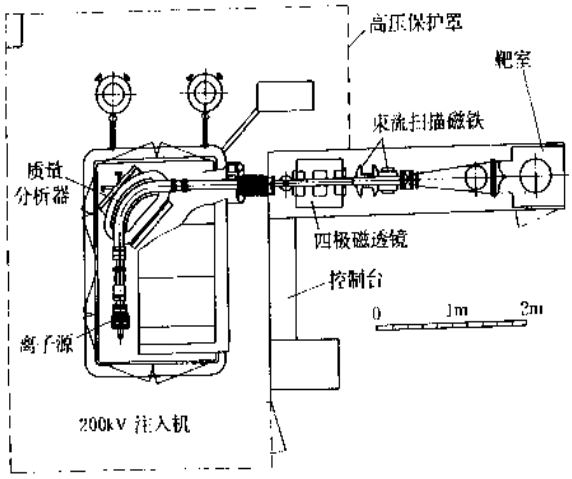


图11　大流强注入机 Danfysik 1090-200[66a]

表2列出几种近年来新发展的表面改性用注入设备的型号和参量[20]。其中有一些采用新型离子源，独具功能。如，采用MEVVA源的设备适于注入金属离子(见3.2节)，Raduga机采用高频脉冲源，能在Fe的较深表面内产生高密度的位错[61,62]。负离子源的注入机可注入负离子[63～65]。

图11示出丹麦研制的Danfysik 1090-200注入机示意图(参数见表2)。其靶室工作台有水冷，能转动，倾斜以及上下运动，且束扫描与靶台运转都可由计算机控制，以提高工作效率，和确保工件所需部位的注入[66,66a]。

3.2. 离子源

离子源是使原子或分子发生电离，并从中引出离子束流的装置。离子源有许多种，各有特点，适用于不同的目的，如，核物理研究、聚变研究、离子注入、同位素分离、离子探针、火箭推进、质谱分析仪、离子磨等等。对离子源的要求是：产额大，离化率高，能量发散低，亮度高，发射度低(一种离子光学特性)，使用寿命长，规定的束流形状，以及根据需要便于更换不同种类的离子等。离子源根据束流的不同，有正离子源、负离子源、极化离子束三大类[57]。

离子源中发生的基本过程是稀薄气体的放电，即形成等离子体(另见等离子体技术)。由此可通过不同的物理过程获得所需的离子，如，获得离子注入常用的正离子的物理过程有电子碰撞，表面离化，火花放电，激光放电，场离子化，热离子化，溅射等。放电场外加一吸极(一外加电压)便可使所需离子吸出，并形成离子束。等离子体周围常用磁场来约束，并有利于离化率的提高。

常见的一些离子源在中文资料中已有所介绍[34,68]。这儿仅介绍三种常用的或新发展的离子源[60,69]。

3.2.1. 弗里曼(Freeman)源

Freeman源是一种应用较广、流强较大的离子源。它最早用于同位素分离，除可提供气体的离子外，还可提供各种金属离子。图12是弗里曼源的示意图。图12中偏心穿过的钨丝为电流加热的热阴极，它靠近长方形的引出孔(阳极)。束流引出系统由三个长方形电极构成。工作时

有两个正交的磁场起作用：外磁场（约 10^{-2}T）和电流通过热阴极时所形成的环形磁场（约 2×10^{-3}T）。这种结构使等离子体工作稳定。炉子用于蒸发固体物质。因此，该源可引出大多数元素的离子束。B^+、P^+、As^+都可达 mA 量级（加大方孔可获 30 mA P^+、As^+束）。近年来已有所改进[69]。如，用铼丝代替钨丝可提供 10 mA 的氧离子，工作达 40h 之久[70]。

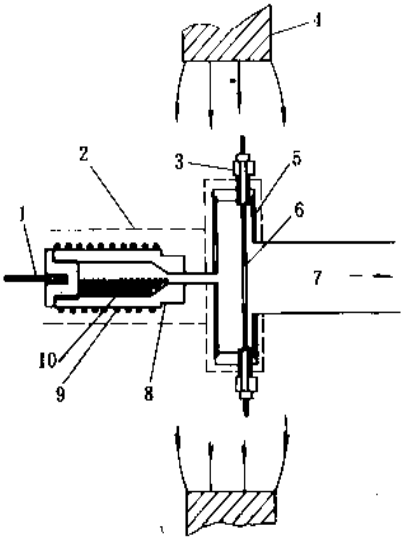


图 12　弗里曼(Freeman)源
1—热电偶；2—热屏蔽；3—氮化硼衬套；
4—外磁极；5—石墨放电室；6—阴极灯丝；
7—离子束；8—氮化硼炉子；9—加热线圈；10—固体炉料

3.2.2.　考夫曼(Kaufman)源

又名多磁极会切场离子源[71]，多极源[69]，宽束源[72]，多孔源[60]俗称"桶源"[60,69]。如图 13 所示，灯丝为

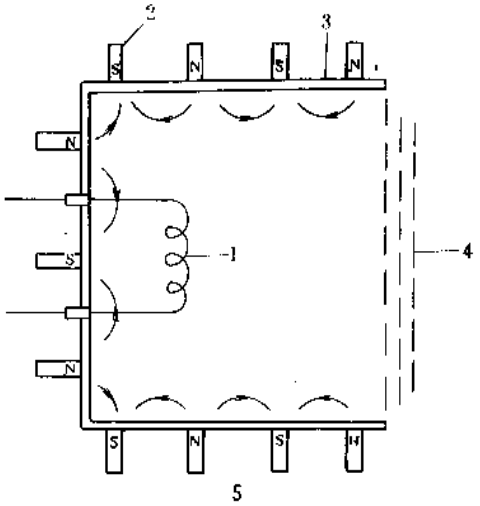


图 13　考夫曼(Kaufman)源
1—灯丝；2—磁极；3—阳极；4—栅网吸极；
5—磁极会切场

阴极，发射电子，壁为阳极。壁外多对磁极约束电子在放电室内运动，从而提高离化率。吸极可用二三层多孔栅网。弧形栅网可引出聚焦离子束。经过近 20 年的改进与发展，试验过直径从 1 厘米到数十厘米的装置，流强分别从数毫安到数安。在 1988 年，直径为 38cm 的源已商业化[72]。因束径大，难以用质量分析器，适于纯气体的直接注入。已广泛用于离子束辅助沉积，刻蚀，以及大型工业用注入机。例如，英国 Harwell 大型注入机应用考夫曼源，其束流达 30～100 mA，可直接均匀照射 0.5 m^2 或更大的面积，致使注入成本下降到 5～20 分之一[60]。

3.2.3.　金属蒸气真空弧离子源(MEVVA)

金属蒸气真空弧(metal vapor vacuum arc，MEVVA)是在真空中两金属电极之间的等离子体放电[73]。MEV-VA源示意图如图 14 所示。圆筒形金属阴极与阳极之间的电弧使金属表面原子蒸发并电离。吸极引出金属离子束流的平均电流可达 20mA，脉冲金属离子束流可超过 1A。适用于引出从 Li 到 U 的 30 多种元素和化合物（如，LaB_6，SiC，TiC 等）的离子束流。80 年代末以前曾发展出 4 种型号[73]。国内亦已研制出几种 MEVVA 源[73a]。因常产生多电荷离子（3^+或4^+），因此可达高的注入能量，如 400 keV。从而使直接注入的金属离子达较深的深度[60]。

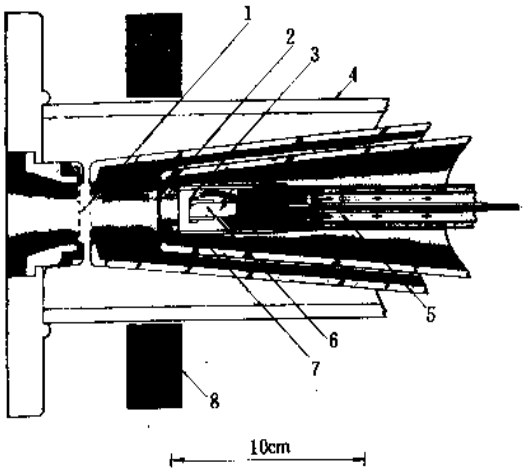


图 14　金属蒸气真空弧(MEVVA)源
1—吸极栅网；2—阳极；3—触发电极；
4—耐热玻璃真空室；5—冷却流；6—阴极；
7—石英套；8—磁场线圈

3.3.　质量分析器

离子束中必然含有残余空气、扩散泵油蒸气，以及来自离子源的杂质离子。对于要求高的注入（如，半导体的注入），这些杂质离子必须用质量分析器加以去除。质量分析器有磁分析器、正交电磁场分析器、四极质量分析器

和高频质量分析器等多种。注入机中广泛应用的是磁质量分析器。

磁分析器实际上只是处于大电磁铁两极之间的一段弧形真空盒(见图11)。其基本原理是带电粒子在磁场中运动时受到洛仑兹力的作用而发生偏转。以速度 v 运动的、质量为 m、荷电量为 q 的离子,在磁感应强度为 B 的磁场中运动时,其运动轨道的曲率半径应满足:

$$B \cdot r = m \cdot v/q \tag{8}$$

其中,离子速度 v 直接与离子的能量 E 和质量 m 有关:$v=\sqrt{2E/m}$。

因此,在 B、E 一定的情况下,曲率半径 r 与离子的质量和荷质比(m/q)有直接的关系。这样,在不同的 r 处可以得到不同质量的离子,从而把所需离子与其他杂质离子分离开来。

具有相同荷质比的离子与分子离子会发生混淆,这是在使用中应注意的问题。譬如,O^+ 与 CH_4^+,CO^+ 或 N_2^+ 与 Si^+,Si^{2+} 与 N^+ 分别都有相同的荷质比,因此相互不能区分。

3.4. 偏转、扫描和聚焦

3.4.1. 偏 转

偏转离子束的目的是去除束流中的中性粒子。中性分子(或原子)是在离子束传输过程中因离子与残留气体分子发生碰撞并交换电荷而形成的。去除中性束的方法很简单:在靶室前让离子束通过一对平行板所形成的电场,离子束在发生5°左右的偏转之后进入靶室,而中性束因不受电场作用,继续直线前进,从而不进入靶室。

3.4.2. 扫 描

通常离子束流的截面是较小的(直径约几毫米),且在这小截面内分布也不均匀。为使在较大的面积上注入均匀,需加扫描系统。扫描的方法通常有静电扫描(或磁场扫描)、机械扫描和两者混合扫描三种。

机械扫描是在离子束不变动方向的情况下,通过靶片在 x、y 两方向的机械运动来实现的。

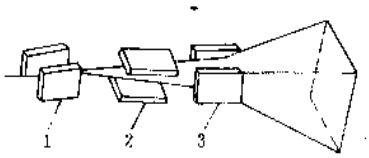


图15 偏转和扫描系统
1—偏转;2—纵向扫描;3—横向扫描

静电扫描则是在靶片静止情况下,通过周期变动两平行板电极之间(离子束从中穿过)的电势差来实现的。静电扫描的原理是当离子束穿过两平行板之间所形成的电场时,离子束受静电库仑力的作用,在垂直于平行板方向发生偏离[34]。一对平行板电极控制离子束 x 方向扫描;另一对控制 y 方向扫描,详见图15[12,68]。

静电与机械分别控制一个方向的扫描,这就是混合扫描法。

3.4.3. 聚 焦

在加速器中,离子束从离子源到靶室要经过几米的距离。在此传输过程中,离子之间的相互排斥力、离子与残余气体分子碰撞而产生的散射,都能造成离子束发散,束斑增大。因此需要聚焦。离子束不同于可见光,不能用光学透镜会聚或发散,但可凭借电场、磁场的作用来实现。处于一条直线上的两个不同电位的圆筒之间所形成的不均匀电场,对于从中通过的离子束来说,有聚焦作用。这就构成一个静电透镜。束流在真空中连续通过处于不同电位的同轴圆筒,不但得到加速,且不断得到聚焦[59]。此外,注入机中常采用四极透镜来聚焦。四极透镜分磁透镜和静电透镜两种。它们的原理是类似的。如,静电四极透镜由四个正负相间的电极均匀分布在束流外的同一圆周上。当一束发散的正离子束沿轴向通过此圆时,不同位置的离子所受到电场的作用力的大小和方向各不相同。其总的结果是使离子束在两正极之间向中心靠拢,而在两负极之间则更为发散,即形成长条形的束截面。经过在轴向分隔一定距离、极性相互成90°的2~4个这样的静电器极透镜之后,离子束就得到较好的聚焦。

在金属表面改性用的大型注入机中,采用大直径的离子源进行大面积的直接照射。这时毋需使用质量分析器、偏转、聚焦等系统。

3.5. 靶 室

靶室是工件经受离子注入的容器。靶室可大可小、可简可繁,都取决于需要。靶室常专门配置真空机组,以保证真空度和更换工件的方便。注入宜采用垂直注入方式。避免斜入射,否则注入深度浅,且溅射较大。斜入射可获得均匀的浓度分布,必要时才被采用。

靶室常配备一些附属装置,以完善其多种功能:

(1) 束流积分仪,用以测定注入剂量。

(2) 二次电子抑制栅,避免因二次电子引起的束流测量误差。

(3) 蒸汽冷凝器,实为一根可灌液氮的冷却管,用以去除水汽和杂质气体。

(4) 可转动的工件夹持装置,以确保工件各面注入均匀。新型注入机中已采用计算机控制工作台的多方位的运动[66]。

(5) 靶室的冷却、加热装置。

此外，还可按需要增设各种附件。例如，在批量注入半导体材料时，可采用专门设计的自动换片装置等[68,74]。

图16示出三根曲轴在大型离子注入机靶室中经受800mm直径束斑的氮离子注入的情景[9,75]。

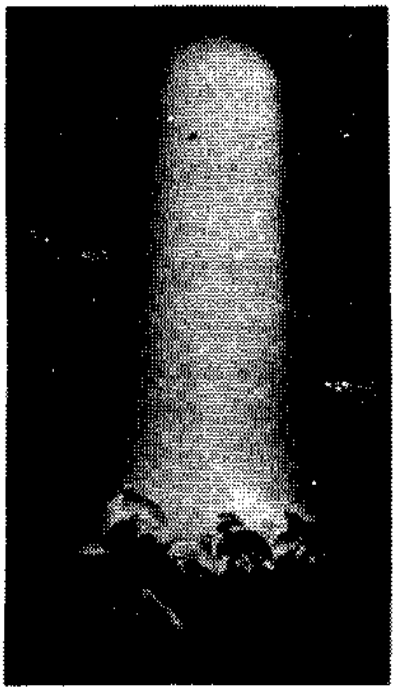


图16 三根曲轴在大型注入机的靶室中进行注氮处理[9]

4. 工艺及相关技术

4.1. 离子注入工艺

离子注入设备及其操作较复杂，但工艺本身并不复杂。只需将试样或工件牢固地置于靶室样品台上，使各部分设备处于10^{-4}Pa以上真空度，然后开动注入机，调节出所需种类和价态、能量的离子束，并使之均匀地注入到工件表面。需控制的参量包括：① 各部分的真空度；② 离子种类和价态；③ 注入电压，即离子能量；④ 束流强度；⑤ 注入时间，即总剂量；⑥ 注入时工件的温度。

为保证质量，注入时尚须注意：① 工件表面应保持光整、清洁。虽然在原则上表面有薄的氧化膜存在时，离子仍能穿过，但毕竟会带来杂质并影响注入深度。② 注入后工件表面常出现棕褐色薄膜。这是扩散泵的油蒸气辐照分解所形成的产物。因此保持系统洁净和良好的真空度是必要的。③ 工件表面尽可能与离子束保持垂直。④ 工件与样品台保持良好的热、电接触，必要时样品台可冷却或加热。此外，更换试样时，要防止静电高压击人。

4.2. 离子束混合

离子束混合(ion beam mixing)是镀膜与离子注入相结合的方法[4,60,76]。具体可分两类：单层膜混合和多层膜混合。单层膜混合，亦称反冲注入，是用离子束轰击使镀层材料与基体材料界面原子发生混合的过程，见图17a，b。按注入条件以及界面混合层范围的不同，单层膜混合又分部分混合(或称离子缝合，ion stiching，见图17a)和完全混合两种。多层膜混合，则使交替镀制的两种材料的多层膜之间发生混合，基体常用硅单晶、Al_2O_3单晶等，只起衬底作用，不参与混合(见图17c)。离子射程，在单层膜混合中取在界面处；在多层膜混合中取在多层膜中央处。

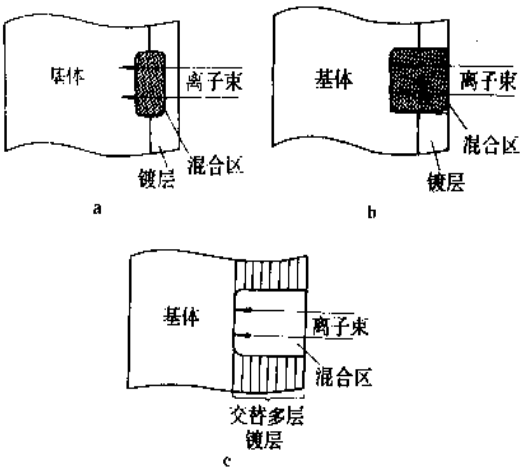


图17 离子束混合[76]

a. 部分混合(离子缝合)；b. 完全混合；c. 多层膜混合

在单层膜混合中，离子缝合的目的是增加镀层与基体的结合强度，并使镀层密实。完全混合则是给基体表面掺入镀层元素，使形成合金层，代替镀层元素的直接注入。轰击的离子除用惰性气体离子(如Ar^+、Kr^+、Xe^+)，有时亦用活性元素离子(如N^+)，以便在混合层中生成化合物，强化表面。

多层膜混合常用来研究两种膜层材料的离子轰击效果(如形成固溶体、化合物、非晶态)及其变化规律[77]。所形成的合金的成分取决于两材料原先膜厚的比例。多层膜混合通常用惰性气体离子来轰击。

离子束混合的优点：① 添加合金元素的量不受限制(直接注入的浓度受溅射的限制)。② 不用金属离子源就可获得表层高浓度的金属掺杂。③ 金属表面改性常用较高的注入剂量(10^{17}～10^{18}离子/cm^2)，而离子束混合只要用低的剂量(～10^{15}离子/cm^2)就可达到高的表面合金浓度。④ 离子缝合可使镀层密实并使其与基体的结合牢固。⑤ 多层膜混合可以研究全成分范围内的注入合金的变化情况。

离子束混合的机制是复杂的，主要有三种机制在起作用：反冲注入原子，碰撞级联，辐照增强扩散[76]。前两者都是由核弹性碰撞所引起。辐照增强扩散是因辐照产生的大量空位，致使扩散系数增加几个数量级。辐照增强扩散引起的混合的效果与温度有关，只在一定温度（如室温）以上起主要作用。在一定温度（如室温）以下，造成混合的主要原因是碰撞作用。

离子束混合已有大量研究成果发表[78,79]。虽然至今没有商业应用，但有希望在金属的表面改性和半导体器件加工中得到应用[76]。例如，钢的表面先镀 MoS_x（$x=1.7$），然后用 400 keV Ar^+ 轰击到 $3\times10^{15}\sim1\times10^{16}$ 离子/cm^2 之后，镀层变成非晶态，且膜层密实到接近块状 MoS_2 的密度，摩擦系数达 0.04，且与钢球的对磨的寿命延长到 5 倍[79,80]。

4.3. 离子束辅助沉积

离子束辅助沉积（ion beam assisted deposition，IBAD），亦即动态离子束混合，是同时（或顺序）进行真空镀膜和离子注入的一种新型镀层方法[12,60]。图 18 为离子束辅助沉积示意图[60]。图中用电子束蒸发来镀膜，也可改用离子束溅射镀膜来代替，称双束镀（dual ion beam deposi-tion，DIBD）。注入源一般用考夫曼源。离子束辅助沉积可有多种名称，如离子束增强沉积（ion beam enhanced depo-sition，IBED）、离子辅助镀（ion assisted coating，IAC）、离子气相沉积（ion and vapour deposition，IVD），其实质都是相同的。80 年代初发展的两种设备图见文献[12,81]。

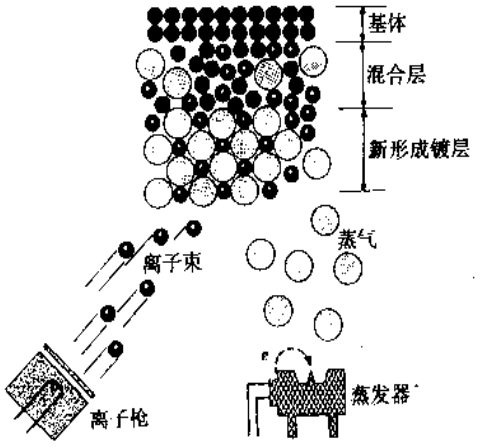


图 18　离子束辅助沉积示意图[60]

离子束轰击加入薄膜沉积过程，具有如下一些优点：① 镀膜前表面经受离子束清洗。② 基体-镀层的界面混合能够增强镀层结合力。③ 低能（如 0.1～1.0 keV）轰击使镀层密实，避免镀层中产生孔洞，其原因在于碰撞产生的离位原子具有侧向活动能力。④ 低温过程有利于形成等轴细晶粒镀层。⑤ 因溅射产额是与被溅射原子的表面结合能成正比，因而在多组元情况下，那些表面结合能较低的组元原子被择优溅射掉，有利于改善结合力。⑥ 易使共价键或离子键的镀层非晶化，从而使之呈显非晶态表面的减摩、抗蚀等优良性能。

目前的一种趋势是采用低能离子注入，控制镀层成分，得到化合物膜。如，沉积 Si 的同时用 N^+ 轰击以获得 Si_3N_4 膜[82]。某些活性较强的金属（如钛），很易得到化合物膜。如在 500 eV Ar^+ 轰击下，只要气氛中含有很低分压（如 $\sim10^{-4}$ Pa）的氮气，就可使钛表面全部转变成 TiN[83]。多种化合物膜和金刚石膜等都在试验、研究之中[20]。

4.4. 等离子体源离子注入（PSII）

等离子体源离子注入（plasma source ion implantation，PSII）是美国威斯康新大学于 1986 年研制成功的[84]，设备已商业化[85]。它可以进行 10～100 keV 的气体元素离子（如 N^+）的注入，且得到在注入机中注入相似的效果，只是设备大为简化，成本较低，最大的特点是工件的全方位注入。

等离子体源离子注入是直接把工件（靶）放在离子源中进行的，即，在容器外围有磁条的、气压为 $10^{-1}\sim10^{-3}$ Pa 的真空室中，由另一热灯丝引发并进行气体放电的环境下进行的。因此，亦称等离子体浸没离子注入（plasma immersion ion implantation，PIII）[86]。当一个脉冲负高电压（$-10\sim-100$ kV）加到浸于等离子体中的靶（负极）上时，靶周围立即形成一个“鞘层”。等离子体是电荷呈中性的，它与负电极之间的区域（一般约为 cm 量级）就是等离子体鞘层。在脉冲维持期间，鞘层以离子声速的速度（约每 ms 数 mm）迅速膨胀。每次脉冲使鞘层以内的全部正离子从靶的四周垂直轰击靶表面（见图 19）。这就形成一次脉冲注入。其总的注入剂量可以根据脉冲长度（如 30ms）、等离子体密度、靶和鞘层的直径等参数计算得到[85,87]。可以多个工件（靶）同时注入，但各个靶所形成的鞘之间以及鞘与容器壁之间不能接触。

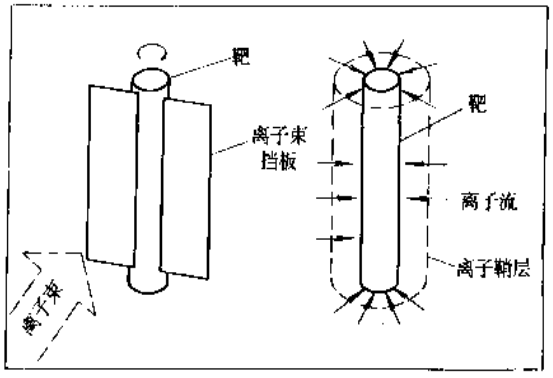


图 19　离子注入（左）与等离子体源离子注入（右）的比较[84,85]

PSII克服了离子注入只限于直线照射的局限性。因而省却了多方向转动工件的夹具以及防止斜注入的挡板，从而节省靶室空间。因没有加速、聚焦、质量分析器等复杂系统，设备大为简化，便于厂内自行注入处理。PSII中，靶室可设冷却系统以控制工件的温度。

试验证明，PSII的N^+注入与加速器中N^+注入有相仿的结果。如，25 kV N_2^+对Si的PSII处理，所得的氮浓度最大值近30%，且其分布与LSS理论计算值相仿，但分布稍宽。5160钢(相当于中国牌号60 CrMnA)处理后的硬度值与热处理后的相近，而热处理后再经PSII处理的，则其硬度值增加约50%[84]。另外，也进行过锯木材的锯片的处理试验及磨损研究[88]。

PSII的中温注入处理试验表明，合金钢和镍基合金的表面N浓度可达10%左右，且注入深度可达3～5 μm，对材料的表面硬度和耐磨性都有成倍的增加[89]。

5. 应　用

5.1. 在半导体中的应用

离子注入在半导体、集成电路中的应用是最成功、影响最大的一种应用。这方面的研究与应用自50年代开始，并在60年代得到迅速发展，70年代工业推广并逐步走向成熟，目前已成为工业生产的基本工艺之一，在大规模和超大规模集成电路的一些生产线中它已代替热扩散工艺。离子注入主要用来对半导体或集成电路某些区域进行某种离子的掺杂，使之获得所需的电学性能，以便在电路中发挥特定的作用。

离子注入掺杂的优点在于：① 只要简单地控制离子能量，便可以精确控制结深，且重复性好，并可以得到热扩散难于或无法得到的多种掺杂剖面分布(见图20)[90]。② 注入元素的分布在射程两侧呈陡峭的下降，因此可使结制得非常陡，这是很有用的特性。③ 掺杂浓度可以通过控制注入剂量而得到精确的控制。④ 离子注入器件的结深非常均匀，而热扩散工艺难以达到这种程度[90]。

在Si、GaAs中常用的注入离子列于表3[4]。此外，Al^+、O^+、N^+、Ga^+…等多种离子亦在某些场合得到应用。注入过程中造成的辐照损伤，需用退火处理加以消除。这方面已有许多研究和应用。

表3　硅和砷化镓中典型的掺杂剂

半导体	n型掺杂	p型掺杂
Si	P,As,Sb	B
GaAs	S,Si,Se,Te	Be,Mg,Zn,Cd

由于离子注入的优点，由全部离子注入制备的三极管的质量较高，其晶体管参数的一致性好，在同一个大圆片上标准偏差仅为1.3%，调整浓度分布能使晶体管参数在很广的范围内调整。图21示出全部用离子注入工艺制备的双极三极管示意图以及各部分注入所用的能量和剂量[31]。

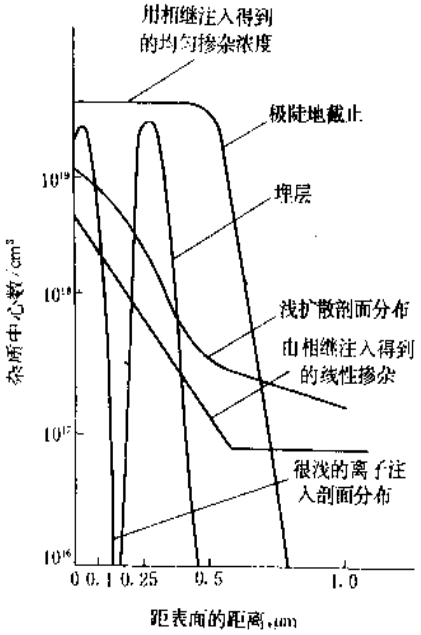


图20　用离子注入可能得到的掺杂分布

金属-氧化物-半导体(MOS)电路自60年代问世以来，发展极为迅速，并已发展出H-MOS，B-MOS，C-MOS，D-V-MOS等大批新型器件。通过图22可以看出离子注入在制造金属-氧化物-半导体场效应管(MOSFET)中的应用及其优点。在扩散法制造MOSFET过程中，为防止栅、源、漏连接不上的现象，以保证成品率，在板模设计中，有意识地使栅极和源、漏区有几微米的重叠。这种重叠不可避免地产生寄生电容(密勒效应)，使器件的高频特性变坏(图22.a)。利用离子注入直照射的特点，可以在制备栅金属极之后用离子注入方法制备出漏、源区，这样就会有自对准的效果(图22.b)，使上述密勒电容大为减小，且可使漏面积缩小，从而减少了漏漂移电容，改进了高频性能[11a]。

离子注入在半导体及其器件中还有很多应用，如可用于制造变容二极管、传真电话用二极管阵列、集成电路中的高值电阻、肖特基二极管[90]、半导体发光材料、光探测材料、硅太阳能电池[34]等。此外还在双注入高速低功耗ECL门电路、逻辑电路(PL)，以及用高能离子做埋层，电荷耦合器件(CCD)等的制造中获得应用。离子注入技术的发展方面有：① MeV范围的高能注入；② 简单的特殊用途的注入；③ 精细聚焦的无掩膜注入；④ 应用新离子源注入，如已采用Ga^+、Al^+注入做成深结和高压半导体器件，O^+和N^+注入形成埋绝缘体层等[11a]。

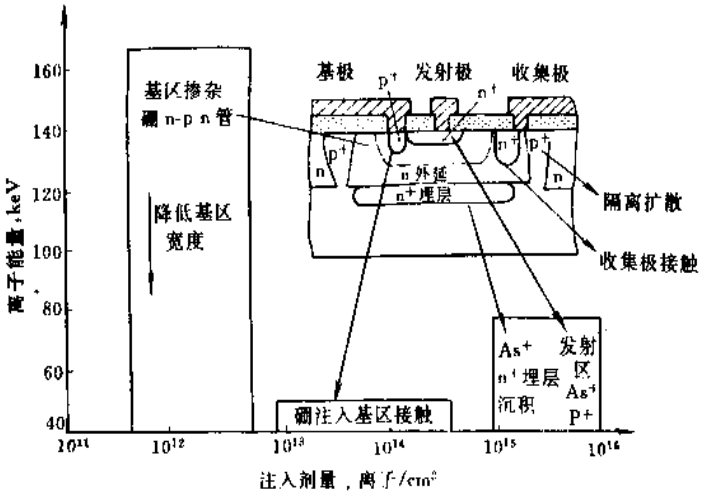


图21　双极三极管注入所需的能量和剂量

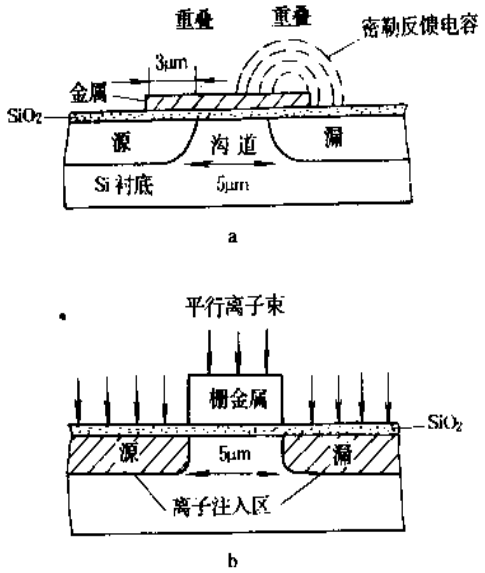


图22　不同方法制作的MOSFET
a. 热扩散法制作的MOSFET
b. 离子注入自对准MOSFET

5.2. 在金属摩擦学中的应用

70年代初英国哈威尔研究中心首次公布用Sn、Pb、Mo等重离子注入钢的摩擦学试验结果[10]，继而证实N^+注入对改善钢的磨损性能具有明显效果[91,92]，并实验证实拉丝模、切纸刀、冲模等工业零件用氮离子注入后，其寿命可延长数倍[93]。此后，这方面的研究与应用在国际上广泛开展，并于1983年左右开始商业化[9]。至今，在改善模具、刃具、零件的耐磨性方面已得到工业实用，但其规模远比在半导体中的应用小。

5.2.1. 降低摩擦系数

实验的综合结果表明，N^+注入对各种钢的摩擦系数都没有显著的影响，Ti^+注入可使各种钢的摩擦系数下降约一半。例如，304不锈钢（中国牌号0Cr18Ni9）用Ti^+和C^+注入（各达2×10^{17}离子/cm²）后，摩擦系数从0.8±下降到0.5±，并证实表面层已成为非晶态，Ti和C的含量都已达20%±。此外，N^+注入可使Ti6Al4V的摩擦系数从0.4下降到0.15[12]。但，尚少见离子注入单纯用于降低摩擦的目的。

离子束混合也能有效地降低摩擦系数。如Ti合金镀70nm Sn后，在450～500℃用N^+注入达$4\times10^{17}N^+$/cm²，其摩擦系数下降2/3[12,94]。此外，如4.2节中已介绍的52100钢（中国牌号GCr 15）上的MoS_x膜经混合后其摩擦系数可降至0.04[80]。

5.2.2. 增加硬度

一系列的实验资料表明离子注入能增加金属材料的硬度[12,34,79]。图23表示18W-4Cr-1V钢经400keV的N^+注入后的硬度与注入剂量的关系[79,95]。综合比较表明，N^+注入可使Fe或软钢的硬度明显增加，但某些硬状态钢（如52100），经N^+注入后其显微硬度值变化不大[12]。

5.2.3. 改善耐磨性能

5.2.3.1. 实验室研究结果　为数众多的实验室磨损研究结果表明，许多金属与合金经过离子注入后其耐

磨损性能一般都有成倍的增加[11,12,75,79,96]。试验用的注入离子种类包括（C^+、N^+、B^+、P^+、Ti^+、Ta^+、Cr^+、Mo^+、Ni^+、Fe^+、Sn^+等；研究的材料包括多种金属和合金。如Fe、Cu、Al、Ti、钢、Ti6Al4V、304不锈钢等。试验用的磨损试验仪有多种，如针-盘式，交叉圆柱式、往复式等，其中针-盘式用得较广。因实验条件的差别，不同实验室所得的结果常缺乏可比较性。

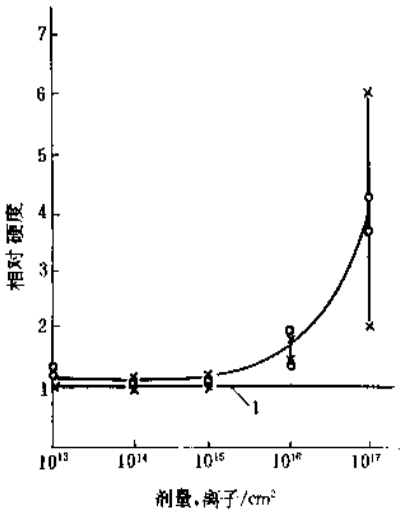


图23　18W-4Cr-1V钢室温400 keV注入N^+，注入剂量与硬度的关系

1—未注入；×—注入N^+；o—注入后经200℃退火5h

N^+离子易于获得，效果良好，适用较广。如，早期英国公布的N^+离子注入En40B钢（相当于中国牌号C3）的磨损试验结果揭示了N^+注入的工业前景，见图24。图中曲线表明，注入剂量$>2\times10^{17}N^+/cm^2$时，可取得减磨到约1/30的效果。因此，一般采用的N^+注入剂量约在$2\sim8\times10^{17}$离子/cm^2之间。此后的大量实验证实N^+注入对多种钢材[97]、不锈钢、镀硬铬层、Ti6Al4V、Co基WC硬质合金[98]等都有显著的改善耐磨性能的效果。

同种离子注入不同材料，其效果可能会有很大的差别。例如，N^+注入对Fe或软状态钢（如En40B）可取得很好的抗磨损效果；但对硬状态钢，如马氏体的轴承钢和工具钢52100钢（中国牌号GCr15），N^+注入不能使其抗磨损性得到改善。而（Ti+C）离子注入可使52100钢的耐磨性得到显著改善[12]。金属离子的注入效果研究得还较少；随着MEVVA源的发展，这方面的研究与应用会有所增加，如Y^+注入[60]。

关于离子注入改善金属耐磨损性能的机制问题，有过许多讨论，也有一些归纳介绍[9,12,60,79]。文献[12]归纳注入强化机制为10种：① 辐照强化；② 固溶强化；③ 沉淀强化；④ 相结构的影响；⑤ 奥氏体的稳定化；⑥ 表面残余压应力；⑦ 非晶态的形成；⑧ 氧化膜的作用；⑨ 氮迁移；⑩ 大原子（如Y^+、Sn^+）的作用[60]。早先发现N^+注入钢的效果会在比N^+注入射程大数倍乃至数十倍的表层厚度内继续发挥作用，并把这一现象称为氮迁移。但，关于氮迁移问题后来又有争议。

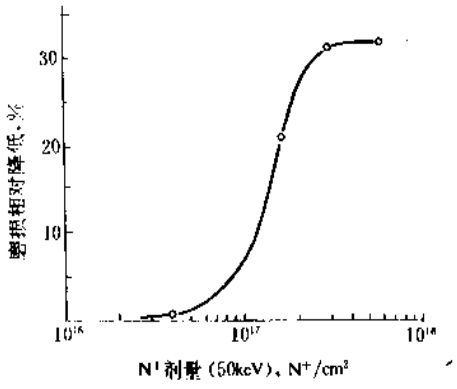


图24　N^+注入钢后磨损率随注入剂量的变化

钢：En40B；装置：针-盘试验仪

表4　离子注入延长工件使用寿命的效果

项　目	离子	延长寿命	备　注
金属模具、刀具			
铝制饮料罐盖划模	N	3倍	
钢棒精轧轧辊	N	4倍	磨损量可忽略，产品表面光洁改善
电机芯片的冲压模	N	5倍	
WC拉丝模	C,N,CO	3～5倍	
塑料生产工具			
注塑模具、浇道套、供料套	N	提高20%	摩擦和腐蚀普遍减少
热固性树脂用压头	N	5倍	
工具钢注塑螺杆	N	10倍	
印刷线路板用WC钻头	N	2倍	孔内洁净，粘着较少，钻孔时温度低
其他用途			
钢切纸刀	N	2倍	
WC-Co牙科用钻	N	2～3倍	所需切削力明显降低
钢制面包切刀	N	6倍	
燃油电站喷油嘴	Ti,B	2～4倍	
人工股关节	N	数百倍	防止腐蚀磨损（实验室结果）

5.2.3.2. 工业应用 自70年代末期以来，离子注入已有一些实际应用的进展。在WC拉丝模、钢板冲压模、轧制有色金属棒材的热轧辊、切割含微硬粒的物品（如纸张、橡胶）的刀具、塑料注塑模具、加工印刷电路板的丝锥，以及钛合金人工关节等零件上都进行过实际试验和应用。一般都可以取得延长使用寿命数倍的效果。文献［1，12，75］列出几十种实用例子并示出若干实物照片。这些应用实例中大多采用N^+注入。上页表4摘述部分工具和零件经离子注入后延长使用寿命的情况。

表4中所列资料除人工股关节仅有实验室结果外，其余都是实际试用结果。人工股关节资料是Ti6Al4V合金（注N^+）与超高分子量聚乙烯的针-盘磨损试验结果。国内外都已有经注N^+的Ti合金人工股关节植入人体的实例。据估计原先的钛合金股关节的寿命约为10年，而注N^+的可使用30年[12,75]。

离子注入层毕竟很薄，所以离子注入不适于较苛刻的磨损场合（如强力车削，高速和强磨损等）使用。此外，因工作条件的不同，实验室试验结果与实际使用结果还会有所差别。

PSII法亦经加工木材的锯刀的初步试验，效果似不显著[88]。

有关离子注入的研究与应用的近期进展刊于文献［20，66，85］。

5.3. 在金属耐腐蚀方面的应用

自70年代初开始在水溶液中进行注入合金的抗腐蚀性能研究[99]以来，已有大量研究成果发表，并对其效果有了一个基本的了解[12,13,100]。研究大多用测定极化曲线方法进行。经研究的材料包括一些常用金属（如Fe、Cu、Al、Ti等）和一些低碳钢、合金钢和不锈钢等。注入元素包括Ni、Cr、Mo、Ta、Ti、Al等多种金属离子，某些场合也用B、P、N等非金属离子，但以金属离子用得最广。

分别经20多种离子注入的铁在水溶液中的极化曲线性能研究结果表明，离子注入能降低其临界电流密度、钝化电流密度，并提高击穿电位，从而明显改善材料的耐一般腐蚀性能和耐点蚀性能。其改善程度，或是否改善，与具体的注入离子和剂量，材料及腐蚀介质有关。总的说来，注入对耐腐蚀性能的改善主要是由于注入元素的化学作用。例如，在同样试验条件下，Cr^+注入对Fe的耐蚀性影响与通常合金中增加Cr含量的效果相仿，如注入$5\times10^{16}Cr^+/cm^2$的Fe与含Cr 4.9%钢的性能相仿；注入$2\times10^{17}Cr^+/cm^2$的Fe与含Cr 13%钢相仿[101]。同样，注入N^+的效果亦说明注入元素在注入合金中的作用归咎于添加元素的化学作用[102]。

离子注入易于获得过饱和固溶体——晶体溶解过量的合金元素而无第二相析出。因避免了两相间的微电池作用，均匀的单相合金对耐蚀性是有利的。例如，Ta在Fe中是不溶解的。因此无法用通常方法制备Ta-Fe合金，但注入可以获得过饱和的Ta-Fe合金（注入剂量大时可得到非晶态），从而使Fe的耐蚀性大为改善。因为非晶态的抗腐蚀性能非常优异，所以当注入形成非晶态表面层时，其耐蚀性能有很大的改善。如，316L不锈钢（相当于中国牌号00Cr17Ni14）经高剂量注入B^+、P^+后，即能得到非晶态表面层，并已测得其极化性能得到很大的改善[103]。

此外，一系列的实验证明，注入引起的辐照损伤对腐蚀性能无明显的影响。注入能使金属表面的氧化膜有所增厚，但这对材料的极化性能无明显影响[12]。

注入在改善工业零件耐蚀性方面已有个别应用例子，但应用面不如耐磨损应用那样广。例如，美国海军研究实验室曾试验用Cr^+、Cr^++Mo^+注入AISI M50轴承钢（中国牌号Cr4Mo4V），以及用Ta^+、Cr^++Mo^+、Cr^++P^+等注入52100轴承钢，并证实注入对这些钢材在含Cl^-的介质中的耐点蚀能力有明显的改善，从而可使海用航空发动机用滚珠轴承的搁置或使用时间得到延长。经注入的轴承已在美国海军飞机中得到试用[12,104]。

5.4. 在改善金属抗氧化性方面的应用

自70年代初以来，在注入改善金属抗高温氧化性能方面已进行过大量的研究，并自80年代初以来已有一些总结和评论发表[12,14,60,105~108]。

离子注入对金属氧化过程的影响包括注入元素的化学作用和离子轰击所引起的辐照损伤等物理因素的作用。研究结果表明，对于通过阴离子扩散（即氧离子向内扩散）而进行氧化的金属（Ti、Zr、Al等），辐照损伤等物理因素的作用不明显，此时，注入效果主要取决于注入元素的化学作用。对于通过阳离子扩散（即金属离子向外扩散）而进行氧化的金属（Ni、Cu、Fe、Cr等），则物理因素与元素化学因素都起着重要的作用。其中，物理因素作用能使金属的氧化速度增加2～5倍或更多，或者减少到$\frac{1}{2}\sim\frac{1}{5}$或更低。具体的作用大小和方向则随注入能量、剂量、离子质量、靶材情况以及氧化前退火温度等条件的不同而变化。

离子注入可通过不同的机制来减缓不同金属的氧化速度：形成致密的氧化膜，堵塞短路扩散通道，改善氧化膜的塑性，改善氧化膜的导电性，催化效应等[12]。

主要研究过的金属包括下述六种金属和两类钢和合金：钛、锆、镍、铜、铬、铁、形成氧化铬保护膜的钢和合金以及形成氧化铝保护膜的钢和合金[107]。例如，曾研究过30种不同离子注入对Ti在600℃干氧气中的抗氧化性的影响。结果表明，Ba、Sr、Ca、Rb、Cs、Y、Eu等离子注入能提高Ti的抗氧化性；而Bi、Ni、Ru、Ce等

注入则增加Ti的氧化速度。从中得到的一些规律是：凡是具有较大原子半径及较大氧化物生成热的元素，注入能抑制Ti的氧化；相反的元素的注入则加速Ti的氧化[109]。此外，亦曾研究过21种元素的注入对锆的抗氧化性的影响，结果表明各种元素注入Zr的效果与注入Ti中所产生的效果有明显的不同[109,110]。

有些含Al的钢通过表面形成Al_2O_3保护膜的方法来提高其抗氧化性能。Al离子的注入也可以起到这种作用。如，Al^+的注入显著降低了Fe-24Cr-1.45Al-0.09Y在1100℃氧气中的氧化。不同剂量注入的结果示于图25[111]。但对含Al 4%的材料，Al^+注入对其长期的氧化速度和剥落量无明显影响[12]。

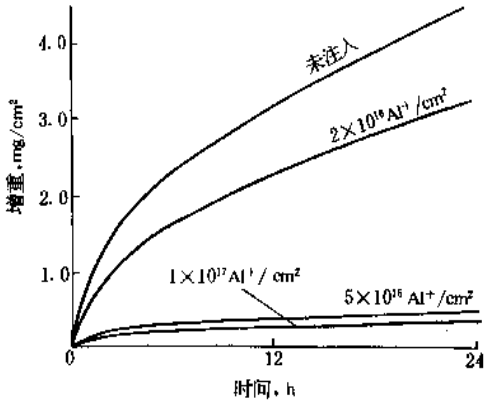


图25　不同剂量Al^+的注入对Fe-24Cr-1.45Al-0.09Y在1100℃氧气中的氧化增重的影响[111]

此外，含Cr钢通常通过表面形成Cr_2O_3保护膜来提高其抗高温氧化性能。注入试验表明这类钢中注入Y^+、Ce^+可明显改善其抗氧化性。如，在825℃的CO_2中经7000多小时的氧化试验表明，Y^+、Y^++Ce^+的注入对Fe-20Cr-25Ni（加Nb）不锈钢的氧化增重和剥落量分别有明显的和很大的降低[112]。Y^+或Ce^+注入在两个方面起作用：一方面这些离子能促进Cr_2O_3非匀质形核从而形成连续的Cr_2O_3阻挡层；另一方面它们可以改善氧化膜的断裂韧性、增加膜层颗粒间的粘着性，从而降低氧化量和剥落量[60,113]。

工业应用方面也有个别实例。如，英国曾用离子注入来延长燃油电厂的锅炉喷油嘴的工作寿命。喷油嘴在550℃环境中工作，承受着高温氧化和磨损的联合作用。电厂试用证实，用Ti^+和B^+注入的喷油嘴，在8000h工作后，其孔径仅增加30～50μm，而未注入的喷油嘴孔径，在使用3000h之后就扩大了100μm[1]。又如，Inconel合金在700～900℃的氧化-磨损速率可以通过注入10^{16} Y^+/cm^2而得到显著的改善，且经注入的零件已在发动机中进行试验。经1000h运行证明，这种处理是有效的[12]。

5.5.　在绝缘体材料中的研究与应用

与金属的注入相比，绝缘体中的注入情况要复杂一些[114]。首先，绝缘体材料包括的材料品种多，结构多样性，且常由多种元素组成。绝缘体材料包括陶瓷、玻璃、高聚物等。它们的结构呈晶态或非晶态；晶态材料的晶体类型也有多种，且较复杂。原子间的化学键特性有不同的种类，包括离子键、金属键、共价键或它们的混合。其次，载能离子与绝缘体的相互作用亦更复杂，除了核碰撞能引起原子离位等一系列现象外，与电子的非弹性碰撞过程起较大的作用，在有些场合占主要地位。非弹性碰撞会引起原子的激发和电离，并由此产生缺陷、电子-空穴对、发光、价态和化学键的改变以及断链、交联、离位原子等[114,115]。

这方面的研究虽已有20多年的历史，但近年的研究论文有增多的趋势[22,23]。研究报告占多数，尚少实用。许多过程的本质问题尚待研究。

5.5.1.　陶瓷中的研究与应用

5.5.1.1.　机械性能的改变　注入引起陶瓷的机械性能的改变主要来自辐照损伤、固溶强化、析出强化以及结构的非晶化。所研究的机械性能主要包括硬度、断裂韧性、弯曲强度、表面残余应力以及摩擦学性能。已发展出一些测试方法，以测定这些性能的变化；实验结果的定量可靠性尚有不足，但可看出其影响趋势。研究的材料包括Al_2O_3、SiO_2、MgO、ZrO_2、SiC、Si_3N_4、TiB_2、WC等[79,114,116～119]。例如，图26示意给出不同剂量的Ti^+注入对Al_2O_3的硬度（H）、表面应力（σ）和摩擦系数（μ）的影响[118]。

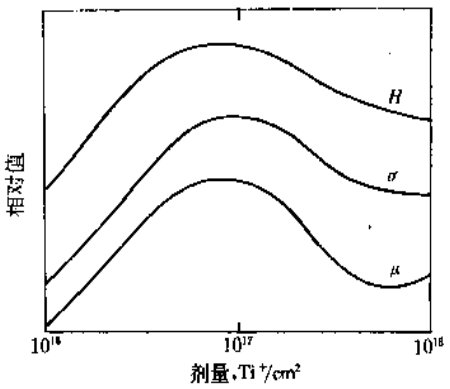


图26　Ti^+注入Al_2O_3的效果示意图[118]

一些陶瓷材料经注入后能获得非晶态表面层。注入是否能形成非晶态，取决于基体材料特性、注入元素、注入剂量和温度，特别是与材料的键特性关系很大。共价键材料，如SiC、Si_3N_4易于获得非晶态[118,120,121]；纯离子键

的晶体不易获得非晶态[115]。注入形成的非晶态使陶瓷表面呈现韧性特征。

近年内，一些陶瓷粉末（SiC、B_4C、TiC、WC等）的注入改性已得到初步研究，以期在高性能陶瓷中可能得到应用[122]。注入早已用于改善WC硬质合金模具的耐磨性[79]。

此外，金刚石、石墨中的注入效果也已有一些研究[123]。注入可用来改善金刚石拉丝模的耐磨性，以及通过改变其导电性用于半导体器件。

5.5.1.2. 其他研究与应用

(1) 磁泡 磁性薄膜材料中形成的与周围磁性相反的圆柱形磁畴称为磁泡。磁泡材料一般是铁磁性的稀土铁石榴石。利用磁泡的特性已研制出可存储信息的高密度磁泡记忆片。磁泡的注入改性研究发现，H^+、He^+、Ne^+的注入可以起到稳定磁泡的作用。此外，已发现硬磁泡的存在影响存储性能。而离子注入具有抑制、消除硬磁泡的作用。此项技术已在一些研究中得到应用[34,119,124]。

(2)PLZT光学储像 PLZT(锆钛酸镧) 是一种铁电体陶瓷材料。在电压与光强的作用下，PLZT中的铁电畴产生不同方向的极化作用，从而具有存储光学图像的作用。但其应用受到必须用强光照射和用紫外光成像的限制。Al^+、Fe^+、Cr^+、惰性气体离子等的注入，可克服这些障碍，使PLZT对近紫外光的光敏度提高10^4倍，且可用可见光来成像[11,119,124]。

(3)光学性能 注入对陶瓷（包括玻璃）的光学性能的影响早已引起注意[124~126]。注入可使玻璃和陶瓷的光学性能（折射率、光吸收、反射性、发光）发生变化。因为注入的可控制性，所以有可能将其用于形成光波导、波导激光、抗反射镀层、选择波长反射器和荧光物质等[127,127a]，也可能在未来的集成光路器件中得到应用[34]。例如，在加工波导激光方面已取得令人鼓舞的进步，用He注入到Nd：MgO：$LiNbO_3$，Nd：YAG和Nd：GGG基体中形成波导。稀土元素（如Er）的注入石英、Si_3N_4膜有可能用来形成激光并在集成光路的调制器中得到应用[124]。

5.5.2. 玻璃中的研究与应用

玻璃是一种硅酸盐材料，具有以“桥氧”相连的硅氧四面体所构成的链状或网状组织，呈非晶态的结构特征，并夹有一些空洞。这种结构特点决定其辐照行为和机械性能的变化与其他陶瓷材料有所不同。

辐照损伤、杂质的添加、成分和结构的变化造成注入层体积变化。除了体积有可能膨胀之外，由于空洞的存在、链状或网状结构的断链和卷曲变形，体积有可能发生收缩。注入层体积变化引起应力状态变化：注入层体积膨胀形成表面压应力，收缩则形成拉伸应力。例如，一些玻璃在低剂量注入时形成压应力。在高剂量时形成拉伸应力[118,124,128]。

注入后玻璃硬度的变化，因具体条件的不同而有很大的不同。一般可使玻璃硬度有所增加，但其增加量随剂量的变化有很大的不同。在核废料玻璃中出现辐照使玻璃硬度下降的现象[118,128]。

B、C、N、O等离子的注入使石英玻璃在0.5%HF溶液中的溶解速度增高，一般可达近5倍。这类研究对集成Si片上的SiO_2的刻蚀的研究是有用的[124,129]。此外，注入使碱性玻璃的损伤区中碱性元素贫化。

经注入的玻璃在水中浸泡后，注入区中含氢量明显增加[124,130]。封装强放射性核废料的玻璃希望在水中能稳定存放10^4~10^5年，所以这类研究涉及玻璃在核废料封装中的应用[128,131]。

注入可使非晶态的玻璃发生结晶化，并因此使其硬度有很大的增加[128]。

5.5.3. 高分子中的研究与应用

高分子材料的离子注入研究，在70年代已有少量开展，80年代初开始逐渐广泛。80年代后期以来已有一些综合评论发表[132~135]。

与金属、半导体、陶瓷等材料相比，辐照损伤对高分子材料的作用更为重要。这是因为高分子不耐高温，难以通过退火消除损伤。其次，辐照会引起断链、改变键接关系以及交联。因此辐照会使高分子发生不可逆变化。因为断链时生成的较小的分子常是挥发性的，因此辐照时高分子强烈释放H_2、CH_2、C_2H_2…等基团气体[132]。离子注入还能引起分子量和原子组分比例的变化等。在大剂量注入后高分子会发生碳化。

图27示出2MeV Ar^+注入引起的高分子的多种性能变化。这些现象都已有所研究，以便能有所应用。其中，注入引起导电性的变化是研究得较多的课题，已有30来种材料的导电性得到研究[132,133]。注入能使高分子表面的导电性明显提高，例如，3,4,9,10-苝四羧基二酐（3,4,9,10-Perylenetetracarboxylic dianhydride，PTCDA）、1,4,5,8-萘四羧基二酐（1,4,5,8-naphthalenetetracar-boxylic dianhydride，NTCDA）、酞菁镍（nickel phthalocya-nine，NiPc）等材料经注入后其电阻率可降低达14个数量级[133]。聚氯乙烯（PVC）、聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）、聚丙烯腈（PAN）等也有相似的变化[34]。几种高分子材料的电阻率随注入剂量的变化曲线示于图28，由此可了解其一般变化规律[132]。

近年来聚酰亚胺（polyimide，PI）的注入研究报道较多[136]。这是一种绝缘性极好的热稳定芳香族高聚物，在微电子器件中有应用，也被用作光刻胶。聚酰亚胺经注入后其电导率可提高约20个数量级[137]。

离子注入对高分子光刻胶（光致抗蚀剂）的作用已得到许多研究[132,135]。其中的一个方向是研究在制造亚微

米电子线路中的应用，已进行了几个方案的用离子束作光刻光源的研究工作，但尚有一些实际问题有待解决[132]。

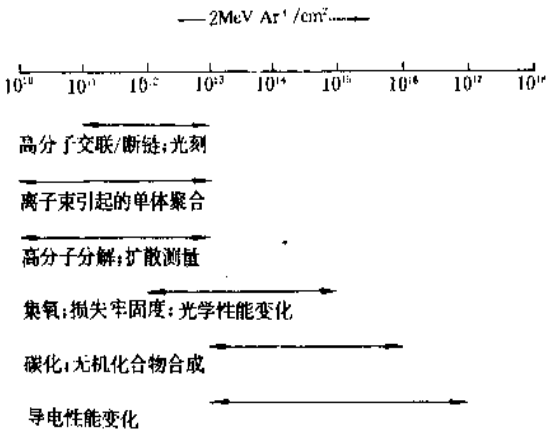


图 27 典型的离子-高分子相互作用现象 (2MeVAr⁺)[132]

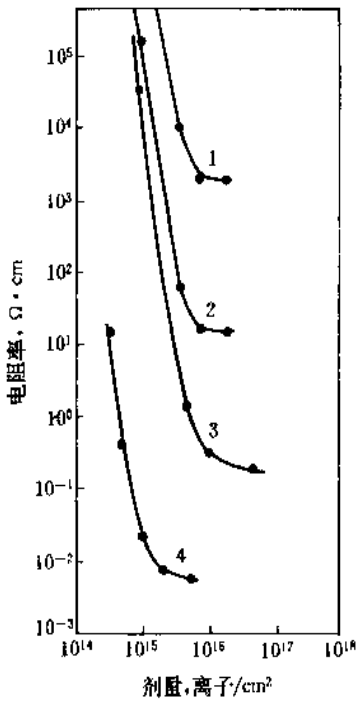


图 28 几种高分子材料的电阻率与注入剂量的关系[132]
1—PPO，Kr^+，200keV，聚苯醚（poly 2,6-dimethylphenylene oxide）；2—PAN，Kr^+，200keV，聚丙烯腈（polyacrylonitrile）；3—DCH，As^+，150keV，聚1,6-二咔唑2,4-己二烯 [poly (1,6-bis (N-carbazolyl-2,4-hexadiene)]；4—Az1350J，Cl^{4+}，15MeV，标准光刻胶（standard photoresist，Az 1350J）

此外，注入层中形成的p，n结具有二极管特性[132]。这一现象在K^+注入的聚乙炔薄膜中亦已得到证实[138]。

5.6. 在超导体中的研究与应用

自1911年发现材料的超导性能起到1986年，超导材料的研究主要集中在金属和金属化合物上。这些研究的结果是已能制造一些适合于在液氦温度（4.2K）工作的材料，称低温超导体，并已建立一套相应的理论。在这类材料中，临界转变温度（T_c）最高的材料是Nb_3Ge（T_c=23.2K），其有同样A15晶型结构的Nb_3Sn，Nb_3Al，V_3Si等的T_c次之（10K<T_c<20K）。

离子注入对低温超导体的作用已经有过许多研究[11,116,139]。多种金属的注入效果研究表明，注入或多或少能使一些金属的T_c有所提高，但提高的幅度不大，最多只有几度，实际意义不大。例如，晶态的Mo的T_c<1.2K，分别注入S、P、N到高剂量后，其T_c都可达9.2K。但是对于具有最高T_c的A15晶型结构的Nb_3Ge等材料，因注入破坏其结构的完整性，所以注入使其临界转变温度下降[11,139]。

1986年以后超导临界转变温度突破液氮温度（77K）。这类高温超导体是具有钙钛矿型结构的陶瓷材料，典型的有YBaCuO系、BiSrCaCuO系等。近年来对高温超导体的注入效果进行了一系列的研究[140]。多数研究结果表明，注入使临界转变温度下降，转变温区加宽，常态的电阻率增加。例如，$YBa_2Cu_3O_{7-x}$(YBCO)注入Ar^+、H^+[140]、Ne^+[141]、He^+、O^+、Au^+[142]，$Bi_2Sr_{1.4}Ca_{1.8}Cu_{2.2}O_y$注入$Ne^+$[141]，$Tl_2Ca_2Ba_2Cu_3O_3$(Tl-2223)注入$He^+$、$O^+$、$Au^+$[142]，都出现注入使$T_c$下降的现象。其中一些的$T_c$的下降与注入剂量的增加几乎成直线关系，因而是可控制的。典型的超导体T_c随剂量增加而下降的情况示于图29，图中只显示低剂量部分，在未示出的大剂量区域里T_c呈直线下降[142]。但是，也有少数文章曾报道注入能提高T_c，如H^+注入YBCO[143]，Sb^+注入BiPbSrCaCuO[144]。

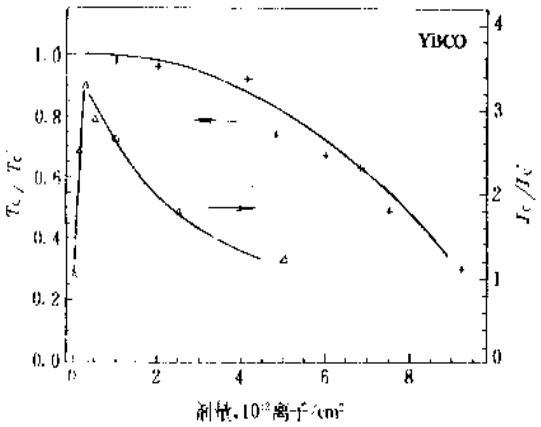


图 29 YBCO的T_c/T_c°，J_c/J_c°与Xe^+注入剂量关系
105K下3.5GeVXe^+注入
T_c°、J_c°分别为未注入样品的T_c和J_c

很小剂量注入能使高温超导体的临界电流密度(J_c)提高几倍到几十倍，如，Tl-2223，YBCO中的注入结果，但剂量稍大就很快回落。图29中YBCO的J_c随注入剂量的变化情况就说明这种特性。J_c的提高与注入提高钉扎能有关，曾用低剂量的GeV注入研究了其微观机制[144]。

用多层膜沉积—离子束混合—氧化气氛下退火来获得YBCO超导膜的方法，已经有过一些研究，并已获得T_c>77K的结果[140]。

除了以上各节(5.1～5.6)所述的离子注入的各方面研究与应用外，离子注入在加速表面溶解，化学催化和电化学催化等方面也已有所研究。这些问题实际上是注入引起表面的化学与电化学特性变化的一部分[145]。

参考文献

[1] Dearnaley, G., in Preece, C. M., Hirvonen, J. K. (eds), "Ion Implantation Metallurgy", pp. 1～20, the Metallurgical, Society of AIME, 1980.

[2] Hirvonen, J. K., in Kossowsky, R., Singhal, S. C. (eds), "Surface Engineering, Surface Modification of Materials", pp. 591～602, Martinus Nijhoff Publishers, Dordrecht, 1984.

[3] Williams, J. S., Poate, J. M., in Williams, J. S., Poate, J. M. (eds), "Ion Implantation and Beam Processing", pp. 1～11, Academic Press, Sydney, 1984.

[4] Williams, J. S., *Rep. Prog. Phys.*, **49**, 491～587(1986).

[5] Cussins, W. D., *Proc. Phys. Soc.*, **B68**, 213(1955).

[6] US 2787564(1957), Shockley, W. (Bell Tel.).

[7] Linhard, J., Scharff, M., Schiott, H. E., *Kgl. Danske Vid. Selsk.*, *Matt.-Fys. Medd.*, **33**(14), (1963).

[8] Wegmann, L., in Ziegler, J. F. (ed), "Ion Implantation Science and Technology", pp. 3～49, Academic Press, Inc., 1984.

[9] Dearnaley, G., *Surface Engi.*, **2**(3), 213～221(1986).

[10] Hartley, N. E. W. et al, *J. Mater. Sci.*, **8**, 900(1973).

[11] 李恒德，"离子注入和材料的表面改性"，载于《核技术在材料科学中的应用》(李恒德主编)，124～167页，科学出版社，北京，1986年。

[11a] 王广厚，"离子注入及其应用"，载于《粒子同固体相互作用物理学，下册》(王广厚著)，621～860页，科学出版社，北京，1991年。

[12] 汪泓宏，"离子注入"，载于《离子束表面强化》(汪泓宏、田民波编)，291～411页，机械工业出版社，北京，1992年。

[13] Ashworth, V. et al, "The Application of Ion Implantation to Aqueus Corrosion", in Hirvonen, J. K. (ed), "Treatise on Materials Science and Technology, vol. 18, Ion Implan-tation", pp. 176～256, Academic Press, New York, 1980.

[14] Dearnaley, D., "Thermal Oxidation", 同[13], pp. 257～320.

[15] Valori, R., Hubler, G. K., Naval Research Laboratory Memorandum Report 4527(ed. Smidf, F.), June, 24, 1981.

[16] Fischer, G., Hill, A. E., Colligon, J. S., *Vacuum*, **28**, 277～281(1978).

[17] Harper, J. M. E., Cuomo, J. J., Hentzell, H. T. G., *Appl. Phys. Lett*, **43**, 547(1983).

[18] Cuomo, J. J. et al, *J. Vac. Sci. Technol.*, **20**, 349(1982).

[19] Andoh, Y. et al, *Nucl. Instr. and Meth*, **111**, (1985).

[20] Smidt, F. A., Hubler, G. K., *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Rese.*, **B80/81**, 207～216(1993).

[21] Mazzoldi, P., Arnold, G. W., "Ion Beam Modification of Insulators", Elsevier, Amsterdam, 1987.

[22] Proceeding of Inter. Conf. on 6th Radiation Effects in Insulators., *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res.*, **B65**, (1992).

[23] Proc. of Inter. Conf. on 7th Radiation Effects in Insulators, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res.*, **B91**, (1994).

[23a] Boston, M. E., Legg, K. O., "Ion Implantation as an Industrial Process" *Surface and Coatings Technology*, **51**, 540～545, (1992).

[24] Yamada, I., "Surface Modification and Other Advanced Ion Beam Processing Projects in Japan", *Surface and Coatings Technology*, **51**, 514～521, (1992).

[24a] Weissmantel, C., Proc, Ⅸ. IVC-VICES, Madrid, p. 300, 1983.

[25] 汪泓宏，"概述"，同[12]，7～9页。

[26] Williams, J. S.，同[4]，p. 496.

[27] 陶琨，"背散射分析原理和技术"，同[11]，1～23页。

[28] 朱唯干等著，邹世昌、林成鲁译，《背散射分析技术》，原子能出版社，北京，1986年。

[29] 赵玉华，"带电粒子引起的瞬发核反应分析"，同[11]，24～68页。

[30] 罗晋生，《离子注入物理》，上海科学技术出版社，上海，1984年。

[31] 北京市辐射中心，北京师范大学低能核物理研究所离子注入研究室，《离子注入原理与技术》，北京出版社，北京，1982年。

[32] Butler, J. W., "Ion Implantation", "Kirk-Othmer", 3rd. ed., vol. 13, pp. 706～719, 1980.

[33] 张光华、钟士谦，《离子注入技术》，机械工业出版社，北京，1982年。

[34] 王贻华、胡正琼，《离子注入与分析基础》，航空工业出版社，北京，1992年。

[35] Smith, B., (Harwell), "Ion Implantation Range Data for Sillicon and Germanium Device Technology", Learned Information (Europe) Ltd., 1977.

[36] Brice, D. K. (ed), "Ion Implantation Range and Energy Deposition Distributions, vol. I, High Incident Ion Energies", IFI/Plenum, New York, 1975.

[37] Winterbon, K. B. (ed), "Ion Implantation Range and Energy Deposition Distributions, vol. II, Low Incident Ion Energies", IFI/Plenum, New York, 1975.

[38] Ziegler, J. F., Biersack, J. P., Littmark, U., "The Stopping and Ranges of Ions in Solids", Pergammon, Oxford, 1985.

[39] Davies, J. A. et al., *Can. J. Chem.*, **38**, 1526(1960).

[40] 王豫生,"沟道背散射技术",同[11],69~94页。

[41] Winterbon, K. B., Sigmund, P., Sanders, J. P., *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk.*, **37**, 14(1970).

[42] Biersack, J. P., Haggmark, L. G., *Nucl. Instr. and Meth.*, **174**, 183(1980).

[43] Cui, Fu-Zhai, Li, Heng-De., *J. Nucl. Mater.* **133/134**, 353~356, (1985).

[44] Sigmund, P., *Appl. Phys. Lett.*, **14**, 114(1969).

[45] Sigmund, P., *Phys. Rev.*, **184**, 383(1969).

[46] Brinkman, J. A., *J. Appl. Phys.*, **25**, 961(1954).

[47] Dienes, G. J., Vineyard, G. H. (eds), "Radiation Effects in Solids", Interscience, London, 1957.

[48] Thompson, D. A., *Radiat. Eff.*, **56**, 105(1981).

[49] Townsend, P. D., Kelly, J. C., Hartley, N. E. W., "Ion Implantation, Sputtering and Their Applications", Academic, New York, 1976.

[50] Wehner, G. K., Kenknight, C. E., Rosenberg, D. L., *Planet. Space Sci.*, **11**, 885(1963).

[51] Grove, W. R., *Philos. Mag.*, **5**, 203(1853).

[52] Sigmund, P., "Sputtering by Ion Bombardment: Theoretical Concepts", in Behrisch, R. (ed), "Sputtering by Particle Bombardment I", pp. 9~71, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1981.

[53] 田民波、崔福斋,"离子溅射",物理,**16**(3),177~183;**16**(4),232~241,(1987).

[54] 田民波,"溅射镀膜",载于《薄膜科学与技术手册,上册》(田民波、刘德令编译),400~454页,机械工业出版社,北京,1991年。

[55] 王广厚,"溅射物理",载于《粒子同固体相互作用物理学,上册》(王广厚编著),科学出版社,北京,1988年。

[56] Hirvonen, J. K., Carosella, C. A., Kant, R. A., Singer, I. L., Vardiman, R., Rath, B. B., *Thin Solid Films*, **63**, 5(1979).

[57] Williams, J. S., Grant, W. A., in Carter, G., Colligon, J. S., Grant, W. A. (eds), "Application of Ion Beams to Materials, Inst. Phys. Conf. Ser. No. 28", Institute of Phys., Bristol, p. 31, 1976.

[58] Andersen, H. H., 同[3], pp. 127~187, 1984.

[59] 桂伟燮、洪忠悌,《粒子加速器原理》,原子能出版社,北京,1984年。

[60] Dearnaley, G., "Ion Implantation and Ion-assisted Coating", in Rickerby, D. S., Matthews, A. (eds), "Advanced Surface Coatings: A Handbook of Surface Engineering", pp. 41~65, Blackie, Glasgow and London, 1991.

[61] Ryabchikov, A. I., Naryrov, R. A., Shactmaister, G. I., Sharkeev, Y. P., Kozlov, E. V., Pushkareva, G. V., in Karpuzov, D. S., Katardjiev, I. V. and Todorov, S. S. (eds), "Ion Implantation and Ion Beam Equipment", p. 371, World Scientific, Singapore, 1991.

[62] Ryabchikov, A. I., Arsubov, N. M., Vasilyiev, N. A., Dektyaren, S. V., 同[61], p. 327, 1991.

[63] Junzo Ishikawa, "Negative Ion Beam Technology for Materials Science", *Rev. Sci. Instrum.*, **63**(4), 2368~2373(1992).

[64] Yamada, I., *Surface Coat. Technol.*, **51**, 514(1992).

[65] Junzo Ishikawa, Hiroshi Tsuji, "Carbon Negative Ion Implantation into Silicon", *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res.*, **B74**, 118~122(1993).

[66] Straede, Chr. A., *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res.*, **B68**, 380~388(1992).

[66a] Nielsen, B. R., Abrahamsen, P., Eriksen, Sen, "A Universal High-Current Implanter for Surface Modification of Mate-rials", *Mater. Sci. and Eng.*, **A116**, 193~196(1989).

[67] Middleton, R., "McGraw Hill Encyclopedia of Science and Technology", 7th. ed., vol. 9, pp. 387~394, McGraw-Hill, 1992.

[68] 北京市辐射中心,北京师范大学低能核物理研究所加速器研究室,"离子注入机基础",北京出版社,北京,1981年。

[69] Keller, J. H., Robison, J. W., "Ion Sources and Implantation Systems", *Mater. Sci. Eng.*, **90**, 423~432(1987).

[70] Guerra, M., Benveniste, V., Ryding, G., Douglas Hamilton, D. H., Reed, M., Gagne, G., Armstrong, A., Mack, M., *Nucl. Instr. and Meth.*, **B6**, 63~69(1985).

[71] 张华顺主编,《离子源和大功率中性束源》,原子能出版社,北京,1987年。

[72] Kaufman, H. R., Robison, R. S., "Gridded Broad-Beam Ion Sources", in Cuomo, J. L., Rossnagel, S. M., Kaufman, H. R. (eds), "Handbook of Ion Beam Processing Technology", pp. 8~20, Noyes Publications, Park Ridge U. S. A., 1989.

[73] Brown, I. G., "The Metal Vapor Vacuum Arc Ion Source", in Brown, I. G. (ed.), "The Physics and Technology for Ion Sources", pp. 331~354, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1989.

[73a] 张孝吉等,"大束斑强流金属离子源",北京师范大学学报(自然科学版),**28**(2),146~152(1992).

[74] Glawischsnig, H., Noack, K., "Ion Implantation System Concepts", 同[8], pp. 313~373, 1984.

[75] Solnick-Legg, H., Legg, K. O. 著,张效忠译,"表面改性的离子束技术",载于《表面改性技术,工程师指南》,(Sudarshan, T. S. 编,范玉殿等译),206~263页,清华大学出版社,北京,1992年。

[76] Tsaur, B. Y., "Ion Beam Mixing", 同[67], pp. 365～367, 1992.

[77] Matteson, S., Nicolet, M. A., "Ion Mixing", *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **13**, 339～362(1983).

[78] Baglin, J., "Interface Structure and Thin Film Adhesion", 同[72], Chap. 14, pp. 279～299, 1989.

[79] Bhushan, B., Gupta, B. K., "Handbook of Tribology, Materials, Coatings, and Surface Treatment", Chap. 12, McGraw-Hill, 1991.

[80] Mikkelsen, N. J., Sørensen, G., "Ion-Beam Modification of MoSx Films on Metals", *Mater. Sci. Eng.*, **A115**, 343～347(1989).

[81] 范玉殿,"薄膜沉积技术",《化工百科全书》,第2卷,105～128页,化学工业出版社,北京,1992年。

[82] Donovan, E. P., Hubler, G. K., Sartwell, B. D., *Appl. Optics*, **28**, 2940(1989).

[83] Kant, R. A., Dillich, S. A., Sartwell, B. D., Sprague, J. A., "Mater. Res. Soc. Sym. Proc. 128", p. 427, 1989.

[84] Conrad, J. R. et al, *J. Appl. Phys.*, **62**(11), 4591～96(1987).

[85] Destefani, J. D., "Ion Implantation Update", *Advanced Mater. & Proce.*, **10/88**, 39～43(1988).

[86] Collins, G. A., Hutchings, R., Tendys, J., *Mater. Sci. Eng.*, **A139**, 171(1991).

[87] US 4764394(1988), Conrad, J. R. (Wisconsin Alumni Research Foundation).

[88] Raebel, S., Worzala, F. J., Conrad, J. R., "PSII Nitrogen Implanted M2 Tool Steel for Wear Resistance in Wood Machining Tools", in Meguid, S. A. (ed), "Surface Engineering", Elsevier Appl. Sci., London and New York, 1990.

[89] Worzala, F. J., Conrad, J. R., Dodd, R. A., Madapura, M., Sridharan, K., "Elevated Temperature Ion Implantation: A New Direction for Surface Engineering", 同[88], pp. 177～187, 1990.

[90] G. 加特, W. A. 格兰特著,张光华、赵越译,《半导体中离子注入》,国防工业出版社,北京,1982年。

[91] Hartley, N. E. W., "Ion Implantation and Surface Modification in Tribology", *Wear*, **34**, 427～438(1975).

[92] Hartley, N. E. W., 同[57], pp. 210～223, 1976.

[93] Hartley, N. E. W., "Friction and Wear of Ion-Implanted Metals-A Review", *Thin Solid Films*, **64**, 177～190(1979).

[94] Dearnaley, G., *Radi. Eff.*, **63**, 25(1980).

[95] Madakson, P. B., "Mechanical Properties of Nitrogen Implanted 18W-4Cr-1V Bearing Steel", *Mater. Sci. Eng.*, **90**, 287～290(1987).

[96] Picraux, S. T., *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **14**, 335～372(1984).

[97] 崔福斋、张效忠、李恒德,机械工程材料,(5),(1981).

[98] Fayeulle, S. et al., "Nitrogen Implantation in Tugsten Carbides", *J. Mater. Sci.*, **21**, 1814～1818(1986).

[99] Ashworth, V. et al, in Crowder, B. L. (ed), "Ion Implantation in Semiconductors and Other Materials", p. 443, Plenum, New York, 1973.

[100] Hirvonen, J. K., Clayton, C. R., in Poate, J. M., Foti, G., Jacobson, D. C. (eds), "Surface Modification and Alloying by Laser, Ion, and Electron Beams", Chapter 12, pp. 323～383, Plenum Press, 1983.

[101] Ashworth, V., Baxter, D., Grant, W. A., Procter, R. P. M., *Corrosion Sci.*, **16**, 775(1976).

[102] Covino, B. S., Jr., Needham, P. B., Jr., Conner, G. R., *J of the Electrochemical Soci.*, **125**, 370(1978).

[103] 陈清明、陈鹤鸣、白新德、张济忠、汪泓宏、李恒德,机械工程材料,(5),(1981)。

[104] Nicholas, B., *High Technology*, Feb., 57～61(1985).

[105] Dearnaley, G., *Nucl. Inst. and Meth.*, **182/183**, 899(1981).

[106] Bennett, M. J., Report AERE-R 10082, March, 1981.

[107] Clayton, C. R., Preece, C. M., "Corrosion of Metals Processed by Directed Energy Beams", TMS-AIME, New York, 1982.

[108] Grabowski, K. S., Rehn, L. E., 同[107], pp. 23～52.

[109] Dearnaley, G., Benjamin, J. D., Miller, W. S., Weidman, L., *Corrosion Sci.*, **16**, 17～28(1976).

[110] Bentini, G. G. et al, *Corrosion Sci.*, **20**, 27～39(1980).

[111] Bernabai, U. et al, *Corrosion Sci.*, **20**, 19～25(1980).

[112] Bennett, M. J. et al, in Ashworth, V., Grant, W. A., Procter, R. P. M. (eds), "Ion Implantation into Metals", pp. 264～276, Pergamon Press, 1982.

[113] Bennett, M. J., Moon, D. P., Report AERE-R 13368, Harwell Laboratory, Jan. 1989.

[114] Davenas, J., Thevenard, P., "The Multi-aspects of Ion Beam Modification of Insulators", *Nucl. Instr and Meth. in Phys. Res.*, **B80/81**, 1021～1027(1993).

[115] Perez, A., Thevenard, P., "Defect Creation in Ion Bombarded Inorganic Insulators", 同[21], Chapter 4, pp. 156～194.

[116] Tatsumi Hioki et al, "Modification of the Mechanical Properties of Ceramics by Ion Implantation", *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res.*, **B 39**, 657～664(1989).

[117] Bolse, W., Peteves, S. D., "Modification of the Mechanical Properties of Ceramic Surfaces by Energetic Ion Irradiation", *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res.*, **B68**, 331～341(1992).

[118] Bull, S. J., Page, T. F., "High-dose Ion Implantation of Ceramics: Benefits and Limitations for Tribology", *J. of Mater. Sci.*, **23**, 4217～4230(1988).

[119] 周志烽,"离子注入在陶瓷材料中的应用",物理,**17**(3),164～168(1988)。

[120] McHargue, Carl J., "The Mechanical Properties of Ion Implanted Ceramics-A Review", *Defect and Diffusion*

Forum, **57～58**, 359～380(1988).

[121] Hioki, T. et al, *J. of Mater. Sci.*, **21**, 1321～1328 (1986).

[122] Heuberger, M., Telle, R., Petzow, G., "Defect Generation and Healing in Sic Powder Subjected", *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res.*, **B80/81**, 1040～1044, (1993).

[123] Dresselhaus, M. S. and Kalish, R. (eds.) "Ion Implantation in Diamond, Graphite and Related Materials", Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, New York, 1992.

[124] Mazzoldi, P., "I on Implantation for Surface Engineering", in Gissler, W., Jehn, H. A. (eds.) "Advanced Techniques for Surface Engineering", pp. 83～104, ECSC, EEC, EAEC, Brussels and Luxembourg, Netherland, 1992.

[125] Townsend, P. D., Valette, S., "Optical Effects of Ion Implantation", pp. 445～488, 同[13], 1980.

[126] Townsend, P. D., "Optical Effects of Ion Implantation", *Rep. Prog. Phys.*, **50**, 501～558(1987).

[127] Townsend, P. D., "Optical Modifications in Ion Impl anted Glassess", in Mazzoldi, P. (ed.), "Modifications Induced by Irradiation in Glasses", V. pp. 73～84, Elsevier Sci. Publ. B., 1992.

[127a] Chandler, P. J. et al., "Optical Waveguides Formed by Ion Implantation", *Solid State Phenomena*, **27**, 129～162(1992).

[128] Arnold, G. W., "Ion Implantation in Glasses: Mechanical Modifications", pp. 39～52, 同[127].

[129] Arnold, G. W., Mazzoldi, P., "Ion Beam Modification of Glass", Chapter 5, pp. 195～222, 同[21].

[130] Mea, G. D. et al, "Role of Defects on the Aqueous Dissolution of Ion-bombarded Insulators", Chapter 13, pp. 531～556, 同[21].

[131] Matzke, Hj, "Nuclear Waste Materials", Chapter 12, pp. 501～530, 同 [21].

[132] Venkatesan, T. et al., "Ion Beam Effects in Organic Molecular Solid and Polymers", Chapter 8, pp. 301～379, 1987, 同[21].

[133] Bridwell, L. B., "Ion Implantation of Polymers for Electrical Conductivity Enhancement", *Solid State Phenomena*, **27**, 163～180(1992).

[134] Hersh, S. P. et al., in Lewin, M. (ed.), "Polymers for Advanced Technology", p. 52, VCH Publ., New York, 1988.

[135] 程国安,"离子注入在高分子材料中的应用",高分子材料科学与工程,(1),13～19,(1988)。

[136] Davenas, J., Boiteux, G., "Ion Beam Modified Polyimide", *Adv. Mater.*, **2**(11), 521～527(1990).

[137] 许东、徐兴龙、林梓鑫、杜根娣、邹世昌,"Polyimide 辐照效应的紫外及可见光谱研究",科学通报,**38**(6),568～569(1993)。

[138] 林森浩等,"聚乙炔的离子注入法掺杂",高分子学报,(4),317～320,(1987)。

[139] Meyer, O., "Superconductivity", pp. 415～443, 同[13], 1980.

[140] Subotowicz, M., "High-Tc Superconductors and Particle Beams", pp. 333～347, 同[61], 1991.

[141] Matsui, S. et al., "High-Tc Superconductor Characteristics Control by Ion Implantation", *Nucl. Instr. and Meth.*, **B39**, 635～639(1989).

[142] Barbour, J. C. et al., "Irradiation Effects in High Temperature Superconductors", *Nucl. Instr. and Meth.*, **B65**, 531～538(1992).

[143] Niconov, A. A. et al., "Enhancement of Tc in Y-Ba-Cu-O Thin Films after Proton Irradiation", Abstract of the EPM '89 Conference in Dresden (DDR), Sept. 4～8, p. 10.04, 1989.

[144] Marwick, A. D. et al., "Processing High-Tc Super-Conductors with Gev Heavy Ions", *Nucl. Instr. and Meth.*, **B80/81**, 1143～1149(1993).

[145] Wolf, G. K., "Chemical Properties of Ion Implanted Materials", pp. 373～414, 同[13], 1980.

li he lihuahewu

锂和锂化合物　Lithium and Lithium Compounds

黄师强　中国科学院盐湖研究所

1.　锂的资源及其开发 …… 304
1.1.　锂的分布 …… 304
1.2.　国外锂资源 …… 305
1.3.　中国锂资源 …… 305
1.4.　从锂矿回收锂 …… 305
1.4.1.　硫酸法 …… 305
1.4.2.　石灰石烧结法 …… 305
1.4.3.　离子交换法 …… 306
1.5.　从卤水提锂 …… 306
1.5.1.　美国西尔斯湖卤水提锂 …… 307
1.5.2.　美国银峰盐湖卤水提锂 …… 307
1.5.3.　智利阿塔卡玛盐湖卤水提锂 …… 307
1.5.4.　中国卤水提锂 …… 307
1.5.5.　死海卤水提锂 …… 308
2.　金属锂及其合金 …… 309
2.1.　金属锂的性质 …… 309
2.1.1.　物理性质 …… 309
2.1.2.　化学性质 …… 309
2.2.　金属锂的制备 …… 309
2.2.1.　熔盐电解 …… 309
2.2.2.　其他方法 …… 310
2.3.　金属锂的提纯 …… 310
2.4.　锂合金 …… 310
2.5.　锂材加工 …… 310
3.　锂化合物 …… 311
3.1.　无机锂化合物 …… 311
3.1.1.　碳酸锂 …… 311
3.1.2.　氢氧化锂 …… 311
3.1.3.　硫酸锂 …… 312
3.1.4.　氟化锂 …… 312
3.1.5.　氯化锂 …… 312
3.1.6.　次氯酸锂 …… 312
3.1.7.　过氯酸锂 …… 312
3.1.8.　溴化锂 …… 313
3.1.9.　碘化锂 …… 313
3.1.10.　铬酸锂 …… 313
3.1.11.　氢化锂 …… 313
3.1.12.　氮化锂 …… 313
3.1.13.　氨化锂 …… 313
3.1.14.　硝酸锂 …… 313
3.1.15.　过氧化锂 …… 314
3.1.16.　氧化锂 …… 314
3.1.17.　磷酸锂 …… 314
3.1.18.　其他 …… 314
3.2.　有机锂化合物 …… 314
3.2.1.　正丁基锂 …… 314
3.2.2.　仲丁基锂 …… 315
3.2.3.　叔丁基锂 …… 315
3.2.4.　甲基锂 …… 315
3.2.5.　苯基锂 …… 315
3.2.6.　其他 …… 315
4.　规格及分析方法 …… 315
4.1.　中国锂产品规格 …… 315
4.1.1.　金属锂 …… 315
4.1.2.　碳酸锂 …… 316
4.1.3.　单水氢氧化锂 …… 316
4.1.4.　氯化锂 …… 316
4.2.　国外锂产品规格 …… 316
4.3.　分析方法 …… 316
5.　安全与环保 …… 316
6.　经济概况 …… 317
7.　用途 …… 317
7.1.　金属锂 …… 317
7.1.1.　制备锂化合物 …… 317
7.1.2.　作还原剂 …… 317
7.1.3.　高能电池材料 …… 318
7.1.4.　用于冶金工业 …… 318
7.1.5.　制作合金 …… 318
7.1.6.　锂在核技术中的应用 …… 318
7.2.　锂化合物 …… 318

参考文献…… 318

1817年瑞典化学家 Arfvedson 在分析瑞典乌托铁矿山的透锂长石时，发现矿物中能定性的总成分不足100%，差额达4%，他研究发现这种矿物中含有一种与钠和钾相似的元素，定名为锂。

1818年 Davy 用氧化物电解法首先制取微量金属锂。1854年 Bunsen 电解熔融氯化锂制取克量的金属锂，直至1914年以前，锂主要用于医药方面。

第一次世界大战期间德国开始大量制锂，用以制造硬铝合金和高强度铝合金。1923年德国金属公司(Metall Gesellschaft）用铁锂云母批量生产碳酸锂和金属锂，第二次世界大战期间，锂在军事上的应用得到飞速发展，至80年代，德国的锂产品达20种。

美国新泽西州的 Maywood 化学工厂1901年生产出第一批锂化学品。1923年美国 Foote 矿业公司从王山锂辉石矿制取锂化合物，1966年在内华达州的银峰盐湖锂厂投产，至1974年已产碳酸锂近7000t，该公司还与智利合作，开发智利北部阿塔卡玛盐湖资源，1990年产碳酸锂11800t[1]。美国钾碱和化学公司(Potash and Chemical Corp.）1938年从加利福尼亚州的西尔斯湖卤水回收副产的磷酸锂钠(Li_2NaPO_4)，1951年将其加工制取硫酸钾。

日本、加拿大、前苏联、英、法等均建立了自己的锂工业基地[2]。

中国在50年代建立了锂工业生产基地，以锂矿石为原料制取氢氧化锂，从井卤制碳酸锂，在数量上已能满足国内市场需要，锂产品有15个以上，80年代开始外销锂产品。

1. 锂的资源及其开发

1.1. 锂的分布

地壳中含锂量约为20ppm，海水含锂0.18ppm，油田水和天然卤水含锂几十至几百ppm，在一些沉淀矿床和伴生的晶间卤水中，含锂量达几千ppm，在天然水和土壤中存在着微量的锂。

已知锂矿物约150种，其中锂辉石、锂云母、透锂长石、磷铝石和卤水是最重要的锂资源。重要锂矿和卤水的组成分别列于表1和表2。

表1 重要锂矿组成，%

成分	磷铝石	锂辉石浓缩物	透锂长石	鳞云母	锂辉石玻璃级
Li_2O	最小7	最小7	最小4	最小3.5	最小4.8
K_2O	约0.2	约0.7	约0.2	8～12	0.12
Na_2O	0.4～1.1	0.5～0.8	0.4～1.4	0.3～1.1	0.09
Al_2O_3	34～37	26～29	16～18	20～28	17～18
SiO_2	约2.5	60～65	74～78	49～55	74～80
F	约3.5	约0.2	约0.1	4～6	最大0.1
Fe_2O_3	约0.2	0.5～2	0.03～0.2	0.1～0.2	0.1～0.2
P_2O_5	44.5～50	约0.5	约0.3	约0.2	最大0.1
CaO	约1.0	0.1～0.5	约0.4	约0.4	约0.06
MgO	约0.1	0.1～1	0.2～0.4	约0.2	约0.05

表2 卤水的典型组成，%（重量）[3~5]

	Li^+	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	SO_4^{2-}	Cl^-	Br^-	Mg/Li
银峰盐湖（美国内华达）	0.02	7.5	1.0	0.03	0.05	0.75	11.7		1.5
阿塔卡玛（智利北部）	0.15	7.6	1.8	0.96	0.03	1.78	16.00	痕量	18.3
乌尤尼（玻利维亚）	0.05	10.8	0.7	0.4	0.12	0.7	16.7	痕量	8
扎布耶盐湖（中国西藏）	0.12	14.17	3.96	0.001	痕	4.35	19.63	0.6	8.3×10^{-3}
大柴旦盐湖（中国青海）	0.02	10.6	0.4	1.3	0.04	2.25	18.7	7.0	65
大盐湖（美国犹他）	0.004	7.0	0.4	0.8	0.03	1.5	14.0		200
邦内维尔（美国犹他）	0.007	9.4	0.6	0.4	0.12	0.5	16.0		57.1
Smackover 油田水（美国）	0.017	6.7	0.28	0.35	3.45	0.045	17.1	0.313	21.5
死海（约旦/以色列）	0.002	3.0	0.6	4.0	0.3	0.05	16.0	0.4	2000
卡拉博加兹海湾（前苏联）	0.0009	5.11	0.46	3.26	0.02	6.11	13.11	0.038	3266
Imperial 油田水（美国南加州）	0.024	7.1	1.8	0.015	0.024	0.004	0.016		0.63
海水	0.000017	1.8	0.038	0.13	0.04	0.27	1.94	0.0004	7647

1.2. 国外锂资源

许多锂资源只有小部分经过系统勘探，大部出自估计，有的国家未公布资源数据。

西方世界锂资源，按 Evans 的统计数据为 10640kt 锂[6]。

美国的锂基本储量约在 3000～6000kt 锂，其最重要的锂资源为北卡罗来纳的千山锂矿（473kt），银峰盐湖（775kt 锂），西尔斯湖（3500～4200kt 锂），大盐湖（526kt 锂）[7,8]，加州的地热水（930kt 锂）。

智利北部的阿塔卡玛盐湖在 388.5km² (150 平方英里）范围内估可抽提 1200kt 锂，而在 1119.6km² (440 平方英里）面积内估可抽提 4000kt 锂[9]。

死海卤水储藏 2770kt。玻利维亚乌尤尼盐湖 1800kt 锂，潜在储量 18000kt 锂。津巴布韦 75～100kt 锂。加拿大 1000kt 锂[10]。锂贮量较小的有马里、南非、纳米比亚、莫桑比克和马达加斯加等。

1.3. 中国锂资源

中国的锂矿石资源丰富，工业上采用的锂矿石有锂辉石和锂云母。原矿经浮选浓缩后供工业加工。

中国的卤水锂资源巨大，许多盐湖卤水、地下卤水和油田水的锂有开发价值[11,12]。中国卤水资源多分布于高原干燥地区；地下卤水有的与天然气和石油共存，在开发天然气和石油时卤水输送到地面；某些卤水镁的浓度很高，镁锂比大，由于镁锂性质相近，其工业分离技术难度大。卤水在蒸发过程，析出溶解度较小的盐类，氯化锂由于具较大的溶解度而富集在尾卤中，成为回收锂的工业资源。

1.4. 从锂矿回收锂

加工锂矿石回收锂的方法有：硫酸法、石灰石法、离子交换法（有的称盐法）、氯化法、压煮法等。

1.4.1. 硫酸法

硫酸法是国内外生产锂盐最常用的方法，锂回收率高，可达 90%，产品为碳酸锂。硫酸法适于所有锂矿。

锂辉石 $LiAlSi_2O_4$ 是制取锂的主要工业原料，莫氏硬度为 6.5～7.0，纯锂辉石密度介于 3.10～3.20g/cm³ 之间。锂辉石属单斜晶系，由于致密，难与试剂反应，将 α-锂辉石在 1000℃左右加热转成 β-锂辉石，密度由 3.2g/cm³ 降至 2.4g/cm³，易与试剂反应。原矿锂辉石含 Li_2O 1～1.5%，经选矿后浓缩到 5.5～7.5% Li_2O，用于加工回收锂。该方法的原理是 β-锂辉石在温度为 250～300℃与硫酸反应：

$$Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 + H_2SO_4 \longrightarrow Li_2SO_4 + H_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$$

用水浸取硫酸锂，分离出不溶的矿渣。然后对硫酸锂溶液中的杂质——镁、钙、铝和铁等进行分离，并进行脱色，最后加碳酸钠溶液沉淀碳酸锂，洗涤、干燥为成品。

硫酸法加锂辉石的流程见图 1[13]。

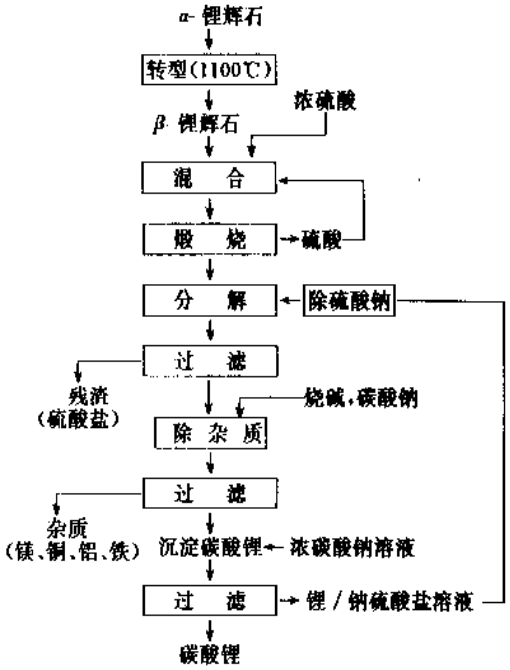


图 1　由锂辉石生产碳酸锂基本流程[13]

锂云母 $KLi_2Al[Si_4O_{10}][F, OH]$ 属单斜晶系，晶型呈板状，硬度 2.5～4.0，密度 2.5～3.3g/cm³。当用硫酸处理锂云母时，矿石中的锂转为可溶于水的硫酸锂。其反应为：

$$3SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 2[(Li,K)(F,OH)] + H_2SO_4 \longrightarrow Li_2SO_4 + Al_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2SiO_3 + SiF_4\uparrow + H_2O\uparrow$$

锂云母精矿与浓硫酸在 150～300℃反应，然后将反应物在 800℃第二次焙烧，烧成物用水浸出，分离残渣后得含少量铝的硫酸锂溶液，纯化后制取碳酸锂，其流程见图 2[16]。

1.4.2. 石灰石烧结法

石灰石烧结法适于处理锂辉石和锂云母矿。锂矿石与石灰石焙烧后，用水浸取，锂以氢氧化锂形式进入溶液，分离大量的水不溶物铝酸钙。浸液经二次蒸发除杂质后冷却结晶得单水氢氧化锂，经重结晶和干燥得成品。此法产品是氢氧化锂，锂收率 75～80%，用途广，可用于分离锂 6 同位素，石灰石价廉。缺点是物料流通量大，设备产能仅为酸法的 1/3。石灰石烧结法处理锂云母的流程[15]见图 3。

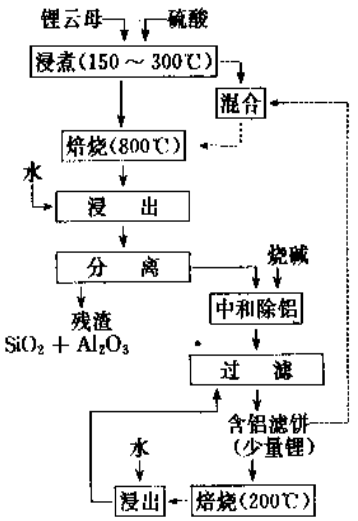


图2 硫酸法加工锂云母流程[14]

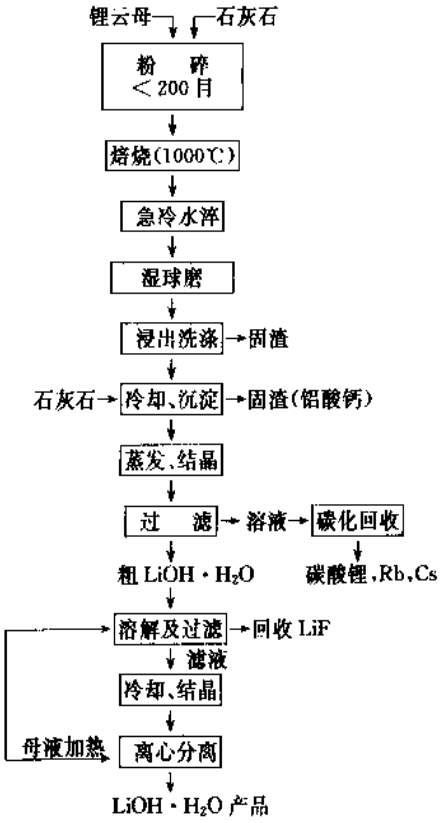


图3 锂云母石灰石烧结法流程[15]

在锂云母中,晶格中的钾被铷和铯取代,用石灰石烧结法处理锂云时,铷和铯几乎全部以氢氧化物形式进入浸液,结晶氢氧化锂后,铷和铯富集在母液中,可制取铷和铯。由这种母液回收铷和铯,国外有不少报道,中国采用溶剂4-叔丁基-2(α-甲苄基)苯酚(t-BAMBP)萃取法回收铷和铯,效果好[16]。

1.4.3. 离子交换法

有称"盐法"的。它是用钠盐、钾盐、钙盐或铵盐加到锂矿石中,在加热的条件下,钾、钠等离子置换矿中的锂离子,用水浸取,锂盐进入水溶液,高温挥发收集锂盐,可加工成锂产品。

常用锂辉石与硫酸钾反应:

$$Li_2O\cdot Al_2O_3\cdot 4SiO_2+K_2SO_4 \xrightarrow{1100\sim1150℃} Li_2SO_4+K_2O\cdot Al_2O_3\cdot 4SiO_2$$

用水浸取 Li_2SO_4 与残渣 $K_2O\cdot Al_2O_3\cdot 4SiO_2$ 分离。

也有与 $CaCO_3+NH_4Cl$ 混合物或 $CaCO_3+CaCl_2$ 反应:

$$Li_2O\cdot Al_2O_3\cdot 4SiO_2+4CaCO_3+2NH_4Cl \xrightarrow{750℃} 2LiCl+4CaSiO_3+Al_2O_3+4CO_2\uparrow+2NH_3\uparrow+H_2O\uparrow$$

$$Li_2O\cdot Al_2O_3\cdot 4SiO_2+14CaCO_3+CaCl_2 \xrightarrow{1000℃} 2LiCl\uparrow+4(3CaO\cdot SiO_2)+3CaO\cdot Al_2O_3+14CO_2\uparrow$$

锂云母与硫酸钾在825～875℃反应,反应置换出 Li_2SO_4,用水浸取时,Li_2SO_4 与过量 K_2SO_4 均进入溶液,当溶液蒸发时析出 K_2SO_4,在流程中循环使用。

当采用锂云母与醋酸钠(或钾)在约400℃反应,形成醋酸锂,可溶于水。加 Na_2CO_3 沉淀 Li_2CO_3 后,可回收99%醋酸钠(钾),锂回收率95%[17]。

β-锂辉石与NaCl、$Ca(OH)_2$ 在250℃加压反应,LiCl进入溶液,可制 Li_2CO_3,也可用溶剂萃取LiCl[18]。

β-锂辉石与 Na_2CO_3 和水在200℃反应:

$$Li_2O\cdot Al_2O_3\cdot 4SiO_2+Na_2CO_3 \xrightarrow{200℃,\ 水} Li_2CO_3+Na_2O\cdot Al_2O_3\cdot 4SiO_2\cdot 2H_2O$$

反应形成的 Li_2CO_3 溶解度小,难与残渣分离,但当通入 CO_2,形成溶解度大的 $LiHCO_3$,与残渣分离后,$LiHCO_3$ 溶液加热至95℃分解成 Li_2CO_3,经烘干,得产品,锂回收率85%,该法物料流通量小[19,20]。

在锂云母与硫酸钾反应的方法中,有部分钾以硅酸铝钾形式留在残渣中,导致钾的损失。中国专利[21]提出综合利用锂矿的成分。Li、Na、K、Rb、Cs、Al等浸出率均达90%以上。残渣为纯度96%SiO_2,可供作马赛克的原料。锂的回收率达80%。Li_2SO_3 产品成本比以前方法降低5000元/t。新的报道[22],用浓缩的锂辉石与氯化钾熔融反应,按K/Li=2.5∶1配料,反应产物含KCl60%(摩尔)和LiCl40%(摩尔),用乙醇浸取后蒸发,得纯度为99.7%LiCl。

1.5. 从卤水提锂

卤水是制锂的重要资源。因卤水中与锂共存成分种

类浓度的变化，回收锂的方法有所不同。国内外研究很活跃，有不少文献发表。日本从海水提锂有兴趣。

从卤水回收锂的主要方法有：日晒蒸发浓缩法、沉淀法、溶剂萃取法、吸附法和盐析法等。

1.5.1. 美国西尔斯湖卤水提锂[23~26]

西尔斯湖位于美国加利福尼亚州，面积70～80km²，覆盖着干燥而致密的盐层。在湖深处盐层具有很多空隙，其中充满了饱和卤水。Trona厂从地下汲卤，上层卤水含Li_2O0.015%，下层卤水含Li_2O0.006%。卤水主成分有氯化钠16%，碳酸钠4.8%，硫酸钠6.8%，氯化钾5.0%，硼砂1.6%等。1936年发现在综合利用中，蒸发器传热表面的结垢中含有磷酸二锂钠Li_2NaPO_4，经浮选浓缩后其组成为Li_2O 20～22%，P_2O_5 50%，Na_2CO_3 17%，Na_2SO_4 2%，H_2O 2%。起始以这种浓缩物供应市场。从1951年起将这种浓缩物加硫酸转成硫酸锂，加碳酸钠沉淀得碳酸锂，产量900t/a，锂的实际回收率约88%。该厂于1978年停产。西尔斯湖盐水综合加工流程见图4。

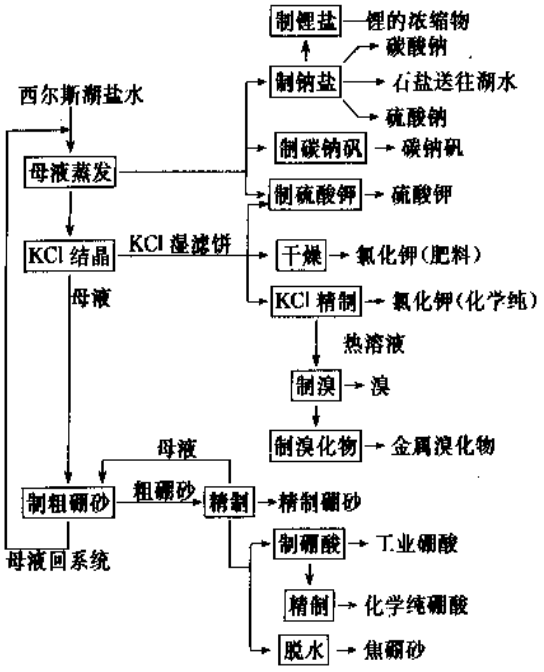


图4　西尔斯湖盐水综合加工示意流程[24]

1.5.2. 美国银峰盐湖卤水提锂[27]

银峰盐湖位于美国内华达州，面积32×10⁴km²。该地区气候干燥，年蒸发量大于125cm，4～8月蒸发量占75%以上。美国福特矿业公司用多级离心泵在90～120m深处将卤水从30口井中提上来，卤水组成见表2。用管路将卤水输送到9个日晒池进行太阳蒸发，锂的浓度由起始的0.04%浓缩到0.5%，用于沉淀碳酸锂。

在卤水蒸发过程，各种盐在蒸发池中析出。卤水流经4号池时加入石灰，使卤水的pH变为11，除去Mg^{2+}和SO_4^{2-}，析出的$Mg(OH)_2$和$CaSO_4$在5号池沉积，剩余的Ca^{2+}则因吸收二氧化碳几乎全部以碳酸钙形式在6号池沉积。当锂的浓度达到约0.2%时，钾芒硝[$K_3Na(SO_4)_2$]在7～9号池沉积。氯化钠从2号池开始，在每个池都有析出。井卤经池系蒸发，达到9号池，锂的浓度达到0.5%。将这种富锂卤水送往碳酸锂车间，先用碳酸钠除去少量的镁，分离后再加碳酸钠沉淀碳酸锂，经过滤、洗涤和干燥，得碳酸锂成品。

银峰盐湖卤水含镁很低，镁锂比例为1.5∶1，这是优越的自然条件。卤水在蒸发过程锂的浓度约提高20倍，加工简易，产品成本比矿石降低14%。

从1964年起，每年从卤水生产碳酸锂2000t，后经扩大，年产碳酸锂7000t。

1.5.3. 智利阿塔卡玛盐湖卤水提锂[28~32]

阿塔卡玛盐湖位于智利北部，面积3000km²，干盐湖，盐壳的厚度从几十cm到1m左右。海拔2300m，气候干燥，年降雨量仅20～50mm，淡水年蒸发量为3833mm，盐水的年平均蒸发量为2032mm。全年气温波动范围是－1～35℃。

该湖的盐水属盐层孔隙中的晶间卤水，核心区盐层厚度变化是40～390m。晶间卤水为氯化钠所饱和，其中总溶解固体量约为28%，平均比重1.226（20℃）。其典型卤水组成见表2。南部晶间卤水锂浓度可高达4100mg/L。在核心区元素的平均含量(g/L)为：锂1.96；钠93.18；钾21.96；镁12.26；钙0.30；硫酸根23.29；氯192.00；硼0.84。

智利开发公司采用日晒池蒸发卤水。在蒸发过程中，在夏季（18～25℃）锂离子以$KLiSO_4$形式较早地析出。收获含$KLiSO_4$的混合盐，这种锂混盐含24.77% $KLiSO_4$，12.75%KCl，钾盐镁矾16.25%，其他为1.55%。锂混盐经浮选药剂浮选浓缩，得含锂精矿，$KLiSO_4$ 82%；5.18%NaCl；$K_3Na(SO_4)_2$ 9.09%；其他为3.66%。加入氯化钾与锂精矿进行复分解反应，形成硫酸钾结晶和氯化锂溶液。分离硫酸钾之后，在90℃加碳酸钠制取碳酸锂。

由锂粗矿至精矿，锂的收率为55%；从锂精矿到碳酸锂成品，锂的回收率为67.7%。锂的收率偏低。

阿塔卡玛盐湖卤水生产锂盐的工艺流程见图5。1993年产量为11.8kt碳酸锂。

1.5.4. 中国卤水提锂

中国地下井卤主要含有锂、钠、钾、硼、溴、碘、钙、镁、铷和铯等17种元素，还有数十种微量元素。其中一

种称为黑卤的含锂0.064g/L，最有利用价值。

井卤从400～1000m深处汲至地面后，蒸发制食盐。制盐母液综合利用钾、硼、溴、碘等组分。锂在综合利用过程中得到浓缩，浓缩液的主成分（g/L）为：LiCl 20～40；NaCl 20～30；KCl 40～50；$MgCl_2$ 4～5；$CaCl_2$ 60～100；$SrCl_2$ 10～20；$BaCl_2$ 20～30。

根据碱土金属碳酸盐溶解度较小的原理，加入碳酸钠到上述浓缩液中使呈碱性，使碱土金属碳酸盐和氢氧化镁沉淀析出。过滤分离之后，母液经蒸发析盐，最后在95℃以上加碳酸钠沉淀碳酸锂，经洗涤和气流干燥得碳酸锂成品。年产碳酸锂40～110t。其产量受盐业规模的限制。

1.5.5. 死海卤水提锂[33~37]

死海面积1000km²，是一个无排水口的湖，低于海平面400m，容积136km³。死海表面海水组成（g/L）为：LiCl 0.11；NaCl 9.0；KCl 12.0；$CaCl_2$ 35；$MgCl_2$（$MgBr_2$）140；$CaSO_4$ 1.0。加入铝盐——六水氯化铝、硫酸铝、铵铝矾等，再加入氨或氢氧化钙等，形成了难溶于水的水合铝酸锂 $LiH(AlO_2)\cdot 5H_2O$。分离后再进行铝锂分离，锂收率90%，其流程见图6。至今仍处于研究阶段。

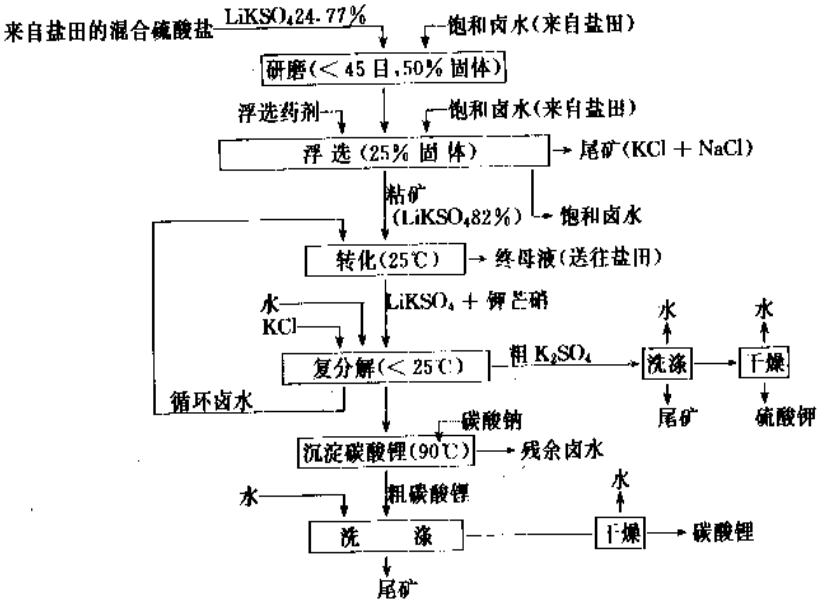


图5 由 $LiKSO_4$ 生产硫酸钾和碳酸锂的流程图[28]

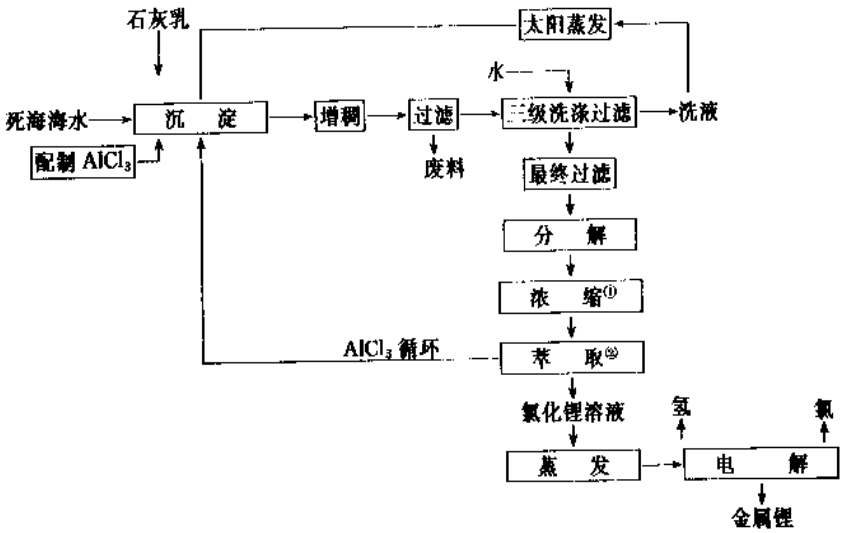


图6 死海水制锂流程示意[36]

①分解后浓缩物组成（g/kg）：LiCl 4.1，$AlCl_3$ 79，$MgCl_2$ 4.9，$CaCl_2$ 0.3，(Na+K)Cl 0.4

② 萃取剂为二异丁苯酮，2-乙基己醇，正乙醇

2. 金属锂及其合金

2.1. 金属锂的性质[38~40]

2.1.1. 物理性质

金属锂的某些物理性质列于表3。

表3　金属锂的物理性质

性　　质	数　值
离子半径，nm	7.8
熔点，℃	180.54
热力学粘度（180.5℃），Pa·s	0.599×10^{-3}
熔融热，J/g	431.4
沸点，℃	1324
密度（20℃），g/cm³	0.534
比热容，J/（g·℃）	
（20℃）	3.3
（180℃）	4.2
蒸气压（熔点），Pa	1.88×10^{-8}
汽化热，J/g	22705
表面张力σ（熔点），mN/m	398
熔融体积膨胀，%	1.5
电离能，eV	5.37
标准电势，V	−3.02
电化学当量，g/（A·h）	0.258
电阻率，μΩ·cm	8.55
热中子吸收横截面，$10^{-28}m^2$	
天然锂	67±2
同位素^6_3Li	910
同位素^7_3Li	0.033
莫氏硬度	0.6
特征光谱，nm	
红	670.8
橙	610.4

2.1.2. 化学性质

锂属于元素周期系的第一族，锂的原子核由三个质子和四个中子组成。核周围有三个电子，其中两个电子位于K壳层，一个电子位于L壳层。L壳层上的电子是价电子，因此在锂的化合物中，锂总是以+1价出现。

锂是活泼的金属，但与其他碱金属比较，锂的活泼性要差些。新切开的金属锂表面具有银白色光泽。在室温，相对湿度少于1%的干燥空气中，在几天内，金属表面仍然光亮。因此金属锂可以在干燥的空气中加工。金属锂在湿空气中，几秒内就可形成钝态的外膜，其组成主要是氮化锂、氧化锂和氢氧化锂。惰性气体和矿物适于作为锂的保护介质。锂与卤素剧烈反应，并发光。锂易与氢反应。含活泼氢或卤素的有机化合物与锂反应形成相应的锂化合物。锂可迅速溶解在液氨中。锂与冷水反应缓慢，生成的氢气不着火，但细的锂粉在空气中和水接触时可以产生氢焰。在加热时锂与硼、硅、磷、砷、锑和硫反应。温度在400℃以上，非金属在液态锂中溶解度的次序为N>H>C>O>F，I>Cl>F和Si>C>Ge，已有评论文献[41]。

2.2. 金属锂的制备

2.2.1. 熔盐电解[42]

金属锂的生产方法中，氯化锂熔盐电解法是工业唯一采用的方法。

氯化锂在电解时分解为金属锂和氯气。在阴极析出锂，在阳极析出氯气，电化学反应为：

$$2LiCl \longrightarrow 2Li\ (k,\ l) + Cl_2\uparrow\ (a,\ g)$$

氯化锂的熔点为614℃，加入氯化钾可降低氯化锂的熔点，形成低共熔混合物。低共熔混合物的熔点为352℃，氯化锂含量为44.3%。

工业上采用LiCl-KCl低共熔混合物作电解时，氯化锂含量为44.3~50%，对电解过程无明显的影响；操作温度为400~460℃。电解质的温度对比电导、密度和槽电压有影响。阴阳极的电流密度对产能和电耗有影响。

电解进行时，氯化锂离解为锂离子，向阴极移动并放电，形成的金属锂通过熔盐逐渐上升到表面或锂的收集室；在阳极生成的氯气，通过熔盐上升并由出口排出或收集。

熔盐中可能存在的杂质及其在450℃时的标准电位（V）为：KCl 3.805，$BaCl_2$ 3.848，CsCl 3.739，RbCl 3.745，$SrCl_2$ 3.720，LiCl 3.722，NaCl 3.646，$CaCl_2$ 3.570，$MgCl_2$ 2.720。在熔盐电解时，钙镁将先于锂析出，锂先于钾、钡、铯、铷析用，钠和锶可能同时析出。文献上介绍熔盐电解用的典型原料组成（%）如表4。电解所得的金属锂产品典型组成（%）为：Li 99.9~99.8，Na0.02~0.05，K 0.01~0.07，Ca 0.01~0.05，Fe 0.001~0.03，Si 0.001，N 0.01~0.02，Cl 0.002~0.04，不溶物总量0.02，重金属0.07。钠几乎全部进入锂产品。电解过程中，杂质残渣积累在电解槽底部，定期从槽中排出，让其冷凝后用热水浸取，滤去不溶物，氯化锂溶液用酸调节微碱性后，蒸干，调节氯化锂和氯化钾比例后返回电解。

表4 电解用原料典型分析，%

成 分	氯化锂	氯化钾
LiCl	99.6	
KCl		98.92
Ba	0.003	0.002
Na	0.00787	0.02
Ca	0.0072	
SO_4^{2-}	最大 0.02	0.003
PO_4^{3-}	•	0.002
Fe_2O_3	0.005	
Li_2CO_3	0.005	
游离 HCl		0.003
氰酸盐及硝酸盐		0.002
水不溶物		0.002
水分	最大 0.3	

熔融电解槽 锂的熔融电解槽基本有三种类型：Degussa 型电解槽[43]；美国型电解槽[44]；法国电解槽[45]。锂电解槽的基本结构如图7。在锂电解槽中以石墨为阳极，以钢为阴极，槽体为钢衬耐火材料，阴阳极间装有多孔钢隔膜。电解槽中，石墨阳极有的在槽底部插入，有的垂直安装。锂的收集，有的在熔盐表面用勺舀出，有的有收集室自动收集，避免金属锂与空气或氯气接触，降低产品中氮和氧的含量。

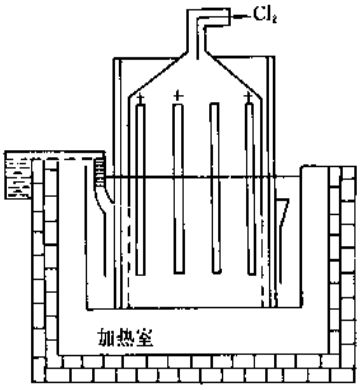


图7 锂熔盐电解池

加热和保持熔盐温度的热源，用气体火焰或交流电。电解锂需直流电。

30000A Degussa 电解槽操作参数：槽电压 6.1V，电流强度最大 40KA，电流效率约 85%，日产金属锂 100～200kg，总电耗约 28kW·h/kg。

2.2.2. 其他方法[47]

19世纪出现的还原制金属的方法，用铝或硅在真空中还原氧化锂，生成金属锂和相应的还原剂的氧化物。在原料中添加氧化钙使氧化铝或二氧化硅生成单铝酸盐和硅酸盐。还原前在系统中的剩余压力为 1.33×10^{-4}Pa (10^{-6}mm Hg)。

硅还原氧化锂在 950～1100℃温度下进行 15h，发生反应：

$$2Li_2O+2CaO+Si=2CaO\cdot SiO_2+4Li$$

还原后经过升华和冷凝，锂的产出率为 92～93%，金属锂含 Si 0.01%，Al 0.01%和 Ca 0.04%。

用铝还原氧化锂按反应：

$$3Li_2O+CaO+2Al=CaO\cdot Al_2O_3+6Li$$

反应在 900℃进行，锂的产出率为 80～82%。

还原剂硅和铝价格不高，制得的金属锂不含钠和钾。

氧化锂原料可通过碳酸锂的热分解来制取。也可用 200 目的锂辉石精矿与铝或硅进行热还原，真空度 1.33×10^{-2}Pa (10^{-4}mm Hg)，1050～1150℃，锂的产出率为 85%，金属锂的纯度为 90%，但钠和钾的蒸气压较高，与锂一起升华，冷凝后成为锂的杂质。

2.3. 金属锂的提纯

对金属锂纯度的要求因用途而异。纯度在 99.9%的锂，可从改进熔盐电解工艺直接制取[48]。纯度在 99.9%以上的锂，则需提纯。

提纯金属锂的方法常用的有真空蒸馏法。该法是根据杂质元素和锂的挥发性不同而被分离。挥发性大于锂的杂质，在较低的温度下蒸馏除去，挥发性小于锂的杂质则留在蒸馏残余物中，蒸馏的温度和真空度对分离效果影响很大。高真空蒸馏可制取 99.99～99.9999%的高纯锂[49]。

2.4. 锂合金[50～53]

锂可与铝、镁、铜、铅、银、硼等形成合金。

铝锂合金的制备方法有铸造冶金法、粉末冶金法和电解法，前二种方法已在生产中使用，电解法尚在研究开发中。

铝锂合金的电解法以氯化锂和氯化钾共熔混合物为电解质，另添加氟化锂或氯化钠。以合金为阴极，在一定电流密度条件下，电解析出的锂沉积在阴极上，很快扩散形成铝锂合金。由于锂在铝中的溶解度大，而钠和钾在铝中的溶解度小，此法可制得高纯铝锂合金。锂的合金有重要用途。

2.5. 锂材加工[54]

用蒸气冷凝法，可制得超细锂粉。用加热的氢气携带锂蒸气，与另一股冷的氢气相遇，锂被冷凝成很细的颗粒。用挤压法制取锂丝，在控制气氛中进行。在惰性有机

溶剂中强烈熔融锂，可以获得锂粉；常用的溶剂选用白矿物油、石蜡或四氢萘等，锂在溶剂中的粒度为1～50μm。

用水压机挤压可制取锂棒，挤出物进入熔融凡士林中，涂上一层保护膜。

冷轧可制取厚度为0.051～0.56mm，宽度为102mm的锂带。

3. 锂化合物[55～58]

3.1. 无机锂化合物

3.1.1. 碳酸锂

碳酸锂 Li_2CO_3，分子量73.89，密度2.11g/cm³，属单斜棱晶，微溶于水，溶解度见表5[59]。

表5　常用锂盐在水中的溶解度，g/100g水

温度，℃	0	20	40	60	80	100	200	250
碳酸锂	1.54	1.33	1.17	1.01	0.85	0.72	0.609	0.477
硫酸锂	26.2	25.7	24.5	24.0	23.1	22.8		
氢氧化锂		21.6	22.0	23.1	25.6	29.6		
氯化锂（无水）	72.0（10℃）	83.2	89.8	98.4	111.9	128.3		
溴化锂	56.7	60.2	62.0（30℃）	65.5（50℃）	67.8	69.5		
铬酸锂	47.89（10.4℃）	48.6	50.66	53.52	56.34	56.82		
硝酸锂	32.0	42.1	62.5	66.2（70℃）		69.4		

碳酸锂的熔点为726℃，在该温度下会部分分解，碳酸锂上面二氧化碳分解压力随温度变化而增加。向碳酸锂的水浆料中通入二氧化碳，生成 $LiHCO_3$ 溶解，不能分离出来，但 $LiHCO_3$ 水溶液加热时生成碳酸锂和二氧化碳，此反应被用于提纯碳酸锂。

由矿石加工得到的硫酸锂溶液或天然卤水浓缩得到的氯化锂溶液，在加热条件下加入碳酸钠，可获得碳酸锂。

碳酸锂是最重要的锂盐之一，工业上大量使用，生产其他锂盐，如图8所示。

碳酸锂在炼锂业中的应用迅速增长，促进了锂工业的发展。碳酸锂作为熔盐电解铝电解质的添加剂，降低电解质的熔点10～25℃，从而降低操作温度，增加电导率约10%，节能2～3%；由于碳酸锂与电解质中的三氟化铝形成氟化锂，从而降低氟化锂挥发约50%，满足严格的环保要求。中国已推广使用，效果显著。

大量碳酸锂用于玻璃、搪瓷、特种玻璃和低热膨胀系数特种陶瓷制品。

医用级碳酸锂用于治疗狂躁症，治疗疱疹、酒精中毒等。中国在治疗狂躁症临床应用显示一定的疗效[60]。

3.1.2. 氢氧化锂

单水氢氧化锂 $LiOH \cdot H_2O$，分子量41.96，密度1.83g/cm³。在氢氧化锂的饱和溶液中，其平衡固相是单水氢氧化锂，水溶液是一种强碱。氢氧化锂的溶解度较其他碱金属氢氧化物低。氢氧化锂在水中的溶解度见表5。

$LiOH \cdot H_2O$ 在加热时失水形成LiOH。

氢氧化锂曾是锂辉石或锂云母矿石灰法生产的最终产品[61]；在硫酸法加工锂矿石的产品是碳酸锂。采用碳

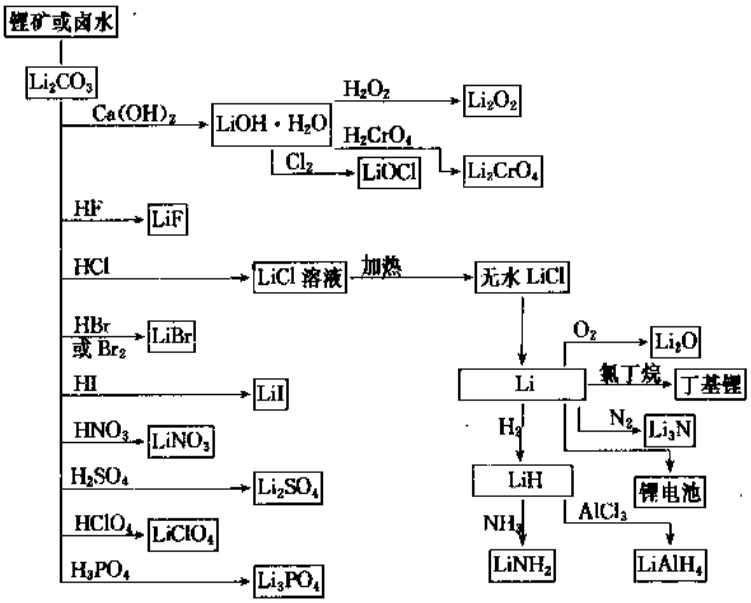


图8　由碳酸锂加工的各种锂产品

酸锂与氢氧化钙反应来制取氢氧化锂，其反应如下：

$$Li_2CO_3+Ca(OH)_2 \longrightarrow 2LiOH+CaCO_3\downarrow$$

该反应需强烈搅拌几h，使产率达95%以上，不溶的残渣洗后弃之。产生的溶液含氢氧化锂3.5%以上。经真空蒸发，冷却后母液结晶出 $LiOH \cdot H_2O$，分出后在130～140℃干燥。或者在150～180℃加热，产生无水氢氧化锂，也称煅氢氧化锂。

氢氧化锂的重要用途是用于制造硬脂酸锂或其他锂皂。将硬脂酸锂(10%)加到润滑脂(90%)中，可改进润滑脂的性能，在低温(－40℃)或高温(120℃)条件下都保持良好的润滑性。由于硬脂酸锂在水中的溶解度小，使润滑脂更适合于与水接触多的场合。

氢氧化锂用于碱性蓄电池中，可以延长其寿命，增加蓄电量。如用于铁-镍及镉-镍碱性电池，则蓄电池容量可增加12%，使用寿命延长2～3倍。

氢氧化锂用作二氧化碳吸收剂，其吸收二氧化碳能力很强，甚至在低温也能很好地吸收。如用于潜水艇中空气的净化和宇航员的呼吸罩，一克无水氢氧化锂能吸收450ml二氧化碳，大约750g无水氢氧化锂足以吸收一人每天发生的二氧化碳量。

氢氧化锂用作分离锂同位素的原料。

3.1.3. 硫酸锂

硫酸锂 Li_2SO_4，分子量109.94，密度2.21g/cm³，熔点860℃。无水硫酸锂是细小的棱柱状结晶体，能很好溶解于水中。硫酸锂的溶解度见表5。硫酸锂与硫酸钠和硫酸钾不同，它不生成矾，倾向于生成复盐或混盐，如 $KLiSO_4$ 等。硫酸锂不溶于无水乙醇、丙酮、醋酸乙酯和吡啶。硫酸锂可形成一水合物 $Li_2SO_4 \cdot H_2O$，在140℃失去结晶水。

硫酸锂可由锂矿石硫酸法分解液中制取，也可用碳酸锂与硫酸反应来制取。

硫酸锂用于速降水泥的生产。

3.1.4. 氟化锂

氟化锂 LiF，分子量25.94，立方晶系结晶，熔点842℃，沸点1676℃，密度2.6g/cm³，难溶于水，在25℃水中的溶解度为0.133g/100g溶液，在水中不形成水合物。氟化锂不溶于有机溶剂。

用碳酸锂或氢氧化锂配成15～20g/L的稀溶液与氟氢酸反应：

$$Li_2CO_3+2HF \longrightarrow 2LiF+H_2O+CO_2$$

反应后离心分离、洗涤，在115～120℃干燥。

氟化锂用作搪瓷、陶瓷、瓷釉的助熔剂，钎焊和熔焊的助熔剂，铝电解时电解质的添加剂，红外光谱中作为棱晶。

3.1.5. 氯化锂

氯化锂 LiCl，分子量42.40，熔点614℃，沸点1382℃，密度2.07g/cm³。白色，立方晶结晶，有很强的吸湿性，极易溶于水和许多有机溶剂，25℃在乙醇中溶解度为2.5g/100g，在甲醇中溶解度为17g/100g，这一性质被用于锂与其他碱金属分离的基础。无水氯化锂在水中的溶解度见表5。氯化锂在水溶液中以各种水合晶体析出，晶体中水合分子数目取决于结晶时的温度：

温度，℃	－15	－15～＋15	21.5～98	101.8～160
水分子数目	3	2	1	无水

氯化锂的蒸气压随温度升高而迅速增加。

生产氯化锂最常用的方法是碳酸锂或氢氧化锂与盐酸反应，其反应如下：

$$Li_2CO_3+2HCl=2LiCl+H_2O+CO_2\uparrow \text{或}$$
$$LiOH+HCl=LiCl+H_2O$$

也有从盐湖卤水溶剂萃取法直接得到无水氯化锂。从溶液中制取无水氯化锂的主要困难是在加热时具有很强的腐蚀性，应有防腐蚀措施。氯化锂溶液在真空蒸发器中浓缩，冷却结晶后分离出母液，干燥，用防湿容器包装。

氯化锂是熔盐电解生产金属锂的原料，也用作钎焊助熔剂，铝焊粉成分，低温电池电解质添加剂，空气调节吸湿剂。

3.1.6. 次氯酸锂

次氯酸锂 LiOCl，分子量58.39，白色。它是一种很不稳定的化合物。加热时次氯酸锂分解而放出氧，并生成氯酸锂和氯化锂。

氯气与氢氧化锂溶液反应，或者次氯酸钙与硫酸锂反应，均可制取次氯酸锂，用喷雾干燥可得固体产品。因次氯酸锂在100℃时要释放出氧，所以应避免过热。

次氯酸锂含有35%的氯，工业上用作高效的消毒剂，如作为游泳池消毒剂和杀菌剂，洗衣店漂洗剂，其性能优于次氯酸钙(漂白粉)和次氯酸钠。钙基漂白剂水溶性小，而钠基漂白剂不能制成固体产品。

3.1.7. 过氯酸锂

过氯酸锂 $LiClO_4$，分子量106.39，密度2.428g/cm³，熔点247℃，400℃开始分解。过氯酸锂极易溶于水，20℃在水中的溶解度为56.3g/100g水，95.1℃时溶解度为196.9g/100g水。

氢氧化锂或碳酸锂与过氯酸 $HClO_4$ 反应得氯酸锂。从水溶液结晶出三水合物，熔点95.1℃，在130～150℃三水合物 $LiClO_4 \cdot 3H_2O$ 经过二水合物转变成无水盐。

过氯酸锂在硼、二氧化锰和铁等催化剂存在下，在较低的温度即能分解放出氧，用作化学的纯氧源；也用作火箭的氧化剂和锂电池的一种传导盐。

3.1.8. 溴化锂

溴化锂 LiBr，分子量 86.85，熔点 547℃，沸点 1310℃，密度 3.463g/cm³，白色结晶。溴化锂吸湿性强，易溶于水，在不同温度下溴化锂的溶解度见表 5。

高浓度的溴化锂水溶液蒸气压很低，在不同温度下水蒸气压见文献[62,63]。

溴化锂的生产常用方法是用碳酸锂在水中悬浮液与溴氢酸反应。在还原剂存在下，也可用碳酸锂或氢氧化锂与溴素反应。曾使用的生产方法是用铁粉吸收溴素，形成的溴化铁与锂盐反应。从溴化锂热饱和溶液中可制取 $LiBr \cdot H_2O$，也可干燥成无水溴化锂。经常的是将反应得到的溶液蒸发浓缩至 54～55%的溴化锂溶液供应市场。

一种含 50～60%LiBr 的水溶液用于大型吸收式致冷系统的空调器及吸收式冷冻机。溴化锂致冷机的电耗量仅为相同致冷量的氟利昂和氨致冷机的 1/6[54]。溴化锂作为有机纤维如羊毛和头发的膨松剂；在医药上用作安眠药和镇痛药。

3.1.9. 碘化锂

碘化锂 LiI，分子量 133.29，熔点 469℃，沸点 1142℃，黄色结晶粉末，密度 4.0g/cm³。碘化锂在空气中加热即失去碘。碘化锂在水中的溶解度大，25℃为 61.94g/100g 溶液，75℃时为 75.87g/100g 溶液。碘化锂水溶液蒸气压极低。

将纯碘酸与碳酸锂或氢氧化锂中和制得碘化锂溶液。根据溶液的浓度，可制得三种水合物，如三水合碘化锂，熔点 75℃；二水合碘化锂，熔点 79℃、一水合碘化锂，熔点 130℃。在真空中小心脱水，可得无水碘化锂。

碘化锂用于制取固体快离子导体；在有机合成中作醇醛缩合反应促进剂。碘化锂在医药中用于制造风湿性关节炎药品。把碘化锂加到混凝土中可改善其防护放射性。

3.1.10. 铬酸锂

铬酸锂 Li_2CrO_4，分子量 129.89，黄色固体，熔点 495℃，分解温度 900℃。在甲醇中的溶解度是 0.5℃ 13.4%，24.4℃15.7%；相同温度在乙醇中的溶解度相应为 1.6%和 1.8%。铬酸锂在水中的溶解度见表 5。

铬酸锂由氢氧化锂与铬酸反应来制取。

在溴化锂或氯化锂空调器中作为缓蚀剂。在水冷系统中，用铬酸锂醇溶液作为抗冻防腐剂。

3.1.11. 氢化锂

氢化锂 LiH，分子量 7.95，密度 0.82g/cm³，面心立方晶系，熔点 684.4℃。氢化锂是比较稳定的结晶状化合物，但在空气中易着火，特别是粉状氢化锂，如与空气中的湿气和二氧化碳接触反应生成氢氧化锂或碳酸锂。所以，操作粉状氢化锂需在惰性气体中进行，以防氢化锂被污染和着火。粉状氢化锂可用冷压法、热压法和铸造法成型，制造所需的块状物。

金属锂与氢气反应生成氢化锂。反应在铁容器中 680～700℃进行。反应是放热的，释出的大量热可维持反应温度。通常制备的氢化锂纯度可达 99%以上。

氢化锂可作为氢源用于气浮装置。1kg 氢化锂可产生 2800L 氢气。第二次世界大战期间，氢化锂用作军事营救气球的氢源。含同位锂 6 的氢化锂可用作中子屏蔽剂或减速剂。氢化锂也用于制备 $LiAlH_4$ 和 $LiBH_4$。而 $LiAlH_4$ 是重要的还原剂，用于还原维生素 A，用于生产香料工业的不饱和醇等；$LiBH_4$ 是新型高能化学原料，用于火箭等；$LiBH_4$ 也是制取乙硼烷的原料。氢化锂溶解在 LiCl-KCl 低共熔混合物中与卤化硅反应可产生高纯硅烷，高纯硅烷经热解后可制得半导体硅。氢化锂是选择还原剂，与大多数含有功能团的有机化合物反应，如脂、胺、腈等。氢化锂与氨反应生成酰胺化锂，反应式为：

$$LiH + NH_3 = LiNH_2 + H_2\uparrow$$

3.1.12. 氮化锂

氮化锂 Li_3N，分子量 34.82，密度 1.38g/cm³，熔点 813℃。氮化锂在 227℃的电导率为 $4\times10^{-2}\Omega\cdot cm$。

用金属锂与氮气反应可制取氮化锂。该反应是强烈放热的，如果适当控制氮气的进入量和控制温度在金属锂的熔点以下，反应很易在固相中进行，生成的氮化锂是一种鲜红宝石色的六方对称晶体。

氮化锂是有效的固体离子导体；在硬度接近金刚石的立方晶体氮化硼的合成中，氮化锂用作催化剂。在冶金工业中氮化锂作为氮化剂。

3.1.13. 氨化锂

氨化锂 $LiNH_2$，分子量 22.96，密度 1.18g/cm³，熔点 373℃。氨化锂是无色立方结晶。

工业上在氨蒸汽中加热金属或氢化锂可制备氨化锂。在液氨中溶解金属锂也可慢慢地形成氨化锂。例如以氢化锂为原料，与氨反应生成氨化锂并放出氢气。将磨细的氢化锂在盘中铺成薄层，在反应炉内，在氨的蒸汽中加热，从炉口引出氢气，反应可进行到底。

氨化锂用在各种有机合成中，如制造抗毒素时用作特效试剂，也是制造其他药物的中间物质。用在 Claisen 醇醛缩合反应的催化剂。

3.1.14. 硝酸锂

硝酸锂 $LiNO_3$，分子量 68.94，密度 2.37g/cm³，熔点

251℃。硝酸锂是无色透明的菱形结晶。硝酸锂有很强的吸湿性，在水中的溶解度很大，且随温度提高而增加(见表5)。

硝酸锂以结晶水形式从水溶液中析出，30℃以下析出 $LiNO_3 \cdot 3H_2O$，30～60℃析出 $LiNO_3 \cdot 1/2H_2O$，60℃以上析出无水硝酸锂。硝酸锂易溶于液氨和许多有机溶剂中。

碳酸锂或氢氧化锂与硝酸反应，可制得硝酸锂。将反应生成的溶液真空蒸发至干，再加热至200℃左右，即得无水硝酸锂。

硝酸锂与其他的碱金属硝酸盐形成低熔点的低共熔混合物起热传递作用。硝酸锂用作火箭燃料、导弹和烟火制造中的氧化剂。在冷藏设备中用硝酸锂作为液氨的稳定剂。

3.1.15. 过氧化锂

过氧化锂 Li_2O_2，分子量45.88，密度2.297g/cm³。过氧化锂是一种白褐色粉末，在密闭容器中很稳定，在加热时不稳定，当温度达195℃时完全分解成氧化锂和氧。

将过氧化氢加到氢氧化锂浓溶液中进行反应，首先制成含水过氧化锂固态盐 $Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$，然后用酒精稀释此固态盐，在真空中 P_2O_5 上干燥，可析出无水过氧化锂。

过氧化锂中含有34.9%的活泼氧，在加热时放出氧气，作为轻便的氧源，用于密闭室中空气的净化，如宇宙旅行、呼吸装置和潜水艇等。1g Li_2O_2 产生0.348g氧并吸收0.96g二氧化碳，其反应为：

$$Li_2O_2+CO_2 \longrightarrow Li_2CO_3+1/2O_2$$

与人的呼吸新陈代谢正好相反。过氧化锂也用于生产稳定的可溶性固体洗涤剂。

3.1.16. 氧化锂

氧化锂 Li_2O，分子量29.89，密度2.013g/cm³。氧化锂具 CaF_2 型结构的白色结晶，熔点1570℃，沸点2600℃。

金属锂与氧在200℃以上直接化合即将制得氧化锂，800℃以上干燥氢气中加热碳酸锂和氢氧化锂，用铜作催化剂分解硝酸锂或过氧化锂热分解，均可制得。

氧化锂，制成多孔烧结物，是二氧化碳很有效的吸收剂。在硅酸盐工业中氧化锂用作助熔剂。氧化锂在玻璃中促进紫外光的通过。氧化锂在陶瓷中可降低成熟温度增加瓷釉和陶釉的流动性及光泽，提高陶瓷和釉的表面硬度和提高化学稳定性。

3.1.17. 磷酸锂

磷酸锂 Li_3PO_4，分子量109.94，密度2.221g/cm³，熔点860℃。为白色斜方晶系晶体，难溶于水，溶解度在0℃为0.022g/100g溶液，20℃时为0.030g/100g溶液。常温下，从水溶液得到二水合磷酸锂——$Li_3PO_4 \cdot 2H_2O$，在60℃干燥以后转变成 $Li_3PO_4 \cdot 1/2H_2O$，120℃以上灼烧转为无水磷酸锂。

锂盐溶液加磷酸或磷酸盐反应产生磷酸锂沉淀。

磷酸锂用于石油钻探，降低钻探液的粘度。磷酸锂在烷基醇的生产中作为催化剂，也是光热滤器的一种成分，在聚酯生产中作为容器的防腐蚀成分。

3.1.18. 其 他

铌酸锂和钽酸锂单晶用于光数据传输系统中。采用双重坩埚旋转拉晶法可制出直径为5cm的单晶，透光系数高[65～67]。

四氟硼酸锂和六氟砷酸锂用在锂电池中作电介质。

偏硅酸锂作为粘合剂。锂、镧、锰三组分氧化物 $La_{1.00}Li_{0.995}Mn_{0.04}O_3$ 作甲烷氧化偶氮反应的催化剂[68]。

3.2. 有机锂化合物[69]

有机锂化合物具有相当大的共价特性，许多有机锂化合物在精细有机、基本有机和高分子合成上的应用有独特的作用。如选择性地形成碳-碳键。大量用在催化剂方面，具有活性高、立体专一性强等特点，生产应用技术比较成熟。

有机锂化合物中正丁基锂和仲丁基锂是最重要的烷基锂。

3.2.1. 正丁基锂

正丁基锂 $CH_3CH_2CH_2CH_2Li$，分子量64.06，密度0.765g/cm³(25℃)，25℃粘度为34.6mPa·s，0.1℃时为119.6m Pa·s，熔点－76℃。正丁基锂为无色透明液体，蒸馏温度为80～90℃(在0.001Pa)，蒸气压在60℃时为58.3mPa，80℃为592mPa，95℃为2590mPa。正丁基锂的烃溶剂稀溶液，在常温下和在惰性气体如氩和氮中分解速度很慢。例如正丁基锂的15%己烷溶液在25℃时每天分解的活性物质少于0.01%。温度升高，分解速度加大，同样是15%的正丁基锂的己烷溶液，45℃时每天活性物质的分解量为0.05%，130℃时的半衰期为5h。商业上一般用15%正丁基锂己烷溶液。在运输贮存中规定是易燃物质。

金属锂与正丁基氯在己烷或环己烷中反应可制取正丁基锂，温度20～70℃，在氮气氛中进行。其反应为：

$$C_4H_9Cl+2Li \longrightarrow C_4H_9Li+LiCl$$

锂粒、锂丝、锂带都可用来制备正丁基锂，但锂粉更好，收率可达95%以上。产品用瓶装、钢瓶装或槽车装运。

正丁基锂作异戊二烯定向聚合的催化剂，得到所谓“合成天然橡胶”。天然橡胶组成中97%以上是顺式1,4-聚异戊二烯，用丁基锂生产的橡胶中顺式1,4组分可达到92%。

用正丁基锂与金属镁反应生产烷基镁，供塑料业作催化剂。用正丁基锂和乙酰丙酮钴制备的催化剂可使丁二烯进行齐聚，得到60%的3-甲基-1,4,6-庚三烯。正丁基锂同甲基乙烯基-邻碳硼烷反应，反应产物经水解后得1-甲基-2-正己基-邻碳硼烷。

3.2.2. 仲丁基锂

仲丁基锂 $CH_3CH_2CHLiCH_3$ 是一种清亮无色或淡黄色的易着火的液体物质，分子量64.06，25℃时密度为0.783g/cm³，粘度为20.1m Pa·s。仲丁基锂比正丁基锂易分解，20℃时12%己烷溶液每月热分解活性物质含量达1.4%，所以在贮存及运输中应将其冷却。

将仲丁基氯与金属锂反应，可制得仲丁基锂。将仲丁基锂的烃溶液进行真空蒸馏，可得纯的仲丁基锂。因热稳定性低，商业上供应12%仲丁基锂的己烷溶液或环己烷溶液。

仲丁基锂是第二个重要的有机锂化合物。它用作苯乙烯-丁二烯共聚的催化剂。

3.2.3. 叔丁基锂

叔丁基锂 $(CH_3)_3CLi$，分子量64.06，它是一种无色的固体，在70～80℃100Pa条件下升华。在密封管中加热，叔丁基锂不熔化，在140℃以上慢慢分解成氢化锂和94%异丁烯与6%异丁烷的混合物。叔丁基锂反应活性比正丁基锂和仲丁基锂都强。

叔丁基锂是通过叔丁基氯和金属锂的反应来制备的。商业上可供应15～20%（重量）的叔丁基锂正戊烷溶液，这种溶液放置在室温下一个月未分解损失。叔丁基锂的戊烷和己烷溶液是一种易燃的易于发火的液体。

叔丁基锂是引进叔丁基到有机和有机金属化合物的一种很有用的试剂。叔丁基锂分子中反应活性很强的碳-锂键及锂原子的体积小，都能促使位阻化合物的合成。

3.2.4. 甲基锂

甲基锂 CH_3Li，分子量21.98。形成无色的立方晶体，不溶于烃类和苯中，但易溶于醚类，它比正丁基锂较稳定。二乙醚是一种适宜的溶剂，可制备5%的溶液。在乙醚溶液中，于室温下，甲基锂可稳定六个月以上。

用甲基氯或甲基溴与金属锂反应可制取甲基锂。甲基锂限于实验室规模制取。

在维他命A和D的合成中，在各种止痛药的合成中，甲基锂是一种有用的试剂。

3.2.5. 苯基锂

苯基锂 C_6H_5Li，分子量84.05。是一种无色的单斜结晶，是一种易着火的物质，在150℃分解，并不熔化。

用氯苯或溴苯在乙醚或乙醚和苯的混合溶液中与金属锂反应来制备。通常所用的苯基锂是它的20～25%的70%环己烷和30%乙醚溶液。溶液是暗棕色，因其分解与仲丁基锂相同，在25℃每日0.2～0.3%，需在低温保存。

苯基锂用作适度的格式试剂引进苯基到有机化合物中。

3.2.6. 其 他

(1) 乙二醇锂　乙二醇锂 $LiOC_2H_4OH$，分子量68.00，它是一种无色结晶粉末，可溶于乙醇、甲醇及乙二醇，不溶于烃、醚和高级醇。金属锂与相应醇反应可制取二乙醇锂。二乙醇锂用作聚合催化剂及聚酯生产中的酯化剂。

(2) 甲氧基锂　甲氧基锂 $LiOCH_3$，分子量37.98。甲氧基锂是一种稳定的白色结晶，用于合成反应中引进甲氧基到有机化合物中。

(3) 硬脂酸锂　硬脂酸锂 $C_{17}H_{35}COOLi$，分子量290，熔点220℃，几乎不溶于水。硬脂酸锂作为润滑脂，也用于化妆品工业、热滚及挤出塑料加工中。粉末冶金中的润滑剂也有使用硬脂酸锂。

(4) 柠檬酸锂　柠檬酸锂 $Li_3C_6H_5O_7 \cdot 4H_2O$，分子量281.098，白色粉末，可溶于水。在100℃以上失去结晶水，在沸腾时分解。在陶瓷工业中用作保持浇注泥釉的流动性和稳定剂的分散剂。商业上用柠檬酸锂的二结晶水合物或四结晶水合物治疗狂躁病。

(5)甲酸锂　甲酸锂 $HCOOLi \cdot H_2O$，分子量69.97，在94℃以上失去结晶水，形成无水盐。无水盐在水中溶解度为27.85g/100g溶液。甲酸锂的无水盐在230℃分解，但并不熔化。

用氢氧化锂或碳酸锂与甲酸反应，可制得甲酸锂。

甲酸锂可用作制造烷基树脂醇解反应的催化剂。

4. 规格及分析方法

4.1. 中国锂产品规格

4.1.1. 金属锂

金属锂的中国标准见表6。

表6 金属锂的中国标准

品级	国标	Li不小于%	Na	Ca	Si	Fe	Al	Si
Li-1	GB 4369—84	99.0	0.2	0.04	0.04	0.01	0.02	0.005
Li-2	GB 4369—84	98.5	0.6	0.10	0.05	0.03	0.04	0.01
Li-03	GB 4370—84	99.9	0.02	0.02	0.004	0.002	0.005	0.003
Li-04	GB 4370—84	99.99	0.001	0.005	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005

4.1.2. 碳酸锂

碳酸锂的中国国家标准见表7。

表7 碳酸锂的中国国家标准（GB 11075—89）

成分，%	Li_2CO_3-0	Li_2CO_3-1	Li_2CO_3-2
Li_2CO_3	99.0	99.0	98.0
Na_2O	0.20	0.20	0.30
Fe_2O_3	0.003	0.010	0.02
CaO	0.05	0.05	0.10
Cl^-	0.005	0.05	0.10
SO_4^{-2}	0.20	0.35	0.50
H_2O	0.62	0.60	0.80
酸不溶物	0.005	0.02	0.10

4.1.3. 单水氢氧化锂

单水氢氧化锂的国标见表8。

表8 单水氢氧化锂的中国国家标准（GB 8766—88）

成分，%	LiOH-0	LiOH-1	LiOH-2
LiOH≥	56.5	56.5	55.0
Na+K≤	0.03	0.20	0.30
Fe_2O_3≤	0.001	0.003	0.005
CaO≤	0.030	0.035	0.040
CO_2≤	0.35	0.50	0.70
SO_4^{2-}≤	0.015	0.030	0.050
Cl^-≤	0.003	0.040	0.060

4.1.4. 氯化锂

氯化锂的国标见表9。

表9 氯化锂的中国国家标准（GB 10575—89）

化学成分，%	LiCl-0	LiCl-1	LiCl-2
LiCl≥	99.3	99.0	98.0
H_2O≤	0.60	0.80	1.20
SO_4^{2-}≤	0.01	0.05	0.10
Fe_2O_3≤	0.002	0.002	0.010
$CaCl_2$≤	0.03	—	—
Na+K≤	0.03	0.35	0.50
$BaCl_2$≤	0.03	—	—
Li_2CO_3≤	0.025	0.05	0.10
盐酸不溶物≤	0.005	0.05	0.10

碳酸锂、单水氢氧化锂及氯化锂化学分析方法参见中国国家标准GB 11064.1～11064.18—89。

4.2. 国外锂产品规格

美国和日本锂产品规格与中国的规格大致相似。标准级金属锂纯度达99%以上，锂锭重量0.1～1kg，锂棒直径为10～20mm，锂粒状直径2.5mm。电池级金属锂要求含钠少于200ppm，并制成厚度0.05mm的锂箔。

4.3. 分析方法

锂样品种类繁多，分析要求各异。

锂样品一般来自岩石、粘土、水、卤水、锂矿、合金、环境样品、动物血浆样品，以及生产中间产品，目前大都采用火焰光度法、原子吸收法、等离子光谱（ICP）进行测定。少数也有采用质谱法测定。现代仪器操作快捷简便，其精度和准确度符合要求[70～72]。

中国国家标准分析方法GB 11064.1～11064.18—89适于锂工业产品的分析。

在含锂痕迹量的水样中测定锂，用萃取预浓缩后用火焰光度法可测定ppb～ppm级的锂[73]。

遇有干扰的情况下测定锂，需消除干扰。

在某些场合如缺乏仪器的情况，锂的测定可用容量法[74]、重量法、比色法等测定。聚醚锂电极的制备和应用也有报道[75]。

氢化锂可测定其水解后产生的氢气体积；丁基锂可用酸法测定其水解后的碱度。

在测定锂时，基准级（G.R.）和光谱纯的碳酸锂或硫酸锂可作为锂的基准物。

5. 安全与环保[76～78]

与其他碱金属相比，锂的包装和运输的危险性要小

一些。但由于金属锂的化学活性很高，特别是对氮和氧等要反应，所以要把金属锂与空气隔开，可用凡士林油或石蜡油，以及煤油防护大气对锂的作用。在密闭容器中充满惰性气体。锂被列为易燃固体一类，在运输时应贴上"易湿易燃危险物质"，贮存锂的场所应该干燥、防火和通风。

锂离子在溶液中没有特别的毒性，锂化合物的吸收不会引起工业性疾病。但金属锂与水、空气、氯化碳氢化合物或其他活性物质接触时，产生火焰或爆炸。因此操作人员在处置熔融金属锂时应防止其泄漏或飞溅，防止对皮肤的伤害，采用安全玻璃或耐火围裙之类加以防护。如锂粒落在皮肤上，应即刮去或用矿物油冲洗。当处理易引火的有机化合物时，应特别注意防火。扑灭锂的火焰不要使用一般的灭火剂，因为燃烧的锂易与水、二氧化碳、砂子和四氯化碳起反应。一般用含氯化钠粉末、石墨粉、氯化钾或氯化锂粉末扑灭锂焰。

6. 经济概况

西方国家直接利用锂矿石1988年约60～80kt，锂化合物（以碳酸锂计）消耗量约32kt，年增长率约3～4%，其中美国锂化合物消耗约为西方消费总量的40%。

日本缺乏锂的资源，所需锂产品大部分靠进口，1990年进口锂化合物5279t，其中碳酸锂达3835t，从美国购进量最多，为1566t（价格为50.6万日元/t），其次为智利、中国。此外，日本还进口锂矿石加工为各种锂盐，矿石的70%来自澳大利亚，30%购自津巴布韦。日本也利用进口的碳酸锂进一步加工。1990年日本对各种锂化合物的需求量是：碳酸锂2700t，氯化锂500t，金属锂117t，氢化锂8t，铌酸锂和钽酸锂7t，铝-锂合金450～900t[79,80]。

加拿大的钽采矿公司年产锂矿石12kt。

美国是世界上最大的锂盐生产者和消费者[81]，锂盐生产集中在Foote矿业公司和美国锂公司，1992年碳酸锂总产量达31.9kt，有120种产品。

日本进口锂矿石约10kt/a进行加工，锂加工企业有亚洲锂公司、日本锂公司，旭玻璃公司、本庄化学工业公司等9家。日本生产的锂产品有碳酸锂（医用级和工业级），氢氧化锂（单水、无水），氯化锂，溴化锂，氟化锂，氢化锂，偏硅酸锂，次氯酸锂，丁基锂，氢化铝锂和醋酸锂等。仅用于吸收式空调机的溴化锂约为5000t/a，日本本庄化学公司和三洋公司还在中国与中国大连冷冻机厂合办溴化锂厂，30%产品返销日本。

玻利维亚为开发Uyuni盐湖的锂资源，已建立40t/a碳酸锂的中试厂，并用石灰法从碳酸锂制取氢氧化锂[82]。

中国的锂工业已初步形成较完整的体系，生产锂产品的企业有20多个，分布在新疆、四川、湖南、湖北、吉林、山西、河南、北京及天津等地，产品有碳酸锂，氢氧化锂，氯化锂，铬酸锂，溴化锂，磷酸锂，高氯酸锂，醋酸锂，丁基锂，锂润滑脂，锂同位素，金属锂，锂电池等，约有34%的产品外销。1990年建立了以盐湖年产50t无水氯化锂的中试厂。

1989年美国锂矿石价格为：透锂长石$LiAlSi_4O_{10}$ 230美元/t，浓缩锂辉石（7.2%Li_2O）385美元/t。美国金属锂和常用锂化合物的价格见表10和表11。

表10　美国金属锂的价格，美元/kg[83]

年　份	价　格	年　份	价　格
1940	33.10	1980	36.27
1950	21.72	1989	62.79
1960	19.84	1992	71.94
1970	18.10	1993	82.67
1975	22.40		

表11　美国锂化合物价格，美元/t[84]

品　种	价　格		
	1988年11月	1991年3月	1993年8月
碳酸锂	3590	4145	4453*
单水氢氧化锂	4564	5115	5624
无水氯化锂	8458	9500	10339*
无水溴化锂		16696	16711*
无水硫酸锂		7731	9171
硝酸锂		7533	7496
次氯酸锂		3304	3417
氢化锂		64206	64264
氟化锂	12245	13965	15300*
正丁基锂（15%己烷溶液，以100%计）	34943	39242	42637*

* 上限价格。

1990年日本锂市场价格（万日元/t）为：碳酸锂85～90，溴化锂（54%）69～74，氯化锂133～156，氢化锂115～125，金属锂24100。

7. 用　途

7.1. 金属锂

7.1.1. 制备锂化合物

金属锂的重要用途是生产锂化合物，如丁基锂等有机锂化合物，以及氢化锂、氨化锂、氮化锂等。

7.1.2. 作还原剂

锂在液态氨中形成$Li \cdot 4NH_3$，它是有机化学中的强还原剂。

7.1.3. 高能电池材料[85~92]

在高能锂电池中，锂作为电极材料，某些锂盐作为电解质。锂的电化学当量为3.86A·h/g，标准氧化电势为－3.045V。锂电池能量密度大（2600w·h/kg）[85]，电压高（3V 以上），工作温度范围宽（－20～50℃），贮存寿命长，为现代各种电子设备提供电源、电动车电源和电力贮存等。小型锂电池已商业化，但每个锂电池用锂量为0.02～0.05g，锂的消耗量有限，而一旦锂动力电池实现商业化，锂的消耗量相当大。锂电池技术进展及应用有不少评论文章。

7.1.4. 用于冶金工业

锂与氧有强大的亲合力，用于纯铜脱氧，镍及合金钢的脱氧。锂也是金属中硫的有效清除剂。

7.1.5. 制作合金

锂与许多金属形成合金，改善了合金的性能。1918年德国的铅合金中，含0.04%锂，0.7%钙、0.6%钠，用于铁路车辆轴承。1944年发展的LA141镁合金，含14%锂，85%镁，1.0%铝，其密度（1.35g/cm³）比纯镁（1.74g/cm³）的密度小，适于制造宇宙飞行器，军用运输车的甲板。1957年美国发展的铝-锂合金 x-2020，含1.3%锂，4.5%铜，0.5%锰，0.2%镉，余量为铝。该合金强度大，密度轻，保持强度的温度比现有的标准航空铝合金高。英国的8090铝-锂合金，含锂2.5%，铜1.3%，镁0.8%，锆0.12%。该合金降低密度10%，弹性模量比铝提高10%，适于军用飞机和大型运输机[93]。新型三元合金含锂37.6%，镁57.4%和锌5%，密度0.95g/cm³，适于作空间站材料[94]。

7.1.6. 锂在核技术中的应用[95,96]

同位素锂6在核聚变反应堆中是增殖氚的主要原料，反应式为：

$$^{6}Li+n\rightarrow{}^{4}He+{}^{3}T+4.8Mev$$

氚与氘反应形成$^{6}Li^{2}D$，产生巨大的能量，反应式为：

$$^{3}T+{}^{2}D\rightarrow{}^{4}He+n+17.6Mev$$

释放的能量如用以发电，将造福于人类。此外，锂在反应堆中还用作热交换冷却剂、屏蔽材料等。在各种核聚变反应堆中需锂量为：UWAK-1型1150t，UWAK-11型570t，pppL 型290t。

7.2. 锂化合物

锂化合物的用途极为广泛，美国锂化合物在各行业消耗的比例大致为：润滑剂25%，炼铝业25%，搪瓷玻璃及陶瓷25%，化学品、药物、橡胶、催化剂、焊料、空调吸收剂等约25%，中国的消耗比例约为：炼铝业30%，油脂20%，玻璃18%，致冷剂及其他32%。具体产品的用途已在各化合物中说明。

参考文献

[1] 宋彭生，盐湖研究，1(3)，68～80(1993)。

[2] 工業レアメタル，(103)，96～98(1991).

[3] Collins，A. G.，*Chem. Eng.*，77(20)，165～168(1970).

[4] Donald，E. White，Thompson，J. M.，Fournier，"Lithium Resources and Requirments by the Year 2000"，pp. 58～60，Geological Survey Profession Paper 1005，United States Govertment Printing Office，Washington，1976.

[5] Collins A. G. 同[4]，pp. 116～123.

[6] Evans，R. K.，*Energy(Oxford)*，3(3)，379～385(1978).

[7] Ihor，A. Kunasz，同[4]，pp. 26～30.

[8] Whelam，Card A.，Petersen，J. A.，同[4]，pp. 75～78.

[9] Ericksen，G. E. 同 [4]，pp. 66～74.

[10] Flanagan，J. Terrence，*Energy(Oxford)*，3(3)，391～398(1978).

[11] 张彭熹等著，《柴达木盆地盐湖》，132～143，180～217页，科学出版社，北京，1987年。

[12] 郑喜玉等著，《西藏盐湖》，32～64，169～178页，科学出版社，北京，1988年。

[13] US2516109(1950)，Ellested，R. B.，Leute，K. M.，(Mosheim，C. E.，)；杜媛译，国外稀有金属，(3)，21(1983)。

[14] US 3 000 699(1965)，Gouguin et al.

[15] US2940820(1960)，Harld Mazza，cohen，S. L.，schaefer，G. H.

[16] 陈正炎、赵炜、王秀香，稀有金属，16(2)，81～85(1992)。

[17] US.2 924 507(1960)，Peterson，J. A.

[18] Gabra，G. G. et. al.，*Hydrometallurg*，3(1)，23～33(1978).

[19] US 3 341 910(1967)，Archambault et al.

[20] Gabra，G. G. et. al.，*Can. Metall. Quarterly*，14(4)，355～359(1975).

[21] CN 85 101 989 (1985)；8 710 960 (1987)，李明乾，杜媛。

[22] Mahi，P.；Fray，D. J.，*Chem. abstr.*，116(14)，25133(1992).

[23] Larry，E. Rykken，同[4]，pp. 33～34.

[24] Каганович，ю. я.，Ж. П. хим.，29(12)，1761～1785(1956).

[25] Happeninic，W.，*Chem. Eng.*，(9)，144(1953).

[26] Leonardi，M. L.，*Ming. Eng.*，6(2)，203(1954).

[27] Brennan，P. J.，*Chem. Eng.*，73(17)，66～68，86～88(1966).

[28] Luis，Vergara-Edwardsetal.，"Proc. 6Int. Symp. Salts，" vol. 2，pp. 47～59，Tonnonto，Canada. 1983.

[29] George，E. Ericksen，同[4]，pp. 66～74.

[30] Mahi，P. et al.，*J. of Metals*，38(11)，20～26(1986).

[31] 曹兆汉，盐湖研究，(2)，28～40(1989)。

[32] Donald,E. Garrett,"6ThInter. Symp. Salts",vol. 2. pp. 421~430,Tonnonto,Canada,1983.

[33] Ithamar,Pelley,*J. Appl. Chem. Biotechnol.*,**28**(2,4),469~474(1978).

[34] Kaplan,D.,*Israel J. Chem.*,(1),115(1963).

[35] IL52397(1980). Ithamar,Pelley,*C. A.*,**93**(10)97742(1980);*C. A.*,**110**(4),26237(1989).

[36] Epatein,J. A.,*Hydrometallurgy*,**6**(3、4),269~275(1981).

[37] Rona, M., Schmuckler, *Talanta*, **20** (2), 237 ~ 40 (1973).

[38] Hart,W. A.,Beumal,O. F.,"Comprehensive Inorganic Chemistry,"vol. 1. pp. 331~367,Pergamon Press,Oxford,1973.

[39] Douglas,T. B. Epstein,L. F. etal.,*J. Am. Chem. Soc.*,**77**, 2144(1955).

[40] 程志翔译,《锂和氢化锂译文集》,80~144页,原子能出版社,北京,1980年。

[41] Adons,P. F.,etal.,*J. of Less-Common Metals*,**42**(1),1~11(1975);同[40],pp. 67~79.

[42] 同[40],pp. 1~27。

[43] US3085968(1963);Motock. G. J. *Chem. Age.* **56**(143),19(1942).

[44] Considine,D. M.,"Chem. & Process Technology Encyclopedia",p. 700,1974.

[45] US 3,962,064(1976),Brut,A.,et al.

[46] William,A. Averill,David,L. OLson,*Energy*,**3**(3),305~313(1978).

[47] Ю. И. 奥斯特罗什科等著,曾华珑译,《锂的化学与工艺学》,203~208页,中国工业出版社,北京,1965年。

[48] Ward,A. G.,*J. Appl. Chem.*,**13**,329~334(1963).

[49] Schmidt,P. H.,J. *Electrochem. Soc.*,**113**(2),201~204(1966);

[50] 田部著一等,住友軽金属技报,**27**(2),57(1986).

[51] 同[30].

[52] 申承民,康永峰,盐湖研究,(1),40~45(1993).

[53] 钟芙瑛译,国外稀有金属动态,(21),2~3(1992)。

[54] US 3 563 730(1971),Bach,R. O. et al.

[55] Alexander,J. H.,*Amer. Ceram. Soc. Bull.*,**71**(5),806(1992).

[56] Rodeny,N. Hader,*Ind. Eng. Chem.*,**43**(12),2636~2646(1951).

[57] Laidler,D. S.,"Lithium and Its Compounds",pp. 1~32,The Royal Institute of Chemistry,London,1957.

[58] William,F. Linke,"Solubilities of Inorganic Metal Organic Compounds",4th Edition,vol, I II,Lithium,American Chemical Society,Washington,D. C.,1965.

[59] Marshall,W. L. etal.,*J. Am. Chem. Soc.*,**80**,5647(1958).

[60] 乌鲁木齐有色冶炼厂,稀有金属,(2),34~42(1978)。

[61] 杜媛译,国外稀有金属,(3)21~25(1986)。

[62] Davis,D. S.,*Chem. Eng.*,**64**,292~294(1957).

[63] Boryta, D. A. et al., *J. Chem. Eng. Data*, **20**, 316 (1975).

[64] 胡初潜,稀有金属,(2),50~60(1983)。

[65] *Izv. Akad. Nauk. SSSR,Neorg. Mater.*,**16**(2),332~334(1980),*C. A.*,**92**(16),139904r (1980).

[66] JpKokai58125614(1983),(Hitachi,Ltd.);*C. A.*,**100**(6),36502m(1984).

[67] 吴荣华译,国外稀有金属,(12),10(1992);工業新聞,**4**(24),7(1992)。

[68] 林俊藩等,化学世界,34(4),154(1993)。

[69] 宋礼成,化学通报,(1),23~29(1976).

[70] 中国科学院盐湖研究所编著,《卤水和盐的分析方法》,159~180页,科学出版社,北京,1988年。

[71] Dean,J. A.,"Flame Photometry",pp. 153~160,McGranw Hill,New York,1960.

[72] 同[4],pp. 161~162.

[73] OokaN.;Honjo,T.,etal.,*Process Metall*,7A,457~461(1992);*C. A.*,**117**(14),137225f(1992).

[74] 成都工学院分析教研室,化学世界,(12),555~556(1958)。

[75] 钱国英,熊鲜明,吴国梁,盐湖研究,1(3),46~51(1993)。

[76] 同[40],91~92页。

[77] 同[47],213~214页。

[78] Sittig.,M.,*Ind. Eng. Chem.*,**48**(2),227~229(1956).

[79] 工業リチウム,(78),123~127(1982);(83),66(1984);(95),90~92(1989);(101),59~97(1990);(103),96~98(1991).

[80] 李玉兰译,国外稀有金属动态,(5~6),16(1922)。

[81] Alexander,J. H.,*E/MJ*,**186**,123~124(1985).

[82] Castaneta Maroni,Herberto et al.,*Rev. Boliv Quim*,**10**(1),44~48(1991);*C. A.* 117(22),215521(1992).

[83] *E/MJ*,**193**(10),126(1992);**193**(12),70(1992);**194**(6),92(1993).

[84] 董恒潜主编,中国化工信息,(15~16),5~6(1993);美国化学市场报道,8月9日(1993)。

[85] Bach,R. O. (ed). "Lithium in Current Application in Science, Medicine, and Technology", John Wiley & Sons Inc.,New York,pp. 103~119,121~153,155~175. 1985.

[86] *Chem. abstr.* **117**(2),11374K(1992).

[87] Ran,Dagani,*C & EN*,**71**(1),34~35(1993. 1. 4).

[88] 同[4],p. 5~7,9~12.

[89] 龚榆等译,国外稀有金属动态,(19),3~5(1992);(22),16~17(1992);(5、6),36~37(1992)。

[90] 马培华,盐湖研究,(3),46~50(1990)。

[91] Chem. Abstr. **118**(4),24912c(1993).

[92] Chem. Abstr. **118**(8),63042r(1993).

[93] Peters,M.,Welpman,K.,*Metall*,**39**(1985),1141~1144(1985).

[94] 吴康迪,中国科学报,12月3日(1993)。

[95] 同[4]p. 12～21.

[96] 李玉纯译,国外稀有金属,(10)10～20(1986)。

lifuping

利福平 Rifampicin

见抗生素。

liniaoyao

利尿药 Diuretics

叶惠珍 上海医药工业研究院

1. **概述** …… 321
1.1. 定义及临床用途 …… 321
1.2. 发展史 …… 322
1.3. 作用的生理基础 …… 322
1.4. 分类 …… 304
2. **低效利尿药** …… 325
2.1. 碳酸酐酶抑制剂 …… 325
2.1.1. 乙酰唑胺及乙酰唑胺钠 …… 325
2.1.1.1. 乙酰唑胺 …… 325
2.1.1.2. 乙酰唑胺钠 …… 325
2.1.2. 双氯非那胺 …… 325
2.1.3. 其他碳酸酐酶抑制剂 …… 326
2.2. 保钾利尿药 …… 326
2.2.1. 醛固酮拮抗剂 …… 326
2.2.1.1. 螺内酯 …… 326
2.2.1.2. 坎利酸钾 …… 328
2.2.2. 非醛固酮拮抗剂 …… 328
2.2.2.1. 氨苯蝶啶 …… 328
2.2.2.2. 阿米洛利 …… 328
3. **中效利尿药** …… 329
3.1. 苯噻嗪衍生物 …… 329
3.1.1. 氯噻嗪 …… 330
3.1.2. 氢氯噻嗪 …… 330
3.1.3. 氢氯噻嗪类似物 …… 330
3.1.3.1. 苄氟噻嗪 …… 333
3.1.3.2. 环戊噻嗪 …… 333
3.2. 其他噻嗪样作用的利尿药 …… 333
3.2.1. 氯噻酮 …… 333
3.2.2. 吲达帕胺 …… 336
4. **高效利尿药** …… 336
4.1. 高效、速效髓袢利尿药 …… 336
4.1.1. 呋塞米 …… 339
4.1.2. 依他尼酸 …… 339
4.1.3. 布美他尼 …… 340
4.2. 有机汞利尿剂 …… 341
4.2.1. 汞撒利 …… 341
4.2.2. 汞撒利茶碱 …… 341
5. **其他具有利尿作用的药物** …… 342
5.1. 渗透性利尿药 …… 342
5.1.1. 甘露醇 …… 342
5.1.2. 山梨醇 …… 342
5.1.3. 异山梨醇 …… 342
5.1.4. 尿素 …… 343
5.2. 黄嘌呤类化合物 …… 343
5.2.1. 茶碱 …… 343
5.2.2. 咖啡因 …… 343
5.2.3. 可可碱 …… 343
5.3. 酸性盐——氯化铵 …… 345
参考文献 …… 346
基本参考文献 …… 349

1. 概 述

1.1. 定义及临床用途[1~3]

利尿药是作用于肾脏，能增加电解质（Na^+为主）和水的排出，使尿量增多的药物。

利尿药主要用于治疗各种水肿或腹水。水肿和腹水发生于心、肾和肝病。例如，利尿药用于治疗慢性充血性心衰并发的水肿、急性肺水肿、妊娠水肿、脑水肿和肝硬化腹水。利尿药还用于治疗高血压、糖尿病尿崩症、肾病综合症、急性或慢性肾衰、肾小管酸中毒、急性高钙血症、肾结石。有些利尿药已特加注明用于青光眼、高钾血、溴化物中毒、绞痛综合症、癫痫、偏头痛、经前期抑郁症，这些病症没有或至少没有明确地显示

水肿。

1.2. 发展史[4~6]

1920年前只有各种天然提取物主要是黄嘌呤衍生物及含氮杂环化合物，如咖啡因、尿素、可可豆碱、茶碱治疗水肿。这些物质利尿作用较弱，具有不良副反应，一般需要注射用药。1919年Vogel意外地发现患先天性神经梅毒、无水肿的女孩经非胃肠道途径使用一个抗梅毒新药汞巴酚（merbaphen，商品名Novasuro）[36568-91-9]后，尿量增加，从此开创了有机汞利尿剂领域。此后30年期间(1920～1950年)合成了上百个有机汞化合物，试图降低毒性，并在临床评价其作为利尿剂的疗效，其中许多是有效的，典型药物为汞撒利（mersalyl）。

汞利尿药毒性较大，而且多数必须采用注射方式用药，因此需研制更安全有效的利尿剂。1950年开发了碳酸酐酶抑制剂氨磺酰类利尿药，其中乙酰唑胺（acetazolamide）是第一个上市的口服有效的利尿药。氨磺酰类利尿药利尿作用迅速，耐受性好，因此它几乎完全代替了有机汞利尿药。但是，碳酸酐酶抑制剂利尿作用较短又弱，医学化学家继续研制更有效的利尿剂。

1958年氯噻嗪（chlorothiazide）问世，口服有效、安全，并适于长期使用，从此开创了噻嗪类利尿剂。迄今，该类药物单用或与其它药物合用仍是临床上治疗水肿、高血压等主要的有效药物。

在继续探索氨磺酰利尿利(sulfonamide diuretics)的化学时，于1962年及1966年研制出以呋塞米(furosemide)及依他尼酸（ethacrynic acid）为代表的生物活性强的新型髓袢利尿药，以后相继开发上市了呋塞米衍生物吡咯他尼（piretanide）、阿佐塞米（azosemide）等及依他尼酸衍生物莫唑胺（muzolimine）等。髓袢利尿药的利尿作用迅速、高效，明显较噻嗪类强。

碳酸酐酶抑制剂、噻嗪类利尿剂和髓袢利尿剂均具有一个共同的缺点：丢失钾离子而引起一系列严重不良反应，为此发展了保钾利尿药。代表药物螺内酯(spironolactone)是醛固酮拮抗剂具有保钾作用，但保钾能力有限及其不良反应限制了它的使用。后来开发了非醛固酮拮抗剂的保钾利尿药氨苯蝶啶（triamterene，1964年上市）和阿米洛利（amiloride，1971年上市），它们具有所希望的保钾作用，而且与其他利尿药尤其噻嗪类合用利尿作用更佳。

利尿药的研究停滞数年后在近年来有了新的进展，象肾血管扩张剂药物尤其多巴胺激动剂如异波帕胺(ibopamide)[7~8]、加压素拮抗剂（vasopressin antagonists)的类似物[9]已开发；心房利钠因素(atrial natriuretic factor，ANF）及其衍生物正在开发中[10~11]。

心房利钠因素也称心钠素，是心脏产生和分泌的一种激素，它具有强大的利钠、利尿、扩张血管和降低血压的作用，并在高血压和心、肾疾病的防治上可能有重要意义。从1979年开始，至1984年DeBold及其同事、美国Needlman和日本的Misono实验室等经过4年努力，终于分离、提纯了心房利钠因素，并确定了它们氨基酸的序列[12]。目前中国也已能人工合成心房肽（Atrial Peptides，ANP)[13]，并初步进行药理试验和应用于临床。由于ANP在体内易降解失活，半衰期较短，必须从静脉给药，从而限制其使用，当前正在寻找高效和长效的品种[14]。

中国生产销售的利尿药列于表1。

历年来国外首次上市的利尿药详见附表。

一些利尿药因降压效果确切，价格低廉，曾在许多国家中被作为治疗高血压的一线药。近年发现长期使用噻嗪类等利尿药能使体内某些代谢发生紊乱，特别是升高血脂水平，降低高密度脂蛋白，导致冠心病发病率上升。尽管随着钙拮抗剂和抑制肾素-血管紧张素系统药物（ACE-I）的兴起，利尿药的重要性有所下降。但是，利尿药在临床治疗中仍然保持着一定的地位，尤其利尿药与钙拮抗剂、β-阻滞剂或ACE-I并用的复方制剂所获得的疗效，使其仍不失为一类重要的心血管药物。

1.3. 作用的生理基础[15~17]

绝大多数利尿药直接作用于肾脏。为了正确选用利尿药，掌握利尿药的作用原理以及利尿药对机体水、盐代谢，酸碱平衡的影响，必须了解肾脏的生理。

肾的最小单位是肾单位，每个肾单位由一个肾小球、近曲小管、髓袢、远曲小管和一个多分枝的集合管（其一般用于几个肾单位）组成，见图1。肾小球与近曲小管及远曲小管被封闭在等渗皮质，远曲小管终止于集合管，集合管通过髓质向下延伸。髓袢又分成髓袢降枝细段、髓袢升枝细段和髓袢升枝粗段，而髓袢升枝粗段连结于远曲小管。肾单位依附在皮质，解剖上分为皮质肾单位和近髓质肾单位，二者的差别在于髓袢的长度，近髓质肾单位有较长的髓袢。髓袢升枝段主要来自皮质的近髓质部，髓袢降枝段沿着近髓质部的等渗梯度而深入内部髓质。虽然皮质肾单位和近髓质肾单位的血液供给和分布可能因调节机制而有部分变化，但原则上此两种类型肾单位起着同等的生理功能作用。

尿的生成过程包括肾小球滤过、肾小管与集合管的重吸收与分泌三个过程。利尿药作用于肾脏的不同部位，主要影响肾小管与集合管的重吸收与分泌功能。

血液经过肾小球的滤过，除血细胞和蛋白质以外，其它成分可滤过形成原尿（肾小球滤过液）。正常人肾小球滤过率约为125ml/min，每日从肾小球滤出原尿约180l，但每日尿量只有1～2l，可见约99%的原尿在肾小管被重吸收，仅1%左右形成终尿排出。因此，有些药物虽能

表1　中国生产销售的利尿药

药　名	CAS登录号	结构式编号	商　品　名	通常剂型和剂量 mg(注射液(mg/ml)
乙酰唑胺	[59-66-5]	(1)	醋唑磺胺、醋氮酰胺	片,250
双氯非那胺	[120-97-8]	(2)	双氯磺酰胺、二氯磺胺、双氯苯二磺酰胺	片,25
螺内酯	[52-01-7]	(7)	安体舒通、螺旋内酯固醇	片,20;胶囊,20
氨苯蝶啶	[396-01-0]	(11)	三氨蝶呤	片,50
复方氨苯蝶啶			利尿片	片,
			含:氨苯蝶啶	50
			氢氯噻嗪	25
阿米洛利盐酸盐	[17440-83-4]	(12)	氨氯吡脒	片,5
氢氯噻嗪	[58-93-5]	(15)	双氢氯噻嗪、双氢氯散疾、双氢克尿塞、双氢氯消疾	片,10、25
环戊甲噻嗪	[742-20-7]	(25)	环戊噻嗪	片,0.25
苄氯噻嗪	[73-48-3]	(17)		片,5
氯噻酮	[77-36-1]	(41)		片,50、100
吲达帕胺	[26807-65-8]	(38)	吲满胺、吲满速尿、寿比山	片,2.5
呋塞米	[54-31-9]	(43)	速尿、呋胺酸、呋喃苯胺酸	片,20
				注射液,(10)
依他尼酸	[58-54-8]	(48)	利尿酸	片,25
布美他尼	[28395-03-1]	(46)	丁胺速尿、丁尿胺、丁苯氧酸	片,1
				注射液,(0.25)
甘露醇	[69-65-8]	(58)		注射液,(200)
山梨醇	[50-70-4]	(59)		注射液,(250)
尿素	[57-13-6]	(61)		注射液,(240、300)

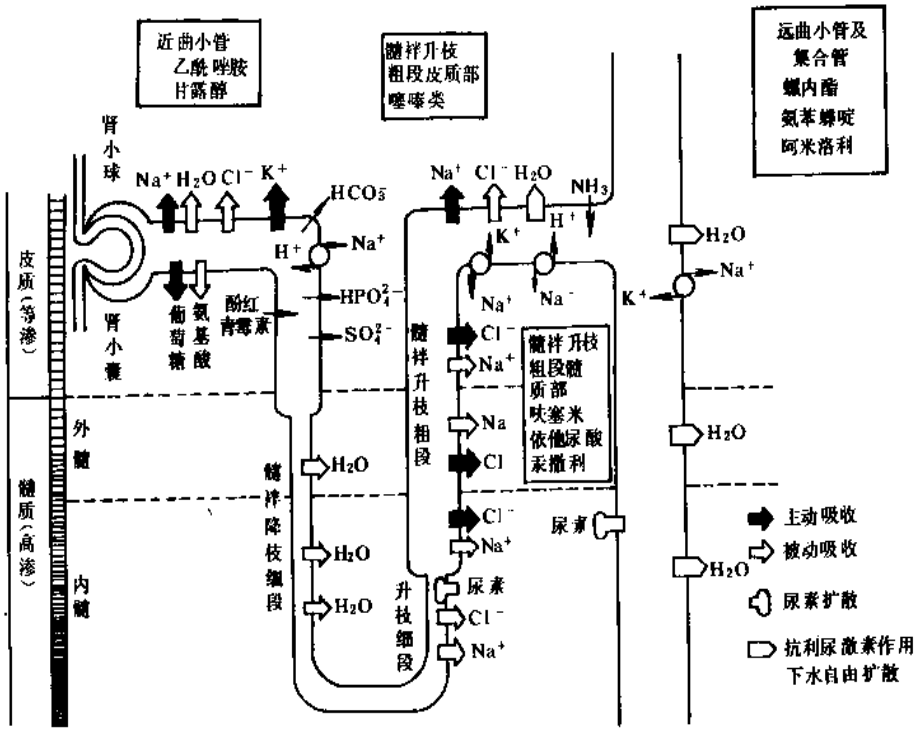


图1　肾单位的功能及利药的主要作用部位

增加肾小球滤过率,而且利尿作用不明显。反之,一种药物略减少肾小管的重吸收,就可以使尿量增加1倍以上。

目前常用的利尿药大多数是减少肾小管重吸收钠和(或)氯而利尿的。这些利尿剂抑制肾小管重吸收的作用

部位及作用机制是不同的，它们可以作用在近曲小管、髓袢、远曲小管、集合管或这些部位的合并。

在近曲小管内50～60%原尿被重吸收，对Na^+的重吸收率最高（65～70%），除了Na^+外，Cl^-、HCO_3^-、K^+和许多其它物质如糖和氨基酸也与Na^+伴联而被主动重吸收。HCO_3^-的重吸收主要受碳酸酐酶抑制剂的抑制。HCO_3^-与H^+由H_2CO_3解离而得：

$$H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$$

而H_2CO_3在肾小管上皮细胞内的形成有赖于碳酸酐酶的活性：

$$H_2O + CO_2 \xrightarrow{\text{碳酸酐酶}} H_2CO_3$$

近曲小管和远曲小管细胞可向管腔中分泌H^+，进行H^+-Na^+交换。H^+是在碳酸酐酶催化下生成的。用碳酸酐酶抑制剂后，H^+的分泌被阻断，H^+-Na^+交换减少。Na^+的排出增多。原尿在近曲小管内与血浆等渗。作用于近曲小管的药物利尿作用较弱，因未重吸收的Na^+、Cl^-在髓袢升枝又被重吸收，故抑制碳酸酐酶的药物如乙酰唑胺有较弱的利尿作用。

在髓袢约20%原尿被重吸收。髓袢分为降枝与升枝，而升枝的功能与利尿作用关系密切。髓袢升枝粗段髓质部再吸收原尿中Na^+的20%左右，它对Na^+及Cl^-是通透的，但对水的通透性极低。原尿经过升枝时，Cl^-是主动再吸收，而Na^+被动再吸收。同时，髓袢所在的髓质组织间液内形成髓质渗透压梯度。这一过程中，尿素的再循环起了作用。这一区域渗透压的高低对尿液形成有重大影响。

髓袢升枝粗段皮质部再吸收原尿中Na^+约10%，其功能与升枝粗段髓质部相同，Cl^-、Na^+易通过而水不易通透。

如果当升枝粗段髓质部对Cl^-及Na^+的再吸收被抑制时，就能导致强大的利尿作用。一方面肾脏稀释功能降低（游离水即非渗透压所吸引的水的生成减少），另一方面肾脏浓缩功能也降低（游离水再吸收减少），排出大量低渗的尿液。目前临床上最强的利尿药主要是抑制髓袢升枝髓质部及其皮质部对Na^+的重吸收，即称为髓袢利尿药，如呋塞米等。

远曲小管和集合管再吸收原尿中Na^+约5～10%。除继续进行H^+-Na^+交换外，此段的功能特点是K^+-Na^+交换。K^+既可被肾小管重吸收又可分泌到管腔内。它大部分在近曲小管重吸收，在远曲小管分泌。由于滤过的K^+主要的部分被重吸收，而且这个过程是相对稳定的，K^+排泄的量就取决于远曲小管的分泌机制。K^+的分泌是一个被动分泌过程。当有Na^+主动重吸收时，才会有K^+的分泌。K^+-Na^+交换机制是在醛固酮调节下进行的。醛固酮能促进保钠排钾作用。对抗醛固酮的调节功能或直接破坏K^+-Na^+交换机制，就会造成或排钠留钾的结果，也就是利尿而留钾。保钾利尿剂如螺内酯是醛固酮的竞争性拮抗剂，氨苯蝶啶和阿米洛利直接干扰K^+、Na^+电解质转换，因此促进钠排泄而保存钾，产生了利尿作用。

甘露醇（mannitol）是最广泛使用的渗透性利尿剂，通过多种作用机制产生利尿。渗透性利尿剂作用于近曲小管通过渗透作用抑制Na^+与水重吸收，也作用于髓袢由于降低髓部的高渗性而抑制Na^+与水重吸收，还作用于集合管通过乳突部冲洗（papillary washout）、高流率或其他因素而抑制钠和水重吸收。

利尿药产生利尿作用的强度与作用于肾小管的部位及该部位对Na^+再吸收的能力有关。如作用于髓袢升枝粗段皮质、髓质部的利尿药，因该部分再吸收Na^+的量占原尿的30%左右，所以有强大的利尿作用。噻嗪类利尿药如氯噻嗪、氢氯噻嗪等主要作用于髓袢升枝粗段皮质部和远曲小管粗段，抑制Cl^-、Na^+重吸收。该部分再吸收Na^+的量较髓袢升枝粗段髓质部少，故利尿效能为中效。

除保钾利尿药外，其他利尿药对远曲小管的K^+-Na^+交换并不抑制，而且由于它们都在远曲小管以上各段减少了Na^+的重吸收，使流到远曲小管的尿液中含有较多的Na^+，因而K^+-Na^+交换有所增加。因此这些利尿药就能增加钾的排出，成为它们的一个共同的不良反应。

1.4. 分 类[18～20]

利尿药如何分类意见不一。从临床治疗学观点来看，基于利尿药的最大排Na^+能力和产生的最高效能可分类如下：高效利尿药——使滤过的Na^+15～25%排出；中效利尿药——使滤过的Na^+5～10%排泄；低效利尿药——使滤过的Na^+5%排泄。利尿药的效能不同是由于它们在肾单位的作用部位不同。在此讨论的利尿化合物主要根据作用部位和作用机制分类，并尽可能结合化学结构或结构特点简述。

（1）主要作用于髓袢升枝髓质部的利尿药　抑制Cl^-主动转运的药物，包括髓袢利尿剂（如呋塞米、依地尼酸、布美他尼）和有机汞利尿剂（如汞撒利等），为高效利尿药。

（2）主要作用于髓袢升枝皮质部和远曲小管前段的利尿药　抑制Cl^-主动转运，包括噻嗪类及其有关利尿剂，如氯噻嗪、氯噻酮等，为中效利尿药。

（3）主要作用于远曲小管的利尿药　抑制远曲小管K^+ Na^+交换的药物，即保钾利尿药，为低效利尿药。根据作用机制分为醛固酮拮抗剂（如螺内酯）和直接抑制远曲小管K^+-Na^+交换的药（如氨苯蝶啶、阿米洛利等）。

（4）主要作用于近曲小管的利尿药　抑制近曲小管H^+-Na^+交换的药物，即碳酸酐酶抑制剂为低效利尿剂，

如乙酰唑胺。

(5) 其他不归属于利尿药又具有利尿作用的药物即渗透性利尿药(如甘露醇,该类药物现分类为脱水药)、黄嘌呤类（如氨茶碱、可可碱）及成酸性盐类（如氯化铵）。

2. 低效利尿药

2.1. 碳酸酐酶抑制剂

碳酸酐酶是一种体内普遍存在的酶，它存在于肾皮质、胃粘膜、胰腺、眼和中枢神经系统，肾小管细胞内也含有大量碳酸酐酶。碳酸酐酶催化肾小管细胞二氧化碳的可逆性水解：

$$CO_2+H_2O \xrightleftharpoons{\text{碳酸酐酶}} H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$$

碳酸酐酶受抑制时 H_2CO_3 形成减少，造成肾小管内可与 Na^+ 交换的 H^+ 减少，管腔中 Na^+、HCO_3^- 重吸收少，排出量增加，结果导致尿呈碱性，血液 pH 值下降（高氯血酸中毒）及钾排出也增加[21]。

19 世纪 50 年代首先发现各种芳族氨磺酰类化合物具有体外抑制碳酸酐酶作用，最有效的化合物是一系列杂环氨磺酰类，其中乙酰唑胺得到深入细致的研究，不久成为碳酸酐酶抑制剂类中最广泛使用的利尿药。碳酸酐酶抑制剂的利尿效果受体内酸-碱状态影响，因此它长期使用会产生酸中毒，显著地降低利尿效果。噻嗪类利尿剂的推广渐渐取代了碳酸酐酶抑制剂。碳酸酐酶抑制剂利尿作用弱，现在已较少作为利尿剂使用，它们主要用于治疗青光眼和某种程度的癫痫[22]。由于碳酸酐酶抑制剂的代谢性酸化作用的结果，也可作为碱中毒的辅助治疗[22]。除了乙酰唑胺常用的还有双氯非那胺，其他碳酸酐酶抑制剂见表 2。

2.1.1. 乙酰唑胺及乙酰唑胺钠

2.1.1.1. 乙酰唑胺　乙酰唑胺 (acetazolamide) [59-66-5] (1)，$C_4H_6N_4O_3S_2$，分子量 222.24。*N*-[5-(氨磺酰基)-1,3,4-噻二唑-2-基]乙酰胺{*N*-[5-(aminosulfonyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl] acetamide} 又名醋唑磺胺、醋氮酰胺、Diamox。本品为白色针状结晶或结晶性粉末，无臭，味微苦。在沸水、乙醇或丙酮中略溶、极微溶于氯仿、微溶于乙醚，易溶于氨溶液。熔点 255～259℃（分解）。结构式中氨磺酰基（$-SO_2NH_2$）是乙酰唑胺的基本活性基团，在此位烷基取代后完全阻滞它对碳酸酐酶的抑制作用[23]。

中国于 1958 年开始生产。以硫酸肼与硫氰酸铵反应生成 2-氨基-5 巯基-1,3,4-噻二唑(I)，(I)经乙酰化、氯氧化、胺化得粗品。粗品中加入活性炭及焦亚硫酸钠脱色，热滤，滤液冷却，析出结晶，用水洗涤干燥后得本品[24]，如式 (1) 所示。

乙酰唑胺抑制肾小管的碳酸酐酶，作用于近曲小管和远曲小管，使 H^+ 生成减少，H^+-Na^+ 交换减少，Na^+ 的再吸收减少而利尿，但其作用弱，又能增加 HCO_3^- 的排出而造成代谢性酸血症，长期服用会产生耐药性，目前临床上已不用作利尿药。乙酰唑胺能使房水的生成减少，降低青光眼病人的眼内压，所以主要用于治疗青光眼。口服本品片剂吸收良好，奏效迅速，于 30min 出现降眼压，2h 达作用高峰，一次服药后可持续 8～12h。口服本品缓释胶囊后约于 2h 发生作用，8～12h 达作用高峰，持续 18～24h。治疗青光眼剂量为每次 250mg，一日 2～3 次。常见不良反应为嗜睡、面部和四肢麻木感，久用可引起代谢性酸中毒和低血钾症，偶有粒细胞缺乏等过敏反应。

中国有片剂，125、250mg；国外有缓释胶囊，50mg[25]。

2.1.1.2. 乙酰唑胺钠　乙酰唑胺钠 (acetazolamine sodium) [1424-27-7]，$C_4H_5N_4NaO_3S_2$，分子量 244.22，*N*-[5-(氨磺酰基)-1,3,4-噻二唑-2-基]乙酰胺单钠盐{*N*-[5-(aminosulfonyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]acetamide monosodium salt} 又名 Diamox Sodium (Lederle)。

用乙酰唑胺溶解于含等摩尔氢氧化钠的水溶液中，再通过干燥或结晶技术制得固态的乙酰唑胺钠[26]。

乙酰唑胺钠的作用特性及用途参见乙酰唑胺。灭菌注射剂，500mg。

2.1.2. 双氯非那胺

双氯非那胺 (dichlorphenamide) [120-97-8] (2)，$C_6H_6Cl_2N_2O_4S_2$，分子量 305.15。4,5-二氯-1,3-苯二磺酰胺(4,5-dichloro-1,3-benzenedisulfonamide) 又名　二氯磺胺，Daranide，Oratrol。本品为白色或几乎白色晶状粉末，几乎不溶于水和氯仿中，溶于乙醇和碱性溶液中。熔

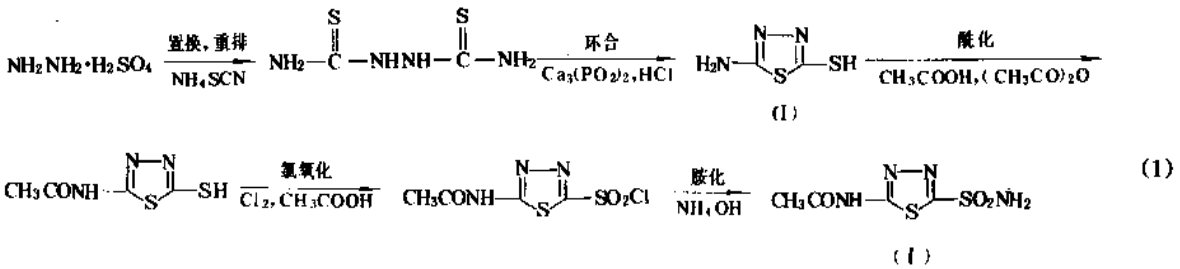
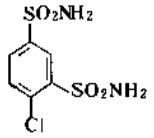
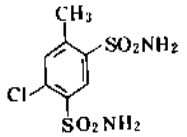
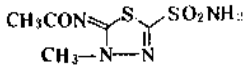
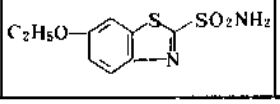
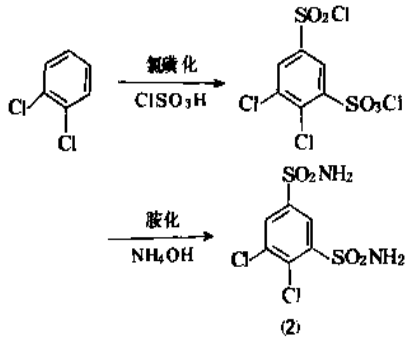


表2 其他碳酸酐酶抑制剂

药名	CAS登录号	结构式编号	结构式	分子量	熔点,℃	参考文献
氯非那胺 (clofenamide)	[671-95-4]	(3)		270.73	206～207 (Davies) 217～219 (Olivier)	[29～30]
二磺法胺 (disulphamide)	[671-88-5]	(4)		284.75	260	[31～32]
醋甲唑胺 (methazolamine)	[554-57-4]	(5)		236.26	213	[33～35]
依索唑胺 (ethoxyzolamide)	[452-35-7]	(6)		258.33	188～190.5	[36]

点239～241℃。

用邻二氯苯经氯磺化、胺化可制得本品[27]，如式(2)所示。



(2)

双氯非那胺为碳酸酐酶抑制剂，作用较乙酰唑胺缓慢、持久，因化学结构中含有二个氨磺酰基团，故对碳酸酐酶的抑制较强。除抑制Na^+、K^+再吸收外，亦增加Cl^-的排出[28]。本品有利尿作用但不提倡用于利尿。它通过减少房水的分泌率而降低眼压，常用于治疗原发性青光眼、继发性青光眼急性期和术前控制眼内压，尤其对乙酰唑胺有耐药性的患者，常用口服量25～50mg，一日2～3次。口服后1h发生降眼压作用，2～4h达高峰，作用持续6～12h。

片剂，50mg。

2.1.3. 其他碳酸酐酶抑制剂

碳酸酐酶抑制剂除了乙酰唑胺及其钠盐、双氯非那胺外，尚有醋甲唑胺、氯非那胺、依索唑胺、二磺法胺，详见表2。

2.2. 保钾利尿药

保钾利尿药包括螺内酯、氨苯蝶啶、阿米洛利等是低效利尿药，促进Na^+、Cl^-排出而产生利尿，但Na^+-K^+交换受抑制而使钾的排出减少，故名为保钾利尿药。它们的利尿作用相似，但作用机制不同，因此保钾利尿药根据作用机制分为两类：

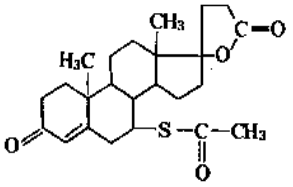
(1) 醛固酮拮抗剂 K^+-Na^+交换机制是在醛固酮调节下进行的，螺内酯(7)与醛固酮(aldosterone)，(8)有类似的化学结构。两者在远曲小管和集合管的皮质段部位的醛固酮受体发生竞争作用，干扰醛固酮对上述部位钠重吸收的促进作用，使醛固酮保Na^+排K^+的功能受到抑制，因此促进Na^+、Cl^-排出而留钾。醛固酮拮抗剂包括螺内酯、坎利酸钾、坎利酮，它们的利尿作用只有在醛固酮存在时才显示，奏效较缓慢。

(2) 非醛固酮拮抗剂 包括氨苯蝶啶、阿米洛利，它们的作用部位与螺内酯相同，但利尿作用与醛固酮存在与否无关，而是直接抑制远曲小管K^+-Na^+交换，造成排钠留钾的结果，也就是利尿而留钾。氨苯蝶啶、阿米洛利二药起效时间比螺内酯快，而作用维持时间较短，主要用于与氢氯噻嗪或其他促尿盐排泄药组成复方制剂，以防止引起低血钾。

2.2.1. 醛固酮拮抗剂

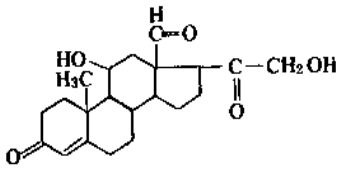
2.2.1.1. 螺内酯 螺内酯(spironolactone)[52-

01-7]（7），$C_{24}H_{32}O_4S$，分子量416.57。7α-（乙酰硫基）-17β-羟基-3氧-孕甾-4-烯-21-羧酸-γ-内酯 [7α-(acetylthio)-17β-hydroxy-3-oxo-pregn-4-ene-21-carboxylic acid γ-lactone]。又名 安体舒通，螺旋内酯，Aldactone，Antisterone。螺内酯为白色或类白色细微结晶粉末，有轻微硫醇臭。在空气中稳定。易溶于苯、氯仿或乙酸乙酯，溶于乙醇，不溶于水。熔点202～208℃。比旋度1%氯仿－29°～－36°，吸收系数239mμ（$E^{1\%}_{1cm}$460～510）[37]。



螺内酯

（7）

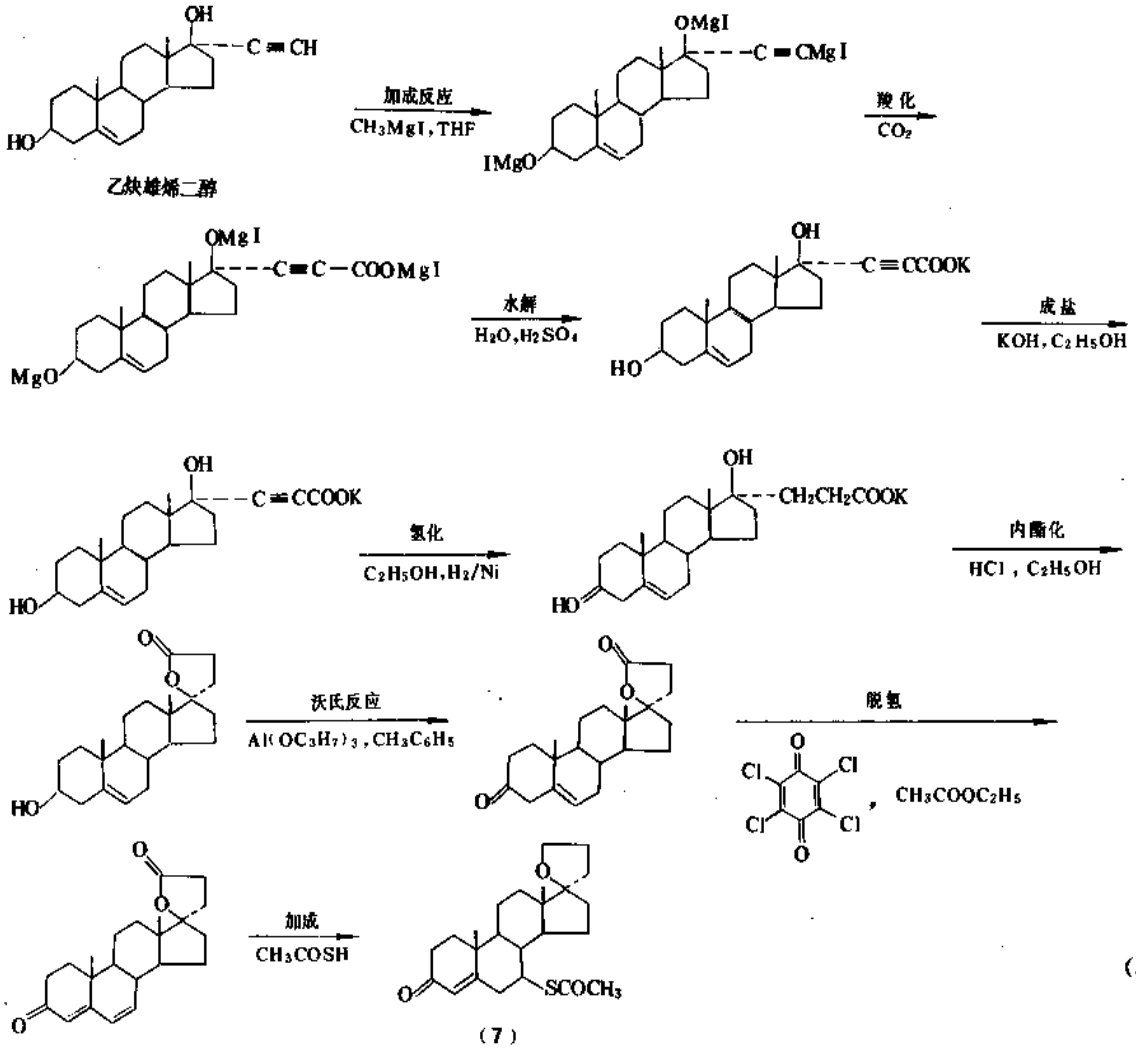


醛固酮

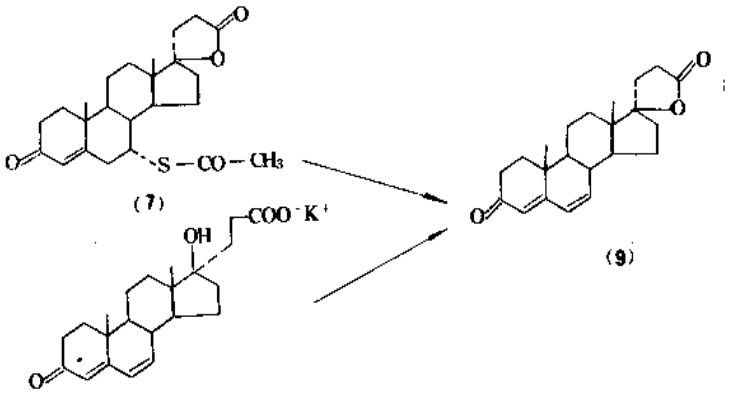
（8）

中国于1962年开始生产，以乙炔雄烯二醇为原料，与碘镁甲烷、四氢呋喃进行加成反应，按式（3）所示路线制得螺内酯[38]。

螺内酯利尿作用不强，奏效较缓慢，口服后1d见效，2～3d达高峰，持续5～6d。螺内酯口服后迅速被代谢，代谢物大部分由尿排泄，小部分自胆汁排泄。螺内酯的主要活性代谢物为坎利酮（canrenone）（9），在口服螺内酯后2～4h达血浆峰值，半衰期长约13～24h，螺内酯和坎利酮与血浆蛋白结合率高达90%，因此本品作用奏效慢，持续时间长[39]。



（3）



(4)

螺内酯不溶于水，但坎利酮的钾盐坎利酸钾（potassium canrenoate）（10）溶于水，故可注射用药。不论螺内酯还是坎利酸钾均迅速转化为活性代谢物坎利酮[40]，如式（4）所示。

螺内酯通常用于治疗顽固性水肿，也用于高血压的治疗。本品常与其他利尿药合用而少单独应用。由于作用部位不同，合用既可加强其他利尿药的作用，又可对抗其他利尿药的排钾副作用。螺内酯也适于治疗原发性醛固酮增多症。不良反应一般少见，久用可引起高血钾症。常用量口服1次200mg，一日3～4次。

片剂，20mg；胶囊，20mg。

2.2.1.2. 坎利酸钾 坎利酸钾（canrenoate potassium）[2181-04-6]（10），$C_{22}H_{29}KO_4$，分子量396.57。(17α)-17-羟基-3-氧孕甾-4,6-二烯-21-羧酸钾[(17α)-17-hydroxy-3-oxo pregna-4,6-diene-21-potassium carboxylate]。又名Aldactone。

本品的作用与用途类似螺内酯，但用本品治疗肝硬化腹水时男子女性型乳房发生率较螺内酯低。常用量口服50～200mg/d，至多300mg/d。需要时可注射用药，200～400mg/d，可增至800mg/d[41]。

制备见参考文献[42]。

2.2.2. 非醛固酮拮抗剂

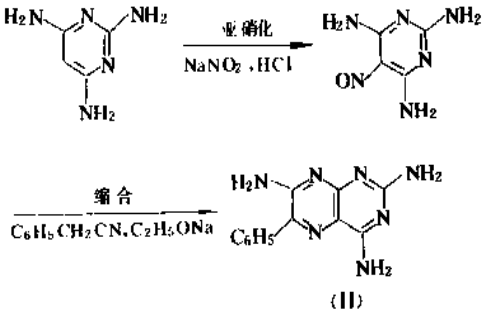
2.2.2.1. 氨苯蝶啶 氨苯蝶啶（triamterene）[396-01-0]（11），$C_{12}H_{11}N_7$，分子量253.27。

6苯基-2,4,7-三氨基蝶啶（6-phenyl-2,4,7-pteridinetriamine）。又名三氨蝶啶，Dyrenium。氨苯蝶啶系黄色结晶性粉末，无臭或几乎无臭，无味。对光和温度稳定。极微溶于冰醋酸，几乎不溶于水、乙醇或氯仿。熔点316℃。

用2,4,6-三氨基-5-亚硝基嘧啶与苯乙腈缩合制得[43]，如式（5）所示。

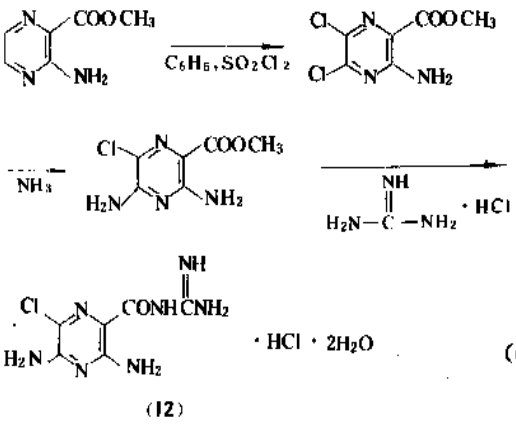
本品利尿作用较弱，但尚迅速。口服后1h开始利尿，4～6h达高峰，持续12～16h。与其他利尿剂如噻嗪类或螺内酯合用时，能显著增强各自的利尿作用和减轻不良反应。氨苯蝶啶除了有保钾排钠作用外，还可增加尿酸的分泌。临床上用于治疗心力衰竭、肝硬化和慢性肾炎等引起的顽固性水肿或腹水，亦用于对氢氯噻嗪或螺内酯无效的病例。常用口服量一次50～100mg，一日3次。

片剂，50mg；国内的复方制剂“利尿片”每片含氨苯蝶啶50mg，氢氯噻嗪25mg。

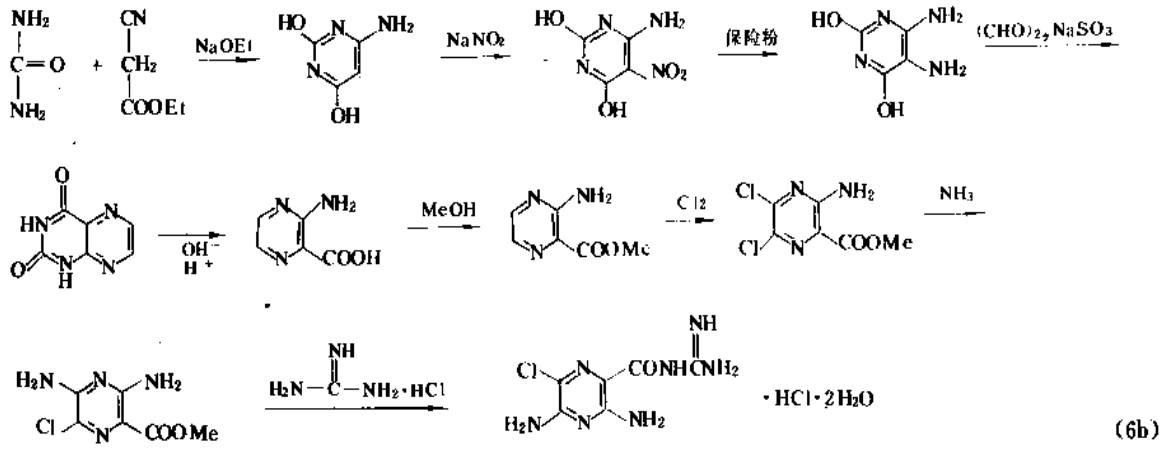


(5)

2.2.2.2. 阿米洛利 阿米洛利(amiloride)[2609-46-3]（amiloride hydrochloride）[17440-83-4]（12），$C_6H_8ClN_7O \cdot HCl \cdot 2H_2O$，分子量302.12。3,5-二氨基-



(6a)



(6b)

(12)

N-(氨基亚氨甲基)-6-氯吡嗪甲酰胺，单盐酸盐二水物[3,5-diamino-*N*-(aminoiminomethyl)-6-chloro pyrazinecarboxamide, monohydrochloride dihydrate]。又名氨氯吡咪，Midamor。阿米洛利盐酸盐系淡黄色粉末，无臭，熔点约285～288℃（阿米洛利熔点240.5～241.5℃，无水阿米洛利盐酸盐熔点为293.5℃）。本品溶于水或乙醇，1g溶于水200ml或乙醇350ml，不溶于氯仿或醚。

国外以3-氨基吡嗪羧酸甲酯为原料，按以下路线制得本品[44,45]，如式（6a）所示。

中国如式(6b)所示进行合成。前5步反应全部是自行设计的，从第6步起参考了国外文献，革除了硫酰氯和苯等氯化剂和溶剂制得本品，利于生产。

本品为目前排钠保钾利尿药中作用最强的药物。口服后2h才奏效，4～8h作用达高峰，持续约24h。阿米洛利能增强氢氯噻嗪和依他尼酸等利尿药的作用并减少钾的丢失。常与其他利尿药组成复方制剂应用，一般不单独应用。

片剂，5mg；复方制剂：每片含阿米洛利5mg，氢氯噻嗪50mg。

3. 中效利尿药

3.1. 苯噻嗪衍生物

在开发利尿剂时合成了利尿有效的双氨磺酰类利尿剂，如双氯非那胺，但双氯非那胺不是这类利尿剂中作用最强的利尿剂。后来发现合成的氨磺酰类闭环化合物的利尿作用增强，这导致开发了苯噻嗪类利尿剂。1958年氯噻嗪得到广泛使用，其效果可靠、耐受性好、口服有效。不久推广了氯噻嗪相应的二氢化合物氢氯噻嗪，利尿性质相似于氯噻嗪，但作用强度约为氯噻嗪的10倍。从此以氯噻嗪或氢氯噻嗪为母体化合物，合成了许多噻嗪类利尿药。

噻嗪类利尿药具有中效利尿作用，作用持续时间较长。主要作用于髓袢升枝皮质部和远曲小管，抑制这些部位对Cl^-的主动重吸收，Na^+的被动重吸收随之减少，从而尿钠和水的排泄增加。此外，噻嗪类也有轻度抑制碳酸酐酶作用，H^+-Na^+和H^+-NH_4^+交换减少，Na^+-K^+交换增多。故噻嗪类可使K^+和HCO_3^-排出增加，长期或大量服用可引起低血钾症，还可减少尿酸和Ca^{2+}的排出。

噻嗪类利尿药是最广泛使用的处方药物。迄今仍为临床最常用的口服利尿药，可以单用或与其他药物合用。与保钾利尿药合用协同增强利尿，用于治疗充血性心衰伴发的水肿、肝硬化及肾功能不全（包括肾病综合症、急性肾小球肾炎、慢性肾衰竭）引起的各种水肿。噻嗪类利尿药与钙拮抗剂、β阻滞剂或肾素-血管紧张素系统药物（ACE-I）合用增强降压效果，作为治疗高血压的一线药物。此外，根据研究噻嗪类利尿药单用或与阿米洛利和（或）别嘌醇(allopurinol)合用可防止高钙尿或正常钙尿的生成和复发钙结石，氢氯噻嗪(50mg，1～2次/d)、三氯甲噻(4g/d)、氯噻酮(50mg/d)已试用于此项研究[46]。

噻嗪类利尿药的毒性。长期用药可引起电解质紊乱，如低血钾症。血氨增高诱发肝昏迷、血中尿素氮升高、高尿酸血症、血糖升高。偶有过敏性皮疹、粒细胞减少、血小板减少等过敏反应。

噻嗪类利尿药是指与氯噻嗪有相似利尿性质及作用于肾单位相同部位，产生利尿作用的化合物，包括氯噻嗪和氢氯噻嗪类似物[46]。噻嗪类利尿药基本结构有一个苯并噻嗪环，7位有磺酰胺基，6位的Cl是利尿活性所必需。如Cl被CF_3替代，3～4位的双键被氢饱和，可使利尿作用加强，而抑制碳酸酐酶作用减弱。2或3位H被烷基替代后作用更强。本类药物利尿作用相似，仅药物的效

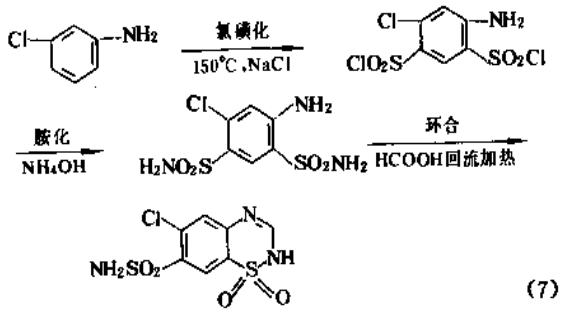
价和作用时间长短不同。临床应用最多的是氢氯噻嗪[47]。

除了噻嗪类利尿剂外尚有一些化合物化学结构与氯噻嗪或氢氯噻嗪不相似，但具有与它们相似的促尿盐排泄等特点作用，临床用途也相似，如氯噻酮（chlorothalidone），（41）等，称为噻嗪样作用的利尿药也归入本类[48]。

3.1.1. 氯噻嗪

氯噻嗪（chlorothiazide）［58-94-6］（13），$C_7H_6ClN_3O_4S_2$，分子量295.72。6-氯-2*H*-1,2,4-苯并噻二嗪-7-氨磺酰1,1-二氧化物（6-chloro-2*H*-1,2,4-benzothiadiazine-7-Sulfonamide 1,1-dioxide）。又名Diachlor，Diuril。氯噻嗪为白色、无臭晶状粉末，熔点342.5～343℃。极微溶于水，pH为4和7时水中溶解度各为0.400g/L、0.65g/L；微溶于甲醇或吡啶，特别不溶于醚、苯或氯仿，易溶于碱液，在碱液中开环而渐渐水解。

以3-氯苯胺为起始原料，于150℃、NaCl存在时与氯磺酸反应生成4,6-二磺酰氯，再用氨酰胺化得4,6-二磺酰胺，与甲酸一起加热、双缩合而环化得本品[49,50]。如式（7）所示。



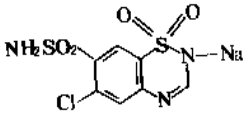
（7）

（13）

氯噻嗪是第一个上市的噻嗪类利尿药，具中效利尿作用，成人剂量500～1000mg/d，作用维持8～10h。氯噻嗪脂溶性低，口服吸收不良，需用大剂量，现已淘汰[51]。

口服混悬液，250mg/5ml；片剂，250、500mg；注射剂，系本品的钠盐氯噻嗪钠，500mg。

氯噻嗪钠（chlorothiazide sodium）［7085-44-1］（14），$C_7H_5ClN_3NaO_4S_2$，分子量317.70，为氯噻嗪的单钠盐。

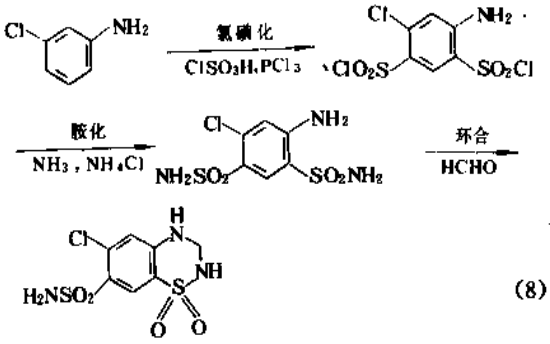


（14）

3.1.2. 氢氯噻嗪

氢氯噻嗪（hydrochlorothiazide）［58-93-5］（15），$C_7H_8ClN_3O_4S_2$，分子量299.73。6-氯-3,4-二氢-2*H*-1,2,4-苯并噻二嗪-7-氨磺酰1,1-二氧化物（6-chloro-3,4-dihydro-2*H*-1,2,4-benzothiadiazine-7-sulfonamide,1,1-dioxide）。又名双氢克尿噻、双氢氯噻嗪、双氢氯消疾、Hydro-Diuril。本品为白色晶状粉末，无臭。熔点273～275℃。极微溶于水，不溶于乙醚或氯仿，溶于热醇、丙酮或碱性溶液，在碱性溶液中易水解。

氢氯噻嗪的制备除了用甲醛代甲酸进行环化这一点不同外，其余制备过程同氯噻嗪。国内以间氯苯胺为原料，按式（8）制得本品[52]。



（8）

（15）

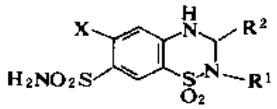
氢氯噻嗪的利尿作用较强，约为氯噻嗪的10～20倍，而抑制碳酸酐酶的作用很弱，耐受性好。本品脂溶性较高，口服吸收良好，口服后1h出现利尿作用，4～6h达高峰，持续12～18h。氢氯噻嗪的药理作用、临床用途、药物相互作用及不良反应与氯噻嗪相同。氢氯噻嗪常与保钾利尿药如氨苯蝶啶（Dyazide®，SKF）或阿米洛利（Moduretic®，MSD）合并使用。成人常用剂量为25～100mg/d，一日1～2次或者隔日1次；儿童剂量为2mg/(kg·d)，分二次服。

片剂，10、25mg。

3.1.3. 氢氯噻嗪类似物

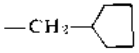
自氢氯噻嗪上市后有许多氢氯噻嗪类似物问世。氢氯噻嗪的3位或2位与3位以一些基团取代后药理活性及效能增强，但用三氟甲基取代氯原子几乎不影响药物效能。一些熟知的氢氯噻嗪类似物列于表3。这些氢氯噻嗪类似物与氢氯噻嗪比较，主要不同之处是氢氯噻嗪类似物的最低有效剂量较低，因此它们的治疗剂量、作用高峰的时间及作用持续时间与氢氯噻嗪不同，但是差异不太大。尽管有许多较新的噻嗪二氧化物衍生物，但氢氯噻嗪仍然是市场上最重要的、临床上应用最广的噻嗪类药物。

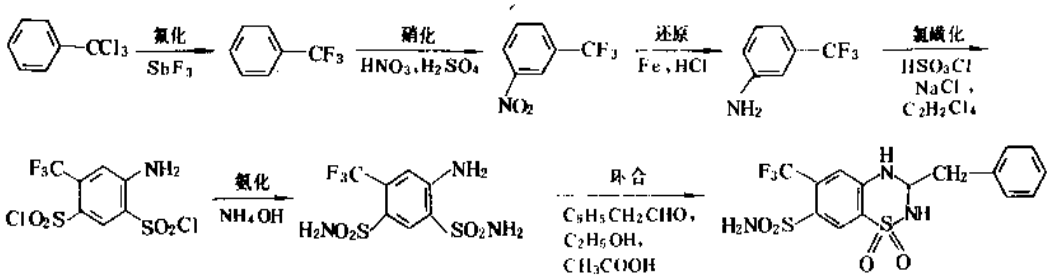
表3 氢氯噻嗪类似物



药名	CAS登录号	结构式编号	X	R^1	R^2	分子量	熔点,℃	剂量,mg	利尿作用持续时间,h	参考文献
氢氯噻嗪 (hydrochlorothiazide)	[58-93-5]	(15)	Cl	H	H	297.73	273～275	25～100	6～12	[52]
氢氟噻嗪 (hydroflumethiazide)	[135-09-1]	(16)	$-CF_3$	H	H	331.28	272～273	25～200	18～24	[53～54]
苄氟噻嗪 (bendroflumethiazide)	[73-48-3]	(17)	$-CF_3$	H	$-CH_2C_6H_5$	421.41	221～223	2.5～20	12～>18	[53,55]
氟甲噻嗪 (flumethiazide)	[148-56-1]	(18)	$-CF_3$	H	H	329.27	305.4～307.8	250～1000	6～12	[56～57]
甲氯噻嗪 (methylclothiazide)	[135-07-9] 消旋体[96782-90-0]	(19)	Cl	$-CH_3$	$-CH_2Cl$	360.2	235～236(分解)	2.5～10	>24	[58]
苄噻嗪 (benzthiazide)	[91-33-8]	(20)	Cl	H	$-CH_2SCHC_6H_5$	431.93	238～239	50～200	12	[59]
三氯噻嗪 (trichlormethiazide)	[133-67-5]	(21)	Cl	H	$-CHCl_2$	380.65	266～273	1～4	24	[60～61]
泊利噻嗪 (polythiazide)	[346-18-9]	(22)	Cl	$-CH_3$	$-CH_2SCH_2CF_3$	439.87	202.5	1～5	24～48	[62～63]

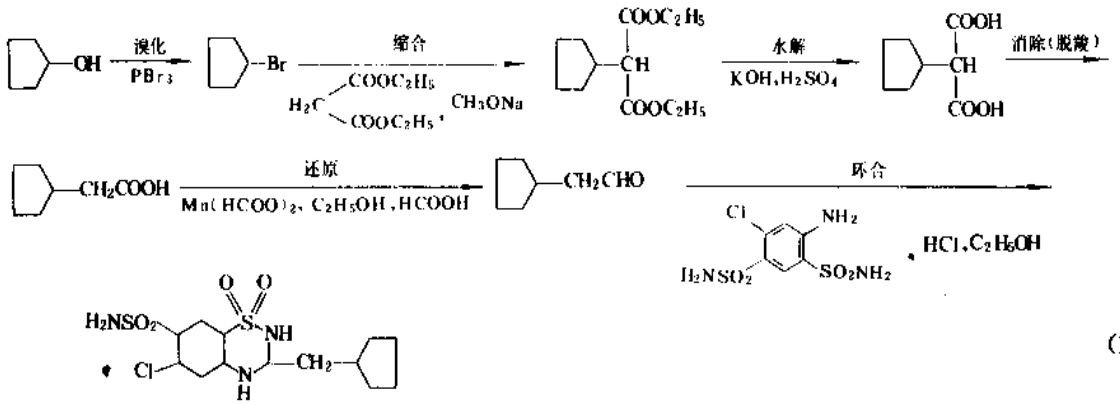
续表

药　　名	CAS登录号	结构式编号	X	R^1	R^2	分子量	熔点,℃	剂量 mg	利尿作用持续时间,h	参考文献
布噻嗪 (buthiazide, thiabutazide)	[2043-38-1]	(23)	Cl	H	$-CH_2SCH_2C_6H_5$	353.84	241～245	20～100		[64～65]
环噻嗪 (cyclothiazide)	[2259-96-3]	(24)	Cl	H		389.87	234	1～2	18～24	[66～67]
环戊噻嗪 (cyclopenthiazide)	[742-20-1]	(25)	Cl	H		379.88	230	0.5～1	12	[68～70]
阿尔噻嗪 (althiazide)	[5588-16-9]	(26)	Cl	H	$-CH_2SCH_2CH=CH_2$	383.88	206～207	30～90		[71]
贝美噻嗪 (bemetizide)	[1824-52-8]	(27)	Cl	H	$-CH(CH_3)C_6H_5$	401.88	231～232	25		[72]
依匹噻嗪 (epithiazide)	[1764-85-8]	(28)	Cl	H	$-CH_2SCH_2CF_3$	425.84	206～207	4～12		[73]
乙噻嗪 (ethiazide)	[1824-58-4]	(29)	Cl	H	C_2H_5	325.78	269～270	5～10		[74～76]
美布噻嗪 (mebutizide)	[3568-00-1]	(30)	Cl	H	$-CH(CH_3)CH(CH_3)CH_2CH_3$	381.89	220～222	15～45		[77]
美替克仑 (meticrane)	[1084-65-7]	(31)	CH_3	H	H	275.34	236～237	150		[78]



(9)

(17)



(10)

(25)

3.1.3.1. 苄氯噻嗪 苄氯噻嗪(bendroflumethiazide)[73-48-3](**17**),$C_{15}H_{14}F_3N_3O_4S_2$,分子量421.41。3,4-二氢-3-(苄基)-6-(三氟甲基)-2*H*-1,2,4-苯并噻二嗪-7-氨磺酰1,1-二氧化物[3,4-dihydro-3-(phenylmethyl)-6-(trifluoromethyl)-2*H*-1,2,4-benzothiadiazine-7-sulfonamide 1,1-dioxide]。又名Naturetin。苄氯噻嗪系白色结晶性粉末,熔点约221~223℃。本品1g可溶于乙醇23ml或乙醚200ml,不溶于水。

以三氯甲苯为原料,按式(9)制得本品[55]。

苄氯噻嗪是口服有效的噻嗪类利尿剂和抗高血压药,作用特点与氢氯噻嗪相似,但治疗剂量(2.5~15mg/d)较氢氯噻嗪为低。

片剂,5mg。

3.1.3.2. 环戊噻嗪 环戊噻嗪(cyclopenthiazide)[742-20-1](**25**),$C_{13}H_{18}ClN_3O_4S_2$,分子量379.89。6-氯-3-(环戊甲基)-3,4-二氢-2*H*-1,2,4-苯并噻二嗪-7-氨磺酰1,1-二氧化物6-chloro-3-(cyclopentylmethyl)-3,4-dihydro-2*H*-1,2,4-benzothiadiazine-7-sulfonamide,1,1-dioxide。又名Navidrex。环戊噻嗪为白色粉末,无臭、无味,几乎不溶于水,在20℃能溶于95%乙醇12份及氯仿600份中,能溶于乙醚及丙酮,熔点230℃。

以环戊醇为原料,经溴化、缩合、水解、消除(脱羧)、还原得环戊基乙醛,再与5-氯苯胺-2,4-二磺酰胺反应制得本品[68],如式(10)所示。

环戊噻嗪是一系列氢氯噻嗪类似物中作用最强的利尿药,最低有效剂量为0.25mg。治疗剂量为每次0.25mg,一日1~2次,约为氢氯噻嗪的1/10。口服后1~2h奏效,5~10h达高峰,作用维持时间较长(24~36h)。除此之外,本品作用特点及用途与氢氯噻嗪相似[70]。

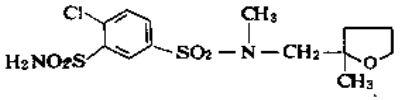
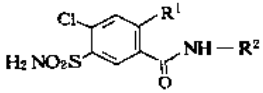
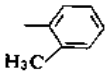
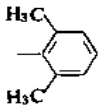
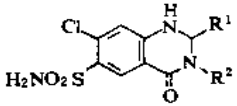
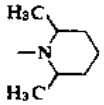
3.2. 其他噻嗪样作用的利尿药

其他噻嗪样作用的利尿药列于表4。表中除了替尼酸(tienilic acid)外其余化合物均是氨磺酰衍生物。替尼酸能促进尿酸排泄,这一点与表中其他噻嗪样作用利尿药不同,但因它有肝脏毒性,故在多数国家已停止销售[79,80]。氯噻酮和吲达帕胺已在中国生产和临床使用。

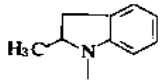
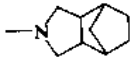
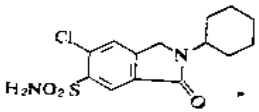
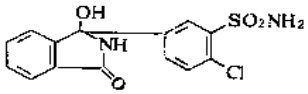
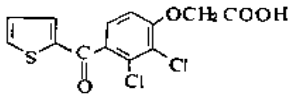
3.2.1. 氯噻酮

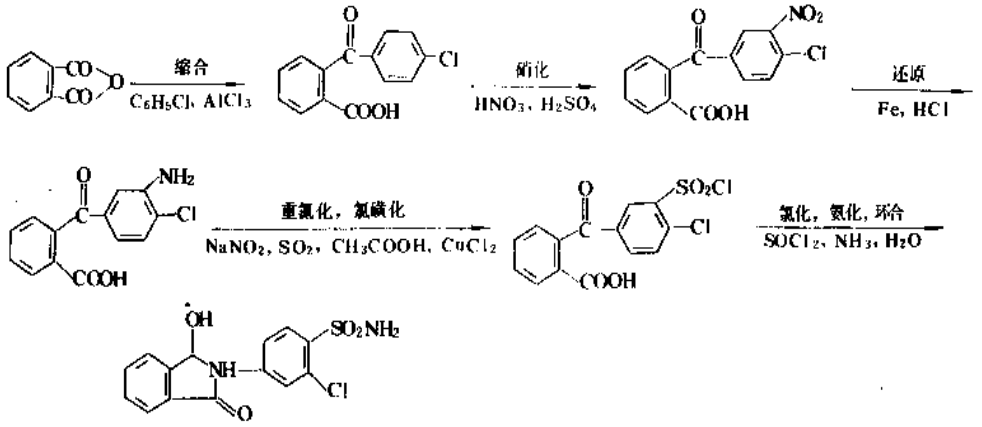
氯噻酮(chlortalidone, chlorthalidone)[77-36-1](**41**),$C_{14}H_{11}ClN_2O_4S$,分子量338.76。2-氯-5-(2,3-二氢-1-羟基-3-氧代-1*H*-异吲哚-1-基)苯磺酰[2-chloro-5-(2,3-dihydro-1-hydroxy-3-oxo-1*H*-isoindol-1-yl)benzenesulfonamide]。又名Hygrotono。氯噻酮为白色或类白色结晶性粉末,无臭,无味,在水中几乎不溶,在酸中

表 4 其他喹啉样作用的利尿药

药名	CAS 登录号	结构式编号	结构式 类别	R^1	R^2	分子量	熔点,℃	成人治疗剂量 mg/d	利尿作用持续时间,h	参考文献
			苯二磺酰胺类							
美夫西特 (mefruside)	[7195-27-9]	(32)				382.90	消旋体 149～150；右旋体或左旋体 146	25～100	20～24	[81,82]
			喹唑啉类							
喹乙宗 (quinethazone)	[73-49-4]	(33)		$-C_2H_5$	H	289.76	250～252	2.5～20	18～24	[83,84]
美托拉宗 (metolazone)	[17560-51-9]	(34)		$-CH_3$		365.84	253～259	2.5～20	12～24	[85～87]
芬喹唑 (fenquizone)	[20287-37-0]	(35)		C_6H_5	H	337.78	>310	10～20		[88]
			苯甲酰胺类与苯酰胺类							
希帕胺 (xipamide)	[14293-44-8]	(36)		—OH		354.81	256	20～80	12	[89]
氯帕胺 (clopamide)	[636-54-4]	(37)		H		345.86	244～246	20～60	24	[90～92]

续表

药名	CAS登录号	结构式编号	结构式 类别	R^1	R^2	分子量	熔点,℃	成人治疗剂量 mg/d	利尿作用持续时间,h	参考文献
吲达帕胺 (indapamide)	[26807-65-8]	(38)		H		365.84	160～162	2.5～5	36	[99～101]
曲帕胺 (tripamide)	[73803-48-2]	(39)		H		369.87		10～100		[93,94]
			其他类							
氯衰隆 (clorexolone)	[2127-01-7]	(40)				328.84	266～268	10～100	24～48	[95]
氯噻酮 (chlorthalidone)	[77-36-1]	(41)				338.78	224～226(分解)(当缓慢加热时218～264)	25～100	24～72	[96～98]
替尼酸 (ticrynafen)	[40180-04-9]	(42)				331.16	148～149	250～500	12	[102,103]



(41) (11)

略溶，氯仿中微溶。熔点215℃以上（分解）。

以邻苯二甲酸酐为起始原料，按式（11）制得本品[96]。

氯噻酮是口服有效的非噻嗪类利尿药，利尿作用与噻嗪类利尿药相似，吸收缓慢，作用持久约48～60h，可隔日服药一次。利尿作用弱，现已少用。

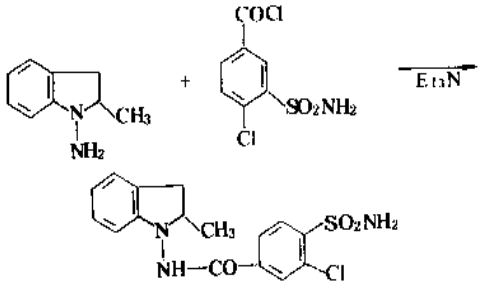
片剂，50、100mg。

3.2.2. 吲达帕胺

吲达帕胺（indapamide）[26807-65-8]（**38**），$C_{16}H_{16}ClN_3O_3S$，分子量365.83。3-（氨磺酸）-4-氯-*N*-（2,3-二氢-2-甲基-1*H*-吲哚-1-基）苯酰胺。

3-（aminosufonyl）-4-chloro-*N*-（2，3-dihydro-2-methyl-1*H*-indol-1-yl）benzamide。又名吲达胺，吲满速尿，Natrilix。本品为白色结晶性粉末，无臭。易溶于丙酮或无水乙醇，溶于醋酸乙酯，难溶于氯仿或乙醚，几乎不溶于水。熔点160～162℃。

N-氨基-2-甲基吲哚与3-氨磺酰-4-氯苯甲酰氯反应制成本品[99]，如式（12）所示。



(12)

(38)

吲达帕胺是噻嗪样利尿药，但结构与呋噻米相似，因此它们的作用与噻嗪类利尿药有些不同。吲达帕胺剂量2.5mg/d就产生轻度利尿，但降低血压作用与噻嗪类利尿药等效。本品很少甚至不影响血清钾、尿酸盐、血糖、脂蛋白的浓度[100]。吲达帕胺能直接松弛血管平滑肌，延长利尿时间，从而可用于治疗高血压及水和电解质潴溜性疾病，特别是水肿或腹水[101]。

片剂，2.5mg。

4. 高效利尿药

4.1. 高效、速效髓袢利尿药

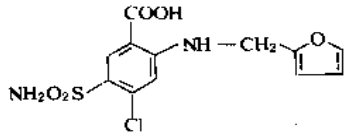
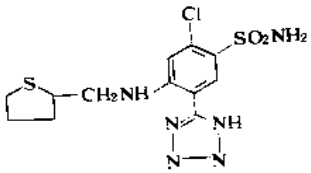
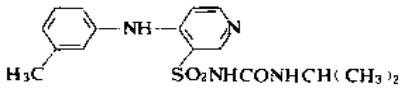
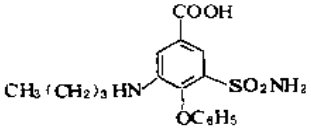
髓袢利尿剂是目前使用最有效的利尿剂。其作用部位较噻嗪类利尿药广，主要作用于髓袢升枝粗段髓质部，此外还作用于近曲小管，抑制髓袢升枝粗段全长以上的氯离子主动转运，故利尿作用较噻嗪类强得多。髓袢利尿剂也称高效利尿剂，包括以呋塞米、依他尼酸为主的高效速效髓袢利尿药及有机汞利尿剂。

高效、速效髓袢利尿药作用迅速、强大而短暂，而且不同于有机汞利尿药：利尿作用不受体内酸碱平衡变化的影响。本类药物的不良反应主要有电解质紊乱、耳毒性、恶心呕吐等胃肠道反应。因利尿作用强，故更需严密监察病人的状态，避免发生严重的电解质紊乱。

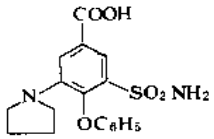
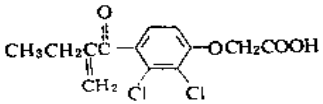
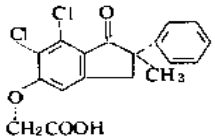
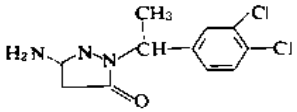
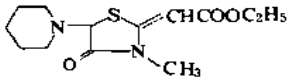
关于髓袢利尿药抗高血压的疗效存在着争论，主要是与噻嗪类利尿剂比较，髓袢利尿药对肾功能不足伴发的高血压有治疗优越性，可是，髓袢利尿药增加肾血流，而噻嗪类利尿药趋向于减少肾血流而进一步危及肾功能。

本类药物根据结构分为：(1) 氨磺酰衍生物：呋塞米（furosemide）（**43**）、布美他尼（bumetanide）（**46**）、吡咯他尼（piretanide）（**47**）、阿佐塞米（azosemide）（**44**）、

表5 髓袢利尿药

类别	药名	CAS登录号	结构式编号	结构式	分子量	熔点,℃	成人治疗剂量 mg/d	利尿作用维持时间,h	参考文献
(1)氯磺酰衍生物	呋塞米 (furosemide)	[54-31-9]	(43)		330.77	206	20～80	4～6	[105～107]
	阿佐塞米 (azosemide)	[27589-33-9]	(44)		370.83	218～221	40～80		[108]
	托拉塞米 (torasemide)	[56211-40-6]	(45)		348.42	163～164	10～20	6～24	[109～111]
	布美他尼 (bumetanide)	[28395-03-1]	(46)		364.42	230～231	0.5～10	4～6	[112～115]

续表

类别	药名	CAS登录号	结构式编号	结构式	分子量	熔点,℃	成人治疗剂量 mg/d	利尿作用维持时间,h	参考文献
	吡咯他尼 (piretanide)	[55837-27-9]	(47)		362.40	225～227	6～12	>4～6	[116,117]
(2) 芳氧基乙酸衍生物	依他尼酸 (ethacrynic acid)	[58-54-8]	(48)		303.15	121～122	50～150	6～8	[118～120]
	茚达立酮 (indacrinone)	[57296-63-6]	(50)		365.21	168～169	5～80	2～4	[121,122]
(3) 3-氨基吡唑啉酮类	莫唑胺 (muzolimine)	[55294-15-0]	(51)		272.13	127～129	30～40	>4～6	[123,124]
(4) 2-亚甲基噻唑烷酮衍生物	依托唑啉 (etozolin)	[73-09-6]	(52)		284.39	140	200～800	12～18	[125]

托拉塞米（torasemide）（45），这些化合物结构具有一个共性：羧基与第5位碳上的氨磺酰基是间位，卤原子或苯氧基取代在4位，取代氨基在2或3位。(2) 芳氧基乙酸衍生物：依他尼酸（ethacrynic acid）（48）、茚达立酮（indacrinone）（50），它们结构中亚甲基的反应活性较高，可以与游离的巯基结合。巯基的活性对利尿作用不是必需的。芳氧基乙酸衍生物类髓袢利尿剂成员都有促尿酸尿的作用，在某些情况单个立体异构体显示利尿作用与促尿酸尿作用[104a]。如茚达立酮是由右旋对映体和左旋对映体组成的外消旋体，它的右旋或左旋对映体都有促尿钠排泄作用（利尿作用）和促尿酸尿作用，但是茚达立酮的促尿钠排泄作用主要由左旋对映体显示，促尿酸尿作用主要由右旋对映体显示[104b]。(3) 3-氨基吡唑啉酮类：莫唑胺（muzolimine）（51）。(4) 2-亚甲基噻唑烷酮衍生物：依托唑啉（etozolin）（52）。详见表5。

4.1.1. 呋塞米

呋塞米（furosemide）［54-31-9］（43），$C_{12}H_{11}ClN_2O_5S$，分子量330.8。5-（氨磺酰基）-4-氯-2-［（2-呋喃甲基）氨基］苯甲酸｛5-（aminosulfonyl）-4-chloro-2-［（2-furanylmethyl）amino］benzoic acid｝。又名速尿、呋喃苯胺酸、呋胺酸、Lasix。呋塞米系白色或近白色结晶性粉末，无臭，几乎无味，见光不稳定，在空气中稳定，不溶于水，略溶于乙醇和乙醚，易溶于丙酮、碱性溶液，极微溶于氯仿。熔点208℃（分解）。p*Ka* 3.9[105]，呋塞米钠盐室温时在水中溶解度为6%。

中国于1969年开始生产。以2,4-二氯苯甲酸与氯磺酸共同加热进行氯磺化、氨化，再与糠胺缩合得本品[106]，如式（13）所示。经工艺研究在缩合时加入适量吡啶，回流反应8h（内温122℃），可以明显抑制胶状物的产生，后处理简便，成品色泽较优，收率由38～40%提高至53%[107]。

呋塞米有一个游离羧基，亲水性强，因此利尿作用奏效迅速，是一种强效利尿药，利尿作用与体内酸-碱平衡的改变无关。口服后30min～1h内发生利尿，1～2h达作用高峰，持续6～8h。静注后5min内奏效，30min达作用高峰，持续2h。根据产生的最大尿钠排泄量，呋塞米的利尿作用较噻嗪类强8～10倍。

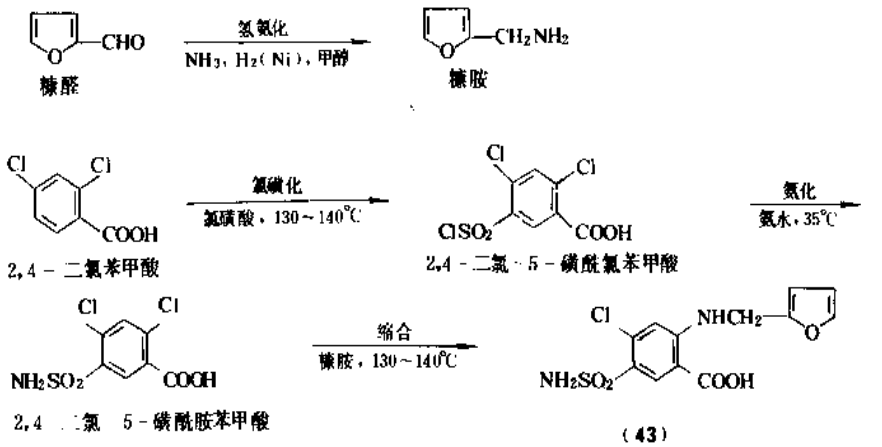
呋塞米用于严重水肿（心性、肝性和肾性水肿）、急性肺水肿和脑水肿、防治肾功能衰竭、加速某些毒物的排泄以及上部尿道结石的排出。未见毒性反应，副作用小。口服或注射使用均有效，注射使用适用于口服未见效者。成人口服剂量40mg/d，肌肉或静脉注射剂量20～40mg/d，也可按需要增至120mg/d；儿童酌减。

制剂　注射剂，10mg/ml；口服液，10mg/ml；片剂，20、40、80mg。

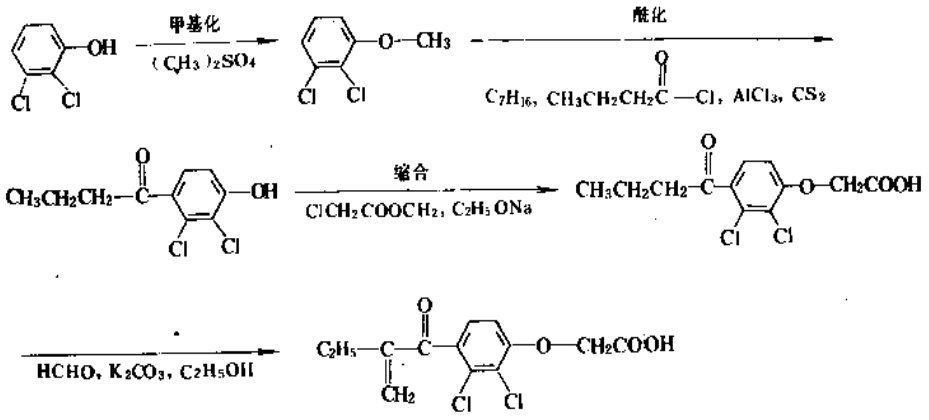
4.1.2. 依他尼酸

依他尼酸（ethacrynic acid）［58-54-8］（48），$C_{13}H_{12}Cl_2O_4$，分子量303.14。［2，3-二氯-4-（2-亚甲基-1-氧代丁基）苯氧基］乙酸｛［2，3-dichloro-4-（2-methylene-1-oxobutyl）phenoxyl］acetic acid｝。又名利尿酸。本品无臭，不溶于水，微溶于乙醚，易溶于乙醇。本品1g溶于1.6ml乙醇、3.5ml乙醚或6ml氯仿[118]。在室温和置光下较稳定，不吸湿。对皮肤、眼睛和粘膜有刺激性，用手取本品时需小心。

中国于1970年开始生产，以2，3-二氯苯酚为起始原料，如式（14）所示制得本品[119]。



(13)

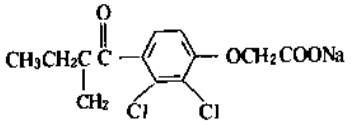


(48) (14)

依他尼酸系高效短效利尿药，作用部位、作用特点及临床应用、不良反应与呋塞米相似。本品利尿作用较噻嗪类强5倍，但比呋塞米更易引起胃肠出血，也更易引起耳毒性，甚至产生永久性耳聋，因此依他尼酸在临床上没有获得特别重要地位[120]。

片剂，25、50mg。注射剂系注射用依他尼酸钠粉针剂，每瓶含相当于依他尼酸50mg。

依他尼酸钠（ethacrynate sodium）［6500-81-8］(49)，由氢氧化钠中和依他尼酸制成，$C_{13}H_{11}Cl_2NaO_4$，分子量325.12。

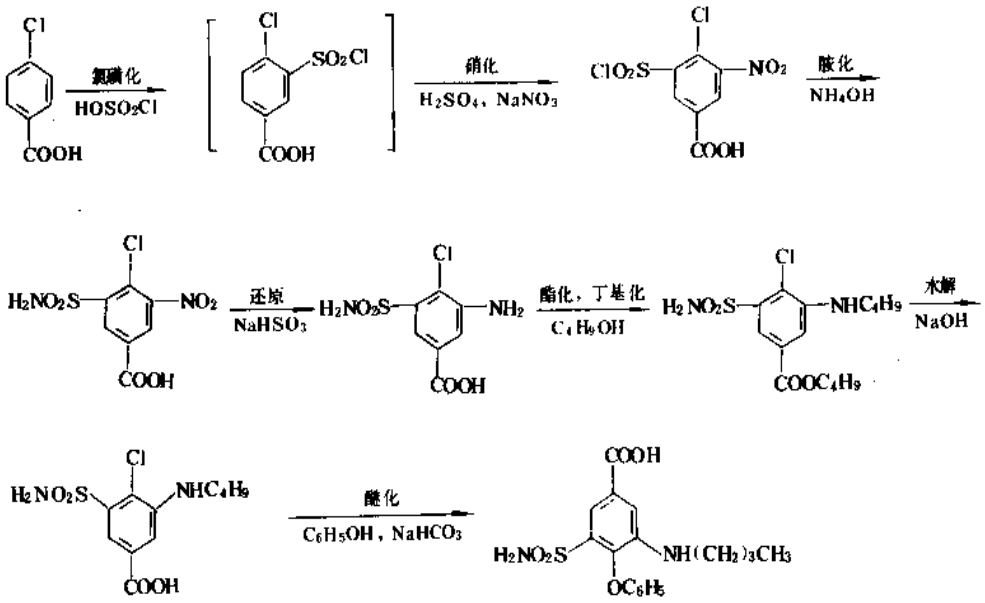


(49)

4.1.3. 布美他尼

布美他尼（bumetanide）［28395-03-1］(46)，$C_{17}H_{20}N_2O_5S$，分子量364.42。3-氨磺酰基-5-正丁氨基-4-苯氧基-苯甲酸［3-(aminosulfonyl)-5-(butylamino)-4-phenoxy benzoic acid］。又名丁尿胺、丁苯氧酸、利尿胺、便多。本品为白色结晶性粉末，无臭，略苦。熔点230～231℃，可溶于水、醇及碱性溶液中，不易溶于酸性溶液中。

以对氯苯甲酸为起始原料，采用氯磺化的二步处理法新工艺，使氯磺化和硝化二步反应一次完成[112]，得2-氯-3-硝基-5-羧基苯磺酰氯，再经胺化、还原、酯化、丁基化、水解、醚化制得本品[113]，如式（15）所示。



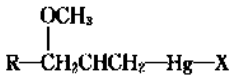
(46) (15)

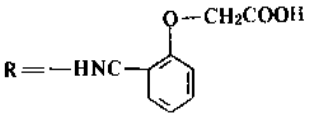
布美他尼为髓袢利尿药，其作用部位、作用机制、电解质丢失和作用特点均与呋塞米、依他尼酸相似。本品具有高效、速效和低毒的特点，利尿效果为呋塞米的40～60倍，即达到最大利尿效应所需剂量仅为呋塞米的 $1/40$～$1/60$。静脉注射后数分钟内开始利尿，30min～1h 达高峰，作用维持 2～4h。口服后 30min～1h 开始显效，1～2h 达高峰，作用持续 3～6h。临床上主要作为呋塞米的代用品，用于各种心源性水肿、肝性、肾性及营养性水肿。亦用于需强迫利尿的药物中毒患者和水肿（包括静脉阻塞性水肿）及胸、腹、心包等体腔积液的患者。急、慢性肾功能衰竭患者需利尿、降压时使用本品尤为适宜。口服或静注剂量为每次 0.5～1mg。注意静滴时不得加入酸性溶液，以免发生沉淀，不良反应较少，禁用于肝昏迷[114,115]。

片剂，1mg；注射剂，每安瓿 2ml 含本品 0.5mg。

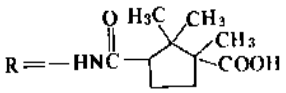
4.2. 有机汞利尿药

1924 年发现了汞撒利（mersalyl）（53）。此后又研制了许多临床有效的汞利尿剂，如汞海群（meralluride）（54）、硫汞灵（mercaptomerin）（55）和氯汞丙脲（chlormerodrin）（56），它们的结构式如下：



(53)  X=OH 汞撒利

(54) R= —HNCNHCH(CH₂)₂COOH　X=OH　汞海群

(55)  X—SCH₂COO₂H 硫汞灵

(56) R= —HNCNH₂　X=Cl　氯汞丙脲

以上这些有机汞利尿药只能以注射方式给药，全身性毒性也较大。因此为了服用方便，减少毒性，继续研制了口服有效的汞利尿药。以上结构式中“X”部分易发生置换，当“X”为茶碱时组成的利尿剂：汞撒利茶碱的利尿作用增强，而且口服可以吸收。自从更强效、毒性小而口服有效的利尿药出现及推广应用，口服有机汞利尿药也不再上市，临床上已很少使用。

4.2.1. 汞撒利

汞撒利（mersalyl）　[492-18-2]　（53），$C_{13}H_{16}HgNNaO_6$，分子量 505.85。

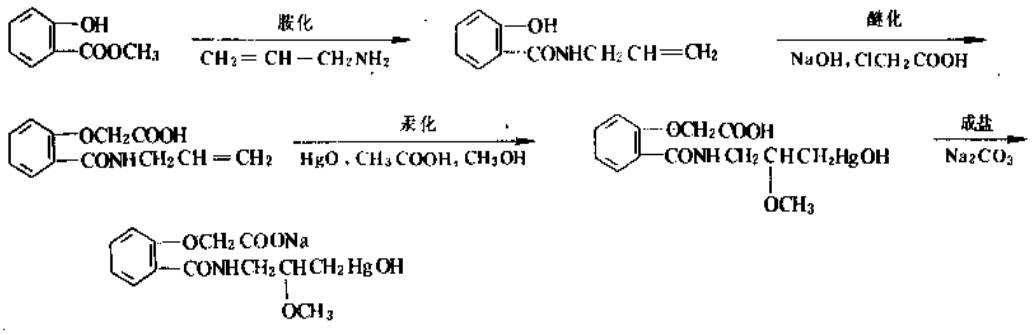
邻-｛[3-（羟基汞）-2-甲氧丙基] 氨基甲酰｝苯氧乙酸钠｛O-[(3-hydroxymercuri-2-methoxypropyl) carbamoyl] phenoxyacetic acid sodium salt｝。本品为白色结晶性粉末，无臭、味苦。见光分解。易溶于水（1∶1）及醇，但不溶于氯仿等。

按式（16）工艺路线制得本品[126]。

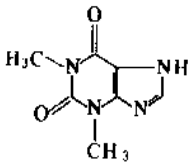
汞撒利为强效利尿药，作用部位与呋塞米等相似。口服无效，肌注后 1～2h 显效，6～7h 达高峰，可持续 12～24h。抑制 Cl^- 的主动重吸收，Cl^- 的排出多于 Na^+。由于过量 Cl^- 的排泄，可引起低氯性碱中毒，而在碱性环境中，无机汞离子的解离受到抑制，其利尿作用减弱，故应与酸性盐（如 NH_4Cl）合用或提前三天给予，以造成代谢性酸中毒增强汞剂利尿作用。

4.2.2. 汞撒利茶碱

汞撒利常与等分子量的茶碱（theophylline）[58-55-9]（57）结合，商品名 The-Syl-R（Kay Pharm），以加速吸收和减少局部刺激性。



(16)



(57)

汞撒利茶碱可作肌肉注射，主要治疗心脏性水肿和肝硬化腹水，每次100mg，每4～5日一次。成人或儿童分别用汞撒利茶碱复方制剂0.5ml或0.25ml作过敏试验后方可使用。汞撒利茶碱可引起低血氯性碱中毒和低血钠症。由于Hg^{+}刺激性大，可有流涎、口腔炎、出血性大肠炎等。对肾脏的刺激可出现蛋白尿、红、白细胞等。对心肌也有直接抑制作用，不能作静脉注射。

汞撒利茶碱注射液，每ml内含汞撒利100mg、茶碱50mg。

5. 其他具有利尿作用的药物

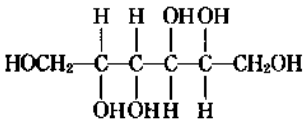
5.1. 渗透性利尿药

渗透性利尿药包括甘露醇、甘油、异山梨醇、高渗葡萄糖，这些药物不是电解质，具有以下共同的特点：(1)它们容易被肾小球滤过；(2)在肾小管中几乎不被重吸收；(3)没有药理活性；(4)在体内不被代谢或代谢较慢。根据这些特性，这类药可以大量静脉注射用药，在血浆、肾小球滤液和肾小管腔液中形成高渗透压，产生利尿作用。同时引起组织脱水，故现在又称为脱水药[127]。

5.1.1. 甘露醇

甘露醇(mannitol)[69-65-8](58)，$C_6H_{14}O_6$，分子量182.17。

D-甘露糖醇(D-mannitol)。又名甘露糖醇，Mannite。



(58)

甘露醇系白色结晶性粉末或自由流动颗粒，无臭、味甜。易溶于水、稀盐酸或稀碱，微溶于乙醇，不溶于乙醚。熔点166～168℃。$[\alpha]_D+23°\sim+24°$(10g甘露醇加12.8g硼砂用水稀释成100ml，放置1h后测定)。pKa(19℃)为3.4[128]。5.07%水溶液为等渗溶液[129]。

制备方法分提取法和化学法[130]。

(1)提取法 以海带提碘的废液为原料，用氢氧化钠调pH至6～7，蒸发浓缩至密度为1.26～1.45g/cm³，放冷使结晶，即得粗品；然后将粗品溶于水，进行离子交换去除杂质，以活性炭脱色，再蒸发至密度为1.22～1.26g/cm³，放冷，结晶，即得本品。

(2)化学法

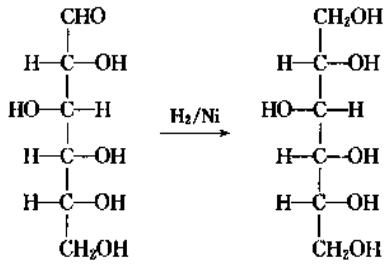
糖/硫酸 —水解→ 碳酸钠溶解 → 氢氧化钠调pH → 电解 → 真空浓缩 → 滤过 → 结晶甘露醇 → 精制 → 干燥 → 成品

甘露醇为多元醇。口服不吸收，具有泻下作用，必须静脉给药。临床上用其高渗(20%)溶液静注，可使组织间水分向血浆扩散，产生脱水作用。甘露醇最大排钠能力为滤过量的15%左右。一般在用药后10min有效，2～3h最强，持续6～8h。本品用于利尿，降低颅内压、眼内压，预防急性肾功能衰竭和脑水肿。甘露醇是降低颅内压安全有效的首选药物。此外，用于青光眼手术前降低眼内压。注射液，每瓶50g(250ml)。

5.1.2. 山梨醇

山梨醇(sorbitol)[50-70-4](59)，$C_6H_{14}O_6$，分子量182.17。D-山梨糖醇(D-Glucitol)。山梨醇为白色结晶性粉末，无臭，味略甜。易溶于水。5.48%溶液为等渗液。

本品是由葡萄糖经高压氢化还原后通过离子交换树脂处理精制而成[131]，如式(17)所示。



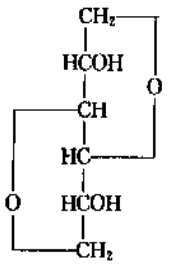
(17)

(59)

山梨醇为甘露醇的同分异构体。作用和用途与甘露醇相似，但山梨醇进入体内后，有部分在肝内转化为果糖，失去高渗作用，因此作用较弱，但其价格便宜，溶解度大，可制成25%的高渗溶液静注，临床应用也广。注射液，每瓶62.2g(250ml)。

5.1.3. 异山梨醇

异山梨醇(isosorbide)[652-67-5](60)，$C_6H_{10}O_4$，分子量为146.14。1,4：3,6-双脱水D-山梨糖醇(1,4：3,6-dianhydro-D-glucitol)。又名D-Glucitol，Ismotic。异山梨醇为白色结晶，熔点63℃。与水完全混溶，不溶于多数非极性有机溶剂。本品由山梨醇经酸性脱水制成[132]。



(60)

异山梨醇的作用和用途与山梨醇相似，一般配制成75%水溶液应用。本品的特点：(1) 在有恶心、呕吐禁忌症时用异山梨醇较好，因为它较其他口服高渗透性物不易引起恶心、呕吐；(2) 只能口服使用。剂量1～3g/(kg·d)，一日2～4次。口服后吸收迅速，于1～1.5h达高峰作用。而山梨醇只能静注给药。制剂：口服液45%。

5.1.4. 尿 素

尿素(urea)[57-13-6](61)，CH_4N_2O，分子量60.06。

碳酰二胺 (carbonyldiamide)。又名Ureaphil。尿素为无色棱形结晶或白色结晶性粉末，无臭有咸凉味，尤其在湿气存在时久置可产生氨样臭。熔点132～135℃。水溶液对石蕊呈中性，但在贮藏或加热时分解为NH_3和CO_2。p*Ka* (21℃) 0.1。易溶于水，不溶于氯仿或乙醚。1.63%水溶液为等渗液[133,134]。

$$CO_2(NH_2)_2$$

(61)

1828年Wöhle第一次用合成法(即蒸发氰酸铵水溶液的方法)制得尿素。工业上，尿素主要采用氨与二氧化碳在高温高压下合成制得。供药用的尿素多以工业合成尿素经重结晶精制制备[135]，如式 (18) 所示。

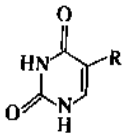
$$CO_2+2NH_3 \longrightarrow H_2N—CO—NH_2+H_2O \qquad (18)$$

尿素作用与山梨醇同。除了静注用于减低颅内压和眼压外，还可局部使用治疗牛皮癣等皮肤病。

注射液，每瓶30g (100ml)；60g (250ml)。

5.2. 黄嘌呤类化合物

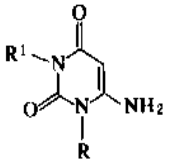
早在1907年前报道了5-甲基尿嘧啶 (胸腺嘧啶，thymine) [65-71-4] (62) 的利尿作用。1944年报道尿嘧啶 (uracil) [66-22-8] (63) 和5-氨基尿嘧啶 (5-aminouracil) [932-52-5] (64) 的弱效利尿作用，其中氨美啶 (aminometradine) [642-44-4] (65)、阿米美啶 (amisometradine) [550-28-7] (66) 得到临床注意和兴趣。嘧啶类衍生物虽在50年代后期曾取代其他利尿剂，或者至少使心脏病患者减少有机汞利尿药用量，但它们的疗效和安全性远远不如当时较新的促尿钠排泄剂。



(62) R=CH_3

(63) R=H

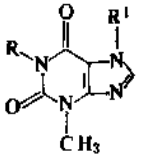
(64) R=NH_2



(65) R=$CH_2CH=CH_2$ $R^1=C_2H_5$

(66) R=$CH_2—C(=CH_2)(CH_3)$ $R^1=CH_3$

黄嘌呤类衍生物如咖啡因 (caffeine) [58-08-2] (67)、茶碱 (theophylline) [83-67-0] (57) 和可可碱 (theobromine) [58-55-9] (68)，由于对肾小管的直接作用而引起利尿，其中茶碱的利尿作用较明显。它们增加尿排出量，同时钠和氯的排出量也增加，但对尿的酸化无明显影响。在改变酸-碱平衡时才略微改变它们的利尿作用。与碳酸酐酶抑制剂并用时利尿作用增强。在目前临床中已废弃黄嘌呤类衍生物作为利尿剂，甚少使用，主要由于它们的利尿作用不理想，连续使用会引起疗效降低及胃刺激性。



(57) R=CH_3，R^1=H

(67) R=R^1=CH_3

(68) R=H，R^1=CH_3

5.2.1. 茶 碱

茶碱对肾小管转运机制的直接作用不在髓袢段，故其利尿作用十分微弱。茶碱通过兴奋心脏而间接地产生利尿作用，对具有健康心脏的水肿患者的利尿作用也是十分微弱的。只有当心脏功能代偿不全时，才能显现其利尿效应。故茶碱主要用于心脏性水肿。一般应用其可溶性盐：氨茶碱 (aminophylline)，但是它是一个很有效的支气管扩张剂 (见平喘药)。

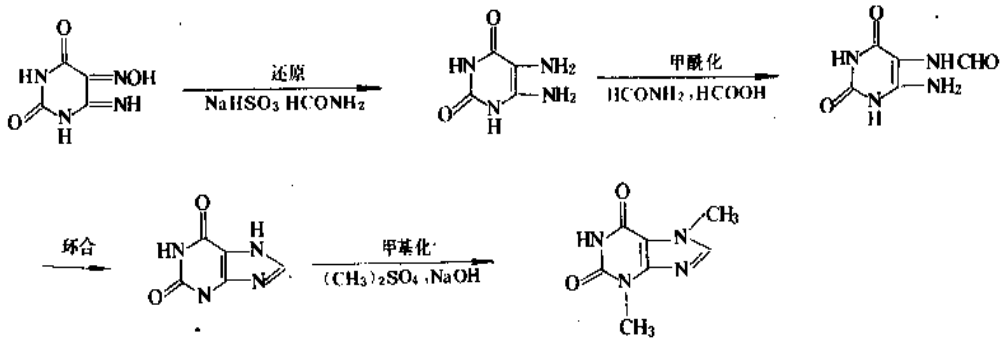
5.2.2. 咖啡因

咖啡因是一个强效中枢神经兴奋剂 (见兴奋剂)。

5.2.3. 可可碱

可可碱 (theobromine) [83-67-0] (68)，$C_7H_8N_4O_2$，分子量180.17。3,7-二甲基黄嘌呤(3,7-dimethylxanthine)。可可碱为白色结晶形粉末，有苦味。约在290℃升华。熔点357℃。易溶于热水、乙醇或氯仿，不溶于醚。

可可碱可以直接从可可属可可 (*Theobroma cacao*)

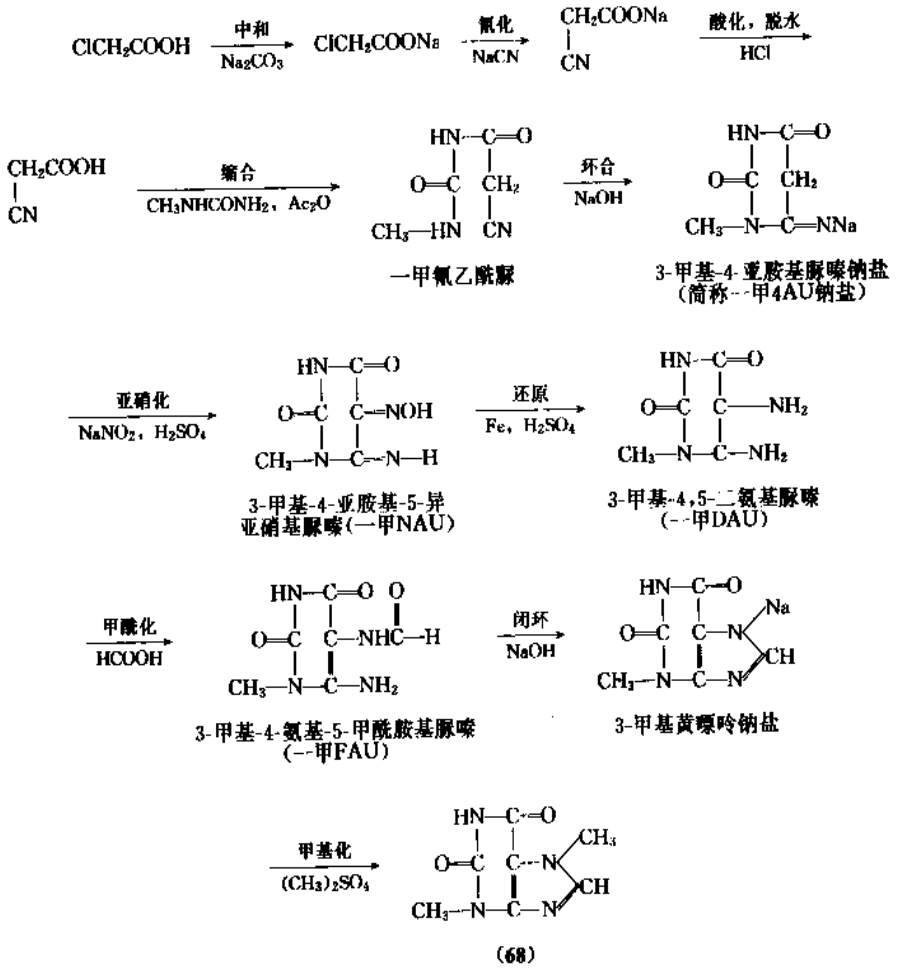


(19)

(68)

$$H_2NCONH_2+CH_3NH_2 \longrightarrow CH_3NHCONH_2+NH_3$$

一甲基脲



一甲氰乙酰脲

3-甲基-4-亚胺基脲嘧钠盐
(简称一甲4AU钠盐)

3-甲基-4-亚胺基-5-异亚硝基脲嘧(一甲NAU)

3-甲基-4,5-二氨基脲嘧
(一甲DAU)

3-甲基-4-氨基-5-甲酰胺基脲嘧
(一甲FAU)

3-甲基黄嘌呤钠盐

(68)

的成熟种子制取，或用如式(19)所示合成方法制得[136]。

此工艺路线收率低，成本高，以致影响生产的扩大和发展，改用一甲脲合成路线，总收率由18%提高到41.6%。用一甲脲合成可可碱的路线如式(20)所示[137]。

可可碱曾作为利尿剂使用，因为它持续利尿作用较其他黄嘌呤类衍生物长。但可可碱有不良反应，临床上已甚少单独使用。一般应用其复方制剂利尿素(diuretine)，为含有等量的可可碱与水杨酸钠。黄嘌呤制剂易引起胃刺激性，因此宜于用餐时服用。

可可碱盐的刺激性较可可碱小，并具有增加冠状动

脉血流量作用，已用于扩张冠状动脉。但是，可可碱盐还有兴奋心脏和增加心肌需氧量的作用。此后一个作用严重地危及可可碱盐对冠状动脉的作用。因此，现在可可碱和其他黄嘌呤类衍生物已不用于治疗冠状动脉疾病。

5.3. 酸性盐——氯化铵

最常用的酸性盐为氯化铵，其他如硝酸铵和氯化钙的利尿效应较差，故一般不用。

氯化铵（ammonium chloride）[12125-02-9] NH_4Cl，分子量53.49。为无色结晶或白色细或粗粒晶状粉末，味咸，有吸湿性。本品溶解于水时吸热而使溶液的温度降低，1份氯化铵溶于20份水的溶液，pH约为4.6～6.0。易溶于水、乙醇或甘油。

多采用由工业用氯化铵经水重结晶制取。取工业用氯化铵加入蒸馏水、活性炭，加热溶解后，过滤，滤液浓缩，冷却，结晶，离心，干燥即得本品[138]。

本品可作为利尿剂、全身性酸化剂及祛痰药。氯化铵是由一个不稳定的阳离子与一个强阴离子结合而成。服用氯化铵后，NH_4^+在肝脏内转化为尿素，导致细胞外液中Cl^-增多，取代HCO_3^-，后者生成碳酸，在肾小管内形成CO_2和H_2O，其结果血液中的缓冲体系$BHCO_3/H_2CO_3$的比值改变，引起代谢性酸血症。细胞外液中过剩的Cl^-通过肾小球滤过，肾小管液中的Cl^-浓度也增多，除部分被再吸收外，大量未被再吸收的Cl^-携带阳离子（主要是Na^+）和水排出体外，而引起利尿作用。酸性盐的利尿作用在初服后24h内最为明显，继续服用则作用锐减甚或无效。

本品需大量服用，8～12g/d，分数次在进餐时服用，因其对胃粘膜有刺激性。一般不单独应用。常与汞利尿剂配伍，发挥协同作用。

片剂，300mg[139]。

附表 历年国外首次上市的利尿药

类别及药名	商品名	上市厂商	上市年份	参考文献
碳酸酐酶抑制剂				
乙酰唑胺 acetazolamide	Diamox	Lederle	1953	[140]
乙酰唑胺钠 sodium acetazolamide	Diamox Sodium	Lederle	1954	[141]
依索唑胺 ethoxyzolamide	Cardrase	Upjohn	1957	[142]
醋甲唑胺 methazolamine	Naptazane	Lederle	1959	[143]
氯非那胺 clofenamide	Aquedux	Delagrange	1961*	[144]
二磺法胺 disulphamide	Disamide	British Drug Houses	1960*	[145]
保钾利尿药				
螺内酯 spironolactone	Aldactone	Searle	1959	[146]
氨苯蝶啶 triamterene	Jatropur	Rohm	1962	[147]
坎利酸钾 canrenoate potassium	Spiroctan	Boehringer Mannheim	1968	[148]
盐酸阿米洛利 amiloride hydrochloride	Midamor	Merck	1971	[149]
苯噻嗪衍生物类利尿药				
氯噻嗪 chlorothiazide	Diuril	Merck Sharp & Dohme	1957	[150]
氯噻嗪钠 sodium chlorothiazide	Lyovac Diuril	Merck Sharp & Dohme	1958	[151]
氢氯噻嗪 hydrochlorothiazide	Hydro Diuril	Merck Sharp & Dohme	1959	[152]
苄氟噻嗪 bendroflumethiazide	Naturetin	Squibb	1959	[153]
氟甲噻嗪 flumethiazide	Ademol	Squibb	1959	[151]
氢氟噻嗪 hydroflumethiazide	Saluron	Bristol	1959	[154]
甲氯噻嗪 methylclothiazide	Enduron	Abbott	1960	[151]
苄噻嗪 benzthiazide	Naclex	Robins	1960	[155]
三氯噻嗪 trichlomethiazide	Naqua	Schering	1960	[156]
泊利噻嗪 polythiazide	Renese	Pfizer	1961	[157]
布噻嗪 buthiazide	Saltucin	Boehringer	1961	[158]
环噻嗪 cyclothiazide	Anhydron	Lilly	1963	[159]
噻嗪样作用的利尿药				
氯噻酮 chlorthalidone	Hygroton	Geigy	1960	[160]
喹乙宗 quinethazone	Hydromox	Lederle	1962	[161]
氯索隆 clorexolone	Nefrolan	May & Baker	1966	[162]
美夫西特 mefruside	Baycaron	Bayer	1967	[163]

续表

类别及药名	商品名	上市厂商	上市年份	参考文献
希帕胺 xipamide	Aquaphor	Beiersdorl	1971	[164]
美托拉宗 metolazone	Zaroxolyn	Pennwalt	1973	[165]
替尼酸 ticrynafen	Diflurex	Crephar	1976	[166]
吲达帕胺 indapamide	Natrilix	Servier	1976	[167]
芬喹唑钾 fenquizone potassium	Idrolone	Maggion Winthrop	1977	[168]
氯帕胺 clopamide	Aquex	Sandoz	1966*	[169]
曲帕胺 tripamide	Normonal	Eisai	1982	[170]
髓袢利尿药				
呋塞米 furosemide	Lasix	Hoechst	1964	[171]
依他尼酸 ethacrynic acid	Edecrin	Merck Sharp & Dohme	1966	[172]
依他尼酸钠 sodium ethacrynate	Lyovac Sod	Upjohn	1967	[172]
布美他尼 bumetanide	Burinex	Leo	1973	[173]
依托唑啉 etozolin	Elkapin	Gödecke	1977	[174]
吡咯他尼 piretanide	Arelix	Hoechst	1980	[175]
阿佐塞米 azosemide	Diurapid	Boehringer Mann	1981	[176]
莫唑胺 muzolimine	Edrul	Bayer	1982	[177]
托拉塞米 torasemide	Presaril	B-Mannheim	1992	[110]
茚达立酮 indacrinone	MK-196	Merck Sharp & Dohme	1980*	[178]
有机汞利尿药				
汞撒利 mersalyl	Salyrgan	Sterling	1925*	[179]
美拉鲁利钠 sodium meralluride	Mercuhydrin Sodium	Lakeside	1943	[141]
美拉鲁利 meralluride	Mercuhydrin	Lakeside	1944	[180]
硫汞林钠 sodium mercaptomerin	Thiomerin Sodium	Campbell	1949	[181]
卡巴明 carbacrylamine	Carbo-Resin	Lilly	1951	[141]
硫汞林 mercaptomerin	Thiomerin	Wyeth	1951	[141]
氯汞君 chlormerodrin	Neohydrin	Lakeside	1952	[182]
汞香豆林钠 mercumatilin	Cumertilin	Endo	1952	[141]
其他具有利尿作用的药物				
嘧啶类				
氨美啶 aminometradine	Mictine	Searle	1954	[183]
阿米美啶 amisometradine	Rolicton	Searle	1956	[184]
黄嘌呤类				
安布茶碱 ambuphylline	Butaphyllamine	Merrell Dow	1944	[185]
水杨酸钠可可碱 theobromine sodium salicylate	Teosal	Biofarm	1931*	[186]
渗透性利尿药				
甘露醇 mannitol	Osmitrol	MSD	1946	[187]
山梨醇 sorbitol	Sorbo	ICI	1954*	[188]
异山梨醇 isosorbide	Ismotic	Alcon	1950*	[189]
尿素 urea	Ureaphil	Abbott	1928*	[190]

注：*者为估计上市年份。

参考文献

[1] Reynolds, J. E. F. (ed.), "Martindale the Extra Pharmacopoeia", 30th ed., pp. 806～807, The Pharmaceutical Press, London, 1993.

[2] Swinyord, E. A., "Diuretic Drugs", in Gennaro, A. R. et al., (ed.), "Remington's Pharmaceutical Sciences", 18th ed., pp. 929～942, Philadelphia College of Pharmacy and Science, 1990.

[3] 竺心彭主编,《药理学》,第二版,212页,人民卫生出版社,北京,1987年.

[4] Edward, J., Cragoe, Jr., "Diuretics: Chemistry, Pharmacology, and Medicine", vol. 2, pp. 7～9, A Wiley-Interscience Publication J. Wiley & Sons, New York, 1983.

[5] Lang, H. J. et al., "Diuretics", in "Ullmann", 5th ed., vol. A9, p. 29, 1987.

[6] "Kirk-Othmer",3rd ed.,vol.13,p.20,1980.
[7] 同[5],p.30.
[8] Thorpe,P.J.,*Drugs of the Future*,6(11),680(1986).
[9] Puschett,J.B.,Greenberg,A.(eds),"Diuretics:Chemistry,Pharmacology,and Clinical Applications",pp.56~63,Elsevier,Amsterdam,1984.
[10] Puschett.J.B.Greenberg,A.(eds),"Diuretics II:Chemistry,Pharmacology,and Clinical Applications",pp.237~241,Elsevier,New York.1986.
[11] Edward,H.B.,*Drugs of the Future*,13(3),247~255(1988).
[12] 谢翠微、汤健,中华医学杂志,66(1),51~57(1986)。
[13] 蔡孟深等,中国科学,B辑(化学、生物学、农学、医学、地学)(9),969~979(1987).
[14] 麦国荣,中国医院药学杂志,11(11),504~505(1991)。
[15] 同[3],212~214页。
[16] 江文德主编,《药理学》,161~164页,上海医科大学出版社,上海,1987年。
[17] "Drug Evaluations",6th ed.,American Medical Association,1986.
[18] 陈新谦等编著,《新编药物学》,第十三版,321页,人民卫生出版社,北京,1992年。
[19] 倪根瑞编,《药物分类及药物学概要》,424~426页,解放军出版社,北京,1988年。
[20] 同[16],164页。
[21] 同[2],p.932.
[22] 同[5],p.20.
[23] Warnock,D.G.,"Diuretic Agents",in Katzung,B.G(ed.),"Basic and Clinical Pharmacology",4th ed.,p.185,Prentice-Hall International Inc.,1989.
[24] 中华人民共和国卫生部药典委员会编,《中华人民共和国药典1990年版二部药典注释》,11页,化学工业出版社,北京,1993年。
[25] 同[2],p.932.
[26] 同[2],p.933.
[27] 同[24],60页。
[28] 同[18],328页。
[29] Olivier,S.C.J. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*,37,311(1918).
[30] Petrow,V.et al.,*J.Pharm.Pharmacol.*,12,648(1960).
[31] GB 851287(1960),British Drug Houses Ltd.;*CA* 55,9348a(1961).
[32] David,A.et al.,*J.Pharm.Pharmacol.*,12,65(1960).
[33] 上海医药工业研究院技术情报站编,《有机药物合成手册》,864~865页,上海医药工业研究院出版,上海,1976年。
[34] US 2783241(1957),American Cyanamid Co.;*CA* 52,2085b(1958).
[35] US 3437664(1969),Velsicol Chemical Corp.;*CA* 71,38972x(1969).
[36] GB 795174(1958),Upjohn Co.;*CA* 52,20212a(1958).
[37] 同[33],855页。
[38] 同[24],976页。
[39] 同[2],p.938.
[40] 同[5],p.34.
[41] 同[1],p.812.
[42] Sittig,M.(ed.),"Pharmaceutical Manufacturing Encyclopedia",2nd ed.,vol.1,p.223,Noyes Publications,Park Ridge,New Jersey,USA,1988.
[43] 同[24],636页。
[44] BE 639386(1964),Merck & co.,*CA* 62,14698f(1965).
[45] 同[42],pp.60~61.
[46] 同[2],p.934.
[47] 同[3],216页。
[48] 同[5],p.32.
[49] 同[5],p.31.
[50] Navello,F.C.et al.,*J.Am.Chem.Soc.*,79,2028(1957).
[51] 同[3],216页。
[52] 同[24],429页。
[53] Holdrege C.T.,Babel R.B.,Cheney L.C.,*J.Am.Chem.Soc.*,81,4807(1959).
[54] GB 863474(1961),Frantz Lund and Wagn O.Godtfredsen;*CA* 55,19971b(1961).
[55] 同[24],224页。
[56] Holdrege,et al.,*J.Am.Chem.Soc.*,81,4807(1959).
[57] Yale et al.,*J.Am.Chem.Soc.*,82,2042(1960).
[58] Close,W.J.,et al.,*J.Am.Chem.Soc.*,82,1132(1960).
[59] US 3111517(1963),E.I.du Pont de Nemours & Co.;*CA*60,7919a(1964).
[60] US 3264292(1966),Abbott Laboratories;*CA* 65,10601a(1966).
[61] De Stevens,G.et al.,*Experientia*,16,113(1960).
[62] US 3009911(1961),Chas.Pfizer & Co.Inc.;*CA* 56,5987E(1962).
[63] US 3044934(1962),Burroughs Wellcome & Co.;*CA* 57,9963G(1962).
[64] GB 861367(1961),Ciba;*CA* 55,19969I(1961).
[65] Werner,L.H.et al.,*J.Am.Chem.Soc.*,82,1161(1960).
[66] 同[42],pp.418~419.
[67] Whitehead,C.W.et al.,*J.Org.Chem.*,26,2814(1961).
[68] 同[33],846~847页。
[69] Whitehead,C.W.et al.,*J.Org.Chem.*,26,2814(1961).
[70] 同[3],215页。
[71] GB 902658(1962),Pfizer & Co.;*CA* 58,539E(1963).
[72] *CA* 85,21483e(1976).
[73] US 3009911(1961),Chas,Pfizer & Co.;*CA* 56,5987E

(1960).
[74] Close et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 1132(1960).
[75] Topliss et al., *J. Org. Chem.*, **26**, 3842(1961).
[76] *CA* **55**, 19969I(1961).
[77] *CA* **60**, 1778b(1964).
[78] FR 1365504 (1964), Soc. Ind. Fabric. Antibiot.; *CA* **61**, 14642c(1964).
[79] Barcley, W. R., *J. Am. Med. Assoc.*, **243**, 771 (1980).
[80] Beevers, D. G., Walker J. M., *Lancet*, 1417 (1980).
[81] Horstmann, H., Wollweber, H., Meng, K., *Arzn. Forsch.*, **17**, 653(1967).
[82] GB 1031916 (1966), Bayer AG; *CA* **65**, 12139c (1966).
[83] Cohen, E., Klarberg, B., Vaughan, J. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 5508(1959); **82**, 2731(1960).
[84] US 2976289(1961), American Cyanamid Co.; *CA* **55**, 17663D(1961).
[85] Shetty, B. V. et al., *J. Med. Chem.*, **13**, 886 (1970).
[86] US 3360518 (1967), Wallace & Tiernan; *CA* **68**, 114637x(1968).
[87] US 3557111 (1971), Shettg, Bola V.; *CA* **74**, 141846v (1971).
[88] DE 2322699 (1973), Maggionie, C. S. p. A.; *CA* **80**, 112623p(1974).
[89] NL-A 6607680(1966), P. Beiersdorf & Co., AG; *CA* **67**, 21706H(1967).
[90] Jucker, E., Lindenmann, A., *Helv. Chim. Acta*, **45**, 2316(1962).
[91] Jucker, E., Lindenmann, A. et al., *Arzn. Forsch.*, **13**, 269(1963).
[92] BE 610039(1962), Sandoz; *CA* **58**, 1469G(1963).
[93] JP 73 05585(1973), Eisai; *CA* **78**, 136670r(1973).
[94] *Drugs of the Future*, **7**(5), 327～328(1982).
[95] BE 620654(1963), May & Baker Ltd.; *CA* **59**, 11436A (1963).
[96] 同[33], 849～850页。
[97] US 3055904 (1962), Geigy Chemical Corp.; *CA* **58**, 11330F(1963).
[98] Graf, W., Girod, E., Schmid. E., Stoll, W. G., *Helv. Chim. Acta*. **42**, 1085(1959).
[99] CMC 編集部, "醫薬品合成マニュアル'88年版", vol. 1, pp. 61～62.
[100] Feely, J. (ed.), "New Drugs", 2nd ed., p. 115, British Medical Journal Tavistack Square, London, 1991.
[101] 天津医药工业研究所, 顾以保、许俊然等, 医药工业, **14** (1), 27(1983)。
[102] Thuillier, G., Laforest, J. et al., *Eur. J. Med Chem.*, **9**, 625 (1974).
[103] DE 2048372 (1971), Centre Europeen de Recherches Pharmacologiques; *CA* **75**, 984355 (1971).
[104a] 同[23], p. 186.
[104b] Lant, A., *Drugs*, **29** (2), 168 (1985).
[105] 同[2], p. 940.
[106] 上海第六制药厂, 医药工业, **4** (1), 25 (1973)。
[107] 夏奕等, 中国医药工业杂志, **22** (11), 486 (1991)。
[108] DE 1815922(1968), Boehringer Mannheim GmbH; *CA* **73**, 455192 (1970).
[109] Thorpe, P. J. *Drugs of the Future*, **8** (3), 223 (1983).
[110] *Scrip* (1817), 31 (1993).
[111] DE 2516025 (1975), Christiaens, A. S. A.; *CA* **84**, 59218q (1976).
[112] 景义君, 现代应用药学, **6** (2), 24 (1989)。
[113] 同[24], 100页。
[114] 医药工业, **12** (12), 50 (1981)。
[115] 同[3], 218页
[116] DE 2419970 (1975), Hoechst AG.; *CA* **84**, 43666g (1976).
[117] Merkel, W., Bormann, D. et al., *Eur. J. Med. Chem.*, **11**, 399 (1976).
[118] 同[2], p. 939.
[119] 同[24], 274页。
[120] 同[16], 165页。
[121] Chatterfee, S. S. *Drugs of the Future*, **2** (3), 179～183 (1977).
[122] Cragoe, E. J. Jr. et al., *T. Med. Chem.*, **18**, 225 (1975).
[123] DE 2319278 (1974), Bayer AG; *CA* **82**, 57690x (1975).
[124] 同42, pp. 1043～1044.
[125] US 3072653 (1963), Warner-Lambert Pharmaceutical Co.; *CA* **58**, 12578c (1963).
[126] 同[33], 859页。
[127] 同[16], 170页。
[128] 同[2], p. 931.
[129] 同[18], 329页。
[130] 同24], 96页。
[131] 同[24], 29页。
[132] GB 600870 (1948), Walter, N. Haworth and Leslie; *CA* **42**, 7323c (1948).
[133] 同[2], p. 932.
[134] [18], 329页。
[135] 同[24], 302页。
[136] 同[33], 867页。
[137] 石家庄市第一制药厂, 医药工业, **10** (2), 11～13 (1979)。
[138] 同[24], 816页。
[139] 沈芸荪主编, 《上海药物实用手册》, 879页, 文汇出版社, 上海, 1992年。

[140] 同 [42], p. 15.
[141] *American Professional Pharmacist* (11), 53 (1967).
[142] 同 [42], p. 595.
[143] 上海医药工业研究院技术情报站编,《1940～1973年美国新药名称索引(国外新药名称检索资料之二)》, 151页,上海医药工业研究院技术情报站内部资料,1976年。
[144] Reynolds, J. E. F. (ed.), "Martindale the Extra Pharmacopoeia", 26th ed., p. 645, The Pharmaceutical Press, London, 1972.
[145] Budavari, S. et al. (eds), "The Merck Index" 11 th ed., p. 531 (No. 3369), Merck & Co., INC., Rahway, N. J., USA, 1989.
[146] Sittig, M. (ed.), "Pharmaceutical Manufacturing Encyclopedia", 2nd ed., vol. 2, p. 1385, Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey. USA, 1988.
[147] 同[146], p. 1529.
[148] 同[42], p. 223.
[149] 同[42], p60.
[150] 同[42], p. 313.
[151] *American Professional Pharmacist*, (11), 52 (1967).
[152] 同[42], p. 771.
[153] 同[42], p. 138.
[154] 同[42], p. 779.
[155] 同[42], p. 159.
[156] 同[146], p. 1532.
[157] 同[146], p. 1268.
[158] 同[42], p. 209.
[159] 同[42], p. 418.
[160] 同[42], p. 329.
[161] 同[146], p. 1343.
[162] 同[42], p. 378.
[163] 同[146], p. 920.
[164] 同[146], p. 1594.
[165] 同[146], p. 1006.
[166] 同[146], p. 1483.
[167] 同[42], p. 807.
[168] 上海医药工业研究院技术情报研究室编,《1976～1986年六个主要资本主义国家首次上市新药汇总资料(国外新药名称检索资料之二十)》,170页,上海医药工业研究院技术情报研究室内部资料,1988年。
[169] 同[145], p. 374 (No. 2391).
[170] 同[168], p. 40.
[171] 同[42], p. 709.
[172] 同[143], p. 147.
[173] 同[42], p. 200.
[174] 同[42], p. 612.
[175] 同[146], p. 1252.
[176] 同[42], p. 122.
[177] 同[146], p. 1043.
[178] Reynolds, J. E. F. (ed.), "Martindale the Extra Pharmacopoeia", 29th ed., p. 993, The Pharmaceutical Press, London, 1989.
[179] 同[145], p. 927 (No. 5805).
[180] 同[146], p. 947.
[181] 同[146], p. 948.
[182] 同[42], p. 308.
[183] 同[42], p. 66.
[184] 同[42], p. 70.
[185] 同[42], p. 54.
[186] 同[145], p. 1460 (No. 9209).
[187] 同[146], p. 896.
[188] 同[145], p. 1375 (No. 8680).
[189] 同[145], p. 822 (No. 5113).
[190] 同[145], p. 1553 (No. 9781).

基本参考文献

1. Reynolds, J. E. F. (ed.), "Martindale the Extra Pharmacopoeia", 30th ed., The Pharmaceutical Press, London, 1993.
2. Gennaro, A. R. et al. (eds), "Remington's Pharmaceutical Sciences", 18th ed., Philadelphia College of Pharmacy and Science, 1990.
3. "Drug Evaluations", 6th ed., American Medical Association, 1986.
4. 上海医药工业研究院技术情报站编,《有机药物合成手册》,上海医药工业研究院出版,上海,1976年。
5. 竺心影主编,《药理学》,第二版,人民卫生出版社,北京,1987年。
6. 江文德主编,《药理学》,上海医科大学出版社,上海,1987年。
7. 陈新谦等编著,《新编药物学》第十三版,人民卫生出版社,北京,1992年。

liqing

沥 青 Asphalt and Bitumen

范耀华 石油大学（华东）重质油研究所

1. **概述** …… 351
1.1. 天然沥青 …… 352
1.1.1. 沥青矿 …… 352
1.1.2. 湖沥青 …… 352
1.1.3. 岩沥青 …… 352
1.2. 人造沥青 …… 353
1.2.1. 焦油沥青 …… 353
1.2.2. 石油沥青 …… 353
2. **沥青的组成及性质** …… 353
2.1. 元素组成 …… 353
2.2. 化学组成和结构 …… 353
2.3. 流变性 …… 354
2.4. 耐久性 …… 355
2.5. 化学反应 …… 356
2.5.1. 与空气反应 …… 356
2.5.2. 与水接触 …… 356
2.5.3. 与化学品反应 …… 356
3. **石油沥青的生产** …… 356
3.1. 蒸馏法 …… 356
3.2. 氧化法 …… 357
3.2.1. 氧化沥青生产工艺 …… 357
3.2.2. 氧化沥青的设备 …… 358
3.3. 溶剂法 …… 358
3.4. 调合法 …… 360
3.5. 乳化沥青 …… 360
4. **产品分类与测试方法** …… 361
4.1. 石油沥青产品分类 …… 361
4.2. 测试方法 …… 361
4.2.1. 针入度 …… 361
4.2.2. 延度 …… 361
4.2.3. 软化点 …… 361
4.2.4. 薄膜烘箱试验 …… 361
4.2.5. 相对密度 …… 361
4.2.6. 蜡含量 …… 361
4.2.7. 溶解度 …… 362
4.2.8. 蒸发损失 …… 362
5. **毒性、环保和贮运** …… 362
5.1. 毒性与环保 …… 362
5.2. 贮运 …… 362
6. **沥青的用途和产量** …… 362
6.1. 石油沥青的产量和产品结构 …… 362
6.2. 用途 …… 363
6.2.1. 铺筑路面 …… 363
6.2.2. 建筑工程用 …… 363
6.2.3. 工业用途 …… 363
参考文献 …… 363
基本参考文献 …… 364

1. 概 述[1~8]

沥青系指由天然形成的或人工制造得到的，主要由高分子烃类所组成的黑色或暗褐色粘稠状物(固体、半固体或粘稠状物)。沥青、焦油、焦油沥青和沥青矿均属此类。

沥青可按针入度不同分为固体、半固体和液体沥青。固体沥青系指在25℃下，加上100g负荷，历经5s，特制的针头贯入沥青深度不大于10（1mm）的沥青。半固体沥青指在上述相同的条件下，针入度大于10的沥青，或者在25℃下，加上50g负荷，1s后，针入度不大于350的沥青。液体沥青系指在25℃下，加上50g负荷，1s后，针入度大于350的沥青。

目前，工业及铺路上所使用的沥青大部分均为半固体沥青和液体沥青。1907年前主要用产自天然的沥青，其后沥青主要由原油炼制而得到。它是石油主要产品之一，广泛地应用于道路建设、建筑及水利工程、电气绝缘、管道及钢铁防腐以及工业、农业、砂土固定等方面。中国

石油沥青产量1978年即达2.10余Mt，已形成道路沥青、建筑沥青、专用沥青、乳化沥青等产品系列，基本上满足国民经济发展的需要。

中国习惯上把bitumen，asphalt，asphaltic bitumen均译为沥青。对于性质上接近沥青的tar和pitch则分别译为焦油和焦油沥青，它们一般不属于石油炼制工业(见煤的焦化)。

1.1. 天然沥青

天然沥青系原油渗透到地面上并长期曝露于大气中，其中所含轻馏分蒸发后的残留物即成为天然沥青，一般出现在岩石裂缝中、地面上或者湖泊中。

古代天然沥青多用于建筑业，产于死海附近的沥青用于木乃伊的防腐，其后用鱼油作为稀释剂并在必要时添加纤维以制成沥青产品，用粘土稳定的沥青玛脂用于地板或防水围墙。

1959年当雷利(Raleigh)访问特立尼达岛(Trinidad I.)时，注意到了特立尼达沥青。1874年首次报道在美国采用特立尼达湖沥青作为铺路材料，其后不久又报道了产于委内瑞拉的贝尔穆德斯(Bermudez)湖的沥青的应用情况。

按照二硫化碳对天然沥青的溶解度不同，一般将天然沥青分为三类，如表1所示。

表1 三类天然沥青及其性质

分类	纯沥青	显著的矿物质	少量沥青质
分类名	沥青矿	湖沥青	岩沥青
CS_2溶解度，%	98	53	7
软化点，℃	195	93	
针入度(25℃) 1/10mm	2	1	
密度，g/cm³	1.07	1.40	2.30
矿物质	氧化硅-碳酸盐	泥土-氧化硅	砂土石灰石
产地	美国、委内瑞拉	特立尼达	美国、法国、西西里

1.1.1. 沥青矿

沥青矿(asphaltites)系天然沥青物质的沉积物，经多种自然的物理和化学作用而变为沥青矿藏。

沥青矿的特征是它几乎可以全部溶解于二硫化碳中。沥青矿主要用于制造涂料、清漆、烘漆以及蓄电池箱、刹车片和印刷油墨。中国新疆出产的沥青矿其特点如表2所示。

表2 中国新疆产沥青矿特点

项目	实测结果
外观	黑色有光泽
软化点，℃	130～160
针入度(25℃)，1/10mm	0～5
溶解度，%(苯)	>99
元素分析	
C，%(重量)	84.04
H，%(重量)	9.98
O，%(重量)	5.48

1.1.2. 湖沥青

最著名的湖沥青(lake asphalt)为特立尼达沥青，产于特立尼达半岛，位于委内瑞拉的东北部。具有工业价值的最大沉积是一个0.4km²的沥青湖，厚度达87m。特立尼达沥青含有相对均一的组成：29%的水和气，39%的CS_2可溶物，27%的矿物质，以及5%吸附在矿石上的物质。炼制此种沥青的主要步骤为脱水过程，即将沥青加热到165℃以除去水分，精炼后的沥青含矿物质36%，针入度为2、软化点为99℃，闪点为254℃，含硫量为3.3%，皂化价为45mg KOH/g，矿物质粒度的典型分布为：10μm以下者40%，10～40μm为40%，45～75μm占10%。

产于贝尔穆德斯湖的湖沥青，1900年前用船运出口美国，用于铺路或防水，1940年后已不再用。

1.1.3. 岩沥青

岩沥青(rock asphalt)一般含沥青5～25%，其他为矿物质，矿物质系石灰石与砂石。岩沥青经磨碎与筛分，铺筑碾压后即可成为路面。特别是砂石较多的岩沥青所筑路面具有好的防滑性能。

岩沥青在美国许多地方均有出产，以含沥青7～9%的肯塔基岩沥青适合修筑路面。几种岩沥青的性质见表3。

表3 几种岩沥青的性质

性质	肯塔基	奥克拉哈马	阿拉巴马	德克萨斯	西西里	联邦德国
沥青含量，%	7～9	12.5	4.5	10～20	8～9	4.7～9.5
软化点，℃		28			38	30～36
针入度(25℃) 1/10mm	软	>360	15～25	4	太软	软
矿物质	砂，砂石	砂	石灰石	石灰石	石灰石	石灰石

1.2. 人造沥青

1.2.1. 焦油沥青

焦油沥青（pitch）俗称柏油。若系煤焦油蒸馏后的残余物，则称煤焦油沥青；若系木焦油蒸馏后的残余物，则称木焦油沥青。它是一种粘稠的液体、半固体或固体，黑色而有光泽，有臭味，熔化时易燃烧并有毒。用于铺筑路面以及制造涂料、电极、沥青焦、油毛毡等，也用作煤砖粘合剂及木材防腐剂（见煤的焦化）。

1.2.2. 石油沥青

石油沥青（petroleum asphalt）是原炼制过程所得的蒸馏残余物——直馏沥青，或者是渣油经空气氧化，溶剂脱沥青等加工过程所得的产品。它是石油中结构最复杂、分子量最大的一部分物质。

早在 1900 年，人们即从石油炼制获得沥青并用于铺路和防水。公路交通事业的发展，给沥青生产创造了发展的前景。

石油沥青与天然沥青相比，后者仅含有痕量的无机物。石油沥青的性质则取决于原油的类型和炼制的工艺方法。不同炼厂生产的沥青在物化性质上可以有很大的不同。现在的炼制方法已可从石油中生产各种规格要求的沥青。

2. 沥青的组成及性质

2.1. 元素组成[9,10]

中国几种渣油和沥青的元素组成见表 4。

表 4　中国几种渣油和沥青的元素组成，%

名称	C	H	N	H/C 原子比	杂原子
渣油					
单家寺	85.98	10.76	1.42	1.492	3.2
新疆九区	86.90	11.71	0.79	1.606	1.4
高升	85.84	11.41	1.19	1.584	3.8
孤东 7	85.47	10.69	1.02	1.508	4.8
大庆	86.60	12.50	0.29	1.694	0.9
胜利	85.50	11.60	0.77	1.612	2.9
任丘	85.50	12.10	—	1.660	2.4
大港（羊三木）	86.16	10.89	0.45	1.516	2.9
沥青					
大庆丙烷脱沥青	86.70	11.00	0.65	1.512	2.3
胜利 10 号沥青	84.50	10.60	0.71	1.494	4.9

一般来说，大多数沥青的碳元素含量在 85%左右，氢元素在 10～12%左右，S，N，和 O 元素为痕量至 5%。此外，还含有铁、镍、钒、钙、钛、镁、钠、铜、锌等元素。镍和钒等元素呈有机化合物存在于沥青中，这些元素对催化裂化和加氢裂化催化剂有不良影响（见石油炼制）。

2.2. 化学组成和结构[9~22]

从原油制成的沥青是成分极为复杂的混合物，其分子量从数百可高达 1 万以上。从各种烃类到含有不同杂原子的非烃类，极性的差别也相去悬殊。要将其分离是困难的。

一般认为，沥青在通常工作条件下，沥青质作为分散相存在，它和大分子的胶质组成胶束，分散在饱和烃和芳香烃组成的分散介质中。胶体体系转变成牛顿型流体取决于系统的温度，沥青的硬度、剪切力以及沥青本身的化学性质等。在路面和屋面等工作条件下，沥青属于粘弹性体，在较高温度下，属于粘性体。

渣油和沥青的分离方法不外乎溶剂法和液相冲洗色谱法两大类。目前通用的方法往往是两种方法的结合。四组分法（SARA 法）就是采用溶剂沉淀和冲洗色谱的方法，将沥青或渣油分为沥青质、胶质（或称极性芳烃）、芳香烃和饱和烃四种组分。也可采用热扩散[11]、渗析[12]，电解[13]以及高压液相色谱法[16]来分离沥青。

分离所得的组分可以用元素分析、分子量、核磁共振波谱、红外光谱 X 线衍射等仪器分析手段作进一步的鉴定。在此基础上，提出了宏观结构模型[23]。

四组分的分析流程如图 1 所示。几种中国石油沥青四组分及含蜡量见表 5。

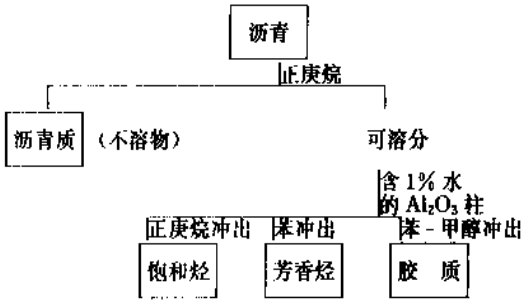


图 1　四组分分离流程

沥青首先用正庚烷沉淀出沥青质，可溶分通过 Al_2O_3 柱，用不同溶剂冲洗柱子，即可分别得出不同组分。

表 5 中饱和蜡和芳香蜡分别指从饱和烃和芳香烃组分分离出的固体蜡。可以看出，中国沥青的正庚烷沥青普遍较低，而含蜡量较高。饱和蜡由于在较低温度下呈板状结晶，因而影响沥青的延度，使其使用性能下降。

表5 几种中国石油沥青四组分及含蜡量

沥青名称	饱和烃 %	芳香烃 %	胶 质 %	C_7 沥青质 %	C_5 沥青质 %	含蜡量			针入度 (25℃) 1/10mm	沥青性质		
						饱和蜡 %	芳烃蜡 %	合计		软化点 ℃	延度 (25℃) cm	延度 (15℃) cm
欢喜岭直馏	17.1	36.5	43.8	2.6	12.6	2.6	2.8	5.4	56	50.0	>100	>100
单家寺直馏	17.1	27.0	53.5	2.4	17.0	0.9	2.1	3.0	97	44.0	>150	>150
孤岛直馏	13.7	35.2	44.1	7.0	16.7	4.2	4.1	8.3	113	45	>100	100
胜利100号	17.6	36.3	40.7	5.4	15.4	4.1	6.7	10.8	136	42.5	84	100
新疆九区直馏	28.2	26.9	44.8	<0.1	0.5	4.4	2.7	7.1	149	42	>100	100

表6 几种石油减压渣油的分子结构组成①

组分名称	芳 烃			胶 质			庚烷沥青质②		
沥青	大庆	胜利	孤岛	大庆	胜利	孤岛	胜利	孤岛	单家寺
H/C 原子比	1.67	1.63	1.56	1.47	1.45	1.40	1.28	1.16	1.27
平均分子量	1080	850	760	1780	1730	1380	3410	5620	9730
f_A	0.21	0.23	0.26	0.31	0.32	0.36	0.41	0.47	0.42
f_N	0.14	0.21	0.23	0.15	0.15	0.17	0.17	0.18	0.14
f_P	0.65	0.56	0.51	0.54	0.53	0.47	0.42	0.35	0.44
R_r	6.5	5.6	5.9	8.1	7.9	7.8	10.5	13.5	11.7
R_A	3.7	2.4	2.8	5.1	4.9	4.8	7.1	9.5	8.6
R_N	2.8	3.2	3.1	3.0	3.0	3.0	3.4	4.0	3.1
R_A/R_N	1.3	0.8	0.9	1.7	1.6	1.6	2.1	2.4	2.8
平均链长参数	6.0	4.6	3.9	5.2	4.6	4.1	3.8	3.0	3.2
n	1	1	1	2.1	2.1	1.9	3.9	5.8	10.1

① 表中符号 f_A—芳碳分率；f_N—环烷碳分率；f_P—烷基碳分率；R_r—总环数；R_A—芳环数；R_N—环烷环数；n—平均分子中结构单元数。以上 R_r、R_A、R_N 均指结构单元而言。

② 大庆渣油的 C_7 沥青质为零。

各种沥青的饱和烃的H/C原子比均在2.0左右，分子量在500～800，芳香碳分率为10～20%，其他均为烷基碳。芳香烃的分子量在800～1000，H/C原子比在1.56～1.67，芳碳分率在0.21～0.26，环烷碳分率在0.2左右。胶质的H/C原子比在1.40～1.47，平均分子量为1300～1800，芳碳分率在0.31～0.36。沥青质的H/C原子比仅为1.16～1.28，分子量可由数千到1万以上，芳碳分率在0.4以上。其他指标可参见表6。

在热解所得的沥青中，还可能含有炭青质(Carboid，二硫化碳不溶物）和沥青烯（Carbene，系不溶于四氯化碳而溶于二硫化碳的组分)。炭青质和沥青烯在直馏沥青和氧化沥青中并不存在。

2.3. 流变性[22,24~29]

沥青是一种粘弹性物质，它的流变特性反映出原油的类型和加工程度。为了科学地反映沥青在运输、贮存以及使用上的需要，美国提出用粘度作为评价道路沥青质量的依据。

沥青经加热到能泵送、喷洒和应用的各种场合，所要求的粘度值见表7。

表7 不同工作条件下所需沥青的粘度

	粘度，mm^2/s	
	最小	最大
泵送		2000
密级配集料混合	150	30
开级配集料混合	300	1500
喷洒	20	120

对直馏沥青而言，在10～38℃沥青粘度随剪切率的增加而减小，表现为非牛顿型流体的特性，38℃以上这种趋势减小，70℃以上则表现为明显的牛顿型流体。

在低剪切率下，沥青的粘度随温度的变化服从Walther公式，如式（1）所示。

$$\lg\lg(100\eta_0) = a - m\lg T \qquad (1)$$

式中 η_0——低剪切率下的特性粘度；

T——热力学温度，K；

a，m——分别为反映粘度曲线的截距和斜率的常数，它也是粘度对温度敏感性的量度。

温度与中国几种100号沥青粘度的关系见表8。可

以看出，同为100号沥青其粘度由于受油源和加工方法的影响而相差甚远。

表8　温度对各种100号沥青粘度的影响

温度，℃	lgη(在剪切率 $27s^{-1}$ 下)，Pa·s						
	大港	新疆	胜利氧化	胜利直馏	大庆	高升	单家寺
50①	4.07	4.07	4.09	3.54	3.16	3.64	3.71
60①	3.87	3.68	3.46	2.98	2.58	3.10	3.20
70②	3.25	3.09	2.88	2.50	2.19	2.65	2.70
80②	2.80	2.74	2.40	2.08	1.86	2.19	2.21
90	2.40	2.33	1.99	1.69	1.55	1.85	1.81
100	2.13	2.06	1.78	1.48	1.37	1.68	1.60
110	1.77	1.71	1.41	1.20	1.13	1.38	1.32
120	1.43	1.40	1.11	0.94	0.90	1.13	1.03
130	1.26	1.13	1.06	0.68	0.68	0.86	0.76

① 剪切率为 $1.78s^{-1}$；② 剪切率为 $8.9s^{-1}$。

在较低温度(60℃或以下)和高剪切率下，半固体或固体沥青显示出弹性成分增加，此温度正是沥青屋面和沥青路面的工作条件。在低剪切率下具有固定的高粘度叫特性粘度，在粘度随剪切率改变的范围内的粘度称表观粘度。详见图2。

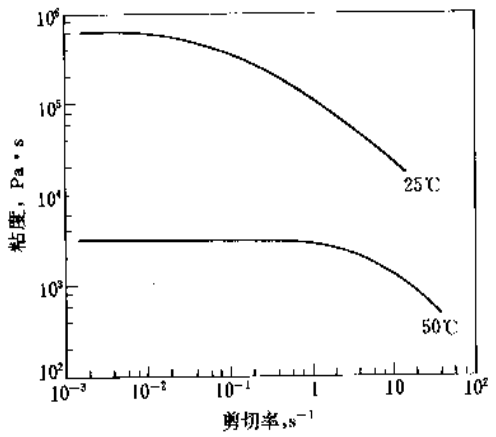


图2　沥青的粘度与剪切率的关系

沥青粘度、温度与剪切率的一般关系式(2)为：

$$\lg\lg 100\eta_0(1\times CD^N)=a-m\lg T \qquad (2)$$

式中　D——剪切速率；

C——特性粘度和特性斜率的函数；

N——特性斜率；

a，m 和 T 同式(1)。

发展了许多测量沥青粘度的方法，甚至测量温度可低至0℃。通用的方法有锥板粘度计(ASTM D 3205)，平行板粘度计和毛细管粘度计(ASTM D 2171，ASTM D 2170)。锥板粘度计可以测定0～70℃下，剪切率 10^{-3}～10^2s^{-1}，粘度为 10～10^9Pa·s 的沥青粘度。毛细管粘度计一般使用在60～135℃的场合。

测量沥青的粘弹性方法的发展可以直接和工程使用性质以及其固有的组成相联系。饱和烃和芳香烃含量高以及较高的使用温度使沥青变为溶胶型。高的沥青质含量和低的使用温度使沥青变为凝胶型。

经验证明，针入度指数 PI(式3)和针入度温度感受性 PTS(式4)可以用来表征沥青的胶体体系。

$$PI=\frac{30}{1+90PTS}-10 \qquad (3)$$

$$PTS=\frac{\log 800-\log P^{25}}{SP-25℃} \qquad (4)$$

式中　P^{25}——25℃下的针入度；

SP——沥青的软化点，℃。

上式是基于所有沥青在软化点温度下，沥青的针入度为800的近似值。上式在鉴别沥青时是有用的。PI 值为－2时可以认为是热解沥青型，－2到＋2为溶胶型，大于＋2为凝胶型或称氧化型。PI 值直接可从沥青的软化点，针入度数值在文献中查出[30]。

沥青的流变性与温度的关联也可以采用流动因子来表示。它用沥青在135℃的富洛(Furol)粘度值 V 减去25℃下的针入度值 P 来表示，即 $V-P/100$。也可用针入度粘度数 PVN 来表征，它是25℃针入度和135℃动力粘度的函数[24]。

随使用时间增长，沥青发生内部结构的改变——立体硬化，此时所形成高度凝胶型结构可以表现出触变性。

2.4. 耐久性[31～39]

由于沥青具有耐水性、耐老化性和一定的粘结性，广泛地应用于防水、防潮护膜，道路铺装材料以及电气绝缘等方面。沥青具有低的对氧化、对大气曝露的老化速度，故能长期连续的使用。

沥青在使用过程中受日光、空气以及热的作用，使沥青自身的性质变化，反映出针入度和延度减少，软化点升高以及粘度增加等。从化学组成来看，表现为分子量上升，沥青质增加等，最终使沥青变脆，容易开裂失去粘结或密封作用，这种现象称为硬化或称为老化。

沥青的硬化，部分是由于挥发分的损失，更大程度上在于胶质和芳香烃的氧化而生成沥青质所造成。氧化膜表现出典型的龟裂特性在于沥青中剩余的可溶质不足以保持良好的胶体性质所致。

沥青的耐老化性与沥青本身的油源、组成以及加工方法而异，预测沥青的耐老化性具有重要的实用价值和经济意义。

采用薄膜烘箱试验(thin film oven test)[22a]即将3.2mm厚的沥青膜与163℃下在空气中加热5h,然后对老化前后的沥青进行针入度、软化点、延度以及粘度的测定,对比前后性质的变化幅度,以确定沥青的耐老化性能。习惯上用薄膜烘箱试验前后60℃粘度变化的比值——老化指数来确定其耐老化性。也可以采用凝胶渗析色谱(GPC)来鉴定沥青在薄膜烘箱试验前后分子量分布的变化[18,32]。

几种沥青的耐老化性能见表9。

表9　中国几种100号道路沥青的老化指数

原油产地	生产方法	烘前粘度 Pa·s	烘后粘度 Pa·s	AI $\frac{\eta(烘后)}{\eta(烘前)}$	耐老化性能顺序
大庆	丙烷脱出	37.70	41.80	1.11	1
玉门	直馏	117.40	165.14	1.41	2
单家寺	直馏	151.00	269.20	1.78	3
大港	浅度氧化	696.00	1527.10	2.19	4
胜利	直馏	96.30	256.40	2.66	5
高升	直馏	141.00	386.50	2.74	6
胜利	浅度氧化	289.40	376.70	3.02	7
任丘	调合	134.21	416.50	3.10	8
新疆	浅度氧化	435.10	1696.8	3.90	9

沥青在使用中表面温度常可达60℃以上,故发展了低温吸氧试验以确定沥青的吸氧程度,吸氧量大的沥青耐老化性差。由吸氧动力学曲线可以推出各种沥青的"最大化合氧量"[33,34]。凡是具有"最大化合氧量"高的沥青,其耐老化性不佳。

采用反相气相色谱法也可以评价沥青的耐老化性[36]。这种方法简便、快速,其结果与其他方法具有很好的一致性。

2.5. 化学反应[40~43]

2.5.1. 与空气反应

在通常的温度条件下,沥青的氧化速度十分缓慢,氧化的程度取决于温度和裸露的表面积。氧化的结果表现为软化点的升高和粘度的增加。为了避免过多的沥青表面与空气接触,在铺路时裹覆沥青的石料通过机械压实而减少暴露面;在屋面建造时,在沥青表面撒布石粒料或云母片以防过多的表面与空气接触。不同原油制成的沥青,其抗氧化能力亦不同,详见2.4.。

2.5.2. 与水接触

当水与沥青充分接触后,水在沥青中的溶解度在0.001~0.01%(重量)。引起水在沥青中溶解的原因在于沥青中含有少量的水溶性无机盐。事实上沥青是耐水性的,其渗水性为1×10^{10}g/(cm·h·Pa)在实用上是完全可以忽略不计的。

2.5.3. 与化学品反应

沥青对一般化学品均有很好的抵抗能力,但对于强腐蚀性化学品例如硫酸、硝酸和盐酸,可以起反应生成衍生物。稀酸可以引起沥青逐渐硬化。对于高锰酸钾或其他强氧化剂,在较高的温度条件下和沥青的反应类似空气氧化作用,但在高温下可以导致沥青的燃烧。氯气在100℃下和沥青反应可以生成取代物,但在较高温度下可以生成HCl。硫与沥青可以反应使沥青的软化点升高、针入度减少,在150℃下,可以生成H_2S。

3. 石油沥青的生产[44~51]

3.1. 蒸馏法

选择合适的原油,用蒸馏法直接生产道路沥青是最简便、最经济的方法。由于蒸馏工艺条件的限制,一般只能生产软化点较低(<50℃)的沥青。生产沥青的蒸馏过程与一般的常减压蒸馏流程无原则的差别,为了提高减压塔的馏分油拔出率,使得到的沥青具有较高的软化点,一般应采取措施以提高减压塔的真空度。所得减压塔的侧线馏出油,一般只作为裂化原料油或燃料油的调合组分。

生产道路沥青为目的的减压装置工艺流程及操作条件见图3。

用中国几种典型原油生产的道路沥青见表10。

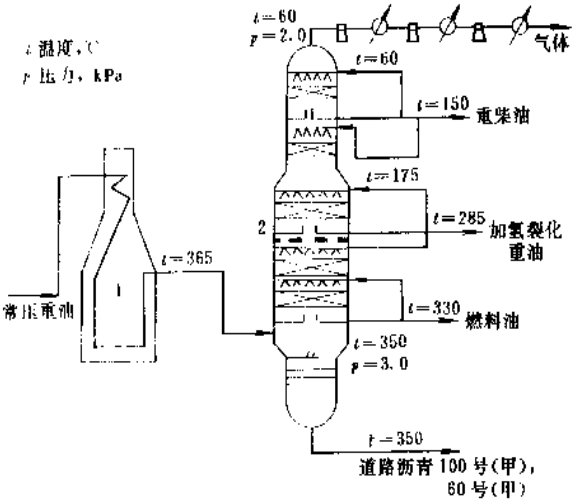


图3　生产道路沥青的减压蒸馏工艺流程

1—加热炉;2—减压塔

表10　胜利、单家寺、辽河新三区和新疆九区直馏道路沥青

原　油	辽河新三区			单家寺		新疆九区
牌号	80/60	100/80	120/100	70号	90号	90号
针入度(20℃) 1/10mm	72	90	116	69	91	96
软化点,℃	45	44	39.2	49	45	44
延度,cm						
15℃	>140	>140	>140	>150	>150	>100
25℃				>150	>150	>100
闪点,℃	>270	>270	>260	>260	>260	308
溶解度(三氯乙烯),%	99.1	99.1	99.7	>99	>99	>99.9
薄膜烘箱试验后(163℃,5h)						
热损失,%	0.06			0.005	0.027	0.08
针入度比 %	65.3	66.7	74.1	90	84	61
延度(25℃) cm	>140	>140	>140	>150	>150	>100
蜡含量,%						
蒸馏法				2.31	2.55	
吸附法	2.46	3.0				2~2.5
相对密度,d_{25}^{25}	>1.0	>1.0	>1.0	1.0016	1.0003	

3.2. 氧化法

氧化法是将软化点低、针入度及温度敏感性大的减压渣油或溶剂脱油沥青或它们的调合物，在一定的温度条件下（240~300℃）通入空气，使其发生氧化、脱氢、缩合等一系列反应，其结果是组成发生变化，沥青质含量提高，产品的软化点升高，针入度及温度敏感性减小，以达到高软化点沥青规格的要求。通过改变原料组成和通空气氧化的条件即调整氧化深度，可以生产道路沥青、建筑沥青及其他专用沥青。

氧化过程不断放出水、二氧化碳、硫化氢以及低分子烃类和低分子含氧化合物。在氧化过程中，氧很少进入沥青分子上，大部分与沥青中的氢结合变为水，而使不饱和部分交联而变为大分子的胶质和沥青质。系放热反应，其平均反应热为4.18~4.6kJ/(kg·℃)。反应可用自由基学说解释。很少量与沥青分子结合的氧，可以形成羰基、羧基、酯基以及氢氧官能团。

3.2.1. 氧化沥青生产工艺

一般来说，氧化反应温度越高，到达相同软化点沥青所需的时间越短，如图4所示。

氧化温度越高，会促使大分子缩合物——苯不溶物和焦炭的过多产生，从而影响沥青的质量。一般应根据产品要求的针入度来选择合适的氧化温度，见表11。

增加单位时间的吹风量，可以提高氧化速度，缩短氧化时间，但风量达到一定极限后，再增加风量对反应速度基本上没有影响。一般通风量为80~150m³/(m³·h)。在此情况下，6~8h即可完成氧化过程。视要求成品沥青软化点不同，可适当地调整操作条件。

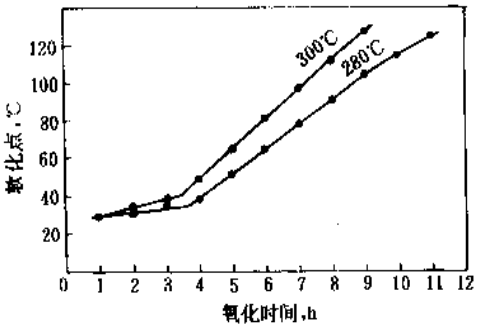


图4　不同温度下氧化时间与产品软化点的关系

孤岛常压渣油，风量35~40m³/(m³·h)

表11　氧化温度的选择

项　目	指　标		
成品沥青的针入度(25℃) 1/10mm	90~120	40~70	10~30
氧化温度,℃	250~255	260~280	280~300

连续塔式氧化流程见图5。

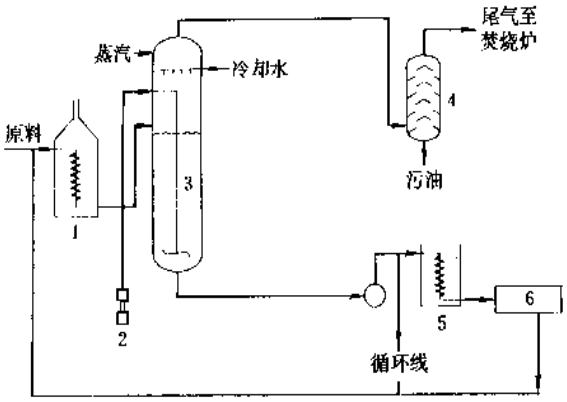


图5　连续塔式氧化流程

1—加热炉；2—鼓风机；3—氧化塔；4—分离器；5—冷却水箱或热交换器；6—贮罐

原料渣油经加热炉预热至一定温度后，进入氧化塔，压缩空气从氧化塔底部进入，氧化塔中维持一定高度的液面，上部通入冷却水和安全蒸汽，成品沥青由塔下部抽出经冷却或热交换后作为成品，或送回炉前与原料混合进行循环，尾气经分离出污油后送尾气焚烧炉。

氧化沥青尾气具有恶臭，它由低分子烃类、CO_2、H_2S、低分子硫醇、低分子含氧化合物所组成，一般均需焚烧处理，即在温度高于800℃，尾气穿越火焰区停留时间大于3～5s和供风充足的条件下进行。尾气中所有有害物质均能被焚烧分解。焚烧炉排放的烟气中，3,4-苯并芘一般均可降低至0.18～0.2mg/100m³。

一般氧化沥青厂不单独设焚烧炉，而是结合原料渣油的预热，在加热炉中完成，其典型流程图见图6。

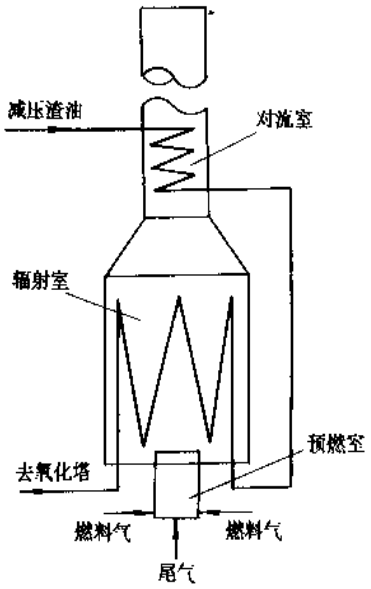


图6 设预热室的圆筒尾气焚烧炉示意图

塔式氧化沥青生产建筑沥青的工艺条件见表12。

表12 塔式氧化生产建筑沥青的工艺条件

项目	孤岛减压渣油	任丘减压渣油	新疆混合渣油及脱油沥青	
产品标号	特1号沥青	10号建筑沥青	10号建筑沥青	30号建筑沥青
塔内液面高度,m	10～12.5	6.5～7.0	13.8～14.6	13.8～14.6
氧化停留时间,h	7～8	9～10	7.8～8	7.8～8
加热炉出口温度,℃	170热进料不另加热	200	220～275	220～275
塔内液相温度,℃	290～300	280～290	290～300	270～280
通风量,m³/(m³·h)	125～200	150	85～115	85～115
风压,MPa	0.3～0.35	0.12～0.15	0.14～0.20	0.14～0.20
操作方式	单塔连续	单塔连续	单塔连续	单塔连续

3.2.2. 氧化沥青的设备

除了生产一些特殊的专用沥青外，现代氧化沥青装置均采用塔式氧化流程。典型的塔式氧化沥青装置示意图见图7。

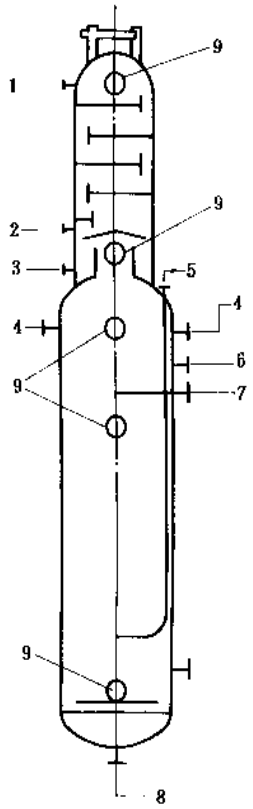


图7 沥青氧化塔结构示意图

1—冷却水入口；2—冷凝油、水溢流管；3—放空口；4—原料入口；5—压缩空气入口；6—安全蒸汽入口；7—气相注水入口；8—成品沥青出口；9—人孔

氧化塔为一中空筒形反应器，反应器的长径比为4～6，个别可达8左右。空气由器底部鼓入，通过分布管分散在渣油中，形成气泡沿反应器轴向上升，反应器中维持一定的液面高度，原料油连续以一定流速进入，成品沥青由塔底部抽出。为了控制温度和降低气相的油气浓度，在液面上部设气相注水口和安全蒸汽进口。反应器上部设冷却塔，用水冷却氧化尾气，以除去尾气中夹带的油分。

为了强化氧化过程的传质，缩短氧化时间，降低风耗，对氧化塔中的空气分布管应进行特殊的设计。

3.3. 溶剂法

石蜡基原油的减压渣油中仍富含高沸点的石蜡烃，用一般的蒸馏方法很难将它完全蒸出。这些组分留在沥青中，使沥青达不到必要的稠度，而且软化点和延度都较低，不能符合道路沥青的规格要求。另外，用这样的原料来进行氧化，制造建筑沥青，由于其中的饱和烃组分基本上不被氧化，而芳香烃组分及胶质则大量氧化成

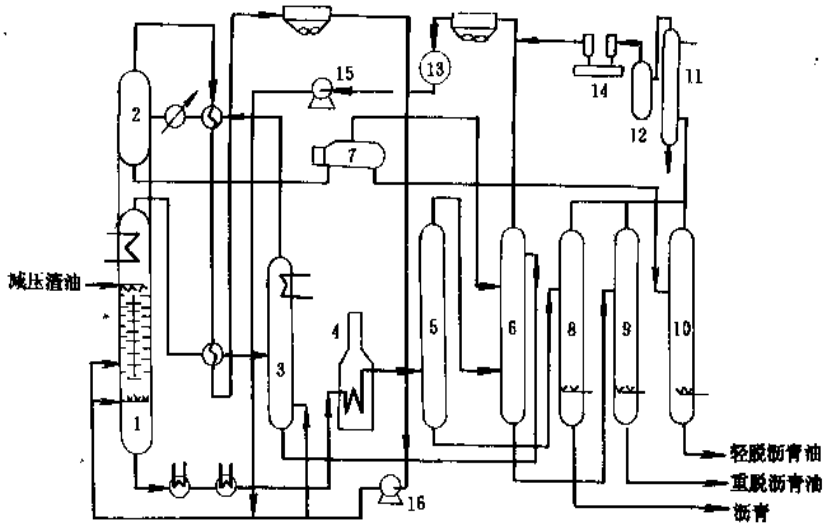


图 8 一次抽提两段沉降丙烷脱沥青工艺流程

1—抽提沉降塔；2—临界分离塔；3—二段沉降塔；4—沥青加热炉；5—沥青蒸发塔；6—重脱沥青油蒸发塔；7—丙烷蒸发器；8—沥青汽提塔；9—重脱沥青油汽提塔；10—轻脱沥青油汽提塔；11—混合冷却器；12—丙烷气接收罐；13—丙烷罐；14—丙烷压缩机；15—丙烷泵；16—丙烷增压泵

沥青质和炭青质，故所得建筑沥青胶体性能不好，使用中很容易龟裂。采用丙烷、丁烷或戊烷为溶剂则可以从渣油中按组分类型进行分离，即可得到富含饱和烃组分和芳香烃组分的脱沥青油，同时得到胶质和沥青质的浓缩物。前者由于残炭值低，重金属含量小，可以作为催化裂化或润滑油加工的原料油，所得脱油沥青一般针入度小，通常可以作为调合组分与渣油或含芳香烃组分的抽出油调合，生产道路沥青或作为氧化沥青的原料。当原油合适或操作条件适宜时，也可以直接获得合格的道路沥青产品。几乎所有的渣油均可通过溶剂法得到沥青产品（或组分）和脱沥青油。典型的生产工艺流程见图8。

表 13 丙烷两段沉降脱沥青工艺条件

设备	条　件	指标
抽提沉降塔	原料进塔温度，℃	130
	溶剂进塔温度，℃	53
	总溶剂比，（体积比）	7.0
	顶部温度，℃	72
	底部温度，℃	62
	压力，MPa	4.4
	转盘转速，r/min	22
二次沉降塔	顶部温度，℃	77
	底部温度，℃	70
	压力，MPa	4.3

表 14 丙烷两段沉降脱沥青原料、产品性质及收率

名称	项　目	指标
原料	密度（20℃），g/cm³	0.941
	软化点，℃	>38
	残炭，%（重量）	9.67
	>500℃含量，%（重量）	13
轻脱沥青油	残炭，%（重量）	0.618
	粘度（100℃），mm²/s	34.16
	产率，%（重量）	34.1
重脱沥青油	残炭，%（重量）	1.9
	粘度（100℃），mm²/s	68.76
	收率，%（重量）	14.1
脱油沥青	软化点，℃	49
	针入度（1/10mm）	58
	延度，cm	100
	产率，%（重量）	52.2

原料渣油由靠近抽提塔上部进入，液体丙烷由塔下部通入，两者在塔中进行逆流接触，溶剂对油体积比为4：1到10：1，脱沥青油和丙烷溶液从塔顶流出，换热升温后送入二段沉降塔，在此分出一部分含胶质多粘度大的重脱沥青油后，进入临界分离塔回收丙烷，丙烷经换热冷却后用泵直接打回抽提塔循环使用。含丙烷的轻脱沥青油经闪蒸汽提，分出丙烷后得到轻脱沥青油。含丙烷的沥青从塔下部引出，经闪蒸汽提分出丙烷后，得到沥青，气相丙烷经压缩冷凝冷却后循环使用。随使用温度、压力

和溶剂对油比不同，可以得到不同收率的抽出油和不同硬度的沥青。

研究和实践证明，处于临界状态下的丙烷基本上不溶解油，利用此特性使抽出液的油全部析出，回收的丙烷循环使用。由于临界溶剂回收技术的应用，可以大大降低过程的热消耗（从2500MJ/t降低至1475MJ/t）。

丙烷一次抽提，两段沉降脱沥青工艺条件见表13，原料、产品性质及收率见表14。

3.4. 调合法

调合法生产沥青主要是指按沥青质量或沥青胶体结构的要求来调整构成沥青组分之间的比例，得到能够满足使用要求的产品。使用的调合组分既可以是同一种原油用不同加工方法所得的中间产品（不同针入度级别的沥青或沥青组分），也可以是用不同原油或工艺所得的中间产品。因而生产沥青受油源性质的制约程度降低，增加了生产的灵活性，并有利于提高沥青的质量。

一般来讲，沥青质是沥青的增稠剂，胶质对改善沥青的延度有明显的效果，芳烃对沥青质有很好的增溶作用，可以使沥青形成稳定的胶体结构，而饱和烃则是沥青的软化剂。通过对调合组分的组分分析，参照成品沥青的组分要求，即可人为地确定调合比例，以生产合乎要求的成品沥青。

通过对多种道路沥青的组分分析表明，其组分的大致重量比是：饱和烃13～31%，芳香烃32～60%，胶质19～39%，沥青质6～15%，蜡含量在3%以下。

中国道路沥青的化学组成与软化点之间存在如式(5)所示关系。

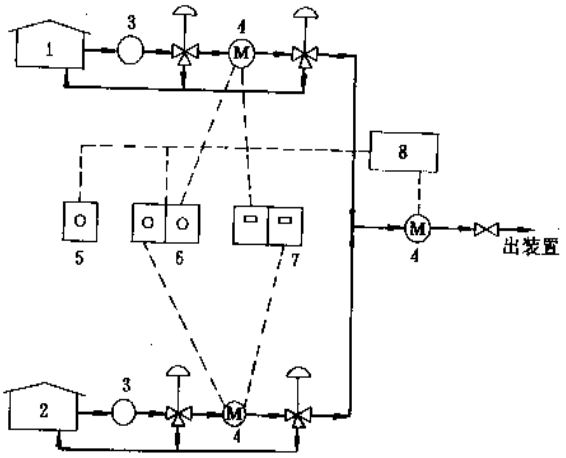


图9　连续式沥青调合流程

1—硬沥青组分贮罐；2—软沥青组分贮罐；3—泵；4—流量计；5—比率控制器；6—混合控制器；7—打印机；8—累加流量计

$$T_S = 1.9\times10^{-1}A_T + 3.29\times10^{-1}R - 6.82\times10^{-1}A - 8.33\times10^{3}S + 50.6 \quad (5)$$

式中　A_T,R,S,A——分别表示沥青质、胶质、饱和烃和芳香烃的含量，%（重量）；

T_S——沥青的软化点，℃。

式(5)的结果其相对误差均在5%以下。

生产中经常采用软硬两种组分，用计量泵在管道或静态混合器中调合。例如，用减压渣油为原料，经丙烷脱沥青，得到软化点为65℃的沥青组分，然后与减压馏分的糠醛抽出油以85∶15的比例调合，得到优质的70号道路沥青。也可以用脱油沥青氧化后与糠醛抽出油调合生产电缆沥青和电池封口胶。调合法所用流程如图9所示。

3.5. 乳化沥青[44,45]

粘稠沥青与水、乳化剂及其他化学品以一定比例相混合，通过机械力可使沥青以2～10μm的颗粒径，均匀、稳定地分散于水相中，形成乳化液。随所使用的乳化剂不同，乳化沥青可分为阴离子型、阳离子型、非离子型以及两性离子型乳化沥青。其中用途最广，产量最大的为阳离子型乳化沥青。

乳化沥青可常温贮存、运输和施工，因而简化施工过程，节省燃料，节约沥青的使用量，减轻环境污染，故广泛地应用于筑路、防水、防渗以及砂土稳定等多种场合。

乳化剂通常是某种类型的表面活性剂。乳化剂的分子结构具有不对称性，即同一分子中带有亲水基团与憎水基团。分子中的亲水基团可以是—OH，—COOH，$—COO^-$，$—NH_2^+$，$—SO_2OH^-$等，憎水基团是烃类。

表15　常用的沥青阳离子乳化剂

分类	商品代号	化合物
快凝型	1621	烷基二甲基羟乙基氯化胺
	JSA-3	烷基羟基酰氨基多胺
	1631	十六烷基三甲基溴化胺
	OT	十八烷基三甲基氯化胺
中凝型	JSA-2	牛脂烷基酰氨基多胺
	NOT	N-烷基三甲基氯化胺
	ASF	N烷基1，3-丙二胺
慢凝型	JSA-1	硬脂酸烷基酰氨基多胺
	RH-CO1	胺化木质素
	HY	双胺
	OT+OP	十八烷基三甲基氯化胺+烷基酚聚氧乙烯醚

阴离子乳化沥青，其沥青颗粒带有负电荷，所用乳化

剂有脂肪酸皂类，磺酸盐等。施工时应注意石料或施工表面的干燥。

阳离子乳化沥青，其沥青颗粒带正电荷，所用乳化剂有季铵盐，多铵等类化合物。施工中在潮湿表面亦可应用。

按施工要求的不同，乳化沥青可以加工成具有不同破乳速度的产品，即快凝型、中凝型和慢凝型三种。三种类型阳离子乳化沥青所使用的乳化剂见表15。

胶体磨是最常用的乳化沥青制造设备，它具有一个高速旋转的动片与一个固定的定片组成，沥青、水和乳化剂送入胶体磨中，在高速剪切力下，沥青被分散在水相中。典型的乳化沥青制造装置流程见图10。

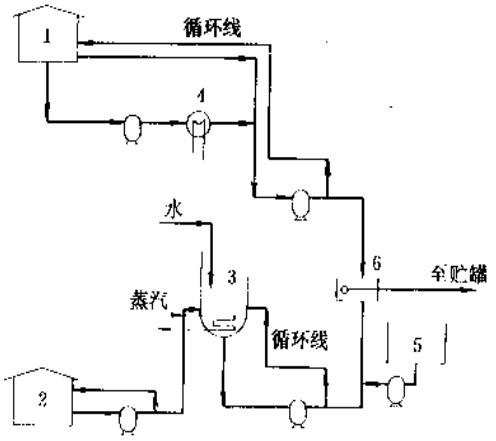


图10　乳化沥青制造流程图

1—沥青贮罐；2—乳化剂贮罐；3—稀释罐；4　冷却器；5—溶剂贮罐；6—胶体磨

4. 产品分类与测试方法[52~54]

4.1. 石油沥青产品分类

石油沥青通常按针入度划分级别，中国道路沥青按SY1661标准，分为200号，180号，140号，100号甲、乙，60号甲、乙，七种规格。建筑沥青分为10号、30号两种规格，上述两项沥青占石油沥青产量的90%以上。

中国石油沥青产品种类及构成见表16。

4.2. 测试方法

4.2.1. 针入度

针入度表示沥青的硬度，针入度越小则沥青越硬。针入度是指标准针在温度25℃，荷重100g，经5s垂直下落穿入沥青的深度，以1/10mm表示。标准测定方法按GB 4509—84，此法与ASTM D5相当。针入度可以作为划分沥青牌号和供用户选购的依据。

4.2.2. 延　度

延度是将装入标准模具内的沥青试样，在断面为1cm²，温度为25℃时，以5cm/min的速度拉伸，测量其拉断时的长度，以cm表示。标准测定方法按GB 4508—84，此法与ASTM D113相当。延度示出沥青的延展性能和柔韧程度。

表16　中国石油沥青产品种类

- 石油沥青
  - 道路沥青
    - 普通道路沥青
    - 重要交通道路沥青
  - 建筑沥青
    - 建筑石油沥青
    - 防水防潮沥青
    - 水工沥青
  - 专用沥青
    - 管道防腐沥青
    - 油漆沥青
    - 电池封口剂
    - 蓄电池沥青
    - 橡胶填充沥青
    - 电缆沥青
    - 光学抛光沥青等
  - 乳化沥青
    - 阴离子乳化沥青
    - 阳离子乳化沥青

4.2.3. 软化点

在尺寸为41mm×20mm×0.15mm的薄钢片上，涂以厚度为0.05g/cm²的沥青，当降温速度为1℃/min并受力弯曲下，如发现沥青涂层出现龟裂，此温度即为脆点，以℃表示。标准测定方法按GB 4510—84，此法与IP80相当。脆点示出低温下沥青适应变形的能力。

4.2.4. 薄膜烘箱试验

薄膜烘箱试验是将沥青放入使层厚为3.2mm的盛样皿内，以5.5r/min的转速转动，在温度163℃下经加热5h时，通过其他理化指标，示出沥青试验前后某些理化指标的变化。标准试验方法见GB 5304—85，此法与ASTM D1754相当。本试验可以预测在通过热拌合过程中（通常采用在150℃）沥青性质的大致变化情况，并以针入度或粘度的差别表示。

4.2.5. 相对密度

25℃下，同体积的沥青与同体积水重量之比。测定方法见GB 8928—88。

4.2.6. 蜡含量

在规定的条件下，将沥青试样置于蒸馏瓶中热分解，馏出物加溶剂稀释，于−20℃下冷却过滤，所得滤饼称重，即可得到蜡含量。测定方法见SH/TO 425—92。

4.2.7. 溶解度

沥青试样在三氯乙烯中的溶解度。测定方法见 GB 11148。

4.2.8. 蒸发损失

沥青试样于特定的皿中，于163℃，加热5h后重量的损失，以%（重量）计，测定方法见 GB 11964。

5. 毒性、环保和贮运[55~59]

5.1. 毒性与环保

研究过几种热沥青铺路操作，认为没有显著的环境污染问题。铺路沥青混凝土散发的气体物质的浓度十分低，符合美国环境保护局（EPA）和劳工部职业安全卫生管理局（OSHA）标准。铺路操作一般温度范围为120～175℃。

沥青中多核芳香组分曾作为可能引起毒害物进行过许多研究，普遍的结论是沥青不是一种显著有害的物质。但仍需继续监视。

5.2. 贮 运

在输送与贮存中首先应考虑沥青的粘度和流动性。粘度一般取决于温度和沥青的类别。图11中列出二种道路沥青和二种氧化沥青粘度与温度的关系图，图中虚线为粘度界限，线的上方说明泵送时将遇到困难。

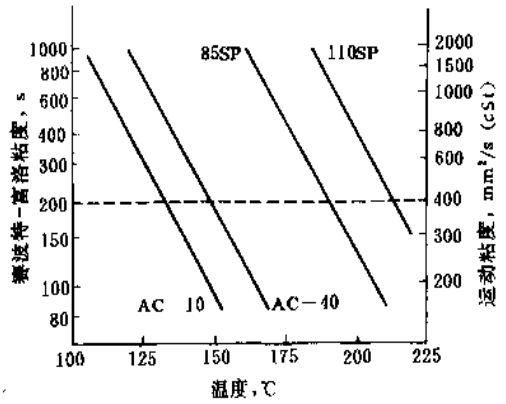


图11 不同沥青的粘度-温度图

AC—10相当于针入度80的直馏沥青；

AC—40相当于针入度40的直馏沥青；

85SP—软化点为85℃的氧化沥青；

110SP—软化点为110℃的氧化沥青

如果沥青进行热贮存，需要考虑安全因素，即在贮罐上方空间会存在少量的 C_1～C_4 或碳数更多的气体烃类。气体烃类的浓度取决于罐内温度和炼制的方法，此外也和罐顶的通风量有关。要特别注意罐壁是否可能存在可燃性的硫化铁，当罐顶部氧浓度较高时会引起自燃。

工业生产经验，对于道路沥青的热贮存温度以不超过150℃为宜。

无论在输送或贮存时，热沥青要绝对避免和水接触，否则水将急剧汽化造成罐顶溢出，甚至发生恶性事故。此外在输送过程中也要注意保持温度，以免沥青在管线中凝固。

液体道路沥青一般可用铁路保温槽车或公路保温罐车装运，小批量的道路沥青也可以用铁桶包装运输。高软化点的建筑沥青可以先成型后再运输。

6. 沥青的用途和产量[46,60,61]

6.1. 石油沥青的产量和产品结构

沥青是最基本的工业材料之一，全世界90年代产量近100Mt。其大宗为作为粘结材料以铺筑道路，约占沥青产量的70～80%，作为建筑防水材料约占15～20%，其余为特种用途的沥青。

国外1991年沥青生产能力如表17所示。

表17 世界各国石油沥青生产能力

国 名	生产能力，Mt/a	国 名	生产能力，Mt/a
美国	40.43	意大利	3.78
加拿大	7.21	法国	3.76
联邦德国	4.99	英国	3.44
巴西	4.10	印度	2.72
西班牙	4.30	委内瑞拉	2.40
日本	3.82		

中国石油沥青主要品种及逐年产量见表18。

表18 中国石油沥青的主要品种构成①

单位：10kt

年 份	1987	1988	1989	1990	1991
道路石油沥青	143.18	147.02	148.45	167.69	182.86
普通石油沥青②	4.85	5.27	5.80	3.96	4.64
建筑沥青	101.54	101.85	88.95	88.62	98.10
专用沥青	1.66	1.40	2.43	2.28	2.35
其他	13.60	16.34	16.96	10.73	23.85
合计	264.83	271.88	262.59	273.28	311.80

① 乳化沥青一般由用户在使用中调配，不包括在本表内。

② 由含蜡原油减压渣油经氧化制得的一般质量的高软化点沥青，有75、65、55三个牌号，可用于道路和建筑工程及制造油毡纸等。

表 19 100号和60号道路沥青的规格标准

项目	SY 1661—85 的质量要求						
	200号	180号	140号	100号甲	100号乙	60号甲	60号乙
针入度（25℃，100g），1/10mm	201～300	161～200	121～160	91～120	81～120	51～80	41～80
延度（25℃），cm ≥		100	100	90	60	70	40
软化点（环球法），℃ ≥	30	35	35	42～50	42	45～50	45
溶解度（三氯乙烯、三氯甲烷或苯），% ≥	99	99	99	99	99	99	99
蒸发后针入度比，% ≥	50	60	60	65	65	70	70
闪点（开口），℃ ≥	180	200	230	230	230	230	230
蒸发损失（160℃，5h），% ≤	1	1	1	1	1	1	1

6.2. 用 途

6.2.1. 铺筑路面

沥青混凝土广泛地用于公路、城市道路、停车场、桥面、跑道以及飞机跑道、铁路轨道床的铺筑。沥青热拌合料由间歇式拌合或连续式拌合机生产。连续式热拌合机包括矿物石料的筛选与分级，然后进入加热混合器中，沥青按4～10%（重量）的量加入，拌合的温度为150～160℃，所得热的混合料可及时拉运现场进行铺面碾压。

近十余年来发展的阳离子乳化沥青具有节省能源、节约资源、改善施工条件、减少环境污染、延长施工季节、提高沥青路面使用寿命等优点，已在不同结构路面上使用，可以节约沥青10～40%，目前中国阳离子乳化沥青年产量达100kt。

中国目前的道路沥青规格标准见表19。

6.2.2. 建筑工程用

用废棉纤维、玻璃纤维或聚酯纤维等做胎，浸渍沥青，并在其表面上覆盖沥青，在其暴露于大气的面上撒布矿石料做成卷材或片材，广泛地用于屋顶建造。在中国已可生产苯乙烯丁二烯共聚物、丁苯橡胶等改性沥青油毡。

使用时，先在屋面上洒布热沥青，同时铺上油毡，一般要铺二层沥青油毡。

近数年来，发展的以聚合物改性的沥青乳胶防水涂料，施工时用刷子涂抹一层涂料，随即铺一层玻璃纤维布，一般防水屋面铺三层玻璃布。在面层上均匀撒上细砂或云母粉，并随即用胶辊往复滚压数次，自然干燥后即可。

中国建筑沥青的规格标准见表20。

表 20 建筑沥青的规格标准

项目	GB 494—85	
	10号	30号
针入度（25℃，100g），1/10mm	10～25	25～40
延度（25℃），cm	>1.5	>3
软化点（环球法），℃	>95	>70
溶解度（三氯甲烷、三氯乙烯、四氯化碳或苯），%	>99.5	>99.5
蒸发损失（160℃，5h），%	<1	<1
蒸发后针入度比，%	>65	>65
闪点（开口），℃	>230	>230
脆点，℃	报告	报告

6.2.3. 工业用途

工业用途十分广泛，据统计约达200种之多，除了公路路面铺筑及建筑工程用外，尚可用于水坝、塘渠的防水、防波堤、码头建筑、水泥的接缝，光学玻璃抛光、管道的防腐、电气绝缘、电池封口、电缆制造、油漆、印刷以及炸药制造，油田化学品的利用如磺化沥青，农业上的保墒、固沙，重负荷机械的润滑等等。

参考文献

[1] "A Glossary of Petroleum Terms", The Institute of Petro-leum, London, 1961.

[2] "Encyclopedia Britannica", 11th ed. vol. 21, Ⅱ, p. 316, Encyclopedia Britannica, Inc., Chicago.

[3] Sequin, A., "Proceedings of the Second World Petroleum Congress", 4, 56, 1937.
[4] Dussek, L., "Trinidad Lake Asphalt", Handeisgeselischaft With Asche & Co., Bremen. Apr. 1981.
[5] Miller, J. S., "The Science of Petroleum", vol. 4, Oxford University Press, New York, 1938.
[6] Redwood, B., "Treatise on Petroleum", 5th ed., vol 1, pp. 208~212, Griffin, London, 1976.
[7] "Statistical Abstracts of the United States", p. 716, U. S. Department of Commerce, Washington, D. C., 1961.
[8] Welborn, J. Y., "Proc. Assoc. Asphalt Paving Technol", vol. 35, p. 19, Minneapolis 1966.
[9] 张艳芳等,石油沥青,(2),1(1987)。
[10] 梁文杰等,同[9],(2),17,(1987)。
[11] Gardner, R. A., *J. Chem. Eng Data*, **4**, 155(1959).
[12] Traxler, R. N, *Chem. Rev.* (19), 119(1936).
[13] Csanyi, I. H., "Proc Assoc. Asphalt Paving Technol.", vol. 27, p. 52, 1958.
[14] Traxler, R. N., *Am. Chem. Soc. Div. Petr. Chem.*, (Preprints)**16**(1), D102(1971).
[15] 梁文杰等,同[9],(2),1(1987)。
[16] 陈秀勋,范耀华,石油炼制,(增刊)90(1985)。
[17] Evans, J. V., *Am. Chem. Soc. Div. Petr. Chem.*, (Preprints)**16**(1), D5(1971).
[18] 于桂珍,范耀华,石油沥青,(1),17~19(1991)。
[19] Garrick, N. W., "Proc Assoc. Asphalt Paving Technol.", vol. 57, pp. 26~40, 1988.
[20] 刘素玉,同[9],(3),21~22(1991)。
[21] 石油化工科学研究院,《渣油及沥青四组分测定及结构组成分析》,北京,1980。
[22a] 刘淑琼,范耀华等,石油炼制,(10),63~65(1986)。
[22b] Williams, J. A., Landel, R. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3701(1955).
[22c] Gaskins, F. H, *Tran. Soc. Rheol.*, (4), 265(1960).
[23] Dickle, J. P., Yen, T. F., *Anal. Chem.*, **39**, 1847(1967).
[24] Van der polel, C., "Building Materials, Their Elasticity and Inelasticity", Interscience Publishers, a Division of John Wiley & Sons, Inc., New York, 1954.
[25] Kheng, T. D., *Institute of Petroleum*, Ip 78-001(1978).
[26] Sisko, A. W., *Highway Research Records*, **67**, 27(1965).
[27] Lammiman, K. A., *Lab. Pract.*, (10), 816(1961).
[28] 沈金安,石油沥青,(4),27(1988)。
[29] Dfeiffer, J. P., Saal, R. N., *J. Phys Chem.*, 44, 139 (1940).
[30] 范耀华,石油沥青,(3),1~9(1988)。
[31] 刘淑琼,范耀华,华东石油学院学报,11,(2)1~7 (1987)。
[32] Fan, Y. H., Chen, X. L., "Roofs and Roofing", Ellis Horowood Ltd., Chichester, 1988.
[33] 丁国靖,范耀华等,石油炼制,(5),42~49(1990)。
[34] 丁国靖,范耀华,刘国祥,石油炼制,(6),54~58(1991)。
[35] 张玉贞,张昌祥等,同[33],(2),14~26。
[36] 亓玉台,刘素玉,范耀华,石油化工,**20**,(5) 336~338 (1992)。
[37] Martin, K. G., 同[14],16,D111.
[38] Peterson, J. C., 同[14]16,D27.
[39] Maccartons, S., "Proc. Assoc. Asphalt Paving Technol", vol 56, pp. 654~687(1987).
[40] Tucket, J. R., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **4**, 61~62(1965).
[41] Hoiberg, A. J., *Ind. Eng. Chem.*, **19**, 450(1980).
[42] Asaoka, S., *Ind. Eng. Chem Process Des.*, **22**, 242 (1983).
[43] Pollack S. A., T. F. Yen, *Anal. Chem.*, **42**, 623(1970).
[44] 张立忠,石油沥青,(4),11~15(1988)。
[45] 姜云焕,石油沥青,(3),58~61(1992)。
[46] 陈惠敏,同[45],(1),1~5。
[47] 黄彭,同[18],(1),51~56。
[48] 苏泽林,同[18],(1)60~61。
[49] 范耀华,同[44],(4),3~4。
[50] 张昌祥,同[44],(4)1~3。
[51] 丁国靖,范耀华,同[44],(4),22~24。
[52] 石油产品专业标准体系表编写组,《石油产品专业标准体系表》,烃加工出版社,北京,1988。
[53] GB 4507~4510—84。
[54] 石油化工科学研究院编,《石油及石油产品分析方法》,中国标准出版社,北京,1988年。
[55] 梁继淦,石油沥青,(1),56~61(1992)。
[56] "Asphalt. Inst Inf. Ser". No. 180, The Asphalt Institute, College Pank, Md., Aug., 1981.
[57] "Asphalt Hot mix Emission Study", Res. Report RR-75-1, The Asphalt Institute, College Park, Md., 1975.
[58] Mole, P. J., "Total Environmental Control of a Modern Asphalt Batching Plan", in "66th Annual Meeting of Air Pollution Control Association", June, 1973.
[59] Sanderson, H. P., "Analysis of Pollution Emitted from Asphalt Plants", ph D. Thesis, University of Minnesota, 1969.
[60] アスファルト, **34**(170), 1992.
[61] Puzinauskas, V. P., "Paper No12, 56. Proc. 7th Conf. on Roofing Technology", Gailhersberg, Md., Apr. 1983.

基本参考文献

1. 柳永行、范耀华、张昌祥编著,《石油沥青》,石油工业出版社,北京,1965年。
2. Pfeiffer, P. H., "The Properties of Asphaltic Bitumen", Elsvier Publishing Company, Amsterdann 1950.
3. 侯祥麟主编,《中国炼油技术》,中国石化出版社,北京,1991年。
4. Traxler, R. N., "Asphalt, Its Composition, Properties and Uses", Reinhold Publishing Co., New York, 1961.

5. Abraham, H., "Asphalts and Allied Substances". D. Van Nostrand Co. Inc., New York 1961.
6. Roofing, Waterprofing and Bituminous Materialo. ASTM "Annual Book of Standards". vol. 04, 04 ASTM Philadelphia.

lianben'an he qita lianbenxier'an

联苯胺和其他联苯系二胺　Benzidine and Biphenyldiamines

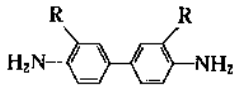
许继儒　吉林化学工业公司染料厂

1.　概述……367
2.　联苯胺……368
2.1.　化学性质……368
2.1.1.　酰化和烷基化……368
2.1.2.　双官能团特性……368
2.1.3.　磺化……368
2.1.4.　硝化……369
2.2.　制法……369
2.2.1.　还原……369
2.2.2.　重排……370
2.2.3.　分离……371
2.3.　工业生产实例……371
2.3.1.　国内锌粉法实例……371
2.3.2.　日本锌粉法一例……372
2.3.3.　德国I.G.公司锌粉法……372
2.3.4.　德国I.G.公司钠汞齐法……372
3.　邻联甲苯胺……372
3.1.　化学性质……372
3.2.　制法……373
3.3.　工业生产实例……373
3.3.1.　日本乙醇溶剂锌粉法……373
3.3.2.　德国I.G.公司锌粉法……373
3.3.3.　国内生产实例……373
4.　3，3′-二氯联苯胺……374
4.1.　化学性质……374
4.2.　制法……374
4.3.　工业生产实例……374
4.3.1.　德国I.G.公司锌粉法……374
4.3.2.　国内制法——锌粉还原法……375
5.　邻联（二）茴香胺……375
5.1.　化学性质……375
5.2.　制法……375
5.3.　工业生产实例……375
5.3.1.　德国I.G.公司Griesheim厂溶剂锌粉法……375
5.3.2.　德国I.G.公司Leverkusen厂锌粉法……376
5.3.3.　国内制法……376
6.　毒性与安全……376
7.　环境保护……377
8.　用途……377
参考文献……378
基本参考文献……379

1.　概　述

联苯胺及其衍生物总称为联苯色基（diphenyl bases）。其中，联苯胺、二甲基、二甲氧基和二氯联苯胺等大量用于制造棉用多偶氮型染料及有机颜料，少量用于无机化学的定性和定量分析以测定各种阳离子和阴离子，而有机化学分析用它核定化合物的物相，在法医学和临床上用它诊断血液，以及在显微镜检测术上用作着色剂。最近10多年报道的联苯胺的新用途中，引人注意的是用作塑料的交联剂，例如它们可明显地增强聚氨酯塑料的耐温稳定性[1]；联苯基对聚酰胺树脂有链补强效应[2]；联甲苯胺用于制作高级聚氨酯的原料，即联甲苯二异氰酸酯[3]。

联苯胺及其衍生物的通式：



① R=H，联苯胺；

② R=CH_3，联甲苯胺(3,3′-二甲基联苯胺)；

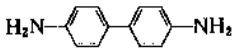
③ R=OCH_3，联(二)茴香胺(3,3′-二甲氧基联苯胺)；

④ R=Cl，3，3′-二氯联苯胺。

以上4种联苯胺化合物，1983年的世界产量达150kt，足以说明其经济重要性。

2. 联苯胺

联苯胺（benzidine，4,4′-biphenyldiamine，paradiaminodiphenyl，*p*，*p*′-bianiline，benzidine base）[92-87-5]，分子式 $C_{12}H_{12}N_2$，分子量 184.24，结构式如下：



从水中析出者为片状或粉状结晶，在空气中逐渐变暗。

据报告，在室温下的联苯胺是3种各向异性晶体长期共存的混合物。将熔融的联苯胺冷却到100℃时沉淀出的是亚稳定态，熔点是125和122℃；而冷却到接近熔点时析出的为稳定态，熔点是128℃。在740mm汞柱（101.3kPa）下的沸点为400～401℃。游离碱式的联苯胺纯品一般是从其硫酸盐制得的。

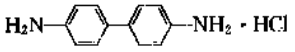
联苯胺属于难溶性物质，各种溶剂溶解1份联苯胺所需的量如下[4]：

溶剂名称	水	乙醚	无水乙醇
溶剂的量，份	2447(12℃) 106.5(100℃)	45(20℃)	13(20℃)

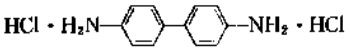
又据报道，1g联苯胺可以溶于5ml沸腾的乙醇，或50ml乙醚中[5]。

联苯胺是2价碱，遇酸形成难溶解的盐。联苯胺单盐酸盐（$C_{12}H_{12}N_2 \cdot HCl$）[14414-68-7]为针形结晶，微溶于水，每100g水可溶解单盐达5.346g；而联苯胺（二）盐酸盐（$C_{12}H_{12}N_2 \cdot 2HCl$）[531-85-1]为片状结晶，易溶于水和乙醇。二盐水解生成单盐和盐酸。联苯胺单硫酸盐（$C_{12}H_{12}N_2 \cdot H_2SO_4$）几乎不溶于水，其在每1000g水中的溶解量如下[6]：

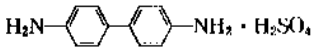
温度，℃	0	25	50	80
联苯胺单硫酸盐，g	0.049	0.098	0.141	0.290



联苯胺单盐酸盐



联苯胺（二）盐酸盐



联苯胺单硫酸盐

联苯胺呈弱碱性，30℃时离解常数 $K_1=9.3\times10^{-10}$，$K_2=5.6\times10^{-11}$。中和热是106.5kJ/mol。

2.1. 化学性质

2.1.1. 酰化和烷基化

联苯胺具有伯芳胺特有的化学性质，如进行酰化和烷基取代，即在其两个N原子上逐步发生酰化和烷基化反应，以制得单、双、三及四酰基或烷基的氨基衍生物。

使联苯胺与冰乙酸回流加热，可生成单乙酰联苯胺（熔点198℃）及*N*，*N*′-二乙酰联苯胺（熔点317℃）。从乙醇和苯的混合溶剂里可析出针状结晶的四乙酰联苯胺（熔点214～215℃）。单苯甲酰联苯胺熔点是203～205℃，双苯甲酰联苯胺熔点是352℃。

将联苯胺溶解于脂肪醇中，以雷尼镍（Raney nickel）为催化剂进行回流加热，可制得*N*,*N*′-双烷基联苯胺，收率极高。联苯胺还可进行完全甲基化反应，生成*N*,*N*,*N*′,*N*′-四甲基联苯胺。

2.1.2. 双官能团特性

联苯胺也具有双官能团特性（如经氧化而变成醌型结构），以及聚合作用。

依据氧化剂的性质和氧化条件，可变成各种醌型结构，因而出现蓝、绿、红色及生成沉淀。利用联苯胺的这些颜色反应可以鉴别许多氧化剂。用氯水处理联苯胺时，呈现红色反应。谨慎地往联苯胺的二硫化碳溶液内加入稀溴水，出现深蓝色，最后转变成绿色，如继续加入过量的稀溴水则水层变为无色，而二硫化碳层转变成暗红色。用铁氰化钾（赤血盐）和重铬酸钾处理极稀的联苯胺溶液，产生深蓝色沉淀。

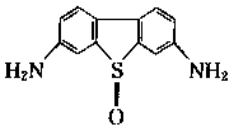
联苯胺被二氧化锰和硫酸溶液氧化时，就变成醌结构。

2.1.3. 磺化

联苯胺发生磺化反应时，依据硫酸浓度和酸量、反应温度和时间的不同，生成各种磺基联苯胺、联苯胺砜及砜磺酸。例如，用2份100%硫酸在210℃对1份联苯胺硫酸盐进行磺化，可制得3，3′-联苯胺二磺酸［3365-90-0］（分子式 $C_{12}H_{12}N_2O_6S_2$，分子量344.37），为四面体片状结晶，不溶于乙醇和乙醚，微溶于沸水。但是2，2′-联苯胺二磺酸［117-61-3］的工业制造不采用联苯胺的磺化法，而是以间硝基苯磺酸的钾或钠盐为原料，在稀的水溶液内用锌粉和氢氧化钠溶液逐渐进行还原，还原结束后随即用盐酸或稀硫酸使还原物料转位而成2，2′-联苯胺二磺酸。它是单斜棱晶，熔融时炭化，几乎不溶于水，不溶于乙醇和乙醚。

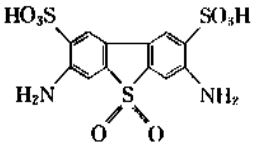
使联苯胺硫酸盐同过量的20～40%发烟硫酸在水浴加热条件下反应，生成联苯胺砜（benzidinesulfone）

[6259-19-4]，分子式$C_{12}H_{10}N_2O_2S$，分子量246.29，结构式如下：



为黄色针状或片状结晶，熔点330～332℃，不溶于沸水、沸乙醇、乙醚和苯。

使联苯胺或联苯胺硫酸盐与40%发烟硫酸在150℃加热条件下反应，生成联苯胺砜二磺酸（benzidinesulfone-disulfonic acid），分子式$C_{12}H_{10}N_2O_8S_3$，分子量406.41，结构式如下：



为浅黄色针状结晶，溶于热水，微溶于乙醇，不溶于盐酸和稀硫酸。

2.1.4. 硝　化

在硫酸中对联苯胺硫酸盐进行硝化时，在氨基间位上的氢原子被硝基取代；而当*N*,*N'*-联苯胺二酰基衍生物经卤化或硝化处理时，则氨基邻位上的氢原子被取代。

联苯胺与亚硝酸反应生成双重氮盐（又叫双偶氮化合物），是使联苯胺系中间体成为重要商品的原因。双重氮盐可与相配的萘酚衍生物、萘胺衍生物以及其他活性化合物相偶合，产生多种有用的偶氮染料。

向水或乙醇中加入联苯胺双重氮盐，煮沸，均易生成4,4'-联苯二酚。联苯胺双重氮盐也发生Sandmeyer反应和Gattermann反应：

$$RN_2Cl \xrightarrow[Cu_2Cl_2]{HCl} RCl + N_2$$

$$RN_2Cl \xrightarrow[Cu]{HCl} RCl + N_2$$

但所生成的卤代烃不纯，往往夹杂有副产品和聚合物。

2.2. 制　法

联苯胺系中间体，无论是实验室小量制备或工业批量生产，都是以硝基芳烃作主要原料，按3段工序进行：

① 将硝基苯还原成联亚胺化合物；

② 联苯胺重排；

③ 联苯胺分离。

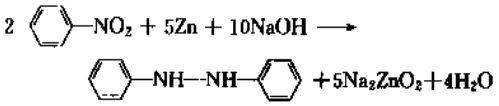
2.2.1. 还　原

硝基苯在碱溶液中还原成二苯肼（hydrazobenzene）。其间包括新生态的亚硝基苯和苯胺（phenylhydroxylamine）的中间缩合及缩合产物氧化偶氮苯在还原作用下生成偶氮苯和对称二苯肼两个过程，如图1所示。

从图1得知，主要副产物是硝基原料单环伯胺（如苯胺），这是由于苯胺继续被还原以及不稳定的二苯肼发生歧化作用所致。

工业生产所用的还原法分述如下。

2.2.1.1. 锌粉还原法　在碱性溶液中，用锌粉使硝基芳烃按下式进行还原：



工业生产时，每批用硝基芳烃500kg或以上。用邻二氯苯或溶剂石脑油以及甲醇或乙醇作溶剂，其用量以能使生成的1,2-亚肼基化合物（RNHNHR）保存于溶液内为宜。先将硝基芳烃溶解于溶剂中，然后加入锌粉并搅拌成悬浮状，接着加入40～50%氢氧化钠溶液，使之变成乳化液。锌粉用量一般要超出理论量的50%，而40～50%氢氧化钠溶液加入量则很少，只是理论量的2～10%。这是因为反应中生成的锌酸钠水解，迅即生成氢氧

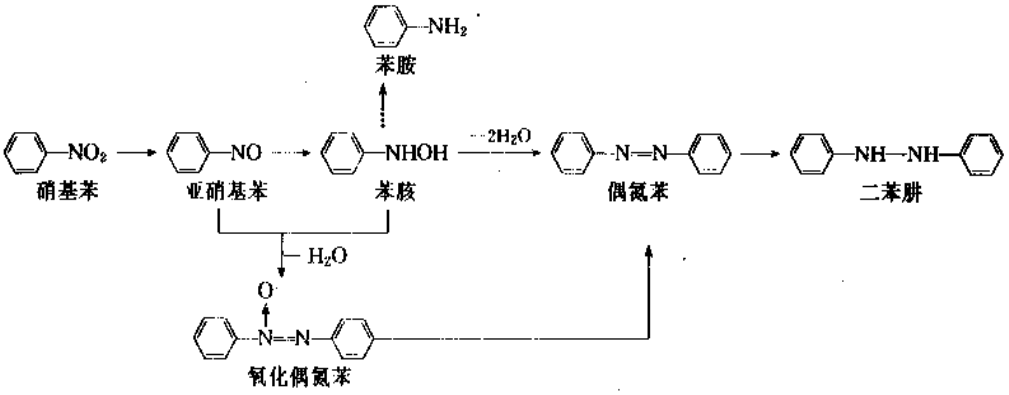


图1　硝基苯还原反应过程

化钠：

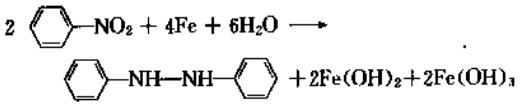
$$Na_2ZnO_2 + H_2O \longrightarrow 2NaOH + ZnO$$

锌在浓碱液内的还原反应是放热反应，可将锌粉或/和碱液分批次加入，同时视硝基芳烃的不同调节反应温度在80到120℃之间。例如，硝基苯因不会导致过还原，反应温度可稍高些，而邻烷基硝基苯和邻烷氧基硝基苯则要稍低些。在许多生产中只需加入少量的锌粉和水就可顺利完成还原反应，并使氧化锌转变成氢氧化锌。

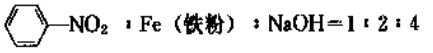
待偶氮苯阶段物料的红色消失时，始达还原反应终点。此时稀释物料或不稀释，用热水使二苯肼从氢氧化锌溶液中分离出来。一般是将二苯肼液层不经中间离析，直接送往联苯胺重排工序。由于氢氧化锌液层内可能含有未反应完的锌粉，可利用新鲜溶剂萃取，以提高还原收率。用减压蒸馏或蒸汽蒸馏处理已萃取过的氢氧化锌，然后加工成锌盐或烘干成氧化锌。

锌粉还原法可用于制备各种1，2-亚肼基化合物，迄今仍是工业上最重要的制备方法。但锌粉价格昂贵。

2.2.1.2. 铁粉还原法 用铁粉还原法制二苯肼的反应式如下：



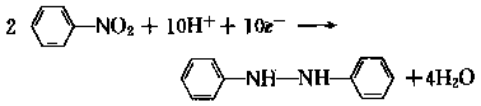
此法在生产应用上的改进，自1900年以来一直在研究，但此法仍未获得重要位置。原因一是对还原剂的要求：将车床的铸铁屑先经60%烧碱液浸蚀处理，再粉碎到一定细度；或用蒸汽分解羰基铁而制得纯铁粉；或用含金属碳化物的铁粉；或用富硅铁的铁粉。其次是在还原反应期间，为了防止出现过还原，需一直保持氢氧化钠溶液为高浓度，有时甚至还需提高。还原温度为100～120℃，原料用量的摩尔比为：



使用高硅铸铁粉作还原剂，将硝基苯还原成二苯肼的收率为88～92%[7]。由于从浓碱铁泥中分离出二苯肼操作困难，故铁粉法不常用于制二苯肼的取代产物。

2.2.1.3. 钠汞齐还原法 德国I.G.公司Leverkusen厂曾用此法，分两步还原。第一步，先在两台立式圆柱形镍制还原器内用水或氢氧化钠溶液将硝基苯配制成悬浮液，与由20000A卧式水银电解槽输入的70～100℃钠汞齐在100℃反应生成偶氮苯，虽是间歇还原，但不影响电解槽的连续运转。趁热分离出生成的偶氮苯，并用水洗涤。由于碱蚀致脆缘故，反应器的使用寿命只有18个月。第二步是用锌粉在烧碱内的悬浮液将偶氮苯还原成二苯肼。第一步还原也可直接制出二苯肼，但因排放出物料后还原器内总有残余物，遇到下批流入的硝基苯发生剧烈反应，技术上认为不可行。再者，有杂质带入，且水银的乳化效果也不好[8]。

2.2.1.4. 电解还原法 电解还原法又称电化学还原法，就是用电解将硝基苯和其有关化合物还原成苯肼或相应产物。此法已成功地应用于生产，其代表反应式为：



将装有阴极、隔膜及阳极的电解槽按卧式布置（将各槽依次排放），或立式布置（将各槽依次上下衔接）。

电解还原效率是否令人满意，大多取决于阴极的表面结构，作为阴极的铁板用海绵铅包着时比用光亮的铅皮包着时可能会减少过还原作用。将硝基化合物加到8～10%氢氧化钠溶液内，剧烈搅拌成悬浮液，作为阴极电解液。此外，为了减少由于过还原作用生成苯胺副产物，要慢速均匀地加入硝基苯，或者在乳化前往硝基苯内掺入惰性溶剂（如乙醇、甲苯等）作为稀释剂。但为了保证阴极电解液与在其上面的阳极室隔离，要视电解槽的几何形状使用相对密度大的稀释剂，如经过氯化处理的苯、甲苯或萘。

阴极与阳极间的隔膜用水泥或专用的陶瓷材料制成。用铅板或涂PO_2层的铁板作阳极，或为改进产率用镀镍的铁板作阳板。将阳极放在10%氢氧化钠溶液内，构成阳极电解液。

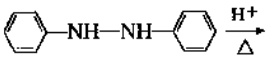
电解还原的温度为65～90℃，电压为9～10V，电流密度约为20A/dm²。如果在只有50%的起始原料（硝基化合物）转变为二苯肼时中断电解还原，从技术上看不仅还原效率令人满意，而且成本也低于锌粉还原法。

用电解还原法可将硝基苯、2-氯硝基苯、2，5-二氯硝基苯、2-硝基甲苯以及2-硝基苯甲醚等分别还原成相应的二苯肼系列产物，收率为70～90%[7]。

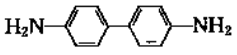
二苯肼在含有少量硫化铵的乙醇中重结晶后，为无色片状结晶，熔点126～127℃，难溶于水，不溶于乙酸，但溶于乙醚和乙醇。二苯肼对空气敏感，遇空气则被氧化成偶氮苯。它与硝基苯反应也生成偶氮苯。

2.2.2. 重 排

二苯肼在无机酸溶液中发生分子内部重排作用而生成联苯胺，叫做联苯胺重排（benzidine rearrangement）。此反应有重大意义。重排是制备联苯胺系产物的第二步化学单元作业：



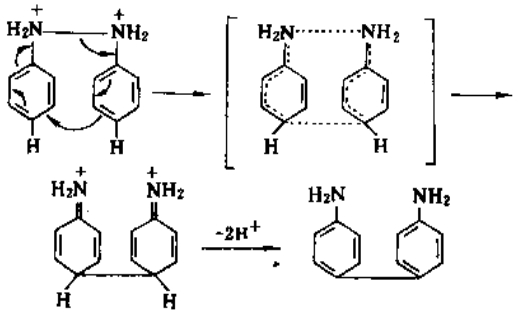
二苯肼



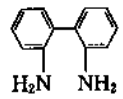
联苯胺

联苯胺重排是在N—N键断裂时，两个苯核的对位

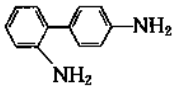
单氨盐或双氨盐发生质子化作用，如下式所示：



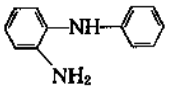
在工业生产中有4种副产物：由邻位重排而成的痕量的邻联苯胺，由邻位、对位重排而成的察觉量的2，4′-二氨基联苯，半重排的2-氨基二苯胺和4-氨基二苯胺。这4种副产物中4-氨基二苯胺是主要杂质，含量多达15%，目前尚无适当的工业用途。



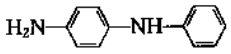
邻联苯胺



2，4′-二氨基联苯

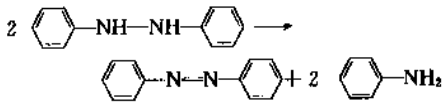


2-氨基二苯胺



4-氨基二苯胺

除钠汞齐还原法外，一般在重排单元操作前勿须从热溶液分离出二苯肼。视二苯肼上取代基的不同选用无机酸，如10～30%盐酸或20～80%硫酸，或二者的混合酸。转位温度不能高于所需合适温度，否则会使收率下降，如邻联（二）茴香胺为0～5℃，而热敏感性差的联苯胺为100℃。由于二苯肼系化合物对空气敏感，在高温下重排时易被氧化成偶氮苯及相应的单环胺：



因此，在进行重排操作中加入某些还原剂，如保险粉或锌粉，就能减少联苯胺产品中的偶氮苯杂质含量。联苯胺系化合物的收率应为70～95%。

2.2.3. 分　离

联苯胺重排作业中最重要的阶段是联苯胺碱或盐的形成。它与成品的直接分离和间接分离有关，就是用氯化钠或硫酸钠的盐析法将产品直接析出为联苯胺双盐酸或联苯胺硫酸盐；或者使用稀碱液如氢氧化钠溶液或氨水，先转变成联苯胺游离碱。由于副产品苯胺和2，4′-二氨基联苯，不论是其游离碱还是盐的溶解度均大于联苯胺游离碱或盐，故容易被分离掉。最后只有偶氮苯类化合物存留在经过酸提取的惰性溶剂里，将偶氮苯随溶剂一同返回到还原过程利用。

2.3. 工业生产实例

介绍几种采用锌粉还原法和钠汞齐还原法的工业生产实例。锌粉还原法的工业生产反应过程见图2。

2.3.1. 国内锌粉法实例[9]

（1）还原操作　向还原锅内加入硝基苯200kg和12～13%氢氧化钠溶液180kg，搅拌，升温到95℃，慢慢加入锌糊406kg（锌粉：水＝1：0.9），控制温度在100～105℃。加毕，降温到95℃。于90～95℃逐渐加入锌糊约200kg，直至物料泛白告终。降温到3℃，在4.5h内经喷雾装置先快后慢加入30%盐酸约900L，控制物料温度在3～7℃，直至pH值为5.8。然后过滤，洗涤滤饼至中性，得二苯肼。滤液用于回收锌盐。

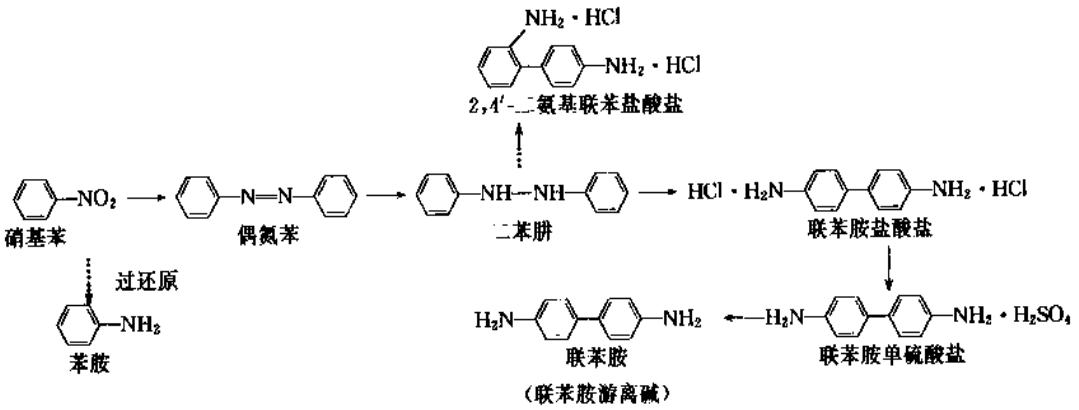


图2　锌粉还原法制联苯胺的工业生产反应过程

(2) 重排、分离操作 往转位锅中加入30%盐酸300L、碎冰约400kg，降温到0℃，在30min内逐渐加入二苯肼滤饼，控制反应温度在0～4℃。加毕，搅拌12h。加水至物料体积达4500L，加热至95℃，并于95～97℃蒸煮2h。降温到86℃，并于85～87℃、45～60min内加入96～98%硫酸225kg。自然降温至80℃，再强制降温至40℃，过滤，以0.5%稀硫酸溶液200L洗涤滤饼。得联苯胺硫酸盐湿品，为浅灰色膏状物，含量(以联苯胺游离碱计)为26%以上，总收率达82.5%。

2.3.2. 日本锌粉法一例

(1) 还原操作 往还原锅里加水360kg、35%氢氧化钠溶液100kg及硝基苯246kg，开动搅拌器，转速为80～100rpm。在60～70℃时加入锌粉约50kg，由于反应放热，使物料升温到100℃，在保持反应温度为100～105℃的情况下，每次加入锌粉4～5kg，约经5～7h，锌粉加到约290～310kg时，有偶氮苯的红色结晶出现。减少补加锌粉的量，每次加入1～2kg，直至红色几乎消失时为止(此时加入的锌粉共约380kg)。把搅拌器转速减到30rpm，搅拌2～3h，就将偶氮苯还原成白色结晶状的二苯肼。冷却到30～40℃，加水1m³，用旋转筛式分离机除去氧化锌(第一段筛孔120网目，第二段筛孔150网目)，将氧化锌溶液泵送到回收车间。

(2) 重排、分离操作 在木槽内预置盐酸480kg和冰水1400kg，加入二苯肼，在10～30℃搅拌5～10h，然后在2h内升温到80～90℃。过滤，往滤液里加入芒硝280kg(或硫酸100kg)，数小时后完全析出联苯胺硫酸盐。过滤，洗涤，得联苯胺硫酸盐(以100%计)225kg。

若要制成联苯胺游离碱，就将膏状的联苯胺硫酸盐与3～4倍水混合，在70℃左右加入35%氢氧化钠溶液185kg，搅拌，冷却，过滤水洗。总收率为80%。

2.3.3. 德国I.G.公司锌粉法

(1) 还原操作 用容积1m³的偶氮还原锅2台，往每台锅内加入硝基苯610kg和50%氢氧化钠溶液4kg，加热到85℃，徐徐补加50%氢氧化钠溶液32kg，每次加入5～6kg。然后在85～95℃时加入锌粉700kg，搅拌1h，即还原成偶氮苯。取样，涂于铜棒上变脆始为终点。

预先在容积3m³的还原锅中加入80℃的热水1.2t，将上述两台锅的偶氮物料排入后，在85～95℃时慢慢加入锌粉340～380kg，约经8h加完，搅拌1h，即还原成二苯肼。然后通过分解器(disintegrator)转送入脱锌锅中，一边剧烈搅拌，一边在20～25℃时加入19°Bé盐酸，直至刚果红试纸变蓝为止。过滤，将回收的滤液送往立德粉(lithopone)厂制硫酸锌原料。

(2) 重排、分离操作 预先往重排锅中加盐酸2750kg，并用水冲稀到10m³，在10～15℃时将4批量的二苯肼徐徐加入，转位时间约需50h始达终点。然后通入直接蒸汽和水，使物料体积为14.5m³及温度为80℃，过滤。在20℃往滤液内加入相当于滤液体积8.5%的氯化钠，析出联苯胺盐酸盐，然后过滤，用10%氯化钠溶液洗涤。因滤液中含有5～10%盐酸盐，需加入50%硫酸使产物转变为不溶性的联苯胺硫酸盐，析出沉淀后，过滤，水洗。总收率为85%。

2.3.4. 德国I.G.公司钠汞齐法

生产流程是先用钠汞齐法将硝基苯还原成偶氮苯，再用锌粉法还原成二苯肼。

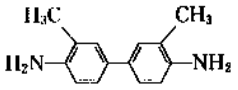
钠汞齐还原法装置如下：还原槽容积为750L，附有镍制衬里、镍制冷却盘管及镍制搅拌器，搅拌器转速为80rpm，与槽底的间隙为3mm。槽外部全体保温。槽与钠汞齐池共需汞1300kg，每小时循环汞量约700L。钠汞齐池是内衬橡胶的条型铁槽，长14m，宽60cm，阴极是汞，阳极是石墨，操作电压4.8～4.9V，电流20000A。

预先将硝基苯120kg和水90L在还原槽内混合，接通钠汞齐循环装置，通入钠汞齐后先保持槽温为30℃，从钠汞齐池输入约0.2%钠汞齐液，与硝基苯接触，随着还原反应的进行，补加水200L，在70℃将糊状物尽量溶解。所得溶液内含有偶氮苯75～90%、二苯肼5～15%、苯胺2～3.5%及硝基苯3～8%，并同时生成55%氢氧化钠溶液。

在反应中生成的淤渣必须分离掉。用钠汞齐处理时难以形成淤渣，为了考虑回收汞的方便，要用锌粉法再将偶氮苯还原成二苯肼。

3. 邻联甲苯胺

邻联甲苯胺(*o*-tolidine)[119-93-7]，化学名3，3′-二甲基-4,4′-联苯二胺，或简称3,3′-二甲基联苯胺，分子式$C_{14}H_{16}N_2$，分子量212.30，结构式如下：



熔点130℃。从乙醇结晶析出者为珍珠母片状，熔点129℃，无色(工业级为棕色光片状)。微溶于水，易溶于乙醇和乙醚。属二元胺碱，在30℃时，$K_1=6.2\times10^{-9}$，$K_2=2.9\times10^{-10}$。

3.1. 化学性质

邻联甲苯胺曝露于空气中，微弱着色，在化学上是抗水性的。邻联甲苯胺由于氧化发生许多显色反应，如曝置于溴气或氯气中生成浓蓝色，这些显色反应如联苯胺那样是许多检验和测定的基础，例如用于检测空气或水中的氯含量、检测硝酸盐类以及过氧化氢。

这些显色反应可用来检测邻联甲苯胺，例如用

0.1N 亚硝酸钠标准溶液定量滴定邻联甲苯胺的含量，方法与联苯胺的定量检测法相同。

也可利用上述显色反应测定尿中邻联甲苯胺的含量，方法是用2,4-二氯异丙基苯提取尿中邻联甲苯胺化合物，再以1,2-萘醌-4-磺酸钾盐将其转化成邻联甲苯胺[10]。另外根据邻联甲苯胺与溴化氰的显色反应，可找出一种检定尿中邻联甲苯胺含量的快速简易法[11]。这两种方法的检定极限均为0.05mg/kg。

邻联甲苯胺与无机酸反应生成盐。如邻联甲苯胺单盐酸盐（$C_{14}H_{16}N_2 \cdot 2HCl$），片状结晶，在12℃时1份单盐酸盐溶于112.4份水；邻联甲苯胺双盐酸盐（$C_{14}H_{16}N_2 \cdot 2HCl$）[612-82-8]结晶形，在12℃时1份双盐酸盐溶于17.3份水；邻联甲苯胺单硫酸盐（$C_{14}H_{16}N_2 \cdot H_2SO_4$），针形或片状结晶，水溶解性小，在20℃时0.12g单硫酸盐溶于100ml水，如果水中含有盐酸，可溶解较多些；邻联甲苯胺双硫酸盐（$C_{14}H_{16}N_2 \cdot 2H_2SO_4$）[64969-36-41]，结晶形，微溶于水。

从邻联甲苯胺可制成其单磺酸和双磺酸，以及邻联甲苯胺-6,6′-砜。

3.2. 制　法

用邻硝基甲苯制备邻联甲苯胺的方法有锌粉碱性还原法、电解还原法及催化还原法。先生成2,2′-二甲基偶氮苯，再经稀盐酸或20%硫酸在5～50℃进行分子重排，可以分离出邻联甲苯胺或其双盐酸盐。反应过程见图3。

3.3. 工业生产实例

3.3.1. 日本乙醇溶剂锌粉法

往容积为3m³的还原锅中投入邻硝基甲苯250kg、乙醇325kg、37%氢氧化钠溶液150kg及水250kg，加热至沸腾，在沸点81～83℃每次加入少量锌粉，约在7h内共计加入375kg，然后继续搅拌1h。常温过滤，从滤液中回收乙醇，滤饼是2,2′-二甲基苯肼及氧化锌。将滤饼加到冰水中，在20℃时加入40%硫酸约1500kg，以溶解氧化锌。然后过滤出2,2′-二甲基二苯肼，加到容积为9m³的木槽内，投入冰水2.5t及盐酸300kg，在20～30℃搅拌1h，再慢慢加热，在2h内升温到80℃。过滤，滤液是邻联甲苯胺盐酸盐。往滤液内加入硫酸钠225kg，析出邻联甲苯胺单硫酸盐沉淀。在35～40℃过滤，水洗后将滤饼加到2m³水中，混合均匀，加入稀氢氧化钠溶液至呈现碱性。加热到80℃以析出邻联甲苯胺，冷却后过滤，洗涤，干燥。得产物143kg，收率74.2%。

3.3.2. 德国I.G.公司锌粉法

(1) 还原操作　往还原锅中加入乙醇125kg、溶剂石脑油50kg及锌粉300kg，在35～40℃时边搅拌边加入50%氢氧化钠溶液5kg和邻硝基甲苯80kg，加热至沸腾，在保持沸点80～82℃的条件下，每次少量交替地加入50%氢氧化钠溶液共计20kg及邻硝基甲苯共计170kg。在到达偶氮还原终点之前蒸馏出乙醇，补加溶剂石脑油300kg。到达偶氮还原终点时，补加溶剂石脑油150kg、锌粉70kg及水15L，在95℃还原成2,2′-二甲基二苯肼。然后加入溶剂石脑油300kg，在95℃时将2,2′-二甲基二苯肼全部溶解后，加水100L，静置以使氧化锌凝结。从还原锅底经过滤网排出物料，收集石脑油溶液。另用溶剂石脑油300kg萃取氧化锌滤饼，再用石脑油300kg萃取，将此次的萃取液留作下批操作用。

(2) 重排、分离操作　将富含2,2′-二甲基二苯肼的石脑油溶液注入重排槽中，在45℃时加入水100L和40%亚硫酸氢钠溶液30kg。注加22.5%稀硫酸970kg后，加水800～900L，在55～60℃搅拌2h。然后逐渐升温到75℃，加浓纯碱溶液至呈现碱性，搅拌后，静置分层，抽出下层硫酸钠溶液。用水600L洗涤后，边搅拌石脑油溶液边冷却，使邻联甲苯胺结晶析出。过滤，用石脑油洗涤，然后用水洗。在160～170℃脱水后，于减压至15mm汞柱（2.0kPa）条件下蒸馏出邻联甲苯胺，使凝固成4in（10.2cm）厚，锤破粉碎。收率83%。

3.3.3. 国内生产实例

此工艺是为生产色酚AS-G染料中间体而制定的。

(1) 还原操作　往还原锅中加入乙醇110L，在搅拌下加入锌粉210kg、新鲜混合溶剂[200号溶剂油：二甲苯=6：4（体积）]60L及邻硝基甲苯50L。加热至45℃，

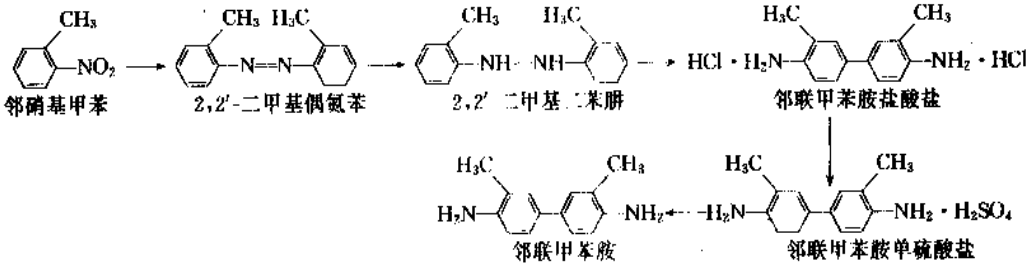


图3　制备邻联甲苯胺反应过程

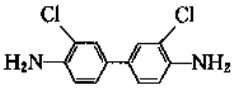
于2h左右加入50%氢氧化钠溶液15L和邻硝基甲苯150L。借反应热升温至85℃，在85～96℃蒸出乙醇，保温3h(包括蒸馏)。加入回收的混合溶剂300L，在90～95℃于2h内分批加入锌粉50kg、水16L及回收的混合溶剂300L，加毕，保温至物料泛白，再加入回收的混合溶剂200L，在95℃保温0.5h，加水70L，搅拌10min，静置0.5h，分层后将上层溶剂用真空抽至重排锅。对于下层物料，用回收的混合溶剂在95℃萃取两次，每次300L，萃取液加入重排锅。加工锌渣以回收锌盐。

(2) 重排、分离操作　往重排锅中加水83L和亚硫酸氢钠8.65kg，在40～45℃于30～45min内加入22.5%稀硫酸580L，再加水620L。升温至65℃，在65～70℃保持6h。继续升温至75℃，并保持1h。加入29.5%纯碱溶液约320L至pH值9～10，同时升温至90～95℃，保温0.5h。降温至60～65℃，静置0.5h，排弃下层废水。过滤溶剂层，滤液净化回收利用，滤饼用水洗至中性，得3,3′-二甲基联苯胺106kg左右。总收率为80%。

4. 3,3′-二氯联苯胺

3,3′-二氯联苯胺(3,3′-dichlorobenzidine，3,3′-dichloro-4,4′-biphenyldiyldiamine)[91-94-1]，1932年才问世，迄今已成为最重要的联苯胺系中间体，在有机颜料中形成色泽鲜、牢度好、价格廉的联苯胺黄系颜料。

3,3′-二氯联苯胺分子式$C_{12}H_{10}N_2Cl_2$，分子量253.13，结构式如下：



熔点132～133℃，从乙醇或苯析出者为带棕色光的针状结晶，工业品外观颜色为浅棕到紫色。不溶于水，易溶于乙醇、苯及冰乙酸。

4.1. 化学性质

3,3′-二氯联苯胺的硫酸盐、硝酸盐及草酸盐均微溶于水，将其曝露于空气中时几乎不变色，在化学上是抗水性的。与氧化物如溴水、重铬酸钾及三氯化铁反应均生成绿色。与黄金反应生成绿色，黄金在水中的含量即使只有1/5000000，仍能检验出来。

在稀乙醇溶液中用乙酸酐处理3,3′-二氯联苯胺，可制得*N*-乙酰-3,3′-二氯联苯胺和*N*，*N*′-二乙酰-3,3′-二氯联苯胺。3,3′-二氯联苯胺在稀盐酸溶液中与亚硝酸钠发生双重氮化反应，就这一性能来讲，它与联苯胺和邻联甲苯胺同样可用于制造有机染料和颜料。

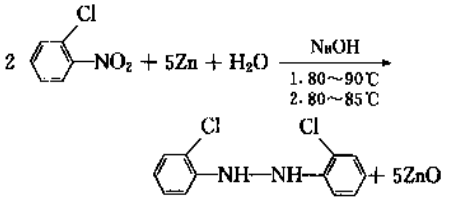
3,3′-二氯联苯胺双盐酸盐($C_{12}H_{10}N_2Cl \cdot 2HCl$)[612-83-9]，微溶于水，易溶于乙醇。过去曾以其无色到浅灰色的结晶粉末状行销于市场。

用0.1*N*亚硝酸钠标准液滴定3,3′-二氯联苯胺的稀盐酸溶液，可定量分析3,3′-二氯联苯胺的含量。用氯胺(NH_2Cl)比色法可以检测人尿中3,3′-二氯联苯胺的含量，检测极限是0.1mg/kg[1]。

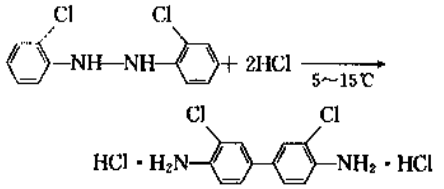
4.2. 制法

3,3′-二氯联苯胺是由邻硝基氯苯在氢氧化钠溶液中经锌粉还原成2,2′-二氯苯肼，接着在稀盐酸或稀硫酸中经重排而成。因锌粉原料价格贵，可改用甲醛还原法或催化加氢法，可是产品质量和收率均不如锌粉还原法，因此必须回收利用氢氧化锌。其反应式如下：

① 还原



② 重排、盐析



4.3. 工业生产实例

4.3.1. 德国I.G.公司锌粉法

(1) 还原操作　将邻硝基氯苯250kg和50%氢氧化钠溶液1L加在还原锅中，加热到80℃，慢慢加入85～88%的锌粉230～250kg，每次加入约5kg，在12～14h内加完。在此期间通过还原锅夹套冷却，以保持物料温度为80～90℃，同时注流加入50%氢氧化钠溶液16L，继续搅拌2h直至还原成偶氮苯为止。此时往物料中加水100～150L，然后一边再加水100～150L，一边在80～85℃下每次加入少量锌粉，在8～10h内共加入80～85kg，继续搅拌，必要时(取试样，与甲苯混合后没有出现颜色时)补加锌粉。用水稀释物料到1m³，冷却到20～25℃后，通过分解器将物料送到除锌槽。用水或含锌盐的洗液稀释物料，然后在25℃左右一边剧烈搅拌，一边加入19°Bé盐酸，以溶解氧化锌。过滤、洗涤。将滤液送到制锌钡白(lithopone)工厂作原料，滤饼是2,2′-二氯二苯肼。

(2) 重排、盐析操作　往容积为5m³并附有铅制冷却盘管的转位槽中投入19°Bé盐酸1m³，冷却到5℃，在此温度下徐徐加入由两批还原制得的2,2′-二氯二苯肼。

在 5～10℃时保持 24～30h，然后在 10～12h 内升温到 15℃，搅拌直至终点（取样，过滤，用苯萃取滤饼。使萃取液与浓盐酸混合、摇动，如没有沉淀析出，即为终点）。用水将物料稀释 1 倍，过滤。取滤液试样，加精盐，如没有沉淀出现，就将滤液排掉。将粗制 3,3′-二氯联苯胺双盐酸盐滤饼投置于水中，调整物料体积为 5～6m³，加热到80～90℃，溶解后，往滤液内加入精盐 500～600kg，盐析后过滤。滤饼用于制造有机颜料和染料。收率为 78%。

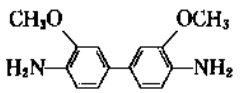
4.3.2. 国内制法——锌粉还原法[9]

(1) 还原操作　往还原锅中投入邻硝基氯苯 240kg，加热至 75℃，在搅拌下加入 50～51%氢氧化钠溶液 2L。然后于 84～90℃将 50～51%氢氧化钠溶液 15.2L 和锌粉 184kg 每次均少量地交替加入，加毕，在 95～97℃保温 1.5h。加水 160L，于 80～85℃分批加入锌粉 100kg 和水 90L，加毕，保温 1h。加水 400L，降温至 40℃，加入 5.4kg 亚硫酸氢钠，降温至 0℃，并在 0～5℃时经喷雾装置先快后慢地加入 40%稀硫酸 725～730L，于 3.5h 内加完。中和至 pH 值为 5.5～5.8，过滤，水洗至中性。滤饼是 2,2′-二氯二苯肼，滤液加工回收锌盐。

(2) 重排、盐析操作　往重排锅中投入工业浓盐酸 1000kg，降温至 10℃，并在 10～25℃下于 2h 内将滤饼全部加完。于 15～25℃搅拌 20h，加水至体积达到 5250L，在 2h 内升温至 95℃（在 60℃时加入硅藻土 30kg 和活性炭 5～10kg），保温 1h，再静置 1h 于 90～95℃过滤。滤渣弃去，滤液输入盐析锅中，在 63～67℃下于 15min 内加入精盐 900kg。降温至 37℃，过滤。用相对密度 1.15 的盐水约 600L 洗涤滤饼，抽干，得 3,3′-二氯联苯胺双盐酸盐。总收率为 70%。

5. 邻联（二）茴香胺

邻联（二）茴香胺（*o*-dianisidine）[119-90-4]，又名 3,3′-二甲氧基联苯胺（3,3′-dimethoxybenzidine），分子式 $C_{14}H_{16}N_2O_2$，分子量 244.30，结构式如下：



有两种结晶形，罕见的针状熔点 133℃，常见的是从稀乙醇溶液中析出的板状或叶片状，熔点 137～138℃。工业品为带浅紫色调的结晶。难溶于冷水，稍溶于热水，适量溶于沸水，溶于乙醇、乙醚、氯仿、丙酮及苯。纯品在空气中曝置稳定，但商品则变为紫色。对水无作用，但对氧化剂敏感。

邻联（二）茴香胺双盐酸盐（$C_{14}H_{16}N_2O_2 \cdot 2HCl$）[20325-40-0]，为棱柱体结晶，熔点 272℃（分解），易溶于热水，难溶于冷水和乙醇。邻联（二）茴香胺单硫酸盐（$C_{14}H_{16}N_2O_2 \cdot H_2SO_4$），为从水中析出的坚硬短针状棕色结晶。

5.1. 化学性质

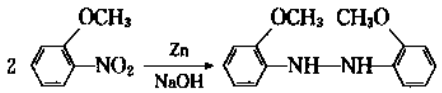
邻联（二）茴香胺与联苯胺、邻联甲苯胺相同之点，是与许多种氧化剂如铜、钴及金等离子发生颜色反应。可以碘化钾和淀粉试纸作指示剂，用 0.1*N* 亚硝酸钠溶液定量滴定邻联（二）茴香胺的纯度。检测尿内的邻联（二）茴香胺的方法是，用有机溶剂萃取尿后，用 1,2-萘醌-4-磺酸钾盐溶液检测[10]。另一个快速简易的测定法是依据溴化氰与邻联（二）茴香胺的颜色反应，检测极限为 0.05mg/kg[11]。

邻联(二)茴香胺的游离色基和双盐酸盐均以湿品供应市场，含水量为 10～30%，用于制作双偶氮型染料和颜料。

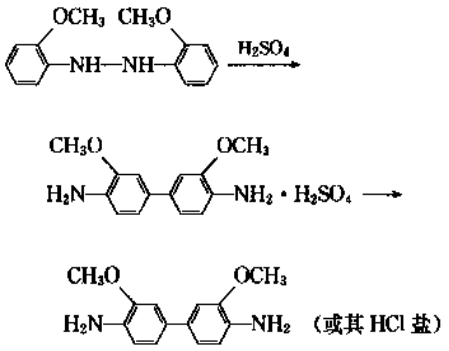
5.2. 制　法

邻联（二）茴香胺的制法与联苯胺的制法相似，目前国内仍以锌粉还原法为主。其反应式为：

① 还原



② 重排、盐析



5.3. 工业生产实例

5.3.1. 德国 I.G. 公司 Grtesheim 厂溶剂锌粉法

(1) 还原操作　往还原锅中投入乙醇 125kg、溶剂石脑油 50kg 及锌粉 280kg，混合后加热到 80℃，加入邻硝基苯甲醚 80kg 和 50%氢氧化钠溶液 5kg。搅拌后，将 50%氢氧化钠溶液 20kg 和邻硝基苯甲醚 170kg 每次均少量、交替地加入，在还原到偶氮苯终点之前，将乙醇蒸

馏出来，并加入溶剂石脑油300kg以补充之。还原结束后，加溶剂石脑油300kg以溶解2，2′-二甲氧基二苯肼。加水100L，静置，使氧化锌凝聚成粗粒状。从提取槽底排出石脑油层，经过筛网过滤，收集所抽出的滤液。另用溶剂石脑油300kg在45℃提取氧化锌，合并抽出液。最后用溶剂石脑油150kg提取，并抽出液留作下批提取用。

(2) 重排、分离操作　往重排槽内投入23.5%稀硫酸1030kg和40%亚硫酸氢钠溶液30kg，冷却到20℃，将2,2′-二甲氧基二苯肼的石脑油溶液慢慢加入，加毕继续搅拌2h。然后将重排制得的3，3′-二甲氧基联苯胺单硫酸盐物料用水800L稀释，一边升温至90℃，一边加入浓纯碱溶液，使物料呈现弱碱性。搅拌后分层，排除下层的亚硫酸钠溶液，用热水600L洗涤。排放洗液，冷却石脑油部分，析出3，3′-二甲氧基联苯胺。过滤，用石脑油洗涤，然后用水洗，再经水蒸气蒸馏，真空干燥，粉碎。收率为76%。

5.3.2. 德国I.G.公司Leverkusen厂锌粉法

(1) 还原操作　将邻硝基苯甲醚250kg和50%氢氧化钠溶液1L加入还原锅中，加热到75℃后，分批少量交替地在18～20h内加完锌粉235kg和50%氢氧化钠溶液14L，其中最初加料的6～7h维持物料温度75℃，以后的6～7h 78℃，最后的6～7h 80℃。继续还原至偶氮苯的终点。为了还原成2,2′-二甲氧基二苯肼，于80℃用约10h加水150～200L，再在10～12h内慢慢加入锌粉80～85kg。在加锌粉期间，因需维持物料为糊状，要补加适量的水，并注意保持物料温度在最初的5～6h为75～80℃，其余5～6h为70～75℃。然后用水稀释反应物料，冷却到20℃，将物料经分解器排放入脱锌槽中，在10℃下往槽内徐徐加入30°Bé硫酸1～1.1m³，注意加完1/3酸量后，物料温度下降到5～6℃。过滤、水洗，滤饼是2,2′-二甲氧基二苯肼，从滤液回收锌盐。

(2) 重排、盐析操作　往重排槽中投入水550L，30°Bé硫酸575L。冷却到0～5℃，加入滤饼，并于0～5℃搅拌15～20h，析出3,3′-二甲氧基联苯胺单硫酸盐沉淀。过滤，将滤饼卸入溶解槽中，加入工业盐酸约60L，直接通入蒸汽和水，使物料温度达到80℃及物料体积为1.6～1.7m³，溶解完全后趁热过滤。往滤液内加冰150kg和精盐100kg，析出沉淀。过滤，滤饼为精制的3,3′-二甲氧基联苯胺双盐酸盐。将粗制品母液和精制母液合并，加食盐盐析。过滤，使滤饼与5倍量的95%乙醇溶液在70℃共热1～2h，然后冷却到15℃，过滤出3,3′-二甲氧基联苯胺双盐酸盐，保存以加入下批重排的物料中。收率为75～80%。

5.3.3. 国内制法[9]

(1) 还原操作　往还原锅中加入邻硝基苯甲醚234kg，在搅拌下加入50～51%氢氧化钠溶液2L，加热至65℃，将锌粉185kg及50～51%氢氧化钠溶液14L分批少量交替加入，在加料期间控制物料温度为74～80℃。加毕，在80～85℃保温1.5h，加水130kg，搅拌15min。再于80～85℃分批加入锌粉105kg和水180L，直至淡柠檬色结晶出现，保温0.5h。加水400L，降温到35℃，经180目分离筛分离出氧化锌，得2,2′-二甲氧基二苯肼。

(2) 重排、盐析操作　往转位锅中加入碎冰700kg和浓硫酸360kg，于0～6℃在45～60min内加入2,2′-二甲氧基二苯肼，保持4h。调整酸度在180～200g/L，待物料自行升温至室温，保持18h。在1h内升温至40～45℃，保持2h。再于1h内升温至60～65℃，保持1h。加水约1000L，在2h内升温至95℃，并于93～97℃于1.5h内均匀加入精盐750kg，加毕，自行降温至60℃，再强制降温至40～41℃。过滤，以饱和食盐水600L洗涤滤饼，得3,3′-二甲氧基联苯胺双盐酸盐145kg左右。收率为75～80%。

6. 毒性与安全

美国《职业安全与健康标准条例》宣布的14种致癌的芳香族硝基化合物和胺类中有联苯胺和3,3′-二氯联苯胺[12]。两者均为染料和颜料的重要中间体。在70年代后期，美国、西欧、日本及中国先后宣布停止联苯胺的生产，研制开发其代用品。但3,3′-二氯联苯胺产量逐年增加，以美国为首。

联苯胺系产品的中毒途径是：摄取、吸入及经皮肤浸入。据报道，联苯胺有致膀胱癌的危险，与它接触的人员发现有血尿时，应测定尿中的联苯胺含量，可能有出血性膀胱炎、膀胱瘤及肝区症状[13]。3,3′-二氯联苯胺仅证实对动物有致癌性。在美国，凡物料中联苯胺含量大于0.1%（重量），或3,3′-二氯联苯胺或其盐含量大于1%（重量）时，将其制造、加工、应用、包装、贮运及处理等生产活动点列为安全控制区，出入该区者必须遵守特殊安全规定。

英国宣布联苯胺及其盐为禁用物质，如特许使用时，规定将联苯胺盐酸盐2份与水1份混合成膏状。此外，3,3′-二氯联苯胺、3,3′-二甲基联苯胺及3，3′-二甲氧基联苯胺列为控制使用物。

德国将联苯胺产品列为控制危害健康的化工原料，具体规定如下：

① 凡物料中联苯胺或其盐含量在0.01%（重量）以上者，视为工业致癌物；

② 凡物料中3,3′-二氯联苯胺含量在0.1%（重量）以上者，视为工业致癌物，工作区的空气允许浓度在0.1mg/m³以下；

③ 视3,3′-二甲基联苯胺对人健康有害；

④ 视3,3′-二甲氧基联苯胺及其盐均有毒性。

防护措施：

工作人员要佩带化学眼罩、自动过滤器面罩、橡皮手套、围裙及胶靴，下班后必须洗涤防护服、洗澡。对于曝露于联苯胺和3,3′-二氯联苯胺中的人员，每月检查尿中的这类物质含量，每半年用膀胱镜检查一次。

人体如有部分粘污，就用肥皂和水擦洗干净，如误咽入时，立即洗胃，再服镁盐导泻。

厂房必须通风良好，保证空气流通。墙壁和地面不得使用可吸收化学品的材料。从厂房排出的废气需经过滤器或洗涤清净处理。

从还原工序的加料起，经重排、盐析的过滤、装填、送料等，必须是机械化连续密闭系统，以避免操作人员与有害物质接触。为了防止物料蒸气泄漏或偶然外泄，部分设备需采用密闭负压系统。不得使用压滤器及敞口吸滤器。打开抽空的容器时，注意有升华物放出。可用水煮或蒸汽吹除清洗设备。在设备结构材料允许的条件下可用化学药品水溶液清洗，如次氯酸钠，或甚至用亚硝酸盐和盐酸的重氮化剂，以破坏氨基。用次氯酸钠时，要确保洗液为碱性，以避免生成爆炸性的三氯化氮。

7. 环境保护

就对鱼的急性毒害而言，视鱼的种类和联苯胺系产品的不同，鱼的半数致死浓度约为5～50ppm。联苯胺系产品哺乳动物的急性中毒作用可视为很轻微的，例如鼠的口服半致死量LD_{50}，对3,3′-二氯联苯胺为3820mg/kg，对3,3′-二甲基联苯胺为404mg/kg，对3,3′-二甲氧基联苯胺为1920mg/kg。

由于联苯胺系产品的蒸气压均极低，在处理过程中主要是防止其粉尘散射入大气中。可用空气过滤器或湿的隔离器。

3,3′-二氯联苯胺受到光的分解作用，就极快地递降分解为单氯联苯胺和联苯胺等中间物。在生化污水处理场里，利用生物降解作用可使3,3′-二氯联苯胺、3,3-二甲基联苯胺及3,3′-二甲氧基联苯胺慢慢降解成中间物，随后被沉降的污泥所吸附而消失。结果是除部分3,3′-二氯联苯胺与沉积物起反应外，二者可消除90%以上。

用次氯酸盐不能定量消除3,3′-二氯联苯胺，是因其被氯化成多氯化的联苯胺。比较可行的处理法是四重氮化后将其转变为3,3′-二氯-4,4′-二羟基联苯，此产物无毒害。此法可减除3,3′-二氯联苯胺到0.1mg/kg以下。

用5%（重量）焦磷酸四钾盐和10%（重量）硫酸乙基己酯钠配制的热溶液，用水稀释10倍后，经水压喷射机喷洒被污染的厂房、建筑物、机器等，可清洗掉90～99%粘附着的3,3′-二氯联苯胺。

有关联苯胺系产品的生产残渣、可弃掉的污染器材以及旧空包装等废物，最好焚烧掉。焚烧炉必须有二次燃烧室，该室内煅烧温度为900℃以上，煅烧时间不少于3s。

8. 用　途

联苯胺系中间体的母体——联二苯，对位上的两个氨基会先后被重氮化成双偶氮化合物，能与多种萘磺酸及其他中间体偶合成为双偶氮染料、三偶氮染料及多偶氮染料，使偶氮染料品种增多、色谱齐全，主用于染棉和其他纤维素纤维物品，其中三偶氮染料适于染革、皮毛等。联二苯对位上的两个氨基经乙酰作用生成重要的有机颜料——联苯胺黄，广泛应用于油墨、涂料油漆、塑料和橡胶的着色上。而且这两个氨基经光气化作用生成二异脂酸酯，预计联苯胺系中间体将在聚氨酯塑料制造上成为重要的起始原料。此外，联苯胺系中间体也是重要的化学试剂之一。

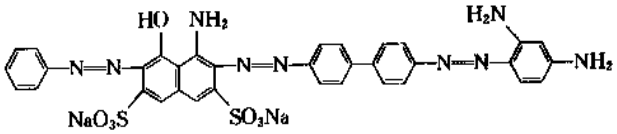
联苯胺主要用于制造偶氮染料，少量用于制造硫化染料和其他染料。美国《染料索引》（"Color Index"，简称CI）第3版（1971年）注册250种染料是由联苯胺制成的。例如美国在1973年用联苯胺生产约25种染料，其中，以CI直接黑38产量最大，为3060t，其次为CI直接蓝2、CI直接棕95、CI直接绿6、CI直接蓝6以及直接红28。

美国1972年生产联苯胺700t，1974年下降到500t。到1976年只准两家公司制联苯胺硫酸盐浆状湿品，在该公司内由管道输送自用，不准上市。但作医学诊断及化学分析用的试剂例外。

50年代初，中国天津染化五厂开始少量生产联苯胺盐酸盐，随后由前苏联援建吉林化学工业公司染料厂联苯胺硫酸盐浆状湿品装置，除包装外全部工艺密闭连续化，以含量（硫酸盐计）25%计能力为年产1200t，1959年投产。后应用户要求，提高产品含量为29%。1975年实际产量高达4500t，全部产品供应天津、上海等地。于1977年停产[10]。

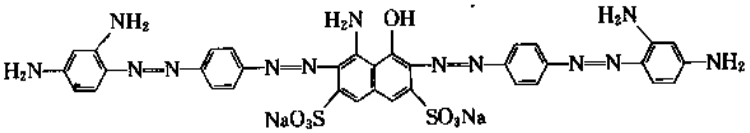
中国用联苯胺制造的染料约20种，其中直接染料10种，硫化染料3种，酸性染料1种。主要用于棉、麻、粘胶、人造丝等纤维素纤维织物的染色，亦可用于蚕丝、锦纶及粘/锦混纺织物的染色，还用于纸浆、皮革的染色和制造色淀颜料等。少量用于肥皂、再生纤维薄膜的着色和生物染色、拼制墨水等。由于联苯胺染料生产成本低，应用简易，故在70年代以前百货商店畅销的各种煮红、煮蓝、煮黑、煮绿的小袋包装染料都是联苯胺染料，迄今很难买到。

中国和美国一样，CI直接黑38也是年产量和消费量最大的直接染料，有青光和红光两种，分别叫直接黑BN（直接青光元、直接元青）及直接黑RN（直接红光元青、直接红光元），近10余年均用直接耐晒黑G[CI直接黑19（CI 35255）]代替。从工艺对比来看，直接黑19



CI 直接黑 38(直接黑 BN 及直接黑 RN)

(CI 30235)



CI 直接黑 19(直接耐晒黑 G)

(CI 35255)

因硫化碱还原工艺复杂，且原料对硝基苯胺较昂贵，故成本较直接黑 38 高。

3,3′-二甲氧基联苯胺主要用于制造直接偶氮染料，《染料索引》注册有 89 种，其中美国生产约 10 种。在染色时经铜处理，即在碱性介质中使两个甲氧基分解为羟基，因而铜离子形成螯合物，可以提高染色物的日晒牢度。美国每年生产 3,3′-二甲氧基联苯胺约 3000～5000t。

3,3′-二甲基联苯胺主要用于制造偶氮染料，《染料索引》注册 95 种，其中美国生产 7 种，如 CI 直接红 2 和 39、CI 直接蓝 25。3,3′-二甲基联苯胺经乙酰乙酰基化后，制成冰染染料的色酚 AS-G[CI 色酚 5(CI 37610)]，是重要的黄色偶合组分。3,3′-二甲基联苯胺经光气化作用转变为 3,3′-二甲基联苯二异氰酸酯，是合成聚氨酯塑料的原料，预计会有较大的发展[3]。3,3′-二甲基联苯胺的商品为游离碱基或盐酸盐的湿品，含水 10～30%。中国主用于生产色酚 AS-G，其次用于生产直接靛蓝 3B[CI 直接蓝 14(CI 23850)]。色酚 AS-G 除用于纺织物染色外，在国内大量用于制造有机颜料，如永固黄 GR、永固黄 7G 和坚固金黄 GR。

3,3′-二氯联苯胺商品为(双)盐酸盐湿品，在联苯胺系中产量最大。美国每年需用量为 4000～5000t，几乎专用于制造黄、橙及红色有机颜料，包括 CI 颜料黄 12(CI 21000)、CI 颜料黄 13(CI 21100)、CI 颜料黄 14(CI 21095)、CI 颜料橙 13(CI 21110)及 CI 颜料红 38(CI 21120)。这 5 种颜料主要用于油漆涂料，其次用于橡胶、塑料、油墨等着色。其中 CI 颜料黄 12 占美国有机颜料总产量的 18%。

3,3′-二氯联苯胺少量用于制造偶氮染料，《染料索引》只注册 4 种直接红染料。

中国生产 3,3′-二氯联苯胺的工厂，1993 年有 8 家，总能力为年产 1300t 左右。因质量未过关，1992 年实际产量不到 50t。目前国内需用主要靠由日本进口，年增长率较大，1995 年预计需用 1000t。

天津塘沽区和安徽怀宁县分别引进年产 1000t 的 3,3′-二氯联苯胺生产装置，1994 年先后建成。近来台湾省引进催化加氢还原法生产 3,3′-二氯联苯胺装置，年产约 200t，工艺较先进[15]。3,3′-二氯联苯胺与乙酸乙酰芳酯反应制成联苯胺黄颜料，在中国广泛用于油墨中，约占油墨耗用黄色颜料总量的 80%，其次用于塑料、涂料印花和橡胶[15]。

3,3′-二氯联苯胺在西方国家也用于聚氨酯橡胶。联苯胺系产品的世界总产量，1983 年为 15000t，其中 3,3′-二氯联苯胺约为 7000～10000t，3,3′-二甲基联苯胺及其盐酸盐约 2000～3000t，3,3′-二甲氧基联苯胺不过约 1000～2000t，四氯联苯胺不超过 100t。

联苯胺系化合物也用作化验及医用诊断试剂。

联苯胺用于检测和测定大量的无机离子和无机化合物，如镉、铜、锰、氯(指水中的游离氯)、氟化物、氰化物、氰铁酸盐、氰亚铁酸盐、磷酸盐、硫酸盐、钨酸盐、次卤酸盐、高锰酸盐、硝酸盐、亚硝酸盐以及磷钼酸盐。具体取决于氧化作用、与金属盐形成的复合体以及盐的生成。例如，可用它作潜血反应试验，如检测血斑，这是因为血红蛋白对过氧化氢有催化作用，将联苯胺氧化成联苯胺蓝。具体做法是将联苯胺溶于 50%乙酸中，如血斑中有人血存在，就出现翡翠绿到群青蓝色。

3,3′-二甲基联苯胺用于检测少量的稀有元素，如铼、铈及金。黄金在水中的含量为 0.1ppm 时，加入3,3′-二甲基联苯胺在 10%盐酸中的溶液，即有黄色出现。与联苯胺相似，它也用于检验和测定氯(饮用水中)、钴、铜、铅、锰、汞、碘化物、硝酸盐、亚硝酸盐、硫酸盐及钨。

3,3′-二甲氧基联苯胺用于检测金、铜、钴、硫氰酸盐以及钒，也用于测定 3 价金离子及亚硝酸盐。

利用 3,3′-二氯联苯胺检测黄金时，生成绿色的灵敏度为 1ppm。

参考文献

[1] Merten,R.,*Angew.Chem.*,83,339～347(1971).

[2] Hervath, A., Vellment, B., *Angew. Chem.*, **83**, 375 (1971).

[3] 禹茂章等译校,《精细化学品辞典》,24～12页,化学工业出版社,北京,1987年。

[4] PB Report 33221(1946);"FIAT Final Report",No. 816.

[5] "The Merck Index of Chemicals & Drug", 4 1 th ed., 1989.

[6] Bisson, C. S., Chnistie, A. W., *Ind. Eng. Chem.*, **12**, 485 (1920).

[7] Groggin, R. H., "UnitProcessinOrganicSynthesis", 5th ed., 1958.

[8] PB Report 77762;"Bios Final Report",No. 853.

[9] 上海市有机化学工业公司,《染料生产工艺学汇编》,1976年(内部资料)。

[10] Engelbentz, P., Babel, E., "Nachweisvono-Tolidineund o - Diansidin Sowie ihmer Umwanollungs produkte Im Harn und in Organteilen", *Zentralbl. Arbeitsmed. Arbeitsschutz*, **4**, 179～183(1954).

[11] Winker, O., "Beitrag Zum Anchweis von Diphenylbases in Harn", *Zentralbl. Arbeitsmed. Arbeitsschutz*, **9**, 140～142(1959).

[12] 唐培堃主编,《中间体化学及工艺学》,化学工业出版社,北京,1984年。

[13] Plunkett, E. R., "Handbook of Industrial Texicology", Chem. Publ. Co., Inc., New York, USA, 1976.

[14] 化学工业部染料工业科技情报中心站,《化工产品(染料)》,1985年4月。

[15] 化学工业部沈阳化工研究院,染料工业,**30**(3),53～54 (1993)。

基本参考文献

1. "Ullman's Encyklopädie der tecknishen Chemie", A3, S. 539～554, 1985.

lianbenheliansanben

联苯和联三苯　Diphenyl (Biphenyl, Phenylbenzene) and Terphenyl (Diphenylbenzene)

凌雅君　化学工业部北京化工研究院

1.　**概述**…… 381
2.　**性质**…… 382
2.1.　物理性质…… 382
2.1.1.　联苯…… 382
2.1.2.　联三苯…… 382
2.1.3.　混合联三苯…… 382
2.2.　化学性质…… 383
2.2.1.　加氢反应…… 384
2.2.2.　取代反应…… 384
2.2.3.　异构化…… 384
2.2.4.　邻联三苯的环化…… 384
2.2.5.　金属化作用…… 384
3.　**生产方法**…… 384
3.1.　苯的热脱氢…… 384
3.1.1.　反应机理…… 384
3.1.2.　生产方法…… 385
3.2.　甲苯脱烷基制苯的副产…… 385
3.3.　从煤焦油中提取…… 385
3.4.　其他制备方法…… 385
4.　**产品规格与分析方法**…… 385
4.1.　产品规格…… 385
4.2.　分析方法…… 386
5.　**毒性**…… 386
5.1.　健康与安全…… 386
5.2.　环境保护…… 386
6.　**用途**…… 386
7.　**衍生物**…… 386
7.1.　联苯的衍生物…… 386
7.2.　联三苯的衍生物…… 387
8.　**联苯、联三苯热载体**…… 387
8.1.　联苯混合物热载体…… 387
8.2.　烷基联苯热载体…… 387
8.3.　氢化联三苯热载体…… 388
参考文献…… 388

1. 概　述

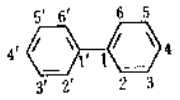
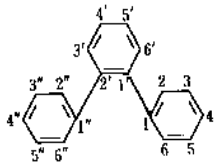
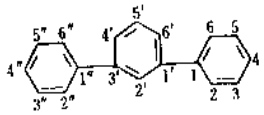
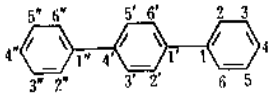
联二苯一般常简称作联苯。联苯和联三苯是苯环互相连结呈链状$C_6H_5(C_6H_4)_nC_6H_5$的多联苯族的两个最低组分。多联苯虽然有许多，但有实际用途和工业价值的只有联苯和联三苯，见表1。

1862年，菲蒂希(R. Fittig)将溴苯与金属钠反应首先制成联苯。1867年，贝特洛(Berthelot)证实了联苯和联三苯是苯蒸气通过热反应管后的主要产物，提供了工业生产方法。1874年，舒尔茨(Schultz)将苯蒸气通过灼热的铁管研究苯热裂解的高沸点产物，分离出联苯，间位和对位联三苯[1]。1875年，布赫纳(Büchner)从煤焦油中提炼出联苯[2,3]。1927年，巴赫曼(Bachmann)和克拉克(Clarke)从煤焦油和联苯蒸馏残液中分离出三种联三苯异构体，并测定了它们的熔点和沸点[4]。

联苯的工业生产是1926年在美国开始的，采用苯热脱氢的方法，主要厂家为道化学公司(DOW)，孟山都公司(Monsanto)和太阳油公司(Sun Oil)。不久，联三苯作为副产回收；70年代随着石油化工的发展，联苯的主要来源是甲苯加氢脱烷基制苯的副产，每生产100kg苯，约可得1kg联苯。经精馏制成纯度为93～97%的商品供应市场，但是联三苯仍由苯热脱氢法生产。一般商品联三苯为混合异构体[1]。

联苯和联三苯都具有优良的热稳定性和相对低的蒸气压，可用作高温传热载体，使用温度可达350～400℃。联苯还用于染料载体和制备对苯基苯酚的原料。联三苯和其衍生物部分氢化联三苯有高度耐放射性性能，在50～60年代用于核动力反应器的冷却剂和载热减速剂，

表1 联苯和联三苯[1]

名 称	结 构 式	分子式	分子量	CAS登录号
联苯		$C_{12}H_{10}$	154.2	[92 52-4]
联三苯		$C_{18}H_{15}$	230.3	[26140-60-3]
邻联三苯 1,1′,2′,1″-联三苯				[84 15-1]
间联三苯 1,1′,3′,1″-联三苯				[92-06-8]
对联三苯 1,1′,4′1″-联三苯				[92-94-4]

当时孟山都公司曾大量生产各种联三苯异构体和异构体混合物；随后，由于核反应器改用水作冷却剂等，联三苯和部分氢化联三苯用量大为减少。目前仅用于高温传热载体[1,4]。

目前，美国有孟山都和道化学等公司生产联苯和联三苯，产量不清楚。1976年估计联苯为40kt，70%来自甲苯脱烷基制苯的副产，30%来自苯热解脱氢；每年消耗于纺织染色载体溶液估计为22500t，生产量超过需要量。大部分联三苯加氢成部分氢化衍生物，适度加氢可降低熔点，改善性能。在过去十年产量保持在几千吨[1]。日本仅新日本制铁化学公司生产，采用苯热脱氢法，生产能力为年产联苯10kt，联苯产量为6000～6200t/a、联三苯800～1000t/a左右；而日本国内联苯需要量为5400t/a，其中2400t用作热载体，1200t用作染色载体，1800t用作苯基苯酚原料，也是供大于求[5]。其他生产联苯和联三苯的公司还有英国的帝国化学工业公司(ICI)，联邦德国的拜耳(Bayer)，法国的隆波罗尔(Rhone·Poulenc)公司等。

中国关于联苯、联三苯的研究和生产起步较晚。作为高温传热载体的“道生”(即联苯和二苯醚的混合物，简称联苯混合物)，国内现在只有苏州溶剂厂生产。该厂从1964年开始生产道生以来，生产能力不断扩大，目前年产约2000t，而其生产能力为5000t/a。80年代，洛阳石油化工工程公司炼制研究所进行了氢化联三苯的研制工作。1985年，该所与苏州市吴县化工五厂合作进行了放大生产，限于联三苯的来源有限，生产能力只有100t/a。现在，苏州溶剂厂也建立了氢化联三苯的生产装置，生产能力约500t/a[16,17]。

2. 性 质

2.1. 物理性质[1,13]

2.1.1. 联 苯

联苯是白色或微黄色结晶，从溶剂中分离的产物为片状或单斜形或棱形结晶。它是最稳定的有机化合物之一，在受热或光的照射下不易分解和降解。不溶于水，溶于乙醇、乙醚等有机溶剂中，其物性见表2[1]。

2.1.2. 联三苯

纯的联三苯是白色结晶，工业级商品呈黄色或褐色。三种联三苯异构体的物理性质见表3[1]。

2.1.3. 混合联三苯

孟山都公司提供市场的高温传热介质商品，是联三苯混合物，其组成为2～10%邻联三苯、45～49%间联三苯和25～35%对联三苯，并有微量联苯及2～18%多联苯。联三苯混合物在室温下为易碎的蜡样片状物，熔融时为浅琥珀色液体，气味不难闻。基本不溶于水，微溶于低

级醇和多元醇。邻位和间位联三苯易溶于芳香族溶剂，但对位异构体溶解度小[1]。商品联三苯的典型物理性质见表 4[1]。

表 2　联苯的物性

性　　质	数　　值			
熔点，℃	69.2			
凝固点或结晶点，℃	68.5～69.4（工业级）			
沸点（101.3kPa），℃	255.2±2			
固体相对密度 d_4^{20}	1.041			
d_4^{15}	0.991			
折射率 n_D^{77}	1.588			
临界性质，温度，℃	515.7			
压力，kPa	37.9			
密度，kg/m³	314			
闪点，℃	113			
燃点，℃	123			
坐雾着火温度，℃	650			
	温度，℃			
	100	200	300	350
蒸气压，kPa		25.43	246.77	558.06
液体密度，kg/m³	970	889	801	751
热容，J/g	1.786	2.129	2.129	2.640
蒸发热，J/g	397	343	284.7	251
粘度，mm²/s（cSt）	0.98	0.43	0.24	
液体导热系数，W/（cm·K）	13.39	11.92	10.46	9.75

表 3　联三苯各异构体的物理性质

性　　质	邻联三苯	间联三苯	对联三苯
熔点，℃	56.2	87.5	212.7
沸点(101.3kPa)，℃	332	365	376
蒸发热(101.3kPa，沸点)，kJ/kg	253	279	272
闪点，℃	171	206	210
燃点，℃	193	229	238
蒸气压，kPa			
93℃	0.01172	0.00165	
204℃	2.834	0.8274	
315.6℃	64.40	27.30	
426.7℃	439.9	240.6	
液体密度，kg/m³			
93℃	1022	1039	固体
204℃	935	958	固体
315.6℃	842	871	879
液体热容，kJ/kg			
93℃	1.007	0.970	
315℃	1.300	1.298	
398℃	1.400	1.379	1.116
液体粘度，mPa·s			
100℃	4.34	3.87	固体
225℃	0.66	0.78	0.74
300℃	0.30	0.40	0.43
350℃			0.32

续表

性　　质	邻联三苯	间联三苯	对联三苯
液体导热系数，W/(m·K)			
100℃	0.1316	0.1347	
150℃	0.1266	0.1306	
210℃	0.1206	0.1256	0.1359
260℃			0.1339
生成热，MJ/kg	68.35	68.33	68.36
熔融热，kJ/kg	55.2	73.7	146.5
临界温度，K	891	925	926
临界压力，MPa	3.903	3.503	3.330

表 4　商品联三苯混合物的物理性质

性　　质	数　值
平均分子量	230
熔点，℃	
开始软化	60
完全熔融	145
闪点（开杯法），℃	191
燃点（开杯法），℃	238
自动燃烧温度（ASTM），℃	>540
每℃膨胀系数	0.00085
馏程，℃	
10%馏出温度 ≤	364
90%馏出温度 ≤	418
密度，kg/m³	
165℃	990
220℃	951
320℃	896
比热容，kJ/（kg·K）	
140℃	1.891
220℃	2.079
320℃	2.305
导热系数，W/（m·K）	
160℃	0.1295
220℃	0.1210
300℃	0.1112
运动粘度，mm²/s（cSt）	
165℃	1.40
220℃	0.86
280℃	0.54
蒸气压，kPa	
149℃	0.160
315℃	34.7
427℃	200

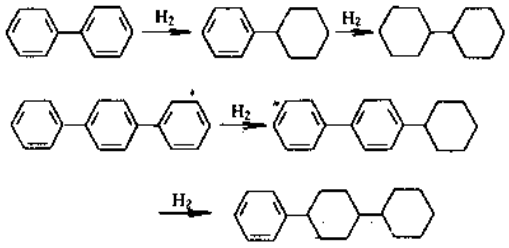
2.2.　化学性质[1,2,13]

联苯可看作苯的取代物，具有苯的大部分化学性质，

但活性较苯低；联三苯与联苯的性能相似，也有芳香烃通常的化学反应，可发生氯化、硝化、磺化和加氢等反应。

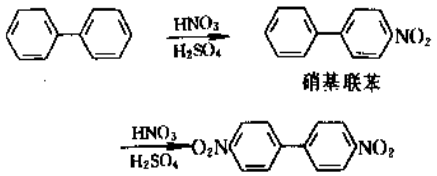
2.2.1. 加氢反应

联苯部分加氢得苯基环己烷，完全加氢得双环己烷；混合联三苯加氢得部分加氢混合物。

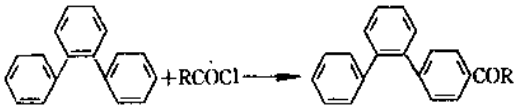


2.2.2. 取代反应

联苯进行取代反应时，取代基团进入苯环上的2-(或6-)和4-位置上。如硝基联苯以4-位为主，磺化多发生在4-位，氯化则2-及4-位均有，羰基在2-位。当引进第二个取代基时，多位于未占用的苯环上相应的位置上，如4,4′-2,2′-取代物。



邻联三苯和对联三苯进行硝化反应时，硝基进入苯环的4-位；而间联三苯则在4′-位。卤化反应亦如此。三种异构体的弗里德尔-克拉夫茨(Friedel-Crafts)反应，酰基卤化物和磺酰基卤化物都易在4-位进行缩合。

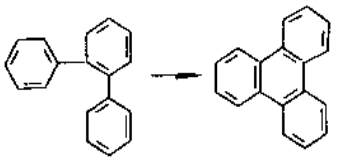


2.2.3. 异构化

邻联三苯溶于苯中，在少量三氯化铝存在下短期回流，即可得到94%的间联三苯；邻位及间位联三苯在较浓的三氯化铝存在下较长时间的回流。可得对位联三苯，转化率可达84%。采用异构化可从未净化的多联苯中将联苯与邻联三苯分离。

2.2.4. 邻联三苯的环化

在强烈的脱氢条件下，邻联三苯环化成苯并菲。这是由苯脱氢缩合生产多联苯过程中产物中含少量(1.5%)苯并菲杂质的原因。



苯并菲

2.2.5. 金属化作用

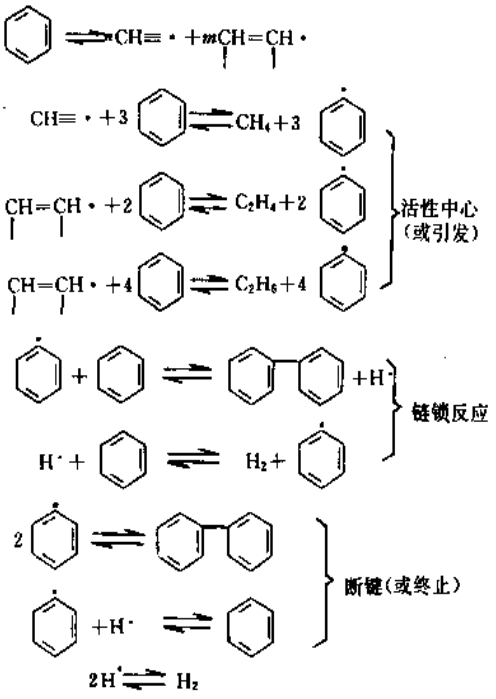
以乙醚作溶剂，联三苯能与钠汞齐产生金属化作用，生成联三苯基钠。间三联苯反应较慢，一分子联三苯只加合一个钠原子，而邻及对联三苯生成2∶1加合物。在液氨中钠与联三苯反应生成氢化联三苯，例如对联三苯可得1,4-和1′,4′-二氢化对联三苯和1,4,1″,4″-四氢化对联三苯。可将少量碱金属与粗多联苯加热以改进粗多联苯的颜色。

3. 生产方法[1,3~6]

3.1. 苯的热脱氢

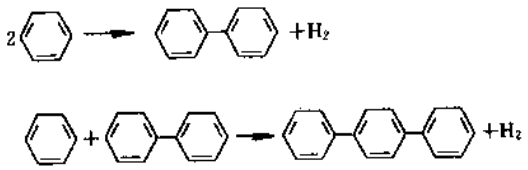
3.1.1. 反应机理[7]

苯的热稳定性较高，必须在高温下才进行热分解；同时C-H键比C-C键强度大，苯分解时先生成自由基CH≡·或CH=CH·，这些自由基与苯分子碰撞时，被氢所饱和生成甲烷、乙烷、乙烯等，同时将苯分子变为自由基⬡·，苯自由基与苯分子互相作用，生成联苯，游离出氢原子。氢原子又与另一个苯分子作用生成



氢分子和苯自由基；链锁反应继续进行不断生成联苯和氢。苯自由基与氢原子也互相化合，链锁反应中断。

3.1.2. 生产方法



苯热脱氢法可以同时生产联苯和联三苯[1]。经预热的苯蒸气在0.1～0.2MPa压力下均匀通过已加热至700～850℃的反应管，停留时间约1s。苯的单程转化率约10～15%[3]。产物中联苯和联三苯的比例由于反应条件不同而略有差异，一般为7～8∶1[5]。按耗苯量计，联苯选择性为80～85%，联苯和多联苯总计为90～95%[4]。

产物经冷凝后与氢进行气液分离后进行蒸馏。首先回收苯，循环再用；然后减压蒸馏收集联苯；釜内残液组成为邻联三苯3～8%，间联三苯44～49%，对联三苯23～24%，苯并菲1.5%和22～27%多联苯和焦油。此残液在塔顶压力13.3kPa下减压蒸馏可得纯度较高的联三苯混合物提供市场[1,3,4]。

要得到单一的联三苯异构体，采用精馏方法很难达到，因为邻联三苯含量很低，而间位和对位联三苯沸点又很接近。只能采用切取窄馏分后进一步精制的方法获得，首先，在回流比10∶1或更高的条件下精馏，收集三个馏分，开始是邻和间联三苯混合物，其中邻联三苯含量约60%；然后是中间馏分，最后是间位和对位混合物。邻和间联三苯混合物经二次精馏使邻位含量富集到大于90%，然后在略高于邻联三苯熔点的温度下离心分离出间联三苯；同样在略高于间联三苯熔点的温度下从间和对联三苯混合物中离心分离对联三苯和间联三苯。中间馏分和邻和间联三苯混合物二次蒸馏的残液循环精馏[4]。

如果不需要回收邻联三苯，可将联三苯混合物异构化后再分离。混合物与1～3%三氯化铝加热回流1h，得到平衡组成的产物，即65～70%间联三苯和30～35%对联三苯混合物。如果需要分离间位和对位混合物，可以将反应产物倒入冰中混合快速冷却，用盐酸洗涤和过滤除去三氯化铝，间联三苯和对联三苯即可分离；如果需要回收对联三苯，可将反应产物冷却至90～165℃，维持在此温度下结晶，过滤，对联三苯收率可超过90%[4]。

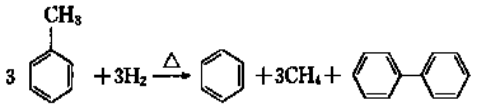
在苯热脱氢反应过程中，由于苯在温度高于650℃时，特别是在有镍，铁和铜等金属存在下或分解成碳和氢，或聚合生成重焦油，附着在反应器和热交换器表面造成堵塞，因此对反应器的结构和操作方法进行过许多改进[4]。例如，早期采用熔融铅浴控制温度750℃，近年在650℃以上时用电阻加热，以催化活性低的碳，镍铬合金或铜合金作电阻加热元件，苯蒸气高速通过使接触时间很短。又例如在反应器金属内壁表面以碳化物，硝化物或氧化物涂层以降低器壁的催化活性。在操作中，采用苯中添加含硫化合物如CS_2或含氧化合物如甲醇，乙醇或丙酮，效果很好，冷凝物中有12～15%（重量）联苯和相当于20%（重量）联苯的联三苯和多联苯。将650℃的苯蒸气和1000℃的水蒸气混合，可完全避免苯蒸气与反应器壁接触，抑制炭的生成[4]。

苯的热脱氢对催化剂不敏感，没有采用催化剂使反应温度降低的报道[3]。

苯热脱氢反应中，也可以调节产物中联苯和联三苯的含量。如果苯中加入联苯进行脱氢，产物中联三苯含量可以提高，同样，如果苯中加入联三苯，产物中联苯含量可以提高。

3.2. 甲苯脱烷基制苯的副产[1,8,9]

目前美国联苯主要来自甲苯加氢脱烷基制苯的副产。



美国海湾石油（Gulf Oil）公司THD法是典型回收联苯的方法。甲苯与氢分别经热交换器和加热炉加热至620℃后进入反应器。反应最高温度为730～750℃，压力4.3MPa，停留时间25～30s，H_2∶甲苯为4∶1，单程转化率75%。产物首先分离氢，液体产品经汽提除去甲烷后精馏分出苯并回收甲苯，从釜底产物减压精馏回收联苯[8,9]。高沸点杂质用作燃料或回收三联苯。一般100kg苯可生产1kg联苯，纯度为93～97%[1]。

3.3. 从煤焦油中提取

将煤焦油的洗涤油馏分精馏切取230～270℃馏分，所得为联苯与吲哚混合物；产物熔融后加入钾盐分离吲哚，再精馏和结晶，即可获联苯[10]。

3.4. 其他制备方法[1,2]

还有许多制备联苯的方法，例如，煤焦油在氧化钼-氧化铝催化剂存在下热裂解[1]；苯和乙烯在载于活性氧化铝的Na—K—NH_2或K—NH_2催化剂存在下加热至130～160℃[1]反应；2-环已基环已酮在铂催化剂上脱氢[1]。还可将碘苯与铜粉共热至220℃[2]反应。

4. 产品规格与分析方法

4.1. 产品规格

商品联苯的规格见表5[11]。

表5 联苯的规格

项 目	规 格
外观	黄色结晶
熔点，℃	不低于67
馏程，%（240～270℃）	不低于97
灰分，%	不大于0.1
水分，%	不大于0.05
闪点，℃	102

4.2. 分析方法

用熔点测定产物纯度，气相色谱测定异构体纯度或混合物异构体组成[4]。其他按常规分析测定色泽，相对密度和粘度等[1]。

5. 毒 性[1]

5.1. 健康与安全

联苯是低蒸气压及低毒产品，工业危害较小，但有粉尘爆炸的危险；这些粉尘是由于热的联苯液体表面上蒸发的联苯蒸气在空气中凝结后形成的。美国政府工业卫生专家会议（ACGIH）建议，空气中的最大允许浓度（TLV）为0.2ppm，并作为工作地区标准。浓度太高即感到有刺激性。联苯的毒性数据见表6。

表6 联苯的毒性

毒 性 试 验	数值
吸入（人）TDL_0，g/m^3	4400
经口（鼠）LD_{50}，mg/kg	3280
经口（兔）LD_{50}，mg/kg	2400
经皮（兔）LD_{50}，mg/kg	2500
鳟鱼，TL_m，mg/L（96h致毒）	1.5

单一的联三苯异构体或工业联三苯混合物在良好的工业卫生条件下危害很小。混合联三苯对鼠的口服毒性LD_{50}为4.6～4.7g/kg。1977年公布的联三苯最大允许浓度在25℃为1ppm或9mg/m³。推荐的混合联三苯及对联三苯在工作区最大允许浓度为5mg/m³。氢化联三苯的毒性更小一些。

5.2. 环境保护[1]

纺织厂排放的废水中有大量的联苯，影响水质，造成环境污染。根据试验结果，联苯可以生物降解。但污水不能用氯气消毒，因为联苯氯化生成毒性大的氯化联苯。

联三苯能充分生物降解，不存在污染环境问题。

联苯的环境保护有关数据见表7[1]。

表7 联苯的重要环保数据

性 质	数 值
蒸气压（25℃），Pa	1.3
水中溶解度，mg/L	7.5
充气情况，%COD，4h	89
BOD，20℃	79
辛醇/水分割系数	4.09
生物浓度比例	438±48

6. 用 途

过去，联苯和联三苯主要用作高温热载体，目前，仍有相当数量的组成为联苯（26.5%）-二苯醚（73.5%）的联苯混合物，联苯烃基衍生物用作热载体。联三苯大部分经加氢转化成部分氢化物，也用于热载体。这几种热载体都降低了熔点（或结晶点）利于应用，其商品牌号及主要物性见表8。

联苯的另一主要用途是作为染色载体组成的系列芳烃之一。染色载体是组成很复杂的混合物；典型的染色载体含60～90%的烃溶剂和10～40%的乳化剂。具体的配方可查找专利。但由于废液和排气中含联苯而存在污染问题，估计联苯用于纺织工业不会再有很大的发展[1,5]。

联苯还用作柑桔、柠檬等水果的包装纸的防腐剂。将薄纸用石蜡型溶剂与联苯混合溶液浸渍后垫在贮藏上述水果的容器中，有温和的杀菌和防霉作用，有利于贮存和运输[1,5]。

联苯还用于聚氯乙烯塑料作为荧光增白剂，亦可用作液压液体[1]。

7. 衍 生 物[1]

7.1. 联苯的衍生物[1]

多氯联苯具有良好的电性能和不可燃性，在60年代以前大量用作变压器油，电容器油，冷却油和液压油等。但由于污染环境，目前使用已受限制。

对苯基苯酚是联苯经磺化和碱熔制成的，也来自氯苯用氢氧化钠水溶液水解的副产，可与甲醛缩合，所得树脂用于表面涂层；邻苯基苯酚，尤其是酚钠盐，用于防腐剂，杀菌剂或杀真菌剂，也来自氯苯水解的副产。

联苯易硝化，硝基联苯还原后得到相应的联苯胺。4,4′-联苯胺（4,4′-二氨基联苯）是重要的染料中间体。

许多烃基联苯是有用的商品，它们是联苯与烯烃通过弗里德尔-克拉夫茨反应制成的，也是甲苯加氢脱烷基生产苯的副产。异丙基联苯是烃化产物，用于无碳复写

纸；甲基联苯是生产苯的副产，用于染色载体；乙基联苯和丁基联苯用作热载体[1]。正戊基、正己基、正辛基、正庚基联苯，用于液晶中间体[12]。

联苯催化加氢产物苯基环己烷和二环基烷，用于聚氯乙烯增塑剂。

7.2. 联三苯的衍生物[1]

多年来，大部分联三苯都转化成部分氢化联三苯混合物或多氯联三苯衍生物。但从 1972 年起美国已停止多氯联三苯的生产。部分氢化联三苯的需要量有所增加。部分氢化联三苯是联三苯在雷尼镍催化剂存在下加氢制成的，产品有二氢，四氢，六氢，八氢和十氢等异构体，工业品为清亮油状物，在室温下为液体能与烃和氯化烃等互溶，与许多可塑物，溶剂，橡胶，沥青和焦油等互溶，主要用于高温热载体，无碳复写纸工艺中的染料溶剂，也用作聚氯乙烯增塑剂，少量用于润滑剂，液压传动液体和核反应器的冷却剂[1,3]。

8. 联苯、联三苯热载体

8.1. 联苯混合物热载体

美国道化学公司生产的联苯和二苯醚易熔混合物，商品名称道生 A (Dowtherm A)。同一种产品，美国孟山都公司称 Therminol VP 1、也称 Santotherm VP-1，英国帝国化学工业公司称 Thermex，德国拜耳公司称 Diphyl，法国隆波罗尔公司称 Gilotherm DO，日本新日本制铁化学公司称 Therm S 300，中国苏州溶剂厂称联苯混合物。其产品物理性质基本相同，见表 8[5,11,14,17]。

表 8　联苯混合物热载体物理性质

性　质	美国 Dowtherm A	英国 Thermex	日本 Therm S 300	中国 联苯 混合物
组成，%(重量)				
联苯	26.5	26.5	26.5	26.5±1.0
二苯醚	73.5	73.5	73.5	73.5±1.0
平均分子量	166	166	166	
相对密度 d_4^{20}	1.05		1.065	
沸点，℃(101.3kPa)	257	257	257	
熔点(结晶点)，℃	12	12	12	≥11.5
可泵送温度，℃	15			
闪点(开杯法)，℃	124	116	115 (闭杯法)	
燃点，℃	135	128	135	
自燃点，℃	615		621	
表面张力，(25℃) mN/Cm	43	43	40.1～43	
电阻率，Ω·cm	8.5×10^{10}	3.4×10^{11}		
蒸发潜热，kJ/kg (101.3kPa)	293		293	
最高使用温度，℃ (流体)	400		400	

8.2. 烷基联苯热载体

日本新日本制铁化学公司生产サームエス系列热载体，物理性质见表 9[5]。

表 9　日本サームエス(Therms)系列热载体物理性质

物理性质	Therm S 600	Therm S 700	Therm S 800
组分	乙基联苯	二乙基联苯	三乙基联苯
平均分子量	182	210	238
外观	浅黄色油	浅黄色油	浅黄色油
相对密度 d_4^{20}	1.004	0.990	0.988
熔点，℃	—30 以下	—30 以下	—30 以下
沸点，℃	286	315	340
闪点，℃	130	150	170
比热容，kJ/kg·K(300℃)	2.57	2.77	2.72
蒸发潜热，kJ/kg	281	256	230
粘度，mPa·s			
20℃	5.0	10	20
200℃	0.47	0.72	0.98
300℃	0.33	0.55	0.79

表 10　氢化联三苯热载体物性

物　性	美国 Therminol 66	法国 Gilotherm TH	日本 Therm S 900	中国 氢化联三苯
平均分子量	240		236	
相对密度 d_4^{20}	1.004($d_{15.5}^{25}$)		1.012	1.005(d_{20}^{20})
熔点，℃	—28	—25	<—10	
闪点(开杯法)，℃	180	180	170 (闭杯法)	
燃点，℃	194			194
自燃点，℃	374	400	390	
馏程，℃				
初馏点		330		330
5%馏出温度		335	340	344
10%馏出温度	339			
95%馏出温度	353 (90%)	420	364	390
水分，ppm	100	100～150	106	300
最高使用温度，℃	343	340		

8.3. 氢化联三苯热载体

美国孟山都公司生产的氢化三联苯热载体是联三苯经加氢后的部分氢化产物，商品名称 Therminol-66、也称 Santotherm-66，同一类产品，法国隆波罗尔公司称 Gilotherm TH，日本新日本制铁化学公司称 Therm S 900，中国吴县化工五厂称氢化联三苯。其产品物性基本相同，见表 10[5,14,15,18,19]。

参考文献

[1] "Kirk-Othmer",3rd ed.,vol.7,pp.783～791,1982.

[2] "Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie",4.,Aufl.,Bd. 14,SS.682～684,Verlag Chemie Weinheim/Bergstr.1972.

[3] "Kirk-Othmer",1st ed.,vol.5,pp.145～155,1947.

[4] "Kirk-Othmer",2nd ed.,vol.7,pp.191～201,1963.

[5] 禹茂章,姚凌岷,喻忠厚,《世界精细化工手册》,675页,化工部科技情报研究所,1982年。

[6] 禹茂章,《世界精细化工手册续编》,759页,化工部科技情报研究所,1986年。

[7] C.H. 波波夫著,北京石油学院译,《石油化学》,227页,重工业出版社,1960年。

[8] A. 肖韦尔等著,林泳娴译,《烯烃与芳烃的生产》,172页,轻加工出版社,1987年。

[9] Gulf Oil Co, *Hydrocarbon Process.*, **44** (11), 277 (1965).

[10] 湖南省化工局化工技术情报中心编,《化工产品知识手册》,第一册,476页,1972年。

[11] 轻工业部设计院编,《日用化工理化数据手册》,911～927页,轻工业出版社,1981年。

[12] 《全国化工产品目录》,183～186页,化学工业部,1986年。

[13] 北京大学化学系编,《有机化学词典》,171页,科学出版社,1987年。

[14] 燕山石油化工总公司研究院编,《国外石油系导热油的研制概况》鉴定会资料,1983年。

[15] 中国石油化工总公司导热油国产化座谈会资料,《关于高温导热油氢化联三苯生产和再生情况的汇报》,吴县化工五厂,1991年。

[16] 中国石化总公司导热油国产化座谈会资料,《关于导热油生产情况的汇报》,苏州溶剂厂,1991年。

[17] 苏州溶剂厂,《联苯混合物》企业标准,(苏Q/HG179-80)。

[18] 孟山都公司《Therminol 导热油》技术交流会资料,1989年。

[19] 苏州市吴县化工五厂,《高温导热油氢化三联苯产品说明书》,1985年。

lianjiabenan

联甲苯胺 Tolidines

见联苯胺和其他联苯系二胺。

lianjiao

炼 焦 Coking

见煤的焦化。

lianmeisu

链霉素 Streptomycin

见抗生素。

lianggang fenxi

量纲分析　Dimensional Analysis

沈自求　大连理工大学化学工程系

1.　**量纲分析的基础**…… 390
1.1.　单位与量纲…… 390
1.2.　应用典型实例…… 390
1.3.　量纲矩阵…… 392
1.4.　Π-定理 …… 392
2.　**无量纲数群与实验数据的关联**…… 393
2.1.　无量纲数群的导出…… 393
2.1.1.　指数方法…… 393
2.1.2.　量纲矩阵法…… 393
2.1.3.　相似理论的方法…… 394
2.1.4.　机理分析的方法…… 395
2.2.　实验数据关联…… 395
2.3.　无量纲准数 Π 的物理意义 …… 396
3.　**相似与放大**…… 397
3.1.　放大的基本原理和实验方法…… 397
3.2.　实例…… 398
参考文献…… 401
基本参考文献…… 401

量纲分析所依据的基本原理是描述一物理现象的各变量间的方程式或关系式必须是量纲一致的，即该关系式中的各项必定具有相同的量纲。这样，若是在方程式中以其中任一项去除其它各项，则式中的各项都变为无量纲数群。对于一个复杂的现象，如果需要有多个由各物理变量组成的关系式来描述，亦同样可以转化成为无量纲数群来描述。这即是量纲分析的方法。

应用量纲分析的方法，可使本来用较多个物理量来表示的函数关系转变为由较少个无量纲变元来表示。虽然，它不能给出函数的具体形式，但减少了变元的数目，这给实验的布置与实验数据的处理带来不少方便。因之可以说，量纲分析在化学工程中是指导实验和处理实验数据的一个重要基础，在化学工程的发展中起了重要的作用。

量纲分析的方法从一开始就是与相似的概念联系在一起的。早在1686年，牛顿在他的著作《自然哲学的数学原理》一书中[1]，即科学地讨论了二流体运动的相似，并且确定了二个力学系统相似的准数，即以后所著称的牛顿准数。1822年，Fourier[2]提出了“物理量纲”的概念，而且强调在物理方程选择单位系统时必须满足如今所谓的“量纲一致”的原则。在技术上，1869～1870年，Froude用模型试验决定船上的曳力[3]，1883年雷诺[4]发表了他基于模型实验对流体流过管道的结果，及其后Prantle、Nusselt的工作都是以无量纲数作为准则[5]，在相似的条件下进行模型试验，获得了有十分重要价值的结果，开创了有关流体力学及传递研究的一个新纪元。一般认为，1914年Buckingham[6]发表的论文引入了Π-定理，并由此引起了科学界的关注，从而奠定了量纲分析的理论基础。而Buckingham的论文即是以“关于物理相似系统”为题的。接着在1915年Rayleigh发表了“相似原理”的论文[7]，以相似的观点分析了量纲分析的应用，在促进量纲分析的应用上起了重要作用。

在前苏联的文献中，有些作者（如M. B. 基尔皮契夫等[8]）显然地强调了相似理论，把量纲分析与相似理论的分析方法作为两种不同的方法，而且认为量纲分析的方法有时不能反映问题物理的一面。这说明了当时对量纲分析方法实质的理解是比较肤浅的。作者没有注意到Π-定理即是在系统相似的条件下提出的，而且物理量的量纲是根据一定的物理规律来决定的。

对于量纲分析，已出版了一些教科书与专著。1922年出版的P. W. Bridgman的“量纲分析”是一本杰出的教科书，以后多次再版。1951年H. L. Langhaan将它作了更为通俗的表述并且由此导出了模型理论。1957年出版的R. E. Johnstone等的专著比较广泛地阐述了其在多个单元操作上的应用。1943年Л. И. Седов的著作对量纲分析及其在力学中的应用作了深刻的阐明。还有一些书籍，对量纲分析、相似理论以及其在各个方面的应用作了比较详细的阐明。M. Zlokarnik等在80年代末

期的工作对量纲分析在化学工程中放大的应用有了一些新的进展。

1. 量纲分析的基础

1.1. 单位与量纲

各种自然现象的特征都是由各种量的变化表示出来的，而测量这些量的大小，就是将这些量与选作测量单位的同类量进行比较。

例如，对于某一长度，可以用测量单位m来量度，若获得该长度为1m的5倍，则此长度即为5m，如以cm作为测量单位来量度，则该长度就为1cm的500倍，亦即500cm。又如，时间可以用s作为单位来量度，亦可用h作为单位来量度，h是s的3600倍。

然而，对于一个长度而言，无论采用m或cm来量度，这个量的性质总是长度，常以L来表示。对于一个时间而言，无论用什么单位来量度，它所表示的终究是时间，常以T来表示。

这一些被测量其量的性质，称之为这些量的量纲。一般，长度的量纲用L表示，时间的量纲用T表示，质量的量纲用M表示。长度、时间、质量常被用来作为测量各种物理量（包括导来量的基本量），因此L、T、M就常被作为各种物理量的基本量纲或原始量纲。

像长度、时间这样的量，可以直接用测量单位“m”和“s”来量度。然而，若要测量一个物体运动的速度v，则需要测量它在某一时间t内所经过的距离l。因之，测量速度的单位就由速度的定义式$v=l/t$来决定，它可以是m/s或km/h等。它的量纲则可表示为L/T或LT^{-1}。

在速度v的定义式中，将l与t作为独立变数，v就为应变数。因之，其中两个量l与t的测量单位可以任意选择，而第三个量v的测量单位就不能任意选择，而要为l与t的单位所决定。

象速度v这样的量，是由长度l和时间t导来的量，称为导来量或二次量，它的量纲是由导来量与基本量之间的关系来决定的。

再来考虑物体受力运动的情况。由牛顿第二运动定律，物体所受的力是与物体的质量m及其产生的加速度a的乘积成正比，可表示为：$f=ma$。在这里，其中两个量，如m与a的单位可以任意选择，而第三个量f的单位就为关系式$f=ma$所决定。因之，m及a为原始量（或基本量），f就为导来量（或二次量）。以M、L及T为基本量纲，则m的量纲为M，a的量纲为LT^{-2}，f的量纲就为：

$$f=M\,LT^{-2}=MLT^{-2}$$

在这里，亦可以把力f与加速度a作为原始量，以力F与L及T作为基本量纲，则质量m就成为导来量，它的量纲就为：

$$m=F/LT^{-2}=FL^{-1}T^{2}$$

由此可见，区别原始量与导来量的界线是武断经验的，基本量纲亦是由不同的单位系统而决定的。一个导来量的量纲表示了它与基本量在所涉及的自然现象中的关系。

应该注意到，某些不同的物理量往往也会具有相同的量纲。例如：功与力矩的量纲都为ML^2T^{-2}；扩散系数D、运动粘度γ以及温度传导系数a的量纲都为L^2T^{-1}，这反映了物理量量纲的含糊性。因之，在用量纲分析方法处理问题时，还应注意问题的物理一面，分析问题的物理实质。

由上可见，导来量的单位与量纲是由一定的物理定律导出的。例如，当以M、L、T为基本量纲时，力f的量纲就为MLT^{-2}，并从而可以确定各种物理量的以M，L，T为基础的量纲系统。现行的国际单位系统（SI制），即是由1954年日内瓦会议规定的基本量及其相应的基本单位和量纲而形成的[9]。

应该注意，同一种物理量，有时也会出现于性质不同的物理现象之中，这时就必须引入量纲常数以保持系统的量纲一致性。

例如，按照牛顿第二运动定律，力表示为$f\propto ma$，其量纲为MLT^{-2}。而在万有引力定律中，$f\propto(m_1m_2)/r^2$，可导得力的量纲却为M^2L^{-2}。这一矛盾可以按$f=ma$获得的力的量纲在用于引力问题时加上一个量纲常数G来解决。将万有引力定律写作$f=G(m_1m_2)/r^2$，其中G的量纲为$M^{-1}L^3T^{-2}$，由此保持了物理关系量纲的一致性。

又如，机械能的定义为：能量＝力×距离，导得的能量的量纲为E $[ML^2T^{-2}]$。而在热的问题中，热能Q用原始单位cal或BTU来量度，其量纲为H。要把热能Q化作机械能E时需乘上一个热功当量J，即表示为$E=JQ$。这里J是一个量纲常数，其量纲为$ML^2T^{-2}H^{-1}$，其值为$4200kgm^2s^{-2}kcal^{-1}$。

从这里还可以看到，物理量的量纲并不是它们固有的，而是人们在长期实践中按照需要来确定的。

1.2. 应用典型实例

用量纲分析来处理物理问题，需要进行实验并对现象作物理的分析；而物理方程量纲一致的原理，能帮助人们获得合理的无量纲参数，并使实验简化，更好地取得成效。下面以几个典型的例子来进行说明。

(1) 单摆的振动周期　要研究如何来决定摆的振动周期，先要通过分析来确定与之有关的变量，这些变量将形成一个“物理关系”，在其中量纲必须是一致的。

今假设一个摆的振动周期与其长度、质量、重力加速

度及振幅有关，列出它的变量表为：

物理量	符号	量纲
振动周期	t	T
摆长	l	L
摆质量	m	M
重力加速度	g	LT^{-2}
振动角	α	—

将 t 表示为 l、m、g 与 α 的函数：

$$t=f\ (l,\ m,\ g,\ \alpha)$$

这一函数关系必须是量纲一致的。由于等号左边的变量 t 的量纲是 T，因之等号右边最后组成的变元的量纲亦必须为 T，即对 M 与 L 来说必须是无量纲的。而在函数 f 中 m 的量纲为 M，其中再没有包含量纲 M 的变量，不可能组成一个对 M 为无量纲的数群，因之可以认为质量 m 不是一个关联变量。这样，上面的函数式简化为：

$$t=f\ (l,\ g,\ \alpha)$$

在函数 f 中，l 和 g 中均含有长度的量纲 L，将它组成为 l/g 时，就消去了量纲 L，只剩下时间的量纲 T，可以与等号左边的量纲相一致，故得：

$$t=f\ (l/g,\ \alpha)$$

由于振动角 α 是没有量纲的，因之可以组成如下的关系式，保持了方程式量纲一致的原则：

$$t=\sqrt{l/g}\cdot f\ (\alpha)$$

用量纲分析的方法，不可能获得函数 f 的具体形式。而对小振幅的牛顿运动方程式积分可导出 $f=2\pi$ 且其值与 α 无关。由之可得：

$$t\sqrt{g/l}=2\pi$$

获得了单摆的振动方程。

(2) 小液滴在表面张力影响下的振动周期

液滴的振动是由球形到椭球形作周期的变形，对于小液滴将不受重力的影响；且由预先的实验知对于非粘性液体，其振动周期与液体的粘度及压缩性无关，仅决定于液滴的表面张力、密度与直径。因之可列出它的关联变量表如下：

物理量	符号	量纲
振动周期	t	T
表面张力	σ	MT^{-2}
液体密度	ρ	ML^{-3}
液滴直径	d	L

将其函数关系表示为：

$$t=f\ (\sigma,\ \rho,\ d)$$

为了在等号右边的 f 中消去量纲 M，可以组成 $\sigma/\rho L^3T^{-2}$，继而又可组成 $\sigma/\rho d^3 T^{-2}$ 以消去其中的量纲 L。由此，上面的函数式可以表达为：

$$t=\text{const}\cdot\sqrt{\frac{\rho d^3}{\sigma}}$$

或

$$t\sqrt{\frac{\sigma}{\rho d^3}}=\text{const}$$

而后由实验来确定其常数值 const。

由上面两个例子可见，在应用量纲一致的概念分析问题时，综合的预先实验以及对现象作物理的分析常常是必要的。量纲分析的方法可以使问题更快获得解答，而且可以大大地减少系统实验的数量。但这是二个简单的例子，其中只包含了一个无量纲参数，对于更多更复杂的情况，可见下面的例子。

(3) 均相流体流过光滑直管的压力降

均相流体流过光滑直管时，其压力降 Δp 是管的几何特征（直径 d 和管长 l）、流体物理性质（密度 ρ 与粘度 μ）以及速度 v 的函数，其关联变量表为：

$$\{\Delta p;\ d;\ l;\ \rho;\ \mu;\ v\}$$

写作一般性函数关系为：

$$f\ (\Delta p,\ d,\ l,\ \rho,\ \mu,\ v)\ =0$$

将此函数写成指数方程的形式，其各个物理量的若干幂次的乘积必为一无量纲数，以 Π 表之，则：

$$\Pi=\Delta p^{\alpha}d^{\beta}l^{\gamma}\rho^{\delta}\mu^{\varepsilon}v^{\xi}$$

将各物理量的量纲式代入，有

$$\Pi=ML^{-1}T^{-2\alpha}L^{\beta}L^{\gamma}ML^{-3\delta}ML^{-1}T^{-1\varepsilon}LT^{-1\xi}=1$$

由于 Π 是无量纲数，其中三个基本量纲 M、L、T 的幂次必须为零，故得：

对 M：$\alpha+\delta+\varepsilon=0$

对 L：$-\alpha+\beta+\gamma-3\delta-\varepsilon+\xi=0$

对 T：$-2\alpha-\varepsilon-\xi=0$

上面三个方程中有 6 个未知数，就可能有无穷多个解，即是可以组成无穷个不同的 Π。今若以 α、β 及 γ 为已知，可以用来表示其余的未知数如下：

$$\delta=-\alpha+\beta+\gamma$$
$$\varepsilon=-\beta-\gamma$$
$$\xi=-2\alpha+\beta+\gamma$$

从而，Π 可用如下的指数式来表示：

$$\Pi=\Delta p^{\alpha}d^{\beta}l^{\gamma}\rho^{-\alpha+\beta+\gamma}\mu^{-\beta-\gamma}v^{-2\alpha+\beta+\gamma}$$

或写成：

$$\Pi=\left(\frac{\Delta p}{\rho v^2}\right)^{\alpha}\left(\frac{d\rho v}{\mu}\right)^{\beta}\left(\frac{l\rho v}{\mu}\right)^{\gamma}$$

由此可见，流体流过光滑圆形直管时，可以用由上导出的三个无量纲数群来表达，其中第一个是欧拉数 $Eu=\Delta p/\rho v^2$，第二个是雷诺数 $Re=d\rho v/\mu$，第三个是另一形式的雷诺数 $l\rho v/\mu$。今将第三个与第二个无量纲数组合可得说明直管几何特征的长径比 l/d。由此，流体流过光滑直管时的压力降可以表示为无量纲数间的函数关系如式（1）：

$$Eu=f(Re,l/d) \tag{1}$$

这一导出无量纲数的方法是许多教科书中常用的典型方法。由于其无量纲数的组成可以有无穷的不同形式，一般常将它们组成为人们熟知的无量纲数群的形式，它们具有明确的物理意义，而且在处理工程问题时带来不少方便。

1.3. 量纲矩阵

对于液体的稳定流动，在需考虑重力作用时，可以将变量间的函数关系写成如式（2）的指数方程形式：

$$\Pi=\Delta p^{a_1}g^{a_2}\mu^{a_3}v^{a_4}l^{a_5}\rho^{a_6} \tag{2}$$

按这些物理量的量纲可以排列成如下的矩阵：

	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6
	Δp	g	μ	v	l	ρ
M	1	0	1	0	0	1
L	−1	1	−1	1	1	−3
T	−2	−2	−1	−1	0	0

在矩阵中所列为每一物理量所具有的基本量纲的幂次。例如，Δp 的量纲为 $ML^{-1}T^{-2}$，因之在矩阵的 Δp 一列内，于M的一行上列上1，于L的一行上列上−1，于T的一行上列上−2。这叫做量纲矩阵。很容易根据量纲一致的原则，写出各个指数间关系的联立方程如下：

对M：$a_1+a_3+a_6=0$

对L：$-a_1+a_2-a_3+a_4+a_5-3a_6=0$

对T：$-2a_1-2a_2-a_3-a_4=0$

解此三个联立方程，可以用其中三个指数来表示其它三个，从而获得三个独立的无量纲数 Π，其运算法将在后面第2.1节中阐明。

在列出物理量的量纲矩阵时，应注意到其中各个行都应是彼此线性独立的。如果其中一行是简单的另二行之和，可以表示为另二行的线性组合，则该矩阵之秩就要小于它包含的行数。用一个简单的例子来说明：将密度 ρ、动力粘度 μ 与运动粘度 ν 列成量纲矩阵，则为：

	ρ	μ	ν
M	1	1	0
L	−3	−1	2
T	0	−1	−1

此矩阵可改写成：

	ρ	μ	ν
M	1	1	0
$\frac{1}{2}$（3M+L）	0	1	1
$\frac{1}{2}$（3M+L）+T	0	0	0

其最后一行全部由0组成，说明这一矩阵之秩实际只有2，而不是3。也即是 ρ、μ、ν 三个量在量纲上不是彼此独立的，独立的只有二个，另一个由其中的两个来组成。

1.4. Π-定理

对于相似的物理系统，描述现象的物理量间的关系可以用 Π-定理来阐述。Π-定理是量纲分析的基础，可表述如下：

任一用 n 个物理量表述的物理关系，可以用 $m=n-r$ 个彼此独立的无量纲数群的关系来表述，其中 r 是它所包含的基本量的数目。当用量纲矩阵表述时，r 是量纲矩阵的秩。

关于 Π-定理，已发表了一些证明的方法，可参看有关的文献。这里，由 Buckingham 导出 Π-定理的基本概念出发，说明它的物理原理。

Buckingham 是从物理相似系统出发导出 Π-定理的，而且他认为每一项无量纲数中应该仅仅包含一个导来量 P_i，P_i 与基本量 Q_1、Q_2，…，Q_k 间的关系可用下式表达：

$$\Pi_i=Q_1^{a_i}\cdots Q_K^{k_i}、P_i$$

这样，无量纲数群 Π 的数目就等于导来量的数目。这对于比较简单的基本现象是很清楚的，例如，对物体的运动，其速度为 $v=l/t$。其中一个导来量 v，二个基本量 l 和 t，由于量纲一致，以右边除以左边就得到一个无量纲数 vt/l。而对于复杂的物理现象，可以把它看作是若干个基本现象的错综复合。由于自然界所存在的一些基本现象的规律常常可以表达为速率＝推动力/阻力那样一些简单的线性关系。因之可以获得与基本现象数目相当的无量纲数 Π。例如 $f=mv/t$，$q=-kA\frac{dT}{dn}$，$f_s=-\mu A\frac{dv}{dy}$ 等，其中都包含一个导来量，其余的为基本量。将它们左右两边相除就得到一个无量纲数 Π，即：ft/mv，$q/kl\Delta T$，$f/lv\mu$ 等，这些指数形式的 Π 就表示了一个基本现象所服从的规律。若是将这一些无量纲数群 Π 相互乘除，所获得的必然仍是无量纲数群的形式。这就说明了 Π-定

理，对于相似的物理系统来说，任一用 n 个物理量表达的关系，可以用 $m=n-r$ 个无量纲数群的关系来表述。这个 m 即是其中包含的导来量的数目，也即是其中所包含的基本现象的数目，或用来表述这些基本现象的方程式的数目。

Π-定理只是说明了复杂物理现象可以用 m 个无量纲数 Π 来表述，并没有说明这些 Π 间的函数关系形式。这正说明一个复杂现象所包含的基本现象的规律虽然清楚，但在这个复杂现象中，这些基本现象如何相互作用是不清楚的，这就要通过实验来确定，从而根据实验数据的综合，获得其中各个 Π 间的具体函数关系形式。

2. 无量纲数群与实验数据的关联

2.1 无量纲数群的导出

用量纲分析方法来获得无量纲数群首先需要列出与之有关的所有物理变量和参数，还需要对研究的现象或过程有一深刻的物理上的认识。因之，量纲分析的应用十分依赖于对现象的可用知识。Pawlowski 把它划分为五种不同程度的情况：

(1)包含在其中的基本现象的物理变量为未知，这时就不能应用量纲分析方法。

(2)对包含在其中的基本现象有足够的了解，就可能试列出有关的物理变量，进行量纲分析。其所得的无量纲数群往往并不可靠，需要在实验与数据关联中不断改进和修正，以获得正确有用的关联式。

(3)已经完全知道描述现象需包含哪些物理量，就可以正确地进行量纲分析，不致产生问题。

(4) 所研究的问题能用数学方程来表述但不能求其数学解时，就有可能深入洞察问题的 Π 关系，并进而有可能减少关联的无量纲数群的数目。

(5) 当表述问题的数学方程式可以获得数学解时，就不需要再应用量纲分析的方法。

量纲分析的应用主要是对上述第(2)～(4)的情况，而比较困难的是对第（2）种情况。

关于无量纲数群的导出，已提出了多种方法。

2.1.1. 指数方法

前面第1.2节中所列出的解决光滑直管中均相流体流过时的压力降的例子中所用的方法即是指数方法。它最早为雷列（Rayleigh）所应用，因之有时又叫雷列的指数方法。

这一方法可概括成6个步骤。

(1) 考察物理现象，决定影响该现象的 n 个变量，列出关联的物理变量表：

$$\{x_1, x_2, \cdots, x_n\}$$

其中，$x_1, x_2, \cdots, x_n$ 各为影响该现象的物理变量。

(2)将这些变量写成指数函数的形式，令其等于无量纲数 Π，即称为 Π 式：

$$\Pi = x_1^{a_1} x_2^{a_2} \cdots x_n^{a_n}$$

(3) 对 n 个变量中，选择 m 个基本量纲，基本量纲的数目即是这些变量的量纲式中所涉及的最少基本量纲的数目。在力学问题中，如采用物理单位系统，常以M、L、T作为基本量纲，因之可写出各物理量的量纲式如下：

$$[x_1] = [M^{\alpha_1} L^{\beta_1} T^{\gamma_1}]$$
$$[x_2] = [M^{\alpha_2} L^{\beta_2} T^{\gamma_2}]$$
$$\vdots$$
$$[x_n] = [M^{\alpha_n} L^{\beta_n} T^{\gamma_n}]$$

(4) 将各个量的量纲表示式代入 Π 式中，列出 Π 的量纲表示式：

$$\Pi = (M^{\alpha_1} L^{\beta_1} T^{\gamma_1})^{a_1} (M^{\alpha_2} L^{\beta_2} T^{\gamma_2})^{a_2} \cdots (M^{\alpha_n} L^{\beta_n} T^{\gamma_n})^{a_n}$$

(5) 由量纲一致的原则，列出 Π 式中各物理量的指数之间的关系方程：

对M：$\alpha_1 a_1 + \alpha_2 a_2 + \cdots + \alpha_n a_n = 0$

对L：$\beta_1 a_1 + \beta_2 a_2 + \cdots + \beta_n a_n = 0$

对T：$\gamma_1 a_1 + \gamma_2 a_2 + \cdots + \gamma_n a_n = 0$

由此获得包括 $a_1, a_2, \cdots, a_n$ 共 n 个未知数的 m 个联立方程式，可以有（$n-m$）组不同的独立的解答。以各组不同的解答代入 Π 式中，就得到（$n-m$）个不同的独立的 Π。

(6) 由此，该现象可由（$n-m$）个无量纲数群 Π 的函数关系式（3）来表示：

$$\Phi(\Pi_1, \Pi_2, \cdots, \Pi_{(n-m)}) = 0 \qquad (3)$$

而后根据实验数据的综合，决定此函数的具体关系形式。

2.1.2. 量纲矩阵法

如前1.3节所述，在量纲分析中可将关联物理量的量纲写成量纲矩阵。在构成矩阵后还可以用矩阵算法获得其无量纲数群，一般按如下步骤：

(1) 列出关联的物理量表，并构成其量纲矩阵，其中分为核心矩阵与剩余矩阵二个部分。

(2) 应用 Gaupsian 算法确定矩阵的秩 r，即是其中包含的相互独立的基本量纲的数目。

(3) 经过转换组成单位矩阵。

(4) 组成无量纲数群 Π。

(5) 可将获得的 Π 进行转换以获得常见的知名的无量纲数群形式，可以反映更为明确的物理意义，并便于进行数据关联。

今举例来进行说明。

例1 仍以前面1.3节所述的液体作稳定流动的例子来说明。

为了能更方便地将核心矩阵转换成单元矩阵，同时使影响流动的物理量 Δp、g 与粘度 μ 能分别包含在各个无量纲数中，将量纲矩阵排成如下形式：

	ρ	l	v	Δp	g	μ
M	1	0	0	1	0	1
L	−3	1	1	−1	1	−1
T	0	0	−1	−2	−2	−1
	核心矩阵			剩余矩阵		

将此矩阵进行线性转换，以使核心矩阵转换成一单元矩阵：

	ρ	L	v	Δp	g	μ
M	1	0	0	1	0	1
L+3M+T	0	1	0	0	−1	1
−T	0	0	1	2	2	1
	单元矩阵			剩余矩阵		

将剩余矩阵中的各个物理量作为分子，将核心单元矩阵中的各物理量按其在剩余矩阵各物理量下所具有的量纲的指数作为分母，就获得了相应的无量纲数群 Π：

$$\Pi_1=\frac{\Delta p}{\rho v^2};$$

$$\Pi_2=\frac{g}{l^{-1}v^2}=\frac{gl}{v^2};$$

$$\Pi_3=\frac{\mu}{\rho l v}$$

显然，Π_1 即为 Eu 数，Π_2 为 Fr 数，而 Π_3 为 Re 数的倒数。

例 2 流体流过光滑水平直管的压力降

此过程关联的物理量为：

$$\{\Delta p,\ q,\ \rho,\ d,\ \gamma,\ l\}$$

式中 q 为流量，将其构成量纲矩阵如下：

	ρ	d	γ	Δp	q	l
M	1	0	0	1	0	0
L	−3	1	2	−1	3	1
T	0	0	−1	−2	−1	0
	核心矩阵			剩余矩阵		

经过转换，将核心矩阵变为单元矩阵：

	ρ	d	γ	Δp	q	l
M	1	0	0	1	0	0
3M+L+2T	0	1	0	−2	1	1
−T	0	0	1	2	1	0
	单元矩阵			剩余矩阵		

由此获得各个 Π 如下：

$$\Pi_1=\frac{\Delta p d^2}{\rho\gamma^2}$$

$$\Pi_2=\frac{q}{d\gamma}$$

$$\Pi_3=\frac{l}{d}$$

在获得的 Π_1，Π_2，Π_3 中，以 $\Pi_1\cdot\Pi_2^{-2}=\frac{\Delta p d^4}{\rho q^2}$，使之转化为常见的 Eu 数，Π_2 即为 Re 数，Π_3 是表示其几何特征的无量纲参数。

2.1.3. 相似理论的方法

用相似理论的方法导出一类现象的相似准数（即无量纲数群 Π）时，是先分析现象，列出描述现象的微分方程式，而后写出其中所包含的各个物理量相似常数的表示式，再把这些相似常数表示式的关系代入该微分方程式进行相似转换，比较所得的方程式获得相似指标式。最后以相似常数代入相似指标式，获得其相似准数。

举一个最简单的例子来加以说明。考虑两个物体 A（以上标′表示）和 B（以上标″表示），沿着几何相似的路径作相似的运动。今先列出描述运动的微分方程式：

$$v'=\frac{\mathrm{d}l'}{\mathrm{d}t'},\quad v''=\frac{\mathrm{d}l''}{\mathrm{d}t''}$$

由于运动相似，其在相应点上的各物理量之比必各为常数，称为相似常数，以 C 表示之，故可写出其相似常数式：

$$\frac{v_1'}{v_1''}=\frac{v_2'}{v_2''}=\cdots=\frac{v'}{v''}=C_v$$

$$\frac{l_1'}{l_1''}=\frac{l_2'}{l_2''}=\cdots=\frac{l'}{l''}=C_l$$

$$\frac{t_1'}{t_1''}=\frac{t_2'}{t_2''}=\cdots=\frac{t'}{t''}=C_t$$

将由相似常数式获得的 $v'=C_v v''$，$l'=C_l l''$，$t'=C_t t''$ 代入物体 A 的运动微分方程中，得：

$$\frac{C_v C_t}{C_l}v''=\frac{\mathrm{d}l''}{\mathrm{d}t''}$$

因之可知，既然 A 和 B 运动相似，必有：

$$\frac{C_v C_t}{C_l}=1$$

上式是物体 A 和物体 B 两者之运动相似的必然结果，它标志着两个运动是否相似，称为相似指标。可以见到，若现象相似，其相似指标为 1。

再将前面列出的相似常数式代入相似指标式，则得：

$$\frac{\frac{v'}{v''}\cdot\frac{t'}{t''}}{\frac{l'}{l''}}=1$$

由之可以看出必有$\frac{v't'}{l'}=\frac{v''t''}{l''}$，也即是在A、B两个相似的运动系统中，在两系统的相应点上，必有：

$$\frac{vt}{l}=\text{idem（同一个数值）}$$

$\frac{vt}{l}$是一个相似准数，亦即是一个无量纲数群 Π，称为谐时准数，以 Ho 表示之。

对于更复杂的现象系统，例如不可压缩的粘性流体的运动，可以用奈维-斯托克斯方程式来表述，同样可用相似理论的方法来获得谐时准数 $Ho=\frac{vt}{l}$，欧拉准数 $Eu=\frac{p}{\rho v^2}$，弗鲁特准数 $Fr=\frac{gl}{v^2}$和雷诺准数 $Re=\frac{lv\rho}{\mu}$。

显然，相似理论的方法适用于上面第 2.1 节中的第(4)种类型的情况。虽然，对于这种情况亦可以用指数方法或量纲矩阵的方法来获得 Π，但应用相似理论的方法，物理概念更为清楚，而且更容易从对现象的深入分析，舍去其中影响不大可以忽略的 Π，从而使问题进一步简化。

2.1.4. 机理分析的方法

上面列出了几种导出 Π 的方法。然而实际上，一些具有典型意义被广泛应用的无量纲数群都是经过了反复的实验研究和物理上的分析获得的。除了推导外，还需要物理上的敏感和推测。相似与量纲分析理论的提出，至今差不多有一百年的历史，在化学工程领域里，已经形成了一套涉及到各个方面的 Π 体系，人们对于它的理解已较过去深入得多。对于一个复杂的现象，本来要用数目较多的物理量来表述，为什么可以把它们组成为数目较少的无量纲变元来表述呢？这是因为一个复杂的现象常常是包含着某些比较简单的基本现象，而这些基本现象所服从的规律已为人们所了解，因此可以利用这些规律(往往是一些方程式）和方程式量纲一致的原理把某些变量组成无量纲数群，从而减少了变元的数目。

对于一个复杂现象中包含的基本现象，是根据实验、观察以及物理的分析得知的，然而这些基本现象是如何相互作用相互制约的，人们还并没有清楚，因此由之获得的无量纲变元间相互作用、相互关联的函数关系也并不清楚，这需要进行实验，按照实验数据进行关联，获得其具体的函数形式。

由此，可以应用机理的分析，归纳出获取无量纲数群的步骤[10]。

(1) 对过程进行实验的研究和观察，分析现象，把复杂的现象分解为若干个基本现象，按其服从的规律获得基本准数。

(2)对于获得的基本准数，有时不同准数中会包含某些共同的参数，在实验数据的综合中会带来不便。因之，常常把它们进行组合，消去其中的共同参数，以利于实验数据的综合。这样获得的准数，可说明两个不同的基本现象间的相互关系，称为关联准数。

例如，对于流体的对流传热，其中一个基本现象是流体内部的流动换热，可用彼克列数 Pe 来表述，而流体的流动是又一个基本现象，要用 Re 来表述。$Pe=\frac{vl}{a}$，$Re=\frac{lv}{\gamma}$，二个 Π 中都包含了流动参数 v 和几何特征参数 l，在综合数据时带来不便。故以 $Pe/Re=\gamma/a$，为 Pr 数，消去了其中的共同参数 v 和 l，仅仅包含了流体的物性 γ 和 a，是一个物性准数，它还反映了 Re 准数与 Pe 准数所表示的两个基本现象间的联系。

(3) 有时，按照对过程的分析和关联数据的要求，需要将几个无量纲数 Π 复合起来，组成复合准数，以利于实验结果的综合和更好地反映过程的机理。

例如，对气泡在液相中上升的过程，可以用 Re 准数来表达气泡上升运动时粘度的作用，用 We 准数表示表面张力的影响，Fr 准数表示重力影响。这三个准数中都包含了气泡直径 d 和上升速度 v，不利于数据的综合。可将这三个准数组成一个复合准数 $g\mu^4/\rho\sigma^3$，其中只包含了流体的物性，成为一个纯物性准数。

(4)对于一个复杂现象，其中所包含的基本现象都对这个复杂现象的总结果作出贡献。而表示一个复杂现象总结果的物理量往往是实验时要测定、设计时要求取的标的量，例如传热过程中的传热膜系数 h 就是一个标的量。在组成无量纲准数 Π 时，往往把这个标的量 h 与代表其中某一对传热作出贡献的基本现象的量对比获得一个无量纲准数 Π。这个 Π 是一个效果因子，标的准数。在对流传热中，$Nu=h/\frac{\lambda}{l}$，是一个效果因子，标的准数，在以无量纲数群关联实验数据时，常常作为一个被决定参数，其中 λ/l 表示了边界层的热传导对传热总结果作出的贡献（式中 λ 为导热系数）。

(5) 因此，一般描述一个复杂现象的无量纲数群 Π 间的函数关系可以写为：

效果因子$=f$（基本准数，关联准数，复合准数，…）

而后，用实验数据进行关联，获得具体的函数形式。

2.2. 实验数据关联

一个实验的结果可以用图表曲线来表示，亦可以用一个方程式来关联。如对某一流体（如水）流过一定直径一定长度的圆形直管时，获得的压力降 Δp 与流速 v 的关系，可以用一条曲线来表示。曲线上的每一点表示一个实验，曲线就表示了在这一具体实验中Δp随v改

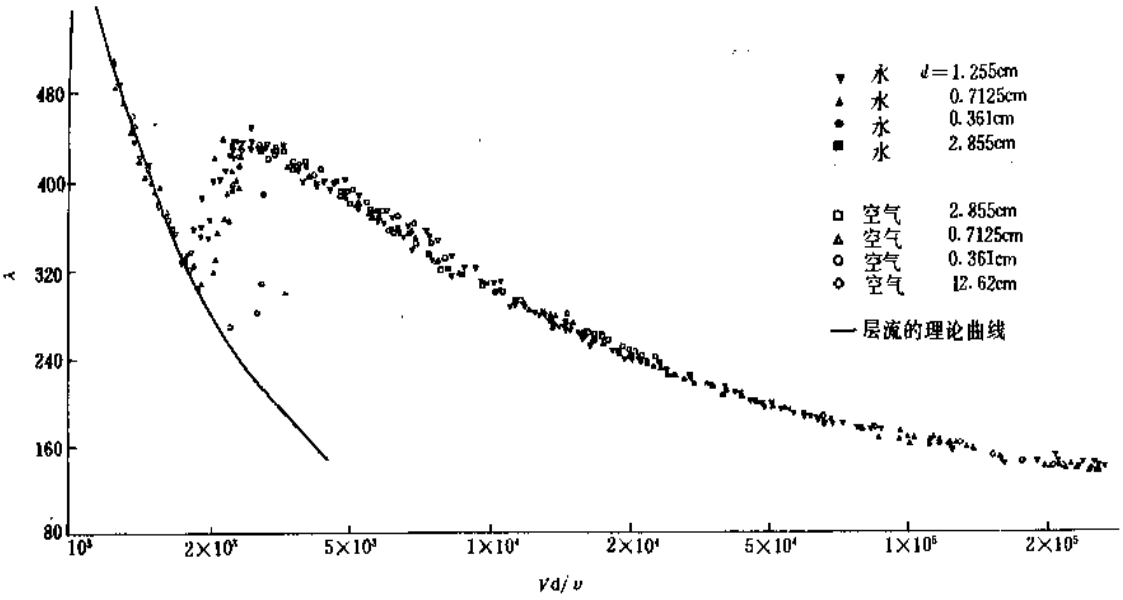


图1 圆形直管中流体流动的Π关系

变的关系规律。然而，对于流体在圆形直管中的流动，若以 $\lambda=\left(Eu\cdot\frac{d}{l}\right)$ 对 Re 数关联时，不论流过的流体是什么（如为水、空气或油），圆管的直径为多少，都可获得图1所示的曲线。曲线上的任一个点，不只是代表了某一个别的实验现象，而是代表了 $Re=dv\rho/\mu$ 相同的一组相似的流体流动现象。只要 Re 数之值确定，就可以在曲线上查出它的 λ 值，从而计算出压力降 Δp。

在图1上，还可以见到，当 $Re<2300$ 时，λ 与 Re 的关系为一斜率为-1的直线，而当 Re 增大时，曲线呈现为不同的形式。由此揭示了流体流动时存在着不同的状态，当 $Re<2300$ 时为层流状态，$Re>10000$ 时为湍流状态，两者之间为过渡状态。这一发现在流体力学的发展上起了十分巨大的作用，这也是雷诺用无量纲准数来关联实验数据作出的伟大贡献。

由此可以见到，用无量纲准数来关联实验数据，非但可以减少变元的数目，还可将结果推广到所有Π相同的相似物理现象上去。由于无量纲数Π的组成反映了一定的物理规律，因而根据所得曲线的规律，还可能进一步深入地揭露现象的本质，这有时会大大地推动学科的发展。

前面已经述及，一个复杂现象往往需要有多个无量纲准数Π来表述。Π-定理以及量纲分析的方法都不能确定Π的具体形式，它可以有多种形式，也可以转换成不同的形式。因之组成什么形式的Π，就需要考虑关联实验数据的要求和对现象物理上的分析，还要靠研究者对问题的深入认识和对现象物理本质的洞察能力。例如，对于流体流过直管的对流传热，可以组成 $Nu=\frac{hd}{k}$，$Pe=\frac{d\gamma}{a}$，$Re=\frac{dv}{\gamma}$ 三个Π。这在关联实验数据时，每改变一个流速 v，Pe 与 Re 都要改变，给计算和作图都带来不便，而用 $Pe/Re=\gamma/a=Pr$ 来表达，则函数成为：

$$Nu=f\ (Re,\ Pr)$$

在关联实验数据时，对每一种物系 Pr 为定值，只要求得 Nu 与 Re 的关系就可以了。而后变更物系，就可以再求得其与 Pr 准数的关系。

2.3. 无量纲准数Π的物理意义

量纲分析利用了复杂现象中所包含的各基本现象所服从的物理规律和量纲一致的原理，因之导出的Π本身就反映了物理现象的一定规律性。回到前面的例子，对于流体流动下的对流传热过程，可以把它看作是三个基本过程的错综复合。其中一个是流体流动的现象，包含了粘滞力与流体流速间的关系，由之获得的 Re 准数说明了它的流动状态。第二个基本现象是流体内部的流动换热，如前所述，可用 Pe 准数来表述。第三个基本现象则是边界换热，可以用由边界换热的热传导与总传热量的热衡算关系获得的 Nu 准数来表述。因之，Nu、Re 与 Pe 三个Π体现了对流传热过程包含的三个基本现象；而以实验数据综合关联获得这三个Π间的关系方程，就体现了对流传热发展过程中这三个基本现象相互作用、相互制约的内在联系。

如前所述，将 Pe 以 Re 相除可转化而为 Pr 准数。Pr

表 1　一些重要的无量纲准数

名　称	符　号	数群形式
A　力学过程		
雷诺(Reynolds)	Re	lv/γ
弗鲁特(Froude)	Fr	$v^2/(lg)$
	Fr^*	$v^2\rho/(lg\Delta\rho)$
伽俐略(Galilei)	Ga	gl^3/γ^2
阿基米德(Archimedes)	Ar	$g\Delta\rho l^3/(\rho\gamma^2)$
欧拉(Euler)	Eu	$P/(\rho v^2)$
牛顿(Newton)	Ne	$F/(\rho v^2 l^2)$
韦勃(Weber)	We	$\rho v^2 l/\sigma$
马赫(Mach)	Ma	v/v_s
努森(Knudsen)	Kn	λ_m/l
B　传热过程		
努赛尔特(Nusselt)	Nu	hl/λ
普兰特(Prandtl)	Pr	γ/a
格拉霍夫(Grashof)	Gr	$\beta\Delta Tgl^3/\gamma^2$
傅里叶(Fourier)	Fo	at^2/l^2
彼克列(Péclet)	Pe	vl/a
雷列(Rayleigh)	Ra	$\beta\Delta Tgl^3/(a\gamma)$
司旦东(Stanton)	St	$h/(v\rho C_p)$
C　传质过程		
薛尔渥特(Sherwood)	Sh	kl/D
歇米特(Schmidt)	Sc	γ/D
波登斯坦(Bodenstein)	Bo	vl/D_{ax}
刘易斯(Lewis)	Le	a/D
司旦东(Stanton)	St	k/v

表中：

a	热扩散系数（$=\lambda/\rho c$）
C_p	定压比热
D	扩散系数
D_{ax}	有效轴分散系数
F	力
g	重力加速度
h	传热系数
k	传质系数
l	长度
P	压力
t	时间
T，ΔT	温度，温度差
v	速度
v_s	音速
γ	运动粘度
μ	动力粘度
λ	导热系数
λ_m	分子自由程
ρ，$\Delta\rho$	密度，密度差
σ	表面张力

就不是反映复杂现象中的某一基本现象，而是反映了 Re 与 Pe 所表示的两个基本现象间的联系。因之，可以将无量纲准数 Π 分为基本准数和关联准数[11]，如 Re、Pe 为基本准数，Pr 为关联准数。Pr 反映了对流传热时流体流动规律与流体内部换热规律间的相互联系，它表示了流体速度分布与温度分布间的相对关系。其他如歇密特准数$\left(Sc=\frac{\gamma}{D}\right)$，路易斯准数($Le=a/D$)，都是属于关联准数。在有些情况下，需要把几个准数复合起来组成复合准数，如前面所述的 $g\mu^4/\rho\sigma^3$ 即是。对于复合准数，需要对现象作更为深入的分析才能洞察其物理涵意。

表 1 列出一些重要的无量纲准数，通过分析，就可以理解它们的物理意义。

3.　相似与放大

量纲分析的发展和相似与放大是紧密联系在一起的。一个巨大工程项目的建设或是大型设备的设计建造往往需要在小规模的模型上先进行模型实验，而后将结果应用到巨型的工程或设备上去。

利用模型实验进行放大的优点是它可以在小尺寸的设备中进行，试验费用可以节省得多；同时，在比较小的设备中进行实验，比较容易改变操作条件，在一些数据的测量上亦比较方便与准确，所需的试验时间亦较大型设备为少。Baekeland[12]的名言“在小规模中付出错误的代价，在大规模中获得利益。”可说明用模型实验进行放大的重要意义。

3.1.　放大的基本原理和实验方法

利用量纲分析作模型试验来进行放大的基本原理可以用相似的原理说明如下：

如果两个过程在几何相似的设备中进行，当必须用来表述它们的所有无量纲准数具有相同的数值时（即 $\Pi_i=\text{idem}$），这两过程就完全相似。小设备的结果就可以推广应用到大设备中去。

在流体流动的过程中，必须用 Re 准数来表述它的流动状态。如果两个流动过程的 Re 准数的数值相同，它们就完全相似。因之说明其流过时产生的压力降的标的准数 $Eu=\frac{\Delta p}{\rho v^2}$ 亦必定具有相同的数值。这样，模型实验中获得的 Δp 的数值就可以推广应用到实际的大型设备中去。

在流体流动的模试中，如果要将模型设备较实物缩小 100 倍，为了保持 $Re=\frac{dv\rho}{\mu}$ 之值相同，在用相同的介质进行实验时，就要将流速 v 增大 100 倍，这在实际上会发生困难。因之，有时可以用另一介质来进行模试。例如，对空气通过巨型管道时，若在直径缩小 100 倍的模型中进行，可用水作为介质来进行实验，由于水的密度较空

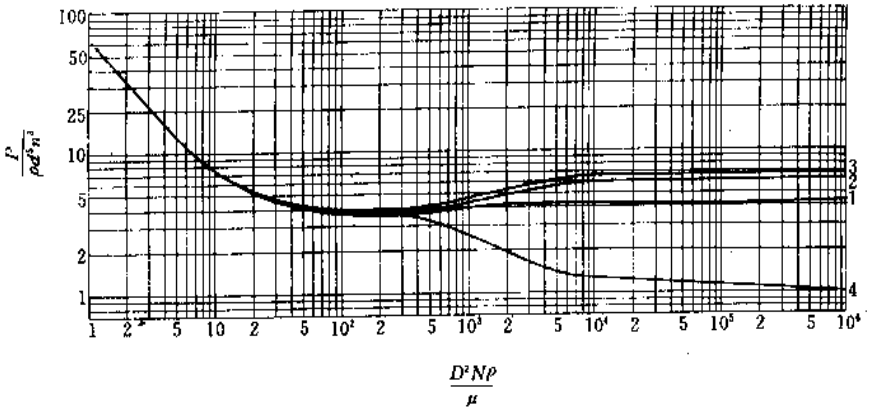


图2 有挡板时搅拌器操作的 $Ne\sim Re$ 关系

曲线：1 2 3 4

b/D：4% 10% 17% 0

b—挡板宽度，m；D—搅拌槽直径，m

气约大到千倍，就可以用较低的速度来达到其 Re 数相等。

但在一些过程中，当须用二个无量纲准数 Π 来表述时，在模试放大中就会遇到矛盾。如当需要满足 $Re=\frac{lv}{\gamma}=\text{idem}$ 及 $Fr=\frac{v^2}{(lg)}=\text{idem}$ 的情况。若模型的尺寸缩小 C 倍，在模型与实物中应用同一种工作介质时，为了保持 Re 数相等，在模试中的流速 v 就要增大 C 倍，而为了 Fr 相等，模试中的流速应减少为 $1/\sqrt{C}$ 倍，这两者显然是矛盾的。在这种情况下，必须选定模型中的工作介质，使其运动粘度 γ 较实物中工作介质的运动粘度小 $C^{3/2}$ 倍，同时流速缩小 $\sqrt{C}$ 倍，才能使 Re 及 Fr 之值皆保持相同，两个过程相似。

在模试放大中，当过程愈复杂，放大的倍数愈多时，将会遇到更多的困难。这要求对过程具有更多的知识，对过程的机理有更深入的了解，要求有更丰富的经验和物理的洞察能力，才能获得重要的有意义的成果。

3.2 实 例

化学工程中遇到的放大问题往往是很复杂的，由于对过程的流动、相接触状态以及其中的传递现象的机理并不十分清楚，因之用数学分析的方法来解决会遇到困难。这时，利用量纲分析和相似的模型实验放大方法往往十分有用[13]。下面列出几个实例。

例1 对于搅拌器中的功率消耗特征可以用牛顿准数 $Ne=P/\rho d^5 n^3$，$Re=d^2 n/\gamma$，以及 $Fr=dn^2/g$ 来表述。在 Re 数较小时，Ne 只与 Re 有关；而在 Re 较大时，由于离心力产生了作用，液面上形成了凹涡，因之对 Fr 就有影响。但当搅拌槽中加置纵向挡板后，液面上的凹涡消失，其 Ne 不受 Fr 数值的影响，且随所加挡板宽度 b 的不同而异。在有挡板存在时的 $Ne\sim Re$ 关系可用图2来表示。

由图可见，当 $Re<20$ 时，$Ne\sim Re$ 关系为一斜率为 -1 的直线，即：

$$NeRe=P/(\mu n^2 d^3)=\text{const}$$

此时，重力的影响可以忽略，消耗的功率 P 与 Fr 数无关。对于同一种介质，其功率消耗 $P\sim n^2 d^3$。但在 $Re>10^4$ 时，当有挡板存在时，Ne 与 Re 数无关，即：

$$Ne=P/\rho n^3 d^5=\text{const}$$

此时，P 已不受粘滞力的影响。对于同一种介质，$P\sim n^3 d^5$。

由上可见，放大时可根据不同的操作区域来进行，在某一操作区域过程只受一个因素影响时，放大就要简单得多。从相似的观点看，当 $Re<20$ 时，$Ne\,Re$ 为一常数，过程为粘滞力所控制；而在 $Re>10^4$ 时，则 $Ne=\text{const}$，过程为惰性力控制。在这种情况下，过程可认为是自动相似的，称之谓自动模型化区域，这在放大时有重要意义。

例2 鼓泡搅拌器中的气泡大小

在鼓泡搅拌器中，气液的相互作用与气泡的大小有很大关系。由于这一问题相当复杂，常需用模型试验来解决。

在搅拌器中，液体运动产生的大涡流不断分解为较小的涡流，其能量最后消耗在最小的湍流涡团的粘性运动之中。由于这种最小涡流最后已具有局部的各向同性性质，可用各向同性湍流理论来分析，其湍流微团的尺寸 d_η 可表述为：

$$d_p \sim \frac{\mu_L^{3/4}}{\rho_L^{1/2}}\left(\frac{P}{V}\right)^{-1/4}$$

而其均方脉动速度为：

$$\bar{v}^2 \sim \left(\frac{P}{V}\right)^{2/3}\left(\frac{I}{\rho_L}\right)^{2/3}$$

由于气泡在湍流中被切碎时是剪应力胜过了表面张力，可用 $We=\tau d_b/\sigma$ 来表述，其中 τ 为剪应力，可表示为 $\tau \sim \rho\bar{v}^2$。将上述 d_p、$\bar{v}^2$、τ 代入到 We 表达式中，可得：

$$We=\frac{d_b}{\sigma}\tau \sim \frac{d_b}{\sigma}\rho_L\left(\frac{Pd_p}{V\rho_L}\right)^{2/3}$$

由之可得：

$$d_b \sim \frac{\sigma^{0.6}}{\rho^{0.2}(P/V)^{0.4}}$$

这说明了在湍流运动中气泡大小与各个参量之间的关系规律。

由上可见，搅拌器中气泡的大小与 We 准数有关，而其中的剪应力则为牛顿准数 Ne 所决定，再加上说明设备几何特征的准数 D_M^3/V（D_M 为搅拌桨直径），可以将其无量纲准数间的函数关系写成如下的指数方程形式：

$$\frac{d_b}{D_M} \sim \underbrace{\left(\frac{n^2 D_M^3 \rho_L}{\sigma}\right)^a}_{We}\underbrace{\left(\frac{P}{\rho_L n^3 D_M^5}\right)^b}_{Ne}\underbrace{\left(\frac{D_M}{V}\right)^c}_{\text{几何准数}}$$

将此式与前面分析获得的 d_b 表达式比较，根据量纲一致的原则，可以获得各指数值如下：

$$a=-0.6;\ b=-0.4;\ c=-0.4$$

由之可得：

$$\frac{d_b}{D_M} \sim We^{-0.6}Ne^{-0.4}(D_M/V)^{-0.4}$$

对于一类特定几何形状的搅拌器，在放大时其几何特征准数 D_M/V 为常数，可在函数式中除去。若在搅拌槽中设置挡板，当 Re 数大于 10^4 时，已达自动模型化区域，此时 Ne 为一常数，亦可在关系式中除去。由之上式简化为：

$$\frac{d_b}{D_M} \sim We^{-0.6}$$

用这一关系进行放大，可以使问题大大简化。

对于搅拌器中的气泡分散，Calderbank[14]曾在具有六叶透平桨的几何相似搅拌器中研究了气泡分散尺寸的大小，对于电介质水溶液，获得了如下的关联式：

$$d_b=2.25\left[\frac{\sigma^{0.6}}{\rho_L^{0.2}(P/V)^{0.4}}\right]E_G^{0.4}(\mu_G/\mu_L)^{0.25}$$

式中 E_G 为气含率，μ_G、μ_L 分别为气相、液相的粘度。将此式转化为无量纲准数形式，可得：

$$\frac{d_b}{D_M}=2.25\,We^{-0.6}Ne^{-0.4}\epsilon^{0.4}(D_M/V)^{-0.4}(\mu_G/\mu_L)^{0.25}$$

此式可用来进行计算 d_b，亦可用来放大。

例3 应用量纲分析处理问题时，一般假定在过程进行中介质的物性是不改变的。然而，实际情况并不是这样。例如，当一过程中温度有变化时，介质的粘度往往随温度有显著改变，系统中形成的温度场会引起物性变化形成一个粘度场，从而影响过程的进行。

要反映由于温度变化引起的物性变化，常可用一个物性随温度变化的函数 $\eta(T)$ 来表示，例如：

$$\frac{\eta}{\eta_0}=\phi\{-\gamma_0\ (T-T_0)\}$$

其中，T_0 是一个参照温度，η_0 是参照温度 T_0 下的物性值，γ_0 是一个物性系数，ϕ 是物性函数。

例如，对于对流传热过程，一般可用无量纲准数的函数关系表示为：

$$Nu=f\ (Re,\ Pr)$$

当考虑到温度改变引起的物性变化时，可写成：

$$Nu=f\ (Re_0,\ Pr_0,\ \gamma_0\Delta T)$$

其中下标"0"是指按在参照温度 T_0 下的物性值计算的。

在传热过程中，系统中的温度是在改变的。流体的密度是温度的函数，常用一个无量纲数 $\beta\Delta T$ 来表述（β 为体积膨胀系数）。由于在传热过程中由温度场引起的密度场对过程的影响主要在于在重力作用下产生的浮力，并从而引起了自然对流。一般把这种影响归并到格拉霍夫准数 Gr 中去，写成：

$$Gr=\beta\Delta T\,Re^2\,Fr^{-1}=\beta\Delta T g l^3\gamma^{-2}$$

从而，可将其函数式写成：

$$Nu=\phi\ (Re,\ Pr,\ Gr)$$

对于强制对流传热，在 Re 较大，属于湍流状态时，Gr 的影响可以忽略，如对于直管中的传热，可用下式表示：

$$Nu=0.023\,Re^{0.8}Pr^{0.4}$$

如进行模型试验，对于同一种传热介质，在一定的温度条件下进行放大，关联式中的物性就为常数，可以消去，因之可以按如下的关系进行放大：

$$h \propto v^{0.8}d^{-0.2}$$

如为层流传热，就要考虑 Gr 的影响，可用如下的准数关联式：

$$Nu=0.74\,Re^{0.2}\,(Gr\cdot Pr)^{0.1}Pr^{0.2}$$

如以同一种介质进行模试时，可用如下的关系来进行放大：

$$h\sim v^{0.2}d^{-0.5}\Delta T^{0.1}$$

例4 在利用泡沫的方法浮选、分离以及某些操作中(如蒸发)有泡沫生成时，泡沫控制的问题就显得重要。在一些微生物过程中，常常有表面活性物质产生，会形成稳定的泡沫，这亦需要加以破碎与控制。

泡沫的破碎可以有热方法、化学方法和机械方法等，而在微生物过程中只能用机械破碎的方法。图3是一种离心破泡沫器，在设计时需要进行模型试验取得数据进行放大[27]。

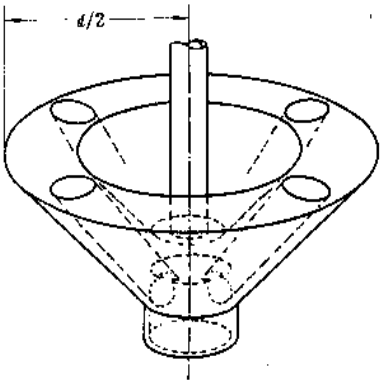


图3 机械离心破泡沫器图示

在模型试验中，若要对某一定物料系统确定其在各个气体通过量 q，在某一设备直径 d 下操作时可以使泡沫破碎得以控制其上升的最小转速 n。在关联实验结果时，要列出其有关的参数表。在这里，过程的操作参数有 n 与 q，其中 n 是模试中的标的参数，几何参数可用离心破沫器的直径 d。但泡沫的物理性质也是一个困难的问题，其中可有泡沫中液体薄层的弹性、粘性以及表面活性物质的含量等，这些量及其作用往往是未知的或难以测定的。为了数据的关联，今假设一个未知的物理性质 S，S 究竟是怎么样的物理量虽未清楚，但它影响着泡沫的破碎特性。

先将这些与泡沫的离心破碎有关的参数列出：$\{n, d, q, S\}$。为了以无量纲数的形式关联数据，将其中的标的量 n 组成一个无量纲数群 nd^3/q。另外设想还有三个参数组成另一个无量纲数 Π，从而其 Π 将表现为：$\{nd^3/q, (q, d, S)\}$，Zlokarnik[15]在 $d=200$，300，400mm 的三种模型设备中，在泡沫中含有乳化剂(Emulgator) 958的浓度 $c=20$，40，60ppm 的条件下进行模型试验，其结果的关联如图4所示。

将图4关联成方程式，则得如下形式：

$$\frac{nd^3}{q}=\mathrm{const}\,(q^2/d^5)^{a}$$

此式中 nd^3/q 是无量纲的，但 q^2/d^5 且具有LT^{-2}的量纲。为了把 q^2/d^5 组成无量纲数的形式，将前面假定的未知物理量 S 放进，组成为无量纲数 $q^2/(d^5S)$。因之可将上式写成：

$$\frac{nd^3}{q}=1\left(\frac{q^2}{d^5S}\right)^{a}$$

由之可得：

$$S\cdot mS^{-2}=\mathrm{const}^{-1/a}$$

由图4中的数据，可以获得乳化剂958在各不同浓度 c 下的未知物性 S 之值。Zlokarnik 用多种表面活性剂作了实验，获得了这些表面活性剂在不同浓度下的 $S\cdot mS^{-2}$值。

这里，虽然 S 是一个什么样的物性并不清楚，但它反映了泡沫的破碎性能，由此获得的结果可以用来放大。

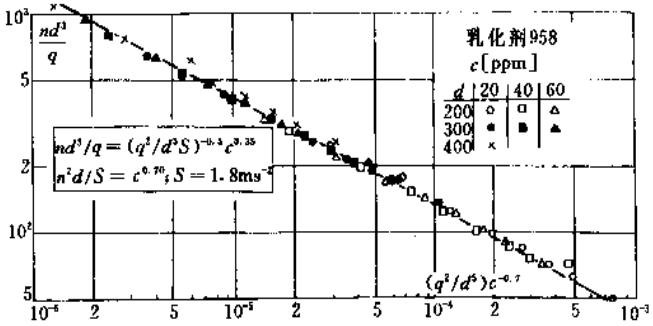


图4 离心破沫模型试验数据关联

参考文献

[1] J. 牛顿著，郑太朴译，《自然哲学的数学原理》，578 页，商务印书馆，上海，1931 年。

[2] Fourier, J. B. J., "Théorie analytique de la chaleur", Paris, 1822.

[3] Merrifield, C. W. *Trans. Inst. Naval Arch (London)* **11**, 80～93(1870).

[4] Reynolds, O., Philes. *Trans. R. Soc. London*, **174**, 935～982(1883).

[5] Eckert, E. R. G., *J. Heat Transfer*, **103**, 409 ～ 414 (1981).

[6] Buckingham, J., *Phys. Rev.*, **4**, 345～376(1914).

[7] Rayleigh, Lord. *Nature*, **95**, (2368), 66～68(1915).

[8] M. B. 基尔皮契夫著，沈自求译，《相似理论》，科学出版社，北京，1955 年。

[9] "SI Units and Recommendations For the Use of Their Multiples and Certain Other Units", ISO/DIS, January, 1972.

[10] 沈自求，大连工学院学报，**21**(3)，75～81(1982)。

[11] 沈自求，科学通报，1962 年 8 月号，29～35。

[12] Baekeland, L. H., *J. Ind. Eng. Chem.*, **8**, 184～190 (1916).

[13] Zlokarnik, M., *Ger. Chem. Eng.*, **7**, 150～159(1984).

[14] Calderbank, P. H. *Trans. Instn. Chem. Engrs.* **36**, 443～463(1958).

[15] Zlokarnik, M., *Ger. Chem. Eng.*, **9**, 314～320(1986).

基本参考文献

1. Bridgman, P. W., "Dimensional Analysis", Yale University Press, New Haven, 1922, 1931, 1951; Reprinted by AMS Press, New York, 1978.
2. Langhaan, H. L., "Dimensional Analysis and Theory of Models", John Wiley & Sons, Inc., New York 1951.
3. Johnstone, R. E. and Thring, M. W., "Pilot Plants, Models and Scale-up Methods in Chemical Engineering", McGraw-Hill Co., New York 1957.
4. Седов, Л. И., "Методы Подобия И РАзмерности В МехАнике", Гос. Изд. ТЕхнико-Теор. Пит., МосквА, 1957. English Trans. at Acad. Press, New York, 1959.
5. Кирпичев, М. В., Михеев, М. А., "Моделирование Тепловых У строиств", Изд. Акад. Наук. СССР. 1936.
6. Pankhurst, R. C., "Dimensional Analysis and Scale Factors", Chapman and Hall Ltd, London, 1964.
7. 沈自求，"相似理论及其在化工上的应用"，高等教育出版社，北京，1959 年。
8. Pawlowski, J., "Die Ähnlichkeits Theorie in der Physikalisch-technischen Forschung-Grundlagen und Anwendungen" Springer-Verlag, Berlin-Heidellerg-New York, 1971.
9. Görtler, H., "Dimensionanalyse-Theorie der Physikalischen Dimensionen mit Anwendungen", Springer Veilag, Berlin-Heidellerg-New York, 1975.
10. Кутателадзе, С. С., "Анализ Подобия В Теилофизике", Новосибирск: Наука, 1982.
11. Zlokarnik, M., "Dimensional Analysis and Scale-up in Chemical Engineering", Springer-Verlag, Berlin-Heidellerg-New York, 1991.

liangrefa

量热法 Calorimetry

汪存信 武汉大学化学系
程慧源 武汉大学化学系

1. 原理 …… 404
1.1. 热力学基本原理 …… 404
1.2. 传热学原理 …… 404
1.3. 热量计的操作类型 …… 405
1.4. 温度的测量 …… 406
1.4.1. 温标 …… 406
1.4.2. 温度计 …… 407
1.5. 电能的测量 …… 407
2. 热量计 …… 408
2.1. 等温热量计 …… 409
2.1.1. 相变热量计 …… 409
2.1.2. 热电补偿热量计 …… 409
2.2. 绝热热量计 …… 409
2.3. 嫉蓉热量计 …… 410
2.4. 脉冲式热量计 …… 410
2.5. 具有恒定温度环境的热量计 …… 411
2.6. 弹式热量计 …… 412
2.7. 火焰热量计 …… 412
2.8. 扫描式热量计 …… 413
2.9. 热导式热量计 …… 413
2.10. 量热法的发展趋势 …… 413
3. 应用 …… 414
3.1. 热力学数据和发热量的测定 …… 414
3.2. 热分析、热滴定方面的应用 …… 415
3.3. 生物学方面的应用 …… 415
3.4. 其他 …… 415
参考文献 …… 415
基本参考文献 …… 418

量热法是研究如何测定各种过程所伴随的热量变化的学科。

量热法所研究的对象，是在具体过程中所发生的能量变化，它通常以热的形式存在。热是人们从远古以来就常见的现象，但是对于热的本质，直到1840年左右还没有弄明白。十八世纪末叶，大多数科学家接受了热质论。热质论将热看作一种假想流体，在热传导过程中，它由热物体流向冷物体，由热物体失去的热质的量等于冷物体获得的量。这种理论认为热质的总量在所有过程中守恒，因而当物体在高温时所含的热比冷却下来后所含的热要多。英国科学家Joule在1840年进行了一系列有关热-功转化的实验，证明物体由于受热而发生的变化，在没有热量传递的情况下通过对物体作机械功也同样能发生。最典型的实验便是对液体用搅拌的方法，使机械能转化为内能，也可使液体的温度升高，此过程中并没有热质流入液体。Joule[1]的实验结果宣告了热质论的破产，证明了热与功一样，都是能量的一种形式，热和功是可以相互转换的，并测定出热-功当量的具体数值。在焦耳工作的基础上，德国科学家Helmholtz于1847年首次明确地提出能量守恒原理，即热力学第一定律。

热力学第一定律的建立使人们对于热的本质具有更清晰、更正确的认识。根据热力学第一定律，热是当不同物体之间因有温度的差别而进行交换或传递的能量，只有当存在温度差时，才有热的传递。如果物体之间温度相等，则没有热量的传递，热只在被传递的过程中存在，因而热是一种过程量。一个物体在热的时候比在冷的时候具有更多的能量，而不能说具有更多的热量。

被研究的系统若经历了某一过程，从一种状态（始态）变化到另一种状态（末态），系统与周围环境之间多少都有能量的交换，使系统的内能发生变化。系统与环境之间所交换的能量，有热（因温差的存在而传递的能量）和功（其他途径所传递的能量）两种形式。而热量计则是用来测量这种能量变化的仪器。

热量计于十九世纪末已经开始得到应用。它是研究各种过程中能量变化的有效手段，目前，热量计在科学研究及工业应用技术等领域均具有广泛的应用，而且，其本

身也正在不断地改进和完善，在热量计的发展过程中，采用了许多先进的现代技术，使其变得更精确、更灵敏，应用范围更广泛。

按国际单位制（SI单位），热量的单位是焦耳，符号是J。但由于历史的原因，有关热量的单位曾采用过多种规定，常用的有“瓦卡”，记为cal_{15}，其值等于将1克水从14.5℃升至15.5℃所需的能量，在化工方面常采用国际蒸汽表卡为热量的单位，记为cal_{IT}，另外经常采用的有热化学卡cal_{th}。以上的热量单位与焦耳之间的换算关系如下[2]：

$$1cal_{15}=4.1855J$$
$$1cal_{IT}=4.1868J$$
$$1cal_{th}=4.1840J$$

1. 原 理

1.1. 热力学基本原理[3,4]

（1）热力学第一定律 一个宏观系统所具有的能量E是状态函数，对于封闭系统的任意过程，有：

$$\Delta E=Q+W \tag{1}$$

（1）式中ΔE是过程中系统发生的能量的变化，Q为过程中环境传给系统的热，W是环境对系统所作的功。一个系统的能量由几部分组成：$E=U+T+V$，U是系统具有的内能；T是系统的宏观动能；V是宏观势能。对于量热法所研究的对象，通常均可认为其系统是静止的，外场的影响也可以忽略不计，这时$T=0=V$，因而$E=U$，于是方程（1）变为：

$$\Delta U=Q+W \tag{2}$$

内能U与系统的总能量E一样，也是状态函数。当系统的温度、压力、组成和其它变量均不再改变，达到热力学平衡时，则系统处于恒定的状态，即平衡态，此时，系统所具有的状态函数值都为定值。若系统从某一平衡态（始态）变化到另一平衡态（终态），状态函数的改变值则只与始态和终态有关，而与所经历的途径无关。内能U是状态函数，因此，它的改变值只取决于始、末两态。如果系统只作膨胀功，有用功$W=0$，在等容条件下有：

$$\Delta U=Q_V \tag{3}$$

式中Q_V是等容过程中系统所获得的热量。等容式热量计（如弹式热量计等）所测量的是等容过程的热效应Q_V，因而，这类热量计所测定的热效应反映了系统的内能所发生的变化。但是许多反应过程，特别是化学反应一般并不是在等容条件下进行的，它们往往在等压条件下进行。对于等压过程，状态函数焓的改变值$\Delta H=Q+W'$，若系统只做膨胀功，有用功$W'=0$，则有：

$$\Delta H=Q_P \tag{4}$$

式中Q_P是等压过程的热效应。在等压条件下进行测量的热量计（如某些类型的反应热量计等）所测定的热效应反映了系统的焓所发生的变化。对于常温常压下的凝聚系统所发生的反应过程，如固体溶于液体的溶解反应、液-液相反应等，因反应前后的$\Delta(PV)$值改变很小，通常可以忽略不计，此时有$\Delta H=\Delta U$。

（2）热力学第二定律 熵S是热力学第二定律所引出的最重要的状态函数。一个系统的熵变由下式表示：

$$\Delta S=\int \frac{\delta Q_r}{T} \tag{5}$$

（5）式中的Q_r表示可逆过程中系统所得到的热量，下标r表示可逆过程。对于等压条件下的简单变化过程，若系统不作有用功，其熵变为：

$$\Delta S=\int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P}{T}dT \tag{6}$$

热力学第三定律认为在绝对零度时，任何纯物质的完整晶体的熵均等于零。由热力学第三定律可以得到物质的规定熵，1mol纯物质的规定熵可由下式求出：

$$S_m^{\ominus}=\int_0^T C_{P,m}d\ln T \tag{7}$$

上式中$S_m^{\ominus}$，是1摩尔纯物质在标准状态（压力为1个标准压力）下所具有的规定熵；$C_{P,m}$为每摩尔纯物质的等压比热容。

用量热的方法可以获得物质在各温度范围所具有的比热容，由（7）式就可计算出纯物质的规定熵。如果在$0\sim T$的温度范围内物质有相变发生，则在求规定熵时，除了应对（7）式进行分段积分外，还需把各个相变过程的熵变化值加合进去。平衡相变过程的熵变等于每摩尔纯物质的相变潜热与平衡相变温度的比值。知道了规定熵，就可以得到物质的规定Gibbs自由能：

$$G_m^{\ominus}=H_m^{\ominus}-TS_m^{\ominus} \tag{8}$$

式中$G_m^{\ominus}$是每摩尔纯物质在标准状态下所具有的Gibbs自由能，称为规定Gibbs自由能。由规定Gibbs自由能可方便地计算出各种物质的标准生成Gibbs自由能$\Delta_f G_m^{\ominus}$。

综上所述，采用量热手段，可以获得各种物质的全部热力学函数的数值（ΔU、ΔH、ΔS、ΔG和ΔF）。

1.2. 传热学原理[5~7]

进行量热实验时，当量热腔中被研究的系统经历了某一过程时（如固体溶解反应、化学反应等），总伴随有或大或小的热效应，反应过程中系统所释放出的热量会使量热腔本体温度发生变化，同时，也有部分热量将传递给外界环境，要获得准确的实验结果，就要准确地测量量热腔在反应过程中的温度变化以及实验过程中量热腔与环境间所交换的热量。相对而言，后者所涉及的因素更多，处理也更困难。

只要有温差存在，必然会有热量的传递。热量的传递有三种基本方式：导热、对流和辐射。在纯导热过程中，物体各部分之间不发生相对位移，此过程用Fourier导

热基本定律来描述：

$$q=-\lambda\frac{d\theta}{dx} \tag{9}$$

上式中 λ 是导热系数，θ 表示物体在 x 处所具有的温度，q 代表沿 x 方向的热流密度。对流是因流体各部分发生相对位移所引起的热量传递过程，对流换热用下列公式描述：

$$q=\alpha\Delta\theta \tag{10}$$

(10) 式中 α 是对流换热系数，$\Delta\theta$ 是温差。通过电磁波来传递能量的过程为辐射换热。任何物体都会向外发出辐射能，物体的辐射能力与其温度的4次方成正比，但当物体之间温差不大时，辐射换热量可表示为：

$$q=\alpha_r\cdot\Delta\theta \tag{11}$$

上式中 α_r 是辐射换热系数，$\Delta\theta$ 是物体之间具有的温度差，q 为辐射换热的热流密度。

在作量热实验时，量热腔与环境之间的热量传递一般会同时包含上述三种传递方式，但两者之间的温度均很小，通常不超过1℃的温差，此时，三种传热方式都可以采用类似对流换热的公式来描述，热量计与周围环境的热传递过程可用下列方程式描述：

$$q=k\ (\theta-\theta_0) \tag{12}$$

上式中 k 是与物体性质和表面条件有关的系数，θ 是热量计量热腔的表面温度，θ_0 是周围环境介质的温度。(12) 式称为 Newton 冷却定律。

1.3. 热量计的操作类型

在进行量热测定时，按热量计的隔热情况，其操作类型亦不同，这主要取决于热量计的隔热程度。作为极端的情况，热量计有两种截然相反的操作类型。一种是绝热操作，即热量计的反应系统与环境之间尽可能隔热，使两者间的热交换减至最小，在理想的情况下，反应系统与环境之间没有热量的交换，即 $q=0$。在绝热操作条件下。被研究系统在反应过程中所释放出的热量，全部用来使量热腔及内容物的温度发生变化，同样，在标定过程中向量热腔输入的电功，也全部用于使反应系统的温度升高，因而，在绝热操作条件下的反应系统所发生的能量的变化(反应热效应、外界给予系统的电功等)，可通过量热腔及内容物的温度变化而感测到。由于这种温度的变化值一般都很小，物质的比热容可视为常数，故所感测到的温度变化的大小与反应系统中能量变化的大小成正比例。在实际操作过程中，欲使热量计与环境达到完全绝热是不可能的，或多或少总存在热量的“泄漏”。但对绝热操作而言，在测定过程中所泄漏的热量只占总热效应中很小的一部分。只须对这部分热量作小的修正就可获得准确的测定结果。热量计的另一种操作类型则相反，其量热腔与环境之间具有导热性良好的、经仔细设计的热通道，使反应过程中系统所释放的热量经这些传导途径很快地传递给环境，这种热量计称为热导式热量计。在这种操作条件下，系统内发生的能量的变化，全部以热的形式传递出来，反应前和反应后，被研究系统的温度是相同的。

图1给出了上述两种操作类型的典型热谱曲线[8,9]。

图1a是隔热条件良好的等温外壳式热量计的温度～时间记录曲线。这种热量计的量热腔放在恒温槽中，因而量热腔的外壳与槽温相等且一直保持恒定的温度，记此温度为 θ_j。图1a中，在整个测量期间，θ_j 比反应系统的温度要高（但这只是一种可能的情况，在实际操作中，往往将恒温槽的温度控制在介于反应起始温度与终了温度之间）。图中的粗实线代表测量过程量热腔的温度 θ 随时间 t 的变化过程。t_i 和 t_f 分别是量热测定开始和结束的时间，θ_i 和 θ_f 是反应系统所具有的相应的温度。t_b 是反应过程开始的时间，图中热谱所表示的是一个快速反应过程，当过程启动以后，系统中的反应很快就进行完毕，t_e 则表示系统的反应进行完毕且反应中放出的热量已均匀地传布给量热腔整体的时刻，此时，整个量热腔的温度均匀分布，不存在任何局部因热量未完全传出而引起的过热现象。热谱曲线中的 t_it_b 和 t_et_f 段所具有的斜率代表反应前和反应后量热腔及反应系统的升温速率。若保持恒温槽的温度和热量计本身操作条件恒定不变，在反应之后，量热腔及反应系统的温度会不断上升，最终将趋于一固定值 θ_∞，θ_∞ 比恒温槽的温度 θ_j 高。这是因为量热腔内的搅拌元件和感温元件(热敏电阻)均会产生一定的热量，这些热量最终会传递给环境，而 $\theta_\infty-\theta_j$ 则是传出这些热量所必须的温度差。不论在反应前或反应后，热量计的量热腔的温度均按指数函数的关系趋向于 θ_∞，但这个过程十分缓慢，因此，可以近似地把量热腔的升温速率看作线性关系，但前期和后期的升温速率是不一样的。求反应过程绝热温升的方法不止一种，图1a中所示的是一种简单而较准确的方法。采用几何作图的方法，总可以找出某一时刻 t_m，使过 t_m 的垂线与热谱曲线相交所得的上下两部分面积(图1a阴影部分)相等，垂线与反应前、后期升温曲线的延长线相交所得线段的长度代表反应过程绝热温升的大小，即代表了反应热效应的大小。现代热量计则可用微计算机处理实验数据，经适当的程序计算后直接得到绝热温升及热效应的数值。

图1b所示为热导式热量计的典型热谱曲线。在反应前期，量热腔与环境温度相同且恒定，因而记录仪给出一条平直的基线，当量热腔中有一热脉冲产生后，它所放出的热量会使量热腔的温度很快地上升，量热腔与环境之间便产生了温度差，此温差立即被热电堆感测出，在此同时，热量会沿着热电堆的导线逐步传出，随着热量的逐步传出，量热腔与环境之间的温差也逐步减小，因而热电堆的感生电动热也愈来愈小，最后，当反应过程所放出的热量全部传递给环境之后，量热腔又回复到测试前的状态，与环境温度相等，此时热电堆输出的电压信号又回复到

原来的基线水平。记录曲线上每一点与基线的距离表示在此时量热腔与环境之间的温差，此温差与传热的速率成正比，因而热谱曲线的峰面积代表反应过程热效应的大小。热电堆包含的热电偶的对数愈多，其感温灵敏度愈高，现代热导式微热量计可以准确测定总量为几个毫焦耳的热量。

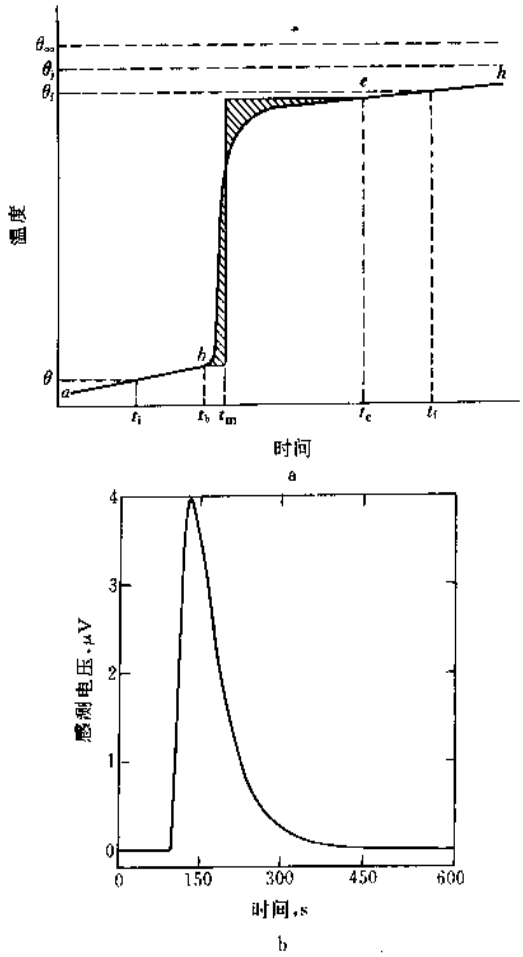


图1 a. 具有恒定温度环境型热量计的热谱($\theta\sim t$)曲线
b. 热导式量热计的热谱($V\sim t$)曲线

1.4. 温度的测量

量热学与测温学是密切相关的，量热测定的准确度与灵敏度在很大程度上取决于测温系统的性能。测温系统在量热测定中主要有下列三种作用：指示被研究系统在量热过程中所处的温度；测量因反应系统内能量的变化(如化学反应或环境施予的电功等)所引起的温度的变化；感测与热流大小成正比的量热腔本体与恒温块(环境)之间的温度差。

1.4.1. 温 标

根据热力学第零定律，所有处在相互热平衡状态的物体都具有相同的温度。要定量地给出物体所具有的温度的数值，必须制定测定温度的标准及其数值表示法，温度的数值表示法即为温标。

历史上，曾广泛使用过华氏温标和摄氏温标，这两种温标都是经验温标，它们都是根据某一特定物质(如水银)的体积随温度的变化关系来定义温标的，不可避免地具有一定的局限性和任意性。现代量热技术不再采用上述两类温标，而采用建立在热力学第二定律基础之上的热力学温标。热力学温标是 Kelvin 在 1848 年首先提出的，所以也称为 Kelvin 温标。

根据 Carnot 定理，在两个温度不同的热源间工作的可逆热机具有相同的效率，可逆热机的效率只与两个热源的温度有关，而与工作物质无关。另由相律可知，水处于三相点时，其自由度为零，所有的物理参数，包括温度和压力均具有恒定的数值，因而，可将水的三相点作为热力学温标的固定参考点。依据以上原理，可得到热力学温标的插值公式：

$$T=T_{Tr}\cdot Q/Q_{Tr} \tag{13}$$

(13)式的 Q、Q_{Tr} 分别是可逆热机在两热源所吸收(或放出)的热量。其中一个热源与处于三相点的水达热平衡，因而其温度等于水三相点的温度 T_{Tr}，下标 Tr 表示在水的三相点状态下所具有的数值，(13)式中的热量是绝对值。热力学温标只具有理论上的意义，因为严格的可逆热机是不存在的，实际上的热力学温标是借助于理想气体温标实现的。实际气体在压力趋于零时其性质均趋向于理想气体，由此，可获得理想气体温标：

$$T=273.16\lim_{p_{Tr}\to 0}\frac{p}{p_{Tr}} \tag{14}$$

式中 p_{Tr} 是定容式气体温度计在水的三相点所具有的压力。在气体温度计能适用的范围内，理想气体温标与热力学温标是一致的。但在实际操作中，气体温度计的使用是相当麻烦的，为了克服这种困难，实际上人们使用的是重复性好，经气体温度计校正过的温度计，其温度的数值非常接近于热力学温度，这就是国际实用温标(The International Practical Temperature Scale)简写为 IPTS。现代工业生产和科学实验广泛采用的是 1968 年国际实用温标(IPTS-68)[10]。1976 年又制定了 EPT-76(The 1976 Extended Provisonal Temperature Scale)，对 IPTS-68 作了进一步补充，使温度可测值扩展到 0.519K。IPTS-68 温标规定了四个温区及相应的标准温度计。

在实际制定温标时，必须有一系列的温度基准参考点，这些基准点称为固定点。纯物质的相平衡温度是恒定且可高度准确地复现的，最适宜作为校正温度计的参考点。国际实用温标的固定点多为纯物质的三相点、沸点、

凝固点及升华点等。水的三相点是热力学温标和国际实用温标共用的基本参考点[11]。表1中列出了IPTS-68所规定的固定点。表中T_{68}表示国际实用Kelvin温度，t_{68}表示国际实用摄氏温度。

温度范围	标准温度计
13.81～273.15K	标准铂电阻温度计
273.15～903.89K	标准铂电阻温度计
903.89～1337.58K	标准铂-铑铂(90%Pt+10%Rh)热电偶
1337.58K以上	标准光学温度计

表1 国际实用温标的固定点及其指定值

IPTS-68定义的固定点	国际实用温标指定值	
	T_{68},K	t_{68},℃
$H_2(s)+H_2(l)+H_2(g)$	13.81	−259.34
$H_2(l,33330.6Pa)+H_2(g,33330.6Pa)$	17.042	−256.108
$H_2(l,101325Pa)+H_2(g,101325Pa)$	20.28	−252.87
$Ne(l,101325Pa)+Ne(g;101325Pa)$	27.102	−246.048
$O_2(s)+O_2(l)+O_2(g)$	54.361	−218.789
$Ar(s)+Ar(l)+Ar(g)$	83.798	−198.352
$O_2(l,101325Pa)+O_2(g,101325Pa)$	90.188	−182.962
$H_2O(s)+H_2O(l)+H_2O(g)$	273.16	0.01
$H_2O(l,101325Pa)+H_2O(g,101325Pa)$	373.15	100
$Sn(s,101325Pa)+Sn(l,101325Pa)$	505.1181	231.9681
$Zn(s,101325Pa)+Zn(l,101325Pa)$	692.73	419.58
$Ag(s,101325Pa)+Ag(l,101325Pa)$	1235.08	961.93
$Au(s,101325Pa)+Au(l,101325Pa)$	1337.58	1064.43

1.4.2. 温度计

利用物质的某种物理性质随温度而发生变化的特性可以制成各种类型的温度计。下面介绍几种常用的温度计。

(1)气体温度计 气体温度计是一种标准温度计，常用的是定容式气体温度计，在测量时，使气体温度计分别与待测物体以及与处于水的三相点温度的三相点管分别达到热平衡，以测量压力P和P_{Tr}，将所得压力的数值代入(14)式就可以得到被测物体的温度。

(2)玻璃液体温度计[12~15] 玻璃温度计中充填的液体可用水银、酒精、戊烷等，最常用的是玻璃水银温度计。这种温度计利用液体与玻璃的膨胀系数不同而产生的体积差来测量温度。在做精确测定时，要对温度计露出被测介质的部分进行修正。在量热法中，通常用贝克曼温度计测量温度的变化。贝克曼温度计也是充填水银的玻璃温度计，对温度的变化很敏感，它不能用于指示系统所具有的温度的绝对值，只能测量温度变化的幅度。精密的贝克曼温度计的读数可以估计到1×10^{-4}K左右。

(3)金属电阻温度计[16,17] 纯金属的电阻与温度之间呈很规则的函数关系，通过测定金属的电阻便可相对应地确定被测物体的温度。常用的有铂电阻和铜电阻温度计。铂电阻的精确程度比较高，因而在量热实验中一般采用铂电阻温度计。铂电阻的电阻值用电桥进行测量，当要精确测量温度时，导线的电阻必须消去，这时，一般用Mueller电桥来进行测量，电桥测量的线路原理见图2[16]。用铂电阻温度计，可以测量1×10^{-4}K左右的温度变化。

(4)热敏电阻温度计[12,18] 这类温度计的原理与金属电阻温度计相同，但采用温度系数很大的半导体材料制作电阻。热敏电阻的热容小、反应快，与低噪声的直流放大器相配合，可以测量10^{-5}～10^{-6}K的微小温差。早期的热敏电阻的阻值不稳定，有漂移现象，经过改进制造工艺，采用人工老化和金属氧化物的特殊制备过程，目前所生产的热敏电阻的稳定度已大为改善。热敏电阻温度计在量热法中通常用来测量反应系统温度的变化值。

(5)热电偶温度计[19~23] 热电偶系由两种不同的金属导体组成，当两个结点的温度不同时，则在其回路中有感生电动势产生，此电动势的大小与两结点的温差大小成正比。热电偶的种类很多，常用的有铂-铑铂、镍铬-镍硅以及铜-康铜等。热电偶所感测到的温差电动势用电位差计进行测量。将多对热电偶组合起来则形成热电堆，热电堆对温度的变化极其灵敏。在孪生式热量计中，常采用热电堆测量温度的变化，最灵敏的热电堆温度计可以感测到1×10^{-6}K以致更小的温差。

(6)石英温度计[24,25] 其原理是石英晶体的共振频率与温度呈线性关系。这种温度计由石英晶体和振荡器组成。石英温度计的准确度和灵敏度均很高。

在量热法中，对测温技术有两方面的要求。其一是对所测量温度的绝对准确度的要求。例如，当要确定被研究系统的反应温度时，需要准确地测定反应系统所处温度的绝对值。一般说来，精密玻璃水银温度计就能很好地满足这种要求。另一种则是要求能精密测量温度的变化或温差，即要求温度计有极高的温度分辨力，但并不要求得到温度的准确绝对值。如在测量化学反应热效应时，只需知道反应前后的温度变化，而不需要知道具体的温度数值。这种测量所追求的是测温的灵敏度和精密度，而不苛求其准确度。这方面的温度测量常采用热电堆温度计、热敏电阻温度计和石英温度计。

1.5. 电能的测量

进行量热实验时，所得到的测量值通常是温度变化值或温度差，而不是具体反应过程所放出的热量。对于不同的研究对象，即使两者放出的热量完全相等，但因系统的体积、热容等性质不同，所测得的数值也不一样，

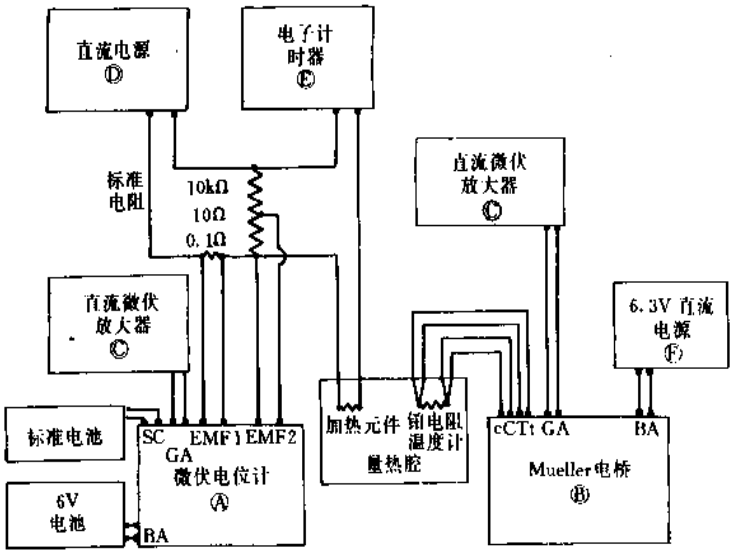


图2 热量计测温及电能标定线路原理图

BA—电池；GA—检流计；SC—标准电池；cCTt—铂电阻温度计的接线柱；EMF—电位差计

为了求出所测反应过程的热效应，必须向被研究系统中加入已知数值的能量，使反应系统产生与反应过程相似的温度变化，经过比较，便可准确求出反应过程所放出的热量。向反应系统加入能量最准确和最方便的方法就是输入一定数量的电能。现代热量计均采用电能来标定热量计的能当量。电能标定系统典型的线路原理见图2[16]。电能标定系统与温度测量系统是相互独立的。

向量热系统加入的电功可用下式计算：

$$W_{el}=I^2Rt \tag{15}$$

电能由直流稳压电源供给，通过测量两个标准电阻两端的电动势可准确得到向热量计输入电能的数值。在图2中，由10Ω标准电阻两端的电动势可得到加在电加热器上电压的数值，由0.1Ω标准电阻两端的电动势可计算出通过电加热器的电流值，串联在加热回路中的电子计时器可以同步而准确地记录下加热器通电的时间。若热量计的电加热器用温度系数极小的锰铜丝制成，电能由精密恒流源供给，只需采用电子计时器或库仑仪便可准确测定电能的数值。

2. 热量计

量热法所用的主要仪器是热量计。热量计的种类很多，从不同的角度出发，对热量计可进行不同的分类。

从研究对象而言，热量计可分为两大类：一类是测量有化学反应过程热效应的热量计；另一类则是测量无化学反应发生的物理过程热效应的热量计。第二类热量计最广泛的用途是测量各种物质在不同温度范围的热容和焓变。焓变的测量中还包括各种相变潜热，如挥发、熔解以及固体的晶形转变等等，这些相变一般都可以认为是在可逆条件下进行的。对于纯物质，若测定出其从低温到高温范围的焓变和热容，由这些热数据可以直接计算出物质的规定焓和规定熵。反应热量计的研究对象是有化学反应发生的系统。凡在热量计中进行的化学反应均为不可逆过程，因而，这类热量计通常只能测得化学反应的焓变或内能的变化，只有某些热量计（如滴定热量计）才可能在合适的范围内，通过对热谱曲线的处理，求算出反应的Gibbs自由能和熵的变化。反应热量计所研究的化学反应包括：固态、液态及气态物质的燃烧反应、液-液相反应、气体或固体在液体中的溶解热，液体物质的混和热等，现代量热法的研究领域还扩展到生物化学及农业等学科，如生物活性的监测，种子生长过程等。

按热量计的测量原理，又可分成两类：补偿式热量计和测量温度差的热量计。在进行量热实验时，反应系统的变化过程所伴随的能量变化会引起量热系统温度的变化，补偿式热量计则是设法对反应过程的能量变化进行补偿，使量热系统的温度一直维持不变，测量过程中所补偿的能量即等于反应系统所释放的能量。能量补偿的方法又可分为相变补偿、Peltier效应补偿和化学反应补偿等方法，但后两种补偿方法目前已很少采用。测量温度差的热量计又分为两类：一类是测量系统温度随时间的变化，要测定反应系统能量的变化，还必须测定系统的热容。另一类则测量不同位置的温度差，从而测量系统能量变化值，这类热量计多为热导式热量计。

按照热量计的操作类型，又可分为四种不同的类型：(1)等温热量计，即在测量时，量热腔与环境的温度保持不变，相变热量计是典型的等温热量计；(2)具有恒定温度环境的热量计，这种热量计的量热腔与环境之间具有

良好的隔热层，但或多或少有“热漏”存在，其记录曲线如图 1 (b) 所示。一般的反应热量计、弹式热量计等均属于这类热量计；(3) 热导式热量计，在进行测量时，这类热量计的温度变化很小，且反应前后温度相等，因而基本上可以认为热导式热量计是在等温条件下进行测定的；(4) 扫描式热量计，其环境与系统的温度随时间按事先规定的程序而变，如恒速升温等，其量热系统由被测体系和参考体系组成，各种热分析仪均属于这类热量计。

热量计虽可按不同的考虑作不同的分类，但这些分类并无绝对的界限，以下对各种热量计分别加以介绍。

2.1. 等温热量计

2.1.1. 相变热量计

Bunsen 于 1870 年制成冰热量计[26,27]，它是典型的相变热量计，其结构见图 3[26]。冰热量计的量热腔及其恒温外套均由冰-水混合物充满，因此，冰热量计的本体和环境都处在相同的温度下。当在盛有反应样品的容器中有一定热量放出时，此热被热量计中的冰-水混合物吸收，使部分冰转变成水，冰在融化时体积会膨胀，这膨胀的体积会被与冰-水混合物相连的水银柱感测到，体积的变化值可由毛细管中水银柱伸展的长度直接测量出来，根据体积的变化值可求出融化的冰的质量，再由水在凝固时的相变潜热求出反应过程热效应的具体数值。对冰热量计而言，与反应系统每放出 1J 的能量所引起的体积变化相对应的水银柱的重量为 3.69×10^{-3}g (Hg)。因为量热腔的周围也充满冰-水混合物，环境与量热腔之间的温度趋近于零，故环境与量热腔之间的热交换很小，Bunsen 的冰热量计的热漏量约为 0.8J/h，Opdycke 等人所采用的冰热量计的热漏量约为 0.08J/h[28]，冰热量计的准确度可达±0.1～0.01%[29]。

相变热量计除用水作为能量补偿介质以外，常用的相变介质还有二苯醚（熔点 300.1K＝26.9℃）等。

固-液相变所引起的密度改变是很小的，由此而造成的体积变化自然也不大，气-液两相的相变所引起的密度改变是极显著的。Bunsen 于 1887 年制成气-液相变热量计[30]。气-液相变热量计可用来测定物质的熔变及化学反应的热效应[31~34]，这种相变热量计对反应热的感测要灵敏得多。如果用水-蒸气作为相变介质，也用水银柱感测体积的变化，相应的灵敏度为 10.07g (Hg) $\cdot$ J^{-1}。这种热量计常用的相变介质有：水（相变温度 373.16K）、氨（相变点 240K）和氮（77.4K）。气-液相变热量计也可用来测定物质的相变潜热。在热量计内装置电加热器，整个热量计放置在恒温槽内，槽中充满与被测对象相同的物质，并保持恒温槽处于沸腾状态，在整个测量期间，热量计内、外均处在气-液两相平衡状态，由供给加热器的电压、电流和通电的时间，可算出外界向系统输入的能量，称量冷凝得到的液体的量，由这些数值便可算出被测物质的蒸发潜热[35,36]。

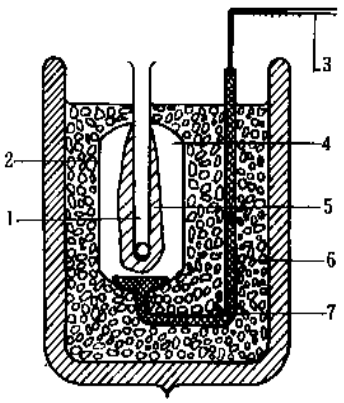


图 3　冰热量计结构图

1—样品容器；2—量热腔；3—水银毛细管；4—水；5—冰；6—冰—水混合物（恒温槽）；7—水银

2.1.2. 热电补偿热量计

这一种也是等温热量计，但不是用相变热进行补偿，而是利用热电效应进行能量补偿[37,38]。若被测量的系统释放热量时，利用 Peltier 效应，用冷端进行能量补偿，使反应系统的温度维持不变，系统放出的热量可由 Peltier 效应的致冷量求出。

两种不同的导体连成回路，在回路中用直流电源维持一定电流不断流过时，则导体的一个结头变冷，而另一个结头变热，这种现象便是 Peltier 效应，其冷端可以吸收热量，热端可放出热量。对于放热反应，可用 Peltier 效应的冷端进行能量补偿，但对导体自身而言，因电流的通过而存在因电阻引起的热效应，即 Joule 热效应，Joule 效应与 Peltier 效应是相反的，一为吸热另一个为放热，Joule 热效应与电流的平方成正比，而 Peltier 效应只与电流的一次方成正比，因此，当电流大到某一极限值 I_0 时，两个效应的值相等，总的表观是冷端既不放热也不吸热。只有当电流小于 I_0 时，才能致冷，当电流量为 $\frac{1}{2}I_0$ 时，致冷效果最显著，其致冷量为 $\eta\cdot I_0/4$，η 是 Peltier 系数，与两种导体的性质有关。Peltier 效应的致冷作用受到材料及电流等多种因素的限制，一般说来，其致冷量是不大的。

2.2. 绝热热量计

一个理想的绝热热量计，在进行量热实验时，反应系统与环境之间应没有热量的交换，欲达到这个要求有两种方法：一是使量热腔与环境的温度完全相等，另一种方法则是使量热腔与环境间的热阻为无穷大，使两者之间

没有热的交换，但在实际操作中，完全隔热是无法办到的，因而，绝热热量计均采用第一种方法，使量热腔与环境温度尽可能一致，以达到近乎绝热的目的。典型的绝热热量计原理方框见图4[16]。在进行量热实验时，被测试的样品若释放热量，将会使量热腔整体温度升高，用以感测绝热壁与量热腔之间温差的热电偶会立即感测到温度的变化并立即将此温差信号传至控温系统，控温系统根据温差信号的强弱来控制安装在绝热外壳中的电加热器加热功率的大小，使绝热壁的温度也随之上升，与量热腔外壳的温度保持一致，在整个测量期间，控制绝热外壳的温度均不断地跟踪量热腔的温度，使两者尽可能保持一致，此外，量热腔与绝热壁之间也具有良好的隔热层，因而在量热过程中两者之间的热交换是极小的，可认为基本上是在绝热条件下操作。但在实际上，控温系统不可能作到使量热腔与绝热壁的温度绝对地保持相等，总会有所波动，这种温度的波动总会带来少量的热的交换，因此在对实验结果进行处理时，应对这少量的“热漏”进行适当的修正。

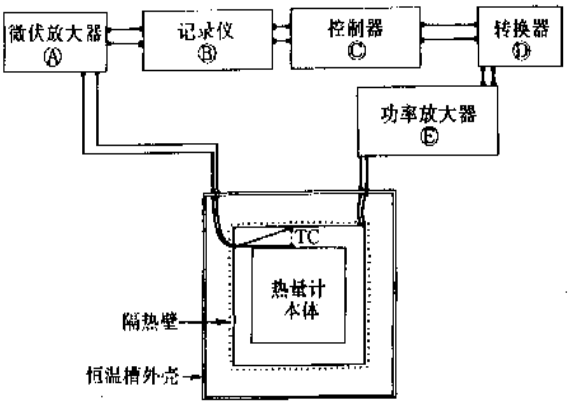


图4 绝热热量计原理图

绝热热量计常用来测定物质的比热，测量范围可从低温到高温[38~41]。在低温范围内（10～350K）。热量计的绝热外壳与量热腔之间常设有真空夹套，以减少因气体的导热和对流而带来的“热漏”。在高温范围内，产生“热漏”的主要因素是热的辐射，对流和导热的影响相对要小一些。

2.3. 跌落热量计

跌落热量计也称为接收热量计。这种热量计的主要用途是测量从低温或常温到高温范围内物质的比热容和焓变。跌落热量计通常由一台热量计和一座加热炉组成，其基本结构见图5。跌落热量计的量热腔一般用导热性能良好的金属（如铜或银）制成，以便使试样的热量能快速而均匀地传播出来。在进行量热测定时，首先用耐高温的金属细丝将试样及容器悬挂在垂直安装的管式炉中间，对试样进行加热。使其达到恒定的温度，然后使试样快速跌落到热量计的接受容器中，试样在冷却的同时使整个量热腔的温度升高，由量热腔的比热容和温升就可以求得试样的比热容以及焓变。在样品下落的过程中，因辐射和对流的影响会有少量热量“泄漏”掉，应对这些因素进行适当的校正。跌落式热量计一般用电能对量热腔的比热容进行标定。

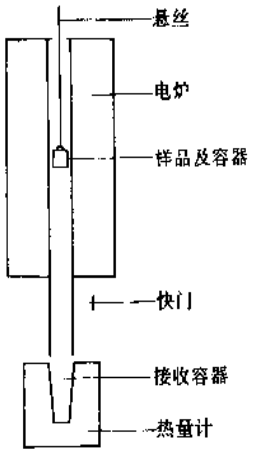


图5 跌落热量计原理图

跌落式热量计的量热部分可以设计为相变热量计、具有恒定温度环境的热量计或者绝热式热量计[42]，其测量温度范围从800～3000K左右。用Bunsen冰热量计[43,44]与电加热炉组合在一块，测量温度可到1200K，如果采用石墨炉，测试温度范围可以扩展到2600K甚至更高[45,46]。跌落式热量计测量的准确程度主要取决于试样温度的准确测量。在1300K以下可用热电偶测定其温度，高于1300K时，则采用光学高温计测量试样的温度。

近年来，发展了一种悬浮式跌落热量计[47,48]，这种热量计对试样采用感应加热，并利用高频交变电磁场使样品悬浮在加热炉的加热区间，不需要任何试样容器。因而可以完全避免高温下试样可能受到的容器材料的污染。对于液态样品，这种悬浮式跌落热量计更为适用，对于量热部分，其结构与其他跌落式热量计相似。

2.4. 脉冲式热量计

对于传统的量热法，当实验测试的温度范围愈来愈高时，试样暴露于高温之下的时间愈来愈长，而随着温度的增高、热量的散失、试样的挥发以及与其他物质发生化学反应等因素的影响会越来越显著，这些因素限制了传统量热法的温度测量范围，其最高测量温度只能达到2500K左右。而脉冲热量计可克服上述的困难[49~53]。脉冲热量计的量热方法是，在进行测量时，使被测样品通过

大流量的脉冲电流，使试样在短时间内被加热到测试温度，样品暴露在高温之下的时间极短(通常短于1秒)，故因热传导、试样挥发和化学反应等因素所造成的误差小到可以忽略不计，因此，对于极高温度范围的量热实验，脉冲热量计的测量结果比较准确。脉冲热量计的原理方框图见图6。整个仪器由电脉冲回路和高速测量回路组成。其测温元件为热电阻、热电偶及光学高温计等，脉冲热量计的测试温度范围可以高达4000～5000K，另外，其测试的压力范围也很宽，其最高的操作压力可以达到1×10^4MPa（约10^5atm）[54]。

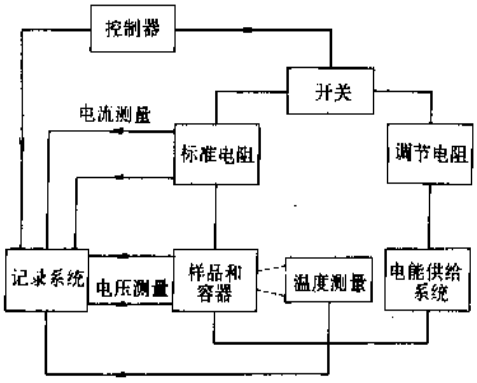


图6 脉冲热量计方框原理图

2.5. 具有恒定温度环境的热量计

这种热量计的量热本体放置在恒温槽内，其量热本体的外壳直接浸没在恒温槽的恒温介质中，常用的恒温介质是水。量热腔外壳在整个测试期间始终保持恒温，外壳与量热容器间具有良好的隔热层，隔热层可采用镀银的真空夹套，也可为有一定厚度的空气隔热夹套，因为空气的导热系数很低，当夹套的间隙合适时，可避免产生空气的对流，因而空气夹套也可以起到良好隔热的效果。具有恒定温度环境型热量计的类型很多，有的用于无化学反应的物理过程热效应的测量，也有的用于测量化学反应过程的热效应。

图7a所示是一种具有恒定温度环境的反应热量计[56]，它可以用来测定液-液系统、液-固系统的反应热以及溶解热等。图7b是安置在量热腔内的加样装置，用玻璃或聚四氟乙烯制成，加样时，将加样推杆e下推使加样皿落入事先装在量热腔的溶剂中，两种物质即混合并发生反应，反应的热效应使整个量热腔以及内容物的温度发生变化，此温升由热敏电阻感测出来，其典型的热谱曲线见图1a，由系统的温升经适当校正后便可求出反应的焓变。图7所示的热量计被整体浸没在恒温槽中，恒温槽的恒温精度可达±0.001K。

反应热量计的加样装置也可采用安瓿瓶，将待反应

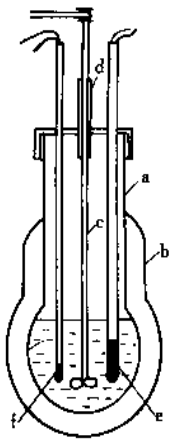


图7a 具有恒定温度环境的反应热量计结构图
a—特硬质玻璃量热腔；b—真空夹套；
c—搅拌棒；d—搅拌棒套管；
e—镍铜丝电加热器；f—热敏电阻

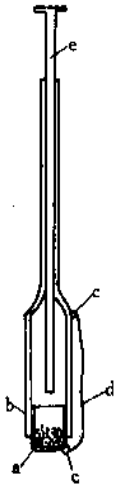


图7b 量热腔内的加样装置
a—样皿；b—密封套筒；c—小环；
d—硅橡胶带；e—加样推杆

的试样装在封口的薄壁玻璃安瓿瓶中，当要进行反应时，将带有尖头的搅拌棒向下推以击碎装有试样的安瓿瓶，两种物质便立即混合并开始反应。

滴定量热计一般也设计为具有恒定温度环境的热量计。Sunner和Wadsö在研究各种恒温环境型真空外套式热量计的基础上，设计出一种具有广泛用途的溶液热量计[56]。Christensen等人研制成一种用薄壁玻璃制成的杜瓦瓶结构的滴定热量计[57]，在瓶颈横截面小的地方可以作为量热容器的界限，避免了一般商品杜瓦瓶无确定界限和热平衡时间长的不足。与其他反应热量计不同，滴定

热量计的试样是逐步加入到反应系统中的。常用的加样装置由玻璃注射器和测微仪组成，测微仪由同步马达带动，用测微仪推动注射器的活塞，测微仪推动的距离与注入反应系统试样的质量成正比，这种加样装置的准确度可达±0.05%[58]，整个加样系统在测试时都浸没在恒温槽中，使试样与量热腔中的试剂具有相同的温度。除这种加样装置外，还有采用高位槽等方法的装置[59]。

2.6. 弹式热量计

弹式热量计专门用来测定各种化合物的燃烧焓，它常设计成具有恒定温度环境的热量计。Berthelot 于1885年首先采用弹式热量计。这类热量计的对象是可以燃烧的物质，其中绝大多数为有机化合物，其核心部分是用以进行燃烧反应的氧弹。氧弹通常用不锈钢制成，可以承受很高的压力。被测定的可燃试样可以是固态或液态的物质，样品放在铂坩埚中，为了帮助燃烧，需向氧弹内充以高压氧气，氧的压力一般为3MPa或更高。在实验时，用使铂丝通过一定电流的方法点火，铂丝悬挂在试样中，通电后铂丝超速升温并熔化，铂丝的高温使试样点燃并开始反应，由氧弹的温升和比热容可计算出物质的燃烧焓。要获得准确的结果，还必须对点火能量、反应的完全程度等等影响进行适当的校正。图8是具有恒定温度环境的弹式热量计的结构图[60]。

从氧弹的结构可知，其量热过程是在等容条件下进行的，所以弹式热量计的测量值是化学反应内能(ΔU)的变化值，若要获得物质的燃烧焓 ΔH（即燃烧热），须依照化学热力学关系式 $\Delta H=\Delta U+\Delta(PV)$ 进行修正。

弹式热量计有静弹[61]和转动弹[62,63]两种不同结构，图8所示的是静止氧弹，旋转弹式热量计的原理与静弹相似，只是氧弹在测量时可以沿上、下方向以及沿圆柱轴线转动。转动弹在测定时须向弹中加入一定量的水，使氧弹壁在转动后完全被燃烧产物的溶物洗涤且与气相达成平衡，以确保实验后所得到的是均匀的溶液以便于分析。旋转式弹式热量计常用于含Cl、Br、I、S、B、Si和P等元素的化合物燃烧热的测量。一般的氧弹用不锈钢就可以防止被腐蚀，但若要测定含卤族等元素物质的燃烧热时，应在氧弹内壁衬钽，以防腐蚀。

2.7. 火焰热量计

弹式热量计只适用于测量固态及液态物质的燃烧焓，不宜用来测量气态物质的燃烧焓。气体的燃烧焓，常采用火焰热量计进行测量。Rossini 首先采用这种在常压下操作的火焰热量计[64]。图9所示为火焰热量计的基本结构。其总体装置与静弹相类似，被燃物质由D管引入燃烧室，助燃的氧气由C管通入，与可燃气体在进入燃烧室之前预先混合，A管通入二次氧气，可燃气体在燃烧室内进行燃烧，高温下的燃烧产物通过螺旋型热交换管

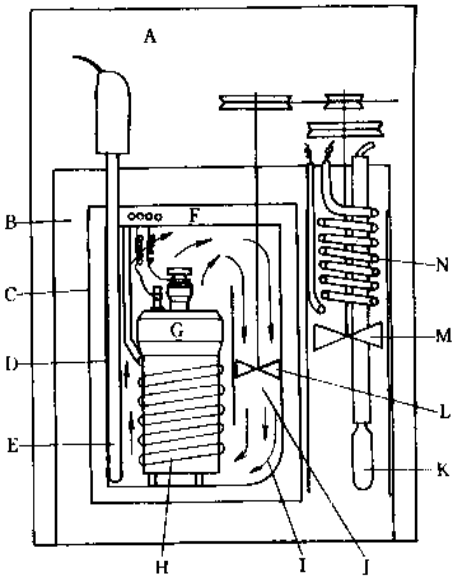


图8 弹式量热计结构图
A—空气浴；B—恒温槽；
C—量热腔外壳；D—量热腔内壳；E—感温元件；
F—空气层（约1cm）；G—氧弹；H—氧弹加热元件；
I—水流方向；J—圆筒形导流管；K—感温元件（恒温槽）；
L—搅拌器；M—搅拌器（恒温槽）；N—电加热器

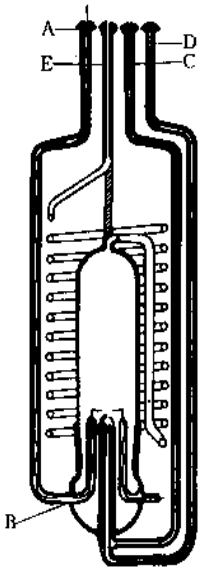


图9 火焰热量计
A—二次氧气进口；B—小孔（二次氧由此进入燃烧室）；
C—预混气进口（氧气和有机气体混合物）；
D—被燃烧气体进口（如果有必要，可由惰性气体带入）；
E—气体出口

与热量计内的冷却介质达到热平衡，最后由E管导出，在开始反应时用高压电火花点火，整个燃烧过程在常压

下进行。通过分析产物中CO_2或H_2O的量确定参加燃烧反应的气体的量。

工业上，用火焰热量计测定燃料的发热量[65,66]，并将其设计成带有自动记录，用连续进行测量的分析仪器用来监测商品燃料的燃烧热值[67,68]。其原理是：可燃气体以恒定的流量引入热量计并进行燃烧，反应放出的热量被另一股流速恒定的空气流所吸收，当这两股气体的流量固定时，燃料的发热值与空气流的温升成正比，通过测量空气流的温升，便可得到可燃气体的发热量。

2.8. 扫描式热量计

前面所介绍的热量计在进行量热测定时，环境和量热腔的温度通常是恒定的或者仅有很小的变化，整个过程可指为在恒温或近似恒温的条件下进行。而扫描式热量计则不同，其环境及反应系统的温度可按事先编好的程序而变化，扫描温度范围可分为低温段（－180～100℃）、中温段（室温～1100℃）和高温段（～1600℃或更高）。扫描量热法中常用的有差热分析和差示扫描量热法。差热分析(DTA)[69]中将试样和参比物置于相等的温度环境下，对整个量热系统以一定的速率升温或冷却，记录试样和参比物间的温差对时间的热谱曲线。其升温速率是可调的，常用的升温速率有2℃·min^{-1}、5℃·min^{-1}和10℃·min^{-1}。差示扫描量热法(DSC)[70~72]也将试样和参比物置于相同的温度环境中，整个系统可按预先确定的程序升温，其量热系统安有能量补偿装置。通过能量的补偿，使两者的温度保持相同，补偿的能量即是反应系统能量变化值。

扫描式量热法目前已发展成一门专门的学科——热分析。热分析除了上述的两种方法以外，它还包括有热重法（TG)[73~75]、微商热重法（DTG)[76~78]等。热分析法可用来测定物质的许多物理性质和化学性质。

目前已有许多商品化的热分析仪器，如美国Du Pont公司9000系列热分析仪、Perkin-Elmer公司的DSC-2型热分析仪以及日本岛津公司的热分析仪等。

2.9. 热导式热量计

本世纪廿年代，Tian[38]首先建立了热导式热量计，并提出了描述这类热量计原理的基本方程——Tian方程。后经Calvet的发展，使热导式热量计成为一种重要的现代量热手段[79~81]。热导式热量计在量热腔与环境（即恒温块）之间，不但不设置隔热层，反而设置经仔细设计的热通道，让反应系统释放的热量能通过这些途径很快地传递给环境，并在热量传递的同时，监测量热腔与环境间的温差，从记录的数据便可获得反应过程热效应的数据。典型的热谱曲线见图1b，反应过程释放的热量等于热谱曲线中的峰面积。

热导式热量计一般采用孪生式结构，其基本原理见图10。两个结构完全相同的量热腔对称地安置在恒温块内，恒温块采用导热性能良好的材料如铜或铝合金制成，每个量热腔与恒温块之间均设置由多对热电偶串联而组成的热电堆，以感测量热腔与环境（恒温块）之间的温差，两个量热腔的热电偶按反向连接，因而，整个量热系统所感测到的是反应系统与参考系统间的温差。这种孪生式的结构，可以抵消因环境温度分布的改变和波动对量热腔所产生的影响，使整个热量计的基线稳定度大为提高，因而使仪器的灵敏度相应地大为提高。用作感温元件的热电堆所包含的热电偶数目通常有几百对甚至上千对，所以热导式热量计对温差极为灵敏，可以感测出10^{-6}～10^{-7}K的微小温差，故这种热量计对热效应非常灵敏，通常设计成微热量计。

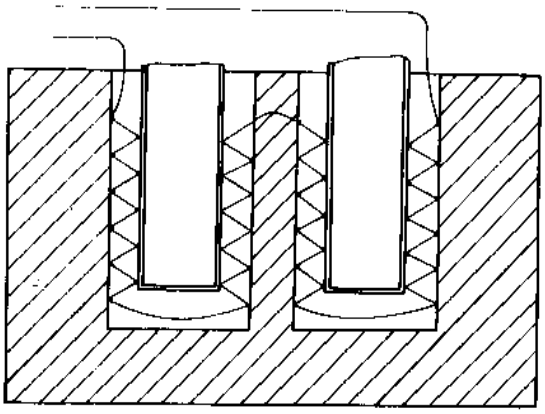


图10 热导式热量计原理图

Wadsö于1968年[82]设计出特别适合于生物系统和液相化学反应系统的微热量计，其基本原理仍是具有孪生结构的热导式热量计，其中用于测量液相化学反应系统的装置称为混合热量计（Batch Calorimeter）。其量热腔用Pyrex玻璃或黄金制成，每个反应容器分为两部分，一个容积为2mL，另一个为4mL，待实验的两种反应物分别放在不同的反应池内，当开始测量时，整个热量体本体作正、反360°旋转，使反应物充分混合并开始反应，热电堆所感测的信号经放大后输入记录系统，实验结果用双笔记录仪自动记录下来，也可与微计算机联机，以实现对实验结果和数据的自动计算和处理。Batch热量计的恒温槽是空气浴，操作测试的温度范围从0～50℃。

除混合热量计以外，热导式微热量计还有专门用于监测生物活性的热量计、流动型热量计等多种类型[83,84]。

2.10. 量热法的发展趋势

现代量热法的应用范围正在不断扩展，它不仅仅用

来测量反应过程的热效应，而且已被应用于化学分析、动力学、生物化学、农业科学等各个领域。由于近代科学技术的发展，量热仪器自身也正得到不断的完善。就量热法而言，其发展的主要趋势可以归纳为以下几个方面。

(1)微量化　测定各种物质，特别是新合成化合物的热力学数据，是量热法的重要应用领域，而这些新物质大多数是难以合成的，可以获得的数量特别少。常规热量计每次实验所需的样品数量往往很大，如传统弹式热量计每次测试需要几百毫克至1克左右的样品。为此，要求热量计微量化以减少对于试样的需求量。常规氧弹的容积约为300毫升，若能缩小至5～10毫升，则每次实验的样品需求量可以减少到5～10毫克。从客观条件而言，更精密的电子天平的出现以及测温手段的改进，为热量计的微量化创造了条件。事实上，现代热量计已正在逐步微量化，并且还在不断发展和完善。

(2)自动化　现代电子技术的迅猛发展，使微型计算机越来越普遍地应用于各种领域。同样，现代量热手段中，微计算机的运用正愈来愈广。一方面，可利用微计算机对整个量热过程实行自动控制和操作，以尽量减少人为因素的干扰，使测量结果更准确，这样也减轻了操作人员的负担；另一方面，量热实验的测量数据可以直接输入微机，按已编好的程序对数据进行运算和处理，这不但免去了技术人员复杂而繁重的计算工作，而且所给出的结果也更为精确。利用计算机强大的计算功能，可以对实验数据进行多种处理，以获得更多的信息。例如通过微机对热滴定热谱曲线的处理，不但可以获得反应焓变的数值，还可以直接计算出反应的Gibbs自由能和熵的变化，若用人工进行计算，其工作量是极其巨大的。

可以预计，今后微计算机在量热法中会得到更为普遍的应用，仪器的自动控制和操作的水平会进一步提高。特别在软件开发方面，将会受到更大的重视，通过软件的不断完善，使实验数据的处理更方便、快速，而且人们可以从量热数据中获得更多有用的信息。

(3)多元化　传统的量热仪器是专门性的，某种热量计只能在其适合的范围内使用，而且常常由研究人员自行设计和制造。而现代的热量计已很少由研究人员自行制造，量热仪器已经商品化，已有专门的公司在研制各种类型的热量计。现代的产品量热系统，已突破了单一机型的模式，向一机多用型不断改进和完善。这种多元化的热量计，其恒温槽及控温部分、信号放大、记录和数据自动处理系统、电能标定装置等均为公用部分，而量热的核心部分有几个供选择的不同类型的量热装置，以达到一机多用的目的。如LKB公司出品的微热量计系统，配置有Batch热量计、流动热量计、吸附热量计和微生物热量计等。一机多用不但节省了仪器的制造费用，而且给研究人员带来工作的方便。今后热量计会向多元化进一步完善，使其性能更加齐全。

(4) 研究领域的不断扩展　传统量热法的研究对象主要是反应系统能量的变化，即过程的热效应。而近几十年来，量热法的研究领域已大为扩展。在化学化工领域，量热法的研究范围已从热力学扩展到动力学，从热谱曲线，不但可以求出反应焓变（ΔH），还可以获得有关反应速率的动力学信息，特别是热分析方法，在动力学领域获得了广泛的应用，而且将会有更快的发展。滴定量热法的发展，使量热法成为测定溶液类反应特别是配合反应化学平衡常数的重要方法，这种趋势还会不断发展，使滴定量热法更进一步完善。生命过程中总伴随着能量的变化，用量热法测定与生命有关各种过程中的能量变化的信息，是近年来新开拓的领域，可以预计，量热法在生物学和生命科学领域必将获得更为广泛的应用。量热法本身也会在测量手段和量热理论方面得到进一步完善。

3. 应　用

3.1. 热力学数据和发热量的测定

纯物质热力学数据的测定是量热法最重要的应用领域之一。用量热法测定在298.16K和标准压力下各种化学反应的热效应，便可得到物质的标准生成焓，通过测定等容和等压过程的热效应，可获得物质的内能和焓的变化值。对纯物质，用量热法测定其从低温到高温各温度范围内的比热容Cp，以及在各相变点的可逆相变潜热，便可由热力学第三定律直接求出纯物质的规定熵，这样由量热法求得的熵也称为量热熵，由物质的规定焓和规定熵的数值，就可以获得纯物质的规定Gibbs自由能。(见1.1) 在用量热法测定物质的规定熵时，最低温度可测至几K的低温。更低温度范围内的热力学函数值通常可由Debge比热公式计算求出[85~94]。

各种物质的比热容、相变潜热和诸如稀释、溶解、混合及吸附等物理过程的热效应，基本上是用量热法测定的，这些物性数据，已被制成各种各样的表格，供人们查阅使用。这些最基本的数据不论对于科学研究还是工业生产都是必不可少的。在化工、冶金等工业领域，在建立任何一套生产装置之前，都必须进行工程设计，而设计最基本、最初的程序是要对整个工艺流程进行仔细的物料衡算和能量衡算，物料与能量的衡算正确与否，对于整个工程设计的成败是至关重要的。在进行能量衡算时，则需要有关化学反应的焓变、原料及产物的比热容、相变潜热等等各类数据[95~97]。在选择工艺流程、确定生产操作指标、估算生产最大产率等方面，物质的热力学数据都是很重要的。

量热法在工业方面的另一重要用途是测定各种能源原料的发热量，这些原料有：原油及天然气、各不同产地的煤，石油工业的系列产品如汽油、煤油、柴油、液化石油气及其他燃料等[98~101]。燃料产品发热值的大小是鉴

定原料质量高低或判定产品是否合格的重要依据。出售燃料产品的厂商须对其产品的发热值给出最低保证值，因此，在燃料工业上广泛地采用热量计来测定产品的发热量，以保证产品的质量。

随着人们生活水平的提高，对自身摄入的营养愈来愈讲究，为了保持人体处于良好的能量平衡状态，必须对所摄入食物的能量作准确的计算[102]。因此，量热法已广泛用来测量各种食物的发热值。人们便依据这些数据制定食谱以保证每天摄入适当的能量。同样，在畜牧场内，也依据这些数据为家畜配制饲料。

用量热法研究易爆易燃等危险化学品的性质，对如何安全的处理和运输这些化学品是十分重要的[103,104]。

3.2. 热分析、热滴定方面的应用

扫描式热量计，特别是热分析仪器的应用领域已远远超出量热的范围，在动力学和测定物质理化性质方面，已得到广泛的应用 。

应用差热分析热谱曲线，可鉴定各种物质，不论是无机物还是有机物，都具有特征的DTA曲线，它们像“指纹”一样表征物质的特性，目前已出版了各种化合物的标准热分析曲线图谱集，以便于鉴别矿物、无机物、有机物及高聚物等化合物[105~107]。

应用DTA和DSC可测定固体及液体的比热容[108~111]、液-固及气-液等一级相变的相变温度和相变热[112~116]以及各类二级相变如固态晶形转变、磁性转变和玻璃化转变的转变温度等[116~118]。

矿物、无机盐类以及有机化合物在高温下会发生分解，将TDA、DSC和TG法联用，可以对化合物热分解反应的温度、产物、分解速率、反应活化能和反应机理进行测定和分析。Freeman和Caroll于1958年提出了从热重曲线求反应级数和活化能的方法[119]，后来，Sharp和Doyle等人也提出各自的处理方法[120,121]。

热分析很早就应用于金属学领域，用来测定金属熔点等。现在，它已成为研究合金相图的主要手段，用热分析法除可获得平衡相图所需的各种数据（如步冷曲线）外[122]，还可得到合金的热力学数据、判断亚稳相存在与否以及决定亚稳相的溶解度线等[123,124]。

晶体的熔点是很敏锐的，当晶体中掺有少量杂质以后，其熔点范围会明显扩大，使得DSC热谱曲线上的相变吸热峰的宽度和高度发生明显的改变，利用这一特点，用DSC法可鉴定化合物的纯度[125~127]，这种方法操作简便，速度快，用量少，它已成为目前鉴定有机化合物最有效的方法。

热滴定也称为温度滴定、热焓滴定等，所采用的手段是滴定热量计。化学分析所涉及的酸碱反应、沉淀反应、氧化还原反应和配合反应等，均伴随有一定的热效应，当反应一开始，便有热量产生，当反应终止时，热效应也随着结束。滴定热量计的感温元件（热效电阻）热容很小，能对温度的变化作出迅速响应，因而量热滴定可用作化学分析的有效手段，并在冶金、煤炭、造纸、制药和生物制品等工业方面得到应用[128~130]。有些化学反应由于平衡常数的限制，在量热滴定中反应不能完全进行到底，这时，从反应的热谱曲线中，不仅可获得有关反应焓的信息，还可得到有关熵变及反应平衡常数的信息。利用微计算机，可以从热谱曲线一举求出反应的$\Delta_r H^\theta$、$\Delta_r G^\theta$和$\Delta_r S^\theta$[131,132]。

3.3. 生物学方面的应用

生物体内所发生的过程往往不但热效应小，而且非常缓慢，传统热量计对这类过程无法进行监测，热导式微热量计的出现和完善，使得对生物体内的过程进行量热测定成为可能，它已用来对生物的活性进行监测[133,134]。应用热导式微热量计还可测定细菌等微生物的生长热谱、细胞的代谢热谱和种子发芽过程的能量变化[134~136]。运用热动力学的方法[137]，微量热法可用于酶催化反应的米氏常数和反应焓的测定[138,139]。

3.4. 其 他

应用专门设计的热量计可测量激光束的能量，这种热量计可以为热导式或等温外壳式热量计，具体的结构形式也因接受能量的方式不同而采用不同的设计[140~144]。激光束能量的大小由电能进行标定。量热法也可用于微波辐射能的测量。

在核能工业领域，量热法也得到应用[145,146]。热量计不但可用来测定放射源的能量[147]，通过测定放射源的辐射能可以确定放射元素的半衰期[148]，用这种方法可以化验分析放射源中所含的放射元素。

可以预计，量热法随着测试手段的改进和完善，其应用领域将会进一步拓宽，特别在生命科学、农业、医学和生物学等领域，会得到更广泛的应用 。

参考文献

[1] Joule, J. P., *Philos. Mag.*, 23, 263(1843).

[2] 陆申龙、郭有思，《热学实验》，64页，上海科学技术出版社，上海，1988年。

[3] 傅献彩等编，《物理化学》，上册，第四版，第一至二章，高等教育出版社，北京，1990年。

[4] Atkins, P. W., "Physical Chemistry", Chap. 2～6, Oxfoxd University Press, London, 1978.

[5] 杨世铭主编，《传热学》，第二版，第2,4,5章，高等教育出版社，北京，1980年。

[6] Chapman, A. J., "Heat Tansfer", 3rd ed., Chap. 1, Macmillan Publishing Co., Inc., New York, 1974.

[7] McCullough, J. P., Scott, D. W. (eds), "Experimental Thermodynamics", vol. 1, Chap. 4～6, Buttermorths,

London, 1968.

[8] Coops, J., Jessup, R. S., Van Nes, K., in Rossini, F. D. (ed.), "Experimental Thermochemistry", vol. 1, pp. 27～58, Inetrscience Publishers, New York, 1956.

[9] Goldberg, R. N., Armstrong, G. T., *Med. Instrum.*, (Baltimore), **8**, 30(1974).

[10] Page, C. H., Vigoreux, P., *Nat. Bur. Stand.* (U. S.) Spec. Publ., **330**, 38(1974).

[11] 鲍景旦,《实用热化学》,39页,华东化工学院出版社,上海,1989年。

[12] Skinner, H. A., Sturtevant, J. M., Sunner, S., in Skinner, H. A. (ed), "Experimental Thermochemistry, Measurement of Heat of Reaction", vol. 2, Chap. 9, Interscience Publishers, New York, 1962.

[13] Annual Book of ASTM Standards, ASTM Designation D 2015, Pt. 26, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, Pa., 1976.

[14] 同[13]ASTM Designation D 3286, Pt. 26.

[15] 同[13]ASTM Designation D 240, Pt. 23.

[16] Prosen, E. J. Kilday, M. V., *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **77A**, 179(1972).

[17] Stimson, H. F., Lovejoy, D. R., Clement, J. R., in ref. 7, Chap. 2, pp. 15～57.

[18] J. 巴特尔著,翟宗玺译,《温度测定法》,190页,科学出版社,北京,1986年。

[19] Westrum, E. F., Jr., Furukawa, G. T., McCullough, J. P., in ref. 7, Chap. 5.

[20] Benzinger, T. H., Kitzinger, C., in Hardy, J. D. (ed), "Temperature; Its Measurement and Control in Science and Industry", vol. 3, pp. 43～60, Reinhold, New York, 1963.

[21] Brown, H. D. (ed), "Biochemical Microcalorimetry", Academic Press, Inc., New York, 1969.

[22] Calvet, E., Prat, H., "Microcalorimitrie: Applications, Physicochimiques et Biologiques", Masson et cie., Paris, 1956.

[23] Prosen, E. J. et al., in Kambe, H. Garn, P. D. (eds.), "Thermal Analysis; Comparative Studies on Materials", pp. 253～289, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1974.

[24] Engel, P. S. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 2381(1974).

[25] Brunetti, A. P., Prosen, E. J., Goldberg, R. N., *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **77A**, 599(1973).

[26] Bunsen, R. W., *Ann. Phys.*, **141**, 1(1870).

[27] Ginnings, D. C., Douglas, T. B., Ball, A. F., *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **45**, 23(1950).

[28] Opdycke, J., Gay, Ch., Schmidt, H. H., *Rev. Sci. Instrum.*, **37**, 1010(1966).

[29] Furukawa, G. T., et al., *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **57**, 67(1956).

[30] Bunsen, R. W., *Ann. Phys. N. F.*, **31**, 1(1887).

[31] Taylor, C. A. Rinkenbach, W. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **46**, 1504(1924).

[32] Kraus, C. A., Ridderhof, *J. A.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 79(1934).

[33] Tong, L. K. J., Kenyon, W. O., *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 1278(1945).

[34] Williams, R. O., *Res. Sci. Instrum.*, **34**, 639(1963).

[35] Mathews, J. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **48**, 562(1926).

[36] Mathews, J. H., Fehlandt, P. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 3212(1931).

[37] Duane, W., *Le Radium*, **7**, 620(1910).

[38] Tian, W., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, Ser. 4, **33**, 427(1923).

[39] Westrum, E. F., Jr., Furukawa, G. T., McCullough, J. P., in ref. 7, pp. 133～214.

[40] West, E. D., Westrum, E. F., Jr., in ref. 7, pp. 333～367.

[41] 谭志诚等,化学学报,**38**(6)511,(1978)。

[42] Douglas, T. B., King, E. G., in ref. 7, pp. 293～331.

[43] Ditmars, D. A., Douglas, T. B., *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **75A**, 401(1971).

[44] Furukawa, G. T., et al., *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **57**, 67(1956).

[45] West, E. D., Ishihara, S. in Gratch, S. (ed.), "Advances in Thermophysical Properties at Extreme Temperatures and Pressures", p. 146, American Society of Mechanical Engineers, New York, 1956.

[46] Ishihara, S., West, E. D., *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **80A**, 65(1976).

[47] Chaudhuri, A. K., et al., *High Temp. Sci.*, **2**, 203(1970).

[48] Chekhovskoi, V. Ya., Sheindlin, A. E., Berezin, B. Ya., *High Temp. High Pressures*, **2**, 301(1970).

[49] Cezairliyan, A., *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **75C**, 7(1971).

[50] Cezairliyan, A., Beckett, C. W., "Electrical Discharge Techniques for Measurements of Thermodynamic Properties of Fluids at High Temperatures" in LeNeindre, B. Vodar, B. (eds.), "Experimental Thermodynamics of NonReacting Fluids", pp. 1162～1192, Butterworths, London, 1975.

[51] Righini, F., Rosson, A., Ruffino, G., *High Temp. High Pressures*, **4**, 597(1972).

[52] Dikhter, I. Ya., Jebedev, S. V., *High Temp.* (USSR), **9**, 845(1971).

[53] Shaner, J. W., Gathers, G. R. Minichino, C., *High Temp. High Pressures*, **8**, 425(1976).

[54] Cezairliyan, A. Beckett, W., in Skinner, H. A. (ed.), "Thermochemistry and Thermodynamics, MTP International Review of Science, Physical Chemistry", Series Two, vol. 10, pp. 247～260, Butterworths, London, 1975.

[55] 汪存信、宋昭华、熊文高、屈松生,物理化学学报,**7**, 5(1991)。

[56] Sunner, S. Wadso, I., *Acta Chem. Scand.*, **13**, 97 (1959).

[57] Christensen, J. J., Izatt, R. M., Hansen, L. D., *Rev. Sci. Instrum.*, **36**, 779(1965).

[58] 同[18],197页。

[59] 陈荣悌、古宗信、陈学民,高等学校化学学报,**8**(9),823 (1987)。

[60] Jessup, R. S., *Nat. Bur. Stand.*, (U. S.) Monogr., **7**, 23 (1960).

[61] 胡日恒、安绪武、谈 夫,化学学报,**39**(增刊),18(1981)。

[62] 胡日恒、阎海科、耿玉兰,化学学报,**32**(3),242(1966)。

[63] 张发明、徐桂瑞、屈松生,物理化学学报,**5**(2),239 (1989)。

[64] Rossini, F. D., in ref, 8, Chap. 4.

[65] Hyde, C. G., Jones, M. W., "Gas Calorimetry", 2nd ed., p. 18, Ernest Benn, Lth., London, 1960.

[66] Waidner, C. W., Meuller, E. L., *Technol. Pap, Nat. Bur. Stand.* (U. S.) **36**, 1914.

[67] Jessup, R. S., J. Res. Nat. Bur. Stand., 10, 99(1933).

[68] Eiseman, J. H. Potter, E. A., *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **58**, 213(1957).

[69] Vold, M. J., *Anal. Chem.*, **21**, 683(1949).

[70] Waston, E. S., O'Neill, M. J., Justin, J., Brenner, N., *Anal. Chem.*, **36**, 1233(1964).

[71] Wilhoit, R. C., *J. Chem. Educ.*, **44**, A571(1967).

[72] McNaughton, J. L., Mortimer, C. T., *IRS, Physical Chemistry*, Series 2, **10**, 1(1975).

[73] Honda, K., *Sci. Repts. Tohoku Univ.*, **4**, 97(1915).

[74] Guichard, M., *Bull. Soc. Chem. Frence*, **33**, 258(1923).

[75] Chevenard, P., Wache, X. Dela Tullaye, R., *Bull. Soc. Chem. France.*, **10**, 41(1944).

[76] Dekeyser, W. L., *Nature*, **172**, 364(1953).

[77] Dekeyser, W. L., *Bull. Soc. France Ceram.*, **20**, 1(1953).

[78] Erdey, L., Paulik, F., Paulik, J., *Nature*, **174**, 885 (1954).

[79] Calvet, E., Hebd, C. R., *Seances Acad. Sci.*, **226**, 1702 (1948).

[80] Calvet, E., Part, H., "Microcalorimetric", Masson, Paris, 1956.

[81] Calvet, E., Part, H., "Recent Prograss in Microcalorim - etry", in Skinner H. A. (ed), "Exp. Thermochemistry" vol. 2, Interscience Publishers, New York, 1962.

[82] Wadso, I., *Acta Chem. Scand.*, **22**, 927(1968).

[83] Monk, P., Wadso, I., *Acta Chem. Scand.*, **22**, 1842 (1968).

[84] Berger, R. L. in ref. 21, pp. 275～289.

[85] Hill, T. L., "Statiatical Thermodynamics", p. 98, Addison - Wesley Publishing Compay, Inc., U. S. A., 1962.

[86] 赵成大、梁春余,《统计热力学导论》,120页,吉林人民出版社,长春,1983年。

[87] 唐有祺编著,《统计力学》,第13章,科学出版社,北京,1979年。

[88] COTATA Task Group on Key Values for Thermodynamics, CODATA Bulletin No. 17, International Council of Scientific Unions, CODATA Secretariat, Paris, Jan., 1976.

[89] Kubaschewski, O., Evans, E. Li., Alcock, C. B., "Metallurg- ical Thermochemistry" 4th ed., Pergamon Press, London, 1967.

[90] Cox, J. D., Pilcher, G., "Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds", p. 140, Academic Press, London, 1970.

[91] Stull, D. R., Westrum, E. F., Jr., Sinke, G. C., "The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds", p. 243, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1969.

[92] Wagman, D. D. et al., *Nat. Bur. Stand.*, (U. S.) Tech. Note **270**, 243(1964).

[93] JANAF Thermochemical Tables, 2nd ed., and Supplements NSRDS-NBS 37, U. S. Government Printing Office, Washington, D. C., 1971.

[94] Hultgren, R. et al., "Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys", pp. 7 ～ 537, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1963.

[95] 侯虞钧等编,化工热力学,见《化学化工手册》,第一卷,第三章,化学工业出版社,北京,1989年。

[96] Fitterer, G. R. (ed), "Applications of Fundamental Thermodynamics to Metallurgical Processes", Gordon and Breach, New York, 1967.

[97] Rosenqvist, T., "Principles of Extractive Metallurgy", McGraw Hill Book Company, New York, 1974.

[98] Lowry, H. H. (ed), "Chemistry of Coal Utilization", vol. 1, Chap. 2, 4, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1945.

[99] Boldt, K., Hall, B. R. (eds). "Significance of Tests for Petroleum Products" p. 60, p. 103, p. 121, American Society for Testing and Materials, Philadelohia, 1977.

[100] Parr, S. W., "The Analtsis of Fuel, Gas, Water, and Lubricants", 4th ed., Chap. 4, MoGraw Hill Book Company, Inc., New York, 1932.

[101] Pugh, B., "Fuel Calorimetry", Buttermorths, London, 1966.

[102] Merrill, A. L., Watt, B. K., "Energy Value of Food, U. S. Department of Agriculture, Handbook" No. 74, U. S. Goverment Printing Office, Washington, D. C., 1955.

[103] Gross, D., Robertson, A. F., *J. res. Nat. Bur. Stand.*, **61**, 413(1958).

[104] Duswalt, A. A., "Analtsis of Highly Exothermic Reactions by DSC", in Porter, R. S., Johnson, J. F. (eds), "Analytical Calorimetry", p. 313, Plenum Press, New,

York,1968.

[105] Mackenzie,I. R. C. ,"SCIFAX DTA Data Index;Differential Thermal Analysis", Macmillan, London, 1962.

[106] Sadtler, Standard and Commercial Sprectra; DTA Sadtler Research Laboratories Inc. , 1965.

[107] Liptay,G. ,"Atlasof Thermoanalttical Curves",vol. 1 ~3,Akademiai Kiado, Budapest, 1971,1973,1974.

[108] O'Neill,M. J. ,*Anal. Chem.* ,**38**,1331(1968).

[109] Berlin,E. et al. , *Thermochim. Acta*, **2**, 143(1971).

[110] Rogers, R. N. , Ortiz, L. W. , *Thermochim. Acta*, **3**, 379 (1972).

[111] Balcerowiock, W, *J. Thermal Analysis*, **26**, 245 (1983).

[112] Barrall, E, M. , *Thermochim. Acta*, **5**, 377 (1973).

[113] Farriter, R. E. , Tao, L. C. , *Thermochim. Acta*, **1**, 297 (1970).

[114] Mito, I. , Mai, I, Kambe, H. , *Thermochim. Acta*, **2**, 337 (1971).

[115] Beach, G. , Lintonbon, R. M. , *Thermochim. Acta*, **2**, 86 (1971).

[116] Loiacono, G. M. , *Ferroelectrics*, **5**, 101 (1973).

[117] Wunderlich, B. , Bodily, D. M. , J. *Polymer Sci.* , Part C, **6**, 137 (1964).

[118] Wunderlich, B. , *J. Phys. Chem.* , **64**, 1052 (1962).

[119] Freeman, E. S. , Caroll, B. , *J. Phys. Chem.* , **62**, 394 (1958).

[120] Sharp, J. H. , Wendworth, S. A. , *Anal. Chem.* , **41**, 2060 (1969).

[121] Doyle, C. D. , *J. Appl. Polymer Sci.* , **5**, 285 (1961).

[122] Wunderlich, B. , *Thremochim. Acta*, **5**, 369 (1973).

[123] Kokubo, S. , *Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ.* , **20**, 268 (1931).

[124] Hirano, K. , Iwasaki, H. , *Trans. Japan Inst. Metals.* , **5**, 162 (1964).

[125] Glasgow, A. R. , Jr. , et al. , *Anal. Chim. Acta*, **17**, 54 (1957).

[126] Aston, J. G. , Cines, M. R. , Fink, H. L. , *J. Am. Chem.* Soc. , **69**, 1532 (1947).

[127] Plato, C. , Glasgow, A. R. , *Anal. Chem.* , **41**, 330 (1969).

[128] Barthel, J. , "Thermometric Titrations", John Wiley & Sons, Inc. , New York, 1975.

[129] Goldberg, R. N. et al. , *Anal. Biochem.* , **64**, 68 (1975).

[130] 同 [18], 第4~8章.

[131] Eatouch, D. J. , Christensen, J. J. , Izatt, R. m. , *Thermochim. Acta*, **3**, 219 (1972).

[132] 黄锡荣、蒋本杲等，化学学报，**49**，359 (1991)。

[133] Mendelsohn, E. , "Heat and Life", p. 147, Harvard University Press, Cambridge, Mass. , 1964.

[134] Beezer, A. E. , "Microcalorimetric Inverstigators of Microorganisms", in Lamprecht. I. , Schaarschmidt B. (eds.), "Applications of Calorimetry in Life Sciences",pp. 109~118,de Gruyter,Berlin,1977.

[135] 汤厚宽等，物理化学学报，**3** (2)，113 (1987)。

[136] 张有民等，物理化学学报，**6** (4)，381 (1990)。

[137] 邓郁，高等学校化学报，**6** (7)，621 (1985)。

[138] 吴鼎泉等，物理化学学报，**7** (4)，490 (1991)。

[139] 汪存信等，生物物理学报，**4** (2)，151 (1988)。

[140] West, E. D. et al. , *J. Res. Nat. Bur. Stand.* , **76A**, 13 (1972).

[141] Gunn, S. R. , *J. Phys.* , **E6**, 105 (1973).

[142] Birky, M. M. , *Appl. Opt.* **10**, 132 (1971).

[143] Gunn, S. R. , *Rev. Sci. Instrum*, **45**, 936 (1975).

[144] Fisk, G. A. , Gusinow, M. A. , Rev. Sci. Instrum. , 48, 118 (1977).

[145] Gunn, S. R. , *Nucl. Instrum. Meth.* , 29, 1 (1964).

[146] Gunn, S. R. , *Nucl. Instrum. Meth.* , **85**, 285 (1970).

[147] Ditmars, D. A. , *Int. J. Applied Radiat. Isot.* , **27**, 469 (1976).

[148] Ginnings, D. c. , Ball, A. F. , Vier, D. T. , *J. Res. Nat. Bur. Stand.* , **50**, 75 (1953).

基本参考文献

1. McGlashan, M. L. (ed.), "Chemical Thermodynamics", vol. 1, The Chemical Society, London, 1973.

2. Strutevant, J. M. "Calorimetry", in Weissberger, A. (ed.). "Physical Methods of Chemistry", John Wiley and Sons. Inc. , New York, 1971.

3. Hemminger, W. , Höhne, G. , "Calorimetry", Verlag Chemie. GmbH. , Weinheim, 1984.

4. Skinner, H. A. (ed.), "Experimental Thermochemistry, Measurement of Heat of Reaction", vol. I , Interscience Publishers, New York, 1962.

5. Kolthhoff, I. M. , Elving, P. J. , Sandel, E. B. (eds.), "Treatise on Analytical Chemistry", Pt. 1, vol. 8, Interscience Publishers, New York, 1968.

6. 陈镜泓、李传儒，《热分析及其应用》，科学出版社，北京，1985年。

liao
钌 Ruthenium 见铂族金属。

liehua
裂 化 Cracking 见石油炼制。

linanjibenjiasuan
邻氨基苯甲酸 Anthranilic Acid 见苯甲酸。

lin
磷 Phosphorus

褚森泉 南京化学工业（集团）公司设计院

1. 概述 …… 421
2. 性质 …… 422
2.1. 同素异构体 …… 422
2.2. 物化性质 …… 423
2.3. 同位素 …… 424
3. 生产方法 …… 424
3.1. 电炉法 …… 424
3.1.1. 基本原理 …… 424
3.1.2. 工艺流程 …… 425
3.1.3. 主要设备 …… 426
3.2. 其他方法 …… 427
3.2.1. 高炉制磷 …… 427
3.2.2. 流化床还原法 …… 427
3.2.3. 等离子体法 …… 427
3.2.4. 天然气或甲烷为还原剂制磷 …… 428
4. 产品规格和贮运 …… 428
4.1. 产品标准和分析方法 …… 428
4.2. 磷的包装及运输 …… 428
5. 安全及环境保护 …… 428
5.1. 制磷生产的安全防护 …… 428
5.2. 排放标准 …… 428
5.3. 三废综合利用与处理 …… 429
6. 用途 …… 429
参考文献 …… 429

1. 概 述[1,2]

1669年德国汉堡的勃兰特（Hennig Brandt）从尿和炭的混合物中蒸馏首次制得元素磷，1888年雷得曼（J. B. Readman）首先取得了电炉法生产元素磷的专利。从1890年起始在英国、美国、加拿大、法国等地先后建成了几台功率为50～60kW的制磷单相电炉，开始了电炉法制磷生产。

1926～1927年德国在Piesteritz建了四台10000kW电炉生产黄磷.1934年美国TVA以及Mansanto化学公司和Victor化学工厂等对各种型式的电炉及其辅助设备进行了系统的开发研究之后，电炉制磷工业获得了很大的发展。

中国电炉制磷的研究工作始于1936年，潘履洁博士在上海建成一套20kW单相电炉制磷装置，在1937年3月开炉成功得到成品黄磷。1941年11月在四川长寿，第一台工业规模的100kVA单相制磷电炉建成投产。此后，在昆明马街、昆阳海口、东北吉林市先后建成四台小型电炉，不久又相继停产，1949年中国黄磷产量仅为27t。

目前世界黄磷生产能力已达1700kt左右。美国在60年代由于三聚磷酸钠市场的需求，黄磷生产规模迅速发展到800kt，1969年最高年产量达570kt。随着70年代开始的能源危机，以及由于水体富营养化问题而在部分地区采取的限制洗涤剂中含磷添加物的使用，致使一些大型磷炉被迫停产。近年来美国黄磷生产能力已下降到350kt/a左右。

前苏联在60～70年代大力发展制磷工业，先后在古

表1 世界主要产磷国生产能力汇总

国 名	生产能力，kt/a	主要的公司或产地
哈萨克斯坦	720	奇姆肯特制磷厂
		新江布尔制磷厂
		江布尔制磷厂
俄罗斯	50	古比雪夫制磷厂
美国	350	孟山都公司
		斯多福公司
		FMC公司
		TVA
德国	90	克纳普塞克
荷兰	100	夫利辛根
加拿大	30	ERCO
中国	300	遍布各地
合计	1640	

比雪夫，奇姆肯特、江布尔等地建成投产大型磷工业基地，总生产能力已达 80×10^4t/a 左右，成为世界第一位磷生产国。

中国的制磷工业起步于40年代，60年代初南化、锦屏、涟水等厂先后建成，80年代后期又开始了一期新的建设高潮，目前已建成生产能力达300kt以上，居世界第三位，1992年中国黄磷产量已达180kt。

世界主要产磷国家目前的制磷生产能力如表1所示。

2. 性 质[3~5]

2.1. 同素异构体

固态元素磷存在着几种同素异构体，最常见、工业上最重要的是α-白磷，纯态的α-白磷为无色或白色蜡状固体，加热到44.1℃时熔化为无色液体。工业生产的白磷纯度为99.9%，由于杂质的存在，以及光照后少量白磷转化成赤磷，工业品白磷通常显现为浅黄色，这也就是工业品白磷被称之黄磷的缘由。将α-白磷冷却到−76.9℃，得到六面体晶型的β-白磷，其密度为1.88g/cm³。

当白磷被加热到260℃以上，它将慢慢地转变为一种非晶体赤磷，继续升温将转变成六面体或四面体结晶（赤磷Ⅳ）。这个反应在常压下就可以进行，仅用微量碘或硫催化即可。其他几种形态的赤磷，如赤磷Ⅱ、Ⅲ、Ⅴ及Ⅵ在文献上都有记载，但是那些可能只是赤磷Ⅰ和赤磷Ⅳ的过渡态或变态。工业品赤磷是各类型赤磷的混合体，其密度范围为2.0～2.4g/cm³，熔点范围为585～610℃。

白磷在高压下（>980MPa）和几百摄氏温度下转变

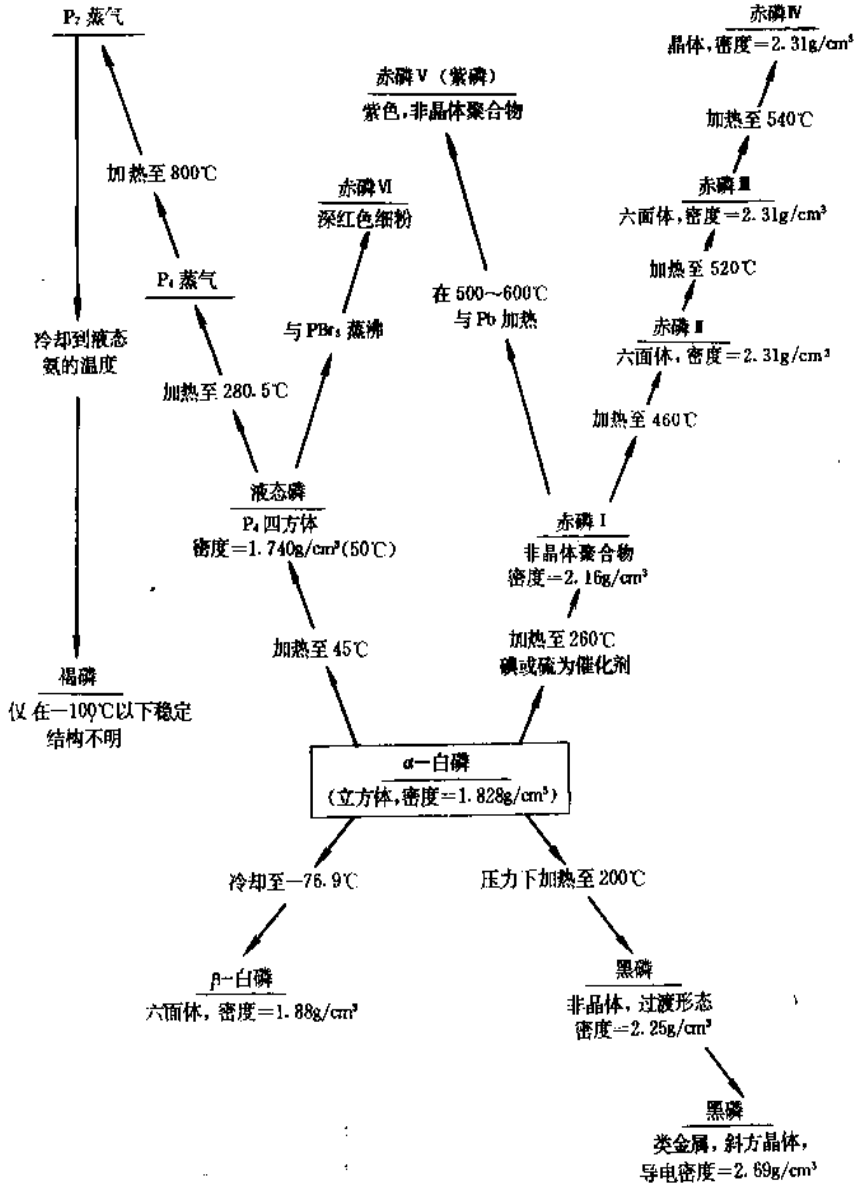


图1 磷的同素异构体

成黑磷。结晶黑磷中的磷原子被认为有些类似于石墨中的碳原子，是由三价磷原子构成的波状层型结构。黑磷的密度为2.69g/cm³，具有导电性，不易溶又不易燃，具有较低的蒸气压。它是各种形态元素磷中化学性质最不活泼的。

在500～600℃与熔融的铅接触可使赤磷进行重结晶制得紫磷，或加热溶于三溴化磷的白磷溶液也可制得紫磷。这些磷在化学上都是不纯的。

褐磷可以在液氮温度下冷凝P_2分子蒸气而制得，其结构不明，仅在－100℃以下稳定，当温度在0℃以上它又变成赤磷和白磷的混合物。

熔化白磷、赤磷或黑磷得到的是同样的液体磷，冷凝任何固态磷的液体，均得到白磷。

磷的各种同素异构体间的相互转变见图1所示。

2.2. 物化性质[6]

液态磷的X-衍射研究表明，磷原子以对称P_4四面体形式存在，其P-P距离为0.225nm。液态磷的密度（ρ—g/cm³）和粘度（η—10^{-3}Pa·s）与温度t的关系可分别用下列方程式表示：

$$\rho=1.7862-(9.195\times10^{-4})t \quad (280℃>t<10℃)$$

$$\lg\eta=-1.3879+514.4/(273.2+t) \quad (140℃>t<20℃)$$

α-白磷的物性数据汇总于表2。

表2　α-白磷的物性和物性常数

项　目	内　容
原子量	30.9738
晶体结构	立方晶系，晶格常数7.17nm
分子	P_4
介电常数(20℃，1atm)	4.1 CgSe(cm·g·s静电制)
电阻(11℃)，Ω·cm	1×10^{11}
密度，g/cm³	1.828
原子体积(固态)，cm³	16.9
熔点，℃	44.1
熔融热，cal/molP_4	$\Delta H_{317.26}=600\pm3$
沸点，℃	280.5
临界温度，℃	695
临界压力，MPa(atm)	83.3×10^2(82.2)
表面张力，N/cm	
(78.3℃)	43.09×10^{-5}
(132.1℃)	35.56×10^{-5}
折射率(29.2℃)	1.8244 对于D线

续表

项　目	内　容
热容，J/(mol·℃)	$C_p=13.615+2.872\times10^{-2}T$ $\times4.1863$
	$T=273.16\sim317.26$°K
	$C_p(25℃)=22.18\ \ 4.1863$
	$C_p(44.1℃)=22.73\ \ 4.1863$
升华压力	T，℃　20　25　30　35　40
	Pmm　0.025　0.043　0.072　0.089　0.122
升华热力学参数	$P_4(\alpha)\rightleftharpoons P_4(g)$
	$\Delta C^\circ_p=5.512-28.210\times10^{-3}T$ $-2.98\times10^5T^{-2}$
	$\Delta H^\circ=12.080+5.515T-14.105$ $\times10^{-3}T^2+2.98\times10^5T^{-1}$
	$\Delta F^\circ=12.080+4.396T$ $-12.699T\lg T+14.105$ $\times10^{-3}T^2+1.49\times10^5T^{-1}$
	$\Delta S^\circ=1.119+12.699\lg T-28.210$ $\times10^{-3}T+1.49\times10^{-5}T^{-2}$
白磷升华的热力学常数 (298.16K)	$\Delta H^\circ=13.470\times4.1863$J/mol
	$\Delta F^\circ=5.784\pm8\times4.1863$J/mol
	$\Delta S^\circ=25.78\pm0.03\times4.1863$J/(mol·℃)
电离势，eV	
3rd	30.15
5th	65.0
电负性	2.19
键能，kJ/mol	
P—P	18.9×4.1863
燃烧热，kJ/mol P_4	
白磷	$710.2\times4.1863\pm1.0$
非晶赤磷	$703.2\times4.1863\pm0.5$
结晶赤磷(Ⅳ型)	$697.7\times4.1863\pm0.4$
焓	
白磷转变成非晶赤磷 kJ/mol P_4	-7.0 ± 1.1
白磷转变成结晶赤磷 kJ/mol P_4	-12.5 ± 1.1
平均蒸发系数 (－20～20℃)	0.57

注：1. 1atm=101325Pa。
2. 1cal=4.1863J。

元素磷[7723-14-0]在周期表中的序数是15，属第三周期第五族。P^{31}是稳定的常见磷，有15个电子，K层2个，L层8个，M层5个。原子核中有15个核子和16个中子。由于最外层有5个价电子，所以容易生成正五价或负三价的化合物。

表3 磷的放射性同位素

同位素	半衰期	衰变类型	主要射线的近似能量(Mev)和强度	主要生产手段	衰变产品
$^{28}_{15}P$	0.28s	β^+,无α	β^+11.0max γ0.511(200%,$\gamma^\pm$),1.780(75%) 2.6,4.44(10%),4.9,6.1,6.7,7.0, 7,6(5%)	$^{28}Si(P,n)$	$^{28}_{14}Si$
$^{29}_{15}P$ [14809-41-7]	4.45s	β^-	β^+3.95max γ0.511(200%,$\gamma^\pm$),1.28(0.8%) 2.43(0.2%)	$^{28}Si(d,n)$	$^{29}_{14}Si$
^{30}P [14682-57-8]	2.50min	β^+	β^+3.24max γ0.511(200%,$\gamma^\pm$),2.23(0.5%)	$^{27}Al(d,n)$ $^{32}S(d,\alpha)$ $^{29}Si(P,\gamma)$	$^{30}_{14}Si$
^{32}P [14596-37-3]	14.28d	β^-	β^-1.710max 平均β能: 0.69 比色 0.70ion ch	$^{31}P(n,\gamma)$ $^{34}S(d,\alpha)$ $^{32}S(n,P)$	$^{32}_{16}S$
^{33}P	24.4d	β^-	β^-0.248max γ无γ	$^{33}S(n,P)$ $^{37}Cl(\gamma,\alpha)$	$^{33}_{16}S$
^{34}P [15929-26-7]	12.4s	β^-	β^-5.1max γ2.13(25%),4.0(0.2%)	$^{37}Cl(n,\alpha)$ $^{34}S(n,P)$	$^{34}_{16}S$

2.3. 同位素[6]

除了稳定的磷素^{31}P之外,据报道已发现有六种磷的放射性同位素,见表3。

在磷的放射性同位素中^{28}P,^{29}P,^{34}P的半衰期特别短,同位素^{32}P和^{33}P已在医药工业中作为示踪元素得到应用。

3. 生产方法

3.1. 电炉法

3.1.1. 基本原理[7]

元素磷的工业生产是用磷矿石进行还原反应而得。此反应是在常压下和1250~1500℃温度下进行。主要化学反应式如下:

$$Ca_3(PO_4)_2+3SiO_2+5C \longrightarrow 3CaO\cdot SiO_2+P_2+5CO$$

这是一个强烈的吸热反应,所需的热量由电热提供。电源通过变压器、二次短网,输入制磷电炉的电极,在炉料中以电阻热及少量电弧热的形式转变成热能,加热和熔融炉料,促进反应进行。在高温状态下,磷是以P_2分子态逸出,然后再结合成P_4分子。

$$2P_2 \longrightarrow P_4$$

对于磷酸盐的还原反应,有大量的研究,提出一些不同的反应机理:

(1)磷酸三钙首先分解成氧化钙和五氧化二磷,然后五氧化二磷再被碳还原。

$$Ca_3(PO_4)_2 \longrightarrow 3CaO+P_2O_5$$
$$P_2O_5+5C \longrightarrow 5CO+P_2$$

(2)磷酸三钙与二氧化硅反应得硅酸钙和五氧化二磷,后者再被碳还原得磷。

$$Ca_3(PO_4)_2+3SiO_2 \longrightarrow 3CaSiO_3+P_2O_5$$
$$P_2O_5+5C \longrightarrow 5CO+P_2$$

(3)美国研究者提出,磷酸三钙首先与碳反应生成磷化钙,磷化钙与多余的磷酸三钙作用生成氧化钙和磷。

$$Ca_3(PO_4)_2+8C \longrightarrow Ca_3P_2+8CO$$
$$3Ca_3(PO_4)_2+5Ca_3P_2 \longrightarrow 8P_2+24CaO$$

过剩的碳有可能与上述反应中所产生的氧化钙起作用而生成少量的碳化钙。

$$CaO+3C \longrightarrow CaC_2+CO$$

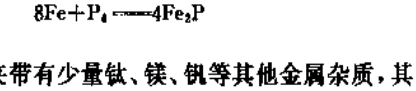
TVA在生产过程中已经证明有上述反应产生。磷酸三钙与碳化钙还可能发生反应:

$$Ca_3(PO_4)_2+8CaC_2 \longrightarrow Ca_3P_2+8CaO+16C$$

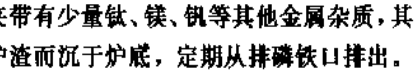
但由于存在的碳化钙的量很少,因此这个反应被认为意义不大。

由于反应过程的复杂性，至今还没有任何一种关于磷酸三钙还原反应的机理能得到实验验证。

炉料中磷矿石、硅石、焦炭都含有杂质铁化合物，在反应过程都被还原成金属铁，然后与元素磷结合形成磷化铁。



$$Fe_2O_3+3C=2Fe+3CO$$



$$8Fe+P_4=4Fe_2P$$

磷铁中往往还夹带有少量钛、镁、钒等其他金属杂质，其密度大于熔融炉渣而沉于炉底，定期从排磷铁口排出。

磷矿原料中的一部分氟以四氟化硅和氟化氢的形式挥发逸出，其余部分在熔渣和电除尘器灰中以氟化钙形式排出。

3.1.2. 工艺流程

电炉制磷工艺原则上可分成炉料预处理和制磷二个主要单元，因各生产厂的原料特性差异较大，所以炉料预处理的工艺流程变化也较多。相对而言，制磷部分的工艺较为成熟，其工艺流程的变化也较少。

3.1.2.1. 炉料的基本要求 入炉的磷矿石、硅石和焦炭必须保证适宜的化学组成、粒度、机械强度和热稳定性等质量指标，才能确保磷炉操作的稳定。

炉料中 P_2O_5 含量愈高，则生产每吨磷的电耗就愈低。根据 SiO_2-CaO 系统的熔点图和电炉制磷的生产实践，在炉料中控制 SiO_2/CaO 的重量比在 0.75～0.85 范围内，可以使炉料有较低的熔融温度，有利于反应进行。一般磷矿和硅石的混合料中 P_2O_5 含量达 22～25%即可满足生产要求。因为磷矿中的 SiO_2 也是有用的组分，所以评价磷矿在电炉制磷中的适用性，应该综合 SiO_2、CaO、P_2O_5 三者的相对比例，而不能单纯考核 P_2O_5 一项指标。某些含 SiO_2 高的中品位磷矿，往往比高品位的钙质磷矿更适用于电炉生产的原料。

磷矿石必须有适宜的粒度才能确保电炉的运行正常。其粒度过大，易引起料管堵塞，并在炉内发生粒度离析现象；如粒度过细，则增加料层阻力妨碍炉气流通，炉内容易结拱和塌料引起操作不稳，且炉气中粉尘量大，增加净化困难或泥磷数量增多使磷的收率下降。通常磷矿石的粒度控制在 3～35mm 范围内为宜。

对磷矿石的机械强度和热稳定性也有一定的要求。在贮存、运输过程中要有足够的强度而不会产生较多的碎矿和细粉；在加热时，要求不发生爆裂和软化发粘的现象。

磷炉炉料中的硅石通常要求 SiO_2 含量大于 96%，Fe_2O_3 含量小于 1.5%。对硅石的机械强度和热稳定性的要求与磷矿石相同。硅石的粒度控制在 3～30mm 范围内为宜。

焦炭作为还原剂，其类型、用量和粒度是影响炉料导电性的主要因素，并且在一定的功率负荷和电压的正常操作下，影响着电极的工作位置。冶金焦和土焦都能用于电炉制磷生产，一般要求固定碳含量大于 80%，挥发分含量小于 3%，Fe_2O_3 含量小于 1.5%。焦炭的机械强度通常要求其转鼓指数不低于 280kg。焦炭用量一般控制为炉料中 P_2O_5、Fe_2O_3、CO_2 等组分还原需碳量理论值的 103～105%。焦炭粒度通常控制在 3～15mm 为宜。

国外曾研究过石油焦、石墨、无烟煤、烟煤、木炭、沥青等材料代替焦炭作还原剂，其中以无烟煤较为合适[8]。我国一些生产厂也曾用过无烟煤代替部分焦炭作炉料使用。

3.1.2.2. 炉料预处理[9,10] 确定炉料的预处理工艺和设施，主要取决于所采用的原料的物理和化学性质。如果能够得到稳定供货的硬质磷块岩，其机械强度高、热稳定性好，挥发分含量低，经破碎、筛分、干燥等简单加工就能满足磷炉的供料要求，这将是最简单经济的预处理方案。美国 TVA 采用佛罗里达砾粒磷矿，前苏联古比雪夫制磷采用卡拉塔乌块矿生产都有长期的经验。中国的绝大多数中小型制磷工厂也都采用干燥块矿直接入炉的工艺。

在磷矿的开采、精选、运输、贮存、加工等过程中不可避免地产生一部分粉屑，将这部分碎矿用作黄磷生产的原料，就必须增加磷矿造块的预处理设施。很多磷矿块强度不够或热稳定性低，就必须全部经过造块预处理后才能用于制磷生产，特别是用于大型制磷电炉的炉料更讲究造块预处理。常用的磷矿造块工艺有下列几种：

(1) 球团法 磷矿先经过干燥、磨细至 60～80%通过 200 目筛，在圆盘造球机或圆筒造球机中，添加一定量的粘土浆作为粘结剂，制成粒度为 10～20mm 的生球，然后经过干燥、预热、焙烧、冷却等工序加工得磷矿球团。常用的焙烧设备有链算机和回转窑两类，典型的生产厂有德国 Knapsack、荷兰 Nissingen、中国昆明三聚磷酸钠厂采用的焙烧链算机与冷却链算机串联工艺装置，有德国 Piesteritz 厂采用的链算机干燥、接回转窑焙烧的工艺流程。

(2) 烧结法 磷矿破碎至 0～7mm，加入 6%左右的焦炭粉，在圆筒混合机中加少量水混匀，并造成细小团粒。将混合料均匀铺入烧结机的台车上，经过点火器由煤气烧嘴的火焰将表层中的焦粉点燃，在高温下磷矿开始烧结。台车沿着轨道在风箱上移动，烧结层随着抽风过程而逐步下移。烧结过程结束后，从烧结机上卸下烧结矿，经破碎、筛分、冷却后得到块度合格的炉料用矿。筛下粉料返回到混合机中，作为返料利用。典型采用烧结工艺的生产厂为前苏联新江布尔制磷厂年产 240kt 黄磷的八台大型磷炉全部采用烧结矿为原料，建有三套 312m² 的大型磷矿烧结机，年产合格烧结磷矿 2700kt。

(3) 熔结法 碎磷矿在回转窑中于 1200～1400℃高

温下煅烧，使得矿石粒子相互粘聚并成为球体。此外，挥发分中的二氧化碳和10～30%的氟在煅烧过程被排出。经冷却、破碎、筛分后得到合格粒度的熔结料，筛下细料返回系统中重新再煅烧。该方法对磷矿的适应性较大，不需要预先成球过程，加工工艺成熟。其缺点是物料在窑内结圈和结窑皮很难处理，劳动条件差，热利用率低，燃料消耗大，电炉尾气只能满足燃料需要量的一半左右，因此处理费用较高。60年代新建装置，基本上都不采用该工艺。

磷矿造块的方法除上述介绍的几种方法之外，还有压块、低温造球等多种方法。没有一种方法可以适用各种不同的磷矿，选定适宜的预处理工艺是由技术经济综合因素来决定。

3.1.2.3.　制磷工艺流程　由原料预处理装置加工合格的磷矿、硅石和焦炭，按生产工艺确定的配比分别秤重计量混合均匀，将混合炉料送入电炉炉顶料仓，经下料溜管连续均匀地加进制磷电炉。电网中的电能经电炉变压器、二次短网和三相电极输入磷炉，在炉内电能以电阻电弧的形式转化成热能，加热熔融炉料，温度达到1350～1450℃，还原反应生成的磷蒸气和一氧化碳从导气管引出，炉渣和磷铁从出渣口和出铁口连续或定期排出。

炉气的主要成分是一氧化碳和磷蒸气，以及少量的CO_2、N_2、SiF_4、PH_3、H_2等，另外还夹带一部分粒径小于2μm的细小粉尘，在回收元素磷之前需要用电除尘器将粉尘从炉气中排除。经除尘后的炉气送去冷却，将磷蒸气冷凝成液态磷。冷却冷凝塔中收到的磷为粗磷，经磷过滤器将其中的磷泥分离后即可获得成品磷，磷泥用泵送入电除尘器进口，借炉气（300～500℃）的热量将磷泥中的磷蒸发成气态磷而予以回收，残余灰渣与电除尘灰一并处理。

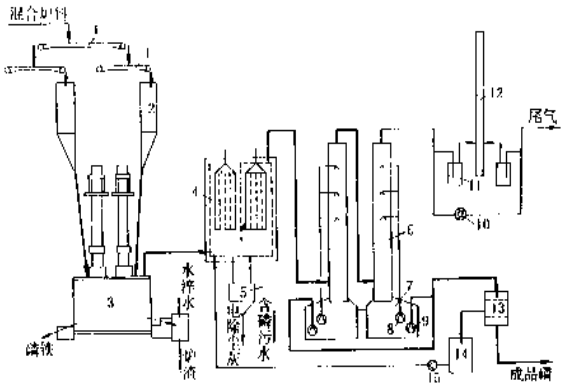


图2　电炉制磷工艺流程

1—胶带输送机；2—炉顶料仓；3—制磷电炉；4—静电除尘器；5—电除尘灰槽；6—冷凝塔；7—受磷槽；8—冷凝水泵；9—磷泵；10—旋转压缩机；11—水封；12—烟囱；13—磷过滤器；14—滤渣槽；15—泥浆泵

电炉制磷工艺流程见图2。

3.1.3.　主要设备

3.1.3.1.　磷炉变压器　磷炉变压器是电炉供电的主要设备，为了适应电炉制磷的特殊要求，其二次侧的电流和电压值必须符合专门的设计计算结果。通常磷炉变压器的二次电压较低，一般不超过几百伏，而负荷电流则随变压器容量增大而增大，一般可达数千甚至数万安培。按电炉的工作特性，二次电压能在适当的范围内加以调整，为了提高电炉的作业率，大中型电炉的变压器均采用有载调压。电炉在操作过程中可能出现短时过负荷，甚至短路以及由于切断电路而引起的过电压，因此磷炉变压器必须具备足够的机械强度和电气绝缘。

磷炉变压器的类型有三相和单相两种。中小型电炉从布置及经济观点出发，一般都采用一台三相变压器。但是对大功率电炉而言，由于考虑短网布置紧凑而均衡，减少感应损耗提高功率因数以及大型三相变压器结构复杂价格昂贵等因素，一般采用三台单相变压器。

3.1.3.2.　制磷电炉　电炉是制磷生产的核心设备，设计符合电气性能、热量分布、化学反应等方面的要求，到目前为止绝大部分的电炉是凭经验设计的。各国所采用的炉型主要有电极呈直线排列的长圆型电炉和电极呈三角形排列的圆型或圆三角型电炉。美国TVA和农业化学公司（American Agricultural Chemical Co.）曾建造过回转电炉，美国阿尔勃赖特和威尔逊公司（Albright and Wilsen Co.）曾建造过电极呈六角形排列的六电极电炉。这两种类型的磷炉都没有获得发展。近年来新建的大型磷炉大多为电极呈三角形排列的圆型或圆三角型炉，其结构见图3所示。

电炉外壳为钢板焊制，炉底及反应区的炉壁用碳砖砌筑，上部炉壁用耐火砖或耐热混凝土筑成，炉顶采用耐热混凝土加抗磁不锈钢盖板。整个炉体保持良好的气密性，以防磷蒸气和一氧化碳泄漏。

磷炉使用的电极通常有预烧结电极和自动烧结电极（Soderberg electrode）两类。中小型电炉使用的石墨电极、炭质电极以及部分大型电炉上使用的半石墨化电极均属预烧结电极。自动烧结电极系将电极糊充填于电极壳内，藉电本身的传导热，电流通过电极产生的电阻热，以及炉内高温区的辐射给热，电极糊自动焙烧炭化而成。除美国外，近年来新建的大型炉子均采用自动烧结电极。

在制磷生产过程中，为了保持恒定的功率和优惠的电气操作参数，电极在炉内的插入深度要随时予以调整，在运行中电极会不断地消耗，因此要及时补充或加长。为此设置有电极把持器、压放升降机构等部件。电极穿过炉

盖并经常有相对运动，为了防止炉气泄漏，还必须设置电极密封装置。

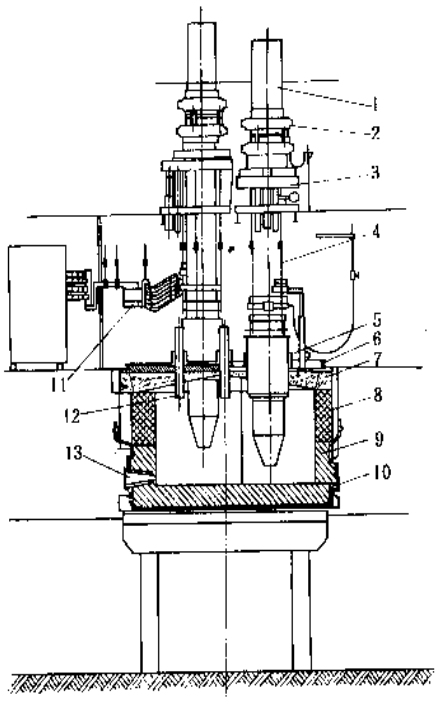


图 3 磷炉结构图

1—电极；2—压放机构；3—电极把持器；4—拉杆；5—密封结构；6—炉盖；7—炉拱；8—炉衬；9—炉壁碳砖；10—炉底碳砖；11—短网；12—料管；13—渣口

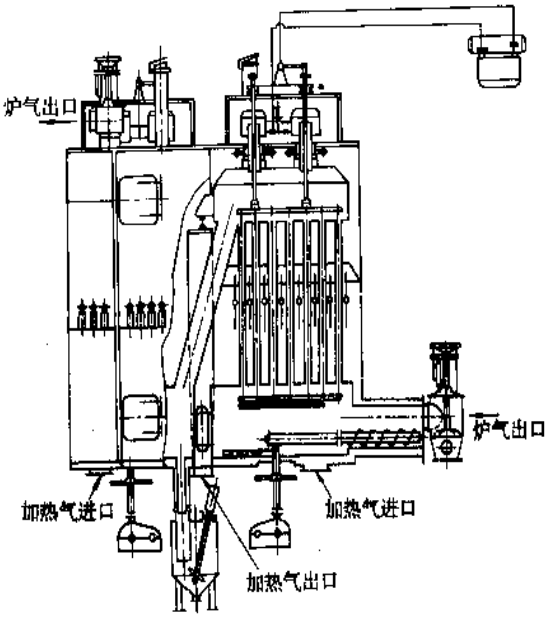


图 4 静电除尘器

3.1.3.3. 静电除尘器 磷炉出口气体温度为300～500℃，含尘量50～150g/m³，冷凝之前必须予以净化，通常采用静电除尘器。由于制磷工艺的特点，静电除尘器必须在高于磷蒸气的露点温度下操作。要求严格的气密性，要防止空气吸进又要尽量减少炉气外泄，特别在出灰装置部分，既要保证排灰通畅，又要阻止炉气外泄，结构要求较高。磷生产厂所用的静电除尘器结构简图见图4所示。

静电除尘器的外壳和夹套为钢板焊制，沉淀极为管状、板状或长圆管状，电晕极可用软铁棒、不锈钢丝等材料。除尘器的直流操作电压为40000～70000V。

3.2. 其他方法

3.2.1. 高炉制磷[11～13]

1868年勃里逊(Brison)提出了高炉制磷工艺并取得专利。经过各国的研究开发，1929年在田纳西州Nashville建成一台日产55t黄磷的高炉，一直运行到1938年12月才停产。前苏联在60年代曾在100～140m³的高炉中进行连续生产黄磷。中国高炉制磷的研究工作始于1964年，在叶绪沛先生的创导下，中国科学院化工冶金研究所建成一台0.77m³试验高炉，1965年底试验获得首次成功，并通过了国家技术鉴定。后来在徐州、株洲、三门峡、昆明、侯马、福泉等地先后进行了多年的生产性试验。都是由于技术和经济的原因被迫中止了研究。

高炉制磷是以磷矿为原料，用焦炭或部分无烟煤作燃料与还原剂，以硅石为助熔剂，按一定比例顺序加入高炉炉顶。在高炉内，借助于热空气与焦炭燃烧达到高温，进行化学反应。磷矿被赤热的焦炭还原成磷蒸气和一氧化碳，以炉气的形式从炉顶引出，熔融的炉渣与磷铁从炉底渣口定期排出。炉气经除尘设备净化，在冷凝系统中冷却冷凝收得液态磷产品。高炉煤气进一步除尘脱水，净化后的煤气供热风炉作燃料。

由于技术和经济的原因，自40年代至今世界上没有工业规模的制磷高炉投入持久运行。

3.2.2. 流化床还原法[14～18]

在电加热的流化床中，放入硅砂、偏硅酸钙和冶金焦，控制床层温度1100～1300℃，用氮气和甲烷的混合气将磷矿粉送入流化床，在固态排渣的情况下还原磷酸盐。流化床制磷已建有每小时处理磷矿28t的大型试验装置。

3.2.3. 等离子体法[19～20]

在等离子管式反应器内，控制反应温度1257～2392℃，用过量的甲烷作还原气，将磷矿粉在氩和氢的混

合气中于管式反应器内还原，磷的收率可达80%。

3.2.4. 天然气或甲烷为还原剂制磷[21~25]

以天然气或甲烷-氢混合气体为还原剂，在1100～1300℃高温下将磷矿还原制得元素磷。前苏联曾对天然气还原法的反应机理作了深入的研究。

4. 产品规格和贮运

4.1. 产品标准和分析方法

中国工业黄磷的国家标准(GB 7816—87)中规定的技术要求如表4所示。

表4 工业黄磷标准

指标名称	指标	
	一级	二级
外观	石蜡状，淡黄色至微黄绿色	石蜡状，黄绿色至棕绿色
黄磷含量，%≥		
在苯中	99.90	99.50
在二硫化碳中	99.90	
不溶物含量，%≤		
在苯中	0.10	0.50
在二硫化碳中	0.10	

上述指标中，样品的外观由目视确定。苯不溶物和二硫化碳不溶物含量的测定，是将黄磷试样溶解在苯或二硫化碳中，通过抽滤、干燥、称重计算出苯不溶物含量和二硫化碳不溶物的含量。磷的含量是按减差法计算而得。

4.2. 磷的包装及运输

黄磷的包装通常有二种型式，一种就是将成型冷却的磷块称重后放入盛水的包装铁桶，每桶装磷20或50kg，磷块上部的水层不少于50mm，水面上的空间应不小于容器总体积的5%。桶口加橡胶或石棉绳垫圈后加盖板，铁盖加环箍压紧至翻倒不漏水为度，但贮运时则不允许横放或倒置。包装桶外需涂刷牢固标志及安全事项的字样。另一种包装是采用50美加仑容积的专用铁桶，每桶装黄磷200kg，液态磷直接灌装，在磷面上加水封闭，小口螺纹密封盖封口，冷凝后才允许运输。这二种桶装黄磷都能由汽车、火车或船装载运输，运输时要小心轻放，严防包装桶漏水。

大量黄磷的运输国外有采用专用的火车槽车，每辆槽车可装运黄磷50t，液态磷直接灌装入车，磷面上用水封保护，水面上再用氮气保护。槽车运到用户后，用蒸汽加热熔化，每车熔磷时间约需12～18h，黄磷全部熔化后用虹吸管卸出，卸完一车约需1h。英国Albright and Wilsen公司采用万吨级的专用远洋货轮，将在加拿大生产的黄磷运往欧洲或其他地区。

5. 安全及环境保护

5.1. 制磷生产的安全防护

制磷生产具有易燃、易爆、有毒、高温、大电流等特点，操作人员除掌握一般的安全知识外，还必需熟悉本岗位生产过程的安全知识。黄磷遇空气会自燃，炉气中的CO与空气混合到一定比例会发生爆炸。磷本身就是一种极毒物品，误食0.05g即能致人死命。CO是一种无色无臭无味的有毒气体，易发生人身中毒事故。熔融炉渣出炉温度高达1350～1500℃，极易喷溅伤人。熔融磷铁直接遇水会发生爆炸。电炉变压器二次侧电流高达数千至数万安培，亦易发生触电事故。所以制磷生产被列为危险品生产之列，其安全防护必须引起足够的重视。

每个接触磷的工作人员必须懂得中毒时的急救方法。发生急性磷中毒时，要用0.2%的高锰酸钾溶液或1%的硫酸铜溶液反复洗胃，直到洗水中的磷气味消失为止。不得给中毒者吃奶、脂肪等食品，因为这些食品能溶解磷，从而导致磷渗入机体。

皮肤被磷烧伤时，应立即用大量的水冲洗烧伤部位，然后在水洗下用木刮片小心地将黄磷除净，切勿再使磷进入伤口。消除磷时要在暗处进行，完全避光。若用化学方法除磷，可用0.2%的高锰酸钾溶液清洗烧伤部位。磷落入眼内时，应用大量水冲洗，并送医院治疗。

5.2. 排放标准

按国家黄磷工业污染物排放标准(GB 4283—84)执行。标准分为二级，一级是指所有新建企业执行的标准，二级是指所有现有企业执行的标准。黄磷工业废水最高容许排放浓度和pH值应符合表5规定。

表5 黄磷工业废水最高容许排放浓度和pH值

项目	一级	二级
pH值	6.0～9.0	6.0～9.0
悬浮物，mg/l	150	250
元素磷（以P_4计），mg/l	0.1	0.3
氟化物（以F^-计），mg/l	20	30
氰化物（以CN^-计），mg/l	0.5	1.0

表中有关氟化物排放浓度，对排入流量较大的低氟或缺氟水域可放宽执行本指标。标准要求黄磷废水应实行循环套用，降低用水量。黄磷生产的炉渣和磷泥，必须

综合利用。暂时没有条件处理的贫磷泥需合理存放，不得溢入周围水域。电炉尾气应因地制宜综合利用，一般不得点燃放空。

5.3. 三废综合利用与处理

每吨黄磷副产炉渣7～10t，经水淬后为灰白色细粒，粒度0.5～5mm。其主要矿物组成为β-C_2S和C_6A_3，并含有较多的玻璃体。松散状态的炉渣容重为0.8～1.0 t/m³，相对密度为2.9左右。其一般化学成分为：

名称	CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	P_2O_5	F
含量，%	47～52	40～43	2～8	0.2～1.0	0.8～2.0	1～3

炉渣的综合利用途径较多，最常见的是作为水泥的活性混合材料利用，在矿渣硅酸盐水泥中可掺加30～40%的黄磷炉渣。另外，用炉渣生产矿渣棉、砖瓦及加气混凝土等建筑材料，都已开发成功。近年来用黄磷炉渣生产硅肥用于水稻田取得良好的肥效。

每吨黄磷副产磷铁200～250kg，其成分为含Fe～70%，含P22～26%，以及微量Mn，V，Si等元素。磷铁是一种无害物质，即使堆存也不会污染环境，通常用于冶金工业特种钢的冶炼和作脱氧剂使用。

在制磷生产中，如采用电除尘器净化炉气，每吨黄磷约可副产电除尘灰100～150kg。电除尘灰中含有较高的可溶性P_2O_5和K_2O，因此可作为肥料利用。如原料预处理采用球团焙烧工艺，则电除尘灰可用湿法回收工艺制成电除尘灰浆用作球团粘结剂。

在制磷生产中不可避免地都有泥磷产出，一般情况下泥磷中的磷约占总量的1～10%。泥磷是不均匀的物质，含磷5～40%，含水10～80%，其相对密度约为1.3～1.7，没有固定的熔点，熔融温度为60～75℃。泥磷处理基本上分成两类，一类是从泥磷中回收磷，其方法有蒸馏、过滤、萃取、氧化分离等。第二类是泥磷制磷酸，将泥磷中所含的磷氧化成P_2O_5，然后用水吸收得产品磷酸。

每吨黄磷副产尾气2500～3000Nm³，其主要成分为CO，热值约为2500kCal/Nm³，可作为燃料气利用。经净化后的尾气可作为化工产品的原料气，生产甲酸、草酸等化工原料。

对含磷污水的排放，有关部门均有严格的质量要求。国外对黄磷污水的处理大都采用化学及生物氧化法，流程复杂费用较贵。国内大多数工厂对污水进行循环利用，部分工厂在加强生产管理和技术管理的基础上实现了封闭循环无污水排放。对循环污水少量外排时，采用过滤、曝气、次氯酸钠氧化等措施，可将污水处理到符合排放标准要求。

6. 用 途

磷大部分用于生产磷酸及其盐类(见磷酸、磷酸盐和磷肥)，一部分用于生产磷的氧化物和其他磷化物(见磷化合物)。

由于磷在空气中能自点燃，所以很早就用于取火(Starting a fire)。18世纪80年代已经出现火柴，用一小纸片沾上一点黄磷封于玻璃管中；要取火时打开玻璃管让空气进入，纸片就自动着火。在这个基础上发展了不安全火柴。本世纪初期，在火柴制造中用赤磷替代黄磷配方，发展为现在的安全火柴。

黄磷还用作战争化学品，当它在过量空气中被氧化时，生成遮光很强的白色烟雾，即所谓烟幕。黄磷用来制造燃烧弹和火焰喷射器。

参考文献

[1] 浙江省化工研究所，《电炉法制磷文献总结》(内部资料)，4～8，杭州，1964年。

[2] 季士浩，"中国黄磷工业简史及其发展概况"，磷肥与复肥，(3)，72～74(1988)。

[3] "TVA Chemical Engineering Report No 8 Phosphorus Properties of the Element and Some of its Compounds"，(1950).

[4] Ермова，В. А. Белова，В. Н. "Технология Фосфора"，СТР. 18～24，Ленинград Химия，1979.

[5] Постников，Н. Н. "Термическая Фосфорная Кислота，Химия и Технология"，С. 31～40Издательсьво Химия，Москва，1970.

[6] Arthur，D. F. Toy，"Inorganic Phosphorus Chemistry"，pp. 399～404，Stauffer Chemical Company，1973.

[7] R. B. 伯尔特，J. C. 巴尔伯著，刘自强等译，《电炉法生产元素磷》，第一版，3～11页，化学工业出版社，北京，1965年。

[8] Barber，J. C.，Marrs，E. C.，Megar，G. H.，*TVA Chem. Eng. Bull.*，(4)，53(1960).

[9] Chase，John，D. et al.，*Ing. Eng. Chem. Porcess Des. Develop*，18(2)，261～266(1979).

[10] 褚森泉，"黄磷生产中磷矿的预处理"，无机盐工业，(4)，21～28(1979)。

[11] Higgnett，T. P.，Royster，P. H.，*I. E. C.*，**23**，84～87 (1931).

[12] Royster，P. H.，Turrentine，J. W.，*I. E. C.*，**24**，223～226 (1932)

[13] Easterwood，H. W.，*Chem. Met. Eng.*，**40**，283～287 (1933).

[14] US. 3118734(1964)，Miles，C. B. et al..

[15] GB1011689(1964)，Arthus Wilson，Derak Serem.

[16] US3026181(1962)，Schreiner，W. C..

[17] US3723608(1973)，Meurer，P. L..

[18] US3481706(1969)，Veltmen，P. L.，et al..

[19] FR2079746(1971)，Marc Foex et al..

[20] US2679363(1972)，Skvivan，J. E..

[21] Klimovich，O. I. et al.，*Vicn Lviv Politekh Inst.*，(30)，8～11(1968).

[22] Klimovich, A. I., Kriklivyi D. I. (USSR), *C. A.*, 78 161572 p. (1973).
[23] US 306704(1971).
[24] Щкаруна, Ю. В. и др., Фосфоркая промышленность (1), 3~5(1978).
[25] Крикцыым, Д. И., Ж. Прикл. Хцм., 50(5), 1953~1957 (1977).

linfei
磷 肥 Phosphate Fertilizers 见磷酸、磷酸盐和磷肥。

linhuahewu 1. wuji linhuahewu

磷化合物　1. 无机磷化合物　Phosphorus Compounds　1. Inorganic

贡长生　武汉化工学院

1. **概述** …… 432
2. **金属磷化物** …… 432
2.1. 概况 …… 432
2.2. 离子型磷化物 …… 433
2.3. 共价型磷化物 …… 434
2.4. 磷的合金 …… 434
2.5. 生产方法 …… 434
2.5.1. 磷化锌 …… 434
2.5.2. 磷化铝 …… 435
2.5.3. 磷化镓 …… 435
2.6. 产品规格和分析方法 …… 436
2.7. 包装和贮运 …… 436
2.8. 毒性和安全 …… 436
2.9. 用途 …… 436
3. **磷的氢化物** …… 436
3.1. 概况 …… 436
3.2. 磷化氢 …… 436
3.2.1. 结构和性质 …… 436
3.2.2. 制备方法 …… 437
3.3. 鏻盐 …… 437
3.4. 毒性和安全 …… 437
3.5. 用途 …… 437
4. **磷-氮化合物** …… 437
4.1. 概述 …… 437
4.2. 氮化磷 …… 438
4.3. 环磷腈 …… 438
4.3.1. 结构和性质 …… 438
4.3.2. 制备方法 …… 439
4.3.3. 用途 …… 439
4.4. 聚磷腈 …… 439
4.4.1. 性质 …… 439
4.4.2. 制备方法 …… 440
4.4.3. 用途 …… 441
5. **磷的氧化物** …… 441
5.1. 概况 …… 441
5.2. 三氧化二磷 …… 442
5.3. 五氧化二磷 …… 442
5.3.1. 结构和性质 …… 442
5.3.2. 生产方法 …… 443
5.3.3. 原材料消耗 …… 443
5.3.4. 产品规格和分析方法 …… 443
5.3.5. 包装和贮运 …… 443
5.4. 用途 …… 443
6. **磷的硫化物** …… 443
6.1. 概况 …… 443
6.2. 五硫化二磷 …… 444
6.2.1. 性质 …… 444
6.2.2. 生产方法 …… 444
6.2.3. 主要技术经济指标 …… 445
6.2.4. 产品规格和分析方法 …… 445
6.2.5. 包装和贮运 …… 445
6.3. 三硫化四磷 …… 445
6.3.1. 性质 …… 445
6.3.2. 生产方法 …… 445
6.3.3. 原材料消耗 …… 445
6.4. 安全和环境保护 …… 446
6.5. 用途 …… 446
7. **磷的卤化物** …… 446
7.1. 概况 …… 446
7.2. 三氯化磷 …… 447
7.2.1. 性质 …… 447
7.2.2. 生产方法 …… 448
7.2.3. 主要技术经济指标 …… 448
7.2.4. 产品规格和分析方法 …… 448
7.2.5. 包装和贮运 …… 448
7.2.6. 毒性和安全 …… 448
7.2.7. 用途 …… 448
7.3. 五氯化磷 …… 448
7.3.1. 性质 …… 448
7.3.2. 生产方法 …… 449
7.3.3. 用途 …… 449
7.4. 三卤氧磷 …… 449

7.4.1. 概况 …… 449
7.4.2. 三氯氧磷 …… 449
7.5. 三卤硫磷 …… 451
7.5.1. 概况 …… 451
7.5.2. 三氯硫磷 …… 451
8. 磷的含氧酸 …… 452
8.1. 概况 …… 452
8.2. 次磷酸 …… 452
8.2.1. 结构和性质 …… 452
8.2.2. 生产方法 …… 452
8.2.3. 用途 …… 453
8.3. 亚磷酸 …… 453
8.3.1. 性质 …… 453
8.3.2. 生产方法 …… 453
8.3.3. 产品规格和分析方法 …… 453
8.3.4. 包装和贮运 …… 453
8.3.5. 用途 …… 453
8.4. 磷酸 …… 453
8.5. 聚磷酸 …… 453
8.6. 取代磷酸 …… 454
9. 磷的含氧酸盐 …… 454
9.1. 概况 …… 454
9.2. 次磷酸盐 …… 454
9.2.1. 概况 …… 454
9.2.2. 次磷酸钠 …… 454
9.3. 亚磷酸盐 …… 455
9.3.1. 性质 …… 455
9.3.2. 生产方法 …… 456
9.3.3. 用途 …… 456
9.4. 取代磷酸盐 …… 456
9.4.1. 概况 …… 456
9.4.2. 氟磷酸盐 …… 456
9.4.3. 硫代磷酸盐 …… 456
9.4.4. 氨基磷酸盐 …… 457
10. 经济状况 …… 457
参考文献 …… 457

1. 概 述

无机磷化合物是一类品种繁多，规格多样，应用广泛的重要化工产品。根据其组成和应用，无机磷化合物大体上可以分为两大类：一类是二元和三元磷化物。包括：

金属磷化物，如 Zn_3P_2、AlP、InP 等

磷的氢化物，如 PH_3、P_2H_4

磷的氧化物，如 P_4O_6、P_4O_7、P_4O_9、P_4O_{10}

磷的硫化物，如 P_4S_3、P_4S_5、P_4S_7、P_4S_{10}

磷的卤化物，如 PF_3、PCl_3、PCl_5、$POCl_3$、$PSCl_3$ 等

磷的氮化物，如 P_3N_3、P_3N_5 等

其中在工业上最为重要的是磷的卤化物、氧化物和硫化物。

另一类是磷的含氧酸及其盐，包括次磷酸及其盐、亚磷酸及其盐、正磷酸和聚磷酸及其盐［即P（Ⅴ）含氧酸及其盐］。由于磷是一个亲氧元素，P—O 键能为 359.82kJ·mol^{-1}，具有较高的稳定性，使得磷氧四面体（PO_4）成为稳定的结构单元存在于各种P（Ⅴ）的含氧酸及其盐中，而且 PO_4 四面体的多种结合形式构成了磷酸盐化学化工极为丰富的内容，因而P（Ⅴ）含氧酸及其盐品种多、应用广，在工业上最为重要。

目前全世界生产的无机磷化合物有190多种，加上同一品种不同规格，总数达300种以上，其中美国无机磷化合物达114种（尚未计算同一品种的不同规格），前苏联有100多种，日本有60多种，中国有近50种。无机磷化合物是重要的化工原料或产品，广泛应用于国民经济的各个部门。例如，PCl_3、$POCl_3$、P_4O_{10}、P_4S_{10}、$PSCl_3$ 等磷化合物是生产农药、医药、表面活性剂、阻燃剂、增塑剂、抗氧剂、润滑油添加剂、萃取剂、浮选剂等所用的亚磷酸酯、磷酸酯、硫代磷酸酯以及膦酸酯的重要原料。磷酸（包括聚磷酸）及其盐大量用于肥料，合成洗涤剂、食品和饲料添加剂、水处理剂、金属表面处理、玻璃和建筑材料、催化剂以及各种功能磷酸盐材料。

2. 金属磷化物

2.1. 概 况

在适当的条件下，几乎所有的金属都能和磷化合形成磷化物，有的金属能形成多种不同组成的二元磷化物，例如，磷和钒形成的磷化物有8种：V_3P、V_2P、VP、VP_2、VP_4、V_4P_3、V_4P_7、$V_{12}P_7$。而铝、镓、铟只形成一种磷化物：AlP、GaP、InP。磷化物的组成有的符合经典价键规则，但多数不相符合。目前已知的二元磷化物超过150种，见表1[1]。

通常，碱金属、碱土金属和镧系金属以及一些电正性的金属磷化物在性质上很活泼，显示出离子性特征，和水作用放出磷化氢，称为离子型磷化物或活性磷化物。而大量过渡金属磷化物（包括ⅢA、ⅣA族的金属磷化物）具有高熔点、高硬度、高密度、高导电导热性，以及耐稀碱和酸的腐蚀等，这一类磷化物被称为磷的合金。另一种分类法是按二元磷化物通式 M_xP_y 中 x 和 y 所表示的数字大小来划分，当 $x>y$ 时，称为富金属磷化物；$x<$

表1　二元磷化物

Li_3P	Be_3P_2								$B_{13}P_2$
LiP_5	BeP_2								BP
LiP_7									AlP
Na_3P									GaP
Na_2P_5									InP
Na_3P_{11}									
K_2P_5	Ca_3P_2	ScP	Ti_3P	V_3P	Cr_3P	Mn_3P	Fe_3P	Co_2P	Ni_3P
KP_{15}	CaP		Ti_5P_3	VP	CrP	Mn_2P	Fe_2P	CoP	Ni_5P_2
K_4P_6	CaP_3		Ti_4P_3	VP_2	CrP_4	MnP	FeP	CoP_3	$Ni_{12}P_5$
K_3P_7			TiP	VP_4	$Cr_{12}P_7$	MnP_4	FeP_2		Ni_2P
KP			TiP_2	V_4P_3	CrP_2		FeP_4		Ni_5P_4
				V_4P_7					NiP
				$V_{12}P_7$					NiP_2
				V_2P					NiP_3
Rb_2P_5	SrP	YP	ZrP	Nb_3P	Mo_3P		Ru_2P	Rh_2P	Pd_3P
Rb_4P_6	Sr_3P_{14}		ZrP_2	Nb_5P_3	Mo_4P_3		RuP	Rh_4P_3	Pd_7P_3
RbP_7	SrP_3			Nb_6P_5	MoP		RuP_2	RhP_2	PdP_2
				NbP	MoP_2	Re_6P_{17}	RuP_4	RhP_3	PdP_3
				Nb_2P_5	MoP_4	Re_6P_{13}			
				NbP_2		ReP_2			
CsP_7	Ba_3P_2	LaP	Hf_2P	Ta_2P	W_3P	Re_2P	OsP_2	Ir_2P	Pt_5P_2
Cs_3P_{11}	BaP_3	LaP_5	Hf_3P_2	TaP	WP	Re_3P_4	OsP_4	IrP_2	PtP_2
	Ba_3P_{14}		HfP	TaP_2	WP_2	ReP		IrP_3	
TlP_6	BaP_{10}		HfP_2				Zn_3P_2	SiP	Sn_4P_5
LaP	CeP	PrP	NdP		SmP	Cu_3P	ZnP_2	SiP_2	SnP
LaP_7	CeP_2	PrP_2			GdP	Cu_3P_7	Cd_3P_2		SnP_3
					TbP	CuP_2	Cd_6P_7	GeP	
ThP		UP	Np_3P_4	PuP	DyP	Ag_3P_{11}	CdP_2	GeP_3	
Th_3P_4		U_3P_4			HoP	AgP_2	CdP_4	GeP_5	
Th_2P_{11}		UP_2			ErP	Au_2P_3	Cd_7P_{10}		

y时，称为富磷磷化物；当$x=y=1$时，称为单一型磷化物。单一型磷化物的成键特征大多是部分共价键和部分金属键，因此又称为共价型磷化物，它们具有独特的物理化学性质，在国民经济和高新科学技术上具有重要的应用。

金属磷化物的制备方法主要有如下几种。

(1) 在真空或惰性气氛中由元素磷和金属单质直接化合。例如：

$$6Zn+P_4 \longrightarrow 2Zn_3P_2$$
$$4Ge+P_4 \longrightarrow 4GeP$$

(2) 磷化氢和金属氧化物或卤化物反应。例如：

$$Ga_2O_3+2PH_3 \longrightarrow 2GaP+3H_2O$$
$$3ZnCl_2+2PH_3 \longrightarrow Zn_3P_2+6HCl$$

(3) 用碳或氢还原金属磷酸盐。例如：

$$Ca_3(PO_4)_2+8C \longrightarrow Ca_3P_2+8CO$$
$$Zn_3(PO_4)_2+8H_2 \longrightarrow Zn_3P_2+8H_2O$$

(4) 在高温（1200℃）下，磷化钙与金属（M=Ti、V、Mn、Co、Cr、Nb、Ta、Mo、W）或金属卤化物反应。例如：

$$Ca_3P_2+2Ta \longrightarrow 2TaP+3Ca$$
$$Ca_3P_2+2CrCl_3 \longrightarrow 2CrP+3CaCl_2$$

此外，也可用熔盐电镀法。

2.2. 离子型磷化物

碱金属磷化物M_3P（M=Li、Na、K、Rb）和碱土金属磷化物M_3P_2（M=Be、Mg、Ca、Sr、Ba）以及稀土金属磷化物都包含离子键，显示离子型晶体结构，一般为红棕色或微黑色的固体，密度小（见表2）。在惰性气氛中，碱金属磷化物加热至650℃都稳定。碱土金属磷化物在氢气流中加热至750℃也是稳定的，其中Ca_3P_2[1305-

表2 某些碱金属和碱土金属磷化物的性质

磷化物	Li_3P	Na_3P	K_3P	Be_3P_2	Mg_3P_2	Ca_3P_2
颜色	红棕	红棕	棕	棕	黄	红棕
密度，g/cm³	1.43	1.74	2.00	2.25	2.06	2.51

99-3] 加热到1250℃时也不分解，但在300℃时能迅速和氧反应。离子型磷化物能和水以及湿气作用放出磷化氢：

$$Na_3P+3H_2O \longrightarrow PH_3+3NaOH$$
$$Ca_3P_2+6H_2O \longrightarrow 2PH_3+3Ca(OH)_2$$

此外，链状、环状和笼状多磷阴离子的磷化物如 Na_3P_{11} [39343-85-6] 的存在也已被证实。

2.3. 共价型磷化物

在共价型磷化物中，介绍三类单一型磷化物：

过渡金属MP型磷化物（M=Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ru、W、Mo、Zr、Nb、Ta）是具有金属光泽的灰黑色的六方晶系固体，磷以三棱柱形与金属原子配位，其成键特征是部分共价键和部分金属键。它们熔点高，密度大，质硬。例如，NbP的熔点为1729℃，TaP的密度达10.90g/cm³。这类磷化物的大多数都是化学惰性的，耐高温氧化。

ⅢA族MP型磷化物（M=B、Al、Ga、In）具有类似于金刚石结构，金属和磷原子相互间以四面体配位。这些磷化物质硬，熔点高，具有半导体性质，其中GaP、InP最好（见表3）。这类晶型磷化物非常稳定，例如BP硬度如同SiC，加热到800℃时也不发生氧化作用，不溶于沸腾的无机酸和冷的浓碱溶液，但在沸腾的浓碱液中分解产生磷化氢。

表3 ⅢA族MP型磷化物的性质

磷化物	BP	AlP	GaP	InP
熔点，℃	2500	1497	1477	1057
密度，g/cm³	2.9	2.85	4.13	4.79
能带间隙，eV	6.0	2.5	2.24	1.27

ⅣA族MP型磷化物（M=Si、Ge、Sn）具有共价性特征，是良好的高温热稳定材料。

2.4. 磷的合金

磷的合金是磷与各种金属以不同组分所形成的固熔体，尤其是磷与过渡金属所形成的富金属磷化物大都可归于这一类。通常它们是灰黑色的致密硬质且有脆性的结晶物，具有高的化学稳定性和热稳定性，不溶于水，不与稀酸和碱反应，具有良好的导电、导热性。

在工业上具有重要意义的磷合金是磷铁，其中主要磷化物是 Fe_3P [12023-53-9]、Fe_2P [1310-43-6]、FeP [26508-33-8] 和 FeP_2 [12022-85-4]。铁-磷体系相图见图1[2]。由相图显示的液体区域温度为1050～1550℃。Fe_2P 的熔点为1370℃，Fe_2P 和FeP的低共熔点为1262℃，其磷的含量为27.1%。磷铁是电炉法生产黄磷的副产物，它是磷矿石中铁的化合物被焦炭还原并与 P_4 反应形成的，通常含磷为23～29%。磷铁主要用于制造高强度低合金钢。

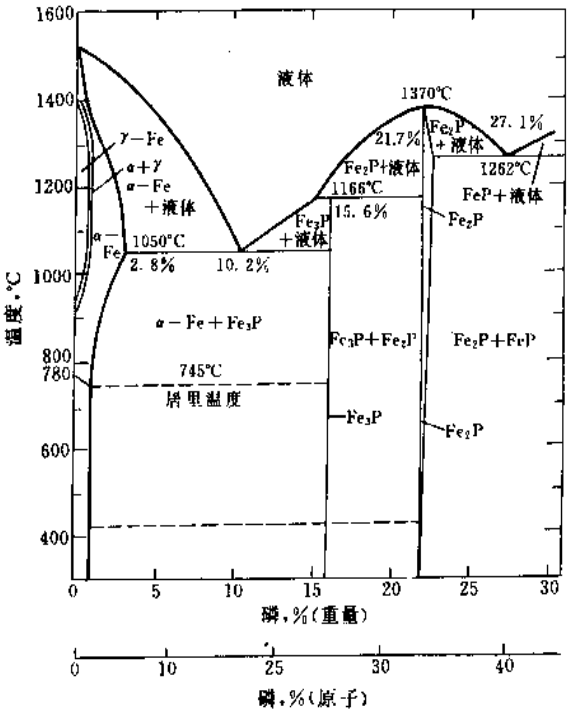


图1 铁-磷体系相图

磷铜合金（含磷10～15%）中大量的是 Cu_3P[12019-57-7]，用于铜及其合金的脱氧。磷铱合金（主要是 Ir_2P）是坚硬和化学惰性的，用作钢笔的笔尖。

2.5. 生产方法

2.5.1. 磷化锌

磷化锌，Zn_3P_2 [1314-84-7]，分子量为258.06，铁灰色的正方晶系固体，相对密度为4.45，熔点420℃，沸点1100℃，干燥时稳定，不溶于水和乙醇，在潮湿空气中缓慢分解，遇酸反应放出磷化氢。

工业上是将赤磷和锌粉混合加热反应制得磷化锌。

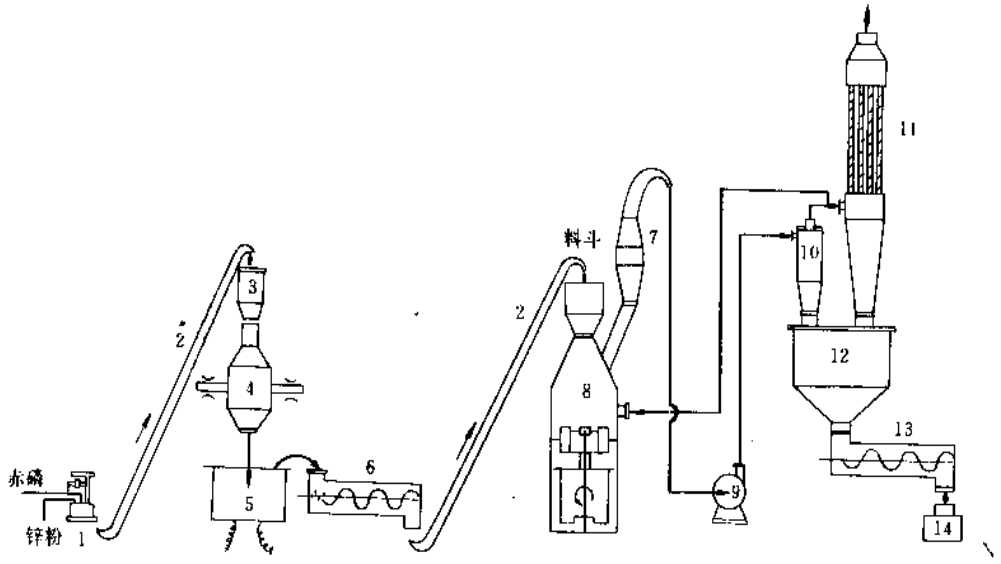


图2　磷化锌生产工艺流程简图

1—磅秤；2—提升机；3—料斗；4—混合机；5—反应罐；6—粗碎机；7—分离器；8—粉碎机；9—送风机；10—旋风分离器；11—布袋捕集器；12—承受器；13—螺旋输送机；14—包装机

$$6Zn+P_4 \longrightarrow 2Zn_3P_2$$

工艺过程见图2。将化学计量的赤磷和锌粉（两者细度要求100%通过100目筛）经提升机送入料斗中，在混合机中充分混合后送入反应罐。用电加热至600℃，反应2h。然后使其自然冷却，经粗碎机粉碎，再经磨机进行细碎。通过一系列分离、捕集磷化锌细粉，经包装即为成品。

每吨磷化锌产品的原料消耗：

赤磷（P_4 98%）　0.255t

锌粉（Zn 98%）　0.770t

2.5.2. 磷化铝

磷化铝，AlP [20859-73-8]，分子量为57.95。灰黑色立方结晶，高纯品为黄色，密度为2.85g/cm³。与水或稀碱反应产生 PH_3，与无机酸剧烈反应。

工业上是将赤磷和铝粉均匀混合进行加热反应制备磷化铝。

$$4Al+P_4 \longrightarrow 4AlP$$

工艺过程如图3[3]所示。

在工艺中，石蜡起冷却作用，并造成一种惰性环境，避免AlP被湿气水解和P（Ⅲ）被氧化，硬脂酸镁和粉碎的AlP混合，是为了更好的制片，同时也有控制AlP水解产生 PH_3 的速率，以使AlP毒杀害虫的药效持久一些。

主要原料消耗定额：

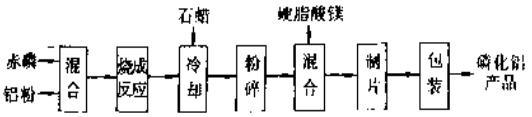


图3　磷化铝生产工艺过程示意图

赤磷（P_4 98.5%）　t/t　0.345

铝粉（Al 90%）　t/t　0.317

2.5.3. 磷化镓

磷化镓GaP为黄绿色立方晶体，M_r 为：100.69，密度4.13g/cm³，熔点1477℃，难溶于盐酸和硝酸，具有半导体性质。

磷化镓的制备方法主要有3种：

(1) 合成溶质扩散法（SSD法）　如图4[4]所示。将镓和磷在真空中封入管内，镓置于坩埚中，在镓上形成温度梯度，镓上面温度 T_H 为1065～1330℃，坩埚底部温度 T_L 为1000～1050℃。当磷蒸气压为101325Pa时，磷蒸气与处在高温的镓进行反应表面生成GaP膜，并向镓中扩散，在坩埚底部析出GaP结晶。这时GaP的成长速度为0.7～0.8mm/d，如果有籽晶，则GaP会沿着籽晶逐渐长成大晶体。

(2) 用氢气流向温度保持在1130℃的BN（氮化硼）盘或石英舟中的镓输送 PH_3，能制得高纯度的GaP。

(3) 将 H_3PO_4 和 $Ga(OH)_3$ 在有机溶剂中于80℃时

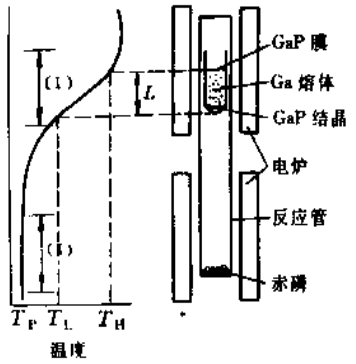


图4 用溶质扩散法制造GaP的装置与温度分布

回流1h反应制得$GaPO_4$，然后在900℃用氢气还原$GaPO_4$可制得高纯GaP。

2.6. 产品规格和分析方法

作为杀鼠剂和Zn_3P_2和谷物薰蒸剂的AlP，中国制定了相应的国家标准，见表4和表5。而作为半导体材料的GaP、InP（另见半导体）等则要求高纯规格的产品。

表4 Zn_3P_2标准 GB 436—80

指标名称	指标	
	一级品	二级品
外 观	灰色粉末	
磷化锌含量，%≥	90.0	80.0
细度（通过100目），%≥	99.5	99.5

表5 56%AlP片剂标准 GB 5452—85

指标名称	指 标
磷化铝含量，%≥	56.0
片重，g/片	3.2±0.1
强度，kg≥	7
粉末和碎片，%≤	1.5

磷化物含量的测定一般采用高锰酸钾容量法。

2.7. 包装和贮运

由于磷化锌、磷化铝等属无机剧毒物，通常采用内衬塑料袋的铁桶包装，每袋0.5或1kg，外包装用木箱，每箱净重20kg，包装上应注明“有毒”标志。应贮存在阴凉干燥，通风良好的库房中，不得与食物、饲料、种子混放，远离火源。贮运时严防潮湿和日晒，应远离火源和火种。

2.8. 毒性和安全

由于磷化铝等易吸湿或遇水产生有毒的磷化氢类化合物，在生产、贮运和使用过程中应注意安全。而且磷化铝、磷化锌属无机剧毒品，例如Zn_3P_2的LD_{50}为47mg/kg（大鼠经口），因此应避免与皮肤接触，防止由口鼻吸入体内。一旦出现中毒症状，应立即采取急救措施：服用稀硫酸铜溶液（300ml H_2O含$CuSO_4$ 0.5g），每隔5～10min给中毒者服一汤匙，至引起呕吐为止。

磷化铝等属易燃易爆品，应注意防火。一旦失火应用干砂土扑灭，严禁用水。

2.9. 用 途

磷化锌是一种优良的杀鼠剂，当鼠类食拌有磷化锌的毒饵后，靠胃酸分解磷化锌放出磷化氢起到毒杀作用。磷化铝作为谷仓薰蒸剂。磷化钙和磷化镁用于海洋航标灯发光材料的组分。磷化镓和磷化铟作为半导体材料[5]。磷化钽、磷化铌和磷化钨用作宇宙火箭头部圆锥体材料。

3. 磷的氢化物

3.1. 概 况

磷的氢化物从结构上可以分为3类：(1)线型结构的氢化物，其通式为P_nH_{n+2}。例如，PH_3、P_2H_4、P_3H_5等；(2)环状结构的氢化物，通式为P_nH_n。例如，P_5H_5、P_6H_6等；(3)笼状结构的氢化物，通式为P_nH_{n-2m}。例如，P_5H_3（$m=1$），P_7H_3（$m=2$）、P_9H_3（$m=3$）等。第(1)类氢化物进行了较为详尽的研究，PH_3已有商品生产；第(2)、(3)类多磷烷及其盐类是近20年来发现的，有关研究正在深入之中。

3.2. 磷化氢

3.2.1. 结构和性质

磷化氢PH_3[7803-51-2]，分子量为33.998。室温时是无色剧毒的气体，具有令人不愉快的大蒜气味。在−88℃时凝为液体，−133.8℃结为固体。在0℃和101325Pa下，密度为1.529g/L。在20℃和101325Pa时在不同溶剂中的溶解度（$cm^3/100cm^3$溶剂）为[6]：水26，丙酮445，硝基苯306，二硫化碳1025；四氯化碳419；苯726。

PH_3分子为三角锥构型，具有C_{3v}对称性。由PH_3的结构和P—H键的化学活性，使它能和不饱和基团发生加成，以及与路易斯酸和金属离子发生配位作用。

例如，PH_3和HX（X=Cl、Br、I）反应形成卤化鏻。

$$PH_3+HX \longrightarrow PH_4X$$

PH_3 和路易酸如 BF_3 反应：

$$PH_3+BF_3 \longrightarrow PH_3BF_3$$

PH_3 及其衍生物作为配体和过渡金属及其盐通过 P—M σ 配键和 d(M)—d(P)反馈 π 配键的键合作用，形成一系列重要的配位化合物[7,8]。

$$Cr(CO)_6+4PH_3 \longrightarrow Cr(CO)_2(PH_3)_4+4CO$$
$$Ir(CO)(PPh_3)_2Cl+PH_3 \longrightarrow Ir(CO)(PPh_3)(PH_3)Cl+PPh_3$$
$$PtCl_2+2PPh_3 \longrightarrow Pt(PPh_3)_2Cl_2$$

这些配合物大多具有较强的催化活性，广泛用作烯烃的氢化、硅氢化、羰基化反应等催化剂[9,10]，还用于 CO_2 的化学固定和 C_1 化学合成的催化[11]。

PH_3 中 P—H 键与烯烃加成是合成 $C_{\geq 2}$的三烃基膦 (R_3P) 最经济的方法。例如：

$$PH_3+3C_2H_5CH{=}CH_2 \longrightarrow (n\text{-}C_4H_9)_3P$$

PH_3 和辛烯也发生相似的加成反应生成三正辛基膦，后者可进一步被氧化成三辛基膦氧化物 (TOPO)：

$$PH_3+3C_6H_{13}CH{=}CH_2 \longrightarrow (n\text{-}C_8H_{17})_3P$$
$$2\ (n\text{-}C_8H_{17})_3P+O_2 \longrightarrow 2(n\text{-}C_8H_{17})_3P{=}O$$

TOPO 用于湿法磷酸中回收铀的萃取剂。

此外，PH_3 是一个强还原剂，能将许多金属盐还原为相应的金属，将五氯化磷还原为三氯化磷。

3.2.2. 制备方法

工业上制备 PH_3 的方法有 3 种。

(1) 磷化铝水解法

$$AlP+3H_2O \xrightarrow{H^+} PH_3+Al(OH)_3$$

该法原料易得，PH_3 产率高，P_2H_4 杂质含量低。

(2) 电解法　采用铂阴极借助电解过程生成新生态的氢与元素磷反应制得 PH_3。

$$P_4+12H^++12e \longrightarrow 4PH_3$$

(3) 副产法　工业上由黄磷和碱反应生产次磷酸钠时副产大量的 PH_3。

$$P_4+3NaOH+3H_2O \longrightarrow 3NaH_2PO_2+PH_3$$
$$2P_4+3Ca(OH)_2+6H_2O \longrightarrow 3Ca(H_2PO_2)_2+2PH_3$$

由于 PH_3 中常含有少量的 P_2H_4 等杂质，在空气中易自燃，必须进行净化处理，常采用活性炭、沸石或硅胶等在 150～250℃进行吸附或将 P_2H_4 和聚膦等转化成 PH_3 以及磷和氢[12,13]。

若要制备少量纯净的磷化氢，可采用碘化鏻水解法，即水和磷与四碘化二磷混合作用制得碘化鏻，后者通过升华与其他产物分离。

$$13P_4+10P_2I_4+128H_2O \longrightarrow 32H_3PO_4+40PH_4I$$

PH_4I 可贮存到需要 PH_3 时采用水解反应制备。

$$PH_4I \xrightarrow{H_2O} PH_3+HI_{aq}$$

利用元素磷和氢借助二氧化碳激光也可合成 PH_3，而且是唯一的产物，但磷的转化率很低[14]。

3.3. 鏻　盐[15]

无机鏻盐可用 PH_3 和 HX (X=Cl、Br、I) 反应制得。

$$PH_3+HX \longrightarrow PH_4X$$

其中 PH_4Cl 和 PH_4Br 在室温常压下均为气体，只有 PH_4I 为无色四方晶体，熔点 18.5℃，在 20℃和 62.5℃时蒸气压分别为 6687.5Pa 和 101325Pa，PH_4I 可通过升华提纯。

PH_4X 的用途较少，而 R_4PX 衍生物在有机合成上极为重要。例如，在 HCl 存在下，PH_3 与 HCHO 反应生成四羟甲基氯化鏻 $(HOCH_2)_4PCl$ [124-64-1]：

$$PH_3+4HCHO+HCl \longrightarrow (HOCH_2)_4PCl$$

后者（简写为 THPC）是棉织物耐火阻燃剂的主要组分。

3.4. 毒性和安全

磷化氢是一种剧毒的气体，当空气中含量达到 0.01mg/L 时，就会使人中毒，对中枢神经和肝脏产生毒害。亚急性中毒引起淋巴郁积和血液中毒；慢性中毒时的特征是神经节细胞以及蛋白质胶朊的退化，胸骨内疼痛感，头部麻痹，食欲不振等。成年人在 0.05mg/L 的浓度下暴露 0.5～1h，就会致死；而 H_2S 和 HCN 的相应浓度为 9.6 和 0.12mg/L。对于大鼠半致死浓度 LC_{50} 是 11ppm/4h，对于人则为 1000ppm/5min，因此，PH_3 的 TLV 为 0.0003mg/L。

3.5. 用　途

自 1930 年以来，PH_3 被用作谷仓薰蒸剂，通常是用 AlP 作为 PH_3 的气源。PH_3 也被用作制备电子工业高纯磷的原料。

4. 磷-氮化合物

4.1. 概　况

磷-氮化合物可以分为两类：一类是含 P—N 键的二元化合物，包括氮化磷，如 P_3N_3、P_3N_4、P_3N_5；叠氮化物如 $P(N_3)_3$、$P(N_3)_5$；无定形聚合物 $(PN)_x$，在这类二元

磷-氮化合物中，由于应用有限，研究较少，只有 P_3N_5 以纯净的晶态制得。

另一类是分子骨架由磷-氮原子交替键合构成称为磷腈聚合物，可用通式 $(NPX)_n$ 表示，式中 X=F、Cl、Br。磷腈聚合物又分为环磷腈和聚磷腈两种类型，对于环磷腈，n 一般为 3～8，其中 $n=3$ 的六氯环三磷腈是合成其他磷腈聚合物的重要中间体；对于聚磷腈，$n=10$～15000。磷腈聚合物由于磷-氮原子交替键合排列，每个磷原子上连接两个卤素原子，导致这类化合物有两个显著特点：(1) 由于 P—N 键存在 $d\pi$—$p\pi$ 共轭稳定作用，化合物的骨架稳定；(2)磷原子上的卤素原子具有较高的化学反应活性，磷卤键对水敏感，使得磷腈聚合物易水解性差。但是可以通过有机基团取代卤素原子，改变磷腈聚合物的易水解性，以制得具有各种有机取代基的磷腈聚合物。所以，亲核取代是磷腈聚合物的主要反应，反应机理属于 S_N2 取代反应。

目前国外工业生产的有环磷腈及其衍生物，正在大力研究和开发新用途的是各种聚磷腈，现已合成出 200 多种各具特性的磷腈聚合物。聚磷腈结构的多样性远远超过其他无机聚合物，而且它具有有机高分子难以比拟的特性，如耐水和耐油性，耐辐射，耐高温和低温时良好的柔韧性，防火阻燃性等，因而在航空航天、舰船制造、石油化工、生物医学材料以及南北极科学考查诸方面具有广泛的应用。特别是随着高新技术的发展，越来越多地要求具有特殊功能的新型合成材料，聚磷腈正是这样一类具有发展前途的功能高分子聚合物[16~18]。

4.2. 氮化磷[19]

在磷的氮化物中，目前只有五氮化三磷 P_3N_5 [12136-91-3] 以纯净的晶态制得，可能是由于它具有规则结构所致。P_3N_5 由 P_4S_{10} 和 NH_3 反应制得：

$$3P_4S_{10}+80NH_3 \longrightarrow 4P_3N_5+30(NH_4)_2S$$

在氨气氛中加热至 800℃，由无定形 P_3N_5 转变为晶态。

P_3N_5 是无色无味的固体，密度为 2.51g/cm³，在室温大气中是稳定的。它不溶于水和普通溶剂，也不和稀酸或稀碱作用，但与浓 HNO_3 共热，或用碱熔融时分解。高温加热时按下式分解：

$$P_3N_5 \xrightarrow{750℃} 3PN\ (气)+N_2$$

$$PN \xrightarrow{800℃} \frac{1}{4}P_4+\frac{1}{2}N_2$$

P_3N_5 虽不和热水作用，但在 800℃的水蒸气中得到磷酸和氨：

$$P_3N_5+12H_2O\ (气) \xrightarrow{800℃} 3H_3PO_4+5NH_3$$

如果在加压条件下，会形成磷酸铵盐。

P_3N_5 与锂和镁的氮化物在高温反应分别制得 $LiPN_2$ 和 Mg_2PN_3：

$$P_3N_5+Li_3N \longrightarrow 3LiPN_2$$

$$P_3N_5+2Mg_3N_2 \longrightarrow 3Mg_2PN_3$$

4.3. 环磷腈

4.3.1. 结构和性质[20,21]

在磷腈聚合物中，对氯磷腈 $(NPCl_2)_n$ 研究得最早和较多。大部分氯环磷腈为白色结晶体，其性质见表 6。其中六氯环三磷腈 $(NPCl_2)_3$ [940-71-6] 为正交晶系，分子具有近于平面结构和 D_{3h} 对称性（见图 5）；八氯环四磷腈 $(NPCl_2)_4$ [2950-45-0] 为四方晶系，分子具有皱环结构。它们不溶于水，易溶于有机溶剂，见表 7。

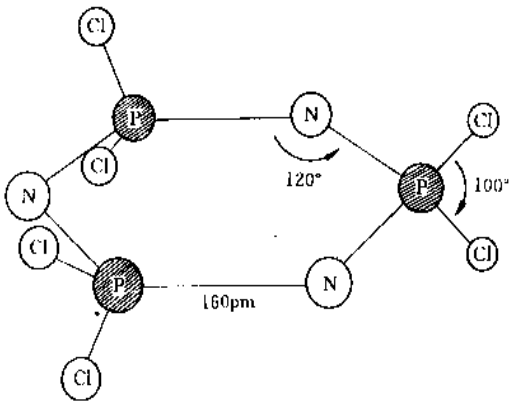


图 5 六氯环三磷腈的结构

表 6 环磷腈的物理性质

环磷腈	CAS 登录号	熔点，℃	沸点，℃	密度，g/cm³	ν (cm⁻¹)，P=N
$(NPCl_2)_3$	[940-71-6]	112.8	256.5	1.99	1218
$(NPCl_2)_4$	[2950-45-0]	123.5	328.5	2.18	1310
$(NPCl_2)_5$	[13596-41-3]	41.3	223～224①	2.02	1355
$(NPCl_2)_6$	[2851-52-7]	92.3	281～282①	1.96	1325
$(NPCl_2)_7$	[13827-30-0]	8～18	289～294①	1.89	1310
$(NPCl_2)_8$	[14514-98-8]	58		1.99	1305

① 在 1.7kPa 压力下。

表7　环磷腈在有机溶剂中溶解度，g/100mL 溶剂

	二噁烷	乙　醚	苯	甲　苯	二甲苯	四氯化碳	二硫化碳
$(NPCl_2)_3$	29.5	46.4	55.0	47.3	38.85	38.9	52.0
$(NPCl_2)_4$	8.2	12.4	21.4	17.8	13.85	16.6	22.0
$(NPCl_2)_6$			14.5			9.8	

环磷腈的化学反应主要为开环聚合与取代反应。

(1) 开环聚合反应　例如六氯环三磷腈在一定条件下加热聚合成聚二氯磷腈（见 4.4.2.）。

(2) 取代反应　例如六氯环三磷腈的氯原子被无机或有机试剂进行亲核取代。

$$(NPCl_2)_3+6NH_3(液)\longrightarrow 6NH_4Cl+[NP(NH_2)_2]_3$$

$$(NPCl_2)_3+6C_6H_6\xrightarrow{AlCl_3}6HCl+[NP(C_6H_5)_2]_3$$

$$(NPCl_2)_3+6RONa\longrightarrow 6NaCl+[NP(OR)_2]_3$$

$$(NPCl_2)_3+6CH_3MgCl\longrightarrow 6MgCl_2+[NP(CH_3)_2]_3$$

4.3.2.　制备方法

六氯环三磷腈的典型制备方法是由 PCl_5 和 NH_4Cl 在惰性溶剂（1,1,2,2-四氯乙烷或氯苯）中加热回流制得：

$$nPCl_5+nNH_4Cl\xrightarrow[催化剂]{130\sim150℃回流\ 4\sim6h}(NPCl_2)_n+4nHCl$$

产物中主要是 $n=3$ 的六氯环三磷腈。此外，还含有 $n=4\sim8$ 的氯代环磷腈，以及少量非环磷腈低聚物。产物用石油醚萃取，减压分馏可得纯净的六氯环三磷腈[22~24]。

工艺过程见图6所示。反应产物取决于反应的条件，NH_4Cl 稍过量时，有助于环磷腈的生成；而 PCl_5 过量时，将导致高比例的线性磷腈低聚物，通常控制 PCl_5 与 NH_4Cl 的摩尔比为1∶1.1～1.5。NH_4Cl 采取微粒化，或者采取通氯气于 NH_4Cl 和 PCl_3 的混合物中均可缩短反应时间，增加环磷腈的产率[25]。添加适量［1～10%（重量）］的无水金属氯化物（如 $ZnCl_2$，$MgCl_2$，$MnCl_2$，$TiCl_4$，$SnCl_4$ 等）作催化剂，可加快反应的进行。在反应物中加入适量的吡啶，也能提高产物中环三磷腈的产率[26]。

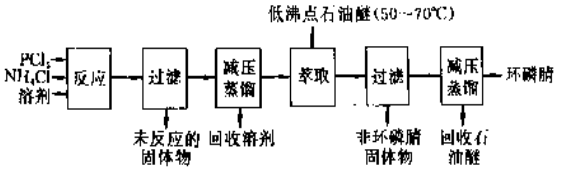


图6　环磷腈制备工艺示意流程

应该指出，大多数卤代环磷腈是有毒的，在室温时具有较高的蒸气压，其蒸气催泪性极强，应保持生产场所的通风良好，避免有害物质的吸入。

4.3.3.　用　途

由氯磷腈的三聚物和四聚物可以制备一系列特殊性能的衍生物，广泛用于耐高温热固和热塑性树脂以及合成材料的阻燃剂[27]，增塑剂，稳定剂，润滑油添加剂[28]，耐火传动液，催化剂，磁性粉末抗氧剂[29]，昆虫不育剂和抗癌药物[30,31]等。

4.4.　聚磷腈

4.4.1.　性　质[32~34]

聚磷腈之所以成为有发展前途的高新技术材料，是因为它具有无机和有机高分子的优良特性。

表8　聚磷腈的一些特性

聚　磷　腈	CAS登录号	分子量	特性粘数，dl/g	T_g，℃
$[NPF_2]_n$	[27290-47-7]	1×10^6		−96
$[NPCl_2]_n$	[26085-02-9]	2×10^6		−63
$[NP(CH_3)_2]_n$	[6607-30-3]	4×10^4		−65
$[NP(OCH_3)_2]_n$	[60998-43-8]	64×10^4	1.2	−76
$[NP(OC_2H_5)_2]_n$	[60495-46-7]	2×10^6	2.9	−84
$[NP(OCH_2CF_3)_2]_n$	[28212-50-2]	1.7×10^6	2.7	−66
$[NP(OC_6H_5)_2]_n$	[28212-48-8]	3.7×10^6	2.7	6
$[NP(OCH_2CF_3)(OCH_2C_3F_7)]_n$	[52902-20-2]	76.8×10^5	1.46	−77
$[NP(OCH_2CF_2CF_2H)(OCH_2C_6F_{12}H)]_n$	[52902-19-9]		2.5	−60

聚磷腈一般都具有较低的玻璃化温度(T_g)，见表8。这是由于磷氮主链高扭转流动性所致，因而聚磷腈大多是良好的低温弹性体。

聚磷腈的热稳定性高，能长时间经受250℃的高温。热重分析表明在300℃以上开始失重。有的聚磷腈可短时间经受540℃的高温。加热老化实验表明，在135℃和149℃加热老化1000h后，其拉伸强度仍然分别达到78%和76%。若在177℃以上则拉伸强度减小较快，在177℃加热老化240h后，拉伸强度为56%。

聚磷腈耐水、耐溶剂、油类和烃类燃料，尤其是氟代烃氧基聚磷腈更为突出。例如，在125℃润滑油中浸泡1000h仍能保持良好的力学性质。在100℃相对湿度100%的湿气中暴露近900h后，其拉伸强度仍达85%。

聚磷腈显示良好的阻燃性，其限氧指数（LOI）为27～65，因此，它们大多是优良的阻燃材料和耐火材料。

4.4.2. 制备方法

从合成观点看，聚磷腈的制备方法可归结为3种[35]。

(1) 先聚合后取代　即六氯环三磷腈开环聚合成聚二氯磷腈，然后通过取代反应生成各种聚磷腈(见页末结构式)。上述反应的关键是六氯环三磷腈(1)开环聚合形成聚二氯磷腈(2)，聚合方式有高温熔化聚合，溶液聚合和固态辐照聚合。目前大多采用高温熔化聚合。

为了得到可溶性（即溶于苯、甲苯、氯仿、四氢呋喃等有机溶剂）高分子量的线性聚二氯磷腈(2)，控制反应条件极为重要。三聚物(1)的纯度要高，否则将产生交联作用；控制真空度为0.66～1.33Pa，聚合温度240～255℃，聚合时间24～48h。随着聚合温度升高和聚合时间增长，交联速率增大。添加某些金属、苯甲酸或对苯二酚等可以加速聚合反应在较低温度下进行，但它们也倾向于促进交联作用。产率一般为70～75%。J. W. Fieldhouse 及其合作者[36]研究发现采用 $(PhO)_3P{=}O\cdot BCl_3$ 配合物作催化剂，在160～250℃应用三聚物(1)能制得可溶性聚二氯磷腈(2)，产率接近100%。

线性聚二氯磷腈(2)的提纯比较简单。将反应混合物溶于无水苯、甲苯或四氢呋喃中，而交联的聚二氯磷腈不溶可过滤除去，滤液用戊烷或己烷沉淀出线型聚二氯磷腈(2)。

由于聚二氯磷腈(2)容易水解的性质，用有机基团取代氯原子制得稳定的聚磷腈。例如，聚二氯磷腈(2)和稍过量的RONa在 C_6H_6-THF中回流反应，温度为60～80℃，可制得烷氧基（或芳氧基）聚磷腈(3)，产率为60～80%[37]。

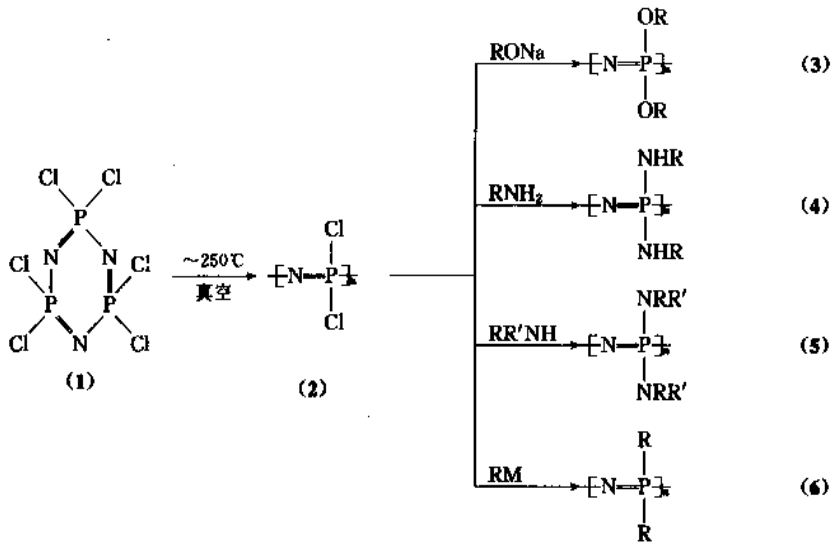
$$\underset{(2)}{[NPCl_2]_n}+2nRONa\xrightarrow[C_6H_6\text{-}THF]{60\sim80℃}\underset{(3)}{[NP(OR)_2]_n}+2nNaCl$$

近来人们提出用醇和叔胺代替醇钠或苯酚钠作为亲核试剂，以结合反应放出的氯化氢。

$$[NPCl_2]_n+2nROH+2n(C_2H_5)_3N\longrightarrow[NP(OR)_2]_n+2n(C_2H_5)_3N\cdot HCl$$

其好处是省略单独制备钠盐步骤，同时可以制得由于官能团对碱性介质敏感性高而不能用其他方法制备的聚合物。

聚二氯磷腈(2)和4-羟基二苯甲酮在三乙胺（TEA）存在时，反应生成 $[NP(OC_6H_4COC_6H_5)_2]$ (B_2POP)，有良好的光敏性[38]。



(R=烷基，芳基；n=10～15000)

$$[NPCl_2]_n + 2nHOC_6H_4COC_6H_5 \longrightarrow [NP(OC_6H_4COC_6H_5)_2]_n \quad (7)$$

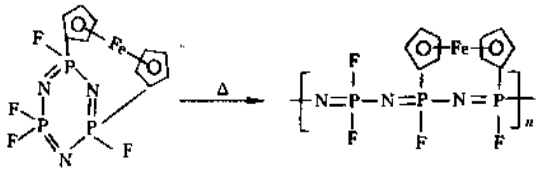
制备具有不同取代基的聚磷腈，其制备方法主要有两种：第一是使聚二氯磷腈（2）与两种不同的亲核试剂（例如三氟乙醇钠和五氟丙醇钠的混合物）反应生成产物（8）。

$$[NPCl_2]_n + nNaOCH_2CF_3 + nNaOCH_2CF_2CF_3 \longrightarrow [NP(OCH_2CF_3)(OCH_2CF_2CF_3)]_n \quad (8)$$

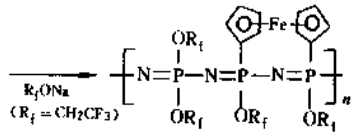
第二是在一定条件下，分步取代制取具有不同功能基的聚磷腈。

$$[NPF_2]_n \xrightarrow{C_4H_9NH_2} [NPF(NHC_4H_9)]_n \xrightarrow{NaOCH_2CF_3} [NP(NHC_4H_9)(OCH_2CF_3)]_n \quad (9)$$

（2）先取代后聚合　即六氯环三磷腈上的氯原子被亲核试剂取代生成一系列衍生物，进而聚合生成各种聚磷腈。例如：



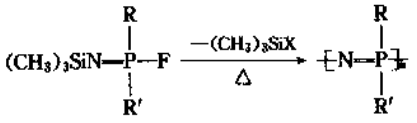
（10）



（11）

该法可用于合成含过渡金属的聚磷腈催化剂、导电性材料、磁活性材料[17]。

（3）从小分子单体直接合成聚磷腈　例如：



（12）

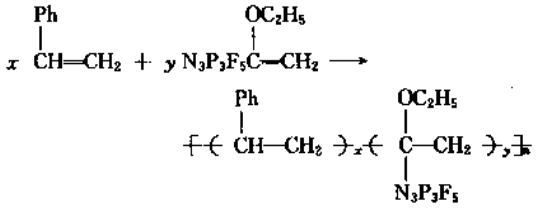
$$(R=R'=Ph, CH_3, N(CH_3)_2)$$

$$n(CF_3)_2PNH_2 + nCl_2 \longrightarrow [NP(CF_3)_2]_n + 2nHCl \quad (13)$$

$$(CF_3)_2PCl + LiN_3 \xrightarrow[-LiCl]{} [NP(CF_3)_2]_n$$

此种制备方法的优点是可以避免取代反应的困难，同时可以制得含P—C键的聚磷腈[18]。

应该指出，由环磷腈单取代反应制备含有烯烃、炔烃基的环磷腈，在引发剂存在时与有机单体共聚形成以环磷腈为侧链的聚合物也是很有意义的。例如，



（14）

聚合物（14）对酸、碱、溶剂稳定，耐热不燃烧，有良好的阻燃性[39]。

4.4.3. 用　途

聚磷腈可以制成特种橡胶、低温弹性体材料[40]，原子核反应堆工程耐辐射材料，耐低温和耐高温涂料、染料[41]，阻燃材料、液晶、离子交换剂、气体分离膜、高分子电解质[17]、药物和农药[42]、生物医学材料[17,34,43]，特别是将酶连接在聚磷腈上作为连续流动的酶反应器，在生物化学工程上具有广阔的应用前景。

5. 磷的氧化物

5.1. 概　况

磷的氧化物主要有 P_4O_6 [12440-00-5]，P_4O_{10} [16752-60-6]，P_4O_7 [12065-80-4]，P_4O_8 [12164-97-5]，P_4O_9 [12037-11-5]。它们都是以 P_4 四面体为结构基础衍生出来的同系物。当氧原子插入 P_4 的六个P—P键时，就形成 P_4O_6，然后氧原子依次端加合于 P_4O_6 的四个磷

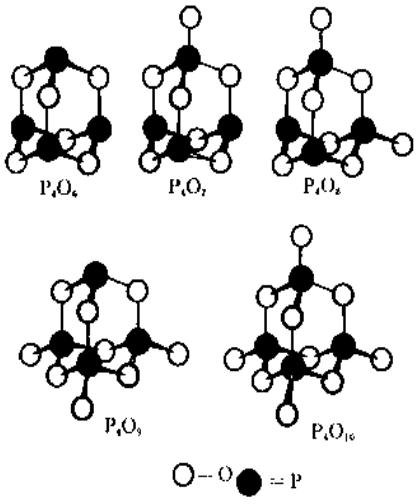


图7　磷的氧化物分子结构

表9 P_4O_6和P_4O_{10}的性质

名 称	熔点 ℃	沸点 ℃	密度 g/cm³	蒸发热 kJ·mol⁻¹	熔化热 kJ·mol⁻¹	P—O键长 pm	∠O—P—O 键角,°	∠P—OP 键角,°	键能 E_{P-O} kJ·mol⁻¹
P_4O_6	23.8	175.4	2.14			164	99	126	359.8
P_4O_{10}	420①	360 (升华)	2.38	95	27.8	160 143(P═O)	101.5 116.5 (∠OP═O)	123	359.8

① 在480kPa下。

原子时，就分别形成P_4O_7、P_4O_8、P_4O_9和P_4O_{10}，其结构见图7所示。

所有磷的氧化物都是由元素磷直接氧化制得。当黄磷在适量的干燥空气或氧气中燃烧时就生成P_4O_6（通常以P_2O_3表示），氧气过量时则生成P_4O_{10}（通常以P_2O_5表示）。P_4O_6和P_4O_{10}的性质见表9。

5.2. 三氧化二磷

三氧化二磷根据电子衍射和蒸气密度测定分子式相当于P_4O_6，分子量为219.87，是一种白色蜡状固体，具有令人不愉快的气味，剧毒。

三氧化二磷是亚磷酸的酸酐，当和过量的冷水作用则生成亚磷酸；和热水作用时，过程比较复杂，产物还包括磷酸和磷化氢等，可能是亚磷酸的歧化反应。

$$4H_3PO_3 \longrightarrow 3H_3PO_4 + PH_3$$

三氧化二磷在空气中能迅速氧化成五氧化二磷。在隔绝空气中加热到210℃以上时则分解成四氧化二磷和磷。

$$4P_4O_6 \longrightarrow P_4 + 6P_2O_4$$

三氧化二磷和氯、溴发生剧烈反应生成磷酰卤化合物。

$$3P_4O_6 + 12Cl_2 \longrightarrow 8POCl_2 + P_4O_{10}$$

利用磷和氧在700℃以上进行气相氧化连续制备P_4O_6，溶于水可生成H_3PO_3，也可用惰性冷却介质骤冷反应物使之成为P_4O_6产品。若将磷与氧的气相反应器出来的热反应物（500～700℃）直接送入氮气或间接引入液态的P_4O_6或液态反应产物的混合物使其骤冷，然后用通用方法使产物沉积下来，未出现副产物或其分解产物的沉积[44]。

5.3. 五氧化二磷

5.3.1. 结构和性质

五氧化二磷为白色晶状固体，蒸气密度测定其分子式为P_4O_{10}，分子量为283.88。性质见表9。

X射线等结构测定表明[46]，P_4O_{10}晶体存在着3种同素异形体：(1) 六方晶系（即H型），它由单独的P_4O_{10}分子组成，由分子间的范德华力使之结合在一起。工业生产的P_4O_{10}属于H型。(2) 正交晶系（即O型），由6个PO_4通过共用氧原子结合成环状组成的片层结构。(3)四方晶系（即O′型或T型），由10个PO_4四面体构成的皱环侧面键合成三维结构。三种晶型P_4O_{10}在性质上的差别与它们晶体结构相关，由于O型和O′型属聚合结构，因而具有较高的熔点和相对密度（H型：2.30；O型：2.72；O′型：2.89）。在封闭体系中加热，H型首先转变成O型，然后转变成O′型。例如在400℃加热2h，H型变为O型；在450℃加热24h，H型变为O′型。所有3种构型的五氧化二磷气化时，都形成同一的P_4O_{10}，即H型，所以蒸气密度测定五氧化二磷的分子式为P_4O_{10}。

五氧化二磷具有很强的吸水性，在空气中很快吸湿潮解，是一种很强的脱水剂，甚至能从许多化合物中夺取化合态的水。例如：

$$4HNO_3 + P_4O_{10} \longrightarrow 2N_2O_5 + 4HPO_3$$
$$2H_2SO_4 + P_4O_{10} \longrightarrow 2SO_3 + 4HPO_3$$
$$(CONH_2)_2 + P_4O_{10} \longrightarrow (CN)_2 + 4HPO_3$$

五氧化二磷和水剧烈反应，放出大量的热（284.51kJ/mol），先生成偏磷酸，然后形成焦磷酸，最终形成正磷酸（由于水化条件和水量的变化，导致水化历程的不同而形成不同的酸）。

五氧化二磷和五氯化磷等反应生成三氯氧磷。

$$P_4O_{10} + 6PCl_5 \longrightarrow 10POCl_3$$
$$P_4O_{10} + 3HCl \longrightarrow POCl_3 + 3HPO_3$$
$$P_4O_{10} + 6NaCl \xrightarrow{500℃} 2POCl_3 + 2Na_3PO_4$$

五氯化二磷和乙醚反应生成磷酸三乙酯，和脂肪醇作用生成混合磷酸酯。

$$P_4O_{10} + 6(C_2H_5)_2O \longrightarrow 4(C_2H_5O)_3P{=}O$$
$$P_4O_{10} + 6ROH \longrightarrow 2(RO)PO(OH)_2 + 2(RO)_2PO(OH)$$

5.3.2. 生产方法

五氧化二磷的工业制法是由黄磷在过量的干燥空气中燃烧制得。在连续法中，熔融的黄磷进入燃烧塔（或燃烧室）与过量的空气反应，所得的P_4O_{10}。几乎不含低价态的氧化物。整个生产过程中必须密封，严防水分进入，以确保磷酐的质量。

如何回收磷燃烧时产生的大量反应热，有关专利[46,47]介绍了生产P_4O_{10}并回收燃烧热的方法。磷燃烧是在不锈钢燃烧室中进行，用气体雾化液体磷，通过不对称安装在燃烧室底部钢板上多个燃烧嘴进入燃烧室，燃烧室装有水冷夹套，燃烧热产生400～600℃高压蒸汽成为有用热源。P_4O_{10}气体冷凝后得到纯品产物或进一步加工成磷酸。

5.3.3. 原材料消耗

每吨P_4O_{10}需消耗黄磷（P_4，98%）0.465t。

5.3.4. 产品规格和分析方法

关于试剂级五氧化二磷的产品规格，我国国家标准GB 2305—80规定P_2O_5≥98.0%，其杂质的最高含量见表10。

表10　试剂级五氧化二磷杂质最高含量（指标以%计）

名　称	分析纯	化学纯
澄清度试验	合格	
水不溶物	0.02	0.02
有机物	合格	合格
铵盐（NH_4）	0.01	0.01
铁（Fe）	0.002	0.01
砷（As）	0.003	0.01
重金属（以Pb计）	0.002	0.01
还原物质（以P_2O_3计）	0.01	0.02

中国有关厂家企业标准规定工业级P_2O_5含量≥96%，试剂级五氧化二磷国家标准GB 2305—80规定P_2O_5≥98%。其中又分为分析纯和化学纯两种规格。

五氧化二磷含量的测定是根据它溶于水后生成磷酸，以麝香草酚蓝作指示剂，用氢氧化钠标准溶液滴定至蓝色而得出。

5.3.5. 包装和贮运

五氧化二磷极易吸湿潮解，采用内衬塑料袋的铁桶包装，每桶净重10kg，包装上有明显的"腐蚀性物品"标志。应贮存在干燥通风的库房中，不可与有机物共贮混运。应严格防潮。

5.4. 用　途

五氧化二磷用于制造高纯磷酸、磷酸盐和磷酸酯，从而作为表面活性剂、塑料和合成橡胶添加助剂、润滑油添加剂，也可作生产医药和农药的原料。例如，美国1990年P_2O_5总消费量为0.73～0.8kt，其中52.5%用于生产表面活性剂，26.3%用于生产塑料和橡胶助剂，8.75%用于润滑油添加剂，其他用途占12.45%[49]。日本1990年P_2O_5的总消费量为0.36kt，其中36%用于制药，用于生产表面活性剂占26.4%，农药占9.7%，其他用途占27.9%。

三氧化二磷用于生产亚磷酸、亚磷酸盐和亚磷酸酯。

6. 磷的硫化物

6.1. 概　况

磷的二元硫化物主要有：P_4S_3 [1314-85-8]，P_4S_5 [12137-70-1]，P_4S_7 [12037-82-0]，P_4S_{10} [12066-62-5]。这些磷的硫化物的结构已被X射线和电子衍射以及NMR研究所确认，见图8。实际上都是以P_4为结构基础衍生而成的。

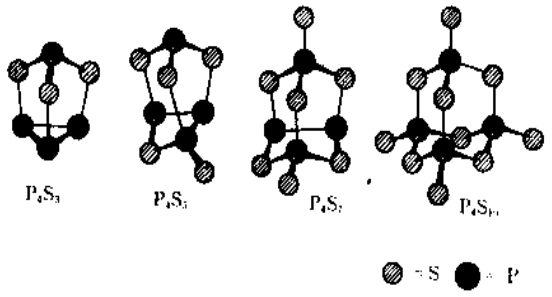


图8　磷的硫化物的分子结构

4种二元硫化磷的性质见表11[50]。它们热稳定性顺序是：P_4S_3>P_4S_7>P_4S_{10}>P_4S_5。例如在隔绝氧和湿气的条件下，将P_4S_3和P_4S_7加热到700℃时也不分解；而P_4S_5在它的熔点（170℃）时就分解为P_4S_3和P_4S_7。

$$2P_4S_5 \rightleftharpoons P_4S_3+P_4S_7$$

其水解稳定性的顺序是：P_4S_3>P_4S_{10}>P_3S_9>P_4S_7。水解过程比较复杂，产物包括磷化氢、次磷酸、亚磷酸和磷酸，见表12。

磷的硫化物通常由元素磷和硫直接化合制得。而工业生产的是P_4S_3和P_4S_{10}，其中又以P_4S_{10}最为重要。

此外，稳定的三元硫氧化磷如$P_4O_6S_4$ [15780-31-1]等作为无色晶体存在也已被证实（见表12）。

表11 磷硫化物的性质

性 质	P_4S_3	P_4S_5	P_4S_7	P_4S_{10}
熔点,℃	171～172.5	170～220	305～310	286～290
沸点,℃	407～408		523	513～515
相对密度(17℃)	2.03	2.17	2.19	2.09
颜色	黄	黄	白	黄
结晶形态	正交晶系	单斜晶系	单斜晶系	三斜晶系
溶解度				
g/100g 溶剂				
CS_2(17℃)	100	10	0.029	0.222
CS_2(0℃)	27.0		0.005	0.182
CS_2(−20℃)	11.1			0.0833
C_6H_6(17℃)	2.5			
C_6H_6(80℃)	11.1			
蒸发热,kJ/mol	63.6		97.3	89.1
和冷水作用	几乎不作用		易分解	缓慢分解
固体在空气中的稳定性	缓慢氧化		分解	缓慢分解
平均键长,pm				
P—P	223.5	220	235	
P—S	209	212	208	208.5
P=S		194	195	195.5
键角,°				
∠P—S—P	103			109.5
∠S—P—S	100			109

表12 磷的硫化物的水解产物

产物	总磷回收百分数,%								
	在碱性溶液中			在酸性溶液中			在水溶液中		
	P_4S_3	P_4S_7	P_4S_{10}	P_4S_3	P_4S_7	P_4S_{10}	P_4S_3	P_4S_7	P_4S_{10}
PH_3	5	3			3		3	0	0
H_3PO_2	15	2	10		1	10	38	24	0
H_3PO_3	75	38			39	0	49	22	0
H_3PO_4	0	57	80		57	85	6	51	100

6.2. 五硫化二磷

6.2.1. 性 质

十硫化四磷（简称为五硫化二磷）P_4S_{10}，M_w 为444.48。为浅黄色的固体。性质见表11。

五硫化二磷具有很强的吸湿性，遇水或湿气能水解。尤其是酸性溶液，在100℃时，迅速水解，只产生正磷酸，并放硫化氢。

$$P_4S_{10}+16H_2O \longrightarrow 4H_3PO_4+10H_2S$$

而硫化氢可以沉淀砷、铅等重金属物质，因此五硫化二磷常作为脱除工业磷酸中重金属的净化剂。

五硫化二磷在空气中约300℃着火燃烧生成五氧化二磷和二氧化硫。

五硫化二磷与卤化物反应生成相应的三卤硫磷。

$$P_4S_{10}+6PCl_5 \longrightarrow 10PSCl_3$$

$$P_4S_{10}+12HF\ (无水) \longrightarrow 4PSF_3+6H_2S$$

五硫化二磷与醇或酚反应生成硫代磷酸酯。

$$P_4S_{10}+8ROH \longrightarrow 4(RO)_2P(固)SH+2H_2S$$

这此酯类以及它们的锌、铵盐可以作为润滑油添加剂、抗氧剂、浮选剂等。

五硫化二磷的一些典型反应概括为图9[51]。

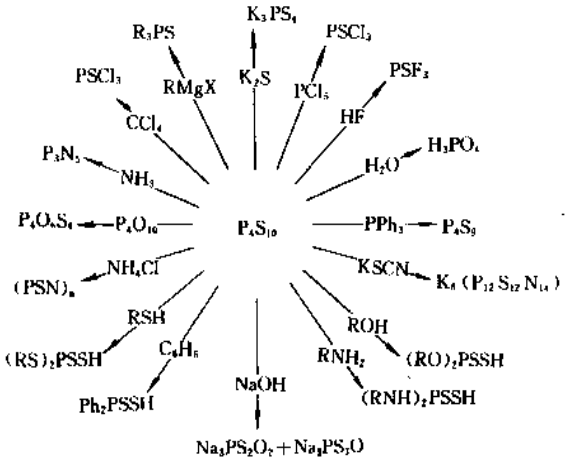


图9 P_4S_{10}的典型反应

6.2.2. 生产方法

工业上采用黄磷和硫黄直接合成法制五硫化二磷

$$P_4+10S \longrightarrow P_4S_{10}$$

生产过程分为间歇法和连续法。国内外大都采用连续法。

工艺过程见图10[52]。将硫黄和黄磷分别投入熔硫锅和熔磷锅内，熔融后经计量罐，按硫:磷=2.57～2.6:1（重量）比连续进入反应管，维持温度在350～380℃，大部分物料在此反应，然后未反应的物料流入反应器，继续反应20min，即可放入中间槽继续搅拌使冷却至300℃左右，放至滚筒结片即为成品。

五硫化二磷的质量直接取决于原料磷和硫的质量，为此生产厂商常采用先净化原料和控制合适的硫磷比[53,54]。

粗产品五硫化二磷可通过溶剂萃取[55]或减压蒸馏[56]进一步提纯。例如，意大利Staff公司采用减压蒸馏

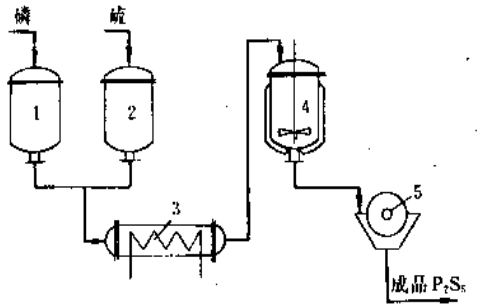


图10　直接合成法生产五硫化二磷流程图
1—熔磷锅；2—熔硫锅；3—反应管；
4—滚筒洗片机；5—滚筒结片机

直接净化 P_4S_{10}，即控制系统压力在799.93Pa，于340～350℃加热熔融 P_4S_{10}，再于365～380℃蒸馏，然后将 P_4S_{10}蒸气冷凝。处理后产品纯度可达99.98%。

6.2.3.　主要技术经济指标

黄磷（P_4，99.5%）	t/t	0.290
硫磺（S，99.5%）	t/t	0.734
电	kW·h/t	40～60
水	t/t	26～40

6.2.4.　产品规格和分析方法

中国工业级五硫化二磷的国家标准见表13。磷含量测定采用喹钼柠酮重量法，硫含量测定采用硫酸钡重量法。

表13　工业五硫化二磷　GB 13258—91

指标名称	指标		
	优级品	一级品	合格品
外观			
粉状品	黄色	黄至黄绿色	黄绿至灰黄色
片状品	黄色	黄至黄绿色	黄绿至灰黄色
磷含量(以P计)，%	27.6～28.2	27.3～28.3	26.7～28.6
硫含量(以S计)，%	71.7～72.3	71.0～72.5	70.0～73.0
终熔点，℃ ≥	276	274	273
熔距，℃ ≤	2	3	3
升华后残余物，%≤	0.25	0.40	0.60
铁含量(以Fe计) %≤	0.001	0.01	
薄试验			
二乙基二硫代磷酸收率，%≥	85	85	85
二异丁基二硫代磷酸收率，%≥	95	92	90
粒度或片厚			
粉状品，850μm标准筛余物，%≤	2	2	2
片状品，mm≤	0.5	0.5	0.5

续表

6.2.5.　包装和贮运

五硫化二磷属一级易燃固体，采用内衬塑料袋铁皮桶包装，每桶净重分为50kg，100kg，或根据用户要求决定包装量。桶口应严封不漏。包装上有明显的“易燃物品”标志。

贮存时，应置于阴凉、干燥、通风的库房中，防火防潮，不可与易燃易爆以及氧化性物品共贮混运，防止曝晒和摩擦碰撞。

6.3.　三硫化四磷

6.3.1.　性　质

三硫化四磷 P_4S_3，分子量为220.09，为黄色结晶固体，性质见表11。

在四种二元硫化磷中，P_4S_3 最稳定，几乎不与冷水、冷盐酸和冷硫酸作用，但在沸水中逐渐分解。它能溶于冷王水和硝酸中生成磷酸、硫酸或硫。在碱液中分解产生磷化氢、氢、次磷酸盐和亚磷酸盐等。

P_4S_3 与 I_2 反应生成 PI_3

$$7P_4S_3+24I_2 \longrightarrow 16PI_3+3P_4S_7$$

P_4S_3 与锌粉作用生成磷化锌。

$$P_4S_3+9Zn \longrightarrow 3ZnS+2Zn_3P_2$$

6.3.2.　生产方法

工业上由黄磷和硫黄直接合成 P_4S_3。

$$P_4+S_3 \longrightarrow P_4S_3$$

在惰性气氛中，将硫黄在反应器中加热熔融，徐徐加入计量的黄磷，加热至180℃搅拌反应，保温在320～380℃。粗产物经减压蒸馏纯化，然后在40～50℃减压干燥即得成品。

6.3.3.　原材料消耗

黄磷（P_4，99.9%）	t/t	0.597
硫黄（S，99.5%）	t/t	0.462

6.4. 安全与环境保护

P_4S_{10}属易燃易爆的有毒物品，易吸湿水解产生H_2S、PH_3等有毒气体，在生产操作区内，空气中PH_3最高允许浓度为0.3mg/m³，磷为0.03mg/m³，H_2S为10mg/m³。P_4S_{10}粉尘着火的浓度低限为57.3g/m³。因此，在生产、包装和贮存过程中要加强通风，注意防火，一旦着火，应用干砂覆盖或用CO_2灭火。

P_4S_{10}的LD_{50}为100mg/kg（大鼠经口）。P_4S_{10}对人体皮肤有中度刺激，个别过敏者会引起皮炎，美国职业安全与保健管理局（OSHA）规定工作场所P_4S_{10}的允许浓度为1mg/m³。

6.5. 用 途

五硫化二磷大量用于合成各种含磷和硫的有机化合物，如二烷基二硫代磷酸锌（ZDDP）和二芳基硫代磷酸锌、硫代磷酸酯等用作润滑油添加剂，以改善其极压性能，抗氧化、清洗和缓蚀等性能。某些烷基二硫代磷酸或它们的钠盐或铵盐用作硫化铅锌矿选矿的捕收剂，以及有机磷农药的制造。此外，五硫化二磷还用于医药和橡胶硫化助剂等。

P_4S_3主要用于火柴和烟火，以及合成含磷和含硫的有机化合物。

7. 磷的卤化物

7.1. 概 况

磷和卤素反应形成的二元卤化物及其衍生物的主要类型有：PX_3（PF_3、PCl_3、PBr_3、PI_3），PX_5（PF_5、PCl_5、PBr_5、PI_5），POX_3（POF_3、$POCl_3$、$POBr_3$、POI_3），PSX_3（PSF_3、$PSCl_3$、$PSBr_3$、PSI_3）。此外，PX_2Y（PF_2Cl、PF_2Br、$PFCl_2$、$PFBr_2$）和PX_3Y_2（PF_3Cl_2、PF_3Br_2、PF_2Cl_3）等混式卤化磷也被制备出来。这些磷的卤化物在室温时有的为气体、液体或固体，物理性质见表14。大多数卤化物的熔点低，对湿气敏感，易水解，具有较强的毒性和腐蚀性。有些卤化磷的性质和反应报道较少，例如PI_5是在1978年由N. G. Feshchenko等人首次制备出来[67]。

电子衍射等研究结果表明，气态PX_3具有三角锥构型，气态的PX_5具有三角双锥结构，但是在晶体中PCl_5和PBr_5分别以$[PCl_4]^+$ $[PCl_6]^-$和$[PBr_4]^+Br^-$离子结构而存在。

三卤化磷可由卤素和黄磷直接作用制得，对于PF_3通常采用ZnF_2或AsF_3来氟化PCl_3进行制备。

五卤化磷的制备：对于PCl_5和PBr_5采用Cl_2氯化

表14 卤化磷的物理性质

化合物	CAS登录号	在S-T-P① 下的状态	熔点 ℃	沸点 ℃	相对密度	蒸发热 kJ/mol	ΔH_f° kJ/mol	∠X-P-X,°	P—X键长 pm
PF_3	[7783-55-3]	气	−151.5	−101.1	3.91	14.6	−918.81	98	152
PF_5	[7647-19-0]	气	−93.7	−84.5	5.84		−1595.8		157
PCl_3	[7719-12-2]	液	−111.8	75.5	1.57	30.5	−287.02 (g) −319.7 (l)	100	200
PCl_5	[10026-13-8]	固	167	升华	1.6	64.9	−443.5		204
PBr_3	[7789-60-0]	液	−40.5	175.3	2.89	38.9	−139.33 (g) −184.5 (l)	101	223
PBr_5	[7789-69-7]	固	<100 (分解)				−269.9		
PI_3	[13455-01-1]	固	61.2	120 (分解)			−45.6	102	247
PF_2Cl	[14335-40-1]	气	−164.8	−47.3		17.6			205 (P—Cl) 159 (P—F)
PF_3Cl_2	[13454-99-4]	气	−8	10					
PF_2Br	[15597-40-7]	气	−133.8	−16.1		23.9			
PF_3Br_2	[13445-58-4]	液	−20	106					
$PFCl_2$	[15597-63-4]	气	−144.1	−13.85					
$PFBr_2$	[15597-39-4]	液	−115	78.4					

① 标准状况。

PCl_3 或 Br_2 溴化 PBr_3 的方法。对于 PF_5 的制备方法有：

(1) PCl_5 与 MF_2（M=Ca、Ba、Zn、Pb）在 300～400℃反应制得 PF_5。

(2) 加热 P_4S_{10} 和 CaF_2 的混合物制取 PF_5。

$$3P_4S_{10}+5CaF_2 \longrightarrow 2PF_5+5Ca(PO_3)_2$$

(3) PCl_5 和 AsF_3 混合加热反应制备 PF_5。

$$3PCl_5+5AsF_3 \longrightarrow 3PF_5+5AsCl_3$$

多数卤化磷是合成有机磷化合物的原料，以及用作卤化剂、催化剂等。其中在工业上重要的卤化磷有 PCl_3、PCl_5、$POCl_3$、$PSCl_3$。此外，PF_3、PBr_3、PI_3、PBr_5 等亦作为精细化学品在市场上销售。

7.2. 三氯化磷

7.2.1. 性　质

三氯化磷 PCl_3，分子量为 137.33，是无色易挥发具有刺激性的液体，其性质见表 14。能溶于乙醚、苯、二硫化碳和四氯化碳。

PCl_3 分子结构为三角锥形，磷原子上孤对电子的存在以及 P—Cl 键的高极性，使 PCl_3 能和许多物质发生化学反应（见图 11[68]）。例如，PCl_3 和氧气即使在较低温度下也能迅速反应生成三氯氧磷。

$$PCl_3+\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow POCl_3$$

这是工业上 PCl_3 氧化法制 $POCl_3$ 的基础。

PCl_3 和脂肪醇或酸反应生成相应的酰基卤化物。

$$PCl_3+3CH_3(CH_2)_7CH_2OH \longrightarrow 3CH_3(CH_2)_7COCl+H_3PO_3 \quad (1)$$

$$PCl_3+3CH_3(CH_2)_{10}COOH \longrightarrow 3CH_3(CH_2)_{10}COCl+H_3PO_3 \quad (2)$$

反应（1）生成的壬酰氯化物用于塑料和合成橡胶的制造，反应（2）生成的月桂酰卤化物用于合成洗涤剂。

PCl_3 遇水迅速水解，水解产物取决于 H_2O/PCl_3 的摩尔比。当 H_2O/PCl_3 摩尔比大于 3 时，生成亚磷酸。

$$PCl_3+3H_2O \longrightarrow H_3PO_3+3HCl$$

当摩尔比为 2.5～3 时，生成亚磷酸和焦亚磷酸的混合物。

$$3PCl_3+8H_2O \longrightarrow H_3PO_3+H_4P_2O_5+9HCl$$

当摩尔比小于 2.5 时，形成组成不定的橙黄色固体物，难溶于水，可能是由于 P—P 和 P—O—P 键合的聚合物。

PCl_3 作为配位体能和过渡金属及其盐形成配位化合物。

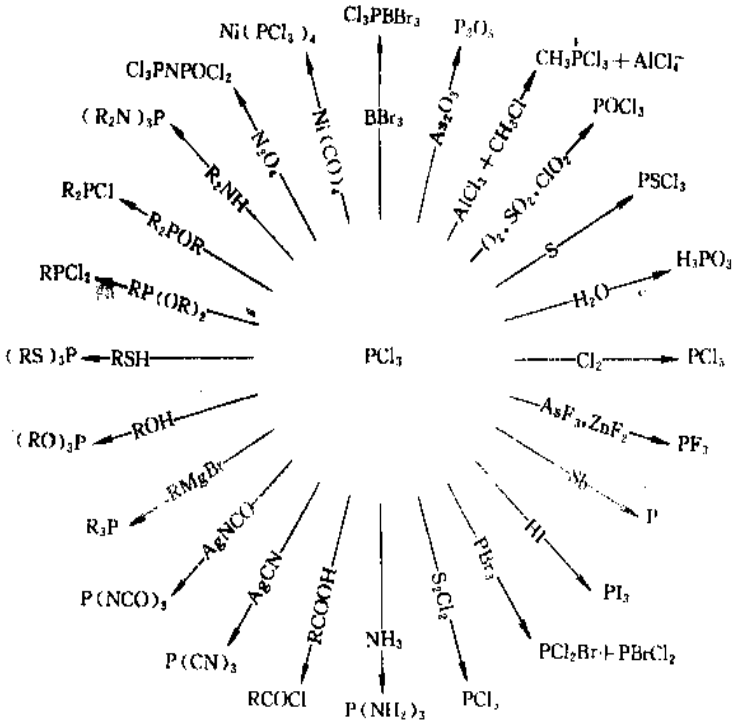


图 11　PCl_3 的典型反应

7.2.2. 生产方法

工业上均采用黄磷氯化法。

$$P_4+6Cl_2 \longrightarrow 4PCl_3$$

工艺过程见图12。即在三氯化磷回流条件下，液态磷和干燥的氯气连续加入内有 PCl_3 的夹套反应器中反应，生成的 PCl_3 经回流冷凝器冷凝后，大部分返回反应器喷淋回流，其余部分经 PCl_3 蒸馏器，并加入适量氯气除去微量未反应的磷，并除去少量 $POCl_3$ 等杂质，再经分馏回流冷凝即可得较纯净的 PCl_3 产品。产率约95%。

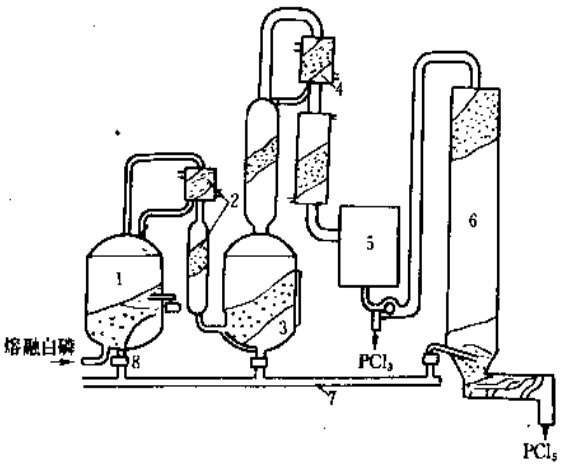


图12 连续法制 PCl_3 和 PCl_5 流程图

1—PCl_3 反应器(水夹套)；2—拉希环分馏塔小型回流冷凝器；3—PCl_3 蒸馏器（蒸汽夹套）；4—小型回流冷凝器；5—PCl_3 贮罐；6—PCl_3 反应器；7—氯气主管；8—转子式流量计

7.2.3. 主要技术经济指标

黄磷（P_4，99.5%），t/t 0.230

液氯（Cl_2 99.5%，H_2O≤0.06%），t/t 0.784

电，kW·h/t 约40；汽，t/t 3～4

7.2.4. 产品规格和分析方法

中国国家标准 GB 10667—89 规定工业级三氯化磷的技术指标见表15。

三氯化磷含量的测定，根据三氯化磷与水反应产生亚磷酸，用过量的标准碘液将亚磷酸氧化为正磷酸，用硼酸铵中和所产生的碘化氢，剩余的碘用硫代硫酸钠标准溶液滴定，以淀粉为指示剂判断反应的终点。

游离磷含量采用银盐法测定。

表15 工业级三氯化磷 GB 10667—89

指 标	优级品	一级品	合格品
外 观	无色透明或微黄色液体		
三氯化磷含量，%≥	99.0	98.0	95.0
游离磷，%≤	0.0010	0.0080	0.030
沸程 74.5～77.5℃馏出物，%（体积）≥	96.0	95.0	92.0

7.2.5. 包装和贮运

三氯化磷可用清洁干燥的玻璃瓶、铁桶和槽车包装。瓶装每瓶净重25kg，铁桶装净重250kg，槽车包装应涂有“三氯化磷专用”的标志，密封良好。所有包装上均应有明显的“有毒品”及“腐蚀性物品”的标志。应贮存在干燥通风的库房中，不可与易燃品、潮解性物品共贮混运。注意防雨防潮。

7.2.6. 毒性和安全

三氯化磷具有强烈的腐蚀性和刺激性，能使皮肤、眼、粘膜烧伤，吸入时引起肺水肿；大鼠经口 LD_{50} 是550mg/kg，LC_{50} 为104ppm/4h。三氯化磷的 TLV 为 3mg/m³，因此，在生产、包装和使用时均应谨慎操作，加强劳动保护，注意安全。

7.2.7. 用 途

PCl_3 是生产 $POCl_3$、$PSCl_3$、H_3PO_3 的原料，也是制造亚磷酸酯、膦酸酯和磷酸酯的原料。它们用于制造有机磷农药、合成橡胶和塑料的助剂（如抗氧剂、稳定剂、增塑剂、阻燃剂等），以及润滑油添加剂、液压流体。此外，还用于医药工业生产磺胺嘧啶等。

7.3. 五氯化磷

7.3.1. 性 质[59]

五氯化磷 PCl_5，分子量为208.24，为白色或淡黄色的正方晶系晶体，具有刺激性气味。纯品为白色，当部分分解为 PCl_3 和 Cl_2 时呈黄绿色。PCl_5 于160℃时升华，在122.523kPa 压力下于167℃熔化，在200℃时大部分分解为 PCl_3 和 Cl_2。性质见表14。PCl_5 能溶于二硫化碳、四氯化碳和苯甲酰氯。

五氯化磷的性质比较活泼，能和许多物质发生化学反应（见图13）。例如，PCl_5 易吸湿或与水作用剧烈水解，分两步进行。

$$PCl_5+H_2O \longrightarrow POCl_3+2HCl$$
$$POCl_3+3H_2O \longrightarrow H_3PO_4+3HCl$$

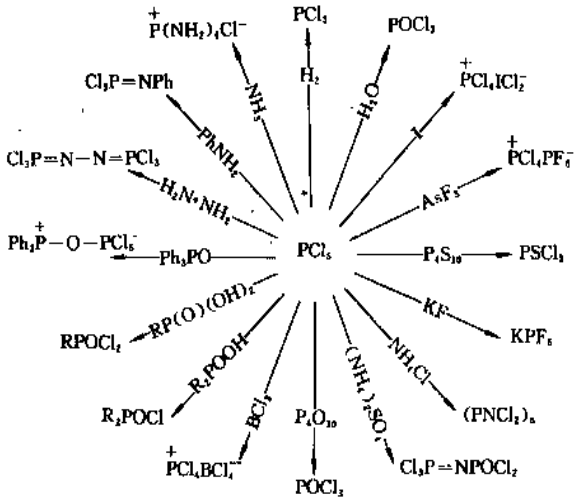


图13　PCl_5 的典型反应

PCl_5 和 SO_2 反应，工业上用来生产二氯亚砜

$$PCl_5+SO_2 \longrightarrow POCl_3+SOCl_2$$

PCl_5 是有机合成中常用的氯化剂，例如

$$PCl_5+CH_3COOH \longrightarrow CH_3COCl+POCl_3+HCl$$
$$PCl_5+ROH \longrightarrow RCl+POCl_3+HCl$$

PCl_5 和各种金属盐形成大量的配合物[50]。如

$PCl_5\cdot MCl_5$　M=Sb、Nb、Ta、Mo、W、V；

$2PCl_5\cdot MCl_4$　M=Ti、Sn、Tl、Zr、Hf、V、Pt；

$PCl_5\cdot MCl_4$　M=Ti、Zr、V、Se、Te；

$PCl_5\cdot 2MCl_4$　M=Ti；

$PCl_5\cdot MCl_3$　M=B、Al、Ga、Ti、Cr、Fe、Au；

$PCl_5\cdot MCl_2$　M=Zn、Hg。

7.3.2. 生产方法

(1) 三氯化磷氯化法　由氯气作用于 PCl_3 制得

$$PCl_3+Cl_2 \longrightarrow PCl_5$$

(2) 黄磷氯化法　在惰性气体中由黄磷和氯气（过量）直接化合。

(3) 由磷酸钙和氯化钾高温反应制得 PCl_5。

$$Ca_3(PO_4)_2+10KCl \xrightarrow{1100℃} 3CaO+5K_2O+2PCl_5$$

工业上皆采用三氯化磷氯化法，具体生产过程分为间歇法和连续法[51]。在间歇法中，PCl_3 先溶于 CCl_4，然后加入带有搅拌和回流冷凝的夹套反应器中，干燥的氯气导入反应器的液面上（导气管的末端不应没入 PCl_3 的液体中，以免被 PCl_5 晶体所堵塞），在液相中生成 PCl_5 结晶。将含有 PCl_5 结晶的 CCl_4 悬浮液过滤、干燥，即为成品。澄清后的 CCl_4 反回反应器。

连续法生产 PCl_5 见图12。PCl_3 由贮罐泵入 PCl_5 反应塔顶向下喷淋，氯气由塔底送入，逆流接触进行氯化反应，生成的 PCl_5 结晶沉于塔底，由出料器送出塔外，经分离、包装，即为成品。

在旋转反应器中由 PCl_3 和 Cl_2 反应可制得用于药物和农药工业的五氯化磷[62]。控制 Cl_2/PCl_3 摩尔比为0.2～0.7，温度低于 PCl_3 的沸点（75.5℃），反应完成后，剩余的 PCl_3 通过蒸馏从反应器中除去。

7.3.3. 用　途

五氯化磷用作有机合成的氯化剂、催化剂，以及用于合成磷腈聚合物、医药、染料等。

7.4. 三卤氧磷

7.4.1. 概　况

三卤氧磷，又称磷酰卤。单式 POX_3（POF_3、$POCl_3$、$POBr_3$、POI_3），混式 POX_2Y（POF_2Cl、$POFCl_2$、POF_2Br、$POFBr_2$、$POCl_2Br$、$POClBr_2$）两种类型。性质见表16。所有三卤氧磷都是化学活性的，易水解，且有毒性。

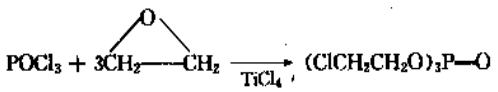
三卤氧磷的制备方法主要有：三卤化磷氧化法；五卤化磷合成法；三氯氧磷卤化法。例如用碘化锂碘化三氯氧磷于1973年首次制得三碘氧磷，但是它的性质报道甚少。

7.4.2. 三氯氧磷

7.4.2.1. 结构和性质　三氯氧磷 $POCl_3$，分子量为153.33，为无色有刺激性臭味的发烟液体，在300℃以上 $POCl_3$ 仍是稳定的，但遇水易水解，最终生成磷酸和盐酸。

电子衍射研究表明，$POCl_3$ 分子为四面体构型，具有 C_{3v} 对称性。由于P—Cl键的高极性和P═O键的高活性，$POCl_3$ 能和许多物质发生化学反应。例如，$POCl_3$ 和醇、酚反应生成磷酸酯。

$$POCl_3+3CH_3OH \longrightarrow (CH_3O)_3P{=}O+3HCl$$
$$POCl_3+3ArOH \longrightarrow (ArO)_3P{=}O+3HCl$$



$POCl_3$ 能和 $AlCl_3$、$TiCl_4$、$NbCl_5$、$TaCl_5$ 等金属盐形成配位化合物，可用于性质相近的金属元素的分离。

7.4.2.2. 生产方法　制备 $POCl_3$ 的方法很多，但

表16 三卤氧磷的物理性质

指 标	POF_3	$POCl_3$	$POBr_3$	POF_2Cl	$POFCl_2$	POF_2Br	$POFBr_2$
登录号	[13478-20-1]	[10025-87-3]	[7789-59-5]	[13769-75-0]	[13769-76-1]	[14014-18-7]	[14014-19-8]
熔点,℃	−68	1.25	56	−96.4	−80.1	−84.8	−117.2
沸点,℃	−40	107	193	3.1	52.9	30.5	110.1
密度,g/cm³		1.68		1.655	1.593	2.099	2.568
蒸发热,kJ/mol	23.1	33.7	40	25.4	31.0	30	31.5
∠X—P—X,°	101	104	108	106	106		
键长,pm							
P=O	155	145	141	155	154		
P—X	151	202	206	151(P—F) 202(P—Cl)	151(P—F) 202(P—Cl)		
键离能 D (P=O) $kJmol^{-1}$	543.1	533.5	522.6				

用于工业的主要有3种。

(1) 三氯化磷氧化法 用干燥纯净的氧气与三氯化磷作用制得三氯氧磷。

$$2PCl_3+O_2 \longrightarrow 2POCl_3$$

其中又分为气相氧化法和液相氧化法。国外多采用液相氧化法。即向加有液态 PCl_3 的反应器底部鼓泡通入氧气,进行液相氧化,在1米深度的反应液中氧的吸收速率实际上能维持恒定,直到在 $POCl_3$ 中仅剩下3~5%PCl_3 为止。铁、铜等杂质能抑制反应的进行。在 PCl_3 中溶解的少量磷对反应没有影响。

三氯化磷氧化法可连续生产、反应条件温和,20~50℃时纯氧就能与 PCl_3 迅速反应,产品质量好,产率高。

最近,欧洲专利[98]介绍了 Albright and Wilson 公司开发的在湍流混合器中由黄磷、氯气和氧气直接生产 $POCl_3$ 的方法,即把黄磷加到由 PCl_3、$POCl_3$ 和多氯化磷混合物组成的循环液中,通入氯和氧气,得到反应生成物。反应器的湍流雷诺数大于2000。冷却反应物,其中一部分进入再循环,作为液体介质与另外的黄磷混合。大部分作为产物从反应器中分离出来。

(2) 三氯化磷氯化水解法 以 PCl_3 滴水通氯制得 $POCl_3$。

$$PCl_3+Cl_2 \longrightarrow PCl_5$$
$$PCl_5+H_2O \longrightarrow POCl_3+2HCl$$

$$PCl_3+Cl_2+H_2O \longrightarrow POCl_3+2HCl$$

工程流程如图14[64]。由三氯化磷计量槽将一定量的 PCl_3 放入反应罐中,通入氯气并同时滴加水进行氯化水解反应,控制氯水比为3.94左右,通氯和滴水速度分别为30~35 kg/h和6.25~8.8kg/h。其通氯量=PCl_3投入量×0.516,滴水量=PCl_3 投入量×0.13。通氯滴水操作要求均匀,氯气压力始终保持在0.2MPa以下。通氯量每

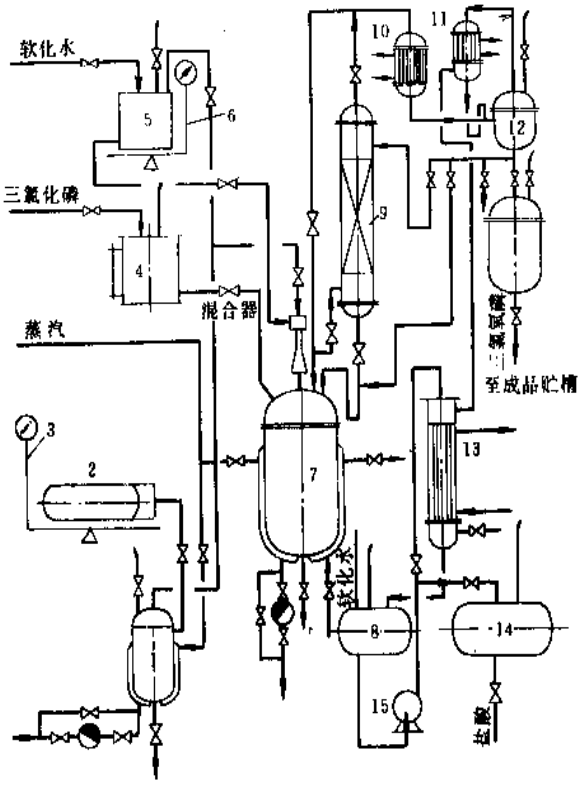


图14 三氯化磷氯化水解法制五氯氧磷工艺流程
1—氯气化器;2—液氯瓶;3—液氯磅秤;
4—三氯化磷计量罐;5—水贮槽;6—水磅秤;
7—反应罐;8—盐酸循环槽;9—精馏塔;
10—冷凝器;11—氯化氢冷却器;12—气液分离器;
13—降膜吸收器;14—盐酸贮槽;15—盐酸泵

半小时记录一次，核算通氯速度和氯水比，以便及时调整。

反应罐中产生的$POCl_3$蒸气进入精馏塔底，塔顶汽相经冷凝器冷凝、气液分离，全部回流于精馏塔内。待回流液变成无色及塔顶温度在105℃左右时，将部分回流液引入成品贮槽作为成品。

反应生成的氯化氢经冷却器冷却回收其夹带的PCl_3和$POCl_3$，再经降膜吸收器水吸收副产盐酸。

氯化水解法工艺简单，控制容易，操作平稳，投资少。目前国内企业大多采用此法。

(3) 五氯化磷合成法　由五氯化磷和五氧化二磷固相混合，缓慢加热反应制得。

$$3PCl_5+P_2O_5 \longrightarrow 5POCl_3$$

在间歇法中，固体完全转化为液体，然后蒸馏得到成品。

在工业生产中，可通过分散在三氯化磷中的五氧化二磷料浆的氯化来完成。工艺过程为[65]：在搪瓷反应罐中投入计量的PCl_3和P_2O_5，控制PCl_3与P_2O_5摩尔比为3:1，搅拌加热使之形成均匀料浆，并迅速通入氯气。用夹套冷却水排除反应产生的热量。整个反应温度控制在75～110℃，反应时间7～20h，产率95%（以PCl_3计）。

对于$POCl_3$的净化，美国孟山都公司采用臭氧处理法。例如含0.1%PCl_3的$POCl_3$，用含0.625g/L臭氧的氧气于24～26℃常压处理10min，检测不出PCl_3。德国拜尔公司将含有少量有机质的$POCl_3$蒸发，在$POCl_3$蒸气中加入氧气，其量占气体量的0.05～10%，令气体通过加热(110～130℃)的活性炭床层，从而除去少量有机杂质和三氯化磷[66]。日本采用蒸馏法制取电子材料加工用的高纯$POCl_3$[67]：在常压下，在馏出温度为105～107℃时进行蒸馏，可除去98%以上的砷（As<1ppm）。在蒸馏瓶中加入适量铜粉可除去微量的硫，这样可制得纯度为99.9999%的$POCl_3$。

7.4.2.3.　主要技术经济指标

原材料	氯化水解法	三氯化磷氧化法
PCl_3（≥98.5%），t/t	1.035	0.90～0.95
液氯（≥99.5%），t/t	0.475	
氧气（≥98%），t/t		0.115
水（软化水），t/t	0.14	
煤，t/t	0.700	
电，kW·h/t	50	

7.4.2.4.　产品规格和分析方法　对于工业级三氯氧磷，中国有关的企业标准见表17。

7.4.2.5.　包装和贮运　三氯氧磷属一级无机酸性腐蚀物品，可用玻璃瓶或塑料桶包装，每桶净重25kg，外套木框架。包装上应有明显的“有毒品”和“腐蚀性物品”标志。应贮存在干燥通风的库房中，不可与易燃品、潮解性物品共贮混运。

表17　三氯氧磷的企业标准　沪Q/HG 11-017-82

指标名称	指　标
外观	无色透明液体
三氯氧磷含量，%≥	99
三氯化磷含量，%≤	0.2
馏程（105～109℃），%≥	97

7.4.2.6.　毒性和安全　三氯氧磷极易挥发，其蒸气对眼、皮肤、粘膜有刺激性，直接与液体接触时能引起严重的烧伤。若不慎触及皮肤时应立即用肥皂水清洗。大白鼠经口LD_{50}为380mg/kg，LC_{50}为48ppm/4h。搬运工作人员应穿工作服，戴口罩和橡皮手套。

失火时可用黄砂、二氧化碳灭火机扑灭，不可用水！

7.4.2.7.　用途　三氯氧磷是合成磷酸酯类增塑剂和阻燃剂的重要原料，也大量用于农药、医药、染料等合成。

例如，1990年日本三氯氧磷的消费量61.7%用于生产磷酸酯类增塑剂，13%用于医药，11.5%用于有机磷农药生产，其他用途占12.5%。

7.5.　三卤硫磷

7.5.1.　概　况

三卤硫磷亦称硫代磷酰卤，均式PSX_3（PSF_3、$PSCl_3$、$PSBr_3$、PSI_3）混式PSX_2Y（PSF_2Cl、$PSFCl_2$、PSF_2Br、$PSFBr_2$）两种类型，物理性质见表18。其中具有工业用途的是$PSCl_3$。

三卤硫磷的分子结构与三卤氧磷相似，均具有四面体构型。但由于PSX_3中P═S键极性要小些，因而PSX_3活性比POX_3要低。

7.5.2.　三氯硫磷

7.5.2.1.　性质　三氯硫磷$PSCl_3$，分子量为169.40，为无色发烟液体，性质见表18，能溶于苯、二硫化碳和四氯化碳。$PSCl_3$在水中缓慢水解，生成二氯硫代磷酸，最终生成H_3PO_4、HCl和H_2S（取决于反应的条件）。

$$PSCl_3+H_2O \longrightarrow HOP(S)Cl_2+HCl$$
$$PSCl_2+4H_2O \longrightarrow H_3PO_4+3HCl+H_2S$$

$PSCl_3$与NaOH溶液共煮时生成硫代磷酸钠，与ROH反应生成ROP(S)Cl_2，只有在醇盐或在碱存在下与过量的ROH反应才得到$(RO)_3PS$。

表18 三卤硫磷的物理性质

指 标	PSF_3 [2404-52-6]	$PSCl_3$ [3982-91-0]	$PSBr_3$ [3931-89-3]	PSF_2Cl [2524-02-9]	$PSFCl_2$ [2523-93-5]	PSF_2Br [13706-09-7]	$PSFBr_2$ [13706-10-0]
熔点,℃	−148.8	−36.2	39	−155.2	−96.0	−136.9	−75.2
沸点,℃	−52.9	−125	175(分解)	6.3	64.7	35.5	125.3
密度,g/cm³		1.668					
蒸发热,kJ/mol	19.8			23.9	28.8	28.3	34.9
∠X-P-X,°	100	102	106				
键长,pm							
P═S	187	190	189			187	187
P—X	153	202	213			145(P—F) 214(P—Br)	150(P—F) 218(P—Br)
键离能 D (P═S) kJmol⁻¹		255.2					

7.5.2.2. 生产方法 工业上是用硫黄和三氯化磷直接反应制得 $PSCl_3$。

$$PCl_3+S \longrightarrow PSCl_3$$

将熔融硫黄和三氯化磷在反应器中于180℃反应，投料比 S∶PCl_3=1∶4.3（重量）。若用碱或碱土金属硫化物作催化剂，在150～160℃下反应几小时就可完成。用 $AlCl_3$ 作催化剂，在可比条件下，反应温度为115℃。生成的三氯硫磷由反应器连续蒸出，经回流冷凝，即得成品，产率98%。

此外，工业上也采用五氯化磷和五硫化二磷反应制得三氯硫磷。

7.5.2.3. 原材料消耗

三氯化磷（PCl_3，97%） t/t 0.812

硫黄（S，97.5%） t/t 0.206

7.5.2.4. 用途 三氯硫磷用于有机磷农药的中间体和其它含磷和含硫有机化合物的合成。

8. 磷的含氧酸

8.1. 概 况

磷可以形成不同氧化态的含氧酸，如次磷酸 H_3PO_2、亚磷酸 H_3PO_3、正磷酸 H_3PO_4、其中正磷酸又可以在一定条件下缩合成各种聚磷酸。

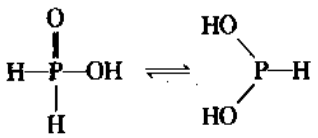
正磷酸是P（Ⅴ）的含氧酸，性质最稳定，是工业上生产和应用最多磷的含氧酸。次磷酸和亚磷酸由于其稳定性较差，加工合成工艺较复杂，因而发展较慢。近20年来，由于次亚磷酸及其盐的一些重要实际应用和潜在发展趋势，正引起人们的极大关注，可以相信次亚磷酸的生产和消费市场将会不断扩大和发展。

8.2. 次磷酸

8.2.1. 结构和性质[68]

次磷酸 H_3PO_2 [6303-21-5]，分子量为65.97，无色易潮解的晶状固体，熔点为26.5℃，在133℃以上时分解为磷酸、亚磷酸、磷化氢和氢。无水次磷酸结晶在常温下是稳定的，在干燥的空气中放置3个月后无变化。

H_3PO_2 为四面体构型，两个氢原子直接与中心磷原子键合，另一个氢原子与氧原子相连，已为X射线衍射和红外光谱所证实，所以 H_3PO_2 是一元酸。次磷酸虽存在下列互变异构[69]，但平衡强烈偏向左边，平衡常数 $K=[(H_3PO_2)_2]/[(H_3PO_2)_1]\doteq10^{-12}$。



(1) (2)

次磷酸的化学性质主要表现为：

(1) H_3PO_2 是中强的一元酸，其电离常数 $K_a=8.5\times10^{-2}$，可以和碱作用形成一系列的盐。例如，$NaH_2PO_2\cdot H_2O$，$Co(H_2PO_2)_2\cdot H_2O$，$Pb(H_2PO_2)_2$ 等。

(2) 次磷酸及其盐的强还原性，能将铜、镍、汞等金属盐还原为相应的金属（见9.2.1.）。

8.2.2. 生产方法

工业上是将黄磷与热沸的石灰料浆在惰性气氛中反应生成次磷酸钙 $Ca(H_2PO_2)_2$ [1789-79-9]，还产生亚磷酸钙 $CaHPO_3$ [21056-98-4]，PH_3 和 H_2。

$$P_4+2Ca(OH)_2+4H_2O \longrightarrow 2Ca(H_2PO_2)_2+2H_2\uparrow$$

$$P_4+2Ca(OH)_2+2H_2O \longrightarrow 2CaHPO_3\downarrow+2PH_3\uparrow$$

过滤除去亚磷酸钙和过量的氢氧化钙等沉淀物，滤液经减压蒸发浓缩、结晶，得到较纯净的次磷酸钙，然后溶于水和稀硫酸进行复分解反应制得次磷酸。

要制备少量纯净的次磷酸可用碘氧化磷化氢。

$$PH_3+2I_2+2H_2O \longrightarrow H_3PO_2+4HI$$

反应可以定量地进行，在5.34kPa下减压蒸馏除去HI，可以得到纯净的H_3PO_2产物。

8.2.3. 用　途

次磷酸及其盐主要用作还原剂、聚合物的抗氧剂以及医药工业。

8.3. 亚磷酸

8.3.1. 性　质

亚磷酸H_3PO_3[13598-36-2]，分子量为81.96，白色晶状固体，有大蒜味，相对密度为1.651（21.2℃），熔点73.6℃。通常亚磷酸是相当稳定的，在无水条件下加热至180℃以上时分解为正磷酸和磷化氢；有水存在时，则形成正磷酸并放出氢气。在一定条件下加热至110℃时则脱水形成焦亚磷酸。

亚磷酸易吸湿潮解，极易溶于水（20℃时，100g水中能溶解425g亚磷酸）。

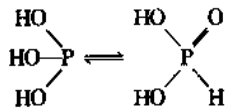
H_3PO_3包含四面体构型的阴离子HPO_3^{2-}，其中一个氢原子直接与磷原子键合，另外两个氢氧基与磷原子相连，这已由IR、X射线衍射和^{31}P-NMR光谱所证实，所以H_3PO_3是二元酸，$K_1=1.6\times10^{-2}$，$K_2=7.0\times10^{-7}$。

亚磷酸能被稀硝酸、卤素和其他氧化剂氧化成正磷酸，但空气中的氧不能氧化纯的亚磷酸，除非碘和光照存在时反应才能进行。

H_3PO_3能和HCHO、NH_4Cl进行反应生成丙烯酰氧基四甲基哌淀（ATMP），它是一种良好的水处理剂。

$$3H_3PO_3+3HCHO+NH_4Cl \longrightarrow N[CH_2P(O)(OH)_2]_3+HCl+3H_2O$$

应该指出，亚磷酸也存在互变异构现象，



但平衡强烈偏向右边。

8.3.2. 生产方法

工业上生产亚磷酸主要有3种方法。

(1) 三氯化磷水解法

$$PCl_3+3H_2O \longrightarrow H_3PO_3+3HCl$$

具体生产方法有多种：将三氯化磷和适量的水在76℃下进行水解；将三氯化磷、水和水蒸汽在140～160℃进行水解反应。也可以在氮气流中向反应器喷射三氯化磷，在185～190℃和过量水蒸气反应，并在166℃脱水脱盐酸，制得较纯的亚磷酸。

(2) 亚磷酸盐法　利用黄磷-石灰乳法生产次磷酸时的副产品亚磷酸钙，用硫酸处理，除去硫酸钙沉淀，滤液经精制、浓缩、结晶可制得亚磷酸。

若加入足量的碳酸钠于亚磷酸钙料液中，使其转化为碳酸钙沉淀，并除去铁、铝、镁等其他杂质，所得的亚磷酸钠通过H-型离子交换树脂制得亚磷酸。

(3) 三氧化二磷水合法　利用黄磷和适量空气在700℃以上进行气相氧化连续制备三氧化二磷，后者溶于水可制得亚磷酸。

8.3.3. 产品规格和分析方法

中国工业级亚磷酸的企业标准见表19。亚磷酸含量可用碘量法测定。

表19　亚磷酸的企业标准

指标名称	指　标
亚磷酸(H_3PO_3)，%≥	98
磷酸盐(PO_4^{3-})，%≤	0.1
氯化物(Cl^-)，%≤	0.01
硫酸盐(SO_4^{2-})，%≤	0.006
重金属(Pb)，%≤	0.001
铁(Fe)，%≤	0.0008
水溶解试验	清亮无色

8.3.4. 包装和贮运

亚磷酸采用内衬两层塑料袋外用纤维板圆桶包装，每桶净重25kg或50kg。包装上应有明显的"腐蚀性物品"标志。应贮存在干燥通风的库房中，防止雨淋。搬运时应轻装轻卸。

8.3.5. 用　途

亚磷酸是合成工业水处理剂，聚合物稳定剂以及农药的中间体原料。

8.4. 磷　酸

见磷酸、磷酸盐和磷肥条目。

8.5. 聚磷酸

见磷酸、磷酸盐和磷肥条目。

8.6. 取代磷酸

取代磷酸可以看作是正磷酸$(HO)_3PO$中的氢氧根被X取代所形成的衍生物，通常主要是一取代物$(HO)_2P(O)X$和二取代物$(HO)P(O)X_2$。式中X=H、F、NH_2、R、Ar等。若X为氢时就形成低含氧酸——次磷酸或亚磷酸，从这个意义上说，次磷酸或亚磷酸是特殊的一类取代酸。表20列出了一些取代磷酸的离解常数。

表20 取代磷酸的离解常数

	pK_1	pK_2	pK_3
$(HO)_3PO$	2.0	6.8	12.3
$(HO)_2P(O)NH_2$	3.0	8.15	
$(HO)_2P(O)Me$	2.3	7.9	
$(HO)_2P(O)H$	1.3	6.7	
$(HO)_2P(O)(OOH)$	1.1	5.5	12.8
$(HO)_2P(O)F$	0.55	4.8	
$(HO)P(O)(NH_2)_2$	4.8		
$(HO)P(O)Me_2$	3.1		
$(HO)P(O)H_2$	1.1		

取代磷酸的制备除了经典的Stoke法外，对于不同的取代磷酸采用相应的制法。例如一氟磷酸采用五氧化二磷和69%氢氟酸反应制得；而一氟磷酸和三氟氧磷在无水条件下，于106℃时反应制得二氟磷酸。

$$P_4O_{10}+4HF+2H_2O \longrightarrow 4(HO)_2P(O)F$$
$$(HO)_2P(O)F+POF_3 \longrightarrow 2(HO)P(O)F_2$$

氨基磷酸可用氨基磷酸氢铵和高氯酸反应制得。

$$NH_4HPO_3NH_2+HClO_4 \longrightarrow H_2PO_3NH_2+NH_4ClO_4$$

9. 磷的含氧酸盐

9.1. 概 况

磷的含氧酸盐包括次磷酸盐、亚磷酸盐和正磷酸盐。正磷酸盐可以广义地认为是由磷氧四面体(PO_4)组成的化合物。正磷酸盐和聚磷酸盐见磷酸、磷酸盐和磷肥。

(1) 线型聚磷酸盐，通式为$M_{n+2}P_nO_{3n+1}$ $(n=2\sim10^5)$，线型链状结构。

(2) 偏磷酸盐，通式为$(MPO_3)_n$，环状结构。

(3) 超磷酸盐，通式为$M_{n+2m}P_nO_{3n+m}\left(1\leqslant m<\frac{n}{2}\right)$，笼状或片状三维结构。

相对于正磷酸盐而言，次磷酸盐和亚磷酸盐品种较少，工业生产规模亦较小，但由于它们具有一些不可替代的重要应用，例如作为化学镀镍的还原剂，聚合物的抗氧剂和稳定剂，正引起人们的极大兴趣，而且新的应用领域还在不断开发出来。可以相信，次亚磷酸盐必将在磷的含氧酸盐中占有其应有的位置。

9.2. 次磷酸盐

9.2.1. 概 况

目前已制得多种次磷酸盐，如$NaH_2PO_2\cdot H_2O$，$Zn(H_2PO_2)_2\cdot H_2O$，$Mn(H_2PO_2)_2\cdot H_2O$。除铅盐外，几乎都含有结晶水，都易溶于水。

次磷酸盐的重要性质是具有强还原性，特别是在碱性溶液中，可由有关标准电极电位清楚看出：

酸性溶液中

$$H_3PO_3+2H^++2e \longrightarrow H_3PO_2+H_2O \quad \varphi_A^\ominus=-0.499V$$

碱性溶液中

$$HPO_3^{2-}+2H_2O+2e \longrightarrow H_2PO_2^-+3OH^- \quad \varphi_B^\ominus=-1.565V$$

次磷酸盐可将$AgNO_3$、$NiCl_2$、$CuSO_4$、$HgCl_2$等金属盐还原为相应的金属。例如

$$Ni^{2+}+H_2PO_2^-+H_2O \longrightarrow H_2PO_3^-+2H^++Ni$$

因此次磷酸盐用作化学镀镍的还原剂。

次磷酸盐可以和一些金属盐形成化学式为$MZn(H_2PO_2)_3$的八面体构型配合物（M=Mg、Cu、Fe、Ni、Zn）。所以次磷酸盐常用作肉制品中替代亚硝酸盐作为防腐剂，一方面由于次磷酸盐络合金属离子，抑制其催化氧化，而且次磷酸盐本身就作为抗氧剂，另一方面又可避免有毒的亚硝胺的生成。

9.2.2. 次磷酸钠

9.2.2.1. 性质 次磷酸钠$NaH_2PO_2\cdot H_2O$ [7681-53-0]，分子量为105.96，无色单斜晶体，相对密度1.388，易潮解，易溶于水、乙醇和甘油。在水中的溶解度（g/100gH_2O），25℃和100℃时分别为100和66.70。在干燥状态下保存时较为稳定，强热时发生分解。

$$4NaH_2PO_2 \longrightarrow Na_4P_2O_7+2PH_3+H_2O$$

次磷酸钠为强还原剂，能还原金、银、铂、汞、铜、镍盐为相应的金属。

9.2.2.2. 生产方法 工业上常采用复分解法生产次磷酸钠。具体生产过程分为一步法和两步法[70]。

一步法 将黄磷在惰性气体（N_2）中与石灰乳和纯碱溶液混合加热反应。反应结束后过滤除去碳酸钙和亚磷酸钙等沉淀物，滤液为NaH_2PO_2，通入CO_2以除去溶解在其中的$Ca(OH)_2$，过滤，滤液减压浓缩，最后得到

$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ 晶体。

两步法　在惰性气体中，黄磷和消石灰在反应器中于98℃下，反应生成次磷酸钙，然后和碳酸钠进行复分解反应制得次磷酸钠。其反应式为：

$$2P_4+3Ca(OH)_2+6H_2O \longrightarrow 3Ca(H_2PO_2)_2+2PH_3$$
$$CO_2+Ca(OH)_2 \longrightarrow CaCO_3+H_2O$$
$$Ca(H_2PO_2)_2+Na_2CO_3 \longrightarrow 2NaH_2PO_2+CaCO_3$$

工艺过程见图15。

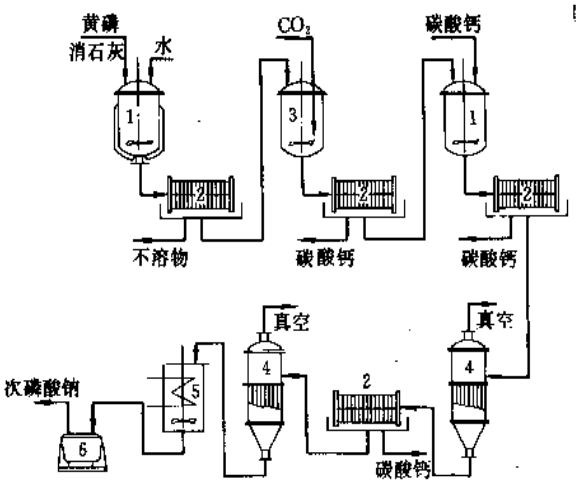


图15　复分解法生产次磷酸钠流程
1—反应器；2—压滤机；3—碳化器；
4—蒸发器；5—结晶器；6—分离机

由于黄磷和石灰乳液的反应属多相反应，为缩短反应时间，黄磷应分散得很细，可采用高速搅拌反应器，必要时可加入分散助剂。反应中有 PH_3 气体产生，应加强劳动保护。

尾气为 PH_3 和 H_2 的混合气体，其中含有少量的 P_2H_4 和元素磷，可用管道送至燃烧室，燃烧成 P_4O_{10} 制 H_3PO_4；也可用 H_2O_2 将副产的 PH_3 氧化成 H_3PO_2，然后再转变为 NaH_2PO_2。

两步法工艺流程较长，所得次磷酸钠溶液浓度低，蒸发能耗高。一步法可以制得较浓的次磷酸钠溶液，产率较高，所以现在多采用一步法。例如，美国斯托弗公司采用电子计算机控制的一步法工艺，即元素磷与烧碱和石灰乳进行一步法连续生产，纯次磷酸钠溶液送至连续结晶器结晶。全部生产过程由电子计算机控制，所得次磷酸钠纯度超过99%。是当今生产次磷酸钠最有前途的方法。

原民主德国彼斯特里茨（Piestritz）工厂磷分厂用汛磷替代黄磷生产次磷酸钠，称为彼斯特里茨法。该法可用老化后的汛磷，不用进行预处理，直接与NaOH和 $Ca(OH)_2$ 混合物进行反应，不用再加分散剂，也不要高速搅拌设备。这是次磷酸钠制备技术的一个重要起步。

9.2.2.3.　原材料消耗　复分解法：

黄磷（P_4，99%）	t/t	0.70
石灰（CaO，65%）	t/t	3.0
纯碱（Na_2CO_3，98%）	t/t	0.80
二氧化碳	t/t	0.10

9.2.2.4.　产品规格和分析方法　中国次磷酸钠的企业标准见表21。次磷酸钠含量测定采用碘量法。

表21　次磷酸钠企业标准

指标名称	指标
次磷酸钠（$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$），%≥	98
亚磷酸盐（$Na_2HPO_3 \cdot 5H_2O$），%≤	1.8
钙（Ca），%≤	0.05
硫酸盐（SO_4^{2-}），%≤	0.1
铁（Fe），%≤	0.002
pH值	5.5～8.5
透明度	合格

9.2.2.5.　包装和贮运　次磷酸钠采用内衬塑料袋外套塑料编织袋包装，每袋净重35kg。应贮存在干燥阴凉通风的库房中。贮运时要防热防曝晒和防潮防雨淋。装卸时应轻拿轻放，以免包装破裂。

9.2.2.6.　用途　次磷酸钠常用于金属和塑料化学镀镍的还原剂，以及医药等。例如，美国次磷酸钠消费量的95%用于化学镀镍，其余5%用于制造精细化学品和医药。中国次磷酸钠大部分是出口，少量国内自用。

9.3.　亚磷酸盐

9.3.1.　性　质

由于亚磷酸是二元酸，相应地可以形成两种类型的盐：MH_2PO_3 和 M_2HPO_3。一些典型的晶态亚磷酸盐为：

$Li_2HPO_3 \cdot 2H_2O$　$MgHPO_3 \cdot 6H_2O$　KH_2PO_3

$Na_2HPO_3 \cdot 5H_2O$　$CuHPO_3 \cdot 2H_2O$　$NaH_2PO_3 \cdot 2\frac{1}{2}H_2O$

$CaHPO_3 \cdot H_2O$　$BaHPO_3$　$PbHPO_3$

$CrHPO_3 \cdot H_2O$　$SnHPO_3$　$Mn(HPO_3)_2$

通常，亚磷酸盐是稳定的，加热时分解为磷酸盐，放出磷化氢。

$$8Na_2HPO_3 \xrightarrow{\triangle} 2PH_3+4Na_3PO_4+Na_2P_2O_7+H_2O$$

亚磷酸盐具有强还原性，特别是在碱性溶液中。有关电对的标准电极电位为：

酸性溶液中：

$$H_3PO_4+2H^++2e\longrightarrow H_3PO_3+H_2O \quad \varphi_A^{\ominus}=-0.28V$$

碱性溶液中

$$PO_4^{3-}+2H_2O+2e\longrightarrow HPO_3^{2-}+3OH^- \quad \varphi_B^{\ominus}=-1.05V$$

亚磷酸盐能还原银、汞、铜盐为相应的金属。例如，当 $AgNO_3$ 溶液和 Na_2HPO_3 反应时，首先形成白色 Ag_2HPO_3 沉淀，后者迅速转变成银和磷酸。

$$2AgNO_3+Na_2HPO_3\longrightarrow Ag_2HPO_3\downarrow+2NaNO_3$$
$$H_2O+Ag_2HPO_3\longrightarrow 2Ag\downarrow+H_3PO_4$$

9.3.2. 生产方法

亚磷酸盐的生产方法主要有两种。

(1) 亚磷酸和碱中和反应　在 H_3PO_3 溶液中加入化学计量的 NaOH 溶液中和，控制 PH 为 4.6，将此溶液浓缩，可以得到 $NaH_2PO_3\cdot 2\frac{1}{2}H_2O$ 晶体。

如在 CH_3COOH 催化下，将 PbO 用水调成浆状，在不断搅拌下加入计量的 H_3PO_3，可制得二盐基亚磷酸铅：

$$3PbO+H_3PO_3\xrightarrow{HAc}2PbO\cdot PbHPO_3\cdot\frac{1}{2}H_2O+\frac{1}{2}H_2O$$

再经离心分离、干燥即得成品，可作为 PVC 的稳定剂。

(2) 复分解反应　例如将生产次磷酸的副产品亚磷酸钙和硫酸钠作用可以制得亚磷酸钠。

9.3.3. 用　途

亚磷酸盐用作还原剂和聚合物的稳定剂。

9.4. 取代磷酸盐

9.4.1. 概　况

顾名思义，取代磷酸盐即为取代磷酸所形成的盐，从广义上讲，可以认为是磷氧四面体 (PO_4) 中的部分氧原子被 X (X=H、F、NH_2、R、Ar 等) 取代所形成的盐。由于取代磷酸盐比相应的取代磷酸稳定，而且容易制备，因而它们的结构和性质都已被研究和表征。例如，氟磷酸盐晶体结构和相应的硫酸盐相似，如 K_3PO_3F 和 K_2SO_4 相似，$CuPO_3F\cdot 5H_2O$ 和 $CuSO_4\cdot 5H_2O$ 相似，而且大多数取代磷酸盐易吸湿水解，氨基磷酸盐还能吸收 CO_2，因此应保存在密闭的容器中。

9.4.2. 氟磷酸盐

氟磷酸盐通常有一氟磷酸盐 M_2PO_3F 和二氟磷酸盐 MPO_2F_2，主要为铵盐、钾盐和钠盐；多为无色晶体，易溶于水，水溶液呈中性，水解时生成正磷酸盐。

氟磷酸盐通常由五氧化二磷和氟化物熔融反应制得：

$$P_4O_{10}+6NH_4F\longrightarrow 2NH_4PO_2F_2+2(NH_4)_2PO_3F$$

其中一氟磷酸铵用乙醇萃取分离。

三偏磷酸钠和氟化钠加热反应可制取一氟磷酸钠：

$$Na_3P_3O_9+3NaF\longrightarrow 3Na_2PO_3F$$

在氟磷酸盐中以一氟磷酸盐最为重要。例如，一氟磷酸钠 (Na_2PO_3F) 和一氟磷酸锡 ($SnPO_3F$) 用于牙膏中防止龋齿，一氟磷酸钾 (K_2PO_3F) 用于金属表面钝化处理优于铬酸盐，而且毒性小。

9.4.3. 硫代磷酸盐

硫代磷酸盐有一硫代磷酸盐 M_3PO_3S、二硫代磷酸盐 $M_3PO_2S_2$、三硫代磷酸盐 M_3POS_3 和四硫代磷酸盐 M_3PS_4。其稳定性顺序为：

$$M_3PO_3S>M_3PO_2S_2>M_3POS_3>M_3PS_4$$

例如在钠盐中，Na_3PO_3S 是最稳定的，无水 Na_3PO_3S 在空气或氧中加热至 100℃仍是稳定的。晶体 $Na_3PO_3S\cdot 10H_2O$ 加热时失去部分结晶水，然后溶解在剩余结晶水中，部分发生水解。

硫代磷酸盐的制备方法概括为 3 种。

(1) 三氯硫磷法　将化学计量的 $PSCl_3$ 和 NaOH 溶液在 105℃加热反应生成 $Na_3PO_3S\cdot 10H_2O$。

$$PSCl_3+6NaOH\longrightarrow Na_3PO_3S+3NaCl+3H_2O$$

用乙醇沉淀出一硫代磷酸钠，产率约 90%。

(2) 硫化钠法　三偏磷酸钠和硫化钠按摩尔比1∶3混合在氮气流中于 500～550℃熔融反应，可制得一硫代磷酸钠。

$$Na_3P_3O_9+3Na_2S\longrightarrow 3Na_3PO_3S$$

(3) 五硫化二磷法　将 P_4S_{10} 和 NaOH 溶液在 50℃加热反应，则主要产物是二硫代磷酸钠。

$$P_4S_{10}+10NaOH\xrightarrow{50℃}4Na_3PO_2S_2+2H_2S+4H_2O$$

若反应在室温 (20℃) 时进行，则生成二硫代磷酸钠和三硫代磷酸钠的混合物。

$$P_4S_{10}+12NaOH\longrightarrow 2Na_3PO_2S_2+2Na_3POS_3+6H_2O$$

若在氨化介质中由 P_4S_{10} 和 $ZnSO_4$ 反应可制得二硫代磷酸锌 $Zn_3(PO_2S_2)_2$。

硫代磷酸钠可以作为稀有金属选矿的捕收剂。二硫代磷酸锌、钡盐可作为抗氧剂、抗磨剂和极压剂等。

表22　8种主要无机磷化工产品的产量

产品名称	历年产量，t（实物）					1980～1991年平均年递增率，%
	1980	1985	1989	1990	1991	
黄磷	42429.00	75845.00	131841.00	158894.00	176131.00	13.81
赤磷	919.00	3288.00	3260.00	3456.00	1603.45	5.19
磷酸	36692.00	86869.00	153137.00	183156.00	230708.00	18.20
五硫化二磷	21180.00	8615.00	25526.00	30115.00	22196.00	0.40
磷酸三钠	19634.00	26231.00	34833.00	21925.00	23304.00	1.57
六偏磷酸钠	3036.00	4353.00	5506.00	4959.00	5094.00	4.82
三氯化磷	66490.00	74564.00	121238.00	137010.00	153740.00	7.92
三聚磷酸钠	34627.00	101099.00	161927.00	200803.00	227411.00	18.66

9.4.4. 氨基磷酸盐

氨基磷酸盐主要有一氨基磷酸盐 $MHPO_3NH_2$ 和 $M_2PO_3NH_2$ 以及二氨基磷酸盐 $MPO_2(NH_2)_2$。其中钠、钾、铵盐为无色晶体，易溶于水，在湿空气中加热生成焦磷酸盐。例如，

$$2Na_2PO_3NH_2 \xrightarrow{450℃} Na_4P_2O_7+2NH_3$$

氨基磷酸盐的简便制法是用 $POCl_3$ 和氨水直接反应。

$$POCl_3+5NH_3+2H_2O \xrightarrow{冰} NH_4HPO_3NH_2+3NH_4Cl$$

用乙醇沉淀出氨基磷酸铵，产率达60%。

此外，由五氧化二磷和氨基化钠直接化合可制得一氨基和二氨基磷酸钠。

氨基磷酸铵盐（$NH_4HPO_3NH_2$）可作为无机阻燃剂，氨基磷酸钾盐（$KHPO_3NH_2$，$K_2PO_3NH_2$）是高效氮磷钾复合肥料。

10. 经济状况

据报道[71]，1989年全世界无机磷化合物的生产能力约2400kt，其中元素磷（主要是黄磷）约180kt，无机磷化物50kt，工业磷酸（不包括肥料级磷酸）560kt，三聚磷酸钠及其它钠盐500kt，钾、铵、镁、铝盐共计100kt，饲料添加剂用磷酸钙盐1000kt。从总体上看，全世界无机磷化合物生产量平均每年以约3%的速率增长。

中国1989年磷酸盐行业（包括无机磷化物）总生产能力154.6kt，实际产量78.96kt，产量为无机盐总产量的11.44%，品种数为无机盐品种的11.6%，总产值（按现价计）34.07亿元，占无机盐总产值105亿元的32.5%，为化学工业总产值的2.35%。1991年的总生产能力为214.9kt，实际产量98kt，总产值（按90年不变价计）为47亿元，与1989年相比，平均年递增率为24.7%[72]。中国生产的无机磷化合物品种近50种，其中8种主要无机磷化工产品的历年产量见表22[73]。

参考文献

[1] Corbridge, D. E. C., "Phosphorus —— An Outline of Its Chemistry, Biochemistry and Technology", 3rd ed., p. 57, Elsevier, Amsterdam-Oxford, 1985.

[2] 日本化学会编，曹志民等译，《无机化合物合成手册》，459页，化学工业出版社，北京，1983年。

[3] 化学工业部天津化工研究院等编，《化工产品手册·无机化工产品》，333页，化学工业出版社，北京，1982年。

[4] 同[2]，451页。

[5] JP 86408 (1986), Koto, Nobuhiko et al. (Mitsui Toatsu Chemical, Inc.); CA105: 99946j.

[6] 同[1]，p. 737.

[7] Stelzer, O., *Topics Phos. Chem.*, **9**, 1(1977).

[8] Divaira, M., Sacconi, L., *Angew. Chem.*, **21**, 330(1982).

[9] US 4101565(1978), Poist, J. E. (Celanese Crop.).

[10] US 3968147(1976), Solodar A. J. (Monsanto Co.).

[11] 贡长生，邝生鲁，天然气化工，**15**(3)，57(1990)。

[12] DD 200422(1983), Kurze, R., u. a., CA99: 124975K.

[13] JP 49608(1983), (Nippon Chemical Industrical Co. Ltd.).

[14] Акишиев Н. Н. Идр, *Химия* Высоких Энергий, **18**(1), 63(1984).

[15] Allen, D. W., *Organophosphorus Chem.*, **16**, 1(1986).

[16] Singler, R. E. et al., *Polym. Eng. Sci.*, **15**(12), 321 (1975).

[17] Allcock, H. R., "Inorganic and Organometallic Polymer." ACS Symp. Ser. 360, 250(1988).

[18] Neilson, R. H. et al., *Chem. Rev.*, **88**(3), 541(1988).

[19] Borisov, E., Nifatev, E. E., *Russ. Chem. Revs.*, **46**, 842(1977).

[20] 同[1]，pp. 307～311.

[21] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 17, pp 523～526, (1982).

[22] US 3347643(1967), Nielsen, M. L. (Monsanto Co.).

[23] US 3367750(1968), Dexter, T. H., Jaszka, D. J. (Hooker Chemical Crop.).

[24] EP 177370 (1986), Klobucar, W. D., et al. (Ethyl Crop.).

[25] US 3359080(1967),Ridgeway,F. A. ,Searle,H. T. (Hooker Chemical Crop.).
[26] Sulkowki,W. ,Szylwanski,R. ,*Chem. Stasow.* ,**26**(2),245(1982);CA99;195208y.
[27] US 4864047(1989),Bezoari,M. D. (Dow Chemical Co.).
[28] JP 165142(1988),Tsubokawa,M. et al. (Idemitsu Petrochemical Co. Ltd.);CA109;173357u.
[29] JP 47281(1990),Yaguchi,A. (Idemitsu Petrochemical Co. Ltd.);CA113;98757b.
[30] Allcock, H. R. et al. , *J. Am. Chem. Soc.* , **99**(12), 3984 (1977).
[31] Allen, R. W. et al. , *J. Am. Chem. Soc.* , **99**(12), 3987 (1977).
[32] Vicic J. C. and Reynard K. A. ,*J. Appl. Polym. Sci.* ,**21**, 3185(1977).
[33] "Kirk-Othmer",3rd ed. ,vol. 13,pp. 398~402(1981).
[34] 贡长生,聚磷腈的合成和应用,第七次全国磷酸盐协作组会议(1992.10 昆明)。
[35] 贡长生,邝生鲁,童丽娜,现代化工,11(6),24(1991)。
[36] Fieldhouse,J. W. ,Graves,D. F. ,"Polymerization of Hexachlorocyclotriphosphazene",in Quin,L. D. Verkade, J. G. (eds),"Phosphorus Chemistry-Proceeding of the 1981 International Conference",pp. 315~320. Durham, North Carolina,Washington,D. C. ,1981.
[37] Rose,S. H. ,*J. Polym. Sci*,B6,B37(1968).
[38] Gleria,M. et al. ,*Macromolecules*,**19**(3),574(1986).
[39] Allen. C. W. ,and Bright R. P. ,*Macromolecules*,**19**(3), 571(1986).
[40] Allcock, H. R. et al. , *Macromolecules*, **23** (17), 3873 (1990).
[41] Allcock,H. R. et al. ,*Macromolecules*,**14**,1622(1981).
[42] US 4880622(1989),Allcock,H. R. et al. (Pennsylvania State University).
[43] Allcock,H. R. et al. ,*Biomaterials*,**9**(6),500(1988).
[44] DD 292213(1991),Mustroph,G. ,u. a. (Stickstoffwerk A-G.).
[45] Sharma,B. D. ,*Inorg. Chem.* ,**26**(3),454(1987).
[46] DE 3317497(1984),Kuxdorf,B. ,u. a. (Hoechst A-G.).
[47] DE 3315630(1984),Kuxdorf,B. ,u. a. (Hoechst A-G.).
[48] 同[21],p. 519.
[49] 寇丽华,磷酸盐工业,(1),1(1993)。
[50] 同[21],p. 501.
[51] 同[1],p. 83.
[52] 天津化工研究院等编,《无机盐工业手册》(下册),169页,化学工业出版社,北京,1981年。
[53] DD 277902(1990),Zschalich,A. ,u. a. (VEB Chemiekombinat Bitterfeld);CA113;194406g.
[54] EP 439391(1991),Engel,P. ,Courant,A. (Atochem. S. A.).
[55] PL 147876(1990),Brylewicz,Z. ,Rudnichi,R. (Politechnika Warsawska);CA113;155333m.
[56] US 4376706(1983),Molla,P. (Saffa S. P. A.).
[57] Feshchenko, N. G. et al. , *J. Gen. Chem. Russ.* , **48**, 195 (1978).
[58] 同[1],P97.
[59] Fridland,S. V. ,Chernokelski,B. D. ,*Russ. Chem. Revs.* **47**,742(1978).
[60] Webster,M. ,*Chem. Rev.* ,**66**,87(1966).
[61] DE 3129373(1983),Rieck,H. P. ,Rossow,J. ,(Hoechst A-G).
[62] JP 54106(1991), Tani, Michio et al. (Nippon Soda Co. Ltd.);CA115;32108a.
[63] EP 451801 (1991), Holmes, W. S. , Marshall, R. (Albrightand Wilson Ltd.), CAU 5;259373g.
[64] 江成真,陕西化工,(1),25(1992)。
[65] 王健祥,徐振兴,江苏化工,(4),26(1991)。
[66] DE 3908449(1990), Kiggen, W. , u. a. (Bayer A-G.), CA113;214864k.
[67] 中根正典等,工化,**73**,833(1970)。
[68] Romanova,N. V. ,Demidenko,N. V. ,*Russ. Chem. Revs*, **44**,1036(1975).
[69] Бродский, А. А. идр. "Переработка фосфора", стр. 55 Ленинградское отделение,Ленинград,1985.
[70] 陈嘉甫、谭光蕙主编,《磷酸盐的生产和应用》,298~302页,成都科技大学出版社,成都,1989年,
[71] 付玉信,磷酸盐工业,(2),2(1991)。
[72] 张惠君,磷酸盐工业,(1),6(1993)。
[73] 全国磷酸盐协作组,"国内磷及磷酸盐企业品种基础资料",(1992.7)。

linhuahewu　2. youjilin huahewu

磷化合物　2. 有机磷化合物　Phosphorous Compounds　2. Organic

刘纶祖　南开大学元素有机化学研究所
唐除痴　南开大学元素有机化学研究所
陈茹玉　南开大学元素有机化学研究所

1.　命名……462
2.　膦炔化物……464
2.1.　概述……464
2.2.　物理性质……464
2.3.　化学性质……465
2.3.1.　1,2-加成反应……465
2.3.2.　[1+2]环化加成……465
2.3.3.　与1,3-偶极子的[3+2]环化加成……465
2.3.4.　Diels-Alder 反应……466
2.3.5.　Homo-Diels-Alder 反应……467
2.3.6.　Ene 反应……467
2.3.7.　配合反应……467
2.4.　制法……468
2.4.1.　裂解法……468
2.4.2.　固碱消去法……468
3.　膦烯化物……468
3.1.　概述……468
3.2.　物理性质……468
3.3.　化学性质……469
3.3.1.　聚合反应……469
3.3.2.　1,2-加成反应……469
3.3.3.　环化加成反应……469
3.3.4.　磷碳双键保留的取代反应……469
3.3.5.　与过渡金属形成配合物……469
3.4.　制法……469
3.4.1.　膦烯化合物的制法……469
3.4.2.　膦杂环戊烯的制法……470
3.4.3.　膦杂苯类的制法……470
4.　亚磷正离子……470
4.1.　概述……470
4.2.　物理性质……470
4.3.　化学性质……471
4.3.1.　插入反应……471
4.3.2.　与不饱和有机化合物反应……471
4.3.3.　与叠氮化物反应……471
4.3.4.　配合反应……471
4.4.　制法……471
4.4.1.　磷-卤键异裂……471
4.4.2.　磷-氮键异裂……472
4.4.3.　磷-其他元素双键上的亲电进攻……472
4.4.4.　其他制法……472
5.　亚氮基亚磷……472
5.1.　概述……472
5.2.　物理性质……472
5.3.　化学性质……472
5.3.1.　加成反应……472
5.3.2.　环化加成……473
5.3.3.　重排反应……474
5.4.　制法……474
5.4.1.　消除反应……474
5.4.2.　取代反应……474
5.4.3.　重排反应……474
6.　膦化物……474
6.1.　概述……474
6.2.　膦……474
6.2.1.　物理性质……474
6.2.2.　化学性质……474
6.2.3.　制法……475
6.3.　膦化物……475
6.3.1.　物理性质……475
6.3.2.　化学性质……475
6.3.3.　制法……476
6.3.4.　三苯基膦……477
6.4.　氧化膦……477
6.4.1.　概述……477
6.4.2.　物理性质……477

6.4.3. 化学性质 …… 478
6.4.4. 制法 …… 478
6.5. 硫化膦 …… 478
6.5.1. 概述 …… 478
6.5.2. 物理性质 …… 478
6.5.3. 化学性质 …… 479
6.5.4. 制法 …… 479
6.6. 卤化膦 …… 479
6.6.1. 概述 …… 479
6.6.2. 物理性质 …… 479
6.6.3. 化学性质 …… 480
6.6.4. 制法 …… 480
6.7. 硅基膦 …… 481
6.7.1. 概述 …… 481
6.7.2. 物理性质 …… 481
6.7.3. 化学性质 …… 482
6.7.4. 制法 …… 482
6.8. 氨基膦 …… 482
6.8.1. 概述 …… 482
6.8.2. 物理性质 …… 482
6.8.3. 化学性质 …… 483
6.8.4. 制法 …… 483
7. 亚磷酸及其衍生物 …… 483
7.1. 概述 …… 483
7.2. 亚磷酸三酯 …… 483
7.2.1. 物理性质 …… 483
7.2.2. 化学性质 …… 483
7.2.3. 制法 …… 485
7.3. 亚磷酸二酯 …… 486
7.3.1. 物理性质 …… 486
7.3.2. 化学性质 …… 486
7.3.3. 制法 …… 487
7.4. 亚磷酰卤酯 …… 487
7.4.1. 物理性质 …… 487
7.4.2. 化学性质 …… 487
7.5. 硫代亚磷酸及其酯 …… 487
7.5.1. 物理性质 …… 487
7.5.2. 化学性质 …… 487
7.5.3. 制法 …… 488
8. 亚膦酸及其衍生物 …… 488
8.1. 概述 …… 488
8.2. 亚膦酸二酯 …… 488
8.2.1. 物理性质 …… 488
8.2.2. 化学性质 …… 488
8.2.3. 制法 …… 489
8.3. 亚磷酰卤酯 …… 489
8.3.1. 物理性质 …… 489
8.3.2. 化学性质 …… 489
8.3.3. 制法 …… 489
8.4. 含有氨基的亚膦酸衍生物 …… 489
8.4.1. 概述 …… 489
8.4.2. 物理性质 …… 489
8.4.3. 化学性质 …… 489
8.4.4. 制法 …… 490
9. 磷双叶立烯 …… 490
9.1. 概述 …… 490
9.2. 物理性质 …… 490
9.3. 化学性质 …… 490
9.3.1. 稳定性 …… 490
9.3.2. 与亲核试剂发生1,2-加成反应 …… 491
9.3.3. 环化加成反应 …… 491
9.4. 制法 …… 491
9.4.1. σ^2 磷化物与臭氧、硫、硒等反应 …… 491
9.4.2. σ^2 磷化物与叠氮化合物反应 …… 491
9.4.3. σ^2 磷化物与重氮化合物反应 …… 491
9.4.4. σ^2 磷化物与氯化胺反应 …… 491
9.4.5. 氯化膦与取代烷基锂反应 …… 491
9.4.6. 含重氮基 σ^4 磷化合物分解反应 …… 492
10. 次亚膦酸及其衍生物 …… 492
10.1. 概述 …… 492
10.2. 氧化仲膦 …… 492
10.2.1. 物理性质 …… 492
10.2.2. 化学性质 …… 492
10.2.3. 制法 …… 492
10.3. 次亚膦酸酯 …… 493
10.3.1. 物理性质 …… 493
10.3.2. 化学性质 …… 493
10.3.3. 制法 …… 493
10.4. 次亚膦酰胺 …… 493
10.4.1. 物理性质 …… 493
10.4.2. 化学性质 …… 493
10.4.3. 制法 …… 494
10.5. 硫代次亚膦酸及其衍生物 …… 494
10.5.1. 概述 …… 494
10.5.2. 物理性质 …… 494
10.5.3. 化学性质 …… 494
10.5.4. 制法 …… 495
11. 磷酸衍生物 …… 495
11.1. 概述 …… 495
11.2. 磷酰卤 …… 495
11.2.1. 物理性质 …… 496
11.2.2. 化学性质 …… 496
11.2.3. 制法 …… 496
11.3. 磷酰胺 …… 496

11.3.1. 物理性质 …… 496
11.3.2. 化学性质 …… 497
11.3.3. 制法 …… 498
11.4. 酸性磷酸酯 …… 498
11.4.1. 物理性质 …… 498
11.4.2. 化学性质 …… 498
11.4.3. 制法 …… 499
11.5. 磷酸三酯 …… 499
11.5.1. 物理性质 …… 499
11.5.2. 化学性质 …… 499
12. 硫代磷酸衍生物 …… 501
12.1. 概述 …… 501
12.2. 硫代磷酰氯 …… 501
12.2.1. 物理性质 …… 501
12.2.2. 化学性质 …… 501
12.2.3. 制法 …… 501
12.3. 硫代磷酰胺 …… 502
12.3.1. 物理性质 …… 502
12.3.2. 化学性质 …… 502
12.3.3. 制法 …… 502
12.4. 硫代磷酸酯 …… 502
12.4.1. 物理性质 …… 502
12.4.2. 化学性质 …… 503
12.4.3. 制法 …… 504
13. 二硫代磷酸衍生物 …… 504
13.1. 概述 …… 504
13.2. 二硫代磷酰氯酯 …… 504
13.2.1. 物理性质 …… 504
13.2.2. 化学性质 …… 504
13.2.3. 制法 …… 504
13.3. 酸性二硫代磷酸酯 …… 504
13.3.1. 物理性质 …… 504
13.3.2. 化学性质 …… 505
13.3.3. 制法 …… 505
13.4. 二硫代磷酸三酯 …… 505
13.4.1. 物理性质 …… 505
13.4.2. 化学性质 …… 505
13.4.3. 制法 …… 506
14. 多磷酸衍生物 …… 506
14.1. 概述 …… 506
14.2. 焦磷酸衍生物 …… 506
14.2.1. 物理性质 …… 506
14.2.2. 化学性质 …… 506
14.2.3. 制法 …… 507
15. 膦酸衍生物 …… 507
15.1. 概述 …… 507
15.2. 物理性质 …… 507
15.3. 化学性质 …… 508
15.3.1. 作为磷酰化试剂的反应 …… 508
15.3.2. 膦酸酯重排反应 …… 508
15.3.3. 磷酰基碳负离子及 Wittig-Horner 反应 …… 508
15.4. 制法 …… 508
15.4.1. 亚磷酸酯与活泼双键的加成 …… 509
15.4.2. 亚磷酸二酯与羰基的加成 …… 509
15.4.3. 亚磷酸二酯的类 Mannich 反应 …… 509
15.4.4. Arbusov 重排 …… 509
15.4.5. 三氯化磷与卤代烃及三氯化铝的反应 …… 509
16. 次膦酸衍生物 …… 509
16.1. 概述 …… 509
16.2. 物理性质 …… 509
16.3. 化学性质 …… 510
16.3.1. 磷原子上的亲核取代反应 …… 510
16.3.2. 次膦酰氮负离子的形成 …… 510
16.4. 制法 …… 510
16.4.1. 3价磷化合物直接氧化或氯化 …… 510
16.4.2. 经Arbusov 反应或 Michaelis-Backer 反应 …… 510
16.4.3. 用金属有机试剂的合成 …… 510
16.4.4. 3价磷化合物与卤代烃及三氯化铝反应 …… 510
16.4.5. 3价磷化合物与二烯加成 …… 511
17. 鏻盐 …… 511
17.1. 概述 …… 511
17.2. 物理性质 …… 511
17.3. 化学性质 …… 511
17.3.1. 主要反应类型 …… 511
17.3.2. 水解反应 …… 512
17.3.3. 结构重排反应 …… 512
17.3.4. 乙烯基鏻盐的加成反应 …… 512
17.4. 制法 …… 512
17.4.1. 三配位磷化合物与卤代烷的季鏻化反应 …… 512
17.4.2. 叔膦与醇或醚在酸催化下的反应 …… 513
17.4.3. 3价磷与多烯加成反应 …… 513
17.4.4. 3价磷化合物与 α,ω-二卤代烃反应 …… 513
17.4.5. 旋光活性鏻盐的合成与拆分 …… 513
18. 磷叶立德 …… 513
18.1. 概述 …… 513
18.2. 物理性质 …… 513
18.3. 化学性质 …… 514
18.3.1. Witting 反应 …… 514
18.3.2. 水解反应 …… 515
18.3.3. 烷基化与酰化 …… 515

18.3.4. 氧化反应 …… 515
18.3.5. 与其他重键反应 …… 515
18.3.6. 与环氧化物反应 …… 516
18.4. 制法 …… 516
18.4.1. 从鏻盐制备 …… 516
18.4.2. 经亚甲基膦叶立德的加成反应 …… 516
18.4.3. 三苯基磷与卡宾反应 …… 516
19. 磷氮烯 …… 516
19.1. 概述 …… 516
19.2. 单磷氮烯 …… 517
19.2.1. 物理性质 …… 517
19.2.2. 化学性质 …… 517
19.2.3. 制法 …… 517
19.3. 环状磷氮烯 …… 518
19.3.1. 物理性质 …… 518
19.3.2. 化学性质 …… 519
19.3.3. 制法 …… 520
20. 磷烷 …… 520
20.1. 概述 …… 520
20.2. 物理性质 …… 521
20.3. 化学性质 …… 521
20.3.1. 水解反应 …… 521
20.3.2. 醇解反应 …… 521
20.3.3. 与酰氯反应 …… 521
20.3.4. 与羰基化合物反应 …… 522
20.3.5. 消除反应 …… 522
20.3.6. P—H键的加成反应 …… 522
20.4. 制法 …… 522
20.4.1. 由三配位磷化合物为起始原料进行合成 …… 522
20.4.2. 由四配位磷化合物为原料进行合成 …… 523
20.4.3. 磷烷为原料进行合成 …… 523
21. 磷烷盐 …… 523
21.1. 概述 …… 523
21.1.1. 离子型磷烷盐 …… 523
21.1.2. 中性分子型磷烷盐 …… 523
21.2. 物理性质 …… 523
21.3. 化学性质 …… 523
21.3.1. 互变异构 …… 523
21.3.2. 有机磷反应中的中间体 …… 524
21.4. 制法 …… 524
21.4.1. 磷烷与负离子反应 …… 524
21.4.2. 磷烷与路易斯碱作用 …… 524
基本参考文献 …… 525

1. 命 名

在有机磷化合物分子中，磷原子可用 sp、sp^2、sp^3、sp^3d、sp^3d^2 杂化轨道成键。这种杂化轨道与其他原子的轨道头对头相连就形成 σ 键，肩并肩重叠就形成 π 键。目前常以磷与其他基团相连接的 σ 键数目进行分类。磷以一个 σ 键与其他基团相连的化合物称作一配位磷化合物，以此类推，可分为一、二、三、四、五、六配位磷化合物。在此分类中，通常用 λ^n 表示磷化合价数目（例如，λ^5 表示磷化合价为 5），σ^n 表示磷的配位数（例如，σ^3 表示磷配位数为 2）。

以磷化合价为依据，结合化合物结构特征而分类是最早采用的方法，目前仍在使用，命名原则如下：

(1) 磷的化合价为 3 的磷氢化合物 PH_3 称作膦。氢被烷（芳）基、氨基、硅烷基、卤素取代形成相应的化合物，均以膦为母体命名。如：

PH_3	膦	phosphine
$(CH_3)_2PH$	二甲基膦	dimethylphosphine
$(C_6H_5)_3P$	三苯基膦	triphenylphosphine
CH_3PCl_2	甲基二氯化膦	dichloromethylphosphine
$[(CH_3)_2N]_3P$	三(二甲氨基)膦	tris(dimethylamino) phosphine
$(Me_2N)_2PCl$	双-(二甲氨基)氯化膦	bis(dimethylamino) chlorophosphine
$[(CH_3)_3Si]_3P$	三(三甲硅基)膦	tris(trimethylsilyl) phosphine

膦的氧化态形式为 $PH_3(X)$，磷的化合价为 5，X 为 O，S，分别称作氧化膦、硫化膦。如：

$H_3P(O)$	氧化膦	phosphine oxide
$H_3P(S)$	硫化膦	phosphine sulfide
$Et_3P(O)$	三乙基氧化膦	triethylphosphine oxide
$Me_3P(S)$	三甲基硫化膦	trimethylphosphine sulfide

(2) 磷的化合价为 3 的磷氧化合物称为亚磷酸（以 ous 为后缀）及其衍生物（其酯以 ite 为后缀）。其中含有一个磷碳键或磷氢键称作亚膦酸（以 nous 为后缀）及其衍生物（其酯以 nite 为后缀），含有两个磷碳键或磷氢键称作次亚膦酸（以 inous 为后缀）及其衍生物（其酯以inite 为后缀）。如：

$(HO)_3P$	亚磷酸	phosphorous acid
$HP(OH)_2$	亚膦酸	phosphonous acid
$H_2P(OH)$	次亚膦酸	phosphinous acid
$(RO)_3P$	亚磷酸三烷基酯	trialkyl phosphite
$RP(OR')_2$	*O,O*-二烷基烷基亚膦酸酯	

O,O-dialkyl alkylphosphonite

$R_2P(OR')$　O-烷基二烷基次亚膦酸酯

O-alkyl dialkylphosphinite

a. 亚膦酸、次亚膦酸分子中的OH基全部被卤素、氨基取代形成的衍生物，以膦为母体命名，也可用原来母体命名。如：

$RPCl_2$

烷基亚膦酰二氯　alkylphosphonous dichloride

烷基二氯化膦　alkyldichlorophosphine

$RP(NR'_2)_2$

双-(N,N-二烷基)烷基亚膦酰胺

alkylbis(N,N-dialkyl)phosphonous amide

双-(N,N-二烷氨基)烷基膦

alkylbis(N,N-dialkylamino)phosphine

R_2PCl

二烷基次亚膦酰氯　dialkyl phosphinous chloride

二烷基氯化膦　chlorodialkyl phosphine

$R_2PNR'_2$

N,N-二烷基次亚膦酰胺

N,N-dialkyl dialkylphosphinous amide

N,N-二烷氨基二烷基膦

N,N-dialkylamino dialkylphosphine

b. 亚磷酸、亚膦酸及次亚膦酸中OH被SH取代，形成的衍生物以磷、膦为母体命名。如：

$(HO)_2PSH$	硫代亚磷酸	phosphorothious acid
$(HO)P(SH)_2$	二硫代亚磷酸	phosphorodithious acid
$(HS)_3P$	三硫代亚磷酸	phosphorotrithious acid
$(HO)(HS)PH$	硫代亚膦酸	phosphonothious acid
$(HS)_2PH$	二硫代亚膦酸	phosphonodithious acid
$(HS)PH_2$	硫代次亚膦酸	phosphinothious acid

相应的酯与前述酯的命名原则相同。如：

$(CH_3O)_2PSC_2H_5$

O,O-二甲基-S-乙基硫代亚磷酸酯

O,O-dimethyl-S-ethylphosphorothioite

$(CH_3O)(CH_3S)PPh$

O-甲基-S-甲基苯基硫代亚膦酸酯

O-methyl-S-methyl phenylphosphonothioite

(3) 磷的化合价为5的磷氧化合物，称之为磷酸(以ic为后缀，其酯以ate为后缀)，含有一个P—C键或P—H键时，称之为膦酸(以nic为后缀，其酯以nate为后缀)，含有两个P—C或P—H键时，称作次膦酸(以inic为后缀，其酯以inate为后缀)。如：

$(HO)_3P{=}O$	磷酸	phosphoric acid
$HP(O)(OH)_2$	膦酸	phosphonic acid
$H_2P(O)(OH)$	次膦酸	phosphinic acid
$(RO)_3P{=}O$	磷酸三烷基酯	trialkylphosphate
$(RO)_2P(O)R'$	O,O-二烷基烷基膦酸酯	

O,O-dialkyl alkylphosphonate

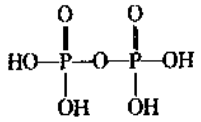
$R_2P(O)(OR')$　O-烷基二烷基次膦酸酯

O-alkyl dialkylphosphinate

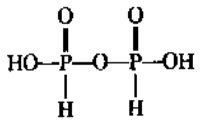
a. P═O、HO—P中的氧被硫取代，其相应化合物命名如下：

$(HO)_3P{=}S$	硫酮磷酸	phosphorothionic acid
$(HO)_2(HS)P{=}S$	二硫代磷酸	phosphorodithioic acid (或 phosphorothiolothionic acid)
$(HO)_2(HS)P{=}O$	硫醇代磷酸	phosphorothiolic acid
$(HO)(HS)P(O)H$	硫醇代膦酸	phosphonothiolic acid
$(HO)_2P(S)H$	硫酮代膦酸	phosphonothionic acid
$(HO)(HS)P(S)H$	二硫代膦酸	phosphonothiolothionic acid (或 phosphonodithioic acid)
$(HO)P(S)H_2$	硫酮次膦酸	phosphinothionic acid
$(HS)P(S)H_2$	二硫代次膦酸	phosphinothioic acid

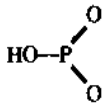
b. 含磷酸酐的命名原则为：分子间失水形成的酐以焦字为前缀(pyro)，分子内失水以偏字为前缀(meta)。如：



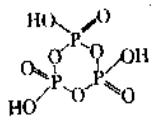
焦磷酸 pyrophosphoric acid



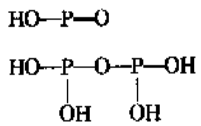
焦膦酸 pyrophosphonic acid



偏磷酸 metaphosphoric acid



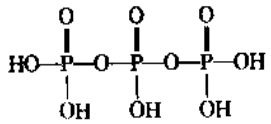
三聚偏磷酸 trimetaphosphoric acid



偏亚磷酸 metaphosphorous acid

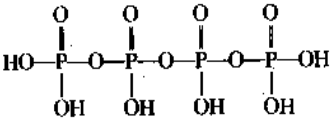
焦亚磷酸 pyrophosphorus acid

多个磷酸分子间形成的酐称作多磷酸(polyphosphoric acid)。如：



三多磷酸

tripolyphosphoric acid



四多磷酸

tetrapolyphosphoric acid

(4) 含磷杂环化合物的命名服从杂环化合物命名原则，在环中无氮原子服从以下原则：

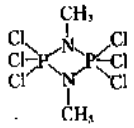
环数	不饱和	饱和
3	磷杂环丙烯 phosphirene	磷杂环丙烷 phosphirane
4	磷杂环丁烯 phosphete	磷杂环丁烷 phosphetane
5	磷杂环戊烯 phosphole	磷杂环戊烷 phospholane
6	磷杂环己烯 phosphorin	磷杂环己烷 phosphorinane
7	磷杂环庚烯 phosphepin	磷杂环庚烷 phosphepane
8	磷杂环辛烯 phosphocin	磷杂环辛烷 phosphocane
9	磷杂环壬烯 phosphonin	磷杂环壬烷 phosphonane
10	磷杂环癸烯 phosphecin	磷杂环癸烷 phosphecane

如：

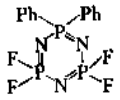
phosphirane 膦杂环丙烷

1-phosphirene 1-膦杂环丙烯

含磷环中还有氮原子，饱和的称之为磷氮烷(phosphazane)，不饱和的称之为磷氮烯(phosphazene)。如：



六氯-2,4-二甲基环二磷氮烷
1,1,1,3,3,3-hexachloro-2,4-dimethyl cyclodiphosphazane



1,1-二苯基-3,3,5,5-四氟环三磷氮烯
1,1-diphenyl-3,3,5,5-tetrafluoro-cyclotriphosphazene

(5)鏻盐(phosphonium salts)

$Ph_4\overset{+}{P}\overset{-}{Br}$ 溴化四苯基鏻 tetraphenyl phosphonium bromide

$Et_4\overset{+}{P}\overset{-}{I}$ 碘化四乙基鏻 tetraethyl phosphonium iodide

(6) 磷烷和磷叶立德

PH_5 称作膦烷(phosphorane)，由其衍生的化合物也以磷(膦)烷母体命名，如：

Ph_5P 五苯基膦烷 pentaphenyl phosphorane

$(PhO)_5P$ 五苯氧基磷烷 pentaphenoxy phosphorane

磷叶立德(phosphonium ylids)的命名为：

$R_3P{=}CR_2$ 亚烷基三烷基膦烷 alkylidenetrialkyl phosphorane

$Ph_3P{=}CH_2$ 亚甲基三苯基膦烷 methylenetriphenyl phosphorane

$R_3P{=}NH$ 三烷基亚氨基膦烷 iminotrialkyl phosphorane

(7) 近几年出现了许多新型结构磷化合物，根据一般命名原则，初拟一些母体名称供参考：

$R{-}C{\equiv}P$	膦炔化物	phosphaalkynes
$R_6\overset{-}{P}\overset{+}{M}$	磷烷盐	phosphorates
$R{-}P{<}^{X}_{Y}$	磷双叶立德	diylides
$[R{-}\overset{+}{P}{-}R']$	亚磷正离子	phosphenium ions
$R{-}P{=}N{-}R'$	亚氨基亚磷	iminophosphanes
$R{-}P{=}CR_2$	膦烯化物	phosphaalkenes

2. 膦炔化物

2.1. 概 述

含磷碳叁键的化合物，称作膦炔化物（phosphaalkynes），结构通式为：

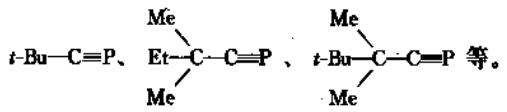
$$R{-}C{\equiv}P$$

自 1961 年 Gier 制备出最简单的膦杂乙炔（phosphaacetylene，$HC{\equiv}P$）以来，这类化合物的研究得到深入开展，1980 年以后成为有机磷化学研究的重要领域。

膦炔化物的电子结构为：磷原子以 $3s$ 轨道和 $3p_x$ 轨道杂化形成两个 sp 杂化轨道，以一个杂化轨道与相邻碳原子的一个 sp 杂化轨道形成 σ 键，另一杂化轨道为孤电子对所占，剩下的两个 p 轨道（$3p_y$，$3p_z$）分别与相邻碳原子的 $2p_y$、$2p_z$ 轨道重叠形成两个相互垂直的（$3p_y-2p_y$）π 和（$3p_z-2p_z$）π 键。所以在膦炔化物分子中，磷碳之间共形成一个 σ 键，两个 π 键，整个分子呈直线型。

2.2. 物理性质

绝大多数膦炔化物在通常条件下是气体，很不稳定，只能保存在低温或惰性气体中。个别化合物在 20℃以下是稳定的，如：



由于磷-碳叁键有很强的屏蔽效应，膦炔类的 ^{31}P NMR化学位移绝大多数出现在高场（见表 1）。

表 1 膦炔化物^{31}P NMR 化学位移

R	δ_P (C_6D_6)，ppm
H	−32
CH_3	−60
F	−206.4

续表

R	δ_P (C_6D_6), ppm
Ph	−32
Me_3C	−69.2
Me Et—C Me	−62
	2.5
Me_2CH	−64.3
t-Bu—CH_2	−51.4
Et CH Me	−59.3
Et_2CH	−53.9

2.3. 化学性质

膦炔化物分子中由于含有磷碳叁键，具有不饱和性，能参与多种加成反应。根据偶极矩的测定，在磷碳叁键中，碳原子是偶极的负端，由此可以清楚地阐明加成反应机理。

2.3.1. 1,2-加成反应

这类反应是指一些极性分子（包括氯化氢、卤素、三溴化硼、四氯化锡等）正负极分别加到1,2位磷碳原子上。

$$Ph—C{\equiv}P+HCl \longrightarrow PhCH{=}PCl \xrightarrow{HCl} PhCH_2PCl_2$$

$$t\text{-}Bu—C{\equiv}P+X_2 \longrightarrow t\text{-}BuCX{=}PX \xrightarrow{X_2} t\text{-}Bu—CX_2—PX_2$$

$$t\text{-}Bu—C{\equiv}P+BBr_3 \longrightarrow t\text{-}Bu—\underset{\underset{BBr_2}{|}}{C}{=}PBr$$

$$t\text{-}Bu—C{\equiv}P+SnCl_4 \longrightarrow t\text{-}Bu—\underset{\underset{SnCl_3}{|}}{C}{=}PCl$$

2.3.2. [1+2]环化加成

参与环化加成反应原子数目之和表示反应类型。[1+2]就表示有3个原子参与环化反应。

膦炔化物与硅烯（silylane）、锗烯（germylene）能进行[1+2]环化加成。

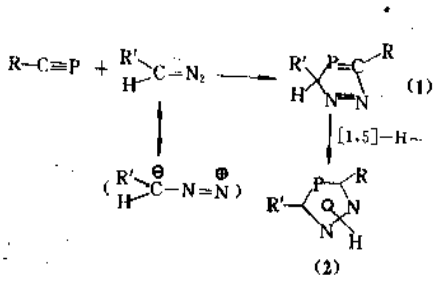
$$(t\text{-}Bu)_2Si{:}+R—C{\equiv}P \xrightarrow{[1+2]} R—C{=}P \quad (Bu\text{-}t)_2Si$$

$$[(Me_3Si)_2CH]_2Ge{:}+R—C{\equiv}P \xrightarrow{[1+2]} R—C{=}P \quad [CH(SiMe_3)_2]_2Ge$$

2.3.3. 与1,3-偶极子的[3+2]环化加成

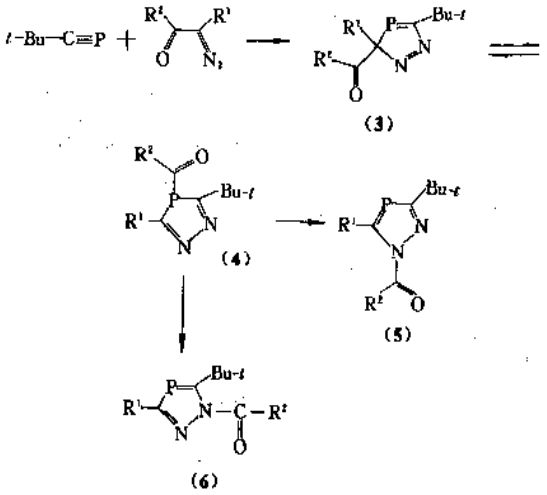
1,3-偶极子是指在分子中电荷按1,3位分离为正负两极。这类化合物能与膦炔化物发生[3+2]环化加成，形成五元膦杂环。

(1) 与重氮化合物反应　重氮甲烷及其烷基、芳基、酰基等取代的衍生物与膦炔类反应的通式如下：

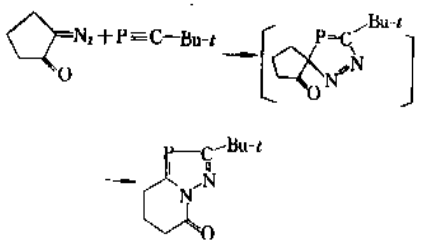


这个反应首先形成3*H*-1,2,4-二氮磷杂环戊烯(1)，很快发生氢质子迁移，形成具有芳香环的(2)。

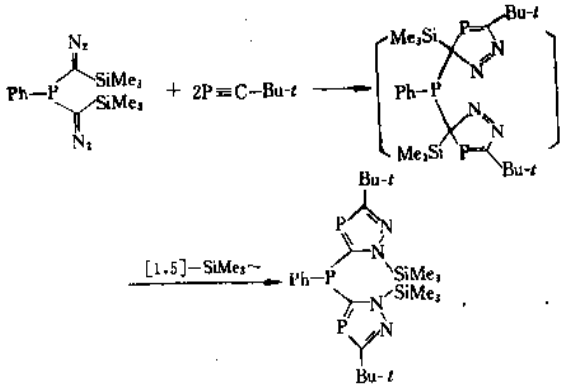
α-羰基重氮物不同于重氮甲烷类，它不具有重氮甲基的氢原子，当与膦炔化物发生环化加成后，形成的环状物不再进行氢质子迁移而发生酰基迁移。



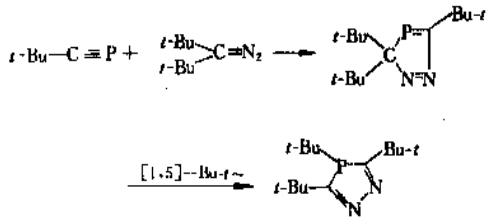
酰基先迁移到磷原子上形成(4)，然后再迁移到氮原子，主要形成(5)。环状的*α*-羰基重氮物与膦炔化物反应，也发生酰基迁移。



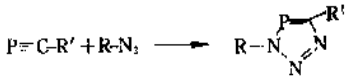
当 α-三甲硅基重氮物与膦炔化物发生 [3+2] 环化加成时，三甲硅基发生迁移。



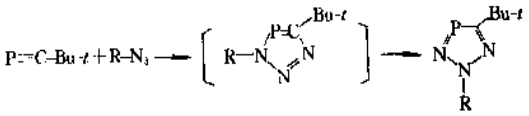
除上述的氢质子、酰基、三甲硅基可以发生迁移外，还可进行 [1,5] 烷基迁移，例如：



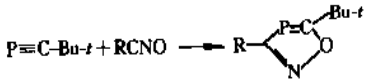
(2) 与叠氮化物反应　作为1,3-偶极子的叠氮化物很容易与膦炔类发生环化加成反应。



当 R′=*t*-Bu，R=Me_3Si、H 时，以上反应会发生三甲硅基或氢质子的迁移。



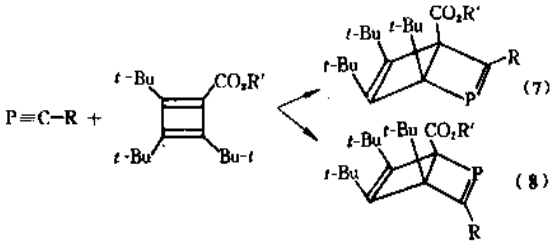
(3) 与腈氧化物反应　反应式如下：



2.3.4. Diels-Alder 反应

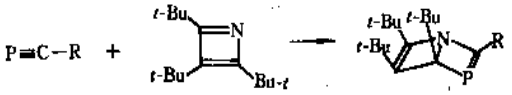
膦炔化物可作为亲双烯体进行类似的 Diels-Alder 反应，广泛用于含磷杂环化合物的合成。

(1) 与环丁二烯反应　此反应有较高的立体选择性。反应产物 (7)、(8) 的比例随反应物中 R、R′的改变而改变。

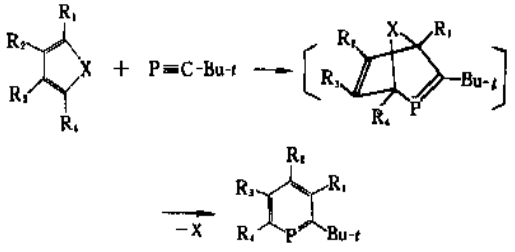


R	R′	(7) : (8)
t-Bu	Me	96 : 4
i-Pr	Me	97 : 3
t-Bu	*t*-Bu	85 : 15

氮杂环丁二烯与膦炔同样可进行环化加成反应。



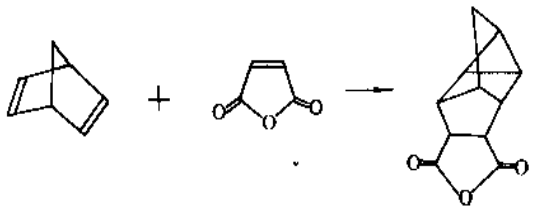
(2) 与环状1,3-二烯类反应　首先进行 Diels-Alder 反应，然后连结在 C-1 和 C-4 的基团退减下来，形成膦杂苯类衍生物。



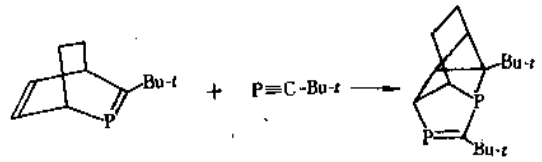
R_1 R_2 R_3 R_4	X	收率,%	δ_P(CDCl$_3$),ppm
Ph Ph Ph Ph	C=O	92	202
H Me Me H	P(=S)Ph	61	187
H H H H	O, C=O	48	187

2.3.5. Homo-Diels-Alder 反应

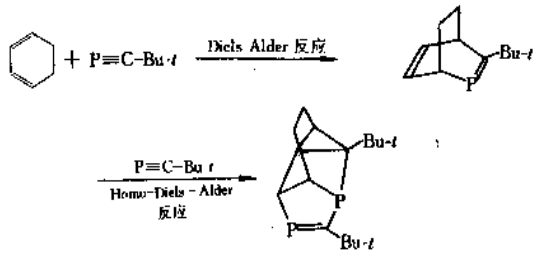
此反应是指环己双烯 [1, 4] 与亲双烯体的反应，形成四个环的化合物。



这类反应在碳化学中并不多见，在磷化学中已被用于合成四环磷化合物。



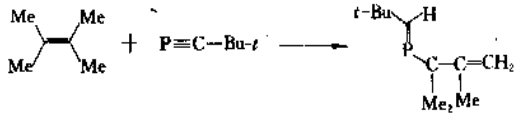
如果用环己双烯 [1,3] 与 2mol 膦炔类反应得到相同产物。

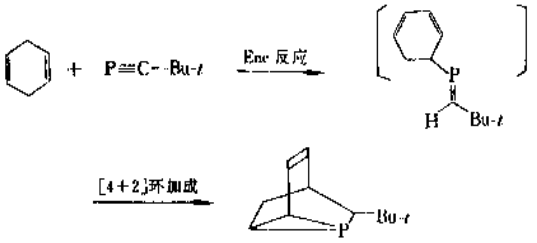


2.3.6. Ene 反应

所谓 Ene 反应是指具有烯丙基氢的化合物与一个双键化合物作用时，烯丙基氢移到双键上，而烯丙基上的双键位置发生移动，此反应通式为：

膦炔类也能进行这类反应，如：

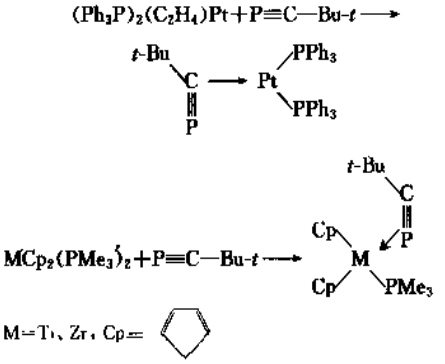




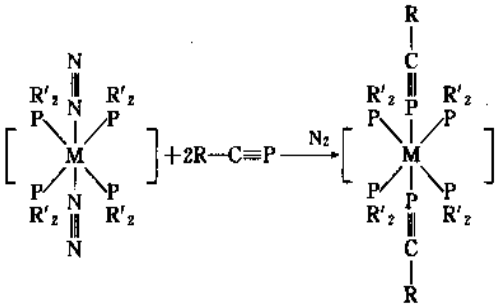
2.3.7. 配合反应

与过渡金属形成配合物是膦炔化物非常重要的性质。膦炔类除了磷碳叁键上的 π 电子外，磷原子上也有孤对电子，理论上都能与过渡金属形成配合物，膦炔类可作为 2e、4e、6e 电子给予体，以侧式 (side on)、端式 (end on)、桥式 (bridging) 进行配合。

(1) 侧式配合　膦炔中磷碳叁键上的 2 个 π 电子从旁侧与 Pt、Ti、Zr 过渡金属配合，膦炔作为 2e 给予体。

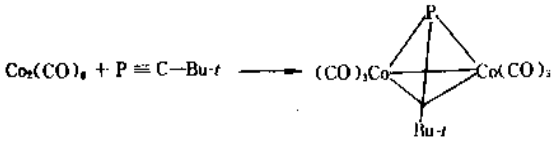


(2) 端式配合　利用膦炔化物中磷原子上的孤电子对与过渡金属配合，称作端式配合。因为膦炔的 π 电子比磷原子上的孤对电子更活泼，更容易提供出来发生配合，只有在空间效应影响下使侧式配合受到阻碍时，才有可能发生端式配合，如：

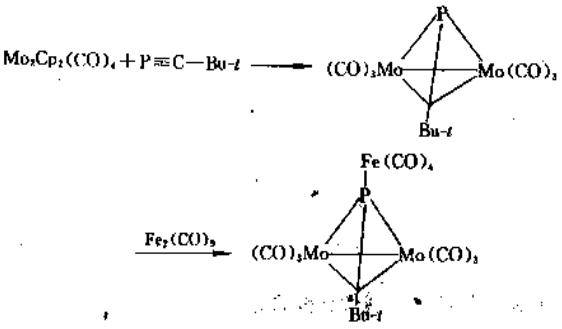


M=Mo、W，R'=Et、Ph，R=t-Bu、$C_{10}H_{15}$

(3) 桥式配合　膦炔化合物中，磷碳两个 π 键分别与双金属羰基物进行配合，形成具有四面体骨架的配合物，就称之为桥式配合。膦炔化合物作为 4e 给予体，如：



如果过量的金属羰基配合物存在，磷原子还将用孤对电子与其配合，在此情况下，膦炔化合物是作为 6e 给予体，如：



2.4. 制 法

膦炔化物主要是通过裂解法或固碱法而发生消去反应进行制备，主要是消去卤化氢、三甲基氯硅烷、烷基硅氧醚。

2.4.1. 裂解法

在高温条件下，退减出卤化氢、三甲基氯硅烷，生成的产物在减压下捕集到冷阱中。

$$CH_3CH_2PCl_2 \xrightarrow[-HCl]{\triangle} [CH_3CH{=}PCl] \xrightarrow[-HCl]{\triangle} CH_3C{\equiv}P$$

$$Cl{-}P{=}C(SiMe_3)_2 \xrightarrow[-Me_3SiCl]{\triangle} P{\equiv}C{-}SiMe_3$$

2.4.2. 固碱消去法

用固体氢氧化钠或氢氧化钾与反应原料在室温下反应就可得到产品。

$$CF_3PH_2 \xrightarrow{KOH} F{-}C{\equiv}P$$

$$(Me_3SiO)(Me_3C)C{=}PSiMe_3 \xrightarrow[-(Me_3Si)_2O]{NaOH} Me_3C{-}C{\equiv}P$$

3. 膦烯化物

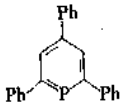
3.1. 概 述

膦烯化物(phosphaalkenes)通式为：

$$R{-}P{=}CR'_2$$

磷原子以 sp^2 杂化轨道与两个基团形成 2 个 σ 键，磷上的另一个 p 轨道与碳原子的 p 轨道交盖形成 π 键。膦烯属于 $\sigma^2\lambda^3$ 磷化合物，除了链状结构还有环状结构的膦烯，五元环命名膦杂环戊烯 (phospholes)，六元环命名为膦杂苯 (phosphorin)，如：

1,2,3-二氮膦杂环戊烯
1,2,3-diazaphospholes

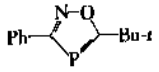
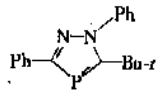
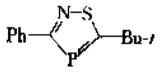
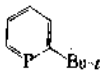
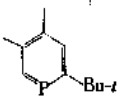
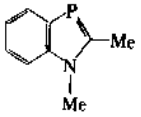
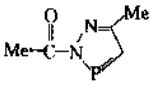
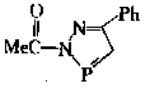


三苯基膦杂苯
triphenylphosphorin

3.2. 物理性质

膦烯化物在空气中不稳定，遇水分解，^{31}P NMR 化学位移在 66～238ppm 范围内，物性数据见表 2。

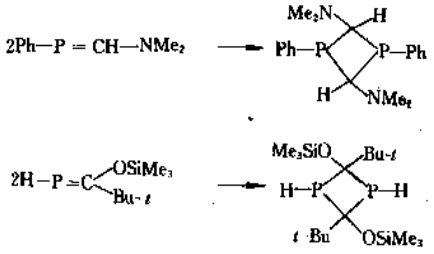
表 2 膦烯化物的物性及 ^{31}P NMR 化学位移

化 合 物	熔点，℃	沸点，℃	δ_P，ppm
		130(5Pa)	66.8
	105		86.6
		120(1Pa)	182.6
		80～85(100Pa)	202.2
		125(0.5Pa)	186.6
	78～80		69.3
		82～84(20Pa)	226.02
		86～88(399.9Pa)	238

3.3. 化学性质

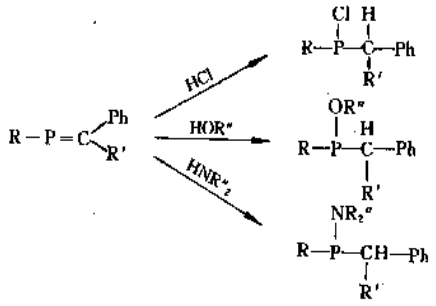
3.3.1. 聚合反应

膦烯化合物在磷碳双键上易发生聚合反应即[2+2]环化加成，如：



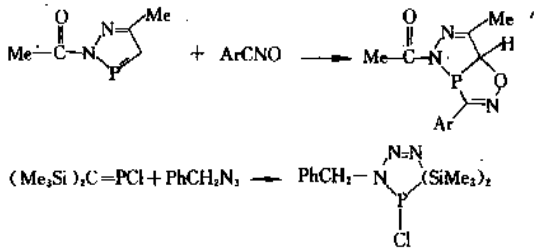
3.3.2. 1,2-加成反应

含活泼氢的极性试剂能与磷碳双键发生 1,2 加成反应，反应通式为：

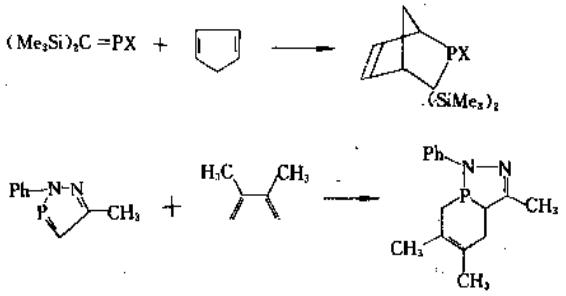


3.3.3. 环化加成反应

(1) 与 1,3-偶极子进行 [2+3] 环化加成

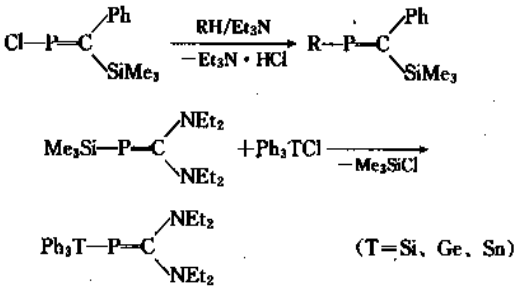


(2) 与共轭双烯发生 [4+2] 环化加成反应



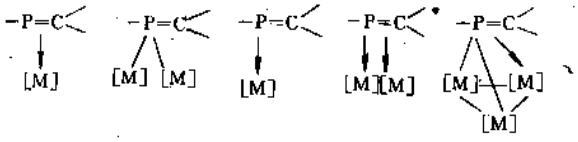
3.3.4. 磷碳双键保留的取代反应

连接在膦烯化物的磷原子上的氯原子、硅烷基能被活性试剂所取代，如：

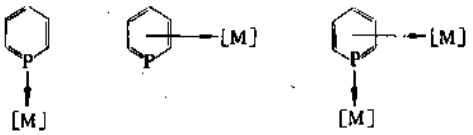


3.3.5. 与过渡金属形成配合物

膦烯化合物磷原子上有孤对电子，在双键上又有活泼的 π 电子，作为电子给予体能与过渡金属形成多种形式的配合物，大体有以下类型：



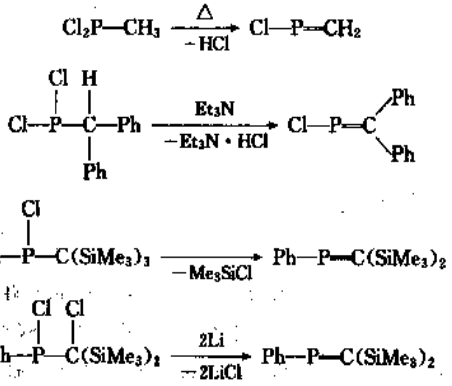
膦杂苯类作为电子给予体，与过渡金属形成以下类型配合物：



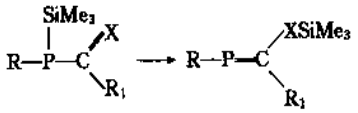
3.4. 制　法

3.4.1. 膦烯化合物的制法

(1) 1,2-消去反应　在磷原子上的 X 取代基，在相邻原子上的 Y 取代基 (X、Y 为极性相反的基团)，通过加热或加碱，在 1,2 位消去 XY，这是生成磷碳双键的有效方法，消去的 XY 一般是指卤化氢、三甲基氯硅烷和卤素等。

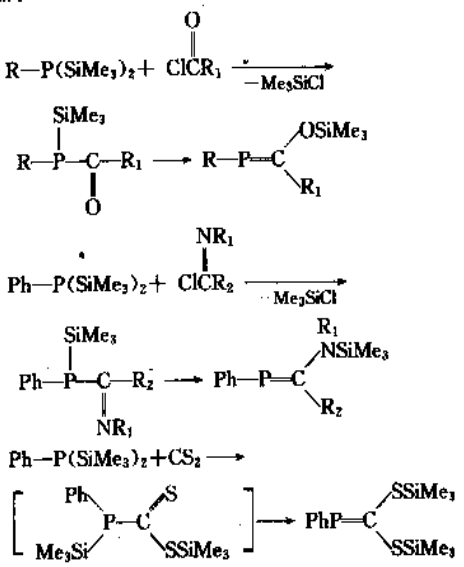


(2) 1,3-三甲硅基迁移反应 连接在磷原子上的有机硅基团迁移到处于 α-位置的氮、氧或硫原子上，形成磷碳双键，反应通式如下：



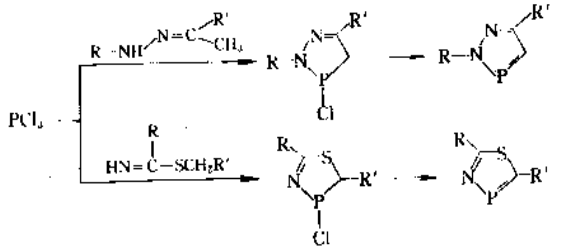
(X=NR₂,O,S)

如：

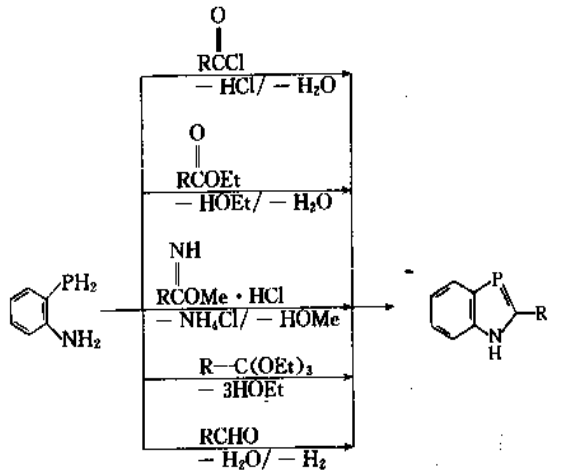


3.4.2. 膦杂环戊烯的制法

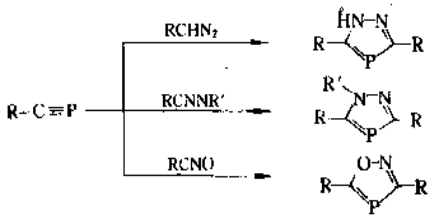
(1) 缩合反应 三氯化磷与相关中间体进行缩合反应是制取膦杂环戊烯的通用方法。



苯并膦杂环戊烯是用苯基膦衍生物与羧酸衍生物进行缩合反应制取。

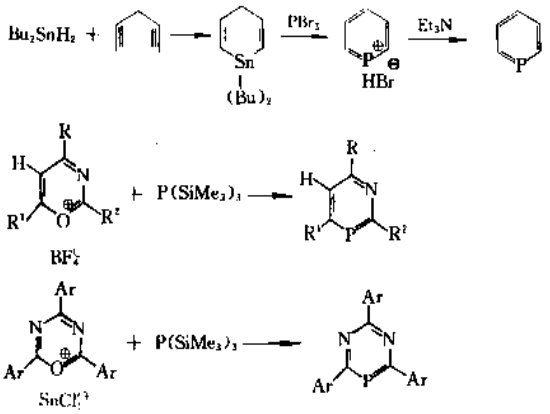


(2) 膦炔化合物的环化加成 膦炔化合物与1,3-偶极子环化加成也是合成膦杂环戊烯的方法。



3.4.3. 膦杂苯类的制法

此类化合物没有通用的制备方法，如：



4. 亚磷正离子

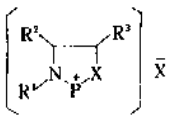
4.1. 概 述

亚磷正离子 (phosphenium ions) ($\lambda^3\sigma^2$phosphorus cations) 通式可表示为：

$$[R_2N-\overset{+}{P}-R']\ \bar{X}$$

在此分子中磷用2个 σ 键与两个基团相连，而磷上的一个价电子被X基团夺取去形成负离子，磷则形成正离子。与磷相连至少须有一个氨基或易提供电子的基团，这样可与磷上的空 p 轨道交盖使磷正离子稳定。

亚磷正离子也可以是环状的。



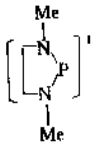
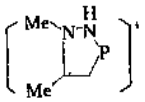
由于这类化合物有很高的反应活性，近20多年来对此进行了广泛的研究。

4.2. 物理性质

亚磷正离子多数情况下不进行分离，在溶液中直接参加反应，它的^{31}P NMR 化学位移均出现在低场（见表

3)，这是检测亚磷正离子存在的主要标志。

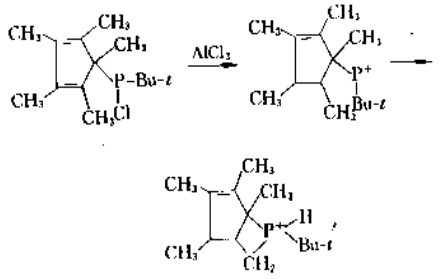
表 3　亚磷正离子^{31}P NMR 化学位移

亚磷正离子	δ_P,ppm
$[(Me_2N)_2P]^+$	264
$[(Et_2N)_2P]^+$	263
$[(i\text{-}Pr_2N)_2P]^+$	313
$[(Me_2N)ClP]^+$	325
$[(i\text{-}Pr_2N)ClP]^+$	334
	264
	211

4.3.　化学性质

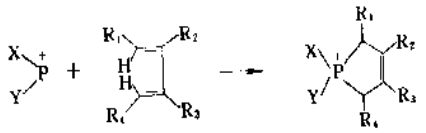
4.3.1.　插入反应

亚磷正离子很容易插入到 C—H 键中，生成鏻盐。



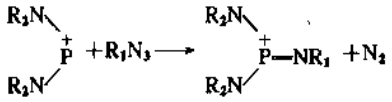
4.3.2.　与不饱和有机化合物反应

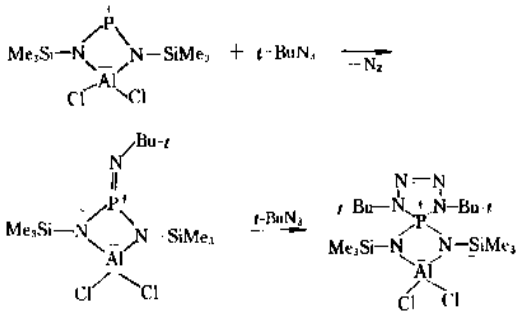
亚磷正离子与 1,3-二烯类反应生成环状鏻盐，反应通式：



X	Y	R_1	R_2	R_3	R_4
Me_2N	Me_2N	H	Me	H	H
Et_2N	Et_2N	H	Me	H	H
Et_2N	Et_2N	H	Me	Me	H
$i\text{-}Pr_2N$	$i\text{-}Pr_2N$	H	H	H	H

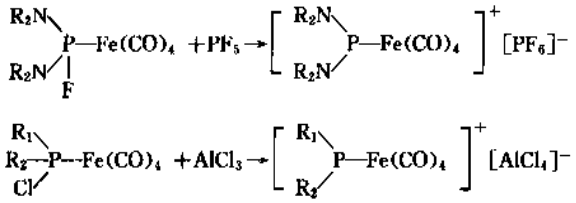
4.3.3.　与叠氮化物反应





4.3.4.　配合反应

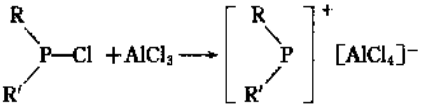
亚磷正离子因有一孤对电子，可作为电子给予体与过渡金属形成配合物。合成这类配合物绝大多数采用间接方法，即用卤化磷先与羰基铁形成配合物，再用 PF_5 或 $AlCl_3$ 将 F^- 或 Cl^- 提取出来。



4.4.　制　法

4.4.1.　磷-卤键异裂

从容易制取的氯化磷中用 $AlCl_3$ 将卤离子抽提出来，即形成亚磷正离子。

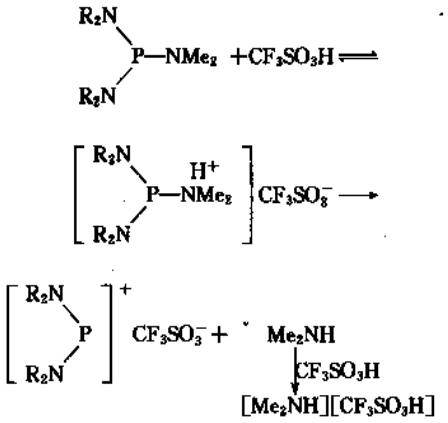


用 $GaCl_3$、$FeCl_3$ 和 PCl_5 也可代替 $AlCl_3$ 作为氯离子受体。

4.4.2.　磷-氮键异裂

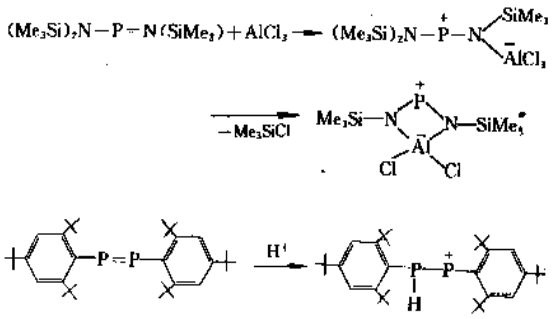
用强酸使 P—N 键发生异裂，也是合成亚磷正离子

较方便的方法。最常用的强酸是三氟甲基磺酸。



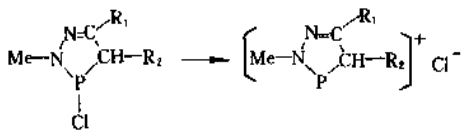
4.4.3. 磷-其他元素双键上的亲电进攻

亲电试剂在磷-其他元素的双键上的进攻也是合成亚磷正离子的可行方法，如：



4.4.4. 其他制法

环状氯化膦衍生物能够自动地将氯负离子排挤出来，形成环状亚磷正离子，例如：



5. 亚氮基亚磷

5.1. 概 述

亚氮基亚磷 (iminophosphanes) 是指含 P═N 键的二配位磷化合物，这是近十几年发展起来的新领域。在此分子中，磷原子以 sp^2 杂化，其中两个杂化轨道分别与氮原子及另一原子相连，另一杂化轨道被孤对电子所占。磷原子的 3p 轨道上有一未成对电子，此轨道与氮原子的 2p 轨道交盖形成 (3p-2p) π 键。此类化合物通式为：

$$R-P=N-R'$$

其中 R′ 为 Ar、$N(SiMe_3)_2$、t-$Bu_2P(S)$，R 为 i-Pr_2N、Ar、$(Me_3Si)_2N$、t-BuS、Br、Cl、I、Me_3SiO、t-$Bu_3C(O)$……

5.2. 物理性质

亚氮基亚磷相对于膦烯化物比较稳定，有不少此类化合物经晶体研究确定具有 Z 和 E 两种构型，E 体比 Z 体要稳定。这类化合物的 ^{31}P NMR 化学位移均出现在低场，见表 4。

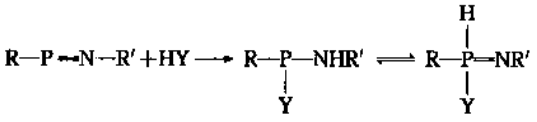
表 4 亚氮基亚磷(R—P═N—R′)^{31}P NMR 化学位移

R	R′	δ_P, ppm
t-Bu	Aryl	470
Aryl	Aryl	396
t-BuSe	Aryl	315
t-BuS(Z)	Aryl	314
i-Pr_2N(E)	Aryl	268
t-Bu	t-Bu	472
$(Me_3Si)_2N$	t-Bu	330
Aryl	$SiMe_3$	476
$(Me_3Si)_2N$	$SiMe_3$	325
t-Bu_2P(E)	$N(SiMe_3)_2$	428
t-Bu	$N(SiMe_3)_2$	378

5.3. 化学性质

5.3.1. 加成反应

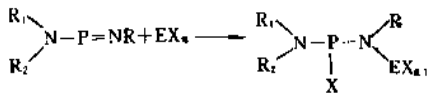
(1) 与含活泼氢极性试剂的加成 由于 P═N 键极化度很高，很容易与极性试剂发生加成反应。这些极性试剂包括卤化氢、醇、硫醇、胺等，反应通式为：



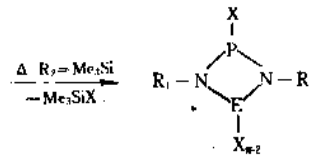
(9) (10)

形成的产物(9)为 1,2-加成产物，产物(10)为 1,1-加成产物，(9)与(10)是互变异构体。实验表明，大多数情况下，该反应以(9)产物为主，当 R′═$SiMe_3$，R═$(Me_3Si)_2N$ 时，亚氮基亚磷与醇、胺反应时能形成(10)为主的产物。

(2) 与卤代金属和有机金属化合物的加成反应　与卤代金属化合物反应的通式为：

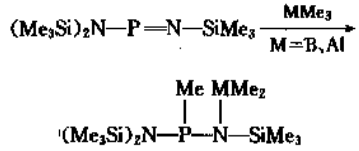


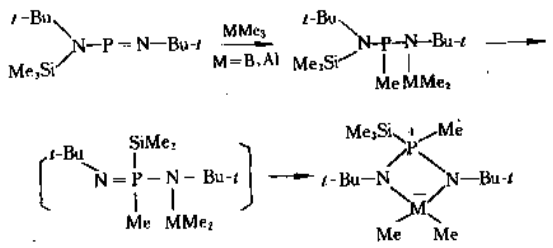
(11)



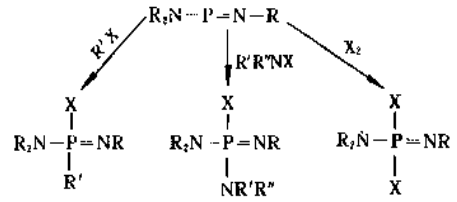
(12)

其中　E=B、Si、P、As；X=Cl、Br。当 R_1、R_2、R 为烷基时，反应产物为(11)，当 R_1 或 R_2 为三甲硅基时，此反应继续发生退减生成产物(12)，有机金属化合物与亚氨基亚磷也能进行相似的反应。



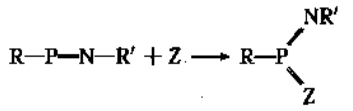


(3) 氧化加成反应　亚氨基亚磷与卤代烷、卤代胺、卤素等反应时，发生1,1-加成反应，生成化合价为5的四配位磷化合物。磷原子在此反应中化合价升高，被氧化。



R=$SiMe_3$，X=Cl，Br

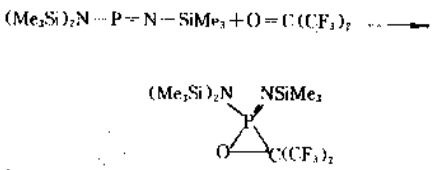
亚氨基亚磷与臭氧、硫和硒也能进行另外一种氧化加成反应，形成双叶立德(diylides)类型的化合物。



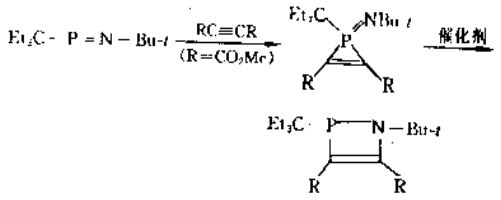
Z=O、S、Se

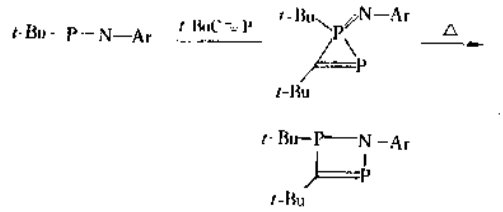
5.3.2. 环化加成

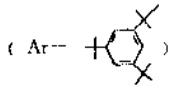
(1) [2+1]环化加成　硅烷基取代的亚氨基亚磷与六氟丙酮反应是典型的[2+1]环化加成。



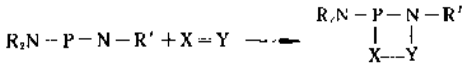
炔烃、膦炔也能与烷基取代(或芳基取代)的亚氨基亚磷进行[2+1]环化加成，形成的产物在催化剂或加热条件下又可进一步发生环扩张重排。







(2) [2+2]环化加成　亚氨基亚磷与含有极性多重键的化合物反应，很容易发生[2+2]环化加成，通式为：

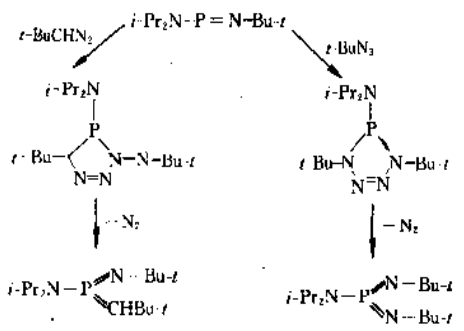


X=Y：t-BuN=B Bu-n、RN=P—NR_2、PhNCO

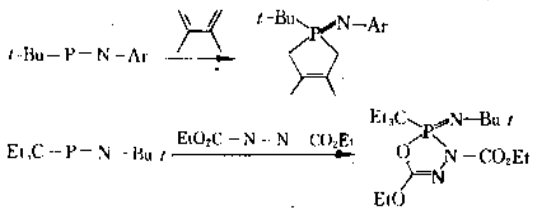
R：$SiMe_3$、i-Pr

R′：$SiMe_3$、t-Bu

(3) [2+3]环化加成　亚氨基亚磷与重氮物、叠氮物反应属于[2+3]环化加成。



(4) [4+1]环化加成



5.3.3. 重排反应

亚氨基亚磷分子中与磷相连的α-氢或硅烷基在有机碱存在或加热条件下，发生1,3-迁移，形成新的二配位磷化合物。

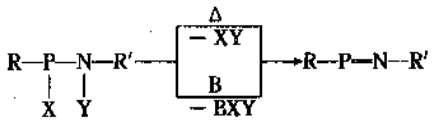
$$(Me_3Si)_2CH-P=N-Ar \xrightarrow[\text{[1,3]H}\sim]{DBU} (Me_3Si)_2C=P-NHAr$$

$$Ar(t\text{-}BuMe_2Si)P-P=N-Ar \xrightarrow[\text{[1,3]-SiMe}_2\text{Bu-}t\sim]{\triangle} Ar-P=P-N(Ar)(SiMe_2Bu\text{-}t)$$

5.4. 制 法

5.4.1. 消除反应

采用1,2-消除反应是合成亚氨基亚磷最重要的方法，通式为：



X=F、Cl、Br，Y=$SiMe_3$；

X=F、Cl，Y=Li；

X=Cl，Y=H。

5.4.2. 取代反应

在亚氨基亚磷分子中的磷原子上若有一离去基团，可被亲核基团所取代而保留原来的磷氮双键。

$$(Me_3Si)_2N-P=N-SiMe_3 \xrightarrow[\sim(Me_3Si)_2NLi]{ArLi} Ar-P=NSiMe_3$$

$$Cl-P=N-Ar \xrightarrow[-\frac{1}{3}SbCl_3]{\frac{1}{3}SbF_3} F-P=N-Ar$$

5.4.3. 重排反应

硅烷基发生1,3-迁移，引起分子重排，用于合成亚氨基亚磷化合物。

$$Ar-P(SiMe_2Bu\text{-}t)-Li \xrightarrow[-LiCl]{ClNO} [Ar-P(SiMe_2Bu\text{-}t)-N=O]$$

$$\xrightarrow[\text{[1,3]-SiMe}_2\text{Bu-}t\sim]{} Ar-P=N-OSiMe_2Bu\text{-}t$$

6. 膦化物

6.1. 概 述

磷化氢 PH_3 即膦中的氢被烷基或芳基取代形成的化合物称作膦化物(phosphines)，有伯、仲、叔三种类型。

RPH_2	R_2PH	R_3P
伯膦	仲膦	叔膦
primary phosphine	secondary phosphine	tertiary phosphine

6.2. 膦

6.2.1. 物理性质

膦在通常条件下是一种无色、有大蒜气味的剧毒气体，沸点−88℃，熔点−133.8℃。在空气中，大约150℃就能燃烧，含有痕量 P_2H_4 的膦能自燃，生成的产物是磷酸。在100mL溶剂中膦的溶解度见表5。

表5 膦的溶解度

溶剂(100mL)	溶解度(20℃，760mmHg)，mL
水	26
丙酮	445
硝基苯	306
二硫化碳	1025
四氯化碳	419
苯	726

膦浓度为10ppm即具有极强的毒性，2000ppm时能迅速致死。

6.2.2. 化学性质

(1) 酸碱性 膦具有弱酸性又具有弱碱性。

$$PH_3+H_2O \rightleftharpoons PH_2^-+H_3O^+$$

$$PH_3+H_2O \rightleftharpoons PH_4^+ + OH^-$$

与氨相比，膦的酸性强而碱性弱，例如：

$$PH_3+NH_3 \longrightarrow NH_4^+ + PH_2^-$$

(2) 还原性　膦可以将许多金属盐还原成游离的金属，将五卤化磷还原成三卤化磷。

$$3PCl_5+PH_3 \longrightarrow 4PCl_3+3HCl$$

(3) 配合性　在1832年就发现了膦与金属形成配合物$H_3P \cdot TiCl_4$。这类化合物的数量和种类比较少，有代表性的化合物有：

$Ni(PH_3)_4$　　$Mo(CO)_4(PH_3)_2$　　$Co(CO)_3(PH_3)_3$

$Fe(CO)_4(PH_3)$　　$Cr(CO)_4(PH_3)_2$　　$Mn(CO)_5(PH_3)$

它们的制备通常采用置换反应，即膦将配合物中的配位基置换出来形成新的配合物。

$$Cr(CO)_6+4PH_3 \xrightarrow{UV} Cr(CO)_2(PH_3)_4+4CO$$

$$Ir(CO)(PPh_3)_2Cl+PH_3 \longrightarrow Ir(CO)(PPh_3)(PH_3)Cl+PPh_3$$

(4) 加成反应　膦分子中P—H键很活泼，能加成到不饱和键上，其中与甲醛加成形成四(羟甲基)氯代鏻盐(THPC)，与烯烃反应形成膦化物。

$$PH_3+4HCHO \xrightarrow{HCl} \overset{+}{P}(CH_2OH)_4Cl^-$$

$$PH_3+3R-CH=CH_2 \longrightarrow R(CHRCH_3)_3$$

6.2.3. 制　法

(1) 金属磷化物与水或稀酸作用

$$Ca_3P_2+6H_2O \longrightarrow 2PH_3+3Ca(OH)_2$$

$$Mg_3P_2+6H_2O \longrightarrow 2PH_3+3Mg(OH)_2$$

$$2AlP+3H_2SO_4 \longrightarrow 2PH_3+Al_2(SO_4)_3$$

(2) 白磷水解　白磷在碱性条件下水解是制取膦简便而经济的方法。

$$P_4+3KOH+3H_2O \longrightarrow 3KH_2PO_4+PH_3$$

(3) 其他方法　碘化鏻与碱反应；干燥的亚磷酸热解；磷在氨气中燃烧等等都能生成膦。

$$PH_4I+KOH \longrightarrow PH_3+KI+H_2O$$

$$4H_3PO_3 \longrightarrow 3H_3PO_4+PH_3$$

$$2P+2NH_3 \longrightarrow 2PH_3+N_2$$

6.3. 膦化物

6.3.1. 物理性质

膦化物都具有类似膦的气味，毒性都很强。有代表性的化合物的物理常数列于表6。

表6　膦化物的物理性质

膦化物	沸点，℃	熔点，℃	δ_P，ppm
CH_3PH_2		−14	163
$C_2H_5PH_2$		25	128
n-$C_4H_9PH_2$		86～88	135
t-$C_4H_9PH_2$		66～67	120
i-$C_4H_9PH_2$		54	
CF_3PH_2		−25.5	129
$HOCH_2CH_2PH_2$		139～140	
$HSCH_2CH_2PH_2$		131～133	
$HO_2CCH_2PH_2$	85～86(1333.2Pa)		143
$NCCH_2CH_2PH_2$	54～55(1199.9Pa)		135
$H_2NCH_2CH_2PH_2$		110	150
$C_6H_5PH_2$		157～160	119～124
$(CH_3)_2PH$		21	100
$(C_2H_5)_2PH$		85～86	56
$(n$-$C_4H_9)_2PH$		178～186	70
$(C_6H_5)_2PH$		280	41.4
$(CH_3)_3P$		38～41	62～63
$(C_2H_5)_3P$		129～130	20～21
$(n$-$C_4H_9)_3P$		240～242	32
$(C_6H_5)_3P$	384	79～81	6～8
$(n$-$C_8H_{17})_3P$	291(1333.2Pa)	48	32～33

所有的膦化物在空气中都不稳定，极易被氧化。膦化物具有碱性，一般而言，碱性按以下顺序减小：

$$R_3P>R_2PH>RPH_2>PH_3$$

6.3.2. 化学性质

(1) 氧化反应　膦化物能与多种化合物反应，夺取氧原子形成氧化膦，表明它易被氧化，具有很强还原性。

$$Ph_3P+O_3 \longrightarrow Ph_3PO+O_2$$

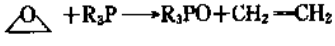
$$Ph_3P+NOCl \longrightarrow Ph_3PO+N_2+NCl_3$$

$$R_3P+R'_3NO \longrightarrow R_3PO+R'_3N$$

$$R_3P+R'_3AsO \longrightarrow R_3PO+R'_3As$$

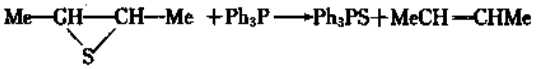
$$R_3P+R'_2SO \longrightarrow R_3PO+R'_2S$$

$$Ph_3P+Cl_3PO \longrightarrow Ph_3PO+PCl_3$$



(2)硫化反应 膦化物与硫黄很容易反应，而且能从多种含硫化合物中夺取硫原子形成硫化膦。

$$8Ph_3P+S_8 \longrightarrow 8Ph_3PS$$



$$RSSSSR+2Ph_3P \longrightarrow 2Ph_3PS+RSSR$$

(3) 氯化反应 伯膦、仲膦与多种氯化剂反应，是合成氯化膦的一种方法。

$$RPH_2+2Cl_2 \longrightarrow RPCl_2+2HCl$$

$$R_2PH+Cl_2 \longrightarrow R_2PCl+HCl$$

$$PhPH_2+2COCl_2 \longrightarrow PhPCl_2+2CO+2HCl$$

$$Ph_2PH+COCl_2 \longrightarrow Ph_2PCl+CO+HCl$$

氯化亚砜是比较特殊的氯化剂，它不仅能参与氯化，而且还参于硫化反应。

$$PhPH_2+SOCl_2 \longrightarrow PhP(S)Cl_2+H_2O$$

(4) 成鏻盐反应 膦化物中的磷原子因有孤对电子很容易亲核进攻卤代烷的碳原子，形成鏻盐，属于S_N2反应机理。

$$Ph_3P+MeBr \longrightarrow Ph_3\overset{+}{P}Me\ \overset{-}{Br}$$

$$Ph_3P+PhCH_2Br \longrightarrow Ph_3\overset{+}{P}CH_2Ph\overset{-}{Br}$$

$$RPH_2+R'X \longrightarrow RR'\overset{+}{P}H_2\overset{-}{X}$$

三苯基膦在无水溶剂中还能与卤素、卤代炔烃等反应生成鏻盐，但在有水条件下，生成的鏻盐发生分解。

$$Ph_3P+Br_2 \longrightarrow Ph_3\overset{+}{P}Br\overset{-}{Br}$$

$$FC{\equiv}CH+Ph_3P \longrightarrow Ph_3\overset{+}{P}C{\equiv}CH\overset{-}{F}$$

$$BrCH_2CN+Ph_3P \longrightarrow Ph_3\overset{+}{P}CH_2CN\overset{-}{Br}$$

$$\xrightarrow{H_2O} MeCN+Ph_3PO+HBr$$

$$BrC{\equiv}CPh+Ph_3P \longrightarrow Ph_3\overset{+}{P}C{\equiv}CPh\overset{-}{Br}$$

$$\xrightarrow{H_2O} PhC{\equiv}CH+Ph_3PO+HBr$$

有些卤代物，如α-溴代砜、四氯代碳与叔膦反应时，最终形成叶立德。

$$(PhSO_2)_2CHBr+Ph_3P \longrightarrow (PhSO_2)_2C{=}PPh_3+HBr$$

$$CCl_4+Ph_3P \longrightarrow Ph_3P{=}CCl_2+Ph_3\overset{+}{P}Cl\ \overset{-}{Cl}$$

不饱和羧酸、酯类在卤化氢存在下与叔膦反应形成鏻盐。

$$Ph_3P+CH_2{=}CH{-}COOH+HBr \longrightarrow Ph_3\overset{+}{P}CH_2CH_2COOH\overset{-}{Br}$$

$$Ph_3P+PhC{\equiv}C{-}COOH+HCl \longrightarrow Ph_3\overset{+}{P}CPh{=}CH{-}COOH\overset{-}{Cl}$$

$$Ph_3P+MeO_2C{-}C{\equiv}C{-}CO_2Me+HBr \longrightarrow MeO_2CCH{=}C(CO_2Me)\overset{+}{P}Ph_3\overset{-}{Br}$$

氯化铵、叠氮化物与叔膦反应也能形成 盐。

$$R_3P+NH_2Cl \longrightarrow R_3\overset{+}{P}NH_2\overset{-}{Cl}$$

$$R_3P+2HN_3 \longrightarrow R_3\overset{+}{P}NH_2N_3^- +N_2$$

6.3.3. 制 法

(1) 卤代烷和碘化鏻在氧化锌存在下于100～180℃进行连续烷基化反应。生成伯、仲、叔膦的混合物，可通过分馏予以分离。若没有氧化锌存在，主要形成叔膦或鏻盐。

$$2EtI+2PH_4I+ZnO \longrightarrow 2EtPH_2\cdot HI+ZnI_2+H_2O$$

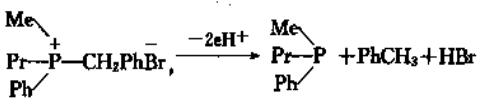
$$2EtI+PH_4I+ZnO \longrightarrow Et_2PH\cdot HI+ZnI_2+H_2O$$

$$3EtI+PH_4I \longrightarrow Et_3P\cdot HI+3HI$$

$$MeI+Me_3P \longrightarrow Me_4\overset{+}{P}\overset{-}{I}$$

(2) 鏻盐经剧烈加热可分解出叔膦，如原料含有不同的R基则产生混合膦化物。用电解法还原鏻盐也可产生膦化物。

$$R_4PX \xrightarrow{\Delta} R_3P+RX$$



(3) 碘化鏻与低级醇加热可生成叔膦和鏻盐的混合物。

$$PH_4I+MeOH \longrightarrow PH_3+MeI+H_2O$$

$$3MeI+PH_4I \longrightarrow Me_3P\cdot HI+3HI$$

$$MeI+Me_3P \longrightarrow Me_4\overset{+}{P}\overset{-}{I}$$

(4) 卤代烷与钠磷化物（或其他金属的磷化物）反应能得到膦化物。

$$NaPH_2+RX \longrightarrow RPH_2+NaX$$

$$NaPHR+R'X \longrightarrow RR'PH+NaX$$

$$NaPR_2+R'X \longrightarrow R_2PR'+NaX$$

(5) 氯化膦与格氏试剂（通常在乙醚中）反应是实验室制备叔膦的常用方法。

$$PCl_3+3RMgBr \longrightarrow R_3P+3MgClBr$$

$$RPCl_2+2RMgBr \longrightarrow R_3P+2MgClBr$$

$$R_2PCl+R'MgBr \longrightarrow R_2R'P+MgClBr$$

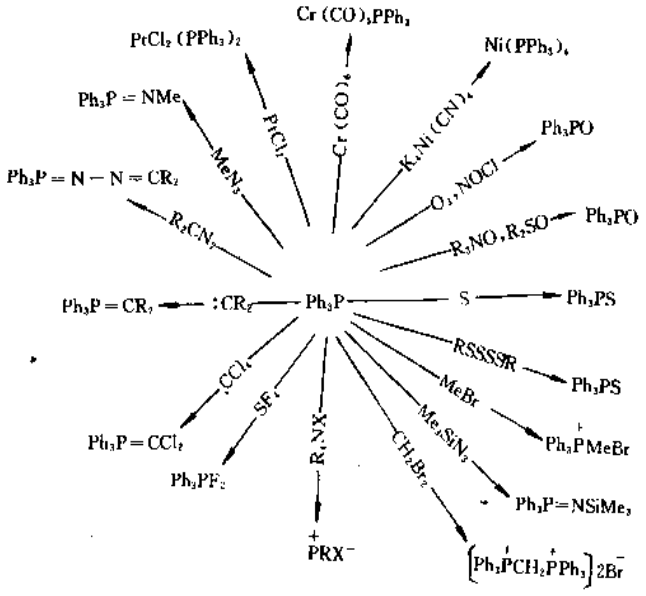


图1　三苯基膦的化学性质

用此法制备芳基叔膦，收率高达80%，但带支链烷基的叔膦，其收率很低。

(6) 制取膦化物广泛采用的方法是用氢化铝锂还原多种膦化合物。

$$4R_3PO+LiAlH_4 \longrightarrow 4R_3P+LiAl(OH)_4$$

$$4R_2PCl+LiAlH_4 \longrightarrow 4R_2PH+LiAlCl_4$$

$$2RPCl_2+LiAlH_4 \longrightarrow 2RPH_2+LiAlCl_4$$

$$4RP(O)Cl_2+3LiAlH_4 \longrightarrow 4RPH_2+2LiAlCl_4+LiAl(OH)_4$$

$$2R_2P(O)OH+LiAlH_4 \longrightarrow 2R_2PH+LiAl(OH)_4$$

$$2RP(OR')_2+LiAlH_4 \longrightarrow 2RPH_2+LiAl(OR')_4$$

(7) 膦、伯膦、仲膦在100℃与醛反应可生成含羟甲基的叔膦。

$$PH_3+3RCHO \longrightarrow (RCHOH)_3P$$

$$RPH_2+2R'CHO \longrightarrow (R'CHOH)_2PR$$

$$R_2PH+R'CHO \longrightarrow (R'CHOH)PR_2$$

(8) 含有乙烯基、烯丙基等不饱和烃类的膦化物可以从烯基卤化镁、有机锂衍生物与三氯化磷作用制得。

$$3CH_2{=}CH{-}CH_2MgBr+PCl_3 \longrightarrow (CH_2{=}CH{-}CH_2)_3P+3MgBrCl$$

$$3Me_3C{-}CH{=}CHLi+PCl_3 \longrightarrow (Me_3C{-}CH{=}CH)_3P+3LiCl$$

6.3.4. 三苯基膦

三苯基膦是膦化物中最重要的一种，它不仅广泛应用于有机合成中，而且也是重要的化工原料。

三苯基膦为白色晶体，熔点为80℃。工业上采用氯苯、融熔金属钠和三氯化磷反应制取。

$$3C_6H_5Cl+6Na+PCl_3 \longrightarrow Ph_3P+6NaCl$$

三苯基膦的化学性质见图1。

6.4. 氧化膦

6.4.1. 概　述

氧化膦(phosphine oxides)是膦化物的氧化产物，为磷是五价的四配位磷化物.许多氧化膦用作萃取剂，例如三辛基氧化膦（TOPO）用于提取铀。

氧化膦非常稳定，尤以不含β-氢原子的更甚。例如Me_3PO、Ph_3PO在700℃以下不发生分解，这些物质有时作为阻燃剂使用。

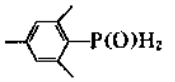
6.4.2. 物理性质

部分氧化膦的物理性质见表7。

表7　部分氧化膦的物理性质

氧化膦	熔点，℃	沸点，℃
Me_3PO	140	
Et_3PO	47	
i-Pr_3PO		126～130(1599.8Pa)
Bu_3PO	68～69	
Ph_3PO	152～153	
$Me_2P(O)H$	39～41	65～67(799.9Pa)
$Et_2P(O)H$		53～55(80.0Pa)
i-$Pr_2P(O)H$		54～55(1999.8Pa)
n-$Bu_2P(O)H$	53～56	
$Ph_2P(O)H$	57	

续表

氧化膦	熔点,℃	沸点,℃
n-$C_8H_{17}P(O)H_2$	46～48	
	172	

6.4.3. 化学性质

(1) 热分解反应　含有 β-氢原子的氧化膦稳定性很差，例如二甲基乙基氧化膦在 330℃以上就分解成乙烯和二甲基氧化膦。

$$CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{P}}(CH_3)_2 \longrightarrow CH_2{=}CH_2 + (CH_3)_2\overset{O}{\overset{\|}{P}}H$$

含有 α-羟基的氧化叔膦热稳定性也很差，高于100℃就分解成氧化仲膦。

$$R_2\overset{O}{\overset{\|}{P}}{-}\overset{OH}{\overset{|}{C}}R'R'' \longrightarrow R_2\overset{O}{\overset{\|}{P}}H + R'R''C{=}O$$

(2) 水解反应　低分子量的氧化叔膦易溶于水，但难于进行 P—C 键断裂的分解反应。分子量高的氧化叔膦水解也较慢，例如三苯基氧化膦在氢氧化钠乙醇溶液中回流，非常缓慢地水解成苯和二苯基次膦酸钠(sodium diphenylphosphinate)。

$$Ph_3P(O) + NaOH \longrightarrow Ph_2P(O)ONa + C_6H_6$$

含 α-羟基的氧化叔膦与氢氧化钠水溶液反应得到二苯基次膦酸钠和酮。

$$Ph_2\overset{O}{\overset{\|}{P}}{-}\overset{OH}{\overset{|}{C}}Me_2 + NaOH \longrightarrow Ph_2\overset{O}{\overset{|}{P}}{-}ONa + H_2 + Me_2C{=}O$$

三(三氟甲基)氧化膦是最活泼的氧化叔膦，极易水解。

$$(CF_3)_3P(O) + H_2O \longrightarrow (CF_3)_2\overset{O}{\overset{\|}{P}}{-}OH + CF_3H$$

(3) 配合反应　氧化叔膦能形成许多配合物，典型的有：$TiCl_4 \cdot 2Ph_3PO$、$CuBr_2 \cdot 2Ph_3PO$、$SbCl_5 \cdot Me_3PO$、$Ce(NO_3)_4 \cdot 2Ph_3PO$。

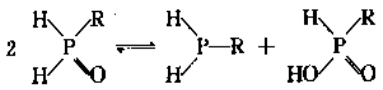
6.4.4. 制　法

(1) 膦化物氧化　叔膦可用多种氧化剂将其氧化成氧化膦，而伯、仲膦必须在温和条件下控制氧化。

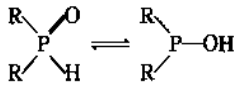
$$RPH_2 \longrightarrow RP(O)H_2$$

$$R_2PH \longrightarrow R_2P(O)H$$

氧化伯膦在极性溶剂中与次膦酸存在以下平衡：



氧化仲膦与次亚膦酸存在着互变异构现象，有以下平衡：



(2) 季鏻盐热分解　氢氧基或烷氧基季鏻盐热分解产生氧化叔膦。

$$R_4POH \longrightarrow R_3PO + RH$$

$$R_4POR' \longrightarrow R_3PO + RR'$$

(3) 格氏试剂与膦酰氯反应　这是一种重要的合成方法，可制取对称的或不对称的氧化叔膦。

$$3RMgX + POCl_3 \longrightarrow R_3PO + 3MgClX$$

$$2RMgX + R'POCl_2 \longrightarrow R_2R'PO + 2MgClX$$

$$RMgX + R'_2POCl \longrightarrow RR'_2PO + MgClX$$

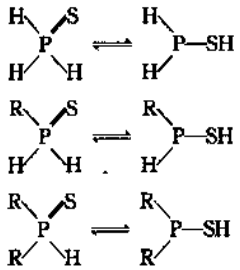
6.5. 硫化膦

6.5.1. 概　述

含有 P═S 键的膦及膦化物称作硫化膦 (phosphine sulfides)，它有以下形式：

$H_3P{=}S$	$RH_2P{=}S$	$R_2HP{=}S$	$R_3P{=}S$
硫化膦	硫化伯膦	硫化仲膦	硫化叔膦

除硫化叔膦外，其他几类分别与硫代次亚膦酸存在以下平衡：



硫化叔膦是相当稳定的，可用于金属离子萃取剂，抗氧剂、阻燃剂等方面。

6.5.2. 物理性质

将几种主要的硫化叔膦的物理性质列于表 8。

表 8　主要硫化叔膦的物理性质

硫化叔膦	熔点,℃	沸点,℃
Me_3PS	153.5～154	
$(CF_3)_3PS$		47.4(101325Pa)
Et_3PS	93.8～94	
Pr_3PS		108～110(133.3Pa)
n-Bu_3PS		99(1.33Pa)
Ph_3PS	158～162	
$(C_6F_5)_3PS$	170～172	
$(4\text{-}ClC_6H_4)_3PS$	163	

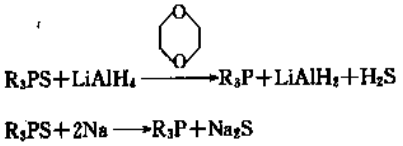
6.5.3. 化学性质

(1) 氧化反应　硫化叔膦在空气中不易被氧化成相应的氧化叔膦，但稀硝酸、过氧化氢、碱性溴水 (alkali-bromine) 等却能使硫化叔膦发生氧化。

$$R_3P{=}S \xrightarrow{HNO_3+H_2SO_4} R_3P{=}O$$

若R为芳香环时，氧化的同时还可能在环上进行硝化反应。

(2) 还原反应　硫化叔膦可被氢化铝锂或金属钠还原成相应的膦化物。



$$R_3PS+LiAlH_4 \longrightarrow R_3P+LiAlH_2+H_2S$$

$$R_3PS+2Na \longrightarrow R_3P+Na_2S$$

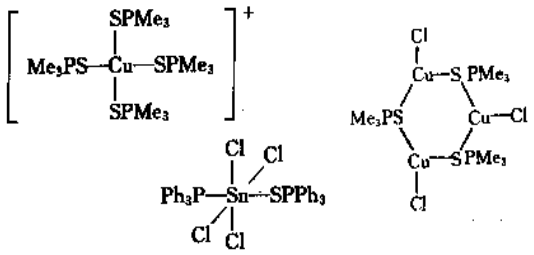
(3) 卤化反应　硫化叔膦可与 SbF_3 或氯气发生卤化反应，形成卤化膦。

$$3R_3PS+2SbF_3 \longrightarrow 3R_3PF_2+Sb_2S_3$$

$$R_3PS+2Cl_2 \longrightarrow R_3PCl_2+SCl_2$$

(4) 配合反应　硫化叔膦与金属盐或碘能形成稳定的配合物，如 $2Ph_3PS \cdot PtCl_2$、$Me_3PS \cdot I_2$。

这类配合物是硫代磷酰基配位化合物，如：



与卤代烷反应可以得到锍盐类型的配合物。

$$R_3PS+R'X \longrightarrow R_3\overset{+}{P}{-}SR'\overset{-}{X} \rightleftharpoons R_3P{-}\overset{+}{S}R'\overset{-}{X}$$

6.5.4. 制　法

(1) 金属化合物或格氏试剂与三氯硫磷反应

$$PSCl_3+Et_3Al \longrightarrow Et_3PS+AlCl_3$$

$$PSCl_3+3MeLi \longrightarrow Me_3PS+3LiCl$$

$$PSCl_3+3RMgX \longrightarrow R_3PS+3MgXCl$$

(2) 膦化物与元素硫反应　这是最简单的、最好的合成方法。伯膦（除 $PhPH_2$ 外）一般不能采取，仲膦和叔膦都适用此法。

$$R_2PH \xrightarrow{S} R_2P(S)H$$

$$R_3P \xrightarrow{S} R_3PS$$

(3) 硫代次亚膦酸酯与卤代烷反应　硫代次亚膦酸酯可通过下列途径制取：

$$R_2PCl+R'SH \xrightarrow{R''N} R_2PSR'$$

再与卤代烷进行 Arbusov 重排反应，或者单独加热发生重排，很容易形成硫化叔膦。

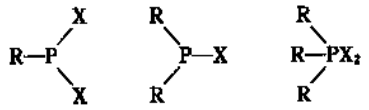
$$R_2PSR'+R''X \longrightarrow R_2P(S)R''+R'X$$

$$R_2PSR' \xrightarrow{\triangle} R_2P(S)R'$$

6.6. 卤化膦

6.6.1. 概　述

卤化膦 (halophosphines) 有伯、仲、叔三种类型：



卤化伯膦又可称亚膦酰卤(phosphonous dihalides)，卤化仲膦又可称作次亚膦酰卤(phosphinous halides)，卤化叔膦又称作卤化膦烷 (halophosphoranes)。

6.6.2. 物理性质

低分子量的卤化伯膦、仲膦均为无色液体，比水重，可减压蒸馏而不发生分解，有刺激性气味，能引起头痛、恶心。易溶于有机溶剂，在空气和潮湿环境中极易分解。

卤化叔膦很不稳定，很容易热分解，有的在溶剂中呈鏻盐形式。

$$R_3PCl_2 \longrightarrow R_2PCl+RCl$$

$$R_3PCl_2 \rightleftharpoons R_2\overset{+}{P}Cl\ \overset{-}{Cl}$$

一些卤化膦的沸点数据见表9。

表9　卤化膦沸点数据

卤化膦	沸点 (101325Pa)，℃
$MePF_2$	−28
$EtPF_2$	6～7
$BuPF_2$	70～71
$PhPF_2$	64～70
$MePCl_2$	80～82
$EtPCl_2$	112～114
$BuPCl_2$	157～159
$PhPCl_2$	225
Me_2PCl	77～78
Et_2PCl	131～133
Bu_2PCl	216～217
Ph_2PCl	320

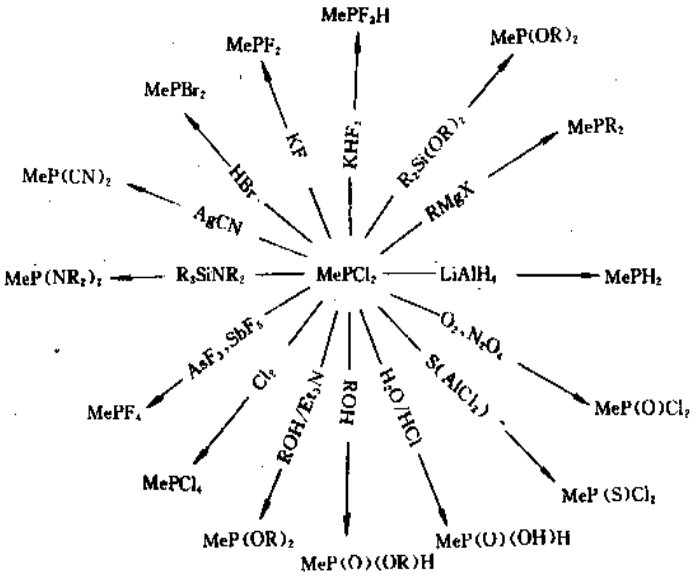


图 2 $MePCl_2$ 化学性质

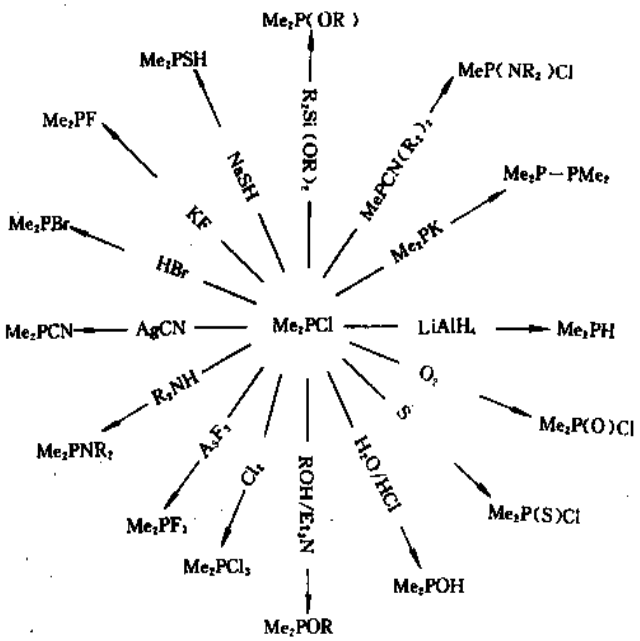


图 3 Me_2PCl 化学性质

6.6.3. 化学性质

氯化膦非常活泼，能参与多种反应，现以 $MePCl_2$、Me_2PCl 为例，将所进行的反应以图 2、图 3 表示。

6.6.4. 制 法

(1) 膦化物与卤素反应 伯膦、仲膦与卤素发生剧烈反应，叔膦与卤素反应生成卤化膦，相当不稳定，加热就发生分解。

$$RPH_2+2Cl_2 \longrightarrow RPCl_2+2HCl$$

$$R_2PH+Cl_2 \longrightarrow R_2PCl+HCl$$

$$R_3PH+Cl_2 \longrightarrow R_3PCl_2 \longrightarrow R_2PCl+RCl$$

(2) 卤化膦的烷基化反应 卤化膦与烷基化试剂反应是合成各种烷基卤化膦的通用方法。

$$PCl_3+R_2Hg \longrightarrow RPCl_2+RHgCl$$

$$3PCl_3+Et_4Pb \longrightarrow 3EtPCl_2+PbCl_2+EtCl$$

$$3EtPCl_2+Et_4Pb \longrightarrow 3Et_2PCl+PbCl_2+EtCl$$

在 $AlCl_3$ 存在下，氯代烷也可与氯化磷进行烷基化反应。

$$PCl_3+AlCl_3+MeCl \longrightarrow Me\overset{+}{P}Cl_3\cdot AlCl_4^- \longrightarrow MePCl_2$$

$$MePCl_2+AlCl_3+MeCl \longrightarrow Me_2\overset{+}{P}Cl_2\cdot AlCl_4^- \longrightarrow Me_2PCl$$

6.7. 硅基膦

6.7.1. 概　述

膦或膦化物分子中的氢原子被硅烷基取代形成的含P—Si键化合物称作硅基膦(silyl phosphines)，共有以下几种类型：

R_3SiPH_2　　$(R_3Si)_2PH$　　$(R_3Si)_3P$

$(R_3Si)P(R')H$　　$R_3SiPR'_2$　　$(R_3Si)_2PR'$

6.7.2. 物理性质

几乎所有的硅基膦都是无色、易挥发的液体，遇空气、遇水都容易分解，热稳定性也很差。其沸点数据见表10。

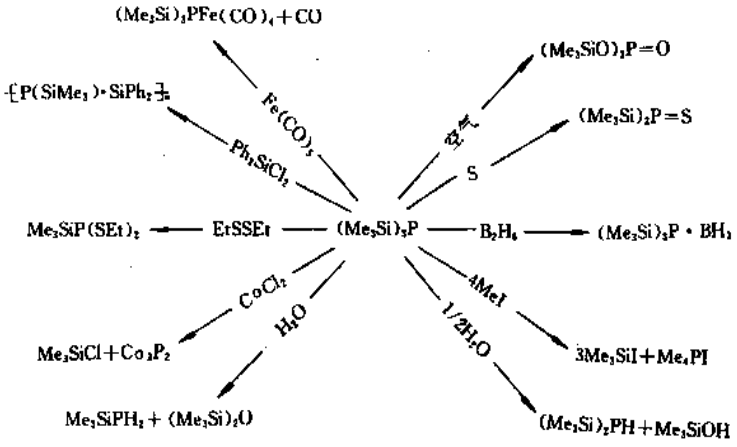


图4　$(Me_3Si)_3P$ 化学性质

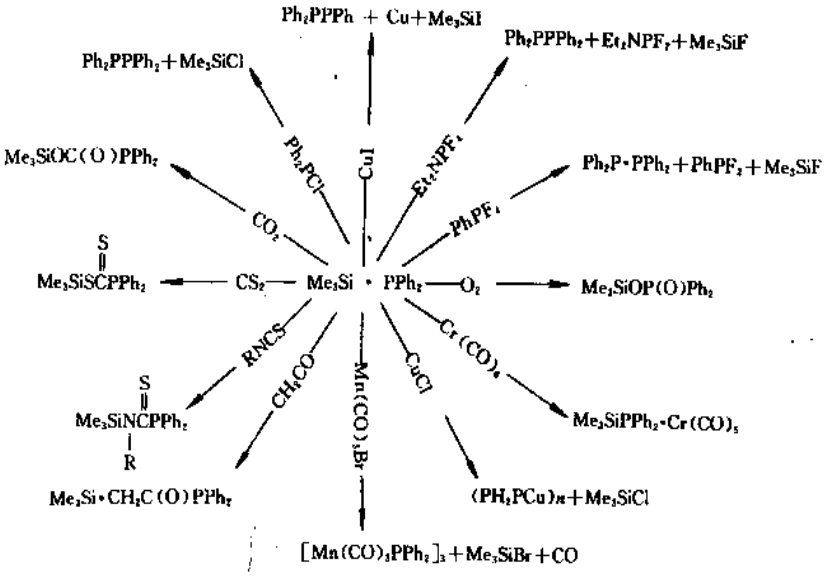


图5　$Me_3Si\cdot PPh_2$ 化学性质

表 10 硅基膦的沸点数据

硅基膦	沸点，℃
$H_2P—SiMe_3$	78(101325Pa)
$H_2P—SiMe(NEt_2)_2$	80(666.6Pa)
$MeHPSiMe_3$	54～55(20398.0Pa)
$MeHPSiMe_2NEt_2$	75～76(2533.1Pa)
Me_2PSiCl_3	50(3333Pa)
Et_2PSiCl_3	32～33(8.0Pa)
$P(SiMe_3)_3$	102(2133.1Pa)
$PhP(SiMe_3)_2$	76(6.7Pa)

6.7.3. 化学性质

硅基膦非常活泼，其P—Si键与多种试剂反应会发生断裂。还可与过渡金属形成配合物，以 $(Me_3Si)_3P$ 和 Me_3SiPPh_2 为例，将其反应性能列于图4、图5中。

6.7.4. 制 法

合成硅基膦最通用的方法是用卤代硅烷与金属膦化物反应，例如：

$$LiAl(PH_2)_4+4SiH_3Br \longrightarrow 4H_3Si—PH_2+LiBr+AlBr_3$$

$$KPH_2+2SiH_3Br \longrightarrow (H_3Si)_2PH+KBr+HBr$$

$$KPH_2+3SiH_3Br \longrightarrow (H_3Si)_3P+KBr+2HBr$$

带有取代基的硅基膦也可用同样方法制取。

$$Li_3P+3Me_3SiCl \longrightarrow (Me_3Si)_3P+3LiCl$$

$$Li_2PH+2Me_3SiCl \longrightarrow (Me_3Si)_2PH+2LiCl$$

$$LiPH_2+Me_3SiCl \longrightarrow Me_3SiPH_2+LiCl$$

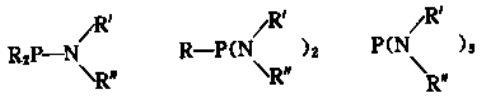
$$Ph_2PNa+ClSiMe_3 \longrightarrow Ph_2P—SiMe_3+NaCl$$

$$3H_2PNa+3ClSiMe_3 \longrightarrow (Me_3Si)_3P+2PH_3+3NaCl$$

6.8. 氨基膦

6.8.1. 概 述

膦或膦化物分子中的氢原子被氨基或取代氨基所取代形成的一类化合物称作氨基膦(aminophosphines)，有以下三种类型：



R=氢、烷基、芳基，R′，R″为烷基或氢。

其中取代三氨基膦最为重要，尤其是六甲基氨基膦 $[(CH_3)_2N]_3P$，它是有机合成的重要原料，也是合成橡胶的催化剂。$R_2PN\begin{matrix}R'\\R''\end{matrix}$ 又称作次亚膦酰胺，$R—P(N\begin{matrix}R'\\R''\end{matrix})_2$ 又称作亚膦酰二胺。

6.8.2. 物理性质

氨基膦在通常条件下均为液体，几种有代表的物质其沸点数据见表11。

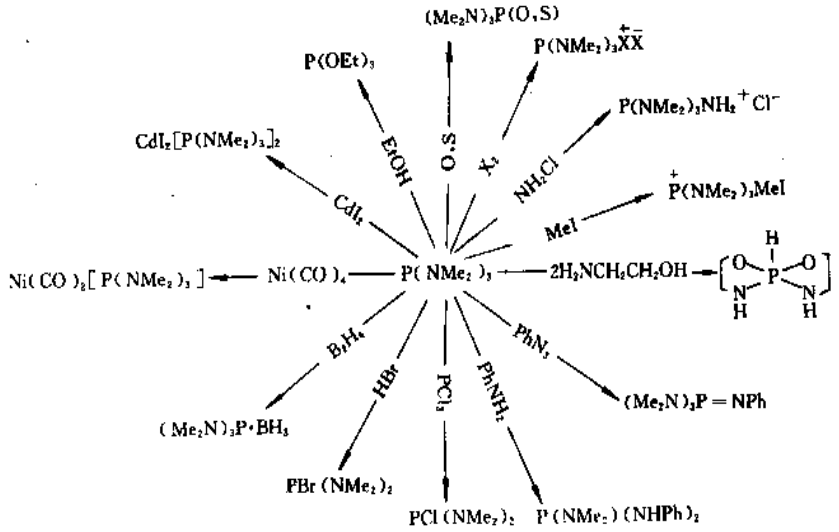


图6 $P(NMe_2)_3$ 化学性质

表 11　氨基膦的沸点数据

氨基膦	沸点，℃
$(Me_2N)_3P$	163.5(101325Pa)
$(Et_2N)_3P$	245～246(101325Pa)
$(n\text{-}Pr_2N)_3P$	310～315(101325Pa)
$(i\text{-}Pr_2N)_3P$	190～200(2399.8Pa)

6.8.3.　化学性质

氨基膦可以参与多种反应，现以 $(Me_2N)_3P$ 为例，列于图 6。

6.8.4.　制　法

用三卤化磷或卤化膦与伯胺、仲胺反应是合成氨基膦最方便的方法。

$$PX_3+6R_2NH \longrightarrow (R_2N)_3P+3R_2\overset{+}{N}H_2\overset{-}{X}$$

$$PX_3+4R_2NH \longrightarrow (R_2N)_2PX+2R_2\overset{+}{N}H_2\overset{-}{X}$$
$$\downarrow R'NH_2$$
$$(R_2N)_2PNHR'$$

7.　亚磷酸及其衍生物

7.1.　概　述

亚磷酸 (phosphorous acid) 为白色、极易潮解的晶体，有类似大蒜气味。在空气中慢慢氧化成磷酸，熔点约为 73℃，极易溶于水和醇中。亚磷酸通常以 20%水溶液销售，在溶液中存在以下平衡：

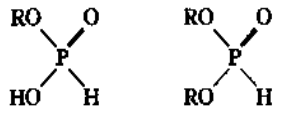
$$(HO)_3P \rightleftharpoons (HO)_2P(O)H$$

它的互变异构体称作膦酸。

亚磷酸酯结构只有在三酯和少数二酯的金属盐形式中保持。

$(RO)_3P$　　$(RO)_2POM$ (M 为碱金属)

亚磷酸单酯和绝大多数二酯以四配位膦酸酯形式存在。



7.2.　亚磷酸三酯

亚磷酸三酯是合成有机磷杀虫剂、萃取剂、抗氧剂的重要化工原料。例如亚磷酸三甲酯是合成乙烯基磷酸酯(如久效磷、磷胺等品种)杀虫剂的主要原料，亚磷酸三苯酯可用作抗氧剂、表面活性剂等。

7.2.1.　物理性质

亚磷酸三酯绝大多数是液体，易挥发，有臭味。其沸点数据见表 12。

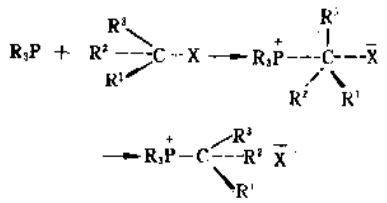
表 12　亚磷酸三酯的沸点数据

亚磷酸三酯	沸点，℃
$(MeO)_3P$	111～112 (101325Pa)
$(EtO)_3P$	154～155 (101325Pa)
$(PrO)_3P$	206～207 (101325Pa)
$(i\text{-}PrO)_3P$	63～64 (1466.5Pa)
$(BuO)_3P$	120 (1333.2Pa)
$(i\text{-}BuO)_3P$	135 (1333.2Pa)
$(PhO)_3P$	129～130 (1.3Pa)

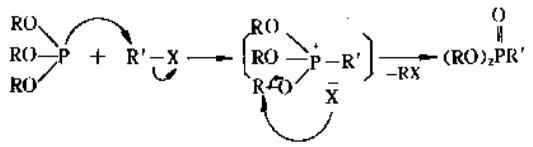
7.2.2.　化学性质

(1) 亲核反应试剂　亚磷酸三酯分子中的磷原子有孤对电子，能作为亲核试剂参与多种反应。

a. 与卤代烃反应　卤代烃与亚磷酸酯反应形成鏻盐 (phosphonium salt)，这个反应按 S_N2 机理进行。亚磷酸酯中的磷原子沿着卤原子的背面亲核进攻与卤素相连的碳原子，形成过渡态，再转化成鏻盐。形成的鏻盐经加热



可转化成膦酸酯。Arbusov 重排反应的机理就包括了盐及鏻盐转化两步。第一步是亚磷酸酯亲核进攻卤代烃



的碳原子形成鏻盐，第二步是生成的鏻盐的卤素负离子亲核进攻 P—O—C 键上的碳原子结合成新的卤代烷并形成 P═O 键。

在 Arbusov 重排反应中，卤代烷的活性按以下顺序递减：

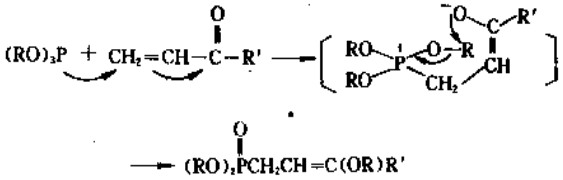
RI>RBr>RCl

其中 R 基以下列顺序排列：

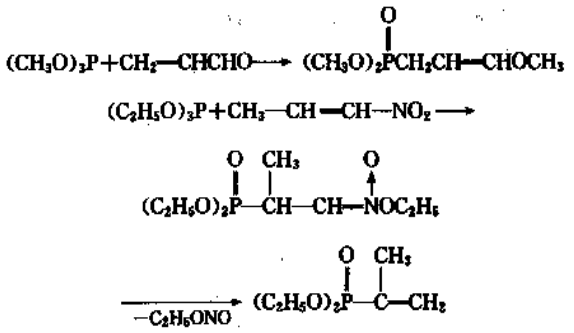
伯>仲>叔

进行 Arbusov 重排反应，亚磷酸酯的磷原子电子云密度低，即带有吸电子基团，其反应速度减小，带有推电子基团，反应速率增大。

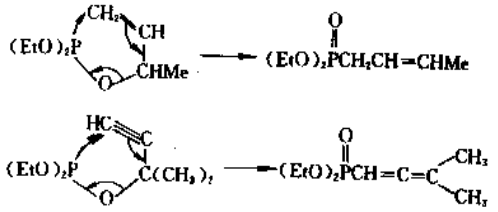
b. 与烯烃反应 亚磷酸酯亲核进攻烯烃上不饱和碳原子，并伴随发生脱烷基化反应，通式如下：



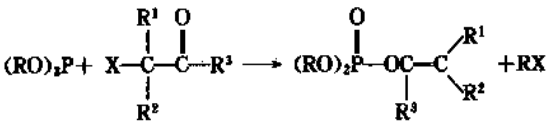
例如：



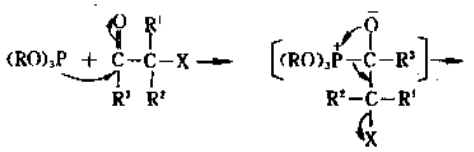
含有不饱和键的亚磷酸酯发生分子内磷原子对不饱和键亲核进攻，导致分子内重排。

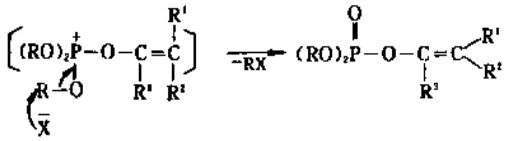


c. 与羰基化合物反应 亚磷酸三酯可亲核进攻羰基的碳原子或氧原子，其中与 α-卤代羰基化合物反应生成乙烯基磷酸酯，称作 Perkow 重排反应。



一般认为，此反应按两步历程进行。亚磷酸酯首先亲核进攻羰基上的碳原子，由于卤素诱导使羰基氧与磷连接形成鎓盐，而后，卤离子进攻烷基，脱去卤代烷形成乙烯基磷酸酯。





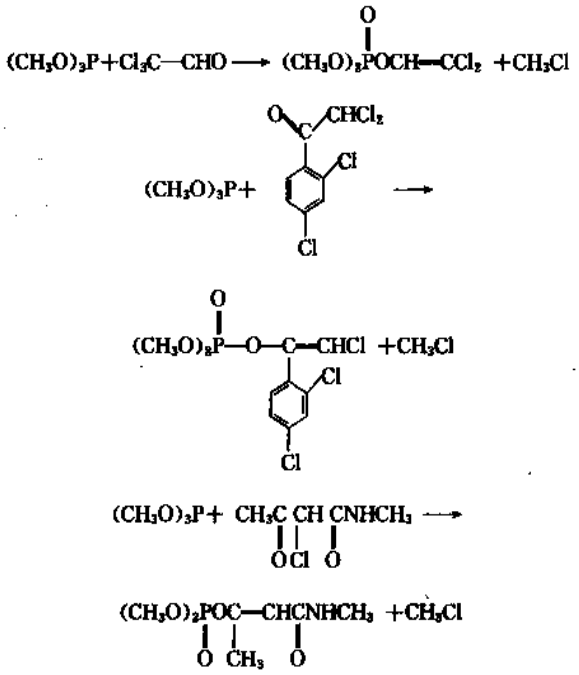
进行 Perkow 重排反应难易的顺序为：

α-卤代醛>α-卤代酮>α-卤代羧酸酯或 α-卤代酰胺

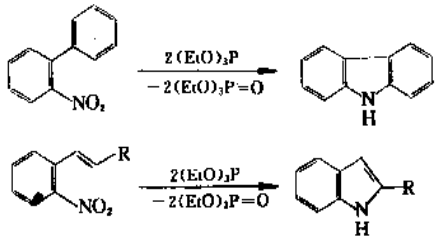
其中卤素的顺序为：

I<Br<Cl

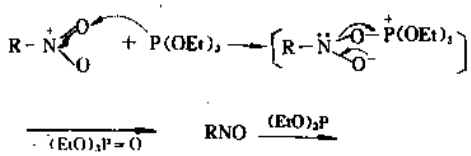
Perkow 重排反应的例子如下：

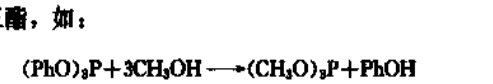


d. 与硝基和亚硝基化合物反应 亚磷酸三乙酯与硝基或亚硝基化合物反应，使硝基上的氧消去，形成一个环状还原产物。



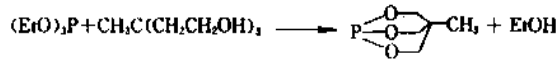
这类反应的机理是磷原子亲核进攻硝基上的氧原子。生成的氮烯是非常活泼的中间体，能参与多种反应，特别是分子内 C—H 键插入反应。





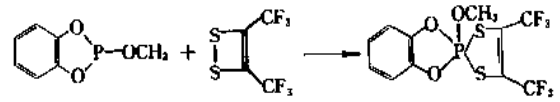
(2) 亲电反应试剂　亚磷酸三酯的磷原子上有空 d 轨道，能够接受电子，具有亲电反应性能。当一个亲核试剂亲核进攻亚磷酸三酯（磷原子亲电反应）时，先形成五配位磷化物作为过渡态，然后发生基团置换，形成新的亚磷酸三酯，如：

$$(PhO)_3P+3CH_3OH \longrightarrow (CH_3O)_3P+PhOH$$

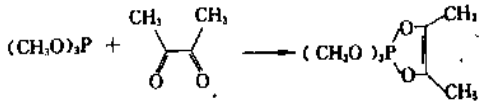


(3)双亲反应　亚磷酸三酯既具有亲核性，又具有亲电性。如果在同一反应中二者同时表现出来，就称作双亲反应性能 (biphilic reactivity)。在此类反应中，磷原子同时作为电子给予体和受体，最终形成两个新化学键。如：

$$(C_2H_5O)_3P+C_2H_5OOC_2H_5 \longrightarrow (C_2H_5O)_5P$$



$$(C_2H_5O)_3P+C_2H_5OSPh \longrightarrow (C_2H_5O)_4PSPh$$



(4) 配合反应　亚磷酸三酯作为配体能与过渡金属形成配合物，如：$Ni[P(OEt)_3]_4$、$Pd[P(OEt)_3]_4$、$Fe[P(OEt)_3]_4$、$Cr(CO)_5[P(OPh)_3]$。

亚磷酸三酯的反应很多，其反应类型总结于图7中。

7.2.3. 制　法

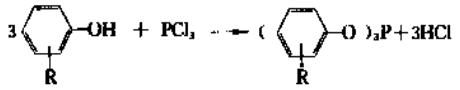
(1) 三卤化磷与醇反应　此反应在有机碱存在下进行。

$$ROH+PX_3 \xrightarrow{B} ROPX_2+B\cdot HX$$

$$ROPX_2+ROH \xrightarrow{B} (RO)_2PX+B\cdot HX$$

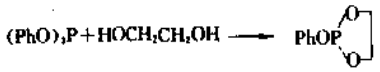
$$(RO)_2PX+ROH \xrightarrow{B} (RO)_3P+B\cdot HX$$

当 R 为芳香基时，不用有机碱也可以直接得到亚磷酸三酯。



(2) 酯交换法　使用易制备的亚磷酸三酯为原料与醇进行交换反应生成新的亚磷酸三酯。

$$(PhO)_3P+3C_{10}H_{21}OH \longrightarrow (C_{10}H_{21}O)_3P+3PhOH$$



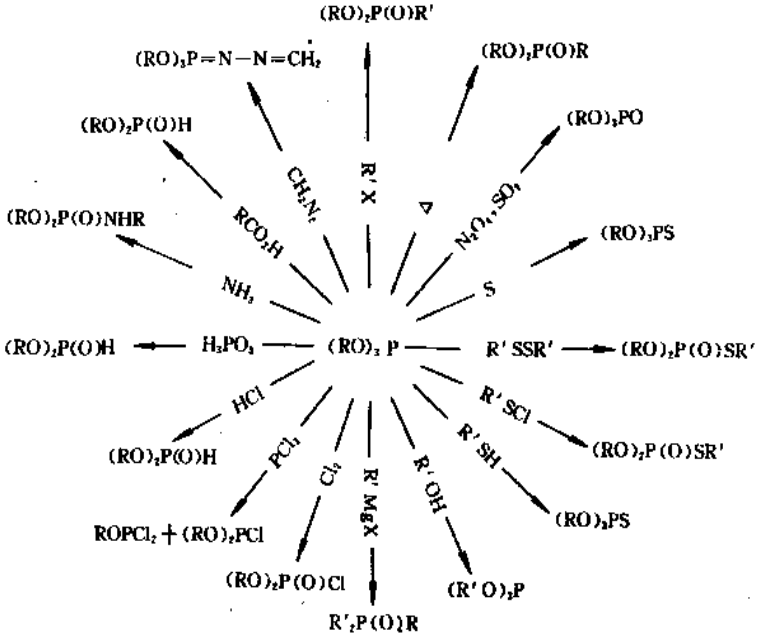


图 7　亚磷酸三酯的反应类型

7.3. 亚磷酸二酯

亚磷酸二酯存在互变异构，主要以膦酸酯形式存在。

$$(RO)_2POH \rightleftharpoons (RO)_2\overset{\overset{\displaystyle O}{|}}{P}-H$$

当与金属氧化物或氢化物作用时，生成的衍生物用红外光谱分析表明不存在 P—O，说明金属连接在氧原子上，而不是磷原子上。

$$(RO)_2POM \rightleftharpoons (RO)_2\overset{\overset{\displaystyle O}{|}}{P}-M$$

只有少数金属盐才以 $(RO)_2\overset{\overset{\displaystyle O}{|}}{P}-M$ 形式存在。

7.3.1. 物理性质

亚磷酸二酯绝大多数为液体。其沸点数据见表 13。

表 13 亚磷酸二酯的沸点数据

亚磷酸二酯	沸点，℃
$(MeO)_2PHO$	56～58(1333.2Pa)
$(EtO)_2PHO$	68～70(1333.2Pa)
$(PrO)_2PHO$	88～90(1066.6Pa)
$(i\text{-}PrO)_2PHO$	71～73(1333.2Pa)
$(BuO)_2PHO$	115(1333.2Pa)
$(i\text{-}BuO)_2PHO$	105(1199.9Pa)
$(t\text{-}BuO)_2PHO$	62(533.3Pa)
$(AmO)_2PHO$	108(266.6Pa)
$(i\text{-}AmO)_2PHO$	131(799.9Pa)

7.3.2. 化学性质

(1) P—H 键的断裂反应 亚磷酸二酯的异构体膦酸酯，其P—H 键在反应中断裂能与多种试剂发生反应。例如，与不饱和键发生加成反应。

$$(CH_3O)_2PHO+Cl_3CCHO \longrightarrow (CH_3O)_2\overset{\overset{\displaystyle O}{|}}{P}-\overset{\overset{\displaystyle OH}{|}}{C}HCCl_3$$

$$(BuO)_2PHO+C_6H_{12} \longrightarrow C_6H_{13}P(O)(OBu)_2$$

在三乙胺存在下与四氯化碳发生 Atherton-Todd 反应。

$$(RO)_2PHO+CCl_4 \xrightarrow{Et_3N} (RO)_2P(O)Cl+CHCl_3$$

还可与卤素反应。

$$(RO)_2PHO+X_2 \longrightarrow (RO)_2P(O)X+HX$$

(2) 亚磷酸二酯盐的反应 最重要的是 Michaelis-Becker 反应，是用亚磷酸二酯的盐与卤代烃作用生成膦酸酯。

$$(RO)_2PONa+R'X \longrightarrow (RO)_2P(O)R'+NaX$$

与 Arbusov 重排反应的历程相同。

亚磷酸二酯及其盐的反应可归纳为图 8。

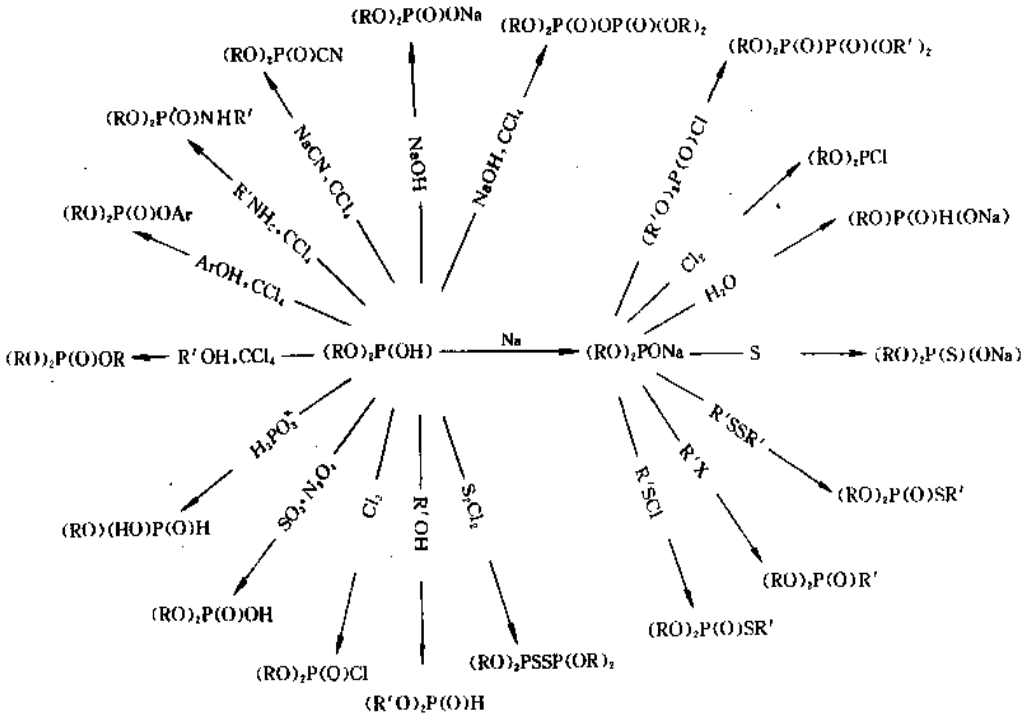


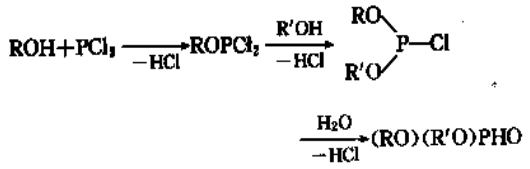
图 8 亚磷酸二酯及其盐的反应

7.3.3. 制　法

(1) 三氯化磷和醇反应　这是最主要的制备方法，在反应中不需要加任何缚酸剂。

$$3ROH+PCl_3 \longrightarrow (RO)_2PHO+RCl+2HCl$$

(2) 亚磷酸酰氯酯水解　这是制备不对称亚磷酸二酯的通用方法。



7.4. 亚磷酰卤酯

亚磷酸分子中的羟基被卤素取代形成亚磷酰卤，相应的酯称作亚磷酰卤酯 (halophosphites)，有两种类型：

$$(RO)_2PX \qquad ROPX_2$$

PCl_3 也可称作亚磷酰氯，但习惯上都称作三氯化磷 (phosphorus trichloride)。

7.4.1. 物理性质

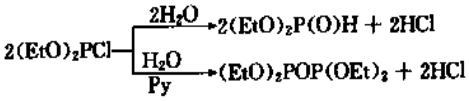
亚磷酰卤酯是易挥发、易潮解的液体，其沸点数据见表14。

表14　亚磷酰卤酯的沸点数据

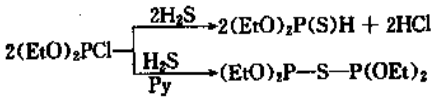
亚磷酰卤酯	沸点，℃
CH_3OPCl_2	95～96(101325Pa)
$EtOPCl_2$	117.5(101325Pa)
$PrOPCl_2$	143～145(101325Pa)
$BuOPCl_2$	157(101325Pa)
$(EtO)_2PCl$	153～155(101325Pa)
$(PrO)_2PCl$	65(1666.6Pa)
$(BuO)_2PCl$	96～98(1333.2Pa)
$(EtO)(BuO)PCl$	72～75(1199.9Pa)
	45～46(1999.8Pa)
	54～55(1199.9Pa)

7.4.2. 化学性质

(1) 水解反应　亚磷酰卤酯中的卤素很活泼，很容易水解形成亚磷酸酯或焦亚磷酸酯。



用硫化氢代替水时，得到含硫同系物。

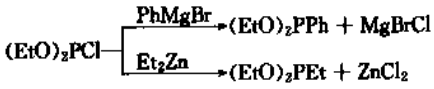


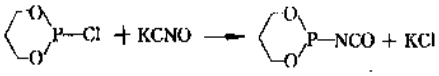
(2) 醇解反应　亚磷酸酰卤酯在有机碱存在下，与醇类、胺类反应，也可将卤素置换出来。

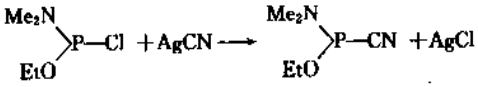
$$(RO)_2PCl+R'OH \xrightarrow{B} (RO)_2POR'+B\cdot HCl$$

$$(RO)_2PCl+R'_2NH \xrightarrow{B} (RO)_2PNR'_2+B\cdot HCl$$

(3) 与金属试剂反应　磷作为亲电试剂与金属试剂反应。







7.5. 硫代亚磷酸及其酯

硫代亚磷酸的互变异构体是硫代膦酸。硫代亚磷酸酯只有在$(RO)_2PSR'$、$(RO)P(SR')_2$、$(RS)_3P$ 类型中才保持三配位磷的构型，较为有用的硫代亚磷酸二烷基酯以$(RO)_2P(S)H$ 结构存在。

7.5.1. 物理性质

硫代亚磷酸酯绝大多数为液体，热稳定性较好。^{31}P NMR化学位移与相应的亚磷酸酯相近，都出现在低场。其沸点数据见表15。

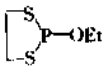
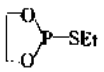
7.5.2. 化学性质

除三硫代亚磷酸酯外，其他硫代亚磷酸酯的化学性质与亚磷酸酯相同，三硫代亚磷酸酯与卤代烃作用不进行 Arbusov 重排，而发生交换反应。

$$(EtS)_3P+RCl \longrightarrow (EtS)_2PCl+RSEt$$

$$(PhS)_3P+RCl \longrightarrow (PhS)_2PCl+RSPh$$

表 15 硫代亚磷酸酯的沸点数据

硫代亚磷酸酯	沸点,℃
$(MeS)_3P$	85～90(26.7Pa)
$(EtS)_3P$	85(26.7Pa)
$(PrS)_3P$	164～169(1999.8Pa)
$(BuS)_3P$	160～170(200.0Pa)
$(BuS)_2(PhS)P$	128(13.3Pa)
$(EtS)_2(EtO)P$	108～111(1333.2Pa)
$(PrS)_2POPh$	122～127(66.7Pa)
	98～99(666.6Pa)
$(EtS)(EtO)_2P$	75～77(1333.2Pa)
$(PrS)(PrO)_2P$	120～124(1599.8Pa)
	53～56(200.0Pa)
$(MeO)_2PHS$	44～45(1066.6Pa)
$(EtO)_2PHS$	73(1999.8Pa)
$(EtO)(PrO)PHS$	86～87(1999.8Pa)

7.5.3. 制 法

(1) 有机碱存在下三氯化磷与硫醇（酚）反应 依照反应物料摩尔比不同，可得到不同类型的硫代亚磷酸酯。

$$PCl_3 \xrightarrow[-3B\cdot HCl]{3RSH,3B} (RS)_3P$$

$$PCl_3 \xrightarrow[-2B\cdot HCl]{2RSH,2B} (RS)_2PCl \xrightarrow[-B\cdot HCl]{RXH,B} (RS)_2PXR(X=O,S)$$

$$PCl_3 \xrightarrow[-B\cdot HCl]{RSH,B} RSPCl_2 \xrightarrow[-2B\cdot HCl]{2RXH,2B} RSP(XR)_2(X=O,S)$$

(2) 亚磷酰氯在有机碱存在下与硫醇反应

$$(RO)_2PCl+R'SH \xrightarrow[-B\cdot HCl]{B} (RO)_2PSR'$$

$$ROPCl_2+2R'SH \xrightarrow[-2B\cdot HCl]{2B} ROP(SR')_2$$

亚磷酰氯与硫化氢反应是合成硫代亚磷酸二烷基酯的重要方法。

$$(RO)_2PCl+H_2S \xrightarrow[-B\cdot HCl]{B} (RO)_2PHS$$

(3) 酯交换方法 三硫代亚磷酸酯与硫醇进行酯交换反应，得到新的三硫代亚磷酸酯。

$$3RSH+(MeS)_3P \longrightarrow (RS)_3P+3MeSH$$

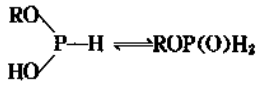
8. 亚膦酸及其衍生物

8.1. 概 述

亚膦酸(phosphonous acid)属于三配位磷化合物，它的互变异构体为次膦酸(phosphinic acid)，是四配位磷化合物。

$$(HO)_2PH \rightleftharpoons HOP(O)H_2$$

亚膦酸及硫代亚膦酸主要以四配位次膦酸及硫代次膦酸形式存在。亚膦酸单酯，实际上是次膦酸酯，见16.。



亚膦酸二酯、亚膦酰二胺、亚膦酰卤酯均以三配位形式存在。

$RP(OR)_2$ $RP(NHR)_2$ $RP(OR)X$

8.2. 亚膦酸二酯

8.2.1. 物理性质

亚膦酸二酯大都为易挥发液体，有特殊臭味，有一定热稳定性，可以用减压蒸馏方法提纯。其沸点数据见表16。

表 16 亚膦酸二酯的沸点数据

亚膦酸二酯	沸点,℃
$MeP(OEt)_2$	47(6666.0Pa)
$EtP(OEt)_2$	55～56(4266.2Pa)
$BuP(OMe)_2$	89～92(1999.8Pa)
	113(101325Pa)
$CF_3P(OMe)_2$	88.8(101325Pa)
	79～80(106.7Pa)
$MeP(OEt)(OPh)$	91～92(1466.5Pa)
$PhP(OEt)_2$	63～65(133.3Pa)

亚膦酸二酯的^{31}P NMR 化学位移出现在低场，位于146～201ppm 区间内。

8.2.2. 化学性质

与亚磷酸三酯的反应类型完全相同。

8.2.3. 制 法

(1) 亚磷酸酯与格氏试剂及有机金属试剂作用

$$(RO)_3P+R'MgX \longrightarrow R'P(OR)_2+Mg(OR)X$$

$$(RO)_2PCl+R'MgX \longrightarrow R'P(OR)_2+MgClX$$

$$(RO)_2PCl+R_3SnCH_2CO_2R \longrightarrow (RO)_2PCH_2CO_2R+R_3SnCl$$

(2) 二氯化膦与醇类反应　这是合成亚膦酸酯最重要的方法，在此反应中可用缚酸剂，也可用醇钠代替，严格控制反应条件可得到不对称的亚膦酸二酯。

$$RPCl_2+2R'OH \xrightarrow{B} RP(OR')_2+2B\cdot HCl$$

$$RPCl_2+R'OH \xrightarrow[-B\cdot HCl]{B} RP(OR')Cl \xrightarrow[-B\cdot HCl]{R''OH,B} RP(OR')(OR'')$$

$$RPCl_2+2R'ONa \longrightarrow RP(OR')_2+2NaCl$$

二氯化膦与环氧乙烷反应能生成相应的亚膦酸二酯。

$$RPCl_2+2R'\underset{\diagdown O \diagup}{CH}-CH_2 \longrightarrow RP(OCHR'CH_2Cl)_2$$

此外，用醇进行交换反应、歧化反应也能制备亚膦酸二酯。

$$RP(OR')_2 \xrightarrow{R''OH} RP(OR')OR'' \xrightarrow{R''OH} RP(OR'')_2$$

$$RP(OR')_2+RP(OR'')_2 \rightleftharpoons 2RP(OR')(OR'')$$

8.3. 亚膦酰卤酯

8.3.1. 物理性质

亚膦酰卤酯是易挥发、易潮解的液体。其沸点数据见表 17。

表 17　亚膦酰卤酯的沸点数据

亚膦酰卤酯	沸点，℃
MeP(OEt)F	63～65(101325Pa)
MeP(OPr)F	26～28(15998.4Pa)
MeP(OBu)F	43～44(8665.8Pa)
EtP(OEt)Cl	35～36(1599.8Pa)
BuP(OEt)F	30～32(2399.8Pa)
PhP(OEt)Cl	74～75(26.7Pa)
$MeP(OCH_2CH_2Cl)Cl$	59～60(1599.8Pa)
PhP(OBu)Cl	77～78(266.6Pa)

8.3.2. 化学性质

(1) 与水、醇、胺等反应

$$RP(OR')Cl \xrightarrow{H_2O} RP(OR')(O)H$$

$$RP(OR')Cl \xrightarrow[-B\cdot HCl]{R''OH,B} RP(OR')(OR'')$$

$$RP(OR')Cl \xrightarrow[-B\cdot HCl]{R''_2NH,B} RP(OR')(NR''_2)$$

$$RP(OR')Cl \xrightarrow[-B\cdot HCl]{R''SH,B} RP(OR')(SR'')$$

$$RP(OR')Cl \xrightarrow[-HCl]{H_2S} RPH(S)(OR')$$

$$RP(OR')Cl \xrightarrow{SbF_3} RP(OR')F$$

(2) 与格氏试剂反应

$$PhP(OR)Cl+R'MgCl \longrightarrow PhR'POR+MgCl_2$$

用有机锂、有机锡代替格氏试剂也能进行类似反应。

(3) 与金属钠的偶联反应

$$2RP(OR')Cl+2Na \longrightarrow RP(OR')P(OR')R+2NaCl$$

8.3.3. 制　法

最方便的制备方法是用二氯化膦与醇和有机碱按等摩尔比反应。

$$RPCl_2+R'OH+B \longrightarrow RP(OR')Cl+B\cdot HCl$$

8.4. 含有氨基的亚膦酸衍生物

8.4.1. 概　述

此类衍生物有以下几类：

$RP(NHR')_2$	$RP(NHR')(OR)$	$RP(NHR')Cl$
亚膦酰二胺	亚膦酰胺酯	亚膦酰胺氯酯
phosphonous diamides	phosphonamidous esters	phosphonamidous chlorides

亚膦酰一胺以次膦酰胺 (phosphinic amide) 形式存在。见 16.。

$$R'_2NPR(OH) \longrightarrow R'_2NP(O)HR$$

8.4.2. 物理性质

现将几种有代表性的氨基亚膦酸衍生物的沸点数据列于表 18。

8.4.3. 化学性质

亚膦酰胺氯酯的化学反应主要发生在 P—Cl 键上，与亚膦酰氯酯相同。

亚膦酰胺酯发生在 P—OR 键上的反应类型与亚膦酸二酯相同。

表 18 氨基亚膦酸衍生物的沸点数据

氨基亚膦酸衍生物	沸点，℃
$MeP(NMe)_2F$	85～86(101325Pa)
$CF_3P(NMe_2)F$	75.5(101325Pa)
$PhP(NMe_2)F$	88～90(1999.8Pa)
$CF_3P(NHMe)Cl$	101.6(101325Pa)
$MeP(NHBu\text{-}t)Cl$	48～52(666.6Pa)
$EtP(NMe_2)Cl$	51～52(2133.1Pa)
$EtP(NEt_2)Br$	96～97(1599.8Pa)
$PhP(NEt_2)Br$	156～157(1733.2Pa)
$PhP(NEt_2)I$	176～178(1599.8Pa)
$MeP(NEt_2)OBu$	72～73(933.2Pa)
$EtP(NEt_2)OPr$	73～74(1333.2Pa)
	115～118(533.3Pa)
$CF_3P(NHMe)_2$	134.5(101325Pa)
$PhP(NHMe)_2$	70～80(53.3Pa)
$t\text{-}BuP(NHMe)_2$	70～72(1599.8Pa)

除此之外，发生在P—N键上的反应还有：

(1) 与酸反应　磷-氮键很容易被氯化氢、溴化氢所断裂。

$$RP(NR_2)_2+4HCl \longrightarrow RPCl_2+2R_2NH\cdot HCl$$

$$RP(NR_2)_2+4HBr \longrightarrow RPBr_2+2R_2NH\cdot HBr$$

(2) 与醛酮反应　醛或酮能插入到磷-氮键中。

$$RP(NR_2)OR+R'CHO \longrightarrow RP(O)(OR)CHR'NR_2$$

8.4.4. 制　法

(1) 亚磷酰胺氯酯与格氏试剂反应

$$(R_2N)_2PCl+R'MgCl \longrightarrow R'P(NR_2)_2+MgCl_2$$

$$R_2NPCl_2+R'MgCl \longrightarrow R'P(NR_2)Cl+MgCl_2$$

(2) 亚磷酰三胺与全氟代卤代烷反应

$$2(R_2N)_3P+R_fI \longrightarrow R_fP(NR_2)_2+(R_2N)_4PI$$

(3) 二氯化膦与胺反应

$$RPCl_2+2R_2NH \longrightarrow RP(NR_2)Cl+R_2NH\cdot HCl$$

(4) 二氯化膦与亚膦酰二胺反应

$$RPCl_2+RP(NR_2)_2 \longrightarrow 2RP(NR_2)Cl$$

(5) 亚膦酰氯酯与胺反应

$$RP(OR')Cl+2R_2NH \longrightarrow RP(OR')NR_2+R_2NH\cdot HCl$$

(6) 亚膦酰二胺的醇解及胺解

$$RP(NR_2)_2 \xrightarrow{R'OH} RP(NR_2)OR'+R_2NH$$

$$RP(NR_2)_2 \xrightarrow{2R'_2NH} RP(NR'_2)_2+2R_2NH$$

9. 磷双叶立德

9.1. 概　述

磷双叶立德（diylides）是指具有 Z—P(X)(Y) 结构通式的磷化合物。Z代表芳香基、取代氨基；X、Y代表O、S、NR、CR_2。以 $(Me_3Si)_2N—P(N—SiMe_3)(N—SiMe_3)$ 为例，其构型为平面三角形，磷原子以 sp^2 杂化，分别以 σ 键与三个氮原子相连，剩下的 p 轨道有一孤对电子。磷氮双键上的氮原子采取 sp^3 杂化，其中一个杂化轨道有一孤对电子，余下的 p 轨道上有一未成对电子。这样在N—P—N三原子体系中，由于 p 轨道相互交叠形成四电子共轭 π 键，分子结构具有不饱和性，此类化合物能参与多种反应。

9.2. 物理性质

在结构通式中，当 $Z=NR_2$、Ar；$X=NR$；$Y=S$、Se、NR、CR_2 时，磷双叶立德通常是很稳定的，其他类型不太稳定，有的只是作为活性中间体。其物性常数见表19。

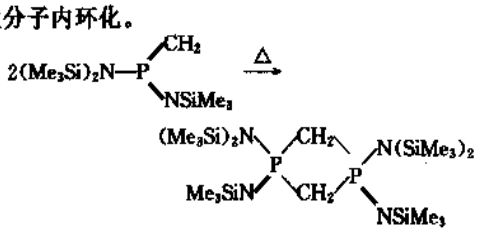
表 19 某些磷双叶立德（Z—P(X)(Y)）物理性质

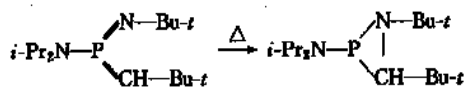
Z	X	Y	熔点，℃	δ_P，ppm
$2,4,6\text{-}t\text{-}Bu_3C_6H_2$	$t\text{-}BuN$	S	54～56	162.4
$2,4,6\text{-}t\text{-}Bu_3C_6H_2$	$t\text{-}BuN$	Se	68～70	154.8
$2,4,6\text{-}t\text{-}Bu_3C_6H_2$	$(Me_3Si)_2C$	O	95	161.1
$(Me_3Si)_2N$	Me_3CN	S	50～52	135
$(Me_3Si)_2N$	Me_3SiN	$t\text{-}BuN$		51.4
$(Me_3Si)_2N$	Me_3SiN	Me_3SiN	45～47	55.5

9.3. 化学性质

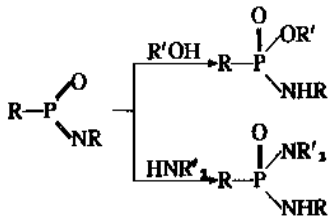
9.3.1 稳 定 性

磷双叶立德受热很不稳定，有的发生环化两聚，有的发生分子内环化。



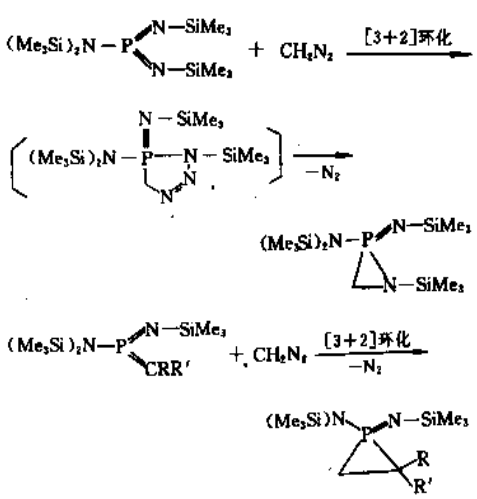


9.3.2. 与亲核试剂发生 1,2-加成反应

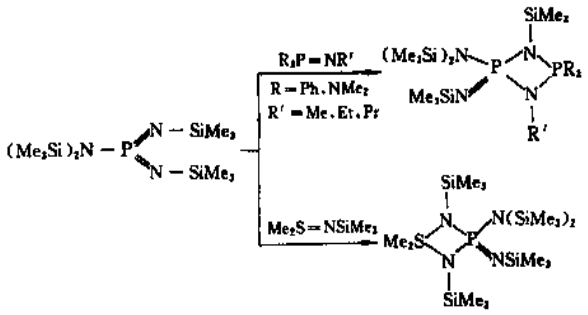


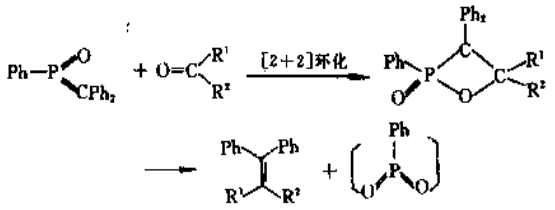
9.3.3. 环化加成反应

(1) [3+2] 环化加成



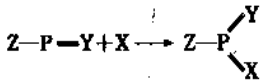
(2) [2+2] 环化加成





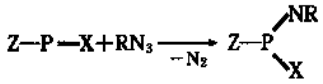
9.4. 制　法

9.4.1. σ^3 磷化物与臭氧、硫、硒等反应



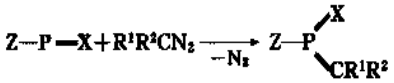
X=O、S、Se；Z=Ar、NR_2；Y=CR_2、NR

9.4.2. σ^3 磷化物与叠氮化合物反应



X=NR、CR_2；Z=NR_2、Ar

9.4.3. σ^3 磷化物与重氮化合物反应



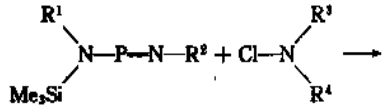
Z=$(Me_3Si)_2N$，i-Pr_2N

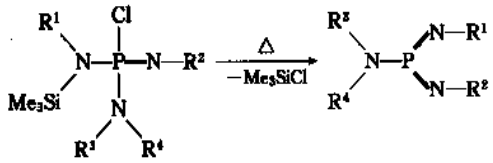
X=Me_3SiN，Me_3CN

R^1=Me，H

R^2=Me，CH_2Me，CMe_3

9.4.4. σ^3 磷化物与氯化胺反应





R^1=Me_3Si，Me_3C

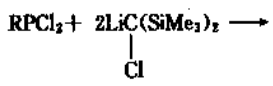
R^2=Me_3Si

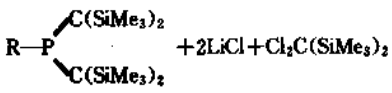
R^3=Me_3Si，Me_3C

R^4=Me_3Si

R^3 = R^4

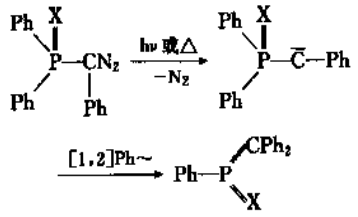
9.4.5. 氯化膦与取代烷基锂反应





R=Me_2N,Ph,C_6H_{11}

9.4.6. 含置氮基 σ^4 磷化合物分解反应



X=O,S

10. 次亚膦酸及其衍生物

10.1. 概 述

次亚膦酸 R_2POH (phosphinous acid) 与氧化仲膦 (secondary phosphine oxides) 是互变异构体：

$$R_2POH \rightleftharpoons R_2P(O)H$$

只有R为CF_3基时，才作为三配位形式的次亚膦酸分离出来，绝大多数均以四配位形式的氧化仲膦存在。次亚膦酸酯 (R_2POR, phosphinites)、次亚膦酰胺 (R_2PNR_2, phosphinous amides) 以三配位磷形式存在。

10.2. 氧化仲膦

10.2.1. 物理性质

绝大多数氧化仲膦是固体，不溶于水，可溶于一般有机溶剂。在加热时一般不稳定。相对而言，分子量小的氧化仲膦热稳定性较好。部分氧化仲膦的熔点数据见表20。

表20 氧化仲膦的熔点数据

氧化仲膦	熔点,℃
$Me_2P(O)H$	39～41
$Pr_2P(O)H$	48～50
n-$Bu_2P(O)H$	66
i-$Bu_2P(O)H$	31～33
$Ph_2P(O)H$	53～55
$Ph(4\text{-}ClC_6H_4)P(O)H$	48～50
$(4\text{-}ClC_6H_4)_2P(O)H$	131～133
$(2\text{-}MeOC_6H_4)_2P(O)H$	135～136
$(4\text{-}MeC_6H_4)_2P(O)H$	102～103

红外光谱 P═O 在 1190cm^{-1}，P—H 在 2280～2300cm^{-1}。核磁表明 P—H 的偶合常数在 45～550Hz 之间。

10.2.2. 化学性质

(1) 氧化反应 许多氧化仲膦易被氧化成次膦酸。

$$R_2P(O)H \xrightarrow{[O]} R_2P(O)OH$$

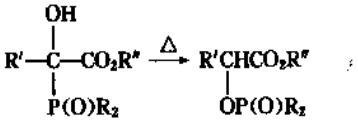
带有支链或分子量很大的氧化仲膦就不易被氧化。

(2) 不饱和化合物的加成反应 氧化仲膦很容易与不饱和双键、醛、酮等在碱性催化剂存在下发生加成。

$$R_2P(O)H + CH_2{=}CHCN \xrightarrow{R'ONa} R_2P(O)CH_2CH_2CN$$

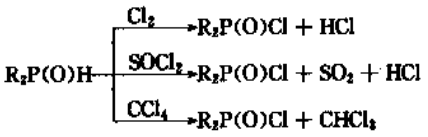
$$Et_2P(O)H + PhCHO \xrightarrow{EtONa} Et_2P(O)CH(OH)Ph$$

$$R_2P(O)H + R'C(O)CO_2R'' \longrightarrow$$

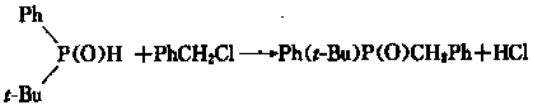


$$R_2P(O)H + FSO_2NCO \longrightarrow R_2P(O)C(O)NHSO_2F$$

(3) 氯化反应 氧化仲膦可与氯气、氯化亚砜、四氯化碳等氯化剂反应，生成次膦酰氯 (phosphinyl chlorides)。



(4) 烷基化反应



10.2.3. 制 法

(1) 亚磷酸二酯与有机金属试剂反应 此反应需用3mol的格氏试剂，反应完再水解，收率40～80%。

$$(RO)_2P(O)H + 3R'MgX \longrightarrow R'_2P(O)MgX \longrightarrow R'_2P(O)H$$

(2) 弗里德尔-克拉夫茨反应

$$ArH + PCl_3 \xrightarrow{AlCl_3} Ar_2PCl \xrightarrow{H_2O} Ar_2P(O)H$$

不对称的二芳基氧化膦也可采用相似的方法制备。

$$ArH + PhPCl_2 \xrightarrow{AlCl_3} ArPhPCl \xrightarrow{H_2O} ArPhP(O)H$$

(3) 仲膦氧化 仲膦用干燥空气氧化，可得到70～90%收率的氧化仲膦。

$$R_2PH \xrightarrow{O_2} R_2P(O)H$$

若用臭氧、高氯酸盐氧化，其深度难以控制，除得到氧化仲膦，还生成相当量的次膦酸。

$$R_2PH \xrightarrow{[O]} R_2P(O)H + R_2P(O)OH$$

(4) 伯膦与醛酮加成

$$RPH_2+R'_2CO \longrightarrow RPH(O)CHR'_2$$

氧化伯膦与烯烃加成也能生成氧化仲膦。

$$RP(O)H_2+CH_2{=}CHCONH_2 \longrightarrow RPH(O)CH_2CH_2CONH_2$$

10.3. 次亚膦酸酯

10.3.1. 物理性质

次亚膦酸酯（phosphinites）绝大多数是液体，^{31}P NMR化学位移在90～110ppm之间。在空气中易氧化，在水中能分解。部分次亚膦酸酯的沸点数据见表21。

表21　次亚膦酸酯的沸点数据

次亚膦酸酯	沸点，℃
$MeCF_3POMe$	60.6(101325Pa)
$(CF_3)_2POMe$	55.4(101325Pa)
MeEtPOMe	87.5～88.5(933.2Pa)
Et_2POEt	80～85(1999.8Pa)
Me_2POBu-n	56～58(6399.4Pa)
EtPhPOEt	94.5～95.5(1333.2Pa)
Ph_2POMe	151～152(1333.2Pa)
$Ph_2POCH_2CH{=}CH_2$	93～94(2.7Pa)
$(PhCH_2)_2POEt$	120～121(133.3Pa)
$(2\text{-}MeC_6H_4)_2POEt$	176～185(1999.8Pa)

10.3.2. 化学性质

(1) 重排反应　次亚膦酸酯在受热时极易重排成氧化叔膦。

$$R_2POR' \longrightarrow R_2P(O)R'$$

酯基（R′）不同，此重排难易也不同，其顺序为：

2-炔基>2,3-二烯基>2-烯基>烷基

次亚膦酸酯与卤代烷反应也能发生Arbusov重排。

$$R_2POR'+R''X \longrightarrow R_2P(O)R''+R'X$$

同样也能进行Perkow重排。

$$R_2POR'+Cl_3CCHO \xrightarrow[-R'Cl]{} R_2P(O)OCH{=}CH_2$$

(2) 氧化反应　次亚膦酸酯在空气中不稳定，易被氧化成次膦酸酯。

$$Ph_2POEt \xrightarrow{[O]} Ph_2P(O)OEt$$

过氧化氢、二氧化锰也可用作此反应的氧化剂。

次亚膦酸酯与硫黄也能进行类似反应，形成硫代次膦酸酯。

$$Ph_2POEt+S \longrightarrow Ph_2P(S)OEt$$

(3) 水解反应　次亚膦酸酯在中性或弱酸性介质中与等摩尔水反应，形成高收率的氧化仲膦。

$$R_2POR'+H_2O \longrightarrow R_2P(O)H+R'OH$$

(4) 酯交换反应

$$Me_2POEt+ROH \longrightarrow Me_2POR+EtOH$$

10.3.3. 制　法

(1) 氯化膦与醇反应　这是最理想的合成方法，此反应在有机碱存在下进行。

$$R_2PX+R'OH \xrightarrow[-B\cdot HX]{B} R_2POR'$$

(2) 酯交换反应　次亚膦酸酯在碱性催化下很容易进行酯交换形成新的次亚膦酸酯。

$$R_2POR'+R''OH \longrightarrow R_2POR''+R'OH$$

(3) 亚磷（膦）酸酯与格氏试剂反应

$$(RO)_3P+2R'MgX \longrightarrow (RO)PR'_2+2ROMgX$$

$$(RO)_2PR+R'MgX \longrightarrow (RO)PRR'+ROMgX$$

10.4. 次亚膦酰胺

10.4.1. 物理性质

次亚膦酰胺比较稳定，不容易发生互变异构现象，是以三配位磷化物形式存在，^{31}P NMR的化学位移在30～60ppm范围，绝大多数为液体，其沸点见表22。

表22　次亚膦酰胺沸点数据

次亚膦酰胺	沸点，℃
$MeCF_3PNH_2$	79.1(101325Pa)
$(CF_3)_2PNH_2$	67.1(101325Pa)
Me_2PNMe_2	99.4(101325Pa)
Et_2PNEt_2	181(101325Pa)
$Me_2PNMePh$	75～78(266.6Pa)
Ph_2PNHMe	114～118(13.3Pa)
$(C_6F_5)_2PNEt_2$	118～120(66.7Pa)
$n\text{-}Pr_2PNEt_2$	85(1333.2Pa)
$n\text{-}Bu_2PNHEt$	75(266.6Pa)
$(HC{\equiv}C)_2PNMe_2$	48(1999.8Pa)

10.4.2. 化学性质

(1) 氨基取代反应　次亚膦酰胺中的氨基很容易被

强亲核基团取代。

$$Ph_2PNEt_2+2HCl \longrightarrow Ph_2PCl+Et_2NH\cdot HCl$$

$$Ph_2PNMe_2+HCl+H_2O \longrightarrow Ph_2P(O)H+Me_2NH\cdot HCl$$

$$Me_2PNEt_2+C_{12}H_{25}OH \longrightarrow Me_2POC_{12}H_{25}+Et_2NH$$

$$Et_2PNEt_2+PCl_3 \longrightarrow Et_2PCl+Cl_2PNEt_2$$

$$Et_2PNEt_2+(CH_3CO)_2O \longrightarrow Et_2POCOCH_3+Et_2NCOCH_3$$

$$Me_2PNMe_2+Me_2PH \rightleftharpoons Me_2P{-}PMe_2+Me_2NH$$

$$R_2PNR'_2+H_2S \longrightarrow R_2P(S)H+R'_2NH\cdot H_2S$$

(2) 氧化反应 次亚膦酰胺易被空气及其他氧化剂(过氧化氢、二氧化锰)氧化成次膦酰胺。

$$R_2PNR'_2 \longrightarrow R_2P(O)NR'_2$$

(3) 加成反应 次亚膦酰胺的氮原子若有活泼氢，能与不饱和键发生加成反应。

$$Ph_2PNHPh+CH_2{=}CHCN \longrightarrow Ph_2P(NPh){-}CH_2CH_2CN$$

$$Ph_2PNHPh+PhNCO \longrightarrow Ph_2P{-}N(Ph){-}C(O){-}NHPh$$

(4) 插入反应 二氧化碳或二硫化碳能插入到次亚膦酰胺的 P—N 键中。

$$Ph_2PNPh_2 \xrightarrow{CO_2} Ph_2POC(O)NPh_2$$

$$Ph_2PNPh_2 \xrightarrow{CS_2} Ph_2PSC(S)NPh_2$$

羰基化合物也能进行类似反应。

$$Me_2PNMe_2+PhCHO \longrightarrow Me_2POCHPhNMe_2$$

10.4.3. 制 法

(1) 氯化膦与胺反应 这是制取次亚膦酰胺广泛采用的方法，反应收率很高。

$$R_2PX+2R'_2NH \longrightarrow R_2PNR'_2+R'_2NH\cdot HX$$

$$Ar_2PX+Ar'_2NNa \longrightarrow Ar_2PNAr'_2+NaX$$

(2) 二氯亚磷酰胺酯与有机金属化合物反应

$$Me_2NPCl_2+2MeMgX \longrightarrow Me_2NPMe_2+2MgXCl$$

$$R_2NPCl_2+2CH_3C{\equiv}CLi \longrightarrow R_2NP(C{\equiv}CCH_3)_2+2LiCl$$

$$3R_2NPCl_2+2AlR'_3 \longrightarrow 3R_2NPR'_2+2AlCl_3$$

10.5. 硫代次亚膦酸及其衍生物

10.5.1. 概 述

硫代次亚膦酸 (phosphinothious acids) 与硫化仲膦存在以下平衡：

$$R_2PSH \rightleftharpoons R_2P(S)H$$

目前只发现当 $R{=}CF_3$ 时，才以三配位磷形式存在，其他均以硫化仲膦形式存在。

硫代次亚膦酸酯 (phosphinothioites) 是三配位磷形式。

10.5.2. 物理性质

将几种主要的硫代次亚膦酸及其酯的物理性质见表23。

表23 主要的硫代次亚膦酸及其酯的物理性质

化合物	沸点,℃	熔点,℃
$(CF_3)_2PSH$	55(101325Pa)	
$Me_2P(S)H$	50(66.7Pa)	
$Et_2P(S)H$	69(66.7Pa)	
$Ph_2P(S)H$		95～97
$(CF_3)_2PSMe$	92(101325Pa)	
Et_2PSEt	53～55(1199.9Pa)	
$EtPhPSEt$	73～75(6.7Pa)	
Ph_2PSEt	196～197(1733.2Pa)	
Ph_2PSPh		52

10.5.3. 化学性质

(1) 硫代次亚膦酸酯的化学性质 硫代次亚膦酸酯受热或与卤代烃反应都进行 Arbusov 重排，生成硫化膦。

$$R_2PSR' \xrightarrow{\triangle} R_2P(S)R'$$

$$R_2PSR+R'X \longrightarrow R_2P(S)R'+RX$$

强氧化剂(硝酸、次溴酸钠等)将硫代次亚膦酸酯氧化成次膦酸，用空气或过氧化氢能将其氧化成硫代次膦酸酯。

(2) 硫化仲膦的化学性质 硫化仲膦的化学反应大都发生在 P—H 键上，可与不饱和键发生加成反应，与亲电试剂发生取代反应，例如：

$$Et_2P(S)H \xrightarrow{Me_2CO} Et_2P(S)C(OH)Me_2$$

$$Et_2P(S)H \xrightarrow{PhNCO} Et_2P(S)CONHPh$$

$$Et_2P(S)H \xrightarrow{CH_2{=}CHCN} Et_2P(S)CH_2CH_2CN$$

$$Et_2P(S)H \xrightarrow{S} Et_2P(S)SH$$

$$Et_2P(S)H \xrightarrow{H_2O_2} Et_2P(O)OH+Et_2P(S)SH$$

$$Et_2P(S)H \xrightarrow{CCl_4} Et_2P(S)Cl$$

$$Et_2P(S)H \xrightarrow{PhCH_2Cl} Et_2P(S)CH_2Ph$$

$$Et_2P(S)H \xrightarrow{Ph_2P(S)Cl} Et_2P(S)P(S)Ph_2$$

10.5.4. 制　法

(1) 硫化仲膦的制法　仲膦与硫黄反应，是合成硫化仲膦的主要合成方法，但必须控制加料速度及温度，否则会出现二硫代次膦酸 $R_2P(S)SH$ 副产物。

此外还有以下合成方法：

$$R_2PNR_2' + H_2S \longrightarrow R_2P(S)H + R_2'NH \cdot H_2S$$

$$R_2PCl + NaSH \longrightarrow R_2P(S)H$$

$$(EtO)_2P(S)H + 3ArMgX \longrightarrow Ar_2P(S)H + 2EtOMgX$$

(2) 硫代次亚膦酸酯的制法

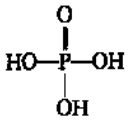
$$R_2PH + R'SSR' \longrightarrow R_2PSR' + R'SH$$

$$R_2PCl + NaSR' \longrightarrow R_2PSR' + NaCl$$

11. 磷酸衍生物

11.1. 概　述

磷酸衍生物的特点是含有磷酰基 P═O 或硫代磷酰基 P═S，所以可以统称为磷酰基化合物。



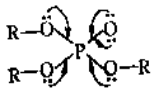
磷酸

一般认为磷酰基中 P═O 键是一个 σ 键上附着 π 键的复杂体系。电负性氧原子在与磷的 sp^3 杂化轨道形成 σ 键的同时，其未共用 p 电子进入磷的 $3d$ 空轨道形成 $p\pi$-$d\pi$ 键（反馈键）。由于磷上的 5 个 d 轨道具方向性，只有那些在方向上有利的轨道才能互相交叠形成 $p\pi$-$d\pi$ 键，其中交叠最有利的是 $2p_z$-$3d_{xz}$ 和 $3p_y$-$3d_{xy}$。因此，实际上 P═O 键是一个 σ 键上附着两个互相垂直的 $p\pi$-$d\pi$ 键，与炔 C≡C 类似，应记为P≡O，但为了方便和习惯仍采用 P═O。此键使本应具极性的 $\overset{+}{P}$—$\overset{-}{O}$ 键上的电子云通过 d 轨道回到磷上，使 P═O 键稳定性增加，从而表现为比 P—O 单键键能增高，键长减小。

	P═O	P—O
键能，kJ/mol	560	400
键长，nm	0.144～0.155	0.171

与此类似，在 P═S（硫代磷酰基）、P═C（磷叶立德）及 P═N—（磷氮烯）等键中，也或多或少地存在 $p\pi$-$d\pi$ 键，但比 P═O 键弱得多。

凡与磷相连的杂原子上有未共用电子对时，均可或多或少地形成 $p\pi$-$d\pi$ 键，例如在磷酸三酯中，由于 $p\pi$-$d\pi$ 键的形成，P—OR 键表现出部分双键的性质，使磷上有效正电荷减少。

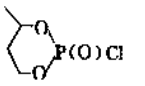
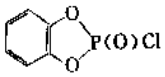


磷酸中三个氢原子依次被有机基团取代后，可以分别形成磷酸一酯、二酯和三酯，前两种为酸性酯，后者为中性酯。当磷酸中 OH 为卤素或胺取代后，分别形成磷酰卤和磷酰胺。

11.2. 磷酰卤

磷酰卤中最重要的是磷酰氯，最简单的磷酰氯是三氯氧磷，含一个烷氧基的磷酰二氯酯及含两个烷氧基的磷酰氯酯也是很常见的磷酰氯，它们都是合成磷酰衍生物最有用的原料和中间体。个别磷酰氟酯如丙氟磷（DFP）曾作为杀虫剂使用。

表 24　磷酰卤沸点数据

磷酰卤	沸点，℃
磷酰二卤酯	
$EtOP(O)F_2$	84～85(101308Pa)
EtOP(O)FCl	50(6665Pa)
$MeOP(O)Cl_2$	62～64(1999.5Pa)
$EtOP(O)Cl_2$	64～65(1333Pa)
$ClCH_2CH_2OP(O)Cl_2$	81.5(666.5Pa)
$PrOP(O)Cl_2$	72(1732.9Pa)
i-$PrOP(O)Cl_2$	60(1732.9Pa)
$BuOP(O)Cl_2$	84(1732.9Pa)
$PhOP(O)Cl_2$	73(13.3Pa)
4-$ClC_6H_4OP(O)Cl_2$	141(1599.6Pa)
4-$MeC_6H_4OP(O)Cl_2$	90～91(133.3Pa)
4-$O_2NC_6H_4OP(O)Cl_2$	145～148(266.6Pa)
磷酰卤酯	
$(i\text{-}PrO)_2P(O)F$(DFP)	62～63(1333Pa)
$(MeO)_2P(O)Cl$	70(1333Pa)
$(EtO)_2P(O)Cl$	93～94(1333Pa)
$(PrO)_2P(O)Cl$	106～107(1599.6Pa)
$(i\text{-}PrO)_2P(O)Cl$	78(266.6Pa)
$(BuO)_2P(O)Cl$	112～114(133.3Pa)
EtO(PhO)P(O)Cl	96～97(133.3Pa)
$(PhO)_2P(O)Cl$	141(133.3Pa)
	102.5(533.2Pa)
	122(1599.6Pa)
$(EtO)_2P(O)Br$	138～139(133.3Pa)

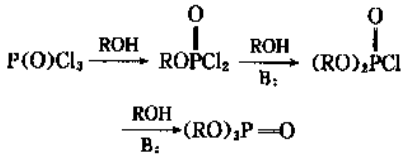
11.2.1. 物理性质

磷酰卤大多为无色透明液体，溶于有机溶剂，具有刺鼻臭味，其沸点数据见表24。

11.2.2. 化学性质

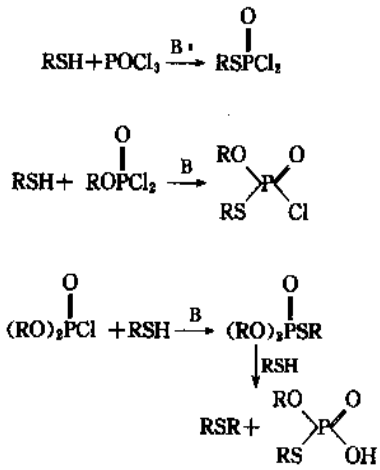
磷酰氯最重要的化学性质是易于和各种亲核试剂发生亲核取代反应，导致P—Cl键断裂，氯原子被取代。反应活性为：$P(O)Cl_3 > —P(O)Cl_2 > \rangle P(O)Cl$ 。这类反应是制备磷酸酯、硫（醇）代磷酸酯、磷酰氯酯、磷酰胺酯、胺基磷酰氯酯等的最常用方法。

(1) 与醇、酚反应　三氯氧磷与低碳醇易于反应，生成磷酰二氯酯。此反应可以用缚酸剂，也可以用减压或通入惰性气体驱除生成的HCl。产物进一步与醇反应通常应在缚酸剂存在下，得到磷酰氯酯，最后可得到磷酸三酯。

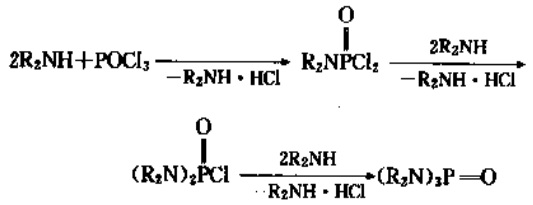


酚的上述类似反应要在较激烈的条件下进行，第一步需要回流或加入缚酸剂。

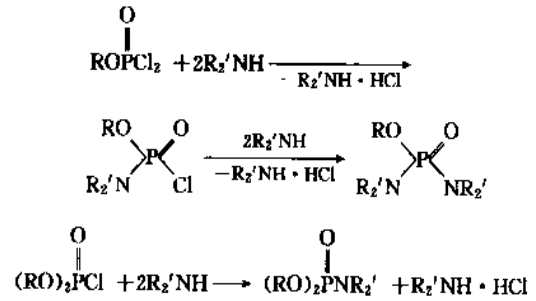
(2) 与硫醇、硫酚反应　硫醇、硫酚与三氯氧磷或磷酰二氯酯在缚酸剂存在下反应，能顺利地得到硫（醇）代磷酰氯酯，但与磷酰氯酯的反应，由于产物硫（醇）代磷酸三酯易于与硫醇或硫酚发生去烷基反应而使产率大为降低。



(3) 与胺反应　在控制好温度的情况下，1mol三氯氧磷与2mol伯胺或仲胺反应可以顺利地得到氨基磷酰二氯。进一步与胺反应需要在较高的温度下才能得到二氨基磷酰氯，直至生成磷酰三胺。



磷酰二氯酯与仲胺或伯胺反应易于得到氨基磷酰氯酯，磷酰氯酯也能发生类似反应。



(4) 水解反应　磷酰二氯酯与水于室温或稍高于室温就能反应，而磷酰氯酯在加热时才反应。碱性介质中的水解比酸性介质中更易进行。水解产物均为酸性磷酸酯。

$$ROP(O)Cl_2 + 2H_2O \longrightarrow ROP(O)(OH)_2 + 2HCl$$

$$(RO)_2P(O)Cl + H_2O \longrightarrow (RO)_2P(O)OH + HCl$$

11.2.3. 制　法

(1) 三氯氧磷与醇、酚反应　这是制备磷酰二氯酯及磷酰氯酯最重要的方法（见11.2.2.）。

(2) 亚磷酸酯的氯化反应　亚磷酸二酯和三酯均能直接与氯气反应得到磷酰氯酯。磷酰氯也可以作为氯化剂。

$$(RO)_2POH + Cl_2 \longrightarrow (RO)_2P(O)Cl + HCl$$

$$(RO)_3P + Cl_2 \longrightarrow (RO)_2P(O)Cl + RCl$$

$$(RO)_2POH + SO_2Cl_2 \longrightarrow (RO)_2P(O)Cl + SO_2 + HCl$$

$$(RO)_3P + SO_2Cl_2 \longrightarrow (RO)_2P(O)Cl + SO_2 + RCl$$

11.3. 磷酰胺

磷酰胺主要包括以下类型：

$R_2NP(O)Cl_2$	$(R_2N)_2P(O)Cl$	$R_2N(RO)P(O)Cl$
氨基磷酰二氯	二氨基磷酰氯	氨基磷酰氯酯
$R_2NP(O)(OR)_2$	$(R_2N)_2P(O)OR$	$(R_2N)_3P—O$
磷酰胺酯	磷酰二胺酯	磷酰三胺

11.3.1. 物理性质

常见的磷酰胺的沸点、熔点及部分^{31}P NMR列于表25。

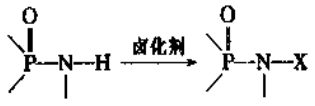
表 25　磷酰胺物理性质

类　型	化　合　物	沸点，℃	熔点，℃	δ_P，ppm
$R_2NP(O)Cl_2$	$MeNHP(O)Cl_2$	120(1599.6Pa)		17.7
	$PhNHP(O)Cl_2$		89～91	7.6
	$Me_2NP(O)Cl_2$	76(1333Pa)		18.1
	$i\text{-}Pr_2NP(O)Cl_2$			15.3
	$PhMeNP(O)Cl_2$	150～151(1333Pa)		13.6
$(R_2N)_2P(O)Cl$	$(EtNH)_2P(O)Cl$		74	
	$(PhNH)_2P(O)Cl$		171～172	4.1
	$(Me_2N)_2P(O)Cl$	110(1333Pa)		30.3
	$(Et_2N)_2P(O)Cl$	136(1333Pa)		25.7
	$(PhMeN)_2P(O)Cl$	149～151(4Pa)		
$R_2N(RO)P(O)Cl$	$Et_2N(EtO)P(O)Cl$	113(23994Pa)		14.7
	$PhNH(MeO)P(O)Cl$		82～83	
	$Et_2N(PhO)P(O)Cl$	118(53.3Pa)		
$(RO)_2P(O)NR_2$	$(MeO)_2P(O)NH_2$	136～138(133.3Pa)	40～42	15.2
	$(PhO)_2P(O)NH_2$		148～150	2.2
	$(EtO)_2P(O)NHEt$	92～94(133.3Pa)		10.7
	$(PhO)_2P(O)NHMe$		95～96	−1.2
	$(EtO)_2P(O)NMePh$	91～92(133.3Pa)		
$(R_2N)_2P(O)OR$	$PhOP(O)(NH_2)_2$		183～185	15.2
	$(MeNH)_2P(O)OPh$		103～105	16.0
	$(PhNH)_2P(O)OPh$		169	−2.2
	$(Me_2N)_2P(O)OEt$	103～104(2399.4Pa)		16.3
$(R_2N)_3P{=}O$	$(PhNH)_3P(O)$		213～215	−4.8
	$(Me_2N)_3P(O)$	76(133.3Pa)		23.4

11.3.2.　化学性质

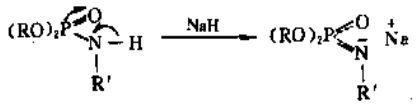
磷酰胺中 P—Cl 键的反应可参见 11.2.2.，P—OR 键的反应将在后面叙述，本节主要讨论氮原子上及 P—N 键的反应。

(1) 氮-卤键的形成　磷酰胺酯中氮原子上的氢易于被卤代，常用的氯化剂为氯气或次氯酸叔丁酯，溴化剂为 Br_2/K_2CO_3。生成的 *N*-卤代磷酰胺酯能与烯烃加成，用于有机合成。

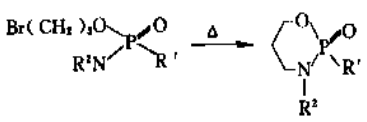


X=Cl，Br

(2) 氮负离子的形成及其反应　磷酰胺酯氮上的氢在强碱作用下易于失去，形成具有双重反应活性的负离子。

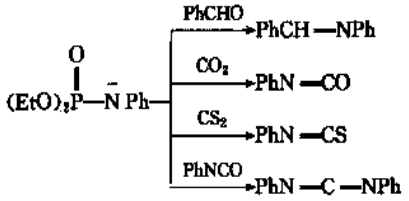


该负离子与烷基化试剂反应时，得到 *N*-烷基化产物，分子内烷基化可形成环状产物。

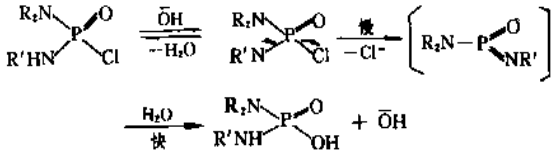


羰基及硫代羰基化合物与磷酰胺酯负离子反应生成

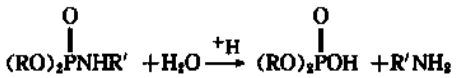
C=N 键产物，此反应类似于 Wittig-Horner 反应。



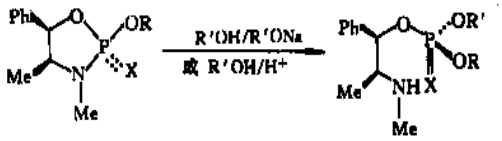
(3) 水解反应　二氨基磷酰氯的碱性水解引起 P—Cl键断裂，但反应速度酰伯胺比酰仲胺快 10^4～10^6 倍，这可能由于反应机理不同所致。在酰仲胺情况下可能按 S_N2（加成消去）机理进行，而酰伯胺在碱作用下，首先移去氮原子上的质子，使 Cl^- 易于消除，形成偏磷酸衍生物中间体，然后与水加成得到产物。因此是按 S_N1（消去加成）机理进行的。



磷酰胺酯的碱性水解也往往发生 P—OR 键断裂。P—N 键对碱性水解比较稳定，但酸性水解几乎都发生 P—N 键断裂，反应按 S_N2 机理进行。



(4)酵解反应　通常，磷酰胺酯的碱性酵解反应发生在酯基上，酸性酵解发生 P—N 断裂。而如下的环状磷酰胺酯在碱性或酸性介质中均发生 P—N 键裂解开环，生成构型翻转产物。



X=O,S,Se

11.3.3. 制　法

(1) 磷酰氯与胺反应　这是最方便实用的方法。参见 11.2.2。

(2) 亚磷酸酯与 *N*-氯化物反应

$$(RO)_3P+R_2'NCl \longrightarrow (RO)_2P(O)NR_2'+RCl$$

$$(RO)_2POH+R_2'NCl \longrightarrow (RO)_2P(O)NR_2'+HCl$$

(3) 亚磷酸二酯在四氯化碳存在下与胺反应　伯胺和仲胺均可发生此反应。

$$(RO)_2POH+CCl_4+2HNR_2' \longrightarrow$$

$$(RO)_2P(O)NR_2'+HCCl_3+R_2'NH\cdot HCl$$

11.4. 酸性磷酸酯

作为三元酸的磷酸，其酸性酯存在以下两种类型：

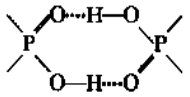
$ROP(O)(OH)_2$	$(RO)_2P(O)OH$
磷酸一酯	磷酸二酯

这类化合物可作为稀有金属萃取剂，有些还具有生物活性或生理作用。

11.4.1. 物理性质

低烷基磷酸一酯及二酯大多为粘稠液体，高烷基及芳香酯为固体。它们均有比磷酸还强的酸性，酸性大小为：$(RO)_2P(O)OH>ROP(O)(OH)_2>P(O)(OH)_3$，所以它们能与金属离子及有机碱成盐。在烷基酯中，酸性随烷基的增大而下降。

酸性磷酸酯分子间形成氢键发生双分子缔合能力比羧酸还强。



磷酰基(P=O)易于和许多金属离子形成配合物，因此，有些磷酸酯(中性酯和酸性酯)可以作为金属萃取剂。

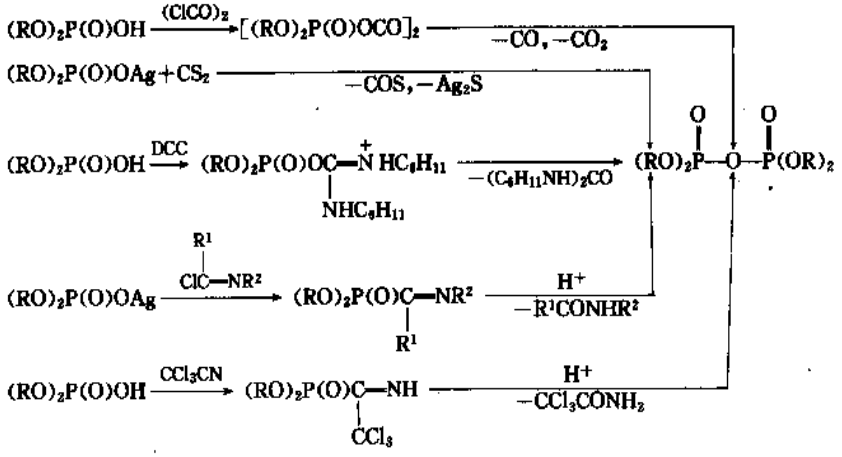
部分酸性磷酸酯物理性质见表 26。

表 26　部分酸性磷酸酯物理性质

酸性磷酸酯	沸点，℃	熔点，℃	苯胺盐熔点，℃
$MeOP(O)(OH)_2$			167～168
$EtOP(O)(OH)_2$			104～106
$PrOP(O)(OH)_2$			136～139
$BuOP(O)(OH)_2$			139～141
$AmOP(O)(OH)_2$		62～64	135～137
$PhOP(O)(OH)_2$		97～98	171～175
$(MeO)_2P(O)OH$	78～80 (0.01333Pa)		155(铅盐)
$(EtO)_2P(O)OH$	116～118 (1.333Pa)		180(铅盐)
$(PrO)_2P(O)OH$			145～147(铅盐)
$(BuO)_2P(O)OH$	135～138 (6.665Pa)		68
$(n\text{-}C_{10}H_{21}O)_2P(O)OH$		50～51	212(三甲胺盐)
$(PhO)_2P(O)OH$		68～70	165～166

11.4.2. 化学性质

(1) 双分子脱水反应　酸性磷酸酯不能通过加热直接发生双分子脱水得到焦磷酸酯，这一反应需要化学脱水剂如草酰氯、DCC、氯亚胺、氯腈等的参与。

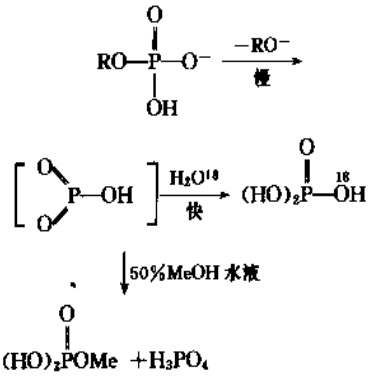


(2) 烷基化反应　溴代烷或重氮化物能使磷酸二酯发生烷基化，得到磷酸三酯。

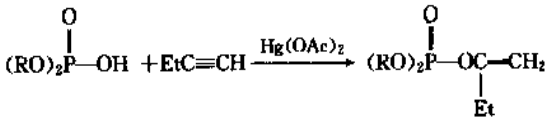
$$(t\text{-BuO})_2P(O)\overset{-}{O}\overset{+}{N}Me_4+HOCH_2CH_2Br \longrightarrow (t\text{-BuO})_2P(O)OCH_2CH_2OH$$

$$(EtO)_2P(O)OH+CH_2N_2 \longrightarrow (EtO)_2P(O)OMe$$

(3) 水解反应　酸性磷酸酯的碱性水解较难进行。对于磷酸一酯的水解反应机理，一般认为通过偏磷酸中间体，并用同位素标记进行了证明。



(4) 与不饱和烃的加成反应　与炔的加成需要醋酸汞的催化。



11.4.3. 制　法

(1) 五氧化二磷与羟基化合物反应　这是一个古老而便宜的方法，但得到的是两种酸性磷酸酯的混合物。

$$P_2O_5+3ROH \longrightarrow ROP(O)(OH)_2+(RO)_2P(O)OH$$

(2) 磷酰卤酯的水解反应　参见 11.2.2.。

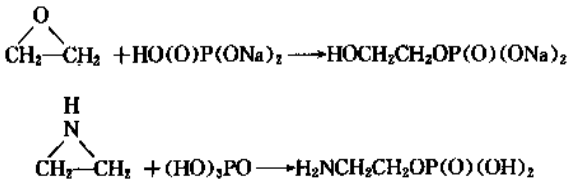
(3) 磷酸三酯的水解反应　一般采用碱性水解的方法，因为酸性水解时，较难控制产物的进一步水解。

$$(RO)_3PO+NaOH \longrightarrow (RO)_2P(O)ONa+ROH$$

(4) 焦磷酸酯与醇反应

$$(RO)_2P(O)OP(O)(OR)_2+R'OH \longrightarrow (RO)_2(R'O)P(O)+(RO)_2P(O)OH$$

(5) 磷酸与环氧乙烷、乙烯亚胺反应　该类反应可使磷酸部分酯化，得到酸性磷酸酯。



11.5. 磷酸三酯

这是一类重要的磷酸衍生物，它们中许多具有生物活性，有些可用作萃取剂、橡胶及合成材料添加剂。化合物结构类型繁多，大体可分为：烷基酯 $(RO)_3P{=}O$、烷基芳基酯 $(RO)_2P(O)OAr$、、芳基酯 $(ArO)_3P{=}O$、乙烯基酯 $(RO)_2P(O)OC{=}C$ 等。

11.5.1. 物理性质

低烷基磷酸三酯均为无色透明液体，高烷基及芳基酯大多为固体，物性数据见表 27。

11.5.2. 化学性质

(1) 作为亲核试剂的反应　磷酰键 (P═O) 氧原子明显的给电子性，除表现在能形成氢键和与金属离子配位之外（见 11.4.1.），尚能与强烷基化剂形成烷氧基鏻盐。

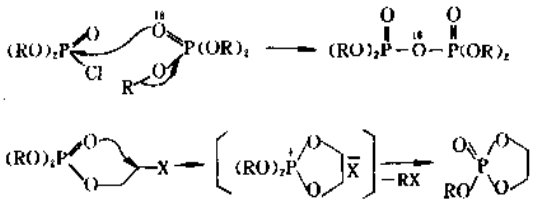
$$(RO)_3P{=}O+Et_3\overset{+}{O}BF_4 \longrightarrow (RO)_3\overset{+}{P}OEtBF_4+Et_2O$$

$$(RO)_3P{=}O+Ph\overset{+}{N}_2SbCl_6^- \longrightarrow (RO)_3\overset{+}{P}OPh\ SbCl_6^-+N_2\uparrow$$

表 27 磷酸三酯物理性质

磷酸三酯	沸点，℃	熔点 ℃	δ_P ppm
$(MeO)_3P{=}O$	73(1333Pa)		−1.0
$(EtO)_3P{=}O$	93～95(1333Pa)		−0.9
$(PrO)_3P{=}O$	121(1333Pa)		−0.5
$(i\text{-}PrO)_3P{=}O$	95～96(1333Pa)		−3.3
$(BuO)_3P{=}O$	154(1333Pa)		−1.0
$(ClCH_2CH_2O)_3P{=}O$	194(1333Pa)		
$(MeO)_2P(O)OPh$			
$MeO(i\text{-}PrO)P(O)OC_6H_3Cl_2$-2,4	99(13.33Pa)		
$(EtO)_2P(O)OC_6H_4NO_2$—P	150(13.33Pa)		
$(PhO)_3P{=}O$	245(1466.3Pa)	50	−18
$(2\text{-}MeC_6H_4O)_3P{=}O$	275～280 (399.9Pa)	90～91	−17
$(MeO)_2P(O)CH{=}CCl_2$	80(133.3Pa)		
$(EtO)_2P(O)OC(CH_3){=}CHCO_2Et$	118(133.3Pa)		

它作为亲核试剂，进攻磷或碳原子，参与亲核取代反应。

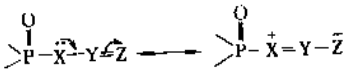


(2) 作为磷酰化剂的反应　磷酰化反应实质上是一类范围广泛的磷原子上的亲核取代反应。通常，在亲核试剂中与氧、硫、氮相连的氢原子被磷酰基取代，形成新的磷酰化合物。它在磷化合物，特别是天然磷化合物的合成及磷生物化学方面都有重要意义。

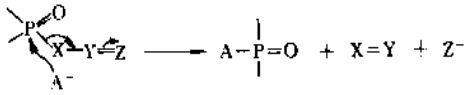
$$(RO)_2\overset{O}{\overset{\|}{P}}OA + \begin{cases} R'OH \longrightarrow (RO)_2P(O)OR' + AO^- + H^+ \\ R'NH_2 \longrightarrow (RO)_2P(O)NHR' + AO^- + H^+ \\ (R'O)_2P(O)\bar{O} \longrightarrow (RO)_2P(O)O(O)P(OR')_2 + AO^- \\ 酶\text{-}OH \longrightarrow (RO)_2P(O)O\text{-}酶 + AO^- + H^+ \end{cases}$$

对磷酰化剂不但要求有较好的反应活性和选择性，而且要有一个好的离去基团 AO^-。

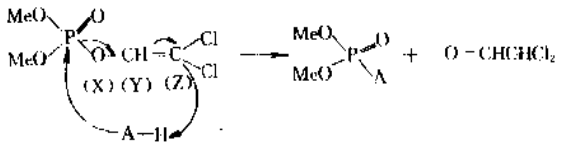
Clark 将磷酰化剂归纳为如下通式：



其中X、Y、Z为H、C、N、O、S或卤素。由于Z的高电负性，使P—X间的 $p\pi$-$d\pi$ 键减弱甚至消失，从而使磷酰化活性增加。



有机磷杀虫剂大都符合上述通式，因此是好的磷酰化剂，如DDV。

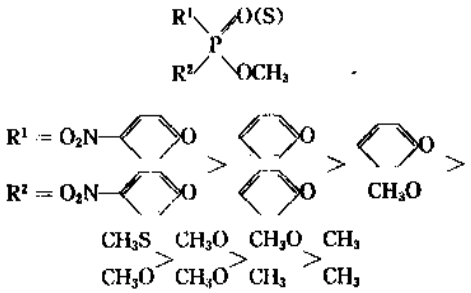


(3) 去烷基反应　碘化物、硫化物、某些胺等是典型的软碱，作为亲核试剂，它们不是进攻磷酸酯中的磷原子（相对于碳原子为硬酸），而是进攻酯基中的 α-碳（软酸），引起C—O键断裂，发生去烷基反应。

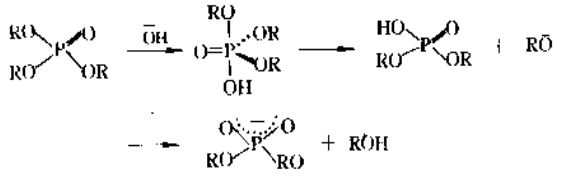
$$(PhCH_2O)_2P(O)OR \xrightarrow[\text{酶}]{NaI} ROP(O)(ONa)_2 + 2PhCH_2I$$

$$(RO)_2P(O)OR' + R^2_2NH \longrightarrow (RO)_2P(O)\overset{-}{O}\overset{+}{N}HR^2_2R'$$

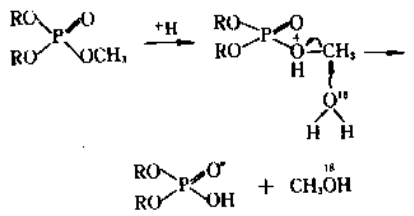
在下式中，磷原子上取代基 R^1、R^2 的拉电子能力的加强会增加去甲基的能力。



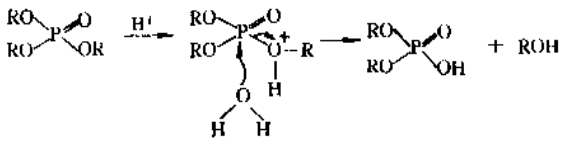
(4) 水解反应　磷酸三酯的碱性水解反应在动力学上属二级反应，由 ^-OH 进攻磷原子，形成五配位中间体或过渡态，引起P—O键断裂，应有 S_N2（加成消去）机理，在立体化学上应得到构型翻转的产物。



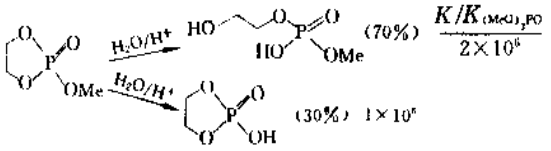
酸性水解反应时，可能首先发生酯氧原子质子化，水的亲核进攻在碳原子上，磷酸阴离子作为离去基，引起C—O键断裂，反应有S_N2过程。用^{18}O标记的水表明，^{18}O全部进入甲醇中，对碳上的亲核取代机理是一个有力的证据。



但在强酸性介质中，水的进攻也可能发生在磷原子上，引起P—O键断裂，和碳上的S_N2反应同时存在。



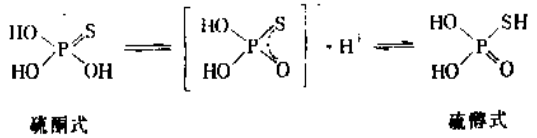
五元环状磷酸甲酯在酸性水解时，得到70%的开环产物和30%环外酯基断裂产物。两反应速度均为磷酸三甲酯水解速度的百万倍以上。对于反应速度上的巨大差别，Westheimer用五配位三角双锥（TBP）中间体概念和假旋转（BPR）理论较好地回答了这个问题。



12. 硫代磷酸衍生物

12.1. 概　述

硫代磷酸（thiophosphoric acid）存在如下互变异构平衡：



因此，它的各类衍生物均有“硫酮”和“硫醇”之分。这些化合物中许多具有良好的生物活性，特别是杀虫活性。

12.2. 硫代磷酰氯

最简单的硫代磷酰氯是三氯硫磷($PSCl_3$)，它是制备各类硫代磷酸衍生物的重要起始物。在合成上有用的硫代磷酰氯酯包括：$ROP(S)Cl_2$、$RSP(O)Cl_2$、$(RO)_2P(S)Cl$及$RS(RO)P(O)Cl$。

12.2.1. 物理性质

低烷基硫代磷酰氯酯均为无色透明液体，高烷基及芳香硫代磷酰氯酯多为固体物，具有刺鼻臭味，其沸点数据见表28。

表28　硫代磷酰氯沸点数据

硫代磷酰氯酯	沸点，℃
$MeOP(S)Cl_2$	45(1466.3Pa)
$EtOP(S)Cl_2$	68(2666Pa)
$PrOP(S)Cl_2$	84(2666Pa)
i-$PrOP(S)Cl_2$	59～60(1333Pa)
$BuOP(S)Cl_2$	81～82(1333Pa)
$PhOP(S)Cl_2$	88～89(1999.5Pa)
$MeSP(O)Cl_2$	74.5～75.5(1333Pa)
$EtSP(O)Cl_2$	87～88(1999.5Pa)
$PrSP(O)Cl_2$	105～110(1333Pa)
i-$PrSP(O)Cl_2$	70～80(666.5Pa)
$BuSP(O)Cl_2$	113～114(1999.5Pa)
$PhSP(O)Cl_2$	95～97(133.3Pa)
$(MeO)_2P(S)Cl$	68(1599.6Pa)
$(EtO)_2P(S)Cl$	94～96(2666Pa)
$(i\text{-}PrO)_2P(S)Cl$	53～56(133.3Pa)
$(BuO)_2P(S)Cl$	76(66.7Pa)
$(PhO)_2P(S)Cl$	180～183(133.3Pa)
$EtO(PhO)P(S)Cl$	117～119(66.7Pa)
$MeO(MeS)P(O)Cl$	63～66(399.9Pa)
$EtO(EtS)P(O)Cl$	95～96(666.5Pa)
$EtO(PhS)P(O)Cl$	102～103(133.3Pa)
$PhO(EtS)P(O)Cl$	144～145(666.5Pa)

12.2.2. 化学性质

(1) 与亲核试剂反应　与磷酰氯类似，硫代磷酰氯也能与各种亲核试剂如醇、酚、硫醇、硫酚、胺、水等反应，得到相应的产物（见11.2.2.）。

(2) 硫代磷酰基的异构化反应　烷氧基硫代磷酰氯酯在加热及催化剂存在下转化成烷硫基硫代磷酰氯酯，常用催化剂为叔胺。甲基、乙基酯仅仅加热就能转化。

$$ROP(S)Cl_2 \xrightarrow[\text{催化剂}]{\Delta} RSP(O)Cl_2$$

12.2.3. 制　法

(1) 三氯硫磷与醇、酚反应

$$PSCl_3 + ROH \xrightarrow[-HCl]{B^-} ROP(S)Cl_2 \xrightarrow[HCl]{ROH/B^-} (RO)_2P(S)Cl$$

当醇为甲醇、乙醇时，不用碱，直接与三氯硫磷反应，得到硫代磷酰二氯酯。

(2) 三氯氧磷与硫醇、硫酚反应 见11.2.2.(2)。

(3) 二硫代磷酸二酯的氯化反应 本方法及三氯硫磷法是工业上制备硫代磷酰氯酯的两种最常用的方法。

$$2(RO)_2P(S)SH+3Cl_2 \longrightarrow 2(RO)_2P(S)Cl+S_2Cl_2+2HCl$$

12.3. 硫代磷酰胺

包括以下各类化合物：

$R_2NP(S)Cl_2$	$(R_2N)_2P(S)Cl$	$R_2N(RO)P(S)Cl$
氨基硫代磷酰二氯	二氨基硫代磷酰氯	氨基硫代磷酰氯酯
$R_2N(RS)P(O)Cl$	$R_2NP(S)(OR)_2$	$R_2NP(O)(SR)(OR)$
氨基硫(醇)代磷酰氯酯	硫代磷酰胺二酯	硫(醇)代磷酰胺二酯
$(R_2N)_2P(S)OR$	$(R_2N)_2P(O)SR$	$(R_2N)_3P(S)$
硫代磷酰二胺酯	硫(醇)代磷酰二胺酯	硫代磷酰三胺

表29 一些硫代磷酰胺的物理性质

硫代磷酰胺	沸点，℃	熔点，℃
$Me_2NP(S)Cl_2$	75～76(1333Pa)	
$EtNHP(S)Cl_2$	98～102(1066.4Pa)	
$PhNHP(S)Cl_2$	133～134 (1066.4Pa)	181～183
$(Me_2N)_2P(S)Cl$	104～105(1333Pa)	
$(Et_2N)_2P(S)Cl$	油状物	
$EtNH(Me_2O)P(S)Cl$	68(66.7Pa)	
$Et_2N(EtO)P(S)Cl$	71～73(399.9Pa)	
i-$PrNH(EtO)P(S)Cl$	79～80(93.3Pa)	
$Et_2N(MeS)P(O)Cl$	86～88(40Pa)	
$Et_2N(EtS)P(O)Cl$	油状物	
$(MeO)_2P(S)NH_2$	105～108(1333Pa)	
$(MeO)_2P(S)NHPh$	131～133(399.9Pa)	
$(MeO)_2P(S)NMe_2$	77～78(1199.7Pa)	
$(PhO)_2P(S)NHEt$		64～64.5
$(EtO)_2P(S)NHEt$	67～70(33.3Pa)	
$MeO(MeS)P(O)NH_2$		44.5
$Ph(MeS)P(O)NHPr$-i		55～57
Cy-$C_6H_{12}NHP(O)(OEt)(SEt)$	130(33.3Pa)	61
$PhOP(S)(NH_2)_2$		119
$EtOP(S)(NEt_2)(N\triangle)$	86～88(133.3Pa)	
$EtSP(O)(NEt_2)NH_2$		37～39
$(Me_2N)_3P{=}S$	94(1999.5Pa)	29
$(Et_2N)_3P{=}S$	121～122(16Pa)	
$Me_2NP(S)(NH_2)_2$		107

12.3.1. 物理性质

大多数低烷基胺及醇的衍生物为无色透明液体，芳香胺或酚衍生物以及硫代磷酰三胺为白色固体物。一些硫代磷酰胺的物性数据见表29。

12.3.2. 化学性质

硫代磷酰胺的化学性质与磷酰胺类似，由于P═S键代替P═O键，在有些反应中活性稍低。（参见11.3.2.）。

12.3.3. 制 法

(1) 硫代磷酰氯与胺反应 三氯硫磷是这类制备的重要起始物，通常需要缚酸剂或过量的胺存在。

$$PSCl_3+R_2NH \xrightarrow{B} R_2NP(S)Cl_2 \xrightarrow{R_2NH}$$

$$(R_2N)_2P(S)Cl \xrightarrow{R_2NH} (R_2N)_3P(S)$$

这样得到的氨基硫代磷酰氯及二氯再与醇、酚反应得到硫代磷酰胺酯。除此之外硫代磷酰氯酯与胺反应也可得到此类化合物。

$$(RO)_2P(S)Cl+R_2'NH \xrightarrow{B} (RO)_2P(S)NR_2'$$

$$ROP(S)Cl+R_2'NH \xrightarrow{B} RO(R_2'N)P(S)Cl$$

$$\xrightarrow{R_2'NH} RO(R_2'N)_2P(S)$$

从硫（醇）代磷酰氯酯与胺反应可以得到硫（醇）代磷酰胺酯。

$$RSP(O)Cl+R_2'NH \xrightarrow{B} RS(R_2'N)P(O)Cl$$

$$\xrightarrow{R_2'NH} RS(R_2'N)_2P(O)$$

$$RS(RO)P(O)Cl+R_2'NH \longrightarrow RS(RO)P(O)NR_2'$$

(2) 氨基磷酰氯与硫醇、硫酚反应 这是制备硫(醇)代磷酰胺的另一类方法。

$$R_2NP(O)Cl_2+R'SH \xrightarrow{B} R_2NP(O)(SR')Cl$$

$$R_2N(RO)P(O)Cl+R'SH \xrightarrow{B} R_2N(RO)P(O)SR'$$

12.4. 硫代磷酸酯

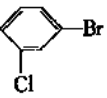
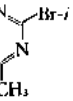
酸性硫代磷酸酯可以作为合成S-烷基硫代磷酸酯的中间体。中性硫代磷酸酯可以分为两种主要类型：$(RO)_3P{=}S$ 硫(酮)代磷酸酯和$(RO)_2P(O)SR$ 硫(醇)代磷酸酯。在这两类酯中都有许多优良的杀虫剂，特别是$(RO)_2P(S)OAr$ 类型更为常见。

12.4.1. 物理性质

硫代磷酸三酯大多为液体，由于P═S键与P═O

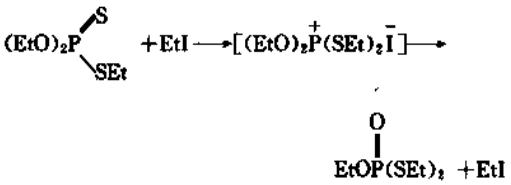
键极性差异较大，所以硫(酮)代磷酸酯和硫(醇)代磷酸酯在水中的溶解度以及在硅胶柱色层及板上色层方面均表现了较大的差异，利用这些性质可以提纯或分离这些化合物。一些硫代磷酸酯的沸点数据见表30。

表30　一些硫代磷酸酯沸点数据

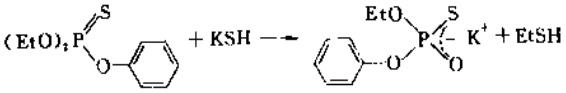
硫代磷酸酯	沸点，℃
$(MeO)_3P{=}S$	75(399.9Pa)
$(EtO)_3P{=}S$	88～89(1066.4Pa)
$(PrO)_3P{=}S$	130～131(2666Pa)
$(BuO)_3P{=}S$	156～157(1466.3Pa)
$(PhO)_3P{=}S$	148～150(133.3Pa)
$(MeO)_2P(O)SMe$	98～101(1466.3Pa)
$(EtO)_2P(O)SEt$	83～85(399.9Pa)
$(PrO)_2P(O)SPr$	156(2666Pa)
$(i\text{-}PrO)_2P(O)SPr\text{-}i$	92～93(399.9Pa)
$(BuO)_2P(O)SBu$	160(1066.4Pa)
$(PhO)_2P(O)SPh$	106～110(2.7Pa)
$(EtO)_2P(O)SCH_2CH_2SEt$	132～134(266.6Pa)
$(EtO)_2P(O)SCH_2Ph$	110～114(2.7Pa)
$(EtO)_2P(O)SPh$	84～88(2.7Pa)
$MeO(MeS)P(O)OEt$	75(26.7Pa)
$MeO(PrS)P(O)O$—	126～128(26.7Pa)
$EtO(PrS)P(O)O$— 	110(0.13Pa)
$(EtO)_2P(S)OCH_2CH_2SEt$	92～93(20Pa)
$(EtO)_2P(S)O$—	110～114(1Pa)
$(EtO)_2P(S)O$—	126～131(26.7Pa)
$(EtO)_2P(S)O$—	160(133.3Pa)
$(MeO)_2P(S)O$—	87(1.3Pa)
$(EtO)_2P(S)$- 	125(133.3Pa)

12.4.2.　化学性质

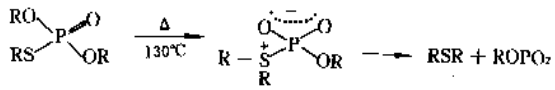
(1) 硫代磷酰基作为亲核试剂的反应　硫代磷酰基比磷酸基(见11.5.2.)具有更强的亲核性，烷基化反应易于发生在硫原子上形成鏻盐。

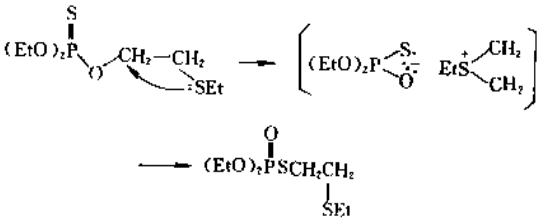


(2) 去烷基反应　与磷酸酯一样(见11.5.2.)，某些亲核试剂也能进攻硫代磷酸酯中酯基的α-碳原子，引起C—O键断裂，发生去烷基反应，但反应活性稍低。

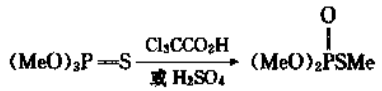


分子内有时也能发生去烷基反应。

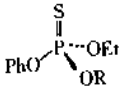




(3) 硫代磷酰基的异构化反应　硫(酮)代磷酸酯在加热、质子酸或Lewis酸作用下可以异构成硫(醇)代磷酸酯。



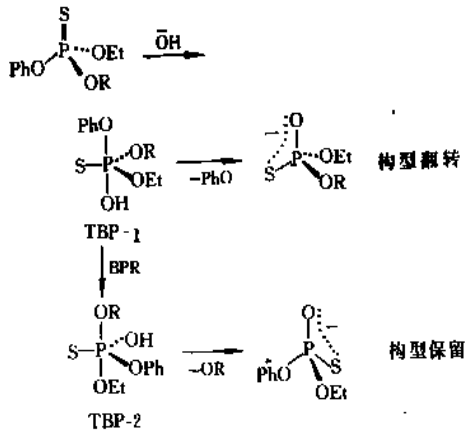
一般低烷基酯比高烷基酯易于异构化。这类反应是与硫代磷酸酯的去烷基及烷基化性质有关的反应。

(4) 水解反应　硫代磷酸酯和磷酸酯一样(见11.5.2.)，可以在碱或酸性介质中水解。在立体化学上，由于取代基的不同，可以得到构型翻转产物或构型保留产物或两者同时得到  。

在1MNaOH中的水解结果：

R	离去基	立体化学结果
Pr-i	OPh	I(构型翻转)
C(Me)=CHCO₂Et	OC(Me)=CHCO₂Et	R(构型保留)
Me	OPh/OMe(3∶1)	I/R

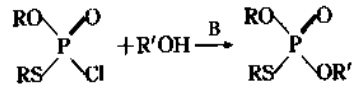
以上结果可以按照三角双锥中间体(TBP)概念及假旋转(BPR)理论加以解释。



12.4.3. 制 法

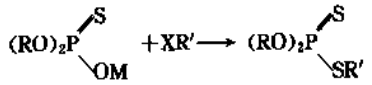
(1) 硫代磷酰氯酯与醇、酚反应

$$(RO)_2P(S)Cl+R'OH \xrightarrow{B} (RO)_2P(S)OR'$$



(2) 磷酰氯酯与硫醇、硫酚反应 见11.2.2.(2)。

(3) 硫代磷酸盐的烷基化反应

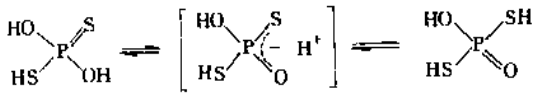


M=Na,K,NH_4; X=Cl,Br,I

13. 二硫代磷酸衍生物

13.1. 概 述

二硫代磷酸(dithiophosphoric acid)也存在二硫(酮醇)式和二硫(醇)式两种互变异构体:



这类化合物中许多是重要的杀虫剂及其他生物活性物质。有些酸性二硫代磷酸酯的金属盐还广泛用于石油及橡胶添加剂。

13.2. 二硫代磷酰氯酯

这类化合物主要包括以下三种类型:

$RSP(S)Cl_2$ $RS(RO)P(S)Cl$ $RS(RS)P(O)Cl$

它们主要用于二硫代磷酰胺及酯的合成中间体。

13.2.1. 物理性质

这类化合物多为液体,在空气中不够稳定,易吸潮水解,主要二硫代磷酰氯酯的沸点数据见表31。

表31 主要二硫代磷酰氯酯沸点数据

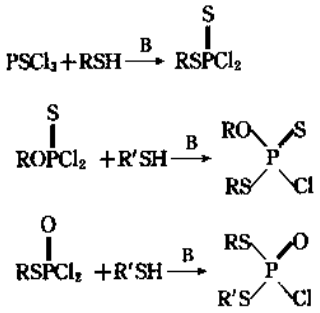
二硫代磷酰氯酯	沸点,℃
$MeSP(S)Cl_2$	83~84(1333Pa)
$EtSP(S)Cl_2$	61~62(399.9Pa)
$PhSP(S)Cl_2$	168~170(2132.8Pa)
$(MeS)_2P(O)Cl$	60~61(106.6Pa)
$(EtS)_2P(O)Cl$	145~150(2932.6Pa)
$(PrS)_2P(O)Cl$	108~110(93.3Pa)

13.2.2. 化学性质

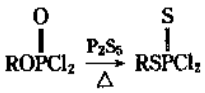
主要化学性质是与各种亲核试剂反应,引起P—Cl键断裂,与磷酰氯酯(见11.2.2.)及硫代磷酰氯酯(见13.2.2.)的反应类似。

13.2.3. 制 法

(1) 硫代磷酰氯与硫醇、硫酚反应



(2) 磷酰二氯酯与五硫化二磷反应



R=C_1~C_4烷基

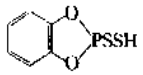
13.3. 酸性二硫代磷酸酯

这类化合物中重要的是二酯,可分为三种类型:$(RO)_2P(S)SH$,$RO(RS)P(O)SH$,$(RS)_2P(O)OH$。其中二烷基酯更为有用,它是合成硫代及二硫代磷酸衍生物的重要中间体,其盐在橡胶和石油工业中有着广泛的应用。后两类化合物稳定性较差,大多只能以盐的形式存在。

13.3.1. 物理性质

二烷基二硫代磷酸酯大都为液体,具有一定的酸性。主要酸性二硫代磷酸酯的物性数据见表32。

表 32　酸性二硫代磷酸酯物理性质

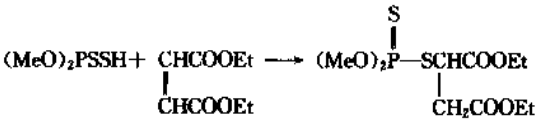
化　合　物	沸点,℃	熔点,℃	pKa (7%EtOH/H_2O)	pKa (80%EtOH/H_2O)
$(MeO)_2PSSH$	56～57(533.2Pa)		1.55	2.64
$(EtO)_2PSSH$	92～94(1199.7Pa)		1.62	2.56
$(PrO)_2PSSH$	80～82(266.6Pa)		1.75	2.57
$(i\text{-}PrO)_2PSSH$	71～72(399.9Pa)		1.80	2.65
$(BuO)_2PSSH$	99～99.5(266.6Pa)		1.83	2.64
$(C_5H_{11}O)_2PSSH$	89(2.0Pa)			
$(C_7H_{15}O)_2PSSH$		184～184.5(K 盐)		
$(CH_2{=}CHCH_2O)_2PSSH$	64～66(0.13Pa)			
$(PhO)_2PSSH$		61	1.81	
		137～138(Et_3N 盐)		
MeO(EtO)PSSH	52～54(266.6Pa)			
EtO(PhO)PSSH		166～168(K 盐)		
$(MeNH)_2PSSH$		175～178(甲胺盐)		
$(BuNH)_2PSSH$		140～141(丁胺盐)		
MeO(MeS)POSH		152.5～153.5(K 盐)		
PrO(PrS)POSH		142～143(NH_4 盐)		
$(MeS)_2POOH$		>250(K 盐)		
$(EtS)_2POOH$		133～135(环己胺盐)		
$(PrS)_2POOH$		197～198(NH_4 盐)		
$(BuS)_2POOH$		151～152(环己胺盐)		
$(PhS)_2POOH$		178～179(环己胺盐)		

13.3.2.　化学性质

(1) 烷基化反应　常用的烷基化试剂是卤代烷。

$$(RO)_2PSSH + R'X \xrightarrow{B:} (RO)_2PSSR'$$

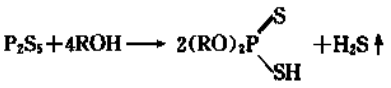
(2) 与不饱和烃加成　活泼烯基易于加成。



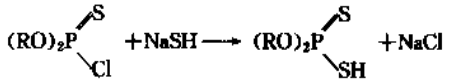
(3) 氯化反应　见 12.2.3.(2)。

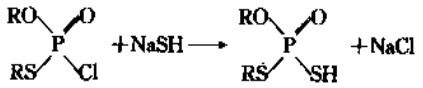
13.3.3.　制　法

(1) 五硫化二磷与羟基化合物反应　这是大规模制备二烷基二硫代磷酸的方法。



(2) 硫代磷酰氯酯与硫氢化钠反应





13.4.　二硫代磷酸三酯

包括以下两类化合物：

$$(RO)_2P(S)SR \qquad (RS)_2P(O)OR$$

其中许多化合物是优良的杀虫剂。

13.4.1.　物理性质

此类化合物大都为液体，有些具有大蒜似恶臭，难溶于水，易溶于有机溶剂，沸点数据见表 33。

13.4.2.　化学性质

二硫代磷酸三酯的化学性质与磷酸及硫代磷酸三酯相似，它们都能作为亲核试剂，也能发生去烷基，P═S→P—S 异构化以及水解等反应(见 11.5.2. 和 12.4.2.)。

由于硫原子的电负性比氧小，而可极化性比氧大，使得硫(酮)代磷酸酯中磷原子上有效正电荷比磷酸酯中磷原子小，所以前者碱性水解速度低于后者。硫(醇)代磷酸酯与磷酸酯比较，由于硫参加形成 $d\pi$-$p\pi$ 键能力比氧差，同时 P—S 不如 P—O 键能大，因而前者的碱性水解

速度比后者快，存在如下活性顺序：

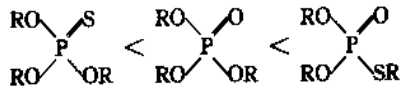
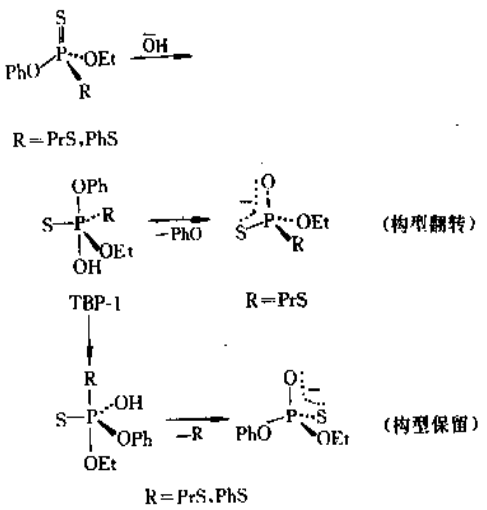


表 33 二硫代磷酸三酯沸点数据

二硫代磷酸三酯	沸点，℃
$(MeO)_2P(S)SMe$	86(1066.4Pa)
$(EtO)_2P(S)SEt$	160～163(399.9Pa)
$(i\text{-}PrO)_2P(S)SPr\text{-}i$	92～93(399.9Pa)
$(BuO)_2P(S)SBu$	160～163(666.5Pa)
$(EtO)_2P(S)SCH_2SEt$	118～120(106.6Pa)
$(EtO)_2P(S)SCH_2SPh$	128(4.0Pa)
$(MeS)_2P(O)OMe$	60～62(6.7Pa)
$(EtS)_2P(O)OEt$	98～100(133.3Pa)
$(PrS)_2P(O)OEt$	86～91(26.7Pa)
$(PhS)_2P(O)OEt$	154(1.3Pa)
$MeS(PrS)P(O)OEt$	111～112(13.3Pa)
$(MeO)_2P(S)SCH_2CH_2SEt$	97(26.7Pa)
$(EtO)_2P(S)SCH_2CH_2SEt$	105～106(13.3Pa)
$PrS(EtO)P(S)OC_6H_3Cl_2\text{-}2,4$	125～128(13.3Pa)
$PrS(EtO)P(O)SCH_2CH_2SEt$	136(53.3Pa)
$PrS(EtO)P(O)SCH_2CO_2Me$	138～139(40Pa)
$PrS(EtO)P(O)SCH_2CH{=}CH_2$	110～111(66.7Pa)
$PrS(EtO)P(S)OC_6H_4SMe\text{-}4$	155～158(13.3Pa)

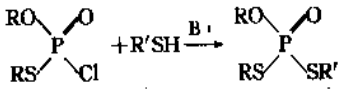
碱性水解反应的立体化学研究表明，在如下化合物中，当R=PrS时，$\bar{O}H$进攻发生在最具亲顶性的PhO对面，形成$\bar{O}H$与PhO均处于直立位的五配位中间体TBP-1，PhO从直立位离去，得到构型翻转产物。此化合物中，PrS也是一个较好的离去基，因此只有发生假旋转(BPR)后，使PrS处于直立位(TBP-2)，并从直立位离去，得到构型保留产物，两种产物之比为5∶3。当R=PhS时，$\bar{O}H$进攻仍发生在PhO对面，形成TBP-1，由于此时，PhS是最好的离去基，因此必需通过BPR形成PhS处于直立位的TBP-2，然后TBP破裂，得到全部构型保留的产物。



13.4.3. 制 法

(1) 硫代磷酰氯酯与硫醇、硫酚反应

$$(RO)_2P(S)Cl+R'SH \xrightarrow{B^-} (RO)_2P(S)SR'$$



(2) 二硫代磷酸盐的烷基化反应 见13.3.2.(1)。

(3) 二硫代磷酸与不饱和烃的加成反应 见13.3.2.(2)。

(4) 二硫代磷酸的类Mannich反应

$$(RO)_2P(S)SH+CH_2O+HSR' \longrightarrow (RO)_2P(S)SCH_2SR'$$

14. 多磷酸衍生物

14.1. 概 述

某些多磷酸(polyphosphoric acid)酯在生命过程中有着重要的作用，如能量代谢物质腺苷三磷酸(ATP)和腺苷二磷酸(ADP)等。多磷酸衍生物最简单的代表是焦磷酸酯，它也可以视为磷酸酐的衍生物，在制备和性质上它与较高级的多磷酸衍生物有许多相似之处，本节主要讨论焦磷酸衍生物。

14.2. 焦磷酸衍生物

14.2.1. 物理性质

焦磷酸衍生物可分为酸性酯、中性酯、焦磷酰氯酯、焦磷酰胺酯及其硫代类似物。酸性酯多以盐的形式存在，游离酸不甚稳定，低分子的焦磷酸衍生物大都为液体，一些焦磷酸衍生物沸点数据见表34。

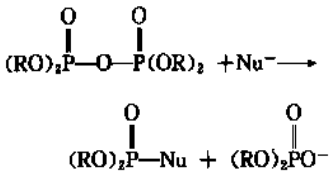
表 34 焦磷酸衍生物沸点数据

焦磷酸衍生物	沸点，℃
$(EtO)_2P(O)OP(O)(OEt)_2$	166～170(1066.4Pa)
$(BuO)_2P(O)OP(O)(OEt)_2$	108～114(1.3Pa)
$(PhO)_2P(O)OP(O)(OEt)_2$	125～128(1.3Pa)
$(EtO)_2P(S)OP(S)(OEt)_2$	136(266.6Pa)
$(Me_2N)_2P(O)OP(O)(NMe_2)_2$	142(266.6Pa)
$(Et_2N)_2P(S)OP(S)(OBu)_2$	172～175(266.6Pa)
$(Me_2N)_2P(O)OP(O)(NMe_2)Cl$	122～124(266.6Pa)
$(Me_2N)_2P(O)SP(O)(NMe_2)_2$	94(4.0Pa)

14.2.2. 化学性质

焦磷酸衍生物，特别是焦磷酸酯，最重要的化学性质是酸酐键对亲核试剂如醇、胺、水、羧酸等有着较高的反

应活性。在这类反应中，磷酸酯阴离子是一个好的离去基。因此，它可以作为磷酰化试剂用于合成。



14.2.3. 制　法

(1) 酸性磷酸酯脱水反应　见11.4.2.(1)。

(2) 磷酸三酯与五氧化二磷共热　此反应生成焦磷酸酯和多磷酸酯的复杂混合物，其组成取决于反应物的用量。

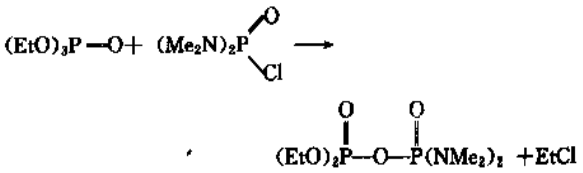
$$4(RO)_3P{=}O+P_2O_5 \longrightarrow 3(RO)_4P_2O_3$$

$$5(RO)_3P{=}O+2P_2O_5 \longrightarrow 3(RO)_5P_3O_5$$

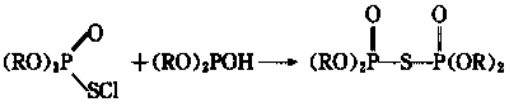
$$2(RO)_3P{=}O+P_2O_5 \longrightarrow (RO)_6P_4O_7$$

$$(RO)_3P{=}O+P_2O_5 \longrightarrow \frac{3}{n}(ROPO_2)_n$$

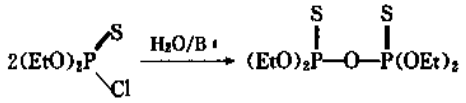
(3) 磷酸三酯与磷酰氯反应



(4) 亚磷酸二酯与磷酰基氯化硫反应



(5) 酸性磷酸酯与磷酰氯酯反应　下列反应中，磷酰氯酯首先发生部分水解，生成的酸与另一分子磷酰氯酯反应得到焦磷酸酯。



15. 膦酸衍生物

15.1. 概　述

膦酸存在膦酰氯、膦酰胺、膦酸酯、硫代类似物等衍生物。它们与磷酸衍生物在制备、性质上有许多相似之处，但是，P—C键的存在也造成了两者之间的差别，本节将主要讨论这些差别方面。

15.2. 物理性质

膦酸为二元酸，一般比单磷酸的酸性小，为固体物质。低烷基膦酰氯、酸性膦酸酯、膦酸酯大多为液体，而膦酰胺均为固体，膦酸衍生物的物性数据见表35。

表35　膦酸衍生物物理性质

膦酸衍生物	熔点，℃	沸点，℃	δ_P，ppm
膦酸			
$MeP(O)(OH)_2$	105		
$EtP(O)(OH)_2$	61.5～62.5		
$PhP(O)(OH)_2$	162～164		
酸性酯			
MeP(O)(OMe)OH		121～123(133.3Pa)	
MeP(S)(OMe)OH		75～78(40～66.7Pa)	
MeP(S)(OMe)SH		28(13.3Pa)	
EtP(S)(OEt)OH		64～65(13.3Pa)	
EtP(S)(OEt)SH		65～67(12Pa)	
PhP(S)(OMe)OH		100(2.7Pa)	
膦酰氯			
$MeP(O)Cl_2$	33	81～82(6665Pa)	44.5
$EtP(O)Cl_2$		75～78(6665Pa)	75.8
$PhP(O)Cl_2$	3	137～138(1999.5Pa)	34.0
$MeP(S)Cl_2$		46(1333Pa)	79.8
$EtP(S)Cl_2$		68～69(2666Pa)	94.3
$PhP(S)Cl_2$		100(133.3Pa)	74.8
EtP(O)(OEt)Cl		34～35(53.3Pa)	
MeP(O)(SEt)Cl		93～95(1333Pa)	
MeP(S)(OEt)Cl		55～56(1333Pa)	

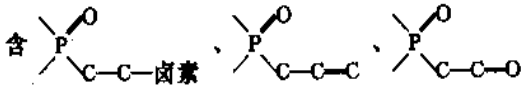
续表

膦酸衍生物	熔点,℃	沸点,℃	δ_P,ppm
EtP(S)(OPh)Cl		99(32Pa)	
PhP(S)(SEt)Cl		110~111(26.7Pa)	
膦酰胺			
MeP(O)(OMe)NHPh	76~77		
PhP(O)(OMe)NHMe	43		
MeP(O)(SEt)NHPh	155		
PhP(S)(OPh)NHPh	103		
$MeP(S)(NPr_2)Cl$	45	82(13.3Pa)	
MeP(O)(NHMe)F		103(53.3Pa)	
膦酸酯			
$MeP(O)(OMe)_2$		66~68(1333Pa)	
$EtP(O)(OEt)_2$		62(266.6Pa)	
EtP(O)(SMe)(OEt)		62(266.6Pa)	
MeP(O)(OEt)(OPh)		134(266.6Pa)	
MeP(S)(OEt)(SEt)		85~87(399.9Pa)	
$MeP(S)(SPh)_2$	82~83		
$PhP(O)(OMe)_2$		143.5~144.5(1732.9Pa)	
PhP(S)(OEt)O—C$_6$H$_4$—NO_2	36		

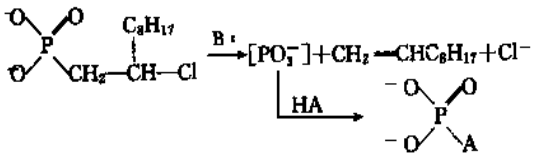
15.3. 化学性质

磷酸衍生物中一个P—O键被P—C键所替代而形成的膦酸衍生物，由于减少了一个 $d\pi$-$p\pi$ 键，使磷原子上的有效正电荷有所增加，因而膦酸衍生物中磷原子上的亲核取代反应比相应的磷酸衍生物要容易进行。含P—卤、P—N和P—O—C键的膦酸衍生物与磷酸衍生物中同类键有着类似反应，可参见11.2.2.、11.3.2.、11.4.2.及11.5.2.节。下面主要讨论涉及P—C的反应。

15.3.1. 作为磷酰化试剂的反应

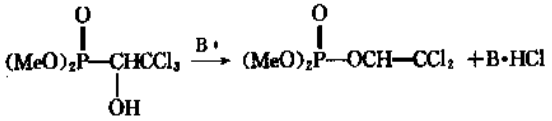


等基团的膦酸衍生物，符合Clark提出的磷酰化试剂的通式（见11.5.2.(2)），因此它们都是有效的磷酰化试剂。例如，β-卤烷基膦酸在碱存在下发生P—C键断裂，形成高活性偏磷酸 $[PO_3^-]$ 作为磷酰化剂。



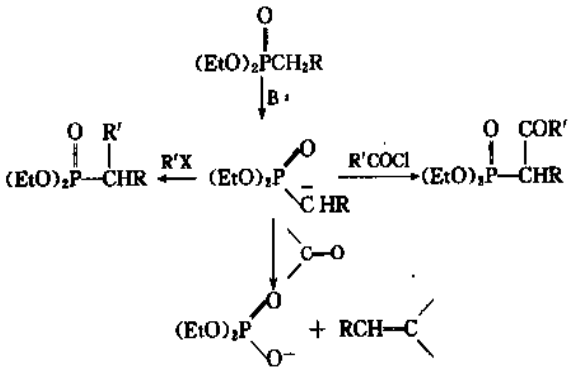
15.3.2. 膦酸酯重排反应

α-碳上带有羟基或其他拉电子基团的膦酸酯，在碱催化下可重排成磷酸酯。从敌百虫制备DDV的反应就是这类重排反应。



15.3.3. 磷酰基碳负离子及Wittig-Horner反应

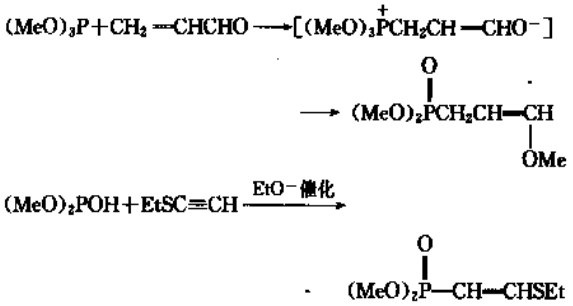
α-碳原子上同时具有氢和拉电子基团的膦酸酯，在碱作用下去质子，可以形成磷酰基稳定的碳负离子。此碳负离子可以与卤代烷发生烷基化反应，与酰氯发生酰化反应，更重要的是它也能与羰基化合物发生羰基烯化反应，生成烯烃，这就是Wittig-Horner反应，在合成上有着广泛的用途。



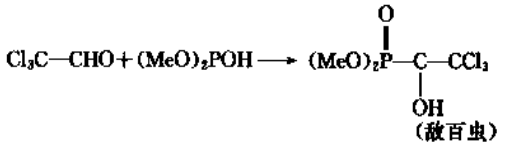
15.4. 制 法

合成的关键主要在于P—C键的形成，下面介绍几种方法。

15.4.1. 亚磷酸酯与活泼双键的加成

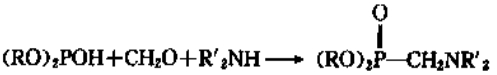


15.4.2. 亚磷酸二酯与羰基的加成

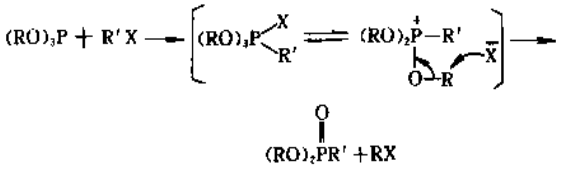


15.4.3. 亚磷酸二酯的类 Mannich 反应

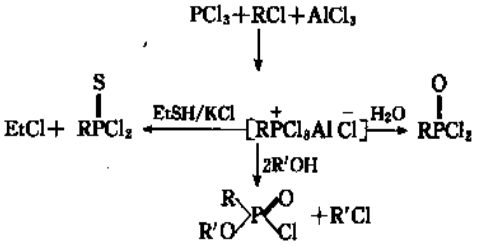
此反应是合成 α-氨基膦酸的重要方法。



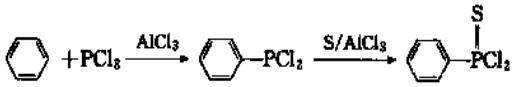
15.4.4. Arbusov 重排



15.4.5. 三氯化磷与卤代烃及三氯化铝的反应



在此反应中，当用芳烃替代卤代烷时，也可视为三氯化磷的弗雷德-克拉夫茨反应。



16. 次膦酸衍生物

16.1. 概　述

次膦酸是一元酸，也存在酰卤、酰胺、酯、硫代类似物等衍生物，它们与磷酸、膦酸衍生物在制备和性质上也有许多类似之处，两个 P—C 键的存在也造成一些差别。

16.2. 物理性质

大多数次膦酸为固体物质，在水中的溶解度随着分子量的增大而迅速降低，在有机溶剂中的溶解度常与取代基的性质有关。未取代的烷基或芳基次膦酸的 pKa 值大都在 1.5～3.5（水中），在乙醇中 pKa 增加。硫代酸比类似的次膦酸的熔点低，水溶性也差。次膦酰氯和酯大都为无色液体，而次膦酰胺多为固体物质，次膦酸衍生物的物性数据见表 36。

表 36　次膦酸衍生物物理性质

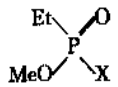
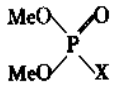
次膦酸衍生物	熔点，℃	沸点，℃	δ_P ppm
次膦酸			
$Me_2P(O)OH$	87.5～88.5		48.6
$Bu_2P(O)OH$	70～71		40.1
$Ph_2P(O)OH$	195～196		25.5
Et_2POSH	11.5	88.5～89(200Pa)	
Ph_2POSH	141～143		
Et_2PSSH		68.5～69(333.3Pa)	
Ph_2PSSH	55～56		52.3
次膦酰氯			
$Me_2P(O)Cl$	67	104(3332.5Pa)	
$Et_2P(O)Cl$		120～122(2666Pa)	
$(i\text{-}Pr)_2P(O)Cl$		77(399.9Pa)	
$Ph_2P(O)Cl$		147(33.3Pa)	
$Me_2P(S)Cl$	24～25	107～107.5(2132.8Pa)	
$Et_2P(S)Cl$		60(533.2Pa)	
次膦酸酯			
$Me_2P(O)OMe$		65～66(1333Pa)	
$Et_2P(O)OEt$		88～88.5(1333Pa)	
$Et_2P(O)OPh$		132～133(80Pa)	
$Ph_2P(O)OMe$		178(320Pa)	32.2
$Ph_2P(O)OPh$	135～136		
$Et_2P(S)OPr\text{-}i$		96.5～97(1466.3Pa)	
$Ph_2P(S)OPh$	124		
$Et_2P(O)SBu$		68.5～69(4Pa)	
$PhMeP(O)SMe$		120(40Pa)	
次膦酰胺			
$Me_2P(O)NEt_2$		78(200Pa)	
$Et_2P(O)NEt_2$		120.5～122(67Pa)	
$Ph_2P(O)NH_2$	165～167		25.5
$Ph_2P(O)NMe_2$	105～106.5		29.6
$Ph_2P(O)NHPh$	242～244		20.0
$Me_2P(S)NH_2$	99～101		
$Me_2P(S)NHPh$	128～131		
$Et_2P(S)NEt_2$		71～72(0.053Pa)	

16.3. 化学性质

16.3.1. 磷原子上的亲核取代反应

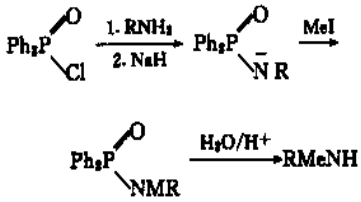
磷酸中随着 P—O 键逐步为 P—C 键所替代而生成的膦酸和次膦酸，其磷原子上的电子云密度逐步减少，这是由于 $d\pi$-$p\pi$ 反馈键的数目减少所造成的。因此在亲核取代反应中，如碱性水解时，次膦酸衍生物比膦酸衍生物和磷酸衍生物有更高的反应速度。它们的酰氯、酰氟及酯的碱性水解反应速度对比见表 37。水解结果均引起 P—X 键的断裂。

表 37 水解反应速度对比

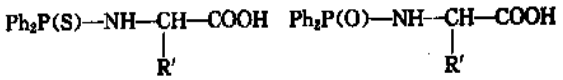
化合物类型：			
X	反	应	速 度
Cl	1.50	0.98	0.00175(min^{-1})
F	726	49.1	18.2($mol^{-1}\cdot s^{-1}$)
MeO	5.9	4.2	1.0(相对速度)

16.3.2. 次膦酰氮负离子的形成

次膦酰伯胺在碱作用下易形成次膦酰氮负离子，经烷基化后再在温和的酸性条件下发生水解，得到仲胺，这是制备仲胺的一种方便的方法。

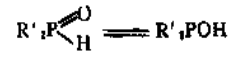


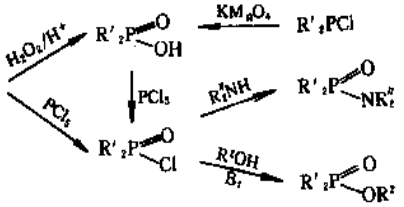
次膦酰胺易于酸性水解的性质，也已用于肽的合成，作为氨基保护基，当肽键形成后易于降解游离出氨基。



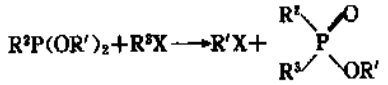
16.4. 制 法

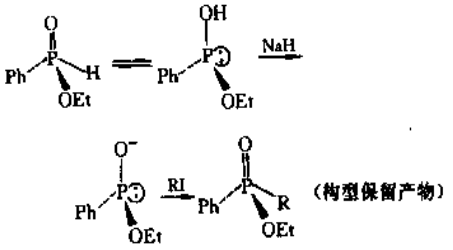
16.4.1. 3价磷化合物直接氧化或氯化



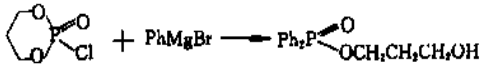


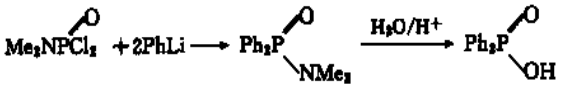
16.4.2. 经 Arbusov 反应或 Michaelis-Backer 反应

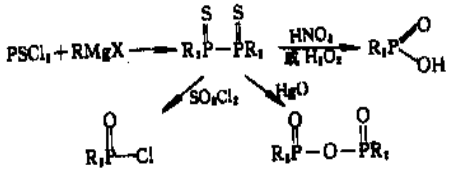


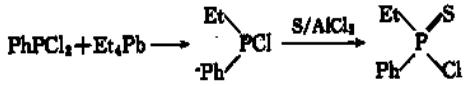


16.4.3. 用金属有机试剂的合成

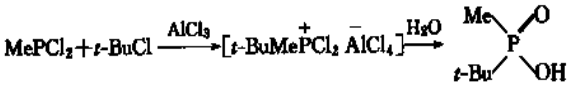


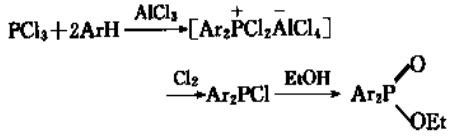




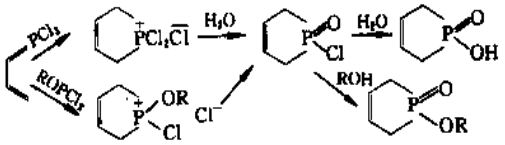


16.4.4. 3价磷化合物与卤代烃及三氯化铝反应





16.4.5. 3价磷化合物与二烯加成



17. 鏻盐

17.1. 概述

鏻盐（phosphonium salts）可视为鏻离子 $\overset{+}{P}H_4$ 中氢原子被其他基团如有机基团、烃氧基、烃硫基、胺基、卤素等取代后的衍生物，存在无环、环状及螺环等结构类型。鏻离子含有4个 σ 键，呈四面体构型。当磷原子上所连的四个基团互不相同时，这样的鏻盐具有手性，通过拆分可得到旋光活性的鏻离子。

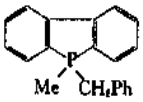
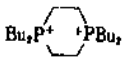
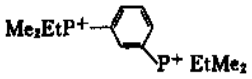
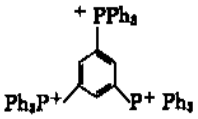
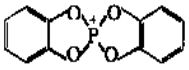
17.2. 物理性质

大多数鏻盐为高熔点结晶物质，有较好的稳定性。在非极性溶剂如烃类、醚中不溶解；在极性溶剂如氯仿、乙腈中也较少溶解；只有在强极性溶剂如甲醇、乙醇中有好的溶解度。部分鏻盐的物性数据见表38。

表38　部分鏻盐物理性质

阳离子	阴离子	熔点，℃	δ_P，ppm
Me_4P^+	Cl^-	406	24.4
	Br^-	160	25.1
	I^-	360	
Et_4P^+	Cl^-	300分解	
	Br^-	320	
	I^-	294	33
Ph_4P^+	Cl^-	272	
	Br^-	288	20.8
	I^-	337	23.2
$Me_3\overset{+}{P}Et$	Cl^-	300分解	
	I^-	315	26.0
$Et_3\overset{+}{P}Ph$	Cl^-	<100	
	Br^-	187	
	I^-	141	
$Ph_3\overset{+}{P}Me$	Cl^-	221	
	Br^-	234	
	I^-	187	21.0
$Me_2\overset{+}{P}Ph_2$	Br^-	215	22.1
	I^-	256	22.0

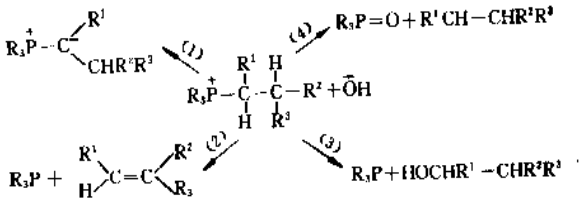
续表

阳离子	阴离子	熔点，℃	δ_P，ppm
$Et_2\overset{+}{P}Bu_2$	Br^-	146	
$Me_2\overset{+}{P}PhPr$	Br^-	118	
$Et_2\overset{+}{P}PhMe$	I^-	110	
$Et_2\overset{+}{P}Ph(CH_2Ph)$	Br^-	170	32.7
	Cl^-	194	
$MeEt\overset{+}{P}Bu(CH_2Ph)$	Br^-	134	
$EtPr\overset{+}{P}Ph(CH_2Ph)$	Cl^-	163	
	Br^-	246	
	Cl^-	94	
	Br^-	316	
	I^-	308	
$Ph_3PCH_2PPh_3$	Cl^-	256	
	Br^-	295	
$Ph_3P^+CH_2COO^-$（内盐）		186	23.0
$BrP^+(NMe_2)_3$	Br^-	244分解	
$Me_2P^+(NH_2)_3$	Cl^-	192	
$MeP^+(NMe_2)_3$	I^-	>360	58.6
$(MeO)_4P^+$	$SbCl_6^-$	139分解	
$(PhO)_3P^+Ph$	Cl^-	60	
	I^-	130	
	PhO^-	192	

17.3. 化学性质

17.3.1. 主要反应类型

鏻盐最重要的反应是与亲核试剂特别是与碱的反应。以与 $\bar{O}H$ 的反应为例，可能存在四种反应类型：



反应（1）：反应发生在 α-H 上，消去质子，得到磷叶立德。

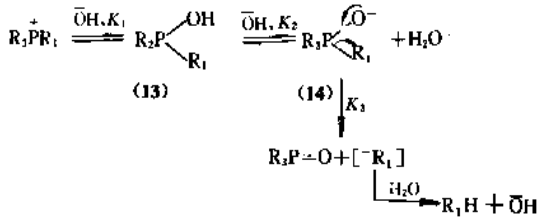
反应（2）：反应发生在 β-H 上，类似于季铵盐的 Hofmann消除反应。只有那些含有 β-H 以及 R^2、R^4 有能力通过共轭使生成的烯稳定的鏻盐才能进行此反应。以上两反应中，$\bar{O}H$ 均作为碱起作用。

反应（3）：$\bar{O}H$ 作为亲核试剂进攻 α-碳，它往往作为副反应伴随反应（1）、（2）或（4）而存在，不是鏻盐与亲核试剂反应的主要途径。

反应（4）：$\bar{O}H$ 亲核进攻发生在磷原子上，是最常见的反应，下面将着重讨论。

17.3.2. 水解反应

当 $\bar{O}H$ 对带正电荷的磷原子发起亲核进攻时，生成五配位中间体（13），进一步消去水形成五配位中间体（14），在决速步骤中（K_3），从 B 失去碳阴离子$^-R_1$，得

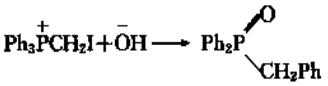


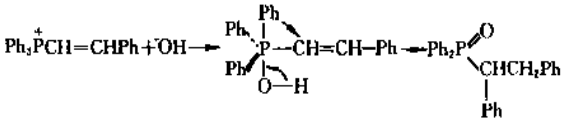
到氧化膦。因此，总反应速度应为：$d[R_3P=0]/dt = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot [R_3\overset{+}{P}R_1] \cdot [\bar{O}H]^2 = K_{测} \cdot [R_3\overset{+}{P}R_1] \cdot [\bar{O}H]^2$，在动力学上为三级反应。当 K_3 为控制步骤时，总反应速度在很大程度上取决于 R_1 作为负碳离子离去的能力。因此，R_1 被取代的速度有如下顺序：$CH_3OCOCH_2 \geqslant CH_3COCH_2 >$ 苄基 > 芳基 > 烷基。

在立体化学上，无环鏻盐的水解反应往往得到构型翻转产物，但位阻较大的鏻盐也可能以构型保留的产物为主。在环状鏻盐中，四、五元环以构型保留产物为主；六元环常常形成构型保留和构型翻转产物的混合物；七元以上的环状鏻盐完全得到构型翻转的产物。这些立体化学结果，用三角双锥（TBP）中间体概念和假旋转（BPR）理论可以得到完满的解释。

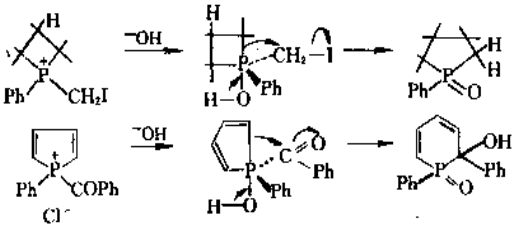
17.3.3. 结构重排反应

有些鏻盐在碱作用下不是得到正常的水解产物，而是发生从磷原子到 α-碳原子的基团迁移，这就是鏻盐的结构重排反应。



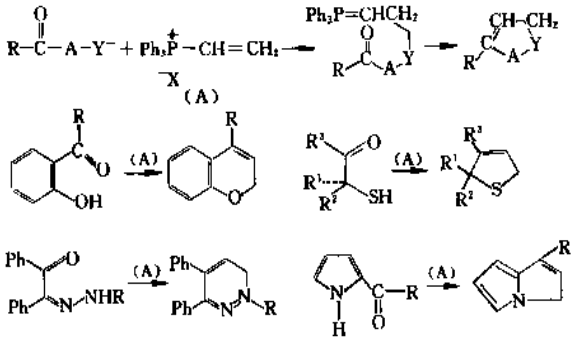


环状鏻盐在迁移过程中同时发生扩环反应。



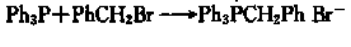
17.3.4. 乙烯基鏻盐的加成反应

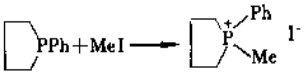
在 β-或 γ-位存在亲电中心的羰基化合物能与乙烯基鏻盐发生 Michael 加成，随后通过分子内 Wittig 反应生成各种杂环化合物，在杂环化合物的合成上是一个很有用的方法。



17.4. 制 法

17.4.1. 三配位磷化合物与卤代烷的季鏻化反应

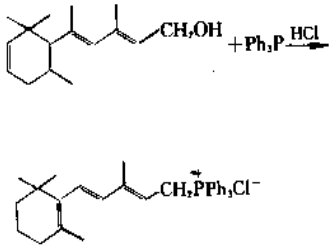




$$(ArO)_3P+RX \longrightarrow (ArO)_3\overset{+}{P}R\ X^-$$

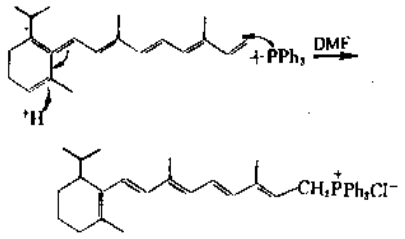
17.4.2. 叔膦与醇或醚在酸催化下的反应

$$Ph_3P+RCH_2OR' \xrightarrow{HBr} Ph_3\overset{+}{P}CH_2R\ Br^- + R'OH$$

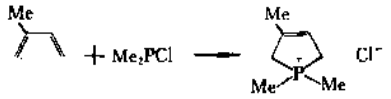


后一反应用于维生素A的合成。

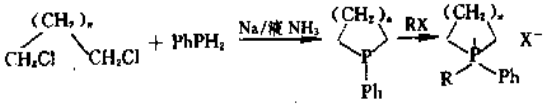
17.4.3. 3价磷与多烯加成反应

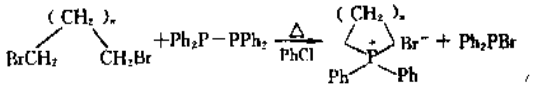


此反应也在酸存在下进行，已用于类胡萝卜素的合成。与二烯反应可得到环状鏻盐。

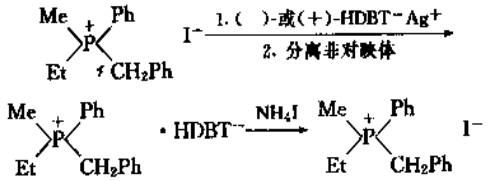


17.4.4. 3价磷化合物与α，ω-二卤代烃反应





17.4.5. 旋光活性鏻盐的合成与拆分

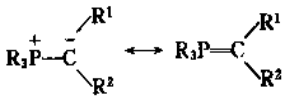


HDBT＝二苯甲酰酒石酸氢盐

18. 磷叶立德

18.1. 概　述

碳阴离子与一个带较高程度正电荷的杂原子相连的化合物称为叶立德。当杂原子为磷时 $\overset{+}{X}-\overset{-}{C} \leftrightarrow X=C$　X＝N，P，As，Sb，S，Se，Te等，称为磷叶立德（phosphonium ylids）。磷叶立德也可以视为α-碳负离子的内鏻盐，可用共振式表示如下：



通常认为，磷叶立德中磷原子为sp^3杂化，有四个σ键，呈四面体构型，而碳原子为sp^2杂化，具平面三角构型。碳原子上的负电荷部分进入磷的3d空轨道，形成$d\pi$-$p\pi$反馈键。因此，P═C键有部分双键特征，键能、键长均介于磷碳单键和双键之间。碳上负电荷进入磷3d空轨道的量，取决于取代基R、R^1和R^2的性质。

磷叶立德是一类较强的亲核试剂，在有机合成中广泛用于羰基烯化形成烯键，这就是著名的Wittig反应。

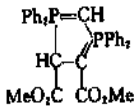
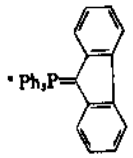
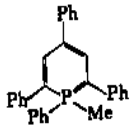
18.2. 物理性质

大多数磷叶立德为固体物质。在IR中，磷叶立德P═C键的伸展振动带大都处于1200～1220cm^{-1}。在UR中，300～400nm处常可找到P═C键的π-π^*跃迁。磷叶立德的^{31}P NMR化学位移与鏻盐相近，约为20ppm左右。溶剂中^{13}C NMR数据可以确定磷叶立德的碳阴离子为平面构型。磷叶立德是极性分子，因而都有一定的偶极矩。主要磷叶立德物性数据见表39。

表39　主要磷叶立德物理性质

磷叶立德	熔点，℃	沸点，℃	δ_P ppm
$Et_3P{=}CH_2$		80～83 (1599.6Pa)	23.6
$Ph_3P{=}CH_2$	96		20.3
$Et_3P{=}CHCH_3$		86～87 (1599.6Pa)	16.9
$Ph_3P{=}CHCH_3$			14.6
$Ph_3P{=}CHCHO$	186～187		19.0
$Ph_3P{=}C{=}C{=}O$	172～173.5		2.6
$Ph_3P{=}C{=}C{=}S$	224～226		−7.7
$Et_3P{=}CHEt$		36(1.3Pa)	14.8
$Ph_3P{=}CHCO_2Me$	169～169.5		16.8
$Me_3P{=}CHSiMe_3$	−36	66 (1466.3Pa)	

续表

磷叶立德	熔点,℃	沸点,℃	δ_P ppm
$Ph_3P{=}CClCO_2Et$	147.5～148.5		22.7
$Ph_3P{=}C(CO_2Et)_2$	106～107		
$Ph_3P{=}CHCOPh$	178～180		21.6
$Ph_3P{=}C(COPh)Br$	167～169		19.8
$Ph_3P{=}C{=}PPh_3$	208～210		
$Ph_3P{=}C(COPh)_2$	199～200		
$Ph_2MeP{=}C(COC_6H_4Me{-}P)_2$	201～202		
	176～177		
	289～291		
	169～170		
$(MeO)_3P{=}C(CF_3)_2$		61～62 (46.7Pa)	
$Ph_2(EtO)P{=}C(COPh)CH_2COPh$	124		54.2
$(Me_2N)_3P{=}C(COPh)CH_2COPh$	137		63.2

18.3. 化学性质

18.3.1. Witting 反应

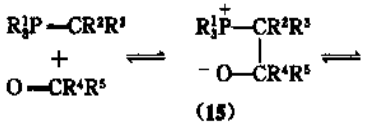
1953年 Witting 发现亚甲基磷叶立德与二苯甲酮反应得到很好产率的1,1-二苯乙烯。

$$Ph_3P{=}CH_2+Ph_2C{=}O \longrightarrow Ph_2C{=}CH_2+Ph_3P{=}O$$

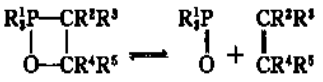
此后，用叶立德使羰基烯化的反应，即 Wittig 反应，引起了有机化学家极大的关注，后来成为合成烯烃最重要的方法之一。

Wittig 反应中的羰基组分可以是醛或酮，在醛、酮中有其他官能基如双键、三键、羟基、烷氧基、氨基、卤素，甚至酯基的存在，通常也不会干扰反应。叶立德组分也可以含有双键、三键或其他官能基。

Wittig 反应机理中有些问题仍不很清楚，存在争论，但反应分两步，经内盐中间体（15）或四元环中间体（16）的过程还是比较肯定的。



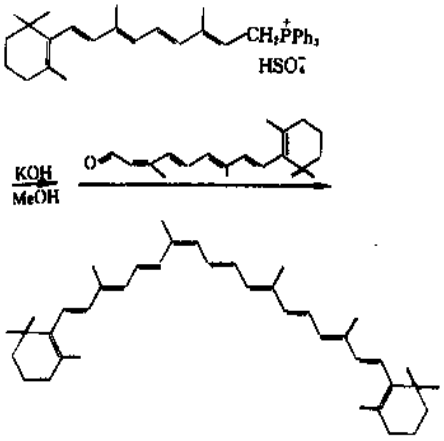
(15)



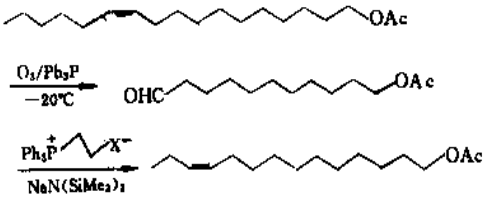
(16)

Wittig 反应通常在温和的条件下进行，引入双键的部位总是确定的，这些优点使它在有机合成上，特别在天然产物合成上，得到了广泛的应用，如类胡萝卜素、昆虫信息素、前列腺素、杂环化合物等等。

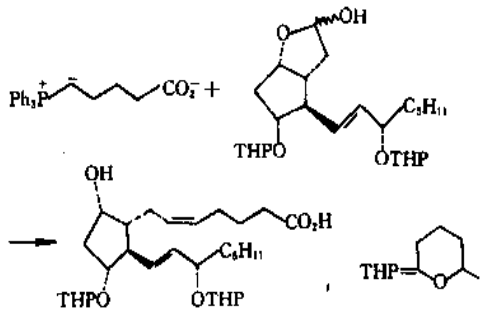
在合成类胡萝卜素及多烯化合物碳骨架的各种方法中，Wittig 反应最富成效。例如从 β-视黄基三苯基鏻盐与（13Z）-β-维生素 A 在氢氧化钾甲醇中反应，得到（13Z）-β-胡萝卜素。



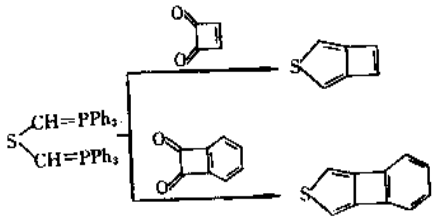
许多鳞翅目昆虫性信息素可通顺式选择性的 Wittig 反应制备。例如欧洲玉米螟（Ostrinia nubilalis）和红带卷叶蛾（Argyrotaenia velutinana）性信息素的主要组分（Z）-11-十四碳烯基乙酸酯的合成可作为制备（Z）-烯基乙酸酯类化合物的通用方法。



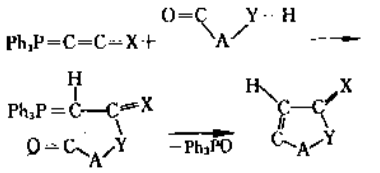
4-羧丁叉三苯基磷叶立德与双环邻羟基内醚反应，立体选择性地生成5Z-双键。此法已成为前列腺素 $F_{2\alpha}$ 合成中引进 C_7 羧酸侧链的主要方法。



在用磷叶立德合成杂环化合物的众多方法中，最常见的是用双磷叶立德使双羰基化合物发生羰基烯化关环。例如双叶立德硫醚与 α-二酮的烯化关环为合成噻吩衍生物提供了一种便利的方法。



累接双键磷叶立德与羰基化合物中的 Y—H 酸性键发生加成，形成新叶立德。最后通过分子内 Wittig 反应关环，生成各种类型的五、六元杂环化合物。



X=O,S,NPh；Y=O,S,N；A=$(CH_2)_n$

18.3.2. 水解反应

水解中，能形成最稳定碳阴离子的基团被取代离去。

$$R_3P{=}CR_2^1+H_2O \rightleftharpoons [R_3\overset{+}{P}{-}CHR_2^1\,\overset{-}{O}H] \longrightarrow R_3P{=}O+R_2^1CH_2$$

或 $R_2P(=O)CHR_2^1+RH$

$$Ph_3P{=}CH_2+H_2O \longrightarrow Rh_2P(=O)CH_3+PhH$$

18.3.3. 烷基化与酰化

磷叶立德的碳阴离子作为亲核试剂与烷基化试剂反应生成鏻盐。在活泼磷叶立德（即 α-C 上没有拉电子基团，只有氢或烷基）的情况下，得到单一的 α-C 烷基化产物，而在含羰基的稳定磷叶立德（即 α-C 上联有各种拉电子基团）的情况下，由于存在（17）与（18）共振平衡，有可能形成 C-烷基化或 O-烷基化产物，常用烷基化剂为卤代烷。

$$Me_3P{=}CH_2+MeI \longrightarrow Me_3\overset{+}{P}{-}CH_2CH_3\,I^-$$

$$\underset{(17)}{Ph_3\overset{+}{P}{-}\overset{-}{C}H{-}C(=O)R} \longleftrightarrow \underset{(18)}{Ph_3\overset{+}{P}{-}CH{=}C(O^-)R}$$

$$Ph_3P{=}CHCO_2Me+PhCH_2Br \longrightarrow Ph_3\overset{+}{P}{-}CH(\overset{-}{Br})CH_2Ph\ (C\text{-烷基化})$$

$$Ph_3P{=}CHCOPh+EtI \longrightarrow Ph_3\overset{+}{P}{-}CH{=}C(OEt)Ph\ I^-\ (O\text{-烷基化})$$

不同的酰化试剂，往往得到不同的酰化产物。

$$Ph_3P{=}CHCOR \xrightarrow{(R'CO)_2O} Ph_3P{=}C(COR)(COR')\ (C\text{-酰化})$$

$$Ph_3P{=}CHCOR \xrightarrow{R'COCl} Ph_3P^+{-}CH{=}C(R)(OCOR')\ Cl^-\ (O\text{-酰化})$$

18.3.4. 氧化反应

氧化得到酮，若进一步与另一分子磷叶立德发生 Wittig 反应可生成对称的烯。

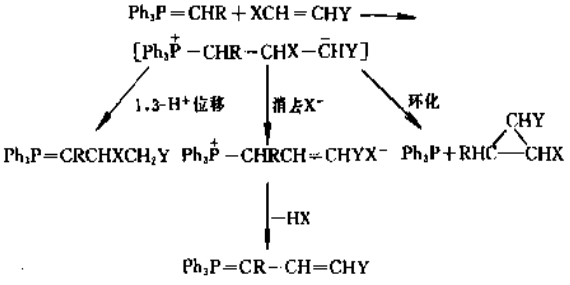
$$R^1R^2C{=}PPh_3+O_2 \xrightarrow[-Ph_3PO]{} R^1R^2C{=}O \xrightarrow{R^1R^2C{=}PPh_3} R^1R^2C{=}CR^1R^2+Ph_3PO$$

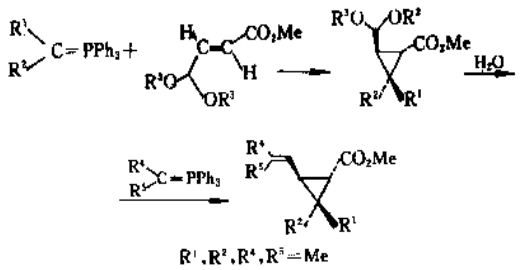
$$(CH_2)_n(CH{=}PPh_3)(CH{=}PPh_3) \xrightarrow{O_2} (CH_2)_n(CH{=}CH)+2Ph_3P{=}O$$

18.3.5. 与其他重键反应

磷叶立德碳阴离子可以与各种亲电中心反应，而不仅仅是羰基。

与共轭双键：首先发生类 Michael 加成，然后有三种可能的反应。其中环化反应可用于菊酸的合成。





$R^1, R^2, R^4, R^5 = Me$

与亚硝基：最终得到磷氢烯和对称烯烃。

$$R_3^1P{=}CR^2R^3 + R^4N{=}O \xrightarrow[-R_3^1PO]{} R^4N{=}CR^2R^3$$

$$\xrightarrow{R_3^1P{=}CR^2R^3} R_3^1P{=}NR^4 + R^2R^3C{=}CR^2R^3$$

与异氰酸酯：当不存在 α-H 时，得正常 Wittig 反应产物，若有 α-H，形成新叶立德。

$$Ph_3P{=}CPh_2 + PhNCO \longrightarrow Ph_3PO + PhN{=}C{=}CPh_2$$

$$Ph_3P{=}CHPh + PhNCO \longrightarrow Ph_3P{=}CPh{-}CONHPh$$

与腈：加成产物经水解得到酮。

$$R_3^1P{=}CHR^2 + R^3C{\equiv}N \longrightarrow \begin{matrix} R_3^1P^+{-}CHR^2 \\ | \\ {}^-N{=}CR^3 \end{matrix} \xrightarrow{H_2O} R^3COCH_2R^2$$

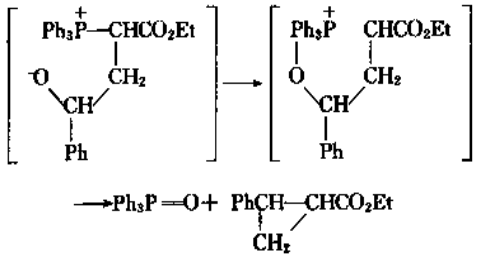
与二氧化碳：

$$Ph_3P{=}CR^1R^2 + CO_2 \longrightarrow Ph_3\overset{+}{P}CR^1R^2CO_2^- \xrightarrow{H_2O} R^1R^2CHCOOH$$

18.3.6. 与环氧化物反应

与环氧化物最有意义的是形成三元环反应。

$$Ph_3P{=}CHCO_2Et + H_2C{-}CHPh \longrightarrow$$



$$\longrightarrow Ph_3P{=}O + PhCH{-}CHCO_2Et$$

18.4. 制 法

18.4.1. 从鏻盐制备

这是制备磷叶立德最重要的方法。存在 α-H 的鏻盐在碱存在下消去卤化氢，得到磷叶立德。

$$R_3^1\overset{+}{P}CHR^2R^3X^- + B: \rightleftharpoons R_3^1P{=}CR^2R^3 + B \cdot HX$$

当 R^2、R^3 为拉电子基团如 CO_2R、COR、CN 等时，可用弱碱，得到稳定的磷叶立德。

$$Ph_3\overset{+}{P}CH_2COPh \xrightarrow{Na_2CO_3/H_2O} Ph_3P{=}CHCOPh$$

当 R^2、R^3 为氢、烷基时，需用强碱，而且要防止水分的存在，以免水解（见 18.3.2.），这样可得到活泼叶立德。

$$Ph_3\overset{+}{P}CH_3Br^- \xrightarrow{BuLi} Ph_3P{=}CH_2$$

鏻盐也可通过非碱转化得到磷叶立德，常用试剂是环氧化物。

$$Ph_3\overset{+}{P}CH_2RX^- + \underset{}{\overset{O}{\triangle}}{CH_2{-}CH_2} \xrightarrow{150^\circ} Ph_3P{=}CHR + HOCH_2CH_2X$$

18.4.2. 经亚甲基磷叶立德的加成反应

此反应也称为叶立德转换反应。通常要消耗 2mol 磷叶立德，才得到 1mol 新的磷叶立德。

$$R_3^1P{=}CHR^2 + R^3X \longrightarrow R_3^1\overset{+}{P}CH{<}^{R^2}_{R^3}\ X^-$$

$$\xrightarrow{R_3^1P{=}CHR^2} R_3^1P{=}C{<}^{R^2}_{R^3} + R_3^1P{-}CH_2R^2\ X^-$$

试剂中若有质子接受基存在，只需 1mol 磷叶立德。

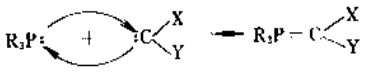
$$Ph_3P{=}CH_2 + PhCOSEt \longrightarrow Ph_3P{=}CHCOPh + EtSH$$

累接双键磷叶立德也可用此法制得。

$$Ph_3P{=}CH_2 + Cl_2C{=}X \longrightarrow Ph_3P{=}C{=}C{=}X$$

$$X = CR_2,\ S,\ O,\ NR$$

18.4.3. 三苯基磷与卡宾反应



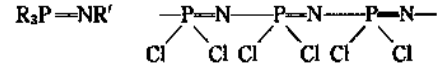
$$Ph_3P + CHCl_3 \xrightarrow{KOBu\text{-}t} Ph_3P{=}CCl_2$$

$$Ph_3P + N{\equiv}\overset{+}{N}{-}\overset{-}{C}R_2 \xrightarrow{Cu^+} Ph_3P{=}CR_2 + N_2$$

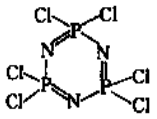
19. 磷氮烯

19.1. 概 述

磷氮烯（phosphazenes）是一类含 P═N 键的四配位磷化合物，也是介于无机与有机之间的化合物。它可以分为单磷氮烯即亚氮基磷烷（iminophosphoranes）和多磷氮烯。前者含单个 ⟩P═N— 结构单元，后者由多个 ⟩P═N— 组成，可以为直链，但更多的是环状结构，最常见的是三个 ⟩P═N— 结构单元组成的六元环。



单磷氮烯　　链状三聚磷氮烯



环状三聚磷氮烯

磷氮烯中，磷原子为 sp^3 杂化，属四配位，而氮原子为 sp^2 杂化。单磷氮烯的氮原子上有一孤对电子占据 $2P_z$ 轨道，可能与磷上的 $3d_{xz}$ 空轨道交叠，形成给电子 π 键，即 $d\pi$-$p\pi$ 反馈键，因而 P═N 键具有部分双键特征。一般认为环状磷氮烯的成键是在 σ 键骨架的基础上附带有两种不同类型的 π 键，在这方面还存在一些争论，特别是关于电子的贡献问题。

有些环状磷氮烯由于具有橡胶弹性和阻燃性而受到关注，并有"无机橡胶"之称。

19.2. 单磷氮烯

19.2.1. 物理性质

大多数亚氨基磷烷，特别是亚氨基三芳基磷烷都为固体物质。它们的物理化学性质与磷、氮原子上取代基性质关系密切，氮上取代基影响更大。主要单磷氮烯物理性质数据见表40。

表40　单磷氮烯物理性质

单磷氮烯	熔点，℃	沸点，℃	δ_P ppm
$Me_3P{=}NH$	59～60	70(133.3Pa)	
$Bu_3P{=}NH$		104(13.3Pa)	31
$Ph_3P{=}NH$	128		
$Ph_3P{=}NMe$	67		
$Et_3P{=}NEt$		93.5(1466.3Pa)	
$Ph_3P{=}NCO_2Me$	136～137		
$Ph_3P{=}NSO_2NMe_2$	156～158		
$Et_3P{=}NSiMe_3$	89.5		14.4
$Et_3P{=}NPh$		116(10.7Pa)	
$Ph_3P{=}NPh$	131～132		0.0
$Ph_3P{=}NSO_2Ph$	157～158		

19.2.2. 化学性质

单磷氮烯的许多反应类似于磷叶立德。它们往往具有碱性，反应活性主要由于 P═N 极性键的存在。因此，磷上取代基，特别是氮上取代基的性质，对反应活性影响很大。能使氮上负电荷离域化的拉电子基团的存在，会增加单磷氮烯的稳定性。

(1) 水解反应　*N*-烷基单磷氮烯在潮湿空气中就会水解，但具有强拉电子基团化合物甚至要在碱中加热才能反应。通常，水解引起 P═N 键断裂，但在 *N*-磺酰基化合物中却保留 P—N 键。

$$R^1_3P{=}NR^2+H_2O\longrightarrow R^1_3\overset{+}{P}NHR^2\ \underset{OH}{^-}\longrightarrow\left[R^1_3P{-}\underset{OH}{}NHR^2\right]\longrightarrow R^1_3P{=}O+R^2NH_2$$

$$(PhO)_3P{=}NSO_2OPh+3H_2O\longrightarrow (PhO)_2P(O)NH_2+2PhOH+H_2SO_4$$

(2) 磷原子上的亲核取代反应　单磷氮烯磷原子上的氯可以被醇、酚、胺、格氏试剂等亲核试剂部分或全部取代。

$$Cl_3P{=}NSO_2R+R'OH\longrightarrow Cl_2(R'O)P{=}NSO_2R+HCl$$

$$Cl_3P{=}NAr+3PhONa\longrightarrow (PhO)_3P{=}NAr+3NaCl$$

$$Cl_3P{=}NCOPh\xrightarrow{PhNH_2}(PhNH)_3P{=}NCOPh$$

$$Cl_3P{=}NCOPh\xrightarrow{PhMgBr}Ph_3P{=}NCOPh$$

(3) 氮原子上的取代反应　氮上存在质子的单磷氮烯容易发生 *N*-烷基化、*N*-磺化及 *N*-卤化反应。*N*-卤代化合物也可以与三价磷、砷化合物发生取代反应。

$$Ph_3P{=}NH\xrightarrow{EtI}Ph_3P{=}NEt+HI$$

$$Ph_3P{=}NH\xrightarrow{ClSO_2NH_2}Ph_3P{=}NSO_2NH_2+HCl$$

$$Ph_3P{=}NH\xrightarrow{X_2}Ph_3P{=}NX+Ph_3\overset{+}{P}NH_2\ X^-\ (X{=}Cl,Br,I)$$

$$Ph_3P{=}NBr+Ph_3As\longrightarrow Ph_3P{=}N{-}\overset{+}{As}Ph_3\ \ Br^-$$

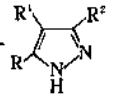
$$Ph_3P{=}NBr+PCl_3\longrightarrow Ph_3P{=}N{-}\overset{+}{P}Cl_3Br^-\xrightarrow{H_2O}Ph_3P{=}NP(O)Cl_2+HBr+HCl$$

(4) 类 Witting 反应　与磷叶立德类似，单磷氮烯也能与羰基化合物，如醛、酮、烯酮，以及其他重键，如二氧化碳、二硫化碳、异氰酸酯等反应，形成 C═N 键。

$$Ph_3P{=}NR+\begin{cases}CO_2 & \longrightarrow Ph_3PO+RN{=}C{=}O\\ CS_2 & \longrightarrow Ph_3PS+RN{=}C{=}S\\ SO_2 & \longrightarrow Ph_3PO+RN{=}S{=}O\\ R'N{=}C{=}O & \longrightarrow Ph_3PO+R'N{=}C{=}NR\\ R'_2C{=}C{=}O & \longrightarrow Ph_3PO+R'_2C{=}C{=}NR\\ R'_2C{=}O & \longrightarrow Ph_3PO+R'_2C{=}NR\\ R'N{=}C{=}S & \longrightarrow Ph_3PS+R'N{=}C{=}NR\end{cases}$$

这些反应在合成上很有用，特别是在形成含氮杂环化合物方面。例如：

$$Ph_3P{=}N{-}N{=}PPh_3+RCO-CHR^1-COR^2\longrightarrow$$



19.2.3. 制　法

(1) 经 Kirsanov 反应　五配位磷化合物与胺反应，

经由中间体(19)，消去HCl，形成单磷氮烯。

$$R_3PCl_2+R^1NH_2 \longrightarrow R_3PClNHR^1 \longrightarrow$$

$$R_3P{=}NR^1+R^2NH_2\cdot HCl \qquad (19)$$

$$R=Cl,F,Ar;R^1=Ar,OH,SO_2R$$

五苯氧基磷烷也能进行类似反应。

$$(PhO)_5P+RSO_2NH_2 \longrightarrow (PhO)_3P{=}NSO_2R+2PhOH$$

(2) 三价磷化合物与叠氮化物反应

$$X_3P+RN_3 \longrightarrow [X_3P{-}N{-}N{-}N{-}R] \longrightarrow X_3P{=}NR+N_2$$

$$R=Ar,RCO,SO_2R,SiMe_3$$

X=烷基,芳基,卤素,烷氧基,芳氧基,氨基

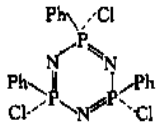
(3) 三价磷试剂与氯胺反应

$$R_3P+ClNHR' \longrightarrow R_3\overset{+}{P}NHR\ Cl^- \xrightarrow{B:} R_3P{=}NR'$$

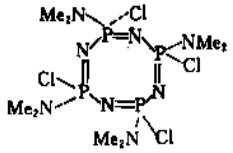
19.3. 环状磷氮烯

19.3.1. 物理性质

最重要的环状磷氮烯是单磷氮烯的三聚和四聚体。它们大都为高熔点固体物质，存在多种异构现象，如位置异构、顺反异构、旋光异构和构象异构。环上磷原子的取代方式，可分为偕取代(同一原子上成双地取代)和非偕取代(不同原子上的取代)。



即$N_3P_3Cl_3Ph_3$(2-顺-4-顺-6:2,4,6)，三聚体



即$N_4P_4Cl_4(NMe_2)_4$(2-顺-4-反-6-反-8)，四聚体

环状磷氮烯的环上氮有一定碱性，磷上取代基对碱性影响较大，在硝基苯溶液中测定的 pK'_a 值如下：$N_3P_3R_6$ 的碱性

R:	NMe_2	Et	Ph	OEt	SEt	OPh	Cl
pK'_a	7.6	6.4	1.5	−0.2	−2.8	−5.8	<−6.0

环状磷氮烯的 $>P{=}N-$ 键在IR中的主要吸收带在1150～1450cm^{-1}，随着环上取代基电负性的增加IR吸收带往高波数移动。环状磷氮烯的^{31}P NMR化学位移与相应的四配位五价磷化物类似，取代基改变也有相似的影响，如 $N_3P_3Cl_6$ (+20ppm) > $N_3P_3F_6$ (−13.9ppm) > $N_3P_3Br_6$ (−49.5ppm)。主要环状磷氮烯物性数据见表41。

表41 主要环状磷氮烯物理性质

环状磷氮烯	熔点,℃	沸点,℃	δ_P,ppm
$N_3P_3F_6$	27.8	50.9(101308Pa)	−13.9
$N_3P_3Cl_6$	112.8	256(101308Pa)	+20.0
$N_3P_3Br_6$	192		−49.5
$N_3P_3Cl_5F$	50	215(101308Pa)	+14.4(PClF),−23.0(PCl_2)
$N_3P_3ClBr_5$	175		−14.0(PClBr),+42.5(PBr_2)
$N_3P_3Cl_3Br_3$(2,4,6:2,4,6)	143		−9.8
$N_3P_3(NCS)_6$	42		−26.8
$N_3P_3F_4Ph_2$(2,2,4,4:6,6)	68.5～69.5		+30.4(PPh_2),−12.1(PF_2)
$N_3P_3Cl_3Ph_3$(2-顺-4-顺-6:2,4,6)	191～192		+29.4
$N_3P_3Cl_5NH_2$	138～139		+20.4(PCl_2),−19.0($PClNH_2$)
$N_3P_3(NMe_2)_6$	140		+25.0
$N_3P_3Cl_2(NHPr\text{-}i)_4$(2,2:4,6,6)	126		+9.9($P(NHPr\text{-}i)_2$),−23.4(PCl_2)
$N_3P_3(OEt)_6$		115～116(13.3Pa)	+17.9
$N_3P_3(OPh)_6$	110～111	280(13.3Pa)	+10.0
$N_3P_3(OMe)_2(NC_2H_4)_4$(2,2:4,4,6,6)	119～120		+38.0($P(NC_2H_4)_2$),−20.1($P(OMe)_2$)
$N_3P_3(SEt)_6$	35.5	196(8Pa)	+45.7
$N_4P_4F_8$	30.4	89.7(101308Pa)	−17.0
$N_4P_4Me_8$	163～164		
$N_4P_4Cl_4Ph_4$(2-顺-4顺-6-顺-8:2,4,6,8)	225～226		

19.3.2. 化学性质

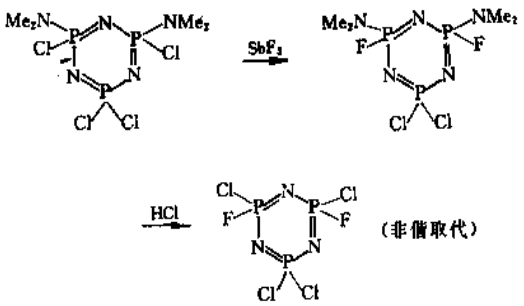
(1) 磷原子上的亲核取代反应

氟化及假卤化：环上磷原子上的氯可以被氟或假卤离子取代，取代方式有全取代、偕取代或非偕取代。常用的氟化剂有 KSO_2F、$KF+SO_2$（液）、NaF、SbF_3 等。

$$(NPCl_2)_4+NaF \xrightarrow[\text{回流}]{\text{硝基苯中}} (NPF_2)_4 \quad \text{（全取代）}$$

$$(NPCl_2)_3+NaF \xrightarrow[\text{回流}]{\text{硝基苯中}} N_3P_3F_xCl_{6-x} \quad \text{（偕取代）}$$

$x=1\sim6$



$$(NPCl_2)_3+6NaN_3 \xrightarrow{\text{丙酮}} [NP(N_3)_2]_3+6NaCl \quad \text{（全取代）}$$

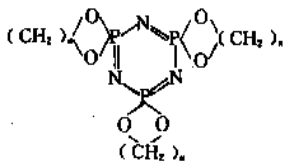
$$(NPCl_2)_{3或4}+KSCN \longrightarrow [NP(NCS)_2]_{3或4}+KCl \quad \text{（全取代）}$$

烷氧化及烷硫化：醇、硫醇在碱存在下与环上氯原子发生取代反应时，低碳、直链醇易反应，主要得到全取代产物，带支链的醇、酚往往发生部分取代，二醇和二酚总是生成偕取代的螺环化合物。

$$(NPCl_2)_n+2nRONa \longrightarrow [NP(OR)_2]_n+2nNaCl$$

$$(NPCl_2)_n+2nRSH \xrightarrow{B:} [NP(SR)_2]_n+2nB\cdot HCl$$

$$(NPCl_2)_3+HO(CH_2)_nOH \longrightarrow$$



$n=3,4$

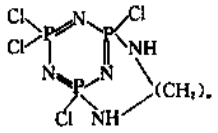
胺解反应：与胺的反应活性比醇小，但脂肪胺、芳香胺、杂环胺、二胺、氨基酸、肼等均能与环上氯原子反应，生成氨基取代物。与二胺反应生成非偕取代的柄状(ansa) 化合物。

$$(NPCl_2)_3 \xrightarrow{\text{液 } NH_3} [NP(NH_2)_2]_3\text{（全取代）}$$

$$(NPCl_2)_3 \xrightarrow[\text{乙醚}]{NH_3} 1,1\text{-}N_3P_3(NH_2)_2Cl_4\text{（偕取代）}$$

$$(NPCl_2)_4 \xrightarrow[\text{乙醚}]{NH_3} 1,5\text{-}N_4P_4(NH_2)_2Cl_6 \quad \text{（非偕取代）}$$

$$(NPCl_2)_3+H_2N(CH_2)_nNH_2 \longrightarrow$$



$n=2,3,4$

有机基团的取代反应：用锂试剂、格氏试剂和付氏反应均能在环上引入有机基团。但这些反应往往得不到单一产物，反应较为复杂。氯代环状磷氮烯与 RLi 反应使环发生破裂，与格试剂反应主要生成开环产物，而氟代环状磷氮烯的类似反应要顺利得多。弗雷德-克拉夫茨反应速度很慢。

$$(NPF_2)_3+MeLi \longrightarrow 1,1\text{-}N_3P_3F_4Me_2$$

$$(NPF_2)_3+PhLi \longrightarrow$$

$$\underset{5\%}{1,1\text{-}N_3P_3F_4Ph_2}+\underset{70\%}{\text{顺-}1,3\text{-}N_3P_3F_4Ph_2}+\underset{25\%}{\text{反-}1,3\text{-}N_3P_3F_4Ph_2}$$

$$(NPF_2)_4+MeLi \longrightarrow$$

$$\underset{41\%}{1,1\text{-}N_4P_4F_6Me_2}+\text{顺-}1,3\text{-}N_4P_4F_6Me_2+\text{反-}1,3\text{-}N_4P_4F_6Me_2$$

$$(NPCl_2)_3+PhMgBr \longrightarrow \underset{5\%}{(NPPh_2)_3}+\text{非环产物}$$

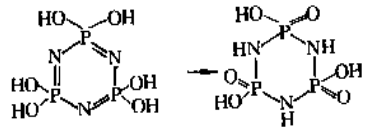
$$(NPF_2)_3+PhMgBr \longrightarrow 1,1\text{-}N_3P_3F_4Ph_2$$

$$(NPCl_2)_3+C_6H_6+AlCl_3 \xrightarrow[\text{数天}]{\text{回流}} 1,1\text{-}N_3P_3Ph_2Cl_4$$

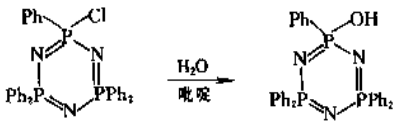
$$\xrightarrow[\text{六周}]{\text{回流}} \underset{40\%}{1,1,3,3\text{-}N_3P_3Ph_4Cl_2}+\underset{6\%}{(NPPh_2)_3}$$

水解反应：氯代及氟代环状三聚磷氮烯水解速度比相应的四聚体慢，$(NPCl_2)_3$ 甚至可以进行水蒸气蒸馏。它们的水解产物往往发生质子从氧到氮的移动，生成环状磷氮烷。

$$(NPCl_2)_3+6H_2O \longrightarrow$$



在 $N_3P_3Ph_5Cl$ 水解时，由于苯基的给电子作用，未发现质子转移过程。

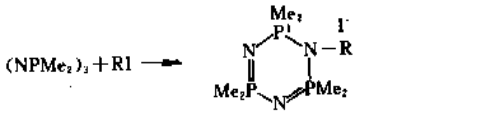


其他环状磷氮烯，特别是含氧和胺基的衍生物，对水解更稳定。

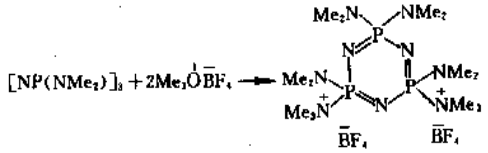
(2) 氮原子上的反应

Lewis 碱性及配合物：环上氮原子具有 Lewis 碱性，能与强 Lewis 酸形成配合物，例如：$(NPCl_2)_3 \cdot 3SO_3$、$(NPBr_2)_3 \cdot AlCl_3$、$[NP(NHR)_2]_3 \cdot BF_3$、$(NPMe_2)_3 \cdot SnCl_4$、$(NPMe_2)_3 \cdot TiCl_4$ 等。氨基和甲基环状磷氮烯还可以与过渡金属形成配合物。在配合物$[NP(NMe_2)_2]_4 \cdot W(CO)_4$中，金属原子与一个环上氮及一个环外氮配合；而$[NP(NMe_2)_2]_4 \cdot CoCl^+$中，钴和四个环上氮配合。

烷基化和质子化：$(NPMe_2)_{3,4}$与碘代烷反应可使环上氮原子烷基化。带氨基的化合物的烷基化可以发生在环外氮原子上，也可以发生在环氮原子上。



R＝Me，Et

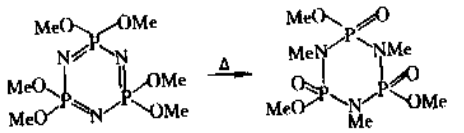


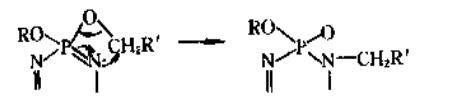
$N_3P_3Cl_2(NHPr\text{-}i)_4 + Me_3\overset{+}{O}\overset{-}{BF_4} \longrightarrow [N_3P_3Cl_2Me(NHPr\text{-}i)_4]^+ \cdot \overset{-}{BF_4}$

从环状磷氮烯的质子化能力也可以了解其碱性的大小。带氨基的化合物表现了最强的碱性，可以是一元、二元或三元碱。IR、NMR 及 X 射线分析证明质子化发生在环上氮原子上。如$[NP(NHPr\text{-}i)_2]_3 \cdot HCl$、$[NP(NHPr\text{-}i)_2]_3 \cdot 2HCl$、$(NPCl_2)_4 \cdot 2HClO_4$、$[NP(NHC_5H_{11})_2]_3 \cdot 3HCl$。

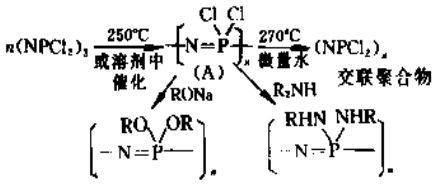
(3) 涉及磷、氮两原子的反应

重排反应：烷氧基环状磷氮烯的重排反应包括磷上烷氧基的去烷基以及环上氮原子的烷基化过程，都在分子内进行。其反应机理可能是环上氮原子对磷酯基 α-碳的亲核进攻，在加热时导致重排发生。





聚合反应：$(NPCl_2)_3$ 加热到 250℃时，可形成线性高聚物 A。聚合反应也可以在溶液中催化剂存在下实现，常用催化剂有金属锑、锌、硝基苯、酮、醇、羧酸、水等。线性高聚物 A 可溶于苯，得到高粘稠溶液，当用醇钠或胺处理此溶液时，得到磷上氮原子被完全取代的新聚合物。这些取代产物往往具有橡胶似的弹性，并且对水稳定。在微量水或其他催化剂存在下，加热线性高聚物 A 的苯溶液，得到苯不溶的交联产物，亦称为"无机橡胶"。



聚三氯磷氮烯具有橡胶似的弹性，可耐热 350℃以上，因而可考虑用作热稳定性塑料。大多数聚磷氮烯具有低温柔软性、水稳定性、阻燃性，有可能在织物加工处理上应用。许多其他方面的特殊性质，可能使它们成为航空、汽车、石油等工业部门的理想材料。但就目前的水平来看，这类材料仍然十分昂贵，影响实际应用。由氨基酸形成的这类聚合物是可以生物降解的，有可能用于外科缝合、临时加固膜或化学药物的可水解载体。在生化和医学方面的应用，也是这类材料发展的一个方面。

19.3.3. 制 法

(1) 五配卤磷烷与卤化铵

$$nR_3PX_3 + nNH_4X \xrightarrow[\text{溶剂}]{\triangle} (NPR_2)_n + 4nHX$$

R＝芳基、烷基、卤素；X＝Cl，Br；n＝3，4 及 5(少量)

在此方法中，最重要的制备是五氯化磷(也可以用三氯化磷加氯气代替)与氯化铵的反应，得到 60%的三聚物，20%的四聚物，其余主要为环状或链状多聚物。

$$nPCl_5 + nNH_4Cl \xrightarrow[\text{四氯乙烷}]{\triangle} (NPCl_2)_3 + (NPCl_2)_4 + \cdots$$

(2) 氯化膦与叠氮钠

$$Ph_2PCl + NaN_3 \longrightarrow [Ph_2PN_3] \xrightarrow{165℃} (Ph_2PN)_4 + N_2$$

(3) 环状二氯磷氮烯磷原子上的亲核取代 见 19.3.2. (1)。

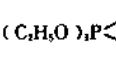
20. 磷 烷

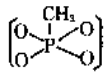
20.1. 概 述

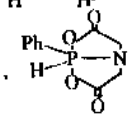
磷原子以 sp^3d 杂化轨道与五个基团相连形成五个 σ 键的化合物称作磷（膦）烷（phosphoranes）（又称作五配位磷化合物）。这类化合物存在着三角双锥和四方锥体两种立体构型。磷烷分子内的配位基总是在不断地交换位置，称之为配位基重组。

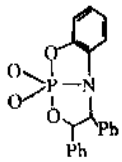
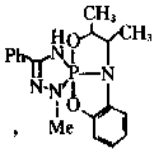
磷烷有五种类型：

无环磷烷，　如：$(C_6H_5O)_3P$，Me_2PF_3

单环磷烷，　如：$(C_2H_5O)_3P$  ，$(PhO)_3P$

螺双环磷烷，如：  ，

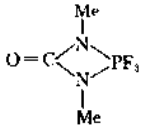
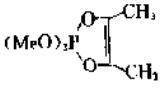
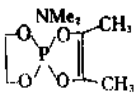
侧双环磷烷，如：$(C_2H_5O)_2P$ ， 

三环磷烷，　如：  ， 

20.2.　物理性质

通常磷烷很不稳定，遇空气氧化，遇水分解。一般而言，磷烷分子带有环状结构比较稳定。磷烷由于磷原子 d 轨道参与成键，使磷原子的屏蔽效应加大，^{31}P NMR 化学位移出现在高场。主要磷烷的物理性质见表 42。

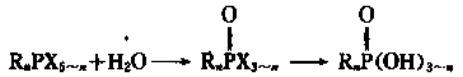
表 42　主要磷烷的物理性质

磷　烷	沸点，℃	熔点，℃	δ_P，ppm
Me_2NPF_4	60(101325Pa)		−69.7
$(PhO)_2PF_3$		98	−76
	39～40(2666.4Pa)		−55.8
$(PhO)_3P$		103～104	−85.7
	54～58(26.7Pa)		−53
	94～95(6.7Pa)		−26.1
	134～136 (1599.8Pa)		−26.7

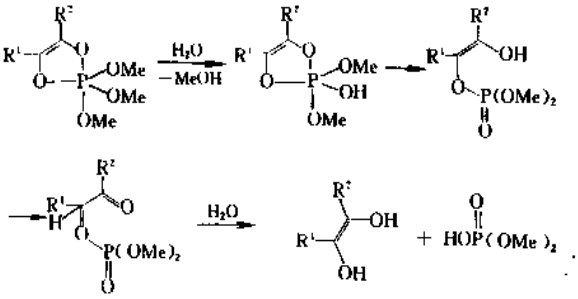
20.3.　化学性质

20.3.1.　水解反应

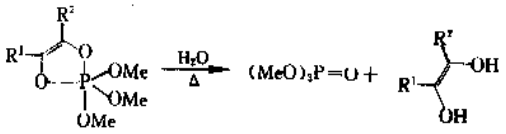
磷烷对水分非常敏感，无环卤代磷烷遇水时，首先卤素最容易水解，其次是烷氧基。



单环磷烷水解时，通常低温先进行环外配位基取代，通式：

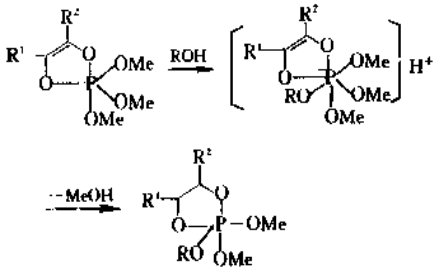


高温时，发生环断裂。



20.3.2.　醇解反应

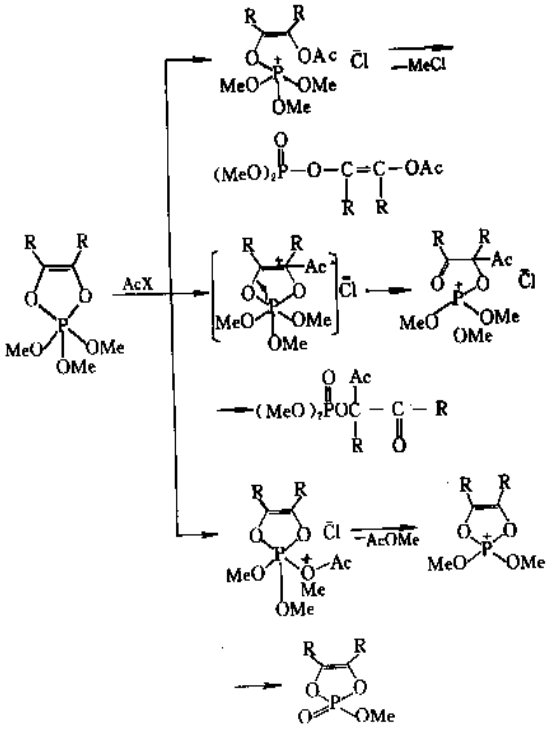
醇解反应类似水解反应，也是亲核进攻磷原子的取代反应。



20.3.3.　与酰氯反应

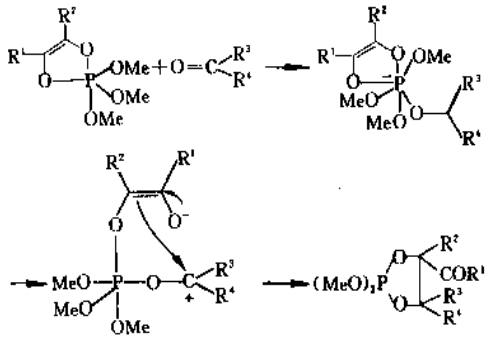
不饱和单环磷烷与酰氯反应，按两种途径进行，即不饱和碳原子上酰基化和环内或环外氧原子上酰基化，反

应通式：



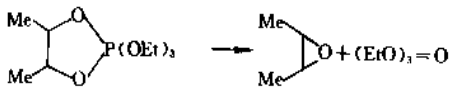
20.3.4. 与羰基化合物反应

单环磷烷与羰基化合物反应，是羰基氧原子亲核进攻磷原子，后经环内P—O键断裂形成两性离子，再关环形成新的磷烷。

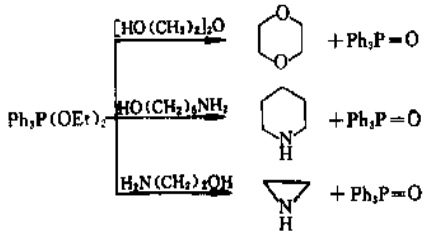


20.3.5. 消除反应

磷烷在热和光作用下稳定性很差，易发生消除反应。

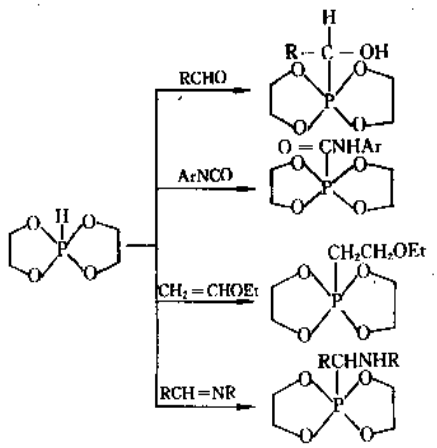


利用此原理，可用磷烷作为试剂使二醇、氨基醇发生环化。



20.3.6. P—H键的加成反应

含P—H键的磷烷能与多种不饱和键进行加成反应，生成P—C键。

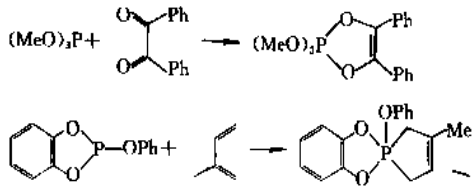


20.4. 制 法

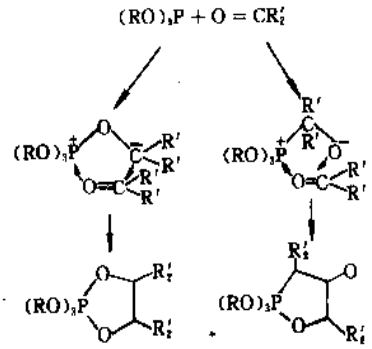
20.4.1. 由三配位磷化合物为起始原料进行合成

(1) 与过氧化物、二酮、双烯等反应

$$(EtO)_3P+EtOOEt \longrightarrow (EtO)_5P$$



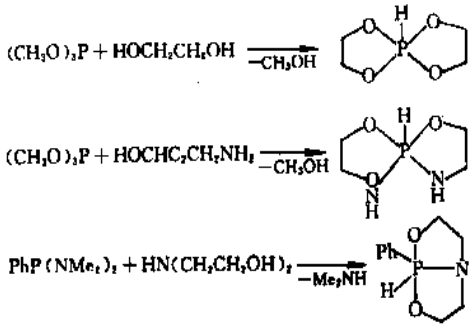
(2) 与羰基化合物反应 此反应有两种可能，通式为：



1,3,2-异构体　　1,4,2-异构体

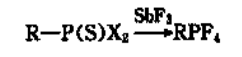
一般而言，R′为强吸电基团，易形成1,3,2-异构体，给电基团易形成1,4,2-异构体。

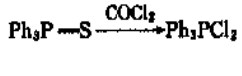
(3) 与1,2-二醇、2-氨基醇反应　如：

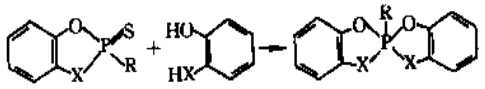


20.4.2. 由四配位磷化合物为原料进行合成

(1) P—O，P—S键的转化

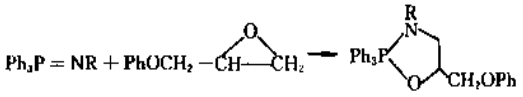




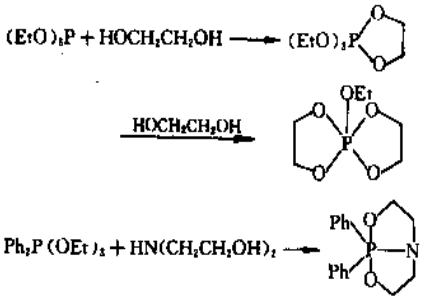


X = O, NH；R = C₂H₅, Ph

(2) 磷叶立德与环氧化物反应



20.4.3. 磷烷为原料进行合成

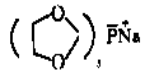


21. 磷烷盐

21.1. 概　述

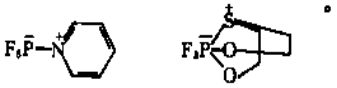
磷原子以 sp^3d^2 杂化轨道与六个配位基分别用 σ 键相连形成六配位磷化合物，可称作磷烷盐(phosphorates)。因为磷原子有5个价电子，那么在6个杂化轨道上有一空轨道，所以在磷烷盐结构中，有一个配位基是作为电子给予体，磷原子作为电子受体，这样磷原子就成为负电中心，根据电子给予体结构类型，可将磷烷盐分成两大类。

21.1.1. 离子型磷烷盐

在此结构中电子给予体是负离子，电子受体是磷烷，如：$(EtO)_6\bar{P}\overset{+}{N}a$、  。

21.1.2. 中性分子型磷烷盐

中性分子作为电子给予体，电子受体是磷烷，如：



21.2. 物理性质

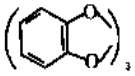
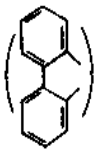
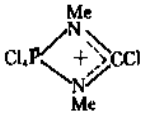
磷烷盐分子中只含有烷氧基，仅能存在于溶液中。若含有氟原子或环系，稳定性较高。磷烷盐有很高的电子云密度，它们的^{31}P NMR化学位移都出现在高场。主要磷烷盐的物理性质见表43。

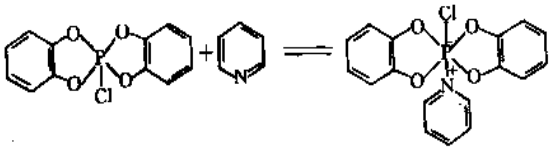
21.3. 化学性质

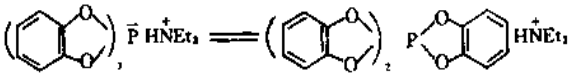
21.3.1. 互变异构

许多磷烷盐与磷烷在溶液中处于互变异构过程中，这种过程有的存在于分子内，有的存在于分子间。

表 43 主要磷烷盐的物理性质

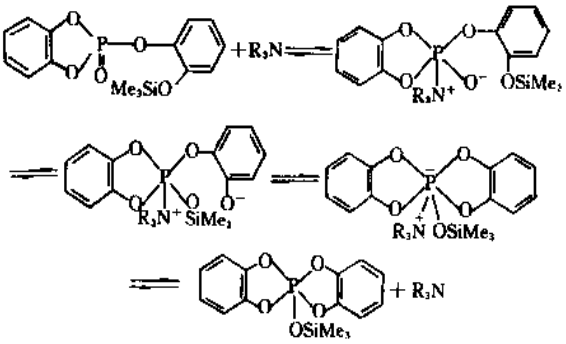
磷 烷 盐	熔点,℃	沸点,℃	δ_P,ppm
$F_5\bar{P}—\overset{+}{N}Me_3$	148		
$Cl_5\bar{P}—O—\overset{+}{P}Ph_3$	135～145		−297
 $\bar{P}Me_4N_3^+$	>350(dec)		−82
 $\bar{P}L_3^+$	245～255(dec)		−181
$(Me\bar{P}F_5)Me_2\overset{+}{N}H_2$		90(13.3Pa)	−124.9
	129		−202





21.3.2. 有机磷反应中的中间体

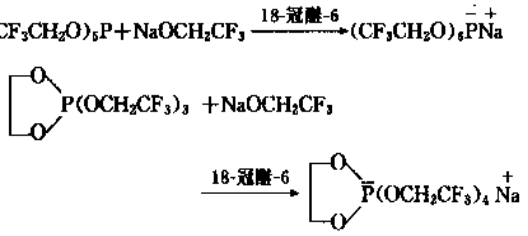
磷烷盐作为中间体存在于许多有机磷反应历程中，例如：



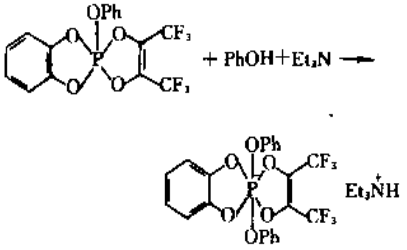
21.4. 制 法

21.4.1. 磷烷与负离子反应

这是合成离子型磷烷盐的通用方法，通常在冠醚存在下进行。

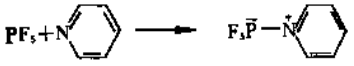


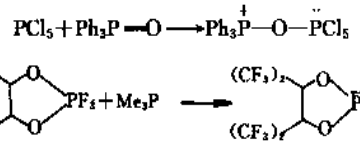
醇、酚类亲核试剂在有机碱存在下也与磷烷反应形成离子型磷烷盐，如：

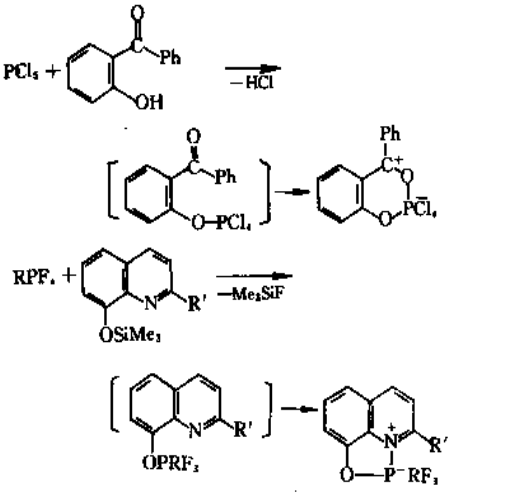


21.4.2. 磷烷与路易斯碱作用

吡啶、磷酸酯、亚磷酸酯等属于路易斯碱，与磷烷反应时，形成中性分子型磷烷盐。







基本参考文献

1. Maier, L., "Primary, Secondary and Tertiary Phosphines", in Kosolapoff, G. M., Maier, L. (eds), "Organic Phosphorus Compounds", vol. 1, pp. 1～100, Wiley Interscience, New York, 1972.
2. Hays, H. R., Peterson, D. J., "Tertiary Phosphine Oxides", in Kosolapoff, G. M., Maier, L. (eds), "Organic Phosphorus Compounds", vol 3, pp. 343～467, Wiley Interscience, New York, 1972.
3. Hellwinkel, D., "Penta - and Hexaorganophosphorus Compounds", in Kosolapoff, G. M., Maier, L. (eds), "Organic Phosphorus Compounds", vol. 3, pp. 185～339, Wiley Interscience, New York, 1972.
4. Fild, M., Schmutzler, R., "Halo - and Pseudo - halophosphines", in Kosolapoff, G. M., Maier, L. (eds), "Organic Phosphorus Compounds", vol. 4, pp. 75～129, Wiley Interscience, New York, 1972.
5. Frank, W. A., "Phosphonous Acid (Thio-seleno-Analogs) and Derivatives", in Kosolapoff, G. M., Maier, L. (eds), "Organic Phosphorus Compounds", vol. 4, pp. 255～462, Wiley Interscience, New York, 1972.
6. Hamilton, L. A., Landis, P. S., "Phosphinous Acid and Derivatives", in Kosolapoff, G. M., Maier, L. (eds), "Organic Phosphorus Compounds" vol. 4, pp. 463～531, WileyInterscience, New York, 1972.
7. Gerrard, W., Hudson, H. R., "Organic Derivatives of Phosphorous Acid and Thiophosphorous Acid", in Kosolapoff, G. M., Maier, L. (eds), "Organic Phosphorus Compounds", vol. 5, pp. 21～329, Wiley Interscience, New York, 1972.
8. Beck, P., "Quaternary Phosphonium Compounds", in Kosolapoff, G. M., Maier, L. (eds), "Organic Phosphorus Compounds", vol. 2, pp. 189～508, Wiley Interscience, New York, 1972.
9. Cherbuliez, E., "Organic Derivatives of Phosphoric Acid", in Kosolapoff, G. M., Maier, L. (eds), "Organic Phosphorus Compounds", vol. 6, pp. 211～577, Wiley Interscience, New York, 1972.
10. Crofts, P. C., "Phosphinic Acids and Derivatives", in Kosolapoff, G. M., Maier, L. (eds), "Organic Phosphorus Compounds", vol. 6, pp. 1～209, Wiley Interscience, NewYork, 1972.
11. Keat, R., Shaw, R. A., "Cyclophosphazenes and Related Ring Compounds", in Kosolapoff, G. M., Maier, L. (eds), "Organic Phosphorus Compounds", vol. 6, pp. 833～940, Wiley Interscience, New York, 1972.
12. Corbridge, D. E. C., "Phosphorus", 3th ed., Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1985.
13. Barton, D. (ed), "Comprehensive Organic Chemistry", vol. 2, pp. 1121～1329, Pergamon Press, Oxford, 1979.
14. Emsley, J., Hall, D., "The Chemistry of Phosphorus", Harper & Row, New York, 1976.
15. Edmundson, R. S., "Dictionary of Organophosphorus Compounds", Chapman and Hall, London, 1988.
16. 江藤守総著，杨石先、张立言等译"有機磷農薬的有機化学与生物化学"，化学工业出版社，北京，1981年。
17. 刘纶祖、刘剑杰编著，"有机磷化学导论"，华中师范大学出版社，武昌，1990年。
18. 陈茹玉、李玉桂编，"有机磷化学"，高等教育出版社，北京，1987年。
19. 唐除痴、刘天麟编著，"有机合成中的有机磷试剂"，南开大学出版社，天津，1992年。

linkuang

磷 矿 Phosphate Rock

见磷酸、磷酸盐和磷肥。

linsuan'anlie feiliao

磷酸铵类肥料 Ammonium Phospates Fertilizers

见复混肥料；铵化合物：磷酸、磷酸盐和磷肥。

linsuan、linsuanyan he linfei

磷酸、磷酸盐和磷肥　Phosphoric Acids，Phasphates and Phosphatic Fertilizers

戴元法　化学工业部上海化工研究院（1.，2.，4.，5.，6.）
单光渝　化学工业部上海化工研究院（3.）
陈嘉甫　化学工业部成都化工研究设计院（4.）

1.　**综述**……528
1.1.　应用领域……528
1.2.　定义、结构和分类……528
2.　**磷矿**……532
2.1.　分类……532
2.1.1.　成因分类……532
2.1.2.　磷矿物分类……532
2.2.　磷矿中的伴生杂质矿物……533
2.3.　贮量、资源量和产量……533
2.3.1.　贮量和资源量……533
2.3.2.　产量……533
2.4.　开采与富集……534
2.4.1.　采矿……534
2.4.2.　富集……534
2.5.　磷矿性质与化学加工的关系……535
2.5.1.　磷矿的化学组成对加工的影响……535
2.5.2.　磷矿反应活性……536
2.6.　磷矿粉肥……537
3.　**磷酸**……538
3.1.　概述……538
3.2.　正磷酸……538
3.2.1.　性质……538
3.2.2.　生产方法……541
3.2.2.1.　硫酸法（湿法）生产……541
3.2.2.2.　热法磷酸生产……560
3.2.2.3.　盐酸法生产……565
3.3.　聚磷酸……566
3.3.1.　概况……566
3.3.2.　过磷酸……568
3.3.2.1.　性质……569
3.3.2.2.　生产方法……571
4.　**磷酸盐**……572
4.1.　概述……572
4.2.　正磷酸盐……573
4.2.1.　碱金属磷酸盐……573
4.2.1.1.　磷酸锂……573
4.2.1.2.　磷酸钠……573
4.2.1.3.　磷酸钾……574
4.2.1.4.　磷酸铵……575
4.2.2.　碱土金属磷酸盐……575
4.2.2.1.　磷酸一钙和磷酸二钙……575
4.2.2.2.　磷酸八钙和磷酸三钙……577
4.2.3.　其他无机磷酸盐……577
4.2.3.1.　磷酸硼……577
4.2.3.2.　磷酸铝……577
4.2.3.3.　磷酸铁……578
4.2.3.4.　混合金属磷酸盐……578
4.2.3.5.　重金属磷酸盐……578
4.3.　聚（缩）磷酸盐……578
4.3.1.　焦磷酸盐……578
4.3.1.1.　焦磷酸铵……578
4.3.1.2.　焦磷酸钠……578
4.3.1.3.　焦磷酸钾……579
4.3.1.4.　焦磷酸钙……579
4.3.2.　三聚磷酸盐……579
4.3.2.1.　三聚磷酸钠……579
4.3.2.2.　其他三聚磷酸盐……581
4.3.3.　聚磷酸盐，环偏磷酸盐和超磷酸盐……581
4.3.3.1.　四聚磷酸盐……581
4.3.3.2.　高聚磷酸盐……582
4.3.3.3.　偏磷酸钠玻璃体（格雷姆盐）……582
4.3.3.4.　聚磷酸钠（马德雷耳盐和库洛耳钠盐）……583

4.3.3.5. 聚磷酸钾（库洛耳钾盐）…… 583
4.3.3.6. 聚磷酸铵…… 583
4.3.3.7. 环偏磷酸盐…… 583
4.3.3.8. 超磷酸盐…… 584
4.3.4. 磷酸盐与其他元素含氧阴离子的缩合物…… 584
4.3.4.1. 硅磷酸盐…… 585
4.3.4.2. 硫磷酸盐…… 585
4.3.4.3. 钒磷酸盐…… 585
4.3.4.4. 砷磷酸盐…… 585
4.3.4.5. 12-杂多酸及其盐类 …… 585
4.4. 过氧磷酸盐和磷酸盐过氧水合物…… 585
4.4.1. 过氧磷酸盐…… 585
4.4.2. 正、焦、三聚和三偏磷酸盐过氧水合物…… 586
4.5. 产品标准…… 586
4.5.1. 正磷酸钠盐…… 586
4.5.2. 正磷酸钾盐…… 587
4.5.3. 正磷酸铵盐…… 587
4.5.4. 正磷酸钙盐…… 587
4.5.5. 焦磷酸钠…… 587
4.5.6. 焦磷酸钾…… 587
4.5.7. 三聚磷酸钠…… 587
4.5.8. 偏磷酸钠…… 588
5. 磷肥…… 588
5.1. 概述…… 588
5.1.1. 历史…… 588
5.1.2. 磷肥在土壤中的行为和溶解性质…… 588
5.1.3. 产量和消费量…… 589
5.2. 普通过磷酸钙…… 590
5.2.1. 生产过程的物理-化学基础 …… 590
5.2.2. 生产方法…… 592
5.2.3. 产品质量标准…… 595
5.3. 重过磷酸钙…… 595
5.3.1. 生产原理…… 595
5.3.2. 生产方法…… 596
5.4. 部分酸化磷矿…… 598
5.4.1. 部分酸化磷矿的适用土壤…… 599
5.4.2. 生产方法…… 599
5.5. 热法磷肥…… 599
5.5.1. 熔融钙镁磷肥…… 600
5.5.2. 钙钠磷肥…… 603
5.5.3. 脱氟磷肥…… 603
5.5.4. 钢渣磷肥…… 604
5.5.5. 偏磷酸钙…… 604
6. 环境影响和污染控制…… 605
6.1. 富营养化…… 605
6.2. 土壤重金属积累…… 605
6.3. 磷肥厂的污染源和控制…… 605
6.3.1. 氟的危害和卫生标准…… 605
6.3.2. 磷肥厂的氟排放…… 606
6.3.3. 氟逸放控制技术和设备…… 606
6.3.4. 磷肥厂的水污染控制…… 606
6.3.5. 磷石膏处理…… 607
参考文献…… 607

1. 综 述

1669年Brandt发现了元素磷(黄磷或称白磷),1694年Boyle把磷的氧化物溶解于水制成磷酸[1]。19世纪上中叶,人们开始认识了磷对植物生长的营养作用,并进行生产和在农业上使用磷肥[2]。随后也用磷酸生产工业磷酸盐。

1.1. 应用领域

磷酸盐的主要用途是作肥料用,它们主要是钙、铵、镁和钾等的磷酸盐类,某些热法磷肥是它们与硅、钙和镁等氧化物组成的固熔体或玻璃态物质。磷酸除少量工业用途外,也是生产工业磷酸盐、高浓度磷肥和复合肥料的中间产品,除磷肥以外,磷酸和磷酸盐广泛应用于其他工业领域,包括:(1)洗涤剂和清洗剂配料;(2)食品添加剂和饲料添加剂;(3)水处理剂;(4)阻燃剂;(5)金属表面处理剂;(6)特种陶瓷和耐火材料添加剂;(7)粘结剂等。

磷矿是磷酸、磷酸盐、磷化物和磷肥生产的起始原料,其消费量分配如图1所示。

1.2. 定义、结构和分类[3]

磷酸及其盐类广泛定义为含有四个磷—氧(P—O)键的化合物,或一个磷原子被四个氧原子所构成四面体包围的化合物。四面体通过氧原子的连结构成链化合物、环化合物和支链化合物。由于每个四面体三个角可以相互连接,可以形成一维、二维和三维空间结构的聚磷酸及其盐类。只含有单个PO_4^{3-}离子的化合物是正磷酸或正磷酸盐;含有P—O—P结构的直链化合物是聚磷酸或聚磷酸盐,环化合物称偏磷酸或偏磷酸盐,支链聚合物和宠阳离子化合物称为超磷酸盐。

不同的磷酸盐可用磷的氧化物(P_2O_5)与其他阳离子

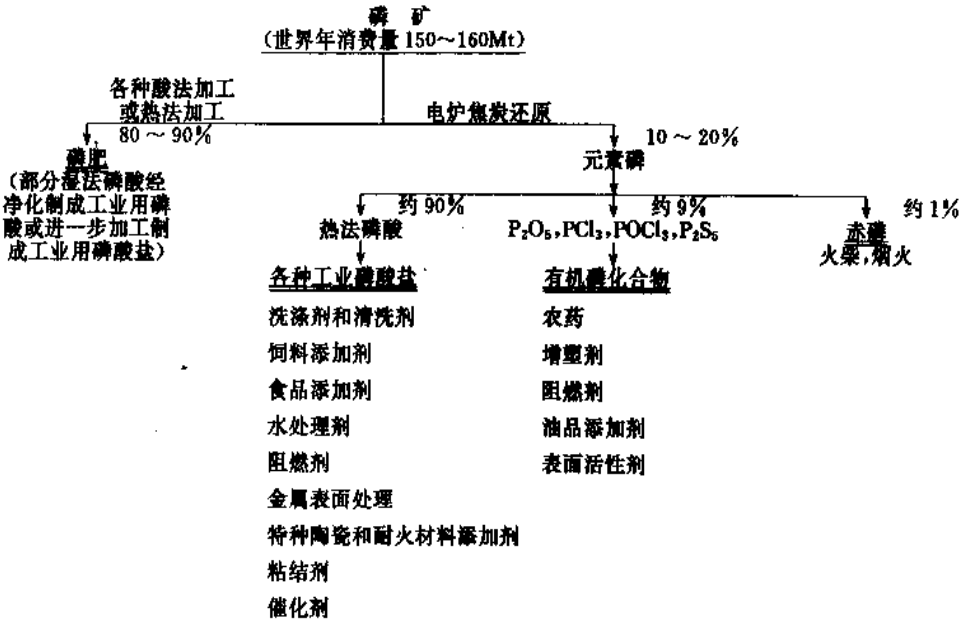


图1　磷矿消费量分配图

氧化物的结合量来表示。阳离子氧化物（如Na_2O，K_2O，CaO，H_2O等）与P_2O_5的不同分子比值（R）形成不同的磷酸盐，例如：

磷酸	H_3PO_4	$3H_2O \cdot P_2O_5$
磷酸(氢)二钠	Na_2HPO_4	$2Na_2O \cdot H_2O \cdot P_2O_5$
三聚磷酸钠	$Na_5P_3O_{10}$	$5Na_2O \cdot 3P_2O_5$

R等于3是正磷酸和正磷酸盐；R界于2～3，是正磷酸盐和焦磷酸盐的混合物；R界于1～2，是直链聚磷酸盐；R为整数，则是偏磷酸盐；当$0<R<1$时，则是超磷酸盐。列举不同的磷酸钠盐如表1所示。

链状聚磷酸盐表达式$M_{n+2}P_nO_{3n+1}$，M代表一价金属，它们是重要的工业用磷酸盐。如M代表NH_4，则它们是重要的磷酸铵类肥料。$n=0$时，是金属氧化物；$n=1$时，是正磷酸盐；$n=2$，3，4……是一组不同聚合度的聚磷酸盐，即焦磷酸盐（二聚），三聚，四聚等等。当n值很大时，聚磷酸盐的性质就较难与偏磷酸盐$(MPO_3)_n$区别。所以有些文献把长链聚磷酸盐定名为偏磷酸盐或假偏磷酸盐。其实两者是不同的，偏磷酸盐一般是环化合物。

主要磷酸和磷酸盐的名称和分子式列于表2。

表1　磷酸钠盐

氧化物比值,R (Na_2O+H_2O/P_2O_5)	名　称	分子式	结　构
>3	正磷酸盐+金属氧化物(包括复盐和固溶体)		混合物
$3>R>2$	正磷酸钠和焦磷酸钠混合物		
3	正磷酸钠	$Na_nH_{3-n}PO_4$	一个磷原子
2	焦磷酸钠 $n\leq4$	$Na_nH_{4-n}P_2O_7$	二个磷原子
$2>R>1$	聚磷酸钠 $n=2,3,4\cdots\cdots$	$Na_{n+2}P_nO_{3n+1}$	直链
1	偏磷酸钠 $n=3,4,5\cdots\cdots$	$Na_n(PO_3)_n$	环或直链
$1>R>0$	超磷酸钠 $0<x<1$	$(xNa_2O)P_2O_5$	
0	五氧化二磷	$(P_2O_5)_n$	P_4O_{10}或连续结构

表2　主要磷酸和磷酸盐的名称和分子式

化合物名称	CAS登录号	分子式	其他名称
磷酸类P_2O_5-H_2O体系			
五氧化二磷	[1314-56-3]	P_2O_5	
磷酸	[7664-38-2]	H_3PO_4	正磷酸
半水合磷酸	[16271-20-8]	$H_3PO_4 \cdot 1/2\ H_2O$	
焦磷酸	[2466-09-3]	$H_4P_2O_7$	双磷酸
三聚磷酸	[10380-08-2]	$H_5P_3O_{10}$	

续表

化合物名称	CAS登录号	分子式	其他名称
三偏磷酸	[13566-25-1]	$H_3P_3O_9$	
四偏磷酸	[13598-74-8]	$H_4P_4O_{12}$	
磷酸钠盐类 $Na_2O-P_2O_5-H_2O$ 体系			
磷酸,钠盐(2:1)	[14887-48-0]	$NaH_2PO_4 \cdot H_3PO_4$	半磷酸钠
磷酸二氢钠	[7558-80-7]	NaH_2PO_4	磷酸一钠;MSP
一水合磷酸二氢钠	[10049-21-5]	$NaH_2PO_4 \cdot H_2O$	
二水合磷酸二氢钠	[13472-35-0]	$NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$	
磷酸二氢钠磷酸二钠复盐	[39413-44-0]	$NaH_2PO_4 \cdot Na_2HPO_4$	MSP,DSP
磷酸氢二钠	[7558-79-4]	Na_2HPO_4	DSP
二水合磷酸氢二钠	[10028-24-7]	$Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$	
七水合磷酸氢二钠	[7782-85-6]	$Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$	
八水合磷酸氢二钠	[67417-37-2]	$Na_2HPO_4 \cdot 8H_2O$	
十二水合磷酸氢二钠	[10039-32-4]	$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$	
磷酸三钠	[7601-54-9]	Na_3PO_4	TSP
半水合磷酸三钠	[60593-58-0]	$Na_3PO_4 \cdot 1/2H_2O$	
六水合磷酸三钠	[15819-50-58]	$Na_3PO_4 \cdot 6H_2O$	
八水合磷酸三钠	[6053-59-1]	$Na_3PO_4 \cdot 8H_2O$	
十二水合磷酸三钠	[10101-89-0]	$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$	
焦磷酸三氢钠	[13847-74-0]	$NaH_3P_2O_7$	焦磷酸一钠
焦磷酸二氢二钠	[7758-16-9]	$Na_2H_2P_2O_7$	酸性焦磷酸钠
焦磷酸氢三钠	[14691-80-6]	$Na_3HP_2O_7$	焦磷酸三钠
一水合焦磷酸氢三钠	[26573-04-6]	$Na_3HP_2O_7 \cdot H_2O$	
九水合焦磷酸氢三钠	[16457-94-6]	$Na_3HP_2O_7 \cdot 9H_2O$	
焦磷酸四钠	[7722-88-5]	$Na_4P_2O_7$	
十水合焦磷酸四钠	[13472-36-1]	$Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$	
三磷酸,磷酸一钠盐	[15575-11-8]	$NaH_4P_3O_{10}$	
三磷酸,磷酸二钠盐	[33689-84-8]	$Na_2H_3P_3O_{10}$	
三磷酸,磷酸三钠盐	[13772-25-3]	$Na_3H_2P_3O_{10}$	
三磷酸,磷酸四钠盐	[25616-37-3]	$Na_4HP_3O_{10}$	
三聚磷酸钠	[7758-29-4]	$Na_5P_3O_{10}$	STP
六水合三聚磷酸钠	[15091-98-2]	$Na_5P_3O_{10} \cdot 6H_2O$	
三偏磷酸钠	[7785-84-4]	$Na_3P_3O_9$	
四偏磷酸钠	[1396-41-3]	$Na_4P_4O_{12}$	
聚偏磷酸钠	[10361-03-2]	$(NaPO_3)_n$	Kurrol's 盐;Maddrell's 盐;不溶偏磷酸盐;IMP
六偏磷酸钠	[10124-56-8]	$(NaPO_3)_6$	Calgon;Graham's 盐
磷酸钾盐类 $K_2O-P_2O_5-H_2O$ 体系			
磷酸,钾盐	[14887-42-4]	$KH_2PO_4 \cdot H_3PO_4$	
磷酸二氢钾	[7778-77-0]	KH_2PO_4	磷酸一钾;MKP
一水合磷酸二氢钾磷酸氢二钾复盐		$KH_2PO_4 \cdot 2K_2HPO_4 \cdot H_2O$	
一水合磷酸二氢钾磷酸氢二钾复盐		$KH_2PO_4 \cdot 3K_2HPO_4 \cdot H_2O$	
磷酸氢二钾	[7758-11-4]	K_2HPO_4	磷酸二钾
三水合磷酸氢二钾	[16788-57-1]	$K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$	
六水合磷酸氢二钾	[78436-04-1]	$K_2HPO_4 \cdot 6H_2O$	
磷酸三钾	[7778-53-2]	K_3PO_4	
三水合磷酸三钾	[22763-03-7]	$K_3PO_4 \cdot 3H_2O$	
一水合磷酸三钾	[22763-02-6]	$K_3PO_4 \cdot H_2O$	

续表

化合物名称	CAS登录号	分子式	其他名称
七水合磷酸三钾	[78436-05-2]	$K_3PO_4 \cdot 7H_2O$	
焦磷酸三氢钾	[16270-75-0]	$KH_3P_2O_7$	
焦磷酸二氢二钾	[14691-84-0]	$K_2H_2P_2O_7$	酸式焦磷酸钾
焦磷酸氢三钾	[16270-76-1]	$K_3HP_2O_7$	
焦磷酸四钾	[7320-34-5]	$K_4P_2O_7$	
三聚磷酸钾	[13845-36-8]	$K_5P_3O_{10}$	
聚偏磷酸钾	[7790-53-6]	$(KPO_3)_n$	Kurrol 钾盐
磷酸钙盐类 $CaO-P_2O_5-H_2O$ 体系			
磷酸,钙盐(2∶1)	[7758-23-8]	$Ca(H_2PO_4)_2$	磷酸一钙,MCP
一水合磷酸,钙盐(2∶1∶1)	[10031-30-8]	$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$	一水合磷酸一钙
二水合磷酸,钙盐(2∶1∶2)	[5221-07-5]	$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$	二水合磷酸一钙
磷酸氢钙	[7757-93-9]	$CaHPO_4$	磷酸二钙 monetite[21063-37-6]
半水合磷酸氢钙	[78436-06-3]	$CaHPO_4 \cdot 1/2\ H_2O$	metabrushite[78436-06-3]
二水合磷酸氢钙	[7789-77-7]	$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$	brushite[14567-92-1]
α-磷酸三钙	[7758-87-4]	$\alpha\text{-}Ca_3(PO_4)_2$	
β-磷酸三钙	[7758-87-4]	$\beta\text{-}Ca_3(PO_4)_2$	
羟基磷酸钙	[1306-06-5]	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	羟基磷灰石
五水合磷酸八钙	[14096-86-7]	$Ca_8H_2(PO_4)_6 \cdot 5H_2O$	
焦磷酸二氢钙	[14866-19-4]	$CaH_2P_2O_7$	焦磷酸二钙酸式焦磷酸钙
焦磷酸钙	[7790-76-3]	$Ca_2P_2O_7$	焦磷酸四钙
磷酸铵盐类 $NH_3-P_2O_5-H_2O$ 体系			
磷酸二氢铵	[7722-76-1]	$NH_4H_2PO_4$	磷酸一铵,MAP
磷酸,铵盐(2∶1)	[28537-48-6]	$NH_4H(H_2PO_4)_2$	半磷酸铵
水合磷酸,铵盐(2∶1∶1)	[28037-74-3]	$NH_4H(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$	一水合半磷酸铵
磷酸氢二铵	[7783-28-0]	$(NH_4)_2HPO_4$	磷酸二铵,DAP
二水合磷酸氢二铵	[78436-07-4]	$(NH_4)_2HPO_4 \cdot 3H_2O$	
磷酸三铵双磷酸二铵复盐(1∶1)	[78436-08-5]	$(NH_4)_3PO_4 \cdot 2(NH_4)_2HPO_4$	
磷酸三铵	[10361-65-6]	$(NH_4)_3PO_4$	
焦磷酸二氢二铵	[13597-86-9]	$(NH_4)_2H_2P_2O_7$	焦磷酸二铵
焦磷酸氢三铵	[13813-81-5]	$(NH_4)_3HP_2O_7$	焦磷酸三铵
一水合焦磷酸氢三铵	[13597-93-8]	$(NH_4)_3HP_2O_7 \cdot H_2O$	
焦磷酸四铵	[13765-35-0]	$(NH_4)_4P_2O_7$	
一水合焦磷酸四铵	[13779-69-6]	$(NH_4)_4P_2O_7 \cdot H_2O$	
聚偏磷酸铵	[13446-46-3]	$(NH_4PO_3)_n$	
磷酸铝类 $Al_2O_3-P_2O_5-H_2O$ 体系			
磷酸,铝盐(3∶1)	[13530-30-2]	$Al(H_2PO_4)_3$	磷酸一铝
倍半水合磷酸,铝盐(3∶1)	[78436-09-6]	$Al(H_2PO_4)_3 \cdot 1.5H_2O$	
一水合磷酸,铝盐(2∶1∶1)	[66906-44-3]	$AlH_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$	一水合半磷酸铝
水合磷酸,铝盐(2∶1∶3)	[39611-87-5]	$AlH_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$	
水合磷酸,铝盐(3∶2∶3)	[78436-10-9]	$Al_2(HPO_4)_3 \cdot 3H_2O$	三水合磷酸二铝
磷酸铝	[7784-30-7]	$AlPO_4$	
二水合磷酸铝	[13477-75-3]	$AlPO_4 \cdot 2H_2O$	variscite
三倍半水合磷酸,铝盐(1∶1)	[78436-11-0]	$AlPO_4 \cdot 3.5H_2O$	

续表

化合物名称	CAS登录号	分子式	其他名称
磷酸铝类 Al_2O_3-P_2O_5-H_2O 体系			
焦磷酸四铝	[14696-66-3]	$Al_4(P_2O_7)_3$	焦磷酸铝
三聚磷酸二氢铝	[13939-25-8]	$AlH_2P_3O_{10}$	酸式三聚磷酸铝
聚偏磷酸铝	[13776-88-0]	$[Al(PO_3)_3]_n$	偏磷酸铝
磷酸盐杂类			
磷酸硼	[13308-51-5]	BPO_4	
磷酸一铁(Ⅱ)	[18718-09-7]	$Fe(H_2PO_4)_3$	
磷酸,铁Ⅱ盐水合物(2∶1∶2.5)	[31359-25-8]	$FeH_3(PO_4)_2 \cdot 2.5H_2O$	
磷灰石	[1306-05-4]	$Ca_{10}(PO_4)_6F_2$	
磷酸锌	[7779-90-0]	$Zn_3(PO_4)_2$	
八水合磷酸钴(Ⅱ)	[10294-50-5]	$Co_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$	
六水合磷酸镁铵	[13478-16-5]	$NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$	
四水合磷酸,铝钠盐(8∶3∶1)	[10305-76-7]	$NaAl_3H_{14}(PO_4)_8 \cdot 4H_2O$	
磷酸,铝钠盐(8∶2∶3)	[10279-59-1]	$Na_3Al_2H_{15}(PO_4)_8$	
磷酸,铝钠盐(8∶3∶15)	[16073-43-1]	$Na_{15}Al_3(PO_4)_8$	
四(十一水合磷酸三钠)次氯酸钠复盐(1∶1)	[56802-99-4]	$4(Na_3PO_4 \cdot 11H_2O) \cdot NaOCl$	氯化磷酸三钠
四(十一水合磷酸三钠)氯化钠复盐(1∶1)		$4(Na_3PO_4 \cdot 11H_2O) \cdot NaCl$	
四(十一水合磷酸三钠)高锰酸钠复盐(1∶1)		$5(Na_3PO_4 \cdot 11H_2O) \cdot NaMnO_4$	

2. 磷 矿

磷矿(phosphate rock)是所有商品磷化合物生产的初始原料。全世界80～90%的磷矿用于生产磷肥，10～20%用于生产工业用磷化合物(见图1)[4]。

磷是地壳组分中第11位含量最多的元素。含P_2O_5量超过1%的矿物有200余种，但具有工业利用价值并称之谓磷矿的主要是磷灰石族(apatite group)磷矿物，其次是磷酸铝(aluminous phosphates)磷矿物[5]。

2.1. 分 类

2.1.1. 成因分类

按磷矿床不同成因，磷矿可分为：(1)沉积磷矿(又称海相沉积磷矿)；(2)火成岩磷矿(又称岩浆型磷矿)；(3)鸟粪堆积物。沉积磷矿又称磷块岩(phosphorite)，火成岩磷矿又称磷灰石(apatite)。有些作者把磷矿分成：沉积矿，火成岩、变质矿和鸟粪堆积物四类。变质磷矿在成矿分类上似乎无明确定义，是沉积磷矿床受地质运动的影响而使磷矿物发生某些性质变化。因受地质运动的影响不同，其变质过程和变质程度也有所不同。

沉积磷矿占世界磷矿资源量的约85%，著名的美国佛罗利达(Florida)磷矿、北卡罗来纳(N. Carolina)磷矿，摩洛哥的胡里卜加(Khoribga)磷矿，中国西南地区的云南省和贵州省磷矿等都是沉积磷矿。火成岩磷矿有：前苏联科拉(Kola)磷矿、南非帕拉博拉(Palabowa)磷矿、巴西阿拉卡(Araka)磷矿、芬兰西利纳维(Silinarvi)磷矿和中国河北省樊山磷矿等。鸟粪堆积物经过与珊瑚岩风化淋滤矿化作用形成的矿床，分布于秘鲁、印度尼西亚、中国西沙群岛和南太平洋一些岛屿，数量有限，且比较分散。

不同地质成因的磷矿有不同的矿物结构性质和加工特性，对它们的富集工艺和化学加工技术产生重要影响。

沉积磷矿与火成岩磷矿比较起来含有较多的碳酸盐、氟、铁、铝和有机物等；其颗粒具有不同程度的孔隙结构和较大的内表面，呈现较高的反应活性。火成岩磷矿的矿物结晶颗粒较大、结构致密、孔隙不发育，表现出反应活性较低。变质磷矿除仍保持沉积磷矿的基本特性外，由于产生了磷灰石的再结晶过程，矿粒的孔隙率、内表面积和反应活性都不同程度降低，变质程度高的接近于火成岩磷矿的性质。

2.1.2. 磷矿物分类

有工业利用价值的磷矿物有磷灰石族和磷酸铝族两类，其中主要是磷灰石族。

(1)磷灰石族 氟磷灰石是磷灰石族中最典型的磷矿物。其分子式为$Ca_{10}F_2(PO_4)_6$。但是纯氟磷灰石在自然界是很少见的。其结构中存在着不同程度的原子取代现象。这种取代现象使矿物的性质发生变化，因而影响其加工应用，对此还将讨论。

(2) 磷酸铝族　主要的磷酸铝矿物有下列 3 种：

a. 银星石 (wavelite)，$4AlPO_4 \cdot 2Al(OH)_3 \cdot 9H_2O$；

b. 钙银星石 (crandellite)，$CaO \cdot 2Al_2O_3 \cdot P_2O_5 \cdot 5H_2O$；

c. 水合磷铝钙石(millisite)，$2CaO \cdot Na_2O \cdot 6Al_2O_3 \cdot 4P_2O_5 \cdot 17H_2O$。

典型的磷酸铝矿有塞内加尔茜斯 (Thies) 磷矿和南太平洋圣诞岛 C-级磷矿；中国云南省滇池磷矿的风化矿层中亦少量含有这类矿物。这类磷矿的加工利用比较困难，但经过 400～500℃煅烧处理和磨细后，可直接作为磷矿粉肥使用。美国佛罗利达的砾石磷矿上部有一层风化层磷酸铝矿，至今尚未找到工业利用方法。

中国四川省什邡系磷矿床中有一层称之谓硫磷铝锶矿，它是钙、锶和铝的磷酸盐和硫酸盐的复杂矿物，至今也未找到经济利用的途径。经过煅烧处理和磨细后，其中难溶性磷转化为枸溶性磷，肥效试验证明有较好的农业增产效果，但锶是否会进入食物链而产生有害影响还不得而知。

2.2. 磷矿中的伴生杂质矿物

磷矿中的伴生矿物或称脉石（或磷矿层的顶板和底板在开采过程中混入的矿物）是商品磷矿中的杂质来源。它们中的多数对磷矿的工业利用有害。通过富集（选矿）处理，最大限度并经济地把它们排除掉，是把原磷矿加工成商品磷矿的重要步骤。尽管如此，杂质元素在所有的商品磷矿中都存在，种类超过 25 种。

磷矿中的伴生杂质矿物主要有两类：一类是含硅矿物，有石英、方石英和（或）它们的水合物，如大遂石和蛋白石等，另外还有粘土和其他硅酸盐矿物，如长石和云母等；另一类是碳酸盐矿物，主要是石灰石和白云石。此外，硫化铁矿和硫酸盐矿也常见于一些磷矿中。

2.3. 贮量、资源量和产量

2.3.1. 贮量和资源量

世界磷矿贮量 (reservers) 和资源量 (resources) 无一致的报道，例如 1975 年美国内政部矿务局统计世界磷矿贮量为 58000Mt[6]。1972 年 Emigh 报道为 1300000Mt[7]。另一资料按国家和地区统计的世界贮量为 144000Mt[8]。报道不一致的原因是由于地质勘探的深度不同，资源量和贮量划分的标准不同和地质品位的标准不相同等。

据 Williams 和 Zellars 提出的 1980 年世界磷矿不同勘探程度的原矿资源量和产品资源量列于表 3[9]。

中国是世界上磷矿资源最丰富的国家之一[10]。截止 1987 年底地质矿山部贮量平衡表统计贮量为 14100Mt，其中 A+B+C 级贮量为 6154Mt，D 级贮量 8025Mt。资源量 24650Mt，包括已进行了地质勘探，但尚未计入贮量平衡表的 6150Mt，另外预测资源量即 E 级资源量 18500Mt。总资源量 38829Mt。

表 3　世界磷矿原矿和产品资源量估计 (1980)

地　区	详勘	初　勘	普查预测	合计
原矿量，Mt				
加拿大-美国	13550	29413	11000	53960
拉丁美洲	11214	797	2487	14498
非洲	1281	38202	32175	71658
西欧-土耳其	686	1108	759	2553
东欧，前苏联，朝鲜	5327	6330	6091	17748
亚洲	928	3076	3813	7817
中国	663	400	8200	9263
大洋洲	1920	567	1814	3975
世界总计	35569	79567	66339	181475
产品量，Mt				
加拿大-美国	3924	5481	3541	12946
拉丁美洲	1813	327	737	2877
非洲	542	24514	6913	31969
西欧-土耳其	172	686	96	954
东欧，前苏联-朝鲜	2110	696	1200	4006
亚洲	395	1145	1470	3010
中国	482	320	6135	6937
大洋洲	1301	160	1209	2670
世界总计	10739	33329	21301	65369

中国已经探明磷矿资源 400 余处，分布在全国各地，有工业利用价值的主要集中在云南、贵州、四川、湖北和湖南五省。在已探明的保有贮量中已开发的磷矿区贮量 2580Mt，占总贮量的 18.19%，可供规划开采的 5670Mt，占总贮量的 41.4%。

中国磷矿资源的平均地质品位约 16%P_2O_5。品位高于 30%P_2O_5 的富矿 497Mt，仅占总贮量的 3.5%；品位 20～30%P_2O_5 的贮量 3808Mt，占总贮量的 26.58%；品位低于 20%P_2O_5 的为 9875Mt，占 69.65%。

湖北宜昌、胡集和保康，云南滇池，贵州开阳、瓮福，四川马边、金河-清平号称中国八大磷矿区，总贮量 4 822Mt，占全国总贮量的 34.01%。

2.3.2. 产　量

近年来，世界磷矿产量已超过 150Mt/a，主要磷矿生产国是美国、前苏联、摩洛哥和中国。1987～1991 年世界磷矿产量和主要磷矿生产国产量列于表 4[11]。

表4 1987～1991年世界磷矿产量，kt实物

	1987	1988	1989	1990	1991
世界总产量	151123	164805	165612	157812	153085
美国	40954	45389	49817	46343	47650
前苏联	34755	36753	39181	36868	33850
摩洛哥	20955	24783	17988	21198	18700
中国	14866	18219	18500	18000	18945
突尼斯	6214	6103	6621	6566	6322
约旦	6801	5666	6675	5925	5175
以色列	3798	3479	3922	3516	3370
多哥	2644	3464	3356	2314	2900
南非	2623	2850	2963	3165	2652
瑙鲁	1376	1563	1181	926	521

2.4. 开采与富集

把磷矿资源变成商品磷矿进入市场，要满足质量和成本两个基本要求。磷矿的品位和质量要符合一定的质量标准或满足用户的要求。磷矿开发要经过开采、富集和运送到最近的运输集散点，再从集散点运送给用户。只有当这些作业的总成本低于市场价格时，这个磷矿资源才具有经济开采价值[12]。

2.4.1. 采 矿

磷矿开采有露天开采和地下开采二种方法，露天开采包括剥离矿体的覆盖层和采掘磷矿层，其经济性取决于剥离层和磷矿层的厚度和磷矿的采收率。每回收1t磷矿剥离1.5～2.0m^3的覆盖物，认为是经济的剥采比。如果具有大型高效的采掘设备和大型载重汽车，即使剥采比再大些，也可采用露天开采方法。若剥离层过厚，露天开采不经济时，则要用地下开采方法。世界上著名的美国佛罗利达磷矿，摩洛哥磷矿，多哥磷矿和中国云南省滇池磷矿等都采用露天开采方法。

地下开采一般采用平洞开拓一房柱法，极少数埋藏较深的用竖井开采。突尼斯、约旦、埃及磷矿，前苏联利拉磷矿，中国贵州、湖北和四川等省磷矿采用平洞开拓地下开采方法。河北省樊山磷矿因埋藏较深，采用竖井开采。

中国磷矿的多数矿体呈15°～35°缓倾斜，矿层3～15m厚度，无论是露天开采或地下开采，都不适宜用大型机械作业，提高回采率也有一定困难。近年来通过技术攻关，采矿效率取得了较大进展[13]。

2.4.2. 富 集

开采出来的原磷矿，多数情况下不适宜直接利用，要经过富集处理，提高其品位和质量，可变原磷矿为商品磷矿[14]。由于磷产品加工方法不同，对磷矿的质量要求也不同，商品磷矿没有统一的标准。虽然磷矿的富集目标是最大限度分离除去脉石，但是采用什么富集工艺，富集到什么程度，要因矿而定和用于什么场合而定。磷矿的富集工艺包括下列一些单元操作。

(1) 破碎和粉碎 降低矿石的粒度，使磷矿物和脉石单体解离。矿石中的磷矿物和脉石常常不同形式地胶结一起，粉碎能使它们不同程度地解离。粉碎程度取决于磷矿物的颗粒大小和相互嵌布的状态。破碎和粉碎操作是磷矿富集的基本操作之一。

(2) 水洗 磷矿中的粘土矿物和细粒石英等往往粘附在磷矿的块粒上，有时与水一起形成泥团，要用水擦洗方法使其分散，才能进行分离。水洗还能除去某些可溶物质，如氯化钠和煅烧磷矿中的游离石灰等。

(3) 分级 分级是利用磷矿物和脉石分别在不同粒级中的富集或贫化的现象，把它们初步分开。常用的分级设备有湿筛，水力旋流器和螺旋分级机等。干矿分级可用筛子和风选机等。

(4) 浮选 利用磷矿物和脉石的不同表面性质，使用浮选剂使磷矿物浮起，脉石下沉，达到分离的目的，这种作业称为正浮选；另一种是脉石浮起，磷矿物下沉，称为反浮选。

(5) 磁选 用磁选机把磷矿中的磁性矿物分离除去。主要是分离磁铁矿。

(6) 光电识别分离 利用磷矿物和脉石的颜色差异，以光电元件进行识别，识别讯号指挥压缩空气的射流方向，把脉石从运动的原磷矿中吹剔出去。实际上这是最古老的手选法的革新。

(7) 重介质选 利用磷矿物和脉石的密度差异，选择一种介质，其密度界于二者之间，使一种矿物在介质中上浮，另一种下沉，达到分离的目的。

(8) 煅烧 煅烧磷矿用来脱除其所含的有机物。煅烧温度为900～1100℃时，可分解其碳酸盐矿物。

(9) 脱水干燥 采用湿法富集工艺，最后要经过液固分离和干燥脱水获得磷精矿产品。

磷矿富集工艺根据具体对象而定。但都是采用上述单元操作中的几种组合，有的较简易，有的比较复杂。美国佛罗利达磷矿的富集工艺包括：湿筛、脱泥和浮选等工序，得到三种不同品级的商品磷精矿。摩洛哥某些品位较富的原磷矿只经过水洗、分级和干燥处理，就得到高质量的磷精矿。

中国磷矿被认为是难选磷矿。原因是多数磷矿床的成矿年代古老，矿石岩化程度很高，磷矿物与脉石的嵌布胶结较坚实，矿物颗粒很细，人们称这类磷矿为难选“胶磷矿”。

磷矿富集困难已成为中国磷资源开发利用的制约因素之一。近年来，由于中国选矿工作者对磷矿结构认识的加深，选矿技术有了发展，针对不同的磷矿，开发了不同

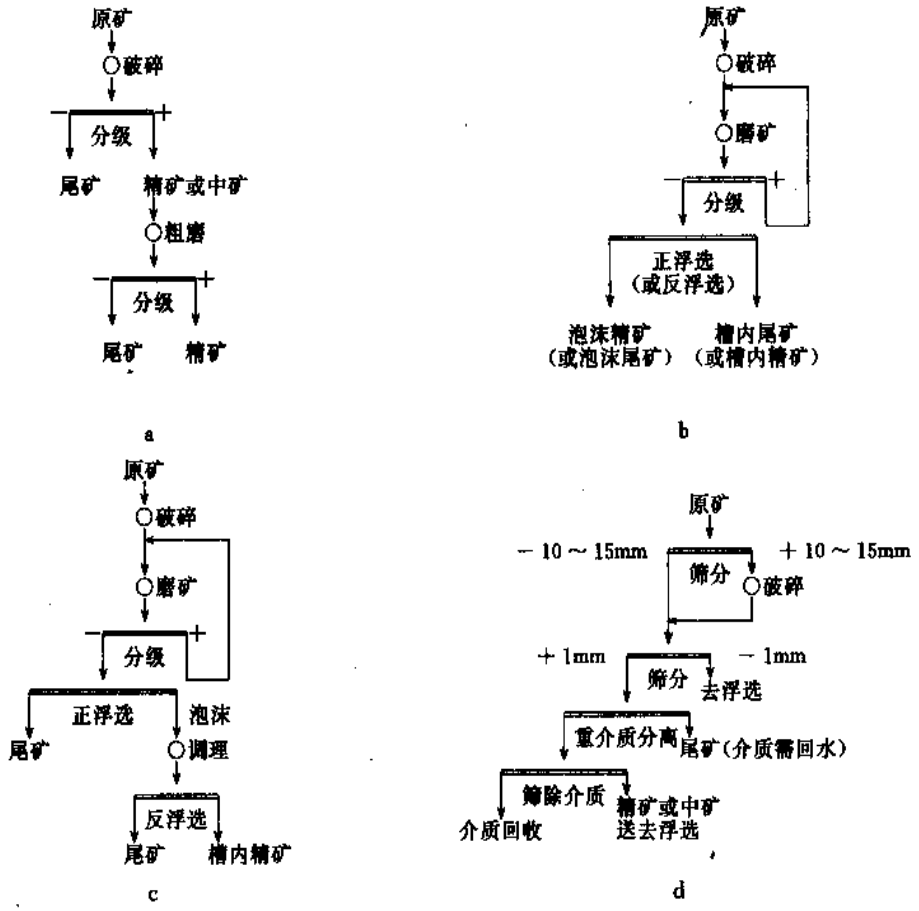


图2　中国磷矿富集原则工艺示意图

的选矿工艺[14]。概述如下。

a. 水洗-分级（又称擦洗脱泥）　对云南省滇池浅部的风化磷矿经破碎后采用擦洗脱泥工艺，可直接得到商品磷矿。风化磷矿中原碳酸盐矿物大部分已经被风化淋滤掉，硅酸盐脉石已不同程度风化成泥质。这种磷矿的富集工艺最简单，如图2a所示。

云南滇池有一部分磷矿虽已经风化，但磷矿物与硅酸盐脉石尚未解离。这种磷矿破碎后先经一段粗磨，然后进行分级，粗粒部分是磷精矿，细粒部分是尾矿。

b. 浮选工艺　针对磷矿中主要脉石的类型，中国磷矿的富集采用不同的浮选工艺。对以排除硅酸盐脉石为主的富集采用正浮选工艺，如湖北省胡集一层矿的选矿，原则工艺流程如图2b所示，对以排除碳酸盐为主的选矿，采用反浮选，如四川省马边磷矿推荐的选矿工艺。对既要排除硅酸盐又要排除白云石的选矿，采用正反浮选综合的工艺，如图2c所示。

c. 重介质选矿　中国有些磷矿可以采用重介质分离技术，利用磷矿物和白云石脉石的密度差异，把白云石从磷矿中排除掉。在有些情况下可用作为粗选手段，排除相当部分的白云石，得到的中矿，再用反浮选工艺进一步排除白云石，获得最终磷精矿。中国宜昌磷矿用此法富集已基本成功。原则工艺流程见图2d。

2.5.　磷矿性质与化学加工的关系

商品磷矿的性质与其化学加工的关系主要表现在两个方面：一是化学组成（品位、杂质种类和数量）对加工的影响；二是磷矿的反应活性对加工的影响。

磷矿的化学加工方法分两大类：一类是用无机酸分解磷矿的方法，称为酸法；另一类是用热能分解磷矿的方法，称为热法。评价磷矿的性质适合于哪种加工方法和生产何种产品，是一项专门的技术和经济比较工作，不同的加工方法对磷矿的品位，杂质含量和反应活性等的要求是不一样的[15]。

2.5.1.　磷矿的化学组成对加工的影响[15]

磷矿的P_2O_5含量（品位）是磷矿质量最重要指标之一。国际上习惯分三个等级：

（1）高品位磷矿，P_2O_5>33%，最高达38～39%；

（2）一般品位$P_2O_5$30～33%；

（3）低品位磷矿$P_2O_5$26～30%，低于26%P_2O_5的商品磷矿很少见。

不含杂质的商品磷矿是没有的。一个商品磷矿的化学组分分析项目一般应包括：H_2O，P_2O_5，SO_3，F，SiO_2，CO_2，Cl，CaO，Al_2O_3，Fe_2O_3，MgO，MnO，Na_2O，K_2O，

BaO，TiO_2，SrO，酸不溶物，有机物等。有时还包括重金属和稀土元素。

一般来说磷矿中的杂质对加工过程产生不利影响，但是也有例外，例如二氧化硅是制元素磷炉料配料中的必要组分，所以含硅高的磷矿适合于元素磷生产。又例如镁杂质对酸法加工产生较严重的不利影响，但是在融熔钙镁磷肥生产中却是一种有益组分。

磷矿的酸法加工，特别是湿法磷酸生产对磷矿的质量和杂质含量非常敏感，有许多报道[16,17]，概要列于表5。

表5 磷矿中杂质对湿法磷酸生产的影响

杂质种类	产生的影响
碳酸盐	增加硫酸消耗；由于逸出CO_2而产生泡沫
有机物	改变反应料浆的表面张力和使泡沫层稳定
硅，氟，碱金属	产生碱金属的氟硅酸盐，容易形成结垢
铁，铝，镁，钾，钠	产生淤渣，对贮存运输有害，降低磷肥的磷酸盐水溶率
镁、硅、氟	生成氟硅酸镁，降低石膏分离能力
氯根	增强不锈钢材料的腐蚀

应当指出，磷矿中的某些杂质只要含量适当，不但无害而且有益，例如适量的硅（活性硅）和铝可降低磷酸的材料腐蚀和改善硫酸钙的结晶。

磷矿中含有少量铀，其含量范围为：

鸟粪堆积矿 10～30ppm

火成岩磷矿 10～100ppm

沉积磷矿 50～300ppm

铀在磷灰石中以取代钙的形式存在，未找到单独存在的铀矿物，所以在磷矿开采、富集和化学加工过程中它对人体无害。

磷矿中的铀含量超过100ppm时，在湿法磷酸生产过程中有回收的经济价值。著名的美国佛罗利达磷矿和摩洛哥磷矿等的含铀量为120～150ppm，一些湿法磷酸厂用专门回收技术得到粗铀[18]。中国磷矿除江苏锦屏磷矿和贵州织金磷矿的含铀量较高外，多数磷矿中的铀含量未达到回收的经济价值。

2.5.2. 磷矿反应活性

磷矿的反应活性是与磷矿的微观结构和宏观结构有关的一种性质，它与磷矿床的生成年代和成矿环境有关系。沉积磷矿的反应活性比火成岩磷矿的高，变质沉积磷矿的反应活性界于沉积磷矿和火成岩磷矿之间，鸟粪堆积物磷矿的反应活性往往比较高。

较早人们在酸性土壤上施用磷矿粉肥时，发现某些磷矿表现出良好的肥效，而某些磷矿的效果比较差，并发现其肥效与它们在2%柠檬酸或中性柠檬酸铵提取液中的溶解度一致[19]。人们把溶解度大的定为反应活性高的磷矿，溶解度低的为反应活性低的磷矿，每个磷矿经过测定都能得到一个溶解度值。

在普通过磷酸钙和重过磷酸钙生产中，发现生产效率不但与磷矿的品位和质量有关，而且与磷矿粉的比表面积，密度和孔隙隙等有密切关系[20]。磷矿的这些宏观结构性质是影响其反应活性的重要因素。

较早已有人研究磷灰石晶体性质与磷矿加工性质之间关系，发现火成岩磷矿中磷灰石的晶粒比较粗大，沉积磷矿中磷矿物的晶粒比较细小，而变质沉积磷矿中磷矿物的结晶大小界于火成岩和沉积岩之间。沉积磷矿的变质过程使磷矿物的晶体增大。磷矿物的晶粒大小也反映在其反应活性上[21]。

有人在研究沉积磷矿晶体结构时，发现其晶胞参数a，c的改变与晶体中原子取代现象存在一定的关系。磷灰石中PO_4被CO_3取代，导致晶胞参数a_0和c_0的改变。在CO_2取代PO_4的同时，为了保持晶格中的电荷平衡，Mg，Na，K，Sr，U等金属原子同时部分取代Ca原子。因此，磷矿中磷灰石表达式不能写成$Ca_{10}(PO_4)_6F_2$，而应写成$Ca_{10-a-b\cdots}Na_aMg_b\cdots(PO_4)_{6-x}\cdot CO_{3x}\cdot F_{2+0.4x}$。

式中 $a,b\cdots$——金属原子取代钙原子数；

x——CO_3取代PO_4的数。

这种由CO_3部分取代的磷灰石称为碳氟磷灰石或细晶磷灰石。取代的结果使晶胞参数a_0变小，使c_0增大。晶胞参数的改变使得磷灰石晶格变得松弛，稳定性降低，反应活性提高。所以磷灰石晶格中CO_2含量已被作为磷矿反应活性的判据[22,23]。

中国上海化工研究院陆熊掌等对中国主要磷矿的CO_3取代量，晶胞参数和比表面积进行了测定，并与摩洛哥磷矿（反应活性高的典型沉积磷矿）和前苏联科拉磷矿（反应活性低的典型火成岩磷矿）作了比较[24]。七种磷矿晶格中CO_2含量和比表面积数据列于表6。

表6 七种磷矿晶格中CO_2含量和比表面积数据

磷矿名称	晶格中CO_2含量，%	比表面积 m^2/g	磷灰石类型
摩洛哥	3.40	17.97	高碳氟磷灰石
昆阳（中国云南）	1.50	8.29	低碳氟磷灰石
开阳（中国贵州）	1.53	5.27	低碳氟磷灰石
瓮福（中国贵州）	1.43	5.32	低碳氟磷灰石
王集（中国湖北）	0.55	1.17	微碳氟磷灰石
锦屏（中国江苏）	0.20	0.12	微碳氟磷灰石
科拉（前苏联）	0.037	0.81	似氟磷灰石

摩洛哥磷矿是世界磷矿中反应活性最高者之一，其晶格中 CO_2 含量高达3.4%，比表面积也较高约达18m²/g，属高碳氟磷灰石。中国昆阳磷矿和贵州磷矿晶格中 CO_2 含量为1.4～1.53%，它们的比表面积为5.3～8.3m²/g，它们属低碳氟磷灰石。中国王集磷矿和锦屏磷矿都是沉积变质磷矿，它们晶格中 CO_2 含量0.2～0.55%，比表面积0.1～1.2m²/g，属微碳氟磷灰石。俄罗斯科拉磷矿是火成岩磷矿，反应活性很低，几乎无 CO_2 取代，属似氟磷灰石(纯氟磷灰石在自然界是不存在的)。

同一磷矿资源地的磷矿样，由于矿体层位不同，同一层位又出现不同结构类型的分层位，它们晶格中 CO_2 含量也有差异，因而反应活性也存在差异，在加工中会反映出来。

2.6. 磷矿粉肥

磨细的磷矿粉不进行任何化学加工，直接作肥料使用称为磷矿粉肥。它占世界磷肥消费量的4～5%，但不统计入磷肥消费总量中。1987/1988化肥年度使用磷矿粉肥国家的消费量见表7[25]。

表7　1987/1988年主要磷矿粉肥消费国和消费量

国家名称	磷矿粉肥消费量，kt P_2O_5
前苏联	787.0
巴西	108.0
马来西亚	79.2
波兰	55.0
印度	35.0
法国	20.0
斯里兰卡	14.7
世界总计	1098.9

使用磷矿粉肥有两个主要条件：(1)一般只限于用在pH<5.5的酸性土壤上，反应活性特别高的磷矿粉，可用于pH<6.5的微酸性土壤上；(2)要选用反应活性高的磷矿为原料。这类磷矿称为软磷矿，如美国北卡罗来纳(N. Carolina)磷矿，摩洛哥胡里卜加(Khoribga)磷矿，突尼斯盖弗沙(Gafsa)磷矿等。另外磷酸铝类磷矿和鸟粪磷矿最经济的利用是作磷矿粉肥，例如南太平洋圣诞岛的C-级磷矿和一些鸟粪堆积矿物，它们在磨细加工之前要在400～500℃进行煅烧处理。

磷矿粉肥最适用于温暖潮湿的土壤和生长期长的作物上。在气候寒冷干旱的土壤和生长期短的作物上效果较差[26]。

磷矿粉常被用作新开垦缺磷荒地的土壤改良剂，并作为新垦荒地的一种基本建设投资，每年重施1050～3000kg/hm²(70～200kg/亩)[1公顷(hm²)=15亩]，连续施用5～10年，以提高土壤磷水平。

磷矿粉肥通常要求磨得比较细，以增加与土壤的接触面积，提高溶出速度，细度要求为－100目不小于90%。

在作物根系接种某些微生物，促进磷矿粉在土壤中的溶解性能，使其在中性甚至碱性土壤中有较好效果[27,28]。

多数国家在实验室评价测定磷矿粉肥中有效磷的提取液是2%柠檬酸溶液，欧洲共同体是用2%蚁酸。磷酸铝钙类磷矿粉肥则用碱性柠檬酸铵溶液为提取液。

世界10种磷矿在中性柠檬酸铵、2%柠檬酸和2%蚁酸提取液中的溶解度数据列于表8。

表8　某些磷矿在三种提取液中的溶解度[25]

磷矿名称和产地	溶解度(按总 P_2O_5 量计)，%		
	中性柠檬酸铵溶液	2%柠檬酸	2%蚁酸
北卡罗来纳(N. Carolina)，美国	22.3	53.1	86.3
盖弗沙(Gafsa)，突尼斯	18.5	47.0	74.6
巴尤伐(Bayovar)，秘鲁	17.8	50.8	73.1
阿兰特(Arand)，以色列	17.0	36.6	68.0
瑙鲁(Nauru)	17.0	34.4	35.0
胡里卜加(Khoribga)，摩洛哥	14.5	24.3	34.3
哈沙(El Hassa)，约旦	13.2	40.9	66.2
圣诞岛(Christmas Island)	11.4	28.6	34.3
哈布多(Habottoe)，多哥	8.3	20.1	39.8
米苏里(Mussoorie)，印度	5.4	15.0	40.3

数据表明不同产地磷矿在提取液中的溶解度相差较大，同一种磷矿在三种提取液中的溶解度差异也较大。

中国科学院土壤研究所李庆逵等早在50年代起就开始用中国磷矿直接施肥的研究，后曾组织推广农田施用。但这种努力未收到实效，主要原因有两条。

(1)绝大多数中国磷矿的反应活性较低。仅发现广西的溶洞型磷矿的活性较高，但贮量很小。列举中国九种磷矿在2%柠檬酸提取液中的溶解度于表9。

表9　中国九种磷矿在2%柠檬酸提取液中的溶解度

磷矿名称和产地	磷矿类型	磷矿品位 P_2O_5，%	枸溶性 P_2O_5，%	枸溶率 %
昆阳，云南	沉积型	30.03	7.21	24.22
开阳-1，贵州	沉积型	36.74	7.47	20.23
开阳-2，贵州	沉积型	34.95	5.90	16.86
瓮福，贵州	沉积型	35.26	4.69	12.23
金河，四川	沉积型	27.98	4.50	16.08
王集，湖北	沉积变质	31.98	4.35	12.60
承德，河北	火成岩	35.27	2.90	8.19
桥头集，安徽	沉积变质	37.17	2.21	5.95
锦屏，江苏	沉积变质	41.26	1.79	4.23

(2) 中国虽有大片酸性土壤，但强酸性土壤不多，多数是中等酸性和微酸性土壤。中国发展部分酸化磷矿有潜在可能（见5.4. 部分酸化磷矿）。

3. 磷 酸

3.1. 概 述

磷酸在广义上是正磷酸、焦磷酸、聚磷酸和偏磷酸的总称。其中磷原子被排列呈四面体的氧原子所包围，以P—O键相结合，即以PO_4^{3-}基团存在于分子中。分子中磷、氧四面体（PO_4^{3-}）呈链状或具有支链的链状结构属聚磷酸类，可用$H_{n+2}P_nO_{3n+1}$或［$nH_3PO_4-(n-1)H_2O$］的通式表示，n为正整数表示磷酸的聚合度。当n为1时，表示分子中只含一个PO_4^{3-}基团即为正磷酸；n为2时即分子中含有二个PO_4^{3-}基团称为焦磷酸；n为3时即分子中含有三个PO_4^{3-}基团称为三聚磷酸；以此类推，对于分子中含有n个PO_4^{3-}基团的磷酸称为n聚磷酸。分子中的PO_4^{3-}基团排列呈环状或具有支链的环状结构属偏磷酸类，可用$H_nP_nO_{3n+1}$的通式表示，也可视为［$nH_3PO_4-(n-1)H_2O$］式中当$n\to\infty$时的极限[29,30]。

任何一种磷酸均可用$xH_2O\cdot yP_2O_5$表示，令$R=x/y$，R的值为0到3（即$0\leqslant R\leqslant 3$）。磷酐（P_2O_5）的R值为0，正磷酸（H_3PO_4）的R值为3；焦磷酸（$H_4P_2O_7$）的R值为2；偏磷酸类$(HPO_3)_n$的R值为1；$1<R<2$的区间对应于各种高聚合度的多（聚）磷酸[29]。

3.2. 正磷酸

在工程术语中的磷酸仅指正磷酸而言，它是无机酸中仅次于硫酸而居第二位的大宗产品，主要用于制取化学肥料和各种磷酸盐。磷酸的工业生产方法有二类：一类是热法生产，产品称为热法磷酸，它是将电炉法生产的元素磷进行燃烧，再将生成的P_2O_5水合后制得的[31]。另一类是湿法生产，该法可用硫酸、硝酸、盐酸三种强酸中的任一种分解天然磷矿获得磷酸溶液，并副产相应的钙盐。由于硝酸钙和氯化钙的溶解度大，分离过程复杂，虽然以硝酸或盐酸为原料制取磷酸的生产技术已经实现工业化，但在产量上所占的比重极小[32~34]。而硫酸钙的溶解度低，只需采用过滤即可使之分离获得磷酸产品，在工业上以硫酸分解磷矿制取磷酸的方法占绝对优势，产品称为湿法磷酸[35,36]。

热法磷酸的纯度高，但投资、能耗和成本也较高，故主要用于生产洗涤剂、软水剂、饲料和牙膏添加剂，金属表面处理剂、阻燃剂等精细化工产品。将热法磷酸进一步净化，脱除掉Pb、As、Hg、Cd等有害重金属杂质，可制得食品级甚至药用级磷酸及其盐类。

湿法磷酸主要用于生产磷酸铵、重过磷酸钙、流体肥料（包括清液肥料和悬浮肥料）等高浓度磷肥和复合肥料。只有少量的湿法磷酸经净化后制取工业用磷酸和食品级磷酸。近年来，由于热法磷酸的投资，能源价格的上涨和有机溶剂萃取技术的进展，将湿法磷酸净化制得食品级和药用级的产品，不但技术上可能在经济上亦具有竞争力。

各种磷酸的代表性组成或质量指标列于表10。

表10 各种磷酸的代表性组成或质量指标

组成＼种类	湿法磷酸商品酸①	热法磷酸 GB 2091—80	食品级磷酸 GB 3149—82	医药级磷酸②
H_3PO_4，%		85	85	75/80/85
P_2O_5，%	53.1			
CaO，%	0.06			
F，%	0.8		≤0.001	≤0.001
Al_2O_3，%	1.7			
$Fe_2O_3(Fe^{2+})$，%	1.23	(≤0.002)		(≤0.002)
MgO，%	0.58			
K_2O，%	0.01			
Na_2O，%	0.12			
SO_4^{2-}，%	2.2	≤0.005	≤0.005	
As，%		≤0.008	≤0.0001	As≤0.00005%
重金属（以Pb计），%		≤0.001	≤0.001	Hg≤0.000001% Cd≤0.00002%
Cl^-，%		≤0.0005	≤0.0005	Pb≤0.00001% Cu≤0.0001%
易氧化物（以H_3PO_3计），%			≤0.012	Ni≤0.0002% Cr≤0.0001%
色度，号			≤20	无可溶性有机物

① 田纳西流域管理局（Tennessee Valley Authority）.

② 符合欧洲药典质量指标。

3.2.1. 性 质

正磷酸是白色结晶，呈单斜结晶结构，密度为1.88g/cm³，熔点为42.35℃。H_3PO_4-H_2O系统的相图如图3所示[36~38]。该系统中存在由2mol磷酸和1mol水所组成的水合物。称作半水合磷酸（$2H_3PO_4\cdot H_2O$或$H_3PO_4\cdot 1/2\,H_2O$），其熔点为29.32℃。

磷酸与水有一低熔混合物，其组成为含62.5% P_2O_5，冰点为−85℃。纯磷酸的结晶过程的速度极慢，故易于获得过冷态的玻璃体，磷酸玻璃质的转化点为−121℃。

在P_2O_5-H_2O系统中只有在P_2O_5含量低于69%（相

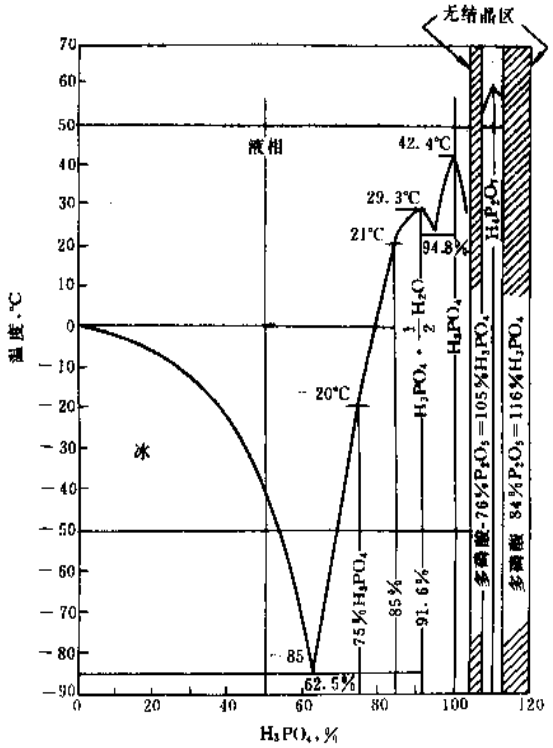


图 3　H_3PO_4-H_2O 系统相图

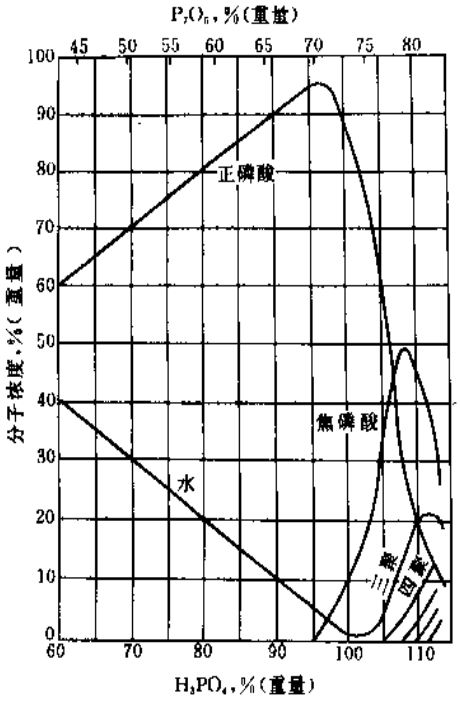


图 4　纯磷酸的组成

当于 95%H_3PO_4）时，才全部以正磷酸（H_3PO_4）的形态存在。对于 100%H_3PO_4 的溶体（相当于 72.43%P_2O_5），其中约有 12.7%的 P_2O_5 实际上呈焦磷酸（$H_4P_2O_7$）形态存在。溶液的浓度超过 100%H_3PO_4 时，聚磷酸的含量及聚合度也随之增大，如图 4 所示[39]。

磷酸水溶液的沸点、密度、折光率列于表 11[38,40,41]。

纯磷酸溶液的密度与其浓度和温度的关系，可用表 12 所列方程式计算[40]，式中 ω 为溶液中 H_3PO_4 含量，%（重量）。

磷酸水溶液的粘度、蒸气压力和比热容分别列于表 13、表 14 和表 15[38,40~43]。

磷酸及磷酸和硫酸混酸水溶液的电导率列表 16[43] 和表 17。

表 11　磷酸水溶液的沸点、密度和折射率

浓度		密度		沸点	折射率
H_3PO_4 %	P_2O_5 %	ρ_{25} g/cm³	温度系数 $-d\rho/dt$	℃	$n_D^{17.5}$
0	0	0.9971		100.0	1.33320
5	3.62	1.0241	0.00029	100.1	1.33775
10	7.24	1.0523	0.00034	100.2	1.34203
20	14.49	1.1129	0.00038	100.8	1.35032
30	21.73	1.1794	0.00045	101.8	1.35846
50	36.22	1.3334	0.00059	108	
75	54.32	1.5725	0.00073	135	
85	61.57	1.6850	0.00078	158	
100	72.43	1.8741	0.00084	261	
115	83.29	2.044	0.0009		

表 12　纯磷酸溶液的密度与浓度和温度的关系

温度,℃	计算公式	平均偏差
15	$\rho_{15℃}=0.9995+5.336\times10^{-3}\omega+2.334\times10^{-5}\omega^2+1.158\times10^{-7}\omega^3$	0.00024
25	$\rho_{25℃}=0.9971+5.285\times10^{-3}\omega+2.276\times10^{-5}\omega^2+1.209\times10^{-7}\omega^3$	0.00013
40	$\rho_{40℃}=0.9923+5.216\times10^{-3}\omega+2.214\times10^{-5}\omega^2+1.263\times10^{-7}\omega^3$	0.00007
60	$\rho_{60℃}=0.9833+5.176\times10^{-3}\omega+2.109\times10^{-5}\omega^2+1.328\times10^{-7}\omega^3$	0.00019
80	$\rho_{80℃}=0.9720+5.022\times10^{-3}\omega+2.387\times10^{-5}\omega^2+1.128\times10^{-7}\omega^3$	0.00040

表13 磷酸水溶液的粘度，10^{-3}mPa·s

浓度，%		温度，℃							
H_3PO_4	P_2O_5	20	30	40	60	80	100	140	180
0	0	1.0	0.8	0.66	0.47	0.36	0.28	0.19	0.14
5	3.62	1.1	0.91	0.75	0.55	0.42	0.33	0.22	0.15
10	7.24	1.3	1.0	0.87	0.63	0.48	0.38	0.26	0.18
20	14.49	1.8	1.4	1.2	0.86	0.65	0.52	0.34	0.24
30	21.73	2.6	2.0	1.6	1.2	0.91	0.72	0.49	0.37
50	36.22	5.7	4.4	3.4	2.4	1.8	1.4	1.0	0.82
75	54.32	24	16	12	7.4	5.1	3.8	2.4	1.8
85	61.57	47	32	23	13	8.4	5.8	3.5	2.4
100	72.43	263	151	99	46	26	17	8.1	4.7
115	83.29	2300	1100	570	195	93	55	21	9.8

表14 磷酸水溶液的蒸气压力[41]，mmHg

浓度，%		温度，℃				
H_3PO_4	P_2O_5	25	40	60	80	100
0	0	23.76	55.32	149.4	355.1	760
5	3.62	23.47	54.6	148	349	745
10	7.24	23.16	54.0	145	345	736
20	14.49	22.40	52.2	141	335	713
30	21.73	21.27	49.6	135	320	683
50	36.22	16.68	39.4	108	262	567
65	47.08	10.66	25.4	71.5	176	388
85	61.57	2.24	5.7	15.5	46.5	108

注：1mmHg=133.322Pa。

表15 磷酸水溶液的比热容[16]，J/（g·℃）

浓度，%		温度，℃					
H_3PO_4	P_2O_5	15	25	40	60	70	80
0	0	4.1857	4.1798	4.1786	4.1882	4.1894	4.1966
5	3.62	4.0066	4.0129	4.0221	4.0325	4.0392	4.0443
10	724	3.8376	3.8526	3.8706	3.8836	3.9037	3.9108
15	10.86	3.6794	3.6982	3.7217	3.7430	3.7572	3.7727
20	14.49	3.5204	3.5418	3.5706	3.6074	3.6200	3.6146
25	18.11	3.3648	3.3899	3.4242	3.4673	3.4740	3.4715
30	21.73	3.2129	3.2397	3.2773	3.3242	3.3288	3.3338
35	25.35	3.0635	3.0907	3.1292	3.1803	3.1895	3.2041
40	28.97	2.9167	2.9439	2.9849	3.0359	3.0518	3.0719
45	32.59	2.7706	2.7987	2.8464	2.8916	2.9158	2.9321
50	36.22	2.6280	2.6580	2.7100	2.7531	2.7819	2.7924
55	39.84	2.4903	2.5230	2.5727	2.6250	2.6501	2.6568
60	43.46	2.3594	2.3953	2.4426	2.4978	2.5192	2.5280
65	47.08	2.2430	2.2757	2.3200	2.3736	2.3949	2.4075
70	50.70	2.1322	2.1615	2.2025	2.2531	2.3179	2.3322
75	54.32	2.0267	2.0753	2.0912	2.1397	2.1640	2.1765
80	57.94	1.9272	1.9506	1.9857	2.0338	2.0581	2.0673
85	61.57	1.8326	1.8552	1.8874	1.9305	1.9526	1.9631

表16 磷酸水溶液的电导率[43]，S/cm

浓度，%		温度，℃				
H_3PO_4	P_2O_5	25	35	42	50	75
1.519	1.101	0.01399	0.01511	0.01562	0.01622	0.01697
9.950	7.210	0.06223	0.06766	0.07041	0.07310	0.07652
27.08	19.62	0.1602	0.1756	0.1809	0.1830	0.2017
40.11	29.07	0.2003	0.2250	0.2341	0.2496	0.2796
54.72	39.65	0.2010	0.2233	0.2379	0.2527	0.3155
68.08	49.33	0.1558	0.1878	0.2067	0.2304	0.2908
81.39	58.98	0.09916	0.1246	0.1429	0.1663	0.2337
88.22	63.93	0.07466	0.09810	0.1149	0.1363	0.2014
93.10	67.46	0.06150	0.08361	0.1012	0.1227	0.1925
97.35	70.54	0.05093	0.07138	0.08774	0.1066	0.1728

表17 磷酸和硫酸的混合水溶液的电导率

浓度，%		电导率，S/cm	
P_2O_5	H_2SO_4	20℃	80℃
26	0	0.197	0.317
28	0	0.205	0.338
28	1	0.223	0.374
28	2	0.242	0.413
28	3	0.259	0.450
28	4	0.274	0.482
30	0	0.210	0.358
30	1	0.226	0.392
30	2	0.241	0.428
30	3	0.256	0.459
30	4	0.270	0.493
32	0	0.214	0.373
32	1	0.229	0.407
32	2	0.242	0.438
32	3	0.254	0.466
32	4	0.263	0.498
34	0	0.215	0.389
34	1	0.227	0.417
34	2	0.238	0.443
34	3	0.248	0.469
34	4	0.257	0.493
38	0	0.210	0.409
38	1	0.218	0.429
38	2	0.223	0.450
38	3	0.228	0.468
38	4	0.232	0.482
43	0	0.191	0.408
54	0	0.123	0.350

磷酸是三元酸，可以生成一代（xH_3PO_4），二代（x_2HPO_4）和三代（x_3PO_4）等三种不同取代的磷酸盐。在水溶液中磷酸分三步进行离解，其离解常数为：

$$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^- \qquad K_1 = 1.1\times10^{-2}$$

$$H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-} \qquad K_2 = 1.2\times10^{-7}$$

$$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-} \qquad K_3 = 1.8\times10^{-12}$$

磷酸溶液的pH值与各种离子浓度之间的关系如图5所示。当pH=2时，约有50%的磷酸呈一代磷酸形态，在pH为4.5附近溶液呈弱酸性时，一代磷酸才是稳定的。对二代磷酸呈稳定状态的pH值为9.5，溶液已呈弱碱性。三代磷酸只能在pH为14.5以上的强碱性溶液中才是稳定的。磷酸溶液的缓冲能力极强，可将含90%的碱金属或铵的一代磷酸盐与其10%的二代磷酸盐的混合物作为pH=6时溶液的缓冲剂，还可将10%的一代磷酸盐与90%的二代磷酸盐的混合物作为pH=8时溶液的缓冲剂。

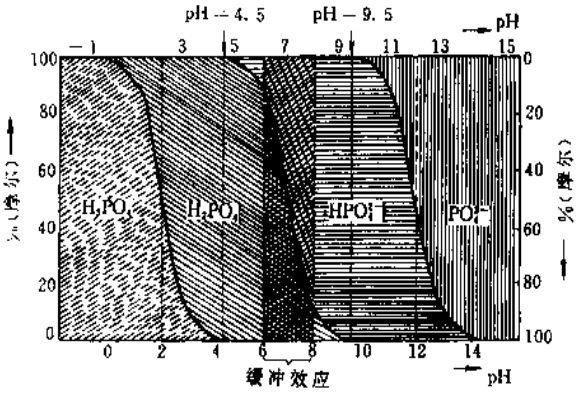


图5　不同pH时磷酸或磷酸盐溶液中的离子浓度

3.2.2. 生产方法

目前已实现工业化的主要生产方法有：硫酸法（亦称湿法）、热法和盐酸法。分别介绍如下。

3.2.2.1. 硫酸法（湿法）生产　用硫酸分解磷矿制得的磷酸亦称湿法磷酸，该法在技术上最成熟、在经济上最合理、在应用上最广泛的生产方法。其产量在磷酸总产量中占绝对优势。

（1）生产过程的基本原理

a. 化学反应过程　硫酸分解磷矿是液固多相反应过程，生成磷酸和硫酸钙。由于硫酸钙在磷酸溶液中的溶解度很小，故呈结晶的形态析出，其化学反应如式(1)所示：

$$Ca_5F(PO_4)_3 + 5H_2SO_4 + 溶液 = 3H_3PO_4 + HF + 5CaSO_4 \cdot nH_2O \tag{1}$$

为了避免磷矿颗粒表面为硫酸钙形成的薄膜所包裹，导致延缓甚至阻碍磷矿分解反应的进行，实际上是将磷矿加到循环的磷酸料浆中，并使之迅速分散，故磷矿是被磷酸和硫酸的混酸溶液所分解，反应应分为两步进行的。

第一步磷矿首先与磷酸反应生成磷酸一钙，如式（2）。

$$Ca_5F(PO_4)_3 + 7H_3PO_4 + 溶液 = 5Ca(H_2PO_4)_2 + HF + 溶液 \tag{2}$$

第二步磷酸一钙再与硫酸反应生成磷酸和硫酸钙，如式(3)。

$$Ca(H_2PO_4)_2 + H_2SO_4 + 溶液 = 2H_3PO_4 + CaSO_4 \cdot nH_2O + 溶液 \tag{3}$$

磷矿中所含杂质的种类、数量和矿物结构因矿而异，它们对湿法磷酸的生产工艺过程和产品质量有显著影响，应引起足够的重视。

(a) 氟　磷矿中通常含2～4%的氟，酸解时首先生成HF，HF再与磷矿中的活性二氧化硅或硅酸盐反应生成氟硅酸。并根据反应条件，部分氟主要以SiF_4形态逸入气相中，其余的氟存留于磷酸中。氟会增大磷酸溶液的腐蚀性，在浓缩过程中约有60%的氟从酸中逸出，可回收加工制取氟盐，且消除了污染。

(b) 二氧化硅及硅酸盐　磷矿中含适量的二氧化硅有利于生成的HF转化为挥发性较低和腐蚀性较弱的氟硅酸。若其含量过高，特别是粗粒级的酸不溶物会增大搅拌桨、泵等设备及管线的磨蚀。而细粒级的酸不溶物会增加料浆的稠度和显著地降低分离硫酸钙时的过滤强度。

(c) 碳酸盐和有机质　磷矿中通常含有一定数量的石灰石、方解石、白垩、白云石等碳酸盐矿物，主要成分为$CaCO_3$和$MgCO_3$。其中的CaO在酸解时生成硫酸钙，会相应地增大硫酸的消耗定额。MgO则全部进入磷酸溶液中，不但中和掉磷酸中的第一个氢离子，并相应地增加溶液的粘度，对硫酸钙的结晶、过滤和浓缩过程，以及最终产品的质量均有不良影响。碳酸盐分解时逸出的CO_2是形成泡沫的直接原因，有机质的存在会增加泡沫的稳定性，必要时需添加消泡剂[44,45]。否则泡沫会从反应槽溢出造成P_2O_5损失，甚至使生产无法进行。有机质还会堵塞滤布的孔道，降低硫酸钙的过滤强度。使滤酸呈褐色或黑色。

(d) 铁、铝化合物　磷矿中的铁、铝化合物由于其矿物组成的不同，在湿法磷酸生产过程中的溶出率也各异，一般在40～90%之间，虽然适量的Al^{3+}有利于二水硫酸钙长成均匀粗大的斜方形晶体。但铁、铝杂质均会增大磷酸溶液的粘度、降低酸的品质、浓缩时在热交换器等设备中形成垢物、在贮存中以"继沉淀盐"形式析出形成淤渣导致P_2O_5损失［如$(Fe, Al)H_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$，及$x$化合物——$(Fe, Al)_3KH_{14}(PO_4)_8 \cdot 4H_2O$］[46]。

(e) 碱金属钾、钠化合物　磷酸中的钾、钠离子首先与氟硅酸反应生成溶解较少的氟硅酸钾、钠（K_2SiF_6和Na_2SiF_6），磷酸的浓度和温度对它们的溶解度都非常敏感[47]，会在反应系统，过滤系统和浓缩系统的设备及

管线中析出形成垢物，在贮存系统中形成淤渣，需定期进行清洗，导致装置的开车率下降和P_2O_5损失的增大。K^+所形成的x化合物——$(Fe, Al)_3KH_{14}(PO_4)_8 \cdot 4H_2O$，含$P_2O_5$高达53.8～58.9%，若磷矿（含$P_2O_5$32%）中每增加0.1%的$K_2O$含量，则制得的商品酸（含$P_2O_5$52%）会多析出36kg$x$化合物/t磷矿。

(f) 镧、铈等稀土金属的氧化物　在某些火成岩磷灰石矿中发现存在少量的镧、铈等稀土金属的化合物，它们对半水物硫酸钙转化为二水物时起延缓作用[48]，在选用生产工艺流程时应给予充分注意。

(g) 氯和碘　它们是湿法磷酸生产中最不希望存在的杂质，会使磷酸溶液具有极强的腐蚀性，酸中氯的含量超过300ppm，316L和317L不锈钢已不适用，需采用昂贵的合金材料[49]。碘对不锈钢具有极强的点腐蚀性能，应避免进入磷酸生产系统。

b. 硫酸钙的晶型　在湿法磷酸生产过程中，根据液相中磷酸和硫酸的浓度，系统的温度不同，有三种硫酸钙的水合物结晶与溶液处于平衡状态，它们是二水物($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)、α-半水物(α-$CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$)及无水物-Ⅱ($CaSO_4$-Ⅱ)。化学组成和某些物性常数列于表18。

表18　硫酸钙结晶的化学组成及物性常数

结晶形态	晶系	密度 g/ml	折射系数		化学组成，%		
			n_g	n_p	SO_3	CaO	H_2O
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	单斜晶系	2.32	1.530	1.520	46.6	32.5	20.9
α-$CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$	六方晶系	2.73	1.534	1.559	55.2	38.6	6.2
$CaSO_4$-Ⅱ	斜方晶系	2.52	1.614	1.571	58.8	41.2	0

在$CaSO_4$-P_2O_5-H_2O三元体系中硫酸钙结晶形态与磷酸浓度和温度的关系如图6所示[50,51]。

图中的两条虚线所分隔出的三个区间分别是$CaSO_4$、$CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$和$CaSO_4 \cdot 2H_2O$的稳定区。

上面的一条虚线是$CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O + 1\frac{1}{2}H_2O = CaSO_4 + 2H_2O$转化过程的平衡线，其转化温度($T_1$，℃)与磷酸浓度，%($P_2O_5$)的关系式(4)为：

$$T_1(℃) = -0.032(P_2O_5\%) + 0.0506(P_2O_5\%)^2 + 265.4 \quad (4)$$

形成稳定的半水物结晶应在稍低于平衡的位置，即图中实线1的位置。

下面的一条虚线是$CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O + 1\frac{1}{2}H_2O = CaSO_4 + 2H_2O$转化过程的平衡线，其转化温度($T_2$，℃)与磷酸浓度，%($P_2O_5$)的关系式(5)为：

$$T_2(℃) = -0.513(P_2O_5\%) + 0.00667(P_2O_5\%)^2 - 0.000533(P_2O_5\%)^3 + A \quad (5)$$

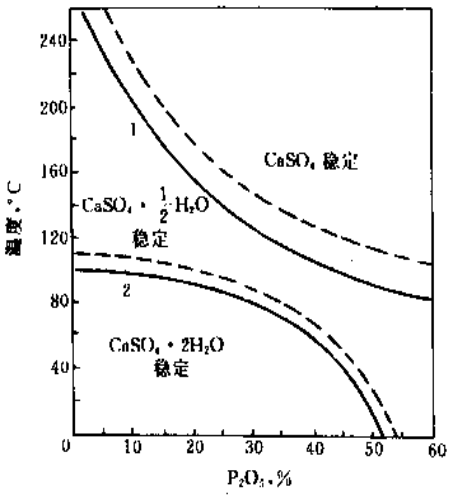


图6　$CaSO_4$结晶与磷酸浓度及温度的关系
（实线2为村上惠一的修正线）

式中常数项A的值，根据范特·荷夫(Van't Hoff)对$CaSO_4$-H_2O二元系统的研究结果应为107。村上惠一等的研究结果认为将常数A的值取100更为准确。

某些学者应用热力学原理将结晶之间的转化平衡与溶液的蒸气分压进行关联[52]，以及根据硫酸钙三种水合物在不同磷酸浓度和温度下溶解度的测定结果[53,54]，所建立的$CaSO_4$-P_2O_5-H_2O三元体系的相图，如图7所示。

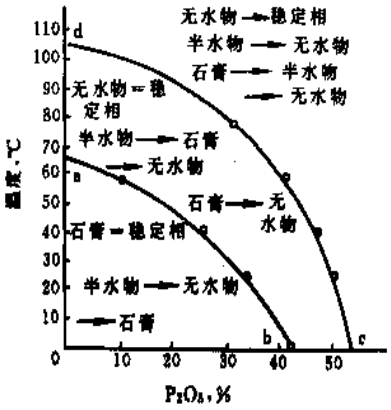


图7　$CaSO_4$-H_3PO_4-H_2O系统多温图

在cd线以上的区域内

稳定相为$CaSO_4$。

转化顺序为$CaSO_4 \cdot 2H_2O \rightarrow CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O \rightarrow CaSO_4$。

在abcd区域内

稳定相为$CaSO_4$。

转化顺序为

$$CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O \longrightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O \longrightarrow CaSO_4。$$

在ab线以下的区域内

稳定相为 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$。

转化顺序为 $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$—$CaSO_4$—$CaSO_4 \cdot 2H_2O$。

cd 线是 α-$CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O + 1\frac{1}{2}H_2O \rightleftharpoons CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 转化过程的平衡线，在此线上任一点所示的条件下，半水物和二水物硫酸钙两种固相是具有相同稳定性的介稳定相，最终都应转变成为无水物硫酸钙结晶。其转化关系如下：

$$CaSO_4\text{-}\mathrm{I} \leftarrow \alpha\text{-}CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O \rightleftharpoons CaSO_4 \cdot 2H_2O \rightarrow CaSO_4\text{-}\mathrm{II}$$

ab 线是 $CaSO_4 \cdot 2H_2O \rightleftharpoons CaSO_4\text{-}\mathrm{I} + 2H_2O$ 转化过程的平衡线，在 ab 线上任一平衡条件下引进半水物结晶，将发生如下的转化过程：

$$\alpha\text{-}CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O \rightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O \rightleftharpoons CaSO_4\text{-}\mathrm{II} \leftarrow \alpha\text{-}CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$$

在 $CaSO_4$-P_2O_5-H_2O 三元体系中，半水物向无水物的转化过程是不可逆的，因此，在该三元体系中硫酸钙的三种水合物相互的转化过程如式（6）应为：

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O \rightleftharpoons \alpha\text{-}CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O \qquad (6)$$

$$CaSO_4\text{-}\mathrm{I}$$

湿法磷酸的生产过程是在硫酸过量的条件下进行的，研究 $CaSO_4$-H_2SO_4-H_3PO_4-H_2O 四元体系更为必要和更具有实际意义。根据溶解度的测定结果，导出二水物硫酸钙在硫、磷混酸中溶解度的经验方程，如式（7）所示[55,56]。

$$C_{Ca} \cdot (C_{SO_4})^n = K \qquad (7)$$

式中 C_{Ca}和 C_{SO_4}——分别为液相 Ca^{2+}和 SO_4^{2-}离子的浓度，%（重量）；

n——指数是系统温度（t，℃）的函数；

K——常数是系统温度（t，℃）及磷酸浓度［P_2O_5%（重量）］的函数见式（8）、式（9）；

$$n = 1.25 - 0.01t \qquad (8)$$

$$K = 0.46 - \frac{2.40 - \lg t}{0.912} \cdot \frac{C_{P_2O_5}}{100} \qquad (9)$$

该经验方程的定义域为：

$25℃ \leqslant t \leqslant 70℃$，

$0\% \leqslant C_{SO_4} \leqslant 10\%$，

$15\% \leqslant C_{P_2O_5} \leqslant 35\%$，

$C_{Ca} \leqslant (C_{SO_4}/2.4)$。

在 $CaSO_4$-H_2SO_4-H_3PO_4-H_2O 体系中，硫酸浓度对 $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O + 1\frac{1}{2}H_2O \rightleftharpoons CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 转化过程有显著影响，如图 8 所示[57]。

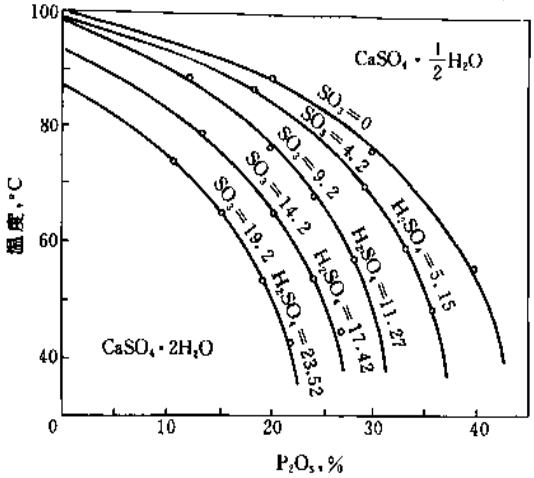


图 8　$CaSO_4$-H_3PO_4-H_2SO_4-H_2O 四元系统等硫酸浓度线

（$CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O + 1\frac{1}{2}H_2O \rightleftharpoons CaSO_4 \cdot 2H_2O$）

随着硫酸浓度的增加，$CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O + 1\frac{1}{2}H_2O \rightleftharpoons CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 的转化平衡点向降低磷酸浓度和系统温度的方向移动。在等温条件下，平衡点上液相中硫酸浓度（$\%SO_3$）与磷酸浓度（$\%P_2O_5$）呈直线关系[58]（见图 9）。

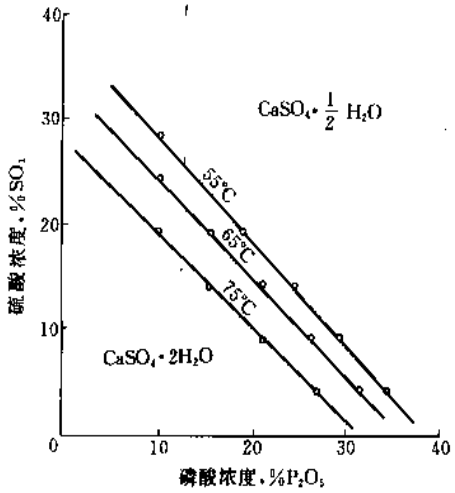


图 9　$CaSO_4$-H_3PO_4-H_2SO_4-H_2O 四元系统等温线

（$CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O + 1\frac{1}{2}H_2O \rightleftharpoons CaSO_4 \cdot 2H_2O$）

$$\%SO_3 = A \times \%P_2O_5 + B \qquad (10)$$

式中　A，B——常数值列于表 19。

表 19　常数 A 和 B 之值

温度℃	50	55	60	65	70	75	80
A	−0.944	−0.928	−0.925	−0.915	−0.901	−0.891	−0.885
B	38.0	36.4	34.7	32.9	30.2	28.2	25.4

c. 磷矿在磷酸硫酸中的分解过程 磷矿在磷酸和硫酸的混酸进行分解是液固相非均相反应过程，受在反应介面上进行的扩散过程控制。对国际上最著名的七种商品磷矿，取粒度为－200目＋240目的试样，用气体吸附法（BET法）测定其总比表面积和用空气透过法测定其外比表面积，结果列于表20[59]。外比表面积与矿样平均粒径的关系如图10所示[58]。测定结果表明沉积岩类型的磷矿，孔隙发达，质地较疏松，总比表面积都较大。而火成岩类型的磷矿，孔隙率低，质地紧密，总比表面积都很小。各种磷矿的外比表面积与其平均粒径紧密相关。研究表明：磷矿的分解速率是矿样外比表面积的函数，如图11所示[59]。而磷矿的外比表面积取决于它的粒度分布，故任何一种磷矿的最适磨细度应由试验确定。

表20 各种磷矿的比表面积，m^2/g

磷 矿	总比表面积（气体吸附法-BET法）	外比表面积（空气透过法）
摩洛哥矿	20.1	0.083
多哥矿	12.7	0.083
佛罗里达煅烧矿	13.5	0.083
瑙鲁矿	11.2	0.083
苔巴矿	7.5	0.083
菲拉博瓦矿	0.4	0.045
科拉矿	0.1	0.045
昆阳(中国云南)	8.29	
开阳(中国贵州)	5.27	
瓮福(中国贵州)	5.32	
王集(中国湖北)	1.17	
锦屏(中国江苏)	0.12	

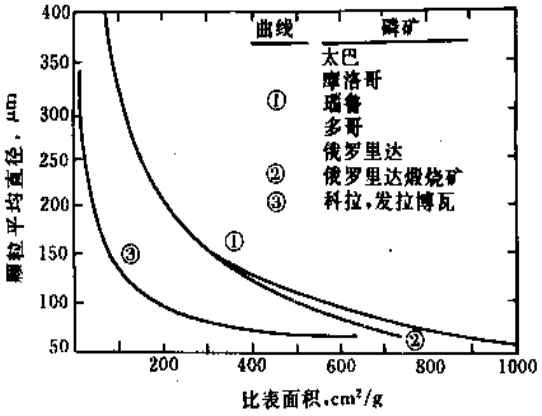


图10 外比表面积与颗粒平均直径的关系

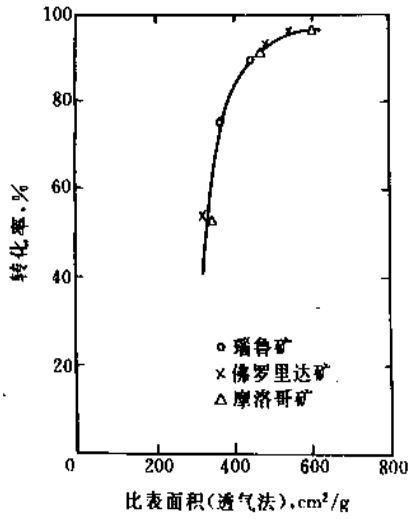


图11 外比表面积与转化率的关系

湿法磷酸生产中磷矿的分解和硫酸钙的结晶过程是同时进行的，随着液相中硫酸浓度的增高，析出的硫酸钙结晶复盖在磷矿颗粒表面上形成膜的趋势愈大，这将延缓甚至阻止磷矿分解反应的继续进行，使磷矿分解不完全，造成P_2O_5的损失。研究表明，在无晶种的情况下，溶液中硫酸钙的表观溶度积与平衡溶度积之比值大于2.5时，矿粒就会被硫酸钙形成的薄膜所包裹[60]。因此，为了使磷矿分解完全，在稳定的工艺条件下（特别是液相SO_4^{2-}浓度应保持稳定），进行分解是至关重要的。

通常使用的磷矿细度：＋160μm为20～30%，＋125μm为30～40%，＋80μm约为40%。对于反应活性较高的磷矿，其粒度可允许粗些。反之，要求粒度较细一些。

d. 硫酸钙的结晶过程 湿法磷酸生产中获得均匀、粗大、易于过滤和洗涤的硫酸钙结晶，是取得优良技经指标的先决条件。为此应将该结晶过程控制在饱和溶解度曲线和过饱和溶解度曲线之间的介稳区域内进行，以避免发生自发的核晶过程，控制晶核的生成量，促进结晶的成长。

75℃时，二水物硫酸钙的饱和溶解度曲线和过饱和溶解度曲线可分别用经验式（11）和（12）计算，其精度已能满足工程上的要求[61]。

饱和溶解度曲线为：

$$[CaO\%][SO_4\%]=Ks\div0.83 \qquad (11)$$

过饱和溶解度曲线为：

$$[CaO\%][SO_4\%]=Kss_L\div1.30 \qquad (12)$$

反应器的结晶强度（Q）可用经验式（13）计算：

$$Q=\Phi(K_{SS}-K_S) \qquad (13)$$

式中　Q——反应器的结晶强度，kg/m^3；

K_{SS}——反应溶液中CaO%和SO_4%的表观溶度积；

K_S——反应溶液中CaO%和SO_4%的平衡溶度积，在75℃时K_S的值为0.83；

Φ——结晶过程的质量传递常数，当温度为75℃，液相中含30%P_2O_5，料浆中固相容积占25%时，Φ的值等于$214kg/m^3$。

对于稳态的反应系统（指加料量、料浆含固量、液相P_2O_5和SO_4^{2-}浓度、温度和搅拌强度保持稳定），满足混合悬浮混合出料结晶系统（MSMPR）的条件，结晶过程服从McCabe定律，即结晶成长速度与晶体的粒径无关的情况下，可根据结晶粒度的测定结果，应用粒数和质量平衡原理，求得结晶晶核生成速率（B°），结晶成长速率（G）和结晶的平均粒径（$\bar{L}_{50}$）[62~66]，见式（14～17）。

$$n=n^\circ\cdot\exp(-L/G\tau) \tag{14}$$

$$B^\circ=n^\circ G \tag{15}$$

$$\bar{L}_{50}=3.67G\tau \tag{16}$$

$$M_T=\int_0^\infty k_V\cdot\rho_c\cdot nL^3\mathrm{d}L=6k_V\cdot\rho_c\cdot n^\circ(G\tau)^4 \tag{17}$$

式中　L——为结晶的粒径，μm；（对于斜方形或棒状结晶以宽度作为粒径。对聚合结晶以直径作为粒径）；

n——粒度为L的结晶的粒数密度，粒数/（$cm^3\cdot\mu m$）；

n°——晶核的粒数密度，粒数/（$cm^3\cdot\mu m$）；

G——结晶的成长速率，μm/min；

τ——停留时间，min；

$\bar{L}_{50}$——结晶的平均粒径，μm；

M_T——料浆中结晶的悬浮密度，g/cm^3；

k_V——结晶的形状系数；

ρ_c——结晶的密度，g/cm^3。

典型的结晶粒度分布曲线如图12所示。

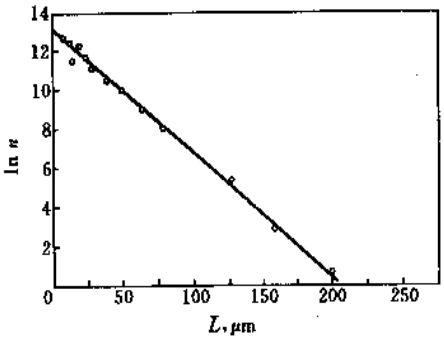


图12　晶体粒度分布

对于$CaSO_4\cdot2H_2O$结晶过程，采用磷酸二氢钙的清液及磷酸氢钙的料浆加料时，其结晶动力学的关联式如式（18～23）所示[65]。

（a）清液进料

$$B^\circ=\exp\left(34.41+\frac{-5103.2}{T}\right)C_S^{0.183}\cdot M_T^{1.017}\cdot\tau_m^{-1.964} \tag{18}$$

$$G=\exp\left(-3.03+\frac{1877.7}{T}\right)C_S^{-0.066}\cdot\tau_m^{0.403} \tag{19}$$

$$\bar{L}_{50}=\exp\left(-3.03+\frac{1877.7}{T}\right)C_S^{-0.066}\cdot\tau_m^{0.197} \tag{20}$$

（b）料浆进料

$$B^\circ=\exp\left(7.84+\frac{2890.7}{T}\right)\cdot C_S^{0.932}\cdot\tau_m^{-0.998} \tag{21}$$

$$G=\exp\left(5.03-\frac{1040.8}{T}\right)\cdot\tau_m^{-1.048} \tag{22}$$

$$\bar{L}_{50}=\exp\left(6.24-\frac{1066.3}{T}\right) \tag{23}$$

式中　C_S——液相中H_2SO_4浓度，%（重量）；

T——热力学温度，K；

τ_m——平均停留时间，min。

采用磷酸氢钙料浆作进料，研究在Ca^{2+}过剩条件下$CaSO_4\cdot\frac{1}{2}H_2O$的结晶过程，其结晶动力学的关联式，如式（24～26）所示[66]：

$$B^\circ=\exp\left(2.578+\frac{8148}{T}\right)\ [CaO]^{1.176}\cdot\tau_m^{-3.274} \tag{24}$$

$$G=\exp\left(6.094-\frac{2741}{T}\right)[CaO]^{-0.3856}\cdot\tau_m^{-0.2519}\cdot M_T^{0.2135} \tag{25}$$

$$\bar{L}_{50}=\exp\left(7.378-\frac{2794}{T}\right)[CaO]^{-0.3960}\cdot\tau_m^{0.7621}\cdot M_T^{0.2332} \tag{26}$$

Oré曾研究了以磷酸二氢钙料浆及清液作进料时，$CaSO_4\cdot\frac{1}{2}H_2O$的结晶过程，其动力学关联式如式（27，28）所示[66]：

$$B^\circ=\exp(13.1384)\cdot[SO_4]^{2.83} \tag{27}$$

$$G=\exp(2.0)[SO_4]^{-0.90}\cdot\tau_m^{-0.91} \tag{28}$$

式中　[CaO]，$[SO_4]$——分别为液相中CaO和SO_4^{2-}的浓度，%（重量）。

在生产中应选择减小晶核的生成速率（B°）、增大结晶的成长速率（G）和平均粒径（$\bar{L}_{50}$）的条件。

二水物硫酸钙结晶的粒度分布与其过滤强度具有显

著的相关性，可用以推算出过滤机的生产强度和能力。例如苔巴（Taiba）磷矿制取二水物湿法磷酸时，磷石膏的粒度分布与其过滤强度的关系如表21所示[61]。

表21 结晶粒度对过滤强度的影响

小于40μm的含量，%	<40μm / 40～80μm 结晶的比值	过滤强度，$tP_2O_5/(m^2 \cdot d)$（过滤机转速为4min/r）
40～50	0.4～0.8	5～6
30～40	0.5～1.0	6～8
20～30	0.8～1.5	8～10

由于$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$与$CaSO_4 \cdot 2H_2O$的晶型和结构相近，HPO_4^{2-}离子能对SO_4^{2-}离子进行同晶取代进入硫酸钙的结晶中，导至P_2O_5损失，称为晶间损失或共晶损失[62～65]。该取代作用随着溶液中P_2O_5浓度的提高，磷酸中第一个H^+的中和度的增加，以及反应物料加料速率的加大而相应增大。反之，随着溶液中游离硫酸浓度的增加，反应温度的提高使溶液的粘度和过饱和度均下降，料浆中硫酸钙结晶的含量适当加大，为结晶的成长提供更多的有效表面，以及适当地增大搅拌强度均可减少HPO_4^{2-}的取代。

硫酸钙的半水物和二水物之间的转化过程对半水物流程和再结晶流程的生产工艺都至关重要。半水物吸水转化为二水物的条件是溶液中硫酸钙的浓度对半水物结晶而言是不饱和的溶液，半水物结晶在其中进行溶解，但对于二水物结晶而言它是过饱和溶液，从溶液中析出二水物结晶。该转化过程的速率是磷酸浓度、硫酸浓度和系统温度的函数。研究表明：在给定的磷酸浓度和温度下，随着硫酸浓度的变化结晶的转化速率有一最大值，随着温度的提高，结晶转化速率的最大值向降低硫酸浓度的方向移动，同时发现结晶粒径（a）与其成长速度（da/dt）之乘积为常数，如式（29）所示[70]。表明结晶的颗粒愈细其成长速度愈快，反之亦然。

$$a * da/dt = k \tag{29}$$

杂质离子对半水物转化为二水物的速度也有显著影响，HF能加速转化过程。SiO_2能与HF反应生成H_2SiF_6，Al^{3+}离子能与HF生成AlF_6^{3-}，从而消除了HF对转化速度的影响[71]。锶及镧族元素能与半水物硫酸钙结晶形成固熔体，使转化速度显著降低[72]。

添加烷基苯磺酸等表面活性剂能使半水物硫酸钙的介稳区向低温方向移动，并对二水物的晶核生成起抑制作用，利于获得均匀，粗大的二水物结晶[73,74]。

使用结晶改进剂控制核晶过程的速率，还可调节不同晶面的成长速率改变结晶的形状和大小，从而提高其过滤性能。常用的添加剂有：活性SiO_2、铝酸盐，烷基磺酸盐，烷基苯磺酸盐，有机胺等[75]。

采用半水物流程制取高浓度磷酸时，为了避免在过滤、洗涤和湿法排渣过程中发生水合反应而形成垢物，堵塞设备和管线，可采取添加结晶稳定剂，但这种添加剂的组成和用法均属专利保护范畴[76]。

（2）湿法磷酸的生产工艺流程　湿法磷酸的生产工艺是按照所生成硫酸钙结晶的不同水合物来进行分类：即二水物法（DH）、半水物法（HH），半水物再结晶稀酸法（HRC），二水-半水物法（DH/HH）和半水-二水物浓酸法（HDH）。后三种方法统称为再结晶法。通常又以专利公司的名称来命名其生产流程[77～79]。

目前世界上较普遍采用的流程有：

（a）二水物法（DH）　普莱昂Ⅳ型流程（Prayon Mark Ⅳ process）[80]、雅可布斯-道尔科Ⅰ流程（Jacobs-Dorrco Ⅰ process）[81～83]、罗纳-普朗流程（Rhône-Poulenc process）[84]、罗纳-普朗两槽流程（Rhône-Poulenc dilpo process）[85,86]、斯温森等温反应器流程（Swenson isothermal ractor process）[87,88]、西阿普流程（SIAPE process）[89,90]、诺斯克-赫特罗流程（Norsk Hydro process）[91]等。该法的各种流程图列于图13至图19中。

二水法的主要工艺条件为：成品磷酸浓度为28～30%P_2O_5、液相游离硫酸（SO_3）浓度为25～45g/L、反应温度为75～85℃、停留时间为4～8h、料浆液固比（重量比）为2.0～3.0、P_2O_5得率在96%左右。

（b）半水物法（HH）　此法能直接制得浓度较高的磷酸，如诺斯克-赫特罗半水物流程（Norsk Hydro hemihydrate process）[91～94]奥克西半水物流程（Oxy hemihydrate process）[75,95]等。参见图20和图21。

半水物法的主要工艺条件为：成品磷酸的浓度为38～50%P_2O_5，一般为40～45%P_2O_5。为了获得粗大，稳定的半水物结晶，关键在于控制磷矿溶解槽内液相中的

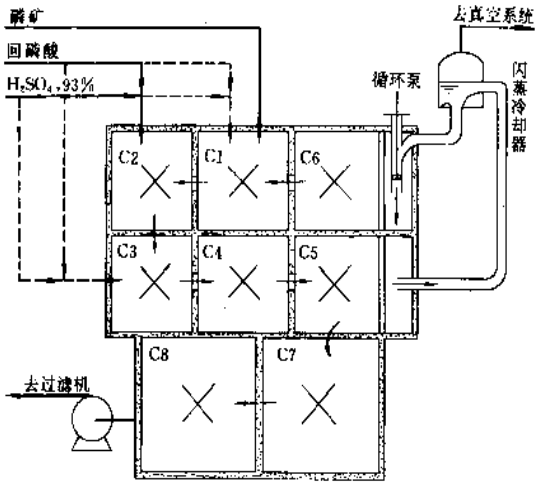


图13 普莱昂Ⅳ型流程

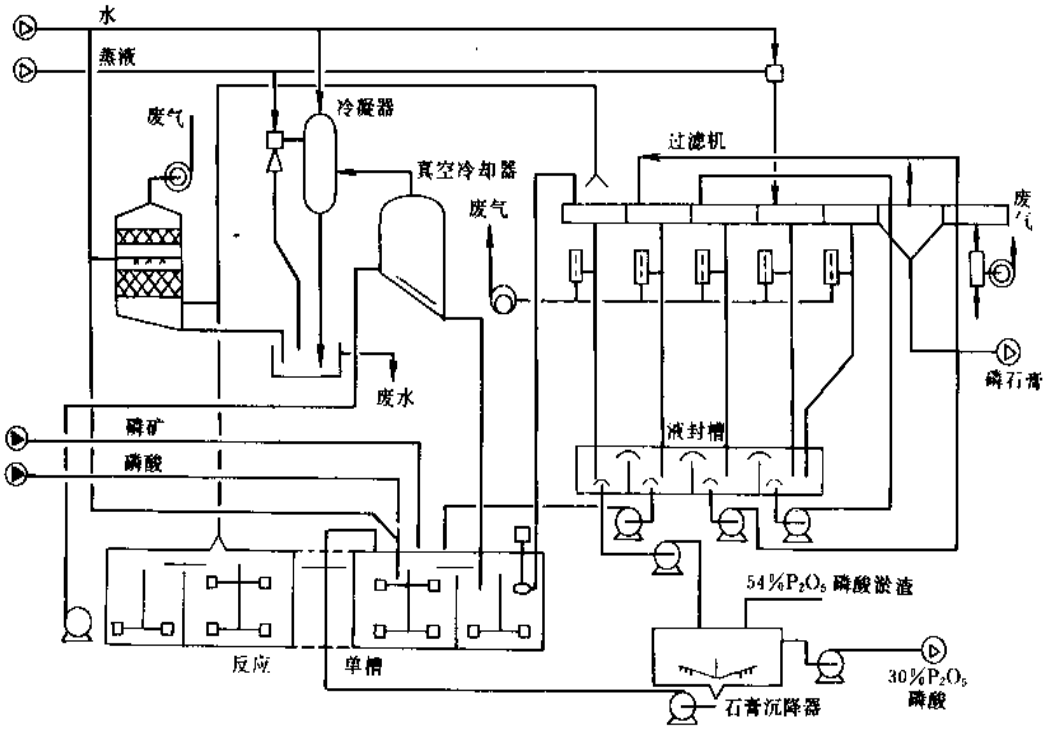


图14　雅可布斯-道尔科Ⅰ流程

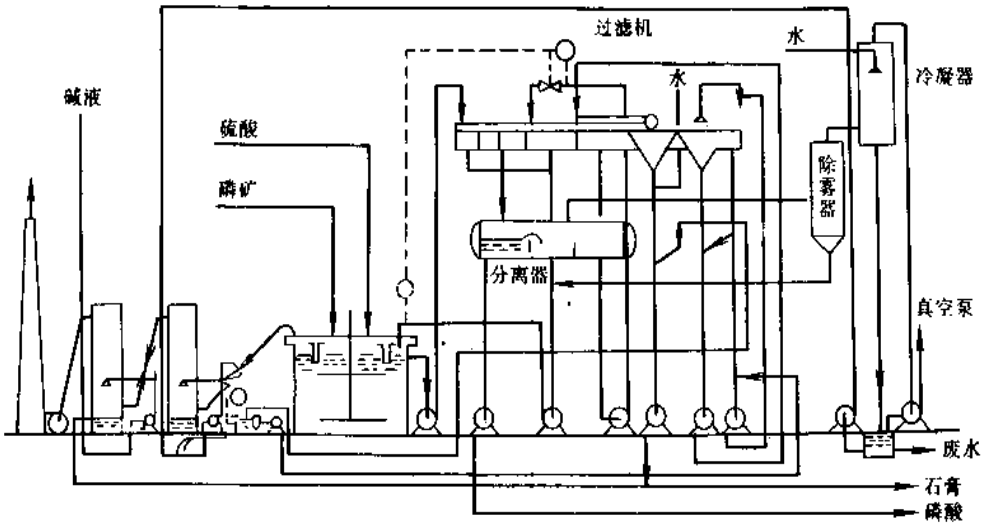


图15　罗纳-普朗流程

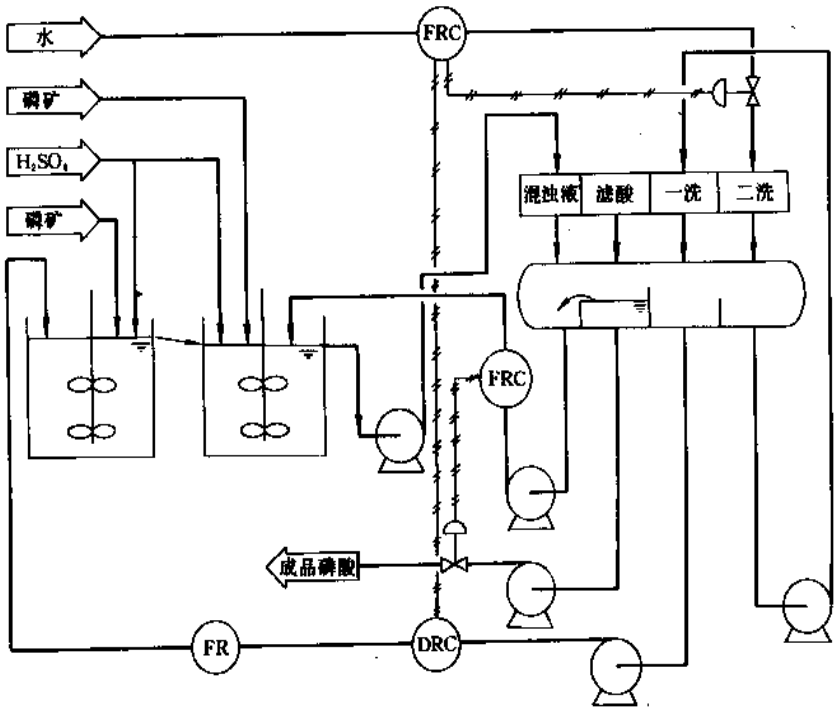


图16 罗纳-普朗两槽流程

FR-流量记录器；FRC-流量记录控制器；DRC-数据记录控制器

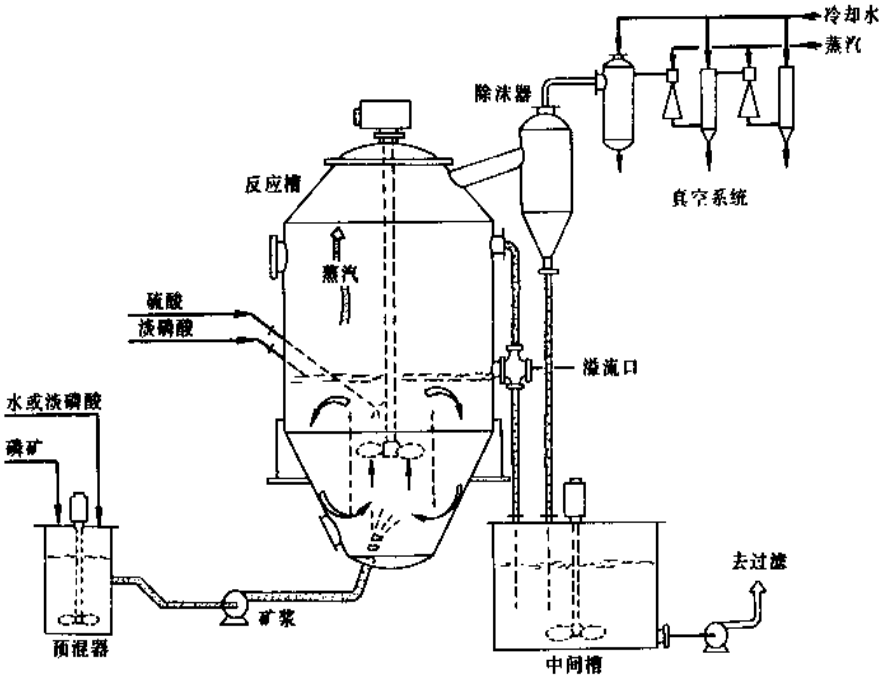


图17 斯温森等温反应器流程

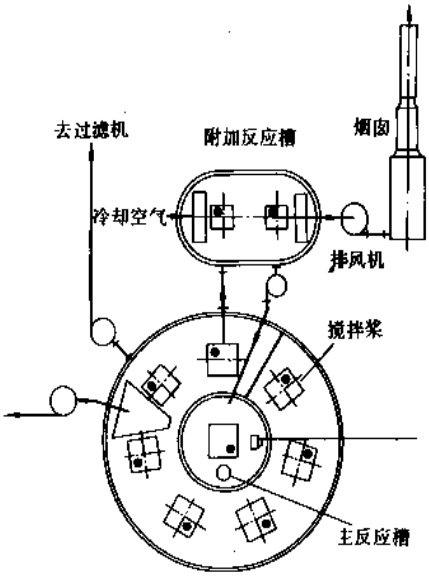


图18 西阿普流程

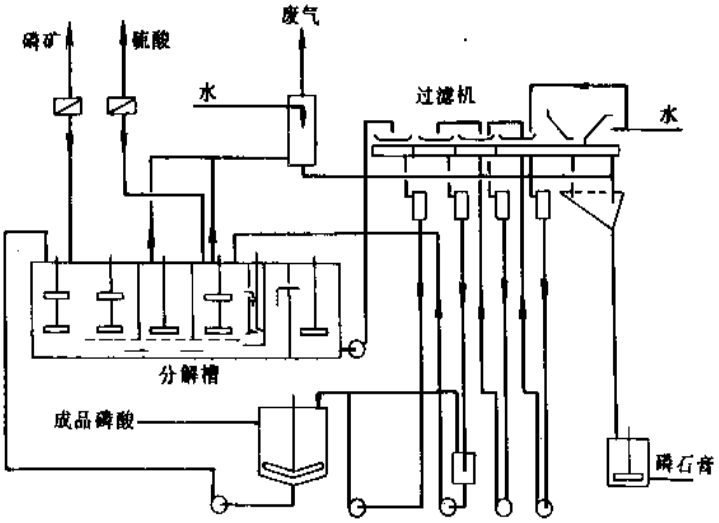


图19 诺斯克·赫特罗流程

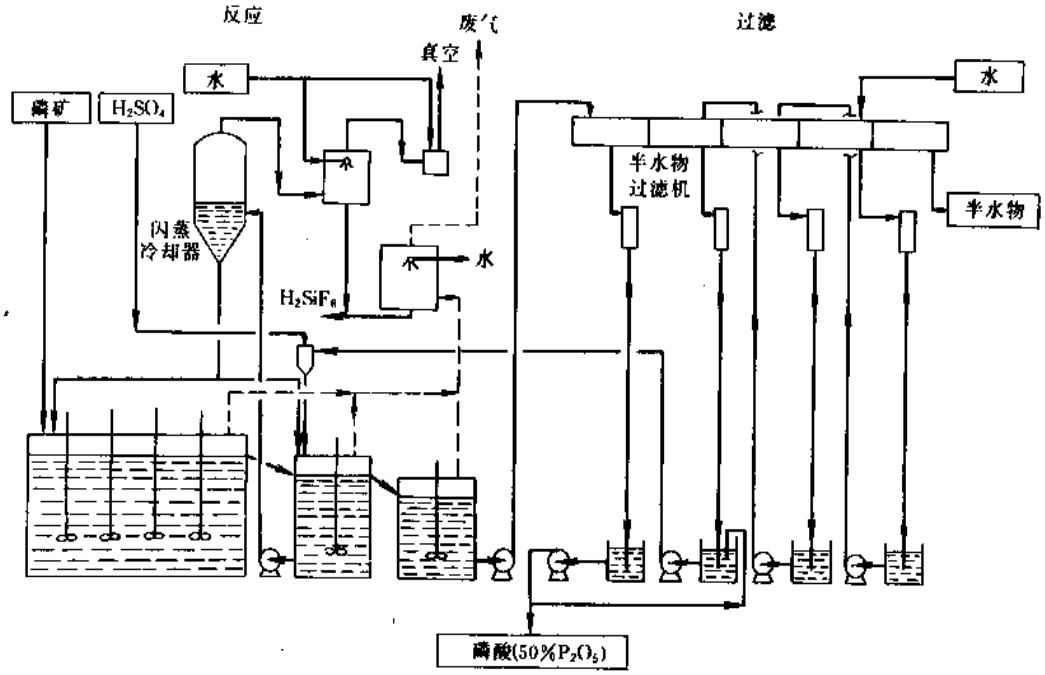


图20 诺斯克-赫特罗半水物流程

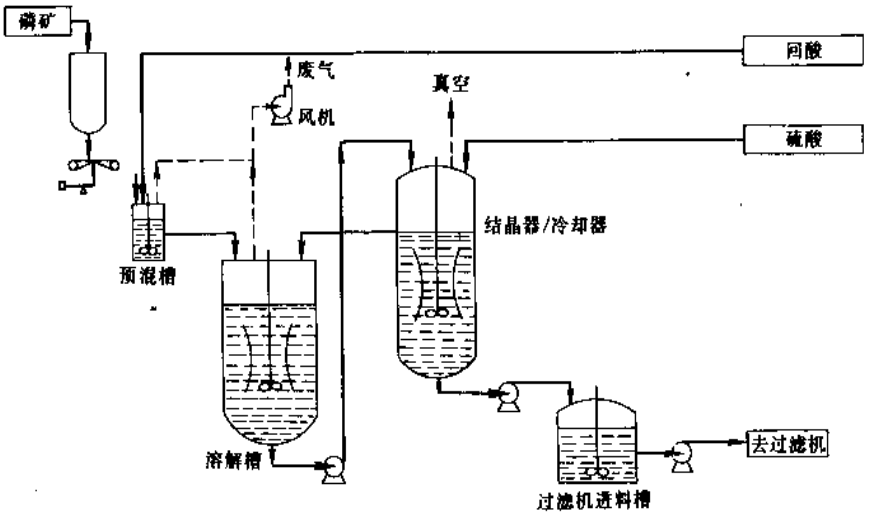


图21 奥克西半水物流程

SO_3/CaO 的分子比应<1，即处于硫酸不足的条件下进行磷矿的分解和半水物硫酸钙的结晶过程。加入磷矿溶解槽内的硫酸量约为硫酸总用量的90%，槽内液相中的 SO_3 浓度在10～20g/L，其余约10%的硫酸补加至结晶槽内。反应温度为85～110℃，停留时间为4～6h，料浆液固比（重量比）为3.0～4.0，P_2O_5 得率较低，仅94%左右。

(c) 半水物再结晶稀酸法（HRC） 先制得半水物结晶然后再结晶成为二水物，经过滤获得30～35%P_2O_5 的磷酸。如日产H流程（Nissan H process）[96,97]和日本钢管公司半水-二水再结晶流程（NKK HRC process）[98～100]等。见图22和图23。

半水物再结晶稀酸流程的主要工艺条件为：半水和二水系统中磷酸浓度相同，均为30～35%P_2O_5。首先在

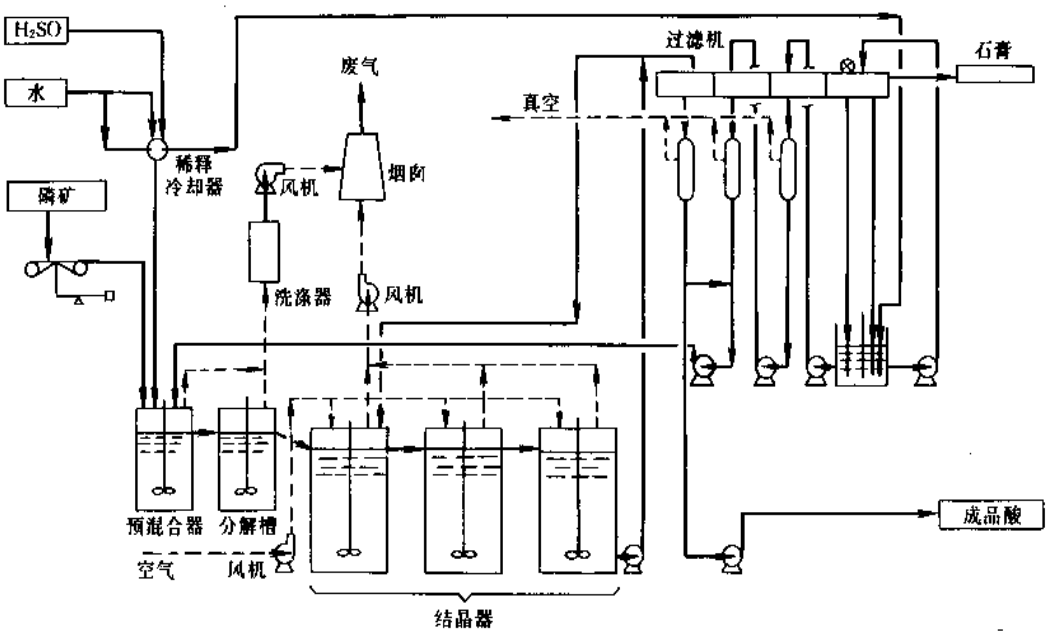


图22 日产H流程

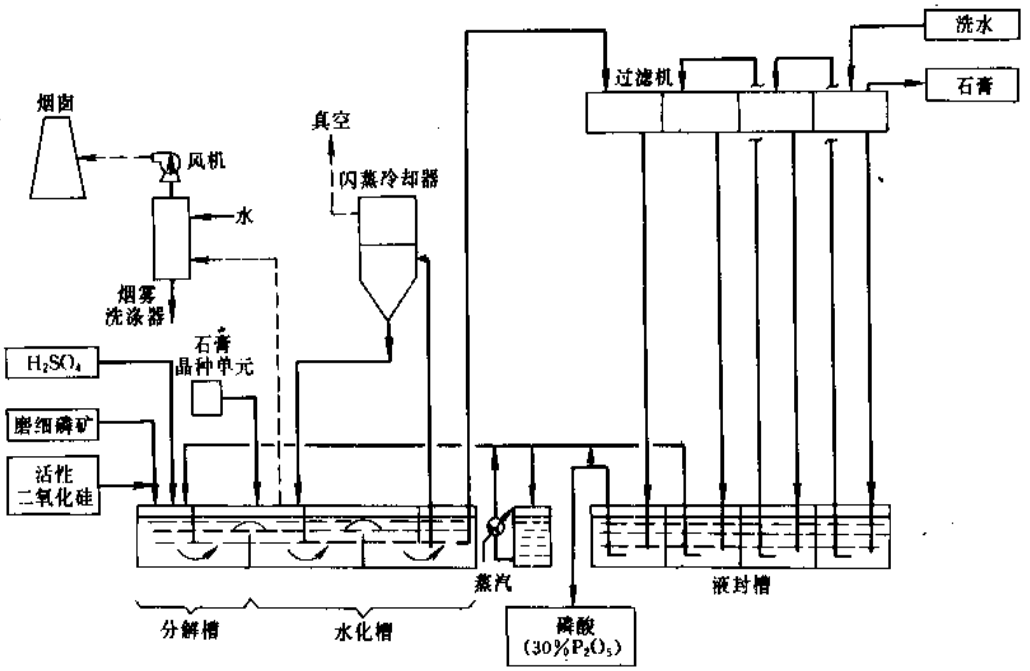


图23　日本钢管公司流程

80～100℃温度下获得硫酸钙半水物结晶，然后将料浆送入二水系统的再结晶槽内，在有回浆提供晶种的条件下冷却至50～65℃，使$CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$结晶转化为$CaSO_4 \cdot 2H_2O$结晶，采用一段过滤分离磷石膏。有的专利技术还应用添加活性硅胶等添加剂促进再结晶过程。P_2O_5的总得率可达98%左右。磷石膏的质量纯净。

(d) 二水物-半水物法（DH/HH）　在较高的磷酸浓度（30～35%P_2O_5）下分解磷矿生成二水物结晶，用沉降离心机或过滤机分离取出成品酸，滤饼不洗涤直接加入转化系统中转化成为半水物，再经过滤分离和造粒。如中央玻璃公司-普莱昂流程（C、G、C-Prayon process或Central-Prayon process）[101]。见图24。

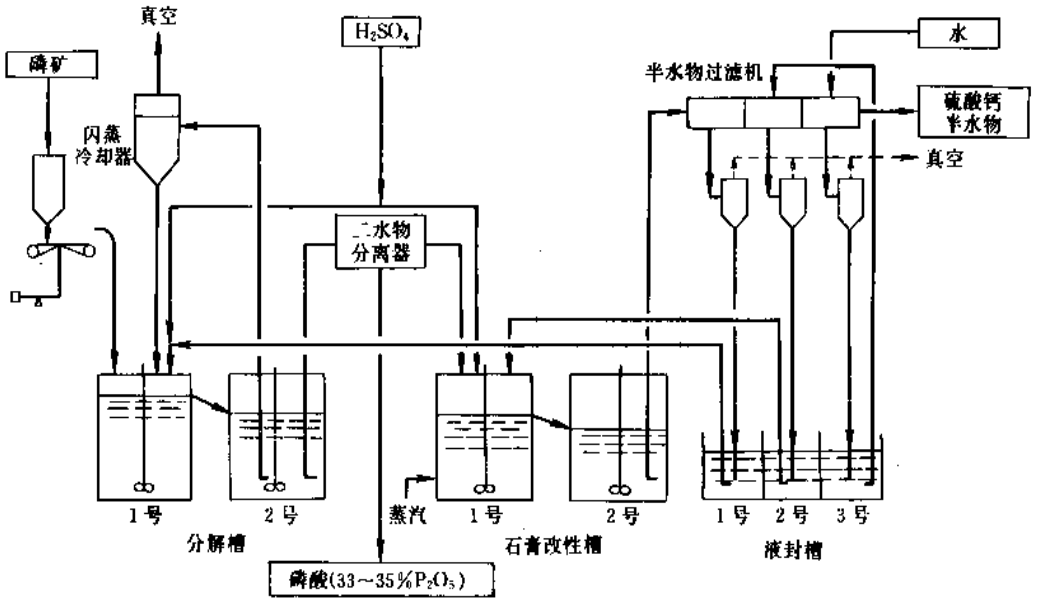


图24　中央普莱昂流程

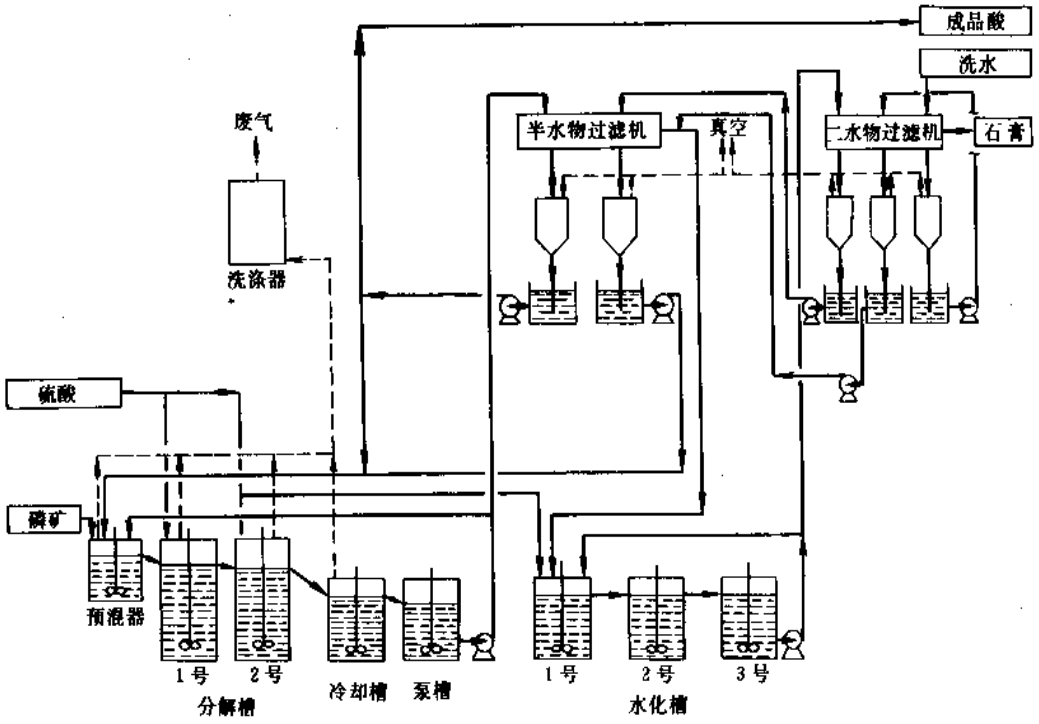


图25 日产C流程

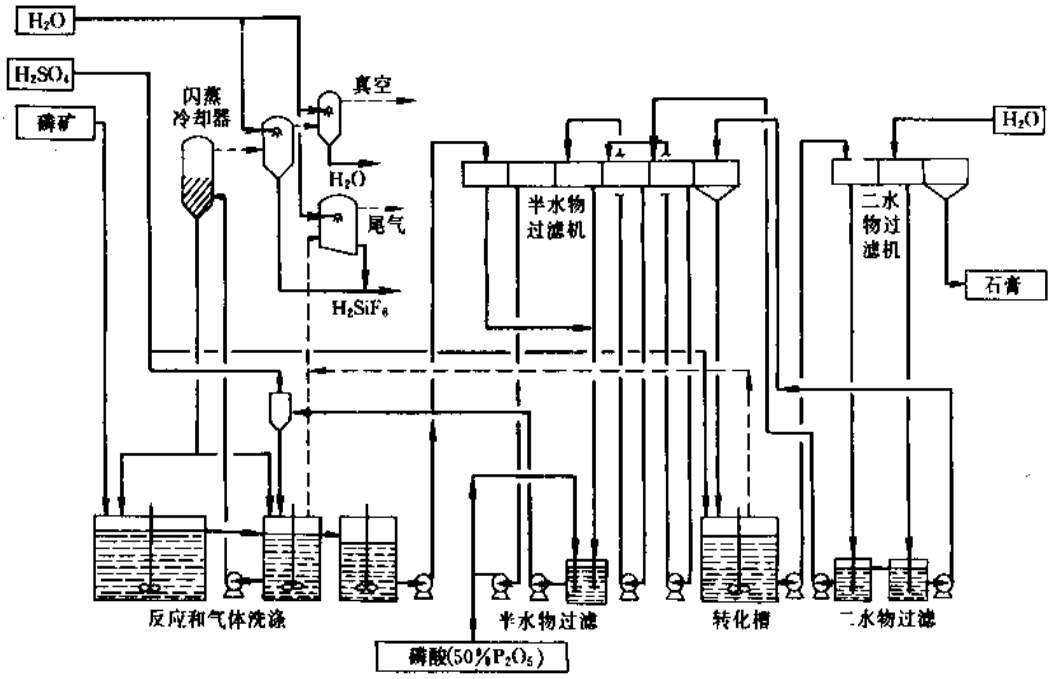


图26 诺斯克-赫特罗半水物-二水物流程

二水-半水法的主要工艺条件是在二水系统中反应温度约为70℃，停留时间约为4h，液固比为2.3左右，磷酸约含35%P_2O_5，H_2SO_4<1.5%。在半水系统中结晶的转化条件为液相P_2O_5浓度在20～30%，H_2SO_4 10～14%，液固比约为2.5，用直接蒸汽加热使转化温度保持在约85℃，转化时间约为1h。所副产较为纯净的半水物硫酸钙在盘式造粒机中喷洒少量石灰乳成球后，可作为水泥缓凝剂或其他建筑原料。P_2O_5总得率可达98～99%。

(e) 半水物-二水物浓酸法 (HDH)　首先将半水系统中制得的料浆进行第一段过滤，获得含P_2O_5 40～50%的浓磷酸，滤饼经洗涤、再浆后加入二水系统中进行再结晶，并使P_2O_5的得率提高。最后进行第二段过滤、洗涤，获得较为纯净的二水物硫酸钙，可作为建材原料。如日产C流程 (Nissan C process)[102,103]和诺斯克-赫特罗半水物-二水物流程 (Norsk Hydro HDH process)[104～106]等，参见图25和图26。

半水物-二水物浓酸法的主要工艺条件：为了同时获得P_2O_5>40%的高浓度成品磷酸，高的P_2O_5得率和高质量的附产磷石膏，采用二段过滤。半水系统中所采用的工艺条件与半水物法相近，磷酸浓度为40～50%P_2O_5，液相中SO_3/CaO的摩尔比<1，反应温度为100±5℃，反应时间约2h。磷酸料浆经过滤获得成品酸，滤饼经洗涤、再浆后加入二水系统中转化为二水物硫酸钙，二水系统中液相的磷酸浓度为10～25%P_2O_5，硫酸浓度为5～15%，转化温度为60～70℃，停留时间亦为2h左右。料浆经第二段过滤获得高质量的副产磷石膏。P_2O_5总得率可达98.5%左右。

各种流程路线的优缺点列于表22[81]。

任何一种湿法磷酸的生产工艺均须具有下列六个基本工序。

(a) 磷矿的磨碎　将磷矿研磨至所需的细度（干磨或湿磨）。或磷矿经富集处理，精矿细度已符合要求，无需再设置磨矿系统。

(b) 反应系统　在激烈搅拌和料浆高速循环的条件下进行硫酸分解磷矿的反应。

(c) 料浆的冷却　采用鼓风冷却或真空闪蒸冷却方法，移除硫酸稀释热和反应热，使料浆温度保持在适宜的范围内。

(d) 料浆的过滤　普遍采用具有逆流洗涤的真空过滤机分离磷酸和硫酸钙结晶。

(e) 回磷酸系统　将洗涤液和部分滤液配制成回磷酸返回反应系统，以维持反应料浆所需的液固比。

(f) 含氟废气的吸收系统　对生产过程所逸出的氟化物进行吸收，使符合环保规定。

表22　各种流程路线的优缺点

流程路线	优点	缺点
二水物 (DH)	设计简单 矿种可以改变 工艺成熟 操作和停车方便 只需普通不锈钢 磷矿可以湿磨	酸含有较多的Al和F 生产28～30%P_2O_5磷酸 需要蒸汽进行蒸发 收率为95%左右 可能需要磨矿 需要30%P_2O_5磷酸的贮槽和蒸发器 蒸发前后有继沉淀 生产商品酸需要澄清
半水物-再结晶 (HRC)	一段过滤 对沉积型磷矿工艺成熟 生产纯石膏 97%的较高收率 30～32%P_2O_5较高浓度的磷酸 硫酸用量较低 过滤面积小	需要将矿磨得较细 需要稀释硫酸 用火成岩型磷矿时再结晶困难 需要大的再结晶容积 可能溶解较多的部分可溶性杂质 需要32%P_2O_5磷酸的贮存和蒸发 蒸发前后有继沉淀 生产商品酸需要澄清 不可以用矿浆进料，但可以使用湿矿 需要高级建造材料

续表

流程路线	优点	缺点
二水物-半水物 (DH/HH)	矿种可以改变 工艺成熟 生产纯半水物 较高的得率（98%） 较高浓度的磷酸（>32～33%P_2O_5） 较低的硫酸用量	两段酸分离，开工率低 投资费用高 转化需要蒸汽 需要35%P_2O_5磷酸的贮存和蒸发 蒸发前后有继沉淀 生产商品酸需要澄清 不可用矿浆进料 洗水比低 需要半水物最后再水化成石膏 工厂规模最大限于500t/d 通常需要磨矿 溶解的杂质较多 设计和停车均要仔细 需要高级建造材料
半水物 (HH)	一段过滤 直接生产浓磷酸（40～50%P_2O_5） 生产的磷酸较纯（低SO_4、Al和F） 不需贮存中间产物 继沉淀量不多，澄清简单 可用粗矿 操作方便	迄今工业上只用过有限的矿种 生产50%P_2O_5酸需要较大过滤面积 晶格中磷损失大，收率低（92%） 产生的半水物不纯 洗水流量有限 不可用矿浆进料 不能用湿矿生产50%P_2O_5酸 需要较高级的合金 设计和停车均须仔细 过滤机满溢会造成较大损失 硫酸用量对总收率异常敏感 不能使用稀硫酸
半水物-二水物 (HDH)	直接生产浓磷酸（46～52%P_2O_5） 生产的磷酸较纯（低SO_4、Al、F） 继沉淀量不多，澄清简单 可用粗矿 操作方便 硫酸用量非常低 得率高（>98.5%） 洗涤比半水物和二水物-半水物流程多 产生的石膏较纯 再结晶槽可作为半水物过滤机 损失酸液的捕集槽	两段过滤，开工率低 用二水物过滤机的滤液洗涤半水物滤布 用火成岩型磷矿时再结晶困难 迄今工业上只用过有限的矿种 需要较高级的合金 设计和停车均须仔细 需要较大反应/再结晶容积 不能用矿浆和生产50%P_2O_5磷酸 有机物在过滤机间循环

对于某些生产流程还可能具有如下的生产工序。

(a) 提高成品磷酸浓度的装置。

(b) 再结晶系统。将硫酸钙的结晶由半水物转化为二水物或将二水物转化为半水物。回收的P_2O_5返回反应系统，滤饼经处理后或直接作副产品使用。

a. 磷矿的磨细 用硫酸分解磷矿是多相反应过程，反应只能在矿粒的表面上进行。对于形状相似的矿粒，单位重量磷矿的外表面积与其粒径呈反比，即粒径缩小10

倍，单位重量磷矿的外表面积增大10倍。由于磷矿原料的组成和结构的不同，其反应活性也各异，在湿法磷酸生产中所用磷矿的细度原则上应与其特性和选用的生产工艺流程相匹配。世界上各主要商品磷矿的粒度组成和某些生产工艺流程对各种磷矿的细度要求，可参阅有关专著[107]。若其细度不能满足要求，必须进行磨碎。

一般而言，矿石的密度愈大、结构愈均匀，就愈难磨碎，能耗也愈高。磷矿用球磨或棒磨进行湿法磨碎所需的能耗，可用拜德定律(Bond's Law)计算，如式(30)所示：

$$W=10W_i\ (P^{-\frac{1}{2}}-F^{-\frac{1}{2}}) \qquad (30)$$

式中　P 和 F ——分别表示产品和原料有80%通过筛网的孔径，μm；

W_i ——"功指数"(work index)，定义为将无限大粒径的原料破碎至80%通过100μm筛所需的理论功。

某些磷矿实测的拜德功指数列于表23。

表23　某些磷矿的拜德功指数[107]

矿　种	W_i kW·h/t	矿　种	W_i kW·h/t
佛罗里达高硅矿	18.5～20.0	突尼斯矿	17.5～18.7
南非矿	32.0	塞内加尔矿	12.4
佛罗里达精矿	15.0	摩洛哥矿	12.5
佛罗里达砾石矿	17.5～18.2	煅烧北卡罗来纳矿	13.7

对于相同的磷矿原料和相同类型的磨机，干法磨碎的功指数是湿法的1.3倍。加之湿磨工艺还能节约干燥所需的燃料和电能，减少粉尘的污染。湿磨工艺日益被广泛地应用。必须指出，在湿法磷酸生产中，采用磷矿湿磨及矿浆进料，有节能和减少污染等优点，但要注意总系统的水平衡。

在磨机选择方面，对大型生产装置宜选用球磨或棒磨，它们既可用于干磨也可用于湿磨。对于采用干法磨矿的中、小型生产装置，亦可选用灵活性高、弹性较大的环辊式(亦称摆锤式)或辊式磨机。如美国的雷蒙磨(Raymond)、英国的布雷德莱磨(Bradey)、法国的斯泰因、罗贝克磨(Stein Roubaix)、联邦德国的茵杜特克磨(Indutec)和勒舍磨(Loesche)。

b. 反应系统　反应系统的功能在于获得尽可能高的磷矿分解率和制得具有高的稳定性能，颗粒均匀粗大易于过滤和洗涤的硫酸钙结晶。对于二水物生产工艺，反应系统既可采用多槽串联，也可采用单槽或多格单槽，后两种槽型的反应系统是近年的发展成就。对于半水物和再结晶生产工艺，为了满足工艺控制的要求，必须采用多槽反应系统。

反应槽的生产强度随磷矿原料的特性和生产工艺的不同而有较大差异。就二水物工艺而言，一般为0.33～0.67tP_2O_5/[m^3(有效容积)·d]，相当于1.5～3.0m^3(有效容积)/(tP_2O_5·d)。通常取0.5tP_2O_5/[m^3(有效容积)·d]，并按此进行放大。

反应槽的结构是采用钢或混凝土外壳，内衬橡胶或玻璃钢，再衬碳砖或石墨板。反应槽内设置的搅拌器是实现工艺参数的准确控制和获得优良技术经济指标的关键装置之一，因而受到极大的关注，并得到不断地改进和提高[108]。

搅拌器所消耗的功率如式(31)所示：

$$P=\rho\cdot N_P\cdot n^3D^5 \qquad (31)$$

式中　P ——搅拌器轴所消耗的功率，W；

ρ ——料浆的密度，kg/m^3；

N_P ——功率准数；

n ——搅拌器转速，r/s；

D ——桨叶直径，m。

根据湿法磷酸多年生产实践的经验，搅拌器的放大可按单位料浆容积所需的搅拌功率(W)为一常数作为放大准则，如式(32)所示：

$$W=P/V=\rho\cdot N_P\cdot n^3\cdot D^5/kD^3=Kn^3D^2 \qquad (32)$$

随着搅拌器性能的不断改进，单位料浆容积所消耗的功率W的数值，已经逐步地降低至0.25～0.45 kW/m^3。

普诺切门混合设备公司(Prochem Mixing Equipment)开发成功的水翼式搅拌器，其攻角为定值，功率准数为0.3～1.0。用于湿法磷酸生产有两种型号：Maxflo Mark Ⅱ为铸造厚叶片；Maxflo Mark Ⅲ为固定或可拆卸式的构件组成。

鲁宾公司(Robin Industries)与罗纳、普朗公司(Rhône Poulenc)合作，不断改进用于大型单桨反应槽的搅拌器，其循环倍数可约达600，槽内料浆约每隔8s循环通过桨叶一次，使槽内任一区域内的液相SO_4^{2-}浓度差小于1.5g/L。最近又采取加大桨叶直径(D)，使其与反应槽直径(T)之比值(D/T)$\geqslant\frac{1}{3}$，并相应地降低转速(n)，从而使单位料浆容积所需的功率(W)，降低至0.23～0.28kW/m^3。

莱宁公司(Lightnin)与普莱昂公司(Prayon)合作开发成功Prayon-Lightnin A-310型或称为3PHT型搅拌器，它具有混合和消泡功能，而且能耗也很低。

关于搅拌器的材质，对于二水物生产工艺一般选用316L、317L、Uranus B6、Alloy20等型号的不锈钢。对于半水物工艺一般采用高镍铬合金，如Hastelloy C、

Hastelloy G、Illium W 等。

硫酸分解磷矿的化学反应属放热过程，通常以 93～98%H_2SO_4 为原料时，硫酸的稀释热占 70%左右。该稀释热随原料硫酸和磷酸的浓度不同而变化，参见图 27。

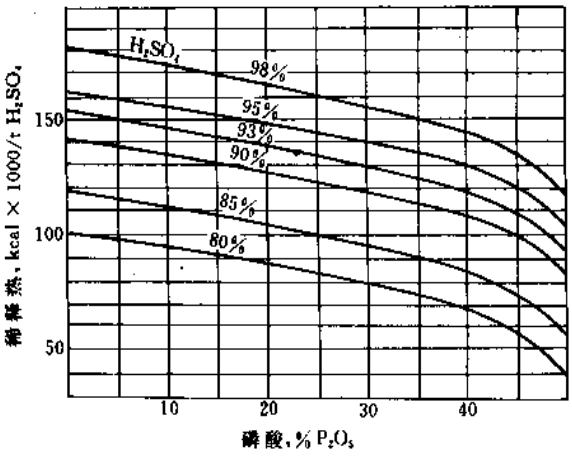


图 27 硫酸和磷酸浓度对稀释热的影响

1kcal=4.1868kJ

为了使反应系统在适宜的温度范围内进行，必须移除部分热量。根据大量测定的统计结果，对于二水物生产工艺需移除的热量为 7.960×10^6kJ（1.90×10^5kcal）/ tH_2SO_4。对于直接制取高浓度磷酸的半水物工艺和再结晶工艺流程，需移除的热量随成品滤酸的浓度提高而降低，即需移除的热量与滤酸浓度呈反比。

移除反应热的方法有两种：鼓风冷却和真空闪蒸冷却。两种冷却方法的电耗虽然相近，但由于鼓风冷却的效果受周围环境的温度和湿度的影响很大，同时含氟尾气量大，处理装置和运行费用高，对环境的污染也较大。适用于鼓风冷却方法的单系列最大规模为 500～600tP_2O_5/d，规模过大时由于冷却表面积与反应容积之比相应缩小，难以达到预期的冷却效果。

真空闪蒸冷却不受周围环境温度和湿度的影响，无需对排放物进行处理，对环境的污染少，因而应用日益普及。该法不足之处是在设备和管线内会发生结垢，需定期洗清。结垢速度随真空冷却器料浆进出口的温差（Δt）的增大而加速，清洗周期亦随之缩短。为了延缓甚至能防止料浆在真空闪蒸冷却系统中产生结垢，料浆在真空冷却器进出口处的温差（Δt）宜控制在 2℃左右，相应的料浆循环量约为 $15m^3/(h\cdot tP_2O_5\cdot d)$。因而需要大扬量的循环泵。普莱昂公司开发成功的低位真空冷却系统，循环泵的扬程只需 2m 左右，显著地降低能耗，增强了装置运行的可靠性，以及延长了清洗和检修周期[80,109,110]。

c. 过滤系统 反应系统所制得的磷酸料浆中，固相是以硫酸钙结晶为主。此外还含有酸不溶物、未反应的磷矿以及从液相中重新析出的氟硅酸盐和氟化物等固体杂质。通常采用真空过滤将固相分离后获得磷酸产品。过滤系统所追求的目标是：(a) 获得尽可能洁净的滤酸；(b) 获得尽可能高的水溶性 P_2O_5 的回收率（通常以洗涤率表示）；(c) 尽可能地避免滤酸被稀释，即滤酸的 P_2O_5 浓度与料浆液相中的 P_2O_5 浓度之间的差值尽可能地小；(d) 投资省，装置的可靠性和运转率高。

采用真空过滤分离磷酸料浆时，可将滤饼作为具有多孔毛细管通道的介质考虑，液体通过毛细管时呈层流状态，服从泊肃叶方程（Poiseuille's equation），如式（33）所示：

$$\frac{dV}{Ad\theta}=\frac{P}{\mu[\alpha(W/A)+\gamma]} \tag{33}$$

式中 V——滤液的体积；

A——过滤面积；

θ——过滤时间；

P——推动力，即滤层的总压力降；

μ——滤液的粘度；

W——滤饼中干固相的重量；

α——滤饼的平均比阻力；

γ——单位面积滤布的阻力。

滤饼的平均比阻力是总压力降的函数，如式（34）所示：

$$\alpha=\alpha' P^S \tag{34}$$

式中的 α' 为一常数。对于不可压缩的滤饼指数 S 为零，即滤饼的平均比阻力与压力无关。对于极易压缩的滤饼指数 S 等于 1。

对于连续真空过滤机，A 为处于真空下的过滤区面积，A_t 为单位时间内通过的总面积，则有效过滤时间 $T=A/A_t$。通常滤布的阻力 γ 与滤饼的阻力相比可忽略不计，故单位时间所收集的滤液体积 v（$v=V/T$），可用式（35）计算：

$$v=k\ (P/T)^{1/2}\cdot A \tag{35}$$

从式(35)可知过滤机的生产能力与真空度的平方根成正比，与过滤周期的平方根成反比。

过滤机是湿法磷酸生产装置中机械结构最复杂、在价格上最昂贵约占二水物法装置总投资的 50%左右的设备，其重要性显而易见。有三种类型的真空过滤机可供选用[111]。

(a) 橡胶带式过滤机 胶带一般是用聚酯纤维增强的苯乙烯-丁二烯橡胶(styrene-butadiene rubber)或天然橡胶制成。为了延长使用寿命在胶带与真空室之间设置可更换的摩擦带。对大型带式过滤机的胶带不采用托滚而是采用空气垫支托。带式过滤机最重要的优点之一是

反回侧胶带与滤布可完全分开，这就能彻底地清洗滤布。对于设置两段真空过滤的再结晶流程，第一段过滤宜选用带式过滤机，理由是带式过滤机除能完成第一段硫酸钙结晶的分离任务外，还兼有作为再结晶系统计量器的功能。世界上带式过滤机的主要生产厂家有：艾姆科（Eimco）、德尔科（Delkor）、帕里维斯（Parnevis）和菲利普（Philip）等公司。目前用于湿法磷酸生产上最大的带式过滤机为带宽4.2m，过滤面积110m²。

(b) 倾复盘式过滤机（tilting pan filter）　它是由排列呈环状的多个梯形滤盘所组成，盘内铺设滤布，每只滤盘均用软管或回转接头与中央错气盘相联。滤盘在公转时通过错气盘依次地与预滤、过滤和各次洗涤的分离器和排酸管相接通，完成过滤和滤饼的洗涤作业后借机械方法使滤盘自转同时完成吹气排渣和冲洗滤布诸过程。周而复始地循环作业。其生产厂家有：布尔德-普莱昂（Bird-Prayon）和艾姆科（Eimco）。最大型号（30E）的倾复盘式过滤机达254m²。

(c) 转台式过滤机（UCEGO Filter）　它的过滤表面为环形转盘，外周有能随盘转动的橡胶带构成边缘，内周为固定在转盘上的金属挡板，转盘分为若干个扇形区，上面覆盖多孔滤板，下接锥形集液箱，箱底用倾斜管线与中心错气阀及真空系统相联。滤饼是采用螺旋卸料，其后再用高压水冲洗掉滤布表面厚5mm左右的残渣，并完成对滤布的清洗和再生。该机能高速运行，过滤强度也最高。故新建的大型湿法磷酸装置均选用此种过滤机，最大型号的转台式过滤机面积达307m²。生产厂商为罗纳-普朗（Rhône-Poulenc）。

滤布通常采用热定型的单丝聚丙烯或单丝聚酯滤布，织法视二水法或半水法的生产工艺而异。寿命一般为2～3个月。

磷矿中的氟在反应槽内生成碱金属的氟硅酸盐，Na_2SiF_6和K_2SiF_6在磷酸中的溶解度对P_2O_5浓度和温度都非常敏感，如图28所示。

氟硅酸盐析出时会引起设备和管线的结垢。在磷酸装置中对结垢最为敏感的就是过滤系统，热的滤酸进入处于真空状态下的滤盘和管线系统时，由于水蒸汽闪急蒸发的吸热效应，使酸液骤冷，氟硅酸盐从酸中析出在错气盘、管线、液封槽甚至酸泵内产生结垢。将反应料浆经历一段时间的熟化，使液相温度和过饱和度降低，可适当减轻结垢，例如普莱昂流程（Prayon Mark Ⅳ）中，用于熟化的容积约占反应系统总容积的1/3。据报道还可从错气盘向真空系统中通入适量蒸汽，抑制滤酸的闪急蒸发降温作用，以延缓结垢。采用上述措施时若控制不当可能会使滤酸被稀释。因此，大多数工厂仍采用每天停车用热水清洗2h或每隔7～10d停车清洗8h。实践表明用35℃的热水清洗，垢物的溶解速度约为1mm/h，并随水温的上升而略有增加。

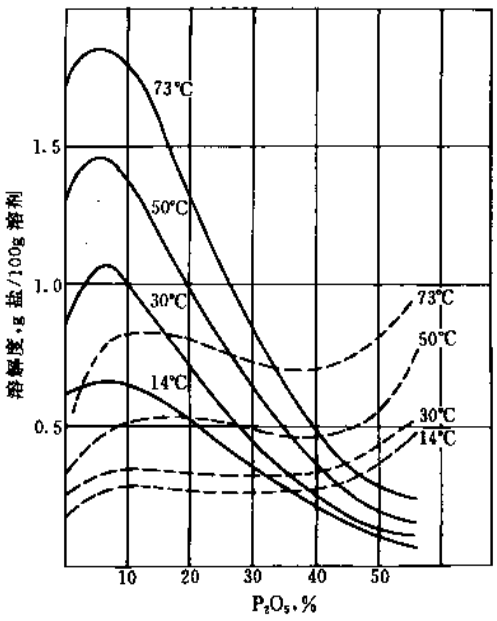


图28　磷酸浓度和温度对氟硅酸钠（实线）和氟硅酸钾（虚线）溶解度的影响

(3) 湿法磷酸的浓缩　虽然采用半水法或半水-二水法制高浓度湿法磷酸的生产工艺能直接制得P_2O_5浓度为42～50%的磷酸，但目前世界上绝大部分湿法磷酸是以二水物法制得的。二水物法的滤酸浓度为28～30%P_2O_5，直接使用通常是不经济的。如用以制取肥料需浓缩至40%P_2O_5以上，作为商品磷酸进行长途运输时需浓缩至52～54%P_2O_5。

由于湿法磷酸在浓缩时容易产生结垢和腐蚀性特别强，在70年代以前广泛采用热烟气与磷酸直接接触进行传热的浸没燃烧浓缩、鼓泡浓缩以及塔式浓缩等方法。其后因能源价格上涨和含磷、含氟尾气的排放标准日益严格等因素而被淘汰[112]。

大、中型的湿法磷酸生产企业中一般均自配硫酸生产装置，可综合利用硫酸的副产蒸汽发电后的低位能作热源，故采用真空蒸发浓缩磷酸最为经济。以元素硫或硫铁矿为原料每生产1t硫酸可分别副产中压蒸汽1.3t或0.8t左右，而每生产1tP_2O_5需消耗2.6～3.0t硫酸作原料和1.8～2.0t低压蒸汽用于浓缩磷酸，所以硫酸装置副产的中压蒸汽在使用0.29～0.49MPa（3～5kgf/cm²）的背压汽轮机回收能量后，还能满足磷酸浓缩的需要。

单级强制循环真空浓缩流程如图29所示。该装置由热交换器、闪蒸室、循环泵、冷凝器、真空系统和控制仪表组成。稀酸经计量后由热交换器的循环酸出口管中加入，先与循环酸混合再进入闪蒸室，由处于过热状态的磷酸所释放出的水蒸汽，从闪蒸室顶部进入接触式大气冷凝器，不凝性气体由真空泵或蒸汽喷射器排放。酸液经闪

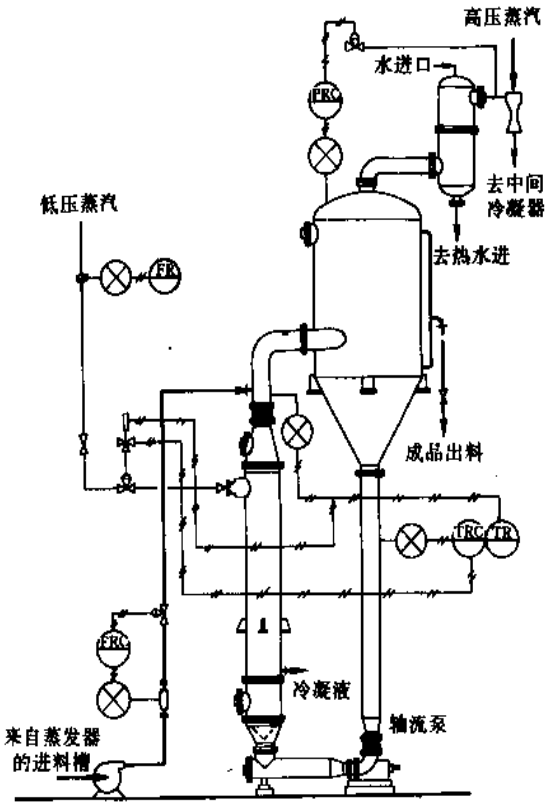


图 29 强制循环蒸发器的典型控制系统

P—压力；T—温度；R—记录器；C—控制器；F—流量

蒸室下部的循环管线被循环泵再送入热交换器，周而复始地进行蒸发提浓。浓磷酸成品由闪蒸室溢流出系统。

如需回收浓缩过程逸出的氟，可在闪蒸室气相出口设置一套二级冷凝吸收塔进行循环吸收，副产 12～25% 的 H_2SiF_6[113]。

磷酸从 28～30%P_2O_5 浓缩至 52～54%P_2O_5，可采用单级、两级或三级浓缩系统。对于小规模的生产装置采用单级浓缩系统具有流程紧凑、投资省等优点。不足之处在于该系统是在浓度最高，粘度最大，传热性能最差的条件下运行。有些专家对大型的生产系统也推荐采用并联的单级装置。理由是在 52～54%P_2O_5 的浓酸中是析出溶解度最小的无水物硫酸钙（$CaSO_4$），它比较低的 P_2O_5 浓度下析出的半水物硫酸钙（$CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$）结垢缓慢些。采用两级或三级的浓缩系统，在低浓度阶段酸的沸点低（沸点升高少）、粘度小、传热性能好，可在较低的真空度下运行。在含 40%P_2O_5 附近的中间浓度阶段，酸中大多数杂质的溶解度已接近最低值，呈固态析出，而酸的粘度还较低，故能最有效地分离淤渣。因此目前大多数的大型浓缩装置是采用两级或多级串联运行。

虽然多效蒸发工艺具有显著的节能效益，已在化学工业中获得广泛应用。由于结构材料的限制，目前在磷肥工业中还未付诸实践[114]。

结垢问题是湿法磷酸浓缩系统能否长周期、稳定运行的关键所在。在有游离 H_2SO_4 存在的条件下，垢物的成分主要是硫酸钙、氟硅酸钾、氟硅酸钠以及磷酸铁和磷酸铝等盐类。生产中常采用下列延缓结垢的措施。

a. 将 28～30%P_2O_5 的稀酸加入浓缩系统与含 36～54%P_2O_5 的浓酸相混时，由于杂质的溶解质变小而呈固相析出。为了避免在热交换器内产生析出固相形成垢物，故将稀酸由热交换器循环酸出口处加入系统。

b. 应避免循环酸在加热管内产生沸腾，导致固相析出并沉积在加热管壁上形成垢物。必须在热交换器出口保持足够的静压头。

c. 磷酸在加热管内的循环流速过低会出现严重结垢，而流速太高又会产生磨蚀和压降过高。对于管壳式热交换器酸的流速一般维持在约 2.5m/s。对于块孔式热交换器酸的流速常高达 3.5m/s。为了使热交换器内磷酸进出口的温差小于 3℃，借以限制系统内溶解杂质的过饱和度，循环量需维持在 $300m^3/t$ 蒸发水。

d. 在循环酸中添加适量的晶种，使溶质沉积在晶面上，尽可能地避免沉积在管壁和器壁上。

e. 定期用热的 5%H_2SO_4 或 H_2SiF_6 循环清洗垢物。清洗周期通常以给热系数下降程度来确定，一般为 7～15 天。有的装置还定期用特殊喷头以 58.8MPa（60kgf/cm^2）左右的高压水彻底清洗一次。若停车时间较长，务需将系统清洗干净后方可停车。

美国的斯屈劳斯科学国际公司（Struthers Scientific and International Corporation）将磷酸浓缩系统同时视为溶质的结晶装置。开发成功克里斯特蒸发-结晶器流程（Krystal evaporator-crystallizer）[115,116]。见图 30。

在闪蒸室下部设置一根循环管，伸入作为溶质结晶器的悬浮液容器的底部，循环液在此由下向上流经结晶区。其中固液相之间存在相对运动，使晶体表面的液相得以不断更新，实现过饱和度的消除和结晶的成长。同时器内悬浮液的流速由下向上逐渐递减，对结晶起淘洗分级作用，能获得大于 50μm 占 95%左右的结晶，粒度为其他浓缩设备的 5～10 倍。

磷酸浓缩系统中的闪蒸室、氟吸收塔、大气冷凝器以及酸的循环管线均采用钢衬胶结构。常用的橡胶有天然橡胶、氯丁橡胶、丁基橡胶、氯乙烯橡胶等。其中天然橡胶、氯丁橡胶和丁腈橡胶可以自身硫化。常用的惰性填料有炭黑和天然硫酸钡。显然应根据磷酸浓度、温度和真空度等操作条件选用橡胶和填料[117]。

热交换器是磷酸浓缩的关键设备，有管壳式和块孔式二种类型，通常均用不透性浸渍石墨材料制成。块孔式石墨热交换器是用相互呈 90°的两个方向钻孔的圆柱形石墨块叠加而成，垂直方向的钻孔作为酸的通道，水平

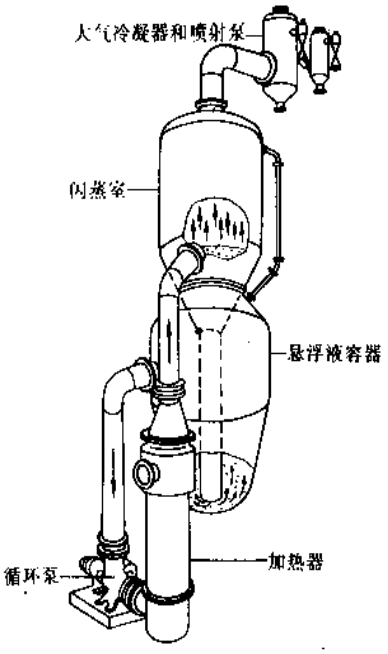


图30　浓缩磷酸用的克里斯特结晶器

方向的钻孔供加热蒸汽用。机械强度高，缺点是加工技术要求高，直径超过1m的大型石墨块需用万吨级水压机挤压成型，为了加大石墨块的比传热表面积，一般采用20mm左右的小孔径。为了提高给热系数，酸在孔中的流速选用3.5m/s，阻力大因而需用0.2～0.3MPa（2～3bar）压头的离心式循环泵。管壳式热交换器通常采用ϕ38/50mm的不透性浸渍石墨管制成。酸在管内的流速一般约为2.5m/s，只需扬程为2.5～4.0m的轴流式循环泵。缺点是机械强度低，抗温度骤变的性能差，清洗时易损坏。这些缺点已被联邦德国的Sigri公司和法国的Le Carbone-Lorraine公司采用不同的途径得以克服。Sigri公司开发成功的碳素纤维加强管（diabon HF-1 tube），它是将石墨管经预压后用碳素纤维缠绕呈翅状管，使其耐温度波动和压力冲击的强度显著提高。Le Carbone-Lorraine公司用碳素纤维加强制得的石墨制品，称为Rigilor，其特点是碳素纤维构成制品的内在组织，而非外表面上的加强体，故具有优良的耐腐蚀性，耐磨性和高的机械强度[118]。

新近使用高镍铬合金如Sanicro 28或Hastelloy G制造磷酸浓缩用的热交换器，已获得可喜的进展，尚有待长期使用，积累经验后推广应用。

80年代中期开发成功利用硫酸吸收系统的低位能作为第一级磷酸浓缩的热源，第一级浓缩的磷酸浓度为35～44%P_2O_5，腐蚀性较低，可用Nicrofer 3127LC不锈钢热交换器。现已有二套装置投产[118]。

（4）湿法磷酸的净化　湿法磷酸中含有一定数量溶解的和悬浮的杂质，除无机物外还有少量降解的有机物。它们是由磷矿、硫酸和工艺水中带入的，其中又以磷矿为主。杂质不但对产品的有效成分起稀释作用，有的杂质还会对最终产品的加工工艺和技术经济指标起显著影响。如工业磷酸盐产品对SO_4^{2-}、Fe、Al、F等杂质的含量有一定限制要求；饲料磷酸盐和食品磷酸盐对F及Pb、As、Hg、Cd等重金属含量有严格限制。

湿法磷酸中所含的固体悬浮物沉积为淤渣，淤渣的组成和数量取决于磷酸的浓度和温度[46]，在54%P_2O_5的酸中杂质的溶解度较小，淤渣量也较大。在过磷酸中由于多磷酸（聚磷酸）的螯合作用，部分杂质又重新溶入液相。各种杂质的去除，有其最佳的磷酸浓度和温度条件。

滤酸中通常含有1～2%以硫酸钙结晶为主的透滤固体以及随温度降低而析出的固相。淤渣的主要组成为：$CaSO_4 \cdot 2H_2O$（二水物法）、$CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$（半水物法）、$Na_2SiF_6$、$K_2SiF_6$以及$CaSO_4 \cdot CaSiF_6 \cdot CaAlF_6$（Na）$\cdot 12H_2O$、$Ca_4SO_4SiF_6AlF_6$（OH）$\cdot 12H_2O$和$MgNaAlF_6 \cdot 6H_2O$[46,119]。

在含50～54%P_2O_5的商品磷酸中，淤渣的主要成分是$CaSO_4$以及所谓的x化合物[$(Fe,Al)_3KH_{14}(PO_4)_8 \cdot 4H_2O$]和$MgNaAlF_6 \cdot 6H_2O$等[120,121]。

在化肥生产中，除重过磷酸钙和磷酸一铵无需从酸中除去淤渣外，其他的产品均要求分离淤渣。清除和处理淤渣的方法有如下几种[119]。

a. 将含约50%P_2O_5的渣酸用于生产重过磷酸钙。

b. 两次沉降底流循环法（见图31）。将52～54%P_2O_5浓酸沉降槽中含固量约为15%的底流（淤渣），返回至含P_2O_5约为30%的滤酸沉降槽中，再将滤酸沉降槽内含固量为25～30%的底流返回过滤系统，将淤渣中的固体随磷石膏滤饼一起排放。

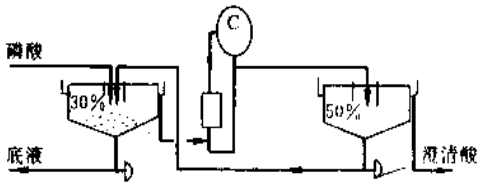


图31　两次沉降

c. 中间沉降流程（见图32）。由于大多数杂质在40～45%P_2O_5的磷酸中的溶解度已较低，而$Fe_3KH_{14}(PO_4)_8 \cdot 4H_2O$等复合磷酸盐尚未开始沉淀。此时磷酸的粘度也较低，固相易于沉降分离和过滤，P_2O_5损失也较少。

d. 将50～54%P_2O_5浓酸中的淤渣进行过滤分离。

用于分离淤渣的装置有：沉降槽、倾斜板式沉降槽、水力旋流器、倾析式离心机（螺旋卸料离心机）、喷嘴离

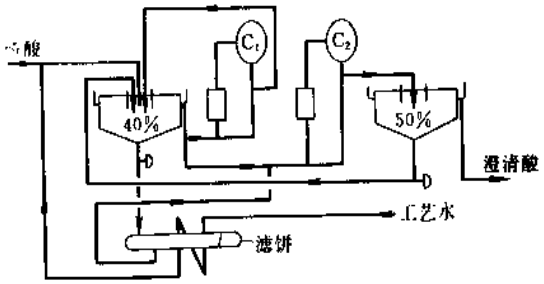


图 32 使用过滤的中间沉降流程

心机和带式过滤机等。上述装置可根据淤渣分离的要求，可单独使用或联合使用。

工业级、饲料级和食品级的各种磷酸盐通常是以纯净得多的热法磷酸为原料制得的。近年来由于热法磷酸装置的投资大，因能源价格上涨而使生产成本剧增，加之环保立法日益严厉，使湿法磷酸净化的竞争力日益强劲，采用有机溶剂萃取法的生产装置相继问世。具有代表性的工艺流程是以色列采矿工业公司（IMI）以正丁醇或异戊醇为萃取剂的"完全净化"流程[122~124]和比利时普莱昂公司（Prayon）以二异丙基酯（DIPE）和磷酸三丁酯（TBP）混合溶剂为萃取剂的"部分净化"流程[124]。

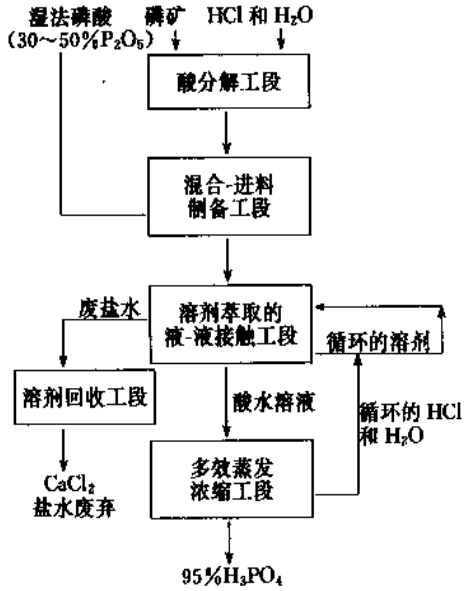
有机溶剂萃取法通常要求对湿法磷酸原料进行预处理，以除去SO_4^{2-}，F^{1-}等有害杂质和固体悬浮物。采用添加磨细的磷矿粉/石灰石粉/其他钙盐以硫酸钙结晶的形态除去SO_4^{2-}，添加磷酸钠/碳酸钠/其他钠盐以氟硅酸钠的结晶形态除去F^{1-}。

以色列采矿工业公司（IMI）用异戊醇净化湿法磷酸工艺系由盐酸分解磷矿制取磷酸的工艺演变而来，净化湿法磷酸时需将$CaCl_2$加入溶液中，借助$CaCl_2$的盐析作用以提高磷酸在有机相中的分配系数。$CaCl_2$可用盐酸分解磷矿提供，亦可用浓的$CaCl_2$盐水在系统内进行循环（见图33）。优惠的溶液组成列于表24。

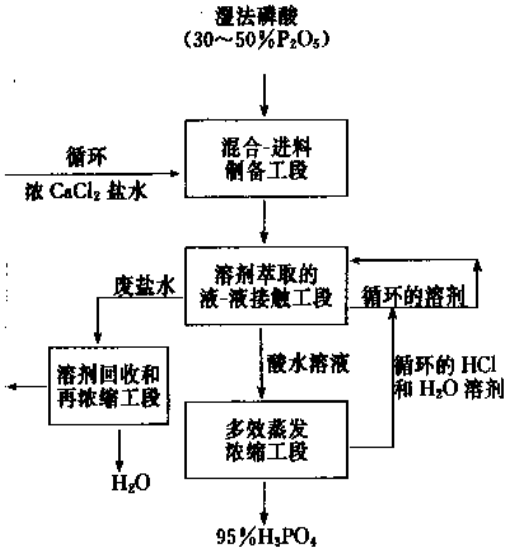
普莱昂公司（Prayon）的"部分净化"湿法磷酸工艺是首先将原料磷酸经澄清除去固体杂质，再经预处理除去SO_4^{2-}、F和As等重金属，清酸在5～25℃下，用占50～95%（体积）的二异丙基酯（DIPE）和占5～50%（体积）的磷酸三丁酯（TBP）组成的混合溶剂萃取。原料磷酸与溶剂的体积比为1∶4。残液经汽提回收溶剂后返回肥料生产装置，有机相用水及萃取、汽提回收有机溶剂，再经脱色、浓缩制得含75.2～85.2%H_3PO_4的净化酸（见图34）。

代表性的净化磷酸组成列于表25。

3.2.2.2. 热法磷酸生产 热法磷酸是以元素磷为原料，在大量过剩空气的条件下进行燃烧生成P_4O_{10}，再经水化而制得的。热法磷酸通常含75～85%H_3PO_4，由于其纯度高、杂质含量少，主要用于制取工业磷酸盐，还可进一步净化脱除砷和铅、汞、镉等重金属后，用以制取饲料级、食品级和医药级的各种磷酸盐。



a. 用外面提供的HCl完全净化湿法磷酸



b. 用循环的$CaCl_2$完全净化湿法磷酸

图 33 以色列采矿工业公司净化湿法磷酸流程框图

表 24 萃取用优惠的溶液组成和含量，g/L

组分 \ 原料磷酸	湿法磷酸浓度，P_2O_5%	
	30	50
P_2O_5	253	460
$CaCl_2$	86	115
HCl	51	63

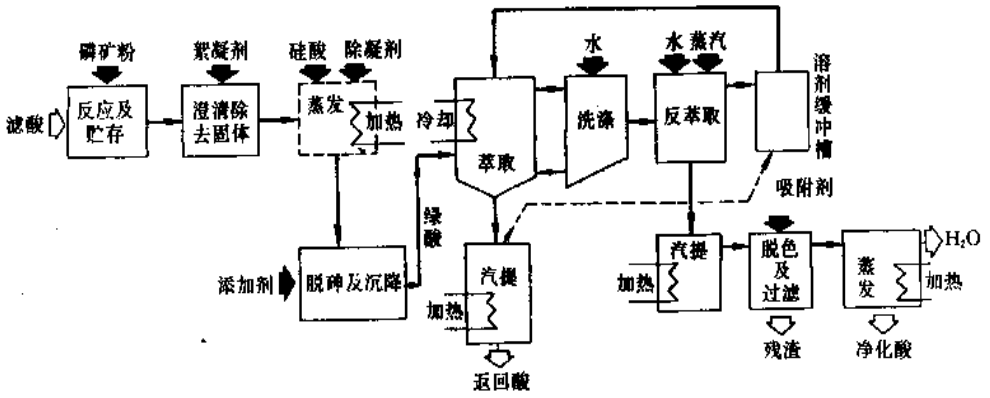


图34　普莱昂（Prayon）部分净化流程框图

表25　代表性净化磷酸组成，ppm

组　分	以色列采矿工业公司流程		普莱昂流程		
	工业级	食品级	Prayphos P	Prayphos P_5	Prayphos Codex①
H_3PO_4，%	85	85	75/80	75/81.5/85	75/80/85
SO_4	100	20			
F	75	5	150/250	<10	<10
Cl	50				
Fe	50	10	20～40	<20	<20
As	1	0.1	<0.5	<0.5	<0.5
Hg			<0.01	<0.01	<0.01
Pb			<0.5	<0.5	<0.1
Cd			<0.2	<0.2	<0.2
Cu			<1	<1	<1
Cr			<3	<2	<2
Ni			<2	<1	<1
Ca	50	15			
Mg	2	2			
可溶性有机物			痕迹	痕迹	无

① 符合欧洲药典质量标准。

（1）热法磷酸生产的基本原理

a. 磷的燃烧过程　磷完全燃烧时生成P_4O_{10}，同时释放出大量的热量，火焰温度可高达2000℃以上，见式（36）。

$$P_4+5O_2 \rightleftharpoons P_4O_{10}+3.05\ MJ \qquad (36)$$

磷的燃烧过程是一个复杂的多段链式反应，若燃烧不完全就会生成各种磷的低级氧化物降低产品质量。影响磷燃烧过程的因素有如下几项。

（a）元素磷的质量　磷的纯度愈高，燃烧时磷的氧化愈完全，生成的低级氧化物也愈少，磷酸的质量就愈好。

（b）磷的分散程度　磷的分散度愈高燃烧愈完全。将磷气化后以蒸气的形态进行燃烧是最能保证完全燃烧的方法，但是不经济。工业上系采用空气或蒸汽将液态磷雾化后进行燃烧的。磷的液滴分散度愈高，与空气之间的相对速度愈大，磷的燃烧过程就进行得愈快、愈完全。

（c）空气过剩系数（α）和燃烧区的温度　增大空气过剩系数会相应地减少低级氧化物的生成量，但同时会增加后继工序的生产负荷。显然，应选用对全过程最优化的条件，故实际选用空气过剩系数（α）为1.5～2.0，燃烧区相应的温度为1800～2000℃。

b. 五氧化二磷的水化过程　该过程是通过五氧化二磷蒸气与水蒸气相互作用或用酸（或水）吸收所完成的。水化过程亦为一链式反应过程，如式（37～42）所示。

$$P_4O_{10}+H_2O \longrightarrow H_2P_4O_{11} \qquad (37)$$

$$H_2P_4O_{11}+H_2O \longrightarrow H_4P_4O_{12} \qquad (38)$$

$$H_4P_4O_{12}+H_2O \longrightarrow H_6P_4O_{13} \qquad (39)$$

$$H_6P_4O_{13}+H_2O \longrightarrow H_5P_3O_{10}+H_3PO_4 \qquad (40)$$

$$H_5P_3O_{10}+H_2O \longrightarrow H_4P_2O_7+H_3PO_4 \qquad (41)$$

$$H_4P_2O_7+H_2O \longrightarrow 2H_3PO_4 \qquad (42)$$

水化时生成的磷酸的组成和浓度取决于水化温度和水蒸气分压。在工业生产中取决于磷燃烧所生成气体的温度和吸收液的浓度及温度。

c. 酸雾的捕集　五氧化二磷与水的反应能力极强，在气态下即能进行水化反应并形成酸雾。用循环磷酸进行水化、吸收时，酸雾的生成量随成品酸的浓度增高而增大。生成的酸雾随气体带出水化吸收系统，需采用文氏管、纤维或金属丝网除雾器、电除雾器等高效装置捕集之。

(2) 热法磷酸的生产工艺[99] 热法磷酸的生产工艺是按移除磷燃烧热的方法进行区分的。

a. 蒸发冷却法 通过蒸发水分使磷的燃烧热转化为水蒸气的潜热，热气流被冷却。

b. 磷酸循环冷却法 循环磷酸兼有吸收剂和载热体两种功能。将循环磷酸直接与热气体接触使气体被冷却，随后在外置的热交换器中用水冷却循环磷酸。

c. 热交换（间壁冷却）法 采用具有水淋壁或水夹套的燃烧塔和水化塔，用循环水冷却移除反应热。

在大型的生产装置中通常采用优化组合的综合冷却系统，充分发挥各种移除热量方法的优点，以获得最高的经济效益。虽然目前循环-蒸发流程应用较为普遍，但以热交换-循环-蒸发流程更为合理。

(a) TVA 流程（热交换-循环-蒸发流程）[31] 该流程系美国田纳西流域管理局（TVA）开发成功的。工艺布局上对反应热的移除是最优化的组合方式，生产强度高。该流程另一个重要优点是既可生产热法磷酸（85% H_3PO_4 或 62% P_2O_5），也可以生产过磷酸（亦称多磷酸含 105～115% H_3PO_4 或 76～83% P_2O_5），具有较高的灵活性和较强的竞争能力（见图 35）。

熔融的元素磷用泵或用 65℃的热水置换送入燃磷喷嘴内。采用热水置换时，控制热水的流量即可准确地调节磷的流量，精度也较高。

燃磷喷嘴装置在燃烧塔下部的侧壁上，喷射的方向朝下并与水平呈 38°角。喷管由四层同心套管构成，中心为磷导管，其外为蒸汽保温夹套，再外为雾化用压缩空气通道，最外层为水冷却保护套管。雾化用压缩空气的压力为 0.4～0.5MPa，用量为燃磷重量的 15%左右。二次空气经过滤净化后用鼓风机输送，由燃磷喷嘴的周围进入燃烧塔内，鼓风量控制在空气过剩系数（α）为 1.2 左右。

燃烧塔是由多段具有水夹套的 316 型不锈钢的塔体组合而成。磷在塔内燃烧时，塔内壁上会生成一层固体或半固态的聚磷酸膜，对不锈钢塔壁起保护作用免遭腐蚀，其组成和特性取决于随磷和空气带入的水量和塔壁内表面的温度。膜的厚度随操作温度而变化，操作温度愈高，膜的厚度愈薄。在 P_4O_{10}-H_2O 二元体系中，组成在 92% P_2O_5 附近有一共沸点化合物（866℃），高于此温度酸膜就会被蒸发随气体排出燃烧塔。

由于采用不锈钢设备需要以较纯净的磷为原料，磷的纯度取决于磷泥的含量，磷泥中含有氟、水和其他杂质，会使不锈钢产生腐蚀并导致其他一系列的困难。

水化塔亦为不锈钢制成具有水夹套的空塔。循环酸及稀酸从塔顶喷入，与气体并流向下通过水化塔，使气相中的五氧化二磷蒸气水化。在靠近塔顶的不锈钢壁上还设置四只喷嘴，将循环酸均匀地喷洒到塔壁上形成一层酸膜，对塔壁起保护作用。从塔底流出的酸中取出一部分作为成品酸，其余作为循环酸。

酸雾的捕集是热法磷酸生产中极为重要的工序，从水化塔排出的气体中夹带着大量的酸雾，成品酸的浓度愈高，形成酸雾所占的比重也愈大。为了节省投资采用文氏管-分离器-丝网除沫器流程（当然也可采用电除雾器，但投资较高）。欲获得高的除雾效率，文氏管的喉管内的

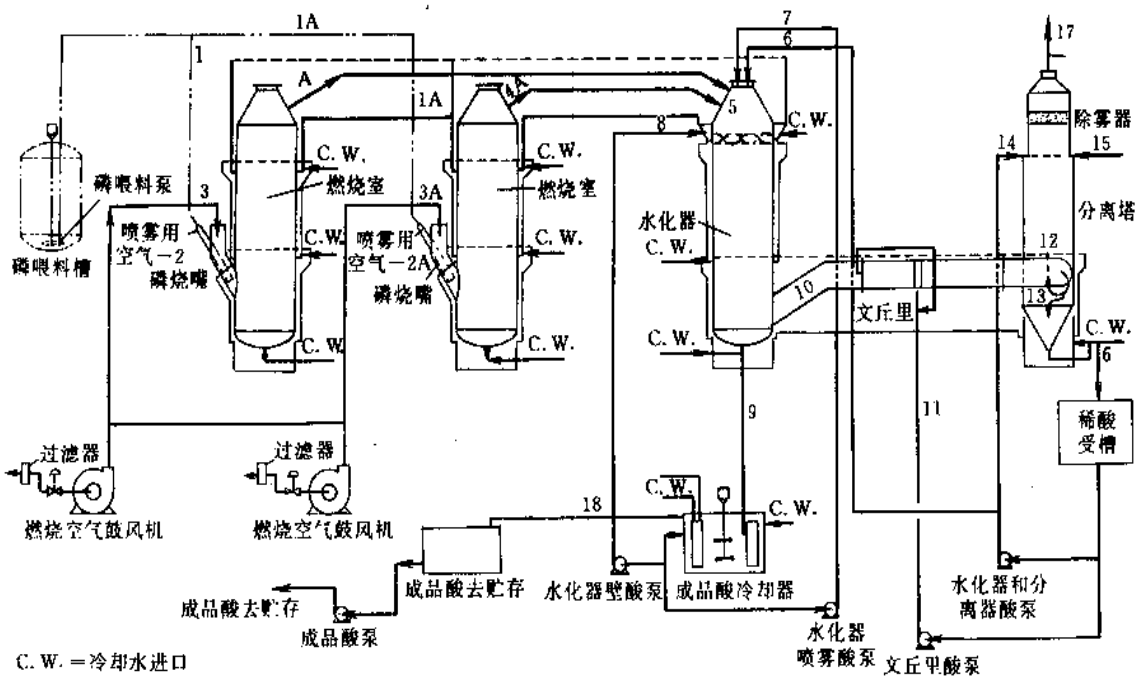


图 35 TVA 热法磷酸生产流程

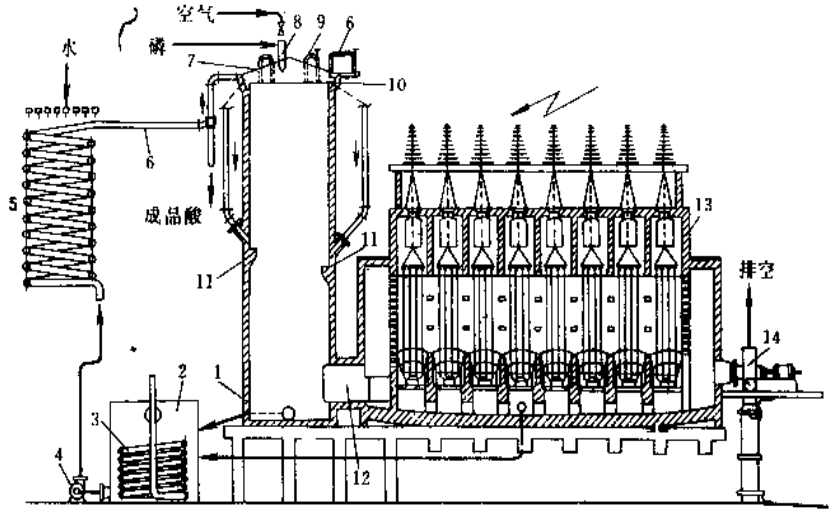


图 36　匹斯捷里茨热法磷酸流程

1—燃烧塔；2—循环酸受槽；3—冷却盘管；4—循环泵；5—喷淋冷却器；6—酸管；7—顶盖栅栏；8—喷嘴；9—水管；10—环形布酸堰；11—衬里的突出砌砖；12—气体出口导管；13—电滤器；14—排风机

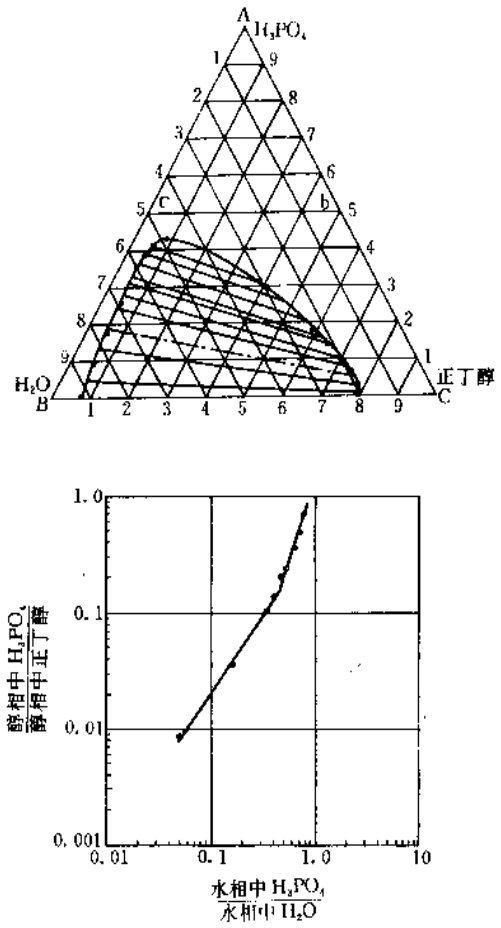


图 37　H_3PO_4-正丁醇-H_2O 三元体系

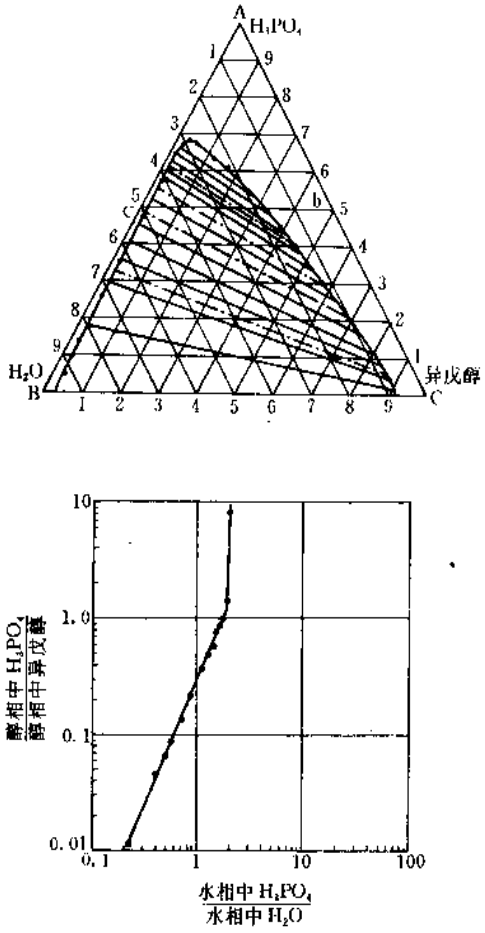


图 38　H_3PO_4-异戊醇-H_2O 三元体系

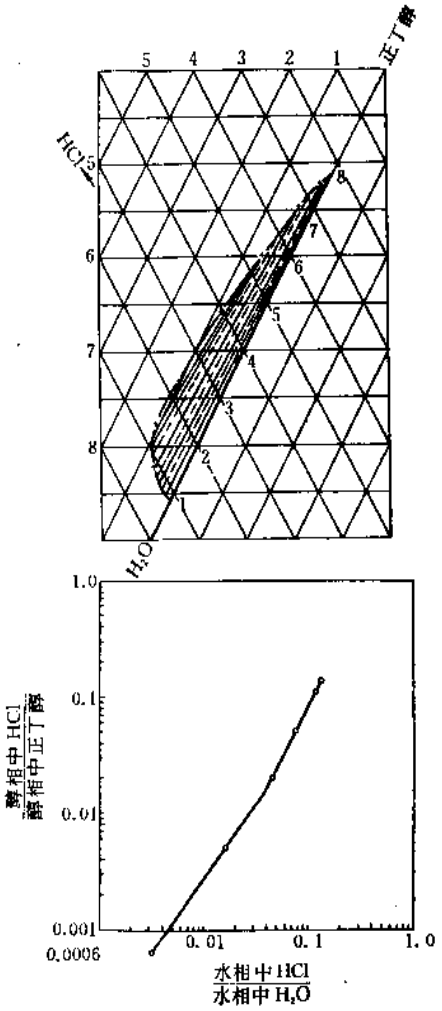


图39 HCl-正丁醇-H_2O三元体系

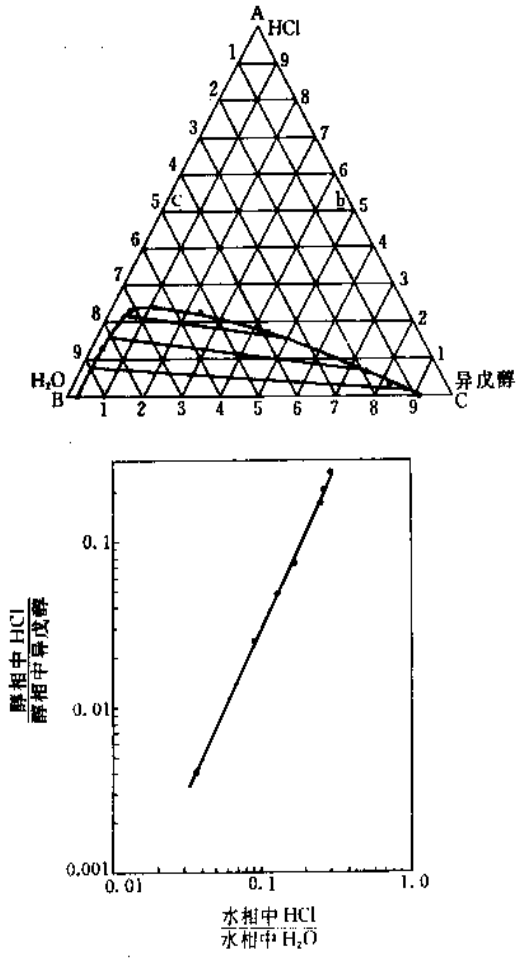


图40 HCl-异戊醇-H_2O三元体系

气速一般控制在100～120m/s，文氏管的出口与分离器下部的蜗壳直接相联，借离心作用捕捉酸滴。在中空的分离器器身上部喷洒循环稀酸和补充水，器身为洗涤段。顶部装置丝网除沫器。分离器所收集到的稀酸从底部排出，一部分作为水化塔的吸收液，其余作为文氏管和分离器的循环酸。

水化塔的循环酸具有作为吸收剂从气相吸收五氧化二磷和作为载热体移除反应热的两种功能。循环酸必须在外置的热交换器内用水进行冷却。最初系采用带搅拌器的板式盘管冷却器，目前已被结构紧凑、传热系数高、易于清洗和检修的板式热交换器所替代。

(b) Piesteritz 流程（循环-蒸发流程）[100] 该工艺是由联邦德国的匹斯捷里茨(Piesteritz)开发成功的，并得到广泛的应用（见图36）。

该流程的特点是磷的燃烧和五氧化二磷的水化过程在同一只塔内进行，故该塔称为燃烧水化塔。后序采用电除雾器回收酸雾，流程极为紧凑。

液磷在燃烧水化塔塔顶装置的喷嘴中用0.3MPa的压缩空气雾化燃烧，根据装置的生产规模可采用单只或多只喷嘴。二次空气由栅格型的塔顶盖吸入，过剩空气系数（α）一般控制在2左右，相应的出塔气体中含O_2为12%左右。

燃烧水化塔呈倒锥形，上大下小。塔体为钢衬橡胶再衬三层耐酸砖。塔底部则铺衬五层耐酸砖。循环酸和所需的工艺水由塔顶加入，经溢流堰沿塔壁下流，将塔壁均匀润湿。在塔的中部也喷入大量循环酸，冲击到塔内砖砌的突缘上使之分散。循环酸在水化和吸收五氧化二磷的同时对塔壁起保护作用。由塔底流出的循环酸浓度为85% H_3PO_4，温度为80～85℃，在热交器中用水冷却到30～40℃，再送至燃烧水化塔顶进行循环。新装置均采用结构紧凑，给热系数大，易清洗和维修的板式热交换器，燃烧1t磷1h需200m²左右的换热面积。出塔气体被循环酸冷却至80～100℃。

燃烧水化塔排出气体所携带的酸雾占总产量的10～30%，采用电除雾捕集。板式电除雾器的气速为0.25～0.45m/s，管式电除尘器的气速可提高至0.7～

1.0m/s。酸雾的平均粒径较小，一般为2.8～4.2μm，操作电压随粒径小于1μm的雾滴含量的增加而增大，一般采用40～70kV，除雾效率可大于99%。由于电除雾器的价格贵昂，不少装置采用文氏管-除沫器装置捕集酸雾。

3.2.2.3. 盐酸法生产　用盐酸分解磷矿得到的酸解液，除主要含有磷酸和氯化钙（$CaCl_2$）外，还含有过量的盐酸。因此，不能用机械方法分离出磷酸产品。50年代末以色列采矿工业公司（IMI）开发成功用溶剂萃取法制得较纯净的磷酸，并使之工业化[101～104]。

（1）化学反应和溶剂萃取过程　用盐酸分解磷矿的化学反应如式（43）所示：

$$Ca_5F(PO_4)_3+10HCl \longrightarrow 3H_3PO_4+5CaCl_2+HF \quad (43)$$

该反应过程进行得既迅速，又完全，即使采用未经磨细，粒度为1mm左右的粗矿，经30～60min反应后，磷矿的分解率也可达99%以上。酸解液中所含以二氧化硅和硅酸盐为主的酸不溶物，可用过滤或两段澄清逆流洗涤法分离后抛弃。值得强调指出，必须根据酸不溶物的特性选择相适应的分离工艺和设备。

氯化钙（$CaCl_2$）的分离可采用醇、酮、酰胺以及磷酸酯类等有机溶剂进行萃取，它们对磷酸的分配系数（溶剂相/水相）在1～0.2范围之内。其中以醇类最稳定，价廉易得，并且也最便于操作。工业上一般以C_4醇（正丁醇）和C_5醇（异戊醇）作为萃取剂。它们在排斥Ca^{2+}离子方面具有极优异的选择性。正丁醇和异戊醇分别与磷酸或盐酸以及水组成的三元体系相图和分配系数如图37～40所示。萃取部分的流程框图见图41。

a. 萃取　将分离酸不溶物后的酸解液用溶剂进行萃取，在盐酸始终保持过剩的条件下，大部分的磷酸和盐酸及少部分Ca^{2+}转移至溶剂相中。

b. 洗涤　用水从溶剂相中反萃出磷酸和盐酸，获得的酸溶液分为二股，一股送蒸馏工段回收盐酸后制得磷酸产品，另一股送至净化工段。

c. 净化　将洗涤工段送来的一部分酸溶液作为回流，在此将溶剂相中的Ca^{2+}萃取至水相中（即酸溶液中），再循环回萃取工段。

d. 解吸　用来自洗涤工段的中性溶剂萃取回收由萃取工段排出的残液中的盐酸和磷酸。

各液流的组成参见表26。

（2）盐酸法的生产工艺　以色列采矿工业公司（IMI）的盐酸分介磷矿制取磷酸的生产工艺流程包括酸解、液-液萃取、浓缩和精馏三个工段（见图42）[127]。

a. 酸解　磷矿用返回的洗涤酸不溶物的洗液在预混器中配制成矿浆，然后溢流入酸解槽，同时将原料盐酸加入酸解槽内。盐酸浓度尽可能地≥30%HCl。酸解系统由三只串联的反应槽组成，槽内装置双层搅拌桨，上层桨叶主要起除泡作用。酸解过程进行得既快又完全，停留时间仅需10～15min。由于酸解液的密度小，粘度低，酸不溶物可采用二次逆流洗涤的稠厚器组，在添加或不添加絮凝剂的条件下进行分离，澄清的酸解液送液-液萃取工段，洗液返回预混器。所需的沉降面积约为$2m^2/(tP_2O_5 \cdot a)$。

表26　液流的组成

液-液①接触操作	进				出			
	水溶液		溶剂		水溶液		溶剂	
	大量	少量	大量	少量	大量	少量	大量	少量
萃取	H,Ca,PO_4,Cl		H,Cl	PO_4,Ca	Ca,Cl,H	PO_4	PO_4,Cl,H	Ca
净化	H,PO_4,Cl		PO_4,Cl,H	Ca	H,PO_4,Cl,Ca		PO_4,Cl,H	
洗涤			PO_4,Cl,H		PO_4,Cl,H			
解吸	Ca,Cl,H	PO_4			Ca,Cl		H,Cl	PO_4,Ca

① 见图41。

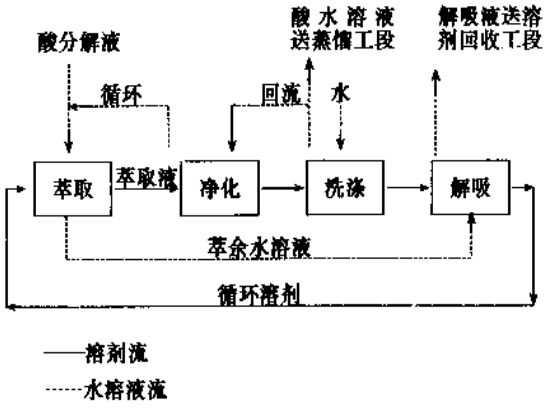


图41　利用盐酸生产磷酸的流程的溶剂萃取部分框图

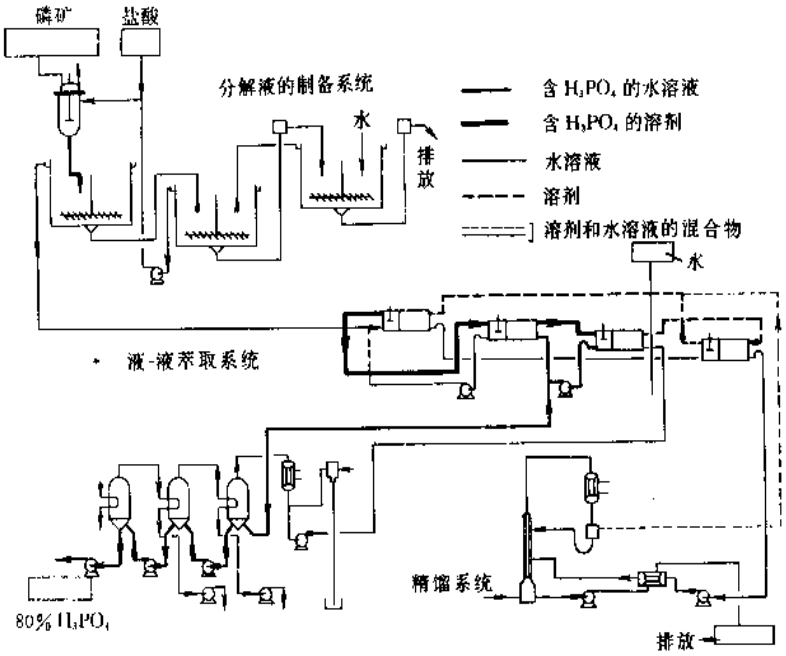


图 42 以色列采矿工业公司(IMI)盐酸分解磷矿制磷酸的工艺流程图

设备材质为钢衬胶。稠厚器的耙子选用 Hastelloy C 合金。稠厚器的浓相底流则采用硅橡胶管的蠕动泵输送。

b. 液-液萃取 该工序包括萃取、净化、洗涤和解吸等四部分组成，均采用矩形的混合-沉淀萃取器。其中萃取部分为9级，其余均为6级。萃取器的结构材质可采用聚氯乙烯（PVC）或钢衬胶等耐盐酸的材料。

萃取系统中获得的磷酸溶液含约 15%P_2O_5 和约 3%HCl，并为溶剂所饱和，送磷酸浓缩工段进一步加工处理。

c. 酸的浓缩 磷酸的浓缩系采用三效浓缩系统，目的是以最低的能耗制得浓度约为 80%H_3PO_4 的产品，同时回收盐酸和溶剂供循环使用。加热器均采用块孔式浸渍石墨热交换器，各效的馏出物及液相的组成如表 27 所示。

表 27 三效浓缩系统的馏出物及液相组成

	馏出物	液相
第三效	12% 正丁醇 0.1%HCl	22% H_3PO_4 8.8%HCl
第二效	5% HCl	32% H_3PO_4 10% HCl
第一效	20% HCl	80% H_3PO_4 0.5% HCl

馏出物可直接返回洗涤工序。对于设置有盐酸生产装置的工厂，也可将含 20%的 HCl 返回盐酸装置中，将盐酸提浓至 30～32%HCl，但会增大溶剂的消耗指标。

蒸汽的耗量为 2t 水/t 蒸汽或 3.8～4t 蒸汽/tP_2O_5。

d. 溶剂的回收 从萃取系统排出的氯化钙废液中，含有约 1%溶剂必须进行回收。溶剂的回收采用恒沸点精馏工艺，精馏塔内使用碳质拉西环填料。为了避免结垢采用生蒸汽。鉴于 89%左右的热量用于将溶液加热至沸点，用热氯化钙残液预热进料溶液可回收 60～70%的热量。热交换器采用 U 形结构，便于清洗和检修。材质为不透性石墨管。热耗为 0.8t 蒸汽/tP_2O_5。

全系统溶剂的消耗量为 4～10kg/tP_2O_5。

3.3. 聚磷酸

3.3.1. 概 况

磷酐（P_4O_{10}）与水反应时，根据 H_2O/P_2O_5 分子比值（R）的不同，可生成正磷酸或各种聚磷酸。如前所述，磷酸的通式为 nH_3PO_4 $(n-1)H_2O$，式中，n 表示磷氧四面体结构（PO_4^{3-}）的聚合度。当 $n=1$ 时，$R=3$，即为正磷酸 H_3PO_4。聚磷酸是在 $n\geqslant2$ 的范围内。

当 $n=2$，$R=2$ 即为焦磷酸（$H_4P_2O_7$）。

当 $n=3$，$R=1\frac{2}{3}$ 即为三聚磷酸（$H_5P_3O_{10}$）。

以此类推，有四聚、五聚、仍至 n 聚磷酸。当 $n\to\infty$，则 $R\to1$ 时，即为偏磷酸（HPO_3）。

聚磷酸的分类和命名法也是以聚合物中的 PO_4^{3-} 四面体结构的配置方式为准则。它们可分为三大类。

(a) 线型聚磷酸。

(b) 环状偏磷酸。

(c) 交联磷酸。它们是具有支链的聚磷酸和偏磷酸。

理论上 100%的正磷酸含 72.4%P_2O_5，实际上在含 72.4%P_2O_5 的磷酸中存在 12.7%的 $H_4P_2O_7$，这是由于存在下列平衡所致，如式（44）所示[131]。

$$2H_3PO_4 \longrightarrow H_4P_2O_7 + H_2O \qquad (44)$$

现已确定在含 P_2O_5 大于 68%的溶液中就有聚磷酸存在。无论以磷酐（P_4O_{10}）直接进行水化反应，抑或将正磷酸浓缩脱水，只有当溶液中的 P_2O_5 含量低于 68%时，才只含正磷酸（H_3PO_4）。在 P_2O_5 含量为 68～81%的范围之内，五氧化二磷与水的平衡混合物是由多种线型聚磷酸组成的混合物。甚至在 P_2O_5 含量高达 85%左右，仍以线型聚磷酸为主要成分（表 28）。

表 28　P_2O_5-H_2O 系统中酸的分配（指明链长的酸占总 P_2O_5%）

总 P_2O_5 %	P_2O_5/H_2O	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	高聚	三偏	四偏
67.4	0.263	100.0																
68.7	0.279	99.7	0.33															
70.4	0.302	96.2	3.85															
71.7	0.321	91.0	8.86	痕量														
73.5	0.352	77.1	22.1	0.79														
73.9	0.360	73.6	25.1	1.34														
75.7	0.394	53.9	40.7	4.86	0.46													
77.5	0.438	33.5	50.6	11.5	2.68	0.74	痕量											
79.1	0.481	22.1	46.3	20.3	7.82	2.26	1.02	0.34										
80.5	0.523	13.8	38.2	23.0	13.0	6.86	3.38	1.67	1.03	0.22								
81.0	0.542	12.2	34.0	22.7	14.6	8.42	4.36	2.27	1.41	0.56	痕量							
81.2	0.549	10.9	32.9	22.3	15.0	9.36	5.41	2.85	1.75	0.97	0.36	0.05						
82.4	0.594	7.32	23.0	19.3	15.9	12.3	8.21	5.73	3.89	2.52	1.36	0.91	0.84			痕量		
84.0	0.667	3.92	11.8	12.7	12.0	10.5	8.97	7.99	6.62	5.63	4.54	3.72	3.03	2.46	1.68	6.63		
85.0	0.717	2.28	6.39	7.32	8.01	8.17	7.67	7.22	6.93	6.42	5.89	5.27	4.69	3.99	3.83	16.9		
85.3	0.736	1.87	4.75	6.33	6.58	6.66	6.71	6.36	6.11	5.88	5.46	5.07	4.90	4.64	4.38	25.6		
86.1	0.787	1.46	2.81	3.74	4.43	4.52	4.77	4.79	4.93	4.67	4.54	4.67	4.63	4.38	4.17	43.5	0.17	
87.1	0.860	0.83	1.81	2.17	2.53	3.09	3.39	3.46	3.33	3.79	3.47	3.45	3.52	3.26	3.23	61.1	痕量	
87.9	0.920	0.50	0.82	1.56	1.76	1.72	2.03	2.13	2.26	2.07	2.26	2.06	2.20	1.99	2.30	76.4	0.42	0.11
89.4	1.066	1.88	1.52	0.77	0.61	0.62	0.68	0.54	0.71	0.86	1.03	0.98	1.16	1.23	1.37	86.8	1.17	0.41

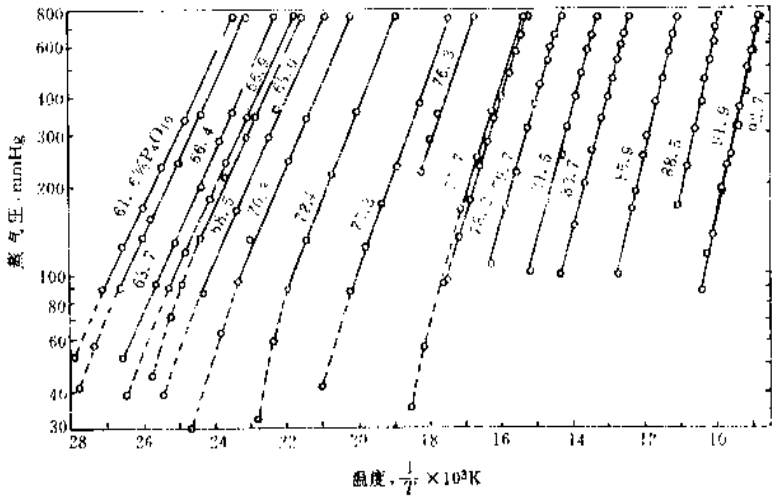


图 43　P_4O_{10}-H_2O 系统的蒸气压

1mmHg = 133.322Pa

值得强调指出，由于在分析过程中高聚物可能发生水解和结构变化，除非采用象核磁共振一类非破坏性的测定方法，否则对较高浓度范围内磷酸的组成仍无法确定。

P_2O_5-H_2O 系统的蒸气压和在 101.3kPa (760mmHg) 的压力下该系统的沸点及汽液相的平衡组成如图 43，图 44 所示[30,132~135]。

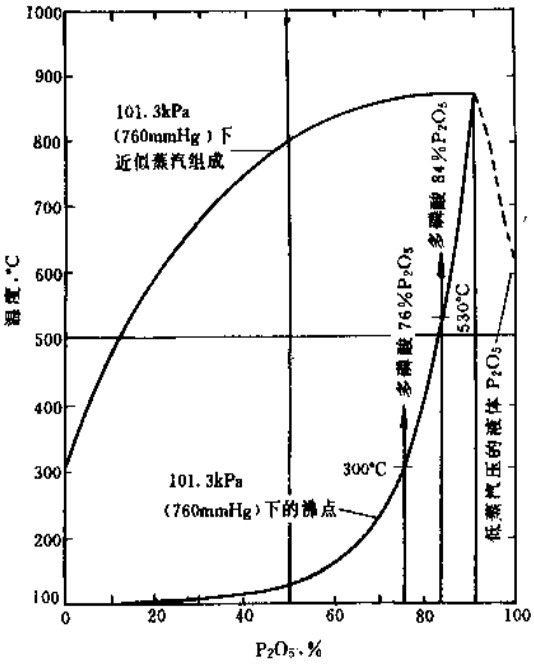


图 44 P_2O_5-H_2O 系统的沸点和汽液相组成

3.3.2. 过磷酸

20 世纪 50 年代研究人员发现在正磷酸 (H_3PO_4) 和焦磷酸 ($H_4P_2O_7$) 之间存在一种低共熔物，其组成为含 75.4%P_2O_5，相当于 105%H_3PO_4，工业上称为过磷酸 (superphosphoric acid)。由于它具有许多下述优良的性质，因而迅速地实现工业化，并获得很大发展。

(a) P_2O_5 含量高，腐蚀性比正磷酸小。

(b) 冰点低，在室温下呈液态。并具有显著的过冷特性，在比冰点低得多的温度下贮存仍能保持液态。

(c) 对金属杂质离子具有极强的螯合能力，在贮存和长途运输中不会产生淤渣。

(d) 可用以制取含 55%P_2O_5 的超重钙或高浓度的清液肥料及悬浮肥料 (10-34-0，11-37-0，11-40-0 等)。

燃烧元素磷直接制得的过磷酸产品，称为热法过磷酸，质量较纯净。可根据用途生产含 P_2O_5 为 76%、80% 和 83%三种规格的产品 (分别相当于 105%、110%和 115%的 H_3PO_4)，其代表性组成列于表 29。

表 29 热法过磷酸的代表性组成

组成和性质	105%H_3PO_4	115%H_3PO_4
总 P_2O_5 含量，%	76.0	83.2
P_2O_5 的分配比，%		
其中 H_3PO_4	49	5
$H_4P_2O_7$	42	16
$H_5P_3O_{10}$	8	17
$H_6P_4O_{13}$	1	16
高聚合组分	0	46
密度(25℃)，g/cm³	1.92	2.05
熔点(冰点)，℃	29	
沸点，℃	300	550
粘度，Pa·s		
25℃	0.8	40
100℃	0.02	0.4

表 30 湿法过磷酸的代表性组成

组成和性质	浸没燃烧浓缩工艺			真空浓缩工艺
	I 煅烧西部磷矿	II 煅烧西部磷矿	III 佛罗里达矿	佛罗里达矿
总 P_2O_5，%	68.1	71.9	72.8	69.6
聚合 P_2O_5 所占比例，%	43.7	52.8	51.6	38.94
F	0.2	0.3	0.3	0.51
Fe_2O_3	2.1	1.2	2.4	2.50
Al_2O_3	2.3	3.0	2.1	2.05
SO_3	2.7	2.1	0.6	2.44
水不溶物		0.3	0.3	
粘度，Pa·s	3.6 (38.7℃)	40.0 (38.7℃)		30.8(24℃) 6.0(66℃)

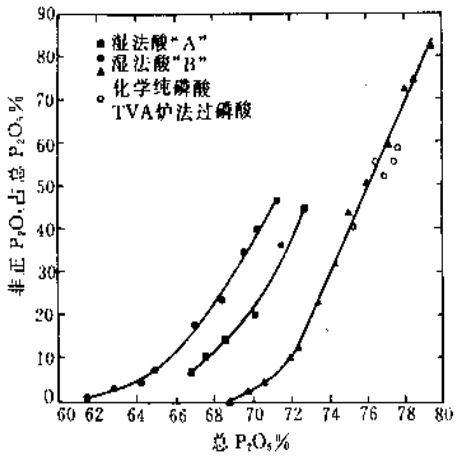


图 45 总 P_2O_5 含量对含有各种数量杂质的酸中的非正 P_2O_5 含量的影响

热法过磷酸中含 Fe、Al、As、SiO_2 均小于 10ppm，含 F 小于 100ppm，含 Pb 小于 20ppm 。

以湿法磷酸为原料，经预处理和净化后，再浓缩制得的过磷酸，称为湿法过磷酸，杂质含量较高，由于杂质所起的稀释作用，在其总 P_2O_5 含量低于 100%正磷酸时，已经开始进行聚合过程。产品的组成随所使用的磷矿原料及采用的生产和净化工艺的不同而有所变化。其代表性的组成见表 30 和图 45。

3.3.2.1. 性质　过磷酸系正磷酸、焦磷酸、三聚磷酸、四聚磷酸以及高聚磷酸的混合物，其性质与其组成和杂质含量密切相关。

(1) 密度　热法过磷酸的密度 (d) 是其 P_2O_5 含量和温度 (t℃) 的函数，如式 (45) 所示[111]：

$$d=(0.7102+0.01617\times\%P_2O_5)-(11.7\times10^{-4}-6.0\times10^{-6}\times\%P_2O_5)\cdot t \quad (45)$$

湿法过磷酸的密度 (ρ) 还应考虑杂质的影响，可用式 (46) 计算：

$$\rho=1.8310+1.556\times10^{-3}x-(4.13\times10^{-4}-3.2\times10^{-7}x)\times(1.8t-68)-1.6\times10^{-5}xy+\Sigma I \quad (46)$$

式中　t——温度，℃；

x——聚磷酸型态的 P_2O_5 所占总 P_2O_5 的百分数，%；

y——H_2SO_4 的百分含量，%；

$\Sigma I=0.030$ (%Al_2O_3) $+0.024$ (%Fe_2O_3) $+0.028$ (%MgO) $+0.027$ (%其他金属氧化物)

(2) 粘度　热法过磷酸的粘度也是其 P_2O_5 含量和温度的函数[136]，见图 46。

湿法过磷酸的粘度与其组成、温度、杂质含量和含固量密切相关，甚至生产工艺也对粘度呈现影响。只有直接测定才能获得准确的数值。图 47，48 和 49 列出某些测示结果[30]。

(3) 熔点（冰点）　正磷酸 H_3PO_4（含 72.4% P_2O_5）的熔点为 42.4℃，在正磷酸和焦磷酸 ($H_4P_2O_7$，含 79.8% P_2O_5) 之间有一最低共熔物存在，它含 75.4% P_2O_5，熔点为 16℃。焦磷酸有两种结晶形态：$H_4P_2O_7$-Ⅰ和 $H_4P_2O_7$-Ⅱ，它们熔点分别为 54.3℃和 71.5℃，$H_4P_2O_7$-Ⅰ为介稳态。H_3PO_4-$H_4P_2O_7$ 系统的熔点如图 50 所示[137]。

(4) 蒸气压　过磷酸的蒸气压是其 P_2O_5 浓度和温度的函数[135]。在确定的浓度下可用式 47 计算。式中的常数值和适用范围参见表 31。

$$\lg P\ (\text{mmHg})=A-B/T\ (\text{K}) \quad (47)$$

(5) 螯合作用　过磷酸中的聚磷酸对金属离子具有螯合能力，在贮存和运输过程中能抑制产生沉淀。其中螯合金属离子所需聚磷酸最低百分含量 (x)，可用

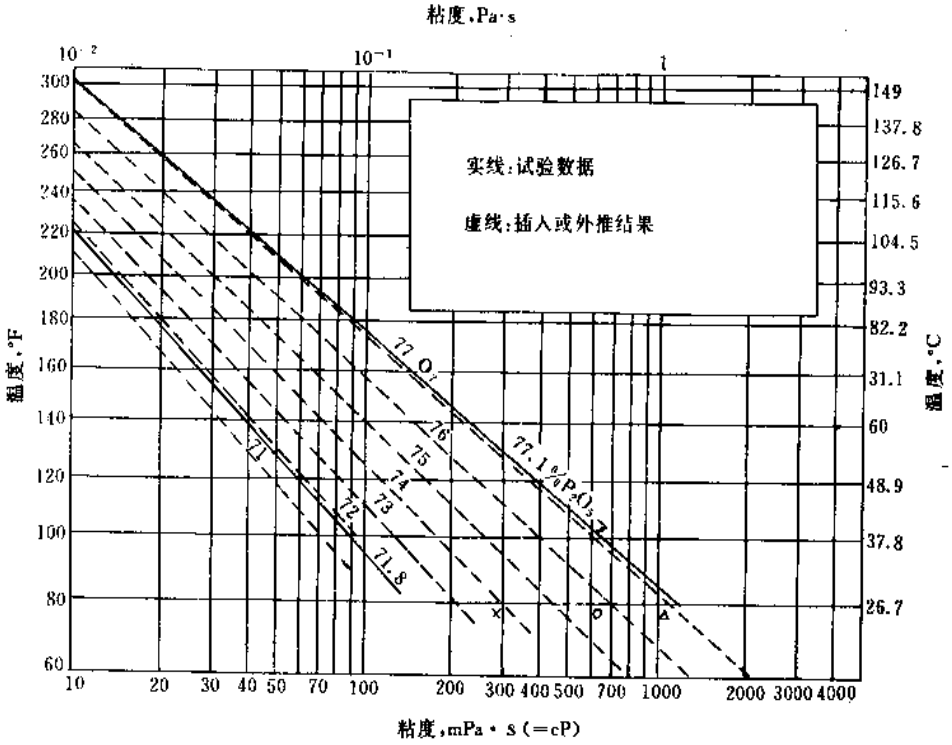


图 46　含 71～77.1%P_2O_5 磷酸的粘度

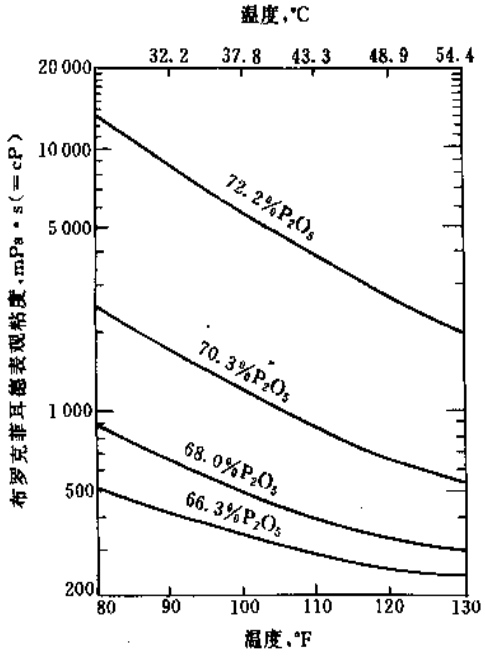


图 47 温度和浓度对粘度的影响

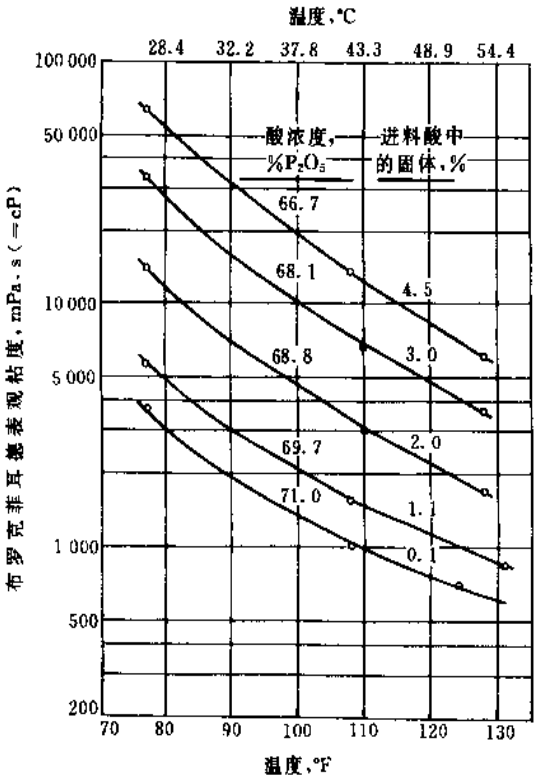


图 49 进料酸中的固体对浓酸粘度的影响；浓缩温度,265.5℃(510°F)

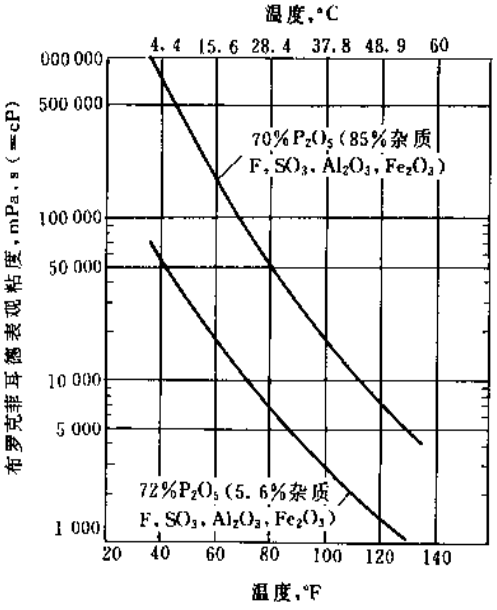


图 48 高杂质含量对粘度的影响

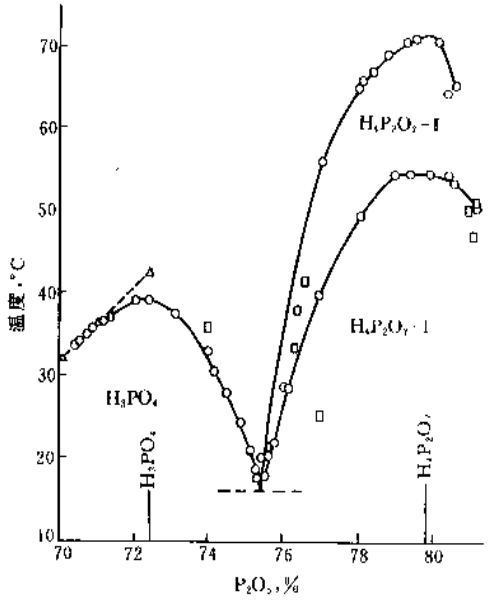


图 50 H_3PO_4-$H_4P_2O_7$ 系统的熔点

式（48）计算：

$$\frac{x}{100}\times\frac{(\%总\ P_2O_5)}{142}=\frac{C}{2}\left\{M-\frac{0.005}{[(100-x)/100]^a\cdot[(\%总\ P_2O_5)/71]^a}\right\}\quad(48)$$

式中 $C=(2Fe+2Al+12Mg+4Zn+3Cu+2V)/M$

$a=(3Fe+3Al+2Mg+2Zn+2Cu+2V)/M$

$M=Fe+Al+Mg+Zn+Cu+V$

原子符号表示该元素在酸中的百分含量除以该元素的原子量。例如 Fe=(%Fe)/55.85，并以此类推。

表31　计算过磷酸蒸气压的常数值

P_2O_5 含量 %	沸点 ℃	蒸气压方程的常数值		温度范围 ℃
		A	B	
66.9	187.9	8.53453	2605	123～188
68.5	192.6	8.47185	2603	138～193
69.0	205.1	8.67564	2770	138～207
70.3	224.5	8.42196	2757	156～224
72.4	255.3	8.80520	3130	183～255
75.3	301.9	8.88380	3451	223～301
76.3	325.1	8.70453	3483	276～326
78.2	382.2	8.92487	3960	298～383
78.7	380.1	8.40933	3611	310～380
79.7	427.3	8.74361	4106	340～428
81.5	479.7	8.89940	4530	385～479
83.7	533.4	8.45125	4492	425～533
85.9	633.4	8.32016	4930	539～633
88.5	732.4	8.94513	6097	631～732
91.9	855.4	8.16863	5967	705～855

(6) 腐蚀性　过磷酸的腐蚀性大大低于正磷酸，能显著地降低贮存和运输费用。27℃时，含83%P_2O_5的酸对钢的腐蚀率为0.13mm/a，76%P_2O_5的酸为5.84mm/a，而含55%P_2O_5的正磷酸腐蚀率却高达13.97mm/a。使用AISI 304型不锈钢能完全满足贮运装置的要求，选用耐腐蚀材料时可参阅有关文献[30，138]。

(7) 吸湿性　过磷酸在通常的贮存温度下（27～93℃），其水蒸气分压极低，可吸收空气中的水蒸气使自身稀释，稀释后会导致腐蚀增强，还会引起结晶，故应采用顶部设置倒U形管的封闭容器贮存。长期贮存需在通气器中对空气进行干燥。

3.3.2.2.　生产方法　过磷酸的生产方法有热法和湿法两种。热法是以燃烧元素磷直接制得，湿法则以湿法磷酸经浓缩获得的。

(1) 热法过磷酸的生产工艺[136]　现代化的热法过磷酸生产流程和装置，与采用316L型不锈钢材质的热法磷酸装置完全相同（见图35），包括磷的加料系统、燃烧塔、水化塔、文丘里和分离塔、除雾器以及酸的冷却循环系统等，只是操作控制条件有所差异而已。所以在同一套装置中既可生产热法磷酸也可生产过磷酸。

(2) 湿法过磷酸的生产工艺　湿法过磷酸最初采用浸没燃烧或鼓泡浓缩装置进行生产。气液两相直接接触传热虽然可避免在间壁传热过程中介面上的结垢问题，但废气中夹带着全部逸出的氟和占P_2O_5总加料量1.3～3.8%的酸雾，原料磷酸的P_2O_5浓度愈低，产生的酸雾量也愈大。随着燃料价格的上涨和环保立法的日益严格，该法趋于淘汰。目前工业上以采用真空浓缩工艺为主。真空浓缩工艺有两种生产流程。

(a) 降膜蒸发流程（斯道佛化学公司），见图51。

(b) 强制循环蒸发流程（斯文生蒸发器公司）见图52。

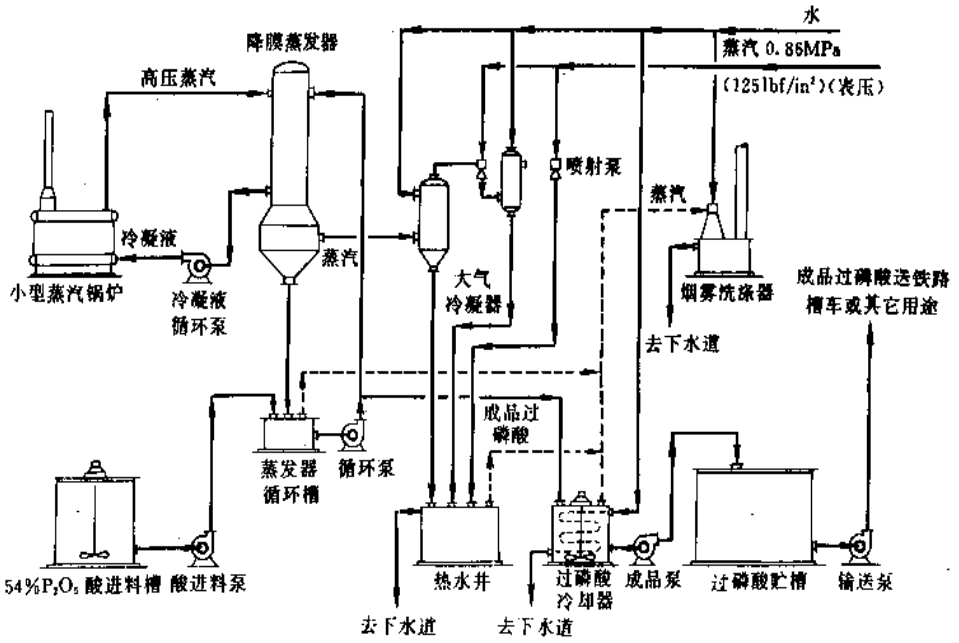


图51　斯道佛化学公司的湿法过磷酸流程

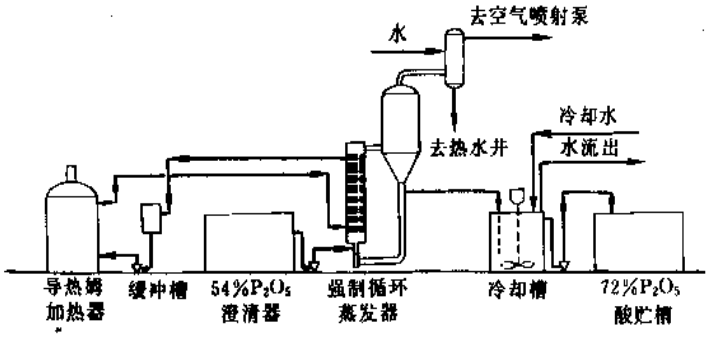


图52 斯文生湿法过磷酸流程

这两种生产流程有许多共同之处，一并简述如下。

a. 湿法磷酸原料的预处理 由于固体悬浮物对过磷酸产品的质量和粘度影响极大，必须将含50～54%P_2O_5的湿法磷酸原料进行澄清7～14d，除去以硫酸钙、氟硅酸盐、磷酸铁钾和磷酸铝钾为主的固相，使进料磷酸中的含固量控制在0.2～0.4%。

b. 原料磷酸与大量循环酸充分混合 由于原料磷酸在高温下的腐蚀性极强，必须将其加入至大量的循环酸中使之充分混合。在降膜蒸发流程中，酸的循环倍数为80∶1，原料磷酸是加在循环槽内。而强制循环蒸发流程的循环倍数可高达150∶1，原料磷酸是加至循环泵的出口处。从浓缩系统产出的高温过磷酸成品，其腐蚀性也极强，为了节省昂贵的特殊不锈钢材，采用带搅拌器的盘管冷却槽。

c. 浓缩用的热源 可采用温度为230℃左右的饱和蒸汽或导热姆（Dowtherm）载热体为热源。加热器的操作压力，在采用蒸汽时按3.4MPa（35kgf/cm²）设计，采用导热姆时则按0.34MPa（3.5kgf/cm²）设计。在此温度和压力下，不透性石墨（karbate）和橡胶已不能使用，必须采用Carpenter 20、Incoloy-825、(Nionel)、Hastelloy C或Illuim R等类型的合金材料。

d. 产生结垢 酸的循环系统中会产生结垢，加热器传热介面上尤其令人关注，垢物主要是铁，铝的三聚磷酸盐，必须定期清除，周期为5～10d，采用化学的或机械的清理方法均可。化学法可采用4%磷酸或稀碱液循环清洗8h左右，亦可将循环酸的浓度降低至含66～67%P_2O_5，进行操作一段时间使垢物溶解。机械清理方法是高压水冲洗，水压为5.88～19.6MPa（60～200kgf/cm²）。由于降膜式蒸发器的加热管径较粗，为75mm左右，更适宜于采用机械清理。

e. 操作条件 典型的操作条件如下：

加热体的温度，℃ 约232

循环酸温度，℃ 约199

温 差，℃ 约33

过磷酸的沸点升高，℃ 约158

蒸发器内饱和蒸气温度，℃ 约41

蒸发器内的压力（绝压），约8kPa（约60mmHg）

P_2O_5转化为非正磷酸型式的百分率，% 约42

4. 磷酸盐

4.1. 概 述

磷酸盐是指肥料以外的工业用磷酸盐，是无机盐工业中的一个重要部分。关于它们的主要品种和应用领域已在1.综述中提及，在此将针对各种磷酸盐产品介绍其具体应用。

磷酸盐的生产和应用技术已有较久历史，但新的生产方法，新的品种和新的应用有一定发展[139～143]。

磷酸盐分正磷酸盐和聚（缩）磷酸盐两大类，后者是前者热聚合制成。另外还有PO_4四面体与其他元素含氧阴离子共聚的聚合物。磷酸可与钼酸、钒酸和钨酸等形成杂多酸，其本身和它们的盐类在化学上引人兴趣。

磷酸盐市场消费量最大的是磷酸钠盐类［包括正磷酸钠和聚（缩）磷酸钠］，占总消费量的70%以上，而用于各种合成洗涤剂配方的三聚磷酸钠又占钠盐总消费量的约一半左右。虽然某些国家，特别是西欧和北美一些国家认为大量使用含有磷酸盐配方的洗涤剂，使用时产生的污水使湖泊和水道发生高营养化，因而使用受到限制。但是还有不少研究认为，湖泊和水道高营养化的根源主要不是使用含磷酸盐洗涤剂的污水，另外发展中国家使用合成洗涤剂数量有限。

磷酸盐生产的主要原料是磷酸和金属的氢氧化物或氧化物，其中特别是碱金属和碱土金属的氢氧化物或氧化物。磷酸有两种来源，热法磷酸和经过净化的湿法磷酸。选择哪种磷酸取决于它们的价格[144～146]。传统上多数磷酸盐生产采用热法磷酸，因为生产方法较简单。但随着热法磷酸生产成本不断提高（热法磷酸以元素磷为原料，由于能源价上涨，元素磷生产成本提高）和湿法磷酸净化

技术的进步，磷酸盐生产原来用热法磷酸的工厂有一部分被净化湿法磷酸替代。

4.2. 正磷酸盐

正磷酸的三个氢离子被其他阳离子取代生成各种正磷酸盐（一般略去“正”）。

4.2.1. 碱金属磷酸盐

磷酸的三个氢离子被碱金属离子取代生成各种碱金属磷酸盐。一般制备方法是用磷酸与碱金属的氢氧化物反应得到相应组成的浓溶液，除了少数例外，用冷却结晶法得到需要的产品，不同的水合物和复盐的生成主要取决于结晶条件的温度控制。有关制备方法中一定温度下饱和溶液的组成见参考文献[147]。有关它们的水盐体系的相平衡见参考文献［148，149］。

4.2.1.1. 磷酸锂　磷酸锂在碱金属磷酸盐中是不很重要的，但有其奇特点：一是磷酸三锂（Li_3PO_4）在水中溶解度很小（0.03g/100g 溶液，25℃）；二是磷酸二锂（Li_2HPO_4）在相图上不出现；三是磷酸二氢锂没有水合物。

12水合磷酸三锂（$Li_3PO_4 \cdot 12H_2O$）晶体属三方晶系，晶体密度 1.645g/cm³。无水物磷酸三锂晶体属正交晶系，它与硅酸铝（Li_4SiO_4）的固熔体应用于锂电池。

4.2.1.2. 磷酸钠　在25～100℃稳定的磷酸钠结晶如下[148-150]：

NaH_2PO_4	$Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$
$NaH_2PO_4 \cdot H_2O$	$Na_2HPO_4 \cdot 8H_2O$
$NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$	$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$
$NaH_2PO_4 \cdot Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$	Na_3PO_4
$NaH_2PO_4 \cdot Na_2HPO_4$	$Na_3PO_4 \cdot 1/2H_2O$
$NaH_2PO_4 \cdot H_3PO_4$	$Na_3PO_4 \cdot 6H_2O$
Na_2HPO_4	$Na_3PO_4 \cdot 8H_2O$
$Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$	$Na_3PO_4 \cdot Ca \cdot 12H_2O$

（1）制备方法　磷酸半钠（$NaH_2PO_4 \cdot H_3PO_4$）是把 H_3PO_4 和 NaH_2PO_4 的混合溶液在真空下浓缩结晶，过滤结晶用乙醚（20℃）洗去过量的 H_3PO_4。此化合物在其熔点温度以下的潮湿空气中是稳定的，在105℃的干燥大气中脱水成缩合磷酸钠[151]。

磷酸二氢钠和磷酸氢二钠都可用碳酸钠为钠的来源。磷酸三钠的第三个钠则要用较贵的氢氧化钠。pH 大于 8.0 的溶液中的 CO_2 难以逸除。

制备磷酸氢二钠时，反应溶液的浓度和温度要仔细控制，浓度或温度太高时会发生副反应生成焦磷酸四钠。磷酸氢二钠用于干酪生产的乳化剂时，即使只含1～2%的焦磷酸四纳，也会使干酪变质。无水磷酸三钠（Na_3PO_4）可直接在400℃煅烧含 $3Na_2O$ 和 $1P_2O_5$ 的溶液制得[147]。

磷酸三钠能与其他钠盐生成复盐。工业十一水合磷酸三钠含有过量的氢氧化钠被认为是分子式为

$$Na_3PO_4 \cdot \frac{1}{4}NaOH \cdot 12H_2O$$

和 $Na_3PO_4 \cdot \frac{1}{7}NaOH \cdot 12H_2O$ 两种类质同晶体的混合物[152]。

磷酸三钠的水合物还能与其他钠盐形成复盐，举例如下：

$4(Na_3PO_4 \cdot 11H_2O) \cdot NaNO_2$

$7(Na_3PO_4 \cdot 11H_2O) \cdot NaNO_2$

$5(Na_3PO_4 \cdot 11H_2O) \cdot NaMnO_4$

$7(Na_3PO_4 \cdot 11H_2O) \cdot NaMnO_4$

$4(Na_3PO_4 \cdot 11H_2O) \cdot NaOCl$

$5(Na_3PO_4 \cdot 11H_2O) \cdot NaCl$

$4(Na_3PO_4 \cdot 11H_2O) \cdot NaNO_3$

$Na_3PO_4 \cdot NaBO_2 \cdot 18H_2O$

这些复盐可以从 Na_2O-P_2O_5 比例合适并含有过量其他钠盐的溶液中结晶制得。如果溶液中含多种外加盐，形成复盐的次序如表32所示。

表32　形成复盐的次序

与磷酸钠形成的复盐	熔点，℃
NaOH	74
$NaMnO_4$	70(分解)
NaOCl	62
NaCl	61
$NaNO_3$	60

（2）性质　固态磷酸钠盐的红外光谱分析和溶液的拉曼光谱分析证明 PO_4 基团呈四面体构形[150]。

磷酸一钠、二钠、三钠和它们水合物的溶解度性质如图53所示。磷酸半钠和磷酸三钠在水中的溶解具非共轭性质。它们的水溶液蒸发，结晶出其他的磷酸盐。

（3）应用　磷酸钠盐的工业应用与它们的化学性质有关。例如磷酸二氢钠是一种可溶性固体酸，它的很多应用是基于这种性质。其水溶液是一种温和的磷化剂。金属家具油漆前的钢材表面可先用这种磷化剂处理，生成防锈膜。磷酸二氢钠的酸性使之有效地用于制造通便药片和作为锅炉水处理的 pH 调节剂。

磷酸氢二钠大量用作 pH 缓冲剂。在25℃，浓度范围为 0.01～0.2mol/L 的等摩尔浓度的 NO_2HPO_4 和 KH_2PO_4 混合溶液的 pH 可用式（49）计算。

$$pH = 7.169 + 4.78C - 3.287C^{\frac{1}{2}} \qquad (49)$$

式中　C —— KH_2PO_4 加 Na_2HPO_4 的总浓度，mol/L[152]。

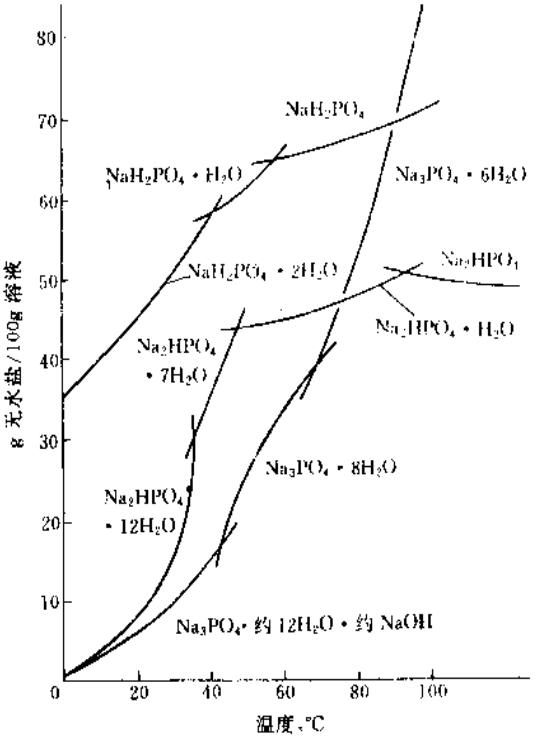


图 53 某些磷酸钠盐的溶解度[152]

磷酸氢二钠的另一重要用途是加工干酪的乳化剂，其作用机理尚不很清楚。在干酪加工中添加1.8～2.0%的磷酸氢二钠即使加热至熔化，仍能防止脂肪球的分离。磷酸氢二钠中不允许含任何焦磷酸盐，这种杂质即使其含量少于1%，将使干酪变硬，加热也难以熔化。

磷酸氢二钠还多方面用作食品添加剂。蒸发牛奶加约0.1%Na_2HPO_4能保持其中钙和磷酸盐的平衡。因而可以防止其胶凝化，在腌制火腿的食盐溶液中加约5%Na_2HPO_4，减少火腿在蒸煮中卤汁渗出，吃起来感到嫩肥。淀粉中添加磷酸氢二钠可改进其化学性质，即使添加量很少，这种淀粉可用于制备稳定的冻胶。在淀粉类食品中添加0.75～1.1%Na_2HPO_4，提高其pH至微碱性，这种处理用于"快煮"早餐食品。

磷酸三钠在水溶液中水解而呈强碱性，见式（50）。

$$PO_4^{3-}+H_2O \rightleftharpoons HPO_4^{2-}+OH^- \qquad (50)$$

很多应用是基于它的这种性质。硬表面油漆清除剂和去污粉都有Na_3PO_4的配料。磷酸三钠的强碱性使得油漆表面已经氧化的油脂皂化而脱除，清洗厨房油垢也是利用这作用。

磷酸三钠-次氯酸钠的复盐［4（$Na_3PO_4 \cdot 11H_2O$）NaOCl］既具有强碱性（1%溶液的pH=11.8）并与水接触后释放出新生氯，用于去污粉和洗涤剂的配方。其强碱性提供清洗作用，新生氯起漂白和杀菌作用[153,154]。

4.2.1.3. 磷酸钾 从相应的饱和溶液中结晶制得的磷酸钾有如下几种[147,149]。

$KH_5(PO_4)_2(KH_2PO_4 \cdot H_3PO_4)$	$K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$
KH_2PO_4	$K_2HPO_4 \cdot 6H_2O$
$KH_2PO_4 \cdot 2K_2HPO_4 \cdot H_2O$	$K_3PO_4 \cdot 3H_2O$
$KH_2PO_4 \cdot 3K_2HPO_4 \cdot 2H_2O$	$K_3PO_4 \cdot 7H_2O$
K_2HPO_4	$K_3PO_4 \cdot 9H_2O$

（1）制备方法

磷酸半钾$KH_5(PO_4)_2$的制备与磷酸半钠一样是把KH_2PO_4和H_3PO_4混合水溶液在真空下浓缩结晶制得。残留H_3PO_4用20℃的乙醚洗除，也可以用H_3PO_4与KCl在20℃的敞开反应器中制得[151]。

磷酸二氢钾、磷酸氢二钾和磷酸三钾的制备是用化学计量的氢氧化钾中和磷酸得到需要组成的溶液，经浓缩、冷却和结晶得到要求的磷酸钾盐。

有一些方法是用便宜的KCl与H_3PO_4反应制得磷酸二氢钾，如反应式（51）所示：

$$H_3PO_4+KCl=HCl+KH_2PO_4 \qquad (51)$$

生成的HCl通过阴离子交换树酯除去[155,156]，也可以加辛烷作为载体蒸馏去除HCl[157]，用这类方法生产的产品含有少量KCl。

制备$K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$是用2mol KOH中和1mol H_3PO_4，溶液在50～60℃减压下蒸发水分，冷却得到结晶产品。蒸发温度不超过60℃，是为了防止产生焦磷酸钾的副反应。

无水磷酸三钾是在300～400℃直接干燥、煅烧3mol KOH和1mol H_3PO_4的反应溶液制得。

（2）性质[158] 磷酸二氢钾结晶在室温下呈四面体结构，每个PO_4四面体通过每个角的氧键与其他连接。晶胞参数$a=(7.4528\pm0.0004)\times10^{-1}$nm（Å），$c=(6.9683\pm0.0004)\times10^{-1}$nm（Å）。

磷酸二氢钾在25～150℃的主要热膨胀系数服从下列方程，见式（52）和（53）。

$$a_a=10.10\times10^{-6}+21.68\times10^{-8}t-2.62\times10^{-10}t^2 \qquad (52)$$

$$a_c=28.73\times10^{-6}+17.65\times10^{-8}t+1.83\times10^{-10}t^2 \qquad (53)$$

在略高于居里点温度（−151℃）的低温时，四面体晶胞收缩，氢键比一般温度下缩短。但磷原子仍保持对称性。当温度低于居里点时，晶体结构变成斜方晶体，这种改变与H原子的排列和PO_4基团的变形相关。磷酸二氢钾具压电性质和铁电性质以及在居里点温度失去铁电性质是与上述在低温下四面体至斜方晶体的可逆转变有关[150]。

在50～180℃测得KH_2PO_4单晶体的电导率。在<110℃时，a轴方向的电导率是c轴方向的1.5倍，高于

此温度时，电导率接近。

(3) 应用　磷酸二氢钾单晶能长到几十mm，因它具有压电效应，所以应用于海洋深水声呐系统和有关压电效应的其他应用[152]。

磷酸氢二钾的主要应用是作为保持pH约为9的缓冲剂（1%溶液pH=8.9），例如用于汽车冷却液防止腐蚀。磷酸氢二钾还用作特种肥料和发酵菌养分。

磷酸三钾用作苯乙烯橡胶聚合反应添加剂，作为电解质控制聚合速度并控制生成乳胶的稳定性[159]，利用磷酸三钠的碱性（1%溶液pH=11.8），其水溶液用来吸收气流中的H_2S。吸收液可以加热再生放出H_2S。

4.2.1.4.　磷酸铵　0～75℃时，$(NH_4)_2O$-P_2O_5-H_2O体系中存在下列固体磷酸铵。

$NH_4H_5(PO_4)_2 \cdot H_2O$	$(NH_4)_2HPO_4$
$NH_4H_5(PO_4)_2$	$2(NH_4)_2HPO_4 \cdot (NH_4)_3PO_4$
$NH_4H_2PO_4$	$(NH_4)_3PO_4 \cdot 3H_2O$

重要的工业磷酸铵是$NH_4H_2PO_4$和$(NH_4)_2HPO_4$。

(1) 制备方法　磷酸二氢铵是用氨中和80%浓度的磷酸至pH=3.8～4.5，冷却、结晶、分离制得。

磷酸氢二铵是用2mol NH_3中和1mol80%浓度H_3PO_4，控制反应物pH为8，为了防止解离，最后一点氨在低于50℃时加入。干燥产品也要在低温下进行。

(2) 性质　$NH_4H_2PO_4$与KH_2PO_4晶体一样具有压电性质，也是由于在低温下其四面体晶型和斜方晶型可以相互转变[160]。

$(NH_4)_3PO_4$或复盐$(NH_4)_3PO_4 \cdot 2(NH_4)_2 \cdot HPO_4$在室温下是不稳定的。它们自动失去氨生成磷酸二铵。但是在$(NH_4)_2O$-P_2O_5-H_2O体系的高浓度氨区，在60℃时存在$(NH_4)_3PO_4$，$(NH_4)_3PO_4 \cdot 2(NH_4)_2HPO_4$复盐乃至在更高温度下也稳定的。对磷酸二氢铵、磷酸氢二铵和磷酸三铵分别进行过差热分析，表明它们的分解温度依次为170℃，140℃和30℃[160]。

$(NH_4)_2HPO_4$的分解压力由下列方程式表示：

$$\lg P_{mmHg} = -4211/T + 12.040 \qquad (54)$$

式中　T——353～398K；其饱和溶液的水蒸气压服从方程：$\lg P_{mmHg} = -2240/T + 8.807$，T为292～328K。饱和溶液上$NH_3$的蒸气分压$P_{mmHg}$=1(25°)，9(50°)，19(60℃)(1mmHg=133.322Pa)。1%溶液的pH=8.0，$(NH_4)_2HPO_4$的生成热$\Delta H^\circ_f(298.16) = -1573.69$kJ/mol(−376.12 kcal/mol)。H_3PO_4溶液与气态NH_3生成$(NH_4)_2HPO_4$的中和热$\Delta H = -215.27$kJ(−51.45 kcal)[161]。

(3) 应用　磷铵主要用作肥料和发酵菌营养剂。一种重要的工业应用是用作纤维织物的阻燃剂。阻燃作用是由于磷酸铵受热时分解成NH_3和H_3PO_4。磷酸对纤维分解成焦物(炭)起催化作用，炭燃烧速度慢并窒息火焰。如果没有磷酸的催化作用，纤维受热首先分解成液体碎片，后者进一步受热时，转化成可燃挥发物[162]。

磷酸氢二铵淡溶液的起始pH7.85，煮沸2.5h，由于逸出NH_3，pH降至5.78。这种性质被用于羊毛染色工艺[163]。

4.2.2.　碱土金属磷酸盐

碱土金属磷酸盐一般是用碱土金属氢氧化物或氧化物与磷酸反应制得。控制它们的反应摩尔比可得到不同碱土金属磷酸盐。

另一种制备方法是用$(NH_4)_2HPO_4$或其他可溶性碱金属磷酸氢盐(dialkali metal phosphates)与相应的水溶性碱土金属盐类反应制得。用控制温度的手段选择获得水合物或无水物。温度低时倾向于得到水合物，高温时得到无水物。表33列出一些碱土金属磷酸盐的结晶温度范围[164]。

表33　一些碱土金属磷酸盐的结晶温度

碱土金属磷酸盐	结晶温度，℃
$Mg(H_2PO_4)_2$	10～130
$Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$	10～130
$Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$	<58
$Ca(H_2PO_4)_2$	125～130(蒸发)
$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$	35～40(蒸发)
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	煮沸
$CaHPO_4$	100～110
$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$	<40
$Sr(H_2PO_4)_2$	<60
$Sr(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$	真空蒸发
$Ba(H_2PO_4)_2$	25(蒸发)
$Ba_3(PO_4)_2$	100(反应)

从水溶液中制备某些碱土金属磷酸盐有时需要规定的条件。归结列于表34[164]。

磷酸钙是最重要的碱土金属磷酸盐，详见一些综述性文献[164～166]。

4.2.2.1.　磷酸一钙和磷酸二钙　磷酸一钙和磷酸二钙(磷酸镁也一样)在水中都呈非共轭溶解度性质，即固相组成与更加酸性的溶液平衡。

(1) 磷酸一钙　从CaO-P_2O_5-H_2O体系相图（图54）看到，磷酸一钙[$Ca(H_2PO_4)_2$]在水中部分分解为更碱性的磷酸二钙和磷酸。反应程度随水量增加和温度提高而加大。所以一水合磷酸一钙工业产品常常含有不同量的磷酸二钙。用结晶法制的典型磷一钙产品含5.8%磷酸二钙，而用蒸发法制得的含8～9%的磷酸二钙。工业生产磷酸一钙还要特别注意防止产品中含残余

表34 某些碱土金属磷酸盐的制备条件

碱土金属磷酸盐	制 备 条 件	碱土金属磷酸盐	制 备 条 件
$Mg_3(PO_4)_2$	在NaOH溶液中$MgCl_2$,KH_2PO_4按化学计量比例加入	β-$SrHPO_4$	低于25℃$(NH_4)_2HPO_4$加入到Sr^{2+}
$Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$	20%$MgSO_4$加入到2倍容量的9%Na_3PO_4溶液中,并过滤	α-$SrHPO_4$	高于50℃$(NH_4)_2HPO_4$加入到Sr^{2+}
$Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$	$Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$沉淀会同母液放置2~5周	$Sr_4H_3(PO_4)_5 \cdot 2H_2O$	25℃ $Sr(NO_3)_2$溶液加入到KH_2PO_4溶液中控制pH7.7
$Mg_3(PO_4)_2M(OH)_2 \cdot 9H_2O$	$Mg_3(PO_4)_2$在0.01mol/L NaOH溶液中水解(37℃)	$Sr_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$	10℃ $Sr(NO_3)_2$加入到过量的K_2HPO_4和KOH中
$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$	$Na_2HPO_4+CaCl_2 \cdot 6H_2O \longrightarrow CaHPO_4 \cdot 2H_2O+NaCl+6H_2O$	$Sr(PO_4)_2$(大结晶)	$SrHPO_4$在索格利特(Soxhlet)中缓慢水解
$Ca_8H_2(PO_4)_6 \cdot 5H_2O$	40℃把$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$置于0.5mol/L CH_3COONa中	$Sr_{10}(OH)_2(PO_4)_6$	在乙二胺中加入$Sr(NO_3)_2$+$(NH_4)_2HPO_4$,pH=12,过滤,沉淀加热至950℃
β-$Ca_3(PO_4)_2$	70℃ $Ca(NO_3)_2+Na_2HPO_4$+1% Mg^{2+}或M_n^{2+}	$Ba_3(PO_4)_2$	在NaOH溶液中加入按化学计量比例的$BaCl_2+KH_2PO_4$

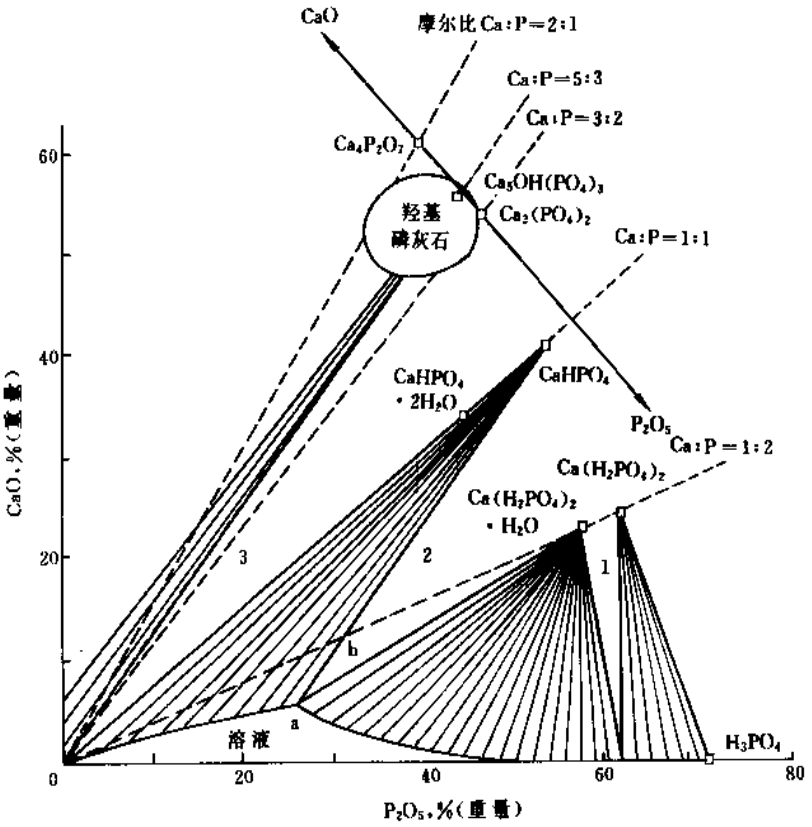


图54 CaO-P_2O_5-H_2O体系相图[149]

的磷酸。含游离磷酸导致产品吸湿,吸湿又引起水解而生成磷酸和磷酸二钙。所以含有游离磷酸的磷酸一钙产品是不稳定的,事实上,一部分磷酸二钙杂质是为了降低游离磷酸而过量加石灰而生成的。

(2) 磷酸二钙 磷酸二钙在水中分解为更碱性的羟基磷灰石和游离磷酸。分解程度也取决于水量和温度。分解反应过程经历生成磷酸八钙[$Ca_8H_2(PO_4)_6 \cdot 5H_2O$]和磷酸的中间阶段。当$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$的水溶液中含有

氟离子时，将加速分解反应，最终产品中含有氟磷灰石 $Ca_5F(PO_4)_3$。

$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ 二个结晶水是处于不同状态的，一个结合很松弛，另一个结合较牢固，在二个状态水之间存在某些游动水分子[168]。在稍高温度和（或）贮放中 $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$结晶会失去水合水，在潮湿条件下加速失水，例如用于牙膏配方中的摩擦剂，$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ 脱水后紧跟着无水 $CaHPO_4$ 结晶的生长，将使牙膏变成如硬石。$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ 脱结晶水并引发 $CaHPO_4$ 水解生成羟基磷灰石和磷酸的反应。

在 38～40℃用石灰乳中和 M_3PO_4 制备 $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$，产品的不稳定性是一个重要的工业问题。有两个解决方法：其一是在生产过程的磷酸二钙料浆中加百分之几的焦磷酸四钠[169]；其二是在 $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ 干粉中添加 2～3%的磷酸三镁[170]。

4.2.2.2.　磷酸八钙和磷酸三钙　人们对磷酸八钙 $[Ca_8H_2(PO_4)_6 5H_2O]$和羟基磷灰石$[Ca_5(PO_4)_3OH]$进行了许多研究。这是因为羟基磷灰石被认为是骨骼和牙齿结构的主要无机物，而磷酸八钙是其先兆[171]。

如表 34 已经提到，磷酸八钙是在 40℃，在醋酸钠缓冲溶液中控制 $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ 的水解反应而制得的。它与羟基磷灰石的结构类似，但它们不是同构体。磷酸八钙在水中煮沸，逐渐水解为羟基磷灰石[172]。

把磷酸加入到石灰乳中，生成物大部分是无定形羟基磷灰石而不是磷酸三钙。磷酸三钙有 α 和 β 两种晶型，β 型在自然界存在矿物（whitlockite），含 6.8%镁。合成方法是用 $Ca(NO_3)_2$ 和 Na_2HPO_4 的水溶液进行反应，添加 Mg^{2+}或 Mn^{2+}作为稳定剂。β-$Ca_3(PO_4)_2$ 加热如下式变化。

$$\beta\text{-}Ca_3(PO_4)_2 \xrightarrow{1180℃} \alpha\text{-}Ca_3(PO_4)_2 \xrightarrow{1430℃} \alpha'-Ca_3(PO_4)_2$$

羟基磷灰石的一般表达式是 $Ca_5(PO_4)_3OH$，但是用不同合成方法得到不同的化合物，其 Ca/P 摩尔比从 1.41～1.75 变化。

羟基磷灰石可以认为是结构类似的磷酸盐系列化合物中的成员，该系列化合物包括氟磷灰石$[Ca_5(PO_4)_3F]$，氯磷灰石$[Ca_5(PO_4)_3Cl]$，溴磷灰石$[Ca_5(PO_4)_3Br]$。

碱土金属磷酸盐中磷酸钙的应用最重要，除了是肥料和饲料添加剂重要组合外，还有其他方面应用。19 世纪 50 年代就用纯磷酸和石灰制得的一水合磷酸二氢钙作为一种固体酸与 $NaHCO_3$ 反应用于焙烘面包。之后应用日趋扩大，用作锅炉水的酸性泡腾片，磷酸盐面粉添加剂，在制造面包时促进酵素生长从而提高其质量。

多年来，人们认为由于无水磷酸二氢钙吸湿性强不能用作发酵酸。后来发现，从加有少量 K^+，Na^+和 Al^{3+} 的溶液中结晶得到的 $Ca(H_2PO_4)_2$，晶体粘附的母液含有上述金属的酸性磷酸盐，将结晶物干燥并在 210～220℃处理，结果在每个 $Ca(H_2PO_4)_2$ 晶体上包膜了上述金属的聚磷酸盐玻璃体[173]。这种产品证明是一种极好的发酵酸，它与 $NaHCO_3$ 的反应比较缓慢，所以在制作面团阶段 CO_2 损失较少，在焙烘阶段发泡更多，可改进面包质量。

$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ 的重要用途是作为牙膏配方中的抛光剂（摩擦剂）。它是比较温和的摩擦剂，保护牙齿的表面珐琅质不被磨损。无水磷酸二钙由于其摩擦性太强，不能用于牙膏配方，但可用于为去除牙斑的特殊牙膏配方。磷酸二钙制成药片，补充人体需要的钙和磷。

颗粒直径为几 μm 的磷酸三钙，少量加入（1～2%）到吸湿性强的盐或糖中，在潮湿大气条件下仍保持良好流动性，改善了糖和盐的物性。磷酸三钙和有机溴化物和氯化锌阻燃剂配方作为聚丙烯腈的阻燃剂[174]。

4.2.3.　其他无机磷酸盐

除碱金属和碱土金属磷酸盐外，其他金属离子也有磷酸盐，此外还有一些混合金属磷酸盐。它们有三类制备方法：(a) 高温固态反应；(b) 从溶液中沉淀出溶解度较小的磷酸盐；(c) 从平衡溶液中结晶[175,176]。

三价金属磷酸盐主要的有硼、铝和铁的磷酸盐。

4.2.3.1.　磷酸硼　B_2O_3 和 H_3PO_4 按化学计量混合并在 400～500℃加热可制得磷酸硼(BPO_4)。另制备方法是在 25℃把 H_3BO_3 加入到 H_3PO_4 中，然后在高于 48%P_2O_5 的浓度下结晶得到产品[176]。

BPO_4 晶体结构与 SiO_2 的相似。每个磷原子被四面体的四个氧原子包围，硼原子与氧原子配位。BPO_4 可以被认为是 P_2O_5 和 B_2O_3 的混合酸酐[149]。

磷酸硼热稳定性很高，1000℃以下几乎无蒸气压。用于催化剂载体和陶瓷配料。

4.2.3.2.　磷酸铝　磷酸铝有：$AlH_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$，$AlH_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$，$Al(H_2PO_4)_3 1.5H_2O$，$Al(H_2PO_4)_3$，$Al_2(HPO_4)_3 \cdot 3H_2O$，$AlH(HPO_4)_2 3H_2O$，$AlPO_4 3.5H_2O$，$AlPO_4 \cdot 2H_2O$，$AlPO_4$。所有这些盐都可以从平衡溶液结晶制得。

酸性磷酸铝 $AlH_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$ 可以从溶有 Al_2O_3 的磷酸溶液（控制 $P_2O_5 : Al_2O_3$ 约为 3.5）在约 100℃蒸发制得[41]。$AlH_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ 是在更高温度下蒸发含 P_2O_5 和 Al_2O_3 的浓溶液（$P_2O_5 : Al_2O_3$ 为 6～2.6）制得[177]。

磷酸一铝 $Al(H_2PO_4)_3$ 有三种晶型，C 型是在大气中 95℃蒸发溶解 Al_2O_3 的磷酸溶液（$P_2O_5 : Al_2O_3 \geqslant 6$）得到的针状结晶，或在室温下真空结晶得到棱形结晶。A 型和 B 型被确定（未分离出）分别是 $AlH_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ 和 $AlH_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$ 热解产物的组分[178]。

$Al(H_2PO_4)_3$ 在 290～490℃加热，失水生成酸性三

聚磷酸铝 $H_2(AlP_3O_{10})$，进一步在900℃加热，生成环四偏磷酸铝和长链聚磷酸铝。

关于 $Al_2(HPO_4)_3$ 的知识较少，把酸性的硫酸铝和磷酸铵溶液煮沸可制得无定形 $Al_2(HPO_4)_3 \cdot xH_2O$[177]。

$AlPO_4 \cdot 2H_2O$ 在自然界存在二种晶形，正交晶系磷铝石和单斜晶系准磷铝石。二种晶体都可以合成制得，煮沸溶有 Al_2O_3 的磷酸溶液，控制 $P_2O_5 : Al_2O_3$ 为2.7。磷铝石在较稀溶液中生成，准磷铝石在较浓溶液中生成。$AlPO_4$ 的其他水合物见参考文献[179]。

无水 $AlPO_4$ 可把水合物加热脱水制得或在高于130℃的平衡溶液中结晶制得。$AlPO_4$ 大晶体的制备是把 $NaAlO_2$ 的磷酸饱和溶液在加压釜中缓慢地从132℃加热至315℃[180]。

磷酸一铝的磷酸溶液用于处理制造变压器的钢板，处理后在表面形成的膜层能降低变压器工作时产生涡流。酸性磷酸铝加热后形成稳定的磷酸铝和在高温下生成结晶 $AlPO_4$，所以可用作耐火材料的粘结剂[181]。

4.2.3.3. 磷酸铁 磷酸铁的制备方法、性质和结构与磷酸铝的相似，见参考文献[178]。

磷酸铁的工业应用非常有限。用氯化高铁和碱金属磷酸盐水溶液中沉淀得到的 $FePO_4 \cdot 2.5H_2O$ 是铁素矿物质增补剂。

4.2.3.4. 混合金属磷酸盐 有些正磷酸盐有二个或更多的阳离子，其中最著名的是 $NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$，它在氨水溶液中的溶解度很小，用作磷酸根的重量分析[182]。

有二个混合金属磷酸盐 $NaAl_3H_{14}(PO_4)_8 \cdot 4H_2O$ 和 $Na_3Al_2H_{15}(PO_4)_8$ 用于焙烘食品的酵素酸。它们可以从 $Na_2 : Al_2O_3$ 含量比例合适的磷酸溶液中冷却结晶制得[183]。$NaAl_3H_{14}(PO_4)_8 \cdot 4H_2O$ 通常与热处理过的无水磷酸一钙混合后使用于焙烘食品，其优点是这种酵酸与 $NaHCO_3$ 的反应速率最合适。此化合物的缺点是吸湿性强，引起一些困难，解决的方法是把其晶体表面的一部分 H^+ 用 K^+ 交换，这就大大降低其吸湿性，而并不影响其使用效果[184,185]。

$Na_{15}Al_3(PO_4)_8$ 是用 H_3PO_4，Al_2O_3 和 NaOH 在溶液中结晶制得，用作食品乳化剂[186]。

4.2.3.5. 重金属磷酸盐 重金属磷酸盐在水中的溶解度很小。磷酸锌 $Zn_3(PO_4)_2$ 用作补牙材料。磷酸铬和磷酸锌用作金属表面处理，防腐蚀和改善涂料的附着性能。八水合磷酸钴 $Co_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ 呈淡紫色，用作某些特种油漆和瓷器的颜料。磷酸铜具有生物活性，可用作杀虫剂和灭菌剂。磷酸铅和磷酸银用于特种玻璃配方。

4.3. 聚（缩）磷酸盐

聚(缩)磷酸盐是正磷酸盐或低氧磷酸盐加热脱水聚合(缩合)生成的一系列磷酸盐。有焦磷酸盐(二聚)，三聚磷酸盐，四聚磷酸盐和高聚磷酸盐。其结构分链状(线型)和环状。聚磷酸盐许多呈结晶体，但有不少呈无定形和玻璃体。

4.3.1. 焦磷酸盐

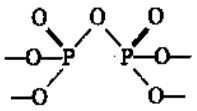
焦磷酸盐是酸性正磷酸盐热脱水缩合而成，见式(55)和(56)：

$$2MH_2PO_4 \longrightarrow M_2H_2P_2O_7 + H_2O \quad (55)$$

$$2M_2HPO_4 \longrightarrow M_4P_2O_7 + H_2O \quad (56)$$

热不稳定的焦磷酸盐，如焦磷酸铵 $(NH_4)_4P_2O_7$ 是在低温下用氨直接中和 $H_4P_2O_7$ 溶液制得。多价金属焦磷酸盐一般不溶于水，是用该金属的可溶性盐与 $Na_4P_2O_7$ 在水溶液中反应沉淀制得。各种焦磷酸盐的制备方法见综述性参考文献。

焦磷酸阴离子是二个 PO_4 四面体中间由一个共有氧原子桥接。



P—O—P 的中心角的大小随不同金属焦磷酸盐而变化。多数结晶型焦磷酸盐呈非线性弯曲的构形，关于焦磷酸盐的结构见参考文献[186，187]。

4.3.1.1. 焦磷酸铵 主要的焦磷酸铵有如下几种[188]。

$(NH_4)_4P_2O_7$，$(NH_4)_4P_2O_7 \cdot H_2O$，$(NH_4)_3HP_2O_7$，$(NH_4)_3HP_2O_7 \cdot H_2O$，$(NH_4)_2H_2P_2O_7$

一般的制备方法是氨化纯 $H_4P_2O_7$ 的水溶液，在低于10℃通入计量的氨，在真空下蒸发水或加入乙醇结晶出产品。

4.3.1.2. 焦磷酸钠 主要焦磷酸钠有如下几种。

$Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$	$Na_3HP_2O_7$
$Na_4P_2O_7$	$Na_2H_2P_2O_7 \cdot 6H_2O$
$Na_3HP_2O_7 \cdot 9H_2O$	$Na_2H_2P_2O_7$
$Na_3HP_2O_7 \cdot H_2O$	$NaH_3P_2O_7$

(1) 制备方法和性质 无水焦磷酸四钠($Na_4P_2O_7$)是用 Na_2HPO_4 在500℃加热脱水5h制得，如式(57)所示[189]。差重分析表明实际缩合反应发生在330～340℃[190]。

$$2Na_2HPO_4 \longrightarrow Na_4P_2O_7 + H_2O \quad (57)$$

它很容易在水中重结晶，在－0.4～79℃得到十水合物 $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$，高于79℃时得到无水物。25℃时水合物在水中溶解度9g无水盐/100g溶液，1%溶液的pH为10.2。在70℃下60h内几乎不水解，水合物熔点79.5℃。

焦磷酸三钠的制备是在≤35℃时用HCl酸化$Na_4P_2O_4$的水溶液，结晶出$Na_3HP_2O_7 \cdot 9H_2O$并分离除去NaCl[191]。约30℃时结晶出来的是$Na_3HP_2O_7 \cdot H_2O$，后者在150℃加热数天变成无水物。

焦磷酸二氢二钠$Na_2H_2P_2O_7$是把NaH_2PO_4在210℃加热脱水12h制得[189]，如式(58)所示。

$$2NaH_2PO_4 \longrightarrow Na_2H_2P_2O_7 + H_2O \qquad (58)$$

工业生产的缩合反应在连续操作的回转炉中进行，温度为225～250℃，为了防止生成偏磷酸钠，要控制气氛的湿度。

焦磷酸一钠的制备是把等摩尔比的$Na_2H_2P_2O_7$和$H_4P_2O_7$的水溶液在0℃混合，在真空下蒸发水，结晶出$NaH_3P_2O_7$，其熔点185℃[192]，易溶于水。在某浓溶液中加入乙醇或丙酮将促使其分解而沉淀出$Na_2H_2P_2O_7$。

(2) 应用　20世纪30年代，焦磷酸四钠已用于肥皂配方。它在硬水中生成的石灰皂有很好的分散作用。自从三聚磷酸钠用于合成洗涤剂之后，$Na_4P_2O_7$在肥皂中的应用渐渐减少，但仍用于某些清洗剂配方[193]。

焦磷酸离子在水溶液中与可溶性钙盐反应生产成凝胶，$Na_4P_2O_7$的这种性质使它可用于制不煮淀粉布丁的配方[194]。焦磷酸四钠还用于双氧水漂染织物的稳定剂，其作用是能够螯合重金属离子，后者通常对过氧化氢分解起催化作用。$Na_4P_2O_7$还应用于水处理和粘土分散剂。

$Na_2H_2P_2O_7$主要用作烘焙食品的酵酸。优点是它与$NaHCO_3$在常温下反应很慢，加热才进行反应，所以可用于生面团或糊料中。这样可整批制作生料和整批进行烘焙操作。多数$Na_2H_2P_2O_7$工业品中添加少量K^+，Ca^{2+}和Al^{3+}，它们可以控制地减缓在烘焙过程中与$NaHCO_3$的反应速度。

4.3.1.3.　焦磷酸钾　主要的焦磷酸钾是$K_4P_2O_7$，它是K_2HPO_4在350～400℃加热脱水制成。在水中溶解度很大，(25℃，187g/100gH_2O)。饱和溶液平衡的固相是$K_4P_2O_7 \cdot 3H_2O$或$K_4P_2O_7 \cdot H_2O$。$K_4P_2O_7$和$K_4P_2O_7 \cdot H_2O$有吸湿性，$K_4P_2O_7 \cdot 3H_2O$在相对湿度45%时就吸湿[195]。

KH_2PO_4加热脱水较难制得$K_2H_2P_2O_7$，因脱水反应很容易生成$(KPO_3)_n$，除非在潮湿气氛中进行反应。用HCl酸化$K_4P_2O_7$的水溶液至pH4.5，添加乙醇可沉淀获得$K_2H_2P_2O_7$。

$K_4P_2O_7$于20世纪50年代开始用于液体洗涤剂配方，约占总配方的25%。$K_4P_2O_7$作为洗涤剂配方其效果虽不如三聚或长链高聚磷酸盐好，但其优点是具有较高的水解稳定性(50℃时，半衰期达数年)。$K_4P_2O_7$比$Na_4P_2O_7$价高，但由于其溶解度大，更适合作为液体洗涤剂的配方[193]。

4.3.1.4.　焦磷酸钙　无定形$Ca_2P_2O_7$是用$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$在360～450℃加热脱水制得，继续在530℃加热，无定型$Ca_2P_2O_7$转变为γ-$Ca_2P_2O_7$结晶，进一步在750℃加热，转变为β-$Ca_2P_2O_7$结晶；在1171～1179℃变为α型结晶；α-$Ca_2P_2O_7$的熔点为1350℃[196,197]。

焦磷酸钙由于其在水中溶解度小和化学稳定性高，可用于含Sn^{2+}和F^-牙膏配方的摩擦剂。用γ-$Ca_2P_2O_7$和β-$Ca_2P_2O_7$的混合物发现可取得要求的摩擦性能而且在配方中保持与Sn^{2+}，F^-的足够相容性。为了促进$Ca_2P_2O_7$与Sn^{2+} F^-在牙膏配方中的相容性，对$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$脱水缩合过程有一些改进。例如，在脱水之前加750～4000ppm的碱金属离子，或脱水时通入蒸汽等[198]。

4.3.2.　三聚磷酸盐

4.3.2.1.　三聚磷酸钠　三聚磷酸钠又称三聚磷酸五钠$Na_5P_3O_{10}$。其结构包含三个缩合的PO_4四面体，有两种晶型，Ⅰ型和Ⅱ型。其结构如图55所示。两种晶型的主要不同点在于它们钠离子的配位不同[199]。

(1)制备方法　三聚磷酸钠的工业制备是把现混合的2mol Na_2HPO_4和1mol NaH_2PO_4粉料加热脱水，如式(59)所示。

$$2Na_2HPO_4 + NaH_2PO_4 \longrightarrow Na_5P_3O_{10} + H_2O \qquad (59)$$

无水三聚磷酸钠的两种晶型，Ⅱ型是低温型，约在400℃制得。Ⅰ型是高温型是热力学稳定相，在500～550℃制得。从Ⅱ型转变为Ⅰ型的相变温度为417℃。从Ⅰ型转变成Ⅱ型是很困难的。把Ⅰ型样品加约0.1%的$Na_5P_3O_{10} \cdot 6H_2O$封闭于玻璃管内，在409～320℃加热约1个月，可得到Ⅱ型结晶[200]。

实验室制备$Na_5P_3O_{10}$可把$Na_2O : P_2O_5$为5∶3的正磷酸钠溶液蒸发加热成透明熔体(850～900℃)，快冷得到玻璃体，在高于470℃保温，形成Ⅰ型晶体。可将玻璃体在550℃退火2h并在空气中快冷，可得Ⅱ型结晶。固体在150～100℃进行相转变并碎裂成Ⅱ型粉体[201]。

三聚磷酸钠水合物$Na_5P_3O_{10} \cdot 6H_2O$是无水物在水中生成。无水物不能在水中再结晶制得。六水合三聚磷酸钠可用$(NaPO_3)_3$在强碱溶液中水解制得[202]。

工业生产三聚磷酸钠是用热法磷酸(或湿法磷酸)和纯碱为原料。控制中和反应的$Na_2O : P_2O_5$为1.67。溶液蒸发干燥脱水和聚合反应脱水可以在一个设备中一段进行，称为一步法，也可以分开在二个设备中进行称为两步法。图56是热法磷酸二步法生产三聚磷酸钠的简易流程图。溶液蒸发干燥在喷雾干燥器中进行，聚合反应在回转聚合炉中进行。一步法工艺则采用流化床设备[203]。

用湿法磷酸为原料时，其工艺要比用热法磷酸的复杂些，湿法磷酸含的铁、铝、镁、氟等杂质从溶液中沉淀出来，要过滤除去，其含有硫酸根要加碳酸钡生成硫酸钡分

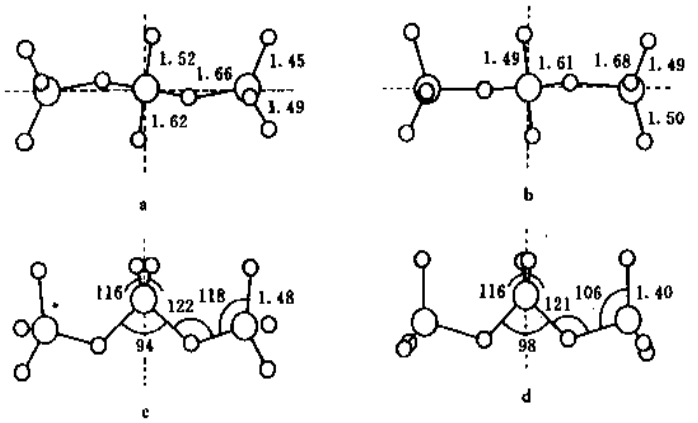


图 55 三聚磷酸盐离子在(a)$Na_5P_3O_{10}$-Ⅰ;(b)$Na_5P_3O_{10}$-Ⅱ中的构型

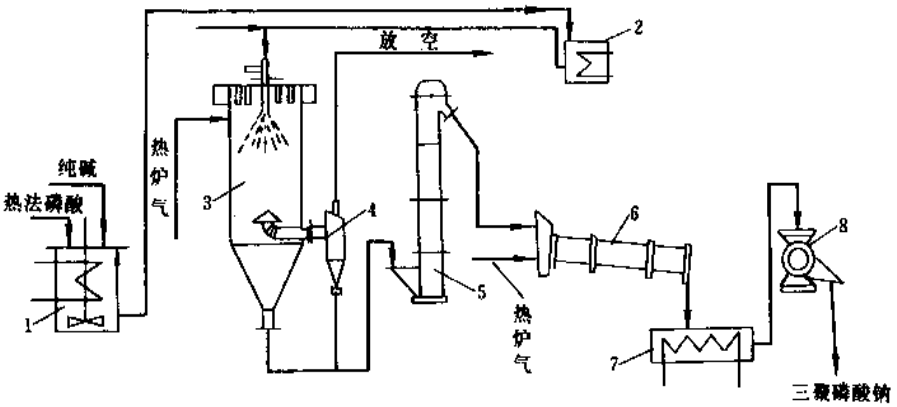


图 56 热法磷酸二步法生产三聚磷酸钠流程图

1—中和槽;2—高位槽;3—喷雾干燥塔;4—旋风分离器;5—斗式提升机;6—回转聚合炉;7—冷却器;8—粉碎机

离除去。

(2) 性质 $Na_5P_3O_{10}$具有非共轭熔融性质,在650℃熔融时出现液相和$Na_4P_2O_7$晶相。进一步加热至865℃全部熔融,骤冷形成玻璃体。上面已经提到,玻璃体退火处理将反回到Ⅰ型或Ⅱ型结晶。

$Na_5P_3O_{10}$在水中的溶解度是温度的函数。室温下$Na_5P_3O_{10}\cdot 6H_2O$溶解13g $Na_5P_3O_{10}$/100g溶液。无论是Ⅰ型或Ⅱ型的无水物其溶解度都比$Na_5P_3O_{10}\cdot 6H_2O$大,但0~100℃与饱和溶液平衡的结晶相是六水合物。Ⅰ型$Na_5P_3O_{10}$迅速转化为$Na_5P_3O_{10}\cdot 6H_2O$使三聚磷酸钠用作洗涤剂配方产生严重问题。在某种条件下六水合物会结在一起,堵塞洗涤剂制造装置设备。所以要加添加剂和(或)正确控制无水物Ⅰ型和Ⅱ型的比例。

$Na_5P_3O_{10}$1%溶液的pH为9.7。其水解速度取决于温度和溶液的pH。水解产物是1mol焦磷酸盐和1mol正磷酸盐。在其pH为9.7时100℃、6h水解约50%;70℃60h水解约15%[201]。

$Na_5P_3O_{10}\cdot 6H_2O$密封贮存在室温下进行自动水解,如式(60)所示:

$$2Na_5P_3O_{10}\cdot 6H_2O \longrightarrow Na_4P_2O_7+2Na_3HP_2O_7+11H_2O \quad (60)$$

在100℃时,水解反应如式(61)所示:

$$Na_5P_3O_{10}\cdot 6H_2O \longrightarrow Na_3HP_2O_7+Na_2HPO_4+5H_2O \quad (61)$$

超过140℃水解产物重缩合为Ⅱ型$Na_5P_3O_{10}$和水[199]。

(3) 应用 Schwartz在1895年首次对三聚磷酸钠有所描述[204]。至20世纪40年代开始用于烷基苯磺酸

钠合成洗涤剂的配方，之后其消费量很大。应用于合成洗涤剂配方的无水三聚磷酸钠是Ⅰ型和Ⅱ型的混合物，其比例按洗涤剂的要求而定。工业产品中还含有百分之几的 $Na_4P_2O_7$，这是因为生产中 Na_2O 略超过理论 Na_2O/P_2O_5 比值5∶3，以避免生成不溶性的偏磷酸钠。即使存在很少量偏磷酸钠，将使其水溶液混浊，影响其在洗涤剂中的应用。

$Na_5P_3O_{10}$ 于洗涤剂的配方其主要功能是能络合或螯合硬水中的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+}，软化水。在离子强度为零，某些三聚磷酸盐的络合常数如下[205]：

$NaP_3O_{10}^{4-}$	$pK=2.8$
$CaP_3O_{10}^{3-}$	$pK=8.1$
$MgP_3O_{10}^{3-}$	$pK=8.6$

这些络合物的稳定性大于相应焦磷酸盐络合物的稳定性：

$NaP_2O_7^{3-}$	$pK=2.3$
$CaP_2O_7^{2-}$	$pK=6.8$
$MgP_2O_7^{2-}$	$pK=7.2$

三聚磷酸钠于洗涤剂的另一功能是它具有悬浮和胶化污粒的性质。三聚磷酸盐离子还能降低洗涤剂的临界胶束浓度。

三聚磷酸钠还大量用于固体料浆的消絮凝（分散作用），如水泥工业中减少生料浆的含水量。同样理由用于钻油井的淤泥配方和高岭土开采中[206]。

三聚磷酸钠还用于食品添加剂或食品添加剂配方。

4.3.2.2.　其他三聚磷酸盐

（1）三聚磷酸钾　三聚磷酸钾可用类似制三聚磷酸钠的方法制得，如式(62)所示：

$$2K_2HPO_4+KH_2PO_4 \longrightarrow K_5P_3O_{10}+2H_2O \qquad (62)$$

差热分析表明，聚合反应温度为200～300℃，实际工业生产的温度为325～400℃。

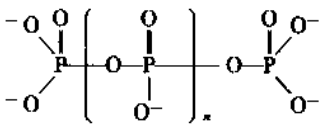
三聚磷酸钾在614.5℃呈非共轭性熔融，生成熔体和结晶 $K_4P_2O_7$。全部液化点温度940℃[206]。结晶 $K_5P_3O_{10}$ 吸湿性强，在水中溶解度大，曝露在潮湿空气中，吸收2mol水生成α-型二水合物。β-型二水合物是用加甲醇的水溶液中沉淀制得[205]。

（2）多价阳离子的三聚磷酸盐　多价阳离子的三聚磷酸盐的制备是三聚磷酸钠溶液中加入相当的多价金属阳离子可溶性盐后沉淀结晶得到。很多结晶盐中含有钠离子呈 $Na_3M^{2+}P_3O_{10}$，$NaM_2^{2+}P_3O_{10}$ 的形式。这些盐的溶解度很小。低溶解度的 $NaZn_2P_3O_{10}\cdot 9H_2O$ 用于快速测定三聚磷酸盐离子[205]。

三聚磷酸铝有：$AlH_2P_3O_{10}$（Ⅰ型Ⅱ型），$AlH_2P_3O_{10}\cdot 0.53H_2O$，$AlH_2P_3O_{10}\cdot 1.45H_2O$，$AlH_2P_3O_{10}\cdot 2H_2O$，$AlH_2P_3O_{10}\cdot 3H_2O$，$Al_5(P_3O_{10})_3\cdot 24H_2O$。它们是用酸性磷酸铝脱水聚合制成。无水三聚磷酸铝可用作油漆中的无毒防锈颜料。

4.3.3.　聚磷酸盐，环偏磷酸盐和超磷酸盐

聚磷酸盐阴离子可用下列通式表示：

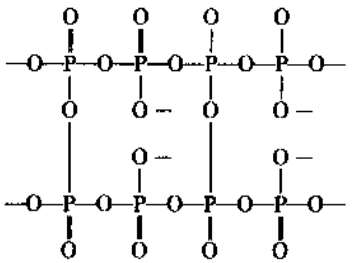


当 $n=0$ 是焦磷酸盐；$n=1$ 是三聚磷酸盐。当 n 值很大时，其钠盐有三种高分子量结晶化合物，即 $NaPO_3$-Ⅰ，马德雷耳盐（Maddrell's salt）；$NaPO_3$-Ⅱ，低温型与德雷耳盐；和 $NaPO_3$-Ⅳ，库洛耳盐（Kurrol's salt）。其钾盐是高分子量结晶聚磷酸钾，称钾库洛耳盐或偏磷酸钾。另外还有聚磷酸钠玻璃体或称格雷哈姆盐（Graham's salt），它不是纯的化合物，而是不同分子量聚磷酸盐的混合物。

上述高分子量聚磷酸盐通常称谓偏磷酸盐，每个分子有二个端基团。属聚磷酸盐体系。但当 n 值无限大时，化合物的组成接近于 $(NaPO_3)_n$ 或偏磷酸盐。

真正偏磷酸钠的正确表达式是 $(NaPO_3)_n$，它们是环化合物，其一系列化合物中首个被确定的是三偏磷酸钠，即 $NaPO_3$-Ⅰ或 Knorre 盐。

超磷酸盐是聚磷酸盐中具有支链的化合物，即：



线状聚磷酸钠的钠磷比 $Na_2O/P_2O_5\geqslant 1$ 和 $\leqslant 2$；环偏磷酸钠 $Na_2O/P_2O_5=1$；超磷酸盐的 $Na_2O/P_2O_5\geqslant 1$。

4.3.3.1.　四聚磷酸盐　四聚磷酸盐是由四个 PO_4 四面体缩合构成，属线状聚磷酸盐系列。与三聚磷酸盐比较，四聚磷酸盐较难用热缩合方法制取。用Pb或Ba的酸性正磷酸盐，控制Pb/P或Ba/P的正确比例，在超过550℃加热，可得到纯的四聚磷酸铅或四聚磷酸钡。

用热缩合法不能制得纯的四聚磷酸钠。把环四偏磷酸钠在40℃的NaOH溶液中把环打开可制得四聚磷酸钠，如式(63)所示：

$$(NaPO_3)_4+2NaOH \longrightarrow Na_6(P_4O_{13})+H_2O \qquad (63)$$

环裂开反应的优点是 OH^-（和 H^+）很大地催化环偏磷酸盐的水解，而线形聚磷酸盐在碱性溶液中有足够的

稳定性。反应产物是无定型的，但可转化为其他阳离子的四聚磷酸盐，如四聚磷酸胍和四聚磷酸铵$(NH_4)_6P_4O_{13}\cdot 6H_2O$[207]。

4.3.3.2. 高聚磷酸盐 超过四聚的长线型(长链)聚磷酸盐很难制得纯产物。把正确比例$CaO\cdot P_2O_5$的混合物的熔体在920～990℃保温，可得到一种片状或纤维状结晶，检定是六聚磷酸钙[205,208]。

长链聚磷酸盐通常是不同链长度分子的混合体。当线性链很长时，每根链的组成接近于$(NaPO_3)_n$，它们的性质如此相似，因而可视为是一种纯化合物。在结晶长大中，长链间的相互替代并不困难，因为一根链形成晶体的多个单晶胞，链长度对晶胞参数的影响很小。由于这个理由，一些高分子量聚磷酸盐能形成晶体。

由于长链聚磷酸盐分子含有大量的中间基团$(NaPO_3)$和二个端基团，其总组成接近于偏磷酸盐，因而也被认为是偏磷酸盐。

环形和长链形偏磷酸钠都可用磷酸二氢钠加热脱水制得。也可以用$Na_2O:P_2O_5=1$的聚磷酸盐玻璃体退火制得。根据不同的加热温度和退火温度得到不同的化合物。它们间的相互关系和制备条件由Thilo总结如图57所示[209,210]。

4.3.3.3. 偏磷酸钠玻璃体(格雷姆盐)

(1) 制备 1833年Thomas Graham首次对玻璃质聚磷酸盐作了描述。现在的工业生产方法是把NaH_2PO_4在高于620℃加热熔融，然后快速冷却制得。另一种工业生产方法是直接把氢氧化钠溶液喷到燃烧元素磷的气氛中，生成的聚磷酸钠熔体从反应区排出，在冷金属表面快速冷却。物料固化成玻璃体，产品中约90%是高分子量的聚磷酸盐，其余约10%是各种环偏磷酸盐[210]。

另一种比格雷姆盐的$Na_2O:P_2O_5$比例略高的玻璃质偏磷酸盐称六偏磷酸盐。

最著名的玻璃质偏磷酸盐商品名为Calgon(来自calcium gone，钙去)，它约含67.8%P_2O_5或$Na_2O:P_2O_5$比略高于1.1:1。分子量为1500～2000，或聚合度为15～20。

(2) 性质 格雷姆盐根据不同的退火条件转化成库洛耳盐，马德雷耳盐或环三偏磷酸盐，它们都是结晶化合物。在转化中PO_3^-单元开裂和重排，生成新的链或环化合物。阳离子对最后产品的结晶排列有一定影响。例如把二价阳离子Cu^{2+}、Mg^{2+}、Ni^{2+}、Co^{2+}、Fe^{2+}和Mn^{2+}的偏磷酸盐玻璃质退火，它们最终转化为环四偏磷酸盐[205]。

在水溶液中聚磷酸盐的最大离解度与聚磷酸一样，在30%左右。已经发现二价的金属离子与聚磷酸盐阴离子生成的键比一价阳离子的强。聚磷酸盐具有离子交换

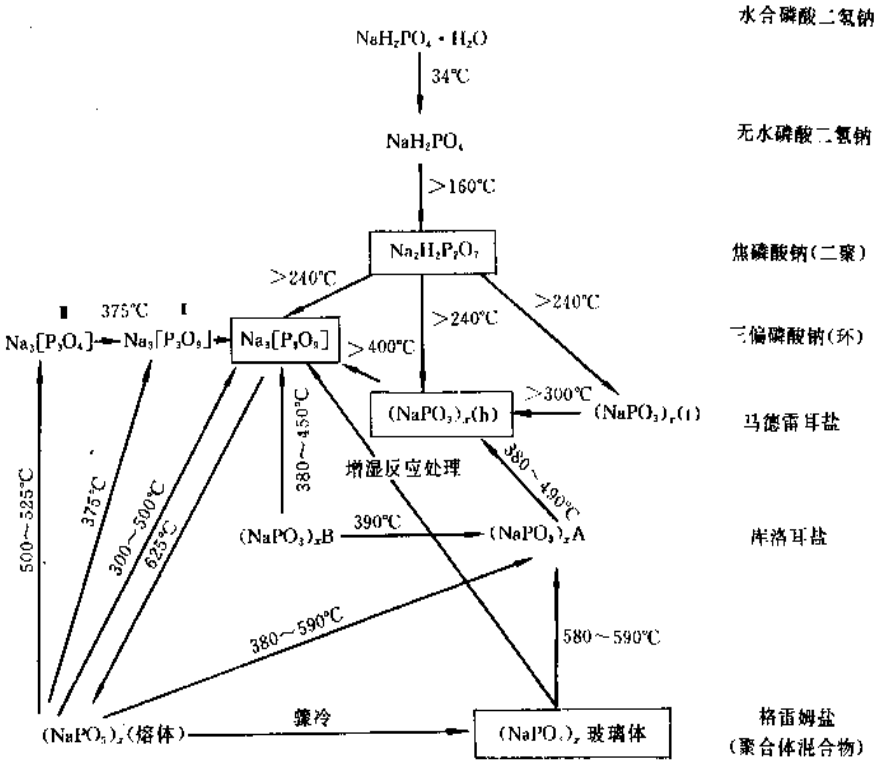
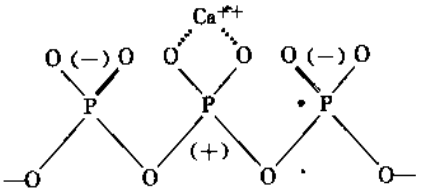


图57 偏磷酸钠盐类的相互关系

的趋向是因为链上 PO_4 四面体能绕 P—O—P 键自由转动。这种运动使得阳离子能与不止一个 PO_4^- 连接，形成较稳定的螯合物。已经观察到至少有几个磷原子构成聚磷酸盐链才能对 Ca 离子较强的络合，这个事实是对上述假设的佐证[205]。聚磷酸盐的水解是从链的二端脱去磷酸二氢盐。聚磷酸盐的降解由于阳离子的存在而被催化加速。这个作用是由于阳离子络合在 PO_4 四方体上，使后者呈正电荷，更容易与 OH^- 或水分子结合[206]。



(3) 应用[77,78]　大量偏磷酸钠玻璃用于水处理。它的络合硬水中的阳离子如 Ca^{2+}，Mg^{2+} 和 Fe^{2+} 等生成稳定的络合物。水中含极少量(1～2ppm)偏磷酸钠玻璃能抑制碳酸钙晶体长大。此称为"阈处理"，防止锅炉结垢。其机理是碳酸钙晶体的生长晶面被吸附的聚磷酸盐离子覆盖，减慢结晶的成长速率[213]。锅炉水含 40～60ppm 的偏磷酸钠玻璃可在锅炉钢板和钢管表面形成保护膜而阻缓腐蚀。

偏磷酸钠玻璃对超细固体有分散作用，被用来降低粘土浆的粘度；改善油井钻泥的性质；和改进各种颜料的性质，如纸张表面涂层用的二氧化钛。

4.3.3.4.　聚磷酸钠(马德雷耳盐和库洛耳钠盐)　如图 57 所示，NaH_2PO_4 热缩合能制得二种马德富耳盐(Maddrell's salt)。随着缩合反应时水蒸汽压力提高和时间延长，马德雷耳盐的分子量增加[214]。二种型式的马德雷耳盐有各自的 X-光谱线，但它们的物理化学性质非常相似。Ⅰ型称高温型，Ⅱ型称低温型，二者都不溶于水，不溶性偏磷酸钠工业产品是二种型式盐的混合物并含有 2～3%$Na_2P_2O_7$。应用于含氟牙膏的磨擦剂。不溶性偏磷酸钠能溶解极少量钙，例如可溶解牙齿珐琅质中的钙，所以不溶性偏磷酸钠用于牙膏配方时，要添加少量 γ-焦磷酸钙作为钙的补偿剂。

库洛耳钠盐(sodium Kurrol's salt)是 $(NaPO_3)_x$ 玻璃体在 580～590℃退火制得。它是纤维形结晶物，文献上又称 $NaPO_3$-Ⅳ或Ⅳ型偏磷酸钠。当加入水时，它膨胀成胶体，放置一段时间或在水中煮沸，变成粘稠溶液。这是因为库洛耳钠盐具有螺旋形的链。

4.3.3.5.　聚磷酸钾(库洛耳钾盐)　KH_2PO_4 在 205～230℃脱水生成库洛耳钾盐。由于用 KOH 作为 K^+ 来源价格太贵，有直接用 KCl 与磷酸直接反应制偏磷酸钾的方法[215,216]，如式(64)～(66)所示：

$$KCl+2H_3PO_4 \rightleftharpoons KH_5(PO_4)_2+HCl \qquad (64)$$

$$KH_5(PO_4)_2 \rightleftharpoons KH_2PO_4+H_3PO_4 \qquad (65)$$

$$KH_2PO_4 \rightleftharpoons (KPO_3)_x+H_2O \qquad (66)$$

偏磷酸钾的聚合度随温度提高和延长加热时间而增大。在 260℃加热 215～280h，产物的聚合度是 2300；445℃加热 115～240h，聚合度是 11700，产品的分子量为 250000 到数百万[217]。

聚偏磷酸钾不溶于水，但当存在其他碱土属离子如 Na^+ 时，变成粘稠溶液。这种现象归因于 Na^+ 交换 K^+，打破了结晶的紧密结构，促使能溶解于水。通过离子交换促进溶解的有趣例子是偏磷酸钾和偏磷酸钠的混合物，虽然二种盐各自都不溶于水，但它们的混合物在水中由于阳离子相互交换而互溶[217]。

偏磷酸长链分子在 $CaCl_2$ 和 NaCl 溶液中搓捏交叉连结成橡皮状物质。

偏磷酸钾的工业应用很有限。它与 $Na_4P_2O_7$ 一起用于制作香肠的添加剂，以改进肉糜的组织和均匀性[218]。并能降低香肠在烧煮中的脂肪分离和肉汁损失及减少收缩。

4.3.3.6.　聚磷酸铵　含 83～84%P_2O_5 的聚磷酸的氨化反应产物加入到水中时，沉淀出聚磷酸铵的细晶体。它是可以用 $(NH_4)_{n+2}P_nO_{3n+1}$，表达的长链化合物，n 为 50 或更高[219]。

聚磷酸铵在室温下是稳定的，在 105℃加热 48h，仍保持原有结晶不变。其熔点为 355℃，在水中溶解度约 0.1g/100mL(25℃)[219]。

聚磷酸铵不能用 $NH_4H_2PO_4$ 脱水制得，有一种热缩合方法是用尿素作为氨源和脱水剂，如式(67)所示[220]：

$$H_2N\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}NH_2+H_3PO_4 \longrightarrow (1/x)(NH_4PO_3)_x+CO_2+NH_3 \qquad (67)$$

等摩尔的 $NH_4H_2PO_4$ 和尿素的混合物在氨气氛中 280℃加热 16h，可制得与上述氨化聚磷酸相同的产品。

聚磷酸铵虽微溶于水，但它与马德雷耳盐和库洛耳钾盐有同样的性质，与碱金属离子交换提高了溶解度。

较早时 TVA 曾试图把聚磷酸铵用作超浓度缓释肥料(控释肥料)，未取得实用发展。现在发展的含聚磷酸铵的多磷酸铵肥料都制成流态的(溶液或悬浮液)。

聚磷酸铵用作阻燃剂的配方，应用于阻燃塑料。

4.3.3.7.　环偏磷酸盐　环偏磷酸盐中从三偏盐到八偏盐已从格雷姆盐中分离出来，并用色谱分析确定。

(1) 环三偏磷酸盐　环三偏磷酸钠存在三种晶型(Ⅰ，Ⅰ′Ⅰ″型)。常见和稳定的是 $(NaPO_3)_3$-Ⅰ型，也称诺尔盐(Knorr's salt)。三种晶型的产品都可以用聚磷酸

钠的熔体在不同退火条件下制得[210,221]。Ⅰ型高纯产品在退火温度300～500℃制得[222]，也可以用NaH_2PO_4热缩合制得，温度为320～380℃[223]。高质量的产品也可以用含少量硝酸铵的NaH_2PO_4热缩合制得[224]。

三偏磷酸盐阴离子是磷原子和氧原子交替的六节环，它可溶于水，但无络合钙的能力。

三偏磷酸钠在室温下碱性水溶液中与甲醇和乙醇反应生成甲基和乙基三聚磷酸盐。它与乙二醇反应生成2羟乙基一磷酸盐[225]。基于这种反应，三偏磷酸钠用于磷化淀粉。这种改性淀粉只需含很少量磷酸盐就具有在冷水中生成稳定的凝胶[226]。$Na_3P_3O_9$环在NaOH水溶液中很容易开环生成$Na_5P_3O_{10}\cdot 6H_2O$。这种性质可用于洗涤剂中发生$Na_5P_3O_{10}\cdot 6H_2O$[227]。

(2) 环四偏磷酸盐　Al，Cu，Mg，Ni，Co，Mn，Fe，Zn和Cd等的磷酸二氢盐在400～500℃脱水缩合，可制得相应的环四偏磷酸盐。也可以用上述玻璃质缩合物在400～500℃退火制得。

环四偏磷酸钠可以用环四偏磷酸锌或铜在水溶液中加Na_2S制得。

环四偏磷酸钠有二种水合物$(NaPO_3)_4\cdot 10H_2O$和$(NaPO_3)_4\cdot 4H_2O$。

四偏磷酸盐离子是八节环结构。其稳定性比$(NaPO_3)_3$的低，加热至400～500℃转化成小环化合物。

$[NaPO_3]_4$在100℃的1%NaOH溶液中4h内全部水解，水解产物是三聚磷酸盐和正磷酸盐，中间产物是链状四偏磷酸盐。如果控制水解反应温度低于40℃，可得到链状四偏磷酸盐。

环四偏磷酸盐的P－O－P键打开(开环)的速率是温度的函数，温度每升高10℃，水解速率增加三倍。

(3) 高节环偏磷酸盐　Na，Ag和Ba等的五偏磷酸盐和六偏磷酸盐的水合物结晶可以从格雷姆盐中分离得到，后者的Na∶P≤1.25∶1[228]。

六偏磷酸锂可把Li_2O/P_2O_5为7∶5的混合物加热至275℃制得。其水溶液通过一强酸性离子交换树脂，并用Na_2CO_3中和至pH5～6，加入乙醇，沉淀出六水合六偏磷酸钠。$Na_6P_6O_{18}\cdot 6H_2O$加热至120℃脱水成无水物，而环仍不裂断[229]。其阴离子环是六个PO_4四面体的角连结而成[230]。

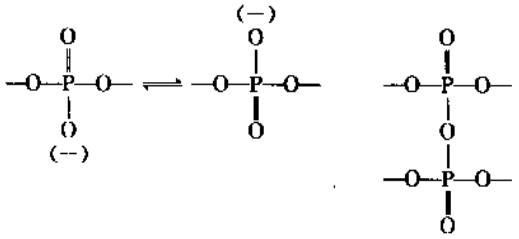
环偏磷酸盐的稳定性(NaOH对环有开裂作用)随环的增大而提高，因此五偏和六偏磷酸盐的环比三偏和四偏磷酸盐的稳定[210]。

$Pb_2(P_4O_{12})\cdot 4H_2O$加热至300～350℃制得八偏磷酸铅，其中约含30%的高分子量的聚磷酸铅。铅盐在水中用$Na_2S\cdot 9H_2O$处理，可得到八偏磷酸钠$Na_8(P_8O_{24})\cdot 6H_2O$，加入乙醇析出针状结晶。

八偏磷酸钠(钾)在中性水溶液中能稳定几周，在40℃0.4mol/L NaOH溶液中水解。水解初始产物是八聚磷酸钠(钾)，并进一步水解成低聚合磷酸盐[231]。

4.3.3.8. 超磷酸盐　聚磷酸盐类中阳离子与磷的摩尔比小于1.0，每个分子含不同数量的PO_4四面体，其中有一部分PO_4四方体通过三个氧原子与其他PO_4四面体连接，即具有支链结构的聚磷酸盐，称为超磷酸盐。

线型聚磷酸盐中PO_4四面体通过二个氧原子连接，其键是共振稳定，而支链超磷酸盐是非共振稳定：



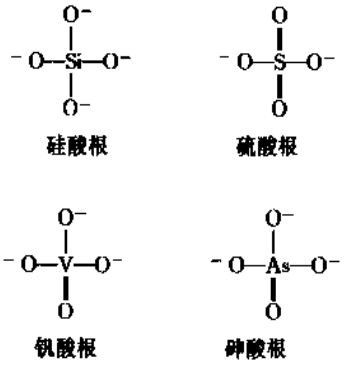
共振稳定　　非共振稳定

超磷酸盐的三位PO_4四面体使它具有亲核吸引OH^-的性质，所以超磷酸盐比线型聚磷酸盐更容易水解。

超磷酸盐结构是无终端的"恒组成磷酸"(azeotropic phosphoric acid)，是超磷酸的一个举例，其在101.3kPa(760mmHg)下的沸点温度为864℃，含$P_2O_5$92.4%[228]。

4.3.4. 磷酸盐与其他元素含氧阴离子的缩合物

磷酸盐PO_4四面体能与其他元素含氧阴离子共分配一个氧原子形成共聚物。有二种形式的这类共聚物，一种是PO_4四面体与其他含氧阴离子XO_4四面体连接，连接形式是P－O－X。这种共聚物有硅磷酸盐，硫磷酸盐，钒磷酸盐和砷磷酸盐等。这类化合物是用磷酸、磷酸盐与硅、硫、钒和砷等含氧酸或酸酐共熔制得。硅、硫、钒和砷等含氧酸能与磷酸盐共聚合，它们自己本身也可自聚合。它们的四面体如下：



硅酸根　　硫酸根

钒酸根　　砷酸根

上述含氧酸与磷酸盐的共聚物通常是含有P－O－X连接的玻璃体，当它们溶于水时，通常在P－O－X键断开使环解开。

另一种是磷酸根阴离子与其他含氧阴离子有规定比例的某些特定化合物。这类化合物的酸称为杂多酸[232]。

杂多酸定义为含有一类含氧酸如磷酸、砷酸、硼酸或硅酸与另一类含氧酸如钼酸和钨酸结合在一起的酸。在此仅涉及含磷12杂多酸。

4.3.4.1.　硅磷酸盐　硅磷酸钙可用偏磷酸钙和需要量的硅胶混合物在980～1000℃熔融制得。含12.5%或低一点SiO_2的此共聚物，可缓慢地溶于水。含SiO_2超过12.5%的此共聚物的水溶液呈混浊，看上去不是所有的SiO_2能溶于水。

硅磷酸钠体系中，当把偏磷酸钠和偏硅酸钠以1∶1摩尔比的混合物共熔时，无共聚物生成，反应产物是磷酸三钠和α-方石英，见式(68)。

$$NaPO_3+Na_2SiO_3 \longrightarrow Na_3PO_4+SiO_2 \qquad (68)$$

在P∶Si比为0.5～4的$NaPO_3-SiO_2$体系中没有发现有P—O—Si连接的共聚物，而磷酸盐主要是三偏磷酸盐、焦磷酸盐、三聚磷酸盐和少量正磷酸盐，而SiO_2主要是α-方石英[233]。

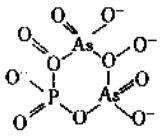
4.3.4.2.　硫磷酸盐　硫磷酸盐共聚物含有P—O—S键。硫磷酸钠共聚物$(P_2O_5+SO_3)>Na_2O$(摩尔比)可用磷酸盐和硫酸盐混合物熔融制得[234]。这类共聚物也可以用焦、三聚或聚磷酸盐在400～450℃吸收SO_3制成。熔体快冷成玻璃体[233]。硫磷酸钠共聚物也可用三偏磷酸钠(或格雷姆盐)和$Na_2S_2O_7$在400℃共熔制得[234]。

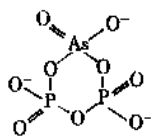
4.3.4.3.　钒磷酸盐　钒磷酸盐共聚物含有P—O—V连接。可用Na/P比等于1的聚磷酸钠玻璃体和不同量的V_2O_5及Na_2CO_3的混合物在900℃熔融，快速冷却得到玻璃体，其颜色随P/V比的增加由暗棕色变到黄色。

4.3.4.4.　砷磷酸盐　砷磷酸钠共聚物是用NaH_2PO_4和NaH_2AsO_4的混合物在680℃共熔并快速冷却制得。砷在共聚物链中的分布，As—O—P键稍多于As—O—As键。由于这二种键都容易水解，所以共聚物在水中转化成砷酸盐和正或聚磷酸盐的混合物。

砷磷酸盐共聚物结晶体可用其玻璃体在470℃退火24h制得。其晶体结构类同马德雷耳盐[235]。它缓慢溶解于水，但如果溶液中存在其他碱金属离子时，由于离子交换而加速溶解。

砷磷酸钾共聚物晶体是六节环化物，其结构如三偏磷酸钾，环中含1个或二个砷。得到的是它们的混合物。





4.3.4.5　12-杂多酸及其盐类　磷酸和钼酸铵在硝酸溶液中反应，沉淀出12-磷钼酸铵，它是个复杂的化合物，分子式为$(NH_4)_3H_4[P(Mo_2O_7)_6]\cdot H_2O$。由于它的溶解度很小(15℃时溶0.03g/100g H_2O)和与焦、偏磷酸根不生成相应的沉淀物，所以用于正磷酸根的定量分析。12磷钼酸$H_7[P(Mo_2O_7)_6]\cdot 12H_2O$溶于水，与银、汞和胍等形成盐[236]。

磷与钨的杂多酸可直接合成后结晶制得。如12-磷钨酸$H_7[P(W_2O_7)_6]\cdot xH_2O$是把钨酸钠($Na_2WO_4\cdot 2H_2O$)和$Na_2HPO_4$溶于沸水中，溶液用浓盐酸酸化，见式(69)：

$$12Na_2WO_4+Na_2HPO_4+2HCl+H_2O \longrightarrow H_7[P(W_2O_7)_6]\cdot xH_2O+26NaCl \qquad (69)$$

此沉淀酸可用乙醚净化。它很容易被还原性有机物蒸气和光还原为蓝色结晶，在水中加热很容易再氧化。

磷-钨杂多酸钠易溶于水，其钾盐和铵盐相对难溶于水。12磷钨酸可用作蛋白质、生物碱和氨基酸的沉淀剂[237]。

混合钼钒磷酸有下面几种杂多酸：

$$H_4[PMo_{11}VO_{40}]\cdot 34H_2O;$$
$$H_5[PMo_{10}V_2O_{40}]\cdot 32H_2O;$$
$$H_6[PMo_9V_3O_{40}]\cdot 34H_2O。$$

11-钼-1-钒磷酸，$H_4[PMo_{11}VO_{40}]\cdot 34H_2O$的制备是用$Na_2HPO_4$，$NaVO_3$和$Na_2MoO_4\cdot 2H_2O$按1∶1∶11摩尔比配制，磷酸氢二钠和偏钒酸钠的水溶液用浓硫酸酸化至红色，加入$Na_2MoO_4\cdot 2H_2O$的水溶液，反应溶液用浓硫酸酸化，冷却后用乙醚萃取，吹入空气使乙醚除去，得到橘红色的固态杂多酸。

10-钼-2-钒磷酸，$H_5[PMo_{10}V_2O_{40}]\cdot 32H_2O$和9-钼-3-钒磷酸，$H_6[PMo_9V_3O_{40}]\cdot 34H_2O$亦可用上述类似方法制得。

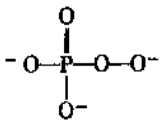
11钼-1-钒磷酸三铵，$(NH_4)_3H[PMO_{11}、VO_{40}]\cdot 3.5H_2O$和10钼-2-钒磷酸三铵，$(NH_4)_3H_2[PMo_{10}V_2O_{40}]\cdot 7.5H_2O$二种杂多酸铵盐都不溶于水。它们的制备方法是在上述相应的杂多酸溶液中加入NH_4Cl溶液。11-钼-1-钒磷酸钠，$Na_4[PMo_{11}VO_{40}]\cdot 8H_2O$易溶于水。其制备方法是把相应的杂多酸溶液通过Dowex50-X8钠型离子交换树脂，并蒸发至干[238]。

关于含磷杂多酸及其盐类的结构研究见参考文献[239～241]。

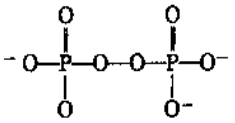
4.4.　过氧磷酸盐和磷酸盐过氧水合物

4.4.1.　过氧磷酸盐

过氧单磷酸盐和过氧双磷酸盐与过硫酸盐相似：



过氧单磷酸盐阴离子



过氧双磷酸盐阴离子

过氧二磷酸钾，$K_4P_2O_8$ 是用有 KF 和 K_2CrO_4 存在的正磷酸钾溶液阴极氧化制得。典型的电解液组成：302.2gKH_2PO_4，198g KOH，120g KF 和 0.355gK_2CrO_4·$K_4P_2O_8$ 的得率约 80%[242]。其他溶解度较小的金属过氧双磷酸盐，如 $Ba_2P_2O_8$，$Zn_2P_2O_8$，$Pb_2P_2O_8$ 是分别以 $BaCl_2$，$ZnSO_4$ 或 $Pb(NO_3)_2$ 与 $K_4P_2O_8$ 复分解制成[242]。

室温下，$P_2O_8^{4-}$ 在中性或碱性溶液中是较稳定的，在酸性溶液中水解成过氧单磷酸，如式（70）所示：

$$H_4P_2O_8+H_2O \longrightarrow H_3PO_5+H_3PO_4 \qquad (70)$$

$P_2O_8^{4-}$ 能络合碱金属离子，但其络合能力较焦磷酸离子的弱。

过氧单磷酸用过氧双磷酸水解制得。或用正磷酸盐的酸性溶液阴极氧化制得。工业生产过氧单磷酸可用 P_2O_5 与 H_2O_2 水溶液反应制得或用 85%H_3PO_4 和 P_2O_5 与 95.3%的 H_2O_2 反应制得[243]。

过氧磷酸和过氧磷酸盐是强氧化剂，有一种用途是用作加氢催化剂硫化物中毒的解毒剂[244]。

4.4.2. 正、焦、三聚和三偏磷酸盐过氧水合物

中性或碱性正磷酸盐，焦磷酸盐，三聚磷酸盐和三偏磷酸盐可形成过氧水合物。这些化合物中的水合水被双氧水替代。

在 0℃ Na_3PO_4-H_2O_2-H_2O 体系中，当溶液 H_2O_2 的浓度为 5.4%和 4.9%时，平衡的固相是 Na_3PO_4·$12H_2O$ 和 Na_3PO_4·H_2O_2。当溶液 H_2O_2 浓度为 26.7～28.0%和 Na_3PO_4 浓度为 15.4～16.7%时，平衡固相是 Na_3PO_4·H_2O_2 和 Na_3PO_4·$4.5H_2O_2$·H_2O_2 浓度≥45.2%将发生分解[245]。

Na_3PO_4·H_2O_2 的分解温度是 70℃；Na_3PO_4·$4.5H_2O_2$ 的熔点 65℃，分解温度 120℃[245]。

磷酸三钠的过氧水合-水合的混合水合物，如 Na_3PO_4·$8H_2O$·$2H_2O_2$ 和 Na_3PO_4·$4H_2O_2$·$2H_2O$，可用无水 Na_3PO_4 与 H_2O_2：H_2O 合适比例的溶液中制得[246]。

焦磷酸盐过氧水合物如 $Na_4P_2O_7$·$3H_2O_2$·$K_4P_2O_7$·$3H_2O_2$ 和 $(NH_4)_2H_2P_2O_7$·H_2O_2·$2H_2O$ 是结晶物。$Na_4P_2O_7$·$6H_2O_2$ 熔点 59℃，分解温度 75℃[245]。

焦磷酸钠含 1～3H_2O_2 过氧水合物用作漂白剂。它是用无水 $Na_4P_2O_7$ 粉体在低于 60℃与适当量的 45～75%的 H_2O_2 混合成浆状物，在 100℃干燥脱水，最后粉碎成粉体[247～249]。

三聚磷酸钠过氧水合物 $Na_5P_3O_{10}$·H_2O_2·$5H_2O$ 是用三聚磷酸钠与 H_2O_2 和 H_2O 反应制得。控制三者的摩尔比 1∶1∶5，温度小于 40℃，在惰性有机悬浮剂（如苯）中结晶，此化合物用于合成洗涤剂配方中的漂白添加剂[250]。

三偏磷酸钠过氧水合物 $Na_3P_3O_{10}$·H_2O_2，硅酸镁或乙二胺四醋酸钠是过氧水合物的稳定剂[250]。

4.5. 产品标准

4.5.1. 正磷酸钠盐

表 35 磷酸二氢钠(食品级)标准 GB 1908－80

名称		指标
NaH_2PO_4·$2H_2O$ 含量，%	≥	98.4
硫酸盐（以 SO_4^{2-} 计），%	≤	0.25
氯化物（以 Cl^- 计），%	≤	0.014
砷（As 计），%	≤	0.0005
重金属（以 Pb 计），%	≤	0.002
氟化物（以 F 计），%	≤	0.005
水不溶物，%	≤	0.05
1%水溶液，pH		4.2～4.8

表 36 磷酸氢二钠(食品级)标准 GB 1909－87

名称		指标
Na_2HPO_4·$12H_2O$ 含量，%	≥	98
硫酸盐（以 SO_4^{2-} 计），%	≤	0.25
氯化物（以 Cl^- 计），%	≤	0.014
砷（As），%	≤	0.0005
重金属（以 Pb 计），%	≤	0.002
氟化物（以 F 计），%	≤	0.005
水不溶物，%	≤	0.05
1%水溶液，pH		9.0～9.4

表 37 磷酸三钠标准 GB 1607－79

名称		指标		
		Ⅰ级品	Ⅱ级品	Ⅲ级品
Na_3PO_4·$12H_2O$ 含量，%	≥	98	95	92
硫酸盐(以 SO_4^{2-} 计)，%	≤	0.5	0.8	1.2
氯化物(以 Cl^- 计)，%	≤	0.3	0.5	0.6
水不溶物，%	≤	0.1	0.1	0.3
甲基橙碱度(以 Na_2O 计)，%		16～19	15.5～19	15～19

4.5.2. 正磷酸钾盐

表 38　磷酸二氢钾标准　GB 1963－80

名　称		指　标		
		一级品	二级品	三级品
磷酸二氢钾含量(干基),%	≥	98.0	97.0	96.0
水分,%	≤	3.0	3.0	4.0
pH 值		4.4～4.6	4.4～4.6	4.4～4.6
水不溶物,%	≤	0.3	0.5	
氯化物(Cl^-计),%	≤	0.2		
铁(Fe 计),%	≤	0.003		
砷(As),%	≤	0.005		
重金属(以 Pb 计),%	≤	0.005		

4.5.3. 正磷酸铵盐

表 39　磷酸二氢铵　工业级企业标准

名　称		指　标
$NH_4H_2PO_4$ 含量,%	≥	98
P_2O_5 含量,%	≥	61
氮(N)含量,%	≥	12
水不溶物,%	≤	0.04
H_2O,%	≤	0.07

表 40　磷酸氢二铵标准　ГОСТ 8515－75

名　称		指　标		
		A	B(工业用)	
		(食品用)	一级品	二级品
P_2O_5 含量,%	≥	52	51	50.0
氮含量(N),%	≥	23.5	23.0	22.5
砷(As),%	≤	0.002	无规定	无规定
重金属(Pb 计),%	≤	0.002	0.002	0.002

4.5.4. 正磷酸钙盐

表 41　饲料添加剂磷酸氢钙($CaHPO_4 \cdot 2H_2O$)标准　GB 8258－87

名　称		指　标
P 含量,%	≥	16.0
氟(F),%	≤	0.18
砷(As),%	≤	0.003
重金属,%	≤	0.002
钙(Ca),%	≥	21.0
细度(W＝400μm 筛),%	≥	95

表 42　食品添加剂磷酸氢钙标准　GB 1889－80

名　称		指　标
灼烧失重,%		24.5～26.5
氯化物,%	≤	0.1
硫酸盐,%	≤	0.1
盐酸不溶物,%	≤	0.05
重金属(Pb),ppm	≤	10
砷(As),ppm	≤	2
pH		7～8

4.5.5. 焦磷酸钠

表 43　工业焦磷酸钠标准　GB 9006－88

名　称		指　标			
		无　水　物			水合物
		优　级	一　级	合格级	
$Na_4P_2O_7$ 含量,%	≥	97.5	96.5	95	
$Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$ 含量,%	≥				97.5
水不溶物,%	≤	0.2	0.2	0.2	0.1
pH(1%溶液)		9.9～10.7	9.9～10.7	9.9～10.7	9.9～10.7
正磷酸盐含量,%		符合检验	符合检验	符合检验	符合检验

食品添加剂另有规定

砷含量(As),%　≤0.0003

重金属(Pb),%　≤0.002

4.5.6. 焦磷酸钾

表 44　焦磷酸钾用于电镀行业中国企业标准

名　称		指　标
$K_4P_2O_7$ 含量,%	≥	95
铁(Fe^{2+},Fe^{3+}),%	≤	0.5
铅(Pb),%	≤	0.01
水不溶物,%	≤	0.2
pH(2%水溶液)		10.3～10.9

4.5.7. 三聚磷酸钠

三聚磷酸钠(GB 9983—88)标准中规定其松密度和 I 型含量如下：

松密度,g/cm³			I 型含量,%		
L(轻)	M(中等)	H(重)	A	B	C
0.35～0.5	0.51～0.65	0.66～0.99	5～20	21～40	>40

其物理化学标准如表45所示。

表45 三聚磷酸钠标准 GB 9983—88

名称	指标		
	优级	一级	二级
三聚磷酸钠含量,% ≥	96	96	85
P_2O_5 含量,% ≥	57	56.5	55.0
水不溶物,% ≤	0.1	0.1	0.15
铁(Fe),% ≤	0.007	0.015	0.03
pH(1%溶液)	9.2~10.0	9.2~10.0	9.2~10.2
白度,% ≥	90	80	70
粒度1.0mm筛余,% ≤	5.0	5.0	5.0

4.5.8. 偏磷酸钠

表46 偏磷酸钠标准

名称	指标			
	工业级 GB 1624—79			食品级 GB 1890—80
	一级	二级	三级	
外观	无色透明玻璃片状或粒状			
磷酸盐含量(以 P_2O_5 计),% ≥	68.0	66.0	65.0	68.0
非活性物(以 P_2O_5 计),% ≤	7.5	8.0	10.0	7.5
铁(以Fe计),% ≤	0.05	0.10	0.20	0.05
水不溶物,% ≤	0.06	0.10	0.15	0.06
pH(1%溶液)	5.5~6.5	5.5~7.0	5.5~7.0	5.8~6.5
砷(As_2O_3),% ≤				0.0005
重金属,% ≤				0.002
氟(F),% ≤				0.003

5. 磷肥

5.1. 概述

磷素与氮素、钾素一样,都是通过溶液形式进到作物根系或叶面被吸收的。天然磷矿难溶于水,所以磷肥生产的主要目的是把不溶性磷矿转变成可溶形式(见肥料)。

5.1.1. 历史

1842年在英国Herrfordshire,Rothamsted地方的John Lawes首先创造了过磷酸钙的生产方法,从此开始了磷肥生产[251]。也可以说是肥料工业的开端。在这之前,人们已经知道动物骨骼粉、鱼粉和鸟粪等施于土壤能够提高农作物产量,Lewes是第一个发现这些天然物质用硫酸处理后能提高其肥效的。

过磷酸钙(又称普通过磷酸钙)的唯一缺点是养分浓度低——14~20%P_2O_5。为了降低包装、运输和分配环节中的费用,开发了磷酸的生产,第一个磷酸生产装置建于1870年,在联邦德国Biebrich地方[252]。然后用磷酸分解磷矿制造含40~50%P_2O_5的重过磷酸钙。

随着合成氨工业的进步,发展了磷肥生产与氮肥生产中氨加工相结合的工艺,生产磷酸铵类肥料。1917年在美国建成了第一个磷铵生产装置[253],但是一直到20世纪60年代它们才获得大发展。现已成为最重要的一类肥料品种,除用于直接施肥外,更多的是用以生产以磷铵为基础的复混肥料。

硝酸磷肥生产起始于1930年前后的Odda法[254,255],它在硫矿来源比较短缺和硫市场价格较高时得到发展。

非水溶性磷肥包括枸溶性和难溶性两类,前者是磷酸二钙($CaHPO_4 \cdot xH_2O$),热法磷肥等,后者是磷矿粉肥和煅烧处理的磷酸铝矿粉肥。部分酸化磷矿粉是水溶性磷酸钙和难溶性磷矿物的混合物。

5.1.2. 磷肥在土壤中的行为和溶解性质

磷肥的水溶率究竟对其肥效的影响重要到什么程度?传统的磷肥生产中化大量投入追求高水溶率是否值得?有些磷肥标准规定的水溶率指标是否合理?这些问题的回答取决于多种因素,有许多相互作用的因素影响磷肥的肥效。其中最重要的是土壤类型,土壤磷状态、气候和作物品种等。

水溶性磷肥施入土壤后较快就溶解进入土壤溶液。土壤溶液是持留在土壤颗粒表面和孔隙中的微酸性的无机盐和可溶性有机物的水溶液。磷酸盐一旦进入土壤溶液就离解为离子,磷酸根离子是阴离子,与之相配的阳离子通常是铵离子NH_4^+和(或)钙离子Ca^{2+}。

作物通过根系从土壤中吸收水分,补充其从叶片蒸发失去的水分,从而把养分离子带入体内。但是施肥提供的磷养分不是全部进到作物体内,而是很大部分与土壤矿物质进行反应生成不溶性磷酸盐,这个过程称为"固定"(fixation),它在石灰性土壤(温带主要土壤类型)和酸性土壤(热带和亚热带主要土壤类型)上都会发生,但机理不同。磷酸盐固定虽然不是一种完全不可逆的过程,但是受风化作用使生成的不溶性磷酸盐再溶解的过程是

非常缓慢的。

磷肥的另一特点是它在土壤中的移动距离很小，不是全部可以移动到作物的根系区而被吸收。另外却被杂草、细菌、真菌和藻类所吸收和利用，这称为磷肥暂时失效，当微生物最后死亡并经过矿化后，这部分磷还能回到土壤溶液中去。土壤中与有机物结合的磷约占土壤总磷的80%。

被作物吸收的磷随收获物或放牧从土壤中移走，其中一部分随农家肥料和粪便返回土壤(当然不是返回到原来的土壤)，很少一部分随农田排放水流到江河和大海中去。与氮肥不一样，磷肥的淋滴损失很少，除非土壤被侵蚀。图58是磷素在土壤中的转化图解。

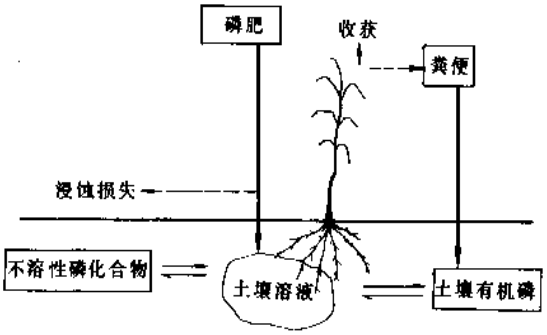


图58　磷在土壤中的转化

(1) 磷在石灰质土壤中的固定　水溶性磷肥在土壤中离解为 $H_2PO_4^-$、HPO_4^{2-} 或 PO_4^{3-}，究竟以哪种离子为主，取决于土壤的酸碱度。在酸性土壤中主要是 $H_2PO_4^-$；在 pH=7.2(中性土壤到碱性土壤的过渡值)，$H_2PO_4^-$ 离解成 HPO_4^{2-}；PO_4^{3-} 离子只有在pH约为12强碱性土壤中存在。石灰质土壤pH接近于中性或微碱性的，所以磷素主要以 HPO_4^{2-} 存在。当施入的磷肥是 $H_2PO_4^-$ (如过磷酸钙或磷酸一铵)，会很快转化为 HPO_4^{2-}。即使土壤中的大部分钙呈不溶性矿物，也有一部分钙溶入土壤溶液，其浓度高于 $CaHPO_4$ 平衡溶解度的钙离子浓度，所以它就能够与 HPO_4^{2-} 结合生成磷酸二钙(DCP)，使其浓度降低到平衡浓度。由于土壤溶液中其他阴离子对平衡的影响，土壤的难溶性钙化合物又有一部分进入土壤溶液，它又与 HPO_4^{2-} 结合生成DCP。如此这过程一直可以进行下去，直至钙离子或磷酸离子消耗完，这个渐进过程可持续几个星期。实际情况远非这样简单，虽然 PO_4^{3-} 离子要在pH很高时才大量生成，但少量 PO_4^{3-} 即使在pH值较低时也产生。因为磷酸三钙(TCP)的溶解度比DCP的溶解度小得多，这意味着上述从土壤溶液中沉淀出来的DCP将转化成溶解度更小的TCP。这个过程很缓慢，要几个月甚至几年，但它毫不留情地把土壤溶液中的磷浓度降低到磷酸三钙的平衡浓度。事情的最终结果是，人们费了很大代价生产水溶性磷肥，结果施入土壤后又转化成与原料磷矿差别有限的难溶性磷酸盐。所以磷的"钙固定"又称"回复"[256]。但是在石灰质土壤上施用全水溶性磷肥或部分水溶性磷肥是必要的，因为，第一，水溶性磷肥在土壤中转化反应或"回复"反应要经历较长时间，在这段时间里，土壤溶液中的磷浓度要比不施磷肥的高；第二，虽然磷酸三钙和磷矿粉都被称为难溶性的，但是它们是不同类的。如果土壤溶液中的磷浓度低于磷酸三钙的平衡浓度，那么沉淀出来的磷酸三钙将重新溶入，直至达到平衡。所以磷在石灰质土壤中的"回复"，并不造成磷的无可挽救的损失，而是形成磷在土壤中的一种储存形式，用来补充土壤溶液中磷的短缺。土壤溶液出现缺磷是作物、杂草和微生物大量吸取磷或下暴雨造成的。

以上说明，施入石灰质土壤每一分水溶性磷肥，都有相当一部分转化成不溶性的磷，成为储存形式的土壤磷，提高了土壤磷的水平，随时满足作物根系吸取的需要。但是它难以满足作物需磷高峰期的需要，所以在需磷高峰期，及时施用水溶性磷肥是必要的。

石灰质土壤多年持续施水溶磷肥后，上述"回复"过程，使得土壤施肥层的原有钙大大减少，在这种情况下，土壤磷肥肥力很高，但是土壤溶液中的磷浓度仍满足不了作物吸磷高峰期的需要，所以施少量水溶性磷肥作维持性施肥是经济合理的。

(2) 在非石灰质土壤上磷的行为　热带和亚热带的风化火山岩土壤和红壤是酸性土壤，含钙很少或不含钙，但含大量的铝和铁(以离子或氧化物形态存在)。在这类土壤上施用水溶性磷肥，将很快地转化为难溶性的磷酸铁铝。据测定，施水溶磷一周后，有85%的被"固定"为不溶性磷[257]。在一般情况下，从播种(同时施磷肥)到吸磷高峰期要几周时间，在这段时间里，大量的水溶磷已变成无效的形态了。但是土壤酸性可以溶解DCP，热法磷肥和某些磷矿粉，其溶解速度能够维持土壤溶液中有足够的磷浓度。所以在酸性土壤上没有必要施全水溶性磷肥，施枸溶性磷肥更加合适。

5.1.3.　产量和消费量

近年来，世界磷肥产量为39～41MtP_2O_5，最大生产国是美国和前苏联，二者的产量约占世界总产量的47～48%。近年世界磷肥消费量为36～38MtP_2O_5，见表47。当前世界磷肥工业不很景气，消费量有所下降。原因是一些发达国家历史上施磷肥较多，土壤磷含量比较丰富，减少磷肥施用量，不会影响农业产量，东欧国家的突变和前苏联的解体后，减少化肥对农业的投入，也是原因之一。发展中国家磷肥生产虽然逐年有所增长，但消费仍然不足。

表47 1987/88～1990/91世界磷肥产量和消费量，ktP_2O_5[258]

国家和地区	1987/1988		1988/1989		1989/1990		1990/1991	
	生产量	消费量	生产量	消费量	生产量	消费量	生产量	消费量
全世界	39139	36684	41379	37987	39733	37393	38906	36026
发达国家	27663	22909	28371	22868	27564	22164	25977	19932
北美	9712	4380	10043	4349	10030	4550	10433	4343
欧洲	7177	7818	7381	7882	6802	7372	5127	5987
大洋洲	913	1089	963	1015	717	1044	437	799
前苏联	8840	8564	8944	8556	9015	8175	8961	7815
其他	1021	1059	1039	1066	1000	1022	1009	988
发展中国家	11476	13774	13008	15119	12169	15229	12930	16092
非洲	1404	614	1901	595	1850	590	2032	557
拉丁美洲	1998	2800	1848	2743	1685	2404	1688	2222
近东	1391	1640	1586	1698	1481	1701	1351	1855
远东	6663	8709	7663	10069	7153	10528	7858	11450
其他	20	12	20	14		6		7

磷肥品种结构列于表48[259]。

表48 近年世界磷肥品种结构

磷肥品种	结构，%
普通过磷酸钙	17.1
重过磷酸钙	12.9
磷酸二铵/磷酸一铵	30.6
非磷酸二铵/磷酸一铵复合肥	35.5
钢渣磷肥	0.4
其他	3.5

5.2. 普通过磷酸钙

普通过磷酸钙简称过磷酸钙，是用硫酸分解磷矿粉制成的肥料。外观为疏松的粉粒状或颗粒状，呈灰色到浅灰色。

过磷酸钙的有效成分是水合磷酸二氢钙[$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$]和少量游离磷酸。固相部分是由$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$、$CaSO_4$、$CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$，未分解的磷矿和含硅矿物及硅胶组成；固相部分占总物料量的65～72%，其中50～55%为$CaSO_4$，液相部分是被磷酸二氢钙饱和的磷酸水溶液，还溶解有其他金属磷酸盐和氟硅酸盐等。

过磷酸钙是世界上最早工业生产的化肥品种，从19世纪中期到20世纪50年代末的100多年内，它居磷肥的主导地位。其优点是生产过程简单，装置投资低，操作费用少，属全水溶性磷肥，适用于所有土壤。缺点是产品有效成分低，属低浓度的单一肥料。按有效养分计它的运输销售环节中的费用高。自20世纪60年代初高浓度磷肥品种得到发展后，过磷酸钙的地位逐步降低。1983～1984年度磷肥消费量中，过磷酸钙占总消费量（以P_2O_5计）的18.9%[260]。1990～1991年度占17.1%[261]。

在1942年，中国曾在云南省昆阳县的普坪村建过一个裕溪磷肥厂，只生产了半年即停产。直到中华人民共和国建立后，1953年开始研究开发生产和使用磷肥。1955年开始有过磷酸钙产量记载。1958年建成了第一个大型磷肥厂——南京化学工业公司磷肥厂，规模为400kt/a过磷酸钙。随后又在山西太原、广东湛江、安徽铜官山、湖南株洲和湖北大冶等地先后建设了一批200kt/a过磷酸钙的磷肥厂，与此同时一大批规模为100～50kt/a的过磷酸钙厂遍布全国建立起来，工厂数600余个，约占磷肥总生产能力的70%。

5.2.1. 生产过程的物理-化学基础

(1) 化学反应[262～264] 过磷酸钙的生产原理是把难溶性磷灰石转变为可溶性的磷酸钙，大部分为水合磷酸二氢钙[$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$]，少部分为磷酸一氢钙($CaHPO_4$)。硫酸分解氟磷灰石的总反应见式(71)。

$$2Ca_5(PO_4)_3F+7H_2SO_4+6.5H_2O= 3Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O+7CaSO_4 \cdot 0.5H_2O+2HF \quad (71)$$

实际上反应是分两步进行的，第一步是硫酸分解磷矿生成磷酸和硫酸钙，见式(72)；第二步是生成的磷酸继续分解剩余的磷矿，见式(73)。

$$7Ca_5(PO_4)_3 \cdot F+35H_2SO_4+17.5H_2O= 21H_3PO_4+35CaSO_4 \cdot 0.5H_2O+7HF \quad (72)$$

$$3Ca_3(PO_4)_3 \cdot F+21H_3PO_4+15H_2O= 15Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O+7CaSO_4+2HF \quad (73)$$

第一步反应分解磷矿量的约70%，反应速度很快，一般在10～60min内完成。第二步反应分解剩下的30%磷矿，反应速度很慢，需数天至数周时间。

磷矿中的伴生杂质矿物也参与反应。碳酸盐矿物与硫酸的反应如式（74，75）所示。

$$(Ca,Mg)CO_3+H_2SO_4=(Ca,Mg)SO_4+H_2O+CO_2\uparrow \quad (74)$$

$$MgSO_4+Ca(H_2PO_4)_2\cdot H_2O=Mg(H_2PO_4)_2\cdot H_2O+CaSO_4 \quad (75)$$

铁、铝矿物被分解的反应如式(76～79)所示。

$$Fe_2O_3+3H_2SO_4=Fe_2(SO_4)_3+3H_2O \quad (76)$$

$$Fe_2(SO_4)_3+3Ca(H_2PO_4)_2=2Fe(H_2PO_4)_3+3CaSO_4 \quad (77)$$

$$Al_2O_3+3H_2SO_4=Al_2(SO_4)_3+3H_2O \quad (78)$$

$$Al_2(SO_4)_3+3Ca(H_2PO_4)_2=2Al(H_2PO_4)_3+3CaSO_4 \quad (79)$$

反应72、73生成的HF与二氧化硅反应生成四氟化硅，再与水反应生成氟硅酸，如式(80)和(81)所示

$$4HF+SiO=SiF_4+2H_2O \quad (80)$$

$$3SiF_4+3H_2O=2H_2SiF_6+H_2SiO_3 \quad (81)$$

第一步反应磷矿被硫酸分解的同时在磷矿颗粒表面沉积一层硫酸钙固体膜，阻碍液相的扩散，其影响程度与膜的性质——致密或疏松有关。膜的性质又取决于硫酸钙的结晶速度或溶液的硫酸钙过饱和度。所以磷矿的分解速度不仅取决于酸的氢离子活度，还与生成的硫酸钙阻力膜的性质有关。硫酸的浓度≤70%H_2SO_4，在连续反应器中，它被反应生成的磷酸稀释至30%左右，在这种情况下，磷矿的分解速度和硫酸钙的结晶速度处于最佳状态，生成的硫酸钙膜多孔和疏松，对反应的抑制作用较小。

第二步反应磷矿在磷酸溶液中分解，随着反应的进行，生成愈来愈多的磷酸二氢钙，磷酸第一个H^+被中和，其活度降低。当溶液被磷酸二氢钙和磷酸一氢钙饱和时，反应速度进一步减慢。除了由于H^+活度降低外，还由于在未反应完的磷矿颗粒表面生成磷酸钙的包膜。

(2) 反应的制约条件　过磷酸钙生产中的化学反应在很大程度上取决于初始的控制条件，即硫酸的浓度和用量、反应温度、磷矿粉细度和原料的混合搅拌状态。

a. 硫酸用量　硫酸用量是指分解单位磷矿量所需的硫酸量。硫酸的化学计量是根据磷矿的组分分析结果计算出来的，1molP_2O_5理论上消耗2.33molH_2SO_4。分解1.0kg磷矿各组分的H_2SO_4消耗率如表49所示。

表49　1.0kg磷矿组分的硫酸消耗率

组分，%	P_2O_5	Fe_2O_3	Al_2O_3	CO_2
硫酸消耗率	1.61	0.61	0.96	2.23

增加硫酸用量可以提高磷矿的分解率，但也提高了产品和半成品中的游离磷酸含量。

b. 反应温度　磷矿和硫酸在混合反应器中的物料最佳温度为110～115℃。调节硫酸的初始温度(50～70℃)，可以控制反应的合适温度。若硫酸浓度高，可适当降低其温度。

c. 磷矿细度　磷矿粉的细度视磷矿的反应活性而定。一般是－100目不少于85～90%，－200目不少于47～48%[264,265]。

d. 搅拌混合　磷矿与硫酸的反应是液-固复相反应，并产生新的固相。强化搅拌混合，增加液相在磷矿颗粒表面的流动速度，提高离子的扩散速率，有利于提高反应速率。此外，湍流的搅拌状态可降低边界层中溶液的过饱和度，有利于生成较大的硫酸钙结晶，生成的硫酸钙包膜比较疏松，对反应的制约减轻。

e. 第一步反应终了时的磷矿分解率　当硫酸用量为化学计算量时，第一步反应终了时的磷矿分解约为70%。利用式(82)可求出任意酸用量时的这个指标[262]。

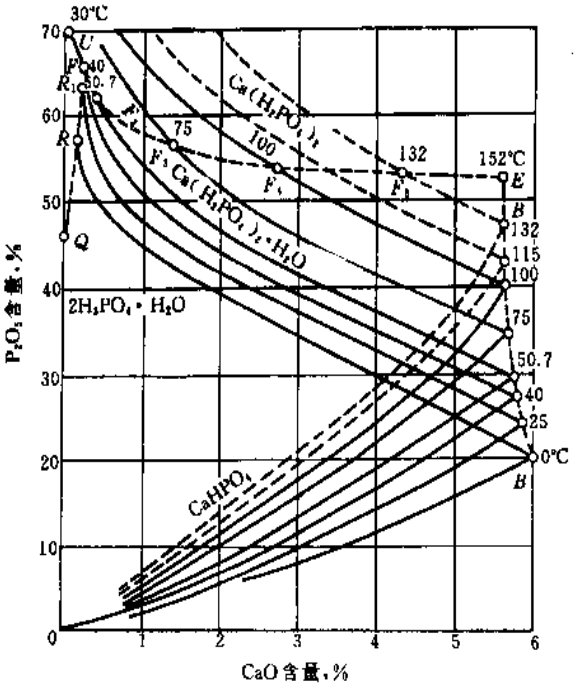


图59　CaO-P_2O_5-H_2O体系

图中各点位置的含义如下。两种盐的饱和溶液组成(单变平衡)：

B—25～132℃下，$Ca(H_2PO_4)_2\cdot H_2O+CaHPO_4$；

0℃下，$Ca(H_2PO_4)_2\cdot H_2O+CaHPO_4\cdot 2H_2O$；

F—132～40℃下，$Ca(H_2PO_4)_2\cdot H_2O+Ca(H_2PO_4)_2$；

R—0和25℃下，$2H_3PO_4\cdot H_2O+Ca(H_2PO_4)_2\cdot H_2O$。

三种化合物的饱和溶液组成(不变平衡)：

U—30℃下，$H_3PO_4+Ca(H_2PO_4)_2\cdot H_2O+Ca(H_2PO_4)_2$；

E—152℃下，$Ca(H_2PO_4)_2\cdot H_2O+Ca(H_2PO_4)_2+CaHPO_4$；

Q—－100℃下，$2H_3PO_4\cdot H_2O+Ca(H_2PO_4)_2\cdot H_2O$+冰

$$k_1=70\frac{n}{n_0}=70\frac{n}{63.4}=1.104n \qquad (82)$$

式中 k_1——第一步反应终了时磷矿分解率，%；

n——对于每100重量份磷矿的实际硫酸用量，重量份；

n_0——硫酸的化学计算的用量。

(3) $CaO-P_2O_5-H_2O$ 体系 过磷酸钙组成中，固相磷酸钙、溶解的磷酸钙、游离磷酸和水组成的体系，可以用 $CaO-P_2O_5-H_2O$ 三元系相图表示[266,267]，见图59。利用这个相图来判识多个温度下的过磷酸钙的磷酸盐组成是近似的。虽然大量的硫酸钙由于溶解度小，对磷酸钙体系的影响很小，但铁、铝、镁和氟等还是有一定影响的，特别是磷矿这些杂质的含量高时，影响就大。

图60是25、40和100℃时的 $CaO-P_2O_5-H_2O$ 体系的多温相图，可以用来判识生产条件与磷酸盐体系组成的关系。从坐标原点出发的线束端点标出磷酸第一 H^+ 中和度的数值，N 点代表中和度为100%，从图的上部可以得出磷矿分解率，硫酸用量和中和度的关系。图中左侧的辅助曲线可以得出第二步反应开始时液相中的 P_2O_5 浓度与产品中含水量的关系。

5.2.2. 生产方法[268~270]

硫酸与磷矿粉的反应物料从开始很短时间是流动性较好的流体，很快变成稠厚难流动的料浆，后变成具有塑性的半固体物料，最后变成固体物料。这是因为反应过程中不断产生结晶，且由于晶体细小，晶体间能持留较多液相的缘故。因此过磷酸钙的生产过程分成(1)混合搅拌，(2)化成，(3)熟化三个阶段。若要制成颗粒产品，要有造粒过程。生产方法可以是间歇操作的，半连续的和连续操作的。

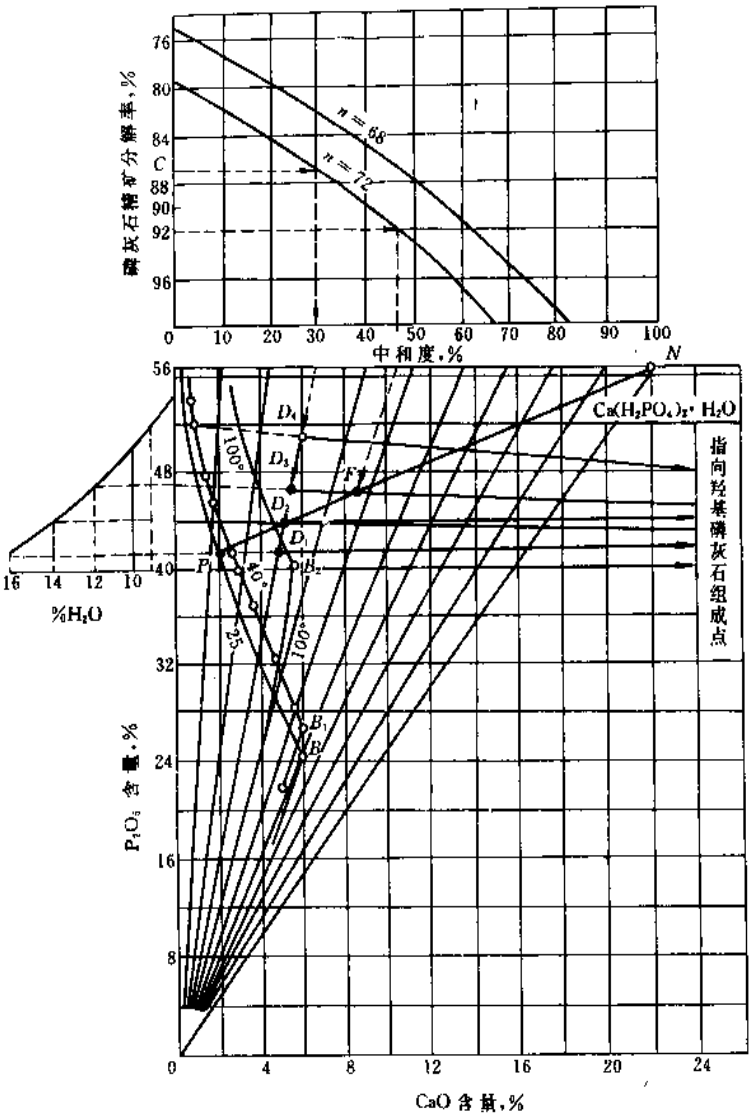


图60 测定过磷酸钙中磷酸盐复合体相组成的列线图(以磷灰石为原料)

(1) 混合反应　磷矿粉和硫酸的混合反应时间很短，从不到1到几min。它取决于磷矿的反应活性(见磷矿)，磷矿细度和其他反应工艺条件，据此选择不同形式的混合反应器。对于磷矿反应活性比较低，需要反应时间相对比较长，采用立式多桨搅拌反应器，它是一个桓形槽，安装2～4个搅拌桨；硫酸和磷矿粉从第一搅拌桨区加入；出口有一个可调节高低的堰闸，可调节控制物料在反应器内的停留时间。如图61所示。

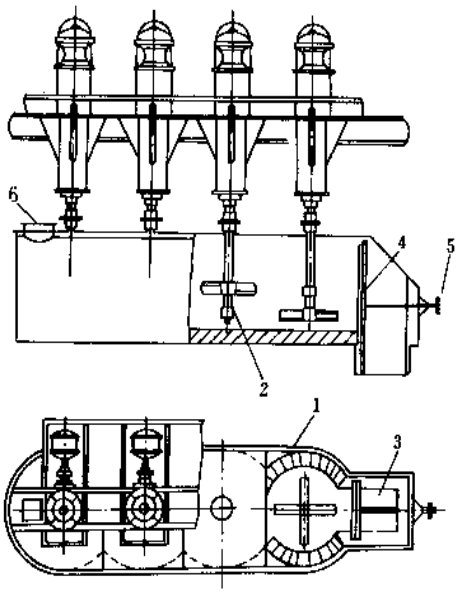


图61　多桨立式混合器
1—混合槽；2—搅拌器；3—出料口；4—出料口挡板；5—挡板压紧螺杆；6—加料口

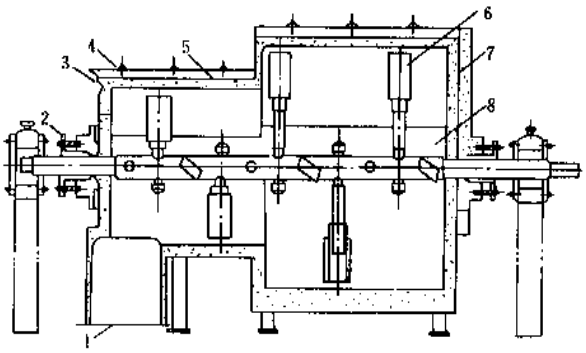


图62　卧式混合器
1—出料口；2—轴支承装置；3—壳体；4—吊环；5—上盖；6—搅拌桨；7—防腐层；8—轴

有些工厂采用卧式单轴或双轴叶片桨混合器。磷矿粉和硫酸从一端进入，物料借桨叶片的推动和重力作用流向出口。调节桨叶片的角度和反应槽的倾角，控制反应物料的停留时间。如图62所示。

对反应活性特别高的磷矿，选择另一类混合反应时间很短的混合反应器。其中有透平桨搅拌混合器和美国TVA的漏斗混合器等(见5.3. 重过磷酸钙)。

(2) 化成反应　磷矿粉与硫酸的反应物料在失去流动性之前，从混合反应器中流入化成室的设备中，物料很快失去流动性而形成固体。化成反应首先是结束上述的第一步反应，并进行第二步反应。物料在化成室中的停留时间为0.5～2h。用切削器卸出的物料称为鲜肥，再经撒扬装置把物料碎成粉粒和小块。

有多种形式和结构的化成室。最早采用如火车车厢样的化成室称为车厢化成室，它是间歇操作的。一般用二个这种化成室，一个在装料，另一个在出料。

中国和欧洲国家普遍采用连续操作的回转化成室。结构包括用钢筋混凝土的回转筒体和顶盖、切削器、传动和支承装置等。如图63所示，在筒体内部，固定在顶盖上的竖立弧形护板把化成室分隔成化成区和切削区两部分、切削区有中心出料管和切削器。由混合反应器出来的料浆流入化成区的护板附近。筒体缓慢旋转，物料逐渐凝固，转移到切削区时已经固化，被切削器切碎，经中心出料筒落到化成室底部的皮带运输机送往熟化库。

还有二种常用的化成室，一种为皮带化成室，另一种为链板化成室(见5.3. 重过磷酸钙)。

(3) 熟化反应　从化成室卸出的新鲜过磷酸钙，其化学反应还在继续进行，要在仓库中堆置一段时间，让反应继续进行，这段反应称为熟化，熟化时间为数天到数周。

降低物料的温度，有利于加快熟化反应过程。这是因为它促进了$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$从液相中结晶出来，因而提高了H^+的浓度。同时结晶过程对液相产生微小搅动，促进扩散，加速反应。使物料降温的措施是定期的翻堆。

(4) 工艺流程　工艺流程是上述不同形式的混合反应器和化成室的组合，例如立式多桨反应器-回转化成室流程见图64。

(5) 后处理　熟化后的肥料在出厂之前，如果其游离酸含量已经降低到标准以下，后处理只是把一些块状物料破碎，使之通过6目筛子。如游离酸含量仍超过标准，则要进行中和处理。中和剂是某些碱性物质，如石灰石粉、反应活性高的磷矿粉、钙镁磷肥和氨等。

用氨中和处理过的产品称为氨化过磷酸钙。在过磷酸钙占世界磷肥工业主导地位的年代里，它的生产也很普遍，一度曾是发展复合肥料的起点。

氨化过磷酸钙过程中发生一系列化学反应，并降低产品中P_2O_5的水溶率[271～273]。

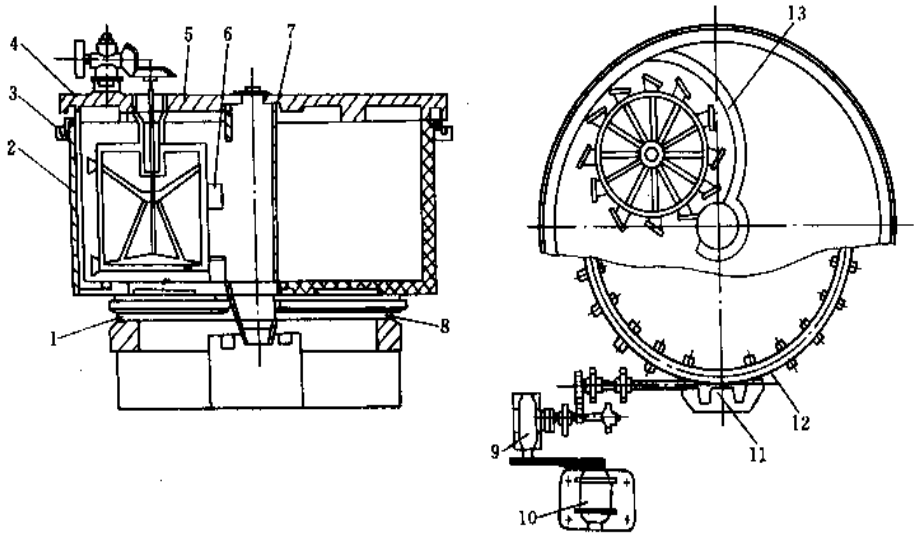


图 63 回转化成室

1—挡轮；2—筒体；3—水封；4—顶盖；5—切削器；6—刀架；7—中心筒；8—托轮；9—减速机；10—电动机；11—蜗杆；12—蜗轮；13—护板

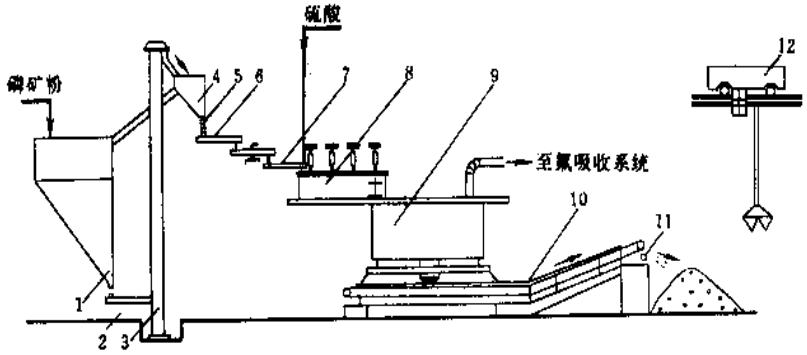


图 64 过磷酸钙生产流程图

1—矿贮槽；2—螺旋输送机；3—斗式提升机；4—进料机；5—下料器；6—螺旋调料机；7—螺旋加料机；8—立式混合器；9—回转化成室；10—皮带输送机；11—撒扬器；12—桥式吊车

(6) 氟的逸出和吸收处理 按上列反应式(80)逸出四氟化硅(SiF_4)气体。逸出率按式(83)计算得出：

$$\text{氟的逸出率},\% = \frac{1-\text{产品中氟含量},\% \times \text{产率}}{\text{磷矿中氟含量},\%} \times 100\% \tag{83}$$

式中产率是单位重量磷矿产出过磷酸钙的重量；氟的逸出率取决于磷矿的反应活性和反应条件，一般为20～40%。

混合反应器和化成室联接抽风机把含氟气体抽出，引送到洗涤装置，用水吸收，并按反应式(81)生成氟硅酸和硅胶。循环吸收得到的浓度为8～10%的氟硅酸溶液，可用作水厂的氟化剂或用于加工成氟硅酸盐。

(7) 颗粒过磷酸钙的生产方法[1274] 熟化好的和经过后处理的粉状过磷酸钙如要制成颗粒产品，可采用蒸汽造粒工艺(见复混肥)。

5.2.3. 产品质量标准

中国化学工业部颁布普通过磷酸钙质量标准(HG 1-392-76)如表50所示。

表50　普通过磷酸钙标准　HG 1-392-76

指　标		品　级				
		特级	一级	二级	三级	四级
有效磷,P_2O_5%	≥	20	18	16	14	12
游离酸,P_2O_5%	≤	3.5	5.5	5.5	5.5	5.5
水分,%	≤	8	14	14	14	15

5.3. 重过磷酸钙

重过磷酸钙是用磷酸分解磷矿粉制成的高浓度磷肥,有效磷含量为42～48%P_2O_5,是普通过磷酸钙的2倍到3倍,所以又称"二倍过磷酸钙(double superphosphate)或三倍过磷酸钙(triple superphosphate)。

在重过磷酸钙大量生产以前,曾出现过用硫酸加磷酸的混合酸分解磷矿,产品含有效磷22～40%P_2O_5,称为富过磷酸钙(enriched superphosphate)。

美国TVA曾试验过用含75～76%P_2O_5的过磷酸(superphosphcric acid)分解磷矿,制成含有效磷54～55%P_2O_5的产品,称为高浓度过磷酸钙(high-analysis superphosphate)或无水过磷酸钙(anhydrous superphosphate),它的主要成分是无水磷酸二氢钙[$Ca(H_2PO_4)_2$][275]。

第一次工业生产重过磷酸钙是在19世纪70年代的联邦德国,产品只用于制糖工业的糖液净化。直到20世纪40～50年代,随着磷酸特别是湿法磷酸产量增多,重过磷酸钙生产才快速发展起来。1940～1950的十年中,产量增加了一倍。1991年,重过磷酸钙的世界产量占磷肥总产量的12.9%,比60～80年代有所下降,原因是磷酸铵类肥料的发展速度更快[276]。

5.3.1. 生产原理[277,278]

(1) 化学反应　磷酸分解磷矿化学反应表示如式(84):

$$Ca_5(PO_4)_3F+7H_3PO_4+5H_2O=5Ca(H_2PO_4)_2\cdot H_2O+HF \quad (84)$$

碳酸盐矿物与磷酸的反应如式(85,86)所示:

$$CaCO_3+2H_3PO_4=Ca(H_2PO_4)_2\cdot H_2O+CO_2 \quad (85)$$

$$(Ca,Mg)(CO_3)_2+4H_3PO_4+H_2O=Ca(H_2PO_4)_2\cdot H_2O+Mg(H_2PO_4)_2\cdot H_2O+2CO_2 \quad (86)$$

铁铝的氧化物参与反应先生成中性磷酸盐,如式(87)所示。

$$(Al,Fe)_2O_3+2H_3PO_4+H_2O=2(Al,Fe)PO_4\cdot 2H_2O \quad (87)$$

铁铝磷酸盐的溶解度的温度系数是负值,即随着升高温度,它们将加快结晶出来。无定形的$AlPO_4\cdot 2H_2O$缓慢地与磷酸二氢钙形成复盐:$CaAlH(PO_4)_2\cdot 6H_2O$和$CaAl_6H_4(PO_4)_6\cdot 2H_2O$。当铁含量较高和pH达到～2时,也生成复盐$CaFe_2H_4(PO_4)_4\cdot 5H_2O$。

反应生成的HF与二氧化硅反应生成四氟化硅(SiF_4)和氟硅酸(H_2SiF_6),如式(88,89)所示。

$$4HF+SiO_2=SiF_4+2H_2O \quad (88)$$

$$SiF_4+2HF=H_2SiF_6 \quad (89)$$

一部分氟以SiF_4气体逸出,大部分以H_2SiF_6或其盐类留在反应物料中。

磷酸分解磷矿的过程分二段进行。第一阶段是磷矿溶入未被磷酸钙饱和的磷酸溶液中,第二阶段是磷矿溶入饱和了磷酸钙的磷酸溶液中。这二段反应的热力学平衡条件和动力学条件是不同的。

第一段反应,生成被阳离子部分中和的磷酸溶液,其反应速率简单地受扩散控制。第二段反应伴随着有磷酸二氢钙的结晶过程,在反应界面形成固体阻力膜。同时,随着反应的进行,液相中的H^+浓度逐步降低,反应速率逐渐缓慢下来[279]。

G. Venturine等提出了磷酸分解磷矿粉的速率方程式如式(90)[280]:

$$f\,dm_t/dt=K_{Dif}A(C_s-C_l) \quad (90)$$

式中　f——磷矿中CaO含量;

m_t——在反应时间t时的未反应磷矿量;

K_{Dif}——传质或扩散系数;

C_s——反应界面上钙离子浓度;

C_l——液相中钙离子浓度;

A——反应界面面积。

此式是液-固复相反应速率的一般表达式。它只能较好地描述磷酸分解磷矿的第一段反应,即反应速率受扩散控制。

K. C. Красноб提出了磷酸分解磷矿制重过磷酸钙的动力学表达式,见式(91)[281]。

$$\bar{v}=K\cdot S\cdot D/\delta[H^+] \quad (91)$$

式中　$\bar{v}$——反应速率;

S——反应界面积;

D——扩散系数;

δ——固体阻力膜厚度;

$[H^+]$——磷酸第一H^+浓度。

此式包含了与磷矿性质有关的S和δ与磷酸性质有关的$[H^+]$。如果磷矿性质和反应其他条件一定,即S,D,δ为常数,那么$\bar{v}=K'[H^+]$。即反应速率与H^+浓度呈正比。H^+浓度除了与磷酸浓度有关外,还与其所含阳离子杂质种类和数量有关。磷酸中铁、铝和镁等杂质含量对反应速率的不利影响见参考文献[281～283]。

(2) 酸用量计算　每100份(重量)磷矿所需的磷酸量n可由式(92)算出。

$$n=\frac{(2a/56.1+2b/40.3+2c/159.7+2d/102-2e/142)\times 100}{[H^+]} \quad (92)$$

式中 a、b、c、d、e——分别代表磷矿中CaO、MgO、Fe_2O_3、Al_2O_3和P_2O_5的含量，%；

分母数字——分别是上述各组分的分子量；

$[H^+]$——氧离子浓度，%。

从实际生产经验和经济考虑，上述按化学计量计算的磷酸用量是没有必要的，用下列比值R来确定磷矿与磷的配比。

$$R=\frac{P_2O_{5(PA)}}{P_2O_{5(PR)}}$$

式中 $P_2O_{5(PA)}$——磷酸的P_2O_5量，%；

$P_2O_{5(PR)}$——磷矿的P_2O_5量，%。

R由经验得到。

磷矿中CaO/P_2O_5的比值因矿而异，重过磷酸钙中P_2O_5/CaO的理论摩尔比为1.0。实际生产可按0.95～1.0考虑。重量比为2.41～2.54。即：

$$\frac{P_2O_{5(PA)}+P_2O_{5(PR)}}{CaO_{(PR)}}=2.41\sim 2.54$$

(3) 磷矿分解率和组成计算 在整个重过磷酸钙生产中，70～80%的磷矿用于磷酸生产，20～30%的磷矿用磷酸分解，这部分磷矿称为二次矿，二次磷矿的分解率可由式(93)求得。

$$k=\frac{\{[P_2O_{5(PR)}-P_2O_{5(T)}-P_2O_{5(A)}]\times B\}\times 100\%}{P_2O_{5(PR)}} \quad (93)$$

式中 $P_2O_{5(PR)}$——二次磷矿中P_2O_5含量，%；

$P_2O_{5(T)}$——肥料中总P_2O_5含量，%；

$P_2O_{5(A)}$——肥料中有效P_2O_5含量，%；

B——重过磷酸钙产率，指单位重量的二次磷矿制得的重过磷酸钙量，如式(94)所示。

$$B=\frac{CaO_{(PR)}+\frac{nP_2O_5\cdot CaO_{(PA)}}{P_2O_{5(PA)}}}{CaO_{(PR)}} \quad (94)$$

式中 $CaO_{(PR)}$——二次磷矿中CaO含量，%；

nP_2O_5——磷酸用量，P_2O_5重量分数100%重量分磷矿；

$P_2O_{5(PA)}$——磷酸中P_2O_5含量，%；

$CaO_{(PA)}$——磷酸中CaO含量，%；

$CaO_{(PR)}$——产品中CaO含量，%。

由于$CaO_{(PA)}$很小，计算式可简化为：

$$B=\frac{CaO_{(PR)}}{CaO_{(PR)}}$$

已知产率B，就可以计算出重过磷酸钙产品中各组分的含量。

总P_2O_5含量，

$$P_2O_{5(T)},\%=\frac{nP_2O_6+P_2O_{5(PR)}}{B}$$

有效磷含量，

$$P_2O_{5(A)},\%=\frac{nP_2O_5+P_2O_{5(PR)}\cdot k}{B}$$

式中 k——二次磷矿分解率，%。

生产1.0t有效P_2O_5的重过磷酸钙消耗的磷酸量，以P_2O_5计的量，t。

$$P_{(PA)}=\frac{nP_2O_5}{nP_2O_5+P_2O_{5(PR)}\cdot k}$$

生产1.0t有效P_2O_5的重过磷酸钙消耗磷矿P_2O_5量，t。

$$P_{(PR)}=\frac{P_2O_{5(PR)}}{nP_2O_5+P_2O_{5(PR)}\cdot k}$$

5.3.2. 生产方法

重过磷酸钙的生产方法在历史发展过程中形成两类工艺：一类是浓酸熟化法，它与普通过磷酸钙的生产方法类同；另一类是稀酸料浆造粒法。两类方法的选择主要决定于二次磷矿的反应活性和磷酸的质量，它们决定着磷酸分解磷矿的速率。第一类工艺有熟化过程，对于反应活性比较低反应速度比较慢的磷矿，可以延长熟化时间来得到合理的磷矿分解率。第二类工艺无熟化过程，要求反应活性较高的二次磷矿。

(1) 浓酸熟化法[283,284] 用浓度为45～50%P_2O_5的磷酸和磷矿粉在混合器中进行混合反应，反应料浆送入化成室中凝固，然后经过切削打碎送到熟化库中堆置熟化2～5周。

上述过程与普通过磷酸钙的基本相同。但是重过磷酸钙的混合反应和化成时间更短，为5～20min，而普通过磷酸钙为30～120min。如果重过磷酸钙的反应和化成的停留时间过长，物料变得很坚硬，难以切削和打碎。

由于反应和化成时间很短，所以关于混合反应器和化成室的设计结构与普通过磷酸钙用的不一样。

a. 混合反应器 在重过磷酸钙生产技术发展过程中曾出现过多种混合反应器。比较成功的有三种。

(a) TVA锥形混合器（又称漏斗混合器） 它是一个倒置的、截去顶部的圆锥体，下部带有一段圆柱形的出口管，用316L不锈钢制成。在锥体壁上安排六根酸管，其出口口径可以调节，出口方向与体壁呈偏下切线，使酸流呈旋转运动。磷矿粉通过伸入器内的垂直管进入，落到由酸形成的旋涡中心上部。借助酸的旋流动力与磷矿混合，在磷矿出口管的下端有一个尖角体，以分散磷矿粉。混合物料由出口管流出。示意图如图65。

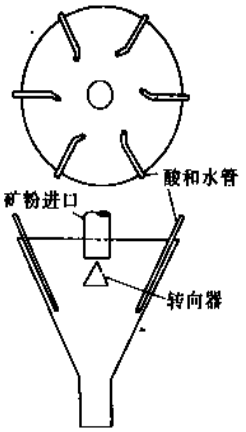


图65　锥形混合器示意

(b) 透平混合器　是Kuhlman重过磷酸钙工艺的专用设备，所以称Kuhlman混合器。如图66，它是一个相当小的圆柱形容器带有高速的透平搅拌桨，磷矿和磷酸从顶盖分别进入。在搅拌桨作用下充分混合，并吸入空气使物料呈多孔。混合器底部一侧开孔是物料出口。

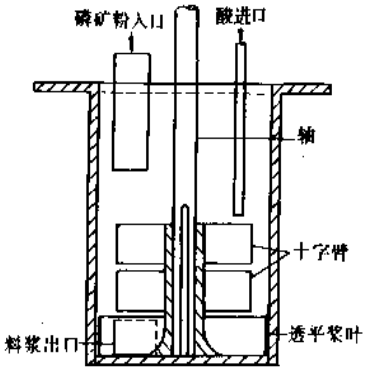


图66　透平混合器

(c) 卧式叶片螺旋混合器　转轴上装有可调节角度的叶片，使磷矿粉与磷酸混合，并把物料推向出口。

b. 化成室　重过磷酸钙生产中有三种常用的化成室。

(a) 皮带化成室　如同一般加罩的皮带运输机。一端接受从混合器流出的反应料浆，随着皮带的运动，物料很快凝固，在另一端有一个破碎装置，将物料打碎，并送去熟化库。皮带用耐热耐酸的氯丁橡胶制成。长45～50m，移动速度约3m/min。

(b) 链板化成室　与加罩的链板运输机类同，其运行与上述皮带化成室相似。

(c) 转鼓化成室　其结构与回转鼓造粒机相似，但转速较慢。一端接受混合机来的料浆，落在鼓内翻动的物料上很快凝固，另一端卸出的物料由皮带运输机送去熟化库。

c. 工艺流程　粉状重过磷酸钙的工艺流程是上述各种混合机和化成室的组合，列举两种工艺流程，一种是由锥形混合器与皮带化成室组合的流程，是美国TVA开发的，如图67所示。另一种是由卧式叶片螺旋混合器与链板化成室组合的流程，如图68所示。

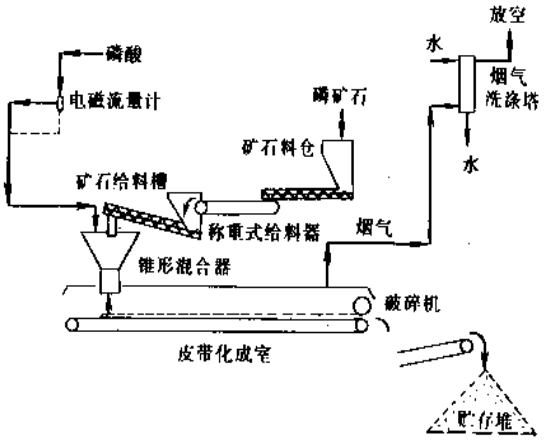


图67　TVA重过磷酸钙生产工艺流程

d. 粉状重过磷酸钙造粒　粉状重过磷酸钙可以出售给复混肥料厂作为磷源配方，与其他氮肥钾肥混配制复混肥料。亦可以在重过磷酸钙厂用挤粒法制成颗粒重过磷酸钙（见复混肥料）。

(2) 稀酸料浆造粒法[285,286]　此法是逐步发展成熟的。1923年先由Meyers提出，后于1929年在Armour农业公司建厂生产，1960年F. Dunbar[287,288]又作了改进。浓度为约25%P_2O_5的湿法磷酸和磷矿混合反应。料浆在回转干燥机内蒸发水分，浓料浆卸入混凝土地坑，鼓入空气冷却，半固化的物料送去第二次干燥脱水，然后在仓库堆放4h或更长时间，最后送到过筛-破碎系统，颗粒作为产品出厂，细粉返回前工序。

20世纪60年代中、后期，在早期基础上发展起来的料浆造粒工艺是Dorr-Oliver（Jacobs-Dorrco）法。此法的流程和设备与生产磷酸二铵的相似（见复合肥料）。浓度为38～40%P_2O_5的磷酸在2个或3个串联的搅拌反应器中与磷矿粉反应。反应时间1～2h，温度约90℃。反应料浆喷入回转鼓造粒机中与后序循环回的返料一起造粒，然后进行干燥、冷却、筛分和大粒破碎等。流程如图69所示。

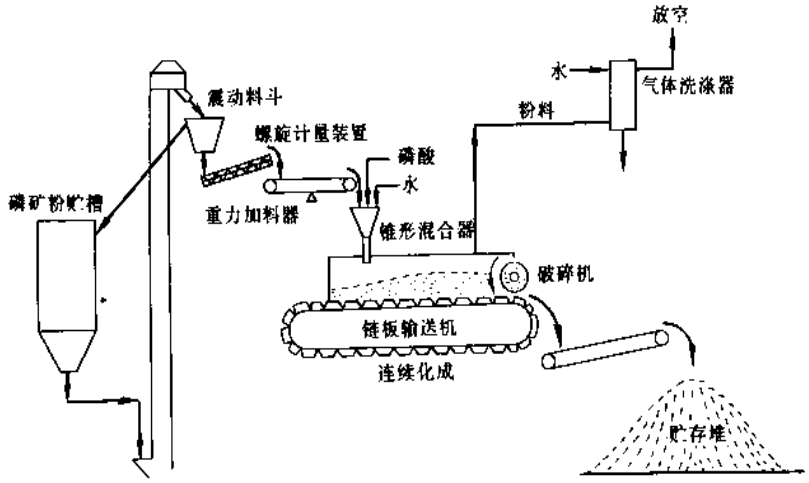


图 68 锥形混合器链板化成室流程

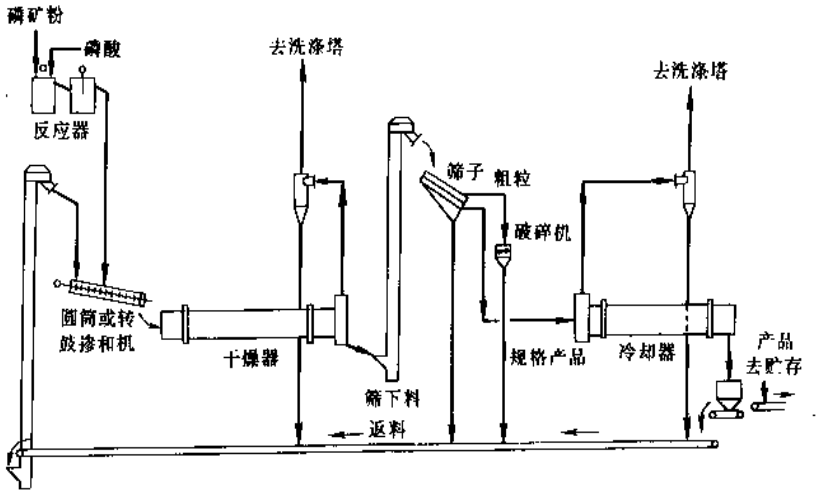


图 69 稀酸料浆造粒法制重过磷酸钙流程

5.4. 部分酸化磷矿

部分酸化磷矿最早称为柯德卡过磷酸钙（Kotka superphosphate），是首次在芬兰 kotka 地方生产而得名。实际上它是普通过磷酸钙和磷矿粉的混合物。现在至少有9个国家几十家工厂生产这种磷肥[289]。

部分酸化磷矿是不同于普通过磷酸钙和重过磷酸钙等完全酸化的全水溶性磷肥产品。它是范围较广的不完全酸化磷矿许多产品的总称。它们含有一部分水溶性 P_2O_5，枸溶性 P_2O_5，其余为未分解的磷矿粉。它们可以用不同类型的磷矿，用不同种类的酸（但主要是硫酸或磷酸），酸用量也可以不同。生产方法有直接法和间接法两种，也可以把磷矿粉与酸性水溶性磷肥一起混合造粒[289,290]。

国际肥料发展中心（International Fertilizer Development Center）认为部分酸化磷矿具有下列优点[289,291]：(1) 部分酸化磷矿含有的水溶性磷（速效磷）能满足农作物早期生长的磷素供应，使作物根系发达，健壮发达的根系，能够继续吸收未被分解的磷矿粉；(2) 如果用磷酸为酸解剂，产品品位高于普通过磷酸钙；(3) 用硫酸为酸解剂时，对缺硫土壤提供硫素；(4) 酸消耗量比普通过磷酸钙和重过磷酸钙的少，如果部分酸化磷矿的酸分度为

30～60%，酸消耗量将减少70～40%，从而生产成本降低；(5) 部分酸化磷矿能够使用中低品位磷矿；(6) 产品的物理性质比较好，特别是与尿素的相混性比普通过磷钙和重过磷酸钙的好。

中国早在60年代，四川省出现过称为"半过磷酸钙"产品，即用相当于过磷酸钙生产酸用量一半的产品，肥效试验表明，在酸性土壤上，其当季效果相当于过磷酸钙的80～100%，但未得到推广。最近10年里，上海化工研究院和浙江化工研究所等的试验，再次肯定了部分酸化磷矿在酸性土壤上的良好肥效。最近几年，法国农业研究发展国际合作中心 (Centre De Coopération Internationale en Recherche Agronomique Pour le Development) 与中国科学院南京土壤研究所及云南省等合作，利用中国昆阳、晋宁、海口和石门 (湖南) 磷矿研制部分酸化磷矿和肥效试验，同样获得令人感兴趣的结果。

看来在中国推广应用磷矿粉肥有一定困难，因为中国绝大多数的磷矿的反应活性不高 (见磷矿)，但推广部分酸化磷矿却有较大的潜在可能，目前需要解决的问题不是技术方面的，而是涉及到产品标准和售价等商业方面的问题。

5.4.1. 部分酸化磷矿的适用土壤[290,292～295]

部分酸化磷矿虽然含有一部分水溶性磷酸盐和枸溶性磷酸，可适用于酸碱度较广范围的土壤，但是由于其还含有大量的未被分解的磷矿颗粒，所以总的说来它更适用于酸性土壤。在"固定磷" (fixition of phosphorus) 能力强的土壤上，它可以获得与等磷量的普通过磷酸钙或重过磷酸钙相同的肥效，在某些情况下甚至超过。所谓"固定磷"能力强的土壤，是指铝饱和度高的酸性土壤，这类土壤能使水溶性磷肥迅速转化为难溶性磷酸盐。部分酸化磷矿的 P_2O_5 水溶率达到50～60%时，它在石灰质土壤 (含2～3.5%$CaCO_3$，pH6.9～7.8，中性或偏碱性) 上的肥效与90%水溶率的过磷酸钙相当。

5.4.2. 生产方法[295～299]

部分酸化磷矿粉的生产方法分两大类：直接法和间接法。

(1) 直接法　类似于传统的过磷酸钙的方法，包括磷矿粉与酸的混合反应，熟化和后处理 (见过磷酸钙)。国际肥料发展中心的中间试验采用一种类似盘式造粒机的倾斜转盘机 (见复合肥料) 来实现混合反应，转盘顺时针方向旋转，磷矿粉加到盘的中心位置，酸喷洒在盘下方向偏左的翻动物料上，在盘的左面偏上方向物料上喷水。从盘溢流出来的反应物料堆置熟化[299]。采用化肥工业中常用的回转鼓同样可以实现这个过程。

用反应活性较高的磷矿为原料时，可取消鲜肥的熟化过程。并可以直接与氮肥和 (或) 钾盐混合，采用通常的蒸汽造粒工艺，制造NPK或NP颗粒复合肥料。

(2) 间接法　是把粉状过磷酸钙或重过磷酸钙与磷矿粉混合。过磷酸钙或重过磷酸钙可以是完全熟化好的，也可以是没有熟化好的。混合过程显然发生一些化学反应，过磷酸钙或重过磷酸钙中的游离磷酸与磷矿粉反应，使后者一部分被分解，前者所含的磷酸二氢钙 [$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$] 与磷矿中的碳酸盐或活性部分反应生成磷酸二钙 ($CaHPO_4 \cdot 2H_2O$)。为了使反应进行得有效，需要使混合过程中的物料受到某种敲击或挤压，使过磷酸钙或重过磷酸钙中的液相被挤压出来与磷矿粉粒接触反应。如此要采用某些有敲击作用的混合机。

用硝酸为酸化剂可制得含有硝态氮的部分酸化磷矿肥。但是酸化反应产生的硝酸钙使产品物理性质变坏，在这种情况下酸化度不宜超过30%。在硝酸中添加少量硫酸或磷酸可改善产品的物理性质。硝酸部分酸化磷矿肥产品与尿素粉充分混合，并经过一段时间熟化，可得到物性较好的产品，这是因为硝酸钙与尿素能生成复盐，其溶解度比硝酸钙小，其临界相对湿度比硝酸钙高。

5.5. 热法磷肥

热法磷肥是用热能处理磷矿制成的肥料。但是最早的热法磷肥是钢碴磷肥，它却不是用磷矿为原料的，它是高磷生铁炼钢的副产品。曾是欧洲一些国家早期磷肥主要来源之一。

自从钢碴磷肥得到较普遍农业使用后，有许多研究者企图寻找各种添加剂进行热处理磷矿制取磷肥。除了少数成功地进行了工业生产外，许多未实现工业生产。进行工业生产的热法磷肥有：钙钠磷肥 (联邦德国)，熔融钙镁磷肥 (中国、日本、巴西和朝鲜等) 和烧结脱氟磷肥 (日本、美国和前苏联等)。

热法加工磷矿生产磷肥的主要难点是氟磷灰石非常稳定，加热到1000℃以上时，氟磷灰石的结晶长大，活性降低。1700℃时，氟磷灰石熔融，但不分解。热法加工磷矿制造磷肥的目的是使不溶性的磷酸盐变成可溶性磷酸盐，其手段是要把氟磷灰石中的氟全部或大部除去或把它转化成其他的形式，这样氟磷灰石结构就被破坏分解。例如，在烧结脱氟磷肥生产中，氟磷灰石在有水蒸气和高温作用下，其90%以上的氟呈HF被脱除，生产钙钠磷肥时，把氟磷灰石中的氟转化为NaF；在熔融钙镁磷肥生产中，磷矿与硅酸镁矿共熔，熔体骤冷形成玻璃质，氟被固定在玻璃体中。

热法磷肥分成熔融和烧结两类，它们都不溶于水，但溶于弱酸，如2%柠檬酸，或可溶于柠檬酸铵溶液。热法磷肥一般呈碱性或中性，含有大量钙、镁或钠等，适用于酸性土壤。

表51列出三种热法磷肥和四个合成化合物在柠檬酸和柠檬酸铵提取液中的溶解度数据。2%柠檬酸提取液

表51 热法磷肥和合成化合物中 P_2O_5 的溶解性质[300]

名称	总 P_2O_5 %	溶解度，%				加热温度⑤ ℃	粒度目数
		柠檬酸		柠檬酸铵			
		100ml①	150ml②	中性③	酸性④		
热法磷肥							
熔融钙镁磷肥	19.6	99.2	99.7	51.2*	96.2	1450	100
烧结脱氟磷肥	37.1	92.2	96.6	90.1	86.6	1350	100
钢渣磷肥	18.5	96.6	97.8	90.0		1700	100
合成化合物							
氟磷灰石（熔烧）	42.5	12.1	20.0	5.6		1300	100
磷酸三钙（α型）	45.9	96.8	99.1	86.4	96.5	1500	100
磷酸三钙（β型）	45.9	86.0	94.1	45.0	75.1	1150	100
磷酸三镁	54.0	90.8	98.5	41.8		1350	100

①1gm 样品，100ml 柠檬酸溶液（2%），振动 30min；②1gm 样品，150ml 柠檬酸溶液（2%），振动 30min；③AOAC 法（美国标准）；④1gm 样品，150ml 柠檬酸铵（pH4.6），振动 60min；剧烈搅拌时大于 90%；⑤制造或合成时的加热温度。

有 100ml 和 150ml 两种标准，日本标准 150ml，中国和其他国家标准为 100ml。熔融钙镁磷肥易溶于 2%柠檬酸溶液，在中性柠檬酸铵溶液中的溶解度较小。烧结脱氟磷肥和钢碴磷肥既易溶于柠檬酸提取液也易溶于中性柠檬酸铵溶液中。实际上，熔融钙镁磷肥在中性柠檬酸铵溶液中的起始溶解速率较快，但当样品颗粒表面被生成的硅胶膜包裹后，溶解被阻碍。剧烈搅拌能使硅胶膜脱落，加快溶解速率。熔融钙镁磷肥中的硅对水稻和甘蔗等作物有增产效果[300]。

5.5.1. 熔融钙镁磷肥

钙镁磷肥的最早概念来自德国专利[301]，1945 年前后，美国曾进行过生产，但很快停产，因为其溶解度性质不符合美国标准[302,303]。1948 年，日本的日之出化学工业公司用电炉法试生产，后利用夜间廉价的电能而发展很快，产量达到 500kt/a[304]。巴西、朝鲜和南非等也生产钙镁磷肥。

中国在 40 年代末，台湾肥料公司在小型电弧炉中熔制钙镁磷肥[305]。1953～1958 年，上海化工研究院和浙江省化工研究所合作用电炉试制钙镁磷肥，之后建设了多个工厂。1958 年在浙江省金华地区首次试用炼铁高炉生产钙镁磷肥，到 70 年代中期，高炉法完全取代了电炉法。高炉法生产钙镁磷肥是中国的独特技术，产量已达到 700～800ktP_2O_5/a。

表52 用作钙镁磷肥助熔剂物料的组成

物料名称	化学组成，%						
	MgO	SiO_2	CaO	Fe_2O_3	Al_2O_3	灼失	其他
蛇纹石	35.66	42.3	4.89	7.80	7.80	14.00	NiO 0.029
橄榄石	39.32	37.81	0.53	8.37	0.86	11.74	NiO 0.28 Cr_2O_3 0.23
白云石	19.91	0.77	30.03	0.33	0.13	44.39	
滑石	33.24	46.53		9.28		6.71	
低磷白云石①	19.95	2.66	30.32	0.94	0.55	44.37	P_2O_5 0.92
铬铁矿渣②	30	10	30.40	5～10	5～8		Cr_2O_3 2～5
硼镁矿渣③	31.42	7.85	9.81	5.97	3.82	41.13	B_2O_3 1.15
硅石	0.32	97.92	0.51	0.58	0.38	0.28	
钾长石	0.34	64.82	0.10		17.62	1.50	K_2O 11.13
含磷海绿石①	1.03	63.15	7.78	8.88	9.61	2.92	P_2O_5 5.50 K_2O 4.82

① 磷矿床覆盖层；② 生产铬酸钠废渣；③ 生产硼砂废渣。

(1) 生产原理　熔融钙镁磷肥生产是用磷矿与硅酸镁矿物［如蛇纹石 $3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$、橄榄石 $Mg \cdot FeSiO_4$ 或镍渣］配制的炉料，在电炉、高炉或平炉中1350～1500℃熔融，熔体用水骤冷，形成小于2mm的玻璃质物料，经干燥和磨细后即是产品。

硅酸镁矿物或含镁、含硅物料是助熔剂物料。中国钙镁磷肥生产选用的各种助熔剂及其化学组成列于表52[306]。

a. 炉料混合物在加热、熔融和冷却过程中的热量变化　图70是原料混合物的差热分析。加热速率3℃/min，冷却速率10℃/min。在600～700℃间，由于蛇纹石结晶水脱除而吸收热量。810℃时，由于 Mg_2SiO_4 的结晶过程放出热量。1100℃时物料开始熔化，1288℃时完全熔融。冷却过程中，在1150℃和1050℃时分别出现结晶过程而放出热量。熔体缓慢冷却时得到的晶相有氟磷灰石［$Ca_5(PO_4)_3 \cdot F$］、镁橄榄石（Mg_2SiO_4）和透辉石（$CaMgSi_2O_6$）等。

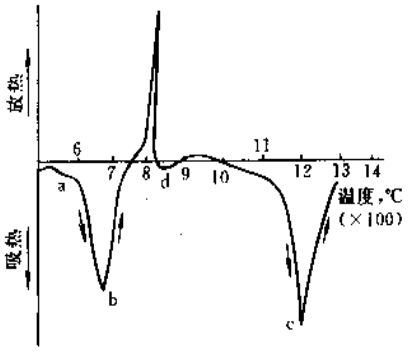


图70　原料混合物的差热分析图[300,306]
钙镁磷肥成分计算值：$P_2O_5$20.0%、CaO30.0%、MgO17.4%、$SiO_2$26.5%、F1.94%

b. 相图和流动点图[300]　钙镁磷肥是由CaO、MgO、P_2O_5 和 SiO_2 四个主要成分组成。CaO 和 P_2O_5 来自磷矿。大多数磷矿中 CaO/P_2O_5 的摩尔比为3.4～3.8。MgO/SiO_2 的摩尔比取决于磷矿和助熔剂中的MgO和 SiO_2 含量。所以钙镁磷肥的组分可以用（$CaO+P_2O_5$）-MgO-SiO_2 三元系相图表示。如图71，72所示。

图71是组分-熔点和不同组成熔体冷却时的结晶相。钙镁磷肥的熔体冷却不让出现结晶相，只有采用骤冷的办法。图72是组成-流动点图（熔体具有流动性的温度点）。当熔体含16%P_2O_5，MgO/SiO_2 摩尔比为0.9时，最低流点温度为1270℃；含 $P_2O_5$20%，MgO/SiO_2 摩尔比为1.0时，最低流点温度为1300℃。在实际生产中，熔体的温度要比流点温度高60～80℃。

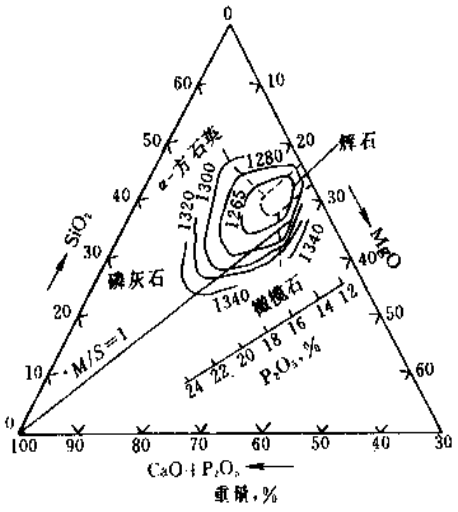


图71　钙镁磷肥的相图
M/S—MgO/SiO_2 摩尔比

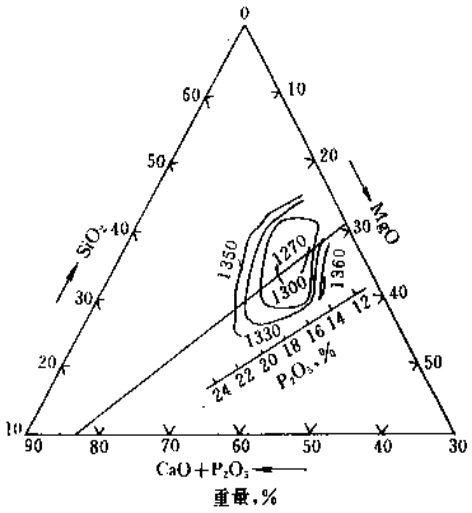


图72　流动点图

c. 炉料配制准则　炉料配制的目标是使制得的产品含 P_2O_5 尽可能高的前提下，熔料的熔点最低和熔体的粘度最小。中国的钙镁磷肥的实际生产采用两种配料计算准则：余钙碱度准则和玻璃结构因子准则。

(a) 余钙碱度准则[307～309]　根据生产经验，把CaO，P_2O_5，SiO_2 和MgO的经验比值作为配料的指导。经验比值和控制范围见表53。

(b) 玻璃结构因子配料准则　这一准则是通过对钙镁磷肥中的各种阳离子和阴离子的配位关系及阳离子间的电场强度分析，按照玻璃体结构的网络-晶子学说提出的[310]。玻璃结构因子（o_b/y_b）的计算如式（95）。

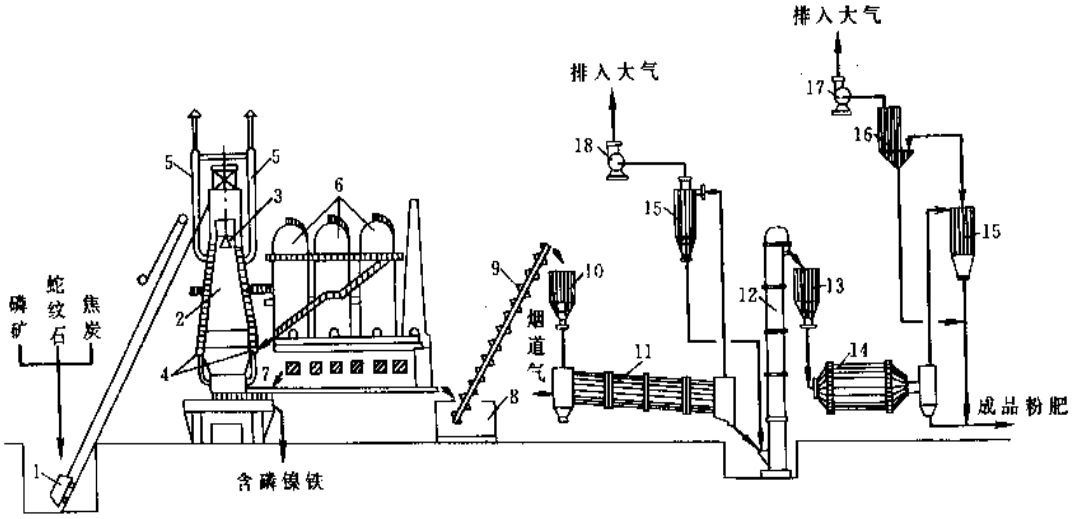


图 73 高炉法钙镁磷肥生产流程

1—卷扬机；2—高炉；3—加料钟；4—风嘴；5—炉气出口管；6—热风炉；7—出料口；8—水淬池；9—沥水式提升机；10，13—贮斗；11—干燥炉；12—立式提升机；14—球磨机；15—旋风分离器；16—袋滤器；17，18—抽风机

表 53 余钙碱度和控制范围

经验比值，摩尔比	控制范围
$R=\frac{CaO+MgO-3P_2O_5}{SiO_2}$	0.95～1.3
MgO/SiO_2 (M/S)	0.5～1.0
MgO/P_2O_5 (M/P)	1.3～1.5
CaO/P_2O_5 (C/P)	3～6
CaO/SiO_2 (C/S)	0.9～1.1
Al_2O_3/P_2O_5	<0.95

$$o_b/y_b=\frac{[CaO]+[MgO]+2[SiO_2]+3[Al_2O_3]+[FeO]-3[P_2O_5]}{[SiO_2]+2a[Al_2O_3]+b[MgO]+c[FeO]} \quad (95)$$

式中 [CaO]、[MgO]——分别是配料中相应组分，mol；

a,b,c ——分别是 Al^{3+}，Mg^{2+}和 Fe^{2+}进入玻璃网络的分率，%；

o_b/y_b ——最适宜的值为 2.87～3.67。

(2) 生产方法 钙镁磷肥生产按所采用工业炉不同分为高炉法、电炉法、平炉法和旋风炉法。中国现在只有高炉法。

a. 高炉法[306] 流程和设备与高炉炼铁相似，只是规模较小。流程如图 73 所示。

磷矿、助熔剂和焦炭都预处理至合适块度(10～120mm)，按配料要求混配后从高炉顶部加入。炉料在炉内逐步下移过程中被加热至熔融，熔体从炉底部排出；用 0.5～0.6MPa(表压)的水把熔体淬成细粒；沥去水分，经干燥、磨细，包装即为成品。从炉顶抽出的低热值煤气，经除尘和除氟后送去热风炉燃烧，预热高炉空气。

生产 1t 高炉法钙镁磷肥(有效磷约 18%P_2O_5)的消耗定额如表 54 所示。

b. 其他方法 电炉法[311,312]，平炉法[313]，旋风炉法[314]。

表 54 高炉法钙镁磷肥消耗定额

原 材 料	数 量
磷矿(30%P_2O_5)，kg	650～730
蛇纹石，kg	400～500
焦炭(固定炭 84%)，kg	150～220
电，kW·h	70～100
煤，kg	10～30

(3) 产品标准 中华人民共和国化学工业部部颁钙镁磷肥质量标准(HG 1-294—81)如表 55 所示。

表55　钙镁磷肥质量标准

指标名称	品级				
	特级	一级	二级	三级	四级
有效磷，P_2O_5%①，≥	20	18	16	14	12
水分，%H_2O ≤	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
粒度，通过0.22mm标准筛，% ≥	80	80	80	80	80

① 1g样品在100ml，2%柠檬酸溶液，25～30℃振荡30min，从浸取液中测定P_2O_5量。

5.5.2. 钙钠磷肥

钙钠磷肥又称需诺尼亚磷肥(Rhenaniaphosphate)，因首次在德国Rhenania地方生产而得名。

钙钠磷肥的主要成分是磷酸钠钙$CaNaPO_4$和硅酸二钙Ca_2SiO_4的固溶体。它是磷矿粉、纯碱和硅砂粉混合料在1200～1250℃温度下煅烧制成。1917年首次在德国钾盐公司实现工业生产，尔后曾在比利时和波兰建厂生产[316～317]。

钙钠磷肥易溶于中性柠檬酸铵溶液，在中性和微碱性土壤上的肥效与等磷量的过磷酸钙的相当。有效磷含量23～29%P_2O_5。

(1) 生产方法[318]　磷矿粉、纯碱和硅砂粉在高温下反应如式(96)所示：

$$Ca_{10}(PO_4)_6F_2+4Na_2CO_3+2SiO_2=6CaNaPO_4\cdot 2Ca_2SiO_4+2NaF+4CO_2\uparrow \quad (96)$$

式中Na_2O/P_2O_5的摩尔比为1.33。在这种情况下，产品中的氟含量与磷的有效率无关。当配料中Na_2O/P_2O_5摩尔比为1.0左右时，产品中的含氟量与磷的有效率有一定影响。如果在生产过程的煅烧窑中吹入蒸汽，可促进脱氟反应，减少产品中的氟含量。脱氟反应如式(97)所示：

$$2Ca_{10}(PO_4)_6F_2+6Na_2CO_3+2SiO_2=12CaNaPO_4\cdot 4Ca_2SiO_4+SiF_4\uparrow+6CO_2 \quad (97)$$

三种粉状原料的混合物，加水造粒制成2～5mm的生料颗粒，加入回转窑，在温度为1200～1250℃下煅烧。把水雾喷到窑离出口端5～6m处的物料上，促进熟料骤冷和脱氟反应。冷却后的熟料加1%矿物油，磨细至－100目90～95%，即为成品。

5.5.3. 脱氟磷肥

在高温下把磷矿中的氟脱除，制成可被作物吸收的磷酸盐，称为脱氟磷肥。有熔融脱氟和烧结脱氟二种工艺。

1930年，Kussk用煤气为燃料在1400～1450℃煅烧磷矿和硅砂的混合物，确定有脱氟反应[319,320]。生成物是易溶于柠檬酸铵溶液的产物。不久有人发现水蒸气的作用比SiO_2更能促进脱氟反应[321,322]。

20世纪40年代，美国Coronet磷酸盐公司用水泥转窑工业生产脱氟磷酸盐，产品主要有效成分是α-$Ca_3(PO_4)_2$，用作饲料添加剂[323]。1957年，日本小野田肥料公司，用磷矿粉、芒硝（硫酸钠）和磷酸配制的生料在水泥窑中烧制成脱氟磷肥，有效磷36～38%P_2O_5[324,325]。

70年代末，美国Florida西方石油公司Suwance河化厂建有96kt/a脱氟饲料磷盐的工厂，炉型为双层沸腾炉。

1967年，前苏联在哈萨克共和国建成50kt/a的旋风炉熔融脱氟磷肥生产装置，1971年又建了四套，在供汽发电的同时生产熔融脱氟磷肥[326,327]。

脱氟磷肥呈中性或微碱性（pH=7～8）。不溶于水，易溶于柠檬酸和中性柠檬酸铵溶液。在酸性、中性和微碱性土壤上的肥效相当于过磷酸钙。产品粒度规定－100目大于80%。产品若作为饲料添加剂，以可以溶于0.4%HCl溶液中的P_2O_5量为标准，列举几个国家的标准于表56。

表56　脱氟磷酸盐饲料添加剂标准

指标	国家			
	前苏联 ГОСТ-1516-3	日本 TCP商业标准	法国	美国
溶于0.4HCl的P_2O_5，%	≥41	≥41	≥41	41.22
CaO，%	≥48	42～45	≥51	
F，% ≤	0.18	0.06	0.02	0.2
重金属总量，%（以Pb计）	≤0.002	痕量		

(1) 生产原理　氟磷灰石在高温下（1400℃以上）与水蒸气反应生成羟基磷灰石后，再热分解生成磷酸三钙和磷酸四钙[328]，如式（98，99）所示。

$$Ca_{10}F_2(PO_4)_6+2H_2O\xrightarrow{>1400℃}Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2+2HF\uparrow \quad (98)$$

$$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2\longrightarrow 2Ca_3(PO_4)_2+Ca_4P_2O_7+H_2O\uparrow \quad (99)$$

磷酸三钙有二种晶型，α型（高温型）和β型（低温型）。α型易溶于柠檬酸溶液，β型则溶解度很小。二种晶型的转变温度为1180℃[329]。所以在高温下得到的α型磷酸三钙，要在高于1180℃时骤冷，使其成α型介稳态存在。

在高温下，氟磷灰石与硅砂发生脱氟反应，并生成磷酸钙与硅酸钙的固体溶液，如式（100）所示。

$$mCa_{10}F_2(PO_4)_6+mSiO_2=$$
$$0.5nSiF_4\uparrow+10mCaO\cdot3nP_2O_5\cdot(m-0.5n)SiO_2 \quad (100)$$

式中 n 和 m 是可变数，$(m-0.5n)$ 是固溶体中 SiO_2 的极限含量。

Trömel 和 Barett 等对 $CaO-P_2O_5-SiO_2$ 高温三元系进行了详细研究[329,330]，发现磷酸钙与硅酸钙的固溶体有二个典型化合物，即硅磷酸五钙（$5CaO\cdot P_2O_5\cdot SiO_2$，Silicocarnate）和硅磷酸七钙（$7CaO\cdot P_2O_5\cdot SiO_2$，Nagelschmidtite），它们都易溶于柠檬酸溶液。

在高温下，同时存在 SiO_2 和水蒸气，磷矿的脱氟反应可进行得更顺利[322,326]。

生料中加入少量无机酸能降低脱氟反应温度，提高粒状炉料的强度，其中以添加磷酸的效果最好[322]。见反应式（101～104）：

$$Ca_{10}F_2(PO_4)_6+14H_3PO_4+10H_2O=$$
$$10Ca(H_2PO_4)\cdot H_2O+4HF\uparrow \quad (101)$$
$$Ca(H_2PO_4)_2\cdot H_2O=Ca(PO_3)_2+3H_2O\uparrow \quad (102)$$
$$Ca_{10}F_2(PO_4)_6+4Ca(PO_3)_2+H_2O=7Ca_2P_2O_7+2HF\uparrow \quad (103)$$
$$Ca_{10}F_2(PO_4)_6+Ca_2P_2O_7+H_2O=4Ca_3(PO_4)_2+2HF\uparrow \quad (104)$$

磷酸加量以 P_2O_5 计为磷矿量的 6～10%。

（2）生产方法

a. 烧结脱氟工艺　烧结脱氟是在部分炉料熔融状态下进行脱氟反应，但不允许产生过多的熔融体。所以要求炉料的软化点温度要高，脱氟反应温度要低。一般要求前者温度要比后者的高 50～100℃。根据 $CaO-P_2O_5-SiO_2$ 三元系熔点图[331]，有下列几种炉料配制原则。

（a）配入硅石，以提高熔点　根据所用磷矿软化点温度高低，硅石配入量可以不等。例如 20 世纪 40 年代美国 Ceroner 公司使用佛罗利达磷矿配入大量硅石为炉料生产过脱氟磷肥。1959 年，前苏联利用科拉磷矿高软化点的特点只配入少量硅石为炉料生产脱氟磷肥[332,333]。

（b）配入钠盐和磷酸　炉料中配入芒硝和磷酸，可使脱氟反应温度降低到 1300～1350℃，其配方为，磷矿：芒硝（无水）：磷酯（P_2O_5）=100：16～18：10。产品有效磷含量 36～38%。日本、美国和以色列都用此配方生产[334,335]。

烧结脱氟磷肥一般在水泥回转窑中烧制生产。在克服了早期操作控制方面的问题之后，生产比较正常。例如日本近年烧结脱氟磷肥取得了较好指标，产品有效磷含量达到 40～41%P_2O_5，Na_2O5～7%，氟低于 0.1%F，重油燃料消费从 200L/t 产品降低 180L/t 产品。产量为 110kt/a，其中一半用作饲料添加剂[309]。美国有用水泥窑和沸腾炉二种工业炉生产烧结脱氟磷肥的。沸腾炉的指标好于水泥窑[300]。以色列采用水泥转窑。

b. 熔融脱氟工艺　该工艺是要配制低熔点的炉料混合物，脱氟反应在熔体中进行[336]。所用工业炉型有高炉和旋风炉两种。

1945 年，美国 TVA 在田纳西州投产了规模分别为 60 和 80t/d 的高炉，生产熔融脱氟磷肥，但未持续生产下去[306]。

旋风炉熔融脱氟磷肥是前苏联独特技术，是把供蒸汽的锅炉和生产磷肥结合起来的装置[328]。中国在 70 年代初、中期，在燃煤工业旋风炉上进行过试验，取得了一些结果，但未正式长期生产[300]。

5.5.4. 钢渣磷肥[337]

钢渣磷肥又称托马斯磷肥（Thomas phosphate）或称碱性炉渣（basic slag）。它是高磷生铁炼钢时排出的炉渣经磨细制成的副产物。因为它首先在托马斯炼钢转炉的炉渣中获得，而且呈碱性，故而得名。

1878 年，英国 Thomas 首创底吹碱性转炉炼钢法（又称 Thomas 炼钢法），它对生铁原料中的磷有很强的分离能力，适用于高磷生铁炼钢[338]。

1884 年，德国开始在农业上使用钢渣磷肥。以后欧洲很多国家使用。20 世纪 60 年代，钢渣磷肥的消费量达 7Mt/a 左右，占世界磷肥消费量的 13～14%（以 P_2O_5 计）。70 年代中期，西欧钢渣磷肥产量下降了约 40%，原因是生铁原料来源的变化和炼钢技术的改变。高磷生铁来源减少[339]，纯氧顶吹炼钢转炉替代了底吹碱性转炉。

钢渣磷肥呈碱性，适合于酸性土壤，除提供磷素外，还能中和土壤酸性。钢渣磷肥的有效成分是磷酸三钙和硅酸钙组成的固体溶液。其化学组分范围列于表 57。

炼钢副产钢渣磷肥有两个条件：一是以高磷生铁为原料；二是采用碱性造渣的炼钢工艺。中国于 50～60 年代在马鞍山钢铁公司建过一座含磷钢渣的后处理车间，试生产钢渣磷肥[340,341]。

表 57　钢渣磷肥组分

组分名称	含量范围 %	组分名称	含量范围 %
总磷(P_2O_5)	15～20	镁(MgO)	1～5
有效磷(P_2O_5)	14～18	锰(MnO)	3～6
总钙(CaO)	45～50	铁(FeO)	14～26
游离钙(CaO)	1～5	氟(F)	0.008～0.01
硅(SiO_2)	6～11		

5.5.5. 偏磷酸钙[342～345]

偏磷酸钙（calcium meta-phosphate）是元素磷燃烧生成的 P_2O_5 在高温下与磷矿反应生成的玻璃质产品。含磷约 65%P_2O_5，易溶于中性柠檬酸铵溶液。20 世纪 20～50 年代里，许多国家对开发此磷肥品种感兴趣，做过大

量工作。后主要由于从黄磷开始生产磷肥的能耗和成本太高而被迫放弃。

6. 环境影响和污染控制

无机磷酸盐一般对人体无害。但是大量使用工业磷酸盐和农业使用磷肥会出现潜在环境问题，即湖水富营养化和土壤重金属积累。

磷酸、磷酸盐和磷肥生产中的污染控制主要是防止氟和磷向环境中逸散。

6.1. 富营养化

富营养化是指地表水(江河、湖泊)中养分浓度过高，造成藻类植物和其他浮游生物生长过盛，它们在死亡腐败过程中从水中攫取大量的氧，使水的含氧量降低，导致鱼类死亡，水道和湖泊等具有的自然生物净化水质的功能丧失[346]。

地表水的磷含量是控制其富营养化的重要因素之一[347~349]。地表水中磷浓度应≤0.015mgP_2O_5/L。20世纪60年代中后期到70年代，世界上一些湖泊出现富营养化，经检查认为是与城市生活废水中的磷浓度增加有关，而这主要原因是城市居民大量使用含磷酸盐成分的洗涤剂和清洗剂。据前民主德国1978年和1985年对地表水的磷来源分析列于表58[346]。1985年与1978年比较，总地表水中的磷量减少了约25%，其中由于限制含磷酸盐洗涤剂的消费量，这部分磷源减少了17%；城市生活废水经过生化处理减少了53%[346]。

表58　前民主德国地表水中磷来源分布

来　源	1978年 %	1985年 %
洗涤剂	42.0	48
除洗涤剂以外的生活废水	25.0	14
工业废水	13.0	13
土壤肥料	9.0	12.0
牲畜饲养	8.0	11.0
其他	3.0	2.0

施磷肥对水源的影响很小，这是因为绝大部分的土壤磷被土壤牢牢固持，除沙土外，不产生淋漓损失。土壤淋漓水中的磷含量一般小于10ppb，经流水中磷含量一般不超过1ppm[350]。但是土壤侵蚀使土壤磷大量损失。据报道，美国由于土壤侵蚀，每年被地表水带走约4.5MtP_2O_5[351]。所以防止土壤侵蚀是减少土壤磷向水源流失的主要途径。

6.2. 土壤重金属积累

近年来，由于施磷肥把镉带入土壤，并进入食物链的问题引起了广泛的关注。磷肥中的含镉量主要决定于用何种磷矿原料和何种磷肥生产方法[346]。

原联邦德国从80年代起规定只可使用含镉量低的磷肥，已经使由磷肥投入土壤的镉从3g Cd/(ha·a)降低到2g Cd/(ha·a)。在这种情况下，连续施用磷肥100年，不会明显地引起土壤镉的积累[352,353]。

美国也较多研究了施磷肥对土壤镉积累和作物从土壤中吸收镉的行为[354~357]。多数报道表明美国人在这个问题上比欧洲人乐观。原因是美国使用的佛罗利达磷矿含镉量很低。美国西部磷矿虽然含镉量较高，但其产量比例不大。西欧一些国家使用含镉高的多哥磷矿。

6.3. 磷肥厂的污染源和控制

6.3.1. 氟的危害和卫生标准

磷肥厂向大气逸散的氟在美国被列为与生活舒适有关(Welfare related)的卫生标准，不列为与公众健康有关的(public health-reated)卫生标准[358]。大气中氟化氢浓度对人的实际反应情况见表59[359~361]。

表59　氟化氢对人体的实际反应

空气中氟浓度 mg/m³	反　　应
2.4	无明显反应
8.0	多数人感到不舒服
24.0	所有人反对生活在此环境中
48.0	短时停留可刺激眼、鼻、喉和呼吸器官
96.0	上述反应加重并刺痛皮肤

人体暴露于空气中氟化氢的阈值(指在此条件下每日能忍受8小时无有害影响)为2mg/m³[362]。氟的慢性中毒的早期标记是牙齿上出现斑点；继尔有骨质增浓和韧带骨化征候。人体摄取的氟主要来源于水和食物，从空气中摄入的量是非常有限的。如果磷肥厂环境空气中的氟浓度≤0.25mg/m³，工人摄取的氟量将小于2mg/d[363]。

中国大气含氟卫生标准见表60。

表60　中国大气含氟卫生标准

标准名称	毒物名称	最高允许浓度 mg/m³	标准来源
居住区大气卫生标准	氟化物(以氟计)	一次 0.02　月平均 0.007	GBJ—73
车间卫生标准	氟化氢	1.0	工业企业设计卫生标准

磷肥厂逸出氟对周围植物有一定伤害。不同种类的植物对氟的敏感性差别很大，达2～3个数量级。最敏感的植物如水仙菖属植物、郁金香、幼小的松柏科针叶植物等。它们在氟浓度0.015～0.04mg/m³时，即可被伤害[363]。

根据Morse报道，土壤含可溶性氟达到100ppm时，即可很明显地减少作物的发芽率；含400ppm时，可完全阻碍玉米的发芽[363]。

氟化物对牲畜的伤害也是一种慢性中毒。不同种类的牲畜也对氟的敏感性不同，牛羊最敏感，猪次之，马更次之，家禽抗氟较强。牲畜氟中毒常常是由于食用被氟污染的饲料所致（包括放牧的草类），牛饲料中氟的极限含量为40ppm（干基）[364～367]。

6.3.2. 磷肥厂的氟排放

中国GBJ 4—73标准规定磷肥厂废气的氟极限排放量按不同烟囱高度而不同，30m高度为1.8kg/h；50m高度为4.1kg/h。

美国环保局1977年公布的EPA-450/2-77-005文件，对磷肥厂的氟排放限制是以不同磷肥品种的单位产量为准的，见表61[368,369]。

表61 美国磷肥厂氟排放标准

磷肥品种	排放标准，kgF/tP_2O_5
湿法磷酸	0.01
磷酸二铵	0.03
粉状重过磷酸钙	0.10
粒状重过磷酸钙	0.10
粒状重过磷酸钙仓库	0.00025/（tP_2O_5·h）

6.3.3. 氟逸放控制技术和设备

磷肥生产装置中逸出的氟被抽吸到洗涤装置，用水洗涤，氟化物进入水相，生成氟硅酸溶液。浓度为8～20%的氟硅酸溶液可作为水厂的氟化剂，或作为中间产品进一步加工成工业用氟硅酸盐或氟化物。

磷肥厂含氟废气中的氟主要是四氟化硅（少数是氟化氢），它与水反应生成氟硅酸的同时，析出硅胶，所以一般不能选用填料塔器洗涤设备。四氟化硅与水的反应如式（105）所示。

$$3SiF_4+(n+2)H_2O=2H_2SiF_6+SiO_2\cdot nH_2O \quad (105)$$

磷肥厂一般使用的包括文丘里喷射洗涤器在内的洗氟设备，其除氟效率一般在85～95%[370,371]。一种称为错流喷淋填料洗涤器（Spray-Crossflow Packed bed scrubber）从70年代初开始应用于美国磷肥厂作为除氟设备，其效率达到99～99.6%。这种洗涤器包含喷淋室和填料层二部分，其间由一系列注水的开孔挡板隔开。如图74所示。

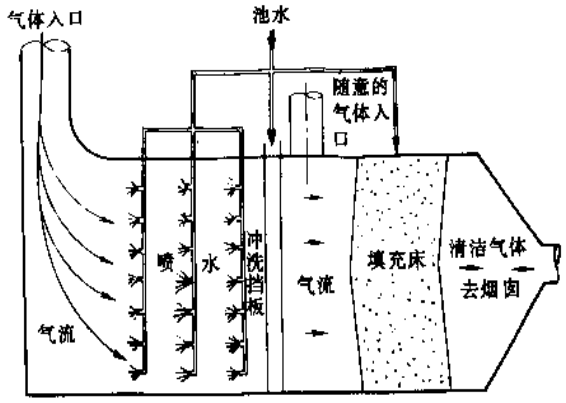


图74 错流喷淋填料洗涤器

6.3.4. 磷肥厂的水污染控制

磷肥厂生产消耗大量的水，排放的废水中主要含氟和磷二种有害物质，氟主要以氟硅酸形式存在，磷主要以磷酸或磷酸盐形式存在。

磷肥厂的废水处理或污染控制比大气污染控制更复杂些，而且有些磷肥厂所在地的水源供应也比较有限。从经济和节约水考虑，许多磷肥厂尽可能地重复使用水，实施水循环。根据工厂所在地的气候条件，只需补充少量新鲜水或处理少量排放的废水。这样做的另一个好处是可避免一部分磷酸在处理排放废水中损失掉。连续循环使用水，可使其氟积累达到0.2～1.5%H_2SiF_6（含F2000～12500ppm），通常是含F5000～6000ppm。在这个浓度下，与之平衡的气相氟浓度在50℃下为3.8～4.5ppm[372]。

中国GBJ 4—73标准规定，废水中氟最高极限含量为10mg/L。这个标准的要求过高，实践上是较难达到的。

美国环保局1974年公布磷肥厂废水中氟、磷和悬浮物的标准，见表62[373]。采用二段石灰处理废水工艺[374]，比较容易达到此标准。

表62 美国磷肥厂废水排放标准，mg/L

有害物名称	任何一天最高极限	连续30天平均值极限
总磷（以P计）	105	35
氟	75	25
总悬浮物	150	50

6.3.5. 磷石膏处理[375]

湿法磷酸生产中，每生产 $1tP_2O_5$ 将副产 4～6t 磷石膏。由于经济上的问题，除了少量利用外，绝大多数作为废渣处理。磷石膏是否应看作是有害废物，在美国环保界已辩论了很长时间，现在还未得出结论[376]。少量磷石膏的利用有：墙粉和墙粉类产品；石膏板和建筑材料；水泥缓凝剂；水泥和硫酸；硫酸铵；纸张填料；农用土壤改良剂等。

磷石膏排放处理有二种：一是排入流动水域(大江河或海)，这种处理虽然至今还没有环境法律或社会方面的限制，但是近年来已有人对这种处理提出异议。另一种是在陆地上筑堤修池堆置，这种处理在美国普遍采用。见湿法磷酸。

参考文献

[1] Arthur, D. F. Toy, "Inorganic phosphorus Chemistry", Reprinted from Comprehensive Inorganic Chemistry, vol. 2, Chapter 20, Phosphorus, p. 389, A Wheaton & Co., Exeter, Great Britain, 1973.

[2] Mellor, J. W., "Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry", vol. 8, pp. 729～736. Longmans, Green and Co., Inc. 1947.

[3] "Kirk—Othmer", 3rd ed., vol. 17, pp. 426～432, 1982.

[4] Dipl. Chem, Dieter Roe, "Der Phospha-Markt Ziegt Sich Elastisch", *Chem, Ind.*, **34**(may), 288～294(1982).

[5] Hignett, T. P., "Fertilizer Manual", p. 150, International Fertilizer Development Center and Untited Nations Industrial Development Organization, 1978.

[6] "US Bureau of Mines, Bulletin No. 667", p. 2, 1975.

[7] Enigh, G. D., "World Phosphate Reserves are there Really Enough", *Engineering and Mineral Journal*, **173**(4), 90～95(1972).

[8] 同5, pp. 45～46.

[9] Williams, James M., Zallars, michael E., "Phosphate Rock", in Nielsson, Francis T. (ed.), "Manual of Fertilizer Processing", pp, 67～68, Marcel Dekker, Inc., New York, 1987.

[10] 张国廉，"磷矿地质研究"载于成思危等，《全国磷资源开发系统研究》，第二章，北京，1991年。

[11] Smith, Paul, A., *Phosphorus and Potassium*, **178**(March-April), 16(1992).

[12] Mecclellan, Guerry H., Hignett, Travis P., "Some Economic and Technical Factors Effecting Use of Phosphate Ores", in "Phosphorus in the Enirotment its Chemistry and Biochemistry, Ciba Foundation Symposium 57, New Series", pp. 49 ～ 63, Elsevier Excerpta Medica North Holland, Amsterdam, 1978.

[13] 同[10]，第四章，郝士弘，"磷矿采矿研究"。

[14] 同[10]，第五章，王治歧，"磷矿富集研究"。

[15] 同[10]，第六章，戴元法，"磷矿化学加工研究"。

[16] Chari, K. S., "Evaluation of Phosphate Rock on the Basis of Their Chemical Analysis", in "Fertilizer Industry Annual Reoiew", pp, 131～134, 1988.

[17] Chari, K. S., "Technology - Economic Evaluation of Phosphate Rock for Wer-Process Phosphoric Acid", *Fert. news*, Feb, 21～25(1989).

[18] Kouloheris, A. P., "Uranium Recovery from Phosphoric Acid (A Process Engineering Review)", The Fertilizer Socity of London, Proceeding 187, pp. 4 ～ 5, Dec. 1979.

[19] Lehr, J. R. et al., "A Revised Laboratory Reactivity Scale for Evaluting Phosphate Rock for Direct Application", TVA Bull. Y－48, TVA, Muscle Shoals Ala, USA, 1972.

[20] Dee, T. P., Nunn, R. J, Sharple K., "The Use of Different Type of Phosphate Rock in SSP. and TSP. Production", Proceeding of Fertilizer Socity of Londen, No. 42, pp. 5～25, 1957.

[21] Moore, Paul B., "Crystallization Aspect of Phosphate Minerals", in Nriagu, J. O., Mocre, P. B., (eds), "Phosphate Minerals" pp. 156 ～ 170, Springerverlag, New York, 1984.

[22] 同[21], pp. 275～287, Yoacow Nathan, "The Mineralogy and Geochemistry of Phosphorite".

[23] MacClallan, G. H. et al., "Crystall Chemical Investigation of Natural Apatite", *Am. Mineral*, **54**(9), 1374～1391 (1969).

[24] 陆熊掌等，化肥与催化，(2)，42～50(1983)。

[25] Hammond, L. L., "Potential for Use of Unacidulated and Partially Acidulated Phosphate Rock", *Phosphorus and Potassium*, **168**(July-August), 15～19(1990).

[26] "Answer Lies in the Soil Water-Solubilty-Safeguard or Sacred Cow", *Phosphorus and Potassium* **160**, (March April), 30～32(1989).

[27] Kucey, R. M. N., "Increase Phosphate Uptake by Wheat and Field Beams Inoculated With A Phosphorus-Solubilizing Penicillium Bilaji Strain and With Vesicular-Arbuscular Mycorrhizal Fungi", *Applied and Enviromental Microbiology*, **53**(12), 2699～2703(1987).

[28] "Mould Improves Crop Phosphate Uptake", *Phosphorus and Potassium*, **156**(July-Ang), 36(1988).

[29] Van Wazer, J. R., "Phosphorus and its Compounds", vol. 1, chap. 8, Interscience Publishers, Inc., New York, 1958.

[30] Jameson, R. F., in Slack, A. V. (ed.), "Phosphoric Acid", vol. 1, part Ⅰ, chap. 13, Marcel Dekker, New York, 1968.

[31] Striplin, M. M. Jr, "Tennessee Valley Authority, Chem. Engg. Rep.", No2, 1948.

[32] "New-Process for The Production of Fertilizer Using Hydrochloric Acid, UNIDO, Fert. Ind. Series, Monograph",No 5,1969.

[33] US 2880063(1959),(Baniel,A.,Blumberg,R.).

[34] Baniel, A., Blumberg, R. et al., *Chem. Eng. Prog*, **58** (11),100(1962).

[35] Becker,P.,"Phosphates and Phosphoric Acid",Marcel Dekker,Inc.,New York,1983.

[36] Hartlapp,G.,in Slack,A. V. (ed.),"Phosphoric Acid", vol. 1, part I, chap. 12, Marcel Dekker, New York, 1968.

[37] Ross,W.H.,Jones,R.M.,*J. Am. Chem. Soc.*,**47**,2165 (1925).

[38] 同[29],vol. 1,chap. 9.

[39] Wahba,C.M.,Hill,K.,More,A.I.,"Phosphoric Acid, Outline of the Industry",p. 45,The British Sulphur Corporation Limited,1980.

[40] Christiansen,J.H., Reed,R.B., *Ind. Eng. Chem.*, **47**, 1277 (1955); Egan,E. P., Luff,B. B., *Ind. Eng. Chem.* **47**,1280(1955).

[41] Farr, T.D.,"Tennessee Valley Authority,Chem. Eng. Rept.",No 8,"Phosphorus Properties of the Element and Some of its Compounds",Wilson Dam,Ala.,1950.

[42] Egan, E. P., Luff, B.B., Wakefield, Z.T.,*J. Phys. Chem.*,**62**,1091(1958).

[43] Скляренко,С. И,Смирнов,И. В.,Журн. Физ. Химии,**25** (1),24(1951).

[44] Philip, D.R., "Sulphonated Fluorochemical Defoamer Trials in a Phosphoric Acid Attack Tank",in"1st Canadian Fertilizer Institute Phosphate Technology Conference",Calgary,Alberta,1978.

[45] Dear,W.N.,Ramsey,J.I.,McQuirk,K.J.,Coyle,E., *Phosphorus and Potassium*,**69**,51(1974).

[46] Lehr, J.R., in Slack, A.V. (ed.),"Phosphoric Acid", vol. 1,part I,chap. 8,Marcel Dekker,New York,1968.

[47] Morris, D.D., Sutherland,B.P., Wright,C.H.,*Can. Chem. Met.*,**21**,27(1937).

[48] Uusilato,E.,Loikkanen,M.,Karjalainen,T.,Hänninen, E.,"ISMA",Orlando,Florida,1978,

[49] Kvarnback,B.,"Sandvik 2RK65—An Economical Construction Material in the Production of Wet-process Phosphoric Acid",Paper No. 52—49E,Sandvik AB,Jan. 1973.

[50] U S 1 776 595(1930),Nordengren,S.G.

[51] 村上惠一,田中弘文,石膏と石灰,**18**,841(1955).

[52] Dahlgren,S.E.,*J. Agr. Food Chem.*,**8**,411(1960).

[53] Талерова,А. А.,Журн. Прик. Хим.,**13**(5),643(1940).

[54] Талерова,А. А.,Шульгина. М. И.,Журн. Прик. Хим.,**18** (9~10),521(1945).

[55] Куртева,О. И.,Бруцкус,Е. Б.,Журн. Прик. Хим.,**34** (8),1714(1961).

[56] Dahlgren, S. E., in Slack, A. V. (ed.), "Phosphoric Acid",vol. 1,part I,chap. 2,Marcel Dekker, New York, 1968.

[57] 池野亮当,梶敬治,津田堡,石膏と石灰,**33**,1607 (1958).

[58] 吴佩芝编,《湿法磷酸》,第三章,5页,化学工业出版社,北京,1987年。

[59] Janikowski, S. M., Robison, N., Sheldrick, W. F., "The Fertilizer Society Proceeding",No 81,1964.

[60] Gibert,R.L.,Jr.,Moreno,E.C.,"Proc. Des. Develop.", *I&EC*,**4**,368(1965).

[61] Becker,P.,"Phosphates and Phosphoric Acid",2nd ed. chap. 2,Marcel Dekker,1989.

[62] Randolph,A.D.,Larson,M.A.,"Theory of Particulate Process",Academic Press,New York,1971.

[63] Shakourzadeh,K.,Bloise,R.,Baratin,"2nd International Congress on Phosphorus Compounds Proceedings", p. 443,1983.

[64] 张丽林,《Ca^{2+}离子过剩条件下,半水物硫酸钙在磷酸溶液中的结晶动力学研究》,上海化工研究院硕士学位论文,1984年。

[65] 马三剑,《$CaSO_4 \cdot 2H_2O$在磷酸和硫酸水溶液中的结晶动力学研究》,上海化工研究院硕士学位论文,1985年。

[66] Ore,F.,"Proceeding of The 28th Annual Meeting Fertilizer Industry Kround Table",p. 58,1978.

[67] U S 2 049 032(1936),Weber,W.C.et al.

[68] Fröchen,J.,Becker,P.,"Paper LE/59/59 Presented at ISMA Technical Meeting",Stockholm,1959.

[69] Dahlgren,S.E.,*Brit,Chem. Eng.*,**10**,776(1965).

[70] 村上惠一,田中弘文,秋元秀敏,石膏と石灰,**112**,5 (1970).

[71] 守山逸朗,安倍 毅,工業化学雑誌,**67**(10),1513 (1964).

[72] 村上惠一,田中弘文,成田光昭,三塚雄一,石膏と石灰,**84**,5(1966).

[73] 梶敬治,工業化学雑誌,**64**(2),246(1961).

[74] 藤田四三郎,池野亮当,梶敬治,清水懋,石膏と石灰,**91**,269(1967).

[75] U S 4 140 748(1979),Orè,F.

[76] Crozier,B.T.,Crerar,J.D.,"IFA Technical Conference TA/82/2",Port el Kantaoui Tunisia,1986.

[77] Slack,A.V. (ed.), "Phosphoric Acid", vol. 1, part I, chaps. 1~3,Marcel Dekker New York,1968.

[78] Becker,P.,"Phosphates and Phosphoric Acid",chap. 2, Marcel Dekker New York,1983.

[79] 同[58],第6~12章。

[80] Davister,A.,Bourgot,A.,Smith,P.A.,"IFA Technical Conference,Paper 3",Port el Kantaoui,Tunisia,1986.

[81] Leyshon, D. W., *AIChE* (Central Florida Section), "Clearwater Beach",1978.

[82] Leyshon,D.W.,"ISMA",Orlando,1978.

[83] Waters, P. S., Leyshon, D. W., "IFA", Kallithea, 1982.
[84] *Phosphorus and Potassium*, **88**, 30~35(1977).
[85] Djololian, C., in More, A. I. (ed.), "Fertilizer Acid", Paper Ⅺ, The British Sulphur Corporation Limited, 1979.
[86] Laine, J., Satier, B., Bellis, D., "IFA, Technical Conference, TA/90/17", Venice, Italy, 1990.
[87] Olivier, P. L., Terrana, J. D., *Chem. Eng. Prog.*, **74** (11), 55~57(1978).
[88] Bowers, Q. D., Edwards, E. M., in More, A. I. (ed.), "Fertilizer Acid", Paper Ⅲ, The British Sulphur Corporation, Limited, 1979.
[89] Gaieth, M. N., Ben Mansour, A., "ISMA Technical Conference", Vienna, 1980.
[90] Essaba, E., Louizi, Y., "IFA Technical Conference, TA/86/5", Port el Kantaoui Tunisia, 1986.
[91] Crozier, B. T., Hill, J. P., "Phosphoric Acid: Three Processes from Fisons", Fisons Ltd., 1978.
[92] *Phosphorus and Potassium*, **31**, 23~27(1967).
[93] Robinson, N., Janikowski, S. M., "ISMA Technical Conference", Brussels, 1968.
[94] Janikowski, S. M., Robinson, N., "Proceedings No. 112", pp. 6~23, The Fertilizer Society, 1969.
[95] Oré, F., In "Fertilizer Acids", The British Sulphur Corporation Ltd., London, 1979.
[96] *Phosphorus and Potassium*, **4**, 32~35(1962).
[97] 福井正道, 硫酸, **16**(10), 9~13(1963).
[98] *Phosphorus and Potassium*, **5**, 33~35(1963).
[99] 荒木一夫, 進藤和雄, 细田実, 硫酸, **16**(9), 1~6 (1963).
[100] *Phosphorus and Potassium*, **66**, 43~46(1973).
[101] *Phosphorus and Potassium*, **66**, 25~28(1973).
[102] *Phosphorus and Potassium*, **83**, 48~49(1976).
[103] Goers, W. E., "Proceeding of The 28th Annual Meeting Fertilizer Industry Rround Table", p. 99, 1978.
[104] *Phosphorus and Potassium*, **122**, 32~35(1982).
[105] Blumrch, W. E., Crerar, J. D., Quinton, G. N., "ISMA", Prague, 1974.
[106] Lasovic, V., Parker, M. L., Robinson, N., Quinton, G. N., Smith, P. A., "ISMA", p. 343, The Haqne, 1976.
[107] Becker, P., "Phosphates and Phosphoric Acid", chap. 4, Marcel Dekker, 1983.
[108] *Phosphorus and Potassium*, **174**, 23(1991).
[109] FR 2 407 891.
[110] *Phosphorus and Potassium*, **114**, 30~32(1981).
[111] *Fertilizer International*, **323**, 34(1993).
[112] *Phosphorus and Potassium*, **176**, 26(1991).
[113] U S 3 091 513 (1963), Parish, W. R..
[114] Kleinman, G., *Chem. Eng. Prog.*, **11**, 37(1978).
[115] U S 3 118 731 (1964), Svanoe, H..
[116] *Phosphorus and Potassium*, **20**, 19(1965).
[117] *Phosphorus and Potassium*, **126**, 33(1983).
[118] *Phosphorus and Potassium*, **176**, 26(1991).
[119] Becker, P., "Phosphates and Phosphoric Acid", chap. 8, Marcel Dekker, New York, 1983.
[120] Lehr, J. R., Frazier, A. W., Smith, J. P., *J. Agr. Food Chem.*, **14**, 20(1966).
[121] Frazier, A. W., Smith, J. P., Lehr, J. R., *J. Agr., Food Chem.*, **14**, 522(1966).
[122] Alon, A., "ISMA Technical Conference", Edinburgh, 1965.
[123] Baniel, A., Rlumberg, R., in Slack, A. V. (ed.), "Phosphoric Acid", vol. 1., part Ⅰ, chap. 8, Marcel Dekker, New York, 1968.
[124] *Phosphorus and Potassium*, **139**, 34(1985).
[125] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 17, p. 437, 1982.
[126] Постникив, Н. Н., "Термическая фосфорная кислота", Химия, Москва, 1979.
[127] Baniel, A., Blumberg, R., Alon, A., El-Roy, M., Goniadski, D., *Chem. Eng, Prog.*, **59**(11), 100(1962).
[128] U S 2 880 063(1959), Baniel, A., Blumberg, R.
[129] "Fertilizer Industry Series", Monograph No5, UNIDO, 1969.
[130] Baniel, A., Blumberg, R., Alon, A, *Brit. Chem. Eng.*, **4** (4), 223(1959).
[131] Van Wazer, J. R., "Phosphorus and Its Compounds", vol. 1, p. 490, 1958.
[132] Hahti, A. L, Gartaganis, P. A., *Can. J. Chem.*, **34**, 785 (1956).
[133] Jameson, R. F., *J. Chem. Soc.*, 752(1959).
[134] Bell, R. N., *Ind. Eng. Chem.*, **40**(8), 1464(1948).
[135] Brown, E. H., Whitt, C. D., *Ind. Eng. Chem.*, **44**(3), 615(1952).
[136] Striplin, M. M., Jr., Mcknight, D., Megar, G. H., *J. Agr. Food Chem.*, **6**(4), 298(1958)
[137] Wakefield, Z. T., Egan, E. P., Jr., *J. Agr. Food Chem.*, **10**(4), 344(1962).
[138] *Phosphorus and Potassium*, **23**, 13(1966).
[139] 陈嘉甫,《磷酸盐的生产和应用》,成都科技大学出版社,成都,1989年.
[140] 金沢孝文,"無機リン化学",第2刷,p. 7,講談社サイエンティフィク,東京,1988.
[141] 同[1], pp. 490~545.
[142] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 17, pp. 454~461.
[143] "Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie", 4., Aufl., Bd. 18, S. 319 ~ 335, Verlag Chemie GmbH, Weinhein, 1979.
[144] "Phosphate Use Decline Bring Big Changes", *Chemical Marketing Report*, (Dec.), 17(1990).
[145] Hutchin, Rog, A., "marketplace Accepts Purified Wet-Process phosphoric Acid", *Fertilizer Research*, **36**(3), 1~8(1993).

[146] Hutchin, R. A., "Quality Phosphoric Acid; Purified Wet-Process or Thermal", Paper Represented at "1990 Spring National Meeting, American Institute of Chemical Engineer", Orlando, florida, USA.

[147] Shen, C. Y., Callis, C. F., in Jolly, W. L. (ed.), "Preparative Inorganic Reaction", vol. 2, pp. 139~167, Interscience Publishers, New, York, 1965.

[148] Wendrow, B., Kobe, K. A., *Chem.*, *Revs.* **54**, 891~924 (1954).

[149] Van Wazer, J. R., "Phosphorus and Its Compound" vol. 1, pp. 491 ~ 559, Interscience Publishers, New York, 1958.

[150] Corbridge, D. E. C., *Topics in Phosphorus Chemistry*, **3**, 168~171(1966).

[151] Norbert, A., *Rev. Chim. Minerale*, **3**(1), 1~59(1966).

[152] "Kirk-Othmer", 2nd ed., vol. 15, pp. 236-239, 1968.

[153] Bell, R. N., *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 2901~2905(1949).

[154] Andon, R. J. L., Counsell, J. F., Martin, J. F., Mash, C. I., *J. Appl. Chem.*, **17**, 65~70(1967).

[155] Suzuki, S., Shimoyamada, M., Akabayashi, H., Ogawa, Y., Iwatsuki, T., "Japan 14, 293, 8 July 1965", Missan Chemical Industries, Ltd.

[156] Cliffcrd, W. E., French 1, 443, 004, 17, June 1966, Kaiser Aluminum and Chemical Corp.

[157] Israel, M., Blumberg, R., Baniel, A. M., Melzer, P., Israel 21, 072, 22 Dec, 1966.

[158] Sirdeshmukh, D. B., Deshpande, V. T., *Acta Crystallogr.*, **22**(3), 438~439(1967).

[159] Wainwright, H. W., Egleson, G. P., Brock, C. M., Fishcher, J., Sands, A. E., *Ind, Eng, Chem.*, **45**, 1378~1384(1953).

[160] Margulis, E. V., Beisekeeva, L. I., Kopylov, N. I., Fishman, M. A., *Zh. Prikl, Khim.*, **39**(10) 2364~2366 (1966).

[161] Farr, T. D., "Phosphorus, Properties of the Element and Some of Its Compounds", in "Chemical Engineering Report 8", pp. 4, 61~67, TVA, Wilson Dam, Alabama, 1950.

[162] Little R. W., "Flameproofing Textile Fabrics", Reinhold Publishing Corp., New York, 1957.

[163] U S 2590847 (1952), Dalton, J. N., Ploubides, J. P., (Pacific mills).

[164] Mooney, R. W., Aia, M. A., *Chem.*, *Rev.*, **61**, 433~459 (1961).

[165] Sirdeshmukh, D. B., Deshpande, V. T., *Acta Crystallogr.*, **22**(3), 52~60(1967).

[166] 同[8] pp. 510~540.

[167] Booth, D. H., Coates, R. V., *J. Chem. Soc.*, 4914~4921 (1961).

[168] Fraissard, J., des Dupin, A., Boulle, A., *Compt. Rend.*, **261**(23)(Group 6), 5040~5043(1965).

[169] U S 2287699(1942), Moss, H. V., Kramer, M. G., (Monsanto Chemical Co.).

[170] U S 2018410(1935), McDonald, G. A., Miller, D., (Victor Chemical Works).

[171] Lamer, V. K., *J. Phys.*, *Chem.*, **66**, 973~978(1962).

[172] Brown, W. E., Smith, J. P. Lehr, J. R., Frazier, A. W., *Nature*, **196**(4859), 1048~1055(1962).

[173] U S 2 160 232(1939). , Schlaeger, J. R., (Victor Chemical Works).

[174] U S 3 271 343(1966), Lowes, F. J. Jr. (Dow Chemical Co.).

[175] D'yvoire, F., *Bull. Soc, Chim. France*, 1243~1246 (1962).

[176] *Chemical Marketing Reporter*, 153~164(1990).

[177] d'yvoire, F., *Bull.*, *Soc. Chim.*, *France*, 2283~2290 (1961).

[178] D'yvoire, F., *Bull. Soc. Chim.*, *France*, 2277 ~ 2282 (1961).

[179] 同[177], 1762~1776(1961).

[180] Stanley, J. M., *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 1684~1689 (1954).

[181] L. L. Rashkovan, L. N. Kuzmiskaya, Kopeikin V. A., *Izv, Akad, Nauk SSSR, Neorgan, Miterialy*, **2** (3), 541~549(1966).

[182] Medvedeva, V. M., Medvedev, A. A., Tananaev, I. V., *Izv, Akad. Nauk SSSR, Neorgan, Materialy*, 1 (2), 211~217(1965).

[183] U S 2 550 490 (1951), MacDonald, G. A., (Victcr Chemical Co.).

[184] U S 3 205 073(1965), Blanch, J. E., Mcculough, F., Jr., (Stauffer Chemical Co.).

[185] U S 3 411 872(1968), Post, L. B., Blanch, J. E. (Stauffer Chemical Co.).

[186] Corbridge, D. E. C., *Topics in Phosphorus Chemistry*, **3**, 232~247, (1966).

[187] Medvedeva, V. M., Medvedev, A. A., Tananaev, I. V., *Izv, Akad Nauk SSSR, Neorgan, Materialy*, **1** (2), 211~217(1965).

[188] Frazier, A. W., Smith, J. P., Lehr, J. R., *J. Agr. Food Chem.*, **13**(4), 316~322, (1965).

[189] Bell, R. N., in Audrieth. L. F., (ed.), "Inorganic Synthesis", vol. Ⅱ, pp. 98 ~ 101, McGraw-Hill Book Co., New York, 1950.

[190] Steinbrecher, L., Hazel, J. F., *Inorg. Nucl. Chem.*, *Letters*, **4**, 559~562(1968).

[191] S U 175 493(1965), Gofman, I. L., Zofova, K. S., Khudolei, I. P., Shevchenko, D. N. *Chem*, *Abstr.*, **64**, 6156(1966).

[192] Norbert, A., Dautel, C., *Compt.*, *Rend.*, *Ser. C*, **262** (21), p 1534~1536(1966).

[193] *Oil, Paint and Drug Report*, **28**(Aug), 7(1967).

[194] U S 2 607 692 1952(Aug,),Kennedy,M. H. ,Castagna, M. P. ,(Standard Brands,Inc,).

[195] 同[8],pp. 617~633.

[196] Rabatin,J. G. ,Gale,R. H. , Newkirk,A. E. ,*J. Phys. Chem.* ,**64**,491~493(1960).

[197] Parodi,J. A. ,Hickok,R. L. ,Sagelken,W. G. ,Cooper, J. R,*J. Electrochem. Soc.* ,**112**(7)688~692.

[198] CA 758 507(1967May),T. J. ,Dolan,Wright,F. H. , (Monsanto Company).

[199] Corbridge,D. E. C. ,*Topics in Phosphorus Chemistry*,**3**, 232~366(1966).

[200] Morey,G. W. ,*J. Am. Chem,Soc.* ,**80**,755(1958).

[201] 同[189],pp. 101~106.

[202] Shen,C. Y. ,*Ind,Eng,Chem. Prod. , Res. Develop.* ,**5** (3),272~276(1966).

[203] 同[1],206~213 页.

[204] 同[8],pp. 638~659.

[205] Thilo, E. , in Emeleus, H. J, Sharpe, A. G. (eds), "Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry," vol. Ⅳ, pp. 1 ~ 66, Academic Press Inc. , New York,1962.

[206] Chess, W. B. , Bernhart,D. N. , Gates,R. , *Rock Products*,**10**,121~122,(1961).

[207] Quimby,O. T. ,Krause,F. P. , in Moeller, T. (ed.), Inorganic Synthesis,vol. Ⅴ ,pp. 97~102,McGraw Hill Book Co. ,New York,1957.

[208] Shen, C. Y. , Dyroff, D. R. , in Jolly, W. L. (ed.) "Preparative Inorganic Reacrions", pp. 157 ~ 222, Interscience Publisher,New York,1968.

[209] Corbridge,D. E. C. ,*Topics in Phosphorus Chemistry*,**3**, 232~266(1966).

[210] Thilo,E. ,*Angew,Chem. Intern. ,Ed.* ,**4**(12),1061~1071(1965).

[211] U S 3 393 043(1968),Dribbe,K. W. H. Harnisch,H. , Cremer,J. ,(Knapsack-Griesheim Aktiengesellschaft).

[212] "Calgon in Industry", Hagan Chemical and Controls Inc. ,Pittsburg,Penn. 1959.

[213] Raistrich, B. , *Discussions Faraday Soc.* , 234~237 (1949).

[214] Dombrovskii,N. M. ,*Vysomolekul Soedin*,**8**(1),38~41 (1966).

[215] Norbert,A. *Rev,Chem. Minerale*,**3**(1),1~59(1966).

[216] U S 3 378 340(1968), Martin,J. , Andriev, J. R. , (Société Chimiques Pour l'Industrie et l'Agriculture).

[217] 同[8],pp. 601~800.

[218] U S 2 852 392(1958),Huber,H. Vogt,K. ,(Chemische Werke Albert).

[219] Frazier,A. W. ,Smith,J. P. ,Lehr,J. R. ,*J. Agr. Food Chem.* ,**13**(4),316~322(1965).

[220] Shen, C. Y. , Stahlheber,N. E. ,Dyroff,D. R. ,*J. Am. Chem. Soc.* ,**91**,62~67(1969).

[221] 同[189],pp 103~106.

[222] US 3 389 958 (1958), Heymer, G. , Cremer, J. , Harnisch,H. (Knapsack Aktiengesellschaft).

[223] Steinbrecher,L. , Hazel. J. F. , *Inorg. , Nucl. Chem. , Letters*,**4**, 559~562,(1968).

[224] U S 3 393 974 (1968), Rohifs, H. A. Schmidt, H. , (Chemische Werke Albert).

[225] Feldmann,W. ,*Ber.* ,**100**,3850~3860,(1967).

[226] U S 2 884 413 (1959),Kerr,R. W. ,Cleveland,F. C. (Corn Product).

[227] Shen,C. Y. ,*JAOCS*,**7**,510~516(1968).

[228] Thilo,E. ,Schuelke,U. ,*Z. Anorg. ,Allgem. Chem.* ,**341** (5~6),293~307(1965).

[229] Griffith,E. J. ,Buxton,R. L. ,*Inorg,Chem.* ,**4**, 549~552(1965).

[230] Jost,K. H. ,*Acta Cryst.* ,**19**(4),555~560(1965).

[231] Schuelke,U. ,*Z. ,Ancrg. Allgem. Chem.* , **360**, 231~246(1968).

[232] Cotton, F. A. , Wilkinson, G. , "Advanced Inorganic Chemistry". 2nd ed. , pp. 941 ~ 946, Interseience Publisher,1966.

[233] Ohashi,S. ,*Topic in Phosphorus Chemistry*,**1**,189~239 (1964).

[234] Thilo, E. , Blumenthal, G. , Z. , *Anorg. Allgem. Chem.* ,**348**,77~88(1966).

[235] Thilo, E. , *Angew, Chem. Intern. Ed.* , **4**, 1061~1071 (1965).

[236] Yost, D. M. , Russell, H. , Jr. , "Systemic Inorgnic Chemistry of the Fifth and Sixth-Group Nonmetallic Elements", p. 322 ~ 323, Prentice-Hall Inc. , N. Y. , 1944.

[237] Bailar,J. C. , Jr. ,in Booth, H. S. ,"Inorganic Synthesis",vol. 1,pp. 132~133,McGraw-Hill Book Co. ,New York,1939.

[238] Tsigdinos, G. A. , Hallada, C. J. , *Inorg. Chem.* ,**7**(3), 437~441(1968).

[239] Keggin,J. F. ,*Proc. Rog. Soc. (Londen)*,**144A**,75~100 (1934).

[240] Jonassen, H. B. , Kirschner, S. , in Bailar, J. C. Jr. (ed.), "The Chemistry of Coordination Compound", pp. 472~486,Reinhold Publishing Corp. ,New York, 1956.

[241] Wells,A. F. ,"Structural Inorg. Chemistry", 3rd ed. , p. 450,Oxfcrd Clarendon Press,1962.

[242] Fichter,F. ,Gutzwiller,E. ,*Helv,Chim. Acta*,**11**, 323~337(1928).

[243] DE 1 096 339(1961),Beer,F. ,Muller,J. , (Deutsche Gold and Silber-Scheideansfalt Vorm Roessler).

[244] 同[146],pp. 821~824.

[245] Ukraintseva,E. A. ,*Izv. Sib,Otd,Akad. Nauk SSSR, Ser,Khim. Nauk.* ,(1),14~24(1963).

[246] Ukraintseva, E. A., *Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. Nauk*, (2), 153~155(1966).

[247] GB 990 172 (1965), Russell, R. T. (Albright and Wilson).

[248] Yanush, A. V., Farberov, A. S., *Khim. Prom. Ukr*, (5), 5~6(1966).

[249] JP 2255324(Oct, 1963) Kawasaki, T., Takede Chemical Industries Ltd.

[250] DE 1 065 124(1959), Burger, W., Heidelmann, J. (Kraemer and Flammer K. G.).

[251] Gray, A. N., "Phosphate and Superphosphate.", 2nd ed. p. 107, International Superphosphate Manufactures Association and E. T. Herson & Co., Ltd., London, 1944.

[252] Weber, W. C., Pratt, C. J., "Wet-Process Phosphoric-acid Manufacture", in Sauchelli, V. (ed.), "Chemistry and Technology of Fertilizer, ACS Monograph Series", p. 198, Reinhold, New York, 1960.

[253] "Ammonium Phosphate Outline of Industry", in "Proceeding of British Sulphur 2nd Internatisnal Conference", p 9., Londor, 1978.

[254] *Phosphorus and Potassium*, **39** (Jan-Feb), 18~23 (1969); **40**(Jan-Feb), 29~36(1969).

[255] "Fertilizers by Nitrophosphate Route", *Phosphorus and Potassiuns* K, **155**(May-Jun), 28~33(1988).

[256] Miller, Fred P., "Fertilizer and Our Environment", in "The Fertilizer Handbook", pp. 21~24, The Fertilizer Institute, Washington, D. C. 1982.

[257] Werner, W., "The Agronomic Merits of Low Water Soluble or Water Insoluble Phosphate Fertilizers", in "Product and Techniques For Plant Nutrent Effency, Proceeding of British Sulphur 2nd Intevnational Conference", pp. 28~30, London, Dec. 1978.

[258] "FAO Yearbook, Fertilizer", vol. 41, p. 3. Food and Agriculture Organization of United Nation, 1991.

[259] *Phosphorus and Potassium*, **179**(May-June), 32(1992).

[260] 中国化学工业部科学技术情报研究所,"世界化学工业年鉴",pp. 1987,中国化学工业部科学技术情报研究所,北京,1987。

[261] *Phosphorus and Potassium*, **179**(may-June), 32(1992).

[262] Цепелевецкий, М. Л., Бруукуг, Е. Б., "Суперфосфат. Физко-химические основы производства". стр. 272, М., Госхимиздат, 1958.

[263] Соколовский, А. А., Изв. вузов. сер. химия и хим., Технол., стр. 6, (3), 91~97(1963).

[264] Бруцкус, Е. Б. -ВКН., Исследования по Прикладной химии, М. -Л., Изд - во А Н СССР, стр. 184 ~ 191 (1955)

[265] Гринштан, Л. Б., Исследования по Прикладой химии, М. -Л. Изд-во АН СССР, стр. 192~206(1955).

[266] Цырлин, д. Л., Реф. научн-иссл. работ за, **1**, 21~23 (1957).

[267] Белопольский, А. П. идр., Жпх, **13**(1), 3~8(1940).

[268] Чепелевецкий, М. Л. идр., Исследования По Прикладной Химии М. -Л. Изд-во АН СССР, стр. 175~183 (1955).

[269] "Superphosphate: Its History, Chemistry and Manufacture", U. S. Department of Agriculture, USDA—TVA, Washington, 1964.

[270] Jackson, Allen S., "Producti on of Single Superphosphate With a TVA Cone Mixer and Belt Den", in Nielsson, Francis T., (ed.), "Manual of Fertilizer Processing", pp. 125 ~ 137. Marcel Dekker, Inc., New York, 1987.

[271] Белопольский, А. П. ИД р., Жпх, **23**(8), 823~836 (1951); **24**(4), 404~412, (1951); **26**(3), 275~285, (1953); **27**(4), 391~401, (1954).

[272] Keenan, F. G., "Reactions Occurring During The Ammoniation of Superphosphates", *Industrial and Engineering Chemistry*, **22**(12), 1378~1382(1930).

[273] White, L. M., Hardesty, J. O., Ross, W. H., "Ammoniation of Double Superphosphate", *Industrial and Engineering Chemistry*, **27**(5) 562~567, (1955).

[274] Кочетков, Н. П., "Гранулирование Минералъных удобрений", стр. 224, М,. Химия, 1975.

[275] Wesenberg, Glen H., "Concentrated Superphosphate Manufacturing Processes", in Nielssen, Francis T. (ed.), "Manual of Fertilizer Processing", p. 487~514, Marcel Dekker, Inc., New york and Basel, 1987.

[276] *Phosphorus and Potassium*, **179**(May-June), 32(1992).

[277] Кочетков в. Н., "фосфосодержащие удобрение справочник", стр. 42~64, Изд ательство, (химия), 1982.

[278] Копылов, В. А., "Роизвдство двиного супефосфага" стр. 192, М. Химия, 1966.

[279] Позин, М. Е., Жпх. **32**(3), 509~515; (4), 710~716; (10), 2164~2171; (11), 2377~2384(1959).

[280] Venturino, G., Cocquio, F., Mulato, R., Barbera, A., "Measurement of Acid Attach Rate on Phosphate Rocks", *Fertilizer Research*, 1 ~ 3 (Dec.), 81 ~ 87 (1990).

[281] Краснов, К. С., Жпх, **26**(11), 1114~1121(1953); **28**(12), 1275~1284(1995); **30**(1), 25~31(1957); **30**(8), 1121~1126(1957); **31**(3), 345~352, (1968).

[282] Копылов, В. А. "Производство двойного супефосфата", стр. 192, М. Химия, 1976.

[283] Bridger, G. L., Wilson, R. A., Burt, R., B., "Continuous Mixing Process for the Manufacture of Concentrated Superphosphate", *Industrial Engineering Chemistry*, **39**, 1265~1279(1947).

[284] Bridger, G. L., "Development of Processes for Produtio of Concentrated Superphosphate", in "Chemical En

gineering Report No. 5", Tennessee Valey Authority, Musele Shoals, Alabama, USA, 1949.

[285] Leyshon, D. W, Mangat, I. S., "Innovations in Slurry Granulation Plants", in "Proceedings of 1976 ISMA Technical Conference", The Hague, Netherlands, 1976.

[286] Danos, R. J., Leyshon, D. W., "Innovations in Commercial TSP, DAP and NPK Granulation", in "28th Annual Fertilizer Industry Round Table", pp. 176~182, 1978.

[287] US2 937 937 (1960), Dunbar, F.

[288] US3 011 888 (1961), Horzella, T. Y., Lin, K. H.

[289] "Partially Acidulation of Phosphare Rock", *Phosphorus and Potassium*, **150**(July-Aug), 48~52(1987).

[290] Hammond, L. L., "Potential for Use of Unacidulated and Partially Acidulated Phosphate Rock", *Phosphorus and Potassium*, **168**, 15~19(1990).

[291] Schultz, J. T., "Sulfuric Acid Based Partially Acidulated Phosphate Rock-Its Production, Cost and Use", IFDC, Technical Bulletin, IFDC-T-31, 1986.

[292] Marwaha, B. C., "Partially Acidulated Phosphate Rock —— a Promising Fertilizer Material —— a Review", *Fertilizer News*, (Dec), 67~77(1992).

[293] Jajji, T. N., "Non-Conventional Phosphatic Fertilizevs-Partially Acidulated Phosphate Rock", FAI. Semiar, Dec. Tech. V-3/1~24, 1985.

[294] Hammond, L. L., "Agronomic Measurement of Phosphate Rock Effectiveness, Seminar on Phosphate Rock for Direct Application", Haifa, March, p. 147 ~ 173, 1978.

[295] Hagin, J., "Partially Acidulated Phosphate Rock —— a Review", Haifa, Israel, p. 14~56, 1956.

[296] Tandon, H. L. S., "Production of Partially Acidulated Phosphate", *Fertilizer News*, **35**(10), 43~46(1990).

[297] Menon, R. G., Chien, S. H., "The Effect of Phosphate Rock Reactivity on Partially Acidulated Phosphate Rock", *Plant Soil*, **127**(1), 123~128(1990).

[298] Yadav, R. C., Chauban, L. S., Pandey, A. D., "Partially Acidulated Phosphate Rock", *Fertilizer News*, **37**(2), 15~25(1992).

[299] "Partially Acidulated Phosphate Rock", in "International Fertilizer Development Centre Annual Report", pp. 34 ~ 35, International Fertilizer Development Centre, Muscle Shoals, Alabama, USA, 1981.

[300] Jumpei Ando, "Thermal Phosphates", in Nielsson Francis T. (ed.) "Manual of Fertilizer Processing", pp. 97~114, Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, 1987.

[301] DE 681 698(1939), Uniwapo.

[302] Walthall, J. H., Bridger, G. L., *Indus. Eng. Chemistry*, **35**(7), 774~777(1943).

[303] Moulton, R. W., *Chem, Eng.*, (July), 102~104(1945).

[304] Y. Araten, "New Fertilizer Materials", p. 256, Noyes Development Corporation, 1968.

[305] Haung, Tah - ho, Yang, Young - Chao, "Researeh Bulletin", No. 7. p. 76, Taiwan Fertilizer Co., Ltd., 1951.

[306] 谢为杰等,《化肥工业大全》,665~685页,化学工业出版社,北京,1988年。

[307] 永井彰一郎,顾澄义明,中沢多喜雄,電気化学,**18**,155~158(1950).

[308] 金沢孝文,化学工業,**60**,1104~1108(1957).

[309] 刘自强,化学世界,(3),107~110(1960).

[310] 许秀成,郑州工学院院报,(2),1~9(1982)。

[311] 久保辉一郎,荒井康夫,"化学肥料",p. 162,大日本図書株式会社,1977.

[312] 宇野昌平,永井彰一郎,"工業化学全書・49卷・化学肥料",p. 126,日刊工業新聞社,1961.

[313] 鈴木明,宫崎治,富木正英,太賀満,工業化学雑誌,**57**(4),261~263(1954).

[314] 中国湖北武昌电厂,化工部上海化工研究院,《旋风炉制钙镁磷肥》,石油化学工业出版社,北京,1978年。

[315] Krisehe, P., *Kali*, (17), 151~154(1923).

[316] "BIOS Final Repcrt", No. 94., No. 97, 1950.

[317] Guernsey, E. W., *Indus. Eng. Chem.*, **16**(3), 228~232(1924).

[318] Heunenbergier, K. H., *Stahl Und Eisen*, (53), 662~663(1930).

[319] GB 349 020 (1930).

[320] US 3 447 900(1969).

[321] Marshall, H. L., *Indus, Eng. Chem.*, (27), 205~209(1935); (39), 1294~1298(1937).

[322] Reynolds, D. S., *Indus. Eng. Chem.*, (26), 406~412(1934); (28), 678~682(1936).

[323] Whitney, W. T., Hollingsworth, C. A., *Indus. Eng. Chem.*, (41), 1325~1327(1949).

[324] 山口,村上,宫崎等,工業化学雑誌 65(1), 53~58(1962).

[325] 山口等,化学と工業,15(7),767(1962).

[326] Вольфкович, С. И., ХИМ. Пром, (8), 469(1951); (8), 674(1959); (6), 924(1961).

[327] Ионасс, А. А., идр., "Проблемы химиии химической технюогии", стр. 184 ~ 192, Издлательство《Наука》, Москва, 1977.

[328] Вольфкович, С. И. "Гидрогермицеская и др., Переработка фосфатов на удобрения Кормовые Средства", стр. 125~129, ИЗД.《Химия》, 1964.

[329] Trömel, G., *Stahl und Eisen*, (65), 405(1943).

[330] Trömel, G., et al., *Z. Ancrg. Chem.*, (256), 253~257(1948).

[331] Берак, и., Химия и Хим. технюгия, (8), 23(1957).

[332] Вольфкович, А. А., Журн. ВХО ИМ, Менделеева, Д. И., (5), 524(1962).

[333] Земельмен, Б. Б., Хим. Пром., (10), 56(1963).

[334] 别册化学工業,3(2),182~184(1959).

[335] Yamaguehi,T., Sasakura, M., *Kogyokagaku Zasshi, Japan*,**62**,53(1959).

[336] Brosheer,J. C.,Hignett,T. P.,"TVA Eng. Report", No. 7. 1953.

[337] Brown,G. G., Thatcher, K. F., "The Production and Properties of Basic Slag","Proceeding of the Fertilizer Socity",London,No. 96,1976.

[338] Kroll,V. A.,*J. of Iron and Steel Institute,Londen*,84 (11),126(1911).

[339] "Phosphate Fertilizer Statistics",ISMA Economic Committee,ISMA,Paris.

[340] 许志宏,李树林,《钢渣磷肥生产》,中国工业出版社,北京,1962年。

[341] 马鞍山钢铁公司二钢厂,化肥工业,(3),36~38(1974)。

[342] Balareff,D. Z. *Anorg. Allegem Chem.*,75~78(1924).

[343] Yates,L. D.,*Chem. Eng.*,58(6),135~137(1951).

[344] Broseheer,J. C.,"Development of Processes for Production of Calcium Metaphosphate Fertilizers", TVA Chem. Eng. Report,No. 6,. 1953.

[345] Frear, G. L., *Ind. Eng. Chem.*, **33**(12),1153~1156 (1941);**36**(9),835(1944).

[346] "Ullmanns Encyklopaedie der technischen Chemie", 4., Aufl.,Bd. 10,S. 408~409,Verlag Chemie GmbH, Weinheim,1979.

[347] Heitsch,C. W.,Heitsch,L. C.,in Sowerby,D. B. (ed.), "International Review of Science,Inorganic Chemistry, Series Two",vol. 2. p. 169.,Buttevworths,London and University Park Press,Batimore,1975.

[348] Altschuler,in Griffith,E. J.,Co-workers (eds),"Enviromental Phosphorus Handbook",p. 33,John Wiley and Sons,Inc.,New York.,1973.

[349] Reynalds,C. S.,"Phosphorus and the Entrophication of Lakes",in "Phosphorus in the Environment:Its Chemistry and Biochemistry",pp. 201~213,Ciba Foundation Symposium 51(New Series),Elsevier,Excerpta Medica, North-Holland,Amsterdam,Oxford,New York,1978.

[350] Miller,F. P.,"Fertilizers and Our Enviroment",in "The Fertilizer Handbook",pp. 37~38,The Fertilizer Institute,Washington,D. C.,1972.

[351] 同[5],p. 27.

[352] Isermann, K., "Einfluß der Phosphatdüngung auf den Cadmiumgehalt des Bedens,ermittelt anhand Zahlreicher Dauerversuche in Westeuropa", 39., s. 283~301, Landwirtsch.,Forsch.,Sounderh,1982.

[353] Machelett,B.,Podlesak,W.,Garz,J. "Zur Wirkung des Cadmiumgehalts in Düngerphosphate auf die Cadmiumkonzentration in Boden und Pflanze in einem langiährigen Phosphatedüngungsversuch," *Argh.*, *Aekrer-Pflanzenhau Bodenkd*,28(4),247~251(1984).

[354] "U. S. Department of Agriculture and U. S. Department of Interior,Development of Phosphate Resources",in Idaho,S. E. (ed.), "Fineral Enviromental Impact Statement",1,pp. 52~54. U. S. Goverment Office,Washington,D. C.,1977.

[355] Mulla,D. J., Page, A. L., Ganuje, T. J., "Cadmium Accumulation and Bioavailability in Soil from Long-Ferm Phosphorus Fertilization",*J. Environ. Qual.*,**9**, 408~412(1980).

[356] Williams, C. H., David, D. J., "The Effect of Superphosphate on ltu Cd Content of Soil and Plants",*J. Soil Res.*,**11**,43~46(1973).

[357] Williams, C. H., David.,D. J,"The Accumulation in Soil of Cadmium Residues from phosphate Fertilizers and Their Effect on Cadmium Centent of Plants",*Scil. Sci.*,**121**,86~93(1974).

[358] "Final Guideline Document:Control of Fluoride Emissons from Existing phosphate Fertilizer Plants",1:pp. 5~6,U. S. Environmental Protection Agency,Office of Air and Waste Management office of Air Quality Planning and Standards, Research Triangle Park, Pubilicatin, No. EPA-450/2-77-005, North Carolian 27711, 1977.

[359] "Biologic Effects of Atmospheric Pollutants. Fluorides",National Academy of Seiences,Washington, D. C. Contract No. CPA 70~42,1971.

[360] 同[358],2:pp. 3~6.

[361] Lurgent, E. J., "Proc. lst. National Air Pollution Sytnp.",pp. 129~134,1950.

[362] Whaly,L.,"the Fertilizer Socity Symposium on Fertilizers and The Environment,Held in London on 29th", pp. 66~67,April,1976.

[363] Prival, M. J., Fisher, F., *Environment*, **15**(3), 25 (1973).

[364] Magill,Paul L. et al.,"Air Polluion Handbook",pp. 8~7,1956.

[365] Habbstutler,K. K.,"Fluorine Concentrations in Various Recaptors Near Phosphates Industries",Paper Presented at 63 rd Annual Meeting of the Air Pollution Control Association",1976.

[366] 松尾吉郎,化学工業,**24**(2),61~72(1973).

[367] Lovelace J.,Miller,G. W.,Welkie,G. W.,*Atms. Environment*,**2**(18),55(1968).

[368] 同[358],chapter 1,p. 9.

[369] Joseph Baretincic,"Environmental Regulations", in Nielsson,Francis T. (ed.),"Manual of Fertilizer Processing",p. 474,Marcel Dekker,Inc.,New York and Basel. 1987.

[370] 同[358],chapter 6,pp. 78~80.

[371] "Atmospheric Emissions from Wet-Process Phosphoric Acid Manufacture", National Air Pollution Control Administration, Ralaigh, North Caroline, Publication

number AP-57, p. 27, 1970.
[372] 同[358], chapter 6, pp. 1～10.
[373] 同[371], pp. 25～26.
[374] 同[369], pp. 480～481.
[375] Pierre Backer, "Phosphate and Phosphoric Acid Raw Materials Technology and Economic of the Wet Process", chapter 9, Marcel Dekker, Inc., New York, 1983.
[376] 同[369], pp. 482～483.

liubian xianxiang

流变现象　Rheological Phenomena

江体乾　华东理工大学化学工程系

1.　**基本概念**……617
1.1.　从实验看流变现象……617
1.2.　流变学的定义和任务……619
1.3.　流变学基本参数（η，N_1，N_2）……619
2.　**粘度**……620
2.1.　流动曲线……600
2.2.　触变性及其他时效……620
2.3.　高分子稀溶液的粘度……622
2.4.　高分子浓溶液的粘度……622
2.5.　高分子熔体的粘度……623
2.6.　分散体系的粘度……623
2.6.1.　稀分散体系的粘-浓关系……624
2.6.2.　其他影响分散体粘度的因素……624
2.6.3.　电流变体……624
2.7.　乳浊液……625
2.8.　拉伸粘度……625
3.　**粘弹性**……625
3.1.　力学模型……625
3.2.　动态特性……627
4.　**粘度测量**……628
4.1.　毛细管粘度计……628
4.1.1.　玻璃毛细管……629
4.1.2.　孔粘度计……631
4.1.3.　活塞圆柱（挤出）粘度计……632
4.2.　旋转粘度计……632
4.2.1.　同轴圆筒式粘度计……633
4.2.2.　锥板式粘度计……634
4.3.　落球式粘度计……634
4.4.　拉伸粘度测量……635
5.　**粘弹性测量**……636
5.1.　毛细管流变仪……636
5.2.　旋转式流变仪……636
5.3.　挤出胀大……636
5.4.　流动双折射……636
6.　**国外常用商品流变仪**……636
参考文献……638

1.　基本概念

化学工业范围极广，过程中会遇到各种各样的流体。其中除了水、空气、各种工业用气体外，还将遇到不服从牛顿粘性定律的流体，如高分子溶液和熔体、悬浮液、乳浊液、凝胶和泡沫液、发酵液等等，统称之为非牛顿流体。由于非牛顿流体与服从牛顿粘性定律的牛顿流体性质不同，就会产生不同的现象，称之为流变现象。

1.1.　从实验看流变现象[1]

通过下列几个实验现象，可从中熟悉流变的习性并得出一些有益的结论。

(1) 管流中的剪切变稀现象　如图1，取两个同样大小的玻璃管，管子底部用板盖住，其中一个管中充以牛顿流体，如甘油水溶液，另一个充以与甘油水溶液有相同粘度的聚合物溶液。当将管子底部的板抽掉后，可以发现，聚合物溶液的排放速度远比牛顿液体快得多。

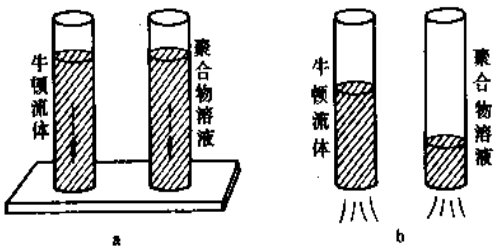


图1　管流中的“剪切变稀”现象

a. 小球从相同速度通过两个管子，证明两管内液体的粘度相同；

b. 移走板后聚合物溶液比牛顿液体流出速度快

Hagen-Poiseuille 定律说明，在一定压力下，管中流体的体积流量与流体的粘度成反比，因此，可以将此实验现象解释为聚合物溶液的粘度不是一个常数，它是随速度梯度增加而减小的，称为“剪稀”现象。这一实验说明，在工程设计中决不能用牛顿流体的关联式去计算聚合物溶液的体积流量。

(2) 爬杆现象　两只烧杯中，一只内装牛顿流体，另一只装聚合物溶液，当一根旋转轴插入牛顿流体时，旋转轴附近的流体因受离心力的作用被推向外缘，中心区液面呈凹形，这是我们常见的；但另一只行为则相反，聚合物溶液朝轴中心区运动，并往轴上爬，呈现出爬杆现象，此现象有时称为 Weissenberg 效应[2]，这是因为此现象是 Weissenberg (1944 年) 最早在英国帝国学院表演并给予了合理的解释，见图 2。

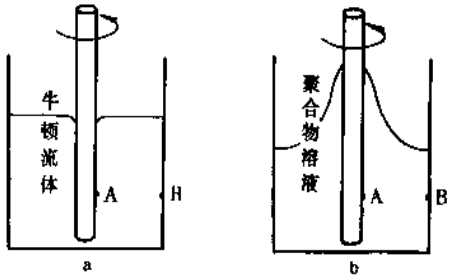


图 2　Weissenberg 效应

A、B 为测压点，a 中 $P_B>P_A$，b 中 $P_A>P_B$

(3) 挤出胀大现象　如图 3，聚合物溶液从一个较大容器通过直径为 D 的小管挤出时，发现挤出物的直径 D_e 较 D 为大，有时甚至可以大 3～4 倍。对牛顿流体从小管中压出时直径不变，而且在 Re 数很高时，射流直径约比管径小 13%。挤出胀大的理论还不清，但从实验中可知，此时速度重新分布，有记忆效应和粘性发热等。

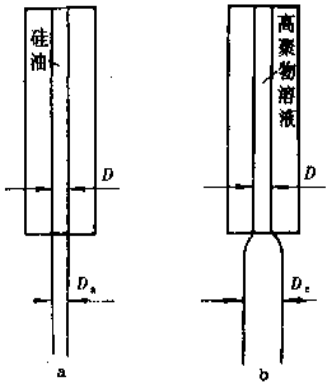


图 3　挤出物胀大

a. 牛顿流体；b. 聚合物溶液

这一现象在塑料及纤维加工中是不容忽视的，如在人造丝 (rayon) 纺丝中直径会增大 10%，熔融聚合物从模子中挤出时会遇到很大的胀大比，由于挤出物胀大不仅与聚合物的种类有关，而且与温度、流率等操作条件有关，所以涉及胀大的工业问题特别重要和复杂。

(4)无管虹吸　如图 4 所示，当虹吸管从液体中提出时，图 4a 中的牛顿流体虹吸自然中断，而图 4b 中聚合物流体虹吸继续不断，甚至将一团流体抛在地面，流体可以沿着所形成的丝继续流向地面，这就是无管虹吸现象[3]。这一现象与聚合物的可纺性密切有关，像尼龙，聚丙烯腈和聚乙烯等之所以在工业上很重要，就是因为它们具有可纺性，所以本实验可以看作流体可纺性的定性考核方法。

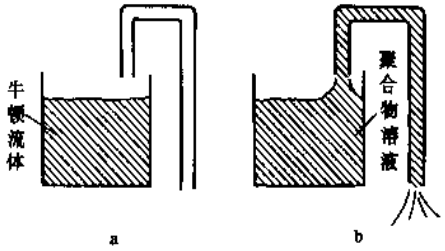


图 4　James (1966) 无管虹吸

(5) 骤然缩小的流动　当流体从大容器流入突然缩小的接口时，牛顿流体的流线全部朝向收缩口并保持

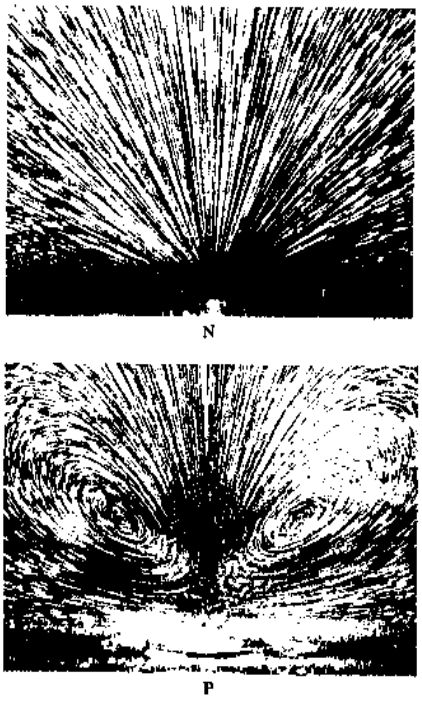


图 5　骤然缩小的流动现象

N. 牛顿流体；P. 聚合物溶液

直线，在接近出口处，流线几乎垂直于管中心线；但对聚合物溶液或熔体，只有中心线周围一个很小区域内的流体朝向收缩口作直线运动，大部分的流体形成环状二次流，不进入小管，这种异常现象是1968年发现的。它对聚合物加工十分重要（见图5）[4]，因为这部分流体不能挤出，必将引起聚合物的分解，虽然这种现象在理论上远未被充分理解，但设计聚合物加工设备时则不容忽视。

类似上述看来异常的流变现象现已发现十余种之多，如反向二次流等等[1]。从以上这些实验中不难看出，流变现象已遍及化学工程各领域，构成了化学工程的一个新分支，称之为流变学，它已引起人们足够的重视。

1.2. 流变学的定义和任务

流变学是研究物质的流动与变形发生与发展规律的一门自然科学。它认为世界上的物质"一切皆流，一切皆变"是介于物理、化学、力学与工程之间的一门交叉边缘学科，其应用范围十分广泛，在高分子物理化学和化学工程中尤为多见。

流变学的任务是考虑怎样将上述流变现象转化为数学表示并提供能有下列两种作用的一种方法：第一，能使由实验观察到的流动行为通过实验测定概括为一些物质函数；第二，用以建立可以预示尚未观察到的流动行为的方程式，从而可以事先采用实际上比较方便可行的方法，以防止不希望出现行为的产生。

目前，有两种描述流变学上复杂流动行为的方法，一是连续介质力学理论，将物质看作连续介质，借助于以往的知识描述介质对应力或应变的响应；另一种方法是从分子结构观点描述介质的宏观行为，又称为流变学分子理论[5]。

1.3. 流变学基本参数（η，N_1，N_2）

在流体流变学的范围内，总应力张量可看作由两部分贡献所组成。一个为流体微元存在一个各向同性压应力 P，另一部分为流体流动对总应力的贡献，即：

$$T_{ij}=-P\delta_{ij}+\tau_{ij} \tag{1}$$

式中　T_{ij}——总应力的各分量，Pa；

δ_{ij}——Kroneckerδ 的分量；

τ_{ij}——偏应力分量，Pa。

根据我们以前在流体力学（实际为牛顿流体力学）中的知识，知牛顿粘性定律为：

$$\tau_{xy}=\tau_{12}=\mu\frac{dV_x}{dy}=\mu\dot{\gamma}_{xy} \tag{2}$$

式中　τ_{xy}——偏应力分量，Pa；

μ——粘度，Pa·s；

$\dot{\gamma}_{xy}$——剪切速率，s^{-1}。

由式（2）可知，应力状态决定于应变（或应变速率）或应变历史。由式（1）又可知任何一个法向应力分量的绝对值对流变学并不重要，重要的是法向应力分量的差值（如 $\tau_{11}-\tau_{22}$，$\tau_{22}-\tau_{33}$），因为它不会因为加上任一各向同性压力 p 而改变。

由式（1）、式（2）可知，对牛顿流体，流变学中的物质函数仅需粘度一项即可，因为 μ 为常数，但对非牛顿流体，即使在稳态剪切流中也需要三个（不多于三个）独立的物质函数，才能描述流变学上重要的应力与应变速率间的关系。这种函数定义为：

剪切应力　$\tau_{12}=\eta(\dot{\gamma})\dot{\gamma}$，

第一法向应力差　$\tau_{11}-\tau_{22}=N_1=\Psi_1(\dot{\gamma})\dot{\gamma}^2$，

第二法向应力差　$\tau_{22}-\tau_{33}=N_2=\Psi_2(\dot{\gamma})\dot{\gamma}^2$。　(3)

式中　$\eta(\dot{\gamma})$——依赖于剪切速率的粘度，即非牛顿粘度；

N_1 和 $\Psi_1(\dot{\gamma})$——分别为第一法向应力差和第一法向应力差系数；同样，N_2 和 $\Psi_2(\dot{\gamma})$ 为第二法向应力差和第二法向应力差系数。以上均称为流体的物质函数。

下标1表示流动方向；下标2表示垂直于流动方向（即速度梯度方向）；下标3则表示中性方向，仅有几何意义。

通常 η 和 Ψ_1 是正值，而 Ψ_2 为很小的负值。值得提出的是，过去很长一段时间曾认为 $\tau_{22}=\tau_{33}$，亦即 $\Psi_2=0$，即所谓 Weissenberg 假设；后来改进了测量仪器测出了 Ψ_2，且为正值，直到1968年 Lodge[6]发现了孔压力误差，Ψ_2 才成为负值。

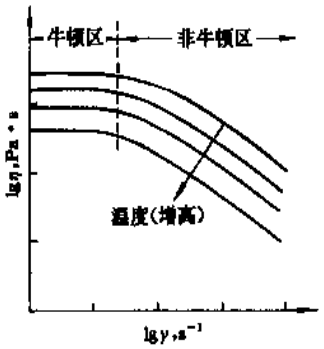


图6　粘度值 η（为剪切速率 $\dot{\gamma}$ 的函数）的典型曲线

图6为非牛顿流体粘度的典型曲线。由图可以看出，在低剪（$\dot{\gamma}$ 很小）时存在一个牛顿区，因为对牛顿流体：

$$\eta(\dot{\gamma})=\eta_0=\mu=\text{常数}$$

而　$$\tau_{11}-\tau_{22}=0,\ \tau_{22}-\tau_{33}=0 \tag{4}$$

式中　η_0——零剪粘度，Pa·s。

若 $\eta(\dot{\gamma})\neq$常数，但式（4）仍成立者为非牛顿纯粘性流体。若 $\eta(\dot{\gamma})\neq$常数，又满足式（3）者，则为非牛顿粘弹性流体。大多数具有工业价值的聚合物溶液或熔体受

高剪切而变形时，都显示粘弹性。可以看出，法向应力差函数 $\Psi_1(\dot{\gamma})$ 和 $\Psi_2(\dot{\gamma})$ 或者 N_1 和 N_2 是描述流体弹性所必须的，其一般趋势如图7所示，当然不同性质流体的变化细节须由实验数据决定。

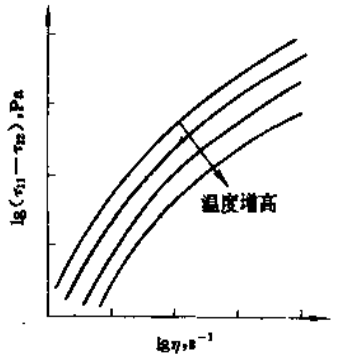


图7 第一法向压力差（$\tau_{11}-\tau_{22}$）的典型曲线

2. 粘 度

2.1. 流动曲线

如前所述，牛顿流体的粘度为一常数，非牛顿流体的粘度则是剪切速率的函数，即是一个变量。正因为如此，可以根据其粘度变化特性再将纯粘性非牛顿流体区分为剪切变稀（如1.1.（1）所示）和剪切变稠两大类。此外，还有一些液体静止时类似固体的特性，直到剪应力超过某一定值时才开始流动，此一定值称为屈服应力。

通常碰到的一些流动特性示于图8中，此图是剪应力对剪应变的标绘，这种标绘称之为流动曲线并时常用以表达液体的流变特性。流体的粘度等于该流体流动曲线的斜率（$\eta=d\tau/d\dot{\gamma}$）。$\tau/\dot{\gamma}$ 是牛顿流体的绝对粘度，对非牛顿流体则称之为表观粘度。粘度的倒数是流体的流度，$\phi=1/\eta$。粘度的单位为Pa·s和mPa·s（1mPa·s=1cP）；同样，剪应力的单位为Pa或N/m²；剪切速率的单位为s⁻¹。

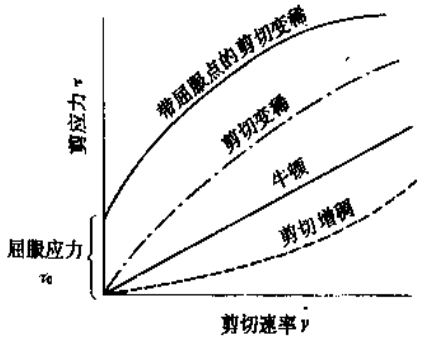


图8 不同类型流体的流动曲线

为了描述流体的流动特性，现已发表不少流动模型可供处理实验数据之用（见表1），而且这些模型在描述流体流变特性的文献中时常会碰到。必须指出，因这些模型处理数据时必须注意其剪切速率的范围，外推时必须慎重从事。已经证实，表1中所列某些模型可用于与时间无关的纯粘性剪切变稀的非牛顿流体。这种流体在不少技术领域是重要的材料，比如，从高分子溶液到橡胶液，颜料悬浮液和血液。在高剪区，这些材料如图6所示趋于第二牛顿区或者说趋于一个牛顿粘度极限。在中等剪切速率区域，幂律模型或者Casson方程是十分有用的近似。低剪时不是趋于一个屈服点就是趋于一个低剪牛顿极限粘度。带屈服值的幂律模型（或者称为 H-B 模型）以及Casson方程对具有屈服点的材料说来是十分良好的近似。

表1 不同流动模型时的流变方程

模 型	流动方程
牛顿	$\tau=\eta\dot{\gamma}$
塑性或宾汉姆流体	$\tau-\tau_y=\eta\dot{\gamma}$
幂律	$\tau=K\lvert\dot{\gamma}\rvert^n$
含屈服值的幂律	$\tau-\tau_y=K\lvert\dot{\gamma}\rvert^n$
Casson 流体	$\tau^{1/2}-\tau_y^{1/2}=\eta_\infty^{1/2}\dot{\gamma}^{1/2}$
Ellis（1927）	$\eta/\eta_0=1+(\tau/\tau_{1/2})^{\alpha-1}$
Carreau 四参数（1968）	$\frac{\eta-\eta_\infty}{\eta_0-\eta_\infty}=[1+(\lambda\dot{\gamma})^2]^{\frac{n-1}{2}}$

注：最后两个模型中均有描写弹性的时间量纲。

非牛顿流体往往须要用旋转式粘度计测量粘度或一系列剪切速率下的剪应力，将其对剪切速率标绘则可以看出是剪切变稀或增稠。如果剪切速率足够宽，则可以看到低剪与高剪两个牛顿区。通常，须用几个粘度敏感元件或几个不同的粘度计。实验数据可以通过合适的标绘进行拟合，如试幂律模型，取lg剪应力对lg剪切速率，如试Casson模型，则在 $\tau^{1/2}$ 对 $\dot{\gamma}^{1/2}$ 进行标绘等等。屈服应力 τ_y 和塑性粘度 $\eta_p=(\tau-\tau_0)/\dot{\gamma}$ 可从流动曲线的截距和斜率分别得到。

2.2. 触变性及其他时效

实际上，许多流体表现出时间效应，当保持一个常剪切速率时，一些流体粘度随时间增加（震凝）或者另一些随时间减少（触变性），这种时效性对有无屈服值的流体均可发现，震凝是一种比较少见的现象，可是触变性流体则更常见。比如，淀粉糊，凝胶，蛋黄素，钻井泥浆以及乳化漆等均属此类。触变效应如图9所示，当增大剪切速率时其流动曲线（上行曲线）与降低剪切速率时得到的下

行曲线并不重合，是一环路状，称为触变环。因为触变体的流动曲线与样品的剪切历史有关，对同一个流体样品用不同的实验手续可以得到不同的曲线。

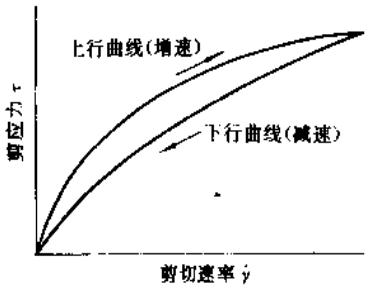


图9 触变流体的（上行和下行）流动曲线

有时在实验中要想区分剪切变稀流体和触变流体是很困难的，虽然前者随受剪增大，粘度降低，而后者粘度是随时间降低的。因为在一系列测量中受剪和时间效应是混在一起的。某些材料如清漆和印刷油墨既是触变体又是剪切变稀流体。

剪切中或剪切后测量粘度随时间变化可以显示时间依赖效应。图10是一种触变材料的测量结果。开始时粘度急剧下降直到一常数或近似为一常数，这是在剪切状况。当停止剪切时，开始粘度上升极快，然后再慢慢地趋向于水平。具有此特性的一个很好例子是家用乳胶漆，

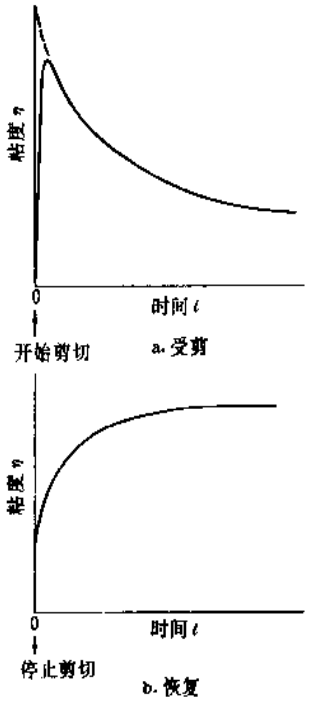


图10 触变流体的粘度与时间关系

涂刷时此漆受剪，来回刷或停止刷时触变性流体极易成一薄层并且能在短时间内消除刷滚，然后粘度增加以阻止其向下流淌。造成时间依赖性包括不可逆变化（如凝结、絮凝、解聚和机械不稳定性），也包括可逆变化（如胶体凝聚和网络的破坏与再生）。表达时间依赖性的模型是很少令人满意的，而且比剪切依赖性有更多的争论。对触变和震凝材料的粘度-剪切-时间综合的研究及触变增稠（震凝）等，可见有关文献[7~9]。

测量时间依赖效应的方法之一是在一个或几个固定的剪切速率下测定剪应力的衰减与时间的关系[10]。其结果如图11所示。用一个联有记录仪的旋转式粘度计，加好试样，在达到机械和热平衡后开动粘度计，从最低转速开始逐档增加，记录最后的剪应力与时间关系。在每次改变转速后，剪应力均可达到一个最大值，然后降低并趋于平衡。可以通过曲线外推至时间为零而得到其峰值剪应力，连同平衡剪应力将分别代表未受剪和受剪后材料的粘度-剪切特性。应力衰减曲线就表示了材料的依时性质。每个剪切速率下的松弛过程速率常数均可测定。此外，零时和平衡剪应力值可以用来构造成一个滞后环。与图9所示相似，但它与加速和剪切时间无关。

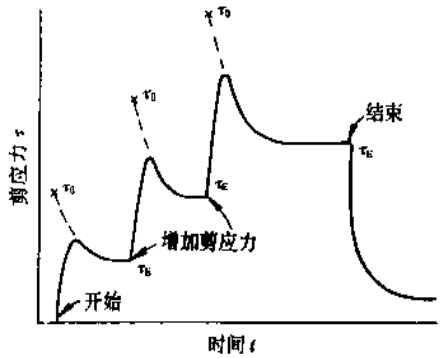


图11 触变流体的剪应力与时间的关系

另一种估价触变的方法涉及触变环的滞后问题。对此有两种不同的方法，其中的一种方法涉及计算或测量触变环的面积，它在印刷油墨上得到了成功的应用。作为一个替代方法是测量未被扰动试样的上行曲线，剪切试样在高剪切速率（>2000s^{-1}）下30~60s，测定下行曲线[11]。将数据按Casson-Asberk标绘，即$\eta^{1/2}$对$\dot{\gamma}^{-1/2}$，如图12所示。这样的标绘最好用于比较和分档，测量两条线的夹角或者通过某给定$\dot{\gamma}^{-1/2}$值作一垂直线，与图上的两条线形成一个三角形，然后测量此三角形的面积，即可得出它的触变程度。第二种测定触变程度的方法（Rosen法）可见文献[12]。

关于试样触变结构重建所需时间也是一个十分有用的参量。此时间周期可以是几分钟到几小时甚至几天。可是，通常要想关联在一定剪切速率下剪应力的时间-衰

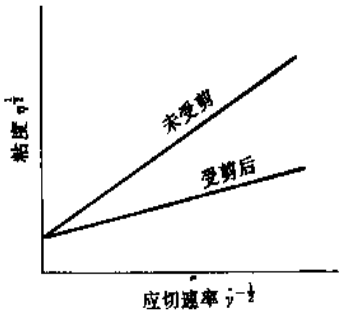


图12 测量触变程度的图解法

减特性与在标准零剪速率下结构重建速率是十分困难的事。

时间依赖性的测定结果还依赖于试样的历史和试验条件。比如，一个未受剪或未受扰动的试样状态是以前剪切历史和受剪时间的函数。触变环的面积依赖于受剪范围、剪切加速率以及高剪时间的长短而变。然而，依时性的测量对于评价或者比较一些工业产品以及求解流动问题都是非常有用的。

2.3. 高分子稀溶液的粘度

高分子稀溶液的粘度是常用的高分子物质特性之一。非常低的浓度减弱了分子间的作用，从而允许测量高分子溶液与溶剂的相互作用。这些测量通常由毛细管粘度计来完成。其中有些可以直接在粘度计中稀释高分子溶液。描写高分子特性的关键粘度参数是极限粘数或者特性粘数 η。它是由约减粘度或对数平均粘数，即特性粘度等粘数外推至零浓度而算得的。

粘度比或相对粘度 η_{rel} 是高分子溶液的粘度与纯溶剂的粘度之比。用毛细管粘度计测量，则相对粘度 η_{rel}（无量纲）是溶液的流动时间 t 和溶剂的流动时间 t_0 之比，即：

$$\eta_{rel}=t/t_0=\eta/\eta_0 \tag{5}$$

增比粘度 η_{sp}（无量纲）定义为：

$$\eta_{sp}=(\eta-\eta_0)/\eta_0=\eta_{rel}-1 \tag{6}$$

粘数或约化粘度定义为：

$$\eta_{red}=\eta_{sp}/C=(\eta_{rel}-1)/C \tag{7}$$

式中 η_{red}——粘数（约化粘度），m^3/kg；

C——高分子溶液的质量浓度，kg/m^3。

特性粘度 η_{inh} 与相对粘数的关系为：

$$\eta_{inh}=(\ln\eta_{rel})/C$$

粘数和对数平均粘数随质量浓度而变，但每一个均可外推到零浓度以求出极限粘数 η（特征粘数）：

$$[\eta]=\lim_{C\to 0}\frac{\eta_{sp}}{C}=\lim_{C\to 0}\frac{\ln\eta_{rel}}{C} \tag{8}$$

外推到无限稀释则要求粘度测量通常需4到5个不同质量浓度的数据。对于相对测量或重复测量，常可用一个单点方程，一个非常有用的表达式为[10]：

$$[\eta]=2(\eta_{sp}-\ln\eta_{rel})^{1/2}C \tag{9}$$

一个更加简单同样有用的方法是对一个单独极稀溶液可用对数平均粘数近似极限粘数（$C=1$ 或 $2kg/m^3$），即：

$$[\eta]\cong\eta_{inh}=(\ln\eta_{rel})/C \tag{10}$$

极限粘数或者特征粘度是高分子特性和与它溶解其中的溶剂作用的一个重要标志。极限粘数与高分子、溶剂以及温度有关，但在给定条件下与分子量有如下关系：

$$|\eta|=KM^a$$

式中 K 和 a——常数；

M——高聚物的分子量。

K 与 a 的值可以在参考文献［13、14］中查到。

一个非常出色的有关高分子稀溶液的粘度方程式，测量技术和参考文献的综述文章当推参考文献［15］。

2.4. 高分子浓溶液的粘度

有关高分子浓溶液粘度的参数对某些工业材料的制造和应用是非常重要的，这些材料包括：堵缝剂，粘附剂，油墨，油漆以及清漆等。这些参数可以通过不同的方法获得，包括使用简单毛细管粘度计、挤出流变仪以及旋转粘度计等。与稀溶液不同，高分子浓溶液表现出巨大的分子间的相互作用。作用的程度取决于浓度，链的特性以及溶剂的性质。浓度的方便测量是无量纲约化浓度 $\bar{C}$，它是由浓度和极限粘数之积所组成[16]。从稀溶液到浓溶液的过渡发生在临界浓度 C_C，相应于 $\bar{C}$ 值几个单位。

此外，有一个临界分子量，即在 $M>M_c$ 和 $C>C_c$ 时，即形成脉动缠结网络。对浓溶液，其性质大于和小于 M_c 可以十分不同。比如，粘度与分子量的依赖性可以从低于 M_c 时的1到高于 M_c 后达到3.4～3.5[17]而：

$$\begin{aligned}\eta&=KM && \text{低于 } M_c\\ \eta&=KM^{3.4\sim3.5} && \text{高于 } M_c\end{aligned} \tag{11}$$

上式中的粘度是真正的零剪粘度，但由于许多情况下都是在低剪时测量，所以仍可写成一般化的 η。

稀溶液粘度较低而且是牛顿流体。由于浓度，溶剂和测量时的剪切速率不同，高分子浓溶液可以给出很宽的粘度范围，而且呈现出牛顿或非牛顿特性。比如，图13所示为一个苯乙烯-丁二烯-嵌段共聚物的溶液为牛顿型而且在低剪时十分粘，但高剪时变稀，在超过 10^5s^{-1} 时粘度相当低[18]。其特性转变的剪切速率依赖于浓度和溶

剂。高分子浓溶液的粘度在文献[17,19]中可以找到更详尽的讨论。

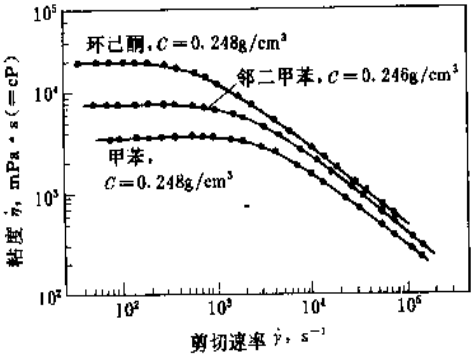


图13 苯乙烯-丁二烯-嵌段共聚物溶液的粘度与剪切速率的关系

2.5. 高分子熔体的粘度

高分子熔体粘度与温度、压力、流率以及高分子的分子量和结构有关。必须指出，高分子熔体表现出粘性与弹性同样重要，这已由高分子熔体的挤出胀大现象所证实。

在一系列测量熔体的实验方法中，以毛细管挤出技术应用最广。旋转方法有时也用，其中的某些仪器还可测量由于弹性造成的法向应力差效应。小振幅振荡也时常用来测量弹性。一个特殊流变仪已设计成既可测量粘度又可测量高聚物熔体的弹性[20]。

高分子熔体表现出一个低剪牛顿区和一个随剪切速率增加而粘度减小的区域。虽然如图6所示应有一个高剪牛顿区，但通常由实验观察不到，因为在高剪时，高分子降解和生热效应使实验无法进行。

高分子熔体的极限低剪或零剪粘度 η_0 可以用浓溶液一样的方式与平均分子量 $\bar{M}_w$ 相关联，即 $\eta_0=K_1\bar{M}_w$ 对低分量；对于一系列高分量则为 $\eta_0=K_2\bar{M}_w^{3.5}$。两种形式的过渡发生在临界分子量 M_c，它对应于高分子的临界链长 Z。这个过渡点明显地表现在图14上，此图是牛顿粘度对一系列熔融聚乙烯碳原子的链长标绘的。上述关系对狭窄分子量分布的聚合物是正确的。对分子量分布较广的聚合物来说，粘度依赖于介于 $\bar{M}_w$ 与下一个较高平均 $\bar{M}_z$（Z 平均）之间的分子量平均值。如分布较广，则趋于 $\bar{M}_z$。如果有支链，则由 $g\bar{M}_w$ 替代 $\bar{M}_w$，此处 g 为支链指数[21]。

玻璃化温度 T_g 以上的粘温关系近似可用 Arrhenius 类型来描述。可是，接近于玻璃化温度，很多聚合物的粘温关系较好地服从 Wiliams-Landel-Ferry（WLF）关系[22]。这些作者指出，恰当的选一个参考温度 T_s，则粘

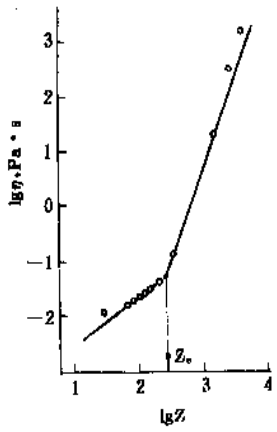


图14 粘度对链长的标绘

度与参考温度下粘度之比值可以一个简单的通式表达：

$$\lg(\eta/\eta_s)=\frac{-8.86(T-T_s)}{101.6+(T-T_s)} \qquad (12)$$

式中，T_s 常定义为 $T_g+50℃$，一般 WLF 方程适用于 $T_g-(T_g+100℃)$ 的温度范围。

压力也影响熔体的粘度。熔体的压缩性将减小自由体积因而升高粘度。低密度聚乙烯的粘度在静压34～170MPa范围内差不多升高10倍。更可压的聚苯乙烯则影响更大，在上述范围内粘度可上升500倍[23]。聚合物熔体流变学已在文献[24]中作了综述。

2.6. 分散体系的粘度

许多商品化和生物上重要的流体为分散体系，例如，固-液悬浮液，液-液悬浮液即乳浊液等。工业上的实例有油墨，油漆，颜料浆以及凝结物，例如，乳浊液包括油和醋沙拉的调味品，人造黄油，奶油，蛋黄浆以及牛奶等。血液似乎是个可变形的悬浮液但又不是液体颗粒，它既不严格地像分散体系也不像一个乳浊液[25]。

当一种固体或液体分散于液体中时，其粘度上升。在很多情况下，在一个表现非牛顿流动特性体系中加入一种牛顿流体，此体系剪切变稀是常见的，但是剪切增稠即所谓震凝现象也是可能的。剪切变稀需视固体粒子或液滴在低剪或静止时聚结起来形成网状结构的能力而定。增加剪切时，相互胶连的结构渐渐破坏而流动阻力降低。分散体系的粘度依赖于粒子或液滴之间水动力作用以及液体、粒子-粒子间的作用，比如碰撞和粒子间的吸引，这些都增进了凝聚，絮片和网络的形成。

分散体系比乳浊液研究得详细多了，这可能因为后者过分复杂之故。乳浊液趋向于不稳定。在很多情况下，乳浊液刚形成后，液滴即马上开始聚并。因此，乳浊液是连续变化的。此外，当液滴牢固地填充在一起或受剪时，

液滴极可能变形。如果不能使用固体球或其他几何形状液滴的理论结果，这就造成极大的困难。一个有关胶体悬浮液包括分散体系和乳浊液粘度的详细报告可以参考文献[25]。另一个有关分散体系的粘度和弹性特性的最近综述可以参见文献[26]。

2.6.1. 稀分散体系的粘-浓关系

稀分散体系的粘度已经从理论上和实验上进行过大量的研究。部分原因可能是因为高分子溶液与低浓时微小粒子分散体基本相似，分子或颗粒常常被假设为未变形的球形粒子，分散体的关键粘度是相对粘度或分散体粘度与液体粘度之比 η_{rel}：

$$\eta_{rel}=\eta/\eta_0=\frac{\text{分散体粘度}}{\text{液体粘度}} \tag{13}$$

由于分散固体的影响比其他分散介质更重要，所以，许多工业问题其分散体系中含有不可接受的高粘可以引入低粘溶剂予以解决。实心球粒组成的稀分散体，其相对粘度为：

$$\eta_{rel}=1+\alpha\phi \tag{14}$$

式中 α——等于以体积浓度表示的极限粘度$|\eta|$；

ϕ——体积分率。

爱因斯坦指出，如粒子浓度足够低以及遇到某种别的情况下$|\eta|=2.5$，并且粘度方程为：

$$\eta_{rel}=1+2.5\phi \tag{15}$$

此方程常称之为 Einstein 方程。对高浓度（$\phi>0.05$）此时粒子与粒子间的作用是显著的，其粘度比上述 Einstein 方程为高。其粘-浓方程变为：

$$\eta_{rel}=1+2.5\phi+b\phi+c\phi+\cdots \tag{16}$$

此处 b 和 c 是附加的常数。要想了解 b 和 c 的实验数据可参阅文献[27]。在高浓时与 Einstein 的偏差示于图15中，这是非常典型的。文献[28]中可以找到这种曲线的例子。当浓度趋于紧密排列的极限体积分率 ϕ_m（ϕ—0.75）时，相对粘度趋于无穷。上述方程经修改后，其表达式为：

$$\eta_{rel}=\frac{1+2.5\phi+b\phi+c\phi+\cdots\cdots}{1-(\phi_m/\phi)} \tag{17}$$

这是更普遍应用的方程。

2.6.2. 其他影响分散体粘度的因素

除浓度外尚有影响分散体粘度的其他因素，例如，如果布朗运动足够大，足以维持粒子的混乱取向，则非球形粒子趋向于粘度比预测为大。但在低温和高粘溶剂中，

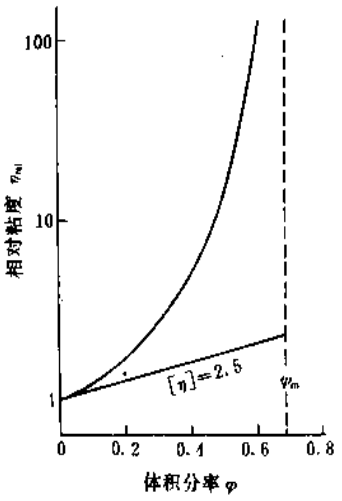


图15 相对粘度与体积分率的关系

布朗运动非常小，并且粒子倾向于线化，故粘度比预测的低，这就形成了剪切变稀。

如果分散体系中粒子互相吸引，它们倾向凝聚并形成一个结构。在很多情况下，此结构是如此的显著以致其混合物的特性在静止时像一个固体。剪坏此结构则粘度下降。如果此结构在受剪后能立刻重建，则可认为此物料仅是剪切变稀。如结构重建很慢，则此物料为触变体，但它也可是剪切变稀，如乳化漆等。

如果分散体中固体的体积浓度足够高，受剪后粘度变大比变稀的多得多。这个特性称之为剪切变稠或胀塑性，它在某种颜料和其他粉末组成的分散体系中是普遍的。这种分散体紧密填充，常常是中等剪切速率，即几万到几千 s^{-1}，是剪切变稀。高剪切则由于粒子之间发生了架桥效应导致不规则填充，此总的填充疏松意味着粒子间总空间增大，液体是不能充满此空间的，所以，它不再能润湿所有的粒子。如此，大部分液体润滑效应就失掉了，并且粒子间的摩擦大大增加导致高粘度。当体积真正增大时就是真正的胀塑性。

在稀悬浮液中也可以发生剪切增稠，在这种情况下就没有体积膨胀了。取而代之的是粒子形成了絮凝，最终产生了特性象胶凝的网络。这种特性的类别不是胀塑性，因为其体积不增加。通常，剪切增稠是一个较好的字眼，因为它对现象能作更多的描写，而且在大多数情况下不知道其体(容)积是否膨胀。剪切增稠的分散体系有粘土，二氧化钛，氧化锌浆，混凝土，以及某种油漆和印刷油墨。一个出色而详细的关于剪切增稠，特别是胀塑性的讨论可见参考文献[25]。

2.6.3. 电流变体

研究发现，一些固液悬浮液在电场作用下可以在万

分之一秒由低粘液态突变为无穷大粘度，即类固态。移除电场后可迅速变回，是一可逆过程。这就是电流变现象。这是悬浮液流变学中新兴的分支学科，被称为新的未来技术。此技术的内容为寻找或研制新的电流变体以及工程应用设计。

电流变体必须由易受电场极化的微细粒子分散在非导电性液体中形成的悬浮液，例如，沸石微粒在硅油中形成的悬浮液[29]以及其他不导电的油类与固体颗粒形成的悬浮液等[30]。电流变体分水基和干基两类，1989年来国外有关电流变体的专利与日俱增，研究空前活跃，预测必将引起一场液压技术的革命性变化。

2.7. 乳浊液

因为乳浊液与分散体十分不同，所以必须用不同的粘度-浓度关系式。例如，Einstein方程必须修正。在乳浊液中液滴并非实心且粘度可以在很广的范围内变化。已有几个方程可以计算。用得最多的是Einstein方程的推广，而且包括一个校正因素，以校正液滴内液体循环变化的影响以及外部流体引起的变形[33]。此影响的大小依赖于比值η_i/η_0，此处η_i是液滴内流体的粘度，而η_0是连续介质的粘度。其方程为：

$$\eta_{rel}=1+\alpha\left(\frac{1+\frac{2}{5}\frac{\eta_0}{\eta_i}}{1+\eta_0/\eta_i}\right) \tag{18}$$

当$\eta_i \gg \eta_0$时，此表达式退化为Einstein方程，但是在除此之外的条件下，η_{rel}总低于相同体积分率的固粒分散体的粘度。关于乳浊液粘度可见其他专著[27]。

2.8. 拉伸粘度

除剪切粘度η之外，流体还有两个另外的流变常数即主体粘度和拉伸粘度η_e。主体粘度与流体体积形变率和静压有关，而拉伸粘度则与流体的拉伸形变率和抗张应力有关。由于这些粘度测量不易，有关它们的报道较少。但由于发现它与不少工业过程和问题有重要关系，所以对拉伸粘度的兴趣近来一直在增长。

当流体因延伸运动而变形时就发生拉伸流动。拉伸粘度与延伸所须应力有关。这是增加两物质实体间在同一平面上的正常化距离所须的应力，当分开的距离为S而相对粘度为dS/dt时。形变速率即拉伸形变率为：

$$\dot{\epsilon}=\frac{1}{S}\frac{dS}{dt} \tag{19}$$

与剪切粘度不同，除非特别指定的上述典型形变，拉伸粘度是无意义的，拉伸流中有单轴拉伸以及双轴拉伸两个粘度，必须区别和测量。单轴拉伸粘度仅仅用来表征流体特性，它主要应用于高聚物熔体。对牛顿流体，单轴拉伸粘度与3倍剪切粘度相等，即：

$$(\eta_e)_{uni}=3\eta \tag{20}$$

如图16所示，在很低剪切速率时式（20）是相符的，这就提供了一个高聚物拉伸粘度特性的典型示例。双轴拉伸粘度可用来研究成膜或片状的弹性体。单轴和双轴拉伸在很多工业上是非常重要的，前者对纺丝或纺织纤维以及印刷油墨的回转飞溅领域，而后者对吹塑、真空成型、吹膜以及发泡过程均有重大关系。拉伸粘度理论方面的表达参见文献［27,31］和4.4.节。

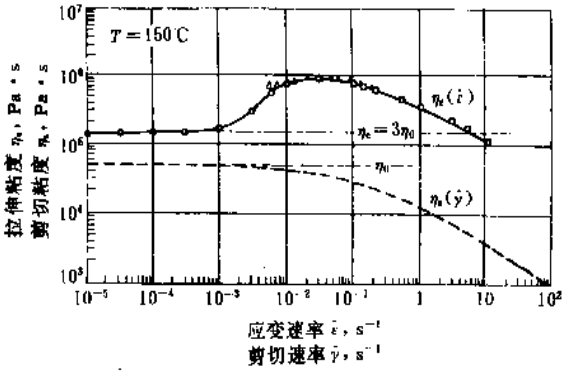


图16 拉伸粘度（剪切粘度）与应变速率（剪切速率）的关系

3. 粘弹性

弹性变形是应力的函数，且表示成相对位移或应变的表达式。对理想弹性体有著名的虎克定律。

$$\sigma=\varepsilon E \tag{21}$$

式中 σ——应力，Pa；

ε——应变，Pa；

E——拉伸模量（无量纲）。

很多常见材料如金属在使用条件下是严格的弹性体，但更多的材料都表现出粘度和弹性。绝大部分液体及软固体材料均属粘弹性体。所以，材料的粘弹性对其制造和使用十分重要。

3.1. 力学模型

由于粘弹性的复杂的流变特性描述十分困难，常用力学模型来予以说明。模型中粘性对应力的响应常用内装牛顿流体的粘壶，即一个充满牛顿流体的活塞，弹性响应为理想的虎克固体，即一个弹簧。粘壶表示耗散能量，弹簧表示系统贮存能量。用弹簧和粘壶的种种组合来模拟材料特性。Maxwell模型是描述线性粘弹性的最简单模型。它的力学模拟相当于一个弹簧串联一个粘壶，如图17所示。

表2 几个力学模型的方程式

操 作	Maxwell 串联	Kelvin 并联	Burgers 串并联
拉伸	$\gamma=\tau/G+\tau t/\eta$	$\gamma=(\tau/G)\times(1-e^{-t/(\eta/G)})$	$\gamma=\tau/G_2+\tau t/\eta_2+\tau/G_1[1-e^{-t(G_1/\eta_1)}]$
固定应变 γ_0	$\tau=\gamma_0 Ge^{-t/(\eta/G)}$	$\tau=\gamma_0 G=\text{const}$	$\tau=\gamma_0 G_2 e^{-tG_2/\eta_2}+\gamma_0 G_1$
在 θ 时放开应力	$\tau_0\gamma=\tau_0 t/\eta=\text{const}$	$\gamma=(\tau_0/G)e^{-t/(\eta/G)}$	$\gamma=\tau_0 t/\eta_2+(\tau_0/G_1)e^{-tG_1/\eta_1}$
正弦被振荡弹性组分	$\eta''(\omega)=G\omega(\eta/G)^2/[1+\omega^2(\eta/G^2)]$	$\eta''(\omega)=G/\omega$	$\eta''(\omega)=\dfrac{\eta_2^2/G_2}{1+\omega^2\eta_2^2/G_2^2}+\eta_1$
粘性组分	$\eta'(\omega)=\eta/[1+\omega^2(\eta/G)^2]$	$\eta'(\omega)=\eta$	$\eta'(\omega)=\dfrac{\eta_2}{1+\omega^2\eta_2^2/G_2^2}+\eta_1$
相角	$\delta=\arctan[1/\omega(\eta/G)]$	$\delta=\arctan\omega(\eta/G)$	$\delta=\arctan\eta'/\eta''$

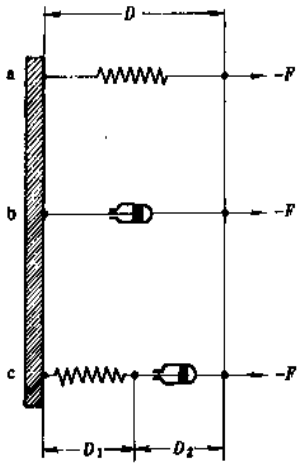


图17 Maxwell 力学模型

a. 虎克定律弹簧模拟；

b. 牛顿定律粘壶模拟；

c. 弹簧与粘壶串联模拟

a. 用 $F=GD$ 亦即虎克定律的弹簧来模拟：

$$\tau_{yx}=-G\gamma_{yx}$$

b. 用 $F=-\mu\left(\dfrac{dD}{dt}\right)$ 亦即牛顿定律的粘壶来模拟：

$$\tau_{yx}=-\mu\dot{\gamma}_{yx}$$

c. 用 $F=\dfrac{\mu}{G}\dfrac{dF}{dt}=\mu\dfrac{dD}{dt}$，即弹簧与粘壶串联来模拟：

$$\tau_{yx}+\frac{\mu}{G}\frac{\partial\tau_{yx}}{\partial t}=\mu\dot{\gamma}_{yx} \tag{22}$$

式中 γ_{yx}，$\dot{\gamma}_{yx}$——分别是无限小应变和应变速率，s^{-1}；

G——弹性模量，Pa；

μ/G——松弛时间，s。

对稳态运动，式(22)简化为牛顿流体；对应力迅速变动的运动，时间导数项在方程式左边占优势，对时间积分就得到虎克固体，而该式是对既有粘性又有弹性行为流体剪应力的最简单的表达式，也称为 Maxwell 模型。

如果我们将弹簧与粘壶并联，则可得 Kelvin 模型，各变量关系如表2所示。真正的材料特性既不服从 Maxwell 模型，也不服从 Kelvin 模型。于是更复杂的模型应运而生，由弹簧与粘壶并串联组成的 Burgers 是其中之一。

一个粘弹性材料的特性像粘性液体还是像弹性固体，系由实验的时间尺度和系统响应时间两者的对比决定的。虽然一个简单的松弛时间 λ 不经常用于实际流体，但是一个平均特性时间可以定义为应变每改变一步弹性响应的应力衰减到 1/e 所需时间。此特性时间与实验时间尺寸之比称为 Deborah 准数。一个材料在高 Deborah 数意味着弹性响应，反之，低 Deborah 数则意味着粘性特性。亦即 $te\ll\lambda$，材料呈弹性而 $te\gg\lambda$ 则呈粘性。这种效应可以从地层地质中看到，那里岩石流动减轻了地质事件施加的应力，且时间尺度特别长，以致于材料呈粘性。

表3 常用非线性本构方程

名 称	本 构 方 程
Maxtwell 非线性	$\underset{\sim}{\tau}+\lambda_0\dfrac{D\underset{\sim}{\tau}}{Dt}=\eta_0\underset{\sim}{\dot{\gamma}}$
Oldrayd B	$\underset{\sim}{\tau}+\lambda_0\dfrac{\delta}{\delta t}\underset{\sim}{\tau}=\eta_0\underset{\sim}{\dot{\gamma}}$
Jeffreys Model	$\underset{\sim}{\tau}+\lambda_1\overset{\nabla}{\underset{\sim}{\tau}}=\eta_0(\underset{\sim}{\dot{\gamma}}+\lambda_2\dot{\gamma}_{(2)})$
CEF Model	$\underset{\sim}{\tau}=\eta\underset{\sim}{\dot{\gamma}}+\dfrac{1}{2}\psi_1\dfrac{D\underset{\sim}{\dot{\gamma}}}{Dt}-\left(\dfrac{1}{2}\psi_1+\psi_2\right)\underset{\sim}{\dot{\gamma}}^2$

注：$\overset{\nabla}{\tau}$—τ 的协变导数；

$\dot{\gamma}_{(2)}$—$\dot{\gamma}$ 的二阶协变导数。

以上介绍的力学模型仅仅是线性粘弹性，还不能用以描述一般材料的不同种类和有限变形的粘弹性特征，必须建立非线性粘弹性的模型，但这须要更多的流变学知识。现将简单而常用的非线性本构方程列于表 3 以备查用。

3.2. 动态特性

材料经历应力-应变时，力学模型如何表观以及依时性的测量，特别是测量它在加工或使用过程中的响应，对真实材料更为重要。为此，常将应力-应变，蠕变，以及应力松弛测量用于确定材料的性质。粘弹性材料对施加循环应力和应变的动态响应也是十分重要的，因为循环运动常常在许多加工过程和应用中遇到，且在动态测量中可以得到更多的流变学信息。

动态方法依赖于测量粘弹性物料对周期应力与应变的响应，通过在一个给定频率下对试样施加一个正弦应力并测定其响应，则弹性和粘性或者衰减特性均可得到。弹性物料贮能，亦即可恢复的势能中隐含的机械能。液体不可能贮藏能量，因为当受力时即变为热能而损失。这种耗散给出高度衰减运动，粘弹性物料表现出弹性和衰减特性。在动态测量中后者借形变离开了在施加正弦剪力的相限。

当一个线性粘弹性物料受频率为 f 的正弦应力作用时，其应变的振幅正比于应力。但是如上所见，应变的响应并不在应力相内而是延迟一个相角 δ。此应力和应变可以用复合变量表达。复合应变 γ^* 为：

$$\gamma^* = \gamma_0 e^{i\omega t} \tag{23}$$

复合应力 τ^* 为：

$$\tau^* = \tau_0 e^{i(\omega t+\delta)} \tag{24}$$

式中　i ——为 $\sqrt{-1}$；

ω ——角频率（$\omega=2\pi f$）；

δ ——相角。

在复平面内复应变和复应力都是矢量，他们可以分解为实部，即在相内；和虚部，亦即相外 90°，其分量为：

$$\gamma^* = \gamma' + i\gamma'' \tag{25}$$

$$\tau^* = \tau' + i\tau'' \tag{26}$$

剪切模量亦可用复变量来表达，亦即复动态模量 G^* 可表示为：

$$G^* = \tau^*/\gamma^* \tag{27}$$

此动态模量亦可分解为两个分量：

$$G^* = G' + iG'' \tag{28}$$

此处

$$|G^*| = \sqrt{(G')^2+(G'')^2} \tag{29}$$

并且

$$G' = |G^*|\cos\delta \tag{30}$$

$$G'' = |G^*|\sin\delta \tag{31}$$

G' 是贮能模量。它是在 γ^* 和 τ^* 的实分量的相内并且与弹性变形的贮能相关联。G' 近似于在蠕变和应力松弛实验中测定的弹性模量。G'' 是损失模量，它是在 γ^* 和 τ^* 的虚分量即相外分量而且是与粘性耗散即衰减相联系。比率 G'' 与 G' 给出另一个衰减测定，称之为耗散因数或损失正切。

$$\tan\delta = G''/G' \tag{32}$$

粘弹性物料也具有一个复动力粘度：

$$\eta^* = \eta' + i\eta'' \tag{33}$$

可以证明　$\eta^* = G^*/i\omega$　(34)

以及

$$\eta' = G''/\omega \tag{35}$$

$$\eta'' = G'/\omega \tag{36}$$

η' 为动力粘度并且与损失模量 G'' 相联系。粘弹性流体的粘度 η 作为剪切速率的函数标绘，在数值上与动力粘度的绝对值 $|\eta^*|$ 对角频率的标绘相同，如图 18 和图 19 所示。

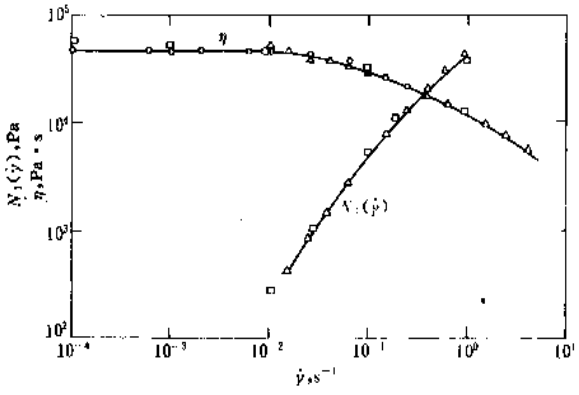


图 18　低密度聚乙烯在 150℃时剪切粘度 γ 与 N_1 的标绘

表 2 也给出了适用于选定的力学模型中振荡测量而推导的结果。在真实物料的情况下振荡特性，象蠕变和应力松弛特性一样，要求与观测力学模型的模化元素重合。而各种参数 G''，G'，$\tan\delta$，η' 和 η'' 的实际意义是可以由实验测出并用以描述真实物料。他们均与频率和温度有关，而且这种依赖关系可以用来定义特性。例如，粘弹性流体常常用一个或几个这种量对角频率 ω 进行 lg-lg 标绘，如图 19 所示。此图说明了一个聚合物熔体的特性[32]。

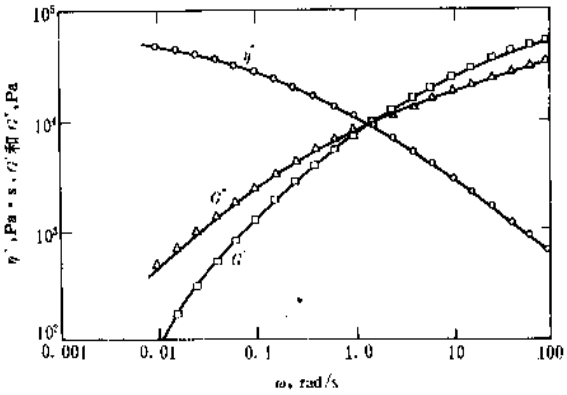


图19 一种低密度聚乙烯在150℃时的动态粘弹性
η''—动力粘度；G'、G''—贮能及耗能模量；ω—角频率

4. 粘度测量

当我们想解决一个流动问题，或者想对一个给定流体更好地描述，就必然碰到选用仪器问题。面对不同几何形状、粘度和剪切速率范围，在选择粘度计时，应考虑的因素是试验物料的自然特性——高粘或低粘、有无弹性、粘度与温度的依赖关系等等。另一重要因素是要求测量的精度和准确性，及测量是否用于定量控制或研究。研究者的兴趣在于使粘度计与物料和加工相适应，否则将引入歧途。例如，使用低剪粘度计去测定剪切变稀涂料的可喷性是得不到几个点的，因为喷雾是一个高剪过程。

大多数早期的粘度计，尽管其中大部分已成为标准工业测试仪器，仅能给出一个数据，即流动曲线上我们仅知一个点，这对牛顿流体是不成问题的，因为它的粘度与剪切速率无关，但用之于非牛顿型物料则非常容易误入歧途。后一种情况可由图20予以说明。如在图20中已知B为一牛顿流体，A为一非牛顿流体。如在交叉点Y测量，则两者的粘度相等，如果我们摇一摇或倒一倒再测就不相等了；如果在X点测量，粘度A>B，在Z点测量

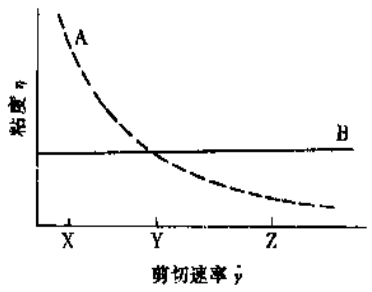


图20 牛顿流体与非牛顿流体的粘度与剪切速率关系

则出现B>A，这都说明非牛顿流体是不能只测一点的，必须测量整个流动曲线。

另一个要点是温度控制，粘度是高度依赖温度的并且只有很好地控制温度，才能完成精确的测量。由于温度的漂移和不正确会比其它原因造成的误差和不重复性更为严重。精确控制温度是可以办到的。比如，通过恒温措施等。遗憾的是，不少粘度计不能调节温度和低温控制，这是因为高粘物料在高剪下能够生热。这种热量导致的升温使物料在剪切时出现低粘，这将导致人们错误地认为此物料是触变性或剪切变稀物料。

粘度计有三种基本类型：毛细管式，旋转式和落体式。通常还存在几种不同的规格。选择时应根据研究者的特殊要求和财力而定。更详细的内容可见分类叙述[10]。

4.1. 毛细管粘度计

借助毛细管流量测量以测粘度是流行方法之一，同时也是最古老的方法。此法为液体流过一根细管，于是从其流量、施加压力和管尺寸即可确定粘度。其基本方程是Hageu-Poiseuille方程：

$$\eta=\frac{\pi r^4 \Delta p \cdot t}{8V \cdot L} \tag{37}$$

式中 η——粘度；

r——毛细管半径；

Δp——流经毛细管时的压力降；

V——t时间内流过的体积；

L——毛细管长度。

稳态、层流、等温运动是基本假设。对于一给定的粘度计，相似的流体和一个不变的压力降，上述方程退化为$\eta=kt$或者更一般化$\gamma=\eta/\rho=$常数。此处γ为动力粘度。于是粘度变成了流出时间乘以一个适当的常数C。

毛细管粘度计特别适合测量牛顿流体，精度在1～20,000mPa·s（=cP）以内。剪切速率范围极广，并取决于仪器和被测液体。毛细管管剪切率对牛顿流体可以下式计算：

$$\gamma_w=\frac{4Q\pi}{r^3} \tag{38}$$

式中 Q——体积流率；

r——毛细管半径。

壁上剪应力为$\tau_w=r\cdot\Delta p/2L$。用毛细管去测量绝对粘度是困难的，但相对于某些已知粘度的标准流体的相对粘度是容易测定的。粘度计如被参考流体校正过，则其他流体与参考液的相对粘度可由流体所需时间确定。

对高度精确的工作，必须对动能损失、流动不畅、湍流以及可能的表面张力和热效应进行校正，这些校正的细节可以在有关的粘度和流动测量当中找到。其中最大的校正项是由于出流的动能引起的有效压力降，其次最

重要但是较小校正项是由于端效应造成的能量损失，亦即液体进毛细管的速度梯度所造成的粘性阻力。当此两项校正系数合并到粘度方程，则其形式变为：

$$\nu=\eta/\rho=Ct-B/t \tag{39}$$

式中　t——流动时间；

B 和 C——仪器常数，其值由测量已知粘度的流体所得。

对许多工业毛细管粘度计来说，这些校正并不需要，这是因为 Poiseuille 方程足以描述其流动。但是，通常必须校正，那怕是用短毛细管仪，即孔粘度计，测量近似粘度。用长毛细管（$>10d$）和长流动时间（$>300s$）对消除校正项是有帮助的。

商品中存在两类毛细管粘度计：玻璃毛细管和圆筒活塞型，现分述如下。

4.1.1. 玻璃毛细管

玻璃毛细管粘度计曾广泛用于牛顿流体粘度的测量。其推动力通常是试验流体的静压力。可以直接测得动力粘度而且绝大多数限于低粘流体。但是，外界压力可以施加于微玻璃毛细管粘度计，以扩大测量范围和用于非牛顿流体特性的测定。玻璃毛细管粘度计如果依靠重力操作，是一个低剪应力的仪器（1～15Pa 即 10～150dyn/cm²）。其剪切速率为 1～20000s⁻¹，流出时间为 200～800s。

基本设计是 Ostwald 粘度计：一个 U 形管串两个贮液球在毛细管两端，如图 21a 所示。液体加入粘度计时

a

图 21a　Ostwald 粘度计

表 4　玻璃毛细管粘度计

近似常数 K	粘度范围 mm²/s	尺寸号② (=cSt)	系列号①	有关的毛细管直径，mm					
				Cannon-Fenske	Ubbelohde	FitzSimons	SIL	Atlantic	Zeitfuchs
0.003	0.6～3.0	25,50	1	0.31±0.02		0.43±0.01	0.41±0.02	0.41～0.42	0.28
0.005	1.0～5.0			0.42				0.47±0.01	
0.01	2.0～10	100	2	0.63	0.58±0.02	0.61	0.61	0.56	0.38
0.03	6～30	150	3	0.78	0.77	0.81±0.03	0.73	0.74±0.02	0.50
0.05	10～50				0.87		0.91	0.84	
0.1	20～100	200	4	1.02	1.10±0.03	1.05	1.14±0.03	1.00	0.67
0.3	60～300	300	5	1.26	1.43	1.32±0.04	1.50	1.31±0.02	0.88
0.5	100～500	350		1.48	1.64		1.71	1.48	
1	200～1000	400	6	1.88	1.95	1.96	2.03	1.77±0.03	1.20
3	600～3000	450	7	2.20±0.05	2.67±0.04		2.80	2.34	1.42
5	1000～5000	500		3.10	3.06		3.06	2.65±0.04	
10	2000～10000	600	8	4.0	3.62		3.79±0.04		1.93
30	6000～30000		9						2.52
100	(2～10)×10⁴		10			有关尺寸			3.06
球体积　mL				3.15±0.15④	4.6⑤	3.75±0.15	4－6⑤	3.2±0.2	0.35
毛细管长度　mm				73±3	90±5	120±5	145±1 127±3⑥	*100	210 165⑦

① 参考文献 [6]。

② 仅用于 C-F 粘度计。

③ 仅用于 Zeit. 粘度计。

④ 除正常流动（体积=4.3±0.1mL）的 #600 和逆流流动（体积 1.6±0.1mL）的 #25 以外均适用。

⑤ 三个最小的粘度计（表中第一行）玻璃球体积为 4ml，中间为 5ml，最后三个为 6ml。

⑥ 毛细管长度 127mm 仅用于三个较大的粘度计。

⑦ 毛细管长度 125mm 仅用于四个较大的粘度计。

先将液体吸入上贮液球，然后靠重力流入下贮球。记录液体流经上下贮液球两记号线的时间即可测得其粘度。在U形管粘度计中有效压头和流动时间依赖于液体体积。因此，每次测量条件必须相同。

原始的Ostwald粘度计已有众多改型并已出售。毛细管直径以及粘度范围已有广阔的挑选余地。人们希望有一个能概括广泛粘度计的指南。因此，收集在表4中的市售玻璃毛细管粘度计，有不同直径和不同粘度范围的简单说明。更详尽的资料可参考ASTMD445，其中有使用方法指南。

Cannon-Fenske粘度计（图21b）是一般用途中较好的一种。一个长长的毛细管和很小的上贮液球使得功能校正因子变小，并且较大直径的下贮液球使压头误差极小化。由于上球及下球在同一个垂直轴上，当使用中粘度计未完全垂直时压头亦变化不大，也有一种专为不透明液体用的逆向流动的C-F粘度计。其中液体向上流经记号线，因此，弯月面位置不致因液膜覆盖玻面而模糊不清。

b

图21b Cannon Fenske粘度计

Ubbelohde粘度计已如图21c所示。此类粘度计对几个不同浓度，如流动时间不是体积的函数，因而粘度计内可以稀释的测量特别有用。有几种不同的改进设计，特别是Cannon-Ubbelohde，半微型以及稀释粘度计，其主要特征已如图示。此类粘度计亦称为悬水平粘度计。浸没液体从毛细管底部沿贮液球壁流下，于是底部液水平线总是与毛细管底端相重合，因此加入的体积无须精确测定，同时也消除了如C-F粘度计所必须的因玻璃膨胀的温度校正。

SIL粘度计具有一个方便的溢流堰位于开口臂上，因而得以建立非常精确的体积。Zeitfuchs横臂粘度计是一个逆流粘度计，既适合于透明又适合于不透明液体。Fitzsni设备也是一悬水平粘度计。由于使用Ub粘度计，流下，流量测量以及清洗均可不从恒温槽内取出。单或

c

图21c Ubbelohde粘度计

双毛细管均有市售。后者尚有不同大小毛细管可以给出两个分开的流出时间。

使用玻璃毛细管粘度计时必须万分谨慎的是毛细管必须绝对清洁。这是精度测量的前提。每次操作前必须彻底清洗。待测样品和清洗溶剂应过滤以除去微细粒子，以免堵塞毛细管。

所有的玻璃毛细管粘度计必须小心的标定。标定的标准方法是测定20℃时的蒸馏水流出的时间。遗憾的是因为粘度太低，水只能用于较小毛细管仪器，但是标定好的粘度计可用于粘度较高的矿物油。于是这种油可以用以标定较大毛细管的粘度计。另一种方法是用两种以上的已知粘度的标准油直接标定。这种油事实上对标定所有类型粘度计都是有用的。由于粘度与温度紧密联系，特别是标准油，所以要想精确标定，非常严格地控制温度是绝对需要的。

80年代以来，一些带有某种程度自动控制操作毛细管粘度计已经问世。例如，用阻断直射光电池的光线以测定流动时间。这种装置可用于已有粘度计使测定和控制测量更易。还有更复杂的自控装置，即在下一次加料前自动控制温度、加料、读取以及清洗、冲洗和干燥的粘度计，此设备还可打印流出时间。在某些情况下可编程序打印粘度等。

玻璃毛细管粘度计可在施加外压下操作。粘度计联接一个空气贮槽或别的固定压力源，液体受压力驱动从毛细管流过。其原理基本上与重力驱动粘度计相同。压力驱动有某些便利之处，即对给定大小毛细管可测更广泛的粘度范围，极小化表面张力影响以及其他压头校正等。其缺点是不如重力粘度计使用方便，保持压力不易，需要一个球空率排出校正关系，以及溶解气体引起的误差等。此外的压力驱动粘度计就是柱塞式了。

4.1.2. 孔粘度计

孔粘度计又称出流或杯式粘度计，在很多流体如油墨、油漆、粘合剂以及润滑油等的制造或加工过程中经常用以测量或控制流动特性。它们是适应某些并不特别强调精确性的场合，力求简单、易操作的需要而生产的。在这种情况下，真正的粘度不需要知道，因而固定体积液体的流出时间是物料粘度的成功指示。孔粘度计的例证包括 Ford、Zalm 以及 Shell 杯用于油漆和油墨，Saybolt 通用型和 Furol 仪器用于油类等。这些及其他的孔粘度计已列于表 5，并附有它们的特性和应用方法。

孔粘度计通常也可以看作超短毛细管。典型的孔粘度计是一个底部有孔的杯子。杯内充满液体，测定流出所需时间。当液体流出时，流体静压头随之降低，并且有较大的动能影响。分析孔粘度计中流体流动表明，它不服从 Hagen-Poiseuille 公式，因此，一般最好不要企图转换出流时间和粘度关系，除非用标准油校正时可以这样做。出流时间是可以接受的，并且与所用粘度计有关，如 Saybolt 秒或 Ford 秒等等。另外，它的精度不高，因为无法控制温度，使用时磨损甚多以及制造各异。但是，这种粘度计广泛用于工业测量。由于它价廉物美且易于使用，所以非常流行。某些型号可以将它放入被测流体中然后再取出，非常方便。在树脂反应器，油墨贮槽，涂料桶，粘结剂混合桶等之中可以用浸杯来测定近似或相对粘度，因而扩大了用途。

孔粘度计不宜用于沉淀产品的测定，因为它们要求比这更精确的粘度计测量。由于它们是针对牛顿和近似牛顿流体设计的，所以不可能用于触变或高度剪切变稀的物料，此类物料宜用多速旋转粘度计测量。

也有将孔粘度计串一个相当长的毛细管，例如，壳底杯和欧洲 ISO 杯，它们象一个 Ford 杯串一个毛细管。这种杯仅需较小的动能校正，并比短毛细管粘度计有确定的较好精确度。它们仍不是精密仪器，因此只能用于控制目的。

有时需要从出流时间计算动力粘度，这种换算过程中建议用下列方程：

$$v=kt-K/t \tag{40}$$

式中一些常数的近似值已列于表 5 中。

大多数情况下从一个粘度计秒换算到另一个或者近似动力粘度都是成功的。这些换算关系在一些教科书中都可找到。

表 5　某些工业用孔粘度计

粘度计	孔长度 mm	直径，cm	粘度单位	粘度范围 mm^2/s (=cSt)	恒温器	近似常数①		主要用途
						k	K	
Barbey(法国)			mL/h	1～4000				石油产品
Demmler			s	4～20,000	无			电线搪瓷
Engler(德国)	20.0±0.10	2.90(顶) 2.80(底)	s/200mL 或 Engler 度	1～1500	有	0.073 ②	0.0631 ②	沥青，石油产品
Ford(Nos. 2～4)		0.25～0.41	s	25～500	无	③	③	油漆，清漆
ISO	20±0.05	0.3～0.6	s	10～700	无			油墨
Marsh funnel			s/946mL					钻井泥浆
Redwood(英国) No. 1	10±0.05	1.62min	s/60mL	1～500	有	0.00264 0.00247	40<t<85s 时为 1.9 85<t<200s 时为 0.65	石油产品
Redwood No. 2	50±0.2	3.8	s/60mL	500～5000	有	0.026	0.40	石油产品
Saybolt Universal	12.2	1.76	s/60mL	1～400	有	0.00226	t<100s 时为 1.95	石油产品
Saybolt Furol	12.2	3.15	s/60mL	400～4000	有	0.00220 ④	t>100s 时为 0.30	石油产品
Shell(Nos. 1～5)	25	0.18～0.58	s	4～1600	无	②	②	油漆，油墨
Zahn(Nos. 1～5)		0.2～0.53	s	约 20～1500	无			清漆，油墨

① 常数 k 和 K 是指式 $v=kt-K/t$ 中的常数，v 单位为 mm^2/s(=cSt)。

② Zahn 和 Ford 杯的常数已示于文献[46]。

③ ISO 杯的常数已在 ISO 国际标准 2431 中给出。

④ 壳杯常数已示于 ASTM 委员会 D-1 小组 24 制定的，对油漆和乳胶产品用浸入法测量粘度的 ASTM 方法中。

4.1.3. 活塞圆柱（挤出）粘度计

压力推动活塞圆柱毛细管粘度计，或挤出粘度计主要用于测量高聚物熔体和别的粘性物料的粘度之用。在这种类型的粘度计中，贮料槽联着一根毛细管，使用一个施加固定力的活塞驱动。高聚物熔体或其它物料经毛细管被挤出，从沿毛细管的压力降和流量可以算出粘度。高聚物熔体常常表现为非牛顿特性。在这种情况下，先前给出的毛细管壁剪切速率就不正确了，必须应用校正因子(3n+1)/4n，(Rabinowitsch 校正因子)，即：

$$\dot{\gamma}_{tw}=\frac{(3n+1)}{4n}\dot{\gamma}_{w} \tag{41}$$

式中 $\dot{\gamma}_{tw}$ 是壁面的真实剪切速率 (s^{-1})，而 n 是一个指数律系数：

$$n=\frac{d\ \lg\tau_{tw}}{d\ \lg\dot{\gamma}_{w}} \tag{42}$$

可以从壁面直实剪应力 τ_{tw} 对 $\dot{\gamma}_{w}$ 的双对数标绘线的斜率求出。对牛顿流体 $n=1$。真实表观粘度 η_t 可按下式求出：

$$\eta_t=\tau_{tw}/\dot{\gamma}_{tw} \tag{43}$$

商品中已有几种仪器是按挤出原理设计的。例如，Instron公司及 Merz-Colwell-Rheosietu(MCR)，3211，孟山多自动式，Sieglaff-Mckelvey 式，Burrell-Serrell 毛细管流变仪，标准油高压毛细管式粘度计，以及熔体指示仪或挤出塑料仪（ASTMD1238），其中不少是大型和昂贵的。但对一种物料或相近物料，当大量的质量控制或熔体粘度需要测量时，它们是非常有用的。当更大范围物料的粘度必须测定时，旋转粘度计是一种较好的选择。

4.2. 旋转粘度计

旋转粘度计由两个基本部份所组成。其接触待测流体部分为同心圆筒（杯和锥），板，小角度的锥和板，或盘，桨叶，或者圆筒内的转子等。一部分相对另一部分转动，并且对流体产生一个剪切作用。要求产生一个给定角速度的力矩或者一给定力矩的角速度以测定粘度。

旋转粘度计比毛细管粘度计更加灵活，对很多工业更加有用。它们可应用于更加广泛的流体，如不透明的、易沉淀的以及非牛顿特性的，与大多数毛细管粘度计相比，均不构成测量困难。它们在机械构造上比毛细管粘度计复杂，绝大多数旋转粘度计可以测量相当剪切速率范围的粘度以及与时间有关的特性。因此，它们对表征剪切变稀和依时特性十分有用。在售价上和复杂程度上分为相当简单、低价（<1000 美元）、低剪设备（如 Brook-field Synochko-Lectric 以及 Storner），到复杂而昂贵（≥100,000 美元）的装置可以进行稳态和小振幅振荡，比如，Wiessenberg Rheogoniometer 和 Rheometrics Fluid Rheometer，国外一些传统的商品仪器已简述于表 6 中。

表 6 国外某些商品化旋转式粘度计

粘度计	制造商	售价①	近似粘度 mPa·s (=cP)	剪切范围	温控
Rotovisco	Gebruder Haake Berlin，联邦德国	D	$2\sim10^9$	范围广，低到高剪	好
Rheomat	Contraves A.G. Zurich，瑞士	D	$2\sim10^9$	同上	好
Rheotron	Brabender OHG Duisberg，联邦德国	D	$2\sim10^9$	同上	好
MacMichael	Fisher Scientific Pittsburgh，宾夕法尼亚州，美国	A	$\leqslant10^6$	低剪	差
Fann V G	Fann Instrument Co. Houston，得克萨斯州，美国	A～B	$0.5\sim(5\times10^6)$	低到中剪	无到差
Ferranti-Shirley cone-plate	Ferranti Ltd. Moston，Manchester，英国	D～E	$20\sim(3\times10^7)$	范围广，低到高剪	好
ICI cone-plate	Research Equipment (London)Ltd. Hampton，Middlesex，英国	B	$\leqslant10^4$	高剪	好

续表

粘度计	制造商	售价①	近似粘度 mPa·s (=cP)	剪切范围	温控
Rheogoniometer	Sangamo Schlumberger Bognor Regis,Sussex, 英国	G	10^{-1}～(5×10^{9})	范围广,低到高剪	优秀
Mechanical Spectrometer	Rheometrics,Inc. Union,新泽西州,美国	F	10^{3}～10^{9}	同上	优秀
Fluids Rheometer	Rheometrics,Inc. Union,新泽西州,美国	F	10～10^{5}	同上	优秀
Brookfield Synchro Lectric	Brookfield Engraving Co. Stoughton,马萨诸塞州,美国	A	1～10^{8}	低剪	无到好
Stormer	A. H. Thomas Co. Philadelphia,宾夕法尼亚州,美国	A	10～10^{6}	低剪	无到差
Mooney Disk	Monsanto Co. Akron,俄亥俄州,美国	C	$\leqslant10^{8}$	低剪	差

① 售价范围(美元) A,<2000;B,2000～5000;C,5000～10000;D,10000～25000;E,25000～50000;F,50000～100000;G,>100000.

旋转粘度计时常因为端效应的问题不考虑作为绝对或高精度测量之用，但是，校正是可以做到的，而且高精度测量也是可能的。因为旋转粘度计在稳态下操作，它们可以十分接近工业加工条件，譬如，搅动、分散、泵送以及计量等。另外，在研究这些过程中，旋转粘度计广泛用于常规评价和质量控制的测定。这些仪器均有市售，而且它们对广泛的粘度范围和剪切速率范围均十分有效。

测定粘度的方程和方法依仪器类型而定，但在大多数情况下利用厂方提供的参数或自测的仪器参数，计算就会十分简单。这些常数可利用标准流体校核粘度计而得，标准流体的粘度在相应条件下应已知，于是，这些常数就可以用于应力项和剪切速率项以确定粘度：

$$\eta=K\ (\text{剪应力/剪切速率})$$

式中剪应力项可以是力矩、载荷、偏转度等，而剪切速率项可以是 r/min，r/s，s^{-1}等等。制造厂提供的系数，各给出常数可能是为了转换应力项和剪切速率项到正确值和单位。

往往这种常数是用一种牛顿型的油确定的，制造厂提供的校核数特别如此。这种常数仅对牛顿流体有价值，如用于非牛顿流体则在不确切的剪切速率基础上给出一个表观粘度。但是，对相对测量，比值是有用的。利用仪器常数可以节省大量时间和精力，而且在很多情况下增加精确性，这是因为端效应和边效应，滑移，界面湍流等已经包括在内。旋转粘度计的原理和分析及各种旋转粘度计的描述已经在文献［33～35］中给出。

4.2.1. 同轴圆筒式粘度计

最古老和通用的旋转式粘度计是同轴圆筒粘度计。由两个同心圆筒组成，其中一个圆筒套在另一个圆筒内(半径为 R_o 的外壳和 R_i 的转子)，试样装在环隙之间(见图 22)。世界上第一个旋转粘度计系由一个旋转的套筒和一个内圆筒所组成，由一个扭矩丝相连接，其后有许多变型设计，其中大多数是内筒旋转而不是外筒。这两种类型的仪器市场上均有出售，对各种不同的要求均可适应。

同轴圆筒粘度计的粘度 η 与角速度和转矩之间的关系，对牛顿流体已由 Margulers 方程给出：

$$\eta=\left(\frac{M}{\Omega 4\pi h}\right)\left(\frac{1}{R_i^2}-\frac{1}{R_o^2}\right)=\frac{KM}{\Omega} \qquad (44)$$

式中 M ——内筒上的扭矩，N·m；

h ——内筒长度，m；

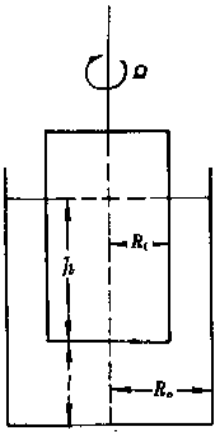


图22 同心圆筒式粘度计

Ω——圆筒的相对角速度，rad/s；

R_i——内筒半径，m；

R_o——外筒半径，m；

K——仪器常数。

有一个更适当的方法为利用剪切速率和剪应力以计算粘度。即此两个参数是可以从 Margules 方程得出。其剪切速率为：

$$\dot{\gamma}=\frac{(2\Omega/r^2)\ (R_i^2R_o^2)}{R_o^2-R_i^2} \tag{45}$$

式中，r 是任意给定半径。其剪应力为：

$$\tau=\frac{M}{2\pi r^2h} \tag{46}$$

在大多数情况下，半径用 R_i，因为我们感兴趣的剪应力和剪切速率均在内筒。因此：

$$\dot{\gamma}=\frac{2\Omega R_o^2}{(R_o^2-R_i^2)}\text{以及}\ \tau=\frac{M}{2\pi R_i^2h} \tag{47}$$

牛顿流体的粘度可以从 Margules 方程或从剪应力-剪切速率标绘的斜率加以确定。非牛顿流体在同样的绘标中给出的是带截距的直线或曲线。可以得出表观粘度，但更精确的值要靠屈服点的校正以及剪切变稀校正，即上述方程中剪切速率校正。剪切速率校正项可以由于用很小的间隙，即内外径之比尽可能接近于1，变得十分之小。实际上连0.95也达不到，这是因为商业上旋转粘度计用的传感器使它不可能接近于1。对高度剪切变稀物料，甚至是不成功的，不管间隙的大小必须进行校正。

除了非牛顿流动，对套筒式粘度计其主要的校正项为端效应造成的。因为内筒是有限长，这里存在端阻力就象圆筒表面上的一样。其校正为在 h 长度上有一个附加值 h_o，最好的决定校正项的方法是在几个 h 值即不同的浸没深度上测量其角速度和转矩。数据处理当成 M/Ω 对 h 的曲线并且外推至 h_o 值，$M/\Omega=0$。在各方程中以 $(h+h_o)$ 代替 h。

4.2.2. 锥板式粘度计

锥板式粘度计如图23所示，一个小角（$\alpha\leqslant3°$）锥夹带着试料以角速度 ω 对一个平板旋转。锥板式粘度计是一个简单、直接设备，非常易于使用和最后的清洗。这导致它成为常规测量的一种良好仪器，测量迅速而无须冗长的计算。只要小心校核和控制好温度，锥板式粘度计对研究工作非常有用，对熔体粘度的测量可以使用加热器。

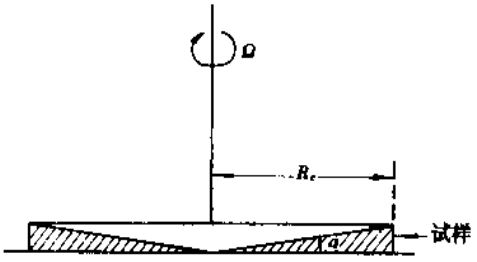


图23 锥板式粘度计

在大多数旋转式粘度计中，剪切速率随与锥面或转轴的距离而不同。可是，在锥板式粘度计中，剪切速率横过圆锥间隙基本上是个常数。这是因为线速度和锥与板间间隙两者均随离开轴的距离增大而增加。对非牛顿流体无须冗长的计算。对牛顿流体其有关小锥角 α 的粘度，剪应力和剪切速率公式如下：

$$\eta=\frac{3\alpha M}{2R_c^3} \tag{48a}$$

$$\tau=\frac{3M}{2\pi R_c^3} \tag{48b}$$

$$\dot{\gamma}=\frac{dv}{dr}=\Omega/\alpha \tag{48c}$$

式中 M——扭矩；

R_c——锥半径；

v——线速；

r——离开轴的距离。

锥板式粘度计比同心圆筒式有几个优越之处，即试样少，剪切速率均匀，数据易换算成表观粘度。

4.3 落球式粘度计

如图24所示，用一个固体球或气泡，板或棍在一种液体物料中运动，记录从 t_0 到 t 的时间间隔，以测定粘度

的仪器称为落球式粘度计，它基于斯托克斯定律而开发的。

$$\eta=\frac{2r^2g\ (d_s-d_l)}{9v} \tag{49}$$

式中　r——球半径；

d_s 与 d_l——分别为球与液体的密度；

g——重力加速度；

v——球运动速度。

因为如果一个球允许在某液体中自由降落，球加速到其粘性力正好与重力相平衡为止。

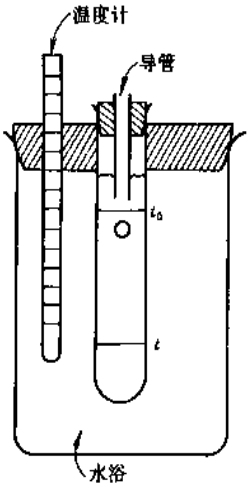


图24　落球式粘度计

落球粘度计虽可以用于很广的粘度范围，通常还是用于相当的粘度物料，因为在一个低粘流体中要得到适当的落球速率必须球与流体有不大的密度差，此仪器仅能用以测量牛顿流体；因为对非牛顿流体尚无一个实用的算式。但它仍不失为常规测量的出色仪器。

Hoeppler 粘度计可能是应用最广的落球粘度计。它由一个水夹套，一个精密玻璃管并与垂直线呈10°倾斜所组成。一系列直径不同的球允许测量的粘度范围是0.5～10^6mPa·s（=cP）。实际上此种技术还可用于气泡在液体中上升以达到测粘目的。此种原理与设备多见于涂料和印刷油墨、沥青和树脂行业。

除上述粘度计外，尚有不少其它粘度计，譬如，利用超声波技术以测量粘度。不过，这一类技术或方法多用于特殊的研究或产品开发中。

4.4.　拉伸粘度测量

如前所述，拉伸粘度分单轴拉伸和双轴拉伸两种，拉伸粘度的测量方法和测量仪器是很少的。因为测量拉伸粘度是十分困难的事。定常单轴拉伸粘度定义为：

$$\bar{\eta}\ (\dot{\varepsilon})\ =\frac{\tau_{11}-\tau_{22}}{\dot{\varepsilon}} \tag{50}$$

式中　$\dot{\varepsilon}$——拉伸速率；

$\tau_{11}-\tau_{22}$——第一法向应力差。

最直接的测量方法是将一根试料棒或丝的两端固定，然后拉伸，并且测量拉开所需力除以试料的截面积，这样可以确定拉伸粘度 $\bar{\eta}(\dot{\varepsilon})$。测量流体的单轴拉伸粘度通常用纺丝的方法予以测量[36]，商用仪器 Saugazuo，Schlumberger 拉伸粘度计即以此为基础（见图25）。目前最新发展为一种简单易行的 Gupta 型仪器[37]。此仪器在实验室可以自制，能满足工业的一般需要。

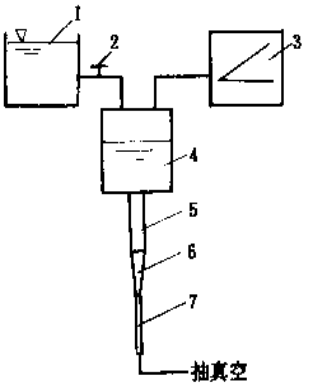


图25　拉伸粘度计

1—溢流槽；2—阀门；3—微压计；4—粘度计；5—上毛细管；6—液丝；7—干毛细管

双轴拉伸粘度测量方法不止一种，其中最主要的是利用惰性气体充泡法测量。最近 Meissner[38]已开发了一个双轴拉伸流变仪应用于聚合物熔体。此仪器共有八个滚子，如图26所示。滚子的速度可以给出不同的应变速率，传感器可测量受力以给出应力。

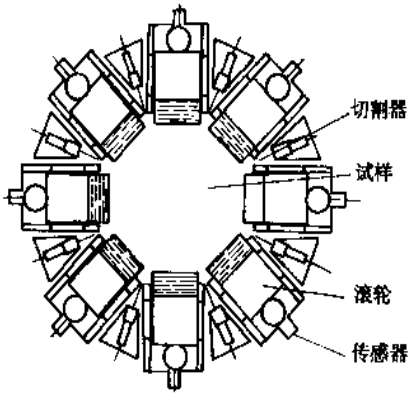


图26　双轴拉伸流变仪

5. 粘弹性测量

5.1. 毛细管流变仪

过去一直认为毛细管粘度计不能用来测量流体的弹性指标，即第一法向应力差 N_1 和第二法向应力差 N_2。如今经过 C. D. Han[39]等人的努力也可以测量了，只不过需要用压力传感器贴在出口管壁上测出出口压力 P_{out}。经一系列数学变化后可得第一法向应力差为：

$$\tau_{11}-\tau_{22}=P_{out}+\tau_w\left(\frac{dP_{out}}{d\tau_w}\right) \tag{51}$$

第二法向应力差为：

$$\tau_{22}-\tau_{33}=-\tau_w\left(\frac{dP_{out}}{d\tau_w}\right) \tag{52}$$

式（51）（52）的流变学含义有二：

（1）测出出口压力可以分别求出 N_1 和 N_2；

（2）第二法向应力差 N_2 为一负值并小于第一法向应力差。

必须指出，上述原则同样可应用于流体流过窄缝的流变仪。

使用毛细管流变仪时可能的误差来源有：端效应，粘性发热，液体压缩性，粘度随压力变化以及不稳定性等。

5.2. 旋转式流变仪

如锥板式粘度计，用以测量粘度十分有效。同时，用锥板式流变仪也可以测量出流体的弹性，即 N_1 和 N_2。

经过较长推导，最终可以得到第一法向应力差为：

$$\tau_{11}-\tau_{22}=\frac{2F}{\pi R^2} \tag{53}$$

或者写成，$\psi_1=\dfrac{2F}{\pi R^2\dot{\gamma}_{12}^2}$ (54a)

第二法向应力差系数，为一负值。

$$\psi_2=\frac{P_a-\tau_{11}\ (R)}{\dot{\gamma}_{12}^2} \tag{54b}$$

式中 F——作用在圆锥上的总法向推力；

R——圆锥半径；

P_a——大气压力。

必须指出的是，在以上推导中对流体的性质未作任何假设，亦即此流变仪对任何流体均可适用，但实际测量中可能有以下误差因素：

（1）在以上推导中忽略了流体的惯性，因此可能 ψ_1 偏小；又推导中假定锥板边缘流体呈球形界面，实际并非如此，此项因素可能造成5%的误差。

（2）在锥角较大及高转速情况下，可能产生二次流或粘性发热，从而造成测量误差。但必须注意与温控较差相混淆。

（3）其他因素，如聚合物分解，溶剂蒸发，夹附气泡，壁面滑移以及仪器调整等均可供数据难以重复。

至于其它他类型，如平行板式，同心圆筒式等旋转式流变仪同样可以测量流体的粘弹性指标。

5.3. 挤出胀大

如果将粘弹性流体从口模中挤到空气中，在挤出物未受到足够拉伸时，挤出物的截面积会超过口模的出口截面积，这一现象一般称之为挤出胀大。虽然其胀大的真正原因尚不清楚，但是公认与流体弹性有关，因此，可以利用它测量流体的弹性。Tanner[40]得出：

$$\frac{D}{D_e}=[1+\ (N_{1w}/2\tau_w)^2]^{1/6} \tag{55}$$

式中 $N_1/2\tau$——被称为可回复切应变；

下标 w——表示壁面处；

D/D_e——胀大比。

有人[41]最近得出的公式为：

$$D/D_e=[1+\ (\lambda\dot{\gamma}_w)^2/2]^{1/6} \tag{56}$$

与 Tanner 公式（55）相比，其特征参数是威森伯数 $W_e=\lambda\dot{\gamma}_w$，而不再是可回复切应变。在已知其他参数时，利用此方程可以计算出第一法向应力差 N_1。

5.4. 流动双折射

已经知道流体的光学性质在流动时表观为各向异性。可以用两个量来描述这个特点。一个是主折射指数之差 Δn，它是双折射程度的指标；另一个是折射指数椭球的主轴，它与应力椭球轴相同，但与流动方向并不重合，此间较小夹角称为消光角 x，这些量与流变性之间关系为：

$$\tau_{12}=\frac{\Delta n}{2c}\sin 2x \tag{57}$$

以及 $$N_1=\frac{\Delta n}{2c}\cos 2x \tag{58}$$

因此，测量出 Δn 和 x 并且已知 τ_{12} 后，则 c 和 N_1 即可算得，式中 c 为应力光学系数。

具体测量步骤和实验设备与要求可参见有关的专著。

除上述各法可以测量流体的法向应力差外，尚有不少其它方法，比如，射流法，湍流减阻法，转球法等，也可用于流体粘弹性的测量，必要时可以参考最新的专著[44]。

6. 国外常用商品流变仪

国外常见商品流变仪已在表6中作了简介，对其特点和技术参数再补充如下。

（1）Haake 系列 是常见的粘度计和流变仪中的一种。联邦德国 Haake 公司成立于1882年，是生产各种粘

度计和流变仪，超家恒温槽的著名厂家。该公司生产的RV2，RV3旋转粘度计，目前在中国广泛使用。80年代以来在RV2，RV3的基础上Haake公司相继推出了RV12，RV100，CV100，RV20，CV20，CV20N，RS100等一系列旋转式粘度计，流变仪，这些仪器的共同特点是通用性较强，适合多种行业使用，测量范围宽，价格中等，各种型号仪器的特点如下：

RV12 结构简单，价格低廉。可以配备同轴圆筒，锥板系统。速度调整通过电子装置控制直流电机完成，共有30档速度，0.01～512r/min，转矩通过一刚性弹簧测量，根据不同的传动装置，可测量的转矩在0～14.7 N·cm间变化。

RV100 配备速度程序控制器，可以在0.1min～9.9h范围内自动控制速率的变化，速度范围为0.5～500r/min，因此可以用来测量触变环等依时现象。其测量系统和转距范围与RV12相同。

CV100 与RV100或RV20配套使用，可以测量低剪切下的流变特性。可以配备同轴圆筒、锥板、平行平板测量系统。由于使用了空气轴承，而且其扭矩测量系统由光电系统监测内筒的位移，将其转化为电信号控制扭矩马达使内筒复位，因而可以测量很小的扭矩，而且信号放大高无漂移，测量精度和灵敏度高。CV100的速度范围为0.2～200r/min，对应剪切速率范围：0.1～1000s^{-1}，扭矩范围0～0.1N·cm，粘度范围0.1～10^6 mPa·s。除了测量流动曲线、触变环、依时效应外，CV100还可以测定恒定剪切速率下粘温曲线，温度范围是5～95℃（±0.1℃），小振幅振荡，频率范围0.05～5Hz，贮能模量0～3000Pa。

RV20 除了具有普通旋转粘度计的特点以外，还有以下优点：粘度范围宽（0.02～10^9mPa·s），精度高，测量时间短。根据配备的系统不同，可以组合成不同的测备系统。它的测量范围为：粘度0.02～10^9mPa·s，剪切速率0.004～40,000s^{-1}，温度－50～1700℃，压力真空约100MPa，频率0.05～5Hz。可见RV20是一个适用范围很宽的流变仪。

CV20 是在CV100基础上改进而得的，它使用了新的扭矩传感器，使动态测量性能更优良。技术特点：扭矩0～1N·cm，剪切速率0.01～1000s^{-1}，频率0.01～10Hz，粘度1～10^7mPa·s，贮能模量0～30000Pa。

CV20N 除了具有CV20的所有特点外，增加了一个测量法向力的传感器，通过计算机可以算出法向应力差。其法向应力差测量范围为3～30000Pa。

RS100 Haake公司1992年底推出的控制应力型流变仪。它通过一个惯性极低的转矩马达对被测物质施加一个受控应力，速度通过一光电传感器记录换算。其主要特点是：扭矩分辨率高，可达2×10^{-8}N·m；应变分辨率高，达到6×10^{-6}rad；空气轴承保证测量在无摩擦下进行；温度范围宽－50～500℃；动态实验频率范围宽0.001～20Hz；具有真正的控制应力和真正的控制速率二种模式；装有内置温度传感器的驱动马达，在高扭矩下可以对线圈发热进行补偿；测量可以由计算机控制完成，操作方便。其技术指标为：应力7×10^{-3}～6×10^3Pa，剪切速率10^{-6}～10^3s^{-1}，剪切速率分辨率$10^{-6}s^{-1}$，振荡频率0.001～20Hz，探头系统包括锥-板，平行板，圆轴圆筒。

（2）通用和专用流变仪 从70年代早期开始由Rheometrics厂陆续推出了一系列通用和专用流变仪，其中Rheometrics力学谱仪（Rheometrics Mechanical Speotro-meter RMS）是这些仪器的代表，RMS系列的仪器有两种类型RMS-605和更新的RMS-800。该仪器遵循流变测量需要在变化应力，变化应变，变化温度和变化环境的条件下进行的原则，通过集成的微处理器或外接的微机自动进行各种测量和数据处理。

RMS-605通过对一直流扭矩马达进行控制，能够提供平稳的旋转运动，角速度范围从0.001～100rad·s^{-1}，加速度>900rad·s^{-2}，在振荡实验中频率范围在1.6×10^{-4}～15.9Hz，振幅可达0.5rad。它的扭矩传感器的范围从9.8×10^{-5}～0.19N·m，并可进行温度补偿。操作温度为－150～400℃。

RMS-800则对RMS-605进行了改进，扩大了角速度范围：1×10^{-6}～100rad·s^{-1}，扭矩范围：9.8×10^{-6}～0.9N·m和法向应力测量范围0.001～2N。其轴向的运动减小到1.5×10^{-6}m，当需要测量瞬态和法向力时可以使用一个带两个同极机构的传感器，它可以保证零位移。该仪器也可以进行蠕变和回复测量。

除了RMS系列外，RFR（Rheometrics Fluids Rheometer）同样可以进行稳态和动态测量，RFR-7800的角速度范围在1×10^{-4}到100rad·s^{-1}之间，而动态频率范围则要宽得多，达到1.59×10^{-5}～79Hz。测量周期在动态时为1.5×（频率周期），分辨率0.1°，稳态测量在1.6s中可测量2000个点。同样松弛和蠕变实验也可容易地完成。与RFR类似适用于流体测量的仪器还有RFS（Rheometrics Fluids Spectrometer）（RFS-8400，RFS-8500）它们都适用于测量低、中粘度的流体，如涂料、印刷油墨、食品、化妆品等。

除了控制速率的流变仪外，Rheometrics公司还生产控制应力的流变仪Rheometrics Stress Rheometer（RSR），这种仪器有很高的角度分辨率（-20×10^{-6} rad）可以在很低剪切速率下工作，扭矩范围为4.9×10^{-6}～9.1×10^{-3}N·m。

90年代，Rheometrics公司又推出了同RMS，RFR，RFS，RSR等旋转式流变仪原理完全不同的Rheometrics Fluids Analyzer（RFX），该仪器采用相对喷射原理（op-po-sing jets principle），可以同时测量流体的高剪切和拉

伸流变行为，剪切速率范围 10^0～10^6s^{-1}，表观拉伸速率范围 10^{-2}～10^4s^{-1}，粘度范围 10^{-3}～10^3Pa·s，RFX 可应用于原油回收、涂料、润滑油、农药、油墨等研究中。

(3) Bohlin Rheometre 系列　从80年代开始，瑞典 Bohlin Reologi 公司开始活跃于流变仪市场中，该公司在美国、英国、联邦德国均有子公司。1983年推出了 Bohlin Rheometer 系统，该系统最新型号是 Model VOR (Viscosity-Oscillation-Relaxation test)。Bohlin VOR Rheometer 最令人吃惊的特点是它的高度集成化和坚固的结构。它有两个马达，一个用于稳态测量，另一个用于动态测量，且可以更换。测量系统可采用锥-板，板-板，同轴圆筒等组合，通过从底部驱动外筒（板）等旋转，扭矩则通过空气轴承用扭矩弹簧或扭矩棒测得。旋转速度可变 135×10^{-6}～$135rad\cdot s^{-1}$ (0.0013～1300r/min)，扭矩范围根据不同的扭矩棒可以从 19.6×10^{-6}～$29.4\times10^{-3}N\cdot m$ (0.2～300gf·cm)，在0.1～100%范围内满刻度变化，频率范围0.001～20Hz (14个点)，动态实验由计算机控制。系统的最大角偏转为0.02rad。对应的流变参数范围是：剪应力 10^{-5}～10^5Pa，剪切速率 10^{-6}～10^5s^{-1}，粘度 10^{-4}～10^8Pa·s，应变 2×10^{-5}～1。在松弛实验中测量周期在1～22000s内可调，脉动时间在20ms到20s内可调。另外还可根据需要选配高、低温测量、法向应力测量、高扭矩测量等附件。

Bohlin 可控应力流变仪 (BCS) 是 Bohlin 公司1986年推出的另一主要产品。该仪器对低惯性作了特别设计，因而具有优良的瞬态响应特性，并用了低阻力的空气轴承和360°全范围线性的角度检测器，角度分辨率可达 3×10^{-7}rad。最大连续扭矩达到20m·Nm，分辨率可达 2×10^{-4}m·Nm。旋转速度在 10^{-5}～600r/min 变化。该仪器主要用于质量控制和产品开发中，特别是适用于悬浊液、乳浊液等系统。

(4) 英国 Carri-Med 公司产品　该公司以控制应力流变仪出名(Carri-Med CSL Rheometer)。它具有简单的物理结构和操作模式，能够在很低的剪切应力和接近于零的剪切速率下操作。它的核心结构是空气轴承和扭矩马达系统，驱动机构通过空气轴承支撑，角度偏移则靠一光学探头检测，机械结构直接由一内装单板机控制保证了在希望值和测量值之间精确的反馈。仪器的操作包括测量系统之间间隙的设定均可通过外接微机自动控制。测量模式包括控制应力流动，控制剪切速率流动，平衡流动曲线，蠕变与振荡。其技术特点是：扭矩范围 1×10^{-6}～$5\times10^{-2}N\cdot m$，剪切应力，0.008～10^4Pa (依赖测量元件尺寸)，剪切速率 10^{-6}～$5\times10^3s^{-1}$，分辨率 $10^{-6}s^{-1}$，粘度范围 2.5×10^{-2}mPa·s～2.5×10^9Pa·s，动态测量频率 10^{-3}～40Hz，最小振幅 2×10^{-4}。线性度，每幅度0.002%，温度为－100～300℃。

此外，联邦德国的 Brabender 公司也是一个老牌的生产各种实验室和工厂用的测量和检验仪器的公司。它的 Rheotron®-Comp 流变仪是一种由计算机控制的通用型流变测量仪器，也是旋转式流变仪，配有同轴圆筒、锥-板和板-板测量系统。由直流电机调速，扭矩弹簧测量扭矩，法向力传感器测量法向力，振荡实验由硬件实现，没有用空气轴承。该仪器的主要技术参数如下：粘度 0.5～4×10^{11}mPa·s，贮能模量 1.5×10^{-4}～4×10^8Pa，动态粘度 1.5～4×10^8mPa·s，剪切速率 10^{-3}～$2\times10^4s^{-1}$，剪切应力 0.1～3×10^5Pa，法向应力差 10～0.6×10^6Pa，频率0.005～12.8Hz，温度－30～300℃，尺寸 $300\times720\times420$mm，重量40kg。

Contraves 公司是瑞士的一家有名的生产流变仪的厂商，90年代该公司与生产天平闻名的 Mettler 公司合并，开始用 Mettler 商标重新销售它以前开发的 Rheomat 115A，Low Shear 40 等流变仪。Rheomat 115A 是一通用型流变仪，其技术特点是：剪切速率 0.06～$10500s^{-1}$，粘度 0.5～5.23×10^6mPa·s，Low Shear 40 则主要适用于低剪切要求，技术特点是：粘度 1.3×10^{-6}～5.1×10^9Pa·s，剪切应力 3.3×10^{-4}～5.5×10^4Pa，剪切速率 6.6×10^{-8}～$2.6\times10^2s^{-1}$，振荡频率为0.001～5Hz。

联邦德国 Götefent 公司生产的两种毛细管式流变仪：Real-time Rheometer RTR 和 Bypass-Rheograph 更适用于工业生产中的流变性的实时测量。两种仪器原理相差不多，均是利用高精度齿轮泵将样品定量输入毛细管，然后利用压力传感器测出毛细管两端压差，经过 Bayley 端效应校正和 Rabinowitsch 剪切速率校正后计算出剪切应力和剪切速率，最后利用 Geißle 镜面法则[42]计算第一法向应力差。两者所不同的是 Real-time Rheometer RTR 的测试样品重新回到生产回路中，而 Bypass-Rheograph 的测试样品则挤出废弃。Real-time Rheometer RTR 的测量范围：剪切应力 9×10^3～4×10^6Pa，剪切速率 2×10^{-1}～$5\times10^3s^{-1}$；Bypass-Rheograph 的测量范围：剪切应力 4×10^3～5×10^5Pa，剪切速率 2×10^0～$2\times10^4s^{-1}$。

还有 Brookfield、Ferranti 等也是较著名的流变仪生产商，但在中国较少见到它们的产品。

参考文献

[1] Bird, R. B., Armstrong, R. C., Hassager, O., "Dynamics of Polymeric Liquids", vol. 1., chapter 2, John Wiley & Sons Inc. 1987.

[2] Weissenbery, K., *Nature*, **159**, 310～311(1947).

[3] James, D. F., *Nature*, **212**, 754～756(1966).

[4] Metzner, A. B., Uebler, E. A., Chan Man Fong C. F., *AICh E J*, **15**, 750～758(1969).

[5] 同[1], vol. 2, Kinetic Theory.

[6] Lodge, A. S., "Elastic Liqquids", p. 235, Academic Press, New York 1964.

[7] Lin O. C. C., *J. Appl. Pdgm, Sci.*, **79**, 199(1975).

[8] Bauer, W. H., Collins, E. A., in Eirich, F. R. (ed.), "Rheology", vol. 4, p. 423, Academic Press, New York, 1967.

[9] Roscoe, R., in Hermans, J. J. (ed.), "Flow Properties of Disperse Systems", p. 1, North Holland Pub. Comp., Amsterdan, The. Netherlands 1953.

[10] Van Wager, J. R. et al., "Viscosity and Flow Measurement", pp. 47 ~ 96, Intersci. Publishers, New York, 1963.

[11] Pierce, P. E., *J. Paint Technol.*, **43**(557), 35(1971).

[12] Rosen, M. R., *Polym. Plast. Fechnol. Eng.*, **12**(1), 1(1979).

[13] Kurata, M., in Brandrup, J. et al. (eds), "Polymer Handbook", 2nd ed., p. Ⅳ-1. Wiley - Intersci., New York, 1975.

[14] Aharoni, S. H., *J. Appl. Poym. Sci*, **21**, 1323(1977).

[15] Rabek, J. F., "Experimental Methods in Polymer Chemistry", Wiley-Intersci., New-York, 1980.

[16] Vinogradov, G. V., Malkin, A. Ya., "Rheology of Polymebs", Wiley-Intersci, New York, 1980.

[17] Fox, T. G., et al., in Eirich, F. R. (ed.), "Rheology", vol. 1, p. 431, Academic press. Inc., New York, 1956.

[18] Paul, D. R. et al., *Polym. Eng. Sci.*, **70**, 70(1970).

[19] Berry, G., Fox, T. G., *Adv. polym. Sci.*, **5**, 261(1968).

[20] Maxwell, B., Nguyen, M., *Polym. Eng. Sci.*, **19**, 1140(1979).

[21] Bueche, F., *J. Chem. Phys.*, **40**, 484(1964).

[22] Williams, M. L. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3701(1955).

[23] Carley, J. E., *Mod. Plast*, **39**, 123(Dec. 1961).

[24] White, J. L., in Walters, K. (ed.), "Rheometry: Industrial Appl.", pp. 209 ~ 280, Research Studies Press, New York, 1980.

[25] 同[17], p. 525.

[26] Mewise, J., in Astarita, G. et al., (eds), "Principle of Rheology", vol. 1., p. 149. Plenum Press, New York, 1980.

[27] Sherman, P., "Industrial Rheology", pp. 132~133, Academic Press, Inc. New York, 1970.

[28] Ackermann, Shen, H. T., *AIChE J*, **25**, 327(1979).

[29] Sprecher, A. F. et al., in Carlson, J. D. et al. (eds), "Proc. Int. Conf. Electrorheological Fluids", p. 252, Technomic Publishing Co., Lancaster-Basel, 1990.

[30] Tao, R. (ed.), "Electrorheological Fluids, Simgpore.", p. 154, 742, World Sci. Pub. Co., 1991.

[31] Denson, C. D., *Polym. Eng. Sci.*, **13**, 125(1973).

[32] Starita, J., in Astarita, G. (eds.), "Rheology", vol. 2, Fluids, p. 229, 1980.

[33] Athey, R. D., *Jr. Chem. Technol.*, 207(May. 1981).

[34] Pierce, P. E., *J. Paint Jechnol*, 41(533), 383(1969).

[35] Walters, K. (ed.), "Rheometry, Ind. Appls", pp. 44 ~ 92, Research Studies Press, New York, 1980.

[36] Ferguson, J. in Astarita, G. et al. (eds), "Proc. of the Ⅷ Internl. Cong. of Rhed.", Plenum Press, 1980.

[37] 李宏杰、江体乾,《流变学进展》,534页,华南理工大学出版社,广州,1993年。

[38] Meissner, J., *Rheol. Acta*, **8**, 78(1969).

[39] Han. C. D. 著,徐僖、吴大诚等译,《聚合物加工流变学》,104~150,411页,科学出版社,北京,1985年。

[40] Tanner, R. I., *J. Polym. Sci.* A_2, **8**, 2067(1970).

[41] 范毓润,《浙江大学博士学位论文》,1990年。

[42] 江体乾著,《工业流变学》,化学工业出版社,北京,1995年。

liuliang jiance

流量检测　Flow Measurement

周泽魁　浙江大学化工系

1.　流量检测的特点 …… 641
2.　容积式流量计 …… 642
2.1.　椭圆齿轮流量计 …… 642
2.2.　腰轮流量计 …… 642
2.3.　刮板流量计 …… 643
2.4.　旋转活塞式流量计 …… 643
3.　涡轮流量计 …… 643
4.　转子流量计 …… 644
5.　靶式流量计 …… 645
6.　电磁流量计 …… 645
7.　热式流量计 …… 645
8.　节流元件 …… 646
8.1.　计算公式 …… 647
8.2.　设计数据 …… 647
8.3.　检测系统组成 …… 647
8.4.　安装及使用方法 …… 647
8.5.　测量饱和蒸气时的压力补偿 …… 648
8.6.　差压变送器 …… 649
9.　皮托管 …… 651
10.　文丘里管 …… 651
11.　弯管流量计 …… 652
12.　超声波流量计 …… 652
13.　涡街流量计 …… 653
14.　质量流量检测 …… 654
14.1.　科里奥利力式质量流量计 …… 654
14.2.　压力及温度补偿 …… 654
14.3.　微型计算机的应用 …… 655
15.　堰式、槽式及层流流量计 …… 655
16.　计量泵 …… 656
17.　固体流量检测 …… 657
17.1.　冲量式流量计 …… 657
17.2.　皮带秤 …… 658
18.　多相流的流量检测 …… 658
19.　其他流量计 …… 658
19.1.　相关检测 …… 658
19.2.　核磁共振检测 …… 659
19.3.　离子流量计 …… 660
参考文献 …… 660
基本参考文献 …… 660

流量是指单位时间内流经管道或开口堰槽有效截面的流体量，这一流体量可以用体积或质量来表示，分别称为体积流量或质量流量，也统称为瞬时流量。体积流量和质量流量的计量单位分别为 m^3/s、m^3/h、L/min、kg/s、kg/h、t/h 等。工业生产中有时还需要知道在一段时间间隔内流经管道或开口堰槽有效截面的流体量之和，称为总量或累积流量，以体积或质量表示，其计量单位分别为 m^3、L 或 kg、t 等。

测量流体流量的仪表称为流量计。有些流量计也具有积算总量的功能。目前工业用流量测量仪表大致可以分类如下：

- 体积流量
  - 节流式——孔板、喷嘴、文丘里管
  - 容积式——椭圆齿轮、腰轮、旋转活塞、刮板、计量泵
  - 速度式——涡轮、转子、靶式、电磁、热式、皮托管、弯管、超声波、叶轮、层式、相关
  - 液位式——堰式、槽式
- 质量流量
  - 直接式——双涡轮、动量矩、惯性力、科里奥利力
  - 间接式——组合式、补偿式
- 固体流量
  - 冲量式
  - 称重式——皮带秤

1.　流量检测的特点

流量是一个动态量，只有流体在管道或开口堰槽中流动时才有意义，因此，流量测量与其他热工参数的测量

相比，有着不同的特点。

第一，不同流体的物理和化学性质对流量测量仪表有不同的要求。被测介质有气体、液体、固体和多相流体，它们的物理和化学性质相差甚远。即使是同一类型物质，例如液体，也可能有很大差异：有干净的液体，也有脏污的液体；有导电液体，也有不导电液体；液体还可能是强腐蚀性、高粘度、含有悬浮物或固体小颗粒等等。而各种流量计适应的介质不尽相同，有的只能用于气体测量，有的只能用于液体测量，有的则可用于气体和液体测量，而固体流量只能用专门的流量计测量。因此，流量测量时应根据被测流体的种类和性质，采用合适的流量计进行测量，有时还需采取特殊的方法。

第二，流体的流动状态直接影响流量测量的准确性。一般介质的流动多为非定常流，流量时时刻刻都在变化。为保证仪表测量的准确性，仪表的结构和线路设计应尽量避免流态变化的影响，并能消除流量测量元件上游局部阻力件造成的流态扰动以及流通管道截面上流速不均匀分布带来的影响。目前对复杂管路系统或动力设备(压气机、泵等)出口的脉动流量及微小流量、极其缓慢的蠕动流的流量测量准确性不高。

第三，被测介质工况变化或组分变化将引起流量测量误差。如果流体的温度和压力发生变化，流体的密度也将发生变化。对于液体，由于压力变化对密度的影响非常小，一般可忽略不计，但是，由于温度变化所产生的影响，则应引起注意。不过，一般温度每变化10℃，液体的密度变化约在1%以内，所以除温度变化较大、测量准确度要求较高的场合外，往往也可以忽略不计。对于气体，密度受温度、压力变化影响较大，例如，在常温附近，温度每变化10℃，密度变化约为3%；在常压附近，压力每变化10kPa，密度约变化10%。因此，在流体温度和压力变化的情况下测量气体体积流量，会引起相当大的误差。在这种情况下应考虑进行补偿。流体组分变化，将引起比热变化，若采用热式流量计，其测量结果也将受到影响。

总而言之，流量测量所面临的任务是十分复杂的。随着工业生产的发展，对流量测量的要求也越来越高。为了适应各种用途，新的测量方法和新的仪表不断涌现。目前已投入使用的流量计已超过100种。因此在流量测量时，要充分了解被测介质物理和化学性质、流动状态以及测量工况条件和要求，选用恰当的流量计。

2. 容积式流量计

容积式流量计是利用其本身固定容积的空间（计量室)直接计量流体的体积而进行流量测量的。其工作原理与日常生活中用斗容器一斗一斗地计量体积十分相似。在流量计的内部都有由外壳和转子(运动件)构成的一定容积的空间——计量室。流体流过流量计时，转子在流体入口和出口之间的压差作用下转动，随着转子的转动，流体不断充满计量室并被一份一份地排出。若已知计量室的体积V，根据转子的旋转频率f，便可求得通过流量计的体积流量q_V：

$$q_V = nfV$$

式中 n——转子旋转一周计量室排出液体的次数。

容积式流量计的种类很多，工业上常用的有以下几种。

2.1. 椭圆齿轮流量计

这种流量计的转子是表面加工成齿状的二个椭圆柱体（椭圆齿轮），它们以相差90°的角度平行啮合于壳体内，如图1所示。进出口压差P_1-P_2产生的力矩使A、B轮转动，图1a中，A为主动轮，B为从动轮；图1b中，A、B均为主动轮；图1c中，B为主动轮，A为从动轮。从图1a到c每个齿轮刚好转过1/4周，所排出的液体量等于图1a中阴影部分(计量室)所示的半月形的容积V，因此椭圆齿轮每转一周排出的液体量为$4V$。若椭圆齿轮旋转频率为f，则通过流量计的体积流量$q_V=4fV$。

这种流量计的口径为10～250mm，测量范围为0.05～500m³/h，测量准确度为±0.2～±0.5%。

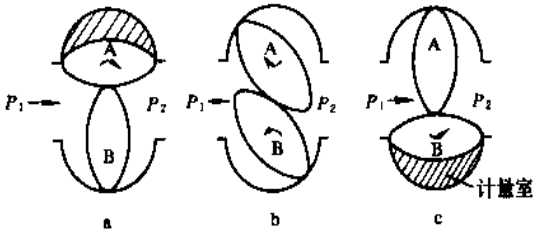


图1 椭圆齿轮流量计

2.2. 腰轮流量计

腰轮流量计的转子是一对不带齿的腰形轮，二个腰轮在转动过程中不直接接触，而是依靠套在壳体外的腰

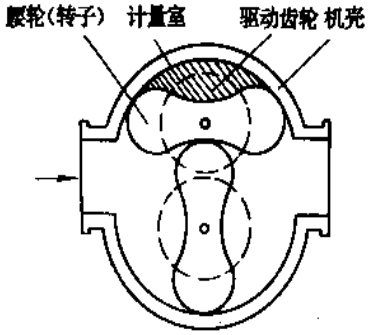


图2 腰轮流量计

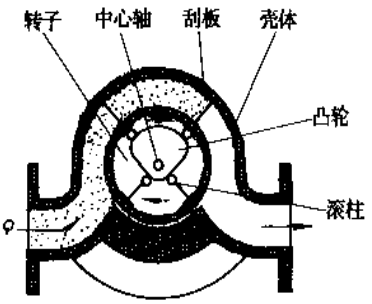
轮引出轴上的两个啮合齿轮驱动，如图2所示。其测量过程与椭圆齿轮流量计完全相同，但腰轮流量计由于腰轮

之间以及腰轮与壳体之间都保持有微小的间隙(0.07～0.15mm)，因此其磨损很小，可保持工作长期稳定可靠。

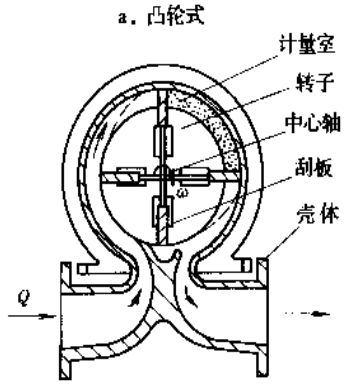
这种流量计的口径为15～500mm，用于液体时测量范围为0.4～3000m³/h，测量准确度为±0.2～±0.5%。

2.3. 刮板流量计

刮板流量计有凸轮和凹轮式两种型式，如图3所示。



a. 凸轮式



b. 凹线式

图3　刮板流量计

图3a所示凸轮式在流量计的壳体内有一固定的凸轮和旋转的转子。转子是一个空心圆筒，筒上开有互成90°的四个槽，槽内装有可以滑动的刮板，4块刮板由二根连杆对角连接，每块刮板的一端都装有一小滚柱。在流体流入流量计时，出入口压差使刮板和转子旋转，滚柱在凸轮上滚动，使刮板按凸轮的轨迹伸缩，两块都伸在转子外边的刮板与壳体构成了计量室。随着刮板和转子的旋转，计量室内充满的液体不断排向出口。转子每转一圈，将排出4份计量室的液体量。

图3b所示凹线式的工作原理与凸轮式基本相同，只是结构不同。其壳体内腔呈曲线形，各处曲率不同。转子是实心的，中间有槽，转子旋转时刮板在槽中随壳体腔内的不同曲率而伸缩，以排出充满计量室中的液体。

刮板流量计的口径为50～150mm，测量范围为4～180m³/h，测量准确度为±0.2～±0.5%。

2.4. 旋转活塞式流量计

这种流量计在二层圆筒形气缸的壳体中插入一个环形活塞，如图4所示。环形活塞与内、外圆筒之间的空间分别为内计量室和外计量室。在流体作用下，环形活塞的轴靠着导辊滚动而使活塞旋转。活塞旋转一周，流体交替地进入和排出内、外计量室一次，即活塞旋转一周，排出的流体体积等于内、外计量室的容积之和。在内、外计量室之间有一径向隔板，用以防止流体从进口直接流向出口。这一点也导致流量计的泄漏量增大，而降低了测量准确度。但其计量室在流量计内腔中所占体积的比例大，因而流量计的尺寸相对较小。

这种流量计的口径有15～50mm，测量范围为0.2～16m³/h，测量准确度为±0.2%。

容积式流量计具有量程比可达10：1以上、被测流体的密度和粘度的变化对仪表示值和精确度的影响较小、安装比较方便、对仪表前后直管段的要求不高等特点。但是仪表的制造、装配和使用要求较高、传动机构较复杂、仪表前需安装过滤器和消气器。当含有固体颗粒的流体进入仪表时或在超载运行的情况下，将会加剧关键零部件的磨损，降低使用寿命。在严重的情况下，会造成关键零部件的卡死而影响流体的正常流通。

容积式流量计适宜测量粘性流体的总量，也可以用来测量不含固体杂质的流体、油品、冷凝液、食品液的流量或总量。此外，腰轮流量计也用于气体流量测量，弹性刮板流量计可用于测量含有颗粒杂质的脏污流体。

3. 涡轮流量计

涡轮流量计是利用悬置于流体中带叶片的涡轮感测

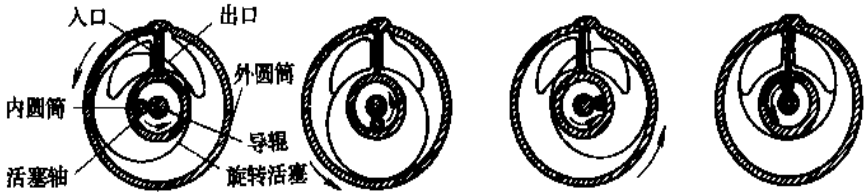


图4　旋转活塞式流量计

流体的平均流速而实现测量流量的，其原理如图5所示。涡轮安装在非导磁材料制成的水平管段内，由磁钢和感应线圈组成的磁电系统装在管段的外面。当流体流过涡轮冲击叶片时，使涡轮旋转，此时由导磁材料制成的涡轮叶片将周期性地改变磁电系统磁阻值，使得通过磁电系统的感应线圈磁通量发生周期性变化，因而在线圈内感应出脉动的感应电势。流体的流量越大，涡轮旋转越快，脉动电势的频率越高，即：

$$f=Kq_V$$

式中 f——传感器输出脉动电势的频率；

K——比例系数；

q_V——流过传感器的流体流量。

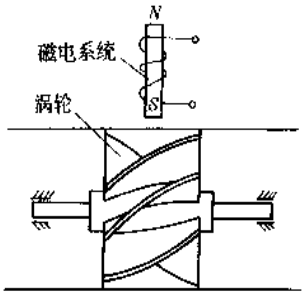


图5 涡轮流量计

上式中，比例系数 K 称为仪表常数，它表示的物理意义是流过涡轮流量计的单位体积流量所产生的脉冲数，通常由仪表厂检定给出。液体用涡轮流量计出厂时的 K 值是以水为介质给出的，若被测介质与水的粘度相差较大时，K 值需修正或重新用被测介质进行标定。

涡轮流量计具有动态响应快、重量轻、测量重复性好、耐高压、温度范围广和数字信号输出等特点，但使用要求较高，在流量计前必须安装过滤器，且其特性和测量准确度受被测流体粘度和密度变化的影响较大。它可用于水、轻质油、酸、碱、食品液和气体等介质的流量测量，也可作为标准流量计使用。

涡轮流量计的口径有4～500mm（液体）、10～50mm（气体）；测量范围为0.04～6000m³/h（液体）、1.5～200m³/h（气体）；测量准确度为±0.5～±1%，精密涡轮流量计可达±0.1～±0.2%。另还有插入式涡轮流量计和双向涡轮流量计。

4. 转子流量计

转子流量计又称面积式流量计，它是利用浮动于圆锥形管内被测流体中转子的高度实现流量测量的，如图6所示。转子流量计由一根自下向上扩大的垂直锥形管和一只可以沿锥形管的轴向自由移动的转子组成。

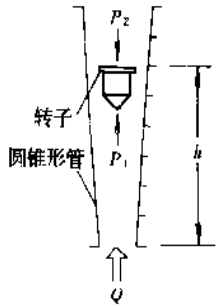


图6 转子流量计

流体由锥形管下端进入，经转子与管壁间的环形缝隙从锥形管上端流出。环形缝隙是一个收缩了的流通截面，因此当流体流经此截面时，将产生节流现象。转子上、下两端的压差所产生的作用在转子上的向上托力，与转子在流体中所受的浮力和转子本身所受的重力相平衡。当流体流量增大时，托力与浮力之和大于重力，使转子上升，转子与锥形管管壁之间的环形缝隙面积逐渐增大，流体的局部流速则相应下降，向上托力逐渐减小，直至转子所受到的三个力达到平衡，转子便稳定在某一高度上，该高度 h 即表示被测流体的流量示值。转子流量计的基本流量方程式为：

$$q_V=\alpha A_r\sqrt{\frac{2gV_f(\rho_f-\rho)}{\rho A_0}}$$

式中 q_V——流过转子的体积流量，m³/h；

α——与转子几何形状和雷诺数相关的流量系数；

A_r——转子最大截面和锥管之间的环隙面积，m²；

g——重力加速度，m/s²；

V_f——转子体积，m³；

ρ_f——转子材料密度，kg/m³；

ρ——流体密度，kg/m³；

A_0——转子最大截面积，m²。

转子流量计按锥形管制造材料不同，可分为玻璃管转子流量计和金属管转子流量计两大类。前者结构简单，成本低，多用于低压常温不带悬浮物的透明液体和气体的现场测量，其口径为4～100mm，测量范围对液体为0.001～40m³/h，对气体为0.016～1000m³/h，测量准确度为±1～±4%；后者按远传信号的不同，又可分为电远传和气远传两种，它们输出统一标准信号，既能就地指示，又能远传指示并可实现积算、记录和控制多种功能，可用于非透明和腐蚀性介质的流量测量，其口径为15～150mm，测量范围对液体为0.012～100m³/h，对气体为0.40～3000m³/h，测量准确度为±2%。

转子流量计必须垂直安装。其测量准确度受被测液体粘度、密度、温度和压力的影响。出厂时它是按标准状态下空气(测量气体用)或水(测量液体用)进行标定的，在实际使用时，必须考虑介质不同及温度、压力等参数与标定时的差异，进行必要的修正和换算。

5. 靶式流量计

靶式流量计是通过测量流体作用在靶上的力实现流量测量的。靶是一个插在测量导管中心并垂直于流向的圆形小板，如图7所示。

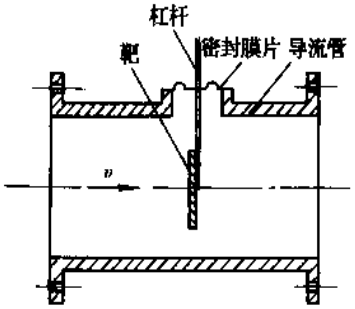


图7 靶式流量计

在流体流动时，靶上将会感受到流体对靶的动压力和粘性摩擦力以及靶对流体节流作用所产生的静压差力，其合力与流体流量之间存在下列关系：

$$q_V=1.253\alpha\varepsilon\frac{D^2-d^2}{d}\sqrt{\frac{F}{\rho}}$$

式中 q_V——体积流量，m^3/s；

α——流量系数（纯数），通过标定给出；

ε——流束的膨胀系数（纯数），对不可压缩性流体 $\varepsilon=1$；对可压缩性流体 $\varepsilon<1$；

D——测量导管内径，m；

d——靶径，m；

F——靶受到的力，N。

靶上所受的流体作用力加在杠杆上，被转换器转换成电的或气的统一标准信号，再传送给显示仪表。转换器有力矩平衡式、电容式和扩散硅式，其原理与结构可参看8.6.。

靶式流量计结构简单，不易堵塞，尤其适应于高粘度、含结晶、含悬浮物、易沉淀等介质的流量测量。其口径有15～200mm，测量范围为0.8～100m^3/h（介质为水），测量精确度为±1～±4%。流量计安装时应保证靶与管道同心，且应装有旁路管道，以便维修。

6. 电磁流量计

电磁流量计是通过导电液体在磁场中运动所产生的感应电势来测量流量的，其原理如图8所示。在均匀磁

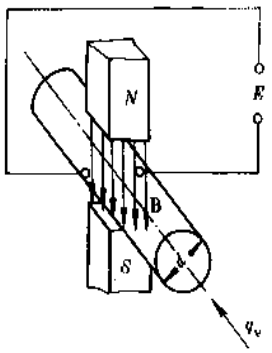


图8 电磁流量计

场中，安置一根非导磁材料制成的且在内壁衬有绝缘材料的测量导管。当导电液体在测量导管内流动时，将作切割磁力线的运动，从而产生感应电势E。根据电磁感应定律，感应电势与流体的流速存在下列关系：

$$E=Bd\bar{v}\times10^{-4}$$

式中 E——感应电动势，V；

B——磁感应强度，T；

d——测量导管直径，cm；

$\bar{v}$——被测液体的平均流速，cm/s。

流经圆形导管的液体体积流量 q_V 等于被测液体的平均流速 $\bar{v}$ 和导管截面积 A 的乘积。因此可求得：

$$q_V=\frac{\pi dE}{4B}\times10^4=KE$$

式中 q_V——流体体积流量，cm^3/s；

K——仪表常数，$K=\frac{\pi d}{4B}\times10^4$。

感应电势 E 由位于测量导管直径两端的一对电极引出，电极与管壁之间具有良好的绝缘衬里。为了防止电极极化，多采用交变磁场，但会由此而引入附加的干扰电势，需在测量电路中采取补偿及负反馈措施来克服。

电磁流量计由电磁流量传感器和转换器组成，分别起流量-毫伏和毫伏-毫安（统一标准信号）的转换作用，转换器输出至显示仪表读取流量值。

这种流量计具有测量值不会受到液体密度、压力、温度及粘度的影响、压力损失小、动态响应快、量程比大以及便于在管道内衬垫防腐蚀材料等特点。可用于测量酸、碱、盐溶液及含有固体颗粒或纤维的导电液体，但不能用于测量气体、蒸汽和电导率低于 10^{-2}S/cm 的液体。对外界的电磁干扰较敏感。

电磁流量计的口径为6～1200mm，测量范围为10～12500m^3/h，测量准确度为±0.5～±1%。

7. 热式流量计

热式流量计是通过测量流体流动造成的温度场变化来测量流量，它可分为接触式和非接触式两种。

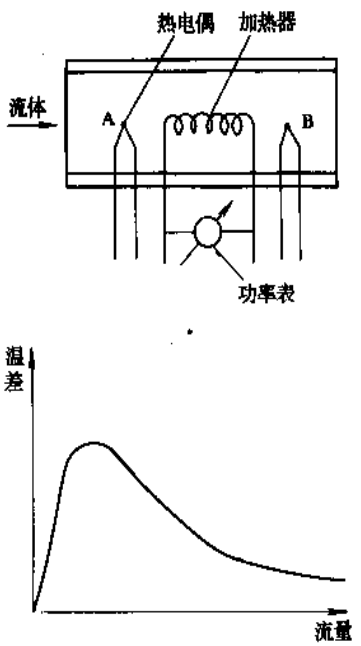


图9 接触式热式流量计

图9所示为接触式热式流量计的结构原理及其温度分布曲线。在管道中安装一加热器对流体加热，并在加热器前后的对称点A、B上检测温度。在无流量时，沿管道轴向分布的温度场对称于加热器，A、B处的温度相等。当有流量时，加热器的上、下游产生温度差。在大流量时，流量与温度差存在下列关系：

$$M=\frac{P}{Jc_p\Delta t}$$

式中 P——加热器的功率；

J——热功当量；

c_p——被测流体的定压比热容；

Δt——加热器前后端的温度差。

这种流量计常被称为托马斯流量计，适用于测量气体的较大质量流量。由于加热器及测量元件与被测流体直接接触，易受流体腐蚀和磨损，因此不宜用于高流速、有腐蚀性的气体的流量测量。

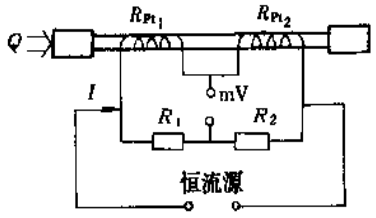


图10 非接触式热式流量计

图10所示为非接触式热式流量计：在小口径薄壁镍管的外面绕有二组等值铂电阻丝 R_{Pt1} 和 R_{Pt2}，既作加热元件又作测温元件。它们与固定电阻 R_1、R_2 构成测量桥路，桥路以恒流源供电。在管内无流体流动时，流过 R_{Pt1}、R_{Pt2} 的电流相等，温度相等，它们的阻值相等，测量桥路处于平衡状态。在有流体流过时，流体从上游段管壁带走一部分热量，并传给下游段，因此 R_{pt1} 温度下降、阻值减小，R_{pt2} 温度升高、阻值增大，测量桥路失去平衡，将输出一直流电势 E，它与流过的流体质量流量 M 存在下列关系：

$$M=\frac{A}{aIR_0(t-t_0)c}E=KE$$

式中 E——电桥输出的直流电压；

a——铂金丝的电阻温度系数；

I——供给电桥的直流电流；

R_0——无流量时四个桥臂在室温时的电阻值；

A——各对绕组和环境间的热传导系数；

t——导管中的最高温度（当流量足够小时，不随流量的大小而变化）；

t_0——环境温度；

c——被测介质比热容；

M——被测介质的微小质量流量。

这种流量计适用于测量液体和气体的微小质量流量，对液体为0～100cm³/h，对气体为100L/h左右，测量准确度为±1～±3%。其缺点是由于热惯性原因，响应速度较慢，被测流体温度变化影响测量准确性。

为了提高非接触热式质量流量计的流量测量范围，设计了一种边界层质量流量计，它利用测量流体靠近管壁的边界层的热传导来反映流量的大小。用这种方式测量流量，一般是利用控制管外壁的加热器给出的热量来保持边界层内外温差恒定，然后根据热量测量反映质量流量。

8. 节流元件

节流元件包括孔板、喷嘴和文丘里管，应用最多的是孔板。孔板是一块具有圆形开孔的薄板，开孔的入口边缘是直角的且非常锐利，如图11所示。文丘里管详见10.。

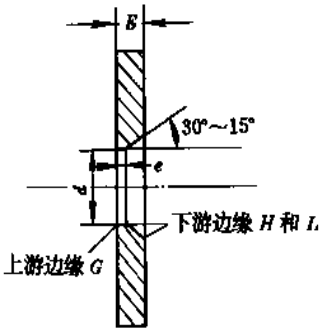


图11 标准孔板

节流元件与差压计或差压变送器和显示仪表组成差压式流量计，其原理如图12所示。当流体流经节流元件时，其上、下游侧产生静压差即差压 P_1-P_2，该差压与流经节流元件的流体流量之间存在确定的数值关系，通过测量差压的大小便可以确定流量值。这种流量计是一种历史悠久、迄今仍广泛使用的流量计。具有结构简单、工作可靠、使用方便、适应性强的特点，但量程比比较小，安装要求严格，压力损失较大。

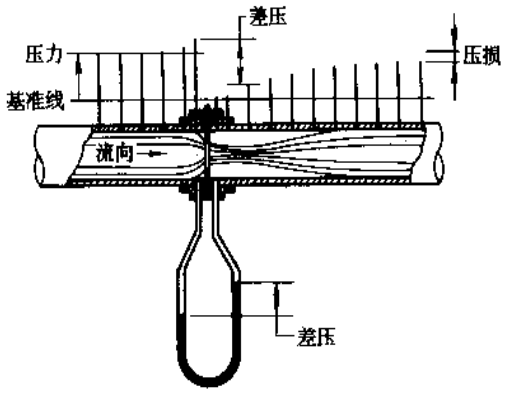


图12　差压式流量计

节流元件分为标准节流元件和非标准节流元件两大类。标准节流元件包括标准孔板、标准喷嘴和标准文丘里管三种，它们的结构已经标准化，有可靠的试验数据，只要严格遵照加工和安装的要求，可以根据计算结果制造和用于流量测量，而不必单独检定。标准孔板适用的管道内径为50～1000mm，测量范围对液体为1.5～9000m³/h，对气体为16～100000m³/h，测量准确度为±1～±2%。非标准节流元件，主要用于脏污和高粘度流体等的流量测量，对它们也可根据实验数据进行估算，但测量精确度较低，要准确测量时需单独标定。

8.1.　计算公式

节流元件选用时，需有工艺提供正确的流量测量条件和有关参数，通过计算来确定其尺寸。计算中还应统一考虑所选配的差压计或差压变送器的类型和规格。节流元件的计算是基于下面的流量基本公式：

$$q_V=\frac{\pi}{4}\alpha\varepsilon d^2\sqrt{\frac{2\Delta P}{\rho_1}}$$

式中　q_V——流体的体积流量，m³/s；

α——工作状态下的实际流量系数（纯数）；

ε——流束膨胀系数(纯数)，对于不可压缩流体，$\varepsilon=1$；对于可压缩流体，$\varepsilon<1$；

d——节流元件工作状态下的开孔直径，m；

ρ_1——节流元件上游侧工作状态下的流体密度，kg/m³；

ΔP——节流元件上、下游侧压力之差($\Delta P=P_1-P_2$)，Pa。

上述公式中各参数单位均采用国际单位制。在计算时也可采用其他工程单位制。若 D_m、d 的单位用mm，ΔP 的单位用Pa，ρ_1 的单位用kg/m³，q_V 的单位用m³/h，则：

$$q_V=0.00400\alpha\varepsilon d^2\sqrt{\frac{\Delta P}{\rho_1}}$$

8.2.　设计数据

确定节流元件的尺寸所需提供的数据为：

(1) 被测流体的名称、组分；

(2) 被测流体的流量：最大流量 q_{Vmax}，常用流量 q_{Vcom}；最小流量 q_{Vmin}；

(3) 被测流体的工作状态；工作状态下温度、压力的变化范围，节流元件安装地点的平均大气压 P_B；

(4) 被测流体工作状态下的物性参数：工作状态下的密度 ρ、动力粘度 μ 或运动粘度 ν、压缩系数 β_s、等熵指数 k 及相对湿度 φ 等；

(5) 允许压力损失 δ_P；

(6) 管道材质，在20℃时的管道内径 D_{m20}，管道内表面情况；

(7) 管道敷设情况和局部阻力情况；

(8) 要求采用的节流元件型式及取压方式；

(9) 要求采用的差压计型号及差压上限 ΔP_{max}；

(10) 其他附加说明。

8.3.　检测系统组成

节流元件构成流量检测系统有两种方法，如图13所示。

图13a中，节流元件产生的差压信号经连接管路的传递，进入差压计，差压计通过机械机构显示、记录流量值或流体总量，并可通过位移-电压或位移-气压转换机构输出电压或气压信号，作为远传信号。

图13b中，经连接管路传递的差压信号进入差压变送器，被转换为统一标准信号，送到显示仪表，显示仪表显示流量值或流体总量。变送器输出的信号还可送至其他仪表，如调节器等，构成流量自动控制系统。

8.4.　安装及使用方法

节流元件的安装及使用是否正确，会直接影响测量准确度。孔板在安装时应注意以下各点。

(1) 安装前必须对孔板的两端不平度、开孔直径、入口边缘尖锐度和表面粗糙度进行检验。

(2) 节流元件在管道中的安装应保证其前端面与管道轴线垂直，垂直度不得超过±1°，同时还应保证其开孔

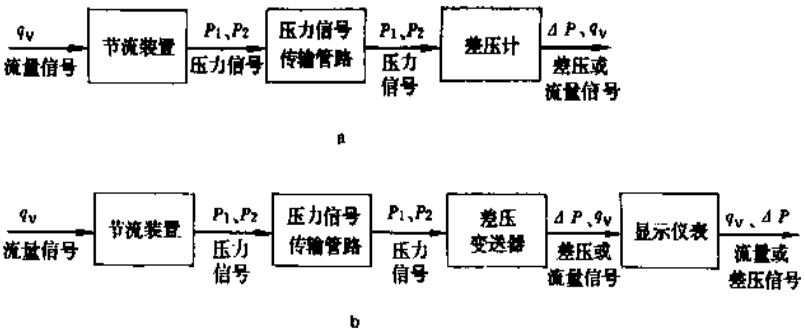


图13 节流元件构成流量检测系统框图

与管道同心，同心度不得超过 $0.015D_m\left(\frac{1}{\beta}-1\right)$ 的数值。

(3)夹紧节流件用的密封垫片(包括环室与法兰、环室与节流件和法兰取压的法兰与孔板之间的垫片)，在夹紧后不得突入管道内壁。垫片不能太厚，最好不超过0.5mm。

(4) 在测量准确度要求较高的场合，最好先将节流件、环室(或夹紧环)和上游侧 $10D_m$ 及下游侧 $5D_m$ 长的测量管先行组装，检验合格后再接入主管道。

(5) 新装管路系统必须在管道冲洗和扫线后再进行节流件的安装。

(6)凡是用于调节流量的阀门，最好安装在节流件后最小直管段以外。

(7) 节流装置的各管段和管件的连接处不得有任何管径突变。

如果节流元件的制造、安装不符合标准的规定，则应该单独标定。但实际上难以对节流元件逐个标定，因此在实际使用中，常用增加测量结果误差的办法进行处理[1]。

为了保证节流元件构成的测量系统的测量精确度，还应注意取压口的位置选择、引压管和差压计或差压变送器的安装。在使用时应注意以下两点。

(1) 必须进行引压管和变送器测量室的排气或排液工作。在测量液体、蒸汽或采用隔离液时，必须用被测液体、蒸汽的冷凝液或不与被测液体起反应及混合的隔离液充满引压管和变送器测量室。需注意的是，在测量气体时，引压管和变送器测量室不能留有液体；而在引压管和变送器测量室充灌液体时，不能留有气体。

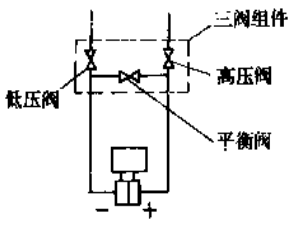


图14 三阀组件与变送器连接示意图

(2)差压变送器在投运时，应避免变送器承受单向静压。三阀组件即起这一作用，它与差压变送器的连接如图14所示。为避免变送器单向受压，开车时，先开平衡阀，然后再开高压阀和低压阀；当高压阀和低压阀全开后，再关闭平衡阀。停车时各阀开关顺序与此相反。

8.5. 测量饱和蒸气时的压力补偿

饱和蒸气的流量广泛采用孔板构成的差压式流量计进行测量。孔板设计计算时的密度值，通常采用设计工况下的密度值，即在使用时把它当作一个常数。但实际使用中由于种种原因，蒸气的压力、温度往往偏离设计工况，从而引起密度变化，使测量准确度不能满足要求。对饱和蒸气来说，在一定条件下，蒸气密度基本上与温度无关，而只与压力有关。因此，为了提高测量准确度，可根据密度 ρ 与压力 P 的函数关系，用压力参数代替密度的变化量来进行补偿。

实际采用的饱和蒸气密度与压力的关系式如下。

数学模型之一：

$$\rho=\rho_0\left(1+\frac{15}{16}\frac{P-P_0}{P_0}\right)$$

式中 ρ——实际工况下的蒸气密度，kg/cm³；

ρ_0——设计孔板时采用的密度，kg/cm³；

P——实际工况下的蒸气压力，kPa；

P_0——设计孔板时采用的压力，kPa。

数学模型之二：

$$\rho=\rho_k+\Delta\rho_{av}\ (P-P_k)$$

式中 ρ——工作状态下的密度；

ρ_k——修正范围内最低压力下的蒸气密度；

P——工作压力；

P_k——要求修正范围的最低压力；

$\Delta\rho_{av}$——修正范围内变化单位压力引起蒸气密度变化的平均值，即：

$$\Delta\rho_{sv}=(\rho_{max}-\rho_k)/(P_{max}-P_k)$$

根据上述数学模型，利用常规模拟仪表或流量计算机，在原有差压式流量计基础上，引入压力补偿，可组成带压力自动补偿的饱和蒸气流量测量系统。

8.6. 差压变送器

差压变送器的作用是把输入差压转换为统一标准信号（4～20mADC、0～10mADC、20～100kPa），可直接用于测量差压、液位等参数，与节流元件配合，可连续测量流体的流量。

差压变送器的理想输入输出特性如图15所示。图中ΔP_{max}、ΔP_{min}分别为输入差压的上限值和下限值（图中$\Delta P_{min}=0$）；y_{max}、y_{min}分别为输出信号的上限值和下限值。在使用时，差压变送器必须进行零点和量程（满度）的调整，即使y_{min}与ΔP_{min}，y_{max}与ΔP_{max}相对应。

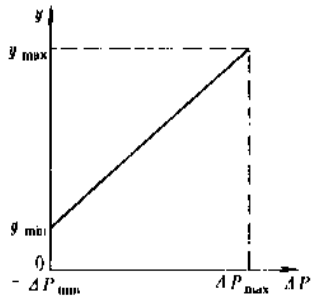


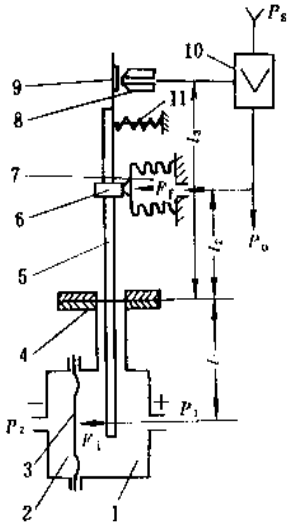
图15 差压变送器的理想输入输出特性

常用的差压变送器有以下几种。

(1)膜盒式（力矩平衡式）差压变送器 这种差压变送器以膜盒或膜片为测压元件，把输入差压转换为测量力，通过杠杆系统使输出信号产生的反馈力矩与该测量力所产生的力矩相平衡。杠杆系统有单杠杆、双杠杆、矢量机构三种，其两种结构如图16所示。

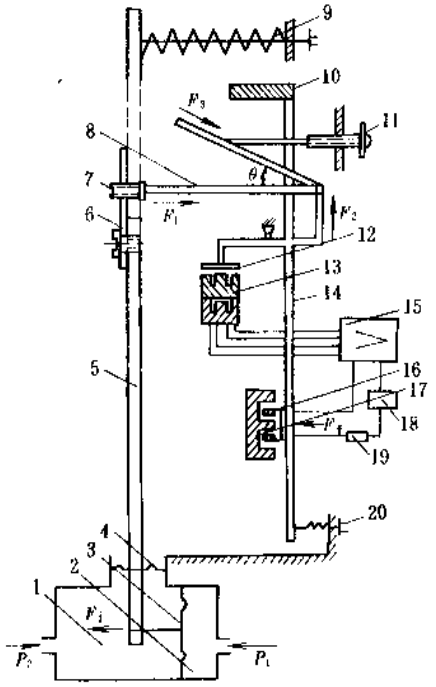
对于图16a所示的单杠杆气动差压变送器，被测差压$\Delta P=P_1-P_2$引入膜盒两侧的正、负压室，由膜盒转换为作用于主杠杆下端的测量力F_i，使主杠杆受到一个以密封膜片为支点的输入力矩M_i。M_i使主杠杆上的挡板靠近喷嘴，变送器输出信号P_0增大。P_0又被引入反馈波纹管，产生一个反馈力F_f，使主杠杆又受到一个以密封膜片为支点的反馈力矩M_f。在$M_f=M_i$时，杠杆系统达到平衡，这时输出信号P_0与被测差压ΔP成正比。单杠杆差压变送器结构简单，但量程比只有3∶1。

图16b为矢量机构差压变送器。被测差压引入后产生作用于主杠杆下端的力F_i，被主杠杆转化为作用于矢量机构上的力F_1。矢量机构将F_1分解成F_2和F_3，F_3作用在固定支架上，F_2则使副杠杆以支点O_2偏转。副杠杆上的衔铁靠近差动变压器，这一位移量经位移检测放大



a. 单杠杆气动差压变送器

1—正压室；2—负压室；3—敏感元件；4—轴封膜片；5—主杠杆；6—反馈支点（量程支点）；7—反馈波纹管；8—喷嘴；9—挡板；10—气动放大器；11—调零弹簧



b. 矢量机构电动差压变送器

1—低压室；2—高压室；3—测量元件（膜盒、膜片）；4—轴封膜片；5—主杠杆；6—过载保护簧片；7—静压调整螺钉；8—矢量机构；9—零点迁移弹簧；10—平衡锤；11—量程调整螺钉；12—检测片（衔铁）；13—差动变压器；14—副杠杆；15—放大器；16—反馈动圈；17—永久磁钢；18—电源；19—负载；20—调零弹簧

图16 膜盒式差压变送器结构示意图

器使变送器输出 I_0 增大；I_0 流过电磁反馈装置的反馈动圈，产生作用在副杠杆的反馈力 F_f。当 F_f 与 F_2 在副杠杆上产生的力矩相平衡时，杠杆系统达到平衡，这时变送器的输出信号 I_0 与被测差压成正比。矢量机构的差压变送器，量程比大，达10：1，零点和量程调整的相互影响小。

膜盒式差压变送器的误差一般为量程的±0.5～±1%。

(2) 电容式差压变送器 这种变送器以差动电容为测压元件，将被测差压转换为电容量变化。测量部分如图17所示。

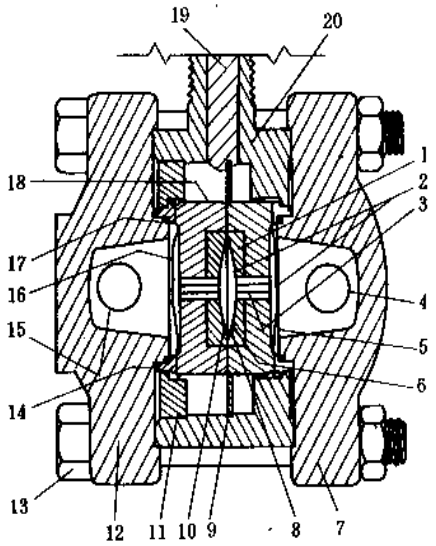


图17 电容式差压变送器测量部分结构图

1—玻璃绝缘体；2—灌充液；3—陶瓷导管；4—负压侧引压口；5—负压侧隔离膜片；6—中心感压膜片；7—负压侧法兰；8—负压侧弧形电极；9—电路板；10—正压侧弧形电极；11—压环；12—正压侧法兰；13—固定螺栓；14—焊接密封环；15—正压侧引压口；16—正压侧隔离膜片；17—O型密封环；18—敏感部件基座；19—密封管；20—敏感部件壳体

被测差压引入正、负压室作用在正、负压侧隔离膜片上，通过灌充液（硅油或氟油）的传递，作用于中心感压膜片的两侧，使之产生微小位移，从而使中心感压膜片与两边弧形电容极板构成的两个电容的电容量发生变化，其一增加，另一减小，两个电容量之差与两个电容量之和的比值（差动电容的相对变化值）与被测差压成线性关系。电容的变化量由电容-电流转换电路转换成差动信号 I_d，再经电流放大电路放大成4～20mA直流信号输出。

电容式差压变送器的基本误差为量程的±0.2%或±0.25%，具有稳定性好、可靠性高和抗振性强的特点。

(3) 扩散硅式差压变送器 这种差压变送器以硅杯为测压元件，将被测差压转换为电阻值变化。其测量部件如图18所示。

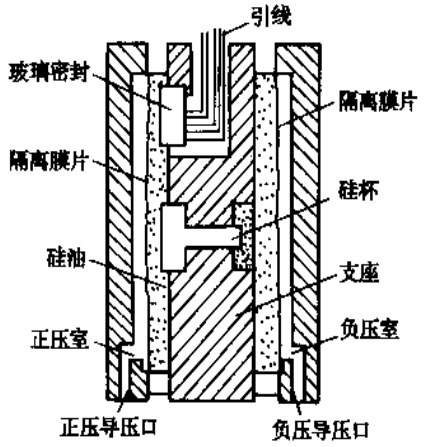


图18 扩散硅式差压变送器测量部分示意图

硅杯是杯形的单晶硅片，片上用扩散法或真空镀膜法形成4个压膜电阻体，构成压敏电桥。被测差压引入正、负压室时，分别作用在两个金属隔离膜片上，通过硅油作用于硅杯敏感膜片的两侧，硅杯产生微小变形，压敏电桥输出不平衡电压，经放大转换电路转换为4～20mA的直流电流信号，作为变送器输出。

扩散硅式差式变送器的误差为量程的±0.25～±0.5%。

(4) 电感式差压变送器 这种变送器通过差动电感将被测差压转换为电感量的变化，其测压部分如图19所示。

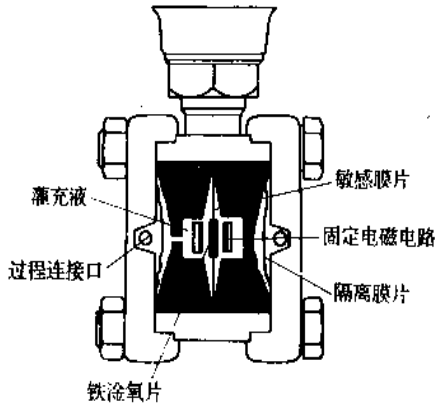


图19 电感式差压变送器

差动电感由铁淦氧片与固定在其两侧的电磁电路组成。被测差压引入正、负压室时分别作用在两个金属隔离膜片上，通过灌充液传递到中心检测膜片，使之产生微小位移。固定在中心检测膜片上的铁淦氧片与电磁电路间隔发生变化，导致电磁回路差动电感量的变化，经转换放大部分转换为4～20mA直流电流信号，该信号与被测差

压成正比。

电感式差压变送器的基本误差为量程的±0.25%。

(5) 振弦式差压变送器　这种变送器通过一根谐振的金属丝将被测差压转换为频率变化，其测量部分的敏感部件如图20所示。

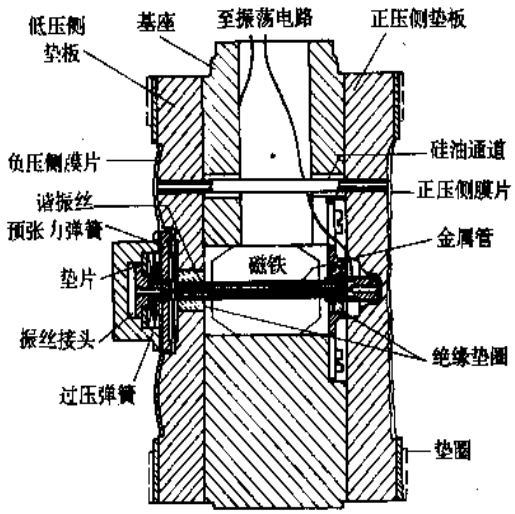


图20　振弦式差压变送器测量部分

预张紧的金属丝固定在磁场中，并由一个振荡电路使其以谐振频率振动。当被测差压引入正、负压室时，作用在正压侧隔离膜片上的压力通过硅油传递到负压侧隔离膜片的内侧。在差压作用下，负压侧隔离膜片产生微小位移，使金属丝的预张力发生变化，从而使其谐振频率发生变化。电子线路部分把谐振频率转化为4～20mADC，该信号与被测差压成正比。

振弦式差压变送器的误差为量程的±0.2%。

(6) 智能型差压变送器　这一类差压变送器内部带有微处理器，同时采用先进的传感器制造技术，有的变送器除测量差压外还测量流体的静压和敏感元件的温度，因此大大改善了变送器的性能。智能型差压变送器精确度可达±0.1%，量程比可达100：1。它们除了具有常规变送器的功能之外，还具有与控制器之间进行双向数学通信的能力，因而还具有远程自动标定、自动更换量程、自动排除故障、存储显示被测参数、自检测、自诊断等功能。

9. 皮托管

皮托管通过测量流体的总压和静压测得流体流速，进而计算出被测流体流量的大小，如图21所示。

皮托管有二个测压孔：全压孔和静压孔。把皮托管插入管道中，紧靠皮托管前端的流体被阻滞，在管端中心处形成驻点，该处的全压孔感测流体的全压，即动压与静压之和；静压孔与流向垂直，感测同一深度流体的静压。全压和静压被引至差压计，便可得到流体的流速。它们之间的关系由伯努里方程可求得为：

$$v=\alpha\sqrt{\frac{2}{\rho}\Delta P}$$

式中　v——流体的流速；

α——皮托管系数，由实验给出；

ρ——流体密度；

ΔP——流体的全压与静压之差。

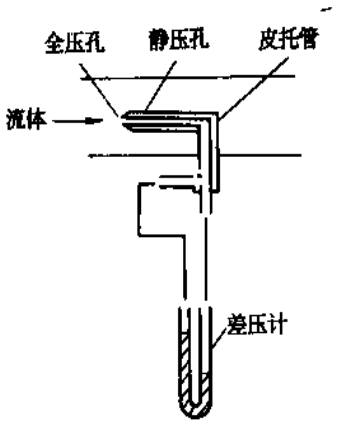


图21　皮托管

皮托管压损小、价格低，适用于测定流体的流速分布，它也可用于中、大管径流量测量，但由于皮托管只能测某一点的流速，因而测量结果受流速分布影响严重，计算繁杂，准确度较低，一般为±5%。

为了提高测量准确度，简化测量过程，出现了能直接反映平均流速的均速管流量计。均速管在结构上改皮托管一个全压取压孔为多个全压取压孔，以取得反映平均流速的全压，它与同一处的静压之差，代表平均流速的差压，从而实现直接测量平均流速的目的。

10. 文丘里管

文丘里管是一种节流元件，配接差压仪表，可用于测量管道中单相液体、气体和蒸气的流量，参见8.。其结构如图22所示。

文丘里管由进口圆筒段A、锥形收缩段B、圆筒形喉部C和锥形扩散段E等4部分组成；四部分同心，内表面相互之间的接合采用圆弧或折角（图中r_1取0～1.375D，r_2取3.5～3.75d）。锥形收缩段可有粗铸收缩段、机械加工收缩段和焊接收缩段三种结构，其锥角为21°±2°。锥形扩散段的锥角为5°～15°。取压口设在进口圆筒段和圆筒形喉部，如图22所示。取压口采用若干个单独钻孔取压，外面用环室均压，钻孔数至少4个，取偶数。钻孔直径δ为0.76～12.7mm，根据管径决定。

文丘里管具有压力损失小，对流体流型扰动不敏感以及长期工作稳定性好的特点。其测量准确度为±1～

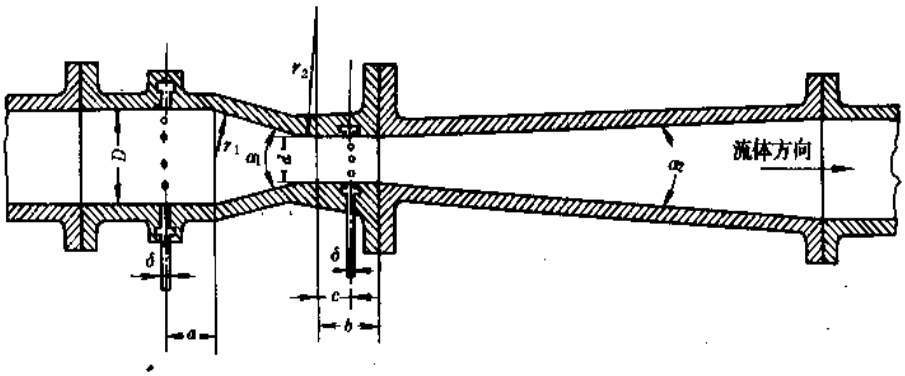


图22 文丘里管

±2%，口径为100～1200mm，测量范围对液体为30～18000m³/h，对气体为240～180000m³/h，工作范围可达500℃。

11. 弯管流量计

弯管流量计是利用流体流过弯头产生的离心力而形成的差压测量流量，如图23所示。当被测流体沿弯头的弧形通道流过时，流体受到角加速作用，因此产生的离心力会在弯头的外半径与内半径之间形成差压，此差压与被测流体的流量的关系为：

$$q_V=\frac{\pi D^2}{4}\alpha\sqrt{\frac{2\Delta P}{\rho}}$$

式中 q_V——流体的体积流量，m³/s；

D——管道直径，m；

ΔP——弯头产生的差压，Pa；

ρ——流体的密度，kg/m³；

α——弯头流量计的流量系数，$\alpha=\sqrt{\frac{r_b}{2D}}+\frac{6.5\sqrt{r_b/2D}}{Re^{0.5}}$；

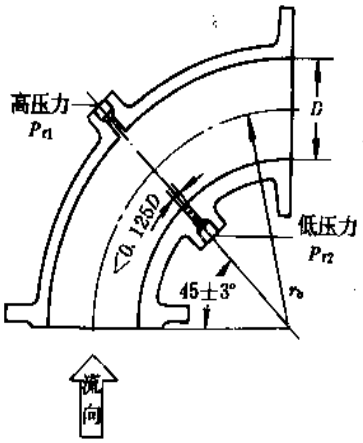


图23 弯管流量计

r_b——弯头的弯曲半径，m；

Re——雷诺数。

在$Re>10^4$，$r_b/D>1.25$条件下，根据上式所得的流量测量准确度在±4%以内。如果对弯管流量计进行标定，其准确度可与孔板相当。

弯头流量计可用于各种气体和液体，以及带腐蚀性、含颗粒的液体和浆液的流量测量，其口径应大于50mm，雷诺数应大于10^4。

12. 超声波流量计

超声波流量计利用超声波在流体中的传播特性来测量流量。利用超声波测量流量的方法很多，根据对信号检测的方式，大致可分为传播速度法（包括时间差法、相位差法和频差法）、多普勒法、相关法、波束偏移法，其中应用最为普遍的是传播速度法，如图24所示。

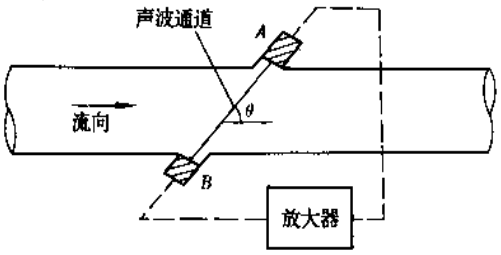


图24 超声波流量计

传播速度法是基于在流动流体中超声波顺流与逆流传播的视在速度之差与流体流速有关。安装在管壁外侧的一对超声波发射-接收器A和B，以固定频率控制交替切换，使A和B交替地一个为发射器，另一个为接收器。超声波传播方向与介质流速方向相同的称为顺向；反之，称为逆向。显然，超声波在介质中的传播时间，顺向时与逆向时是不同的，分别为：

$$\text{顺流传播的时间}\ T_1=\frac{L_P}{C+v_P}$$

逆流传播的时间 $T_2=\frac{L_P}{C-v_P}$

式中 L_P——声道长度；

C——被测流体中的声传播速度；

v_P——在声道方向上的被测流体速度分量；

T_1——超声波从换能器A至换能器B的传播时间；

T_2——超声波从换能器B至换能器A的传播时间。

由以上两式可求得：

$$v_P=\frac{L_P\ (T_2-T_1)}{2T_1\cdot T_2}$$

因 $v_P=v\cos\theta$，设 $\Delta T=T_2-T_1$

故

$$v=\frac{L_P\cdot\Delta T}{2T_1(T_1+\Delta T)\cos\theta}$$

式中 θ——声道方向与流体流动方向夹角；

v——被测流体沿管轴方向的流速。

其余符号同前。

可见通过对超声波传播时间 T_1 和时间差 ΔT 的测量可求得与流量成比例的流体流速 v，然后利用专门的积分方法自动计算出流量。

这种流量计是一种非接触式流量测量方法，因此不会引起流体的压力损失及对流速的影响，并且不受被测介质物理和化学性质的限制，可用于大口径、低流速、高压、高粘度或有燃烧、爆炸等危险性的特殊介质的流量测量。但要注意防止液体介质中气泡等阻碍超声波传播的扰动因素的影响，还要有足够长的直管段，以保证流速截面分布稳定。

超声波流量计测量的管道直径一般为100～1800mm，最大可达10.7m，测量准确度为±0.5～±1.5%。

13. 涡街流量计

涡街流量计又称漩涡流量计，它是利用测量流体流过阻碍物（漩涡发生体）时产生稳定漩涡的频率测量流量的。

在流体中垂直于流向插入一根非流线型柱状物体，即为漩涡发生体。当流速大于一定值时，在柱状物两侧将产生两排旋转方向相反、交替出现的漩涡，这两排平行的涡列称为卡门涡街，如图25所示。

当涡街稳定时（这时，涡列间隔 h 与漩涡间隔 l 之比 h/l 为0.281），所产生的漩涡频率 f（单侧）和流体速度间如下关系：

$$f=Sr\frac{v_1}{d}$$

式中 v_1——漩涡发生体两侧的流速，m/s；

d——漩涡发生体的迎流面最大宽度，m；

Sr——斯特劳哈尔数（无量纲。当漩涡发生体几何形状确定时，在一定的雷诺数范围内为常数，约为0.15～0.22）。

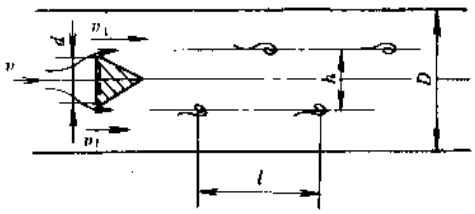


图25 卡门涡街

卡门涡街会引起漩涡发生体附近及下游的压力和流速的变化。如果在信号最强的地方装上压力、温度或超声的检测元件，就能测出漩涡的频率，从而由上式可求得漩涡发生体两侧流体的流速 v_1。在漩涡发生体确定时管道内流体的流速与漩涡发生体两侧的流速 v_1 关系也一定，因此求得 v_1 也就可以求得流体的流速，进而求得流体的流量。例如，对于三角柱漩涡发生体，流体的流量与漩涡的频率具有如下关系：

$$q_V=\frac{(1-1.25\beta)\ \beta\pi D^3}{4Sr}f=Kf$$

式中 D——管道的直径，m

q_V——流体流量，m^3/s；

K——仪表系数，$K=(1-1.25\beta)\ \beta\pi D^3/4Sr$，通常由标定给出；

β——比值，$\beta=\frac{d}{D}$。

其他符号同前。

工业用涡街流量计由以下四部分组成：(a)横跨在管道内的漩涡发生体；(b)检测漩涡频率的传感器；(c)对信号进行放大和处理的转换器；(d)显示仪表。各种涡街流量计的主要区别在于漩涡发生体的形状和传感器方面。漩涡发生体的形状很多，主要有三角柱、圆柱和矩形柱。

检测漩涡频率的方法有差压检测法、应变检测法、应力检测法、电磁调制法、热敏检测法和声波调制检测法。

涡街流量计具有仪表内部无可动部件、量程比大（可达30：1）、不受流体的温度、压力、粘度及成分的影响和压力损失小等特点。适用于测量各种液体、气体、低温介质和腐蚀性与放射性介质等。其口径为50～200mm，

测量范围液体为2～800m³/h，气体为30～3000m³/h，测量准确度为±1%。

14. 质量流量检测

目前广泛应用的各种流量计，从原理上看都是测量体积流量。由于流体的体积大小受其温度、压力等参数的影响，因此当被测流体的温度、压力变化时，应把所测的体积流量换算成标准状态或某一约定状态下的相应值。但事实上当温度、压力频繁变动时，进行及时的换算是很困难的，有时是不可能的。因此，在需要精确测量流量的场合，需测量质量流量。

测量质量流量的方法有直接法和间接法两种。直接法是应用质量流量计直接测量流体质量流量，如科里奥利力式质量流量计、热式流量计、双涡轮质量流量计、动量矩式质量流量计和惯性力式质量流量计等。间接法是对测量的体积流量进行温度和压力的动态补偿，补偿结果得到质量流量。

14.1. 科里奥利力式质量流量计

这种流量计是通过测量流体流过流量计时受到的科里奥利力实现质量流量测量。反映科里奥利力的大小的方法很多，图26为一种常用的U形管式结构的测量管。

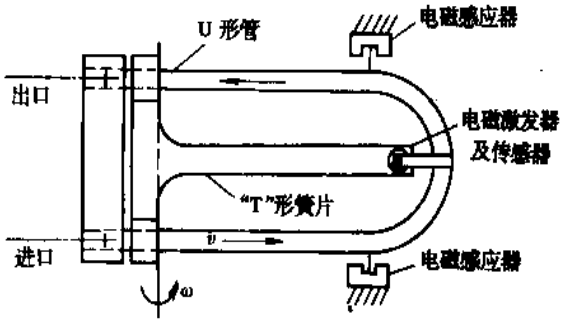


图26 U形管式测量管

U形管在电磁驱动系统驱动下以固有频率作周期性上下振动。当被测流体流过U形管时，流入侧和流出侧的流体都将受到科里奥利力 f_C，其大小相等，可表示为

$$f_C=2mv\omega$$

式中 m——测量管中流体的质量，kg；

v——被测流体流速，m/s；

ω——测量管向上方运动的角速度，rad/s。

由于质量流量和匀速流体的流速可以分别表示为：

$$q_m=\frac{m}{t} \qquad v=\frac{l}{t}$$

式中 q_m——在时间 t 内流过U形管的流体质量流量，kg/s；

t——流体流过U形管的时间，s；

l——U形管的有效长度，m。

因此可得：

$$q_m=\frac{1}{2l\omega}f_C$$

式中符号同前。

由于U形管的有效长度 l 及其振动角速度 ω 均为常数，因此质量流量 q_m 与科里奥利力 f_C 成正比。

流体在U形管流入侧和流出侧的流动方向相反，所以U形管流入侧和流出侧受到的科里奥利力方向相反，将造成U形管变形。通过测量U形管的变形量，便可测得科里奥利力，进而求得流量。具体做法是利用位于U形管两侧的电磁感应器测量这两点上管子的振动速度，以及由于U形管的变形引起这两个振动速度之间的时间差，然后把此信号送到转换器进行处理并转换成直接与质量流量成正比的电信号输出。

这种流量计可用于气体、液体和两相流体的质量流量测量，特别适用于测量高粘度（达50Pa·s即50000cP）甚至难于流动的介质，如巧克力、黄油、胶、硫磺、聚合物等的流量。其口径为8～80mm，测量范围为0.1～180t/h，根据流量范围不同，测量准确度为±0.1～±0.5%。

14.2. 压力及温度补偿

这是一种间接测量质量流量的方法。质量流量等于体积流量与流体密度的乘积。因此，通过测量体积流量和流体的密度可以间接得到质量流量。但目前现有的密度计不能测量高压、高温的流体密度，使得这一方法受到了限制。由于密度 ρ 与压力 p 和温度 t 存在一定的函数关系，因此作为替代方法，可以用测量压力和温度代替测量密度，即通过压力和温度补偿来得到质量流量。压力和温度补偿方法的关键在于必须有一个适合于被测流体的 $\rho=f(p,t)$ 的表达式。

对液体，压力变化对密度的影响很小，可不考虑。液体密度与温度的关系为：

$$\rho=\rho_0[1+\beta(t_0-t)]$$

式中 ρ——在工作温度 t 时的液体密度；

ρ_0——温度 t_0 时的液体密度；

β——液体体积膨胀系数；

t_0——标准温度，一般为20℃。

对气体，在一般情况下，其密度随压力和温度变化符合理想气体状态方程式，因此有下列关系：

$$\rho=\frac{\rho_0 T_0}{p_0}\frac{p}{T}$$

式中　ρ——工作压力 p 和温度 t 时的气体密度；

ρ_0——压力 p_0 和温度 t_0 时的气体密度。

对过热蒸气，有下列简化关系式：

$$v=\frac{1}{\rho}=k\frac{T}{p}$$

$$v=\frac{1}{\rho}=k_1\frac{T}{p}-k_2$$

$$v=\frac{1}{\rho}=\frac{\frac{t}{100}+1.66-k_3\left(\frac{p}{100}\right)}{1.82p}$$

式中　ρ——密度（p、t 状态下）；

v——比容（p、t 状态下）；

p——工作压力；

t——工作温度；

T——热力学温度；

k,k_1,k_2,k_3——随 p、t 补偿范围变化的常数。

对饱和蒸气，可参见8.5. 测量饱和蒸气时的压力补偿。

实现压力和温度补偿的方法如下。

(1) 机械补偿方式　采用压力计及温度计带动杠杆、齿轮等，通过无级变速方式直接对流量指示进行补偿。适合于密度与温度、压力关系简单的场合，常用容积式流量计。

(2) 函数转换器方式　函数转换器是一种可以实现函数运算的仪表或插件板。使它的输入量为 p、t，输出量即为按关系式或曲线变化的补偿函数，将其输出量与所用流量计测得的体积流量相乘，即得到所求的质量流量。函数转换器常通过数条线段组成折线的方法来模拟曲线关系，因此应在满足要求的前提下，把 ρ 与 p、t 的关系式化简到最简程度。

(3) 常规模拟仪表方式　应用单元组合仪表的运算器，如乘除器、加减器、定值器的组合，实现压力、温度补偿运算。这种方式，所采用的仪表的精度将影响补偿结果。

(4) 微型计算机方式　参见14.3.。

14.3. 微型计算机的应用

在质量流量检测中，微型计算机的应用主要在以下两个方面。

(1) 用微处理器构成智能型的质量流量计　智能型的质量流量计，具有更高的准确度、稳定性和可靠性，用户可以通过编程修改各种参数，并且有完善的自诊断功能，便于使用和维护。如科里奥利力式M—Point质量流量计，仪表内采用双CPU，测量准确度为±0.1～±0.5%，小范围可达0.05%，用户可以通过编程修改测量范围、电流的输出类型、流动方向、时间常数和测量单位等参数。

(2) 实现补偿运算　微型计算机具有很强的数据处理和判断功能。因此，采用微机进行流量参数补偿运算是一种比较完善的方式，不仅能对压力、温度进行自动补偿，还能对影响流量测量准确度的其他参数进行自动补偿；在进行补偿运算时，不仅可以按密度与压力、温度的关系式（参见14.2.）进行，而且还可以把密度与压力和温度的关系以数据表的形式存放在存储器中，通过查表求取密度值，从而大大提高了补偿的精度，进而提高测量准确度和扩大测量范围。

目前已有多种仪表形式的质量流量计算机，可以直接输入多路的模拟量和频率信号；补偿运算灵活，采用组态方式工作，用户可以自行编程或通过开关设置；运算结果的质量流量，可以直接数字显示，同时以模拟量或数字量信号输出，使用方便。

15. 堰式、槽式及层流流量计

堰式和槽式流量计都是利用流体在流道中受到某一物体阻挡，其上游侧的液位与流体流量成一定的关系来测量流量。它们都用于排水或下水道等非溢满状态自流水的明渠或暗渠的流量测量，测量精确度均为±3%。

堰式流量计用于阻挡流体的是上部有缺口的板或壁，称为堰。常用的堰有三角堰、矩形堰、梯形堰和全宽堰等。堰安装在流体流道的中途或末端处，如图27所示。

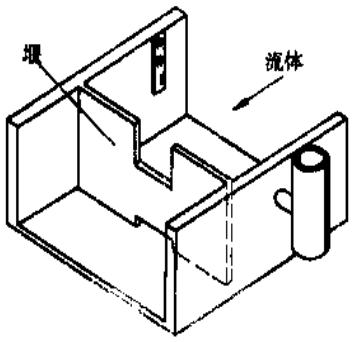


图27　堰式流量计

在流体流动时，流体受堰阻挡，通过缺口向下游流去，此时堰的上游侧的液位与流体的流量存在一定的关系，通过测量液位便可得到流量。

流体的体积流量 q_V 与堰上游侧液位高度 h 之间关系为：

$$q_V = KBh^m$$

式中 B——堰口的宽度，m；

K——流量综合系数；

m——指数。

K 与 m 的值与堰的形状、尺寸有关，各种堰的 K、m 值可参看参考文献[2]。

槽式流量计通过流体通道底部一部隆起或侧壁隆起阻挡流体，隆起部分称为喉部。图 28 为侧壁隆起倒梯形的 P-B 槽式流量计。

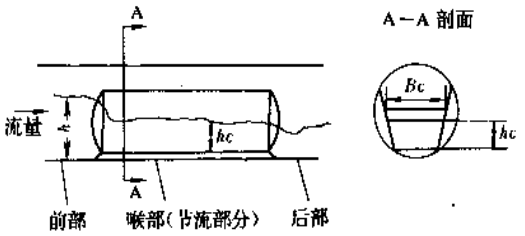


图 28 槽式流量计

P-B 槽式流量计由前部、喉部和后部三部分组成，前部和后部为圆柱形，喉部为倒梯形。在流体流过喉部时，形成节流，喉部产生临界流或急流状态。这时，喉部上游的液位 h 与流量 q_V 成下列单值函数关系：

$$q_V = a_n h^n + a_{n-1} h^{n-1} + \cdots\cdots + a_0$$

式中 q_V——单位时间流过槽的流量；

a_n、a_{n-1}……a_0——由试验确定的常数；

h——喉部上游的水位高度；

n——由试验确定的常数。

对于具体的 P-B 槽，可通过试验拟合出上述函数式。

层流流量计利用管道中流体粘性阻力产生的压降来测量流量，如图 29 所示。

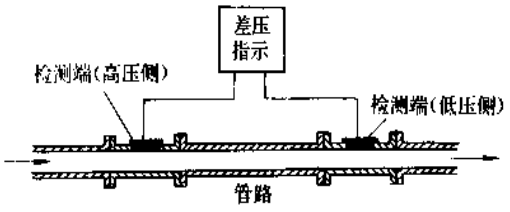


图 29 层流流量计

流体在圆管中或两个平面间以层流状态流动时，流体层间的剪应力形成了流体的内摩擦，为克服这种内摩擦，流体需消耗机械能。因此，流体流过一段管道时将导致压力减小，即产生压降 ΔP，ΔP 与流体流量 q_V 之间存在下列关系：

$$q_V = \frac{\pi R^4 \Delta P}{8 l \mu}$$

式中 R——管道半径；

l——两个测压点之间的距离；

μ——流体粘度。

层流流量计适用于测量微小流量和高粘度流体的流量。其测量结果受流体粘度影响，可采用恒温或补偿的方法加以克服。

16. 计量泵

计量泵是一种排量准确且可以调节的泵。其活塞每一行程排出体积一定的流体，因此通过计数单位时间内活塞的行程数，便可得到液体的流量。在结构上，计量泵是一种往复式容积泵，如图 30 所示。

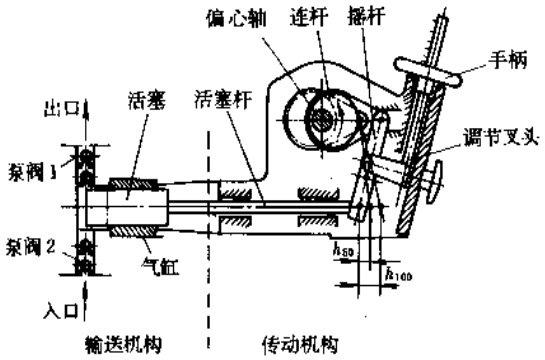


图 30 计量泵

计量泵主要包括传动机构和输送机构两部分。前者用于带动活塞杆作往复运动，后者用于排出定量的液体。在驱动机械(交流异步电机、直流电机或气动马达)的驱动下，偏心轴使连杆作往复运动，连杆通过摇杆将往复运动传递到活塞杆，带动活塞在气缸中也作反复运动。泵阀 1 和 2 起止回作用。在活塞向右面运动时，泵体压力减小，在差压作用下，泵阀 1 关闭，2 打开，流体由入口吸入泵体；在活塞向左面运动时，泵体压力增大，泵阀 1 打开，2 关闭，流体由出口排出。每次排液量等于活塞截面积与活塞行程的乘积。图中吸入和排出侧都设置两个重迭式泵阀，是为了提高可靠性，以防泄漏。

计量泵的传动机构有摇杆式、曲柄滑块式、可调偏心轮式、旋转斜盘式等。有的带有手动行程调节部分，如图 30 中，转动手柄，可移动调节叉头，改变滑块在摇杆中的位置，即改变了摇杆的支点位置，使活塞行程变化，从而改变每一行程的排液量；有的不带行程调节部分。

输出机构主要有活塞式(图 30 所示)和隔膜式。隔膜式泵内用隔膜把传动机构与被输送的流体隔开，具有良好的密封性能，它又分为机械传动隔膜式和液压传动

隔膜式，如图31所示。

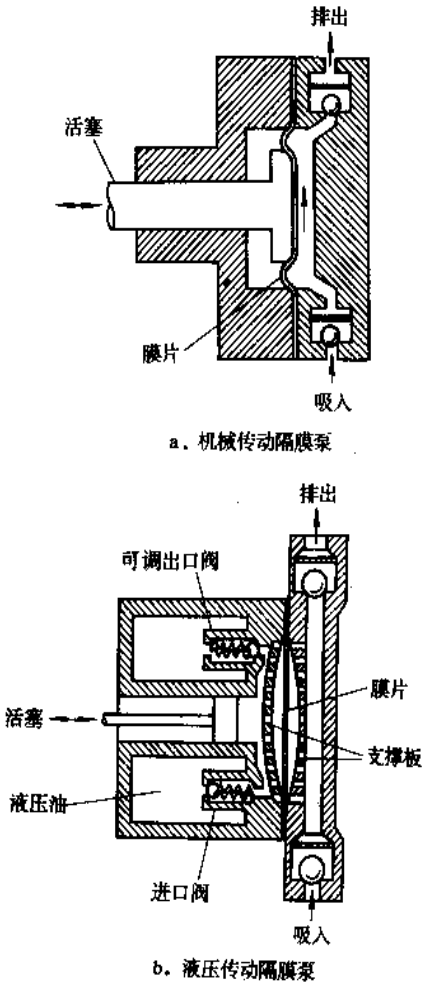


图31 隔膜式计量泵

图31a中，隔膜直接连在活塞杆上，活塞杆带动隔膜作往复运动，把流体送出。这种隔膜泵结构简单、成本低，但隔膜会产生不良应力，其排液量准确度为±3%。

图31b所示的液压传动隔膜泵，在液压系统中工作的活塞，通过液体挤压隔膜。由于通过液体传递，使得隔膜两边的压力相同，因此，其受力情况良好，行程体积完全由液压活塞确定，其排液量准确度为±1%。

计量泵用于需要输送一定液量的场合，输送的液体可以是强腐蚀性、高粘度、易燃、有毒或者是悬浮液、熔融液、放射性料液、液化气或液态金属。液体温度可以低至深冷范围或高达1000℃，流量能从几ml/h到十几m^3/h，压力可高达几十MPa。计量泵的排出液量除可以通过传动机构上的调节装置手动调节外，还可通过改变传动机构的行程数进行调节，通常是通过改变驱动机械的转速来实现的。计量泵的排出液量可以通过转数发送器远距离传送，由显示仪表显示、累积。

为了保证计量泵的正常使用，须保证计量泵正常运转时的NPSH（最小净正吸入压头）。通常泵制造厂将给出这一值，因此用户在安装前应对安装场合泵的管路系统进行计算，以使NPSH得到满足。此外，在计量泵出口装有截止阀时，应在截止阀前安装安全阀，以免计量泵出口堵塞造成过高的压力而损坏泵体或使管道破裂。

17. 固体流量检测

固体粉粒物料流量检测，通常采用冲量式流量计和皮带秤。

17.1. 冲量式流量计

冲量式流量计是利用动量原理测量自由下落的固体介质的流量，其原理如图32所示。

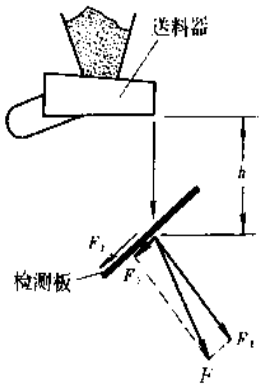


图32 冲量式流量计

在冲量式流量计中，当被测介质以一定高度h自由下降作用在检测板上时，产生一冲力F，F可以分解成垂直于检测板的分力F_1和平行于检测板的分力F_2。F_1和F_2又可分解成水平和垂直分力，其中水平分力分别为F_{1H}和F_{2H}。此外，在考虑固体粉粒物料在检测板上有滞留现象时，粉粒落到检测板回跳后，沿板面流下。在检测板上滞留的粉粒质量只作用于垂直方向，不包括水平分力，只有流动粉粒与检测板之间所产生的摩擦力F_f存在水平方向分力F_{fH}。因此水平方向合力F_H等于F_{1H}、F_{2H}和F_{fH}之和。F_H与被测介质的质量流量q_m成正比，存在下列关系：

$$F_H=\left(\frac{A-B}{2}\sqrt{2gh}\sin2\theta-\mu g\frac{l}{v}\cos^2\theta\right)q_m$$

式中 A，B——分别为与固体介质冲击速度和回弹速度有关的系数；

g——重力加速度；

h——固体介质下落高度；

θ——检测板与水平方向的夹角；

μ——摩擦系数；

v——在检测板上流动的固体粉粒的平均速

度；

l——检测板上固体粉粒的流动长度；

q_m——物料的质量流量，kg/s。

在流量计的结构和被测介质确定之后，上式中各参数均为定值，因此通过测量水平方向的合力 F_H 可以测得被测介质的质量流量。在冲量式流量计中，F_H 通过力矩平衡式或位移式变送器转换成相应的标准统一信号或位移信号，以供流量显示、累积和调节。

冲量式流量计结构简单，可在全密封的状态下进行连续测量。它用于粉粒固体物料(从亚微细粒到拳头大的块状物)、浆料、定型固体的质量流量测量。测量范围为0～5kg/h至0～10000t/h，测量准确度为±0.2～±2%。

17.2. 皮带秤

皮带秤通过测量皮带的运行速度和单位长度皮带上物料的质量来测量质量流量，其原理如图33所示。

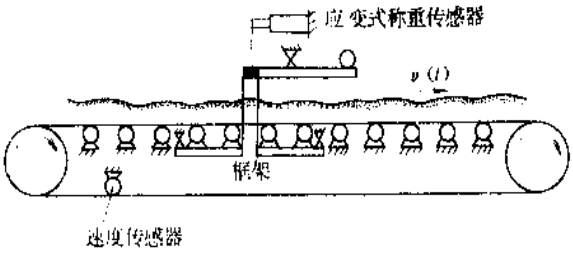


图33 皮带秤

输送皮带由驱动轮拖动，沿着一定方向运动。在皮带下设置了若干组转动灵活的托辊，以保证皮带运行平直，能承受被输送物料的压力。称重传感器也装在皮带的下面用于感受一段皮带（称为有效称量段）上的物料重力，即测量单位长度皮带上的物料质量；皮带的运动速度由速度传感器测量。称重传感器和速度传感器的输出信号经电子电路处理并进行相乘运算，便得到物料的质量流量，即：

$$q_m=\frac{m}{L}v$$

式中 L——有效称量段的长度，m；

m——有效称量段上的物料质量，kg；

v——皮带的运行速度，m/s；

q_m——物料的质量流量，kg/s。

皮带秤可用于各种固体或粉状散装物料的质量流量测量，特别适合于物料输送量比较大的场合，最大可达500t/h，测量准确度为±0.25～±2%。但皮带的张力和环境温度变化以及皮带跑偏都会影响测量准确性。

18. 多相流的流量检测

所谓多相流是指同时存在两种或多种形态物质的流动，如汽-液两相流、汽-固两相流、汽-液-固三相流等。多相流动是一个复杂的多变量随机过程，相与相之间存在多变的相界面和相对速度，同时相分界面的形状和在多相流中的分布情况随着流动过程随时在变化。因此，多相流的流量检测要比单相流困难得多。

多相流的流量检测，大致上有如下几种方法。

(1) 将成熟的单相流检测技术应用于多相流的流量检测 这是一个受到各国普遍重视的研究方向。严格地说，要测知多相流量，必须测知各相的分相含率和分相速度。但实际应用中，工业管流通常多以均相流模型来处理，而其平均密度又可由分相含率计算求得，因此许多测量单相流量的方法，经修正后可应用于测量多相流量。已经采用的方法按原理分类如下。

a. 节流法 基于两相流通过节流元件时产生的两相压差与两相流量或两相压差与单相压差间关系的测量模型而得到两相流量。如用孔板或双孔板测量气液两相流量，用长喉颈文丘里管测量气固两相流量等。

b. 速度法 基于测量两相混合物的流速和平均密度或分相含率来得到两相流量。用于测量两相混合物流速的速度式流量计有弯管式流量计、皮托管、涡轮流量计、电磁流量计、热式流量计、热线风速仪和超声波流量计等[3,4]。用来测量平均密度或分相含率的方法有称重法、水静压力测量、超声波法、电导法、光学法、电容法、射线衰弱法和电阻抗法等[3,4]。

c. 容积法 利用一定容积的两相混合物，其压力、体积和温度间热力学关系测量两相流量。

d. 质量流量法 利用科里奥利力式质量流量计、角动量式涡轮流量计测量两相流量。

(2) 利用现代科学发展的新技术测量多相流量 采用的新技术有相关技术、流动成像技术、模糊理论、神经网络理论、激光多普勒技术、核磁共振技术、脉冲电子示踪技术等。其中有的取得了较大的进展，如根据相关式流量测量技术研制的相关式流量计，在一些工业多相流的测量系统得到了比较成功的应用。

(3) 运用过程辨识理论与技术和应用统计的方法测量多相流量 对多相流进行参数估计，求取多相流量。例如通过测量汽相流量和汽固两相流管道上两点间的差压，通过过程辨识理论，求得固相流量，从而避免了对复杂的两相流的直接测量。

由于多相流的复杂性，目前用于多相流量测量的仪表真正在工业上应用的还不多，在各国都仍然处在探索研究阶段。

19. 其他流量计

19.1. 相关检测

这一方法是利用流体流动时产生的随机噪声信号测

量流体流速，其构成如图34所示。

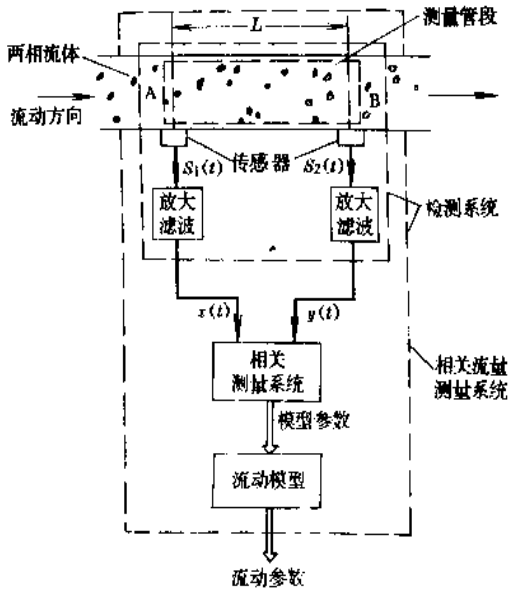


图34 相关流量测量泵系统的构成框图

沿管道轴线相距为L的二个截面A和B处，安装两个相同特性的传感器(可以是光学、电学或声学传感器等)。当被测流体在管道中流动时，流体内部自然发生随机噪声现象，如温度、速度的变化，单相流体湍流"漩涡"的不断产生和衰减、两相流体中分散相空间分布的随机变化等等，被两个传感器分别检测到为$S_1(t)$、$S_2(t)$，通过放大滤波转换电路，分别得到与被测流体流动状况有关的两个彼此基本相似的流动噪声信号$x(t)$和$y(t)$，如图35a所示。$x(t)$和$y(t)$在时间上相差τ_0。

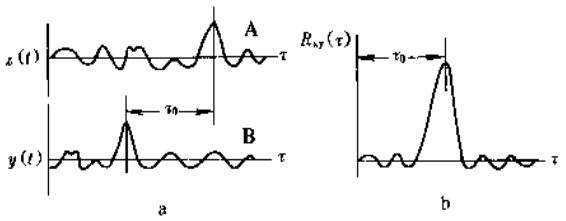


图35 相关流量测量原理图

将信号$x(t)$和$y(t)$作相关运算：

$$R_{xy}(\tau)=\lim_{T\to\infty}\frac{1}{T}\int_0^T y(t)x(t-\tau)dt$$

相关函数$R_{xy}(\tau)$图形的峰值位置τ_0就是二个信号之间滞后时间τ_0的量度(图35b)，它等于被测流体由A处到B处的渡越时间，因此可以求得相关速度v_0。在一定条件下，v_0等于被测流体的平均速度v，即为：

$$v=\frac{L}{\tau_0}$$

式中 L——A、B传感器的安装间距；

τ_0——渡越时间。

即被测流体的流量q_V为：

$$q_V=\frac{\pi D^2 L}{4\tau_0}$$

式中 D——流体管道直径；

其他符号同前。

除了利用流体本身产生的流动噪声之外，也可以采用注入标记信号的方法，通过相关法处理求得渡越时间。

相关法测量流量具有流体适应面广，可以是气体、液体、两相流体、浆液等，管道内无阻碍物，压力损失小等特点。随着电子技术和计算机技术的发展，相关检测将更广泛地应用于流量测量。

19.2. 核磁共振检测

这种方法是利用核磁共振现象实现流量测量，其原理如图36所示。

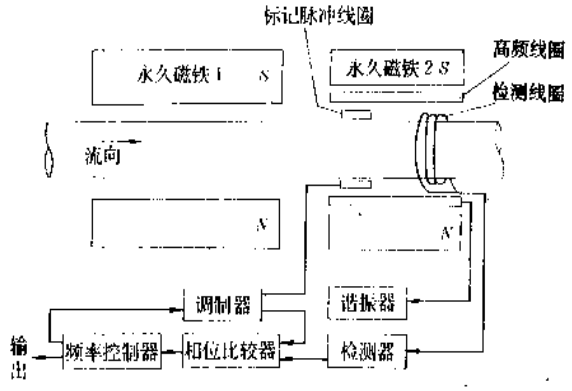


图36 核磁共振流量计

在非导磁测量导管的外面，沿流体流动方向依次装有永久磁铁1，标记脉冲线圈和检测线圈。标记脉冲线圈由调制器提供脉冲电源，其角频率为ω_T，可由频率控制器调节。标记脉冲线圈和检测线圈的外部装有永久磁铁2和高频线圈(后者由高频振荡器供电)，用以使管段中的流体产生核磁共振现象。

在流体沿测量导管流动时，先进入永久磁铁1产生的磁场受到磁化，然后进入永久磁铁2和高频线圈的磁场，产生核磁共振现象。继而通过标记线圈，在该线圈通电瞬间，使线圈中的这一部分流体具有不同的磁感应强度，这一部分流体即作为标记。当它流过检测线圈时，被检测出。由于标记脉冲线圈与检测线圈之间有一固定距

离 L，因此检测线圈检测出的信号与标记脉冲线圈发出的信号之间存在相位差 θ。这一相位差 θ 由相位比较器得到，并传送到频率控制器。频率控制器根据 θ 的大小调节调制器发出脉冲的频率 ω_T，使得 θ 在不同的流速下保持不变。因此脉冲频率 ω_T 与流速 v 有关，它们之间存在下列关系：

$$v=\frac{L}{\theta}\omega_T$$

由于 L 和 θ 为定值，因此只要测出脉冲频率 ω_T，便可求得流速，进而可求得被测流体的流量。

核磁共振流量计具有无可动部件，其测量准确度不受流体温度、压力、粘度等影响的特点，可用于各种流体的流量测量。但被测流体中必须含有易产生核磁共振现象的氢原子或氟原子。

19.3. 离子流量计

离子流量计是利用放射性同位素的射线使气体电离，并以此电离气体作为标记实现流量测量。其原理如图37所示。

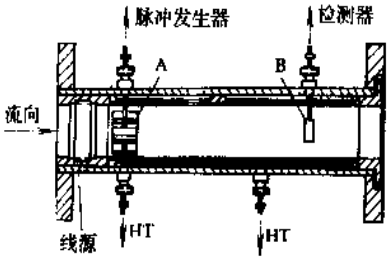


图37 离子流量计

在测量导管上装有镱90/钇90射线源和A、B两个电极。A电极上加脉冲高电压，B电极上加直流电压。被测流体流入测量导管时，射线源的射线使气体电离。在A电极上加有脉冲高压瞬时，靠近A电极的一部分电离气体中的离子被A电极收集。这一部分缺乏离子的气体到达B电极时，将使流过B电极的电流急剧减小。这样只要测出在A电极上加脉冲电压的时刻到B电极电流减小的时刻之间的时间差 Δt，便可求得气体的流速，进而求得气体流量。气体的流量 q_V 为：

$$q_V=A\cdot\frac{L}{\Delta t}$$

式中 A ——管道截面积，m^2；

L ——A、B电极之间的距离，m；

Δt ——时间差，s。

参考文献

[1] 刘欣荣编著，《流量计》，第二版，水利出版社，北京，1990年。

[2] 川田裕郎、小宫勤一、山崎弘郎编著，罗素等译，《流量测量手册》，计量出版社，北京，1982年.

[3] 李海青等编著，《两相流参数检测及应用》，浙江大学出版社，杭州，1991年.

[4] 林宗虎编著，《气液固多相流测量》，中国计量出版社，北京，1988年。

基本参考文献

1. Roger, C. B. (ed.), *Measurement and Control, Flowmeasurement Special Issue*, 6～79, June, 1986.
2. Belag, Liptak, Kriszta Venczel, "Instrument Engineers Handbook", Revised Edition, pp. 44～178, Chilton Book Company, Radnor, Pa, 1982.
3. R. W. 米勒编著，孙延祚译，《流量测量工程手册》，机械工业出版社，北京，1990年.
4. 范玉久主编，《化工测量及仪表》，化学工业出版社，北京，1981年。

liutaihua

流态化 Fluidization

金 涌 清华大学化学工程系
俞芷青 清华大学化学工程系
白丁荣 清华大学化学工程系
梁五更 清华大学化学工程系

1. 液-固流态化 …… 662
1.1. 临界流化速度与终端速度 …… 662
1.2. 散式流态化与聚式流态化 …… 663
1.3. 液-固流态化的操作区域 …… 663
1.4. Zaki公式与广义流态化 …… 664
2. 气-固流态化 …… 664
2.1. 基本流型 …… 664
2.1.1. 基本流型与相图 …… 664
2.1.2. 颗粒分类及其与流态化性能的关系 …… 666
2.2. 传统密相流态化 …… 667
2.2.1. 鼓泡流态化起始速度 …… 667
2.2.2. 湍动流态化的起始速度 …… 667
2.2.3. 气固两相流动的基本特征 …… 668
2.2.4. 床层膨胀 …… 670
2.2.5. 气固混合、扩散与相间交换 …… 670
2.2.6. 颗粒与气体间的传热和传质 …… 671
2.2.7. 床层与表面间的传热 …… 671
2.2.8. 流化床反应器数学模型 …… 673
2.3. 循环流态化 …… 673
2.3.1. 循环流态化的特征及其定义 …… 673
2.3.2. 循环流态化操作区域 …… 674
2.3.3. 循环流态化气固流动行为 …… 675
2.3.4. 循环流态化气、固混合 …… 677
2.3.5. 循环流态化床层与表面间的传热 …… 678
2.4. 气-固流态化装置的设计 …… 679
2.4.1. 气-固流态化装置的选型 …… 679
2.4.2. 气-固流化床气体分布器和其控制区 …… 681
2.4.3. 气-固流化床密相区内流化质量的改善 …… 682
3. 气-液-固三相流态化 …… 683
3.1. 三相流化床的分类及流型划分 …… 683
3.2. 三相流化床中的流体力学行为 …… 685
3.2.1. 相含率 …… 685
3.2.2. 三相流化床中的质量传递 …… 687
3.2.3. 三相流化床中的热量传递 …… 687
3.2.4. 三相流化床中的返混 …… 688
4. 应用 …… 689
4.1. 液-固流态化 …… 691
4.2. 气-固流化床 …… 692
4.3. 三相流化床 …… 693
4.4. 流态化的优缺点 …… 695
4.4.1. 流态化的优点 …… 695
4.4.2. 流态化的缺点 …… 695
参考文献 …… 695

流态化泛指固体散状物料与流体作相对运动时的一种存在方式。当流体流经一个固体颗粒层时的流体速度超过某一临界层时，颗粒层可被流体悬浮，这种流、固接触形式称为流化床操作，流态化就是研究这种操作的基础技术学科。

流态化技术研究领域是为了进行颗粒物料的物理化学操作过程设计的需要而确定的，由于这类操作过程涉及流体和固体的物性、操作条件和设备结构的差异，使得过程十分复杂，其重点包括多相流体力学、体系的热量和质量传递过程和装置结构特征三个方面。

人类社会在很久以前已接触了流态化操作，中国明代宋应星著的《天工开物》(1637年)中的淘金法，是最早有关工程应用的记载。

流态化技术首次在现代工业上的重要应用，是Fritz

Winkler将其用于粉煤气化，此法1922年获得专利，当时的煤气发生炉已有较大规模（炉高13m，截面积12m²）。1927年德国又开发了以褐煤生产机动车燃料油的Bergin-Pier气-液-固三相流化床技术，并达到445.2m³/d（2800bbl/d）的规模。1942年在美国建成第一套石油催化裂化流化床反应器，处理能力为1700t/d，至今仍是最有价值的工业流化床反应器应用领域之一。

中国流态化技术的工程应用始于50年代，1955年南京永利宁厂沸腾炉焙烧黄铁矿，1957年葫芦岛硫酸厂焙烧锌精矿及稍后的萘氧化生产苯酐等是最早使用流化床的工程实例。截至90年代，在化工、炼油、冶金、能源、核能、材料、轻工、生化、机械、环保等各领域中都已将流态化技术广泛用于其生产和科研过程。

鉴于参与流态化介质的不同，一般将流态化分为液-固流态化、气-固流态化和气-液-固三相流态化三类。

1. 液-固流态化

1.1. 临界流化速度与终端速度

流体缓慢流经固体颗粒层时，若颗粒层支撑于多孔板上静止不动，称为固定床操作；若颗粒层在重力作用下可从床层底部连续引出，并从顶部连续引入时，称为移动床操作。当流体速度增加并超过某一临界值后，颗粒层可被悬浮的操作则为流态化。

液-固流态化具有操作状态平稳的特点，图1是理想流化床的压降与床层空隙率随流体表观速度的变化关系，它与液-固流态化的实验结果十分接近。

图1的AB段表明，流速较低时，压降随流速上升呈幂函数关系增加，相应的A′B′段说明颗粒床层处于静止不动状，即固定床阶段，床层空隙率保持为常数ε_0。当流速上升到B点时床层压降与床内颗粒重量相当，此时床层开始膨胀，空隙率ε随流速上升而加大，颗粒受流体的曳力和重力作用呈悬浮状态，床层具有流体流动的性能，即流化床阶段。B点的流速称为临界流化速度或最小流化速度，以U_{mf}表示。

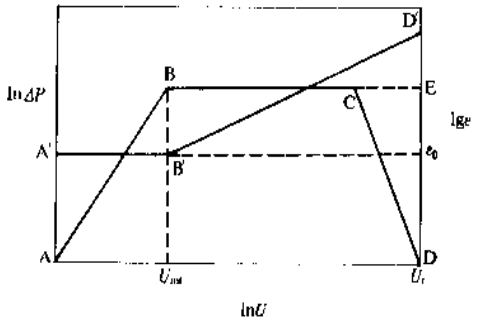


图1 理想流化床的压降与床层空隙率与流速的变化关系

从B点继续增加流速，床层压降保持不变，但床层因发生膨胀导致空隙率由常数ε_0改为随流速持续增大，如图中B′D′。床层高度由固定床的L_0（静床高）上升为L（动床高）。若流速继续加大直到动床高等于设备高（如图中C点），再增加流速则颗粒、流体将由容器顶部溢出，导致床层压降沿CD下降。假设容器高度为无限大，则可使单个颗粒悬浮于无穷大的空间，此时空隙率$\varepsilon=1$，而床层压降仍保持为定值（如图中CE），相应的流速基本上等于单个颗粒在所使用的流化介质中的自由沉降速度U_t（即图中D′）。表1列出了临界流化速度的实验关联式。

表1 临界流化速度的关联式

作者	关联式	适用范围	文献	公式号
Ergen	$Ar=150\frac{1-\varepsilon_{mf}}{\varepsilon_{mf}^3\phi_p^2}Re_{mf}+1.75\frac{Re_{mf}^2}{\varepsilon_{mf}^3\phi_p}$		[1]	(1)
Todes	$Re_{mf}=\frac{Ar}{150\frac{1-\varepsilon_{mf}}{\varepsilon_{mf}^2}+\left(\frac{1.75Ar}{\varepsilon_{mf}^3}\right)^{0.5}}$ 若$\varepsilon_{mf}=0.4$，则$Re_{mf}=\frac{Ar}{1400+5.22\sqrt{Ar}}$		[2]	(2)
Wen and Yu	$Re_{mf}=(33.7^2+0.0408Ar)^{0.5}-33.7$	设$\frac{1}{\phi_p\varepsilon_{mf}^2}\approx14$ $\frac{1-\varepsilon_{mf}}{\phi_p^2\varepsilon_{mf}^3}\approx11$	[3]	(3)
Geldart and Abrahamsen	$G_{mf}=\frac{9\times10^{-4}[\rho_f(\rho_s-\rho_f)]^{0.934}g^{0.934}d_p^{1.5}}{\mu^{0.87}}$	$d_p<100\mu m$	[4]	(4)

式中 Ar——阿基米德数；Re——雷诺数；Re_{mf}——临界状态时的雷诺数；ε_{mf}——临界流态化时空隙率；G_{mf}——临界流态化时气体量，m³/s；ρ_f、ρ_s——分别为流体和固体密度，kg/m³；μ——流体粘度，Pa·s；d_p——颗粒直径，μm；g——重力加速度，m/s²。

当流体空床线速较低，不足以把单个颗粒悬浮于流体中时，若床内存在的为一颗粒群体，由于其它颗粒的存在，粒隙间流速较高，流体对颗粒层的曳力大大增加，致使颗粒群向上悬浮，在重力与曳力的作用下，颗粒群在床内作无规运动，称为经典流态化，其特征如下。

(1) 颗粒层可以在远低于单个颗粒在无界空间的悬浮速度下，处于悬浮状态。

(2) 颗粒层在较大的流体速度范围内可稳定地处于悬浮状态。提高流体速度时，颗粒层膨胀加大，颗粒的曳力与重力仍保持平衡状态，颗粒一般不易以单颗粒形式夹带出床层。

(3) 悬浮层中的各个颗粒作相对独立的随机运动，为颗粒参与物理化学过程，创造了一个良好的接触环境。

流化床层中所用颗粒的自由沉降速度（终端速度）U_t，直接影响到流化床中的颗粒扬析，特别是在高流速下操作时，大量颗粒随流体由设备中溢出，将影响经典流化床的正常操作。

颗粒终端速度的计算，可根据流体对单一颗粒的曳力等于颗粒的浮重(重力与浮力之差)的关系式求出，即：

$$U_t=\left[\frac{4}{3}\cdot\frac{g\,d_p(\rho_s-\rho_f)}{C_D\cdot\rho_f}\right]^{1/2} \tag{5}$$

式中　C_D——曳力系数（雷诺准数的函数）；

U_t——颗粒终端速度，m/s；

其他符号同表 1。

球形颗粒 C_D 与 Re_t（以 U_t 计算的雷诺数）的关系，可分为三个区域：

a. 滞流区　$Re_t<2$

$$C_D=\frac{24}{Re_t} \tag{6}$$

b. 过渡区　$Re_t=2\sim500$

$$C_D=\frac{18.5}{Re_t^{0.6}} \tag{7}$$

c. 湍流区　$Re_t=500\sim150000$

$$C_D\simeq0.44 \tag{8}$$

将曳力系数 C_D 与雷诺数在不同区域的关系代入(1)式，即可得出球形颗粒终端速度的计算式，非球形颗粒需考虑其形状系数予以修正。

当 $Re_t<2$　$U_t=\dfrac{g(\rho_s-\rho_f)d_p^2}{18\mu}$　(9)

当 $Re_t=2\sim500$　$U_t=0.153\dfrac{g^{0.71}d_p^{1.14}(\rho_s-\rho_f)^{0.7}}{\rho_f^{0.29}\mu^{0.43}}$　(10)

当 $Re_t=500\sim150000$　$U_t=1.74\dfrac{[gd_p(\rho_s-\rho_f)]^{0.5}}{\rho_f}$　(11)

表 2 列出了球形颗粒曳力系数的平均值。

表 2　球形颗粒曳力系数[1]

Re_t	C_D	Re_t	C_D	Re_t	C_D	Re_t	C_D
0.1	240.0	7	54	500	0.55	30000	0.47
0.2	120.0	10	41	700	0.50	50000	0.49
0.3	80.0	20	2.55	1000	0.46	70000	0.50
0.5	49.5	30	2.00	2000	0.42	100000	0.48
0.7	36.5	50	1.50	3000	0.40	200000	0.42
1	26.5	70	1.27	5000	0.385	300000	0.20
2	14.4	100	1.07	7000	0.390	400000	0.084
3	10.4	200	0.77	10000	0.405	600000	0.10
5	6.9	300	0.65	20000	0.45	1000000	0.13

1.2. 散式流态化与聚式流态化

根据流态化特性的分类方法，一般区分为散式流态化与聚式流态化。前者以平稳的液-固流态化为典型实例。后者通常见于气-固流化体系，两者的差别主要归因于流体的密度，或颗粒与流体之间的密度差 $(\rho_s-\rho_f)$。但对于高颗粒密度的液固流化或高压气固流化体系，则需确切的散式流态化与聚式流态化的定量判别标准。Wilhelm 与郭慕荪[2]最早提出了以临界流化的弗劳德数 (Fr_{mf}) 作为判别依据：

$$Fr_{mf}=\frac{U_{mf}^2}{d_p g} \tag{12}$$

$Fr_{mf}<0.13$　平稳或散式流态化

$Fr_{mf}>1.3$　鼓泡或聚式流态化

随后，Romero[3]等建议用以下四个无量纲数群的乘积作为两种流态化类型的判据：

$$(Fr_{mf})(Re_{mf})\left(\frac{\rho_s-\rho_f}{\rho_f}\right)\left(\frac{L_{mf}}{D_t}\right)<100\quad\text{散式流态化}$$
$$(Fr_{mf})(Re_{mf})\left(\frac{\rho_s-\rho_f}{\rho_f}\right)\left(\frac{L_{mf}}{D_t}\right)>100\quad\text{聚式流态化} \tag{13}$$

式中　D_t—床层直径，m，L_{mf}—临界时床层高度，m。

散式流态化大致与理想状态相同，具有以下特征。

(1) 有明显清晰的流化点和临界流化速度；

(2) 流态化状态下的床层压降为常数；

(3) 流化床层具有稳定的上界面；

(4) 流化床层内的空隙率均匀，不因床层的位置而变化。

在散式流态化状况下，床内无气泡（液泡）存在，颗粒与流体形成均匀分布的状态，空隙率在床内轴、径向分布较均匀，良好的流化性能提供了较好的传递与化学反应特性。

1.3. 液-固流态化的操作区域

液-固流化床中，随着流速的逐步提高，颗粒和流体的相对流动状态将经历固定床、流化床、输送床三个阶

段。根据颗粒在床层中的运动状态，通常可作出下列分类。

(1) 体系中无颗粒定向移动

a. 固定床 颗粒在床层中的位置不随时间而变。

b. 经典流化床 颗粒悬浮在流体中作无规则运动。

(2) 单颗粒与颗粒群的受阻沉降 固体颗粒作宏观有序的向下运动，但流体呈静止状态。

(3) 体系中有连续的颗粒和流体定向移动

a. 流体和颗粒同时向上运动；

b. 流体和颗粒同时向下运动；

c. 流体和颗粒逆向运动，流体作向上运动。

Grace[5]针对传统散式流态化操作区域，提出无量纲速度，无量纲粒径的概念，图2为Grace发表的液-固两相传统流态化操作区域图。他将传统液-固流化床的影响因素归纳为：

$$\varepsilon=f(\rho_f,g,\Delta\rho,\mu,d_p,U) \tag{14}$$

经无量纲化处理为：

$$\varepsilon=F(d_p^*,U^*,\Delta\rho/\rho_f) \tag{15}$$

其中

$$d_p^*=d_p(\rho_f\cdot g\cdot\Delta\rho/\mu^2)^{1/2} \tag{16}$$

$$U^*=U\cdot\left(\frac{\rho_f^2}{\mu\Delta\rho}\right)^{1/3} \tag{17}$$

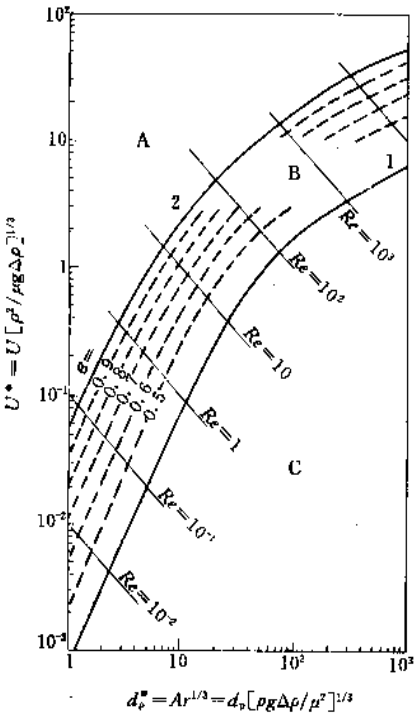


图2 散式流态化操作区域

A—输送区；B—散式流态化区；C—固定床区；

1—最小流化速度；2—终端沉降速度

两相流中常用的无量纲数群与d_p^*与U^*关系为：

$$Ar=\rho_f\Delta\rho g d_p^3/\mu^2=(d_p^*)^3 \tag{18}$$

$$Re=\frac{\rho_f d_p U}{\mu}=d_p^* U^* \tag{19}$$

$$Fr=\rho_f U^2/(\Delta\rho g d_p)=(U^*)^2/d_p^* \tag{20}$$

由图2可以看出，介于最小流化速度U_{mf}线和终端沉降速度U_t线间的区域，为散式流态化的可操作区。有关散式流化的研究还表明：

对于细颗粒（$Re_p<0.4$）

$$U_t/U_{mf}=91.6 \tag{21}$$

对于粗颗粒（$Re_p>1000$）

$$U_t/U_{mf}=8.72 \tag{22}$$

Re_p为颗粒雷诺数，$=\dfrac{d_p\cdot\rho_g\cdot U_t}{\mu}$

可见在散式流态化操作中小颗粒的操作弹性要比大颗粒高得多。在聚式流化操作中，由于有气泡的出现，情况就变得更加复杂了。

1.4. Zaki公式与广义流态化

在经典流态化的基础上，进一步提高操作速度，在悬浮状态下的颗粒大量随流体从床内引出和引入的状态下操作，称为广义流态化。这时颗粒与流体可以并流上行、并流下行，或作逆流运动。在物理和化学工业过程中，当颗粒作为产物、已失活催化剂或惰性热载体需要不断移出和引入时，广义流态化为其提供了理想的操作状态。

Richardson-Zaki于1954年提出以下经验关联式[6]，描述液-固液化系统中终端速度U_t及表观速度U与床层空隙率的关系：

$$U/U_t=\varepsilon^n \tag{23}$$

式中n为Re_t的函数，即：

$Re_t<0.2$ $n=4.65$

$Re_t=0.2\sim1$ $n=4.4Re_t^{-0.03}$

$Re_t=1\sim500$ $n=4.4Re_t^{-0.1}$

$Re_t>500$ $n=2.4$

Zaki公式不但可以用于计算传统液-固流态化条件下，操作速度与床层空隙率的关系，而且把操作液速U，用液、固相对速度（U_l-U_s）代替时，也可用于计算广义流态化操作条件下的床层空隙率。这一预测方法简单方便，但对于较大直径的流化床将会有一定误差[7]。

2. 气-固流态化

2.1. 基本流型

2.1.1. 基本流型与相图

气-固流态化在工业中具有最广泛的应用领域，是处

理气-固相催化及非催化反应的一种重要设备。由于操作条件，气、固物性以及设备结构条件的不同，气固两相的流动状态可能产生很大的差异，这对反应器内气-固接触、传热、传质都会带来极其重要的影响并直接关系到流化床反应器的生产能力以及反应产物的收率和选择性。

Yerushaimi[8]等采用床层颗粒浓度与气固之间滑动速度的相对关系，描述了气-固流动体系的操作特性，得到的气-固流化系统的相图如图3所示。由a图可见，对垂直气-固流动系统，随着气速不断提高，气固两相可逐次出现鼓泡流态化、湍动流态化、快速流态化及稀相输送等流动形式。其中鼓泡流态化、湍动流态化为有气泡接触，而快速流态化、稀相输送则为无气泡接触形式；b图则显示各种流动形式采用的床型。李佑楚、郭慕荪也对气-固流动体系作了大致相近的划分[9]。(a图中除左侧一条线采用左侧纵座标外，其他曲线均采用右侧纵座标)。

在实际的垂直气-固流动系统中，散式流态化区域仅在使用细颗粒时出现。而对粗颗粒，当床层达到最小流化状态时，气泡随之出现，并不存在散式流态化区域。当床层高/径比较大或采用粗重颗粒时，床内往往产生节涌或喧塞等现象，而当操作气速较高，颗粒循环速率较小时，气固流动体系可能发生由湍动流化直接向稀相气力输送的直接过渡，图4描述了垂直气固流动系统中基本流型及其变化[10]。

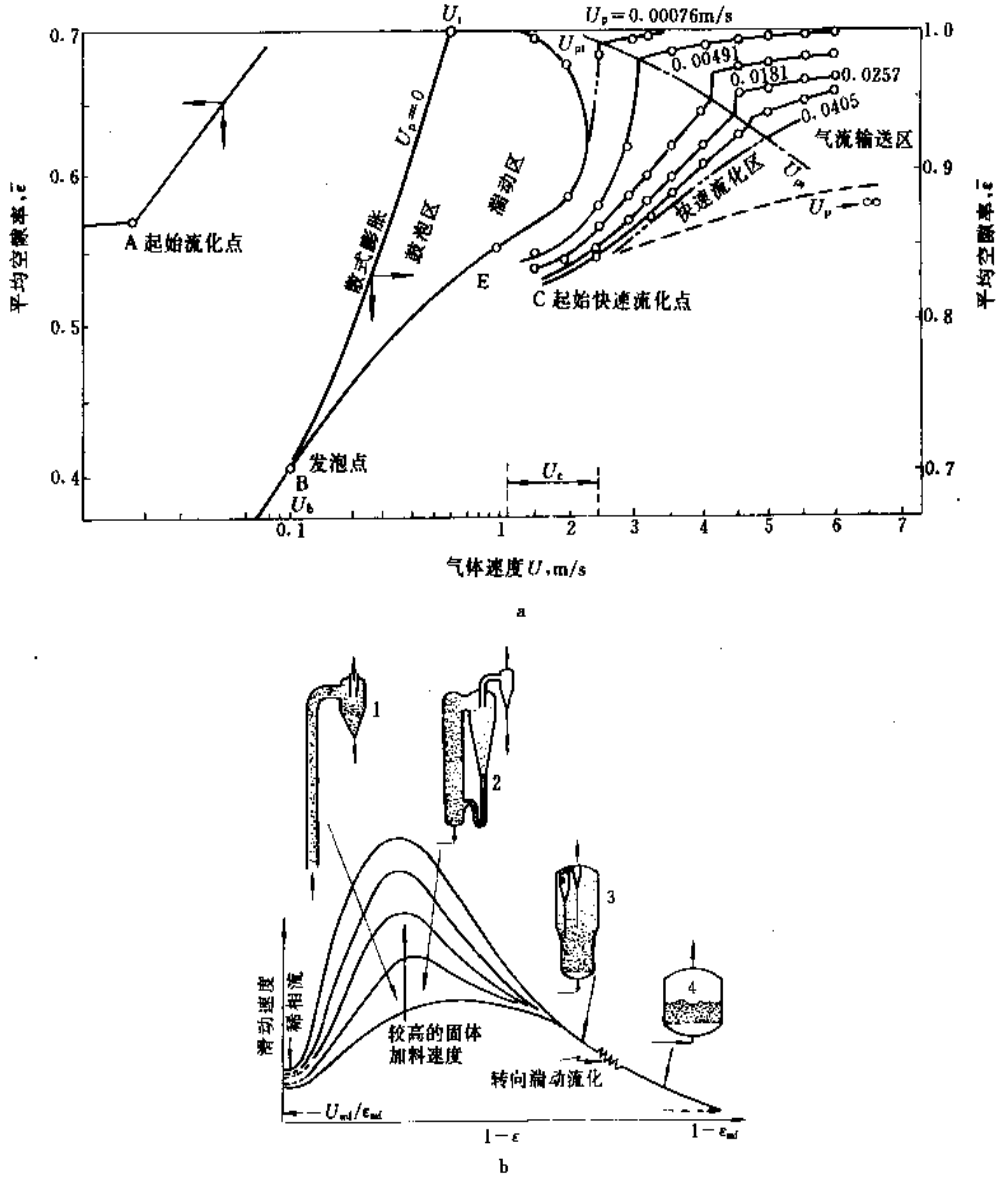


图3 气-固流态化相图

1—提升器反应器；2—快速流化床；3—湍动床；4—鼓泡床

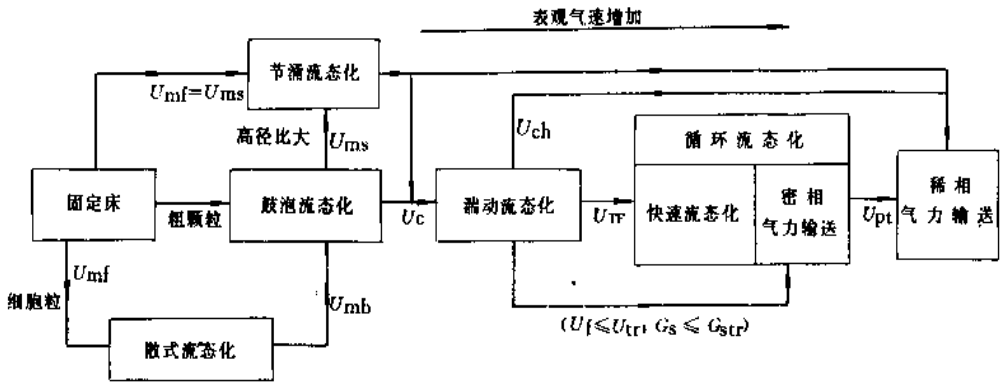


图 4 垂直气-固流动系统的基本流型及变化

U_{ms}—临界喷动速度，m/s；U_{mb}—临界鼓泡速度，m/s；U_{ch}—壅塞速度，m/s；

U_c—湍动流态化起始速度，m/s；U_{TF}—湍动流态化的快速流态化转变速度，m/s；U_{tr}—最小循环流态化速度，m/s；

U_{pt}—稀相输送转变速度，m/s；U_f—流体表观速度，m/s；G_s—颗粒循环速率，kg/m²·s；G_{str}—最小循环流态化速率，kg/m²·s

2.1.2. 颗粒分类及其与流态化性能的关系

颗粒特性对流态化性能有极其重要的影响。早期，Kunii 和 Levenspiel[11]根据流化质量对粒度的依赖关系，将气-固流态化分为流动床（$d_p<0.8$mm，$U_g=0.1\sim5$ m/s）、搅动床（$d_p>0.25$mm，$U_g=1.5\sim12$m/s）以及喷动床（$d_p=2.5\sim6.4$mm，$U_g=0.3\sim1.8$m/s）三类。后来 Squires[12]等将气-固聚式流化床分为细颗粒床（也称流动床）及粗颗粒床（也称搅动床），其特点归纳于表 3。

表 3 细颗粒床与粗颗粒床的比较

特　性	细颗粒床	粗颗粒床
颗粒平均直径，μm	50～70	100～2000（大多为 400）
粒径分布范围，μm	5～100	50～5000
粒子形状	微球形	大部分是无定形
气速 U_g，cm/s	30～90	30～150
U_g/U_{mf}	50～200	3～10
L_{mf}，cm	50～500	50～150
L_{mf}/D_t	1～2	0.1～0.5
U_{mb}/U_{mf}	>1	
床层结构	稀、浓两相界面较模糊	床密度几乎恒定，稀、浓界面清晰
气泡行为	均匀，小气泡	大气泡，并在上升过程中不断长大
乳相行为	循环流	部分循环流
床层稳定性	不易产生节涌	易产生节涌
气固接触	良好（气相）	良好（固相）
其他	粒子不易粉化，设备磨损小	粒子易粉化，设备磨损大

根据大量实验结果的归纳与分析，Geldart[13]将颗粒按其流化性能分为四类，如图 5 所示，表 4 综合归纳了 A、B、C、D 四类颗粒的物性范围及其流化性能。

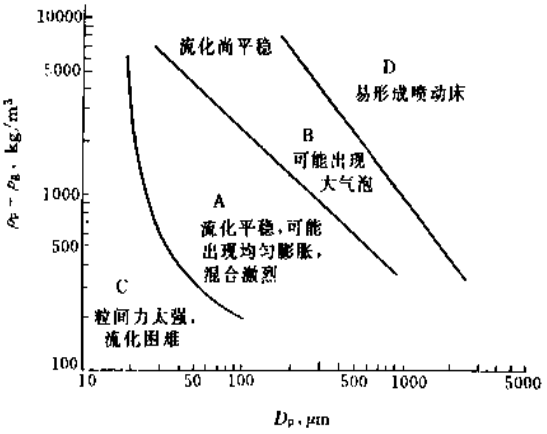


图 5 Geldart 颗粒分类图

为了定量地区分颗粒类别，可采用以下判别式：

A、B 颗粒的区分

$$(\rho_s-\rho_g)^{1.17}d_p=906000 \tag{24}$$

B、D 颗粒的区分

$$(\rho_s-\rho_g)d_p^2=10^9 \tag{25}$$

对 C 类颗粒，通常

$$Ar<0.2 \tag{26}$$

大量研究表明[14]，在流化床内设置内部构件，可以达到破碎气泡或限制气泡直径，改善气固两相接触及流化质量的目的，从而使颗粒流化性能发生根本变化，即在某些情况下，Geldart B 类颗粒可能表现出 A 类颗粒的流化特性[15]。

表4 Geldart颗粒分类的特点

项目	C	A	B	D
分类特征	粒间粘附力强，难于流化	充气性好，在产生气泡前密相均匀膨胀 $U_b>U_{mf}$ $U_{mb}/U_{mf}>1$	快速气泡，$U_{mb}/U_{mf}=1$ $U_b>\frac{U_{mf}}{\varepsilon_{mf}}$	慢气泡 $U_b<\frac{U_{mf}}{\varepsilon_{mf}}$ 喷动
颗粒尺寸，μm	<30	20～100	40～500	>600
颗粒密度，kg/m³		<1400	1400～4000	
流化性能				
沟流	严重	小	可忽略	可忽略
喷动能力	无	无	仅在床层表面	迅速喷动
气泡形状	沟流、无气泡	扁平、球盖形	缺口圆形	圆形
节涌形式	扁平	轴对称状	接近轴对称	近壁气节
密相流变性	高剪切力	表观粘度约0.1Pa·s	表观粘度约0.5Pa·s	表观粘度约1Pa·s
固体混合	非常小	高	中等	低
气体返混	非常小	高	中等	低
床层膨胀	低	高	中	中
塌落速度	—	慢	快	最快
粒径的影响	不清楚	明显	较小	不清楚
粒径分布的影响	不清楚	明显	可忽略	可产生离析

注：U_b—气泡上升速度，m/s。

表5 良好流化的颗粒特性

颗粒特性	最优值	主要优点	缺点	辅助改进措施
化学活性	表观接触时间3～30s	操作稳定、温度均匀	活性高，易在稀相产生过量反应，活性低，反应收率下降	采用惰性颗粒稀释，多层床
颗粒粒径分布	平均直径：50～70μm +80μm：5～20%(重量) −40μm：10～20%(重量) (对低活性催化剂颗粒) 20～40%(重量) (对高活性催化剂颗粒)	流化性能好，颗粒跑损及磨损小	大颗粒磨损大，若颗粒直径小于10μm，难于回收	加入内构件，多层床加水平构件
磨损	磨损速率<0.1～0.5%(重量)	避免催化剂损失，保持最优尺寸分布	磨损产生过细颗粒	降低分布器入口气速
颗粒形状	微球形	磨损率小	采用不规则、硬度高颗粒时磨损严重	加入内构件，掺混MS颗粒
颗粒密度	<2000～3000kg/m³	流化性能好太大	太大则易产生节涌，太轻则易磨损及带出	掺混低密度颗粒，加入内部构件

均匀大颗粒床层常常由于碰撞、喷射和腾涌而流化不好，若加入适量细粉作为“润滑剂”，常可大大改善流化质量。为了获得良好的流化质量，对一般的气固流化床反应器，理想的颗粒特性列于表5。

2.2. 传统密相流态化

2.2.1. 鼓泡流态化起始速度

鼓泡流态化起始速度U_{mb}是鼓泡流化床可操作气速的下限。对粗颗粒体系，$U_{mb}=U_{mf}$。对细颗粒体系，U_{mb}也是床层由散式流化向鼓泡流化的转变速度，U_{mb}/U_{mf}的大小表示了散式流态化区域的大小。

一般公认可用床层塌落实验法确定U_{mb}[16]，它克服了以往目测法的弊端[17]，表6列出U_{mb}的一些经验关联式。

2.2.2. 湍动流态化的起始速度

湍动流化床内气固两相流动的重要特征是床内气泡

破碎更新频率很大，气泡细小而密集，床层起伏剧烈程度较小。因此，湍动流态化的形成可通过检测床层压力波动、密度或气泡尺寸的变化得到证实和确定。

表6 U_{mb}的经验关联式

研究者	关 联 式	文献	公式号
Geldart	$U_{mb}=33d_p(\rho_f/\mu_f)^{0.1}$	[17]	(27)
Abrahamson 等	$U_{mb}=2.07\frac{d_p\rho_f^{0.06}}{\mu^{0.347}}e^{0.716F}$	[18]	(28)
王樟茂	$\frac{U_{mb}}{U_{mf}}=\frac{0.4579+1.1\times10^{-6}F_s d_p^{-2.2}}{d_p^{0.2}}$	[16]	(29)

式中 F ——小于44μm的粒子分率，%(重量)；

F_s ——小于平均粒径的粒子分率，%(重量)。

图6表示了典型的床层压力脉动幅度与操作气速的变化关系。从图中可见，在气速U_c时，压力波动达到最大，表明在流化床内存在的气泡聚并趋势与破碎趋势在此持平，此点标志着鼓泡流态化向湍动流态化的起始转变，U_c称湍动流态化起始速度。当气速大于U_c后，气泡破碎趋势将占主导地位，床层压力波动逐渐减小；至气速U_k时，压力波动趋于平稳，气速U_k称为湍动流态化充分转变速度，文献[15]评述了大量同类研究工作。

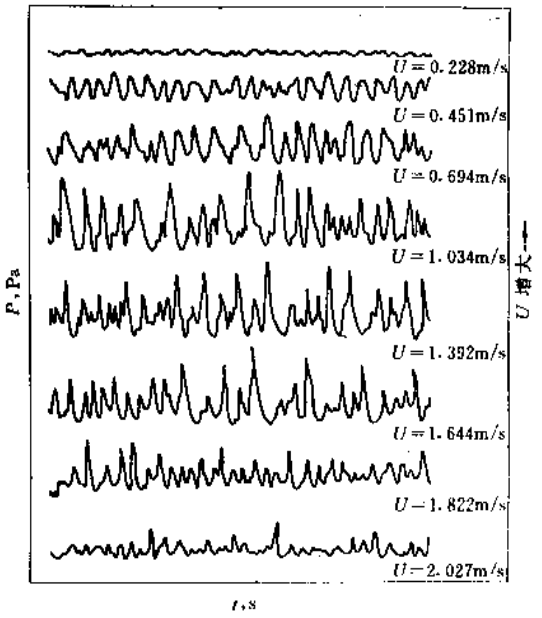


图6 某树脂反应的床层压力脉动幅度与时间和操作气速的变化关系

在广泛考察颗粒物性、床层结构(自由床及不同型式内构件)、床层直径、操作压力及温度等因素对流型的转变后，蔡平等人得到以下关联式[19]：

$$\frac{U_c}{\sqrt{gd_p}}=\left(\frac{\mu_0}{\mu}\right)^{0.2}\left[\left(\frac{KD_f}{d_p}\right)\left(\frac{\rho_s-\rho_g}{\rho_g}\right)\left(\frac{\rho_{g0}}{\rho_g}\right)\right]^{0.27} \quad (30)$$

式中 μ_0,ρ_{g0}——在20℃，101.3kPa状态下的μ,ρ_g；

KD_f ——表征床层几何结构的定性尺寸，其值为：

自由床 3.67×10^{-3}m

塔型内构件 3.42×10^{-4}m

管束内构件 2.32×10^{-3}m

上式经实验室及φ3m工业反应器数据校核，平均误差为5.5%，与有关文献发表数据相比也较为吻合，因而式(30)可作为A、B类颗粒U_c的普遍表达式。

由于受设备条件(如旋风分离器的效率)等因素的干扰，实验中较难确定速度U_k。Bi，X和Fan，L.S.对迄今文献发表的数据进行了综合分析[20]，提出了以下关联式：

$$\begin{aligned} Re_k&=0.674Ar^{0.650} \qquad Ar<125 \\ Re_k&=2.25Ar^{0.408} \qquad Ar>125 \end{aligned} \quad (31)$$

此外，$Ar=125$基本对应于Geldart，A、B类颗粒的分界线，Re_k为以U_k计算的雷诺数。

2.2.3. 气固两相流动的基本特征

在密相流化床内，气固两相流动的最基本特征是，大部分气体(按两相理论为超过U_{mf}(粗颗粒)或U_{mb}(细颗粒)的气体)以气泡形式通过床层，改变了气体通过系统的方式，使得床层可以在远远大于单颗粒带出速度下操作。同时气泡尾迹对颗粒的携带作用引起颗粒迅速而充分的混合，使得床内温度均匀并使床层与内浸表面(包括壁面)之间能够获得非常高的传热系数。但是大气泡也造成气体大量短路，使得其停留时间分布变宽，气固接触状况恶化。对气泡作用分析可知，在气固密相流化床中所追求的理想流型，不是气泡的消除，而是气泡的细小化、均匀化。

在鼓泡流化床内，气泡一般呈球盖形，其大小随气速的增加而增大，且在上升过程中不断聚并。

在湍动流化区域内，气泡处于不断地急剧合并和破碎的过程中，气泡外形不再具有典型的球盖形，平均尺寸减小且在床内径向与轴向分布基本保持稳定。充分发展了的湍动流化床其基本特征为：(a)床层流化较为平稳，压力波动幅度较小；(b)操作的流化数(U_f/U_{mf})高，生产负荷较大；(c)气泡直径几乎不再随气速而变，气泡小而密，沿床层轴向及径向，气泡平均尺寸基本恒定；(d)床层依然保持着高颗粒密度的乳相为连续相，气体为分散相的状态，床层颗粒浓度仍较高，传热系数较大；(e)由于气泡处于不断更新过程中，气固两相接触效率，两相交换系数均得到提高，气体短路情况也得到改善；

(f) 床层膨胀度较大，密相部分气体滞留量大，十分有利于气固非催化反应过程。

(1) 气泡及其行为

a. 气泡的结构　流化床中典型的气泡结构如图 7 所示，气泡实际上是密相流化床中具有低固体密度（约 0.2～1%）的区域。在气泡尾部，有一内凹区，由于压力比近旁稍低，粒子可被吸入并随气泡一起向上运动，这一区域称为尾涡。在气泡上升过程中，不断有一部分颗粒离开这一区域，另一部分颗粒又补充进来，这样就把床层下部的颗粒带上去而促进了全床颗粒的循环与混合。

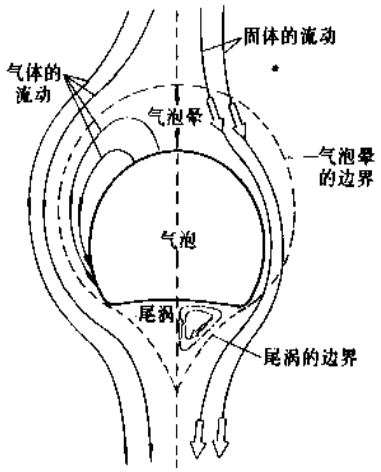


图 7　流化床中典型的气泡结构

研究表明，在气泡小、上升速度低于乳化相中气速时（即 $U_{br}<U_{mf}/\epsilon_{mf}$），称为慢速气泡，乳相中的气流可穿过气泡，作为方便的捷径而上流；而当气泡长大到其上升速度超过乳化相气速时，（即 $U_{br}>U_{mf}/\epsilon_{mf}$），从气泡顶部穿出的气体，可被快速上升的同一气泡尾涡吸入，形成上升气泡的气体从顶部逸出由尾涡吸入的环流运动。环流气体流经的区域称气泡晕层，晕层中的颗粒密度与乳相相同，是气泡中气体与颗粒进行接触反应的重要区域，气泡越大，上升速度越快，则晕层越薄，气泡中气体与颗粒接触恶化。尾涡体积分率 f_w 一般在 0.2～0.4 之间，如式 (32) 所示：

$$f_w=\frac{V_w}{V_w+V_b} \tag{32}$$

式中　V_w ——尾涡体积，m^3；

V_b ——气泡体积，m^3。

b. 气泡尺寸　在鼓泡流化床中，气体通过分布板，在某一射流区高度 H_j 处形成气泡，然后沿床层高度上升由于聚并而不断长大。表 7 列出了综合多组实验数据的关联式，表中：

$X=\chi+\chi_0$　χ_0 可按 Zenz[21]，陈沙鹏[22]的关联式计算。

$$\chi_0=20.5U_g^{-1.16} \tag{33}$$

式中　χ ——计算截面高度，mm；

χ_0 ——流化床初始气泡生成聚并区高度，mm；

X ——实际截面高度，mm；

U_g ——操作气速，m/s。

c. 气泡上升速度　单个气泡在流化床中的相对于乳化相的上升速度 U_{br} 一般可表示为：

$$U_{br}=0.711(gd_b)^{1/2} \tag{34}$$

在实际床层中，气泡的上升绝对速度 U_b 可用下式计算：

$$U_b=(U_g-U_{mf})+0.711(gd_b)^{1/2} \tag{35}$$

需要指出，由于在鼓泡床中存在气泡的交互影响，后一气泡对前一气泡的“追踪”以及床层固体的循环等作用，实测的气泡上升速度往往高于式 (35) 的预测值。此外，对细颗粒床，式 (35) 中的 U_{mf} 宜改为 U_{mb} 更为适当。

表 7　气泡沿床高长大的关联式

研究者	关联式	适用范围	公式号
Kato 和 Wen[23]	$d_b=1.4\rho_p d_p\left(\frac{U_g}{U_{mf}}\right)X+d_{bi}$	$D<0.3$m	(36)
Mori 和 Wen[24]	$\frac{d_{bM}-d_b}{d_{bM}-d_{bi}}=\exp(-0.3X/D)$ $d_{bM}=0.652[A(U_g-U_{mf})]^{0.4}$	$U_{mf}=0.5\sim20$cm/s　$D=0.3\sim1.3$m $d_p=0.006\sim0.043$cm　$U_g-U_{mf}<48$cm/s	(37)
Darton 等[25]	$d_b=0.54(U_g-U_{mf})^{0.4}\times(X+4\sqrt{A/n_0})^{0.8}/g^{0.2}$		(38)
秦霁光等[26]	$d_b=1.28(U_g-U_{mf})^{0.6}\times\left[X+\frac{1.58^{1/T}}{(U_g-U_{mf})^{2/7}}\left(\frac{A}{n_0}\right)^{4/7}\right]^{0.7}\Big/g^{0.3}$		(39)

式中　d_b ——气泡直径，cm；d_{bi} ——气泡初始直径，cm；d_{bM} ——气泡汇合成一个气泡直径，cm；D ——床径，m；n_0 ——分布板上孔数或泡罩数。

若床层出现节涌，则气栓通过床层的绝对速度U_s与式（34）类似，用下式计算：

$$U_s=(U_g-U_{mf})+0.35(gD)^{1/2} \tag{40}$$

上式适用于较低气速下，气栓呈轴对称流动。若气速较高，气栓趋于沿壁面上升，此时：

$$U_s=(U_g-U_{mf})+0.35(2gD)^{1/2} \tag{41}$$

d. 气泡含率及其局部通量的径向分布　床中气泡含率δ_b（即床中气泡体积分率）是一个重要的流态化参数，其定义为：

$$\delta_b=\frac{L_f-L_{mf}}{L_f} \tag{42}$$

式中　L_f为流体床层高度，m。

实验表明，对于A类细颗粒流化床其气泡含率高于B类颗粒的流化床，δ_b与床径和床高的关系明显减弱。图8表示在直径200mm的流化床中采用操作气速为0.09m/s，临界流化速度U_{mf}=18mm/s石英砂时，测得的气泡局部通量径向分布图。由图可见，气泡在上升过程中有聚并长大的趋势。并不断向床中心集中。

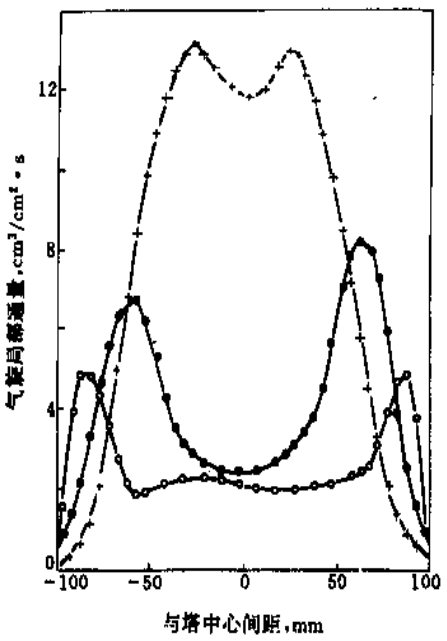


图8　气泡局部通量的径向分布

○—h=5cm；●—h=15cm；×—h=30cm

对全床而言，气泡平均体积分率可由两相理论推导而得：

$$U_b=\frac{U_g-(1-\delta_b)U_{mf}}{\delta_b}\cong\frac{U_g-U_{mf}}{\delta_b} \tag{43}$$

(2)乳相及其行为　乳相是气泡外面的，气体含率较低的颗粒床层，是实际进行化学反应的地区。

a. 颗粒的运动　由于气泡尾涡夹带颗粒沿床层上升，在途中又不断与周围颗粒进行交换，故而在气泡流动剧烈的地区，大量粒子被夹带上升，而在其余地区粒子下降，形成循环流动。60年代的研究认为，由于实际上颗粒的循环速率往往超过了尾涡夹带的速度，所以颗粒循环流动存在着另一种机制，即在气泡密集的上流区与含少量气泡的下流区之间存在的密度差，推动流化床层进行总体环流。

颗粒在床中的循环流动形态受床层结构的重要影响。在浅床层中，颗粒在床层中心下降、在外圈上升，而且相当对称稳定。而在深床层中，粒子在中心处上升，在靠近壁面处下流。如果在床层中设置垂直管，粒子依然可良好循环，但在有横向挡板（网）的床层内，粒子的自由运动就受到了阻碍，它的行程根据具体结构和操作条件不一而十分复杂。

b. 乳相中气体流动　两相模型设定乳相中气体与颗粒的相对运动速度，不论表观操作速度多大，大致保持为U_{mf}不变（对A类粒子为U_{mb}）。这样在低气速操作时，乳相中颗粒下降速度较低，气体在乳相中的净流量是向上的。而当气体速度增高，乳相固体颗粒下降速度较气体渗过固体的速度为快时，则气流方向将自行逆转，在乳相中气体净流量将向下运动，发生这种逆转的条件为$U_g/U_{mf}>6\sim12$。

2.2.4. 床层膨胀

床层膨胀率是流化床反应设计所需的重要参数。通常床层膨胀率可用床层空隙率ε_f、膨胀比R_f、床层密度$\bar{\rho}_b$等表征，它们之间的关系是：

$$R_f=\frac{L_f}{L_{mf}}=\frac{1-\varepsilon_{mf}}{1-\varepsilon_f}=\frac{\rho_{mf}}{\bar{\rho}_b} \tag{44}$$

式中　ρ_{mf}——临界流态化时的密度，kg/m³。

表8列举了一些床层膨胀的关联式。

2.2.5. 气固混合、扩散与相间交换

(1) 气固混合与扩散　在流化床反应器模型中，一般将气体视为平堆流或部分返混而将颗粒处理为全混流，部分返混。而实际上气、固两相在床内均有一定程度的返混，随操作条件及物系性质和床层规模不同而变化。

气、固混合与扩散，通常采用测定气、固混合速率、气、固停留时间分布（示踪技术）等方法，并采用逆流返混模型、扩散模型等数学方法描述，其中轴、径向扩散系数经常用以表示床内的气、固混合状况。

在鼓泡流化区操作时，轴向扩散一般随气速增大而迅速增大，这说明固体混合主要是由于气泡通过床层时的扰动或颗粒内循环而引起的。在床层进入节涌流化区域后，气速增大节涌频率减小，因而固体混合程度稍有

表8　床层膨胀的经验关联式

研究者	关联式	说明	公式号
Lewis w. K.[27]	$1-\frac{L_{mf}}{L_f}=\frac{0.065}{d_p^{0.5}}(U_f-U_{mf})$	小床径，无内构件	(45)
矢木、高木[28]	$L_f/L_{mf}=11(U_f/U_t)$	无内构件，空气-磁铁矿体系	(46)
古川、大前[29]	$L_f/L_{mf}=\frac{U_t}{1+2D}\left[1-\left(\frac{U_t-U_f}{U_t-U_{mf}}\right)^{1/3}\right]$	用于轻颗粒如聚合物等	(47)
Shen R.[30]	$L_f/L_{mf}=1+0.034\frac{U_f-1.42U_{mf}}{d_{p0.5}}$		(48)
陈大保[31]、杨贵林等	$\varepsilon_f=2.33\left(\frac{U_g}{U_{mf}}\right)^{0.07}\left(\frac{U_{mf}}{gD}\right)^{0.04}\left(\frac{Ly}{Ar}\right)^{0.1075}$	$D=0.3\sim1.0$m 挡板床催化反应器	(49)
Cai. P. ,JIN. Y[32]	$\varepsilon_f=G\left(\frac{Ly}{Ar}\right)^{0.0633}$　$G=0.796+8.94\times10^{-3}/D$	适用于：$D=0.05\sim3$m　$T=25\sim500$℃　$p=100\sim800$kPa 复合构件床	(50)

表中：Ly——李森科数，$=\frac{U_f^3\cdot\rho_f^2}{\mu\cdot g(\rho_s-\rho_f)}$ 无量纲；

ε_f——流体空隙率。

减弱。但当进一步增大气速，床层进入湍动流化区域时，由于气泡数目增多，颗粒湍动加剧，轴向扩散系数再次随气速增加而增大；而在湍动流化区域内，轴向扩散系数几乎不再随气速变化。另外，当床径大于0.5m左右后轴向扩散系数的增大速率将明显下降。

颗粒的轴、径向扩散系数 D_{sA}，D_{sr}，通常可用下式对操作变量如何影响它们作一个数量级的估算：

$$D_{sA}=\frac{a_W^2\varepsilon_{mf}\delta_b}{3U_{mf}}d_bU_b^2$$
$$D_{sr}=\frac{3}{16}\left(\frac{\delta_b}{1-\delta_b}\right)\frac{U_{mf}d_b}{\varepsilon_{mf}} \tag{51}$$

式中　a_W——尾涡与气泡体积比$\left(a_W=\frac{V_W}{V_b}\right)$。

气体混合通常需用三个参数，即轴向扩散系数 D_{GA}，返混系数 D_{GB}以及径向扩散系数 D_{Gr}来表征，三者之间的关系为：

$$D_{GA}/DU_g=D_{GB}/U_gD+\beta U_gD/D_{Gr} \tag{52}$$

式中　D_{sA}、D_{sr}、D_{GA}、D_{GB}、D_{Gr}——扩散系数，m^2/s；

β——常数，取决于床内气速分布；如：

抛物线分布　$\beta=1/196$

单相湍流　$\beta=5\times20^{-4}$

均匀流动　$\beta=0$

(2) 相间交换　指床内气泡相（含尾涡及气泡晕）与乳相之间气体或颗粒的交换速率。正是通过气泡相与乳相间的交换，气体反应物才得以与固体催化剂接触而发生反应，床层气、固两相才达到良好的混合、传质及传热性能。

2.2.6. 颗粒与气体间的传热和传质

(1) 传热　颗粒与气体间的传热，通常采用两种实验方法，即稳态方法与非稳态方法，根据热量衡算求得传热系数 h_{gp}，通常为6～23w/（$m^2\cdot K$）；努塞尔数 Nu_{gp}，约为 $10^{-3}\sim10$，主要为 Re 数的函数，如下式：

$$Nu_{gp}=0.03Re^{1.3} \tag{53}$$

由于流化床内颗粒具有很大的表面积，一般情况下，颗粒温度沿整个床层是相同的，气体温度只有在分布板上很短的距离内才有温度梯度存在。因而流体与颗粒之间实际上只在分布板附近发生热量传递。这一距离 H_s 可由下式近似计算[33]：

$$H_s/d_p=0.18Re/(1-\varepsilon) \tag{54}$$

式中　H_s——传热作用区域高度，m。

(2) 传质　与传热类似，颗粒与气体间传质，经过分布板上很短距离（$<1\sim n$ 个颗粒直径）就已达到平衡，从流化床中部分流体与颗粒间的传质数据，可见 $S_c\sim Re$ 关系与 $Nu\sim Re$ 关系是相似的[34]。

2.2.7. 床层与表面间的传热

流化床与壁面传热系数 h_W 比空管及固定床高一个数量级以上，约为1675kJ/（$m^2\cdot$℃$\cdot$h）即400kcal/（$m^2\cdot$℃$\cdot$h）。自临界流化速度 U_{mf}起，h_W 随气速的变化如图9所示。传热系数与气速的变化关系，对不同颗粒

表9 床层与壁面传热过程关联式

研究者	关联式	说明	公式号
Wen-Leva[35]	$\frac{h \cdot d_p}{k_g}=0.16\left(\frac{C_{ps}\rho_s d_p^{1.5} g^{0.5}}{k_g}\right)^{0.4}\left(\frac{G \cdot d_p \cdot \eta}{\mu \cdot R_f}\right)^{0.36}$	假定热量通过一个气体膜以传导方式传递	(55)
秦霁光-屠之龙[36]	$\frac{N_u}{1-\varepsilon_f}=0.075\left(\frac{C_{ps}\rho_s d_p U_g}{k_g}\right)^{0.5}$ 式中 G——流体重量速度，kg/(m²·s)； η——流态化效率	假定床层与壁面传热的主要阻力来自热量由壁面通过气膜向颗粒的传递	(56)

表10 最大传热系数关联式和最适宜气速估算式

使用条件	最大传热系数关联式	公式号
球形传热探头测量	$Nu_{max}=0.86Ar^{0.2}$	(57a)
垂直管束 $t/d_t=1.25\sim5$	$Nu_{max}=0.75Ar^{0.22}\left(1-\frac{d_t}{t}\right)^{0.14}$	(57b)
水平管束(正方形排列)$t/d_t=2\sim9$	$Nu_{max}=0.79Ar^{0.22}\left(1-\frac{d_t}{t}\right)^{0.25}$	(57c)
水平管束(三角形排列)$t/d_t=2\sim9$	$Nu_{max}=0.74Ar^{0.22}\left[1-\frac{d_t}{t}\left(1+\frac{d_t}{t \cdot \sin60^\circ+d_t}\right)\right]^{0.25}$	(57d)
最佳操作状态	$Re_{opt}=\frac{U_{opt} \cdot d_p \cdot \rho_f}{\mu}=\frac{Ar}{1.8+5.22\sqrt{Ar}}$	(58)

表中：d_t——管径，m；t——管束水平间距，m；U_{opt}——最佳气速，m/s。

及设备体系会有所不同，但曲线的形状相仿。

(1) 床层与壁面传热系数 流化床层与壁面传热过程的关联式见表9。

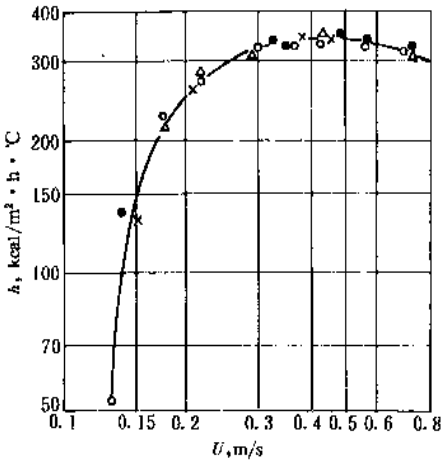


图9 传热系数与气速的典型关系

1kcal=4.1868kJ

式(55)的适用范围为：

$2<U_g/U_{mf}<20$，$0.35<\varepsilon_f<0.75$，$1.05<L_f/L_{mf}<1.50$，$0.0381\times10^{-3}m<d_p<0.851\times10^{-3}m$，$0.05<D<0.12m$。

式(56)的适用范围为：

$d_p=(0.39\sim8.35)\times10^{-4}m$，$\rho_p=600\sim800kg/m^3$，$C_{ps}=0.649\sim0.895kJ/(kg\cdot℃)$即$0.155\sim0.214kcal/(kg\cdot℃)$，$\varepsilon_f=0.48\sim0.93$，$k_g=0.04\sim0.63kJ/(h\cdot m\cdot℃)$即$0.01\sim0.15kcal/(h\cdot m\cdot℃)$，$0.43<Pr<0.75$，$t_b=19\sim315℃$，$D=0.025\sim0.12m$。

(2) 最大传热系数 表10给出了最适宜操作气速的估算式和不同传热面设置条件下，最大传热系数的计算关联式[33]。最大传热系数与流化床内颗粒直径的关系也很密切[37]。当颗粒直径为30～50μm时，有最好的传热效果（见图10）。

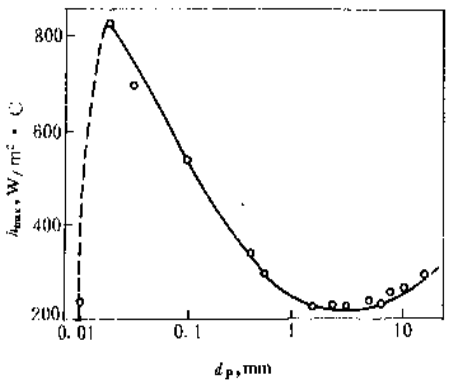


图10 最大传热系数与粒径关系

(3) 床层与内部换热面间的传热 对强放热反应过

程，需要在床层内部设置换热表面。一般情况下，在流化床内插入的换热管排列越密集，传热系数下降越显著。

当内部换热面为垂直管时，管可设于中心或非中心处，可用单管或管排。Wender 和 Copper 对床层与垂直管壁的传热提出下列经验关联式[38]。

$$\frac{hd_p}{k_g}=0.01844C_R(1-\varepsilon_f)\left(\frac{d_p\rho_g U_g}{\mu}\right)^{0.23}\times\left(\frac{C_{pg}\rho_g}{k_g}\right)^{0.43}\left(\frac{C_{ps}}{C_{pg}}\right)^{0.8}\left(\frac{\rho_p}{\rho_g}\right)^{0.66} \tag{59}$$

式中 C_R 是由换热管在床层径向位置所确定的校正系数，由图 11 确定，当换热管径向位置 r 与床径 R 之比 $r/R\approx1/3$ 时，传热系数最大，此式的适用范围为：

$$\frac{d_p\rho_g U_g}{\mu}=10^{-2}\sim10^{2},$$

$$\rho_p=784\sim2870\text{kg/m}^3,\ D=0.073\sim1.93\text{m}。$$

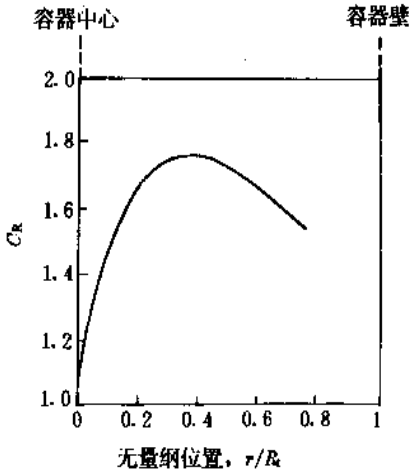


图 11 Wender 校正系数

如流化床内设置水平管或水平管束，对床内气固流动形态的影响比垂直管严重。

同一径向位置，管壁各处（迎气流侧、背气流侧及两侧不同角度处等）所处的气固流动条件都不相同，且床内水平管常需跨越不同的径向位置，使得水平管传热比壁面传热及垂直管传热复杂，设计中通常采用 Vreedenburg 等[39]所推荐的关联式：

当 $d_tU_g\rho_g/\mu<2000$

$$\frac{hd_t}{k_g}=0.66\left(\frac{C_{pg}\mu}{k_g}\right)^{0.3}\left[\left(\frac{d_t\rho_g U_g}{\mu}\right)\left(\frac{\rho_p}{\rho_g}\right)\left(\frac{1-\varepsilon_f}{\varepsilon_f}\right)\right]^{0.44} \tag{60}$$

当 $d_tU_g\rho_g/\mu>2500$

$$\frac{hd_t}{k_g}=420\left(\frac{C_{pg}\mu}{k_g}\right)^{0.3}\left[\left(\frac{d_t\rho_g U_g}{\mu}\right)\left(\frac{\rho_p}{\rho_g}\right)\left(\frac{\mu^2}{d_p^3\rho_p^2 g}\right)\right]^{0.3} \tag{61}$$

2.2.8. 流化床反应器数学模型

流化床反应器的数学模型主要由一系列的物料平衡、热量平衡、结合化学反应动力学及流体力学方程式所组成。通过模型求解，不仅可以模拟和预测工业装置的行为，而且也可为确定最佳设计方案和最佳操作条件提供依据。

流化床反应器数学模型，应当建立在对过程正确了解的基础上。但由于流态化现象极端复杂，想用数学方法精确描述流化及反应过程是不现实的，在实际应用中，已有的数学模型都是对过程作了适当简化后得到的，主要有如下几种。

(1)简单均相模型　指全床气固两相为拟均相，且呈全混流或平推流。

(2) 两相模型　即将通过床层的气体分为气泡相和浓相，而在床层出口处，气泡相与浓相的气体汇合为一。该类模型确认在两相间存在着气、固质量交换，考虑了气固两相接触的不均匀性。最常见的两相模型有气、固均为平推流模型（P-P 模型）及气泡相为平推流、乳相为全混流模型（P-M 模型）等。

(3) 气泡模型　即将流化过程的各个参数集中体现在气泡直径上。气泡结构（尾涡、晕等）及其与乳相间的关系是气泡模型描述的基础。气泡模型主要有两类，一类是气泡尺寸沿床高为常数（如 Kunii-Levenspiel 模型，Davidson-Harrison 模型等），另一类是气泡尺寸沿床高不断长大的模型（如 Kato-Wen 气泡汇聚模型，Morl-Wen 模型等）。

拓展了的两相模型由 Behie 和 Kehoe 开发，其中考虑了分布器射流区（设为平推流）的影响，还计及了自由空间及化学反应的作用。

根据具体化学反应的特性及模拟的目的不同，可选用不同的模型，以达到简单、实用、能够解决问题的要求。通常对于低速反应（反应速率常数$\leqslant0.5\text{s}^{-1}$），一般为反应控制，几乎所有模型均可应用，但以拟均相平推流模型最为适宜。对于中等速度的反应（反应速率常数为 $0.5\sim5.0\text{s}^{-1}$），转化率可能同时与化学反应及气泡与乳相间的传质有关，床层流体力学行为对反应过程有很大影响，一般宜采用两相模型，具体当 $U_g/U_{mf}<6\sim11$（即乳相气体未发生逆转）时，建议采用 P-P 模型，当$U_g/U_{mf}>6\sim11$ 时，建议采用 P-M 模型。对于快速反应（反应速率常数$>5\text{s}^{-1}$），此时分布器和自由空间对反应转化率的影响不可忽略，建议采用拓展了的两相模型。

2.3. 循环流态化

2.3.1. 循环流态化的特征及其定义

在垂直气固流动系统中，当由湍动流态化进一步增

大气速时，颗粒夹带速率愈益增大，床层界面愈趋弥散。当气速增大至临界值U_{tr}时，颗粒夹带速率G_{str}达到气体饱和携带能力。此时，若没有颗粒补入，床层将很快被吹空。为维持正常操作，必须向床中补入颗粒，但如补入颗粒的速率太小($G_s<G_{str}$)，则床层发生由湍动流化向稀相气力输送的直接过渡。若补入速率$G_s>G_{str}$，则床层进入循环流态化操作状态。因此，U_{tr}、G_{str}称为最小循环流态化条件。

在循环流态化条件下，床内气固两相由湍动流态化时的气体为分散相(气泡)，颗粒为连续相的流动形态发生逆转，变为气体为连续相、颗粒为分散相的流动形态。作为一种无气泡的气固接触技术，循环流态化的主要优点如下：

(1)具有将冷物料瞬间加热到床层温度的能力，特别有利于化学反应的控制；

(2)床内气、固停留时间短，分布窄，适用于快速加工工艺。对要求气、固通量高，生产能力大，在反应过程中催化剂很快失活而需及时再生或需用颗粒将大量热量取出或补入的气相或固相加工过程，是最为理想的反应器之一；

(3)无气泡气固接触，提高了原料利用率，改善产品质量，反应器易于放大；

(4)可处理粘性物料；

(5)设备生产能力大，利用率高，并且能耗小，投资少，维修费用低。

在循环流态化床中，根据气固两相的流动特征，可以分为快速流态化及密相气力输送两种状态。其中快速流态化的主要特征如下。

a. 床层压降主要用于悬浮和输送颗粒，沿床层轴向存在明显的颗粒加速作用及颗粒浓度的不均匀分布，通常上段沿床层轴向的床层压降小于下段的床层压降。

b. 沿床层径向颗粒呈中心稀薄向上流动，边壁区颗粒浓度向下流动的环/核内循环流动结构。

而对密相气力输送，其典型的流动特征如下：

a. 床层压降主要用于输送颗粒，并克服气固与壁面的摩擦，但由于床层压降依然受颗粒静压头支配，因而压降随气速增大而减小，沿床层轴向颗粒浓度分布均匀，即上段与下段沿床层轴向的压降相等。

b. 沿床层径向，空隙率分布较为均匀，颗粒及气体速度由中心至边壁逐渐减小，但均呈向上流动。

由密相气力输送状态继续增大气速，床层颗粒浓度不断减小，$\bar{\varepsilon}\to1$。此时，床层压降中气固两相与边壁摩擦的分量明显增加，在临界气速U_{pt}，摩擦压降与颗粒静压头对床层压降的贡献相当，从而当G_s为常数时$\frac{d_p}{d_x}$对U_g的偏导为零，即：

$$[\partial(-d_p/d_x)/\partial U_g]_{G_s}=0$$

该点常被称为最经济的输送条件。大于气速U_{pt}后，床层压降主要受摩擦压降支配，气固流动进入典型的稀相气力输送状态。

上述分析进一步表示于图12中，图中同时表明了转变速度U_{TF}，U_{FD}以及U_{pt}的含义及其确定方法。

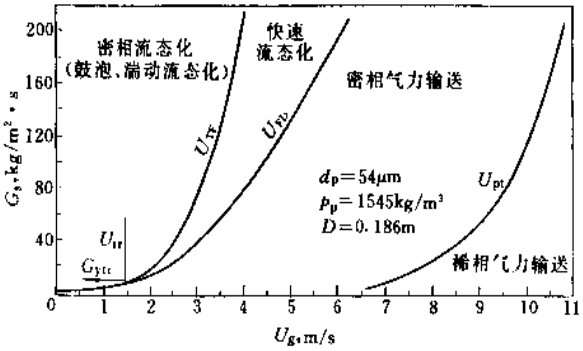


图12 循环流态化存在区域

2.3.2. 循环流态化操作区域

循环流态化操作区域可由最小循环流态化条件、转变速度U_{TF}、U_{FD}以及U_{pt}描述。实验表明，循环流态化操作区域受颗粒循环速率、气、固物性以及床层直径的影响。根据对大量实验数据的分析与归纳，提出以下的经验关联式[40]：

$$\frac{U_{TF}}{\sqrt{gD}}=1.463\left[\frac{G_sD}{\mu}\cdot\frac{\rho_p-\rho_g}{\rho_g}\right]^{0.288}\cdot\left[\frac{D}{d_p}\right]^{-0.69}Re_f^{-0.2} \tag{62}$$

$$\frac{U_{FD}}{\sqrt{gD}}=0.684\left[\frac{G_sD}{\mu}\cdot\frac{\rho_p-\rho_g}{\rho_g}\right]^{0.442}\cdot\left[\frac{D}{d_p}\right]^{-0.96}Re_f^{-0.344} \tag{63}$$

式中 U_{FD}——快速流态化到密相气力输送速度，m/s。

上述各式的适用范围为：$d_p=31\sim1041\mu m$，$\rho_p=700\sim4510kg/m^3$，$D=0.03\sim0.152m$，$G_s=0\sim300kg/(m^2\cdot s)$。

转变速度U_{pt}一般随颗粒循环速率增大而增大，随颗粒直径与颗粒密度增大而升高。在直径186mm冷模循环流化床中，白丁荣、金涵等得到预测U_{pt}的经验关联式为[41]：

$$\frac{U_{pt}}{\sqrt{gd_p}}=0.508\left(\frac{G_sD}{\mu}\cdot\frac{\rho_p-\rho_g}{\rho_g}\right)^{0.138}\cdot\left(\frac{D}{d_p}\right)^{0.471} \tag{64}$$

上式的适用范围是：$d_p=54\sim1041\mu m$，$\rho_p=700\sim2660kg/m^3$，$G_s=0\sim200kg/(m^2\cdot s)$，常温，常压。

根据式(62)～(64)，可以定量地描述循环流态化存在区域，如图12所示。从图可见，对一定的气固体系，颗粒循环速率越高，循环流态化操作的气速范围越大。当

颗粒直径或颗粒密度增大时，循环流态化操作区域减小。在极端情况下，系统将不存在循环流态化区，而成为噎塞系统。根据Leung的分析，噎塞系统的条件为[42]：

$$\begin{cases} U_t^2/gd_p<140 \\ U_t^2/gD_t<0.123 \end{cases} \tag{65}$$

上式表明，粗（重）颗粒在小直径床中容易产生噎塞。对Geldart A. B类粒子，噎塞时气体速度（U_{ch}）为：

$$\frac{U_{ch}}{\sqrt{gd_p}}=32\left(\frac{\rho_g U_t d_p}{\mu}\right)^{-0.06}\left(\frac{G_s}{\rho_g U_{ch}}\right)^{0.25} \tag{66}$$

对Geldart D类粒子，则为：

$$\begin{cases} U_{ch}=1+\dfrac{U_d}{1-\varepsilon_{ch}} \\ \dfrac{2gD(\varepsilon_{ch}^{-4.7}-1)}{(U_{ch}-U_t)^2}=6.81\times10^5\left(\dfrac{\rho_g}{\rho_p}\right)^{2.2} \end{cases} \tag{67}$$

式中 ε_{ch}——噎塞时空隙率。

2.3.3. 循环流态化气固流动行为

循环流态化气固流动规律是相当复杂的。基本特征是气固两相在床内局部和整体都存在不均匀性，这种不均匀性是影响气固传递和化学反应的重要因素。

(1) 局部流动行为 气固流动的局部行为主要是指气固两相的相结构及其存在形式。采用电容探头、光纤探头等对颗粒浓度及速度的实时分布的测量结果表明，循环流态化气固两相的局部结构是由稀相（其中含有分散颗粒）和浓相（絮状物）所组成的。当操作条件，气固物性及设备结构变化时，这种稀、浓两相的局部结构并不发生变化，只是稀、浓两相的比例及其在空间的分布发生相应变化。

对絮状物的处理基本上有两种方法，其一是将循环流态化气固流动等效为气体（或含少量颗粒的稀相）-絮状物两相运动，采用一具有等效直径 D_c，空隙率 ε_c（通常认为等于 ε_{mf}）的球体来描述絮状物的行为。据此，采用类似于散式流态化或单一气-粒体系的方法来描述循环流态化气固流动。文献[40]已对絮状物直径的计算方法进行了评述，第二种方法是建立在对气固流动过程的观察与分析基础上的，采用修正气固相互作用，即曳力系数的办法来描述循环流态化气固流动过程，在物理概念上较为合理，据此建立的流动模型具有较好的预测性能。

循环流态化气固流动的局部结构与整体流动结构有着密切关系。由于颗粒的聚集，使气固接触不均匀程度增大，在一定程度上影响床内气固流动及传递现象的不均匀分布并进一步造成气固局部流动结构的不均匀变化。研究这种不均匀性的联系与变化，是深化对气固流动及传递规律认识的根本途径。

(2) 整体流动行为 循环流态化整体流动行为可用空隙率、气体及颗粒速度等主要流动参数的轴、径向分布特征来描述。整体流动行为受床层局部流动结构、床层尺寸、进出口结构、内构件、循环系统结构等因素的影响。

a. 轴向流动行为 图13较全面地描述了空隙率轴向分布的基本形态，及其随操作条件、颗粒物性及设备结构的变化规律[43]。由图可见，在快速流化床中，截面平均空隙率轴向分布大致可以区分为三种不同类型。

(a) 单调指数函数分布 表现为沿床层轴向空隙率由下向上逐渐增大，呈指数函数分布。形成这种分布主要是由于在颗粒加入速率（G_{sin}）＝颗粒循环速率（G_s）＜气体饱和夹带速率 G_s^* 的条件下，床内气固两相处于稳定的夹带输送状态，并且颗粒在轴向不断加速而造成的。因此，尽管气速、颗粒循环速率、颗粒直径、颗粒密度及床层直径变化时，空隙率轴向分布不均匀程度会发生变化（见图13a～e），但其基本函数形式保持不变。

(b) S型分布 表现在床层上部及下部分别为空隙率基本稳定的稀相段及浓相段，其间有一空隙率变化的转变区（见图13h，j）。实验及分析表明，当处于稳定操作的快速流化床入口突然转为弱约束作用时，必然造成在一定时间间隔内，$G_{sin}>G_s=G_s^*$，而使颗粒在床层底部发生积累。然后，由于颗粒在底部的积累，系统经过压力平衡关系重新会达到 $G_s=G_{sin}=G_s^*$ 的稳定操作过程。这一非稳态变化过程的结果，造成颗粒在快床底部积累形成一个密相区，空隙率轴向分布为S型。可见S型空隙率分布是与床层入口弱约束作用密切相关的一种特定形式。伴床贮料量增高，S型分布曲线的拐点沿床高方向上移（图13j）。若床层入口为强约束作用时，空隙率轴向分布基本不随伴床贮料量而变化（图13i）。

(c) 反C型分布 表现为床层中部空隙率高而顶部及底部空隙率低的分布形式（图13f、g）。这种分布是在床层出口具有强约束作用（如出口采用气垫式直角弯头）时，大量颗粒在床层顶部受阻返回，由于上行和下行两股颗粒流之间的动量交换，造成快速流化床上段颗粒浓度随床高逐渐增加而形成的。对于石油催化裂化等快速反应，这一现象应当引起注意，避免发生。

快速流化床气固两相轴向流动的另一重要特征，是颗粒的轴向加速作用。大量实验及理论分析表明，在床层底部，由于颗粒密度最高，颗粒间相互屏蔽机率较大，从而降低了颗粒的曳力系数，虽然这时气固相对速度很高，但颗粒加速度并不高。沿床高向上，随着平均颗粒速度增加，颗粒浓度降低，导致曳力系数迅速增大，并进一步促使平均颗粒速度增加，此时用于颗粒加速的压降也随之增大，在总压降中所占的分率可达10～30%。在床层顶部，随着颗粒趋向于等速运动，气固相对速度减小，颗粒浓度及曳力系数也趋于恒定，而加速压降将迅速降到零值。

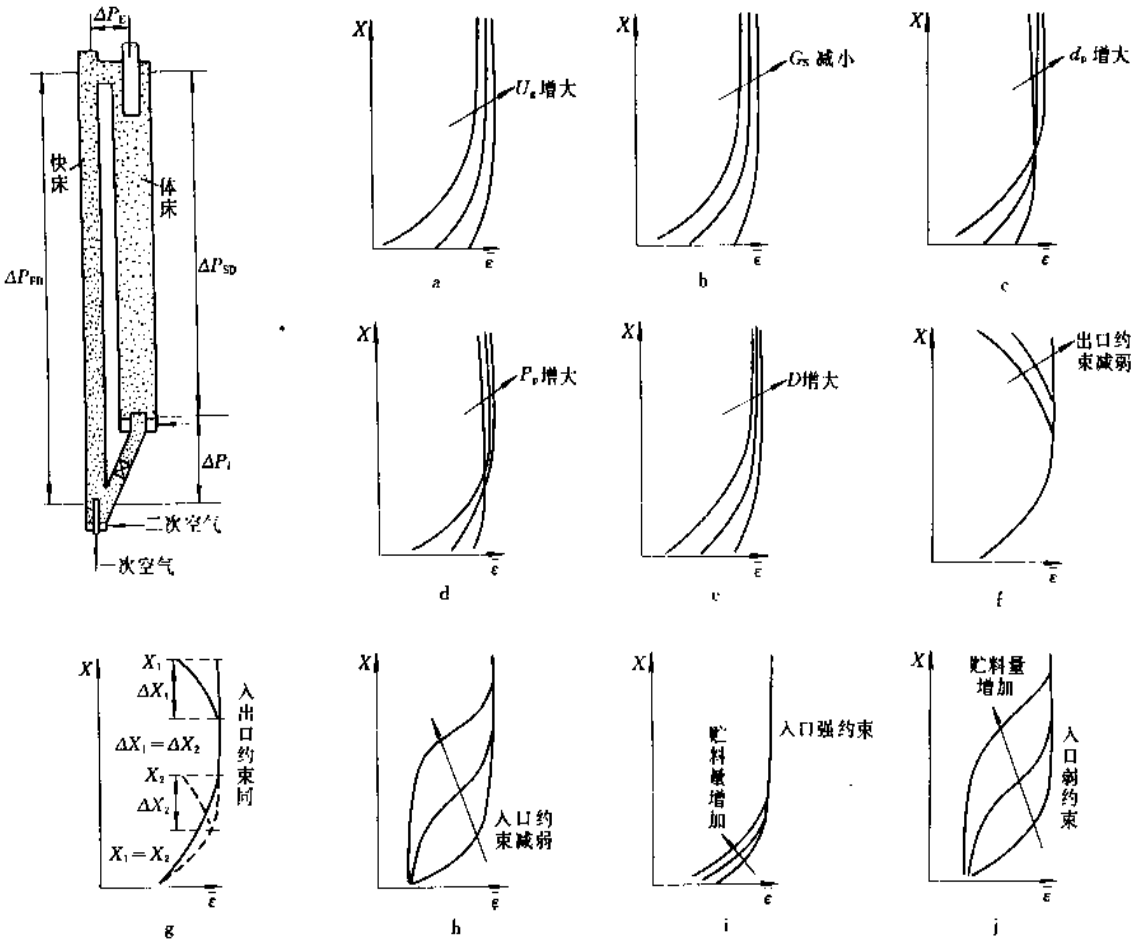


图 13 快速流化床截面平均空隙率轴向分布形态及其变化规律

文献[143]曾提出下式，用来预测快速流化床底部加速段长度（L_A）：

$$L_A/D_t=A\left(\frac{G_sD}{\mu}\right)+B\left(\frac{DU_g\rho_g}{\mu}\right)+C \qquad (68)$$

式中 $A=2.589\times10^5\left(\frac{D^3\rho_g^2g}{\mu^2}\right)^{-0.938}\left(\frac{\rho_pd_p}{\rho_gD_t}\right)^{-0.813}$；

$B=-4.5\times10^{-4}$；

$C=33.56+1.18/D$。

b. 径向流动行为 当循环流态化处于密相气力输送状态时，气固流动主要参数，如空隙率、颗粒速度、气体速度等，在床层中心区域分布比较平坦，一般仅在距床壁面$\frac{1}{4}$半径距离内才有较明显变化。随着颗粒浓度增大，截面径向流动愈趋向于不均匀。但是颗粒通量$G_{sr}=\rho_p(1-\varepsilon)V_p$。在密相输送状态下，与气、固速率关系不大，沿床层径向呈“相似分布”。关联式（69）、（70）可分别用于预测密相输送状态下空隙率、颗粒速度以及气体速度的径向分布[44,45]：

$$\varepsilon=\bar{\varepsilon}^{(0.191+\phi^{2.5}+3\phi^6)} \qquad (69)$$

$$U_p/U_t=a\left(\frac{G_s}{\rho_pU_g}\right)^b\left(\frac{U_g-U_t}{\sqrt{gD_t}}\right)^c\exp\left(e\frac{x}{H}\right) \qquad (70)$$

式中 U_p——颗粒速度，m/s；

$\phi=r/R$（径向距床中心坐标）；

$a=13.758-7.290\phi+13.96\phi^2-20.022\phi^3$；

$b=0.0821-0.456\phi+1.366\phi^2-1.184\phi^3$；

$c=0.851+1.717\phi-5.761\phi^2+5.210\phi^3$；

$e=0.0146(\phi\leqslant0.9$时）或$0.0126(\phi>0.9$时）。

$$U/U_g=\frac{1}{2}(n+1)(n+2)\left(\frac{r}{R}\right)^n \qquad (71)$$

式中，$n=\frac{1}{7}+1133.7(1-\bar{\varepsilon})^{0.55}\left(\frac{D_tU_g\rho_g}{\mu}\right)^{-0.67}$

当循环流态化处于快速流态化状态时，大量实验表明，气固径向流动结构是很不均匀的。中心区颗粒浓度较稀、且向上流动、时均颗粒速度较高（为表观气速的2～5倍），在边壁区颗粒浓度较大且向下流动，其速度约为−1～−2m/s。这种环/核内循环流动结构随颗粒浓度增大而增强。随气速增大或颗粒循环速率减小，颗粒下降区的厚度减小。在一定操作条件下，沿床层轴向向上，颗粒

下降区厚度逐渐减小。

在快速流态化条件下，空隙率径向分布仅为截面平均空隙率的函数，与操作条件无关，但颗粒速度及气体速度径向分布迄今尚无可靠的关联式。

2.3.4. 循环流态化气、固混合

通常认为，循环流态化内气、固流动近于平推流流动，但是，由于循环流化床内气固两相流动存在的不均匀性，造成床内气固两相的显著混合。

为了定量描述气、固混合程度，一般采用轴、径向扩散系数及停留时间分布来表征，并通过示踪技术(稳态示踪或脉冲示踪)，由拟均相扩散模型而得到。

(1)气体混合 研究表明，在循环流化床中，气体轴向流动与平推流存在一定程度的偏差。气体轴向扩散系数 D_a 与 U_gL 之比约为 0.03～0.12。但其随操作气速的变化规律尚有一定分歧，有关气体轴向扩散系数的经验关联式列于表 11。应该指出，在使用表 11 所列关联式时，应当尽量接近其实验条件。

气体径向扩散系数的研究结果综合列于表 12。

表 11 气体轴向扩散系数的经验关联式

研究者	实验条件	关联式	公式号
Van Zoonen 等[46]	床径:0.05m 颗粒: FCC①(20～150μm)	$\frac{D_a}{UL}=$ 0.03～0.12	(72)
罗国华等[47]	床径:0.031m 颗粒:Fe 催化剂 (d_p=90μm) 硅小球 I (d_p=167μm) 砂子(d_p=202μm)	$\frac{1}{S_c^*}=0.11Re^{1.6}\times\left(\frac{G_s}{\rho_p U_f}\right)^{0.62}\times\left(\frac{\rho_p}{\rho_g}\right)^{1.2}$ $S_c^*=\frac{M_f}{\rho_f\cdot D_a}$	(73)
李佑楚等[48]	床径:0.09m 颗粒:FCC(d_p=58μm)	$D_a=0.195\bar{\epsilon}^{4.1197}$	(74)

① FCC ——流化催化裂化催化剂。

表 12 有关气体径向扩散的研究结果

研究者	床径,m	颗粒,μm	D_r,cm²/s	关联式	公式号
Van Zoonen 等[46]	0.051	FCC(d_p=20～150)	3.2～12.9	$\frac{D_r}{U_gR}=(30\pm10)\times10^{-4}$	(75)
Yang. G. 等[49]	0.115	硅胶(d_p=220)	2.0～8.0	$D_r=43.5\frac{U_g}{\left(\frac{U_g}{\bar{\epsilon}}-\bar{V}_p\right)}\cdot\frac{1-\bar{\epsilon}}{\bar{\epsilon}}+0.7$	(76)
Bader 等[50]	0.305	FCC(d_p=76)	25.8～64.5		
Adams[51]	0.3×0.4	砂子(d_p=250)	50～180	$D_r=1.6V'LR'$①	(77)
Werther 等[52]	0.40	砂子(d_p=130)	20～60	适用于床层上部的中心区 P_{cr}=240	

① D_r ——气体径向扩散系数,m²/s;

V' ——均方根速率,$\doteq\sqrt{\overline{V}^2}$ (V 系 y 方向上的气速)cm/s;

L ——混合段高度,cm;

R' ——x 方向速率 U 及 y 方向速率 V 的相关系数,$R=\frac{\overline{UV}}{\overline{U'}\overline{V'}}$。

表 13 循环流化床中颗粒混合的研究

研究者	床径,m	颗粒,μm	实验方法	实验内容
Van Zoomen 等[46]	0.051	FCC(d_p=20～150)	氯化铵颗粒示踪	轴、径向混合
Avidan[53]	0.152	FCC(d_p=49)	铁磁颗粒示踪	轴向混合
Wolny 等[54]	0.054	石英砂及聚苯乙烯(d_p=385～750)	静电平衡法及带色颗粒示踪	轴向混合
Helmrich 等[55]	0.15	$NaHCO_3$	Na_2CO_3 放射性示踪	RTD
Bader 等[50]	0.305	FCC(d_p=76)	盐颗粒示踪	RTD
Bai 等[56]	0.186	硅胶及 FCC(d_p=54～280)	两通道流动模型计算	返混系数
Kojima 等[57]	0.05	FCC(d_p=60)	颗粒示踪	轴向混合
Bruce 等[58]	0.05	砂子(d_p=106),木材(d_p=370)	镓示踪	轴向混合
Pafience 等[9]	0.0828	砂子(d_p=277)	Si-28 示踪	RTD
Liu,D. Y. 等[59]			流体力学模型分析	

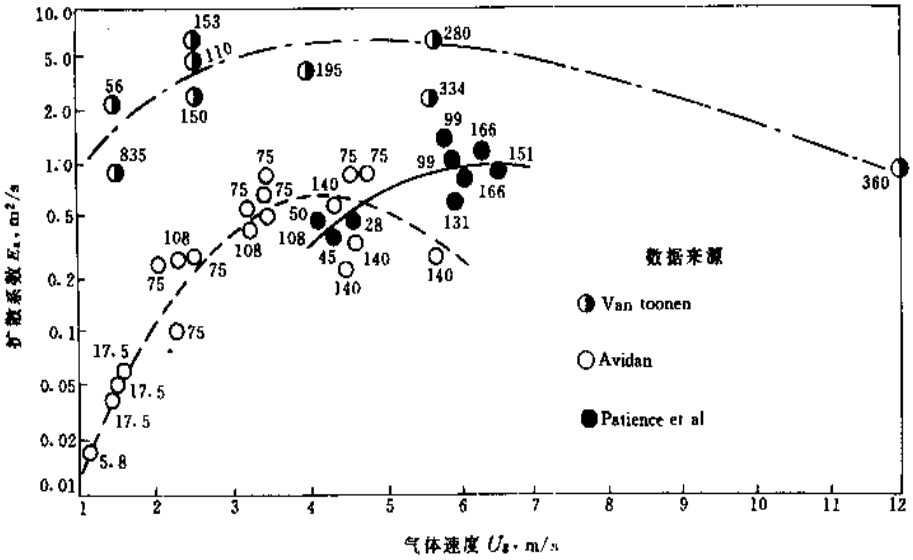


图 14 颗粒轴向扩散系数的变化关系
图中数字表示颗粒循环速率 G_s，kg/(m²·s)

气体停留时间分布是气体总体混合程度的体现。在循环流化床中，停留时间分布区间约为表观停留时间($\bar{t}=L/U_g$)的 0～3 倍。气体平均停留时间随气速增大而减小，随颗粒循环速率增大而增加。

(2) 颗粒混合 表 13 综合了有关循环流化床中颗粒混合的研究结果，颗粒轴向扩散系数随气速的变化示于图 14。可见，颗粒轴向扩散系数受颗粒循环速率的影响较小。

颗粒的径向混合主要由颗粒的横向运动及交换所造成。研究表明，颗粒的径向扩散系数与气体径向扩散系数具有同一量级，但尚缺乏更详细的研究。

在循环流化床中，由于颗粒内循环流动的影响，颗粒停留时间分布较宽，且通常表现为双峰，其中第一峰表示由于操作气速较高，一部分颗粒以近于短路的方式从床层中心区流出床层，第二个峰则表示由于横向交换，由中心区到边壁区的颗粒再次进入中心区而流出床层。实验表明，颗粒平均停留时间随颗粒循环速率增大而增加，随气速增大而减小。当操作条件一定时，颗粒平均停留时间随颗粒直径增大而增加。

2.3.5. 循环流态化床层与表面间的传热

循环流化床内的传热过程，包括气体与颗粒的传热，颗粒与颗粒之间的传热以及床层与换热表面（床层壁面或内浸表面）之间的传热，然而，由于气体与颗粒，颗粒与颗粒之间的传热在瞬间达到热平衡状态，因此一般只考虑床层与换热表面之间的传热。

同密相流化床一样，循环流化床与表面间的传热也分为颗粒非稳态导热，气体对流传热以及辐射传热等三个部分。研究认为，通常情况下，颗粒非稳态导热过程对传热贡献占主导地位，但在高温和床层颗粒浓度较稀时，辐射及气体对流传热的作用将比较明显。

(1) 影响传热系数的主要因素 图 15 显示了影响传热系数的主要因素及其相互关系和作用机制。

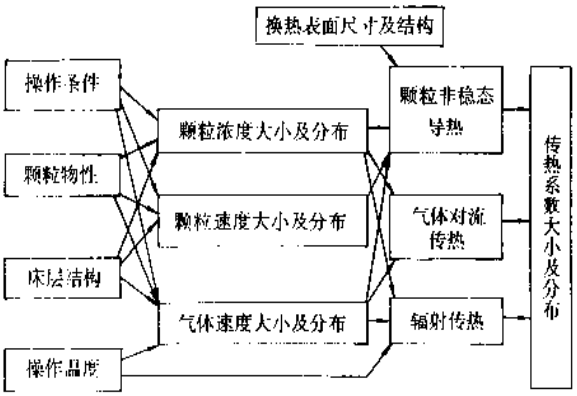


图 15 影响床层与表面间传热过程的主要因素及其作用机制

可以看出，循环流化床床层与表面间传热系数的主要因素是颗粒浓度，颗粒浓度越大、传热系数越大。实验表明，传热系数随颗粒循环速率增大而增加。当操作气速增大时，在低颗粒浓度时传热系数增加，在高颗粒浓度时传热系数减小，这说明床层与表面间的传热过程主要是受颗粒非稳态导热过程所支配的。

当操作条件一定时，颗粒粒径或密度减小有利于颗粒聚集，增加颗粒与表面间的接触几率，因而使传热系数增大。但是，随着操作气速的增大，粗细颗粒之间传热系数的差别将随之减小。

此外，还应着重指出，传热面长度及结构对传热过程具有重要的影响。实验表明，无论是壁面或内浸表面换热，传热系数均随传热面积增加而减少，见图16。实验及分析确认这主要是由于当传热面长度增加时，颗粒在其表面形成絮状物层并沿表面向下流动，造成颗粒或颗粒团在表面上停留时间增加，使传热实际推动力降低所致。

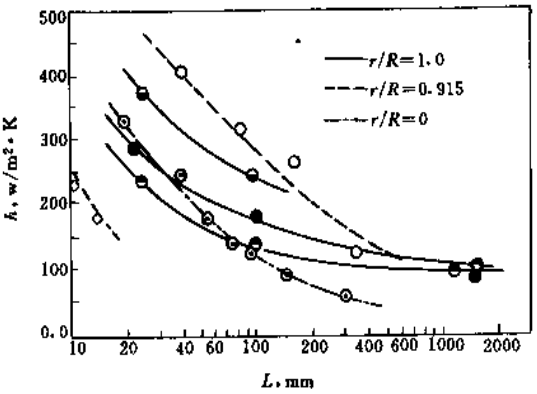


图16　传热系数随传热面长度的变化[60~69]
图中○，●，⊙等为不同作者发表的试验数据

2.4.　气-固流态化装置的设计

2.4.1.　气-固流态化装置的选型

流化床结构必须与工艺过程及气固物料相适应，才能得到良好的经济效果。随着流态化技术应用日益广泛，流化床类型日趋繁多，流化装置设计的首项工作就是对装置结构的选型，常见的流化床型如下。

(1) 圆柱形流化床　已成为工业流化床设备的主要形式，根据设备的预定生产能力和操作线速计算求出流化床床径，设备的高度则由床层的高度和稀相区高度相加而成。浓相区床层高度是根据气体或颗粒的停留时间确定的，而颗粒夹带行为是决定稀相区高度的主要依据，这类床型结构参见图33。

(2)锥形流化床　床截面由下而上逐渐增大，适用于宽筛分的颗粒。在锥形床中，沿床高的增加，平均气速逐渐减小，颗粒将按直径大小自动分级。大颗粒在床的下部，在较大的气速下操作；小颗粒在床的上部，在较小的气速下流化；使全床都处于良好的操作状态下。但需要指出，在鼓泡流化区操作下，在床层底部形成的气泡在上升过程中，并不可能沿床层径向向外扩展，相反也同样有向中心区聚集的倾向，使中心区床层密度低，而边壁环形区的床层密度高的现象更加明显。气体通过中心区的接触时间，与通过环形区的接触时间相差较大，使气体的停留时间分布恶化。

有些气固相反应，随着反应进行，颗粒直径逐渐变小，甚至完全消失，这种情况下采用锥形流化床较为适宜。如硫铁矿的焙烧，金红石的氯化，有机硅的制备等。

(3)多层流化床　在多层流化床中，气体通过多层分布板的作用，使气泡不断细化，增加了气固接触效率。固体颗粒在单层床内处于全混状态，当需要连续移出和引入时，其停留时间分布很差，使固体颗粒的平均转化率下降。采用多层流化床则可使这一情况得到根本的改善。此外多层流化床可以实现床层的轴向温度梯度和浓度梯度，也易于实现气固的逆流操作。

多层床设计的成功与否主要取决于固体颗粒溢流管的设计，溢流管需要有较大的操作弹性，使床层高度稳定，特别是防止溢流管窜气和吹空。溢流管结构可采用气控式或锥形溢流管，可提高多层流化床操作性能[70]。

(4)多室流化床　多室流化床一般为箱形，多用于干燥过程，在床内颗粒从一个室溢流到下一室，可以建立起床内颗粒的含湿量和温度梯度，而气固则采用错流接触，气体一次性通过床层，在床层截面积较大时，需要的气量较大。各室的气速、气体温度、气体含湿量可以不同，以满足工艺过程的要求。多室流化床设计的关键问题之一是溢流堰的结构。实验研究表明，上部床层由于气泡直径较大，在床面崩破时弹溅严重，使颗粒的横向扩散系数比较大，而床层下部颗粒的横向扩散系数较小，所以在相同室数的床中采用上溢流堰结构时，颗粒的停留时间分布，要比采用下淹流堰结构时差一些。

(5) 喷动床和喷动流化床　最初喷动床应用于小麦等谷物干燥，随后其应用领域不断扩展，如尿素等的流化床造粒，颗粒表面包敷喷涂、煤的气化等。这类床层的特点是床层下部多为锥形，中心有一股高速气流，在床内形成一个贯穿全床层的射流，高速射流带动颗粒运动形成一个颗粒-流体的喷泉，如果在射流的四周还有少量气体通过分布板引入环形区，则称为喷动流化床。喷动床中颗粒在中心随射流高速向上运动，达到一定高度后，在重力作用下，回落到环形区以移动床状态缓慢向下移动，在颗粒下降到床层底部时，又重被向上的气流带入喷泉区。在喷动流化床中只有颗粒在环形区内是处于低速流化状态，这点与喷动床不同。当气体沿喷泉上升时，同时向环形区不断泄漏。气速逐步降低，所以存在一个最大的可喷动床高度和最小喷动速度，其结构参见图26c。

最小喷动速度不仅与流体与颗粒性质有关，也与喷动床几何结构有关，对于锥形底部的喷动床最小喷动速度U_{ms}可按表14估算。最大喷动床高度H_m的关联式见表15。为了使喷动床中的射流稳定，可以在喷动床中心部位设置导流筒，导流筒的存在可以使最大可喷动床高显著增加。而且具有床层压降低，动力消耗小，操作稳定性大的特点。

表 14 喷动床最小喷动速度关联式

作 者	关 联 式	实验范围	公式号
Smith 和 Reddy[71]	$U_{ms}=d_p\left(\frac{g(\rho_s-\rho_f)}{\rho_f D}\right)^{1/2}\left[0.04+26.8\left(\frac{D_i}{D}\right)^2\right]\times\left(\frac{H}{D}\right)^{0.5-1.76D_i/D}$	$D=15cm$ $D_i=9\sim19mm$ $H=33\sim58cm$ $\theta=60°$	(78)
Abdelrazek[72]	$U_{ms}=\frac{1}{174}\left[\left(\frac{d_p}{D}\right)\left(\frac{D_i}{D}\right)^{1/3}\times\left[\frac{2gH(\rho_s-\rho_f)}{\rho_f}\right)^{1/2}-0.25\right]$	$D=5\sim10cm$ $D/D_i=12$ $H/D=1\sim3$ $\theta=60°$	(79)
Pallai 和 Nemeth[73]	$U_{ms}=U_{mf}\left[\frac{H/H_m}{1.5}+1.0\right]$	$D=6cm$ $D_i=6.8\sim10mm$ $\theta=60°$	(80)
Gorshtein 和 Mukhlenov[74]	$(Re)_{ms}=0.174\frac{Ar^{0.50}}{(\tan\theta/2)^{1.25}}\left(\frac{D}{D_i}\right)^{0.85}$	$D_i=1\sim1.3cm$ $H=3\sim15cm$ $\theta=12\sim60°$	(81)
Tsvik 等[75]	$(Re_i)_{ms}=0.4(Ar)^{0.52}(H/D_i)^{1.24}(\tan\theta/2)^{0.42}$	$D_i=2\sim4.2cm$ $H=10\sim50cm$ $\theta=20\sim50°$	(82)
Goltsiker[76]	$(Re_i)_{ms}=73(Ar)^{0.14}(\rho_s/\rho_f)^{0.47}(H/D_i)^{0.5}$	$D_i=4\sim1.23cm$ $H=5\sim31cm$ $\theta=26\sim60°$ $d_p=1\sim3mm$	(83)

表 15 喷动床高度的关联式

作 者	关 联 式	实验条件	公式号
Reddy 等[77]	当 $Re_{mf}\leqslant70$ 时 $L_m=0.312d_p\cdot Re_{mf}^{0.56}/(D_i/D_e)^{1/3}$ 当 $Re_{mf}>70$ 时 $L_m=17.5d_p\cdot Re_{mf}^{-0.27}(D_i/D_e)^{1/8}$	$D_i=1.5cm$ $D_e=0.25\sim3.3mm$	(84)
Malek 和 Lu[78]	$L_m/D_e=418\frac{(D_e/d_p)^{0.75}(D_e/D_i)^{0.42}}{d_p^{2.0}\cdot\rho_s^{1.2}}$	$D=10\sim23cm$ $d_p=0.8\sim2.7mm$	(85)
Mathur 和 Epstein[79]	$H_m=0.67D^{4/3}/d_p^{1/3}$		(86)

表中：D_e——喷嘴直径，mm；D_i——床径，m。

(6) 搅拌流化床 在搅拌桨叶的作用下，颗粒之间的摩擦力大为减少，使流化过程强化。适用于粘附性和含湿量大的物料的流化操作。如在活性酵母干燥，丙烯与乙烯气相聚合反应器都采用搅拌流化床并获得成功。

通过实验研究考查了流化气速与搅拌力矩的关系，即随着流速的增加所需的搅拌力矩降低，当流速为 U_{mf} 的2倍以上时，搅拌力矩几乎保值不变，这时力矩比流速为零时小的多。而且搅拌的转速越大，流化床层压降越小。当采用斜桨搅拌器，桨叶的回转使床层获得升力的情况下，则床层压降减少得更加明显。由于搅拌流化床可以大大改善在常规条件难于流化颗粒的流化行为，所以是一种有应用前景的新床型。

(7) 振动流化床 工业中不少物理和化学加工操作，如干燥、加热、烧结、喷雾等，由于被加工的颗粒粘结性、尺寸分布宽的多分散性、烧结倾向、超细或超粗、易破碎性等，使流化困难，因而振动流态化具有广阔的应用前景。

把高频（10～100Hz），小振幅（0.5～5mm）的振动传递给较浅的固体颗粒床，能显著促进流化固体的流态化，使初始流化气速降低。进一步的研究表明引入一个包括垂直、水平、扭转的复杂振动，可大大减少颗粒之间的作用力，使按 Geldart 分类属于C类的细颗粒，处于良好流化状态，而颗粒夹带并不严重。实验也表明振动对床内的传质、传热过程有明显的强化作用。但固液相中振动强度将被大大阻抑，振动的应用仅限于气-固相反应器。

(8)循环流化床 在高速下操作的循环流化床，由于气体已转化为连续相，颗粒在气流中聚集为絮状物转化为分散相，两相接触效率大大增加，已经在工业应用上获得巨大的发展，是一种十分有竞争能力的新床型，见

图31。

此外，尚有磁控流化床、离心力作用下的旋转流化床，气体脉冲流化床等多种新型流态化方法尚处于实验室研究或开发中。

2.4.2. 气固流化床气体分布器和其控制区

许多研究者指出，在邻近分布器区域的气-固接触效率比其余部分要高得多，Cooke 等曾在直径为 1.2m 的大型中试装置中进行煤的干馏试验[80]，结果表明，约有50～90%的转化率是在床高 0.5m 以内完成的。Wen 等指出[81]，分布器附近的气泡尺寸比床层其余部分要小得多，气泡相与乳相之间的气体交换颇为强烈，晕相与气泡容积比值较大，导致气固接触效率高，在分布器孔口形成的射流和气泡的气体交换，比充分发展了的气泡要大得多，Behie 等的实验表明[82]，射流的气体交换可能是气泡的 50 倍。因此气固流化床分布器的设计受到普遍的重视。

分布器的设计原则为：a. 既有均匀分布流体的能力，又具有尽可能小的压降；b. 分布器附近应形成良好的气-固接触条件，防止"死区"的出现和物料的烧结；c. 分布器不易被磨蚀、堵塞和泄漏。

工业中常用的分布器型式大致可分为如下几种。

(1) 直孔型分布板　结构简单，易于设计制造，但在床层内常形成沟流或小孔堵塞。停车时又易造成粒子泄漏。工业中可采用多层直孔板叠合、交错布孔的方法，或者在孔板下方设置短管的方法加以改进。

(2) 填充型分布板　由两层分布板中间填充卵石、石英砂等构成，结构简单，但容易在填充层内造成催化剂烧结，长期使用填充层常有松动、位移，使流体分布均匀性恶化。

(3) 密孔型分布器　由金属或陶瓷粉末烧结而成，它布气均匀、初生气泡细小，多在实验室研究中使用，有极好的流态化质量，但长期使用会造成无法清除的堵塞。

(4) 侧流型分布器　主要优点为侧向气流可防止死区的形成又不易发生泄漏，在开孔率和侧缝线速选择适当的条件下，可形成均匀的气流分布又不造成分布板的磨蚀。这种分布器在中小型流化床工业反应器中使用较广泛。

(5) 多管型分布器　当反应器直径超过 3m 后，上述诸分布板在上下侧面温差的作用下容易变形、加工困难，而且流化质量也难于保证。多管型分布器结构简单，不再兼有支承颗粒层的作用，既可均匀布气又没有颗粒泄漏问题，而且可以用于在床层中部二次布气，是一种有前途的布气装置。

各种分布板结构可见图 17。

在高温流化床反应器中，对易发生颗粒粘接的情况，可在锥型床层的底部采用多束切向射流的特殊布气装置，形成稳定的流化床层。

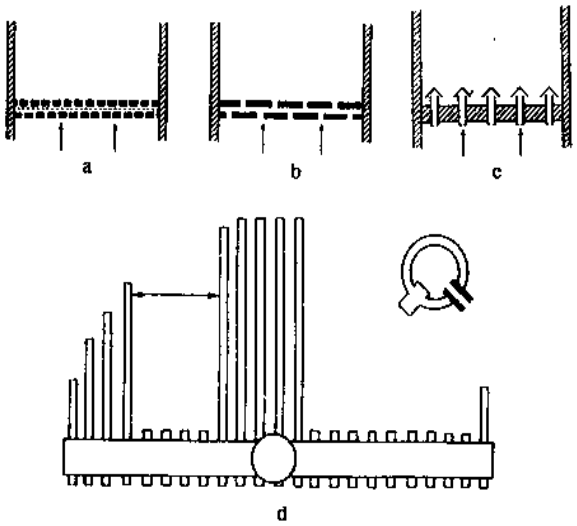


图 17　流化床分布器结构

a. 填充型分布板；b. 直孔型分布板；

c. 侧流型分布板；d. 多管型分布板

当通过分布板的气流速度逐渐增加时，进入工作状态的布气孔数目也逐渐增加，当气速增加到分布板上100%的布气孔都开始工作后，再逐渐降低气速，这时处于工作状态下的布气孔数目并没有立即减少，气速减小到使全部分布板上布气孔仍保持工作状况下的最小气速，称为该分布板的最低可操作气速 U_m，在实验基础上，给出计算 U_m 的经验关联式[83]。

$$\frac{U_m}{U_{mf}}=0.7+\left(0.49+\frac{1.699\times10^{-5}N^{0.22}K_D^2\rho_s H_s}{U_{mf}}\right)^{1/2} \tag{87}$$

式中　U_m——操作风速，m/s；

U_{mf}——临界流态化速度，m/s；

H_s——静止床层高度，m；

K_D——分布器的流量系数；

ρ_s——颗粒密度，kg/m³；

N——分布器风嘴数。

在分布器设计不恰当时，会在床内出现沟流，使大量气体通过沟流短路通过全床。实验证明，气体通过分布器的阻力越大，它在床层的分布就越均匀，但输送功率随之加大。因此，气体通过分布器的压力降是分布器设计的主要参数。一般可用气体通过分布器的压力降 $\Delta\rho_D$ 与气体通过床层的压力降 $\Delta\rho_B$ 的比值来表征，即 $\Delta\rho_D/\Delta\rho_B$。为了保证分布器的均匀布气，一些研究者建议 $\Delta\rho_D/\Delta\rho_B$ 的值宜大于 0.4，而另外一些研究者却认为此值选择在 0.1～0.2 之间为宜。迄今为止，分布器压降的确定，主要凭借该工艺中使用一定型式的分布器所累积的经验，在开发一个新的工艺流化床装置时，$\Delta\rho_D/\Delta\rho_B$ 的值大致可定在

0.1～0.3之间，但在任何情况下，分布器压力降都应该大于进口管气体动压头的100倍，以避免气体进口动能对于气流分布的影响。

孔间距是分布器设计的另一项参数。即便在侧孔形分布板条件下，孔间距也不宜过大。实验曾表明在直径为50mm的锥帽下，两个锥帽边缘的距离不应大于42mm，气体从锥帽侧缝速度在9～106m/s范围内，对流化质量无影响，在设计中常取锥帽边沿间距为锥帽直径的0.5～0.8倍。总之，流化床分布板的设计至今仍靠大量的经验积累。

2.4.3. 气固流化床密相区内流化质量的改善

气固流化床密相区是由悬浮乳浊相(连续相)和气泡相(分散相)组成的非均匀体系，正是由于有大量的气体以气泡形式通过床层，才使床层膨胀远低于无气泡的理想流态化膨胀，因而床层颗粒浓度大，使装置单位容积生产强度增加，并导致床层热容量加大。床内气泡的聚并和气泡尾涡的作用，大大加强了床内颗粒的混合，使床内温度均匀，且床层与浸润表面间换热能力加大。但是，也由于气泡的存在，使气泡中的气体未能有效地与颗粒接触。所以改善气固流化床密相区内流化质量的关键是加强气固两相的接触，也就是加强气体在气泡相与乳浊相之间的交换速率。

分散相与连续相之间气体交换速率β(s^{-1})，如果能达到50，则气固两相接触效率已达到相当完美的程度，如果β少于0.5，则产品与选择性和转化率都会大大恶化。文献中曾给出不同反应过程所要求的β值。如合成醋酸乙烯$\beta=0.5$，乙烯氧氯化，乙烯氧化，苯二甲酸酐(以萘为原料)$\beta=1.5$，以Bi-Mo体系催化剂的丙烯氨氧化生产丙烯腈$\beta=2.4$，以Fe-Sb体系催化剂为丙烯氨氧化$\beta=5$，甲醇氧化生产甲醛$\beta=22$，以邻二甲苯生产苯二甲酸酐$\beta=50$。由此可见，不同工艺过程由于反应动力学的差别，它们对流化床气固接触的质量要求是不同的。

大量的实验研究证明，在典型鼓泡流化区操作，特别是对于大尺寸气泡，其晕层很薄，而且以高速通过床层，气固间的接触条件是较差的，随着气体操作速度的提高，当流化床进入湍动区操作后，气泡处于不断破碎和聚并过程，而且破碎速度大于聚并速度，使床内气固接触条件大大改善，同时仍使床层保持在高颗粒浓度下操作。

虽然对于散式流态化其操作速度范围在临界流态化速度与单颗粒自由沉降速度之间，即：

$$U_{mf}<U_f<U_t$$

这个速度范围对于小颗粒为：$U_t/U_{mf}\approx64\sim92$，对于大颗粒为：$U_t/U_{mf}=7\sim8$。但对于气固流态化（聚式）催化反应器，操作气速可以在$U_f>300U_{mf}$的条件下进行。由此可见，完全无气泡操作时，生产能力会低得多。催化反应器的操作气速选择可根据以下原则，首先能使气流夹带的颗粒可以得到有效的捕集，不少反应器采用三级旋风分离器回收粒子，使操作气速可以高达0.8～1.0m/s。从另一方面，为了使选定操作气速能大于初始湍动流化转变速度U_c的2.0～2.5倍，以便操作在充分发展的湍流区操作，需要尽量减小流化系统的U_c。

从U_c的关联式[见图6和式(27)、(30)]可知，减少流化系统初始湍动转变速度U_c的有效手段为：(a)采用细颗粒催化剂；(b)提高反应器的操作压力，和在气体质量流量不变的条件下提高操作温度；(c)在床内设置内构件。

由于系统的操作压力和温度已由工艺确定，所以提高反应器湍流程度的主要方法是选用细粒催化剂或选用合理内部构件，又因不是在所有条件下都能任意地改变颗粒物性，内部构件就起了十分重要的作用，即使在细颗粒的条件下也不排斥使用内部构件。

常见的内部构件大致可以分为三类，第一类为横向构件，如多孔挡板，挡网和百叶窗挡板等；第二类为纵向构件，如垂直管束、翅片管束等；第三类为横向与纵向构件相结合的复合构件（见图18）。

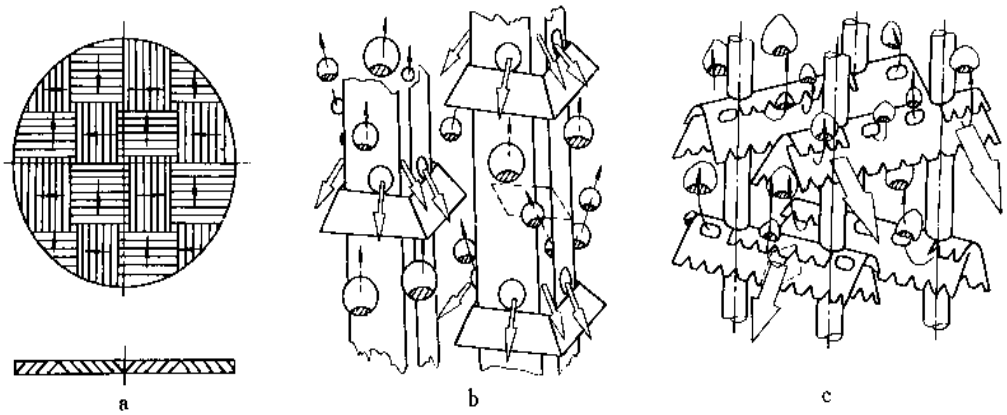


图18 流化床内构件

a. 多旋挡板（百叶窗型）；b，c. 复合内构件 ◊颗粒运动方向；→气体（气泡）运动方向

百叶窗式的横向挡板是中国流化床反应器应用较多的一种内部构件，它能有效地提高反应的转化率，限制了气泡的成长。当床内气速提高到0.3m/s时，已可看出挡板对于气泡的限制作用，进一步增加到0.4m/s左右，在挡板下面已出现气垫，跟随气泡上升的固体颗粒，一部分可上行通过挡板，这时颗粒也可通过挡板淋漏到下层，但再进一步提高气速时，淋漏现象逐渐减弱，而使气垫高度大幅度增加，使全床膨胀比大幅度上升，给正常操作带来了困难。全床内的颗粒循环受阻。

在横向构件作用下气泡不断更新，显著地增进了气泡相与乳浊相之间的气体交换，提高化学反应的转化率和选择性，并增加了气体与颗粒的径向混合，有利于形成纵向的浓度梯度和温度梯度。此外，横向构件可以抑制颗粒的夹带以减少颗粒损失。

由于挡板下方气垫的存在，在高线速下操作时，减少了反应器的容积效率。对于某种类型的化学反应，挡板造成的温度梯度，会降低反应的选择性。此外，不充分的纵向固体混合，会造成气体分布器附近的局部过热，挡板的存在，可能会增加颗粒的磨耗。而且由于挡板增加了床结构复杂性，在操作中易发生热应力变形，导致床内出现局部死区和沟流现象，将使反应急骤恶化。同时，横向构件还会使颗粒尺寸在纵向分级，影响了流化质量，致使设备的放大较为困难。

纵向构件主要为简单垂直管束和翅片管束。一般，纵向构件也同时作为换热器使用。由于管束的存在，限制气泡在上升过程中向床中心汇集的倾向，因此减轻了气泡的长大，在一定程度上增进了气固的接触，而且不会造成床层纵向的温度梯度，也不会限制颗粒的循环运动，防止了死区的形成。垂直管束的数量一般大于换热的需要。工程放大时，一般采用当量直径不变的原则。由于管束对气泡行为的影响比较弱，所以多在细颗粒流化床中使用，对于较粗颗粒的流化床改善作用不明显。

复合构件的结构设计综合了横向和纵向构件的优点[84,85]，而避免它们存在的缺点。首先复合构件在床内布置是趋于空间均匀分布，在床内形成上千个倒置漏斗形结构，使大量大气泡从漏斗大孔口吸入，从小孔口压缩成小气泡喷出。使气固两相的接触行为得到明显改善。无论对较粗颗粒或细颗粒流化床都有显著改善转化率和选择性的能力。已成功应用于萘氧化制苯酐、乙炔与醋酸合成醋酸乙烯和丙烯氨氧化生产丙烯腈工艺。获得很大的经济效益。由于复合构件在床内空间是均匀布置的，没有一个开孔率较低的横截面，所以不会形成气垫，也不会有热应力变形，气泡相与乳浊相的分布也较均匀，所以不存在放大效应的问题，当然也增加床结构的复杂性。

复合构件的加入，使流化床的初始湍流转变速度大大降低，使粗颗粒床也能在充分发展了的湍动流化床中操作。显著提高设备的生产能力，减少颗粒的夹带。

构件流化床多使用于操作温度小于500℃的场合，此时催化剂与构件都没有明显的磨损，而对于800～1000℃或更高温度的流化床反应器，还缺乏改善其浓相区流化质量的有效手段。

在已知所设计的装置的生产能力，并选择了适宜的操作气速后，可以计算出床层的直径。但是要确定流化床浓相段的高度，就需要了解床层膨胀的规律，或者是流化床浓相段平均空隙的变化规律（床层膨胀比 $R=L_f/L_{mf}$）与床层浓相段平均空隙率 $\bar{\varepsilon}_f$ 的关系为：

$$\varepsilon_f=1-\frac{\rho_B}{\rho_p}\cdot\frac{1}{R} \tag{88}$$

式中 ρ_B——堆积密度，kg/m³。

文献推荐在试验范围为 $U_f=0.1\sim0.8$m/s；$T=50\sim500$℃，$P=0.1\sim0.8$MPa，$D=57\sim475$mm，A类和B类颗粒实验条件下得到的流化床浓相段平均空隙率的经验回归式[32]，即：

$$\varepsilon_f=G\cdot\left(\frac{Ly}{Ar}\right)^{0.0691} \tag{89}$$

式中 $Ar=d_p^3\rho_g g(\rho_p-\rho_g)/\mu_g^2$；

$Ly=U_f^3\rho_g^2/[\mu_g g(\rho_p-\rho_g)]$；

G——膨胀因子。

对于自由床 $G=0.820+9.21\times10^{-3}/D$

对于垂直管束构件床 $G=0.877$

对于复合构件（宝塔型）$G=0.888$

3. 气-液-固三相流态化

对于一个颗粒体系，由液体及气体共同作用使颗粒流化，形成气-液-固三相流态化体系，适用于三相直接接触的反应，具有很高的三相间质量及热量传递速率；三相流化床的另一个优点是对床中堵塞不敏感，固体颗粒可以以连续方式移出体系，这对于需要不断再生的催化剂十分有利[86～88]，在物理过程、化学工业、石油化工、电化学及生物化学等诸多领域得到广泛应用[89～91]。

3.1. 三相流化床的分类及流型划分

对于不同的实际过程，三相流化床的操作方式不尽相同，连续相可以是液相或气相，流动方向可以是并流向上或逆流操作，整个体系可以是连续操作，亦可以是间歇操作。为了系统研究三相床的行为，对其进行分类是十分必要的。

图19对三相流化床中各种操作方式进行了详细的分类[92]。总的来看，分为两个区域，当气速或液速小于固体颗粒的带出速度时为膨胀床操作区域，而气速或液速大于颗粒的带出速度时则处于输送区域。在每一区域中，若气、液并流向上，为Ⅰ型操作；若两者为逆流，则为Ⅰ型操作。对输送区域，当气体、液体并流向下时为Ⅱ型操作。对以上Ⅰ、Ⅰ、Ⅱ型三种操作，连续相又有

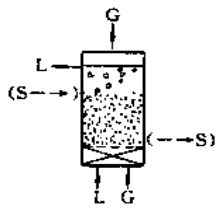
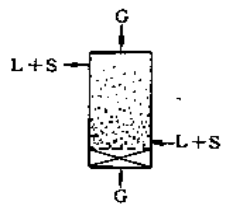
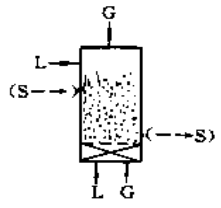
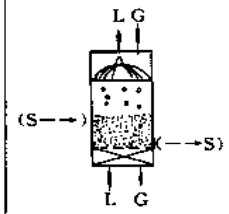
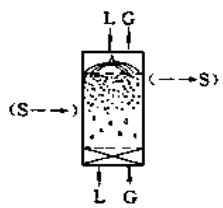
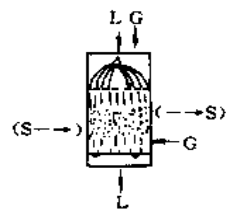
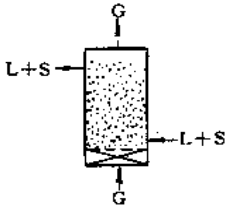
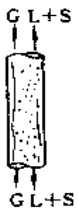
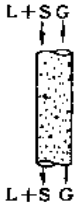
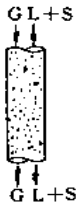
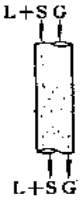
	方式	E-Ⅰ-a-1	E-Ⅰ-a-2	E-Ⅰ-b	E-Ⅱ-a-1	E-Ⅱ-a-2	E-Ⅱ-b	E-Ⅲ-a	E-Ⅲ-b
膨胀床区域	简图								
	连续相	液体		气体	液体		气体	液体	气体
	流动方向	并流向上			逆流			气体向上，液体间歇	
输逆区域	方式	T-Ⅰ-a-1	T-Ⅰ-a-2	T-Ⅰ-b	T-Ⅱ-a	T-Ⅱ-b	T-Ⅲ-a	T-Ⅲ-b	
	简图								
	连续相	液体		气体	液体	气体	液体	气体	
	流动方式	并流向上			逆流		并流向下		

图 19 气-液-固三相流化床基本分类

L—流体，G—气体，S—固体

(S→)——独立地向流体添加固体；(→S)——独立地从流体中取出固体；(+S)——与流体一起添加或取出固体

气体、液体之分。固体的形式有两种，独立地向流体添加或取出固体；或与流体一起加入或取出固体。以上各种操作方式相互搭配便组成图 19 所示的各种不同形式。

对于传统的气、液、固三相流化床（即图 19 中所示的 E-I-a-1 型），在不同的操作条件下，根据气泡的行为分为鼓泡区、柱塞区和过渡区，鼓泡区又分为气泡分散区与气泡合并区，如图 20 所示[93,94]。

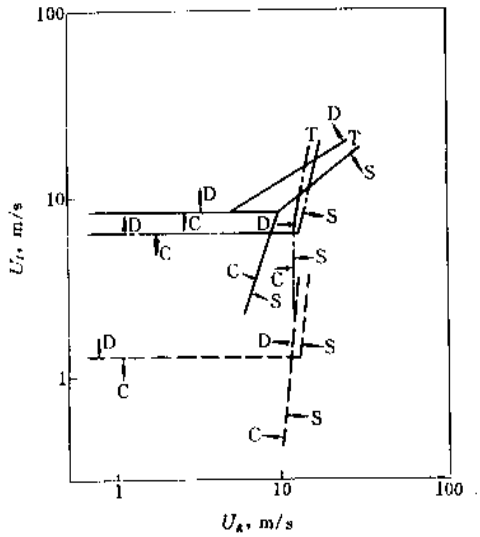


图 20　经典三相流化床中流动区域的划分

——U_l=34～55cm/s；----U_l=4.45cm/s；

—·—U_l=47.7cm/s

鼓泡区，包括：D—气泡分散区；C—气泡合并区；

S：柱塞区；T：过渡区

当气体速度与液体速度较小时，体系处于气泡合并区，这时，气泡大小不同，气泡速度不同，小的气泡不断合并成大气泡。液体速度增大到一定值后，体系进入气泡分散区，在此区域中，气泡大小均匀、速度相近，合并机会很少，体系稳定。当气体速度增加并超过某一值后，体系进入柱塞区，与流化床直径相当的气泡以柱塞形式通过床体，从而对床体产生很大的扰动。其他操作形式在不同的操作条件下也同样具有不同的操作区域[95]。在不同的操作区域中，三相床将表现出不同的流体力学行为。

3.2.　三相流化床中的流体力学行为

3.2.1.　相含率

气、液、固三相的相对体积分率是三相流化床的重要参数，三者之间满足：

$$\varepsilon_g+\varepsilon_l+\varepsilon_s=1 \tag{90}$$

式中　ε_g，ε_l，ε_s——分别表示液固三相的体积分率。

利用各种测量手段得到气相含率、液相含率的变化规律，然后利用式（90），得到固相含率的变化规律。

关于三相床中的三相含率已有大量研究成果并提出了不少的经验关联式。表 16 所示为其中有代表性的一些结果。总的变化规律是，气相含率随气体速度的增加而增大，随液体速度的增加而减小。但在不同的操作区域，这种变化各不相同。根据 Charn[96]和 Fan[97]等人的结果，在气泡分散区气相含率与气体速度、液体速度的关系为：

$$\varepsilon_g=\frac{U_g}{\dfrac{U_g}{1-\varepsilon_g}+\dfrac{U_l}{1-\varepsilon_g}+0.1016+1.488\left(\dfrac{U_g}{1-\varepsilon_g}\right)^{1/2}} \tag{91}$$

在气泡合并区，则为：

$$\varepsilon_g=CU_l^{-0.98}\cdot U_g^{0.70} \tag{92}$$

其中 C 的取值为：

当 $2.2\times10^{-2}\text{m/s}\leqslant U_l\leqslant 6.0\times10^{-2}\text{m/s}$ 时，$C=0.0270$

当 $U_l>6.0\times10^{-2}\text{m/s}$ 时，$C=0.0491$

当操作区域处于柱塞区时，气相含率与气体速度、液体速度间的关系为：

$$\varepsilon_g=\frac{U_g}{1.783\left(\dfrac{U_g}{1-\varepsilon_g}+\dfrac{U_l}{1-\varepsilon_g}\right)+0.35(g\cdot D)^{1/2}} \tag{93}$$

液相含率随气体速度的增加而减小，随液体速度的增加而增大，除了有许多经验关联式可用来预测液相含率的变化外，还发展了一些理论模型，用来描述液相含率的变化规律，其中最著名的是 Bhatia 与 Epstein 提出的统一尾涡模型（The generalized wake model）[101]和由 Fan 提出的结构尾涡模型（The structural wake model）[102]。

由统一尾涡模型得到的理论液相含率为：

$$\varepsilon_l=\left[\frac{U_l-U_g\cdot k(1-x)}{U_l(1-\varepsilon_g-k\varepsilon_g)}\right]^{1/n}\cdot$$

$$[1-\varepsilon_g(1+k(1-x))]+\varepsilon_g\cdot k(1-x) \tag{94}$$

式中　k——参数，为尾涡体积与气泡体积之比；

x——尾涡中固体含率与液固流化区固体含率之比；

k 与 x——见表 17 所示的经验关联式。

统一尾涡模型将尾涡中的固体与液固流化区中的固体相隔离，这与实际过程不相符合，为解决这一问题，Fan 等人提出了基于气泡尾涡结构的结构尾涡模型，由

表 16 气-液-固三相流化床中相含率的经验关联式

研究者	关联式方程	气-液	固相	床型	备注
Ostergaard 和 Michelsen (1968)[98]	$\varepsilon_l=K_1U_l^{K_2}10^{-K_3U_g}$ $d_p\times10^3$,cm: 0.25, 1, 6 $U_l\times10^2$,m/s: 0.5~1.25, 2~10.5, 9~18 $U_g\times10^2$,m/s: 0.35~1.7, 0~2.2, 0~2.2 K_1: 1.86, 2.16, 1.414 K_2: 0.211, 0.397, 0.415 K_3: 1.8, 2.3, 1.1	空气-水	玻璃珠 (0.25,1,6mm)	内径 216mm	
Razumou 等 (1973)[99]	$\varepsilon_s=0.578-3.198U_l-0.538U_g$ $\varepsilon_l=0.422+0.135U_l/d_p^{0.562}-1.82U_g$	空气-水	玻璃珠 (6mm)	660.4×25.4mm 长方型截面	二维床纯经验关联
Begovich 和 Watson (1978)[100]	$\varepsilon_g+\varepsilon_l=(3.93\pm0.18)U_l^{(0.271\pm0.011)}U_g^{(0.041\pm0.005)}\times(\rho_s-\rho_l)^{(-0.316\pm0.011)}d_p^{(-0.268\pm0.010)}\mu_l^{(0.055\pm0.008)}\times D_t^{(-0.033\pm0.013)}$ $\varepsilon_g=(1.61\pm0.336)U_g^{(0.72\pm0.028)}\times d_p^{(0.168\pm0.061)}D_t^{(-0.125\pm0.088)}$	空气 水	氧化铝(6.2mm) 玻璃珠 (4.6和6.2mm) 硅酸铝(1.9mm) 有机玻璃 (6.3mm)	内径 (76.2和152mm)	纯经验关联 $\varepsilon_g+\varepsilon_l$ 2381 点 ε_g 913 点
Chern 等 (1984)[96] Fan 等 (1985)[97]	对气泡分散区 $\frac{U_g}{\varepsilon_g}=\frac{U_g}{1-\varepsilon_s}+\frac{U_l}{1-\varepsilon_s}+0.1016+1.488\left(\frac{U_g}{1-\varepsilon_s}\right)^{1/2}$ 对柱塞区 $\frac{U_g}{\varepsilon_g}=1.783\left(\frac{U_g}{1-\varepsilon_s}+\frac{U_l}{1-\varepsilon_s}\right)+0.35(gD)^{1/2}$ 对气泡合并区 $\varepsilon_g=CU_l^{-0.68}U_g^{0.70}$	空气-水	玻璃珠 (1,3.04,3.99,6.11mm) 氧化铝 (2.27,5.50mm) 活性炭 (1.74mm)	内径 (7.62cm)	关系式可推广到双颗粒体系

表 17 统一尾模模型中参数 k 与 x 的关系式

研究者	k 值关联式	x	液-固、气-液关系	说明
Ostergaard[101] (1965)	$k=14.0\varepsilon_g^{-0.5}(U_t-U_{lmfo})$	$x=0$ 无固体循环	Richardson-Zaki 公式 $\frac{U_g}{\varepsilon_g}=0.0052-0.046\ln U_g+U_l$	空气-水体系 $U_g=0\sim2$cm/s $U_l=1\sim3$cm/s
Darton 和 Harrison(1975)[102]	$k=\begin{cases}1.4\left(\frac{U_l}{U_g}\right)^{0.33}-1 & \frac{U_l}{U_g}\geqslant0.4\\ 0 & \frac{U_l}{U_g}<0.4\end{cases}$	$x=0$	Richardson-Zaki 公式 $U_g(1-\varepsilon_g)-U_l\varepsilon_g\frac{(1-\varepsilon_g)}{\varepsilon_l}=f(\varepsilon_g\cdot U_{bmo})$	空气-水体系 $U_l/U_g=0.4\sim2.0$ $d_p=0.32\sim6$mm
Muroyama[91] (1976)	$k_0=1.72U_g^{-0.66}U_l$	$x=0$	Richardson-Zaki 公式 $\varepsilon_g=0.3405U_g^{2/3}U_l^{-0.2}$	$d_p=0.215\sim6.9$mm $\rho_s=2.475\sim3.96$ g/cm³
El-Temtamy 与 Eptein[103] (1978)	$k=k_1\exp(-5.08\varepsilon_g)$ k_1:单气泡相对尾涡含率	$x=1-0.877y$ $0\leqslant y\leqslant1.14$ $x=0,y=1.14$ $y=U_l/\left(\frac{U_g}{\varepsilon_g}-\frac{U_l}{\varepsilon_l}\right)$	Richardson-Zaki 公式 ε_g:实验测得	$\rho_s=2.5\sim3.0$g/cm³ $d_p=0.273\sim2.00$mm $U_l=1\sim6.3$cP $0.07\leqslant y\leqslant1.08$
Khang 等[104] (1983)	$k=(1-\varepsilon_l)^3\{\exp(-1.2\varepsilon_g)+2.5\exp(-32.8\varepsilon_g)\}$	$x\doteq0.1$	修正的 Richardson-Zaki 公式 $(1-\varepsilon_g)U_g+\varepsilon_gU_l=\varepsilon_g(0.2267\varepsilon_g+0.1044)$	修正的统一尾涡模型

该模型得到的理论液相含率为：

$$\varepsilon_l=\left[\frac{U_l\cdot U_g\left[\frac{k_4(1-k_1)}{(1+k_3)}+\frac{k_3k_4(1-k_2)}{(1+k_3)}\cdot\bar{t}_r\cdot f\right]}{U_l(1-\varepsilon_g-k_4\varepsilon_g)}\right]^{1/n}$$
$$+x\left(1-\varepsilon_g-k_4\varepsilon_g+\frac{\bar{k}_1k_4+k_2k_3k_4}{1+k_3}\cdot\varepsilon_g\right)$$
$$+k_4\left(\frac{1-\bar{k}_1}{1+k_3}\right)\varepsilon_g+k_3k_4\left(\frac{1-k_2}{1-k_3}\right)\varepsilon_g \tag{95}$$

显然，该模型参数较多，限制了其实际应用。

3.2.2. 三相流化床中的质量传递

气-液、液-固、气-固间的质量传递对三相流化床整个过程具有举足轻重的作用，在以上三种界面阻力中，气-液界面间的传质阻力是整个过程的控制步骤。

气泡间液相的质量传递速度一般情况下是由液膜传递阻力所决定，而气相的阻力相对较小，因此，传递通量可以表示为：

$$N=k_la_b\Delta C \tag{96}$$

由于气相的传质界面面积 a_b 难于得到，通常研究的是体积质量传递系数 k_la_b。

由于气-液间传质阻力集中于液膜之中，因此，任何改变液膜厚度，对液膜产生扰动的因素都将会对传质产生影响。

气体速度增加，对床层的扰动加剧，将会导致液膜厚度的减小，使传质系数增加；同时，气体速度增加，气相含率增加，将增加气-液间的传质面积，也将使体积传质系数增加，图21所示为气体速度对三相床中体积传质系数的影响，在不同的条件下，体积传质系数均随气速的增加而增加。

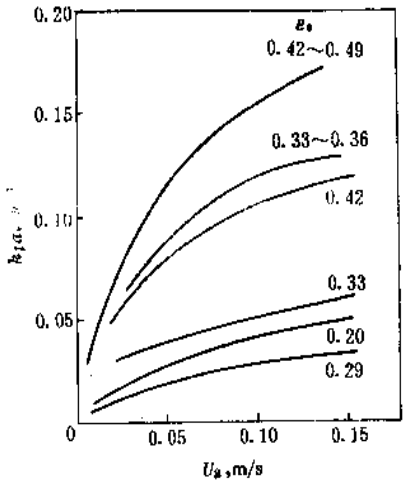


图21　体积传质系数随气体速度之变化[105,106]

固体颗粒的加入将改变三相床的行为，也将对传质产生影响。图22为不同大小的固体颗粒的加入对体积传质系数的影响规律。当颗粒直径在0～2mm范围内时，随着颗粒直径的增加，传质系数下降，且在1～2mm处达到最小值，而后随颗粒直径的增加很快增加。当颗粒直径较小时，颗粒对气泡的破碎作用较小，体系处于气泡合并区，传质界面面积相对较小，因而体积传质系数较小，当颗粒直径较大时，颗粒对气泡的破碎作用增加，使体系处于气泡分散区，传质界面面积增加，因而有较大的体积传质系数。

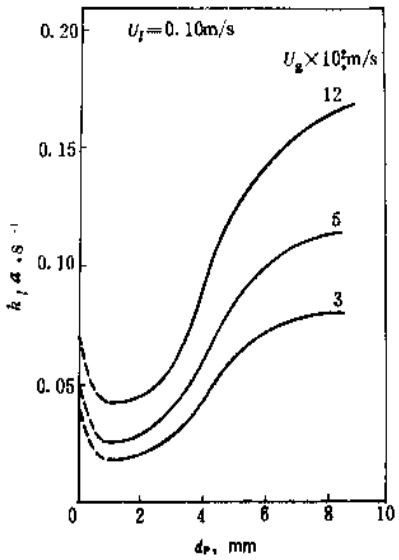


图22　体积传质系数随颗粒直径之变化[105,106]

基于气泡的结构，Jean等人[107]建立了传质过程的理论模型，得到的总泡传质系数为：

$$K_l=\frac{K_{lr}A_t+K_{lf}A_f}{A_t+A_f}$$
$$=K_{lr}\left\{\frac{\sin^{-1}[4E/(E^2+4)]}{4E/(E^2+4)+\sin^{-1}[4E/(E^2+4)]}\right\}$$
$$+K_{lf}\left\{\frac{4E}{4E+(E^2+4)\sin^{-1}[4E/(E^2+4)]}\right\} \tag{97}$$

式中　K_{lr}、K_{lf}——气泡顶、底部液相传质系数，m/s；

K_l——单个气泡的液相总传质系数，m/s；

E——气泡球形度[E=气泡长轴半径(a)/气泡短轴半径(b)]；

A_t、A_f——气泡顶、底的表面积，m²。

理论结果与实验值吻合较好[108]。

3.2.3. 三相流化床中的热量传递

在三相流化床中，热量可以通过颗粒与流体(特别是颗粒与液体)，液体与气体，床壁与床中物质，以及流化床与其中内构件来传递。实验结果进一步表明，总泡热量

传递主要由以下两项决定[109]。即(a)沉浸界面与流化介质间的热量传递；(b)沉浸界面与颗粒群间的热量传递，通过颗粒群扫刷传热界面来实现。

因此，总泡传热系数可表示为：

$$h=h_1+h_2 \tag{98}$$

式中 h_1 和 h_2 ——分别为(a)与(b)两项的贡献。

Kato 等人[110]研究了不同颗粒大小，不同气体速度，不同液体粘度下的传质结果，实验结果示于图23，并用式(99)关联其实验结果。

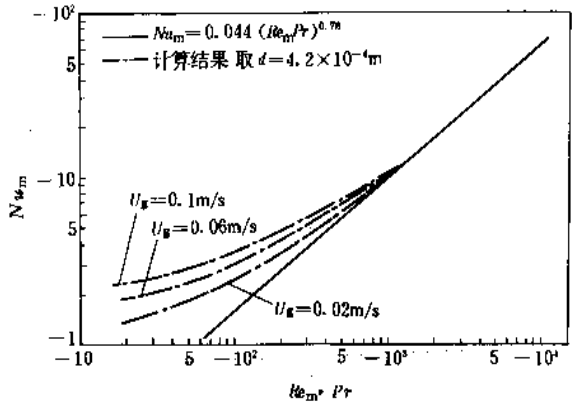


图23 三相床传热系数的关联($D_t=0.12$m)

$$Re_m \cdot Pr=\left[\frac{\rho_l u d}{\mu(1-\varepsilon_l)}\right]\cdot\left(\frac{c_{pl}\mu}{k}\right)$$

$$\frac{hd}{k}\cdot\frac{\varepsilon_l}{1-\varepsilon_l}=0.044\left[\frac{d\cdot u_l\cdot\rho_l\cdot C_{pl}}{k(1-\varepsilon_l)}\right]^{0.78}+2\left[\frac{u_g^2}{g\cdot d}\right]^{0.17} \tag{99}$$

式(99)右边两项分别为式(98)中的 h_1 与 h_2 的贡献。从以上结果可以看出，固体颗粒较大时，第二项对总包传热系数的贡献可以忽略。这是因为，一般情况下，传热界面与液体间传热阻力的液膜厚度为0.2mm左右，当固体颗粒较大时，对液膜的影响则很小，只有当颗粒直径较小时，才能对热阻液膜和传热构成影响。

对于较大颗粒直径的三相流化床，式(99)中的第二项可以忽略，从而有：

$$h\sim\frac{1-\varepsilon_l}{\varepsilon_l}\cdot\frac{1}{(1-\varepsilon_l)^{0.78}}\sim\frac{1}{\varepsilon_l} \tag{100}$$

表明在这种情况下，传热系数与液相含率成反比，Chiu 和 Ziegler[111]的实验结果与式(100)相吻合。

3.2.4. 三相流化床中的返混

气-液-固三相流化床中湍动的旋涡是产生气相和液相返混的原因。湍动漩涡的大小随流化床设备的增大而增加，而其强度则随输入能量的增加而增加。因此，轴向扩散系数 E_L 可表示为[112,113]：

$$E_L=0.43D_t^{4/3}[(u_g-\varepsilon_g\cdot u_{b\infty})g]^{1/3} \tag{101}$$

式中 $u_{b\infty}$——气泡上升的终端速度，m/s。

因而，轴向扩散系数将随床径、操作条件的不同而变化。

图24所示为不同研究者针对不同体系得到的轴向扩散系数随操作条件的变化情况。结果表明，在气泡分散区，由于气泡较小且均一，因而产生的湍动漩涡较小且强度较低，返混程度较小，从而便有较小的轴向扩散系数。而在气泡合并区，气泡大小不同，上升速度也不一致，这将导致较大的湍动漩涡，其强度也将增大，从而返混程度加大，轴向扩散系数增加。

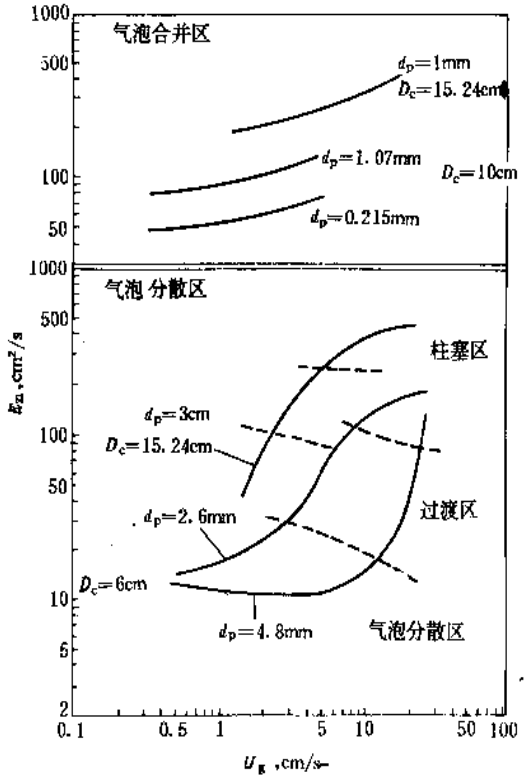
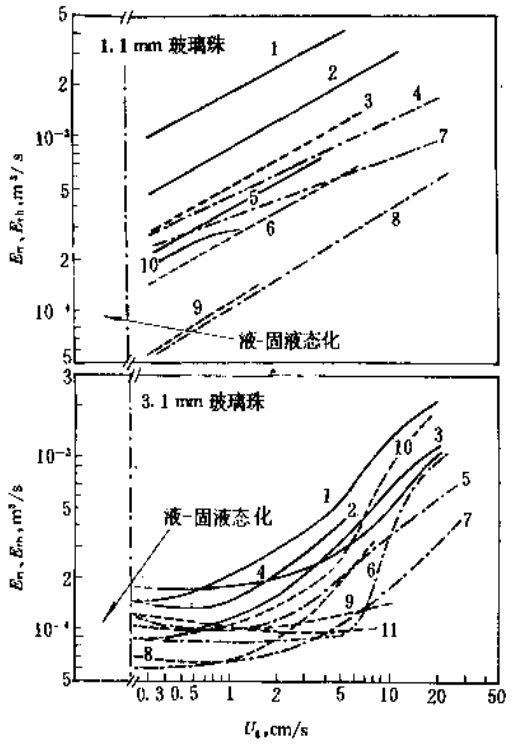


图24 气体速度对轴向扩散系数的影响

三相流化床中的径向也存在返混，实验结果表明，径向扩散系数远小于轴向扩散系数，一般为轴向扩散系数的几十分之一。图25为不同固体颗粒直径的三相床中径向扩散系数随气体速度的变化规律。可以看出，在气体速度较低时，小颗粒体系的径向扩散系数大于大颗粒体系的径向扩散系数。这是因为，在小颗粒体系中，气泡



E_{rh}		E_{rL}		
D_c=95.6mm		u_l cm/s	曲线号	
u_l, cm/s	曲线号		D_c=74mm	D_c=150mm
9	7	11	9	10
7	8	8	6	5
3	4	6	3	2
		3	2	1

E_{rL}			E_{rh}	
u_l cm/s	曲线号		D_c=95.6mm	
	D_c=74mm	D_c=150mm	u_l, cm/s	曲线号
15	11	2	17	6
10	9	4	10	5
8	10	1	5	7
5	8	3		

图 25　三相床中径向扩散系数（E_{rh}，E_{rL}）的变化情况

的合并占主要部分，使体系处于气泡合并区；而在大颗粒体系中，由于颗粒对气泡的破碎作用，使体系处于气泡分散区，因而径向扩散系数较小。

在气-液-固三相流化床中，气相的返混较小，一般可当作平推流处理。

4. 应　用

流态化的应用领域极广，主要的有如下方面。

（1）物理操作　流化状态下的固体颗粒具有流体的特性，可应用于颗粒的管道输送，在水泥、粮食、纯碱、树脂等的输送过程中已广泛采用。流态化技术成功地应用于多种固体物料的干燥；有机气体的吸附分离等传质过程（如 CS_2、氯乙烯等）；细粉的混合；矿物和煤矸石的分选；颗粒表面涂敷包裹以制备缓释农药、肥料和核燃料小球等机械过程；废热回收的热交换技术；金属零件热处理的高温粒子炉技术等热过程；升华物料的凝聚（如萘、苯酐等）和尿素造粒等发生相变的过程等（见图 26，27）。

（2）矿物资源的综合利用　流态化技术应用于铁矿石的直接还原，贫铁矿的磁化焙烧，有色金属的氯化、氟化焙烧（如 UF_4、UF_6 的制备），矿物及焙烧矿砂的流态化浸取和浸取液从矿物表面及孔隙中的洗涤。明矾石的综合利用，硫铁矿的焙烧生产 SO_2 和氢氧化铝的流化焙烧生产氧化铝等都是重要的工业过程（见图 28）。

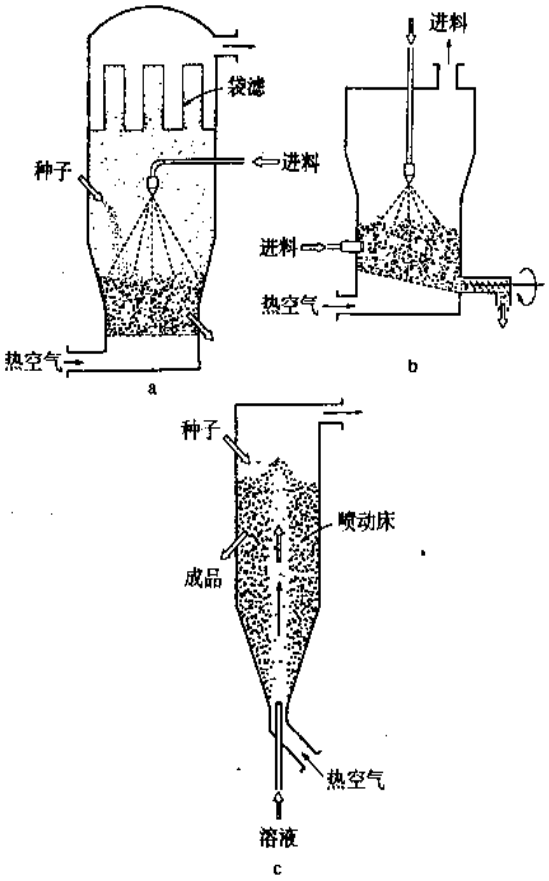


图 26　流化床包涂装置
a. 稀相进料；b. 浓相进料；c. 喷动床包涂装置

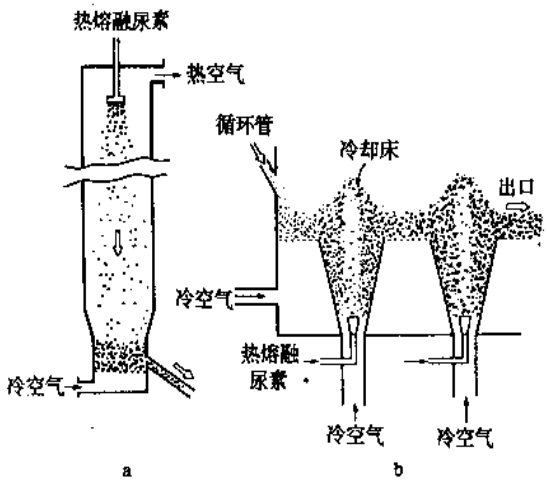


图 27 两种流化床尿素造粒装置[114]

a. 单室式；b. 多室式

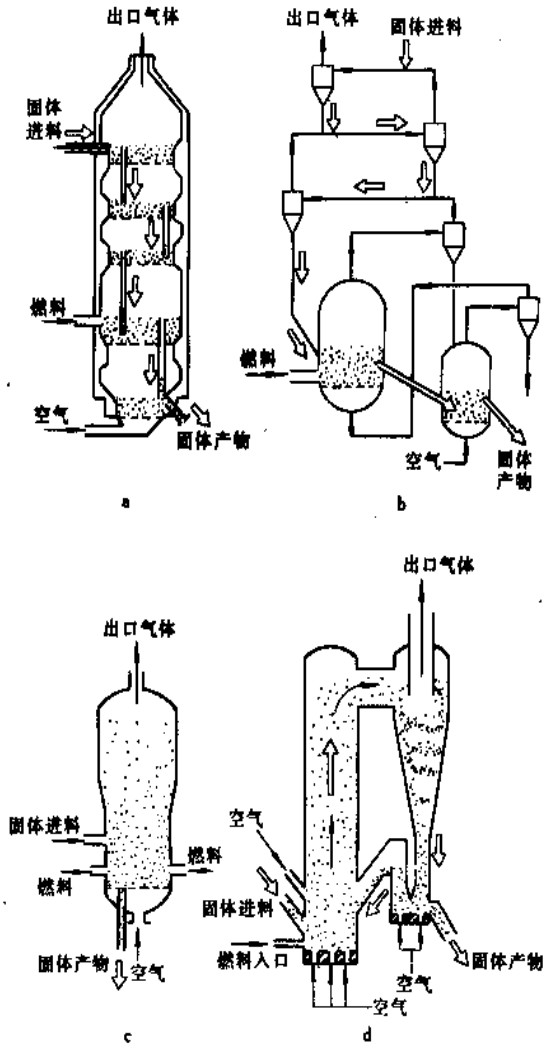


图 28 流化床焙烧装置

a. 粒状石灰石焙烧炉；b. 粉状石灰石焙烧炉；

c. 石灰石浆料焙烧炉；d. 氧化铝燃烧炉

(3) 煤的燃烧与转化 煤的流化燃烧技术发展十分迅速，处于鼓泡流化床锅炉向新型高效、清洁的循环流化床锅炉过渡的过程中，加压流化燃煤技术也处于工业化的过程。其他如煤的流态化干馏、气化、煤的气-液-固三相反应器直接加氢液化、粉状页岩的干馏等，都是重要的能源转化工业（见图 29）。

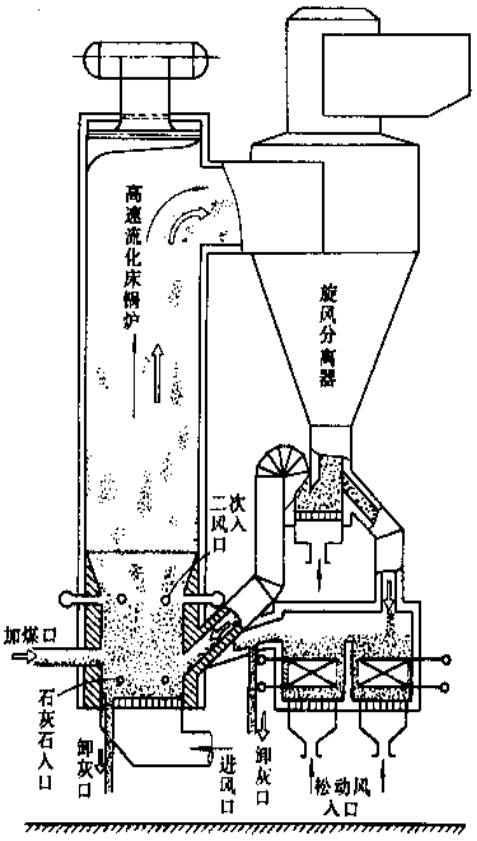


图 29 流化床燃煤锅炉

(4) 石油加工 催化裂化流化床反应器是工业化最早的流态化反应-再生系统。70 年代以来技术不断完善，提升管反应器的开发成功把流态化技术的应用推向一个新的技术高度。此外，石脑油汽油临氢重整，处理重油的流化焦化，砂子炉裂解和以多产烯烃的催化裂解技术都有重大意义（见图 30）。

(5) 有机合成工业 在高分子三大合成材料——塑料、纤维、橡胶的生产中，许多重要单体的合成，如丙烯腈、丁二烯、氯乙烯、醋酸乙烯、三聚氰胺等都采用了流化床催化反应器。其他许多重要基本有机化合物，如苯二甲酸酐、顺丁烯二酸酐、苯胺、甲醇氧化制甲醛，及百菌清等多种农药的生产也采用流化床反应器。除此以外，流化床气相聚合技术也得到大规模发展，应用于聚乙烯、聚丙烯和乙丙共聚物的生产，取得了极大的成功（见图 31，图 32）。

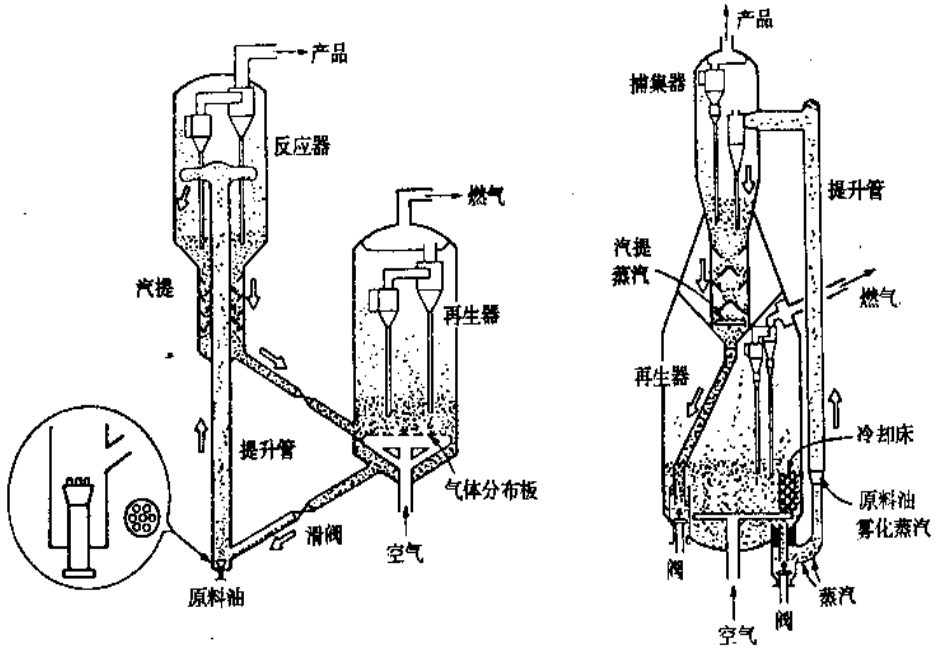


图 30　催化裂化反应装置

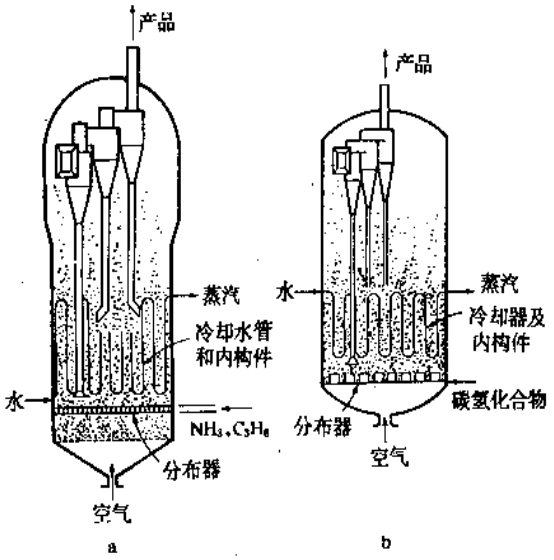


图 31　流化床催化反应器

a. 丙烯腈流化床反应器；b. 顺酐流化床反应器

(6) 材料工业　流化床技术已应用于石灰、水泥、陶粒、膨胀砂等建材工业产品的生产，而且也应用于多晶硅，有机硅的生产（见图 28a，b）。

(7)生化工程　随着生化技术向工业应用发展，流态化反应装置在这一领域得到越来越广泛的应用，如植物细胞，动物细胞培养，单细胞蛋白的生产，发酵技术，有机废水生化处理，生化法金属浸取等，都是很有发展前景的工业过程。

(8) 环境工程　流态化技术也已被引入环境工程领域，如采用流态化电极处理含重金属废水，多层流化吸附装置回收环境中有机物质，流化焚烧炉处理工业废气、废液、废渣及城市垃圾等，都是在技术上有竞争能力的工业过程。

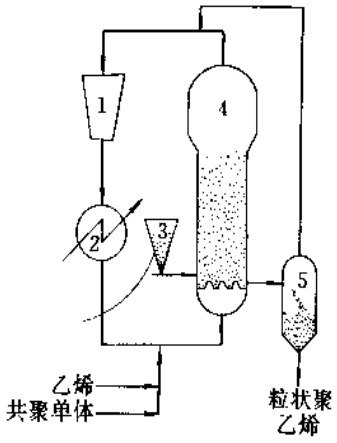


图 32　流化床乙烯聚合反应装置

1—压缩机；2—冷却器；3—催化剂料斗；4—反应器；5—分离器

4.1.　液-固流态化

人们在日常生活及工作中，早已不自觉地应用液-固流态化，如淘米、选种、淘金操作。液-固流态化应用的领域主要有几种。

(1)浸取与洗涤　矿石粉碎后，通常需将其中有用组分转入液相，以便进行分离、精制，这种操作过程称为湿法冶金中的浸取或固-液萃取。为了较充分地提取矿石中的有用组分(有时为贵金属或稀有金属)，可采用液-固流态化技术实现矿粉的浸取及一次或多次洗涤。浸取或洗涤后的矿浆亦可采用流态化输送。浸取及洗涤均能在较低的液-固比下操作，从而获得浓度较高的浸取液，有利于后续精制过程的进行。流态化浸取与洗涤通常采用垂直型塔式设备，可以实现连续化的逆流操作及液-固分离，其优点十分明显，主要是：

a. 采用液-固相逆流操作及多级洗涤，传质推动力大；

b. 矿浆（浓相）与清液（稀相）间有界面存在，有利于抑制返混；

c. 工艺简单、设备体积小，可实现稳定的连续操作；

d. 生产能力大；

e. 易于实现控制自动化。

液-固流态化已广泛用于有色金属与稀有金属冶金工业，如含镍矿浆的氨液浸取与洗涤，含铜贫矿的氨液与稀酸浸取等。一些不易直接采用湿法浸取操作将其中有用组分提出的矿物，可先经历一次焙烧过程(又称干法)，使有用金属转化为可溶性，再采用湿法浸取(如铝土矿焙烧后的碱液浸取、黄铁矿氯化焙烧后的浸取)等，其他如锌矿、铀钍矿以及含稀土素复合矿的工艺流程中常有采用。在化学工业中也已用于硫酸锰洗涤、含钡黑灰的浸取、活性白土洗涤等。

中国科学院化工冶金所对流态化浸取和洗涤的研究始于60年代，并有专著详细阐述其原理及设计计算方法[115]。

处理筛分过宽的矿粒时，由于物料中大、小颗粒间的沉降速度差过大，难以在一个流化设备中稳定操作，应按其粒度作逐级流化洗涤。

(2)流态化离子交换　锅炉用水的软化，习惯采用充填离子交换树脂的柱形固定床设备，若用液-固流化床取代固定床，强化了两相接触，增大了相界面，又可使树脂在水软化器与树脂再生器之间循环处理，全部流程可实现连续化及自动化操作，生产能力得到大幅度提高，软化效率高，节约再生用食盐及冲洗用水量，由于采用连续自动操作，也使获得的软化水质量稳定。

(3) 颗粒分级　生产或研究工作中常遇到粒度分布很宽的物料，需要进行分级处理，与干法筛分相比，采用液-固流态化分级是一种简便高效的措施，且能避免大量粉尘污染。这种操作是在较低的液速下实现流化，相同密度的颗粒沉降速度 u_t 主要取决于颗粒直径，因而经历一段流化操作后，小颗粒易集中在床层表面；大颗粒将优先富集中床层底部；中等粒径的颗粒则居于床层中部。根据床层不同高度可以得到不同筛分的颗粒物料。

液-固流化分级操作对<1μm的细粉分级十分重要，微粉在气相中极易发生团聚，难于分散，而在液相中操作可顺利解决。液-固流化分级操作的缺点是分级后的物料尚需进行干燥处理。

(4) 废水处理　工厂企业及城市居民每天都排放大量污水，必需进行严格处理才能达到环保要求，以免造成对自然环境的污染。如利用活性炭、离子交换树脂或微生物等吸附手段，采取液-固流态化是值得推荐的形式，它具有处理量大、效率高、设备紧凑、占地面积小、投资低、可连续稳定操作，并有可能实现自动化过程等优点，在炼油、化工、冶金、制药以及纺织印染厂等领域内均有应用实例。某些操作过程需要在供氧气氛下进行，或需搅拌混合而引入空气，则已形成气-液-固三相流态化，应用时需考虑气体和液体的均布及流化质量。

(5) 催化剂浸渍制备　浸渍法是制备固体催化剂的主要方式之一，颗粒状载体与含有所需盐类的溶液接触，使具有催化功能的盐类被载体吸收，再经干燥、活化等步骤完成催化剂成品的制备。上述载体吸收含盐溶液的浸渍操作是催化剂制备的关键步骤，可以采用液-固流态化操作。其设备选型及设计与工艺过程，载体物性、浸渍液的浓度、粘度以及操作条件等密切相关，可以实现密闭式连续操作，具有流程短、操作方便、效率高、处理量大、劳动强度低等优点，已成功地应用于乙炔法制醋酸乙烯催化剂、丁烯氧化脱氢制丁二烯催化剂的制备过程中。

(6) 流态化颗粒电极回收金属铜　60年代中期以来，有专利报道采用流化床电极法由含铜稀溶液中回收金属的实例[116]。由电解质溶液与导电颗粒组成液-固流化床，以比表面积很大的导电颗粒连同馈电极作为电解过程的阴极，稀溶液中带有阳电荷的金属离子在颗粒阴极上还原析出。随着电解反应的进行，金属颗粒将逐渐长大并沉积于床层底部而被引出。阳极区与阴极区采用半渗透膜隔开。铝钒土、塑料以及其它材料被选为隔膜材料，它应具有适宜的渗透压，便于离子通过又不致产生过大的流动阻力，又应具备一定的耐磨性能，还要求化学稳定性好、电阻小、表面光滑等。馈电极一般用金属棒、网、片，或涂有特殊涂层的金属材料。流化床中应加有与被处理离子相同材质的颗粒或涂有相同金属的塑料小球、玻璃珠等，组成流化床阴极。此法已成功地用于硫酸铜废水的金属铜回收，流程简单、操作方便，回收得到的金属铜纯度很高，处理后废液中铜离子含量可降到1mg/L以下，是很有应用前景的方法。

4.2. 气-固流化床

流态化技术中应用最为广泛的是气-固流化床，早期的气-固流化床工业装置多采用较粗的B类颗粒和较低的气速操作，属于鼓泡流化操作区，在70年代以后，由

于发现较细的粒子(A类颗粒)有较好的操作性能，故大多数气固催化反应器都改用细粒催化剂和较高的操作气速，称之为湍动流化操作，使生产效益得到改善。随着许多催化剂活性的提高，首先在石油炼制和粉煤燃烧中采用了更高的操作气速，使单位设备容积的生产能力大大增加，称之为气固快速流态化或循环流态化技术。

80年代后期，在一些气固催化裂解或热裂解过程要求在更高的反应温度，更短的接触时间下操作，提出了在气固并流下行过程中进行反应的超短接触反应技术（反应时间少于1s）。这一技术虽然尚处于开发阶段，但在渣油催化裂化，催化裂解，粉煤直接合成乙炔，以及农业废弃物热裂解生产生物油等技术都显示出很大的前景。

在工业中已应用的气-固流化床在本节开始的部分已概括地进行了说明。

4.3. 三相流化床

在三相流化床的工业应用中，三相可以是反应物、产物、催化剂或惰性物质。例如，在煤的加氢液化中，气相是氢气，液相是产品，固相是煤，三者均为反应物或产品[117]，对α-甲基苯乙烯的催化加氢，气相为氢气、液相为原料α-甲基苯乙烯和产品，固相则为以氧化铝为载体的钯催化剂[118]。而对于利用硼酸溶液洗涤氨气的生产过程，固体则为不参加反应的惰性物质[119]。因此，针对不同的实际过程，三相的作用各不相同，这使得三相流化床在工业上得到广泛应用。

(1) 煤化工和石油化工过程　三相流化床在煤化工和石油化工过程中的应用见表18，其中液相费-托合成(Fisher-Tropsch Process)是三相流化床最重要、最广泛的应用之一。

表18　三相流化床在化学及石油化工中的应用

应用过程	操作方式	参考文献
重油的加氢处理与转换	E-Ⅰ-a-1	[120]
煤液化	E-Ⅰ-a-1	[117]
甲烷化	E-Ⅰ-a-1	[121]
1-庚烯的加氢反应	E-Ⅰ-a-1	[122]
合成甲醇	E-Ⅰ-a-1	[123]
煤气化	E-Ⅰ-a-2	[124]
煤的氧化脱硫	E-Ⅰ-a-2	[125]
聚乙烯和聚烯烃的生产	E-Ⅰ-b	[126]
费-托合成	E-Ⅱ-a	[127]
环己烯的加氢反应	E-Ⅱ-a	[128]
	E-Ⅱ-a	[129]
利用氢氧化钠溶液吸附二氧化碳	E-Ⅱ-b	[130]

费-托合成反应为：

$$CO+H_2 \longrightarrow (CH_2)_n+H_2O$$

产物从甲烷到分子量超过20000的蜡，分布很广，因所使用的催化剂不同，产物分布可以调整，以得到所需要的汽油、柴油等。催化剂一般为沉淀铁，助剂有铜、钾、钴等，调节各组分的比例可以改变催化剂的性能。

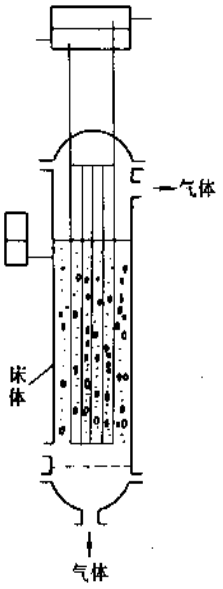


图33　费-托合成三相床反应器

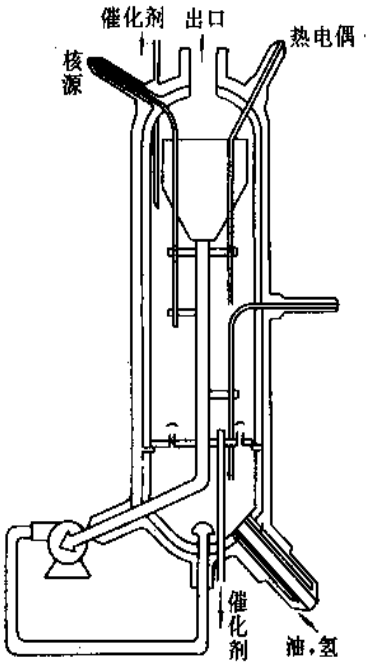


图34　重油加氢处理三相流化床反应器

三相床反应器如图33所示，为浆态鼓泡床，气体CO和H_2 (H_2/CO比为0.6～0.7)，从浆态床底部进入反应

器，催化剂悬浮在重油介质中，费-托合成中一个重要技术难题是放热量大(−165kJ/mol)，但浆态鼓泡床具有很好的传热性能，能消除床中的局部过热，从而保持床中温度的均匀分布。该过程存在的问题是催化剂的活性与选择性达不到要求，影响其大规模工业应用。

另一重要的应用实例是重油、渣油的加氢处理，以提高油品质量。主要反应包括加氢脱硫、加氢脱氮、加氢脱金属等，催化剂一般为Mo/γ-Al_2O_3，Co、Ni作为促进剂。

图34为加氢处理的三相流化床，气含率可达0.5，为了提高过程的转化率，产物需进行循环操作。因此，在反应器中设置了循环泵。反应过程中，硫化物、金属、焦等不断在催化剂上沉积致使催化剂活性下降。因此，要从提高催化剂活性和设备能力角度上考虑、处理催化剂失活问题。

(2) 生物化工过程　气-液-固三相流态化生物反应器具有良好的混合性能，具有高的气-液，液-固质量传递速率，以及较易的生物催化剂活性恢复等优点，因而已广为应用，如表19所示。

在生物废水处理中使用的流化床反应器有多种不同的形式(见图35)。对于传统的三相流化床，生物颗粒的浓度基本均匀，而对于锥形三相流化床，床底部的生物颗粒浓度低而床顶部颗粒浓度高。除了图35所示的流化床形式外，还可以利用不同床型的优点进行组合，达到较好的废水处理效果。

表19　三相流化床在生物化工中的应用

应　用　过　程	操作方式	参考文献
乳糖废水处理	E-Ⅰ-a-1	[131]
苯酚污水处理	E-Ⅰ-a-1	[132]
牛奶污水污物处理	E-Ⅰ-a-1	[133]
异丁醇及醋酸污水处理	E-Ⅰ-a-2	[134]
煤的流化及脱硫、脱氮及其他微量金属	E-Ⅰ-a-2	[135]

由于三相流化床反应器的优越性，使得它在废水处理中有很高的污水处理速度，以及很低的淤泥生成速度，使这技术在工业上迅速得到应用。

在细致研究气-液-固三相流化床中气泡和气泡尾涡行为的基础上，利用气泡及其尾涡的性质解释三相流化床中相含率、传质、返混等流体力学特性是三相流化床发展的显著特点，它使流体力学的研究从宏观走向微观，从定性走向定量。然而，流体力学的研究基本上是集中

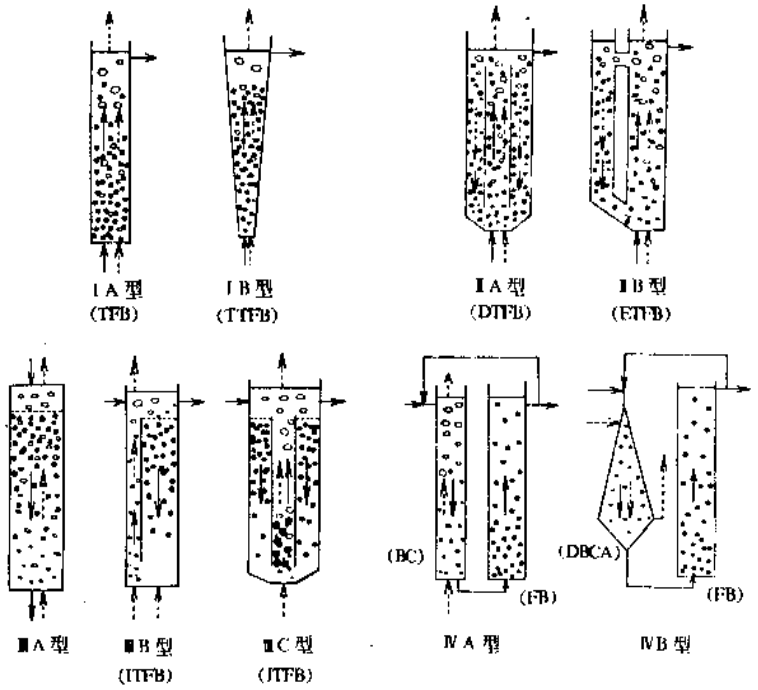


图35　污水处理中流化床生物反应器的不同型式

←流体流动方向；←┈气体流动方向；∴ 生物颗粒；∴气泡

BC—气液鼓泡床；FB—液-固流化床；TFB—三相流化床；ITFB—逆三相流化床；

DBCA—下行式鼓泡接触充气塔；DTFB—导流筒三相流化床；ETFB—外循环三相流化床；TTFB—锥型三相流化床

于水体系，而实际应用过程却大多是非水体系，因此，拓宽三相流化床的研究体系是基础研究与工业应用的当务之急。

4.4. 流态化的优缺点

流化床与固定床、移动床相比，有其优点和缺点。

4.4.1. 流态化的优点

(1) 由于可采用细粉颗粒，并在悬浮状态下与流体接触，流-固相界面积大，可高达3280～16400m^2/m^3，有利于非均相反应的进行，提高了催化剂的利用率，较固定床与移动床使用的固体颗粒直径约小两个数量级，大大加强了单位体积设备的生产强度。

(2) 由于颗粒在床内混合激烈，全床的温度均匀一致，床层与内浸换热表面的传热系数高，约为200～400W/(m^2·K)，全床热容量大，热稳定性高，有利于使强放热反应实现等温操作，这是许多工艺过程的反应装置选择流化床的重要原因之一。

(3) 流化床内的颗粒群有类似流体的性质，可以容易地从装置中移出引入，并可在两个流化床之间大量循环，这使得反应-再生、吸热-放热、正反应-逆反应等反应组合过程和反应-分离组合过程得以实现，也使易失活催化剂能够在工程中使用。

(4) 流-固之间传热、传质速率较其他接触方式为高。快速流态化可用于处理粘性物料。

(5) 操作范围宽，单位设备生产能力大，设备结构简单、造价低，符合现代化大生产的需要。

4.4.2. 流态化的缺点

(1) 多相流系统规律复杂，过程的工程放大过程难度较大。

(2)常用的传统流态化反应器中，大气泡易造成气体短路，使气体流型严重偏离活塞流，降低了气固接触效率，特别是在要求高气体转化率时，影响较为明显。

(3)固体颗粒在传统流化床中混合激烈，近似为理想混合，所以在固体连续移出引入时，其停留时间分布不均，降低了固体的出口平均转化率。

(4) 采用高速操作的广义流态化技术可以使上述缺点得到改善，但此时两相接触时间较短，多使用于反应速率高的过程，又因床内颗粒浓度较低，使热量移出移入的能力下降。

(5)颗粒易磨损，细颗粒被气流夹带容易，需配置较强的流固分离装置，选用贵金属催化剂时应格外慎重。

(6) 颗粒对设备有一定磨蚀作用，特别是采用硬度大、非球状矿石粒子时更为严重。

在选择流化床型时，应根据特定的工艺要求，在流型、反应器结构、操作方式或能量引入方式上，克服上述流态化的缺点，发挥流态化的优点，取得最佳的效益。

参考文献

[1] Perry, J. H., "Chemical Engineers Handbook", 4th ed., McGraw-Hill Book Co., 1974.

[2] Wilhelm, R. H., Kwauk, M., *Chem. Eng. Prog.*, (44), 201(1948).

[3] Romero, J. B., Johanson, L. N., *Chem. Eng. Prog. Symp Series*, (58), 28(1962).

[4] Abrahmsen, A. R., Geldart, D., *Power Technology*, **26** (1), 35～55(1980).

[5] Grace, J., *The Candian Journal of Chem. Ehg.*, **64**, 353～363(1986).

[6] Richardson, Zaki, *Trans. Inst. Chem. Eng*, (32), 35 (1954).

[7] 梁五更、陈靖、俞芷青、金涌，《第六届全国流态化会议论文集》，华中理工大学，武汉，1993年。

[8] Yerushalmi, J. D., Turner, H., Squires, A. M., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, (15), 47(1976).

[9] 李佑楚、郭慕荪等，化工学报，(2)，144(1979)。

[10] 金涌、俞芷青、白丁荣、蔡平，化学工程师，(3)，22～23 (1990)。

[11] Kunii, D., Levenspiel, O., "Fluidization Engineering", 2nd, ed., pp. 78～80, Butterworth-Heinemann. Boston. London, 1991.

[12] Squires, A. M., *Chem. Eng. Prog.*, (58), 66(1962).

[13] Geldart, D., *Powder Technology.*, (7), 285(1973).

[14] 蔡平、金涌、俞芷青、汪展文，化工学报，(4)，391～401 (1986)。

[15] Cai, P., Jin, Y., Yu. Z., "Proceedings of the 5th, Eng. Fundation Conf. on Fluidization.", Denmark, 1986.

[16] 王棒茂等，《第三届全国流态化会议文集》，28～35页，太原，1984年。

[17] Geldart, D., *Powder Tech.*, **19**(1), 133(1978).

[18] Abrahamson, A. R. et al., *Powder Tech.*, (26), 35～46(1980).

[19] Cai, P., Chen, S. Jin Y., Yu. Z., *AIChE Symp. Ser.*, **85** (270), 37～43(1989).

[20] Bi, X., Fan, L. S., "Paper 101e AIChE Annual Meeting", LosAngles, Nov., 17～22, 1991.

[21] Zenz, F., *AIChE Symp. Series*, (30), 136(1968).

[22] 陈沙鹏、俞芷青、金涌、蔡平，化学反应工程与工艺，**5**(2)，37～44(1989)。

[23] Kato, K., Wen, C. Y., *Chem. Eng. Sci.*, (24), 1351 (1969).

[24] Mori, S., Wen, C. Y., *AIChE. J.*, (21), 109(1975).

[25] Darton, R. C., et al., *Tran Inst Chem. Eng.*, (55), 274 (1977).

[26] 秦霁光，化工学报，(1)，83～93(1980)。

[27] Lewis, W. K., *Ind. Eng. Chem.*, (41), 1104(1949).

[28] 矢木，高木，化工機械(15)，212(1951).

[29] 古川，大前，化工誌，(54)798(1951)；(55)，3(1952)；(57)，5(1954).

[30] Shen，R. ，*J. Amer. Inst. Chem. Eng.* ，(1)，349(1955).

[31] 陈大保、杨贵林，化工学报，(2)，195(1983)。

[32] Cai，P. ，Jin. Y. et al. ，*Inst. Engr. India Part*，CH 71，1990.

[33] Gelperin，N. I. ，Einslein，V. G. ，in Davidson，J. F. ，Harrison，D. (eds)，"Fluidization"，Academic Press，London，New York，1971.

[34] Kunii，D. ，Levenspiel，O. ，"Fluization Engineering"，p. 92 John Wiley & Sons，Inc. ，N. Y. 1969.

[35] Wen，C. Y. ，Leva，M. ，*AIChE*，J. ，**2**(4)，482(1956).

[36] 秦霁光、屠之龙，《化工技术资料·化工机械专业分册》，第1册，52页，北京，1966年。

[37] Botterill，J. S. M. ，"Fluid Bed Heat Transfer"，Chapter，5，Academic Press，London，New York，1975.

[38] Wender，L. ，Cooper，G. J. ，*AIChE*，*J.* ，**4**(1)，15(1958).

[39] Vreedenbeng，H. et al. ，*Chem. Eng. Sci.* ，**9**，52(1958).

[40] 白丁荣、金涌、俞芷青，化学反应工程与工艺，7(2)，202～213(1991)。

[41] 白丁荣、金涌、俞芷青、姚文虎，化学反应工程与工艺，**3**(1)，24～32(1987)。

[42] Leung，L. S. ，in Grace，J. R. ，Matsen，J. M. (eds)，"Fluidization"，pp. 25～28，Plenum Press，New York，1980.

[43] 白丁荣、金涌、俞芷青，化学反应工程与工艺，**6**(3)，34～39(1990)。

[44] 董元吉等，化工冶金，10(2)，17～23(1989)。

[45] Yang，Y. Z. ，Wang，Z. W. et al. ，"Proceeding of 3rd Int. Conf. on CFB"，pp. 201～206，Nagoya，Japan，1990.

[46] Van Zoomen，D. ，"Proceeding of the Symp. on the Interaction between Fluid and Particles"，pp. 64～71，London，1962.

[47] 罗国华、杨贵林，《第五届全国流态化会议文集》，155～185页，清华大学，北京，1990年。

[48] 李佑楚、吴培，同[47]，159～168页。

[49] Yang，G. L. ，Huang，Z. ，Zhao，L. Z. ，in Kunii，T. R. (ed.)，"Fluidization"，pp. 145～152，Eng. Foundation，New York，1984.

[50] Bader，R. et al. in，Basu，P. ，Lange，J. F. (eds)，"Circalating Fluidized Bed Technology·Ⅱ"，pp. 117～137，Pergamon Press，Oxford. 1988.

[51] Adams，C. ，同[50]，pp. 299～306.

[52] Werther，J. ，et al. ，"Preprints of 3rd Int. Conf. on CFB"，Nagoya，Japan，1990.

[53] Avidan，A. A. ，"Ph. D. Dissertation"，City University of New York，1980.

[54] Wolny，A. ，Kabata，M. ，*Chem. Eng. Sci.* ，**40** (11)，2113～2118(1985).

[55] Helmrich，H. et al. ，in Basu，P. (ed.)，"CFB Tech". Pergamon Press，1986.

[56] Bai，D. ，Jin，Y. et al. ，in Kwank，K. D. (ed.)，"Fluidization 88 Science and Tech"，pp. 155～164，Beijing Science Press，Beijing，1988.

[57] Kojima T. et al. ，*J. Chem. Eng*(*Japan*)，**22**(4)，341～346(1988).

[58] Bruce，J. M. ，同[52].

[59] Liu，D. Y. ，Wu，B. X. ，同[52].

[60] Basu，P. et al. ，*Heat Mass Transfer*，(30)，2399(1987).

[61] Feugier，A. et al. ，"Proceeding 9th Int. Conf. on Fluldized Bed Combustion"，p. 163，1987.

[62] Kobro，H. ，Brereton，C. ，in Pergamon，B. P. (ed.) "Circutation Fluidization Technol. "，p. 263，1986.

[63] Wu. R. L. et al. ，*AIChE. J.* ，(23)，1888(1987).

[64] Wu. R. L. et al. ，*Can. J. Chem. Eng.* ，(61)，301(1989).

[65] Wu，R. L. et al. ，*AIChE. J.* ，**35**(10)，1685(1989).

[66] Bi，H. T. et al，同[45]，pp. 233～238.

[67] Kiang，K. D. et al. ，in Keaims，D. L. (ed.)"Fluidization Technol. "，vol. 2，p. 263，1976.

[68] Soga，N. ，Ohtawara. K. et al. ，"Proceeding the 20th Full Meeting of Soc. of Chem. Eng. "，Japan，Himeji，Japan，SN204，1987.

[69] Zhong，Q. X. ，Li，W. X. ，in Basu，P. (ed.)，"Circulating Fluidized Bed Technology. Ⅱ. "，pp. 263～268，Nagoya，Japan. 1990.

[70] 金涌、俞芷青等，化学工程，(5)，71～76(1979)。

[71] Smith，J. W. et al. *Can*，*J. Chem. Eng*，(42)，206(1964).

[72] Abdelvazok，I. D. ，"Ph. D. Thesis"，Univ. of Tennessee，Knoxville，1969.

[73] Pallai，E. ，Nemeth，J. ，"Int. Conf. Drying 3rd Budapest"，No. D. 7，1971.

[74] Gorshtein，A. E. ，Mnkhlenov，I. P. ，*Zh. Prikl Khim* (*Leningrad*)，**37**，1887，1964.

[75] Tsvik，M. Z. ，Nabiev，M. N. et al. ，*Zh. Prikl Khim*，**11** (2)，50(1967).

[76] Goltsiker，A. P. ，"Doctor Dissertation，Lensovet Techno Hnst. "，Chapter 1，1967.

[77] Smith，J. W. ，*Can. J. Chem. Eng.* ，(46)，329(1968).

[78] Malek，M. B. ，Lu，B. C. ，*Ind. Engng. Chem. Process Design*，(4)，123(1965).

[79] Mathur，K. B. ，Epstein，N. ，"Spouted Beds"，pp. 61～89，Academic Press，New York，1974.

[80] Cooke，H. I. ，Harris，W. et al. ，"Tripartite Chem. Eng. Conference Symp. on Fluidization"，Montreal，1968.

[81] Wen，C. Y. ，Dutta，S. ，*AIChE Sym. Series*，**73** (161)，(1976).

[82] Behie，L. A. ，Keboe，P. ，*AIChE. J.* ，(19)，1070(1973).

[83] Whitehead，A. B. ，Deat，D. C. ，"Int. Symp. Fluidization"，p. 802，Endhoven，1967；戴维森，哈里森，"流态化"，598页，科学出版社，北京，1981年.

[84] Jin，Y. ，Yu，Z. Q. ，Zhang，L. ，*Intern. Chem. Engng.* ，**22**(2)，269(1982).

[85] 金涌、俞芷青、姚文虎，石油化工，29(6)，5(1986)。
[86] Ostergaard, K., in Drew, T. B. et al. (eds), "Advances in Chemical Engineering", vol. 7, p. 71, Academic Press, New York, 1968.
[87] Shah, Y. T., "Gas-Liquid-Solid Reactor Design", McGrawHill, 1979.
[88] Muroyama, K., Fan, L. S., *AIChE J.*, (31), 1(1985).
[89] Kunii, D., Levenspiel, O., "Fluidization Engineering", John Wiley, New York, 1969.
[90] Ramachandran, P. A., Chaudhari, R. V., "Three-Phase Catalytic Reactors", Gordon and Beach Science, 1983.
[91] Fan, L. S., "Gas-Liquid-Solid Fluidization Engineering", p. 11, Butterworths, 1989.
[92] Ostergaard, K., in Divison, J. F., Harrison, D. (eds), "Fluidization", Chapter 18, Academic Press, London, 1971.
[93] Mukherjee, R. N., et al., in "Fluidization and its Applications", p. 372, Cepadueo-Edition, Toulouse, 1974.
[94] Fan, L. S., et al., *AIChE, J.*, **32**, 338(1986).
[95] Vunjak-Novakovic, G. V., et al., *I & EC Product Res & Dev*(26), 958(1987).
[96] Chern, S. H. et al., *AIChE J.*, **30**(3), 288(1984).
[97] Fan, L. S., et al., *AIChE J.*, **31**(11), 1801(1985).
[98] Ostergaard, K., Michelsen, M. L., "Joint AIChE IIQPR Meeting". Tampa, FL, 1968.
[99] Razumov, I. M. et al., *Intern. Chem. Engng.*, (13), 57(1973).
[100] Begovich, I. M., Watson, J. S., in Davlsion J. F., Keairns, D. L. (eds), "Fluidization", p. 190, Cambidge University Press, 1978.
[101] Ostergaard, K., *Chem Engng. Sci.*, **20**, 165(1965).
[102] Darton, R. C., Harrison, D., *Chem. Engng, Sci.*, **30**, 581(1975).
[103] El-Temtamy, S. A., Epstein, N., *Int. J. Multiphase Flow*, **4**, 19(1978).
[104] Khang, S. T. et al., *AIChE Symp. Series.*, **79**(222), 47(1983).
[105] Nguyen-Tien, K., Patwari, A. N., et al., *AIChE. J.*, **31**, 194(1985).
[106] Dhanuka, V. R., Slepanek, J. R., *AIChE. J.*, **26**, 1029 (1980).
[107] Jean, R. H., Fan. L. S., "Paper Presented at the AIChE Annual Meeting", Washington, 1988.
[108] Jean. R. H., Fan, L. S., *Chem. Engng, Sci.*, **45**, 1057～1070(1990).
[109] Darton, R. C. in Swaaij. et al., "Heat and Mass Transfer in Fixed and Fluidized Beds", pp. 85～120, Hemisphere, Now York, 1986.
[110] Kato, Y. et al., *Powder Technol.*, **28** (2), 173～179 (1981).
[111] Chiu, T. M., Ziegler, E. N., *AIChE J.*, **29** (4), 677 (1983).
[112] Joshi, J. B., *Trans. Inst. Chem. Eng.*, **58** (3), 155 (1980).
[113] Field, R. W., Davidson, J. F., 同[112], p. 228.
[114] Kunii, D., Levenspiel, D., "Fluidization Engineering", Butterworth, Heineman, 1990.
[115] 郭嘉荪，《流态化浸取和洗涤》，25～45页，科学出版社，北京，1979年。
[116] 张蕴璧等，"含铜废水的流态化电沉积"，环境杂志，25 (1983)。
[117] Li, A., Liu, D., "Proceedings of the 2nd World Congress of Chemical Engineering", vol Ⅳ, p. 170, 1981.
[118] Satterfield, C. N. et al., *AIChE J.*, **15**, 226(1969).
[119] Douglas, W. J. M., *Chem. Eng. Prog.*, **60**, 66(1964).
[120] Beaton, W. I. et al., *Oil & Gas J.*, 47July 7(1986).
[121] Blum, D. B., toman, J. J., *AIChE Symp. Series*, **73** (161), 115(1977).
[122] Gartsman, A. N., et al., *Intern. Chem. Engng.*, **17**, 697(1977).
[123] Sherwin, M. B., Frank, M. E., *Hydrocarbon Processing*, **55**(11), 122(1976).
[124] Cover, A. E. et al., *Chem Engng. Prog.*, (69). 31 (1973).
[125] Joshi, J. B. et al., *AIChE J.*, **27**, 937(1981).
[126] US 4543399(1985), Jenkins, J. M., et al.
[127] Kolbel, H., Ralek, M., *Catal. Rev.-Sci Eng.*, (21), 225(1980).
[128] Sherwood, T. K., Farkas, E. J., *Chem. Engng. Sci.*, (21), 573(1966).
[129] Govindarao, V. M. H., Chidambaram, M., *J. Chem. Eng., Jap.*, (19), 243(1986).
[130] Furusaki, S. et al., *Canad. J. Chem. Engng.*, (62), 610(1984).
[131] Scott, C. D., Hancher, C. W., *Biotech. Bioeng.*, (18), 1393(1976).
[132] Lee, C. D. et al., *J. Water Pollution Control Fed.*, (51), 974(1979).
[133] Forster, C. F. et al., *Chem. Eng. Res. Des.*, (64), 425 (1986).
[134] Grasmick, A. etal., *Water Research*, (15), 719(1981).
[135] Willson, B. W., et al., in "Proceeding of Biological Treatment of Coal Workshop", p114, Hardon, VA, June 23～25, 1986.

liuti lixue

流体力学 Fluid Mechanics

戴干策 华东理工大学

1. **基本方程组** …… 700
1.1. 连续性方程 …… 700
1.2. 运动方程 …… 700
2. **运动方程的解** …… 701
2.1. 解析法 …… 701
2.1.1. 管流 …… 701
2.1.2. 爬流 …… 701
2.2. 数值解 …… 701
2.3. 积分形式运动方程 …… 702
2.4. 实验观测 …… 703
3. **流动测量** …… 703
3.1. 压力测量 …… 703
3.2. 流量测量 …… 703
3.3. 流速测量 …… 704
4. **粘性流体运动基本理论** …… 704
4.1. 边界层 …… 704
4.1.1. 边界层概念 …… 704
4.1.2. 边界层的发展 …… 704
4.1.3. 边界层中流动状态 …… 705
4.1.4. 边界层厚度估计 …… 705
4.2. 边界层微分方程 …… 705
4.3. 边界层动量积分方程 …… 705
4.4. 边界层分离 …… 705
4.5. 传热、传质边界层 …… 706
4.5.1. 传热边界层 …… 706
4.5.2. 传质边界层 …… 706
5. **常见流动现象** …… 706
5.1. 管流 …… 706
5.2. 绕流 …… 708
5.3. 射流 …… 709
5.4. 多孔介质中的流动 …… 710
5.5. 液滴与气泡 …… 710
5.6. 管内气液两相流 …… 711
5.7. 非牛顿流体流动 …… 713
5.8. 可压缩流体流动 …… 714
6. **湍流现象与湍流理论** …… 715
6.1. 湍流现象 …… 715
6.2. 湍流理论 …… 715
6.2.1. 湍流起源 …… 715
6.2.2. 半经验理论 …… 716
6.2.3. 统计理论 …… 716
6.2.4. 湍流实验 …… 717
7. **研究进展** …… 717
参考文献 …… 717

流体力学是研究流体宏观运动以及与之相联系的作用力的科学。在化学工程发展的初期即20世纪30～40年代，流体流动只是化学工程中的一个单元操作，其内容主要是一维运动、阻力计算、流量测量等。随着化工技术的发展，要求阐明化工过程的机理，分析影响设备性能的因素，因而需要了解化工设备中流动的详细情况。于是流体力学成了化学工程的重要理论支柱之一。50年代末期以来，研究化工设备中的流动特点以及流动对化工过程的影响，蓬勃开展起来。

理论研究工作者对流动问题的研究，往往对复杂的流动问题提出简化模型，建立基本方程，再运用各种数学方法，求解流场的规律。而从事实际工作的工程专家，尤其是化学工程专家对流体力学的理解，更多地是侧重于流动现象的分析，从理论的或经验的方法，定性地或定量地考查化工设备中流体运动的规律。

流体力学的应用十分广泛，几乎遍及国民经济中的各个部门，在化学工程中的应用，愈益宽广和深入。

本条目内容着眼于基础性和实用性。前者着重介绍流体力学中的基本方程、基本理论以及处理问题的基本方法；后者所论述的问题主要是与化工生产密切相关的

基本流动现象，包括两相流动，非牛顿流体运动等。

1. 基本方程组

为了解各种流动现象的基本特性并进行定量描述，需要分析影响流动的主要因素，作出必要的简化假定，依据流动所遵循的基本物理定律，建立描述流体运动的基本方程组。以此作为出发点，结合具体流动问题的初始条件和边界条件，运用适当的数学方法求解方程组，可以得到流体运动中速度及压力的空间分布。

流体力学基本方程组包括连续性方程和运动方程。如果流动中涉及热量和物质的传递或化学反应，则需增加传热方程，扩散方程及反应动力学方程等。

方程组的自变量可以取拉格朗日坐标或欧拉坐标（空间坐标和时间），通常取后者。

1.1. 连续性方程

根据质量守恒原理，单位时间内流进和流出微元体 $dx\,dy\,dz$ 的质量之差应等于单位时间内该微元体中物质的增量。由此导出：

$$\frac{\partial\rho}{\partial t}+\frac{\partial(\rho u_x)}{\partial x}+\frac{\partial(\rho u_y)}{\partial y}+\frac{\partial(\rho u_z)}{\partial z}=0 \tag{1}$$

式中 ρ 为流体密度，u_x、u_y、u_z 是速度在 x、y、z 方向的分量，t 为时间。

1.2. 运动方程

按牛顿第二定律，微元体的质量和加速度的乘积等于作用在该微元体上的外力。所考虑的外力有两类，作用在整个流体质量上的力，即体积力（如重力）和作用在微元体边界上的力，即表面力（如压力和剪切力）。

参照图1，取直角坐标系，以应力分量所表示的粘性流体的运动方程可写为：

$$\left.\begin{aligned}\rho\frac{Du_x}{Dt}&=\left(\frac{\partial\sigma_{xx}}{\partial x}+\frac{\partial\tau_{yx}}{\partial y}+\frac{\partial\tau_{zx}}{\partial z}\right)+\rho X\\ \rho\frac{Du_y}{Dt}&=\left(\frac{\partial\tau_{xy}}{\partial x}+\frac{\partial\sigma_{yy}}{\partial y}+\frac{\partial\tau_{zy}}{\partial z}\right)+\rho Y\\ \rho\frac{Du_z}{Dt}&=\left(\frac{\partial\tau_{xz}}{\partial x}+\frac{\partial\tau_{yz}}{\partial y}+\frac{\partial\sigma_{zz}}{\partial z}\right)+\rho Z\end{aligned}\right\} \tag{2}$$

式中 $\frac{Du_x}{Dt}$、$\frac{Du_y}{Dt}$、$\frac{Du_z}{Dt}$ 是加速度分量，$\frac{D}{Dt}$ 称为物质导数或随体导数，它表示为：

$$\frac{D}{Dt}=\frac{\partial}{\partial t}+u_x\frac{\partial}{\partial X}+u_Y\frac{\partial}{\partial Y}+u_Z\frac{\partial}{\partial Z}$$

X、Y、Z 是单位体积的体积力，σ_{ii} 是 i 表面上的法向应力，τ_{ij} 是作用在 i 面上指向 j 方向的剪切应力（单位均为 N/m^2）。

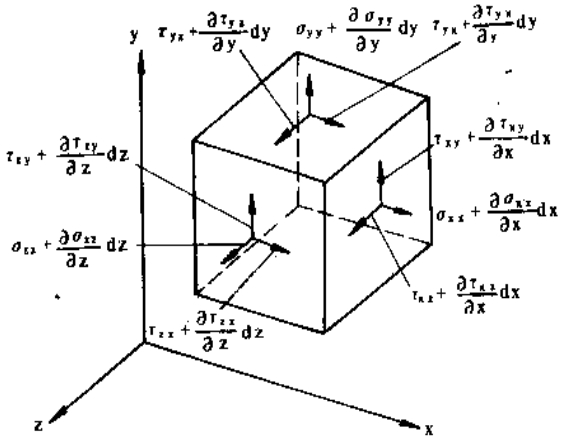


图1 粘性流体中微元体

方程（2）对任何粘性流体，任何运动状态都是适用的。但方程数和未知量数不等，即方程不封闭。为使该方程组在原则上成为可解，必须进一步考虑应力和应变率之间的关系，这种关系体现了物质的性质，通常称为本构方程。假定流体是均匀各向同性的，并认为应力与应变率之间有线性关系，于是可得最简单的本构方程，称为广义牛顿定律：

$$\left.\begin{aligned}\tau_{xy}=\tau_{yx}&=\mu\left(\frac{\partial u_x}{\partial y}+\frac{\partial u_y}{\partial x}\right)\\ \tau_{zx}=\tau_{xz}&=\mu\left(\frac{\partial u_x}{\partial z}+\frac{\partial u_z}{\partial x}\right)\\ \tau_{yz}=\tau_{zy}&=\mu\left(\frac{\partial u_y}{\partial z}+\frac{\partial u_z}{\partial y}\right)\end{aligned}\right\} \tag{3}$$

$$\left.\begin{aligned}\sigma_{xx}&=-p+2\mu\frac{\partial u_x}{\partial x}\\ \sigma_{yy}&=-p+2\mu\frac{\partial u_y}{\partial y}\\ \sigma_{zz}&=-p+2\mu\frac{\partial u_z}{\partial z}\end{aligned}\right\} \tag{4}$$

将（3）、（4）代入（2），可得粘性流体在 x，y，z 三个方向上的运动方程，此处仅写出 x 方向：

$$\begin{aligned}\rho\frac{Du_x}{Dt}&=\rho\left(\frac{\partial u_x}{\partial t}+u_x\frac{\partial u_x}{\partial x}+u_y\frac{\partial u_x}{\partial y}+u_z\frac{\partial u_z}{\partial z}\right)\\ &=\rho X-\frac{\partial P}{\partial x}+\mu\left(\frac{\partial^2 u_x}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2}+\frac{\partial^2 u_x}{\partial z^2}\right)\end{aligned} \tag{5}$$

这一方程是纳维在1827年和斯托克斯在1845年得到的，通常称为纳维-斯托克斯（Navier-stokes equation，N-S方程）。这是牛顿第二定律在粘性流体运动时的具体表达形式。方程左端是流体微元运动的加速度和它的质量的乘积，即运动的惯性力；右端是作用于微元上的外力，第一项对常见流动可考虑为重力，第二项为压力，第三项为粘性力。因此也可将该方程视为惯性力、重力、粘性力和压力这四种力的平衡关系。

如果完全忽略粘性，即考虑理想流体，则运动方程简化为：

$$\rho\frac{Du}{Dt}=\rho X-\frac{\partial p}{\partial x} \tag{6}$$

称为欧拉运动方程（Euler's equation of motion）。在定常、无旋，体积力有势的条件下，将欧拉方程积分，可得：

$$\frac{u^2}{z}+\frac{p}{\rho}+gz=\text{const}$$

对于无旋运动，存在速度势：

$$u_x=\frac{\partial\varphi}{\partial x},\ u_y=\frac{\partial\varphi}{\partial y},\ u_z=\frac{\partial\varphi}{\partial z}$$

式中势函数 φ 服从拉普拉斯（Laplace's equation）方程，即

$$\frac{\partial^2\varphi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\varphi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\varphi}{\partial z^2}=0 \tag{7}$$

在二维流动情况下，速度还可由流函数导出：

$$u_x=\frac{\partial\psi}{\partial y},\ u_y=-\frac{\partial\psi}{\partial x}$$

式中流函数 ψ 满足：

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}=0 \tag{8}$$

有些流体不服从牛顿流体的线性本构关系，应力与应变率关系较复杂，这类流体统称非牛顿流体。显然，这种情况下纳维-斯托克斯方程不再适用。速度分布的求解，应由方程（2）出发，结合各自不同的本构方程。

2. 运动方程的解

粘性流体运动方程和连续性方程构成了粘性流体运动的基本方程组，求解这组方程，可得粘性流体运动的速度分布和压力分布。但由于运动方程中含有非线性项，目前还未能求得这组方程的一般解，求解只能在一些特定的情况下进行[1~5]。

如果方程的非线性项消失，可以求得准确解，例如直圆管内的层流流动。当雷诺数很小时，可得极慢运动（爬流）的近似解。当雷诺数很大时，应用边界层概念简化方程，也能得到近似解。

2.1. 解析法

2.1.1. 管 流

对于充分发展的圆管中层流流动，极坐标形式的N-S方程简化为：

$$\frac{dP}{dz}=\frac{\mu}{r}\frac{d}{dr}\left(r\frac{du_z}{dr}\right)$$

边界条件为

管中心 $r=0$，$\frac{du_z}{dr}=0$

管壁 $r=R$，$u_z=0$

积分上式并代入边界条件可得速度分布：

$$u_z=-\frac{\Delta P}{4\mu L}(R^2-r^2) \tag{9}$$

并可得到流量与压降关系：

$$Q=\frac{\pi R^4}{8\mu}\left(-\frac{\Delta P}{L}\right)=\frac{\pi(P_0-P_L)R^4}{8\mu L} \tag{10}$$

上式称为哈根-伯稷方程 Hagen-Poiseuille equation。

2.1.2. 爬 流

缓慢的均匀流绕小球运动，当 $Re\ll1$ 时，惯性力很小，粘性力起支配作用，简化并解运动方程，可得球体附近的速度及压力分布，进一步还可求取作用于球面上剪切应力。将球面上剪切应力及压力投影在来流方向上进行积分，可得流体运动的总阻力：

$$D=6\pi\mu au \tag{11}$$

上式称为斯托克斯（Stokes）阻力公式，适用于 $Re<1$ 的情况。

2.2. 数值解

鉴于N-S方程的复杂性，目前能够解析求解（即使求近似解）的情况还不很多，大量复杂的实际工程问题，只能求数值解，即以电子计算机为工具，运用数值方法，求得N-S方程的以成批数字表达的解。

数值求解的步骤是：①用工程和力学的概念与理论建立计算模型，简化方程；②寻求适当的计算方法；③编制程序，在计算机上进行计算，④判断和解释计算结果。

求解粘性流体运动方程组的数值解方法主要是有限差分法和有限元法[6]。

差分法是将要计算的区间离散成若干个线段或小矩形，即进行网格划分，然后在网格点上，按适当的数值微分公式，将待求问题中的微商换成差商，从而将原问题离散化为差分格式，进而求出数值解。

有限元法是将连续体近似地用有限个在节点处相连接的单元组成的组合体来代替，从而将连续体的分析变成单个单元的分析和所有单元的组合问题。求解微分方

程转化为求解有限个待定参数的代数方程。

数值计算方法求解流动问题，适应性强，应用范围广，通过图象显示可以形象地描述流动过程，多次重复地进行数值模拟，比实验节约时间和费用，因而日益受到重视。但数值方法不能给出函数形式的解析表达式，另外还可能出现错误和假象，必须对计算结果进行认真的检验。

2.3. 积分形式运动方程

对有限的流体体积（控制体），讨论它的质量、动量、能量的变化率，根据基本物理定律写出的方程组就是积分形式的流体力学方程组，即总体衡算法所得到的方程组。多数情况下考虑的控制体，是固定于空间的一种结构，例如管道或槽。以管流为例，质量、能量、动量的总体衡算式见式（12）～（15）[7]。

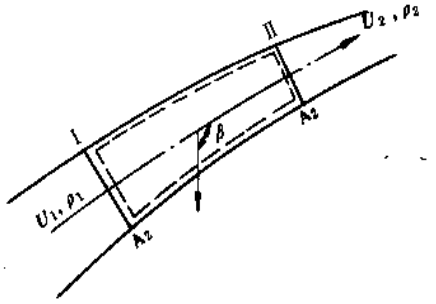


图2 管流的一维流动

图2为管流的一维流动，按质量平衡原理，单位时间内流入控制面 A_1 和流出控制面 A_2 的质量之差，等于单位时间内该控制体积内所含物质的增量，即：

$$\rho_1 u_1 A_1 - \rho_2 u_2 A_2 = \frac{\mathrm{d}\int_{x_1}^{x_2} \rho A \mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} \tag{12}$$

这是非定常管流质量衡算的数学表达式，亦称一维流动时的连续性方程。定常流动时，上式右端为零，则：

$$\rho_1 u_1 A_1 = \rho_2 u_2 A_2$$

对于不可压缩流体，ρ 为常数，则：

$$u_1 A_1 = u_2 A_2，或 \frac{u_2}{u_1} = \frac{A_1}{A_2} \tag{13}$$

式中 A_1、A_2 ——不同截面积，m^2；

u_1、u_2 ——相应截面上的均匀流速，m/s。

对流动系统，运用热力学第一定律进行能量衡算。

输出能量速率－输入能量速率＋累积能量速率

＝吸收热量的速率－流体所作功的速率

得到定常流动的能量衡算式。

$$\left(H+\frac{u^2}{2}+gz\right)_2 - \left(H+\frac{u^2}{2}+gz\right)_1 = Q - W_s$$

式中 Q ——单位质量流体所吸收的热量，J/kg；

W_s ——单位质量流体所作功，J/kg；

H ——热力学焓（$H=e+\frac{P}{\rho}$，e 为内能），J/kg；

$\frac{u^2}{2}$ ——动能，J/kg；

gz ——位能，J/kg。

在流动过程中，如不涉及系统与外界热交换，则所进行的衡算，即为机械能衡算。

$$\Delta\frac{u^2}{2} + g\Delta z + \int_{P_1}^{P_2}\frac{\mathrm{d}P}{\rho} + h_f + W_s = 0$$

式中 h_f ——摩擦功。

当 ρ=const，无摩擦功 $h_f=0$，又无轴功时，$W_s=0$，则为：

$$\frac{u^2}{2} + gz + \frac{P}{\rho} = \text{const} \tag{14}$$

即著名的伯努利方程（Bernoullis equation）。

进行流动系统动量衡算。

作用外力总和＝流出流体动量速率－流入流体动量速率＋累积动量速率

作用在控制体上的外力通常包括重力 F_g，压力 F_p，摩擦力 F_f 以及控制面上所受到的其他外力 F_n，它们在 x 方向的分量为：

$$\Sigma F_x = F_{px} + F_{fx} + F_{nx} + F_{gx}$$

对于管内流动则有：

$$P_1A_1 - P_2A_2 - F_{xf} + \int_{x_1}^{x_2}\rho g\cos\beta A\mathrm{d}x$$
$$= [\rho_2 U_2 A_2 \cdot U_2] - [\rho_1 U_1 A_1 \cdot U_1] + \frac{\mathrm{d}P_x}{\mathrm{d}t}$$

对于水平管内的定常流动，$\beta=90°$，$F_{xg}=0$，累积速率 $\frac{\mathrm{d}Px}{\mathrm{d}t}=0$，因而有：

$$P_1A_1 - P_2A_2 - F_{xf} = \rho U_1 A_1 (U_2 - U_1) \tag{15}$$

在许多情况下，了解系统总体的变化，即可满足要求，而不涉及流场的详细结构，则上述总体衡算所得方程是适用的。例如管截面突然扩张所受能量损失，弯曲管所受作用力等工程上重要的实际问题，均可通过总体衡算法解决，而不涉及繁复的数学计算。

2.4. 实验观测

实验是研究流体运动问题最基本的方法。通过实验可以验证理论计算的结果，也可以探索新的流动现象。特别是对许多复杂的流动现象，难以进行计算时，主要通过实验手段，掌握流动特性。

对于物体在空气中的运动，通常可以转化为空气绕过物体的运动，在风洞中进行研究。对于物体在水中的运动，往往在水池中以一定速度拖动物体来进行实验。若不能以实际物体进行实验时，应遵循模型实验的相似律，制作模型，即要求原型与模型几何相似，同时保持某些相似准数相等。化工设备种类繁多，考虑其中流动特性时，一般难以采用风洞、水池类的通用实验装置，而需专门制作实验设备。

考察流动所用的测试技术，可分为两种类型。一是使用速度，流量，压力，力矩等的测量仪器，定量测定这些物理量；二是通过示踪式光学方法使流场中流动可视化，以便直接观察或摄影记录，称为流场显示技术[8]。此法应用很广，对研究化工设备中的流动问题尤有价值。

实验测得的数据，用无量纲数群关联，即可减少实验工作量，亦可扩大实验结果的应用范围。无量纲数群可通过量纲分析或相似分析建立。流体力学中主要的无量纲数见表1。

表1　流体力学中主要的无量纲数

名　称	符号	无量纲组合	物理意义
雷诺数	Re	$\rho uL/\mu$	惯性力/粘性力
马赫数	Ma	u/C	惯性力/压缩力
弗鲁德数	Fr	u^2/Lg	惯性力/表面张力
普朗特数	Pr	$Cp\mu/\lambda$	热传导
欧拉数	Eu	$\Delta P/\frac{1}{2}\rho u_2^2$	惯性力/阻力

3. 流动测量

依据不同的原理设计各种测量仪器[9]，以测量流动过程中的压力、速度、流量等参数。

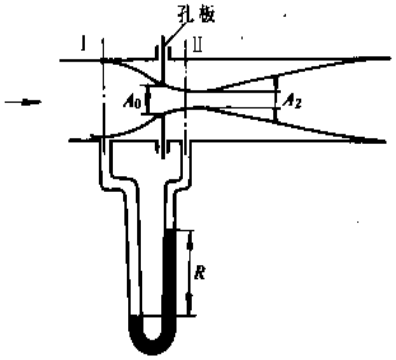
3.1. 压力测量

压力测量可依据静力学原理，以简单的测压管，U型管和双液柱U型管等进行测量，还可采用各种压力传感器进行测量。传感器按工作原理可分为电阻式、应变式、晶体式、电容式、电磁式和谐振式等。

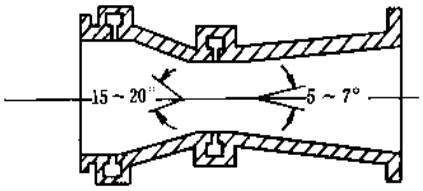
3.2. 流量测量

(1)压差式　测量原理是伯努利定理。在直管段中安装节流装置，测定其前后的压力差，求出流速，从而进一步得到流量。

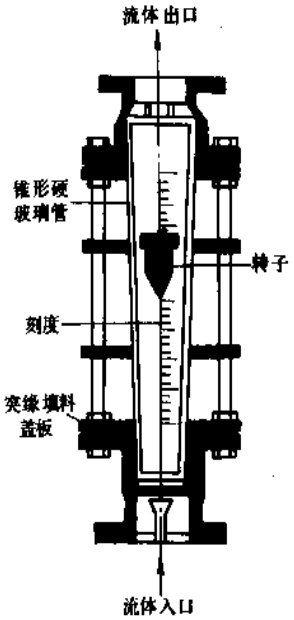
常用节流装置有孔板、文丘里管等（如图3a，3b所示）。孔板流量计结构简单，但流经孔板的机械能损失较大。文丘里能量损失较小，常用于低压气体输送。



a. 孔板流量计



b. 文丘里流量计



c. 转子流量计

图3　常用的几种流量计

(2)面积式　与压差式的工作原理相同。流体向上流过微锥形玻璃管，使转子达到一定位置（如图3c），这时

上升流体的力正好与转子重量平衡，从而指示流量。

(3)涡街式　流体中插入一根柱体，其下游会产生双列漩涡(涡街)，涡街频率正比于流速，测量涡街频率，从而得知流量。

3.3. 流速测量

测量流场中的点速度，常要求较复杂的技术。

(1) 毕托管　由两根同心圆管构成（如图4），内管敞口，管口截面与流向垂直，测取总压。外管管口封闭，侧面开有小孔，用以测取静压。由总压与静压之差，可计算对应点上的流速。

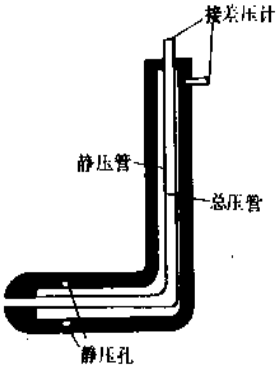


图4　毕托管

(2) 热丝（热膜）流速仪　由热丝（热膜）和相应的电子线路组成。将一短而细的金属丝，通电流加热，放置于流场中作为传感元件。由于强制对流作用，金属丝被流动流体冷却。流速变化时，热丝的散热量将发生变化，热丝的温度也随之变化。通过测量与热丝温度相对应的热丝电阻，即可确定相应的流体速度。

(3) 激光多普勒测速仪　激光照射到跟随流体一起运动的微粒上，被运动微粒所散射，散射光的频率相对于入射光的频率，产生正比于流动速度的频率偏移，测量出偏移值就可得到流体运动的速度。

该仪器的特点是非接触式测量，激光交点就是测量点，可用于高温、高压、强腐蚀性流体的测量。对流场无干扰，测速范围宽，动态响应快，可迅速地进行实时测量，是测量瞬时速度的有效手段。

4. 粘性流体运动基本理论

对于理想流体的流动，在流体力学发展的早期，就确立了相当完善的数学计算，所得压力分布、速度分布、升力等在一定范围内可以认为与实验相当符合。然而也有许多结论违背事实，突出的一例是："在流体中运动的物体不受阻力"。许多学者企图用理想流体的运动规律阐明阻力问题，均未得到很大成功。事实表明，常见的流体如空气、水，虽然粘度很低，但其运动时的阻力仍然要从粘性来考虑。

4.1. 边界层

在工程实践推动下，普朗特 (Prandtl) 在20世纪初提出了一个重大的假定：粘性影响仅限于固体壁附近，即边界层中。在边界层以外，流体可以看成是理想的。而阻力问题则与此薄层的特性有关。

实验证明，在实际流体中运动的任何物体，都拖着一薄层流体；而流体绕过物体表面时，也可以观察到有薄层流体附于物体表面。

边界层概念的提出，在粘性流体力学和理想流体力学之间架起了桥梁。经过大半个世纪广泛深入的实验和理论研究，边界层理论已经是粘性流体力学中一个极为重要的分支，它的应用遍及航空、造船、气象以及包括化工在内的许多工业技术领域。边界层理论是分析阻力产生的机理，寻求阻力计算方法的根据，是传热传质理论的基础。通过分析、计算了解流动边界层，然后进行传热、传质边界层的计算和分析，从而确立传热、传质的速率以及了解有关的影响因素，这已是处理传热、传质问题的一条基本途径。边界层中化学反应的研究也已受到很大重视。

4.1.1. 边界层概念

流体绕物体流动时，由于粘性，与表面接触的流体无滑动，运动速度为零，表面附近流体的运动受阻。但在高雷诺数下，这种粘性的影响仅限于很薄的一层，即边界层。经过这一层，流体运动的速度从零变化为接近来流速度U_∞。由于该层与物体特征尺寸相比很薄，所以其中法向速度梯度很大，因而粘性摩擦力也就比较大。此时，即使流体的粘度很低，粘性力与惯性力相比，也具有同样的数量级，故不能忽略。在这一层以外，速度基本上不再变化，速度梯度近似为零，粘性影响可以忽略，才许可按理想流体处理。流体沿壁面的流动可划分为两个区域：紧贴壁面的边界层以及边界层以外的无界区域。在边界层内，必须用粘性流体运动方程来描述运动，层内法向速度梯度很大，运动是有旋的。在边界层之外，通常称为外流，可以应用理想流体的概念，作为无旋运动处理。

4.1.2. 边界层的发展

如图5，远离平板前缘的上游，来流速度均匀为U_∞，流体一经与固体表面接触，就粘附在表面上，速度为零。沿表面的外法向速度逐渐增加，至垂直距离δ处，流速接近于来流速度U_∞，此δ称边界层厚度。在板的前缘，即$x=0$处，边界层厚度为零。离开前缘，边界层开始形成并发展。δ/x通常很小，表明受粘性影响的流体层厚度相对于流体流动距离来讲总是很薄的。

边界层的形成从壁面上的静止流体开始，此静止流

体对邻近的流体层施加粘性阻力，使第二层速度减慢。由于第二层损失了动量，它开始对第三层施加粘性阻力，于是第三层也损失动量。如此逐层传递，越来越多的流体层速度减慢，使边界层沿流动方向不断增厚。

4.1.3. 边界层中流动状态

在边界层的起始段，如图5所示的 A 部分，流动为完全的层流，由于此时的边界层很薄，其中速度梯度很大，形成湍流的可能性很小。但只要平板足够长，随着边界层厚度的增加，经过一段距离以后，流动状态会由层流过渡为湍流，并进一步形成充分发展的湍流区。对于平板上边界层，从层流向湍流的过渡发生在：

$$(N_{Re})_x=\frac{xU_\infty}{\gamma}=2\times10^5\sim3\times10^6$$

式中　x 为离开前缘的距离。

如果雷诺数中的特征长度取边界层厚度 δ，即 $(N_{Re})_\delta=\frac{U_\infty\delta}{\gamma}$，则临界值约为4000。

临界雷诺数与来流中的湍动及板表面粗糙度有关，增强这些因素，会导致较早地向湍流过渡。

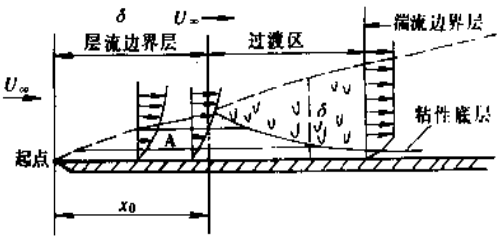


图5　平板上的边界层

4.1.4. 边界层厚度估计

边界层中的速度，从壁面上为零，发展到外缘不受边壁影响接近来流速度 U_∞，具有渐近的性质，在边界层与外流之间颇难划分一条明确的界限，这给边界层厚度的确定带来一定的困难。通常确定边界层厚度 δ 为：

$$y=\delta\text{ 处，}U=0.99U_\infty$$

边界层厚度与流动的雷诺数，自由流的状态、表面粗糙度、表面形状和延展范围有关。当空气沿平板流动，雷诺数 Rex 为 10^6，距前缘1m处，层流边界层厚度约为3.5mm。

对于几何形状简单的物体的绕流，可以算出边界层的厚度。光滑平板，层流时 $\delta=5.64/\sqrt{\frac{\gamma x}{U}}$，湍流时 $\delta=0.37/\sqrt[5]{Rex}$，显然，湍流边界层厚度随距离 x 增长得较快。

4.2. 边界层微分方程

由于变量 y 限制在边界层厚度以内，y 与 δ 同一数量级，$y\backsim\delta$，δ 比起流经物体的特征尺寸又小得多（同时又 $\delta\propto\sqrt{\gamma}$）。

鲁朗特于1904年从N-S方程出发，将方程中各项数量级进行比较，略去 δ^2 以上的项，得到边界层方程。对二维不可压缩流体层流边界层可写为：

$$\frac{\partial u_x}{\partial t}+u_x\frac{\partial u_x}{\partial x}+u_y\frac{\partial u_x}{\partial y}=-\frac{1}{\rho}\frac{\partial P}{\partial x}+\gamma\frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2}$$

$$\frac{\partial u_x}{\partial x}+\frac{\partial u_y}{\partial y}=0 \qquad (16)$$

边界条件　$y=0$，$u_x=u_y=0$；$y=\infty$，$u=U(x,t)$

式中　γ 为运动粘度，$U(x,t)$ 为均匀来流速度。原来 y 方向的运动方程简化为 $\frac{\partial P}{\partial y}=0$，表示边界层内沿垂直于壁面方向的压力保持常数值。而壁面上某点的压力等于无粘性外流在对应点上的压力，因而在边界层计算中可以视为已知量。

1907年德国布拉修斯（Blasius）引进无量纲相似参数，将边界层偏微分方程转换成常微分方程，随后求得它的级数解或数值解，给出了边界层中的速度分布，并进而求得摩擦阻力。

4.3. 边界层动量积分方程

冯·卡门（V. Karman）于1921年提出，又称卡门积分关系式，是在边界层内取控制微元，用动量定理，使在 x 方向的总动量增加率等于单位时间内流出动量与流进动量之差而得到：

$$\int_0^\delta\frac{\partial}{\partial x}[u_x(U-u_x)]\mathrm{d}y+\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}x}\int_0^\delta(U-u_x)\mathrm{d}y=\frac{\tau_w}{\rho} \qquad (17)$$

式中 τ_w 为壁面上切应力。

这一关系式可用于定常、二维不可压缩层流和湍流边界层的近似计算。

4.4. 边界层分离

与边界层毗邻的外流中压差，将会影响边界层内的流动。如外流加速，压力沿流动方向降低，存在着顺压梯度等。此时，边界层内与粘性力相抗衡的不仅有流体流动的动量，而且有顺压梯度的推动，所以流体都能顺利地沿着物体表面向下游流动。如果外流减速，压力沿流动方向增大，出现了逆压梯度，则它和粘性切应力都对流体起阻碍作用。当逆压梯度足够大时，近物体表面的流体在逆压梯度作用下会停止前进，甚至向上游返回；而外流流体则因其速度比边界层内流体为大，因此动量较大，能够克服逆压梯度而继续向前流动。这样，在外流和物体表面之间

形成了近物体表面处流体不再向下游流动的回流现象。随着回流迅速地向外扩展，边界层越来越远地被推离物体表面，与固壁脱离，形成巨大的、集中的涡旋，这就是边界层分离，又称边界层脱体。

分离过程示于图6，虚线表示绕过曲面时的边界层厚度。图中表明了沿流动方向边界层中速度分布的变化。紧靠壁面处的流体动量最先消耗殆尽，出现速度为零的区域，于是在3处有$\frac{\partial u_x}{\partial y}=0$，而在它的下游4处，壁面附近的流体运动反向，$\frac{\partial u_x}{\partial y}$为负值；而外缘仍然向前流动，故在4′处出现拐点。这时除壁面上速度为零，点4′处速度亦为零。分离点可定义为，紧靠边壁的边界层中前进和回流之间的极限，即图中点3，在该点处：

$$\frac{\partial u_x}{\partial y}\Big|_{y=0}=0$$

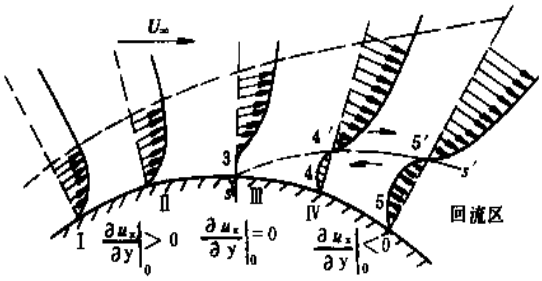


图6 曲面上的边界层

在分离点之后，壁面附近的流体运动方向与主流相反，虚线34′5′是分离边界层的边缘，是边界层中向前、向后流动的界线，又称零速度线。它是不稳定的，任何微小的扰动，都会造成它的破裂，而发展成涡旋。分离点之后，形成尾涡区，其中充满涡旋，压力较低。柱体绕流时，测出的层流分离点可达$\theta=81°$（从前驻点$\theta=0$算起），湍流时可以推迟到$\theta=130°$。这是因为，湍流情况下由于脉动而发生强烈的动量交换，使湍流边界层中接近表面处的速度较层流边界层时为大，因此，湍流边界层有着较大的动量抵抗逆压梯度，使得分离点大大后移。

4.5. 传热、传质边界层

4.5.1. 传热边界层

当流体流过与其温度不同的固体表面时，因存在温度差而传热，由于壁面处是加热或冷却的不同，而有不同的温度分布，大致如图7中的a、b所示。由图可见，无论加热或是冷却，温度变化主要发生在壁面附近的薄层中，薄层之外温度几乎是均匀的。薄层中温度梯度较大，因而分子导热的作用不可忽视，这和沿壁面流动必须考虑壁面附近分子粘性的情况是类似的。传热时具有上述特点的边界附近的薄层，称为传热边界层或温度边界层。

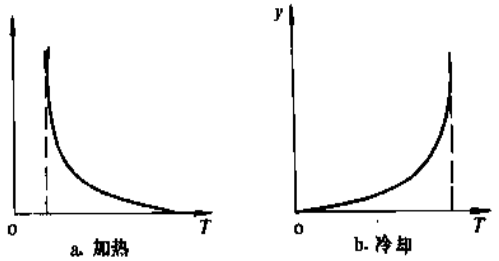


图7 壁面附近的温度分布

4.5.2. 传质边界层

当流体与它所流过的固体（或另一种流体）表面之间有浓度差时，就会在两者之间发生物质传递。例如，在表面上发生催化反应，反应物自流体主体向表面转移；固体溶解等都属于这类情况。在这些情况下，只要彼克列数$N\,pe\left(=\frac{UL}{D}\right)$足够大，就可以认为对流扩散在物质传递中起主要作用；仅在固体表面的一个薄层内，由于浓度梯度很大，分子扩散才与对流扩散同等重要，这个薄层就称为传质边界层或扩散边界层。由此看来，对于有传质情况的流动，在固体表面上存在着两个边界层，即厚度为δ的流动边界层与厚度为δ_c的传质边界层，如图8所示。

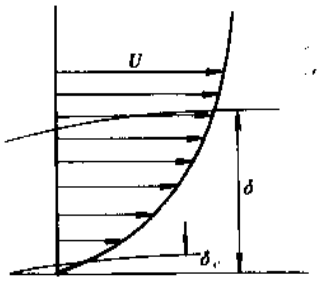


图8 传质边界层及流动边界层

5. 常见流动现象

5.1. 管 流

管道常用于输送流体，又是构成化工设备如管式换热器、反应器的基本部件；加之管道的几何形状简单，便于理论研究，所得结果可为了解其他流动所借鉴。因此管流是最常见的流动。

当流体从较大空间进入截面突然缩小的管道时，在进口处常伴随着流动的分离（如图9）。收缩流动的惯性造成流动截面小于管截面，产生所谓缩脉现象。管流进口伴随着边界层的增长（如图10），当壁面上边界层在管中

心汇合，即边界层充满管截面时，起始截面上均匀的速度发展成一定特征的速度分布，建立起充分发展了的流动。层流时，速度分布为抛物面型（式9）；湍流时中间速度平坦，近壁处陡峭。管内层流状态向湍流状态的过渡取决于 Re 数。当 $Re<2100$，流动为层流，当 $Re>4000$，流动为湍流。

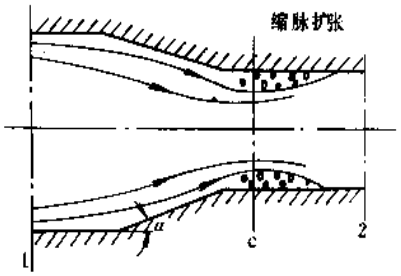


图9　圆形通道中的渐缩流

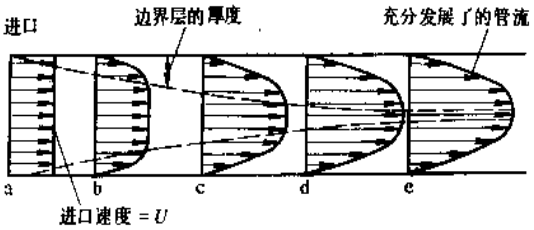


图10　圆管进口段的速度分布

从管道进口到流动充分发展这一段距离称为进口段长度。层流时约为 $0.058d$，湍流时约为 $50\sim100d$，d 为圆管直径。在进口段中，壁面速度大于充分发展段，压降较大，传热较强。

湍流时速度分布难以从计算获得，经验测定的速度分布用幂指数形式表示：

$$\frac{u_x}{u_{max}}=\left(\frac{y}{R}\right)^{\frac{1}{n}} \tag{18}$$

式中 y 为离管壁距离，n 为指数，随 Re 数的增加而增加，在 $Re=4\times10^3$ 时，$n=6$；$Re=1\times10^5$，$n=7$；$Re=3.2\times10^6$，$n=10$。

半经验湍流理论给出的速度分布为对数形式（参见式48）。

管内阻力（压降）在层流时与流量 Q 一次方成正比，在光滑管中则与 $Q^{1.8}$ 成正比，完全粗糙的管中与 $Q^{2.0}$ 成正比。用摩擦系数 f 表示，则有：

$$f=\frac{\tau_w}{\frac{1}{2}\rho U^2}=\frac{d\Delta P}{4L\cdot\frac{1}{2}\rho U^2}$$

层流时：

$$f=\frac{16}{Re} \tag{19}$$

湍流的摩擦系数的计算在不同的 Re 数范围内，用不同的经验式或半经验式，对光滑管 $4000<Re<10^5$ 时，布拉修斯经验式：

$$f=\frac{0.079}{Re^{1/4}} \tag{20}$$

在 $Re>10^5$ 时：

$$\frac{1}{\sqrt{f}}=4.0\log\left(Re\sqrt{f}\right)-0.4 \tag{21}$$

对于粗糙管，层流时式（19）仍适用，湍流时，摩擦因子与相对粗糙度 e/d 有关：

$$\frac{1}{\sqrt{f}}=-4.0\log\left(\frac{e}{d}+\frac{4.67}{Re\sqrt{f}}\right)+2.28 \tag{22}$$

摩擦因子与 Re、相对粗糙度的关系，用实验曲线表示，如图11，称为莫迪图。图中每根曲线对应于一定的相对粗糙度 e/d（e 为管壁的绝对粗糙度）。

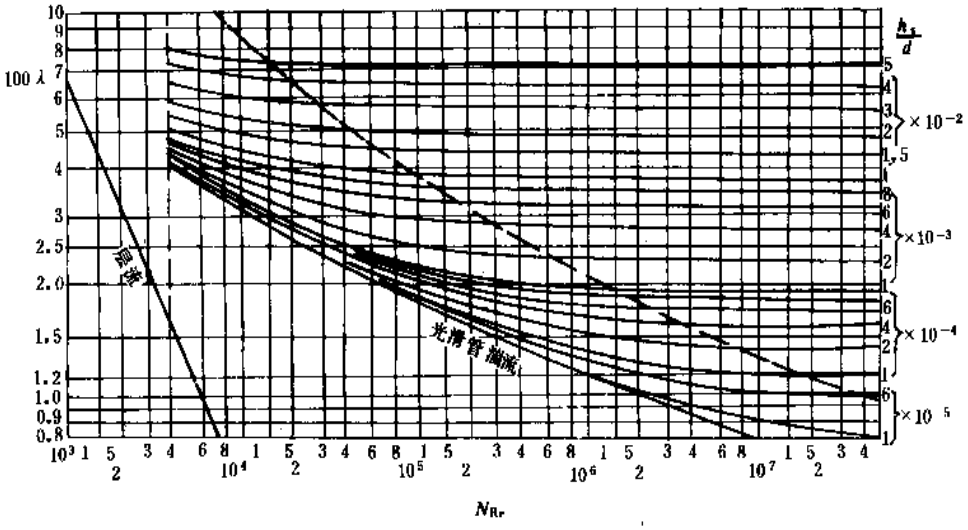


图11　工业粗糙管的阻力

工程上的管路系统，常需改变方向，因而非直管或弯曲管往往是管路中必不可少的组成部分。此外非圆截面管道如矩形、三角形、槽形、椭圆形以及变截面管（收缩或扩张）在换热、聚合物加工等过程与设备中经常可见。这些构成管内流动的复杂情况。在这种情况下又出现一些新现象，主要是流动分离以及叠加于主流上的次流（如图12、13）。

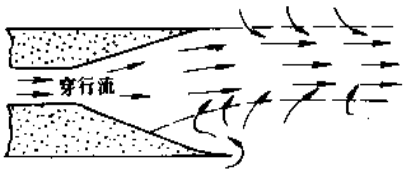
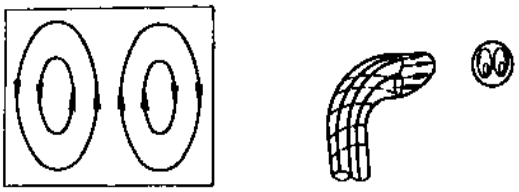


图12 分离流



a.矩形管 b.圆管

图13 弯管中的流动

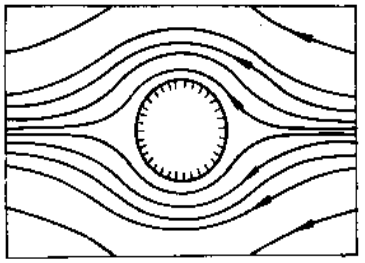
5.2. 绕 流

流体绕过置于流体中的物体的流动或物体在流体中运动，是自然界和工程上常见的粘性流体运动形式。空气绕过机翼、水流绕过桥墩、船舶在海洋中航行、流体掠过换热管束、颗粒或液滴在气流中沉降，均属此类流动。

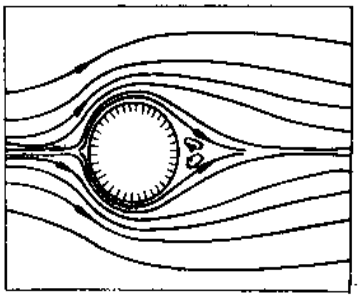
无限流体中绕圆球或圆柱的流动，是最简化的绕流，是考察绕流特征的典型实例。这种流场特征的了解，不仅有实际意义，而且对发展绕流的数学计算有重要意义。

流体绕过物体流动时，流动特性因流体的物理性质、物体形状和尺寸以及绕流速度等因素有显著差异，亦即流动规律随 Re 数而变。

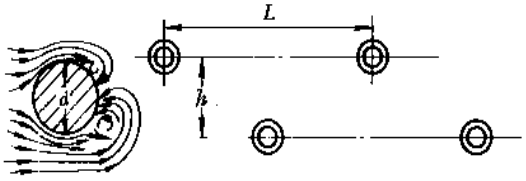
不同 Re 数下，流体绕圆柱体的运动特征如图14所示。低雷诺数（$Re<1$）下，属爬流。流动的主要特点是上、下游速度分布对称，柱体影响流动的区域较宽广。在中等雷诺数条件下，上、下游流型对称性消失，在柱体背后下游侧出现两个附着涡（图14b），涡内流体不断循环，在一定条件下 $40<Re<1000$，圆柱两侧交替发射旋涡，从而在圆柱后的每一侧出现一排漩涡（图14c），称为卡门涡街，其频率近似为 $Sr=\frac{fd}{v}\sim0.2$。这种交替发生的漩涡，可能导致周期性横向力的产生，迫使柱体振动。例如大气绕过高烟囱和高塔设备流动时以及管壳式热交换器中，都可能发生这种流体诱发振动，造成危害。



a. 爬流（低雷诺流数）



b.出现附着涡（中雷诺流数）



c

图14 绕流的几种形式

在高雷诺数（$Re>100$）的条件下，柱体对绕流的影响限于表面附近的边界层中，此处速度梯度很大，剪切应力很大。边界层分离后，下游侧形成湍流尾流区，压力较低，因而柱体表面压力不对称。剪切应力和不对称的压力分布成为流体阻力的两个部分，即表面摩擦阻力和压差阻力（有时称形状阻力）。在较低速度时以摩擦阻力为主，高速时则以压差阻力为主。用阻力系数表示为：

$$C_D=\frac{D}{\frac{1}{2}\rho U^2A} \tag{23}$$

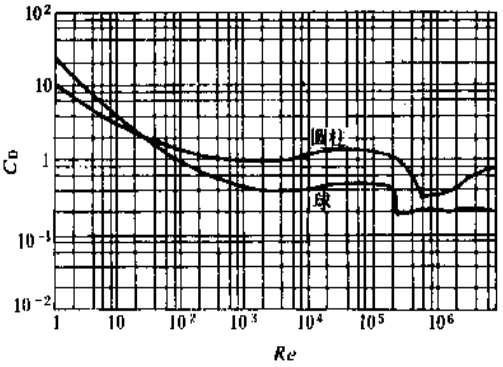


图15 绕流时 Re 数与阻力系数的关系图

其中 A 是物体在垂直于相对速度方向上的投影面积。绕圆球和圆柱时的阻力系数与 Re 数的关系如图 15。

5.3. 射　流

流体经小孔口、管口或缝隙射出的一种流动现象。射流有一个重要特性，即卷吸周围流体。在化工上，应用这一特性作为实验混合的基本手段，促进不同组成或温度的流体进行混合，如大型贮油槽中，利用喷嘴产生射流促使油品组成趋于均匀；燃烧炉中，借助射流使燃气和空气迅速混合以提高燃烧效率；在化学反应器中，采用射流加料促使组分混合，改善反应器的性能等。射流还常用来强化传热、传质操作，例如应用小孔喷出的热风撞击湿物料的表面进行物料干燥等。

流体从小孔流出后，在空间扩张形成射流，如果周围空间介质静止，且温度、密度与射流流体相同，两者又能互溶时，称为自由射流。流体自圆孔流出，形成轴对称射流称圆射流；自狭缝流出则称为平面射流，它们各有不同的特点，但都具有射流的基本特征[10]。

流体以速度 U_0 自直径为 d_n 的喷嘴流出，只要流出速度不是太低，那么经过很短的距离，流体就会变成完全湍流。由于湍流脉动，射流与周围静止流体相混，周围流体则被射流卷入并带向下游，射流宽度不断扩张(扩张角约为 14°)，速度不断减慢，直至射流消失。在这段距离内，射流经历了从发展到消失的过程，如图 16 所示。

(1) 起始段　射流刚离开喷嘴，在 AA′截面处，其速度可以认为是均一的。随着沿 x 轴方向向下游流动，卷入了周围流体，使射流加宽。但中心部分有一个锥形区域，称核心区，其中速度保持为从喷嘴流出时的起始速度，这时流体粘性可以忽略。但该区域的宽度随 x 增长而逐渐减小直至为零，起始段结束。起始段的长度约为 $6.4d_n$。该区的外围是混合区，混合区内速度由起始速度沿径向逐渐减低，至外边界时速度为零。混合区的宽度随 x 的增加而增加。通常将流体速度保持为起始速度的边界称为射流内边界；速度为零的边界称为外边界；内外边界之间的区域为射流边界层。射流亦可以近似为以中心线为界的上下两个边界层的组合。

(2)过渡段　从这段开始，射流轴线上的速度已经降低，不再保持为起始速度。在过渡段内，不同截面上速度分布曲线沿轴向逐渐变化，射流不断发展，整个区域均属混合区。这一段很短，其长度约从 $6.4d_n$ 延伸到 $8d_n$。作为工程上的近似，常可忽略过渡段，图中 BB′和 CC′重合。

基本段：从 CC′截面开始，射流已充分发展，沿 x 方向轴向时均速度的横向分布在不同截面上具有相似的几何形状，即有相似的“钟形”速度分布。截面上的速度分布近似地服从高斯分布：

$$\frac{u_x}{u_{max}}=\exp\left(-\frac{y^2}{2C_1^2x^2}\right) \tag{24}$$

式中 y 是离开轴线的距离，C_1 为常数。

射流中心速度沿轴向不断衰减为零时，射流能量完全消失在周围空间，这时射流终结。

卷吸量是射流的重要特征参数，理论计算颇为复杂，但可依据动量守恒作出估算。若 V_n 是射流离开孔口时的流量，V_x 是离开孔口 x 处的流量，V_e 是卷吸量，则：

$$V_e=V_n\left[0.23\left(\frac{x}{d_n}\right)-1\right] \tag{25}$$

工程上涉及的射流常比前述自由射流复杂，这种复杂性可能的原因是[1]：

① 周围流体并非静止，相对于射流有多种形式的运动，其运动方向可以与射流相同或相反，出现并流射流、逆流射流或错流射流等；

② 发生射流的空间并非无限，而是限于一定范围，例如在管内，或在射流运动的路程上存在某种障碍物。如约束射流和撞击射流等。

③ 周围流体与射流流体密度差很大，射流不仅具有初始动量，而且受浮力影响，在射流的某些发展阶段甚至完全为浮力所控制，如羽烟流。

④ 射流流体与周围流体不互溶，是两个不同的相。例如液体射流进入互不相溶的另一液体介质或者气体中，射流会断裂成液滴；又如气体射流进入液体中，夹带液滴或者射流断裂成气泡；气体射流进入固体颗粒层中夹带颗粒等。

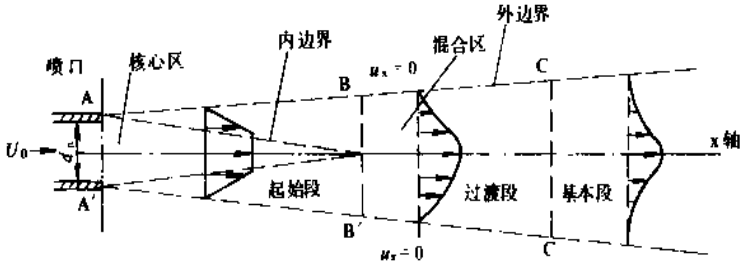


图 16　射流的发展

5.4. 多孔介质中的流动

具有大量密集成群的微小空隙所构成的固体物质称为多孔介质。例如岩石和土壤、陶瓷、砖瓦、木材以及活性炭、催化剂、填料和玻璃纤维等的堆积层。多孔介质中的微小空隙，可以是互相连通的，也可以是部分连通，部分不连通。如果空隙是连通的，流体以渗透方式在多孔介质中运动，称为渗流。

渗流有一些显著的流动特点，如流动速度通常较低；惯性力可以忽略；流动阻力较大；洗涤时空隙中常有残余流体等。

影响多孔介质层中流动特性的主要参数是空隙率，它定义为微小空隙的总体积与该多孔介质表现体积的比值。空隙中流体运动的真实速度 $\bar{u}$ 与以整个通道截面为基础的表观速度 u_s 的关系是：

$$\bar{u}=\frac{u_s}{\varepsilon}$$

对球形颗粒，孔的平均直径定义为孔体积/表面积比值的4倍，即：

$$\bar{D}=\frac{6\varepsilon}{1-\varepsilon}d_p$$

式中 d_p 为颗粒直径。

多孔介质层中，表观流速 U_s 与压降 J 成正比：

$$U_s=KJ \tag{26}$$

这是达西渗流定律（Darcy's law）的数学表达式，这种线性关系适用于 Re 数较小的情况（$Re<10$）。式中 $J=h_1-h_2/L$，h_1，h_2 为测压管水头差，L 为多孔介质的厚度，K 为渗透系数，表示渗透能力大小，与颗粒层的结构，流体物理性质有关，量纲分析表明：

$$K=\frac{\kappa\rho g}{\mu} \tag{27}$$

ρ、μ 分别为流体的密度和动力粘度，g 为重力加速度，κ 为介质渗透率[11]。

多孔介质层中的压降可表示为比例于 $u/\bar{D}^2$ 的层流项与比例于 $\bar{u}^2/\bar{D}$ 的湍流项之和：

$$\frac{\Delta P}{L}=A\frac{\mu u_s}{d_p^2}\cdot\frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3}+B\frac{\rho u_s^2}{d_p}\cdot\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^3} \tag{28}$$

对于乱堆球形颗粒，常数 A、B 分别为150和1.75。对于非球形颗粒，用当量直径，并引入形状因子。上式称为厄贡方程（Ergun equation）。

5.5. 液滴与气泡

流体绕可变形表面的运动，例如流体与气泡或液滴接触，是工业上十分重要的流动现象，常见于均相混合物分离操作中的液体精馏及溶剂萃取塔、气液相反应器中。这时分散成液滴的液体为分散相，气体或另一液体为连续相，是典型的两相流。

由于表面可以变形，使流动具有一系列重要特征。

固体颗粒的形状虽有多种多样，但这些形状都是已知的，且在运动过程中不会变化。液滴与气泡运动时，滴、泡的形状和大小均取决于运动中作用于其上各种力的平衡，而不是固定不变的。很小的滴泡为球形，大的滴泡的形状显著偏离球形，成为椭球、球帽形等（如图17），决定滴泡形状的无量纲数有 Re、E_0、M_0 数等，$E_0=\frac{g\Delta\rho d_e^2}{\sigma}$、$M_0=\frac{g\mu^4\Delta\rho}{\rho^2\sigma^3}$。流体与滴泡接触时，在界面摩擦力的作用下，液滴内部可以发生运动，产生环流（如图18）。相际界面上出现的界面张力也是影响滴泡运动的重要因素。惯性力与表面力之比所构成的无量纲数——韦伯数（Weber number），$We=d\rho v^2/\sigma$，常用于表征表面张力的影响，对液滴变形、分裂有重要意义。当界面附近不同点上温度或浓度发生差异时，各点表面张力不同，存在表面张力梯度，相界面附近出现附加力，会改变各相运动的特征或诱发原来不存在的运动（玛兰哥尼效应-Marangoni effect）。

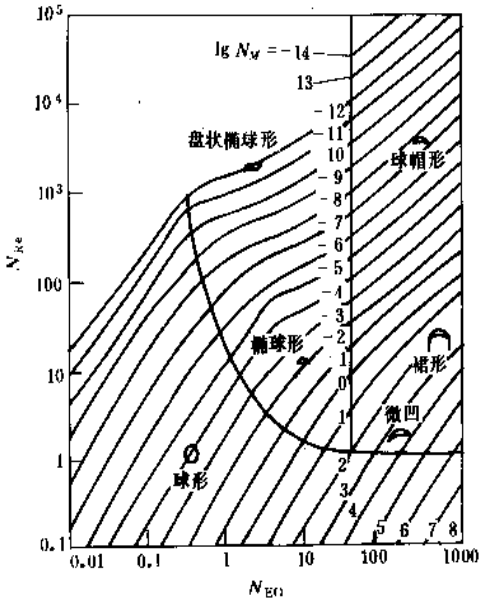


图17 滴泡形状与无量纲数的关系

液滴大小不同，将有不同的形状以及不同的运动规律。低雷诺数下的球形液滴，类似于球形固体小颗粒的运动，可以理论求解运动方程组，得到阻力公式：

$$D=6\pi\mu_c aU\left(\frac{3\kappa+2}{3\kappa+3}\right) \tag{29}$$

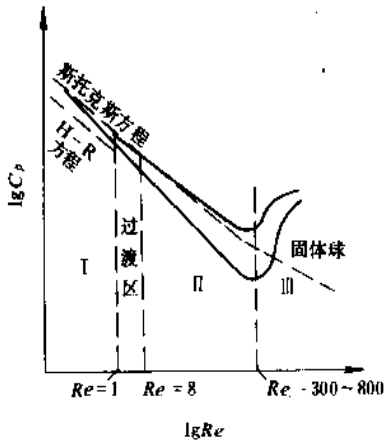
图18　滴内循环

和液滴下降的终端速度：

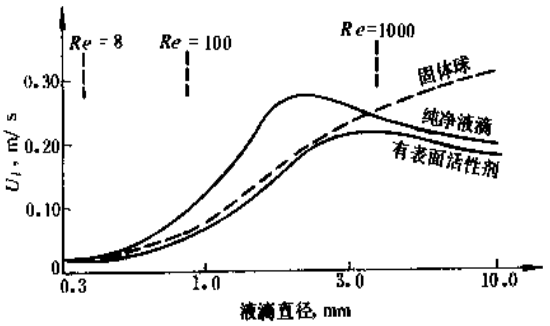
$$U=\frac{2}{3}ga^2\frac{\Delta\rho}{\mu_c}\left(\frac{1+\kappa}{2+3\kappa}\right) \tag{30}$$

上式称为赖伯钦斯基-阿达玛公式（Rybczynski-Hadamard formula，Rt 公式）$\kappa=\mu d/\mu_c$。当 $\kappa\to\infty$，(29) 与斯托克斯公式相同。

对于中等或大液滴，由于液滴变形、振动等复杂现象，阻力曲线和终端速度曲线主要由实验得到，如图19。



a. 阻力曲线



b. 终端速度曲线

图19　液滴的阻力曲线和终端速度曲线

液体中溶有表面活性物质时，滴内循环被抑制，液滴行为接近固体颗粒。

气泡的行为与液滴很相似，气泡运动过程中也存在内循环、表面活性物质影响以及变形与分裂等现象。但气泡的粘度、密度均比连续相低得多，常可忽略不计。因此对液滴运动导出的公式用于气泡时，必须略加修改。例如小气泡的上升速度为：

$$U=\frac{gd^2}{12\nu} \tag{31}$$

这是 R-H 公式略去气相密度、粘度得到的。

球帽形大气泡上升速度为：

$$U=\frac{2}{3}\sqrt{ga} \tag{32}$$

上式称为泰勒-戴维斯方程(Taylor-Davis equation)，a 为气泡鼻端的曲率半径，单位为 mm。

5.6.　管内气液两相流

用气体提升液体（空气升举泵）和依靠气举采油，在工程实践上是最早涉及的管内气液两相流动。在现代化学工程、动力工程中，应用更为广泛，如核反应堆、冷冻系统、热管及热虹吸再沸器等都包含管内气液两相流。

两相同时流动时，各相速度可以不同，流动形态多样。两相的流率是影响流型的主要因素。此外，如管径、气液两相的物理性质，管的方位（水平、垂直或倾斜），气液两相流动方向相同（并流）抑或相反（逆流）均对流型有一定程度的影响[12]。垂直管中的基本流型包括气泡流、液节流、气泡搅拌流和环状流（见图20）。它们的区分范围见图21。

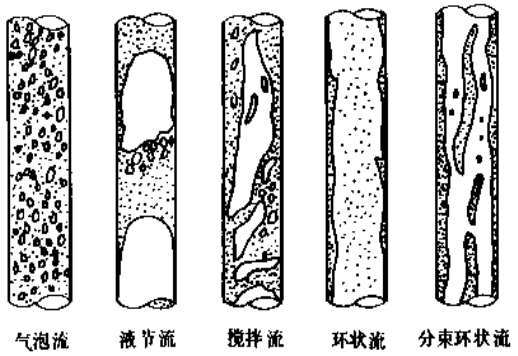


图20　垂直管内两相流流型

(1) 气泡流　液相连续，气相分散，在液相中上升的气泡分散得比较均匀。

(2) 液节流　大部分气体形成弹头型大气泡（有时称为泰勒泡），其直径几乎与管径相当，气泡均匀向上运动。少量气体则分散为小气泡处在大气泡之间的液体中

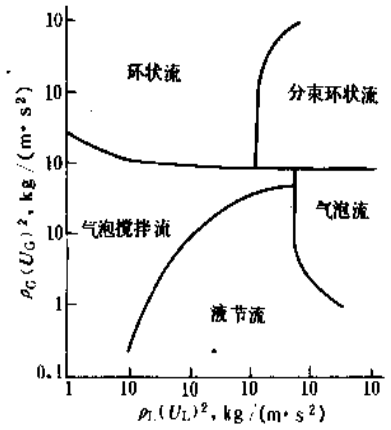


图21 垂直两相流流型区域

(这部分液体通常称为液节)。大气泡周围存在液膜,膜内的液体可能往下流,当然液体的净流动还是向上的。

(3)气泡搅拌流 它与液节流有某种相似,但运动更为激烈,弹头形气泡变得狭长并发生扭曲,相邻气泡间液节流中的液体被气体反复冲击。这时,液体下流、累积、架桥再次为气体所升举,液体振动和方向交变为其典型特征。

(4)环状流 液体沿管壁成膜状流动,气体处于管中心成连续相,相界面波动,通常有部分液体分散成小液滴,被气体所夹带。随着液体流率的增加,气相中液滴增多,合并成大液团,又称为分束环状流,这是高流率下两相流的特征。

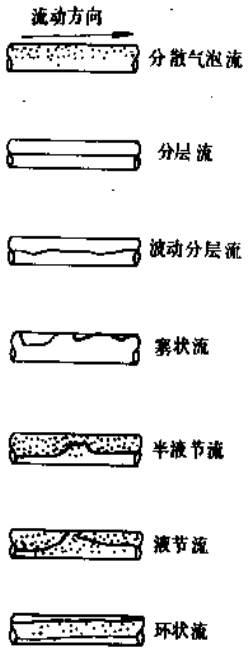


图22 水平管中基本流型

水平管中基本流型参见图22,特点如表2,区分范围见图23[13]。

表2 水平管内气液两相流的形态特点

形态	特点	参考速度,m/s	
		液体	气体
气泡流	气泡分散在液体中,一般在管子上部,气液流速基本相同	1.5~5	0.3~3
塞状流	柱塞状的气体分散于液体中,并沿管子截面的上部流动	0.6	<0.1
层状流	气体和液体分别在管子截面的上部和下部平行流动,气液之间界面平滑	<0.15	0.6~3
波状流	与层状流同,但气速较液速为大,因此气液界面成波浪状	<0.3	>5
冲击流	气速较液速大得多,周期地将液面掀高,冲击管子上部;波动液体中夹带很多泡沫,流速较平均液速高	较大的速度范围	
环状流	液体在管内壁成膜,气体沿管中心高速流动	—	>6
雾状流	绝大部分或全部液体分散成雾滴,随气体流动	—	>60

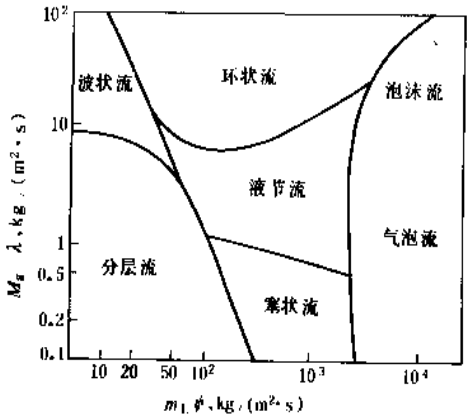


图23 水平管流型的区分范围

两相流动压降是重要设计参数,在强制对流系统中,可确定所需的动力,在自然对流系统中,可决定循环速率以及其它有关参数。两相流型是两相相互作用的结果。流型与压降有对应关系,如图24。压降梯度随流型变化,故不同流型适用不同的计算式。因此需要准确判断流型。但现有的许多压降计算式,为避免上述困难,在归纳实验数据时,对流型均未加区别。

设想两相流动的压降只是比单独的气相或液相运动时增加了某一倍数,称为倍数系数。这样只要求出单相流动的压降,然后再增大若干倍数,即可求得两相压降。增加的倍数由实验决定。这种处理方法由洛卡特和玛梯奈理(Lockhart-Martinelli)首先采用,后来经过修正、发展

并探讨了它的理论基础[14,15]。

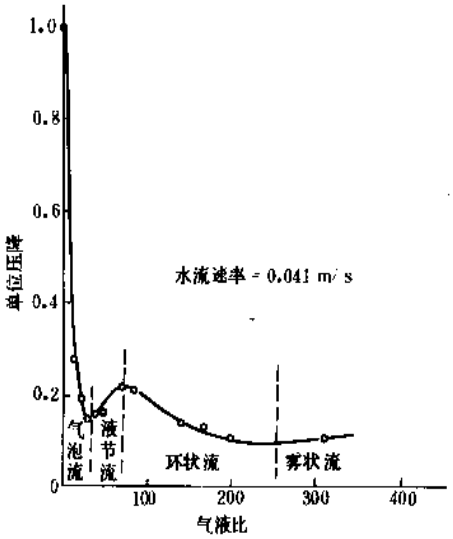


图24　两相流中压降随流型的变化

5.7.　非牛顿流体流动

对于牛顿流体，剪切变形速率与剪切应力之间呈线性关系，流体的物质常数用粘度表示，但是工业上有相当多的流体，不服从这样的简单关系。这类流体统称非牛顿流体。按其流变特性可分三类[16]：

(1)广义牛顿流体　剪切速率仅与剪切应力有关，即：

$$\dot{\gamma}=f(\tau) \tag{33}$$

式中　$\dot{\gamma}$——变形速率，s^{-1}；

τ——剪切应力，N/m^2。

广义牛顿流体应力与应变关系如图25。

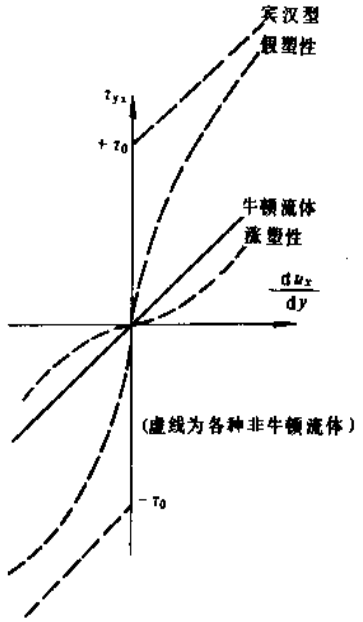


图25　流体剪应力与切变率的关系

a. 假塑性流体　粘度η随剪切速率的增加而减小，可用幂指数表示它们之间的关系：

$$\tau=\eta\dot{\gamma}$$
$$\eta=m\left(\frac{du_x}{dy}\right)^{n-1} \tag{34}$$

式中　m为稠度系数，n为流动行为指数，η为粘度，$N\cdot s/m^2$。n与1的偏差表示该流体偏离牛顿流体行为的程度。$n=1$，$m=\mu$就是牛顿流体。$n<1$的流体称为假塑性流体，高分子浴液和焙体均属此类。n常见范围是0.15～0.8。$n>1$的流体称为膨胀性流体，如淀粉、硅酸钾以及阿拉伯树胶的悬浮液等。

b. 粘塑性流体　有些液体(主要是悬浮液)可能表现出某种程度的类似固体的性质，当作用于其上的剪切应力没有超过某临界值以前，不会产生流动，临界剪切应力称为屈服应力。表示这类液体剪切应力与应变间的关系式是：

$$\frac{du_x}{dy}=0 \qquad \tau<\tau_0$$
$$\tau=\mu_0\frac{du_x}{dy}+\tau_0 \qquad \tau\geqslant\tau_0 \tag{35}$$

式中　μ_0称为塑性粘度。服从上述方程的流体称为粘塑性流体也叫宾厄流体。属于这类流体的有石油钻井的泥浆、污水、一些颗粒的悬浮液等。

(2)依时性流体　应力不仅与变形速率有关，而且与承受应力的时间有关。在一定的剪切速率下，剪切应力随时间减小，称为触变流体，如油漆。剪切应力随时间增大，称震凝流体，如石膏水溶液。

呈依时性流体的应力、应变关系为：

$$\tau=\mu(\lambda,\dot{\gamma})\dot{\gamma}$$
$$\frac{d\lambda}{dt}=g(\lambda,\dot{\gamma}) \tag{36}$$

式中　$\lambda(0<\lambda<1)$为结构参数，当$\lambda=0$时，结构完全破坏，$g(\lambda,\dot{\gamma})$在平衡状态时为零。μ、g均由实验决定。

(3) 粘弹性流体　这种物质既具粘性又具有弹性，形变后表现出部分弹性恢复，剪切变形率及粘度既和应力也与变形大小有关，物质函数除粘度外，还有第一、第二法向应力系数等。

表征应力～应变关系的最简单的方程是马克斯威尔方程(Maxwell equation)，其微分形式是：

$$\lambda\frac{d\tau_{yx}}{dt}+\tau_{yx}=\eta_0\dot{\gamma}_{yx} \tag{37}$$

其积分形式是：

$$\tau_{yx}=\int_{-\infty}^{t}\left\{\frac{\eta_0}{\lambda_0}e^{-(t-t')/\lambda_0}\right\}\dot{\gamma}_{yx}(t',t)dt' \qquad (38)$$

式中 λ_0 称为松弛时间。上式表明，t 时刻的应力除了依赖于 t 时刻的剪切变形率，还与所有已经过去的时间 t' 的剪切速率有关。但带有随时间指数衰减的加权因子，表示从时间 t 向前倒退，离现时愈远的 t' 时的剪切速率作出的贡献愈小，影响是下降的。

许多高分子溶液与熔体具有粘弹性效应，速率突然变化(起动或停止)，快速振荡流，高剪切率的流动以及流动截面发生突然变化等情况下，表现尤为明显。

由于非牛顿流的特殊流变性质，它们的流动规律也有其特殊性。

幂律流体的圆管流动，与圆管牛顿流体比较的特点是：

a. 速度分布曲线随幂指数变化，比牛顿流体的抛物线平坦，见图 26。

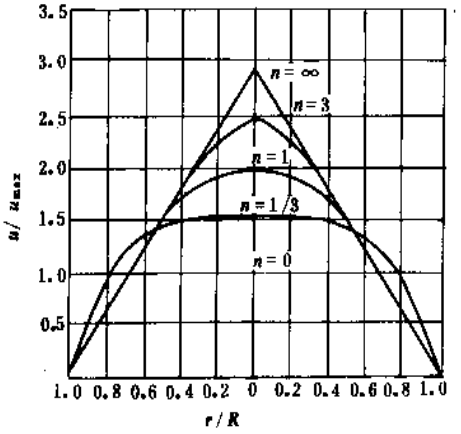


图 26 非牛顿流体管内层流的速度分布

$$u_z=U\left(\frac{3n+1}{n+1}\right)\left[1-\left(\frac{r}{R}\right)^{\frac{n+1}{n}}\right] \qquad (39)$$

b. 流量与压降的关系：

$$Q=\frac{\pi nR^3}{3n+1}\left(-\frac{R\Delta P}{2lm}\right)^{\frac{1}{n}} \qquad (40)$$

当 $n\to 0$，即非牛顿流体行为特别明显时，$\Delta P\propto\frac{1}{R}$，而牛顿流体时 $\Delta P\propto\frac{1}{R^4}$。

c. 当 n 值很小时，压降对流率不敏感，因而调节管路的输送能力时，靠改变压降难以奏效，靠测量管路上的压降测量流量的装置也因灵敏度不高，难以得到满意的结果。

d. 从层流到湍流的临界雷诺数($Recp$)，随幂指数变化，当 $n=0.2\sim0.1$ 时，$Recp$ 在 2400 到 2100 之间。

e. 摩擦因子与广义雷诺数 Rep 的关系如图 27，其中：

$$Rep=\frac{\rho d^n U^{2-n}}{f^{n-1}m'},\ m'=m\left(\frac{3n+1}{4n}\right)^n \qquad (41)$$

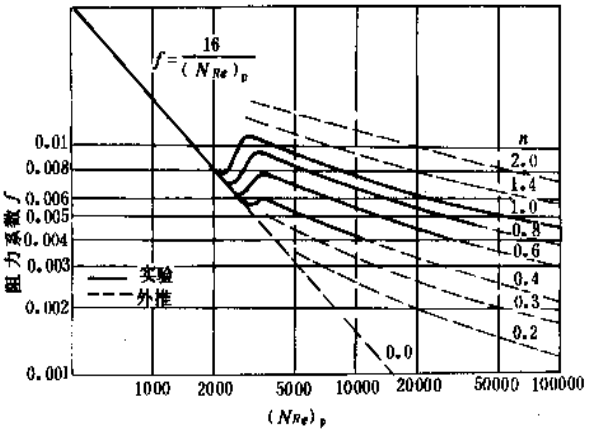


图 27 幂律流体的阻力系数

在湍流条件下：

$$\frac{1}{\sqrt{f}}=\frac{4.0}{n^{0.75}}\lg[Rep(f)^{1-n/2}]-\frac{0.4}{n^{1.2}} \qquad (42)$$

粘弹性流体更是表现出许多特异行为，如爬杆、挤出胀大，开口虹吸等。

将转动的轴棒置于牛顿流体中，则轴棒附近的流体因受离心力被向外推，杯中心附近液面下降。转轴置于高分子流体中，则情况相反，流体趋向中心，攀轴而上。这种效应称为韦森堡效应(Weissenberg effect)。

使高分子流体从大容器经圆管挤出，一离开孔口，挤出物就会胀大，而相同粘度的流体自圆管射出，其射流直径小于管径而发生了收缩。

分别用牛顿流体和某种高分子流体进行虹吸试验，将虹吸管端提出液面，对于牛顿流体，管中流体流空，虹吸终止；对于粘弹性流体，流体仍然会被吸引上来。

5.8. 可压缩流体流动

压缩性是指流体的体积随温度、压力变化的性能。一般说液体比气体的压缩性小得多。例如温度不变，每增加一个大气压，水的体积仅比原来减小 0.005%左右。在相当大的压力范围内，液体密度几乎是常数，因而可以认为液体是不可压缩的。对于气体，密度变化是否可以忽略，由气体流动的马赫数(Mach number Ma)决定。马赫数定义为气体流动速度与局部声速之比，当其值小于 0.3 时，就可以忽略流动中气体密度变化，认为气体也是不可压

缩的。这样气体和液体服从同样的规律。

当 Ma 数大于0.3,就需考虑密度变化的影响。气体管内流动时,对两个截面作机械能衡算,密度的变化如:

$$gz_1+\frac{V_1^2}{2}=gz_2+\frac{V_2^2}{2}+\int_{P_1}^{P_2}\frac{dP}{\rho}$$

对于可逆等温过程,$\frac{P}{\rho}=\text{const}$

$$\int_{P_1}^{P_2}\frac{dP}{\rho}=\frac{P_1}{\rho_1}\ln\frac{P_2}{P_1} \tag{43}$$

对于可逆绝热过程,$PV^{\gamma}=\text{const}$

$$\int_{P_1}^{P_2}\frac{dP}{\rho}=\frac{\gamma}{\gamma-1}\left(\frac{P_2}{\rho_2}-\frac{P_1}{\rho_1}\right) \tag{44}$$

上两式表明,当流体可压缩时,两截面之间压力能的差值,由于各自密度的影响,并不与压差成正比,因此度量压力时,不能任意选择基准,必须以绝对压力进行计算。

6. 湍流现象与湍流理论

流体流动的雷诺数达到一定数值时,运动状态将从层流转变为湍流。化工设备中的流动,无论在均相或非均相情况下,除高粘度流体流动以外,大多是湍流。自然界大气和水流中也到处可见湍流现象。因而探讨湍流运动的形成及其规律是十分重要的。

6.1. 湍流现象

湍流与层流有着完全不同的规律。两种状态下的速度分布和阻力定律以及相应的传热、传质特性,都有明显差异。这些"外在表现"的不同是它们内在结构差异的反映。在著名的雷诺实验中,以有色液体示踪,揭示出层流状态下管内流体质点依直线运动;但湍流时则不同,流体质点运动轨迹极为复杂,流体层间有着强烈的掺混。层流时,空间各点上流体质点具有确定的速度,如果流量不变,各点速度则不随时间变化。湍流时各点流体质点有随机性,即使流量恒定,速度大小和方向仍以较高频率发生不规则的脉动,如图28。脉动是湍流运动的基本特征。

层流运动中不同流体层之间仅有分子脉动运动,而湍流运动中除分子脉动运动外,存在着宏观流体微团(漩涡)的脉动运动。这是一种叠加于主流之上的次运动。脉动运动的旋涡大小不一,具有多尺度性。脉动导致附加的能量耗散,使湍流时摩擦阻力比层流时大得多,如不能连续地向湍流脉动输送能量,脉动将衰减以致消失。脉动也增强了不同速度流体层之间的动量交换,使壁面附近速度加大,因此湍流状态速度分布较层流时平坦。脉动造成了流体中强烈的混合。不同浓度层之间的流体微团脉动运动,有助于物质的转移,使湍流扩散比分子扩散大好几个数量级。因此多数化工过程是在湍流状态下进行的。

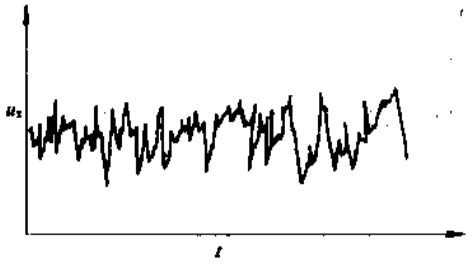


图28　湍流瞬时速度

由于湍流运动的随机性,研究湍流必须采用统计力学或统计平均方法。研究湍流的主要手段是理论分析和实验。近年来,随着计算技术的发展,湍流数值计算逐步发展成一种值得重视的方法。

6.2. 湍流理论

湍流理论包含两个主要组成部分,一是研究湍流起源,另一是考察充分发展湍流的规律,这是相互区别而又有联系的两个问题。了解湍流起源有助于理解湍流运动的本质和规律。

6.2.1. 湍流起源

(1) 剪切湍流　层流过渡为湍流的主要原因是不稳定性。即多数情况下,剪切流动中的扰动会逐渐增长,使流动失去稳定性,而形成湍流斑,扰动的继续增强,最后导致湍流,如管流,边界层流,射流等。

(2)对流湍流　两平面间的流体,下表面加热,底面受热流体膨胀,达到一定程度,造成另一种状态失稳,猝发小尺度对流。随着温差的增加,形成充分发展的湍流,即热湍流或对流湍流。

(3)界面湍流　两相界面附近,相际间进行着热交换或物质交换,相边界及相邻的两相区域将出现环流,一定条件下,界面失稳,随之出现界面的切向、法向脉动,引起界面的局部破裂、乳化。

为阐明向湍流过渡的机理,已经建立了流动稳定性理论、分岔理论和混沌理论,并进行了大量实验观测。尽管近年来有很大进展,但解释湍流过渡现象的理论还很不清楚。

鉴于湍流现象甚为复杂,对湍流运动规律的研究,除考虑它的瞬时量外,更多的是着眼于描述湍流的平均量。雷诺最早指出将湍流的瞬时量分解为时均量和脉动量,速度和压力都可进行这种分解[17]。

瞬时速度 u 及瞬时应力 P 可写为:

$$u=\bar{u}+u' \qquad P=\bar{P}+P' \tag{45}$$

式中　$\bar{u}$、$\bar{P}$ 为速度和压力的时间平均值,简称时均值;

$$\bar{u}=\frac{1}{T}\int_0^T u\mathrm{d}t, P=\frac{1}{T}\int_0^T P\mathrm{d}t$$

u'为脉动速度，P'为脉动压力。

将上述速度及压力的分解式代入N-S方程，进行时均化运算，得到时均速度和时均压力所满足的雷诺方程，导出它的x方向分量：

$$\rho\left(u_x\frac{\partial u_x}{\partial x}+u_y\frac{\partial u_x}{\partial y}+u_z\frac{\partial u_x}{\partial z}\right)$$
$$=-\frac{\partial P}{\partial x}+\mu X^2u_x-\rho\left(\frac{\partial\overline{u'^2_x}}{\partial x}+\frac{\partial\overline{u'_xu'_y}}{\partial y}+\frac{\partial\overline{u'_xu'_z}}{\partial z}\right)+\rho X \tag{46}$$

与N-S方程比较，两方程组左边有同样的形式，右边多出了九个形式为$\frac{\partial}{\partial x}(\rho\overline{u'^2_x})$，……的新项，这是由于N-S方程中非线性项对时间取平均的结果。这些项具有应力的量纲，称为雷诺应力或湍流附加应力，共有九个分量，三个是正应力，六个是剪切应力，它们代表脉动对时均运动的影响，表示速度脉动产生了叠加于时均流动上的附加应力。其值较粘性项大得多，是湍流时均速度分布不同于层流状态下速度分布的主要原因。

雷诺方程与时均连续方程描述湍流时均运动，但这一方程组是不封闭的，方程中除u_x、u_y、u_z、和P四个未知量外，还有湍流附加应力是未知的。为了使方程封闭以得到解答，必须补足所缺少的方程，许多湍流半经验理论的提出，和模式理论的建立都是为了解决这一问题。

6.2.2. 半经验理论

布希涅斯克(Boussinesq)早在1877年就提出，雷诺应力与时均流动的关系可仿照牛顿定律的形式，即：

$$\tau_{xy}^{(t)}=\rho\varepsilon_M\frac{\mathrm{d}u_x}{\mathrm{d}y} \tag{47}$$

式中$\tau_{xy}^{(t)}$为湍流附加应力，ε_M称为涡流粘度，它并非流体的物性，而是和流动有关的变量，尤其是在近壁处，它的变化很大。

1925年普朗特仿照气体分子运动论，提出了混合长理论，即令：

$$\tau_{xy}^{(t)}=\rho l^2\left|\frac{\mathrm{d}u_x}{\mathrm{d}y}\right|\frac{\mathrm{d}u_x}{\mathrm{d}y}$$

式中l称为混合长。

根据平板边界层的测量，l和离开壁面的距离y成正比，

$$l=\begin{cases}ky & 当\ y\leqslant y_c\\ \sigma\delta & y>y_c\end{cases}$$

式中$y_c=0.15\sim0.20\delta$，$K=0.40$，$\sigma=0.075\sim0.09$，δ为边界层厚度。

由混合长理论可以得到湍流边界层中的对数速度分布式：

$$\frac{u}{u_*}=5.75\lg\frac{u_*y}{\nu}+5.5 \tag{48}$$

式中 $u_*=\sqrt{\frac{\tau_w}{\rho}}$称为摩擦速度，$\tau_w$为壁面摩擦应力。

除了混合长理论之外，泰勒(Taylor)提出过涡量传递理论，卡门(Karman)提出一种局部脉动场相似的理论。这些统称为湍流半经验理论。在建立模式理论过程中，也被称为"0"方程模式。这种模式简单，在工程上应用相当广泛。

除了时均运动方程外，还补充一个湍流能量方程或一个关于混合长的微分方程；称为"1"方程模式。

还有所谓"2"方程模式和应力传递模式以及更高阶的封闭模式。用得较多的是一种称为$K-\varepsilon$模式的"2"方程模式，用湍流动能K和湍流耗散ε两个量描述湍流脉动场[18]。

上述模式理论和半经验理论都是对非均匀湍流作定量的预测，寻求用一个简单的统计模式来代替复杂的实验过程，以解决工程实际中的湍流特性问题。

6.2.3. 统计理论

用概率和统计方法研究湍流特性。考察湍流场脉动速度的概率密度函数，脉动速度的均方值，多点脉动速度相关，能谱函数等性质，借以确定湍流强度，湍流尺度，并用于描述湍流场的详细结构。

湍流统计理论在化工领域中已经获得了一些重要应用，如用于阐明液固两相系统中的颗粒悬浮机理，计算临界悬浮条件；用于液液(气液)两相系统，对湍流脉动运动造成液滴(或气泡)分裂的机理进行分析；在分散项含量较低的情况下，估计液滴平均直径；分析混合机理(特别是微观混合)，阐明混合对化学反应的作用；分析传热、传质机理，以指明强化这些传递过程所应采取的措施等。近年来，还有一些研究者用于分析动植物细胞培养过程中剪切的影响，以及运用哥尔莫哥洛夫局部各向同性湍流理论建立生化反应器设计的数学模型等[19]。

6.2.4. 湍流实验

研究湍流现象和运动规律的实验技术，主要方法有流动观察和湍流测量。对流场的直接测量主要是以染色法和氢气泡示踪为基础的流场显示技术，通过这些技术，观察大尺度旋涡结构以及边界层中的湍流斑等[20]。

流动测量包括传感元件和数据处理部分。传感元件主要是热线、热膜和激光束。湍流的随机数据采样技术，

是按照规定的条件，将湍流内连续的随机信号变换为离散的数学信号，并采集记录下来，然后用快速傅立哀变换(FFT)、快速相关或快速卷积等算法，在电子计算机中加工成湍流的谱、相关函数等。

现已利用这种采集技术，进行了大量湍流实验研究，获得了不少有意义的成果。

7. 研究进展

化工流动问题研究进展突出表现在：(1)典型化工设备(如旋风分离器、流化床、鼓泡塔、工业炉)中流型、速度分布，两相流动工况的揭示以及许多半经验计算式的确立；(2)主要化工过程机理，如混合机理，壁面附近的流动结构，两相界面湍流、界面传递现象，多孔介质中的流动现象等一系列新发现和新认识。这些方面都还在继续发展者。在新兴技术领域中如聚合物加工、生物反应器、化学蒸汽沉积，环境保护等设备或过程中有关的流动问题的研究，正方兴未艾。

参考文献

[1] 戴干策、陈敏恒，《化工流体力学》，222页，化工出版社，北京，1988年。

[2] 普朗特著，郭永怀、陆士嘉译，《流体力学概论》，179页，科学出版社，北京，1981年。

[3] Batchlor, B. K., "An Introduction to Fluid Dynamics", p. 174, Cambridge University Press, London, 1967.

[4] Schlichting, H., "Boundary Layer Theory", p. 83, McGraw-Hill Book Company., New York, 1979.

[5] Bird, R. B., Stewart, W. E., Lightfoot, E. B., "Transport Phenomena", p. 34, 92, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1960.

[6] 罗奇，《计算流体力学》，22页，科学出版社，北京，1983年。

[7] 戴干策、任德星、范自晖，《化学工程基础》，16页，中国石化出版社，北京，1991年。

[8] Merzkirch, W., "Flow Visulization", 2nd ed., p. 14, Academic Press, New York & London, 1974.

[9] Cheremisinoff, N. P., "Industrial Flow Measuring Device in Encyclopedic of Fluid Mechenics", vol. 1, p1339, Gulf Puhlishing Company, Houston, 1986.

[10] Rajaratnam, "Turbulent Jets", p. 27, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1976.

[11] Greekorn, R. A., "Flow Phenomena in Porous Media", p. 48, Marcel Dekker, INC, New York and Basel, 1983.

[12] 连桂森，《多相流动基础》，9页，浙江大学出版社，杭州，1989年。

[13] Weisman, J., in Chereinisinaff, N. P. (eds), "Twophase Flow Patterns in Handbook of Fluids in Motion", Chap. 15, Ann. Arbor Science Publishers, Michigan, 1983.

[14] Hetsroni, G., "Handbook of Mutiphase Flow", p. 2~44, Hemiphere Publishing Corporation, Washington, 1982.

[15] Maruyema, T., et al. *J. Chem. Eng. Jap.*, 14(5), 352 (1981).

[16] Bird, R. B., Amstrong, R. C., Hassager, O. "Dynamics of Polymeric Fluids", vol. 1, p. 169, John Wiley & Sons, New York, 1977.

[17] Hinze, J. O., "Turbulence", p. 4, McGraw-Hill Book Company, New York, 1979.

[18] Murphy, J. D., "Turbulence Modelling in Encyclopedia of Fluid Mechanics", vol. 6, p. 1131, Gulf Publishing Co. Houston, 1987.

[19] Kawase, Y, Young, M. M, *Chem. Engng J.*, 43(1), B. 19~41(1990).

[20] Klink, S. K., Afgan, N. H., "Near-wall Turbulence", p. 7, Hemisphere Publishing Corporation, New York, 1988.

liu
硫 Sulfur

郝尔宏 化学工业部化学矿产地质研究院
王庚亮 化学工业部化学矿产地质研究院

1. 性质 …… 720
1.1. 物理性质 …… 720
1.2. 化学性质 …… 721
1.3. 硫的同位素 …… 722
2. 资源 …… 723
2.1. 自然硫矿床 …… 723
2.1.1. 矿物 …… 723
2.1.2. 矿床 …… 723
2.2. 硫铁矿床 …… 725
2.2.1. 矿物 …… 725
2.2.2. 矿床 …… 726
2.3. 有色金属硫化物矿床 …… 727
2.4. 其他 …… 728
3. 开采与提取方法 …… 728
3.1. 自然硫的开采与提取 …… 728
3.1.1. 弗拉施法 …… 728
3.1.2. 流体动力法 …… 729
3.1.3. 火山型及其他近地表自然硫矿床硫的采集 …… 729
3.2. 硫化物矿石中硫的提取 …… 730
3.2.1. 火冶法 …… 730
3.2.2. 水冶法 …… 730
3.3. 其他资源中硫的提取 …… 730
3.3.1. 石油、天然气中硫的回收 …… 730
3.3.2. 硫酸盐中硫的提取 …… 730
4. 规格与检测方法 …… 731
5. 健康与安全 …… 732
5.1. 固态硫 …… 732
5.2. 液态硫 …… 732
6. 经济概况 …… 733
6.1. 生产状况 …… 733
6.2. 经济分析 …… 733
7. 用途 …… 734
参考文献 …… 736

硫 [7704-34-9]，非金属元素，化学符号S，原子序数16，原子量32.066，在元素周期表中属于ⅥA族，硫原子的外层电子构型为$3S^2 3P^4$，呈单质出现者，一般称为硫黄。

硫是自然界最活跃、最重要的元素之一。在宇宙中硫的丰度为8.0×10^5（以$Si=10^6$为标准），居第9位。它在地壳中的含量为0.047%。

硫的化合物广泛分布于自然界，其数量仅次于氧化物。地壳中的含硫矿物数量则少于硅酸盐、碳酸盐及氧化物，主要以硫化物及硫酸盐形式、酸性天然气中的硫化氢形式、石油和煤中的有机硫形式赋存，或呈单质硫出现。目前，工业用硫主要从以单质硫形式聚集的自然硫矿中采集，还有从含硫天然气、石油中回收以及由硫化物矿石中提取。

作为一种重要的基础化工原料，硫被广泛应用于农业、化工、轻工、冶金、建材、医药等领域。它的消费水平，是衡量一个国家工业发展程度的重要标志。

人类对硫的认识始于公元前。硫的拉丁文名称Sulfur传说来自印度梵文sulvere，含意是鲜黄色。除考古发现之外，一些古代文献中，也有关于硫黄的记载。古代人们认为硫燃烧所形成的浓烟和强烈的臭味能够驱除魔鬼，他们用硫绘制彩色洞穴，并发现了它的消毒、杀虫及去色等功能，埃及和希腊人已知其药用价值。

硫的商业生产开始于15世纪意大利的西西里岛。18世纪中叶，硫黄制取硫酸的方法实现工业化之后，硫黄生产即成为西西里岛的主要工业。尔后，伴随着纺织印染等行业的技术进步，对硫的需求量日益增加，到19世纪初硫黄年产量已达500kt，但仍难满足需求，导致19世纪

30年代英、德等国又开辟了来源更加广泛的新硫源——黄铁矿。其后，化肥工业的兴起，乃至1877年法国化学家A. 拉瓦锡证实硫的不可分割性，确定其为一种元素，标志着人类对硫的认识跃进到一个新的阶段。1894年，H. Frash在美国路易斯安那州用热水开采地下盐丘型自然硫成功，并在1902年转为商业化生产。此后波兰人又成功地采用流体动力法开采非盐丘型蒸发岩系中自然硫矿，使单质硫的开发得到迅速发展，世界自然硫矿产量激增。自20世纪70年代以来，从酸性天然气、石油及有色金属硫化物冶炼中回收硫的生产又得到迅速增长。到20世纪末，回收硫、自然硫仍将是最重要的工业硫源。

中国人对硫的认识与利用，同样源远流长。中文硫的名称由公元前6世纪所称“石流黄”演变而来。《康熙字典》中解释它“本作流，因其似石，故唐韵从石，亦作䃭，俗又作硫”。西汉末年成书的《神农本草经》中说它为“能化金银铜铁奇物”。东汉魏伯阳所著现存世界上最早的炼丹术理论著作《周易参同契》中描述了硫易与汞化合的特性。公元808年成书的《太上圣祖金丹秘诀》中记载了以硫、硝等为主要成分的“伏火矾法”火药原始配方。10世纪初，发明了以硝、硫、碳为主要成分的黑火药，标志着自唐末开始对硫的利用领域及规模又有了新的发展。明代李时珍所撰《本草纲目》，引用了三国时期吴普、南北朝时期陶弘景等人的资料，对硫黄的名称、产地、性质及药用功能等作了较系统的总结，从所记的语句，说明明代以前已与其境外有硫的贸易往来。明末宋应星所著《天工开物》中，较详细地记述了以黄铁矿为原料烧取硫黄的技术，较之欧美国家采用黄铁矿制硫至少要早200年。由于军火工业发展的需要，清代对硫黄的生产及销售由国家统管。在康熙至嘉庆年间的数10份奏折中，专门对硫、硝的缉私、生产、贸易、价格等问题上书皇帝，可见当时硫黄的生产已达一定规模。郁永河在《裨海纪游》中，则生动地记述了他赴台湾由淡水到北头（今北投）一带购“硫土”，炼制硫黄的经历[1]。

19世纪以来，与发达国家相比，中国的硫工业发展缓慢。以硫酸生产量衡量，1876年天津机械局淋硝厂硫酸生产投产，日产量约2t。到1950年中国的硫酸产量约70kt，仅占世界总产量的0.0025%。建国后，硫工业得到迅速发展，1983年中国大陆硫酸产量已达8.7Mt，居世界第三位。

20世纪70年代以来，世界硫工业发展较快，硫产量逐年增长。到80年代末，硫的需求量趋于稳定，随着第三世界对化肥用硫需要量的增加和硫用途的拓展，在90年代后期至21世纪，硫工业将进一步发展。

1. 性 质

1.1. 物理性质

硫为黄色晶状固体，不溶于水，可不同程度溶于二硫化碳、苯、热的苯胺、热的四氯化碳及液氨中[2]。

硫有许多同素异形变体，即不同的分子组合会产生溶解性、密度、结晶形式均不相同的变体。象很多其他物质一样，硫也有动力学的同素异形现象，例如，几种同素异形体在一定的温度、压力条件下，按一定比例达到平衡。从结构的观点看，硫的同素异形体有两种涵义：一种是指硫原子以不同方式结合成为分子，例如在S_n分子中，n可以是1，2，3，4，5，6，7，8，9，10，11，12，18，20，……，直到10^6以上；另一种是指同一种硫分子晶体内排列方式不同，例如八元环硫分子既可形成斜方硫（正交硫），也可组成单斜硫[3]。每种硫样品中的同素异形体的特性，在很大程度上取决于以前的地热史、外来物质特性及达到平衡所用的时间。

固态和液态硫的主要同素异形体被称为S_λ（λ-硫），S_μ（μ-硫）和S_π（π-硫），其中固态阶段只有S_λ稳定。若将融硫固化，则S_π迅速转变为S_μ其后慢慢变为S_λ。S_π的分子结构是一个8原子的硫链[4,5]（有资料称其可能是六元环硫[3]），S_μ为螺旋状长链，是在八元环硫逐渐断裂成两端呈游离状态的链状分子后，相互连接聚合而成的。S_λ的分子形式为皇冠状的八元环硫（图1）。文献将其写作S_8^R[6]。S_π和S_λ溶于二硫化碳，而S_μ则不溶。

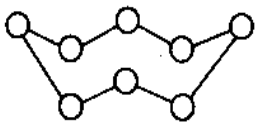


图1 八元环硫分子结构

常见固态结晶硫呈黄色，多属于斜方晶系或单斜晶系。这两种硫的结晶基本分子单位主要是八元环硫(S_8^R)；其他尚有多种晶型，有文字记载的多达30余种，包括六元环硫（S_6）、七元环硫（S_7）、十元环硫（S_{10}）、十二元环硫（S_{12}）和多聚链状硫（S_x）等，并已为实验所证实。最重要的硫的变体有斜方硫（S_α）和单斜硫（S_β），斜方硫在常温下稳定，它与单斜硫在常压下转变温度为95.5℃。在高于此温度至熔点（114.5℃）范围内，单斜硫稳定存在。

液态硫分子结构随温度变化而改变，其物理性质也随之改变。在159℃以下，硫主要为八元环硫，液态硫呈浅黄色。在120℃时，其粘度值约为11mPa·s，到157℃时则降到6.7mPa·s。其后随温度上升，粘度明显增高，颜色逐渐变为暗棕。160℃时粘度值升至30mPa·s，到187℃达到最大值约为93Pa·s，这是由于八元环硫的断裂和长硫链形成并不断加长所致。超过这个温度，虽聚合硫浓度继续增高，但硫链也在断裂，总趋势是链长度减小，使粘度再次下降，在306℃时粘度值约为2Pa·s，这种下降趋势直至硫的沸点，此时液态硫又变为暗红色。

硫蒸气呈橙黄色，其分子组成可视为温度和压力的复杂函数[7,8]。所测数据表明，S_n 的存在是从 S_2 到 S_8，还有少量可以忽略不计的 S_9 和 S_{10}[9]。温度不同，硫蒸气的组成是不同的，在近于沸点温度时其主要分子组成为 S_8，当升温降压时，平衡趋向于小分子，如750℃时大部分为 S_2，2000℃以上，硫则多呈原子状态出现。

液态硫在空气、水、干冰或液态氮中骤冷后，成为弹性硫，它是由螺旋状长链分子 S_∞ 组成的。弹性硫在室温下放置一段时间后，仍将变为斜方硫。

不同晶系的硫的物理性质，亦有所差异（表1）[10]。

1.2. 化学性质

硫可形成－2，＋6，＋4，＋2，＋1价的化合物。硫的一些性质见表2[11]。

在硫的多种同素异形体中，参与一般化学反应的，大多为八元环硫。

表1　不同晶系硫的主要物理性质

性　质	理　想　值	自然值
固相冰点，℃		
斜方硫	112.8	110.2
单斜硫	119.3	114.5
固相密度(20℃)，g/cm³		
斜方硫		2.07
单斜硫		1.96
非晶质		1.92
沸点，℃		444.6
液相密度，g/cm³		
125℃		1.7988
130℃		1.7947
140℃		1.7865
150℃		1.7784
气相密度(444.6℃，101.3kPa)，g/L		3.64
蒸气压，P(Pa)，T(K)		
斜方硫(20～80℃)	$\log P=16.557-5166/T$	
单斜硫(96～116℃)	$\log P=16.257-5082/T$	
液态硫(120～325℃)	$\log P=19.6-0.0062238T-5405.1/T$	
(325～550℃)	$\log P=12.3256-3268.2/T$	
比热容，J/(kg·K)		
斜方硫(24.9～95.5℃)	$C_p=468+0.814T$	
单斜硫(－4.5～118.9℃)	$C_p=465+0.908T$	
液态硫(S_λ)		
(118.9～444.6℃)	$C_p=706+0.65T$	
气态硫(S)(25～1727℃)	$C_p=709-0.034T-3.5\times10^6T^{-2}$	
(S_2)(25～1727℃)	$C_p=558+0.018T-5.2\times10^6T^{-2}$	
表面张力，mN/m		
120℃		60.83
150℃		57.67

性　质	理　想　值	自然值
临界温度，℃		1040
临界压力，MPa		11.75
临界体积，ml/g		2.48
折射率 n^{110}	1.929	
熔化热，J/g		
斜方硫→单斜硫 95.5℃		11.25
斜方硫→液态硫(S_λ)，112.8℃		49.8
单斜硫→液态硫(S_λ)，118.9℃		38.5
斜方硫的热膨胀(线性)		
0～13℃	4.567×10^{-5}	
13～50℃	7.433×10^{-5}	
50～78℃	8.633×10^{-5}	
78～97℃	20.67×10^{-5}	
98～110℃	103.2×10^{-5}	
汽化潜热，J/g		
200℃	308.6	
300℃	289.3	
400℃	286.4	278.0
420℃	287.6	276.3
440℃	290.1	274.6
460℃	293.1	273.0
电阻率，Ω·cm		
20℃	1.9×10^{17}	
110℃	4.8×10^{12}	
400℃	8.3×10^{6}	
磁化率，m³/mol		
斜方硫（18℃）		1.539
单斜硫（112℃）		1.539
液态硫（220℃）		1.539
标准还原电位(S/S^{2-})，V		－0.508

注：理想值一栏中数字以蒸气形式存在的 S_2 分解热，自然值中数据则不包括这部分。

表2　硫的一些性质

项　目	数值	项　目	数值
原子的电离能，eV		原子的电负性	
I_1	10.360	Pauling	2.58
I_2	23.33	Allred-Rochow	2.44
I_3	34.83	原子的共价半径，pm	103
I_4	47.30	Pauling 离子半径，pm	
I_5	72.68	S^{2-}	184
I_6	88.049	S^{6+}	29
原子的电子亲合能，eV	2.077		

硫是一个相当活泼的元素。在室温下，硫能和氟直接作用；在加热的情况下可同氯、碘、碳、氮、磷、金、铂、铱等直接化合；在干燥的氧气中，硫可逐渐氧化生成二氧化硫；在空气中燃烧，主要生成二氧化硫及少量三氧化硫；在有铁存在的条件下，硫与盐酸反应生成硫化氢；硫与浓硫酸加热至200℃时，产生二氧化硫。有溴存在时，硫与浓硝酸反应生成硫酸，并伴有强烈的放热反应；在150～200℃时，液态硫与氢反应形成硫化氢；在室温条件下，硫易与铜、银、汞结合，也能与钠、钾、钙、锶反应生成硫化物；硫与锌、锡、铁、铝反应时需加热。硫与氯化钾或锌粉混合会发生强烈爆炸。

硫还参与大量有机反应，硫的有机化合物构成了有机物质的一个重要分支。

1.3.　硫的同位素

在自然界中，硫有4种稳定同位素，即^{32}S、^{33}S、^{34}S和^{36}S，见表3[12]。

表3　硫的稳定同位素

同位素	相对丰度，%	同位素质量
^{32}S	95.02	31.97207
^{33}S	0.75	32.97146
^{34}S	4.21	33.96786
^{36}S	0.02	35.96709

地球上，产于不同环境中硫的同位素比值有微弱的变化，通过这些差异，研究硫在不同地球化学条件下的成因，已成为地学研究中的一种重要手段。由于硫的4种稳定同位素质量不同，在不同的物理化学或生物化学作用中会发生轻重同位素的再分配，即同位素分馏，使一反应物中轻同位素相对富集或贫化，而另一反应物中的重同位素则相对富集或贫化。硫的同位素组成通常用丰度较高的^{32}S与^{34}S的比值（$^{32}S/^{34}S$）或δ值表示。δ值为样品和标样的同位素比值的相对千分差。其值为：

$$\delta^{34}S=\left(1-\frac{(^{32}S/^{34}S)_{样品}}{(^{32}S/^{34}S)_{标准}}\right)\times 1000‰$$

式中（$^{32}S/^{34}S$）$_{标准}$值为22.220

天然物质中$\delta^{34}S$分布见图2[13]。

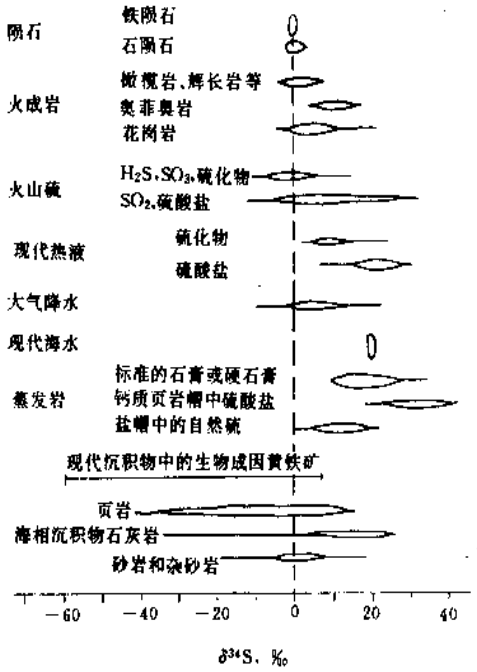


图2　天然物质中$\delta^{34}S$的分布

由图可见，沉积岩的$\delta^{34}S$变化范围颇大，沉积岩中含硫化合物包括硫酸盐、硫化物、自然硫和有机硫，由于低温分馏和生物同位素效应，$\delta^{34}S$值很分散，已知最轻的硫化物$\delta^{34}S$为−65‰，最重的硫酸盐的$\delta^{34}S$达+95‰，变化范围160‰。

不同价态含硫原子团富集^{34}S的能力不同，即由高价到低价$\delta^{34}S$依次降低。在地表条件下，微生物对硫酸盐的还原作用会产生明显的同位素分馏，这是$\delta^{34}S$变化的重要因素之一。

硫的稳定同位素在地学中的应用主要包括：①硫同位素地质温度计，根据共生矿物对同位素分馏，测定地质体中同位素平衡时的温度；②判断硫及硫化物矿床的成因及其硫源；③判别有机矿产的形成机理，以及判断石油的原岩及其古环境等。

表4　硫的放射性同位素

同位素	半衰期	蜕变类型	蜕变能，Mev
^{29}S	0.19s	β^+	—
^{30}S	1.4s	β^+	6.11
^{31}S	2.7s	β^+	5.44
^{35}S	88d	β^-	0.1674
^{37}S	5.06min	β^-	4.8
^{38}S	2.87h	β^-	3.0

表4为硫的放射性同位素[12]。硫的放射性同位素利用原子反应堆来制备，如在反应堆中，氯化钾通过中子流照射，可产生出放射性同位素^{35}S。

因生物体内含硫，可用放射性同位素（如^{35}S）作示踪原子。此外，在生物学、生物无机化学以及医学研究中，在无机反应机理和有机反应机理的研究中，硫的放射性同位素都具有重要的作用。

2. 资 源

世界硫资源极为丰富。其中自然硫及石油、天然气、沥青和金属硫化物中的硫约5.0Gt；煤、油页岩及富含有机质页岩中的硫约600Gt[14]；石膏、硬石膏及其他硫酸盐中硫的数量更为可观。已开发利用的硫资源主要为石油、天然气中的回收硫、自然硫及金属硫化物中的硫。

2.1. 自然硫矿床

2.1.1. 矿 物

自然界中，以单质硫形式产出的矿物称为自然硫。硫的三种同质多象变体，即斜方晶系的α-自然硫、单斜晶系的β-自然硫和γ-自然硫均可呈矿物形式出现，但一般所见绝大部分为常温下稳定的α-自然硫。

α-自然硫一般呈黄色，有的为棕黄色。因含杂质，往往带有不同的色调，如红色、绿色、灰色，甚至带黑色。条痕白至淡黄。晶形常为双锥状或厚板状（图3），透明至半透明，晶面呈金刚光泽。断口为贝壳状，油脂光泽或蜡状光泽。常以致密块状、粒状、条带状、被膜状、土状、球状、钟乳状等形态产出。矿物硬度1～2。实测相对密度2.05～2.08。α-自然硫一般不纯净，火山成因的硫往往含少量砷、硒、碲和铊。其他成因者含粘土、有机质、沥青等。它是具有工业价值的唯一单质硫矿物。

图3 斜方楔形自然硫

β-自然硫无色至浅黄色。单斜晶系，晶体多为厚板状，有时呈骸晶。硬度1.5，性脆，相对密度1.96，熔点119℃，质较纯。发现于火山气孔中。

γ-自然硫为很浅的黄色。单斜晶系，晶体细小，呈厚板状、短柱状，亦呈骸晶。金刚光泽，硬度低，相对密度1.99，质纯。发现于火山气孔中。

2.1.2. 矿 床

由自然富集而成的矿床，多产于海相蒸发岩盆地的边缘以及近代火山岩分布区。按硫的来源及赋存部位的不同，可将自然硫矿床划分为三种类型，即盐丘型自然硫矿床、层状蒸发岩型自然硫矿床及火山型自然硫矿床。世界范围内，自然硫矿床主要分布于北美墨西哥湾西北部沿岸、意大利、波兰、乌克兰、俄罗斯、土库曼斯坦、伊拉克、伊朗以及环太平洋近代火山岩分布区。自20世纪中叶自然硫矿的产硫量超过黄铁矿以来，自然硫矿一直是世界上最重要的硫资源之一。

2.1.2.1. 盐丘型自然硫矿床 具有重要经济价值的盐丘型自然硫矿床集中分布在美国南部及墨西哥东北部沿海岸地区。是最早形成大规模开发的自然硫矿床，矿床开采规模可观，为美国、波兰等国主要的硫资源，在世界工业硫源结构中占据重要地位，这种地位将保持相当一段时间。

自然硫矿层赋存于盐丘上部的冠岩中。冠岩自下而上岩层顺序为：硬石膏，石膏，次生灰岩。自然硫一般在石膏与次生灰岩过渡带之上的多孔次生灰岩中产出，往往以发育良好的晶体聚集构成顺层产出的透镜体、沿裂隙穿插的脉体，或产于晶洞之中，也有的呈浸染状、结核状、星散状等，产于灰岩或石膏岩之中。据对一些主要矿床的统计，此类矿床盐丘顶板埋深110～370m，矿层厚数米至数十米。矿石品位20%左右，有的高达65%。这类矿床，一般认为是生物后生成因，即厌氧细菌以碳氢化合物作为能源，使硫代替氧与氢结合，通过这种作用将石膏还原成硫化氢、碳酸钙和水，溶解在水中的硫化氢，在适宜的条件下，经过氧化作用使硫结晶而出，如此作用往复累积，最后形成自然硫矿床。成矿的基本机理可用下式表示：

$$CaSO_4(C+4H)\xrightarrow{细菌}H_2S\uparrow+CaCO_3+H_2O$$

$$2H_2S+O_2\longrightarrow 2S\downarrow+2H_2O$$

盐丘型自然硫矿床分布情况多在开发石油、天然气的过程中发现。亦可根据含硫水的渗出或硫在顶盖岩石中分布的不均匀性采用地球物理方法加以寻找。此类矿床采用弗拉施（Frash）法开采。美国、墨西哥在1981年用弗拉施法开采的主要盐丘有：美国得克萨斯州的Long Point盐丘、Moss Bluff盐丘、Newgulf（Boling）盐丘，路易斯安那州的Caillou Island盐丘、Garden Island盐丘、Grand Island盐丘，墨西哥的Salinas盐丘、Jaltipan盐丘、Nopalapa盐丘等。

2.1.2.2. 层状蒸发岩型自然硫矿床 世界上已知

大型层状蒸发岩型自然硫矿床皆产于海洋蒸发岩盆地边缘地区。如前喀尔巴阡含硫盆地（波兰、乌克兰）、俄罗斯地台东缘的前乌拉尔、北滨里海和伏尔加河地区，中亚含硫盆地（土库曼斯坦）、中西西里凹地边缘（意大利）、美索不达尼亚含硫盆地（伊拉克）、美国得克萨斯州西部和新墨西哥东南部等。中国已在山东、新疆等地陆相蒸发岩系中发现此类矿床，在80年代中期，曾做探索性开发试验，尚未正式开发。

层状蒸发岩型自然硫矿床多分布于凹陷边缘或坳陷中的次级隆起部位。含矿岩系由石膏-硬石膏岩、碳酸盐岩、泥灰岩、粘土岩等组成，层中常含沥青等有机物质。自然硫多呈条带状、囊集状、浸染状、假角砾状、角砾状及脉状等形态产于次生灰岩、石膏-硬石膏岩、白云岩中。矿层埋深多在数十米至300余米。矿层厚多为20～30m。矿石含硫品位多在20～30%之间。这类矿床的成因与盐丘型基本相似，亦多为生物后生矿床。其成矿的基本要素，除要有足够的硫酸盐岩和一定量的有机物质外，还需具备必要的储集空间和适宜的水文地质环境。即一方面保持硫化氢形成后有适宜的聚集及氧化后沉淀的空间，另一方面要保持含矿层地下水与地表水有缓慢的水力联系。这样，地表水中提供的氧能够持续适量地补给，使硫化氢氧化成为硫的成矿作用得以持续进行，最终形成矿床。有人通过对西西里岛硫矿成矿作用的研究，提出了硫化氢生成于泻湖底部的软泥之中，后在水中被氧化，硫逐渐以沉积物的形式聚集于湖底，形成矿床的同生成矿观点。在中国陆相盆地中已发现了层状蒸发岩型自然硫矿床。

层状蒸发岩型自然硫矿床的找矿工作，首先应考虑蒸发岩，碳酸盐岩建造的含石油、天然气盆地。尽可能利用这些盆地的地质资料，通过综合对构造、岩性、岩相、古地理条件、有机物质补给情况、水文地质环境、埋深及保存条件等的系统分析，结合油、气中含硫量和有关史料提供的线索，划定重点靶区，然后部署普查勘探工作。层状蒸发岩型自然硫矿床一般采用流体动力法采硫。世界上著名的层状蒸发岩型自然硫矿床包括：波兰的Tarnobrzeg硫矿床，乌克兰的Роздор硫矿床，伊拉克的Mishrag硫矿床，土库曼斯坦西部的Гаурдак硫矿床，美国得克萨斯州西部的Culberson硫矿床，Fort Stochton硫矿床等。

矿床实例：中国山东泰安朱家庄自然硫矿床。矿床位于中朝准地台鲁西断隆汶蒙凹陷带的汶东凹陷，矿层赋存在其中下第三系始新一渐新统汶口组二段上亚段之中。该亚段总体可划分两大韵律层。下部由粘土矿物含量较高的白云岩向上过渡为互层产出的含泥灰岩、灰质白云岩、石膏岩；上部由泥质灰岩向上变为含泥灰岩、含白云质灰岩、石膏岩互层。两个韵律层中，上部恰为自然硫矿层赋存部位，分别称为下、上矿带。两矿带间以20m左右的泥质灰岩层相隔。矿体产状与地层基本一致，总体倾向北西—北西西，倾角5～15°，埋深一般300～500m，含矿段总厚200～570m。含矿带由多个单矿层组成，上、下矿带分别有31，36层。单层矿一般厚1～2m，最厚达6.42m。矿层分布疏密不等，对矿区控制较好地段，将矿层相对密集层段归纳为13个复层，其中3个复层含矿率在50%以上，复层平均含硫品位超过8%，其厚3～18m。自然硫为黄褐至黄色的胶态（隐晶质）、土态及晶态，呈团块状、斑杂状、条带状、透镜状、纹层（痕）状、浸染状、裂隙充填状等形态置于灰质白云岩等碳酸盐岩以及石膏层之中。矿层含硫品位一般为8～15%，最高达33.41%。成矿作用与石膏层关系密切，表现在矿层与其层位相当，膏质自然硫矿层的顶、底部含硫品位高于中部。矿层中石膏富集重硫同位素，而自然硫则富集轻硫同位素（图4），二者平均值与含矿段下部石膏的硫同位素比值相近。除硫源之外，一些矿石中可见明显的油浸、油染，表明矿区含有机物质具备了能使石膏转化为硫化氢的条件。矿区勘探过程中有的地下水样品硫化氢含量仍高达208.8mg/L；矿区内自然硫多在孔隙相对发育、碎裂程度较高的层段富集。在弱含水的矿带中，弱含水层段地下水流相对通畅的部位，石膏-自然硫的转变最为彻底。这些特点均反映出朱家庄自然硫矿床的后生成因特征。

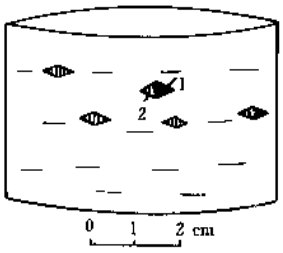


图4 硫同位素样品位置示意图

石膏岩；石膏晶体；自然硫；1,2取样位置

样品1：$\delta^{34}S$值为3.7‰；

样品2：$\delta^{34}S$值为35.0‰

2.1.2.3. 火山型自然硫矿床 火山成因的自然硫矿在地球上分布较广，世界上大部分火山地区多有所见，而具有工业价值的火山型自然硫矿床则主要分布在环太平洋火山带，也有的见于近代地壳活动带的深断裂附近。

火山型自然硫矿床规模不太大，可分为4种类型：①喷气矿床（或称升华矿床），在火山口或深断裂附近近地表处产出；②交代（浸染-交代）矿床，由富含含硫气体的热液（温泉）于近地表处交代围岩而成；③沉积矿床，火山活动晚期，火山口湖中的硫沉积而成；④硫流矿

床[15,16]。火山岩型自然硫常见于凝灰岩、熔岩、其他火山岩及沉积岩中；多以交代或充填形式或呈层状、似层状、透镜状等形态产出。埋深一般在数十米之内。矿层厚在40m以下。矿石质量较好，有时可见纯净的黄色晶质自然硫矿石。含硫品位多在30%以上，有时超过90%。

火山型自然硫矿床的找矿工作除在火山和近代火山发育地区找寻之外，对地壳活动带深断裂附近亦应予以注意。世界上比较著名的火山型自然硫矿床有智利的奥卡一伊库依里查矿床，日本的马祖奥矿床，菲律宾的潘普洛纳矿床，太平洋新赫布里底群岛硫矿床等。在中国已开发的火山型自然硫矿床有台湾大屯火山群的硫矿床，产于深断裂附近的青海硫磺山矿床等。

矿床实例：

(1) 中国台湾大屯火山群硫矿床。属于环太平洋火山带一部分的台湾省大屯火山群及龟山岛火山地区，自第三纪以来，构造运动剧烈，与之相伴的火山活动亦十分频繁，在此地区已发现火山型硫矿床超过14处。主要有冷水坑矿床（火山口湖沉积型）、死燕子坪矿床（喷气型）、大油坑矿床（喷气型）、北投矿床（交代型）等，这些矿床主要分布在火山口附近的洼地或沼泽中，自然硫与泥砂混染成层出现或产于火山口附近的斜坡上，有的赋存于凝灰岩层中。硫矿石品位一般为25～30%，北投矿床硫矿石品位最高达99.85%。

(2) 中国青海硫磺山自然硫矿床。矿床位于祁连褶皱系中间隆起带西段北侧深断裂的上盘。自然硫矿体沿区域构造线北西方向分布在长22km，宽2～3km的范围内。矿体多呈似层状、透镜状赋存于不同层位的各类岩石之中，其发育程度随原岩致密程度的增高而减弱，且与第四系堆积厚度成正比。如布鲁斯矿体及硫磺山I号矿体，第四系厚度大于50m，矿体埋深达32m以上，矿层厚度分别达22.63m和14.88m，而硫磺山X～Ⅳ号矿体处，第四系厚度仅2～3m，矿体小且分散。自然硫矿化受断裂制约，且具明显的分带现象。近断裂处，普遍见有硫化氢喷溢，矿化强烈，形成具交代变余等结构的砂砾状矿石。其含硫品位高达60%以上，向外矿化逐渐减弱，含硫品位相应依次降低。青海硫磺山自然矿床成矿过程为：地壳深处的硫化氢，沿裂隙向上喷溢时，至潜水面之上适宜的氧化环境，逐步被氧化成硫，交代相对疏松的岩石或充填于裂隙，如此聚集，形成矿床[17]。

2.2. 硫铁矿床

2.2.1. 矿 物

所谓硫铁矿，是对能够富集成工业矿床的硫化铁矿物的一种泛称。主要为三种矿物，即黄铁矿、白铁矿和磁黄铁矿。其主要特征见表5。

除这三种矿物外，还有陨硫铁、四方硫铁矿等，这些矿物稀少，尚未发现由其单独组成的矿床。

表5 三种主要硫铁矿物的特征

矿物名称	分子式 / 化学组成，%	形 态	物理性质	成因产状
黄铁矿	FeS_2 S：53.45 Fe：46.55	等轴晶系；立方体、五角十二面体及八面体，菱形十二面体等；集合体呈粒状、块状、浸染状、结核状等	浅铜黄色，表面常带黄褐色锖色，条痕绿黑或褐黑；强金属光泽；不透明；性脆；硬度6～6.5；实测相对密度4.9～5.2；断口参差状；导电性随结晶方向和成分变化而异	为地壳上分布最广的硫化物，形成于不同地质条件下，见于多种岩石和矿石中
白铁矿	FeS_2 S：53.45 Fe：46.55	斜方晶系；单个晶体常呈板状，少数为短柱状、矛头状；集合体呈结核状、钟乳状、皮壳状等	淡铜黄色，微带浅色或浅绿色调；金属光泽；不透明；性脆；硬度6～6.5；实测相对密度4.85～4.9；断口不平坦，具弱电性	分布不如黄铁矿广，很少形成巨大堆积；常见于低温热液阶段或外生成因的泥质、砂质或碳质岩层中
磁黄铁矿	$Fe_{1-x}S$①或 $Fe^{3+}_{1-x}Fe^{2+}_{(2/3)x}S$ S（一般）： 36.4～39.5	六方晶系；有六方、单斜和斜方三个变体；晶体呈六方板状、双锥状以及桶状、柱状等；集合体粒状、块状、浸染状等	暗青铜黄色，带褐色，锖色，有时为黄棕色，亮灰黑色条痕；金属光泽；不透明；性脆；硬度3.5～4.5；相对密度多为4.58～4.70；具磁性，随含铁量增高而增强，单斜磁黄铁矿具强顺磁性	广泛分布于内生矿床中，偶见于沉积岩中

① x表示原子亏损数量，一般$x=0.1\sim0.223$。

2.2.2. 矿　床

除中国外，世界上仅以单一的硫铁矿而被勘探、开发的矿床不多。一般为黄铁矿型有色金属硫化物矿床(块状硫化物有色金属矿床）以及部分沉积或沉积变质成因的金属硫化物矿床。这类矿床主要分布在北大西洋两侧的加里东期火山活动带；西班牙-葡萄牙及俄罗斯乌拉尔古生代海相火山岩带；土耳其、塞浦路斯侏罗纪一始新世海相火山岩带；日本的新生代火山活动带以及澳大利亚、南非等地。自19世纪中叶硫铁矿被开发利用以来，在半个多世纪中，曾是世界上最主要的工业硫源。其后领先地位虽有所改变，但由于自然硫和含硫石油，天然气的分布有一定的局限，且硫铁矿在开发利用等方面存在一定的优势，故它依然是一种不可缺少的重要硫矿产资源。世界上主要的硫铁矿生产国有中国、俄罗斯、日本、西班牙、加拿大、塞浦路斯、土耳其、美国等。

因为硫铁矿在中国一直作为一种最重要的硫矿资源，所以中国以硫铁矿为主的工业硫源结构独具特色，对各种类型的硫铁矿，均作为矿床而勘探和开发，使其探明硫铁矿的储量居世界之首。中国有硫铁矿产地400多处，分布遍及全国。在西南、华东、中南三大区，集中了全国硫铁矿储量的83%[14]。而广东、四川、安徽、内蒙古和山西矿产地更为集中，是中国五大硫铁矿生产基地。其生产能力约占全国的1/2，中国的硫铁矿矿石多为中低品位，富矿较少，全国硫铁矿矿石平均品位在20%以下。此外，适合露天开采的矿床较少，部分矿床开采条件不够理想，但硫铁矿床多伴生其他有用矿产或有益组分，具有综合开发利用价值。

硫铁矿矿床可划分为4大类：火山岩类、沉积变质类、气化-热液类及沉积类。

2.2.2.1. 火山岩类硫铁矿床　火山岩类矿床系指产于火山活动带，与火山或次火山活动有关，有大量硫铁矿聚积的矿床。可分为2种类型。

(1) 海相火山岩型硫铁矿床　就世界范围而言，这是黄铁矿型矿床的一种最重要的类型。一般所谓块状硫化物矿床即属此类。矿床的形成与海底火山活动有关。矿床规模大，多为中型以上，矿石含硫品位较高，往往伴生有铜、铅、锌以及稀有金属和贵金属。

海相火山岩型矿床的成矿作用发生于现代洋脊或古代大陆边缘活动带和岛弧环境。在海底的火山喷发物承受水柱的压力，矿质不易散失，在适宜的海水压力和温度下，含矿流体在到达海底前，不发生沸腾，使矿床得以形成。此类矿床往往围绕火山喷发中心，成带或成群出现。按含矿建造划分，形成含铁矿大量堆积的此类型矿床，又可分为细碧角斑岩建造中的黄铁矿型矿床和绿色凝灰岩建造中的“黑矿”型矿床。

细碧角斑岩建造中的黄铁矿型矿床矿体一般赋存于正常海相石英角斑岩和角斑岩凝灰岩中，上覆以角斑岩和细碧岩。矿体主要以层状、透镜状、扁豆状等形态产出，部分为交切的脉状，有时可见下部呈岩筒状的网脉矿体。矿石主要为块状，次为浸染状等。一般矿床中可见较明显的蚀变分带现象。矿石以铁的硫化物为主，有黄铁矿、磁黄铁矿、白铁矿以及黄铜矿、闪锌矿、方铅矿、黝铜矿、斑铜矿等，脉石矿物有石英、绢云母、绿泥石和少量硫酸盐矿物、碳酸盐矿物等。这类矿床层位稳定，矿体一般长数百米，有时达数千米，延深百余米，深的可逾2000m，厚数十米，有的超过300m。这类矿床往往以其伴生的有色金属作为主要开采对象，在世界硫铁矿生产中这类矿床居主要地位。在中国，硫铁矿多作为有色金属矿山的回收产品，其产量亦占相当的比例。世界上著名的海相火山岩硫铁矿型矿床有西班牙的里奥廷托、俄罗斯的乌拉尔的含铜黄铁矿床等。中国甘肃白银厂含铜黄铁矿，也是这类矿床的著名实例。

绿色凝灰岩建造中的“黑矿”型矿床产于绿色凝灰岩区，矿体附近以中性、酸性熔岩和火山碎屑岩为主，还有斑状次火山侵入岩和角砾岩。“黑矿”矿床的形成多与酸性熔岩穹丘的火山期后喷气、热液活动有关。矿床常由大小不一的若干单矿体组成，矿体一般呈层状，其下部常见一些网脉状矿石。矿石中矿物种类繁多，其组合有明显的分带，自上而下为：黑矿（闪锌矿、方铅矿、重晶石）、黄矿（黄铁矿、黄铜矿）、硅矿（黄铜矿、黄铁矿、石英），石膏矿（石膏、硬石膏）。围岩蚀变一般为硅化、绢云母化、绿泥石化和泥化，亦呈带状分布。这类矿床主要分布在日本，已知矿点100多个。

(2) 陆相火山岩型硫铁矿床　这是中国硫铁矿的一种重要矿床类型。主要分布在长江中下游及东南沿海一带燕山运动中晚期的断陷盆地中。在宁芜和庐枞地区，火山岩总厚约2500m，分4个喷发旋回，旋回结束阶段，有相应成分的次火山岩产出。黄铁矿化主要与辉长闪长玢岩-辉长闪长岩有关。矿体主要赋存于次火山岩与上覆安山岩之间。少数在安山岩及次火山岩体之内。每个矿床由多个矿体组成，矿体呈复杂的透镜状，分枝、复合、尖灭、再现现象普遍。小矿体常交错、重叠、构成矿带。矿石一般呈浸染状、角砾状、块状、团斑状及网脉状。矿石矿物主要为黄铁矿，往往与不同的脉石矿物组合构成不同类型的黄铁矿矿石，主要为：硬石膏-石英型，绢云母-高岭石型，明矾石-高岭石型，钠长石-绿帘石型。不同类型矿石硫品位平均15～20%。矿区围岩蚀变分期、分带明显，主要蚀变有绿泥石化、碳酸盐化、硅化、硬石膏化、高岭石化、明矾石化等。这种类型的矿床主要分布在中国苏皖的宁芜、庐地区，浙东南、闽南、胶东、粤东也偶有分布。矿床规模以大中型为主。著名的矿床有安徽向山、马山，何家小岭等硫铁矿。

2.2.2.2. 沉积变质类硫铁矿床　这是中国颇为重

要的一种硫铁矿床类型，几个大而富的矿床均属此类。这类矿床主要产于前泥盆纪，原岩具碎屑岩-碳酸岩建造的浅变质岩中，具有一定的（火山）沉积特征。沉积变质矿床含矿层位相对稳定，矿体顺层产出，且随围岩同步褶皱，其形态以似层状、透镜状为主，局部厚大。主要矿石矿物为黄铁矿，含硫品位一般20～25%。主要矿石呈条带状、块状构造，次为浸染状、角砾状、结核状等。一般围岩蚀变不强烈，矿床多具较明显的沉积和后期改造特征，有些矿床或其局部铜、锌、铅等矿物含量较高，构成多金属型硫铁矿床。中国的沉积变质类矿床主要分布于华北地台北缘及华南褶皱系。著名的沉积变质类矿床有广东省云浮硫铁矿，内蒙古东升庙、炭窑口硫铁矿等。

2.2.2.3. 气化-热液类硫铁矿床 主要指岩浆期后气化-热液作用形成的矿床。可分为矽卡岩型和热液型两种类型。

（1）矽卡岩型硫铁矿床 矿床产于中酸性及与碳酸盐岩为主的围岩接触带及其附近。与成矿有关的多为中-浅成小型闪长岩-花岗岩侵入体。矿体受接触带产状控制，主要呈似层状、扁豆状、透镜状、串珠状及各种不规则形态。矿石矿物为黄铁矿以及磁黄铁矿、方铅矿、闪锌矿、黄铜矿、辉钼矿等，时有贵金属、稀有金属矿物与之相伴，脉石矿物有石榴石、透辉石、透闪石、硅灰石、石英、方解石、绢云母、绿泥石等。矿石构造以块状、浸染状为主，次为角砾状、网脉状及细脉浸染状。含硫品位一般在20%以上。围岩蚀变以矽卡岩化为主，岩体内常见硅化、绢云母化，围岩中则常见大理岩化，局部见硅化、角岩化等。此类矿床以中小规模为主，由于矿石较富，且有多种伴生组分可综合利用，故有较多矿床被开发，矽卡岩型硫铁矿床在中国主要分布在豫西、湘南、鄂东及粤西。如河南银家沟、湖南上堡、广东黑石岗、湖北巷子口等矿床。

（2）热液型硫铁矿床 矿床一般受区域性较大构造的低序次派生断裂构造控制。矿体呈脉状、透镜状、串珠状、囊状填充于断裂、断裂破碎带或节理之中，有时成群、成组出现。赋矿围岩可为各时代的不同岩石。矿体多为中小型，矿体长度数十米至数千米，延伸最多不超过500m，厚度不超过10m。单一的脉状硫铁矿床主要矿石矿物为黄铁矿。有时与其他有色金属（铜、铅、锌、钨、锡）和贵金属组合成为相伴生的矿床。矿石的脉石矿物以石英、绢云母、绿泥石为主。矿区围岩蚀变多见硅化、绢云母化、绿泥石化、高岭土化等。此类矿床在中国主要分布在东南沿海地区，如浙江衢州、广东海丰等地。

2.2.2.4. 沉积类硫铁矿床 将见于沉积岩层中的硫铁矿归为沉积类硫铁矿床。根据赋矿岩系的差异，又将其分为两类。

（1）非煤系沉积型硫铁矿床 矿床一般赋存于碳酸盐岩和砂页岩层中。矿体呈层状、似层状及透镜状。层位及矿体厚度均较稳定，矿物成分简单，矿石矿物基本为单一的黄铁矿。脉石矿物往往因含矿围岩而异，主要为白云石、方解石、石英等。矿石构造多为条带状、条纹状。矿石含硫品位20%左右，有的偏低。矿区一般无明显的围岩蚀变。这种类型的矿床在中国主要分布在华北地台和华南褶皱系。如河北兴隆高板河硫铁矿床，湖南城步头硫铁矿床等。

（2）煤系沉积型硫铁矿床 在中国的华北地台和扬子地台，这类矿床有较大面积的分布。矿层一般呈透镜状、似层状赋存于煤系的底部或中部，有1～3层，常在较大范围内断续分布。厚度一般在3m以下，个别的可达5m。矿石矿物以黄铁矿为主，含少量白铁矿，含硫品位多在20%以下。脉石矿物主要为粘土矿物。矿石多呈块状、浸染状及结核状。由于这类矿床矿层薄、品位不高，相对其蕴藏总量而言，被大规模开发利用的还不太多。但以其规模及其上下层位常有煤、铝土矿、耐火粘土等矿产与之伴生等优势，这类矿床仍具有进一步的开发潜力。主要矿床如四川叙永大树硫铁矿、山西阳泉硫铁矿及河南冯封硫铁矿等。

有人认为分布于扬子地台的这类黄铁矿床的形成与峨眉山玄武岩的喷发有关，成矿物质来自深部。

2.3. 有色金属硫化物矿床

世界上多数国家，都将有色金属硫化物矿床和硫铁矿床中的硫统称为硫化物硫。在中国，由于存在着众多单一的硫铁矿矿山，且不同的矿山往往分属不同的生产系统，故习惯将二者分列。有色金属硫化物矿床中的硫主要指有色金属硫化物矿石生产过程中回收的伴生硫精矿，同时也包括有色金属矿石冶炼过程中以烟气制酸的方式回收的硫。有色金属硫化物矿床中伴生硫的生产规模，仅次于单一硫铁矿床中硫的生产规模。据1992年的统计资料[18]，化工系统硫铁矿与冶金系统伴生硫矿石产量之比为1：0.75。

中国的有色金属硫化物矿床中，伴生硫铁矿在铜、钼、铅、锌、镍、钴、多金属矿床中较多（表6）；在锡、金、银等有色金属和贵金属矿床中也有分布。

表6 伴生硫铁矿统计表①

矿种	铜矿	钼矿	铅锌矿	铜镍矿	铜钴矿	多金属矿
矿床数	30	5	11	6	3	9
比例，%②	38.5	23.3	9.8	8.3	6.1	4.8

① 以中国78处大中型伴生硫铁矿矿山资料统计。

② 按78个矿山伴生硫铁矿保有储量总数为100%计。

在有色金属硫化物中，黄铜矿（$CuFeS_2$）、辉铜矿（Cu_2S）、闪锌矿（ZnS）、方铅矿（PbS）、镍黄铁矿［$(Fe, Ni)_9S_8$］、毒砂（FeAsS）等矿物中含硫较高，其中的硫可被回收。

各类有色金属硫化物矿床中，除与浅成、超浅成中酸性侵入体有关的斑岩型铜矿和与基性-超基性岩有关的铜镍硫化物矿床外，均与主要的硫铁矿矿床类型相同。它们往往与硫铁矿共生、伴生或分别富集于不同的部位。

中国的伴生硫铁矿产地多，分布较广。相对集中在华东和西北，即为斑岩型铜矿床、火山岩类硫铜矿床和铜镍硫化物矿床的分布区。主要矿床有江西德兴铜矿、永平铜矿、吉林大黑山钼矿、青海德尔尼铜钴矿、陕西金堆城钼矿和甘肃金川镍矿等。

2.4. 其 他

石油、天然气中所含的硫，是当今世界上最重要的工业硫源（见硫回收）。

硫酸盐是世界上蕴藏量最多而实际上尚未开发的一种潜在硫资源。它一般以可溶性硫酸盐，如硫酸钙、硫酸镁和硫酸钾等形式存在于海洋以及盐湖卤水中，海水平均浓度为 880×10^{-6}，即 $1km^3$ 海水中含 0.86×10^6t 元素硫。自然界中的石膏、硬石膏则是一种分布极广、数量可观的潜在矿物资源。对其中硫的回收方法，尚在探索之中。其他硫酸盐矿物如无水芒硝（Na_2SO_4）、芒硝（$Na_2SO_4\cdot10H_2O$）、明矾石［$KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$］、天青石（$SrSO_4$）等，它们与在自然界中分布广泛的煤及有机物质中的硫，都具有提取及回收的潜在价值。

3. 开采与提取方法

3.1. 自然硫的开采与提取

依据自然硫熔点较低，不溶于水和密度较大等特性，对具备一定规模的地下自然硫矿床，一般采用地下热融法进行开采。这种方法不采出矿石，无需选矿和熔铄，直接获得纯度达99.5%以上的硫黄。地下热融法又分为弗拉施法和流体动力法两种，分别适用于不同的采矿条件。

对于近地表的小型自然硫铁矿床，一般仍用传统的露天采矿法开采。

3.1.1. 弗拉施法

弗拉施法是由在美国路易斯安那州矿区工作的德国人 H. Frasch 于1891年开始设计，1903年又进行改进而臻于完善的一种采硫方法。通过向井下注入大量热水，使硫在地下熔融，再利用高压热空气将液态硫压至地表而回收。这种方法主要适用于矿层顶底板及周边围岩为不透水层，含硫层灰岩孔隙较发育的盐丘型自然硫矿床。用弗拉施法采硫的矿床产地需具备一定的条件，即产地附近应有充足的水源和廉价的能源，以便提供向井下灌注的大量热水以及维持采硫所用设备（钻机、空气压缩机等）运转所需的电力。

美国利用弗拉施法采硫的装置及其工作原理如图5所示[19]。

该法在钻井时需钻抵冠岩的底部，为防止上部岩层塌落需下三根同心套管。其中外管直径为20cm，送达硫矿层底部，其下方开一些小孔；中管直径10cm，管底置于距井底不远处；内管直径2.5cm，其长度不超过到井底距离的1/2。

将高压过热水注入外管和中管之间（初期也同时往中管内注水）。这些过热水从外管下部小孔流入孔隙较发育的含硫层（图5(a)），当含硫层温度达到硫的熔点时，则形成液态硫。液态硫通过孔隙向下渗透，在井底聚集。一般需24h或更长的时间才能积蓄到足够的液态硫，此时停止向中间管内注水，而只从外管、中管间注入静压热水，以使液态硫上升到中管中（图5(b)）。最后，将压缩空气充入内管，强压将中管中的液态硫送达地面（图5(c)）。与此同时，过热水仍继续注入外管，以使硫的熔化过程继续维持。调节压缩空气的体积可使抽出的硫与熔化硫的比例保持平衡。若抽出的硫多于熔化硫，就会影响液态硫在井底的聚集，此时应停止注入压缩空气，而只注入热水，使液态硫再次形成聚集。

相对封闭的矿层顶底及周边地层与含硫冠岩，好象一个压力容器，这样，需将熔硫后变冷的水及时抽出，以便继续注入过热水，使熔硫持续进行。因此需设一个放水井。放水井往往设在盐丘边部，远离矿区和水温较低处。这些水在排放之前，要对其中可溶性硫化物和其他杂质进行处理。

采出的液态硫通过热蒸汽线送到真空分离器。再根据需要，抽到贮存槽中固化，或者抽到液罐中贮存。

条件较好的硫井，可维持较长时间的生产，有的达到1a或更长的时间。而有些含硫层结构较致密的地段的硫井，由于过热水和液态硫流通不畅，只能采几个星期被迫放弃。开采过程中，硫的抽取，使层中空隙增大，可能导致岩层下沉，造成井筒管道的破裂，从而失去生产能力。然而岩层的下沉会使能流通热水的空间体积减小，而塌落后破碎的采空层又相对不易渗透，使热水更能集中作用于多孔隙的含硫层，有益于采硫效率的提高。

利用定向钻探技术是采矿方法的一个新进展。用这种方法，可将管道置于能延伸到水平硫层的孔内。管道方向的确定应充分考虑到地球运转方向及当地岩层应力状态，尽可能减少剪切应力的影响，以防止可能的岩层沉降。此法可大大提高热水的使用效率，延长井的寿命。

利用海水进行弗拉施法采硫，是采硫方法的又一进展，它使得淡水资源较贫乏的临海地区硫矿床的开发成为可能。海水首先被送到密封塔与燃烧气体接触脱氧，再

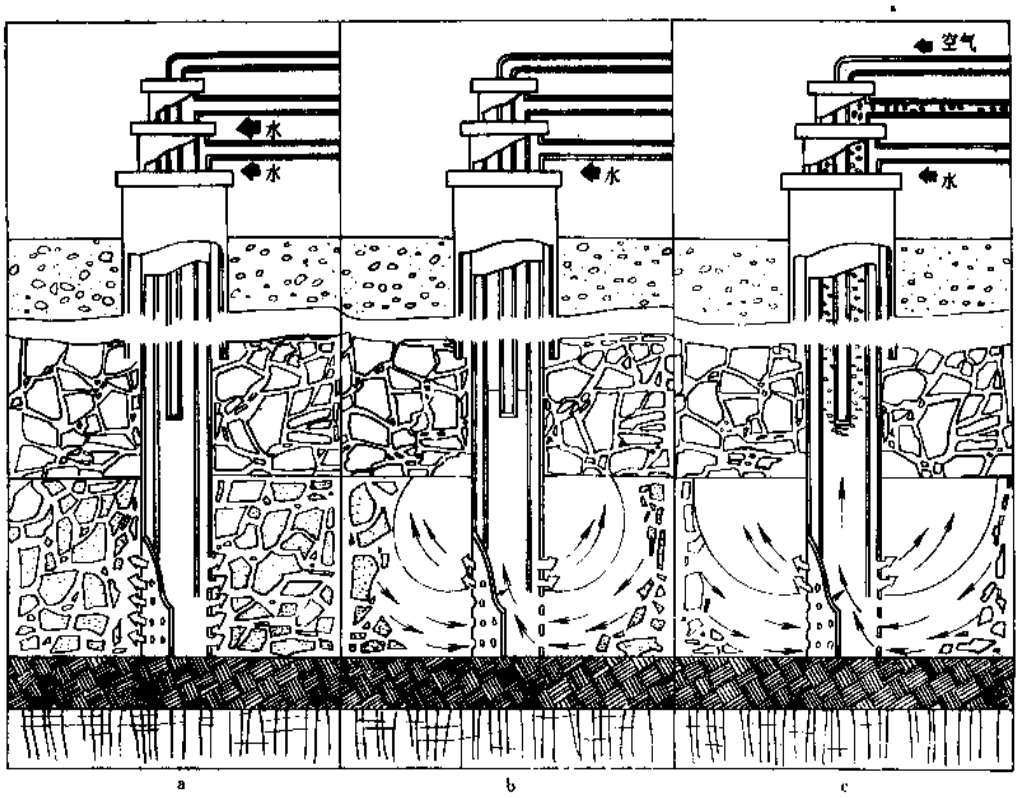


图5 弗拉施法采硫

通过与高压锅炉供给的蒸汽进行热交换，使海水温度升高，而热交换后的蒸汽冷凝后又被送回锅炉。这样，减少了系统渗漏和其他损失，使淡水用量大为减少。

3.1.2. 流体动力法

流体动力采硫法由波兰工程师B. Zakjewicz于1957年创立。这种方法适于开采分布面积较大、具有多层较薄矿体、矿石较致密、矿层孔隙度小、渗透性能较差、矿层周围自然封闭条件不良、不宜于用弗拉施法开采的层状蒸发岩型自然硫矿床。波兰、独联体国家、伊拉克等国的硫矿山，多用这种方法开采。

流体动力法采硫的基本原理与弗拉施法相同，只是通过不同的技术。促使不利于开采的条件转化，其要点为：(1)地下预裂：通过地下爆破增强不透水的矿带的渗透性，造成矿层中可控制的均匀的透水性。(2)创造地下屏蔽：用地下爆破造成垂直隔水屏障，以封闭开采区段。(3)充填泥浆：向矿层顶、底板注入泥浆，以堵塞注入热水的不应有的渗漏通道。(4)注入温度不低于160℃的过热水。(5)抽出液化硫。(6)排出矿层水：为保持采区的压力均衡，需将已变冷的(一般不低于70℃)水排出，排出的水经再次加热后仍可回灌。采矿过程中对地下水压力、温度及其他条件的控制与调节，用计算机完成。

3.1.3. 火山型及其他近地表自然硫矿床硫的采集

一般火山型及其他近地表的自然硫矿多用露天开采法，少数通过坑道用房柱式、充填房柱式或充填式采矿法进行地下开采。采出的矿石则通过不同的方法(蒸馏法、浮选法、高压浸出法、过滤法、溶剂法等)进行硫的提取。

通过加热提取硫的方法由来已久，且被广泛应用。

意大利西西里从矿石中提取硫的历史更为久远。其方法是用土掩埋矿石堆后，点火加热，使30～50%的硫燃烧放热，将其他硫熔化而回收。此法只能使矿石中50%以下的硫提取出来。约在1880年，Gill气炉安装成功。这种方法通过在多个炉膛中轮流加满矿石后再燃烧来完成熔硫的提取。由于炉膛间热量的传递，充分利用了燃烧热，硫回收率达80%以上[20]。

中国硫磺山矿区自然硫矿石中硫的提取，过去曾采用家庭作坊式的简单方法。即将矿石置于锅内加热直接蒸炒或用油炸，使硫熔化而提取。后改进为间断式蒸煮法提硫，其主要设备为叠层铁罐，内罐中装矿石，其底部有筛孔，外罐下部装有通向贮硫器的导管。通过罐外直接加热或高压锅炉产生的蒸汽直接通向内罐，使矿石中的硫熔融，液态硫通过筛孔到达外罐，再经导管流向贮硫器，然后将内罐中残渣排掉。

通过加热提硫，还可利用硫在空气中燃烧产生二氧

化硫的途径完成。回收硫实验有一些已在美国取得了具有商业价值的专利。如鼓风炉法、多层焙烧炉法、回转炉法和流化床焙烧炉法等。

通过溶剂提取天然矿石中的硫，也有一些取得了专利。意大利、德国、美国和南美洲一些国家的工厂，使用二硫化碳提取硫。由于溶剂价格较高，消耗量又较大，其本身又具可燃性，因而存在成本较高等弊端。有人也尝试用其他溶剂（如氯代烃、硫铵、二甲苯、煤油和一些高沸点的石油类产品等）提硫。硫的回收是通过溶剂的挥发或硫的结晶来实现的。

前苏联和波兰等国对部分自然硫矿石中硫的回收采用煤油、T-66（起泡剂）、水玻璃浮选剂选矿技术来完成。备选矿石经两段破碎（粒度小于60mm），两段磨矿（最终粒度小于0.074mm者占70%），再经一次粗选、三次精选和一次扫选，选后精矿品位达60～70%，回收率大于90%[13]。

Ю. М. Глебов利用硫表面疏水性强，在含盐的海水中更甚的特性，通过海水浮选硫矿石试验取得成功[13]。

除单一的提硫方法之外，有时采用组合不同的方法来提取矿石中的硫。有一种连续进行热压、过滤、离心法的组合方案首先在哥伦比亚的一个工厂投入商业化生产，这种方法先将矿石磨细（粒径小于625μm），加水形成约含30%固体的矿浆，将矿浆倒入热压器搅拌，在热压之下，硫成为气态，并聚集成小球体状，与杂质分离。将此热矿浆倒入装水的淬火锅中冷却，使分离出的硫形成颗粒。后将冷却的矿浆在－28目的振动筛中过筛，留下大颗粒送往熔炉，从筛中通过的细粒，经浮选处理。这样可得到90～95%的硫精矿。

还有一种由美国得克萨斯Dallas的Tor Developments公司发明的火驱提硫法，通过就地燃烧部分硫来熔化剩余的硫，并将二者一并回收。这种方法成本较低，回收效率较高，可回收的硫中，二氧化硫占20%，单质硫占80%。这种方法在20世纪60年代通过实验室试验，并获得专利。

3.2. 硫化物矿石中硫的提取

天然硫化物矿石经焙烧生成二氧化硫，主要用于制酸（见硫化合物；硫酸和三氧化硫）。

从硫化物矿石中提取硫，已有久远的历史。中国古代制取硫黄的方法是将分别不足500kg的黄铁矿和煤炭饼同在炉中加热，炉上置钵盂，阻止硫蒸气散逸，盂底接灰槽，液化硫沿此流出，凝结成硫黄。

近代，硫化物中硫的提取主要通过火冶法、水冶法等方式完成。

3.2.1. 火冶法

（1）Orkla法　这是由挪威Orkla公司开发的一种提硫方法[21]。它将含黄铁矿的铜矿石用炭质还原剂直接熔炼而获得硫，回收率约为80%。这种方法还在葡萄牙、西班牙等国进行小规模生产[22]，在欧州曾占据一定的市场。

（2）Noranda法　在无氧情况下，黄铁矿加热到540℃时，会有约1/2的硫以单质硫的形式析出，Noranda矿山有限公司和Batelle技术研究所根据此特性开发出这种从黄铁矿中提取单质硫的方法[23]。于1954年在加拿大安大略省的Welland建立了商业化工厂，但由于方法尚存不足，生产未能持续。

（3）Outokumpu法　这是由芬兰最大的Outokumpu采矿冶金公司针对一个成分较复杂的有色金属硫化物矿床而创立的一种提硫方法。矿石经浮选黄铁矿及铜、锌精矿，使用闪烁熔炉处理获得单质硫，1962年在Kokkolta建成商业化工厂并投入生产[24]，1977年以后，主要生产硫酸。有些工厂在生产硫酸时，也用此法回收单质硫。

3.2.2. 水冶法

这是在美国、加拿大等国出现的通过水溶液沥滤来实现从硫化合物矿石中提硫的方法。

据报道[25]，美国亚利桑那州Duval公司采用的CLEAR法和Cyprus公司采用的Cymet法，均是通过氯化物溶液沥滤来实现硫的回收。美国盐湖市Envirotech研究中心则通过电浆法回收硫，并已获得专利。

一种被称为Sherritt-Cominco（S. C.）铜法，是由加拿大的上述两个公司合作开发，该法采用加压沥滤来处理铜的硫化物，从中回收单质硫。

3.3. 其他资源中硫的提取

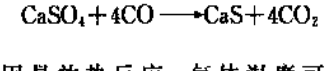
3.3.1. 石油、天然气中硫的回收（见硫回收）

3.3.2. 硫酸盐中硫的提取

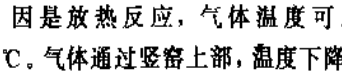
为开发这部分最具潜力的硫资源，许多人对从硫酸盐中提取硫，做过各种尝试。主要有以下几方面。

（1）石膏的热还原　最初，这一热化学技术由联邦德国进行探索。到20世纪60年代后期，美国矿产局也在其盐湖市冶金研究中心对硬石膏中回收元素硫进行了两种方法的研究[26]。这两种方法开始都是用煤或还原性气体将硬石膏在900～950℃的温度下焙烧，形成硫化钙。之后，一种方法是用含二氧化碳的烟气使加水后的硫化钙矿浆碳酸盐化，然后使产生的硫化氢在Claus装置中形成单质硫。另一种方法则是利用可逆离子交换系统和氯化钠来生产副产品碳酸钠、氯化钙及元素硫，每生产3t副产品，可从中得到1t硫。这两种方法均未投入商业化生产。

美国的Elcor公司曾于1968年在西得克萨斯开展过用石膏通过二级加热法提取单质硫的商业化生产的尝试[27]。该生产过程中，反应器是一个密封的竖窑，石膏从窑顶加入，一氧化碳和氢气等还原气体从底部输入，在反应器中，还原气体与硫酸钙反应生成硫化钙。

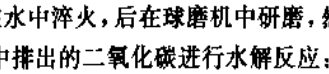


$$CaSO_4+4H_2 \longrightarrow CaS+4H_2O$$



$$CaSO_4+4CO \longrightarrow CaS+4CO_2$$

因是放热反应，气体温度可从1000℃上升到1040℃。气体通过竖窑上部，温度下降，于815℃时停止反应，并在约230℃时脱离反应器，从反应器出来的硫化钙，在水中淬火，后在球磨机中研磨，然后使它与水和从竖窑中排出的二氧化碳进行水解反应：

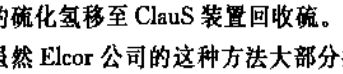


$$CaS+CO_2+H_2O \longrightarrow H_2S+CaCO_3$$

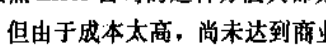
形成的硫化氢移至ClauS装置回收硫。

虽然Elcor公司的这种方法大部分技术问题都已经解决，但由于成本太高，尚未达到商业化生产的目的。

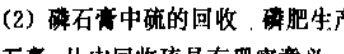
(2) 磷石膏中硫的回收　磷肥生产过程中会产生大量磷石膏，从中回收硫具有现实意义。这种探索，由印度肥料有限公司首先开展。这种方法也是以一个竖窑作为主体，将磷石膏研磨后和焦炭以及粘土添加剂的结核状混合物从窑顶加入，空气从窑底输入，将底部温度保持在1100～1200℃，此时，硫酸钙被还原成二氧化硫，进一步反应生成硫。



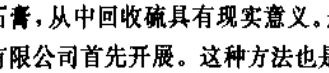
$$CaSO_4+4C \longrightarrow CaS+4CO$$



$$CaS+3CaSO_4 \longrightarrow 4CaO+4SO_2$$



$$SO_2+2CO \longrightarrow 2CO_2+S$$



$$SO_2+C \longrightarrow CO_2+S$$

经分析表明，从结核中回收的硫90%为元素硫，10%为二氧化硫。脱硫程度取决于所用窑的大小，试验表明大窑效果最好，其脱硫率可达75～80%，试验用最大的窑高4.7m，上部半径1m，底部半径1.6m。

从磷石膏中回收1t硫所需的原料及能耗见表7。

表7　从磷石膏中回收1t硫所需的原料及能耗

项　　目	耗　量
原材料，t	
磷石膏	6.75
焦炭末	1.55
粘土	0.345
石膏	0.2
能耗	
电，MW·h	0.412
工程水，m^3	1.6

中国利用磷石膏制硫酸的工作已经起步。山东鲁北化工总厂磷石膏制硫酸产量已达设计生产能力；云南磷肥石磷石膏制酸试生产稳定；此外，山东峄城磷肥厂建成20kt/a石膏制硫酸装置并顺利投产[18]。

(3) 通过细菌回收硫　地学界对硫酸盐还原菌*Desulfovivbrio*和*Desulfotonaculum*在硫矿床形成过程中的作用已有较深入的研究，将其用于从石膏和硬石膏中提取硫的生产[28]，从理论上讲，也应是可行的。通过细菌的作用，使硫代替氧与氢结合成硫化氢，而碳氢化合物的存在，又是维持细菌生存的必要条件，因此，严格控制环境条件是提取硫并使之持续生产的关键环节。

以石膏为原料，通过细菌回收硫的基本程序是：细磨后的石膏在含有机物质和细菌的反应槽中反应，得到二氧化碳和硫化氢的混合气体，然后通过洗涤塔除去二氧化碳，最后将硫化氢送入常规装置中回收单质硫。反应槽中的有机物质可以是石油组分，甚至可以是污水或酿酒厂的废料等。溶液的pH值应稳定在7.6～8.0，氧化还原电位应保持在100～200mV，反应器的温度一般为25～35℃。

以细菌还原石膏生产硫化氢成本低廉，但其生产装置等方面的一些问题尚有待解决，随着微生物技术的发展，这种生产硫的方法将会受到重视。

4. 规格与检测方法

(1) 规格与标准　美国对不同的商品硫有较为详细的划分。其规格和标准见表8。

(2) 硫的鉴定与检测　根据硫的颜色、形态、光泽等物理性质及其在空气中可燃烧生成二氧化硫等特点，无论对天然的或精炼的单质硫都很容易鉴别。

单质硫与化合物硫的检测，可将被测样品与碳酸钠一起加热至熔融，待冷凝后，在潮湿银片上摩擦，银片变黑，说明有硫存在。此方法相当灵敏有效。此外，尚有一些其他检测少量元素硫的方法[29]。

单质硫的定量测定，可通过将其溶于二硫化碳中，然后从中蒸馏出单质硫的方法进行。此外，单质硫或硫化合物中硫的定量测定，通常是将待测样品用浓硝酸或发烟硝酸、溴、过氧化钠、硝酸钾、氯化钾等氧化为可溶性硫酸盐，然后再与一种可溶性钡盐作用，产生硫酸钡沉淀，尔后加以测定。

一般情况下，自然硫中含少量碳杂质，杂质含量可用燃烧法测定。这种方法技术要求严格，燃烧时将碳氧化成二氧化碳，再将二氧化碳吸收测定。熔融硫中的各种杂质尚可用红外分光光度计进行自动连续测定[30]。

自然硫中的水分是用原样品与其经110℃干燥后的重量对比而测定的；酸度用标准物质体积滴定法测定；不挥发杂质和灰烬是通过燃烧除去样品中的硫和余渣中的碳及其他挥发组分后测定的。

表8 美国各种商品硫的规格和标准

名 称	规格和标准	用 途
光亮硫	无变色杂质的天然硫，明黄色	
碎岩硫	精炼的破碎硫，以块状和粒状混合物出售	同精炼硫
破碎硫	固体天然硫碎到2.38mm（8目）以下	
胶体硫	细粒硫分层悬浮于水中，可用物理或化学方法制备	制药
天然硫（硫黄石）	单质硫的商业名称，不含砷、硒、碲	
暗色硫	含少量碳氢化合物的天然硫，含碳最高0.3%	
尘状硫	极细的天然硫或精制硫	用作杀虫剂
元素硫	由自然硫或混合硫源生产加工成单质形式，硫含量在99.55%以上。	
粉末硫	天然硫根据其需要牌号细磨至50～74μm（300～200目）	橡胶硫化、染料、火药、润湿硫
硫华（升华硫）	升华得到粉末硫，含30%的非晶质同素异形体	橡胶硫化、制药
弗拉施硫	用弗拉施法从天然硫源中生产的元素硫	
难溶硫（非晶质硫）	从硫华或蒸馏的硫中用CS_2萃取，以除去可溶性同素异形体	橡胶硫化、橡胶粘结、切削油、高压润滑油
虫胶硫	用硫酸从复硫化物溶液中沉淀的硫，硫酸钙含量达45%（重量）	制药
熔化硫（液体硫）	熔融相天然硫	
自然硫	以单质形式存在于自然界中的硫	
沉淀硫	用硫酸沉淀复硫化物，然后洗去所有的氯化钙	制药
粒状硫	固体天然硫颗粒，用空气或水冷却熔化硫而制取	
回收硫	以各种方法从混合硫源中生产的单质硫	
精炼硫	蒸馏天然硫得到的单质硫，纯度不低于99.8%	制成二氧化硫后用于熏烤，糖和淀粉精加工，保存和漂白
轧制硫	精炼硫制成一定形状	同精炼硫
造胶硫	各种粒级磨制硫，对酸、灰质、水分均有严格要求	
原矿硫	热水法开采的硫，固体装运，含细粒50%，块状直径可达20cm或更高	
可筛商品硫	原矿硫，颗粒大小取决于筛子（通常为9.5mm和1.68mm，即2和12目）	
片状硫	熔化硫在传送带上固化制成片状固体	
精制硫	专门制备的单质硫，包括非晶质硫、胶体硫、沉淀硫、可湿硫以及浆状硫	
可湿硫	经处理的粉末状硫，在水中很容易分散	

单质硫的定量化学分析可用碘量法、EDTA间接测定法、极谱法和中和法等进行。

5. 健康与安全

5.1. 固态硫

固态单质硫本身无毒，但经口进入人体后，硫能和蛋白质反应生成硫化氢，在肠内会部分转化为硫化氢而被吸收，故大量（10～20g）服用会出现硫化氢中毒症状。

硫粉尘有时会引起眼结膜炎，对过敏性皮肤有刺激作用从而可能引发湿疹，有时还可刺激呼吸道粘膜。

硫在空气中燃烧形成有刺激性的二氧化硫气体，对眼睛和呼吸系统造成伤害，当其浓度达到8～20ppm时，会引起咳嗽和眼睛不适，一般人尚可承受几个小时；当浓度达到50～100ppm时，人只能忍受0.5～1h；当浓度达到500ppm或更高时，就能危及生命。

虽然固态硫无毒，但接触固态硫的人仍必须佩戴防护口罩和防护眼镜。在一些国家已有由硫黄粉尘引起的硫黄尘肺、支气管炎合并支气管扩张症和肺气肿的报道。而且硫的燃点低，能产生静电，具有着火和爆炸的危险。

5.2. 液态硫

液态硫的主要危险在于燃点低，易形成有毒的硫化氢，容易产生猛烈的燃烧。因为液态硫是一种温度较高的物质，与皮肤接触时会引起剧烈的烫伤。

ACGIH（美国工业卫生医师协会）对人们日常工作

中硫化氢的最大允许浓度规定为10ppm；OSHA（美国职业安全与保健管理局）规定的硫化氢最高浓度标准为20ppm。在其浓度达到50ppm时，工作人员只能停留10min；当硫化氢浓度达到100ppm时，1h内人的眼睛和呼吸系统会受到局部刺激；当硫化氢浓度达到500ppm时，在15～30min内，就会使人的眼睛和呼吸系统受到严重刺激，同时可能产生肺炎或对肺有严重损害；而当硫化氢浓度达到1000ppm或更高时，人会立即昏厥。

室温下，硫化氢的爆炸极限较低，在空气中约为4.3%（体积）；而在液态硫正常贮存温度（132℃），其爆炸极限更低，在空气中为3.4%（体积）。所以贮硫罐应完全置于垫衬物中，以减少硫的摇动并尽量防止放出硫化氢。贮硫罐顶部还要有充足的通风孔，以保证可能从液态硫产生的硫化氢气体的自然通风；液态硫贮存罐附近要断绝任何火源；从事与液态硫有关的作业人员必须穿安全靴，戴有护罩的安全眼镜，佩戴绝热手套。另外，从贮硫管道向外输送液态硫时，要佩戴防护面具。

6. 经济概况

6.1. 生产状况

硫的生产，基本上取决于农业，特别是化肥的需要，随着经济的发展和科学技术的进步，所利用硫资源结构不断趋于合理，硫的生产向着节约能耗、降低成本、提高效益、减轻污染的方向发展。在回收硫、自然硫、硫铁矿三类主要硫资源中，各项回收硫的生产，自20世纪70年代以来，已逐步占据主导地位，其产量所占比例不断增大。据统计[31]，1989年全世界约40Mt硫黄产量中，来自回收硫的约占63%，而回收的硫黄产量中，约2/3来自酸性天然气，其余为通过炼油等途径回收。

世界1991年各类硫总产量为58.12Mt，其中硫黄产量37.05Mt（未包括中国的硫产量）[19]。各类硫总产量中约70%集中在欧洲和北美洲。各洲及一些主要产硫国1986年和1991年的硫产量情况见表9。由表可见，一些主要生产回收硫的国家，如法国、加拿大、美国、沙特阿拉伯等硫产量都有不同程度的增长，而以生产自然硫为主的波兰、墨西哥等国和原有较多黄铁矿生产的西班牙、前苏联等，硫产量则有一定幅度的下降。

中国硫的生产，主要以黄铁矿作为原料，由于统计方法与其他国家不一致，故其产量难与世界各国直接对比，但据硫酸产量推算，中国硫产量居世界第三位。1992年全国生产硫铁矿15.75Mt（35%标矿），其中化工系统生产5.52Mt[19]，其次为冶金系统以及其他部门生产，从1992年硫酸原料构成看，硫铁矿占83.2%，冶金烟气占15.0%，硫黄占1.2%，石膏占0.6%。硫铁矿生产的主要企业有"六五"和"七五"期间新扩建的广东云浮，内蒙古炭窑口，安徽向山，四川周家，湖南七宝山、城步、山西阳泉等一大批大、中型矿山。还有广东英德、浙江龙游等老的硫铁矿企业以及江西德兴、甘肃白银、安徽铜陵等有色金属矿山企业。

表9 各洲及主要产硫国的硫产量，10^4t

国名	各类硫产量	硫黄产量	洲名	各类硫产量	硫黄产量
法国	118.0 (115.4)	101.3 (97.4)	欧洲	2196.4 (2628.0)	1313.5 (1587.8)
联邦德国	230.6 (249.1)	139.6 (141.9)			
西班牙	95.7 (137.5)	8.5 (5.1)			
波兰	408.7 (516.9)	391.7 (500.4)			
前苏联	938.4 (1151.3)	533.4 (717.8)			
加拿大	709.1 (691.9)	622.1 (601.7)	北美洲	1874.4 (1765.5)	1572.4 (1563.5)
美国	1165.3 (1074.6)	950.3 (961.8)			
墨西哥	176.2 (224.4)	176.2 (214.4)	拉丁美洲	279.0 (305.7)	219.4 (249.2)
日本	274.5 (253.0)	124.4 (109.0)	亚洲	757.2 (683.8)	538.9 (484.8)
沙特阿拉伯	204.5 (145.0)	204.5 (145.0)			
			非洲	86.8 (102.7)	18.5 (19.5)
			大洋洲	32.5 (28.0)	7.0 (6.0)

注：1. 不带括号的为1991年产量，带括号的为1986年产量。

2. 未包括中国产量。

6.2. 经济分析

20世纪初，世界上所生产的硫主要来自意大利西西里岛的自然硫和伊比利亚半岛的硫铁矿，总产量约2.0Mt。随着社会经济的高速发展和新硫源的开辟，到1960年，世界硫产量已达22.3Mt，增长了10倍。这期间，受战乱等因素制约，影响了欧洲硫铁矿的生产。而美国等以自然硫生产为主的国家得到了较快的发展。1949年美国开始回收酸性天然气中的硫，1951年和1957年，加拿大西部和法国南部也相继建厂生产回收硫，使60年代硫矿生产得到较快的发展。70年代初期，世界硫需求量有所下降，但在西方国家回收硫的生产仍大致以10%

的年平均增长率上升，到1980年世界上有70多个国家以各种方式回收硫，使硫产量达到54.84Mt。80年代硫矿生产继续保持上升势头，到1989年硫产量达61.22Mt。90年代初期，硫的产量呈下跌趋势。

硫的生产状况也反映在供销关系上。70年代，供大于求，硫库存增加价格疲软，进入80年代，形势有明显变化，库存量从23.0Mt降至2.0Mt[32]。自1990年以来，由于金属冶炼副产品硫酸用量增加，使元素硫消费量约占各种形式硫消费总量的2/3。西欧以进口化肥取代本地自产化肥，使硫消费量大幅度下降，1988年为9.4Mt，而1991年仅为7.6Mt。消费量最大的北美市场1980年耗硫量高达16.0Mt，而在1991年则下降到14.0Mt。这些数字表明，硫的生产在90年代初期进入低谷[33,34]。

硫的价格也随着硫的生产及库存量的变化而变化。80年代初期，一般硫黄价格约100～130美元/t，到1985年曾高达150美元/t，1992年100～105美元/t，而到1993年初温哥华交货牌价已不到35美元/t[33]。

与整个世界硫市场发展趋势不同的是，人口稠密的亚洲地区，1988年以来，对硫的需求的增长仍达3%～20%[33]，尤其是中国，随着农业发展对化肥需求的持续增长，硫的生产仍保持着不断增长的旺盛势头（图6）。

随着人口增长及化肥生产日趋转向生产耗硫量较大的高浓度磷肥，20世纪90年代中期以后，全球对各种形式硫的需求将有所回升。预计全球1996年对各种形式硫的需求量将在1992年的基础上增长5.0Mt，比1992年高出14%[33]，到20世纪末21世纪初，中国及一些发展中国家，硫的需求量及产量增长幅度，仍将高于世界平均水平。

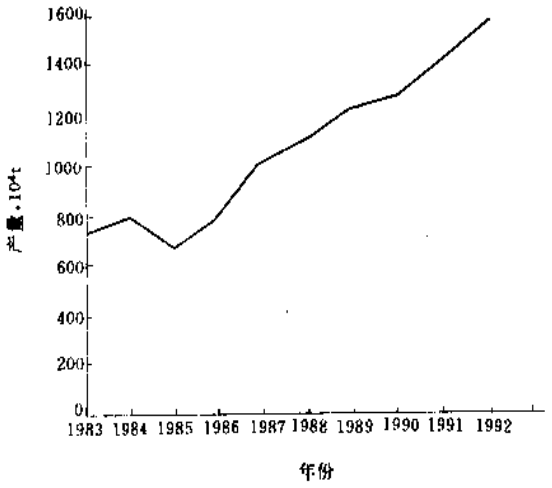


图6　1983～1992年中国硫铁矿产量变化曲线

7. 用　途

硫主要用于制造各种硫的化合物，如硫酸、亚硫酸盐、硫代硫酸盐、硫氰酸盐、二氧化硫、二硫化碳、二氯化硫、三氯硫磷、磷的硫化物和金属硫化物等。在这些产品中最为重要的是硫酸，世界上85%以上的硫是以硫酸的形式消耗掉的，这其中又有1/2以上的硫酸用于制造磷肥和硫酸铵化肥。图7为美国硫的应用情况[35]。

（1）农业　硫在农业上的应用范围很广。其中最大的用量是以硫酸生产磷酸，进而生产磷酸二铵、过磷酸钙等肥料。硫酸与氨反应还可生产硫酸铵肥料。随着农业发展对湿法生产高级磷肥的迫切需求，以代替不需经硫酸

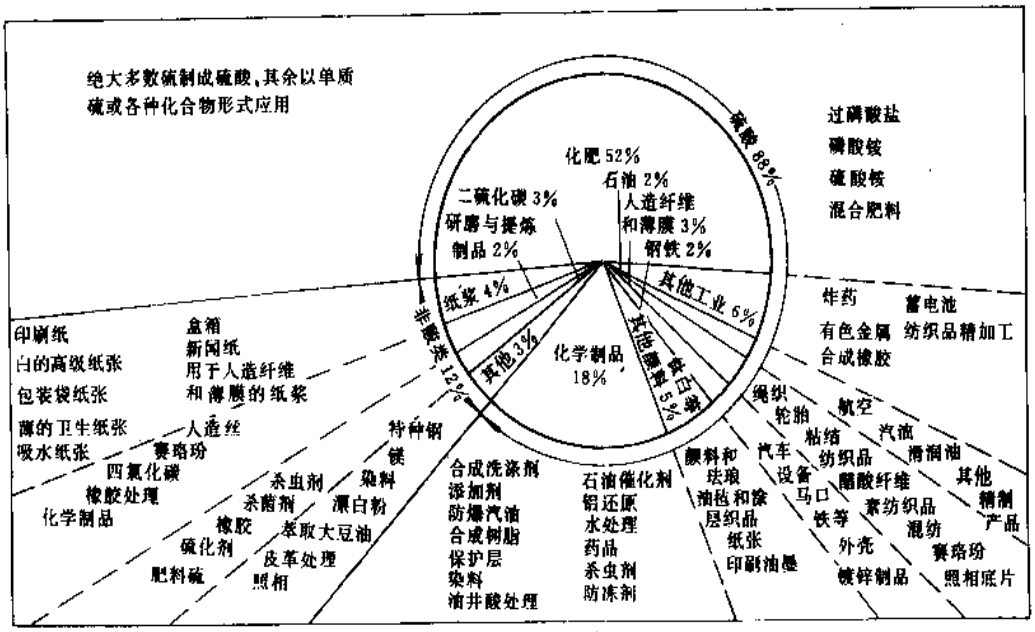


图7　美国硫的应用

处理的低级磷肥，硫在这方面的用量仍将进一步增长。

粉末状硫在农业上可直接用作杀虫剂和杀菌剂，它能抑制和杀死多种病菌和螨类，并可防治小麦锈病、赤霉病，水稻的纹苦病和害虫红蜘蛛等，应用范围很广；粉末状硫也可用来制备一些无机农药，如多硫化钡（BaS_n，一般用重晶石通过无烟煤加热还原或硫化钡粉碎熔融后，加适量硫黄研磨均匀而成）。一种含多硫化钙（CaS_n）的杀菌和杀螨剂，可用其防治棉花和果树的各种叶斑病，葡萄的毛毡病，麦类的锈病和越冬害虫的虫卵等[3]。

使用硫可以改善土壤中水的渗透能力和活性，从而提高磷和一些微生物的利用率。这在pH值较高的土壤中效果更为明显，一些干旱地区，例如加拿大西部省和美国密西西比河以西使用硫及其化合物后普遍受益[36,37]。

同氮、磷、钾等元素一样，硫也是植物生长的必不可少的一种元素，在植物新陈代谢过程中硫是含硫氨基酸合成和随之形成蛋白质的关键成分。硫在维生素的形成及豆科植物固氮中也发挥作用。加拿大、美国、拉丁美洲、澳大利亚、新西兰和南太平洋地区以及远东某些地方，在贫硫土壤中使用含硫肥料后，谷物产量有了明显增加[38~40]。

反刍动物的食物中硫的存在对其生长有益。硫能起到增加食物摄入量的作用，增强维生素和干食的消化功能及促使蛋白质的合成，从而有助于增加肉、奶、毛的产量[41]。

（2）化工轻工业　在生产醋酸纤维素、赛璐珞、人造丝、粘胶丝、纤维等许多合成制品和纺织品生产中，都有硫的参与。硫也是生产二硫化碳或硫酸的中间体。

由生橡胶与硫黄促进剂等在一定的温度和压力下而制成的硫化橡胶，具有较高的弹性、耐热性、拉张强度和在有机溶剂中不溶解等优点。

硫还用于硫化染料和颜料的生产。如用硫酸和钛铁矿或钛矿渣反应，生产二氧化钛颜料（见钛白粉）；煅烧由高岭土、纯炭、硫黄、硅藻土或石英粉组成的混合物，可制得一种蓝色颜料——群青[3]。在漂白行业中也有部分硫的消耗。

此外，在纸张、肥皂、蓄电池的生产及水处理过程中都有硫的消耗；黑火药、火柴的制造也需用硫。

（3）矿产品加工处理　在钢铁生产中，硫主要以硫酸形式用于钢加工之前对其表面的铁锈、灰尘、脏物及油污的清除（见金属表面处理）。

硫以硫酸的形式用于提取沉积物、废矿石和废料中的铜。某些碳酸盐岩或硅酸盐岩中所产的低品位铜矿，难以用常规的浮选进行有效的处理，常用硫酸沥滤的方法。而沥滤铜所用的硫酸一般是冶炼铜时回收的副产品。硫酸也是从矿石中回收铀的常用药剂。

硫还以硫酸形式在炼油过程中作为烷基化反应的催化剂（见石油）。

（4）建材业　由于硫具有强度高、热传导性差和耐腐蚀性等，近年来在建材行业中得到广泛的应用。

a. 泡沫材料　硫经泡沫化可制成轻质绝缘材料。在很多方面可与有机泡沫材料和其他绝缘材料媲美。因具有防冻特性，可用来制造建筑构件、公路底土的隔离层和管道[13]。

b. 硫混凝土　硫混凝土是由硫和集料混合物配制的120~140℃时热浇混凝土材料，含20～40%的硫。它的性能随其实际成分和所用化学填加剂而变化，是一种防水、耐酸、耐碱、耐普通溶剂腐蚀的致密材料。若将其浇注于模型中冷却后能迅速凝固，且模面完整，可用于复制精细的雕刻艺术品和其他制品。制备硫混凝土不必用水。在冰冻条件下，采用硫混凝土比普通混凝土优越得多[13]（见水泥）。

c. 路面材料　硫掺入沥青中可提高沥青的强度和耐久性。很薄一层增塑硫、沥青、集料的混合物能与钢桥面结构粘结得很牢固。将13.5%的硫、6%的沥青和80.5%的砂混合，用来建造公路基层，可以代替2倍厚的砾石[13]。美国、加拿大等国以不同的硫-沥青或砂-沥青-硫的配比，在不同的条件下进行了各种试验研究，取得了良好的效果。这种材料具有很好的应用前景[42~54]。

d. 表面喷涂　硫涂料是在120℃～150℃时，用90～95%的硫与少量纤维和添加剂组成。它可在瞬间固化，形成坚固的不渗漏表面。使用这种涂料的建筑物于1963年在美国西南研究所建成，已使用20多年未发现任何问题[55]。

硫涂料常用于喷涂贮存钾的混凝土仓库的墙壁[56]。另外在各种道路和工作区旁边有斜坡处，用硫涂料喷涂到斜坡顶部可以防止可能的滑坡[57]。

（5）医药　硫是许多治疗皮肤病的药膏成分之一，例如将桐油与硫黄一起加热，用硫酸磺化并加氨水中和后，可得到硫桐脂，用它配成10%的软膏，具有消炎消肿的作用[3]。

硫黄本身又为一种中药。其性酸、温，具有壮阳、散寒、通便、杀虫等功效[58]。

（6）其他　砌墙材料、磨轮等用硫浸过后，能改善其强度，在磨轮工作过程中还有润滑和冷却作用。浸硫磨轮特别适于磨制不锈钢、黄铜、青铜和镍等坚韧材料。这种浸制轮切割速度快，并能有效地防止金属碎屑的焊接作用。在更复杂的齿轮加工、表面抛光等工作中，浸硫轮寿命是非浸硫轮的4～8倍[59]（见磨料）。

硫还可浸透瓷砖，使其减少吸水作用，并具防冻性能，用于地板、房顶、入口等的表面装璜[60]。一些从事包装材料的研究人员，研制出了用于临时住房的浸硫纸板产品，并提出生产硫化皱状包装箱的技术，用于海运中的包装箱[61,62]。硫化包装箱能防震，并能在热、湿条件下保持其强度，性能明显优于普通包装箱。

由于硫具有某些独特性能，故其应用领域仍不断拓宽。

参考文献

[1] 中国人民大学清史研究所、档案系中国政治制度史教研室合编,《清代矿业》,下册,625～628页,中华书局出版,北京,1993年。

[2] Tuller,W.N.,"The Sulphur Data Book",McGraw-Hill Book Co.,New York,1954.

[3] 《无机化学丛书》,第5卷,144～170页,科学出版社,北京,1990年。

[4] Shenk,P.W.,Thummler,V.Z.,*Elektrochem*,**63**,1002(1959).

[5] Meyer,B.,*Chem. Rev.*,**76**,367(1967).

[6] Wiewiorowski,T.K.,Touro,F.J.,*J. Phys. Chem.*,**70**,3528(1966).

[7] Preuner,G.,Schupp,W.,*Z. Phys. Chem.*,**68**,129(1909).

[8] Braune,H.,Peter,S.,Neveling,V.,*Z. Naturforsch Teil A* **6**,32(1951).

[9] Berkowitz,J.,Marquart,R.,*J. Chem. Phys.* **39**,275(1963).

[10] "Kirk-Othmer",3rd ed.,vol.22,p.81,1983.

[11] Moeller,T.,"Inorganic Chemistry(A Modern Introduction)",Wiley,1982.

[12] Weast,R.C.,"CRC Handbook of Chemistry and Physics",p.61,CRC Press,1980～1981.

[13] 王鸿禧、俞永刚编著,《自然硫》,34页,地质出版社,北京,1983年。

[14] 中国地质信息研究院主编,《中国矿产》,254～261页,中国建材工业出版社,北京,1993年。

[15] Аверьянов,И.П.,"Баланс серы и поствулканическом процесса образования месторождений серы серонакопления",стр.60～65.Издательство Наука.1981.

[16] Власов,Г.М.,"Классификация серных месторождений и место в ней вулканогенных отложений серы","Вулканические серные месторождения и некоторые проблемы гидротермального рудообразования",стр.5～9.Издательство Наука,1971.

[17] 云连涛,化工地质,(2),27～36(1988).

[18] 中国化学工业年鉴编辑部编,《中国化学工业年鉴·1993/1994》,中国化工信息中心,北京,1994年。

[19] 同[11],p.85.

[20] Mason,D.B.,*Ind. Eng. Chem.*,**30**,740(1938).

[21] Kaier,T.,*Eng. Min. J.*,**155**(7),88(1954).

[22] Patts,H.R.,Lawford,E.G.,*Trans. AIME*,**58**,1(1949).

[23] *Eng. Min. J.*,**155**,9,142(1954).

[24] Argall,G.O.,*World Min.*,18(March1967).

[25] *Chem. Eng.*,31(Dec.5,1980).

[26] *Sulphur*,**80**,(1969).

[27] *Sulphur*,**147**,(1980).

[28] *Chem. Eng. News*,21(*March*20,1967).

[29] Feigl,F.,"Spot Tests in Inorganic Analysis",pp.372～375,Elsevier Publishing Co.,New York,1958.

[30] Matson,R.F.,Wiewiorowski,T.K.,Schof,D.E.,*Chem. Eng. Prog.*,**61**,9,67(1965).

[31] *Ind. Min.*,**286**,(1991).

[32] *Eng. & min. J.*,(7),53～57(1993).

[33] *Eng. & min. J.*,(3),49(1993).

[34] *Sulphur*,**223**,25～27(1993).

[35] S.J.莱方德著,叶立鑫、王伯英、莫超仪等译《工业矿物和岩石》,第四版,480页,中国建筑工业出版社,北京,1984年。

[36] Tisdale,S.L.,*Sulphur Inst. J.* **6**(1),2(1970).

[37] Stromberg,L.K.,Tisdale,S.L.,"Treating Irrigated Arid-Land Soile With Acid-Forming Sulphur Compounds",Technical Bulletin 24,Washington,D.C.,1979.

[38] Beaton,J.D.,Tisdale,S.L.,Platou,J.,"Crop Response to Sulphur in North America",Technica Bulletin18,Washington,D.C.,1971.

[39] Gallagher,P.A.,*Proc. R. Dublin Soc. Ser.*,B2(20),(1969).

[40] Braud,M.,*Sulphur Inst. J.*,**5**(4),3(1969～1970).

[41] Tisdale,S.L.,"Sulphur in Forage Quality and Ruminant Nutrition",Technical Bulletin22,Washington,D.C.,1977.

[42] Fike,H.L.,"Some Potential Appilcations,Sulphur Research Trends,Advances in Chemistry Series 110",American Chemical Society,Washington,D.C.,1972.

[43] Lee,D.Y.,"Modification of Asphalt and Asphalt Paving Mixtures by Sulphur Additives",Iowa,1971.

[44] Mix Desing Methods for Asphalt Concrete(MS-2),The Asphalt Institute,1974.

[45] LaHue,S.P.,Botelho,B.,*Civ. Eng.* (*N.Y.*),57(May1981).

[46] Ludwig,A.C.,Gerhardt,B.B.,Dale,J.M.,"Material and Techniques for Improving the Engineering Properties of Sulphur",FHWA/RD－80－023,U.S.GPO1980－625－892/2032,1980.

[47] Lentz,H.J.Harrigan,E.A.,"Laboratory Evaluation of Sulphlex－233;Binder Properties and Mix Design",FHWA/RD－80/146,U.S.GPO1981－0－725－620/1163,1980.

[48] McBel,W.C.,Sullivan,T.A.,Jong,B.W.,"Modified-Sulfur Cements for Use in Concretes,Flexible Pavings,Coating,and Grouts,"RI8545,U.S.Bureau of Mines Washington,D.C.,1981.

[49] Burgess,R.A.,Deme,I.,"Sulphur in Asphalt Paving Mixes,New Uses of Sulphur,Advances in Chemistry Series 140",American Chemical Society,Washington,D.

C.,1975.

[50] Deme, I., "Basic Properties of Sand-Asphalt-Suphur Mixezs"Munich,Oct.,1973.

[51] Sullivan, T. A., McBee, W. C., Rasmussen, K. L., "Studies of Sand-Sulphur-Asphalt Paving Materials", RI8087,U.S. Bureau of Mines,Washington,D.C.,1975.

[52] Saylak,D. et al.,"Beneficial Uses of Sulfur-Asphalt Pavements, Advancesin Chemistry Series 140", American Chemical Sociey,Washington,D.C.,1975.

[53] McBee, W.C., Sullioan, T.A.,Saylak,D.,"Recycling Old Asphalt Pavements with Sulfur", ASTM STP622, American Society of Testing Materials, Philadelphia, Pa.,1978.

[54] Strand,D.L.,*Rural Urban Roads*,**18**(7),42(1980).

[55] Fike, H.L., Conity. M., "Surface Bond Construction Materials", Envo Publishing Co., Lehigh Valley, Pa., 1976.

[56] Fike, H.L., "Proceedings of the Symposium on New Uses for Sulphur and Pyrites", pp. 215～230, Washington,D.C.,1976.

[57] Paulson, J. E. et al., " Sulfur Composites as Protective Coatings and Construction Materials,Advances in Chemistry Series165", American Chemical Society, Washington,D.C.,1978.

[58] 崔树德主编,《中药大全》,738页,黑龙江科学技术出版社,哈尔滨,1988年。

[59] US 3341355(1967),Gallager,T.P..

[60] US 3208190(1965),Kakos,M.J.,Fitzgerald,J.V..

[61] Van der Akker, J. A., Wink, W. A., *Pap. Ind. Pap. World*,**30**(2),231(1948).

[62] US 2568349(1951),Mokee,R.C..

liuchun

硫 醇 Thiols

张镜吾 天津大学化学系

1. **物理性质** …… 739
2. **化学性质** …… 740
2.1. 氧化反应 …… 740
2.2. 碳-碳多键的加成反应 …… 740
2.3. 羰基加成反应 …… 741
2.4. 硫醇盐生成反应 …… 741
2.5. 其他反应 …… 741
3. **生产方法** …… 742
3.1. 硫化氢与烯烃或醇反应的方法 …… 742
3.2. 高温裂解法 …… 742
3.3. 纸浆废液生产方法 …… 743
3.4. 氯代烷与硫氢化钠生产方法 …… 743
3.5. 卤代烷与硫脲反应再进一步裂解的方法 …… 743
3.6. 硫醇酸的钠盐与卤代烷等反应再水解的方法 …… 743
3.7. 磺酰氯用锌与硫酸还原法 …… 743
3.8. 相应的酚类或吡啶制造芳基硫醇的方法 …… 743
4. **用途** …… 744
参考文献 …… 744

硫醇 (thiols) RSH 一般具有恶臭，特别是低分子量硫醇更为显著，随分子量的增大而臭味减小。癸硫醇就没有不良气味。1834 年 Zeise 首先报道乙硫醇的制备[1]，并发现乙硫醇有能和汞的氧化物作用生成盐，从溶液中结晶析出的特性，就把它称为“mercaptans”，意即捕汞。以后英文把含—SH 基团的有机硫醇都称为“mercaptans”。1930 年国际化学联合会 (IUCC) 才把硫醇称为“thiols”，但对含有—SH 与另外一种其他官能团构成的化合物，仍保留“mercapto-”作为字首。例如巯基乙酸 $HSCH_2COOH$ 的英文名为 mercaptoacetic acid。英文命名中也有用 thio 作为字首表示化合物中的氧为硫所取代，例如苯硫酚 C_6H_5SH 的英文名称为 thiophenol。

有些硫醇在天然界存在，例如，臭鼬的分泌物含丁硫醇，洋葱含丙硫醇，大蒜含烯丙基硫醇。石油馏分中也含有硫醇，世界各地所产原油的硫醇含量都已测得。例如，埃及原油的 120～130℃与 180～190℃馏分中硫醇都占总硫量的很大比重。美国得克萨斯州原油的 111～150℃馏分，可分离出 44 种硫醇。

有些含 —SH 的天然化合物在生物生理上有重要作用[2]，例如半胱氨酸与胱氨酸可互相转化，为常见的蛋白质水解产物，见式 (1)。

谷胱甘肽为含巯甲基的三肽，存在动物与植物细胞中。还有一种称为合酶素 A (用 COA—SH 表示) 也具有生理重要性。它在合成脂肪酸与脂肪酸降解中具有经产生巯基乙酸酯 ($COA—SCOCH_3$) 使酰基迁移的作用。

$$\underset{\text{半胱氨酸}}{HSCH_2CH(NH_2)COOH} \underset{H_2}{\overset{O_2}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{胱氨酸}}{(HO_2CCH(NH_2)CH_2S)_2} \quad (1)$$

1. 物理性质

C_1～C_4 硫醇与 C_5～C_7 正硫醇的主要物理常数列于表 1。表 2 为某些长链正硫醇 (C_{12}～C_{28}) 的偶数碳链的熔点。C_1～C_6 硫醇的沸点比碳原子数相同的醇为低，因为硫醇中分子间的氢键结合力较弱，随分子量的增大，而差别减小，甚至反过来，硫醇的沸点反而较高。含有 7 个以上碳原子的硫醇，沸点就比醇高。硫醇与醇的沸点对比，见表 3。

多种硫醇的蒸气压力与温度的关系已经测得，并且导出 Antoine-Cox 公式[11]。乙硫醇、丙硫醇与丁硫醇能与饱和烃形成共沸混合物[12]，但不与苯或甲苯形成共沸混合物。以 C_1～C_8 正硫醇的熔点与链长的碳数为指标作图，可以看出含偶数碳原子的正硫醇熔点比奇数碳原子的为低[13]。低碳硫醇的水解度要比相应的醇为低，例如，乙硫醇在 20℃的水溶解度不到 1% (重量)[14]。

表1 低碳硫醇的物理常数

化合物	分子式	CAS登录号	沸点 ℃	冰点 ℃	折射率 nD^{20}	密度 g/cm³	参考文献
甲硫醇	CH_3SH	[74-93-1]	5.9	−122.97			[3]
乙硫醇	CH_3CH_2SH	[75-08-1]	35.0	−147.89	1.43105	0.83914	[4]
2-丙硫醇	$CH_3CH(CH_3)SH$	[75-33-2]	52.6	−130.54	1.42554	0.81431	[5]
1-丙硫醇	CH_3CH_2CHSH	[107-03-9]	67.8	−113.13	1.43832	0.84150	[3]
2-甲基-2-丙硫醇	$CH_3C(CH_3)_2SH$	[74-66-1]	64.2	+1.11	1.42320	0.80020	[4]
2-丁硫醇	$CH_3CH_2CH(CH_3)SH$	[513-35-3]	85.0	−140.14	1.43673	0.82988	[5]
2-甲基-1-丙硫醇	$CH_3CH(CH_3)CH_2SH$	[513-44-0]	88.5	−144.86	1.43877	0.83428	[3]
1-丁硫醇	$CH_3(CH_2)_2CH_2SH$	[109-79-5]	98.4	−115.67	1.44298	0.84161	[5]
1-戊硫醇	$CH_3(CH_2)_3CH_2SH$	[110-66-7]	126.5	−75.7	1.44692	0.84209	[4]
1-己硫醇	$CH_3(CH_2)_4CH_2SH$	[111-31-9]	152.6	−80.49	1.44968	0.84242	[3]
1-庚硫醇	$CH_3(CH_2)_5CH_2SH$	[1639-09-04]	176.9	−43.23	1.45215	0.84310	[3]

表2 某些长链正硫醇的熔点

碳原子数 n	CAS登录号	熔点，℃	参考文献
12	[112-55-0]	−9.2	[6]
14	[2079-95-0]	7.0	[7]
16	[2917-26-2]	18.0	[8]
18	[2885-00-9]	32～32.5	[9]
20	[13373-97-2]	37.5～38.5	[10]
22	[7773-83-3]	42.5～43	[10]
24	[16331-24-1]	51～52	[10]
26	[16331-25-2]	56.5～57.5	[10]
28	[16331-26-3]	61～62	[10]

表3 醇与硫醇的沸点对比

烷基	沸点，℃	
	醇	硫醇
CH_3—	64.7	5.9
$CH_3(CH_2)_2CH_2$—	117.7	98.4
$CH_3(CH_2)_5CH_2$—	176.3	176.9
$CH_3(CH_2)_7CH_2$—	215.0	220.2

2. 化学性质

2.1. 氧化反应

硫醇具有容易被氧化生成二硫化物的特性。在氢氧化钠溶液存在下空气中氧分子在低温下即能使其氧化[14]。金属（特别是铁与铜）、金属螯合物、胺类等的存在，具有催化效应[15]。此系自氧化作用生成烷硫基（RS—）偶合而成。

$$2RSH+\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow RSSR+H_2O$$

有多种炼油"甜化"工艺为使硫醇转化为二硫化物，就包括这种类型的氧化作用。例如，利用氧化铜-空气氧化还原体系制造叔烷基二硫化物就是自氧化工艺[16]。有许多较温和的氧化剂也可使用，例如，用二氧化锰等氧化物作氧化剂可制备二硫化物[17]。将硫醇与二甲基亚砜共热，生成二硫化物。利用这种方法可由某些烷撑二硫醇制备环二硫化物（如1,2-二硫烷）[18]。

$$2RSH+(CH_3)_2SO \longrightarrow RSSR+(CH_3)_2S+H_2O$$

$$HS(CH_2)_4SH+(CH_3)_2SO \longrightarrow \overline{S(CH_2)_4S}+(CH_3)_2S+H_2O$$

分析化学上广泛用碘测定巯基的含量。对叔烷基硫醇来说，反应只能迅速进行至硫基碘阶段。硫醇的氯化反应，在控制条件下进行，可得出硫基氯，但最方便方法为由二硫化物与氯气反应制备烷基硫基氯[19]。硫基氯化性很活泼，芳基硫基氯与烷基硫基氯都有详细的研究。

$$RSH+Cl_2 \longrightarrow RSCl+HCl$$
$$RSCl+RSH \longrightarrow RSSR+HCl$$
$$RSSR+Cl_2 \longrightarrow 2RSCl$$

使用强氧化剂（例如，硝酸或高锰酸盐）氧化硫醇，得出的最终产物为磺酸 RSO_3H。

2.2. 碳-碳多键的加成反应

硫醇与烯烃的加成反应得出硫醚（有机-硫化物）。在有自由基存在下（例如，在过氧化物或偶氮腈存在或紫外线辐射下）生成的加成物为按反 Markownikoff 加成进行

的[20]。例如，乙硫醇与丙烯加成，得出乙基丙基硫醚[21]。

$$(C_2H_5SH \longrightarrow C_2H_5S\cdot) + CH_3CH{=}CH_2 \longrightarrow CH_3CHCH_2SC_2H_5$$

$$CH_3CHCH_2SC_2H_5 + C_2H_5SH \longrightarrow CH_3CH_2CH_2SC_2H_5 + C_2H_5S$$

硫醇与烯烃的氧化加成反应为生成β-羟基亚砜。在反应过程中曾分离出过氧化氢化合物，但一般在室温下不稳定，经重排生成亚砜[16]。

$$RSH + CH_2{=}CHR' \longrightarrow (RSCH_2CHR'COOH) \longrightarrow RS(=O)CH_2CHR'OH$$

硫醇与烯烃的加成反应也可由离子机理进行。硫酚与异丁烯在硫酸中反应，生成苯基叔丁基硫醚。

$$C_6H_5SH + CH_2{=}C(CH_3)_2 \xrightarrow{H^+} C_6H_5SC(CH_3)_3$$

苯硫酚与丙烯在元素硫存在下加热，产生普通的Markownikoff加成反应。

$$C_6H_5SH + CH_2{=}CHCH_3 \xrightarrow{S} C_6H_5SCH(CH_3)_2$$

硫醇在产生自由基的情况下，与乙炔加成。它与烷基乙炔作用，产生Markownikoff加成，得出一加成物与二加成物。例如，1-乙基硫丙烯（顺-反混合物）与1,2-二(乙硫基)丙烷可由乙硫醇与丙炔在偶氮异丁腈引发剂存在下反应制得。对甲苯硫酚与苯基乙炔很容易在不加引发剂下反应。对甲苯硫酚也能与过量乙硫醇在紫外线辐射下反应，都生成偕双加成物 $C_6H_5CHCH(SC_2H_5)_2$。这种偕双加成作用是由于生成的中间体芳基很稳定[22]。

$$3C_2H_5SH + 2CH_3C{\equiv}CH \longrightarrow CH_3CH{=}CHSC_2H_5 + CH_3CH(SC_2H_5)CH_2SC_2H_5$$

$$CH_3C_6H_4SH + C_6H_5{\equiv}CH \longrightarrow C_6H_5CH{=}CHSC_6H_4CH_3$$

$$2C_2H_5SH + C_6H_5C{\equiv}CH \longrightarrow C_6H_5CH_2CH(SC_2H_5)_2$$

硫醇阴离子也易于与乙炔化合物加成。此反应具有立体选择性。例如，对甲苯硫酚（或甲硫醇）的钠盐溶液与苯基乙炔反应顺加成物 $C_6H_5CH{=}CHSR$ 。硫醇与乙炔的碱催化反应，生成乙烯基硫醚 $RSCH{=}CH_2$ 或亚乙基硫醚 $RSCH_2CH_2SR$。

2.3. 羰基加成反应

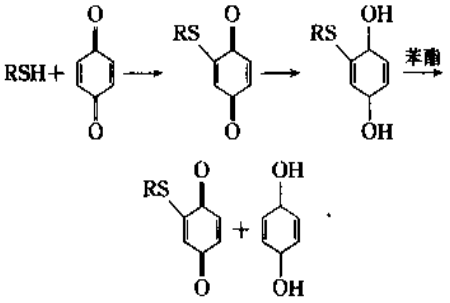
硫醇与醛的酸催化反应，生成硫缩醛。

$$RSH + R'CHO \rightleftharpoons R'CH(OH)SR \xrightarrow[H^+]{RSH} R'CH(SR)_2 + H_2O$$

此反应相当于醇醛加成反应，不过硫醇较活泼，也能同酮产生加成反应，生成硫酮。硫醇与醛和酮产生加成反应，可参看Reide与Karash的专著。将硫醇与醛用卤化氢反应，生成α-卤硫醚。此反应常用于制备化性活泼的氯甲基硫醚[23]。

$$RSH + H_2O{=}O + HCl \longrightarrow RSCH_2Cl + H_2O$$

硫醇与苯醌的1,4-加成反应容易在室温下进行。烷基硫醇（或苯硫酚与苯醌反应生成的氢醌产物可被未作用的苯醌所氧化，生成2-烷基（或苯基）硫-1,4-苯醌。



2.4. 硫醇盐生成反应

硫醇能与多种金属阳离子反应，生成不溶解的硫醇盐[24]。有几种烷基硫醇汞具有特定的熔点，可用于烷基硫醇的鉴定。用硝酸银与硫醇反应，得出硫醇银，也用于硫醇的鉴定及定量。由于石油工业脱硫（硫醇等被称为石油中的“酸份”）的研究，使硫醇与铅、铜等金属离子的反应得到详细考察，最古老的石油脱硫方法（即所谓的“甜化”）为使硫醇与铅反应，生成硫醇铅，再加硫反应，生成有机二硫化物与硫化铅。

$$2RSH + Na_2PbO_2 \longrightarrow Pb(RS)_2 + 2NaOH$$

$$Pb(RS)_2 + S \longrightarrow R_2S_2 + PbS$$

这反应一直用于检查液体石油产品的硫醇，称为“博士试验”。生成的硫化铅系黑色沉淀，称为“博士甜”。

分子量较低的烷基硫醇，可溶于氢氧化钠水溶液中，但容易水解。

$$RSH + NaOH \rightleftharpoons RSNa + H_2O$$

分子量越大的硫醇，水溶解度与氢氧化钠碱液溶解度就越小。硫醇钠可由硫醇与金属钠在无水介质中反应制得。

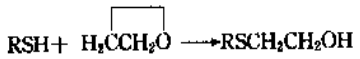
2.5. 其他反应

硫醇的其他反应大都包含硫醇根离子的反应。现举几种典型反应如下。

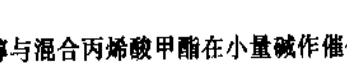
（1）硫醇与烷基卤化物反应和与芳基卤化物反应，都生成硫醚。

$$RSNa + R'Br \longrightarrow RSR' + NaBr$$

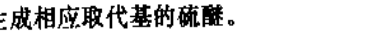
（2）硫醇与环氧化物反应（用碱引发）生成2-羟乙基硫醚。



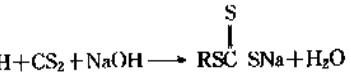
(3) 硫醇与混合丙烯酸甲酯在小量碱作催化剂的情况下加成，生成相应取代基的硫醚。



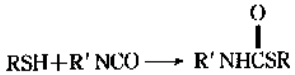
(4) 硫醇与丙烯腈在小量碱作催化剂的情况下加成，也生成相应取代基的硫醚。



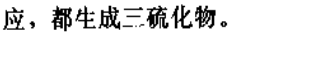
(5) 硫醇与二硫化碳和氢氧化钠反应，生成三硫代碳酸酯钠盐[16]。



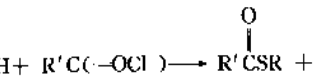
(6) 硫醇与异氰酸酯在叔胺催化剂存在下反应，生成硫代氨基甲酸酯。

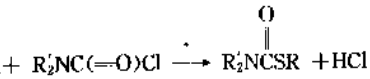


(7) 硫醇与元素硫在胺存在下反应，或者是硫醇与氢氧化钠反应，都生成三硫化物。

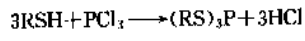


(8) 硫醇与酰氯反应，生成硫醇酯。由硫醇与酸制造酯时，常利用此反应，促使化学平衡移向产物的方向。硫醇与氨基甲酰氯反应，生成硫代氨基甲酸酯。其反应式分别列举如下：





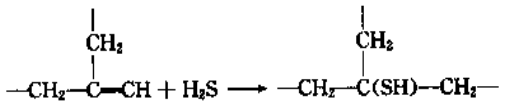
(9) 硫醇与三氯化磷，无论在有无氯化氢存在下反应，都生成三硫代磷酸酯[25]。



3. 生产方法

3.1. 硫化氢与烯烃或醇反应的方法

烷基硫醇的主要工业生产方法是由硫化氢与烯烃或醇类反应制得。硫化氢与叔烯在酸性催化剂存在下加成，得出叔烷基硫醇。



工业上的成熟工艺方法是利用连续流动的固体催化剂体系进行反应。充入的烯烃用低分子量烯烃例如异丁烯，可生成2-甲基-2-丙硫醇。用高分子量的烯烃齐聚物例如四聚丙烯，可生成叔十二烷硫醇[26]。此项加成反应所用的Friedel-Crafts型固体催化剂有氯化铝及其他卤化物、氟化氢、三氟化硼等，文献中已有叙述。硫化氢与四聚丙烯在三氟化硼或氯化铝催化剂存在下反应，生成叔十二烷硫醇。

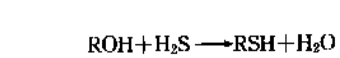
具有端巯基的伯硫醇的制法为由硫化氢与1-烯烃在自由基情况下反应而得。此反应属于反Markownikoff加成反应，类似前述的硫醇与烯烃的加成反应。

此加成反应能在低温与液相情况下，使用波长大约300nm的紫外线辐射进行很顺利。此外还有使用促进剂或灵敏剂以加快速度的，例如，用偶氮腈产生自由基作促进剂。在硫醇与烯烃的加成反应中，也同时生成副产的二烷基硫醚。

3.2. 高温裂解法

另一种制法是以叔丁基烷基硫醚为原料，进行高温裂解，制得伯硫醇。催化剂可用氧化铝或磷酸担载在硅藻土上。所用硫醚原料为由叔丁硫醇与1-烯烃加成而得。将回收的异丁烯循环回去，制成叔丁硫醇再供使用[27]。

用催化生产硫醇的最早合成方法为由醇类与硫化氢的气相反应，在脱水催化剂存在下，合成而得。早期的研究认为以使用氧化钍或氧化钍担载在浮石上作催化剂，效果很好。



后来的研究表明使用活性γ-氧化铝作载体如钨酸钾担载在氧化铝上，以及用担载的杂多酸及其盐类[28]催化剂，效果都很好。文献上着重叙述这项方法用于生产甲硫醇，但它也适用于制造分子量较高的硫醇。甲硫醇生产流

程见图1。

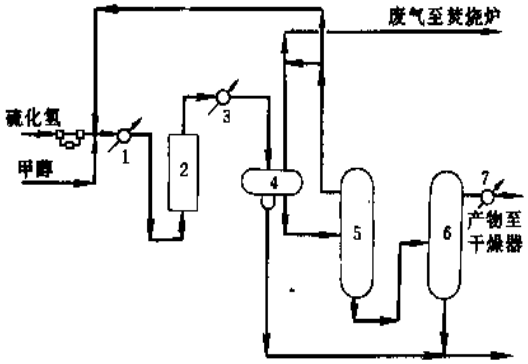


图1 甲硫醇生产流程图

1—汽化器；2—反应器；3—冷却器；4—分离器；5—稳定器；6—分馏塔；7—冷凝-冷却器

3.3. 纸浆废液生产方法

牛皮纸浆厂黑液中所含的木质素，也很有可能用于甲硫醇的生产。但此法主要是以制造二甲硫醚为目标而开发的。将碱法纸浆厂的废液加元素硫加热，产生的甲硫基负离子使木质素上的甲氧基断裂出来[29]。

$$(CH_3OR-)_n+S^{2-}\longrightarrow CH_3S^-+(^-OR-)_n$$

$$(CH_3OR-)_n+CH_3S^-\longrightarrow (CH_3)_2S+(^-OR-)_n$$

式中 R——木质素结构的取代芳基。

3.4. 氯代烷与硫氢化钠生产方法

氯代烷或对甲苯磺酸酯与硫氢化钠或硫氢化钾制备硫醇。

$$RX+NaSH\longrightarrow RSH+NaX$$

3.5. 卤代烷与硫脲反应再进一步裂解的方法

卤代烷与硫脲反应生成异硫脲盐进一步裂解而得。一种方法是使异硫脲盐在氢氧化钠水溶液中裂解而得。另一方法，使用高沸点胺代替氢氧化钠水溶液作裂解剂，可提高硫醇与二硫醇产率。

$$RS\overset{NH}{\overset{\|}{C}}NH_2\cdot HX+NaOH\longrightarrow RSH+NaX+H_2NCN+H_2O$$

$$RS\overset{NH}{\overset{\|}{C}}NH_2\cdot HX+R_2'NH\longrightarrow RSH+R_2'N\overset{NH}{\overset{\|}{C}}NH_2\cdot HX$$

3.6. 硫醇酸的钠盐与卤代烷等反应再水解的方法

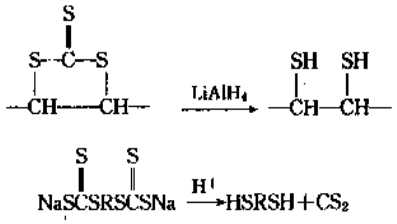
由硫醇酸的钠盐与卤代烷或硫酸酯反应，生成硫醇酯，经水解而得。这是一种常用方法，对经硫醇乙酸酯制烯烃衍生的硫醇特别有用。制法为先使硫醇乙酸与烯烃在产生自由基的情况下，进行反 Markownikoff 加成[30]，再用氢氧化钠水溶液或氨水解。

$$RCH{=}CH_2+CH_3COSH\longrightarrow RCH_2CH_2SCOCH_3$$

$$RCH_2CH_2SCOCH_3\xrightarrow{NaOH}RCH_2CH_2SH+NaOCOCH_3$$

$$RCH_2CH_2SCOCH_3\xrightarrow{NH_3}RCH_2CH_2SH+H_2NCOCH_3$$

使用制造一硫醇的一些方法也可用于制造 $HS(CH_2)_nSH$ 型二硫醇。例如，由二卤化物与硫氢化钠反应制造、由二异硫脲盐制造、由二硫醇乙酸酯制造等。将环化三硫代碳酸酯用氢化锂铝还原，可得连烷基二硫醇的内消旋与外消旋异构物。将双三硫代碳酸酯·钠盐加酸裂解，则生成 α，ω-二硫醇。



借二硫醇最早为由酮或醛与液化硫化氢在高压下加热而得。

$$RCOR'+2H_2S\longrightarrow RC(SH)_2R'+H_2O$$

后来研究可用硫化氢通于酮亚胺的二甲基甲酰胺溶液制得。

3.7. 磺酰氯用锌与硫酸还原法

由磺酰氯用锌与硫酸还原而得；或由苯基黄原酸酯水解而得。这是制造硫酚的典型合成方法 *S*-苯基黄原酸酯为由取代相应重氮化合物的重氮基而得[31]。

$$C_6H_5SO_2Cl\xrightarrow{3H_2}C_6H_5SH+HCl+2H_2O$$

$$C_6H_5N_2Cl+KSC(=S)OC_2H_5\longrightarrow$$

$$C_6H_5SC(=S)OC_2H_5\longrightarrow C_6H_5SK$$

3.8. 相应的酚类或吡啶制造芳基硫醇的方法

还有一种制造芳基硫醇的方法为由相应的酚类或吡啶制造。其反应为先生成 *O*-芳基二甲基硫代氨基甲酸酯，经重排生成 *S*-芳基硫醇氨基甲酸酯，再经水解而得[32]。

$$ArONa+(CH_3)_2N\overset{S}{\overset{|}{C}}Cl\longrightarrow(CH_3)_2N\overset{S}{\overset{\|}{C}}OAr+NaCl$$

$$(CH_3)_2N\overset{S}{\overset{|}{C}}OAr\xrightarrow{\Delta}(CH_3)_2N\overset{O}{\overset{|}{C}}SAr\xrightarrow{KOH}ArSH$$

4. 用 途

烷基硫醇的最大用途为在乳液聚合系统中用以控制聚合物链长，使所得产物有良好的加工特性并具有一定的物理性能。由于深入研究了此项硫醇改性剂对聚合物性能的影响，导致发展丁苯橡胶，美国在40年代初期即投入工业生产。丁苯橡胶所用的硫醇改性剂，最早是用1-十二烷基硫醇，但由于十二醇原料需由天然产的可可油取得，受到原料限制的影响，后来发展使用由石油衍生的叔十二烷基硫醇为原料。目前，这两种原料都在工业上使用。叔十二基硫醇用于冷橡胶生产工艺。据称，使用混合叔烷基硫醇（C_4以上）生产丁苯橡胶也具有某些优点。而且有多种烷基硫醇（由C_{16}制C_9）与叔烷基硫醇用于生产特殊性能的丁苯橡胶与腈丁苯聚合物（ABS）。1966年C_{12}硫醇（叔十二硫醇）产量为5740t（12658000lb）[33]。1969年1-十二烷基硫醇价格为1.65美元/kg（0.75美元/lb），叔十二硫醇只合0.60美元/kg（0.27美元/lb）。

低分子量烷基硫醇如乙硫醇、丙硫醇、1-丁硫醇等以及对氯苯硫醇广泛用作合成农药的中间体，最终产物为有机磷、硫代氨基甲酸酯等。甲硫醇用于制造合成蛋氨酸，作为氨基酸饲料的添加剂。

混合C_3～C_4烷基硫醇主要含叔丁硫醇，用作煤气的加臭剂，$28\times10^3m^3$煤气中加0.14～0.45kg（即$100\times10^4ft^3$煤气加0.3～1.0lb），用以报警，防止由于煤气逸漏引起火灾和爆炸等事故。

2-巯基苯并噻唑及其衍生物为重要的橡胶硫化促进剂。2-巯基苯并噻唑也用于浸在水中的铜及其合金的防蚀剂。硫酚的烷基取代物可氯化物用作某些橡胶加工工艺与再生工艺的胶溶剂。

由二卤化物与多硫化钠反应生成具有端基的聚硫聚合物，用作密封剂和粘合剂。由聚氧烷基二醇、环氧氯丙烷与硫氢化钠反应生成的多巯基聚合物$R(OCH_2CH(OH)CH_2SH)_n$以及由巯基乙酸或3-巯基丙酸与多醇反应生成的多巯基聚合物$R(OCOR'SH)_n$用作环氧树脂的交联剂及用于配制密封剂[34]。

硫醇的医药用途　邻巯基苯甲酸用于制备乙基汞硫水杨酸钠，即著名的消毒剂merthiolate。乙硫醇用于制备2,2-二（乙基磺酰）丙烷"索佛那（sulfonal）"及其他有关催眠药。2-巯基乙基胺对防护动物受离子电离辐射的危害有一定作用，为研究高效无毒防辐射药剂提供线索。

参考文献

[1] Zeise, W. C., *Ann.*, **11**, 1, (1934).

[2] Yong, L., Maw, G. A., "The Metabolism of Sulfur Compounds", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1958.

[3] Morris, J. C., Lanum, W. J., Helm, R. V., Haines, W. E., Cook, G. L., Ball, J. S., *Chem. Eng. Data.*, **5**, 112 (1960).

[4] Haines, W. E., Helm. R. V., Bailey, C. W., Ball, J. S., *J. Phys. Chem.*, **58**, 270(1954).

[5] Haines, W. E., Helm, R. V., Cook, G. L., Ball, J. S., *J. Phys. Chem.*, **60**, 549(1956).

[6] US3270063(August 30, 1966), Faith, J., Kolyer, J. M. (Thompson Chemical Co.).

[7] Smith, W. V., *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 2064(1946).

[8] Flaschentrager, B., Wannschoff, G., *Chem. Ber.*, **67**, 1121(1934).

[9] Shirley, D. A., Zeitz. J. R., *J. Org. Chem.*, **18**, 159 (1953).

[10] Hesse, J. E., *J. Chem. Eng. Data.*, **12**, 266(1967).

[11] Osborn, A. G., Douslin, D. R., *J. Chem. Eng. Data.*, **11**, 502(1966).

[12] Denyer, R. L., Fidler, F. A., Lowry, R. A., *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 2727(1949).

[13] Teets, D. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 1466(1943).

[14] Xan, J. Wilson, E. A., Roberts, L. D., Horton, N. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 1130(1944).

[15] Oswald, A. A., Wallace. T. J., "Organic Sulfur Compounds", vol. I, chap. 8, Pergamon Press, Inc., New York, 1966.

[16] Schulze, W. A., Short, G. H., Grouch, W. W., *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 916(1950).

[17] Wallace, T. J., *J. Org. Chem.*, **31**, 1217(1966).

[18] Wallace, T. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2018(1964).

[19] Kharasch, N., Potempa, S. J., Wehrmeister, H. L., *Chem. Rev.*, **39**, 269(1946).

[20] Ashworth, F., Burkhardt, G. N., *J. Chem. Soc.*, 1928 (1791).

[21] Sosnovsky, G., "Free Radical Reactions in Preparative Oranic Chemistry", chap. 3, The Macmillan Co., New York, 1964.

[22] Bloomquist, A. T., wolinsky, J., *J. Org. Chem.*, **23**, 551 (1958).

[23] Bohme, H., Fischer, H., Frank, R., *Ann.*, **563**, 54 (1949).

[24] Reid, E. E., "Organic Chemistry of Bivalent Sulfur", vol. 1, Chemical Pubilishing Co., Inc., New York, 1958.

[25] US2682554(June 29, 1954), Crouch, W. W., Werkman, R. T. (Philips Petroleum Co.).

[26] US3083231(March 26, 1963), Ray, C. A. (Philips Petroleum Co.).

[27] US3069472(Dec. 18, 1962), Loev, B, Olin, J. F. (Pennsalt Chemical Corp.).

[28] US 3 035 097(May 15, 1962), Deger, T. E., Buchholz, B., Goshorn, R. H. (Pennsalt Chemical Corp.).

[29] Goheen, D. W., *Tappi(Technical Assiation of Pulp and Paper Industry)*, **47**, 14A(1964).

[30] Showell, J. S., Russell, J. R., Swern, D., *J Chem. Soc.*, **27**, 2853(1962).

[31] Godt, H. C., Wann, R. E., *J. Org. Chem.*, **26**, 4047 (1961).

[32] Newman, M. S., Kernes, H. A., *J. Org. Chem.*, **31**, 3980(1966).

[33] "Synthetic Organic Chemicals, United States Production and Sales", 1966, TC Pubication 248, United states Tariff Commission, Washington, D. C., 1968.

[34] US3352810(Nov. 14, 1967), Cameron, G. M., Duke, A. J. (Ciba Ltd.).

liudailiusuanyan

硫代硫酸盐　Thiosulfates

袁　伟　北京化工大学

1.　概述……747
2.　结构……748
3.　性质……748
3.1.　热力学性质和电化学性质……748
3.2.　化学通性……748
3.3.　腐蚀性……749
4.　硫代硫酸钠……749
4.1.　性质……749
4.2.　生产方法……750
4.3.　产品规格……751
4.4.　经济概况……751
4.5.　分析方法……751
4.5.1.　定性分析……751
4.5.2.　定量分析……751
4.6.　毒性……751
4.7.　用途……751
5.　硫代硫酸铵……752
5.1.　性质……752
5.2.　生产方法……752
5.3.　产品规格……752
5.4.　经济概况……753
5.5.　分析方法……753
5.6.　毒性……753
5.7.　用途……753
6.　其他硫代硫酸盐……753
7.　硫代硫酸根配合物和有机硫代硫酸盐……753
7.1.　硫代硫酸根配合物……753
7.2.　有机硫代硫酸盐……753
8.　环境保护和综合利用……754
参考文献……754

硫代硫酸盐是由不稳定的硫代硫酸（$H_2S_2O_3$）[14921-76-7] 衍生而来的。硫代硫酸根离子是具有化学式$S_2O_3^{2-}$的阴离子，它可看成是SO_4^{2-}中的一个氧原子被硫原子所代替，具有四面体构型和C_{3V}对称性。$S_2O_3^{2-}$中两个硫原子的平均氧化值为+2，与硫的最高氧化值+6和最低氧化值−2相比，具有还原性和氧化性。此外，硫代硫酸根离子还具有较强的配位能力。硫代硫酸盐在化工生产中用作还原剂，在纺织和造纸工业中用作脱氯剂，在照相工艺中用作定影剂，还用于电镀、鞣革等部门。

1.　概　述

由于$H_2S_2O_3$的热不稳定性，室温下纯硫代硫酸是不存在的，当H^+与$S_2O_3^{2-}$相遇时，得到的是S、SO_2和H_2O。

$$S_2O_3^{2-}+2H^+ \longrightarrow S+SO_2+H_2O$$

在低温−78℃时，于乙醚中在微量水的催化下，使无水硫代硫酸钠 [7783-18-8] 与干燥的氯化氢作用可以制得二乙醚合硫代硫酸$H_2S_2O_3\cdot 2(C_2H_5)_2O$。

$$Na_2S_2O_3+2HCl \xrightarrow{乙醚} H_2S_2O_3+2NaCl$$

它在−30℃时分解为连三硫酸$H_2S_3O_6$ [27621-39-2] 和H_2S[1]，在0℃附近，该无水硫代硫酸即自行定量地分解为硫化氢和三氧化硫[2]。

$$H_2S_2O_3 \longrightarrow H_2S+SO_3$$

这一分解反应与硫酸的分解反应完全类似，而且在无水状态下，其分解产物H_2S和SO_3之间并不发生氧化还原反应，从而提示可在无水条件下于乙醚中使化学计量的三氧化硫和硫化氢定量反应，方便地制得硫代硫酸。

$$SO_3+H_2S \xrightarrow[-78℃]{乙醚} H_2S_2O_3$$

使氯磺酸与硫化氢作用，可以制得完全不含溶剂的无水硫代硫酸 [83682-21-7]。

$$ClSO_3H+H_2S \longrightarrow H_2S_2O_3+HCl$$

硫代硫酸水溶液可用弱酸 H_2S 与硫代硫酸铅[26265-65-6]反应或在−10℃时用浓硫代硫酸钠溶液与HCl反应制得。它不稳定，逐渐分解为S、SO_2 和连硫酸。由于S的电负性比O小，因此硫代硫酸是一个比硫酸稍弱的强酸，用玻璃电极测得的两级电离常数分别为 $K_1=0.25$ 和 $K_2=0.018$[3]。碱性溶液中 $S_2O_3^{2-}$ 较稳定。

2. 结 构

用放射性硫同位素 ^{35}S 的标记实验[4]表明，硫代硫酸根中的两个硫原子是不等价的。用 ^{35}S 与亚硫酸根反应，可得标记的硫代硫酸根，当加酸再度分解为硫和亚硫酸氢根时，放射性主要呈现在硫上。

$$^{35}S+SO_3^{2-} \longrightarrow {}^{35}S\,SO_3^{2-}$$

$$^{35}S\,SO_3^{2-}+H^+ \longrightarrow {}^{35}S\downarrow HSO_3^-$$

同样，当标记的硫代硫酸银[83682-20-6]分解时，放射性主要呈现在硫化银上。

$$Ag_2{}^{35}SSO_3+H_2O \longrightarrow Ag_2{}^{35}S\downarrow H_2SO_4$$

对五水硫代硫酸钠[10102-17-7]所作的X射线晶体分析表明，在硫代硫酸根离子的四面体结构中，S—S键长为201.3±0.3pm，而S—O键长为146.8±0.4pm，这种键长意味着有相当程度的S—S π键和S—O π键的性质[2,5]。由于S—S键比S—O键弱，因此硫代硫酸盐也较硫酸盐易分解。对一水硫代硫酸钡的中子衍射数据也支持上述的结构和键长数值[6]。

五水硫代硫酸钠的X射线光电子能谱记录到硫的 $2p_{1/2}$ 和 $2p_{3/2}$ 谱线（见图1）。

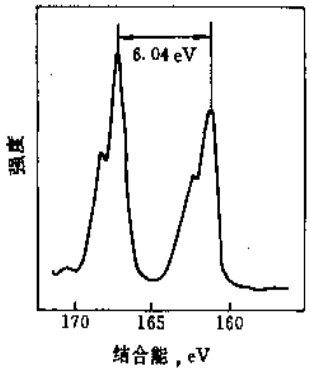
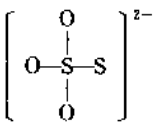


图1 硫代硫酸钠的 $2p_{1/2}$，$2p_{3/2}$ 谱线

图中出现的二重双线代表两种不同化学环境的硫原子，两种硫原子的2p电子结合能之间有6.0eV的化学位移。它们的1s电子结合能和2s电子结合能也分别有7.0eV和5.8eV的化学位移，从而证实硫代硫酸根离子的硫原子和氧原子是以下述方式连接的[7]：



中心硫原子带正电荷，结合能高，氧化值为+6，配位硫原子带负电荷，结合能低，氧化值为−2。这种化学位移比X射线发射光谱观察到的位移约大一个数量级，比X射线吸收光谱的观察也明确得多。

3. 性 质

3.1. 热力学性质和电化学性质

水合硫代硫酸根离子的标准摩尔生成焓 $\Delta H_{f298}^{\ominus}$ 是−644.3kJ/mol，它的标准摩尔吉布斯生成自由能 $\Delta G_{f298}^{\ominus}$ 是−532.2kJ/mol，它的标准摩尔熵 $S_{298}^{\ominus}$ 是121kJ/mol[8]。

25℃时氧化还原电对 $S_2O_3^{2-}/S$ 的标准电极电势是+0.5V，其电极反应为：

$$S_2O_3^{2-}+6H^++4e \longrightarrow 2S+3H_2O$$

氧化还原电对 $H_2SO_3/S_2O_3^{2-}$ 的标准电极电势是+0.40V，温度系数为 1.26mV/K。其电极反应为：

$$2H_2SO_3+2H^++4e \longrightarrow S_2O_3^{2-}+3H_2O$$

氧化还原电对 $SO_3^{2-}/S_2O_3^{2-}$ 的标准电极电势是−0.58V，温度系数为−1.145mV/K。其电极反应为：

$$2SO_3^{2-}+3H_2O+4e \longrightarrow S_2O_3^{2-}+6OH^-$$

氧化还原电对 $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$ 的标准电极电势是+0.08V，温度系数为−1.11mV/K。其电极反应为[9]：

$$S_4O_6^{2-}+2e \longrightarrow 2S_2O_3^{2-}$$

当硫代硫酸根离子被氧化时，主产物是连四硫酸根离子 $S_4O_6^{2-}$，其副产物在酸性溶液中是 HSO_3^{2-}，在碱性溶液中是 $S_3O_6^{2-}$。用汞或铂电极进行电解还原则产生等量的硫离子和亚硫酸根离子。

$$S_2O_3^{2-}+2e \longrightarrow S^{2-}+SO_3^{2-}$$

3.2. 化学通性

铵、碱金属和碱土金属的硫代硫酸盐可溶于水。它们的中性或弱碱性溶液较稳定，在酸性溶液中加入亚硫酸根离子可提高稳定性，相信与下述反应有关。

$$S_2O_3^{2-}+H^+ \longrightarrow HSO_3^-+S$$

痕量的砷、锑或锡盐催化硫代硫酸盐转化成连多硫酸盐。

在酸性溶液中，温和的氧化剂如过氧化氢，可将硫代

硫酸根离子氧化成连三和连四硫酸根离子[10]。

$$3S_2O_3^{2-}+4H_2O_2 \longrightarrow 2S_3O_6^{2-}+2OH^-+3H_2O$$
$$2S_2O_3^{2-}+H_2O_2 \longrightarrow S_4O_6^{2-}+2OH^-$$

在中性和弱酸性溶液中碘能定量地将硫代硫酸根氧化为连四硫酸根。

$$2S_2O_3^{2-}+I_2 \longrightarrow S_4O_6^{2-}+2I^-$$

这个反应是应用范围广阔的碘容量分析法的基础。

强氧化剂如氯、溴、高锰酸盐、铬酸盐、次氯酸盐、次溴酸盐、次碘酸盐及碱性过氧化氢溶液，可将硫代硫酸根离子直接氧化成硫酸根离子。

$$S_2O_3^{2-}+2OH^-+4H_2O_2 \longrightarrow 2SO_4^{2-}+5H_2O$$
$$S_2O_3^{2-}+2OH^-+4ClO^- \longrightarrow 2SO_4^{2-}+4Cl^-+H_2O$$

酸性过氧化氢溶液，如果有痕量 Fe^{2+} 存在，也能将硫代硫酸根离子氧化成硫酸根离子。

$$S_2O_4^{2-}+3H_2O_2 \xrightarrow{Fe^{2+}} 2SO_4^{2-}+2H^++2H_2O$$

金属铜、锌和铝可将硫代硫酸盐还原为硫化物和亚硫酸盐，与电解还原的产物相同。

$$S_2O_3^{2-}+2Cu \longrightarrow Cu_2S+SO_3^{2-}$$

此处铜的氧化值为+1，说明 Cu 与 $S_2O_3^{2-}$ 反应会生成硫化亚铜。CN^- 可将 $S_2O_3^{2-}$ 还原为 SO_3^{2-}。利用这个反应，硫代硫酸盐可作为氰化物中毒的解毒剂。

$$S_2O_3^{2-}+CN^- \longrightarrow SO_3^{2-}+SCN^-$$

硫代硫酸根离子有适中的配位能力，与 Ag^+ 能生成稳定的 $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ 和 $[Ag(S_2O_3)_3]^{5-}$ 配离子。照相技术上就利用此反应将底片上未感光的 AgBr 配位溶解掉。

$$2S_2O_3^{2-}+AgBr \longrightarrow [Ag(S_2O_3)_2]^{3-}+Br^-$$

铅也能生成二配位或三配位的硫代硫酸根配合物[11]，汞与硫代硫酸钾 [10294-66-3] 能生成四配位的配合物。

$$PbS_2O_3+S_2O_3^{2-} \longrightarrow [Pb(S_2O_3)_2]^{2-}$$
$$[Pb(S_2O_3)_2]^{2-}+S_2O_3^{2-} \longrightarrow [Pb(S_2O_3)_3]^{4-}$$
$$HgO+4K_2S_2O_3+H_2O \longrightarrow K_6[Hg(S_2O_3)_4]+2KOH$$

在0～60%的丙酮溶液中用电位法证实能生成混合配合物 $[Ag(SCN)(S_2O_3)]^{2-}$ 和 $[Ag(SCN)_2(S_2O_3)]^{3-}$[12]。

重金属如铜、铅、银等的硫代硫酸盐在加热时能分解为硫化物，因此碱金属硫代硫酸盐可作沉淀重金属硫化物的沉淀剂。

3.3. 腐蚀性

铜基合金由于铜与硫代硫酸根离子能反应生成硫化亚铜，故被硫代硫酸铵 [7783-18-8] 和硫代硫酸钠严重腐蚀，100℃时年腐蚀速率超过 10kg/m²[13,14]。高硅铸铁在100℃时的年腐蚀速率小于 4.4kg/m²，奥氏体型不锈钢在100℃时的年腐蚀速率则小于 0.4kg/m²，后者是制备硫代硫酸盐工艺中所用泵、管道、反应器和贮槽的首选结构材料。当硫代硫酸盐与连多硫酸 $H_2S_nO_6$ ($n=2\sim5$) 之间存在反应平衡时，应考虑硫代硫酸盐引起铬镍不锈钢金属应力腐蚀破坏的可能性[15]。

4. 硫代硫酸钠

4.1. 性质

五水硫代硫酸钠 [10102-17-7] $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$，俗称海波或大苏打。分子量 248.17，为无色透明单斜晶体，无臭，有清凉带苦的味道。在33℃以上的干燥空气中易风化，在潮湿空气中微潮解。密度 (17℃) 1.729kg/m³。其重要物理性质见表1。五水硫代硫酸钠迅速加热至48℃，则溶解在自身的的结晶水中。100℃失去全部结晶水，灼烧即分解为硫化钠和硫酸钠。微溶于乙醇。有还原作用。

表1　五水硫代硫酸钠的重要物理性质

性　质	数　值	参考文献
溶解热 (25℃)，J/g	−187	[16]
标准生成焓，kJ/mol	−2645.59	[17]
标准生成自由能，kJ/mol	−2230.07	[17]
标准熵，J/(K·mol)	372.38	[17]
比热容(固体)，J/(g·K)	1.84	[18]
水溶液相对密度 d_{20}^{20}		[19]
4.71% (重量，下同)	1.0231	
10.99%	1.0568	
15.70%	1.0827	
25.11%	1.1365	
40.81%	1.2328	
50.23%	1.2950	
62.79%	1.3827	
水中溶解度，$Na_2S_2O_3$% (重量)		[20]
0℃	34.4	
20℃	41.2	
40℃	50.6	
60℃	67.4	
80.5℃	71.3	
100℃	72.5	

无水硫代硫酸钠 [7783-18-8] 也可以从72%（重量）的硫代硫酸钠水溶液中在高于75℃时析出，系白色粉末，无臭、味咸，密度（25℃）1.667kg/m³，易溶于水。空气中潮解。它水合时，温度的升高幅度大，可作化学贮能物[21]。

由 $Na_2S_2O_3$ 和水的平衡相图（见图2）可知，在48℃以下，五水硫代硫酸钠最稳定。硫代硫酸钠在无晶种存在时易形成过冷液体，图2中的虚线即表明这种倾向。如果结晶点处于虚线以下，则从过冷溶液中析出的是二水合物 [36989-90-9]。有报道一水合物 [55755-19-6] 和七水合物 [36989-91-0] 也存在[22]。

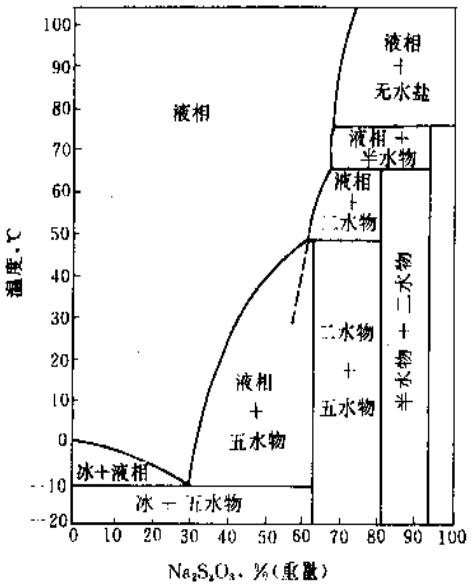


图2 $Na_2S_2O_3$ 和 H_2O 的平衡相图[22]
（虚线表示二水合物晶相的延伸）

由于硫代硫酸是强酸，因此硫代硫酸钠水溶液呈中性。它的贮存稳定性较差，会因吸收空气中 CO_2 使溶液pH值降低而逐渐分解成亚硫酸盐和硫，使溶液变混浊。在碘量法分析中，硫代硫酸钠滴定液要贮存在暗处，并定期标定。其酸性溶液稳定性更差。碱性溶液稳定性稍好。可以用加少量亚硫酸钠、碳酸钠或氢氧化钠以增高溶液的pH值，从而增大其稳定性，但当空气存在时，会分解为硫酸盐和硫化物。戊醇（1%）、氯仿（0.1%）、硼砂（0.05%）或苯甲酸钠（0.1%）可阻滞硫代硫酸钠的氧化[23]。

4.2. 生产方法

工业制备硫代硫酸钠主要采用三种方法，即亚硫酸钠法、硫化碱法和砷碱法净化气体副产法[24]。亚硫酸钠法是将由硫黄燃烧生成的二氧化硫与纯碱溶液作用，生成亚硫酸钠，再加入硫黄沸腾反应，经过滤、浓缩、结晶而得。其反应式如下：

$$Na_2CO_3+SO_2 \longrightarrow Na_2SO_3+CO_2$$
$$Na_2SO_3+S+5H_2O \longrightarrow Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$$

此法的第一步与生产亚硫酸钠的工艺相同，且吸收反应较简单。第二步反应要控制好吸硫反应和结晶条件，选好晶种是得到外观和质量都很好的产品的关键[25]。为了加速 Na_2SO_3 与S的反应并提高硫代硫酸钠的产率，可以在液相吸硫反应阶段添加过量S，加入 Na_2S 或滴加能润湿硫粉表面的阳离子表面活性剂（如十二烷基吡啶溴）[26]。也可以采用在270℃、通空气的条件下，加热S和 Na_2CO_3 混合物的固相制备方法[27]。硫代硫酸钠的生产流程示意图见图3。

硫化碱法是利用硫化碱蒸发残渣、硫化钡废水中的碳酸钠和硫黄废气中的二氧化硫反应，经吸硫、蒸发、结晶等步骤制得硫代硫酸钠。

$$2Na_2S+Na_2CO_3+4SO_2 \longrightarrow 3Na_2S_2O_3+CO_2$$

砷碱法净化气体副产法是将含有 $Na_2S_2O_3$ 的焦炉煤气砷碱法脱硫过程的下脚料，经吸滤、浓缩、结晶后制得。

80℃下干燥五水硫代硫酸钠可得无水硫代硫酸钠，温度高于220℃分解。

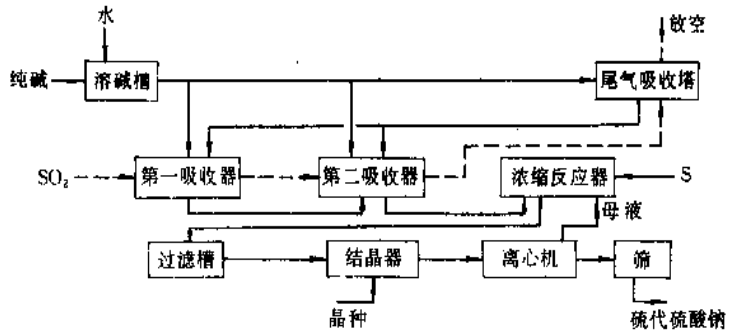


图3 硫代硫酸钠生产流程示意图

4.3. 产品规格

中国化学工业部颁布的五水硫代硫酸钠工业品标准见表 2[28]。

表 2　五水硫代硫酸钠标准

指标名称	规格	
	一级品	二级品
硫代硫酸钠($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$),% ≥	99.0	98.0
水不溶物,% ≤	0.01	0.03
硫化物(以 S 计),% ≤	0.001	0.003
铁(Fe),% ≤	0.001	0.003
水溶液反应	符合试验	符合试验
粒度,粒/g	50 粒以下	

试剂级和照相级硫代硫酸钠可以用重结晶法由工业品制得,也可以用试剂级的原料直接合成。用试剂级七水合亚硫酸钠与粉碎的棒状硫煮沸 2h,经浓缩、结晶后即得五水硫代硫酸钠[29]。也可将升华硫粉在氢氧化钠溶液中煮 2h,滤去未溶解的硫,将得到的多硫化钠溶液与亚硫酸氢钠溶液反应,待硫化物除尽后,过滤、浓缩、结晶也可制成纯净的五水硫代硫酸钠[30]。硫代硫酸钠所含的游离水对其稳定性有影响,如果用无水乙醇和乙醚顺序洗涤并静置干燥,则 $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ 的含量可达 99.99%,放置 5 年后,其纯度仍在 99.90～99.94% 之间。

试剂级硫代硫酸钠的中国标准见表 3。

表 3　试剂级五水硫代硫酸钠标准[31]

指标名称	规格		
	优级纯	分析纯	化学纯
硫代硫酸钠($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$),% ≥	99.5	99.0	98.5
pH(50g/L 溶液,25℃)	6.0～7.5	6.0～7.5	6.0～7.5
澄清度试验	合格	合格	合格
水不溶物,% ≤	0.002	0.005	0.01
氯化物(Cl),% ≤	0.02	0.02	
硫酸盐及亚硫酸盐(以 SO_4 计),% ≤	0.04	0.05	0.1
硫化物(S),% ≤	0.0001	0.00025	0.0005
总氮量(N),% ≤	0.002	0.005	
钾(K),% ≤	0.001		
镁(Mg),% ≤	0.001	0.001	
钙(Ca),% ≤	0.003	0.003	0.005
铁(Fe),% ≤	0.0005	0.0005	0.001
重金属(以 Pb 计),% ≤	0.0005	0.0005	0.001

4.4. 经济概况

从 60 年代到 80 年代,美国硫代硫酸钠的生产能力和产量呈逐年下降的趋势。以五水硫代硫酸钠计,1960 年生产能力为 40kt,实际生产 30kt;但到 1981 年则分别下降到 30kt 和 16kt。由于原料、能源和劳动力费用的上涨,销售价格在 20 年内增长了近四倍[32]。美国硫代硫酸钠产量占世界产量的一大半。中国 1994 年工业级五水硫代硫酸钠价格约为 1500 元/t。

4.5. 分析方法

4.5.1. 定性分析

向硫代硫酸钠水溶液中加盐酸可出现白色并逐渐转黄的硫沉淀,同时放出有刺鼻臭味的二氧化硫。向硫代硫酸钠水溶液中加三氯化铁会出现随即消失的黑紫色。将含硫代硫酸根离子的中性或弱碱性溶液与二硝酸化三乙二胺 (en) 合镍 (Ⅱ) 溶液混合,由于发生下列反应而生成晶状的紫色沉淀。

$$S_2O_3^{2-} + [Ni(en)_3]^{2+} = [Ni(en)_3]S_2O_3$$

亚硫酸根、硫酸根、连四硫酸根和硫氰酸根离子皆不干扰,但硫化氢和硫化铵都能分解 $[Ni(en)_3](NO_3)_2$,并产生硫化镍黑色沉淀。此法的界限稀度为 1∶25000。在表玻璃上将一滴硫代硫酸钠溶液与一滴碘-叠氮化钠溶液混合,如果随即产生气泡,则表明溶液中含有硫代硫酸根离子。界限稀度为 1∶330000[33]。

4.5.2. 定量分析

直接定量测定法为:称取 1g 样品,溶于 70ml 无二氧化碳的水中,用 0.1mol/L 碘标准溶液滴定,临近终点时加 3ml 淀粉溶液(10g/L),继续滴定至溶液呈蓝色[31]。

间接定量测定法为:用溴水将硫代硫酸根离子氧化为硫酸根离子,用甲酸除去过剩的溴,加标准硫酸铅溶液从 30% 乙醇溶液中将硫酸根离子沉淀为硫酸铅。所得滤液加 pH=5 的乙酸盐缓冲溶液,以二甲酚橙为指示剂,用 EDTA 标准溶液滴定至滤液由红紫色变为黄色[34]。

4.6. 毒　性

无水硫代硫酸钠对小鼠的半数致死剂量为 LD_{50}=7.5g/kg。世界各国均不将它列为有毒物质,美国联邦食品、药物和化妆品管理局批准它可作食品添加剂。中国药典将它列为解毒药,可用于解救氰化物中毒,亦可用于砷、汞、铅、铋等中毒的解救。静脉注射过快会引起血压下降[35]。

4.7. 用　途

五水硫代硫酸钠广泛用作照相工业的定影剂。无水

硫代硫酸钠用于定影液套药中，为粉末状包装。目前，在高温快速定影过程中已被定影速率更快的硫代硫酸铵所代替。硫代硫酸根定影的化学基础是：

$$mAg^+ + nS_2O_3^{2-} = [Ag_m(S_2O_3)_n]^{(2n-m)}$$

已经确定两种配合物 $Na[Ag(S_2O_3)_2]\cdot H_2O$ 和 $Na_5[Ag_3(S_2O_3)_4]\cdot 2H_2O$。相信还存在含银量更低的配合物，因为在定影液中当含银量远低于上述配合物的溶解度时已有沉淀析出。硫代硫酸钠或它与金的配合物 $Na_3[Au(S_2O_3)_2]\cdot 2H_2O$ 还用于卤化银照相技术中的硫增感或硫加金增感，分别生成 Ag_2S 或者 AgAuS 和 Ag_3AuS_2[36]。

在造纸和纺织工业中硫代硫酸钠用于还原残留的氯漂白剂；在酸性溶液中它放出 SO_2，用以漂白羊毛，在毛纺工业中用作染毛织物的硫染剂；染料工业用作靛蓝染料的防白剂和缩聚翠蓝固色剂；医药工业用作生产呋喃硫胺药的稳定剂和用于制造解毒剂；轻工工业用于制造洗涤剂和褪色剂；制革工业用作红矾钠还原剂和皮革鞣制剂；采矿工业用于从矿石萃取银；农药工业用于制造高效低毒农药福美双；有机化工工业用作精制蒽醌磺酸和生产 ABS 单体中的还原剂以及生产环氧树脂的催化剂；三废治理中用于处理含氰化钠废水；分析化学中用于色层分析、点滴分析、容量分析、测定血钠、制备双糖。此外还用于电镀和饮水净化等[37]。从矿石中提取金的工艺也在研究中[38,39]。

在自然界里，硫代硫酸钠对光合细菌的光合作用有重要意义。光合细菌如紫硫菌利用 $Na_2S_2O_3$（或 H_2S）代替水作为光合反应的还原剂。

5. 硫代硫酸铵

5.1. 性 质

硫代硫酸铵 [7783-18-8] $(NH_4)_2S_2O_3$，又名铵海波，分子量 148.21，它的稳定性不如 $Na_2S_2O_3$，一般以 60% 水溶液出售。若与 20% 硫代硫酸钠细密混合，能大大提高它的稳定性[40]。

硫代硫酸铵是单斜晶系结晶体，不存在水合物，密度 1.679g/ml[41]，溶于水，微溶于丙酮，不溶于乙醚、乙醇。易潮解。加热到 150℃，因亚硫酸铵升华而大量分解[42]。

$$(NH_4)_2S_2O_3 = (NH_4)_2SO_3 + S$$

硫代硫酸铵在水中溶解度很大，且随温度变化小。

硫代硫酸铵在溶解卤化银时，因有铵离子协助，其反应速度比硫代硫酸钠快，在快速定影中已逐渐取代硫代硫酸钠的地位。

5.2. 生产方法

硫代硫酸铵的生产主要采用碳酸氢铵法[43]。即用碳酸氢铵水溶液吸收二氧化硫，再用氨水中和，过滤除去杂质。滤液加入硫黄反应，然后经过滤、氨水中和、蒸发、结晶而得。

$$2(NH_4)HCO_3 + SO_2 + H_2O = (NH_4)_2SO_3 + 2H_2O + 2CO_2$$
$$(NH_4)_2SO_3 + S = (NH_4)_2S_2O_3$$

反应中多余的硫需过滤除去，如用活性炭滤层，同时还能脱色。为取得无水结晶形状的硫代硫酸铵，蒸发浓缩时要有过量氨存在，同样干燥操作也要在氨气流中于低温下进行。杂质主要是硫酸铵。

制备硫代硫酸铵的工艺流程示意图见图 4。

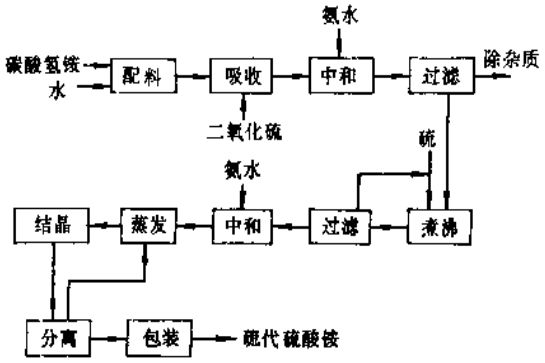


图 4 硫代硫酸铵工艺流程示意图

5.3. 产品规格

中国目前尚无国家标准。硫代硫酸铵的工业标准和试剂标准分别示于表 4 和表 5[44]。

表 4 硫代硫酸铵工业标准（津 Q/HG 1-2416—85）

指标名称	指标
硫代硫酸铵，%	95～98
硫酸铵，%	1～2
亚硫酸铵，%	无或微量
水分，%	1～2

表 5 试剂级硫代硫酸铵标准（京 Q/HG 10-1537—80）

指标名称	规格	
	分析纯	化学纯
硫代硫酸铵，% ≥	99.0	96.0
杂质最高含量，%		
水不溶物	0.01	0.015
灼烧残渣	0.01	0.015
硫化物(S)	0.0005	0.001
硫酸盐及亚硫酸盐(以 SO_4 计)	0.3	0.6
钙(Ca)	0.005	0.01

5.4. 经济概况

1981年美国硫代硫酸铵的生产能力为200kt/a，实际生产约90kt，多以溶液形式销售。无水硫代硫酸铵价格比五水硫代硫酸钠价格一般高约两倍。1994年中国无水硫代硫酸铵售价约为4500元/t。

5.5. 分析方法

类似于硫代硫酸钠。

5.6. 毒 性

硫代硫酸铵的毒性与硫代硫酸钠相近，但由于铵离子的存在，不作食品添加剂和氰化物及重金属离子的解救剂。

5.7. 用 途

硫代硫酸铵可用于照相底片的快速定影中，用它配制的定影液使用寿命长，能溶解比同浓度硫代硫酸钠更多的卤化银，但是当定影液中银浓度高时，会在底片的乳剂中产生乳白色的沉淀，进一步定影则被溶解。该沉淀的组成是$(NH_4)_4Ag_3(S_2O_3)_3Br$，其相应的碘化物也是微溶的。当定影液的pH值较低并有空气存在时，应防止细小的银粒被硫代硫酸铵侵蚀，影响相片的层次感[40]。

硫代硫酸铵的另一个主要用途是作农用肥料，它既含氮，又含硫，可与其他氮肥混用。农用级硫代硫酸铵多为三废处理的副产物，例如可用H_2S与氨水在低于45℃下反应1h，再加SO_2进一步反应，用活性炭过滤即得[45]。

硫代硫酸铵的其他用途有：电镀工业中是镀银浴的主要成分；医药上用作杀菌剂；也可用作金属表面的清净剂、化学反应的的还原剂或分析试剂。

由于硫代硫酸铵的价格比同规格的硫代硫酸钠价格要高两倍，在仅利用硫代硫酸根离子的反应性的场合，一般不使用硫代硫酸铵。

6. 其他硫代硫酸盐

硫代硫酸根离子还能与其他金属离子形成多种硫代硫酸盐，但应用范围有限，除硫代硫酸钙外，几乎均无工业化生产。

铊、银、铅、钡等重金属离子的硫代硫酸盐难溶于水，碱和碱土金属离子的硫代硫酸盐易溶于水。其中硫代硫酸银和硫代硫酸铅为无水合物，硫代硫酸镁有无水合物[13446-30-5]和六水合物[10124-53-5]，其余硫代硫酸盐均为水合物。易溶盐的水溶液在低温和无空气存在时一般是稳定的，也可以加硫代硫酸钠以提高其稳定性，实际上此时形成了硫代硫酸根的配合物。

由于硫代硫酸根离子的还原性和某些金属硫化物的小溶度积常数，致使有些金属离子的硫代硫酸盐很不稳定。例如Fe^{3+}和Cu^{2+}可被$S_2O_3^{2-}$还原为Fe^{2+}和Cu^{+}（Fe^{3+}的这种性质可用来定性鉴定$S_2O_3^{2-}$），而汞和银的硫代硫酸盐因HgS和Ag_2S的溶度积常数非常小而分解为相应的硫化物。用硫代硫酸钠使底片硫增感的技术中就利用了硫代硫酸银的这个性质。

六水硫代硫酸钙$CaS_2O_3 \cdot 6H_2O$[10035-02-6]是三斜晶系结晶体，密度（16℃）1.872kg/m³，80℃下分解，故加热得不到无水合物，在较低温度下脱水可得一水合物[15091-91-5]。

硫代硫酸钙可作混凝土添加剂，工业上可用下列方法制备[46]：

$$2CaS_5+3O_2 \longrightarrow 2CaS_2O_3+6S$$
$$2CaS_2+3O_2 \longrightarrow 2CaS_2O_3$$

硫代硫酸钙[10124-41-1]的溶解度随温度升高明显增大。

7. 硫代硫酸根配合物和有机硫代硫酸盐

7.1. 硫代硫酸根配合物

二硫代硫酸根合金（I）酸三钠的二水合物[19153-98-1]，$Na_3[Au(S_2O_3)_2] \cdot 2H_2O$，可用于底片的硫加金增感技术，其制备方法为将氯金酸钠水溶液缓慢地加入硫代硫酸钠水溶液，保证滴下时产生的红色立即溶解成无色透明溶液，然后加10倍量的乙醇使白色针状的金硫代硫酸根配合物析出，将析出的沉淀用水溶解后再加乙醇重结晶，即可得到纯品[36]。金与硫代硫酸根的配合物还可提取硫化物矿（例如黄铜矿）中的金，此时因硫与氰化钠反应，而使通用的氰化物提金法失效。用硫代硫酸钠浸取含硫矿石，将微粒状、处于硫化物夹层中的自然金氧化生成一价金的可溶性硫代硫酸根配合物，再以镍粉为催化剂进行加压氢还原，可回收含量达60%的粗金[47]。

银的硫代硫酸根配合物在低价硫的含氧酸盐存在下较稳定，不分解为硫化银。如用亚硫酸盐稳定$S_2O_3^{2-}$，则硫代硫酸银配合物可与硫酸镍一起用于电镀中，在被镀工件上形成单一相的银-镍镀层（俗称白金镀层）。一价金的硫代硫酸根配合物也能与镍共镀[48]。银与硫代硫酸根的配合物也可用于切花保鲜。将硫代硫酸铵与氯化银沉淀在水中混合搅拌30min，加焦亚硫酸盐稳定$S_2O_3^{2-}$，并加柠檬酸酸化，即得切花保鲜液，它可使切花的保鲜期延长一倍以上[49]。

7.2. 有机硫代硫酸盐

有机硫代硫酸盐通常用烷基氯和硫代硫酸钠制备[50]。

$$RCl+Na_2S_2O_3 \longrightarrow RSSO_3Na+NaCl$$

烷基硫代硫酸钠的反应主要是S—S键的断裂。当进行酸水解时，生成硫醇和酸式硫酸盐。

$$RCH_2SSO_3Na+H_2O \longrightarrow RCH_2SH+NaHSO_4$$

乙基硫代硫酸钠 $CH_3CH_2SSO_3Na$ [26264-37-9]可用于辐射防护[51]。

8. 环境保护和综合利用

利用生成硫代硫酸盐以固定硫的方法可以改善和消除岩石圈和大气的硫污染。石膏矿中的硫化钙在氨水、CO_2气作用下，于pH＝7.8～8.7时生成碳酸钙和含$(NH_4)_2S_2O_3$，$(NH_4)_2S$和S的水悬浮液，再通空气氧化即转变为可利用的硫[52]。将在80℃下用H_2S加压饱和的35% $Na_2S_2O_3$溶液与含SO_2的废气接触，当用氢氧化钠调pH＝7时，可以结晶、离心分离出晶体$Na_2S_2O_3$，母液再循环使用[53]。为了利用2-萘酚中所含的亚硫酸盐，可用60℃的稀氢氧化钠溶液将它洗出，并与Na_2S和S在加压和加热的条件下反应，回收硫代硫酸钠[54]。此外，利用硫代硫酸盐的还原性，可以处理含氯化钠的废水；作纺织和造纸工业的脱氯剂；在皮革鞣制中用作红矾钠的还原剂，以将致癌的六价铬还原为三价铬；以及作工艺尾气中氯的中和剂等。

参考文献

[1] Schmidt, M. Talsky, G., *Angew. Chem.*, **70**, 312(1958).

[2] 姚凤仪、郭德威、桂明德著，《无机化学丛书·第五卷·氧、硫、硒分族》，208～209页，科学出版社，北京，1990年。

[3] Page, F. M., *J. Chem. Soc.*, 1719(1953).

[4] Moeller, T., "Inorganic Chemistry", p. 543, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1959.

[5] Taylor, P. G. Beevers, C. A., *Acta Crist.*, **5**, 341(1952).

[6] Monojlovic-Muir, L., *Acta Crystallogr. Sect. B*, 135 (1975).

[7] 潘承璜、赵良仲编著，《电子能谱基础》，216～217页，科学出版社，北京，1981年。

[8] 印永嘉主编，《大学化学手册》，824页，山东科学技术出版社，济南，1985年。

[9] 同[8]，889～890页。

[10] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 22, p. 977, 1983.

[11] Форман, Г. М., Жур. Физ. Хим. **44**, 2066(1970).

[12] Тугоянани, К. Н., Жур. Неорл. Хим., **27**(6), 1450～1454 (1982).

[13] "Metals Section, Corrosion Data Survey", 5th ed., p. 172, National Association of Corrosion Engineers, Houston, 1974.

[14] 左景伊编，《腐蚀数据手册》，339页，化学工业出版社，北京，1982年。

[15] 国家医药管理局上海医药设计院编，《化工工艺设计手册·下册》，第一版(修订)，379页，化学工业出版社，北京，1989年。

[16] "Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie", 4., Aufl., S. 1168, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstrasse, 1966.

[17] Weast, R. C. Lide, D. R., "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 70th ed., p. D-85, CRC Press, Inc., Florida, 1989～1990.

[18] 同[16]，S. 1166.

[19] 同[17]，p. D-262.

[20] 段长强等编，《现代化学试剂手册·第一分册·通用试剂》，181页，化学工业出版社，北京，1986年。

[21] Wojtas, R., *Gospod. Paliwami Energ.*, **37**(10～12), 16～18(1989); *CA*, **112**, 238154j(1990).

[22] 同[10]，p. 978.

[23] 同[10]，p. 980.

[24] 化学工业部天津化工研究院等编，《化工产品手册·无机化工产品》，463～465页，化学工业出版社，北京，1988年。

[25] 叶树滋，硫酸工业，(5)，3～12(1993)。

[26] Kaczmarek, T., *Preem. Chem.*, **64**(9), 431～434(1985); *CA*, **104**, 71120r(1986).

[27] SU 947034 (1982), Akhmetoo, T. G.; *CA*, **97**, 200287p (1982).

[28] HG 1-210—79(津Q/HG 1-210—79)。

[29] 日本化学会编，安家驹、陈之川译，《无机化合物合成手册·第二卷》，21页，化学工业出版社，北京，1989年。

[30] Карякин, Ю. В.; Ангерев, И. И., "Чистые химические вещества", стр. 289, Издательство《Химия》, Москва, 1974.

[31] GB 637—88.

[32] 同[10]，p. 981.

[33] 同[2]，288页。

[34] 同[2]，289页。

[35] 裏若明、张明国主编，《中国化工医药产品大全·第二卷》，605页，科学出版社，北京，1990年。

[36] 久下謙一，日本写真学会誌，**50**(2)，108((1987)。

[37] 上海市化轻公司第二化工供应部编，《化工产品应用手册·无机化工产品》，237页，上海科学技术出版社，上海，1991年。

[38] 郑大中，化学世界，**35**(10)，509(1994)。

[39] 李素清、许绍权，化学世界，**35**(5)，235(1994)。

[40] 顾培根，影像技术，(4)，31～34(1992)。

[41] Elerman, Y., et al., *J. Appl. Crystallogr.*, **11**(6), 709 (1978).

[42] 同[37]，263页。

[43] 同[24]，459页。

[44] 同[39]，606～607页。

[45] ES 547563 (1986), Fornes, B. J.; *CA*, **107**, 179463f (1987).

[46] 同[2],210页。
[47] US 4913730(1990),Deschenes,G. (Canadian Patents and Development Ltd.);*CA*,**113**,62960y(1990).
[48] PL 139269(1988), Safarzyski,S. et al.;*CA*,**113**,13807v (1990).
[49] JP 02204401 (1990), Tanaka, F.; *CA*, **113**, 208565x (1990).
[50] 同[10],p. 986.
[51] Tulecki,J.,*Ann. Pharm.* (*Poznan*),**13**,139(1978).
[52] US 848055 (1986), (NTIS order No. PAT-APPT-6-848055).
[53] ES 547569(1986),Foret,S. A.;*CA*,**107**,9959e(1987).
[54] SU 1284942(1987),Revenko,L. G.;*CA*,**106**,179043y (1987).

liuhuagong

硫化汞 Mercurie Sulfide

见颜料 1.无机颜料。

liuhuahewu

硫化合物　Sulfur Compounds

王向荣　太原工业大学化工系
陈宏刚　太原工业大学化工系

1.　二元化合物 …… 758
1.1.　硫与氢的化合物 …… 758
1.1.1.　硫化氢 …… 758
1.1.2.　多硫化氢 …… 760
1.2.　硫化钙 …… 761
1.3.　硫与氮的化合物 …… 761
1.3.1.　四硫化四氮 …… 761
1.3.2.　二硫化二氮 …… 761
1.3.3.　聚硫化氮 …… 761
1.4.　二氧化硫 …… 761
1.4.1.　物理性质 …… 761
1.4.2.　化学性质 …… 762
1.4.3.　制造方法 …… 762
1.4.4.　分析方法 …… 763
1.4.5.　毒性和安全 …… 764
1.4.6.　包装与贮运 …… 764
1.4.7.　用途 …… 765
1.5.　硫与氯的化合物 …… 765
1.5.1.　一氯化硫 …… 765
1.5.2.　二氯化硫 …… 766
2.　三元化合物 …… 766
2.1.　硫与铵的化合物 …… 766
2.1.1.　硫化铵 …… 766
2.1.2.　多硫化铵 …… 767
2.2.　羰基硫 …… 767
2.3.　硫、碳、氯的化合物 …… 768
2.3.1.　硫光气 …… 768
2.3.2.　氯化硫基三氯甲烷 …… 768
2.4.　硫、氧、氯化合物 …… 769
2.4.1.　亚硫酰氯 …… 769
2.4.2.　硫酰氯 …… 770
2.4.3.　焦硫酰氯 …… 771
3.　硫的含氧酸及其盐 …… 771
3.1.　亚硫酸钠 …… 771
3.2.　亚硫酸氢钠 …… 772
3.3.　焦亚硫酸钠 …… 772
3.4.　连二亚硫酸钠 …… 773
3.5.　连二亚硫酸锌 …… 773
3.6.　甲醛次硫酸氢钠 …… 773
4.　硫氰酸及其盐 …… 774
4.1.　硫氰酸铵 …… 774
4.2.　硫氰酸钠 …… 774
4.3.　硫氰酸钾 …… 774
5.　其他硫化合物 …… 775
参考文献 …… 775
基本参考文献 …… 778

硫是非常活泼的典型多价态非金属元素，氧化态可从6+价连续变化到2−价，能直接和大多数金属、非金属元素化合形成离子化合物、共价化合物和配位化合物。硫化合物种类繁多，依其中所含元素的多寡可大致分为：二元、三元和多元硫化合物（见图1）。其中有机硫化合物是一类既含碳、氢，又含有硫的物质，也常有氧、氮、卤素存在，在医药、聚合物、含硫染料以及除草剂、杀菌剂和杀虫剂等方面有巨大的工业应用价值。

硫化合物在化学品制造、石油、纺织、冶金、合成洗涤剂、涂料、农用化学品、塑料、橡胶、染料、玻璃、造纸、制革、电镀、水处理等工业部门已广泛应用并发挥着重要作用。

- 硫化合物
  - 二元化合物
    - 氢的硫化物——硫化氢(H_2S)、二硫化氢(H_2S_2)，多硫化氢(H_2S_x，$x=3\sim9$)
    - 碳的硫化物——二硫化碳(CS_2)、一硫化碳(CS)
    - 氮的硫化物——硫化氮(N_4S_4)、二硫化氮(NS_2)、五硫化氮(NS_5)
    - 磷的硫化物——P_4S_3、P_4S_5、P_4S_7、P_4S_{10}
    - 硫的氧化物——SO、S_2O_3、SO_2、SO_3、S_2O_7、SO_4
    - 硫的卤化物——S_2F_2、SF_2、SF_4、SF_6、S_2F_{10}、S_2Cl_2、SCl_2、SCl_4、S_2Br_2
    - 金属硫化物——(正)硫化物 M_2S，多硫化物MS_x(M_1一价金属离子，NH_4^+)
  - 三元化合物
    - 硫的含氧酸——次硫酸(H_2SO_2)、连二亚硫酸($H_2S_2O_4$)、亚硫酸(H_2SO_3)、硫代亚硫酸($H_2S_2O_2$)、焦亚硫酸($H_2S_2O_5$)、硫酸(H_2SO_4)、焦硫酸($H_2S_2O_7$)、硫代硫酸($H_2S_2O_3$)、连二硫酸($H_2S_2O_6$)、连多硫酸($H_2S_xO_6$，$x=3\sim6$)、过一硫酸(H_2SO_5)、过二硫酸($H_2S_2O_8$)
    - 氧硫化碳——COS
    - 酸式金属硫化物——MHS(M_1一价金属离子、NH_4^+)
    - 氧硫化磷——$P_4S_4O_6$
    - 氧硫卤化合物
      - 亚硫酰卤——$SOCl_2$
      - 硫酰卤——SO_2Cl_2、SO_2F_2、SO_2FCl
      - 焦硫酰卤——$S_2O_5Cl_2$
      - 卤代磺酸——$HOSO_2X$(X = F,Cl)
  - 多元化合物
    - 硫氰酸及其盐
    - 有机硫化合物
      - 次磺酸(RSOH)、亚磺酸(RSO_2H)、磺酸(RSO_3H)、硫代磺酸(RS_2O_2H)
      - 亚砜(R_2SO)、砜(R_2SO_2)
      - 磺酰卤 RSO_2X (X = F、Cl、Br)
      - 磺酰胺 RSO_2NH_2
      - 硫醇 RSH　硫酚 ArSH
      - 二硫化物 RSSR′
      - 硫醚 RSR′
      - 硫脲 $H_2N-C(=S)-NH_2$
      - 烃硫基氯 RSCl
      - 硫化烯 $R_2C=CR_2'$ (S)
      - 硫醛 $R-C(=S)-H$
      - 硫酮 $R-C(=S)-R'$
      - 磺酸酯 RSO_2OR'
      - 硫羟酯 $R-C(=O)-SR'$

图1 重要的硫化合物及分类

1. 二元化合物

1.1. 硫与氢的化合物

1.1.1. 硫化氢

硫化氢 [7783-06-4] H_2S，产生于煤、石油、天然气的燃烧和加工过程。火山爆发、硫黄温泉、沼泽、硫酸盐生物降解以及蛋白质的细菌分解是硫化氢气体的天然来源。此外，法国、加拿大、美国、俄罗斯、中国等国家存在有大量的酸气，其中硫化氢浓度范围为16.0～90.0%(重量)[1.1]。随着高硫原油的利用与煤液化技术的发展，由加氢脱硫技术产生的硫化氢将日趋增加。硫化氢在硫的自然循环中起重要作用[1.2]。

（1）物理性质　硫化氢为无色有恶臭（腐蛋臭味）的气体，有毒，其物理和热力学性质见表1。

表1　硫化氢的物理和热力学性质

性　质	数值	性　质	数值
分子量	34.08	自燃温度(空气中)℃	~260
熔点,℃	−85.60		
沸点,℃	−60.75	爆炸限(20℃,空气·中),%(体积)	
熔融热,kJ/mol	2.375		
气化热,kJ/mol	18.67	上限	46
密度(−60℃) g/cm³	0.993	下限	4.3
		蒸气压力,kPa	
临界温度,℃	100.4	−60℃	102.7
临界压力,kPa	9020	−40℃	256.6
临界密度,g/cm³	0.3681	−20℃	546.6
生成自由焓 ΔG kJ/mol	−33.6	0℃	1033
		20℃	1780
生成热 ΔH(25℃) kJ/mol	−20.6	40℃	2859
		60℃	4347
生成熵 S(25℃) J/(mol·K)	205.7	溶解度(101.3kPa,水中),%(重量)	
定压摩尔热容 C_p J/(mol·K)	34.2	0℃	0.710
		10℃	0.530
		20℃	0.398

硫化氢易溶于甲醇、二硫化碳、四氯化碳、丙酮、环丁砜等有机溶剂，在有机胺中溶解度很大，*N*-甲基吡咯啉是它的良好溶剂，常压下20℃时的溶解度为49ml/g[1.3]。在非极性溶剂中溶解度较小。链烷醇胺常用作脱硫化氢的洗涤剂[1.4~1.7]。硫化氢溶于胺生成的盐，受热时易分解，可用于硫的回收（见硫回收）。

液态的硫化氢可溶解大量的无水 $AlCl_3$、$ZnCl_2$、$FeCl_3$、PCl_3、$SiCl_4$ 和 SO_2。液态 H_2S 或加压下的 H_2S 气体可溶解大量的硫[1.8,1.9]。介电常数很低的液态 H_2S 对像 NaCl 这样的离子型盐溶解度很小。

（2）化学性质　H_2S 在常温下稳定，高温下易发生分解反应[1.10,1.11]：

$$2H_2S \rightleftharpoons 2H_2+S_2$$

使用过渡金属催化剂硫化钼、钨和钌分解 H_2S 的工艺研究对石油炼制有实际意义[1.10,1.12]，可以利用丰富的 H_2S 制造生产所需的氢气。

H_2S 可被多种氧化剂氧化（见表2），产物取决于氧化剂的用量和反应条件。其中 H_2S 的燃烧反应是生产硫酸的一种方法。用 SO_2 氧化 H_2S 则是 Claus 硫回收工艺的基础。用水作催化剂，Claus 反应可在更温和的条件下进行[1.13]，但过程很复杂[1.14]。

表2　硫化氢的氧化反应

氧化剂	条　件	含硫的产物
O_2	火焰	SO_2，一些 SO_3
	火焰或炉中，催化剂(Claus 工艺)	S
	硫化氢的水溶液，催化剂	S
H_2O_2	中性，碱性溶液	S，$S_2O_3^{2-}$，SO_4^{2-}
Na_2O_2	干燥，加热	Na_2S，Na_2S_x
O_3	含水	S，H_2SO_4
SO_2	加热，催化剂	S
	水溶液	S，$H_2S_xO_6$
H_2SO_4	浓酸	S，SO_2
HNO_3	含水	H_2SO_4
NO	硅胶催化剂	S
NO_2^-	pH5~7的水溶液	S，NO
	pH8~9的水溶液	S，NH_3
Cl_2	气体，Cl_2 过量	SCl_2
	气体，H_2S 过量	S
	水溶液，Cl_2 过量	H_2SO_4
I_2	水溶液	S（定量）
Fe^{3+}	水溶液	S，FeS

已开发出多种硫回收工艺：采用水溶性喹啉把硫化氢氧化为硫；采用钒酸钠催化剂把硫氧化物氧化为硫，并用空气再生的 Beavon 工艺（见硫回收）；在氢氧化钠溶液中用双氧水氧化 H_2S，用于脱除地热蒸汽、电厂废水和工业废气冷凝液中的 H_2S[1.15]。

气态或液态的无水 H_2S 不显酸性，其水溶液即硫氢酸为弱酸，18℃下一、二级电离常数分别为 9.1×10^{-8}、1.2×10^{-15}。1mol H_2S 与1mol NaOH 反应生成 NaHS；与2molNaOH 反应生成 Na_2S。H_2S 和 Na_2CO_3 反应生成 NaHS 和 $NaHCO_3$，加热时该反应逆转。H_2S 和各种金属氧化物、氢氧化物反应生成硫化物。用氧化铁脱硫具有实际意义[1.4]。

$$Fe_2O_3+3H_2S \longrightarrow Fe_2S_3+3H_2O$$

氧化锌作为一大类优良的转化吸收型脱硫剂，在深度净化脱除 H_2S 的工艺中有广泛的应用[1.16]。

$$ZnO+H_2S \longrightarrow ZnS+H_2O$$

脱除工艺气体中硫化物有干法和湿法两种工艺，所用脱硫剂还有活性炭、沸石分子筛等[1.17]

常温下无水 H_2S 与汞、银、铜等金属不发生反应，但在潮湿的空气中反应进行得很快从而使银、铜失去金属光泽。

$$4Cu(或Ag)+2H_2S \longrightarrow 2Cu_2S(或Ag_2S)+2H_2O$$

H_2S 使多种重金属盐产生硫化物沉淀，是经典定性分析方法的基础。在酸性条件下，与 Hg、Pb、Bi、Cu、Cd、Sb、As、Sn 生成硫化物沉淀；在氨化条件下，与 Co、Ni、Mn、Zn、Fe 生成硫化物沉淀。

向熔融硫中通入 H_2S，可降低其粘度，经红外光谱证实生成了 H_2S_x，其键的平均长度比熔融硫单独存在时短[1.8,1.9]。

H_2S 与链烯反应生成硫醇和硫化物[1.18,1.19]。

$$H_2S + CH_3CH{=}CH_2 \xrightarrow{自由基引发} CH_3CH_2CH_2SH$$

$$H_2S + CH_3CH{=}CH_2 \xrightarrow{酸催化剂} (CH_3)_2CHSH$$

自由基引发时，使用助催化剂如亚磷酸盐可增加转化率[1.20]。链烯带有吸电子取代基时，需用碱催化剂。

$$H_2S + CH_2{=}CHCOOR \xrightarrow{碱} HSCH_2CH_2COOR$$

$$H_2S + 2CH_2{=}CHCOOR \xrightarrow{碱} S(CH_2CH_2COOR)_2$$

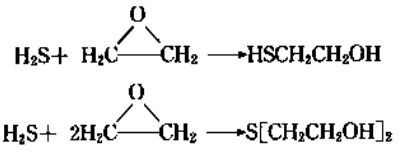
在酸催化下，H_2S 与醇生成硫醇、硫醚，加热时通常用固体酸催化剂。

$$CH_3OH+H_2S \longrightarrow CH_3SH \xrightarrow{CH_3OH} CH_3SCH_3$$

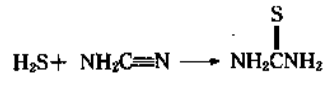
H_2S 与氯代芳香化合物反应生成苯硫酚和二芳基硫[1.21]。

$$H_2S+C_6H_5Cl \longrightarrow HCl+\underset{(主产物)}{C_6H_5SH} + (C_6H_5)_2S$$

H_2S 与环氧衍生物反应生成2-羟基硫醇和二(2-羟烷基)硫，此两个产品均已工业化生产。



在碱性催化剂作用下，H_2S 与腈生成硫代酰胺，工业实例为 H_2S 与氨基腈反应生成硫脲。



(3) 制造方法　在实验室：通常在 Kipp 发生器内，用稀硫酸或盐酸与硫化铁、硫化钙、硫化锌或硫化钠反应制取。少量 H_2S 也可在280～320℃时由硫和石蜡等富氢不挥发脂肪族物质发生化学反应来制取。

由元素直接化合生成 H_2S 已实现大规模生产。在500℃左右 H_2 和硫蒸气在铁铝氧石、硅铝酸盐或钼催化剂作用下反应，可制得高纯度的 H_2S，用于生产 Na_2S 和 NaHS。

现有 H_2S 生产工艺所用原料路线主要有硫黄和重燃料油以及硫黄、甲烷和水蒸气两条；后者反应分两步，即甲烷和硫黄反应先生成 CS_2，再水解后制得 H_2S[1.22]。工业上使用的 H_2S 绝大多数是副产品或从酸性天然气中获得的。

(4) 腐蚀与防护　无水硫化氢对碳钢、铝、铬镍铁合金、钨铬钴合金、304和316不锈钢腐蚀性较小，但能造成高应力硬钢的氢脆，可利用聚四氟乙烯涂层来避免。加热时硫化氢使金属硫化，生成的硫化物对金属并无保护作用。潮湿的硫化氢对碳钢极具腐蚀性，腐蚀速率高达2.5mm/a。

(5) 分析方法　美国全国职业安全与卫生协会(NIOSH) 推荐的大气中 H_2S 的测定方法是将定量空气通入装有 Na_2SO_4 的干燥管脱去水蒸气，用装有分子筛的管收集 H_2S，再加热脱附以气相色谱分析测定。此法的适用范围是15～60mg/m³[1.23]。ISO 推荐的亚甲基蓝分光光度法是[1.23]：用氢氧化镉-聚乙烯醇磷酸铵溶液吸收 H_2S，生成硫化镉胶状沉淀。聚乙烯醇磷酸铵能保护硫化镉胶体，使其隔绝空气和阳光，以减少硫化物的氧化和光分解作用。在硫酸溶液中，硫离子与对氨基二甲基苯胺溶液和三氯化铁溶液作用，生成亚甲基蓝，依颜色深浅用分光光度计测定。该法检出限为0.07μg/10ml (按与吸光度0.01相对应的硫化氢浓度计)，当采样体积为60L 时，最低检出浓度为0.001mg/m³。

实验室的简易测定法为醋酸铅试纸法，遇 H_2S 试纸呈黑色，即生成硫化铅。使用固体传感器连续测定 H_2S 的仪器已经问世[1.24]。

(6) 毒性和安全　H_2S 具有极强的急性毒性。空气中浓度为140mg/m³时，会引起结膜炎和角膜炎，当浓度大约为280mg/m³时会造成昏迷、呼吸瘫痪甚至死亡。低浓度 H_2S 引起的症状有头痛、呕吐、失眠、乏力、眼睛和粘膜发炎。

(7) 用途　多数以副产品形式回收的 H_2S 采用 Claus 工艺转化为硫或硫酸。硫化氢可用于制造多种无机硫化物诸如硫化钠、硫氢化钠等，进而用作制造染料、橡胶制品、杀虫剂、塑料助剂、皮革和药物的原料。牛皮纸制浆大量需要 NaS 和 NaHS。在有机合成中 H_2S 的重要用途是制取硫醇。在冶金工业中 H_2S 用来从 Ni-Co 矿的浸取液中沉淀 CuS，从红土的硫酸浸取液中沉淀硫化镍和硫化钴[1.25]。在核工业中用 H_2S 可生产重水。

1.1.2. 多硫化氢[1.26,1.27]

多硫化氢又称硫烷，H_2S_x，其本身无工业价值。常压下 H_2S_2 沸点为70.7℃，H_2S_3 在0.3kPa 下沸点为69℃。在13MPa 下分馏法可制得更高级的多硫化氢，均不稳定。即使在痕量碱存在下，多硫化氢也极不稳定，必须贮存在用热盐酸处理过的玻璃或石英容器中。与对应的单硫化物反应生成多硫化钠和多硫化钙已经工业化。Na_2S_4 以

40%（重量）水溶液出售，用于制革的脱毛剂、矿石浮选剂和制备硫化染料和金属硫化物的涂饰剂。高级多硫化氢是在加压下硫和硫化氢在酸性气井中形成的，分解时会引起矿井的堵塞[1.28]。在Claus硫回收工艺中由于高级多硫化氢的生成导致痕量H_2S在硫黄中的滞留[1.5]；H_2S_x和H_2S的定量分析需催化剂（如PbS），以加速H_2S_x的降解[1.29]。

1.2. 硫化钙

硫化钙[20548-54-3] CaS，分子量72.14，黄白色无味不透明的立方形固体，密度为2.18g/cm³（15℃），溶于酸而难溶于水。当有少量水存在时，按下式分解：

$$2CaS+2H_2O \longrightarrow Ca(HS)_2+Ca(OH)_2$$

与空气中的水分和二氧化碳作用时，逐渐分解成多硫化钙CaS_x和H_2S。

CaS的实验室制法有二种[1.30]。其一为硫酸钙的一氧化碳还原法。将试剂$CaSO_4$缓慢加热至800℃，维持2.5～3h，然后冷却到200℃，通入足量CO（置换去空气），再于1000～1050℃继续加热2.5～3h，然后冷却至600℃，停止通气；冷却后得到纯度约为0%的CaS，杂质主要有CaO和$CaSO_4$。第二种制法为，减压900℃时，$CaSO_4$与1:1的H_2、H_2S混合气流反应2h，当水蒸气不再逸出时，再在H_2气流下加热30min，并在原气氛中冷却。此法所得CaS为纯品。

CaS用于制造发光漆和硫脲，并可用作脱毛剂[1.31]。

1.3. 硫与氮的化合物

这类化合物目前尚无工业应用。但聚合硫化氮所具有的导电性能已引起人们的极大兴趣[1.32,1.33,1.28]。

1.3.1. 四硫化四氮

四硫化四氮[28950-34-7] N_4S_4，也叫硫化氮，分子量184.27，亮橙色固体结晶，熔点178℃，在减压和较高温度时升华，有爆炸性，具有摇篮式结构。它溶于二硫化碳、苯、乙醇、液氨和四氯化碳，在水中缓慢分解。300℃真空热解生成二硫化二氮。与氯气反应生成$N_4S_4Cl_4$。

N_4S_4的合成方法是把氯气通入S_2Cl_2的四氯化碳溶液中，再用干燥的NH_3处理。该法有爆炸危险；也可在−11.5℃或此温度以上用硫和液氨反应制得。

$$10S+16NH_3 \longrightarrow N_4S_4+6(NH_4)_2S$$

1.3.2. 二硫化二氮

二硫化二氮[25474-92-4] N_2S_2，分子量92.13，无色液体。于20℃下保存时逐渐聚合生成聚噻唑$(NS)_x$。

1.3.3. 聚硫化氮

聚硫化氮[56422-03-8] $(NS)_x$，也称作聚噻唑，有金属光泽的青铜色结晶，其导电性具有各向异性，沿结晶轴方向为最大。温度接近0K（<0.26K）时可观察到超导性质。

1.4. 二氧化硫

1.4.1. 物理性质

二氧化硫[7446-09-5] SO_2，无色有刺激性臭味的气体，有毒，不自燃也不助燃，易液化。常用的物理和热力学性质见表3[1.34]。

表3 SO_2的物理和热力学性质

性质	数值
分子量	64.06
熔点，℃	−72.7
沸点，℃	−10.02
熔融热，kJ/mol	7.40
蒸发热（−10.0℃），kJ/mol	24.92
密度（液体，−20℃），g/cm³	1.50
临界温度，℃	157.6
临界压力，kPa	7911
临界体积，cm³/g	122.0
生成自由焓ΔG（25℃，气体），kJ/mol	−300.19
生成热ΔH（25℃，气体），kJ/mol	−296.82
定压摩尔热容C_p（25℃，气体），J/（mol·K）	39.9
介电常数（−16.5℃）	17.27
偶极矩（25℃），C·m	3.8×10^{-30}
蒸汽压，kPa	
10℃	230
20℃	330
30℃	460
40℃	630
溶解度（101.3kPa），g/100gH_2O	
0℃	22.971
10℃	16.413
20℃	11.577
30℃	8.247
40℃	5.881

SO_2极易溶于水，20℃下1体积水可溶解36体积SO_2。SO_2水溶液中不存在H_2SO_3，或即使有也含量极微。所谓水合物$H_2SO_3\cdot$约$6H_2O$，实为$SO_2\cdot$约$7H_2O$而不含H_2SO_3。SO_2在水中的平衡为

$$SO_2+xH_2O \rightleftharpoons SO_2\cdot xH_2O$$

$$(SO_2\cdot xH_2O \rightleftharpoons H_2SO_3 \quad k\ll1)$$

$$SO_2\cdot xH_2O \rightleftharpoons HSO_3^-(aq)+H_3O^++(x-2)H_2O$$

“亚硫酸”的离解常数可定义为：

$$k_1=\frac{[HSO_3^-][H^+]}{([\text{溶解的总}SO_2]-[HSO_3^-]-[SO_3^{2-}])}$$

由此可知不存在亚硫酸，但却有亚硫酸氢盐和亚硫酸盐。

液态SO_2是电的不良导体，当溶入一些盐后，电导率显著增大[1.35]。加压下将其从20℃加热至60℃膨胀约为10%。液态SO_2微溶于水，在许多有机溶剂如丙酮、甲酸中溶解度很大。每体积可溶解数百体积SO_2。液体SO_2可作为非水溶剂和反应介质[1.36]。

1.4.2. 化学性质

SO_2与空气混合不燃烧也不爆炸。SO_2在空气、富氧空气中催化氧化为SO_3是接触法制硫酸的基础。常用催化剂为V_2O_5，反应温度为400～700℃（见硫酸和三氧化硫）。将空气中的SO_2氧化为硫酸和硫酸盐对大气污染治理有重要意义。HO、HO_2和CH_3O_2等自由基均可导致SO_2均相氧化，反应速度高达4%/h[1.37]。把SO_2还原为S对硫回收有重要意义[1.38]。Claus工艺是以活性氧化铝为催化剂用H_2S将SO_2还原为S（见硫回收）。此外还有用甲烷气还原SO_2为S的Allied工艺[1.39]与用煤作还原剂的Resox工艺[1.40]。

SO_2是大气中数量最大的有害成分，是造成世界范围内"酸雨"的主要原因，主要排放源为以煤或石油为燃料的发电厂、有色金属冶炼厂和硫酸厂。全年排入大气的SO_2有数百万吨。

用碱溶液吸收SO_2生成亚硫酸盐和亚硫酸氢盐。提高温度和浓度可生成偏亚硫酸盐。亚硫酸钠大量用于造纸。由石灰和氧化镁制得的亚硫酸氢钙和亚硫酸氢镁用于制浆工程。此类反应对治理污染与回收硫有重要意义（见硫回收）。

在不太高的温度下SO_2与饱和烃不反应。在自由基引发或光作用下，SO_2、O_2与链烷烃作用生成磺酸，称磺化氧化反应[1.41]。

$$2C_6H_{14}+2SO_2+O_2\longrightarrow 2C_6H_{13}SO_3H+H_2O$$

SO_2和Cl同时与链烷烃反应生成磺酰氯，称氯磺化反应。

$$C_6H_{14}+SO_2+Cl_2\longrightarrow C_6H_{13}HSO_2Cl+HCl$$

反应产物是异构体的混合物。氯磺化反应用于制造氯磺化聚乙烯，为一种医用热塑性塑料。

在自由基催化下，SO_2与链烯反应生成共聚物，在大多情况下为交替1:1型[1.42,1.43]。

$$SO_2+CH_3CH{=}CH_2\longrightarrow \left(CH(CH_3)-CH_2SO_2\right)_x$$

由于该聚合物的不稳定性，可用作集成电路的光解涂料，某些链烯-SO_2共聚物由于允许O_2和CO_2通过而不致引起血液的凝结，可望用于生物医学[1.44]。

SO_2与二烯烃发生Diels-Alder反应，把SO_2与丁烯生成的初始加成物硫烯通过加氢处理生成环丁砜，它既是一种对芳烃极具选择性的萃取剂，又是一种反应溶剂。SO_2与格利雅试剂反应生成亚磺酸盐。

$$2RMgCl+2SO_2\longrightarrow (RSO_2)_2Mg+MgCl$$

无机亚硫酸盐易于同醛或空间位阻较小的酮反应生成羟基磺酸盐。

$$R_2C{=}O+NaHSO_3\longrightarrow R_2C(OH)SO_3Na$$

在碱催化剂作用下，与带有吸电子取代基团的链烯在自由基引发条件下与其他烯烃发生碳-碳双链的加成反应，产物为烷基磺酸盐。亚硫酸氢盐可作为硝基芳香化合物、醌、重氮化合物和二硫化物的还原剂，有时在反应产物中引入磺基[1.45]。

1.4.3. 制造方法

因原料不同，SO_2制造方法有：硫燃烧、硫铁矿与有色金属硫化矿焙烧、石膏的锻烧还原、硫化氢气体燃烧以及SO_2烟气和废气的回收等。大部分SO_2用于生产硫酸，故上述生产过程多数为硫酸生产的原料气工序。

（1）硫铁矿与有色金属硫化矿焙烧　硫铁矿是以黄铁矿（FeS_2）为主的白铁矿（分子式也是FeS_2）与磁硫铁矿（FeS_{x+1}）的总称。焙烧硫铁矿可制得含SO_2气体。含硫30%的硫铁矿已能满足硫酸生产工艺要求。焙烧硫铁矿的主要设备是焙烧炉。工业使用过的焙烧炉有块状炉、机械炉、回转炉、悬浮炉，目前均采用沸腾焙烧炉。含硫量高45%的硫铁矿，其矿渣渣可用炼铁。含硫量高的硫铁矿运输费用低，热能利用高。为保证SO_2气体质量，对原矿中有害杂质砷、氟等有相应限制。

硫铁矿焙烧的主要反应为：

$$4FeS_2+11O_2\longrightarrow 2Fe_2O_3+8SO_2+3415.7kJ$$

当氧过剩量不足时，其反应按下式进行：

$$3FeS+8O_2\longrightarrow Fe_3O_4+6SO_2+2438.2kJ$$

沸腾焙烧温度控制在850～950℃范围，通常炉气含$SO_2$10～14%，炉渣含硫约为0.1～0.5%。以提高硫的烧出率和热利用率为目的，已开发出多种沸腾焙烧炉，反应热的利用通过废热锅炉实现。

经焙烧所得炉气含有粉尘和有害杂质。通常采用稀酸或水洗涤并冷却炉气以除去尘粒，使砷、硒冷凝为固相，并为洗涤液带走。此间所形成的酸雾由电除尘清除。经洗涤的SO_2气体可用于制造硫酸或其他用途。在硫化床操作中若使用O_2取代空气，可制造高浓度SO_2[1.46]。

有色金属冶炼烟气SO_2含量因矿种与冶炼设备不同而异，若使用富氧可使SO_2浓度达13.5%。

（2）硫黄燃烧　将硫黄以液态输入焚硫炉燃烧即得

SO_2，此法较硫铁矿焙烧容易，其反应为：

$$S+O_2 \longrightarrow SO_2+297kJ$$

使用空气焚硫时，理论最高浓度为21%（体积），实际操作可达14～20%（体积）。依SO_2浓度上限，空气中的理论火焰温度为1200～1600℃。完全燃烧时1kg 硫耗氧1kg，需空气3.35m³，反应热4500kJ/kgSO_2。焚硫炉操作关键是保证液态硫的充分雾化，并与空气混合均匀，以使硫充分燃烧。为此制造出多种焚硫炉和液态硫喷枪。焚硫炉通常为卧式圆筒体，钢壳内衬耐火砖，内设挡板或在炉体设二次风分布管。炉子一端为液态硫与空气入口，另一端有SO_2气体出口，通向废热锅炉。液硫喷枪按其作用原理分为喷射型、空气雾化型与旋转杯型。加压雾化喷射炉适于大型化生产。压力达700kPa 的液态硫由喷嘴射入燃烧室，加压鼓入空气，使充分混合燃烧。废热锅炉产生的蒸汽，部分用于熔硫和加压。这种炉具有点火快速、停车和操作方便等优点，生产能力为0.045～36t/h。空气雾化焚硫炉，燃烧室较小，但需更多动力与压缩空气，硫的加工能力为900kgS/h，燃烧室体积可低至0.085m³[1.47]。这种炉生产能力为17～19%（体积）SO_2的高浓度气体，可用于生产液态SO_2。

旋转杯焚硫炉适用于大型化生产。旋转杯使硫产生旋转运动，然后与环形空气流雾化。单个旋转杯硫的加工能力高达39t/h。

（3）石膏锻烧还原　将石膏（或磷石膏）、焦炭和其他辅助材料于回转窑中，在约1400℃煅烧，同时制得含SO_2气体和水泥熟料，反应为：

$$2CaSO_4+C \longrightarrow 2CaO+2SO_2+CO_2-566.2kJ$$

出窑气体中SO_2浓度可达7～10%，生产1t 水泥可制取1t 硫酸。此种工艺由于基建投资大、能耗高而受到限制，世界上只有少数国家采用。

（4）硫化氢燃烧　从天然气或石油中回收的大量H_2S、由焦炉气或煤气化过程亦可回收一定量的H_2S，将其燃烧可获得SO_2气体，其反应式为：

$$H_2S+3/2O_2 \longrightarrow SO_2+H_2O+518kJ$$

SO_2的浓度由原始气体中H_2S的浓度和空气用量所决定。

（5）废硫酸分解　从石油化工和炼油过程回收的废硫酸在870～1260℃高温炉中分解SO_2、H_2O和其他气体，经洗涤、干燥可得SO_2气体。

（6）液体SO_2生产　液体SO_2制造通常需先制得纯SO_2气体，然后经压缩、冷冻将其液化。重要生产方法如下。

a. 哈涅希-希洛特法　此法创始于1884年，以水为吸收剂，（加压）吸收SO_2的溶液用蒸汽将其吸收，再经冷凝、干燥、液化。

b. 氨-硫酸法　此法常用于一次转化的接触法硫酸厂尾气SO_2回收。以氨水为吸收剂，再用硫酸分解吸收液以制取纯SO_2气体。

c. 发烟硫酸法　该法为Stauffer 化学公司开发，是将已有的发烟硫酸或浓硫酸生产装置结合起来生产液体SO_2。其反应为：

$$2SO_3+S \longrightarrow 3SO_2$$

工艺流程图见图2。

约30%（重量）发烟硫酸泵入SO_3蒸发器，随即有SO_3放出。剩余的20%（重量）的发烟硫酸返回发烟硫酸塔。SO_3通入反应器中的液态硫中，产生的SO_2气体通过硫酸塔除去痕量SO_3，然后冷却、净化、压缩、冷凝，送入贮槽。产品液体SO_2纯度可达99.99%。

d. 溶液吸收法　以无机或有机溶液吸收低浓度SO_2气体，然后将溶液加热解吸、再生以制取纯SO_2气体。主要吸收剂有碳酸钠、柠檬酸钠、碱或硫酸铝、有机胺类等。

e. 真空冷凝法　将含SO_2的气体直接冷冻，使其部分冷凝分离，得液体SO_2。未冷凝部分返回硫酸生产系统。

1.4.4. 分析方法

用于生产控制的气体SO_2分析通常为碘量法。气体中所含SO_2通过一定量的碘溶液时被氧化为SO_4^{2-}，其余气体收集于量气管中，待淀粉指示剂的蓝色刚退去，根据碘和余气数量可算出SO_2的含量。

NIOSH 推荐测定空气中SO_2的方法为：一定量的空气由H_2O_2氧化为H_2SO_4，加入异丙醇用稀高氯酸调节pH 值，用钍指示剂，最后以0.005M 高氯酸钡溶液滴定SO_4^{2-}。当溶液由黄或桔黄色变为粉红色时即为终点。此法适用范围是6.6～26.8mg/m³。

四氯汞钾-盐酸副玫瑰苯胺分光光度法是国内外广泛采用的方法，被ISO 定为SO_2的标准方法[1.23]。原理为SO_2被四氯汞钾溶液吸收后，生成稳定的二氯亚硫酸络合物，根据颜色深浅，用分光光度计测定其含量。该法灵敏度高，选择性好，可用于短期采样（20～30min）或长期采样（24h），为世界各国广泛采用。本法的缺点是吸收液毒性大。另一为ISO 推荐的方法是钍试剂分光光度法[1.46,1.49]。

甲醛缓冲溶液吸收-盐酸副玫瑰苯胺分光光度法，原理为大气中SO_2为甲醛缓冲液吸收后，生成稳定的羟甲磺酸加成化合物。在样品溶液中加氢氧化钠使加成物分解，释放出的SO_2与盐酸副玫瑰苯胺作用生成紫红色化合物，根据颜色深浅，由分光光度法测定。此法检出极限为0.20μg/10ml。当用10ml 吸收液采样10L 时，最低检出浓度为0.20mg/m³，当用50ml 吸收液24h 采样300L，取

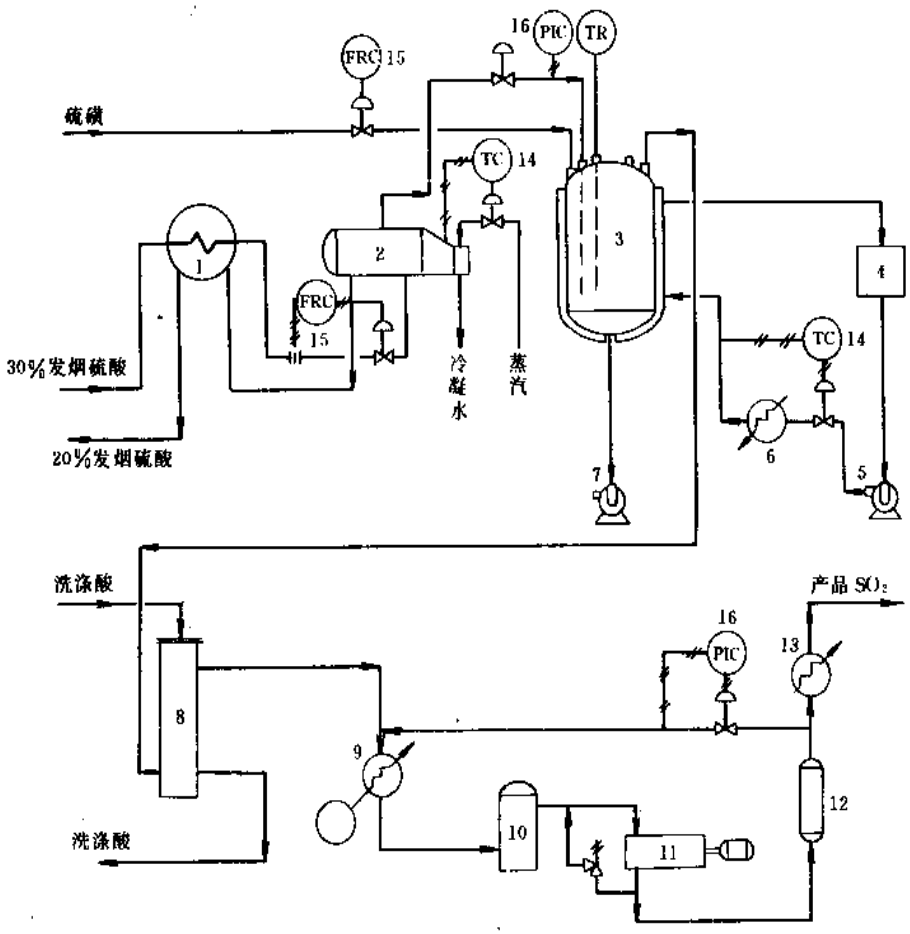


图 2 发烟硫酸制二氧化硫工艺流程图

1—30%发烟硫酸换热器；2—SO_3蒸发器；3—反应器；4—冷却剂缓冲槽；5—冷却剂循环泵；6—冷却剂换热器；7—淤渣和酸泵；8—洗涤塔；9—SO_2冷却器；10—气体净化器；11—SO_2压缩机；12—脉动消除装置；13—冷凝器；14—温度记录仪；15—流量记录控制器；16—压力指示控制仪

出10ml样品溶液测定时，最低检出浓度为0.003mg/m³。此法在中国的实践证明，其精密度、准确度和选择性和检出极限等方面均接近ISO认定的标准方法四氯汞钾-盐酸副玫瑰苯胺分光光度法。环境空气中SO_2浓度的仪器分析法还有：紫外荧光法、库仑滴定法、溶液电导法[1.5]。

测定SO_2的近紫外吸收谱带以连续监测烟道气中SO_2含量的仪器已商品化[1.51,1.53]。食品中SO_2的测定则首先将样品酸化，把SO_2蒸馏到H_2O_2溶液中，由滴定法测定所生成的硫酸[1.54]。

1.4.5. 毒性和安全

SO_2对呼吸道有刺激，可引起支气管痉挛，并可导致呼吸道阻力增加。并能刺激眼睛。人的皮肤和多汗部位对SO_2有灼烧感。

空气中SO_2的最高容许浓度为10mg/m³。如二氧化硫和三氧化硫同时存在，其最高浓度相应降低。

如发生中毒，应立即将患者移至有新鲜空气的地方，解开衣服迅速吸氧，冲洗眼睛和鼻腔，用2%苏打溶液漱口。如不慎溅入眼睛内，应速用大量温水冲洗。

1.4.6. 包装与贮运

SO_2用槽车或钢瓶装运。槽车试验压力为2.45MPa，工作压力为0.784MPa，钢瓶标记为黑底黄色，充气系数或容量为1.25kg/L，瓶嘴为铜制品，必须有安全罩，瓶外用橡皮圈或草绳包装。

SO_2属二级无机酸性腐蚀物品。钢瓶应贮存在低温、通风良好场所，避免日晒，远离高温物体。贮运时严禁泄漏。搬运钢瓶时应轻拿轻放，切勿激烈振荡，避免引起爆炸。遇液体泄漏，应用大量水冲洗。失火时可用二氧化碳灭火器扑救，也可撒砂土、石英砂和苏打。

1.4.7. 用　途

SO_2主要用于制造硫酸，也用于生产亚硫酸盐以及连二亚硫酸钠（俗称保险粉）等重要化工产品。SO_2也直接用作漂白剂、杀菌剂，广泛用于制浆、造纸、食品、饮料、水处理、防腐等许多重要领域[1.55]。

在用H_2O_2漂白机械浆时，H_2O_2残留会使浆失去亮度，SO_2则用以破坏过量H_2O_2而保持浆的亮度。在食品工业中SO_2广泛用作熏煮剂、防腐剂、漂白剂和谷物浸渍剂[1.45]。用SO_2漂白茶叶，可防止去皮和切片时颜色变褐。制葡萄酒时，少量的SO_2可杀死细菌、霉菌和野酵母而不损伤发酵的酵母。葡萄酒瓶也用SO_2消毒。制麦芽过程用SO_2处理可防止啤酒中亚硝酸胺生成[1.56]。在糖浆制造、糖精制过程中，SO_2有漂白和抑止微生物生成双重效用[1.57]。在制高粱糖糖浆时，SO_2生成$NaHSO_3$在酶催化异构化过程中抑止不希望生长的微生物。玉米浸渍湿磨早期，0.1～0.2%（重量）SO_2溶液亦起到上述作用，并阻止Maillord反应。

在水处理中，SO_2用于消毒和消除氯化过程残余氯气，广泛用于饮用水、污水和工业废水处理（见水　3. 水处理及水处理剂）。且由于液体SO_2使用方便，易于自动化和费用低，大型工厂趋向于用其取代亚硫酸盐和亚硫酸氢盐。SO_2也可把制革过程排出的铬酸盐还原为毒性较小的络合物。

SO_2和亚硫酸钠还可用在石油和其他工业过程（如锅炉水处理）的氧净化剂。使用钴催化剂，pH在8.5～10，可增大氧的还原速度[1.58]。

SO_2在邻二甲苯或萘氧化为邻苯二甲酸酐工艺中作为助催化剂或催化改性剂[1.59,1.60]。

在选矿时，SO_2和其五硫酸盐是硫化物矿的浮选抑止剂。从含铜矿石浸取液中电解冶炼铜时，SO_2把Fe^{3+}还原为Fe^{2+}，提高电流效率和铜阳极质量。SO_2可以从炼铜副产物亚硒酸中引发金属硒的沉淀[1.61]。

在高岭土加工中，SO_2还原有色杂质铁的化合物。SO_2是制溴抗氧剂。在农业方面SO_2可增加水的渗透，酸化盐碱地，增加地力。铸镁时SO_2用作一种惰性覆盖体。此外，SO_2又是糠基树脂快速固化催化剂。某些场合，如燃用低硫煤的电厂，加入适量的SO_2，有利于硫的脱除。

产量可观的线型烷基苯磺酸盐的磺化，SO_2作为SO_3的溶剂而大量应用。SO_2是玻璃器皿制造的表面碱中和剂，可改善瓶的表面磨擦硬度以制造血浆、药物和洗涤剂的抗浸取玻璃瓶。

1.5. 硫与氯的化合物

1.5.1. 一氯化硫

（1）物理性质　一氯化硫［10025-67-9］S_2Cl_2，分子量135.03，桔黄色液体，有刺激性气味，熔点为−76.1℃，沸点137.8℃，d_4^{20}1.678，n_D^{20}1.670，闪点130℃（开杯法）[1.62]。蒸气压0℃下0.479kPa；21.1℃下1.513kPa；37.7℃下3.5kPa。溶于多种有机溶剂，不溶于水。25℃液态S_2Cl_2生成焓为−32kJ/mol，气体S_2Cl_2的生成焓为−58kJ/mol[1.63,1.64]。

（2）化学性质　S_2Cl_2在室温下稳定，100℃时与溶解的硫发生互换，表明其离解是可逆的。常压蒸馏，部分分解为SCl_2，于6.7kPa下蒸馏可避免分解，高于300℃时分解为S_2和Cl_2。室温下不燃烧[1.62]。

室温下S_2Cl_2水解速度适中，高温下则很快。气相水解速度慢，初步水解产物发生歧化。

$$S_2Cl_2+2H_2O \longrightarrow 2HCl+SO_2+H_2S$$

在溶液中形成的H_2S和SO_2继续反应生成连多硫酸和元素硫。各种还原剂如HI可从S_2Cl_2中夺取Cl而析出S，该反应可用于分析。

$$S_2Cl_2+2HI \longrightarrow I_2+2HCl+2S$$

S_2Cl_2可氧化金属氧化物或硫化物。

$$ZnS+S_2Cl_2 \longrightarrow ZnCl_2+3S$$
$$SO_3+S_2Cl_2 \longrightarrow ClSO_2OSO_2Cl$$

不同条件下H_2S与S_2Cl_2反应可生成硫烷（H_2S_x，$x\geqslant1$）或二氯硫烷（S_xCl_2，$x>2$）。产物在定温下均不稳定。

S_2Cl_2的许多有机反应具有实用和商业价值。最重要的是和链烯反应生成各种加成物[1.65]。与乙烯生成强烈糜烂剂二（2-氯乙基）硫，与长链烯烃主要生成二（2-氯烷基）硫。

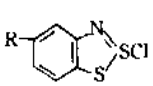
$$CH_2{=}CH_2+S_2Cl_2 \longrightarrow (Cl{\cdot}CH_2CH_2)_2S+S$$

S_2Cl_2与硫和多硫化物生成芥子气，与不饱和天然油反应生成树脂状产物，同不饱和聚合物如天然橡胶的加成反应可起交联作用，是中等温度下硫化橡胶的一种方法。

S_2Cl_2同SO_3、Cl_2或SO_2、Cl_2反应可生成亚硫酰氯SO_2Cl_2。各种亲核试剂可取代S_2Cl_2中的氯原子。

$$S_2Cl_2+2RONa \longrightarrow ROSSOR+2NaCl$$
$$S_2Cl_2+RSH \longrightarrow RSSSSR+2HCl$$
$$S_2Cl_2+4R_2NH \longrightarrow R_2NSSNR_2+2R_2NH{\cdot}HCl$$

与吗啉的反应用于制造工业用硫化剂。

S_2Cl_2与苯胺反应生成  是一些硫化染料的中间体。

S_2Cl_2与芳香核化合物反应生成二硫化物或一硫、二硫、多硫化物的混合物。

$$S_2Cl_2+C_6H_6 \longrightarrow (C_6H_5)_2S_x+HCl$$

与酚可发生类似反应，用于制造工业用硫化剂和抗氧剂。

S_2Cl_2在一些反应中作氯化剂，如把*O*，*O*-二烷基二硫代磷酸转化为*O*,*O*-二烷基二硫代磷酸脂，把羧酸转化为酰氯或酸酐。

$$(CH_3O)_2\overset{\overset{S}{\|}}{P}SH+S_2Cl_2 \longrightarrow (CH_3O)_2\overset{\overset{S}{|}}{P}Cl+HCl+S$$

$$RCOOH+S_2Cl_2 \longrightarrow R\overset{\overset{O}{\|}}{C}Cl$$

$$2RCOOH+S_2Cl_2 \longrightarrow (R\overset{\overset{O}{\|}}{C})_2O$$

S_2Cl_2与CS_2反应生成CCl_4和S

$$S_2Cl_2+CS_2 \longrightarrow CCl_4+S$$

(3) 制造方法　工业上采用硫的直接氯化法制S_2Cl_2。氯化过程的中间产物为高级氯化烷(S_xCl_2，$x>2$)。若氯化反应进行得太快，可能还会生成SCl_2、S_2Cl_2、S_2Cl_2。铁、碘或痕量氯化铁均可作为催化剂。

氯化CS_2大规模制造CCl_4时，会生成S_2Cl_2

$$CS_2+3Cl_2 \longrightarrow CCl_4+S_2Cl_2$$

S_2Cl_2在催化剂作用下与CS_2反应得到CCl_4和S，再用惰性气流精密分馏法分离CCl_4和S_2Cl_2[1.66]。产品纯度由比重法测定。典型的工业指标是S_2Cl_2含量≥98.0%，总氯含量为51.4%（重量）。

(4) 毒性与安全　一氯化硫的蒸气能催泪，刺激眼睛、肺、粘膜和皮肤。与水接触分解产生氯化氢，对皮肤和粘膜有强刺激性。在空气中含有一氯化硫0.0001%时，最高容许浓度为6mg/m³。

(5) 包装与贮运　一氯化硫用陶瓷坛装，石棉水泥封口，每坛净重60kg。亦可用槽车散装运输。一氯化硫为一级无机酸性腐蚀物品，夏季存放在凉棚通风处，远离热源和火种。坛盖上应盖陶瓷碗，坛外加木花栏，不许同食用化工原料、碱类物品共贮混运。失火时可用砂土扑救，切忌用水。

(6) 用途　S_2Cl_2主要用于制造润滑剂的添加剂和橡胶低温硫化剂和粘结剂[1.67,1.68]。S_2Cl_2可以改善润滑油的耐磨性，还可用于石油添加剂、氯化剂、织物的整理剂，以及金、银等贵重稀有金属的萃取剂，软木硬化剂。它也用于制造杀虫剂，国防工业中用作军用毒气。

1.5.2. 二氯化硫

(1) 物理性质　二氯化硫 [10545-99-1] SCl_2，分子量102.97，深红色发烟液体。在潮湿空气中分解放出HCl。纯SCl_2不稳定。熔点范围−121.5～−61℃，分解沸点59℃，d_{15}^{4}1.621。添加PCl_3等稳定剂可以改善贮存性和减少蒸馏提纯时的分解。

SCl_2微溶于脂肪烃，完全溶于苯和四氯化碳，能迅速与水发生反应。25℃时气体的生成热为−22kJ/mol。

(2) 化学性质　室温下液态的SCl_2与溶解的氯呈平衡。

$$2SCl_2 \rightleftharpoons S_2Cl_2+Cl_2$$

18℃时平衡常数为0.013。SCl与水剧烈反应生成HCl、SO_2、H_2S、S和连多硫酸的混合物。

SCl_2可被SO_3或氯磺酸氧化为硫酰氯。

$$SCl_2+SO_3 \longrightarrow SOCl_2+SO_2$$

$$SCl_2+ClSO_3H \longrightarrow SOCl_2+SO_2+HCl$$

(3) 制造方法　SCl_2的制法与S_2Cl_2制法相似，只是最后一步氯化须在低于40℃下缓慢进行。高纯度SCl_2的制备需特殊技术，如蒸馏过程中连续氯化或在痕量PCl_3存在下蒸馏[1.69~1.71]。粗产品中含80%（重量）的SCl_2，加入0.1%（重量）的PCl_3蒸馏，可得纯度为98～99%（重量）的SCl_2，在室温下可存放数周而无明显变化。

(4) 毒性与安全　同一氯化硫。

(5) 包装与贮运　钢瓶包装。属一级无机酸性腐蚀物品，应贮存在阴凉、通风、干燥的库房内，远离热源与火种。不可与氧化剂、易燃品、食品添加剂、碱类物品共贮混运。运输过程防雨淋和日晒。装卸时轻拿轻放，严禁撞击。失火时用砂土和干粉灭火剂扑救，不能用水。

(6) 用途　SCl_2可用作硫磷杀虫剂中间体的氯化剂。

$$(CH_3O)_2\overset{\overset{S}{\|}}{P}SH+SCl_2 \longrightarrow (CH_3O)_2\overset{\overset{S}{\|}}{P}Cl+2S+HCl$$

SCl_2还可用于橡胶的快速硫化。

由SCl_2和酚可制得杀虫剂中间体4,4′-硫代二酚和抗氧剂。

SCl_2与1,2-二氯乙烯反应生成1,2,2-三氯乙基硫氯，再进一步氯化可成1,1,2,2-四氯乙基硫氯，可用于生产杀真菌剂。与S_2Cl_2类似，SCl_2的一个重要应用是作润滑油的助剂。在油脂工业中用作处理植物油类(如玉米油、棉子油、大豆油)的加工处理剂。

2. 三元化合物

2.1. 硫与铵的化合物

2.1.1. 硫化铵

硫化铵 [12135-76-1] $(NH_4)_2S$，分子量78.14，黄色晶体，溶解热33.44kJ/mol，生成热231.2kJ/mol，溶于水、乙醇和碱溶液，其水溶液在空气中很快变成多硫化物和

硫代硫酸盐。商品硫化铵中往往含有硫氢化铵。硫化铵仅在低于0℃及干燥空气中稳定，故常配制成硫化铵溶液[2.1]。

硫化铵的制造方法有2种。

(1) 硫化氢法　系将硫化氢气体与氨水反应而得。将净化后的硫化氢气体通入反应器中，与20Bé以上的氨水发生如下反应：

$$H_2S+2NH_4OH \longrightarrow (NH_4)_2S+2H_2O$$

当硫化铵溶液相对密度大于15°Bé，相应浓度为8%时，即为成品。

(2) 硫氢化钠法　系将硫氢化钠溶液、硫酸铵溶液与氨水反应而得。按3:3:4比例(体积比)将22%硫氢化钠溶液、35%硫酸铵溶液和25%氨水加入反应器中，蒸汽夹套加热至50～80℃，发生以下反应：

$$2NaHS+(NH_4)_2SO_4 \longrightarrow (NH_4)_2S+Na_2SO_4+H_2S$$
$$H_2S+2NH_4OH \longrightarrow (NH_4)_2S+2H_2O$$

反应液静置4～6h，上层清液即硫化铵溶液。

硫化铵用作摄影显色剂、硝酸纤维素的脱硝剂、化学分析和净化物质的重要试剂。在化肥生产中也用作活性炭脱硫后的再生剂。

2.1.2. 多硫化铵

多硫化铵 [9080-17-5] $(NH_4)_2S_x$，不稳定，只能以溶液状态存在，颜色随 x 值的增大由黄色至红色。长期置于空气中分解析出硫。在酸作用下析出硫和硫化氢。可由硫化氢饱和氢氧化铵而制得。用作分析试剂和杀虫剂。

2.2. 羰基硫

羰基硫 [463-58-1] COS，产生于石油、煤炭等加工过程。石油馏分、水煤气、半水煤气、焦炉气以及天然气都含有羰基硫。羰基硫会引起催化剂中毒，一般的脱除硫化氢的方法不能将其除去。

(1) 物理性质　羰基硫为无色无臭气体，其物理和热力学性质见表4。它微溶于水，较二氧化碳在水中的溶解度小，能迅速溶于醇、甲苯和碱。液态羰基硫不发生缔合。羰基硫的蒸气压数据已拟合为方程。羰基硫-丙烷体系的相平衡已有详细研究[2.2,2.3]，可用分子筛吸附法脱除丙烷中的羰基硫[2.4]。

(2) 化学性质　羰基硫在常温常压下稳定，它进行分解、水解、氧化及还原反应的产物通常为硫化氢和硫。其分解反应为：

$$2COS \longrightarrow 2CO+2S$$
$$2COS \longrightarrow CO_2+CS_2$$

第一个分解反应非常迅速，900℃时反应速率达最大值；第二个分解反应很慢，600℃时最快。COS的水解反应速度缓慢：

$$COS+H_2O \longrightarrow CO_2+H_2S$$

已有多种催化水解脱除羰基硫的技术实现工业化[1.4]，所用催化剂有硫化铜、硫化铁、氧化铬-氧化铝以及铂等。

表4　羰基硫的物理和热力学性质

性　质	数值	性　质	数值
分子量	60.074	生成熵 $S°$(25℃)	231.5
熔点，℃	−138.8	kJ/(mol·K)	
沸点，℃	−50.2	定压摩尔热容	41.5
熔融热(134.3K)	4.727	C_p(25℃)	
kJ/mol		kJ/(mol·K)	
汽化热(222.87K)	18.57	自燃温度(空气中)	约250
kJ/mol		℃	
密度(220K，101.3kPa)	1.19	自燃极限(水饱和的	
g/cm³		空气中，17.9℃)	
相对密度(298K)	2.10	%(体积)	
临界温度，℃	105	上限	9.6
临界压力，kPa	5946	下限	33.2
临界体积，cm³/mol	138	溶解度(水中，101.3	
三相点，K	134.3	kPa)	
生成自由焓	−169.3	%(体积)	
ΔG(25℃)		0℃	0.356
kJ/mol		10℃	0.224
生成热 ΔH(25℃)	−142.1	20℃	0.149
kJ/mol			

羰基硫燃烧时产生蓝色火焰，氧化产物为 CS_2。1体积羰基硫与1.5体积氧气混合燃烧时，发生轻微爆炸，与7.5体积氧气混合则不会爆炸。

羰基硫的加氢还原反应也可用于气体脱硫，常用催化还原与脱除 H_2S 相结合的办法。采用稍高于烃蒸气压力下的加氢脱硫技术，石油裂解气中羰基硫含量可由1000ppm 降至0.04ppm 以下[2.5]。已开发的催化还原催化剂有廉价的硫化镍、氧化铝-氧化钼、氧化铁-无水钠盐以及钴钼、铁钼催化剂等。

$$COS+H_2 \longrightarrow CO+H_2S$$

羰基硫与碱金属氢氧化物的水溶液反应较慢，可用于脱除酸性气体中的羰基硫，该反应的中间产物是硫代碳酸盐，最终产物为碳酸盐和硫化物。

$$COS+2NaOH \longrightarrow NaS\overset{O}{\overset{\|}{C}}ONa+H_2O$$
$$NaS\overset{O}{\overset{|}{C}}ONa+2NaOH \longrightarrow Na_2CO_3+Na_2S+H_2O$$

为有效地脱除气体中的羰基硫需使用特殊的碱性洗

涤液，如含有铝酸钠或铅酸钠或含有 Zn、Fe、Ni、Cu 等水解催化剂的碱。

将羰基硫与氨和胺类的化学反应用于脱硫不乏成功范例。羰基硫与氨反应生成硫代氨基甲酸铵。硫代氨基甲酸铵再蒸发分解为尿素和硫化氢，后一反应比前者快得多。

$$COS+2NH_3 \longrightarrow NH_2COSNH_4$$

$$NH_4COSNH_4 \longrightarrow H_2S+NH_2CONH_2$$

用二乙醇胺、二甘醇胺或其他链烷醇胺与水的混合物可脱除酸性气体中的羰基硫[1,4,2,6]。

羰基硫与胺反应也生成硫代氨基甲酸铵盐。

$$2R_2NH+COS \longrightarrow [R_2N\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}S]^-[NH_2R_2]^+$$

同气体脱硫中所用的胺反应，主要生成脲。

$$COS+2HO(CH_2)_2O(CH_2)_2NH_2 \longrightarrow (HOCH_2CH_2OCH_2CH_2NH)_2CO+H_2S$$

羰基硫与氯气反应生成光气和二氯化硫。潮湿时羰基硫可腐蚀金属（如铜），这可能与大气中的硫腐蚀有关[2,7,2,8]。

羰基硫与无水乙醇极慢地反应生成硫醇：

$$COS+C_2H_5OH \longrightarrow CO_2+C_2H_5SH$$

当加入苛性碱时，速度加快且反应完全。

在高温下，羰基硫与炭反应生成 CS_2；与 H_2S 在350～900℃时反应，生成 CS_2 和水。

$$COS+H_2S \longrightarrow CS_2+H_2O$$

(3) 制备方法　羰基硫可由一氧化碳和硫在高温下合成，500℃以下，反应平衡倾向羰基硫，温度再提高时，羰基硫的分解率增加，900℃时达到64%。碱催化剂可使反应在65～200℃下进行。有甲醇和硫在500～800℃下反应制取羰基硫的专利[2,9]。

$$CO+S \rightleftharpoons COS$$

其他生成羰基硫的重要反应有：

$$CO_2+H_2S \longrightarrow COS+H_2O$$
$$CO_2+CS_2 \longrightarrow 2COS$$
$$CS_2+SO_3 \longrightarrow COS+SO_2+S$$
$$HSCN+H_2O \longrightarrow COS+NH_3$$
$$FeS_2+CO \longrightarrow FeS+COS$$

(4) 分析方法　空气中羰基硫的检测方法有气相色谱法和测定产物 SO_2 的燃烧法。当 COS 和 H_2S 共存时，用醋酸铅吸收 H_2S 后，用燃烧法测羰基硫[2,10]。

(5) 包装与贮运　羰基硫纯度大于97%，钢瓶最大装存量31.8kg。作为可燃性气体运输。在中国尚未形成规模性商业生产。

(6) 毒性与安全　羰基硫剧毒，因纯品无色无臭，更需注意。鼠致死量2900ppm。毒性机理可能与分解产物 H_2S 有关，作用于中枢神经系统而引起窒息、死亡。

2.3. 硫、碳、氯的化合物

2.3.1. 硫光气

(1) 物理性质　硫光气 [463-71-8] $CSCl_2$，分子量114.98，红棕色液体，有恶臭。沸点73.5℃，d_{20}^{15}1.509，n_D^{20}1.5442，微溶于水并发生分解，溶于乙醚和其他有机溶剂。

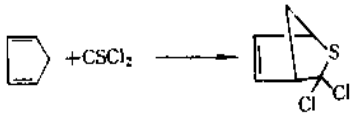
(2) 化学性质[2,11,2,12]　硫光气可缓慢水解成 CO_2、H_2S 和 HCl，可被氧化为有催泪作用的硫光气 S-氧化物。

硫光气与醇、酚反应生成氯硫代甲酸酯或硫代氨基甲酸酯；与伯胺反应，生成异硫氰酸酯；与仲胺反应生成硫代氨基甲酰氯。

$$RNH_2+CSCl_2 \longrightarrow RN{=}C{=}S+2HCl$$

$$2R_2NH+CSCl_2 \longrightarrow R_2N\overset{\overset{\displaystyle S}{\|}}{C}Cl+R_2NH\cdot HCl$$

硫光气与共轭二烯烃可发生 Diels-Alder 反应，涉及到 C=S 键。



(3) 制备方法　CCl_4 和 H_2S、S 或其他硫化物加热反应时有硫光气生成。更有价值的合成方法是氯化硫基三氯甲烷还原法，可用的还原剂有：锡和盐酸、氯化亚锡、铁和醋酸、磷、铜、SO_2 和 I_2 催化剂或 H_2S 和木炭或硅胶催化剂。

2.3.2. 氯化硫基三氯甲烷

(1) 物理性质　氯化硫基三氯甲烷 [594-42-3]，CCl_3SCl，分子量185.89，强腐蚀性的浅黄色液体。常压下沸点为149℃（略有分解）；6.93kPa 时沸点为68℃；0.8kPa 时沸点为25℃。d_{20}^{4}1.6996，n_D^{23}1.541。它溶解于大多数有机溶剂。

(2) 化学性质[2,13]　氯化硫基三氯甲烷常温下可长期保持稳定。常压沸腾时缓慢分解为 SCl、CCl_4、CS_2 和聚

合油，与铁接触贮存时，分解为CCl_4和SCl。室温下水解速度缓慢，经过一系列复杂步骤，最终产物有氯化氢、光气、硫光气、氯化硫酰三氯甲烷、氯羰基亚磺酰氯和二（三氯甲基）-二硫[2.14]；160℃时水解速度加快，最终生成CO_2、HCl和S。氯化硫基三氯甲烷与NaOH反应迅速，生成二氯甲基亚磺酸钠（$CHCl_2SO_2Na$）[2.15]。

用硝酸氧化或有水存在时氯化CCl_3SCl可生成氯化硫酰三氯甲烷（CCl_3SO_2Cl），这是一种催泪固体（熔点140～142.5℃），因水解稳定性很好，可以进行水蒸气蒸馏。CCl_3SO_2Cl可被金属、酸或其他还原剂还原为光气，其中与硫键合的氯最易为亲核试剂所取代，在一定条件下与碳键合的氯也有反应活性[2.16]。

$$CCl_3SCl+2RNH_2\longrightarrow CCl_3SNHR+RNH_2\cdot HCl$$
$$CCl_3SCl+RONa\longrightarrow CCl_3SOR+NaCl$$
$$CCl_3SCl+RSH\longrightarrow CCl_3SSR+HCl$$
$$CCl_3SCl+C_6H_5N(CH_3)_2\longrightarrow p\text{-}CCl_3SC_6H_4N(CH_3)_2\cdot HCl$$
$$CCl_3SCl+4RONa\longrightarrow (RO)_4C+4NaCl+(S)$$
$$CCl_3SCl+KF\longrightarrow CFCl_2SCl+KCl$$

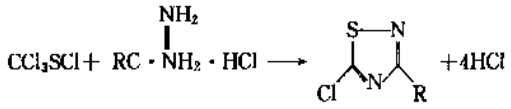
CCl_3SCl在自由基或阳离子引发条件下，可与双键发生加成反应[2.17,2.18]。

$$CCl_3SCl+R_2C{=}CR_2\longrightarrow CCl_3SCR_2CClR_2$$

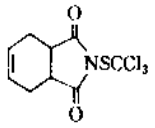
（3）制造方法　CCl_3SCl的工业制法是氯化CS_2，需隔绝铁或其他金属以免C—S键氯解为CCl_4，所用催化剂为碘或活性炭，产物经分馏提纯后纯度大于95%。当使用双官能团的羰基化合物、膦酸酯、亚磷酸酯、磷酸盐或醋酸铅时可进一步提高氯化产率[2.19]。

（4）分析方法　CCl_3SCl的分析采用气相色谱法[2.20]，在空气或水中少量的CCl_3SCl可由间苯二酚的显色反应来测定。

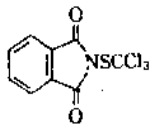
（5）用途　CCl_3SCl可用于制备各种含硫的杂环化合物，如：



CCl_3SCl是制造杀真菌剂克菌丹（captan，*N*，*N*，*N*-三氯甲硫基四氢化邻苯二甲酰亚胺）和灭菌丹（folpet，*N*，*N*，*N*-三氯甲硫基酞酰亚胺）的起始原料，还可用于制造润滑剂助剂。



folpet



captan

2.4. 硫、氧、氯化合物

2.4.1. 亚硫酰氯

（1）物理性质　亚硫酰氯［7719-09-7］$SOCl_2$，分子量118.97，又称为二氯亚砜、氯化亚砜，有窒息臭味的无色发烟液体。其物理和热力学性质见表5。$SOCl_2$与氯化烃类和芳香烃类等有机溶剂可混溶，遇水迅速分解为HCl和SO_2，能溶解某些金属（如As、Sb、Sn、Hg、Co）的碘化物。室温下稳定，稍高于沸点时略有分解，故应避免长时间回流；150℃以上分解很快，500℃时完全分解为Cl_2、SO_2和S_2Cl_2。$SOCl_2$不可燃。

表5　$SOCl_2$的物理和热力学性质

性　质	数值	性　质	数值
分子量	118.97	生成熵 S°	309
熔点，℃	−104.5	J/(mol·K)	
沸点，℃	76	生成焓 ΔH	
密度(25℃)，g/cm³	1.629	kJ/mol	
汽化潜热，kJ/mol	31.3	25℃液体	−246
粘度，mPa·s		25℃气体	−213
0℃	0.801	摩尔热容	
38℃	0.545	J/(mol·K)	
折射率 n_D^{20}	1.517	25℃液体	121
介电常数(20℃)	9.25	25℃气体	66.5
F/m		蒸气压力，kPa	
电导率(25℃)	2×10^{-5}	−20℃	1.5
S/cm		0℃	4.5
生成自由焓(25℃，气体)，kJ/mol	−198	5℃	5.9
		20℃	11.6
		26℃	14.7

（2）化学性质[2.21～2.23]　$SOCl_2$与SO_3反应生成焦硫酰氯；与HBr生成亚硫酰溴；与金属氧化物生成金属氯化物和二氧化硫，这是制备无水金属氯化物的便利方法。

$SOCl_2$与脂肪醇反应，根据不同的反应条件、计量比和醇的结构，生成烷基氧、烷基亚硫酸酯或烷基氯化亚硫酸酯，催化剂为碱（如吡啶）或路易斯酸（如$ZnCl_2$）。$SOCl_2$和吡啶可使一些醇脱水成为烯烃。

$SOCl_2$与酚（苦味酸等个别物质例外）生成芳基氯；与伯胺生成亚硫酰胺。

$$RNH_2+SOCl_2\longrightarrow RN{=}S{=}O+2HCl$$

与氨基磺酸生成氨磺酰氯，用于生产除草剂。

$$RNHSO_3H+SOCl_2\longrightarrow RNHSO_2Cl+HCl+SO_2$$

根据计量比的不同，与羧酸生成酰氯或酸酐。

$$RCOOH+SOCl_2 \longrightarrow R\overset{O}{\overset{\|}{C}}Cl+HCl+SO_2$$

$$2RCOOH+SOCl_2 \longrightarrow (R\overset{O}{\overset{\|}{C}})_2O+2HCl+SO_2$$

这种酰氯制备方法比用PCl_3的方法好，因为副产物（SO_2和HCl）都是气体，易于排出，且$SOCl_2$与其他官能团的反应活性很低，可忽略。另外，使用PCl_3时生成磷酸，实验室的小规模制备很不方便。

(3) 制造方法　$SOCl_2$可用下列反应之一制造：

$$SCl_2+SO_3 \longrightarrow SOCl_2+SO_2$$

$$SCl_2+SO_2+Cl_2 \longrightarrow 2SOCl_2$$

$$SCl_2+SO_2Cl_2 \longrightarrow 2SOCl_2$$

SCl_2可直接通入也可在反应器内由Cl_2和S_2Cl_2直接发生。

间歇操作时，采用带有搅拌器、夹套和回流冷凝器的搪瓷釜[2.24]。先加入S_2Cl_2或SCl_2及1%的$SbCl_3$催化剂，Cl_2从底部通入，控制液态发烟硫酸的加入速度，用夹套冷却使反应物维持25℃。发烟硫酸和Cl_2稍过量，以使残余SCl_2达最少。因$SOCl_2$和SO_3很快地生成相对稳定的焦硫酰氯，需维持反应物中SO_3的浓度在一个较低水平，故要把发烟硫酸加到$SOCl_2$中，而不是相反。同样，保持低温可减少副反应。加料毕，用夹套加热，回流，直至大多数SO_2、HCl和Cl_2逸出。最后把$SOCl_2$从反应釜中蒸出，必要时可进一步提纯。

另一种制法为以活性炭作催化剂，200℃下由S_2Cl_2、SO_2和Cl_2反应。

$$S_2Cl_2+2SO_2+3Cl_2 \longrightarrow 4SOCl_2$$

Cl_2过量0～10%、SO_2过量100%，转化率能达到50%。产物经冷凝、分离后，S_2Cl_2和SCl_2返回反应器。过剩气体亦循环利用，最终所有反应物转化率均接近100%。

现在工业上采用SO_2或SO_3、S_2Cl_2或SCl_2同过量Cl_2混合后，于加热条件下在活性炭上进行气相反应的连续生产工艺[2.25]。未反应的SO_2按计量比与Cl_2混合后在活性炭上低温反应生成硫酰氯，返回反应器。

$SOCl_2$的纯化有多种方法。在实验室，从喹啉和沸腾的亚麻子油中蒸馏或从亚磷酸三苯酯出发，通过蒸馏提纯$SOCl_2$[2.21]。工业上，添加各种高沸点烯烃如苯乙烯，与硫的氯化物反应生成加成化合物，当蒸馏$SOCl_2$时会残留在釜底[2.26]也可在蒸馏塔顶部加入硫与各种硫的氯化物发生反应，予以清除[2.27]。

工业级$SOCl_2$纯度为98～99.6%，所含杂质为SO_2、硫的氯化物、硫酰氯和一些铁的化合物。

(4) 毒性与安全　$SOCl_2$有毒，其蒸气刺激眼睛和粘膜，液体触及皮肤能引起烧伤，如不慎溅到皮肤或眼睛上，必须迅速用大量清水冲洗。

(5) 包装与贮运　$SOCl_2$采用玻璃瓶装，外用木箱包装，每瓶净重15或25kg。$SOCl_2$是一级无机酸性腐蚀物品。应在阴凉、通风、干燥库房内贮存，包装必须密封、防潮，不得与食用化工原料和碱类共贮混运。失火时，可用砂土、干粉灭火剂扑救，但不得用水。

(6) 用途　$SOCl_2$的主要用途是把酸转化为酰氯，用于合成除草剂、表面活性剂、药物、纤维素和染料。也可用作脱水剂和溶剂，有可能大规模应用在同酸生成间苯二酰氯和对苯二酰氯，进而制多芳基型热塑性工程塑料[2.28]。

$SOCl_2$与$(C_2H_5)_2NCH_2CH_2OH$反应制得生产阳离子淀粉的中间体$(C_2H_5)_2NCH_2CH_2Cl \cdot HCl$，与$(CH_3)_2CHNHSO_3H$反应制得除草剂Basagran的中间体$(CH_3)_2CHNHSO_2Cl$[2.29]。工业上还用$SOCl_2$制有机氯杀虫剂硫丹(endosulfan)，与两种不同的醇分段反应生产杀螨剂Omite[2.30]。

$SOCl_2$的另一潜在大规模应用是在磺化和氯磺化中作共反应剂，起脱水作用。

基于锂和$SOCl_2$的高能通量电池可用作火箭和电话系统的备用电源[2.31,2.32]。

2.4.2. 硫酰氯

(1) 物理性质　硫酰氯［7791-25-5］SO_2Cl_2，分子量134.968，有强烈刺激性气味的无色液体。物理和热力学性质见表6。硫酰氯是SO_2、Br_2、I_2和$FeCl_3$等许多物质的溶剂。多种烷基季胺盐溶于SO_2Cl_2中成为高电导溶液。它与醋酸、乙醚等有机溶剂互溶，与已烷则不溶。

(2) 化学性质[2.33]　硫酰氯室温下稳定，加热时解离为SO_2和Cl_2，其平衡常数如下：

T，℃	30	40	50	102	159	191
$K=\frac{p_{SO_2}p_{Cl_2}}{p_{SO_2Cl_2}}$	2.92	5.13	8.48	240	902	1330

其中p的单位为kPa。光和催化剂（氯化铝、活性炭、玻璃等）能加速SO_2Cl_2的分解。SO_2Cl_2的许多反应都可由它的解离产物得到解释。有$AlCl_3$存在时，在200℃或室温下，SO_2Cl_2与S生成S_2Cl_2；与溴化物、碘化物反应生成Br_2、I_2。SO_2Cl_2难与水互溶，水解很慢。

$$SO_2Cl_2+2H_2O \longrightarrow H_2SO_4+2HCl$$

SO_2Cl_2与化学计量比的H_2SO_4反应生成氯磺酸，该反应可逆。在汞盐催化剂作用下，用分馏法把SO_2Cl_2从沸腾的氯磺酸中分离出来。

表6　硫酰氯的物理和热力学性质

性　质	数值	性　质	数值
分子量	134.968	18℃	12.69
熔点,℃	−54	68.7℃	99.3
沸点,℃	69.5	生成热 ΔH	
密度(25℃),g/cm³	1.6570	kJ/mol	
气化热,kJ/mol	27.97	25℃,液体	−394
表面张力(23.5℃)	35.26	25℃,气体	−364
mN/m		生成自由焓 ΔG	−320
粘度,mPa·s		(25℃气体)	
0℃	0.918	kJ/mol	1.443
37.8℃	0.595	熵 S°(25℃气体)	311
折射率 n_D^{20}		J/(mol·K)	
扩展系数(0~38℃)	0.0012	定压摩尔热容 C_p	
℃⁻¹		J/(mol·K)	
电导率,S/cm	3×10^{-8}	25℃液体	134
蒸气压力,kPa		25℃气体	77
0℃	5.45		

$$SO_2Cl_2+H_2SO_4\longrightarrow ClSO_3H$$

以 $AlCl_3$ 为催化剂，SO_2Cl_2 与 I_2 反应生成氯化碘。

$$I_2+SO_2Cl_2\longrightarrow 2ICl+SO_2$$
$$ICl+SO_2Cl_2\longrightarrow ICl_3+SO_2$$

SO_2Cl_2 与无水氨反应生成通式为 $NH_2SO_2(NHSO_2)_nNH_2$ ($n\geqslant0$) 的硫酰胺系列化合物。也可生成分子式为 $(SO_2NH)_3$ 的环状化合物。

SO_2Cl_2 在有机反应中主要用作氯化剂或氯磺化剂，它比 Cl_2 选择性高，反应条件温和易于控制[2.21,2.34,2.35]。在氯化含活化亚甲基化合物时，有时比 Cl_2 的选择性更高[2.36~2.38]。

$$SO_2Cl_2+CH_3COCH_2COOC_2H_5\longrightarrow$$
$$CH_3COCHClCOOC_2H_5+HCl+SO_2$$

自由基引发时，使烷基芳香化合物只在侧链上发生氯化。对链烷烃同时发生氯磺化反应。

$$SO_2Cl_2+RCH_3\longrightarrow RCH_2SO_2Cl+HCl$$

该反应用于制造氯磺化聚乙烯。有自由基引发剂或吡啶存在时，SO_2Cl_2 与链烯起加成反应，生成2-氯烷硫酰氯。

$$RCH{=}CH_2+SO_2Cl_2\xrightarrow{\text{吡啶}}RCHClCH_2SO_2Cl$$

但以 S_2Cl_2 为催化剂时，却生成氯化亚硫酸酯。

$$RCH{=}CH_2+SO_2Cl_2\xrightarrow{S_2Cl_2}RCHClCHO\overset{O}{\overset{\|}{S}}Cl$$

同烷基胺反应，生成烷基氯磺酰氯，是合成除草剂的中间体。

(3) 制造方法　SO_2Cl_2 可由干燥的 SO_2 气与氯气在活性炭催化剂存在下反应、冷凝即得成品。另一种方法是0℃时往液态 SO_2 中通入 Cl_2，以樟脑、萜烯、酯类或醚等作催化剂，再蒸馏提纯。工业品纯度≥99%（重量）。

(4) 毒性与安全　同亚硫酰氯。

(5) 包装与贮运　用玻璃瓶装，外套木箱包装，每瓶净重25kg。贮存在阴凉、通风、干燥的棚库内。包装必须密封。不得与食用化工原料和碱类共贮混运。在运输过程中要防雨淋和日晒，注意防潮。

(6) 用途　SO_2Cl_2 作为氯化剂或氯磺化剂主要用于制造消毒剂氯代百里酚、α-氯化乙酰乙酸衍生物（如 $CH_3COCHClCOOC_2H_5$）等。杜邦公司使用大量的 SO_2Cl_2 制造氯磺化聚乙烯。

2.4.3.　焦硫酰氯

(1) 物理性质　焦硫酰氯 [7791-27-7] $S_2O_5Cl_2$，分子量215.03，无色液体，熔点−37℃，d_4^{20}1.837，n_D^{39}1.449，汽化热147J/g，沸点152℃。

(2) 化学性质　室温下相当稳定，温度高于180℃时分解为 SO_2、SO_3 和 Cl_2；360℃时完全分解。水解时放热，生成 Cl_2 和 S；若 $S_2O_5Cl_2$ 过量，也可生成一些 Cl_2 和 SO_2。$S_2O_5Cl_2$ 在药物和染料合成中作氯化剂和氯磺化剂[2.39,2.40]。

(3) 制造方法　$S_2O_5Cl_2$ 可用氯化物（如 S_2Cl_2、$SOCl_2$、PCl_5、$POCl_3$、$SiCl_4$、$SiOCl_4$、NaCl 和 CCl_4 等）氯化 SO_3 而制得。或由脱水氯磺酸和 P_2O_5 或 PCl_5 反应制取，但回流 SO_2Cl_2 和 SO_3 不能得到 $S_2O_5Cl_2$。

制造 $S_2O_5Cl_2$ 时通常把发烟硫酸加到热 CCl_4 上。

$$H_2SO_4+SO_3+2CCl_4\longrightarrow S_2O_5Cl_2+2HCl+2COCl_2$$

用干燥的 NaCl 把未反应的氯磺酸以氯磺酸钠的形式除去，再分馏精制。

另一种工艺为35℃下 S_2Cl_2 和 SO_3 反应，蒸馏后得到反应产物。

$$S_2Cl_2+5SO_3\longrightarrow S_2O_5Cl_2+5SO_2$$

第三种方法为 SO_3 蒸气与焦硫酰氯尾料中的 SCl_2 在110℃下反应，冷凝回流，使反应物和中间产物返回反应体系。生成的 $S_2O_5Cl_2$ 收集在反应器内，然后分馏提纯。

$$SCl_2+SO_3\longrightarrow SOCl_2+SO_2$$
$$SOCl_2+2SO_3\longrightarrow S_2O_5Cl_2+SO_2$$

3.　硫的含氧酸及其盐

3.1.　亚硫酸钠

(1) 物理性质　亚硫酸钠 [7757-83-7] Na_2SO_3，分

子量126.04，白色六方棱柱形结晶，密度2.633g/cm³，有无水和七水物两种。易溶于水，33.4℃时在水中溶解度最大，达28g/100g水，水溶液呈碱性。当温度低于33.4℃时，生成$Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$结晶；当温度高于33.4℃时，生成Na_2SO_3结晶[3.1]。溶于甘油，不溶于液氯、液氨和乙醇、丙酮等大多数有机溶剂。

(2) 化学性质　Na_2SO_3在潮湿空气和日光作用下被迅速氧化为Na_2SO_4，加热到600℃时，歧化为Na_2SO_4和Na_2S，高于900℃分解为Na_2O和SO_2。

Na_2SO_3的水溶液易被空气氧化。氧化还原电位是pH的函数。

$$SO_3^{2-} + 2OH^- \longrightarrow SO_4^{2-} + H_2O + 2e$$
$$E^\circ = 0.90V$$

通常SO_3^{2-}的氧化产物为SO_4^{2-}；pH高时，也能生成一定量的强氧化剂Na_2SO_5[3.2]。

与SO_2作用生成亚硫酸氢钠。

$$Na_2SO_3 + SO_2 + H_2O \longrightarrow 2NaHSO_3$$

与强酸（硫酸、盐酸）作用，生成相应的盐类并放出SO_2。

$$Na_2SO_3 + 2HCl \longrightarrow 2NaCl + H_2O + SO_2$$

与硫、硒化合分别生成硫代硫酸钠、硒代硫酸钠。

$$S + Na_2SO_3 \longrightarrow Na_2S_2O_3$$
$$Se + Na_2SO_3 \longrightarrow Na_2SeSO_3$$

(3) 制造方法　典型工艺为在吸收塔内Na_2CO_3溶液与SO_2气体逆流接触，出塔液主要含$NaHSO_3$。在带搅拌的反应器内，用Na_2CO_3或NaOH溶液使其全部转化为Na_2SO_3，利用其溶解度随温度上升而减小的特性在高于40℃下结晶析出无水亚硫酸钠。

以Na_2CO_3为原料时，可以在60～85℃下往Na_2CO_3悬浮液中连续加NaOH溶液和含SO_2的气体，过滤，可得纯度为96%的Na_2SO_3。

另一种生产方法是将湿焦亚硫酸钠与Na_2CO_3在用蒸汽加热的容器内反应而得。在80～110℃下反应热使产物得到干燥，亦可采用连续流化床技术[3.3]。也有用NaCl、SO_2和NH_3制Na_2SO_3的工艺[3.4]。

(4) 分析方法　经典的碘量法目前仍在广泛使用，适于测定诸如锅炉水中Na_2SO_3的含量。常以标准的碘酸钾-碘化钾溶液为滴定剂，淀粉或其替代物作指示剂。Na_2SO_3中所含杂质$NaHSO_3$可用H_2O_2氧化为$NaHSO_4$，再用标准NaOH溶液滴定的方法测定。

(5) 毒性与安全　LD_{50}为175mg/kg（以SO_2计）。经大白鼠1～2年试验，饲料中含量为3.07×10^{-4}mg/kg（以SO_2计）以下不呈现毒性作用，但含量加至6.15×10^{-4}mg/kg（以SO_2计）时发生多发性神经炎与骨髓萎缩等症，对成长有抑制作用。

(6) 包装与贮运　用内衬聚乙烯塑料袋、中间为双层牛皮纸的麻袋、编织袋或胶袋包装。内袋扎口或热合，外袋牢固缝合。每袋净重50kg。应贮存在阴凉、干燥的库房中。包装必须密封，勿与空气接触，防止受潮变质。不可与氧化剂、强酸类物品及有害有毒物质共贮混运。本品有潮解性，不宜久贮。运输时要防雨淋和日光曝晒。

(7) 用途　Na_2SO_3在工业上广泛用作还原剂。在有机工业中用作间苯二胺、2,5-二氯吡唑酮、蒽醌-1-磺酸、1-氨基蒽醌、氨基水杨酸钠等生产的还原剂，可防止反应过程中半成品的氧化。在水处理中，可用它还原锅炉用水和油田注入用水中的Cl_2和O_2，以避免剥蚀和堵塞。加入催化剂量的钴或铜盐可加速它与O_2的反应。在废水处理中Na_2SO_3可把Cr^{6+}还原为毒性小的Cr^{3+}，沉淀银和汞。在定影液中作还原剂、显影剂、硬化剂和照相强化剂，但最主要的用途是作相片的防老剂和褪色预防剂。在矿物浮选时，作选择抑制剂。在纺织工业中作漂白剂和氯化漂白后的抗氯剂、人造纤维的稳定剂。在制革中作去钙剂。在食品工业中用作防腐剂。造纸工业用作木质素脱除剂。电子工业用于制造光敏电阻。

3.2. 亚硫酸氢钠

亚硫酸氢钠［7631-90-5］$NaHSO_3$，分子量104.06，白色块状晶体或粉末，有二氧化硫气味，密度1.48g/cm³，不稳定，极易为空气氧化。溶于水，微溶于醇。有强还原性。工业上用纯碱、硫酸钠或氯化钠处理接触法硫酸厂的含SO_2废气可得产品亚硫酸氢钠。也有用纯碱溶液吸收气体中的H_2S，再用离子交换树脂处理的生产工艺[3.5]。亚硫酸氢钠用聚乙烯塑料罐包装，每罐净重60kg。贮存在阴凉、干燥的库房中。容器必须密封，防止被空气氧化或受潮变质。亚硫酸氢钠用于棉织物及有机物的漂白。医药工业用于生产安乃近和氨基吡啉的中间体。食用级产品用作漂白剂、防腐剂和抗氧化剂。

3.3. 焦亚硫酸钠

(1) 性质　焦亚硫酸钠［7681-57-4］$Na_2S_2O_5$，分子量190.10，白色或微黄色结晶粉末，密度1.4g/cm³，带有强烈SO_2气味。在潮湿空气中，分解放出部分SO_2，被氧化为Na_2SO_4。低温下形成含6或7个结晶水的水合盐。在水中溶解度20℃时，39.5%（重量）；40℃时，41.6%（重量），60℃时，44.6%（重量）。易溶于甘油，微溶于醇。焦亚硫酸钠的化学性质实质上就是SO_3^{2-}-HSO_3^--$S_2O_5^{2-}$-H_2SO_4体系的性质，每个物种的相对比例取决于pH值。焦亚硫酸钠与硫酸反应时放出SO_2；与烧碱或纯碱反应时生成亚硫酸钠。

(2) 制造方法　往NaOH、$NaHCO_3$、Na_2CO_3或

Na_2SO_3水溶液中通入SO_2均可生成$Na_2S_2O_5$，经冷却、离心分离、干燥即得成品。为避免$Na_2S_2O_5$的分解和氧化采用蒸汽柜式干燥或沸腾干燥等快速干燥技术。干法工艺为：将纯碱和水按1∶2.5（摩尔）的比例搅拌均匀，待块状$Na_2CO_3 \cdot xH_2O$生成时，往反应器内通SO_2，粉碎产物即为成品。

（3）毒性与用量　食用焦亚硫酸钠作防腐剂用于果酒中，最大用量0.25g/kg；作漂白剂用于葡萄糖、食糖、竹笋、蘑菇中，不得超过0.45g/kg；残留量（以SO_2计）竹笋、蘑菇中不得超过0.025g/kg，果酒、食糖中不得超过0.05g/kg，其他品种中不得超过0.1g/kg。

（4）包装与贮运　用内衬塑料袋的麻袋（或塑料编织袋）包装；食用焦亚硫酸钠用内衬食品用聚乙烯塑料袋的塑料编织袋或桶包装，每袋（桶）净重25或50kg。包装密封，防止被空气氧化，注意防潮，不宜久存。装卸时要轻拿轻放、防止包装破裂。

（5）用途　焦亚硫酸钠可与亚硫酸氢钠相互代用。但$Na_2S_2O_5$便于运输，更有价值。在食品工业中广泛用作漂白剂、防腐剂、疏松剂、抗氧化剂、护色剂及保鲜剂。医药工业用于生产氯仿、苯丙砜和苯甲醛。化学工业用于生产羟基香草醛、盐酸羟胺等。也可用于织物漂白、铬盐还原[3.6]。$Na_2S_2O_5$在硫代硫酸盐定影液中作还原剂和防老剂。在表面活性剂合成中，自由基催化下与α-烯烃加成为烷基磺酸钠润滑剂，碱催化下与二烷基马来酸酯生成硫代琥珀酸酯。

与羰基的可逆加成反应可以提纯醛。$Na_2S_2O_5$还可在聚合过程中作氧化还原引发剂。

3.4. 连二亚硫酸钠

（1）性质　连二亚硫酸钠［7775-14-6］$Na_2S_2O_4$，分子量174.11，俗称保险粉。细粒状白色粉末，易溶于水，微溶于醇，20℃时水中溶解度22g/100g水。遇热、潮和空气分解，加热到190℃以上时，剧烈地放出SO_2。当pH值为8～9和脱除空气后，其水溶液在室温下可放置数天。50℃以上，极易分解。

$$2S_2O_4^{2-} + H_2O \longrightarrow 2HSO_3^- + S_2O_3^{2-}$$

硫代硫酸盐、多硫化物和酸可加速其分解。加入无机酸，溶液起初为红色，较长时间内保持黄色，最后有硫沉淀、SO_2放出[3.7]。焦磷酸钠、碳酸钠和有机酸钠盐可使$Na_2S_2O_4$稳定[3.8]。

在碱溶液中，$Na_2S_2O_4$是最稳定和最有效的还原剂，但碱过量时发生以下反应：

$$3Na_2S_2O_4 + 6NaOH \longrightarrow 5Na_2SO_3 + Na_2S + 3H_2O$$

$Na_2S_2O_4$的还原能力比Na_2SO_3强，可把许多金属离子（Cu^+、Ag^1、Pb^{3+}、Sb^{2+}和Bi^{3+}）还原为金属，把TiO^{2+}还原为Ti^{3+}，容易还原碘、H_2O_2、铁盐和氧。$Na_2S_2O_4$的脱色作用如漂白粘土就是将其中的铁离子还原。它能还原亚硫酸盐无法还原的各种生色基团，能把醛和酮还原为醇[3.9]，pH和其他盐浓度对$S_2O_4^{2-}$还原电位的影响的定量研究见文献[3.10,3.11]。

（2）制造方法　用锌、钠等还原剂还原亚硫酸钠、亚硫酸氢钠和SO_2制得[3.12]。70年代，甲酸钠和NaOH、SO_2反应的工艺实现了工业化，该工艺成本低，污染少，流程简单、紧凑，自动化程度高。甲酸钠是生产季戊四醇的副产品，来源方便，但产品纯度稍低。$Na_2S_2O_4$溶液也可经济地现场制造[3.13]：用硼氢化钠和氢氧化钠溶液把SO_2或$NaHSO_3$还原为$Na_2S_2O_4$。该方法特点是可以充分利用造纸厂廉价的$NaHSO_3$或SO_2，同时液态反应具有操作安全和方便的优点。

（3）分析方法　各种分析方法都是采用氧化剂如铁氰化物把$S_2O_4^{2-}$氧化为SO_3^{2-}后再用氧化还原滴定法测定。甲醛存在下的碘量法测SO_4^{2-}时可以区分开SO_3^{2-}和$S_2O_4^{2-}$。也可通过染料的还原漂白来测定。$S_2O_4^{2-}$、SO_3^{2-}和$S_2O_3^{2-}$混合试样的测定方法见文献[3.14,3.15]。

（4）毒性与用量　食品级连二亚硫酸钠作漂白剂用于食糖、糖果、罐头、饼干、竹笋、蘑菇等，用量为0.4g/kg。残留量同亚硫酸钠。

（5）包装与贮运　用内衬塑料袋（双扎口）、封口严密的加盖铁桶包装，铁皮厚度≥0.7mm。每桶净重50kg。连二亚硫酸钠是二级遇水燃烧物品，应贮存在阴凉、通风、干燥库房中。防潮湿，防日光直射，远离火源，不得与水或水蒸气相接触，不得与氧化剂或其他易燃物品共贮混运。失火时，不得用水，需采用砂土、二氧化碳灭火器扑救。

（6）用途　大多数$Na_2S_2O_4$用于染料的还原，也用于粘土、胶水、明胶、肥皂和食品的还原漂白，也用作纺织设备的清洗、高压锅炉和合成橡胶用水中的氧净化剂，还是制造雕白粉、硫代硫酸钠、硫脲、硫代安息香酸及其他医药、染料的原料。食品级产品用作漂白剂、防腐剂和抗氧剂。

3.5. 连二亚硫酸锌

连二亚硫酸锌［7779-86-4］ZnS_2O_4，分子量193.50，细针状斜方结晶，有SO_2气味。易溶于水、液氨，形成过饱和溶液。在热水中分解，有强还原性。主要用作木材、纸浆、织物、植物油、麻、动物胶、粘土和高岭土的漂白剂和浮选剂等。由于锌所带来的污染，其应用急剧减少。

3.6. 甲醛次硫酸氢钠

甲醛次硫酸氢钠［149-44-0］$HOCH_2SO_2Na$，俗名雕白粉、吊白块。无水雕白粉很稳定，但在潮湿空气中会逐渐分解。二水雕白粉分解时放出结晶水，放出的水又使分

解加速。稀溶液分解比浓溶液快得多，pH值降低会使分解加速。二水雕白粉在饱和水蒸气气氛中的分解速度大约为在干燥介质中的6倍。

它可由亚硫酸氢钠与锌粉在甲醛参与下相互作用而制取[3.16,3.17]。

雕白粉是强还原剂，用以漂白毛织品、糖、油脂、肥皂等。它几乎能使所有染料脱色而不损害纤维。它还是苯乙烯和丁二烯橡胶的乳液聚合配方中氧化还原体系中的一个组分。

4. 硫氰酸及其盐

4.1. 硫氰酸铵

(1) 性质　硫氰酸铵 [1762-95-4] NH_4SCN，分子量76.12，有吸湿性的无色单斜晶系片状或柱状结晶，有光泽，湿度大时潮解。149℃时熔化、部分歧化为硫脲。在水中溶解度25℃时65%(重量)；60℃时77%(重量)；25℃在甲醇中溶解度为35%（重量），在乙醇中20%（重量），在液氨和 SO_2 中的溶解度很大，在乙腈中有中等的溶解度。加热时，NH_4SCN 发生重排反应，生成含硫脲的混合物，150℃时含硫脲30.3%（重量）；180℃时为25.3%（重量）[4.11]。在190～200℃时干燥的 NH_4SCN 分解为 H_2S、NH_3 和 CS_2，残渣为硫氰酸胍。NH_4SCN 的水溶液呈弱酸性，5%（重量）的水溶液 pH 为4～6。

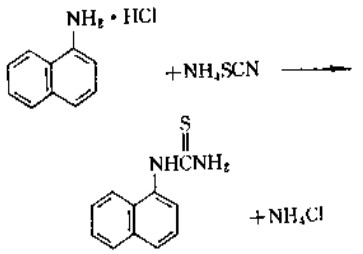
SCN^- 对空气、稀硝酸和氧化剂相对稳定，与金属阳离子的反应有重要的实用价值。银、汞、铅和铜的硫氰酸盐为沉淀，SCN^- 和众多金属形成络合物，深红色络合物 $[Fe(SCN)_6]^{3-}$ 对 Fe^{3+} 和 SCN^- 都是很有效的指示剂，与过渡金属形成的络合物可被有机溶剂所萃取。

SCN^- 与烷基卤发生亲核取代，生成硫氰酸酯。

$$RCH_2Cl+SCN^- \longrightarrow RCH_2SCN+Cl^-$$

在特定情形下，重排为异硫氰酸酯。

NH_4SCN 与胺生成硫脲。



(2) 制造方法　最早从焦炉气中分离得到 NH_4SCN。也可将硫黄粉、氰化钠、氯化铵和水在110℃左右反应制得。最重要的方法是 CS_2 和氨之间反应的工艺。中间产物为二硫代氨基甲酸铵，加热可分解为 NH_4SCN 和 H_2S。

$$CS_2+2NH_3\ (aq) \longrightarrow NH_2\overset{\overset{\displaystyle S}{\|}}{C}SNH_4 \longrightarrow NH_4SCN+H_2S$$

(3) 分析方法　SCN^- 可方便地用硝酸银标准溶液来滴定，以 AgSCN 沉淀的形式来定量。有铁盐时，呈棕红色，可以指示终点。

(4) 毒性与安全　硫氰酸铵与氰化物的作用很不相同，无剧毒。慢性中毒时出现甲状腺损伤。人内服30g后，经4～8h发生类似精神分裂症的急性精神病，伴有定向力障碍、幻觉及急性胃炎。

(5) 包装与贮运　用内衬塑料袋的麻袋或编织袋包装，每袋净重50kg。用内衬塑料袋的木桶包装，每桶净重30kg、45kg。贮存于通风、干燥的库房内。本品易潮解，应防潮、防水，密封贮存。运输时应防雨淋和日晒。失火时，可用砂土扑救。

(6) 用途　NH_4SCN 是合成除草剂的中间体。照相业用作稳定剂使未显影的卤化银对光不敏感。在硝酸铵溶液中加0.1%（重量）的 NH_4SCN 可减缓对钢的腐蚀。SCN^- 与铪形成络合物进入有机相，以实现锆与铪的分离。

用量较小的特殊用途有：在胶水配方中作稳定剂，防止生物发酵；在纺织印染中作辅助剂；油田注水技术中用于确定流动形式的示踪剂。

NH_4SCN 是制造双氧水的辅助原料和生产氰化物、亚铁氰化物和硫脲的原料。

4.2. 硫氰酸钠

硫氰酸钠 [540-72-7] NaSCN，分子量81.07，无色易潮解斜方晶系结晶，熔点323℃，密度1.735g/cm³，水中溶解度25℃时为58%（重量），100℃时为69%（重量）。极易溶于甲醇、乙醇，在丙酮中的溶解度居中。化学性质主要是 SCN^- 的性质。水溶液呈中性，与铁盐生成血红色的硫氰化铁，与亚铁盐不反应，与浓硫酸生成黄色的硫酸氢钠，与钴盐作用生成深蓝色的硫氰酸钴，与银盐或铜盐生成白色的硫氰酸银沉淀或黑色的硫氰酸铜沉淀。在空气中易潮解。硫氰酸钠用作聚丙烯腈纤维抽丝溶剂、化学分析试剂、彩色电影胶片冲洗剂以及机场道路除莠剂。

4.3. 硫氰酸钾

硫氰酸钾 [333-20-0] KSCN，分子量97.18，无色单斜晶系结晶，熔点172℃。20℃时水中溶解度217g/100g水，易溶于乙醇和丙酮。化学性质同 SCN^-。生产方法一般为硫氰酸铵转化法即在105℃时由 NH_4SCN 与 K_2CO_3

反应，生成硫氰酸钾，经过滤、减压蒸发、再冷却结晶、离心分离，制得工业硫氰酸钾。硫氰酸钾在电镀行业作退镀剂，也可用于致冷剂。还用于染料工业、照相业、农药及钢铁分析等。

5. 其他硫化合物

硫化钠见钠化合物。
硫化钡见钡和钡化合物。
硫化汞见汞化合物。
硫化铋见铋化合物。
二硫化碳见二硫化碳。
硫酸钠见钠化合物。
硫酸钾见钾化合物。
硫酸银见银化合物。
硫酸镁见镁化合物。
硫酸钙见钙化合物。
硫酸锶见锶和锶化合物。
硫酸钡见钡和钡化合物。
硫酸锌见锌化合物。
硫酸铋见铋化合物。
硫酸铝见铝化合物 1.无机铝化合物。
硫酸铅见铅化合物。
硫酸锡见锡化合物。
硫酸和三氧化硫见硫酸和三氧化硫。
硫代硫酸及其盐见硫代硫酸盐。

参考文献

[1.1] Hyne, J. B., "Recent Developments in Sulfur Production from Hydrogen Sulfide Containing Gases", in "181st National Meeting", ACS, Atlanta, Ga., March 29～April 3, 1981.

[1.2] Meyer, B., "Sulfur, Energy, and Environment", Elsevier Scientific Publishing Co. Amsterdam, 1977.

[1.3] Yarym-Agaev, N. L., Matvienko, V, G., Povalyaeva, N, V., *J. Appl. Chem. USSR (Engl. trans. ed.,)*, **53**, 1810(1980).

[1.4] Kohl, A., Riesenfeld, F., "Gas Purification", 2nded., pp. 607～633, Gulf Publishing Co., Houston, Texas, 1974.

[1.5] Ouwerkerk, C., *Hydrocarbon Process.*, **57**, 89(1978).

[1.6] Vidaurri, F. C., Kahre L. C., *Hydrocarbon Process.*, **56**, 333(1977).

[1.7] Crynes, B. L., "Chemical Reactions as A Means of Separation", pp. 155～197, Marcel Dekker, Inc., New York, 1977.

[1.8] Wiewiorowski, T. K., Touro, F. J., in Tobolsky, A. V. (ed.), "The Chemistry of Sulfides", Interscience Publishers A Division of John Wiley & Sons, Inc., New York, 1968.

[1.9] Raymont, M. E. D., Kerr, R. K., *Alberta Sulphur Research Quarterly Bulletin*, **12**(4), 38(1976).

[1.10] Raymont, M. E. D., *Alberta Sulphur Research Quarterly Bulletin*, **8**(1), 24(1971).

[1.11] Raymont, M. E. D., *Alberta Sulphur Research Quarterly Bulletin*, **10**(4), 1(1974); Raymont, M. E. D., Hyne, J. B., *Alberta Sulphur Research Quarterly Bulletin*, **12**(2), 3(1975); **12**(3), 1(1975).

[1.12] US 3962409(1976), Kutera, Y., Todo, N., Fukuda, N. (Agency of Industrial Science and Techology).

[1.13] Vilesov, N. G., *J. Appl. Chem. USSR (Engl. trans, ed.)*, **53**, 1763(1981).

[1.14] Lyons, D., Nickless, G., in Nickless, G. (ed,), "Inorganic Sulphur Chemistry", pp. 509～533, Elsevier Publishing Co., Amsterdam, 1968.

[1.15] Castrantas, H. M., *J. Pet. Technol.*, 914(1981).

[1.16] 郭红生，《氧化锌脱硫的气氛效应及动力学表征》，太原工业大学硕士学位论文，1994。

[1.17] T. A. 谢苗诺娃，И. Л. 列伊捷斯主编，南京化学工业公司研究院译，《工艺气体的净化》，199页，化学工业出版社，北京，1982。

[1.18] Ried, E. E., "Organic Chemistry of Bivalent Sulfur", vol. 1, pp. 18～21, Chemical Publishing Co., Inc., New York, 1958.

[1.19] Schoberl, A., Wagner, A., in "Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie", 4, Aufl., Bd. 5, S. 20, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1962.

[1.20] CA 902113(1972), Martin, D. J., Weil, E. D. (Stauffer Chemical Co.).

[1.21] Voronkov, M. G., Deryagina, E. N., *Phosphorus sulfur*, **7**, 123(1979).

[1.22] Bacon, R. F., Boe, E. S., *Ind, Eng, Chem.*, **37**, 469 (1945).

[1.23] 国家环境保护局《空气和废气监测分析方法》编写组编，《空气和废气监测分析方法》，124页，中国环境科学出版社，北京，1990。

[1.24] *Sulfur*, **124**, 47(1976); **128**, 43(1977).

[1.25] Manderson, M. C., Cooper, C. D., "Sulfur Supply and Demand and Its Relationship to New Energy Sources", in "181st National Meeting", ACS, Atlanta, Ga., Apr. 2, 1981.

[1.26] Burton, K. W. C., Machmer, P., in Nickless, G. (ed.), "Inorganic Sulpher Chemistry", pp. 336～366, Elsevier Publishing Co., Amsterdam, 1968.

[1.27] Muller, E., Hyne, J. B., *Can, J. Chem.*, **46**, 2341 (1968).

[1.28] Roesky, H. W., *Angew, Chem. Int, Ed. Engl.*, **18**, 91 (1979).

[1.29] Ledford, T. H., *Anal. Chem.*, **53**, 908(1981).

[1.30] Ю. В. 卡里亚金，И. И. 安格洛夫著，任道华译，《纯化学物质的制备》，122页，山西科学教育出版社，太原，

1986。

[1.31] 王箴主编,《化工辞典》,第2版,764页,化学工业出版社,北京,1989。

[1.32] Labes,M.M.,Love,P.,Nichols,L.F.,*Chem. Rev.*,**79**,1(1979),

[1.33] Cohen,M.J.,etal.*J.J. Am. Chem. Soc.*,**98**,3844(1976).

[1.34] Yaws,C.L.,Li,K.Y.,Kuo,C,H.,*Chem. Eng.*,85(1974).

[1.35] Burow,D.F.,in Lagowski,J,J.(ed.),"Chemistry of Nonaqueous Solvents",vol.3,pp.137~185,Academic Press,New York,1970.

[1.36] 日本硫酸协会编辑委员会编,张弦等译,《硫酸手册》(修订版),45页,化学工业出版社,北京,1982。

[1.37] Calvert,J.G.,Su,F.,Bottenheim,J.W.,Strausz,O.P.,*Atoms. Environ.*,12,197(1978).

[1.38] Pfeiffer,J.B.(ed.),"Sulfer Removal and Recovery,Advances in Chemistry Series 139",ACS,Washington,D.C.,1975.

[1.39] Hunter,W.D.Jr.,Fedoruk,J.C.,Michener,A.W.,Harris,J.E.,in Pfeiffer,J.B.(ed.),"Sulfur Removal and Recovery,Advances in Chemistry Series 139",pp.23~34,ACS,Washington,D.C.,1975.

[1.40] Steiner,P.,Juntgen,H.,Knoblauch,K.,in Pfeiffer,J.B.(ed.),"Sulfur Removal and Recovery,Advances in Chemistry Series 139",pp.180~191,ACS,Washington,D.C.,1975.

[1.41] Asinger,F.,"Paraffins-Chemistry and Technology",pp.645~668,483~571,Pergamon Press,Oxford,1968.

[1.42] Fettes,E.M.,Davis,F.O.,in Gaylord,N.G.(ed),"Polyethers,Ⅱ,Polyalkylene Sulfides and other polythioethers",pp.225~270,Intersience Publishers,New York,1962.

[1.43] Marvel,C.S.,Weil,E.D.,*J.Am.Chem.Soc.*,**76**,61(1954).

[1.44] *Sulfur*,**122**,51(1976).

[1.45] Schroeter,L.C.,"Sulfur Dioxide",Pergamon Press,New York,1966.

[1.46] US3632312(1972),Jukkola,W.W.(Dorr-Oliver,Inc.).

[1.47] DeVos,J.W.,*TAPPI*,**39**,883(1956).

[1.48] Ginsberg,A,P.,Lundberg,J,L.,Silverthorn,W.E.,*Inorg.Chem.*,**10**,2079(1971).

[1.49] Herberhold,M.,*Nachr,Chem.Tech.Lab.*,**29**,365(1981).

[1.50] 吴鹏鸡等编,《环境空气监测质量保证手册》,172页,中国环境科学出版社,北京,1989。

[1.51] Saltzman,R.S.,"Challenges in Stack Sulfur Emissions Measurments",in "30th Annual petroleum Mech. Eng.Conference",Tulsa,Okla.,Sept.21~25,1975.

[1.52] Lang,C.J.,Saltzman,R.S.,DeHaas,G.G.,"Technical Association of the Pulp and Paper Industry",pp.129~145,TAPPI Environmental Conference,1975 preprints,Atlanta,Ga.,May 1975.

[1.53] Barrett,D.G.,Small,J.R.,*Chem.Eng.Prog.*,69(12),35~38(1973).

[1.54] "Food Chemicals Codex",2nd ed.,pp.964~965,National Academy of Sciences,Washington,D.C.,1972.

[1.55] Guess,R.G.,*Pulp Paper*,**53**(6),74(1979);81(1979).

[1.56] Scanlon,R.A.,*CRCCrit.RevFoodTechnol.*,**5**,357(1975).

[1.57] Junk,W.R.Pancoast,H.M.,"Handbook of Sugars",p.110,AVI publishing Co.Inc,Westport,Conn.,1973.

[1.58] Miron,R.L.,*Mater,Perform.*,45(1981).

[1.59] GB1186126(1970),Maselli,J.M.(W.R.Grace & Co.).

[1.60] Satterfield,C.N.,"Heterogeneous Catalysis in Practice",p.203,McGraw-Hill Book Co.,New York,1980.

[1.61] Habashi,F.,*Sulfur Inst.J.*,**12**(3~4),15(1976).

[1.62] "Gmelins Handbuch der Anorganishchen Chemie",Bd,9,Part B(3),S.1748~1790,Verlag Chemie,Weinheim/Bergstrasse,1963.

[1.63] Takacs,G.A.,*J.Chem.Eng.Data*,**23**,174(1978).

[1.64] Mills,K.C.,"Thermodynamic Data for Inorganic Sulphides,Selenides,and Tellurides",Butterworths,Ltd.,London.

[1.65] Muhlstadt,M.,Martinetz,D.,*Z.Chem.*,**14**,297(1974).

[1.66] US 3884985(1975),Hoffman,K.P.(Stauffer Chemical Co.).

[1.67] Hofmann,W.,"Vulcanization and Vulcanizing Agents",p.79,Palmerton Publishing Co.,New York,1965.

[1.68] Braithwait,E.R.(ed.),"Lubrication and Lubricants",Elsevier Publishing Co.,New York,1967.

[1.69] US3219413(1965),Kunkel,K.E.,Rosenberg,D.S.(Hooker Chemical Corp.).

[1.70] Rosser,R.J.,Whitt,F.R.,*J.Appl.Chem.*,**10**,229(1960).

[1.71] US 3071441;3071442(1961),Schmadebeck,J.H.(Hooker Chemical Corp.).

[2.1] 天津化工研究院等编,《无机盐工业手册》,下册,370页,化学工业出版社,北京,1981。

[2.2] Robinson,D.B.,Senturk,N.H.,*J.Chem,Thermodyn.*,**11**,461(1979).

[2.3] Miranda,R.D.,Robinson,D.B.,Kalra,H.,*J.Chem,Eng,Data*,**21**(1),62(1976).

[2.4] Weber, S., McClure, G., "The, Cosden/Malaprop Process for Light Hydrocarbon Desulfurization", in "Annual Meeting Paper AM-81-49", National Petroleum Refiners' Association, Washington, D. C., 1981.

[2.5] Mick, M. B., *Hydrocarbon Process.*, **55**(7), 137 (1976).

[2.6] Nelson, K., Wolfe, L., *Oil Gas J.*, 183(1981).

[2.7] Crutzen, P. J., Heidt, L. E., Krasnec, J. P., Pollock, W. H., Seller, W., *Nature(London)*, **282**, 253(1979).

[2.8] Graedel, T. E., Kammlot, G. W., Franey, J. P., *Science*, **212**, 663(1981).

[2.9] US4007254(1977), Buathier, R., Combes, A., Pierrot, F., Guerpillon, H. (Rhone-Poulenc Industries).

[2.10] Confer, R. G., Brief, R. S., *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 843(1975).

[2.11] Tilles, H., in Kharasch, N., Meyers, C. Y., (eds.), "The Chemistry of Organic Sulfur Compounds", vol. 2, pp. 311～336, Pergamon Press, Oxford, 1966.

[2.12] Sharma, S., *Synthesis*, 803(1978).

[2.13] Drahowzal, F. A., in Kharasch, N. (ed.), "Organic Sulfur Compounds", vol. 1, pp. 361～374, Pergamon Press, Oxford, 1961.

[2.14] Silhanek, J., Zbirovsky, M., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **42**, 2518(1977).

[2.15] Silhanek, J., Zbirovsky, M., *Int. J. Sulfur Chem.*, **8**, 423(1973).

[2.16] Kuhle, E., *Synthesis*, 561(1970).

[2.17] Kloosterziel, H., *Q. Rep. Sulfur Chem.*, **2**, 353(1967).

[2.18] Senning, H., *Chem. Rev.*, **65**, 385(1965).

[2.19] US 4092357(1978), Greco, C. C., Walsh, E. N. (Stauffer Chemical Co.); US 4093651(1978), Honig, M. L., Greco, C. C., Walsh, E. N. (Stauffer Chemical Co.); US 4100190(1978), Martines, V. C., Campbell, R. G. (Stauffer Chemical Co.); US 4101446(1978), Honig, M. L. (Stauffer Chemical Co.).

[2.20] Kremer, L., Spicer, L. D., *Anal. Chem.*, **45**, 1963 (1973).

[2.21] Fieser, L. F., Fieser, M., "Reagents for Organic Synthesis", pp. 1158～1168, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1967.

[2.22] Davis, M., Skuta, H., Krusback, A. J., *Mech. Resct. Sulfur Compd.*, **5**, 1(1970).

[2.23] Pizey, S. S., "Synthetic Reagents", vol. 1, pp. 321～357, John Wiley & Sons Inc., New York, 1974.

[2.24] US2362057(1944), Edwards, J, P, (Hooker Electtrochemical Co.).

[2.25] DE939571(1956), Jonas, H., Lueg, P. (Farbenfabriken Bayer AG).

[2.26] US3156529(1964), Rosenberg, D. S., Flaxman, H. (Hooker Chemical Corp.).

[2.27] US3155457(1964), Kunkel, K. E. (Hooker Chemical Corp.).

[2.28] US4229565(1980), Gardner, H. C., Matzner, M. (Union Carbide Corp.).

[2.29] US3854927(1974), Kiehs, K., Koenig, K. H., Fischer, A. (BASF A G).

[2.30] US 3272854(1966), Covey, R. A., Smith, A. E., Hubbard, W. L. (Uniroyal Corp.).

[2.31] *Elec. Eng. Trans.*, 29(1978).

[2.32] Schlaikjer, C. R., Goebel, F., Marincic, N., *J. Electrochem. Soc.*, 513(1979).

[2.33] Tabushi, I., Kitaguchi, H., in Pizey, J. S. (ed.), "Syntheic Reagents", vol. 4, pp. 336～396, Ellis Horwood, distributed by John Wiley & Sons, Inc., Chichester, UK, 1981.

[2.34] Hambrecht, G., Konig, K., Stubenrauch, G., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **20**, 151(1981).

[2.35] Stroh, R., Hahn, W., in "Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie", Bd. 5/3, S. 873～890, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1962.

[2.36] US3399214(1968), Kulka, M., Thiara, D. S., Harrison, W. A. (Uniroyal, Inc.).

[2.37] Kozlova, T. F., Shaklove, G. B., Belugin, V. F., Zhelonkin, V. G., Sedov, N. V., *Sov. Chem. Ind.*, **6**, 394(1971).

[2.38] Masilamani, D., Rogic, M. M., *J. Org. Chem.*, **46**, 4484 (1981).

[2.39] Muth F., in Muller, E. (ed.), "Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie", Bd. 9, S. 515, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1955.

[2.40] GB 949714(1964), (Farbenfabriken Bayer A G).

[3.1] GB 2940697(1981), Metzger, A., Muenster, G. (Hoechst A G).

[3.2] Devuyst, E. A. P., Ettel, V. A., Mosoiu, M. A., *Chemtech*, 426(1979).

[3.3] DE 900211(1953), Schmidt, H, Schaafhausen J. (Farbwerke Hoechst).

[3.4] M. E. 波任等著，天津化工研究院组织翻译，《无机盐工艺学》，320页，化学工业出版社，北京，1982。

[3.5] Reid, E. E., "Organic Chemistry of Bivalent Sulfur" vol. 1, pp. 18～21, Chemical Publishing Co., Inc., New York, 1958.

[3.6] Litt, *J Metal Finishing*, **52**, 61(1971).

[3.7] 同[1.14], pp. 199～239.

[3.8] Codd, L. W. etal. (eds). "Chemical Technology, An Encyclopedic Treatment", vol. 1, pp. 461, Barnes & Noble Books, New York, 1968.

[3.9] Devries, J. G., Kellogg, R. M., *J. Org. Chem.*, **45**, 4126 (1980).

[3.10] Valensi, G., *Cent. Belge. Etude Corros. Rapp. Tech.*, **121**, 207/1-207/22(1973).

[3.11] Teder, A., *Acta Chem. Scand.*, **27**, 705(1973).

[3.12] GB 1145824(1965), (Electric Reduction Co. of Canada, Ltd,).

[3.13] Guess R. G., *Pulp Paper*, **53**(6), 74, 81(1979).

[3.14] Hoff, L. V., in Karchmer, J. H. (ed), "The Analytical Chemistry of Sulfur and its Compounds", Part 1, pp. 245～247, Interscience, a division of John Wiley & Sons, Inc., New York, 1970.

[3.15] Blasius, E., Horn, G., Knochel, A., Munch, J., Wagner, H., in Nickless, G. (ed.), "Inorganic Sulphur Chemistry", pp. 199～239, Elsevier Publishing Co., Amsterdam, 1968.

[3.16] US3156529(1964), Rosenberg, D. S., Flaxman, H. (Hooker Chemical Corp.).

[3.17] US 3155457(1964), Kunkel, K. E. (Hooker Chemical Corp.).

[4.1] "Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie", 8th ed., System No. 14, Part D5, S. 148～209, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1977.

基本参考文献

1. 《中国大百科全书·化工》，中国大百科全书出版社，北京 上海，1987。
2. 《科学技术百科全书·第7卷·无机化学》，科学出版社，北京，1982。
3. 《科学技术百科全书·第8卷·无机化学》，科学出版社，北京，1982。
4. 化学工业部天津化工研究院等编，《化工产品手册·无机盐化工产品》，化学工业出版社，北京，1993。

liuhuaqing

硫化氢 Hydrogen Sulfide

见硫化合物。

liuhuaranliao

硫化染料　Sulfur Dyes

许宝昌　大连染料厂

1.　概述……779
2.　硫化染料的分类及结构……779
2.1.　硫黄焙烧法制得的硫化染料……780
2.2.　多硫化物焙烧法制得的硫化染料……781
2.3.　多硫化物溶液加热法制取的硫化染料……782
2.4.　硫化还原染料……784
3.　硫化染料的生产……784
3.1.　硫黄焙烧法……784
3.2.　多硫化物焙烧法……785
3.3.　溶液加热法……785
3.4.　几个重要硫化染料的生产实例……788
3.4.1.　CI硫化蓝7的生产……788
3.4.2.　CI还原蓝43的生产……788
3.4.3.　CI硫化黑1的生产……789
4.　用非硫化物硫化制取的硫化染料……789
5.　硫化染料的剂型……789
6.　硫化染料的应用……790
7.　劳动安全及环境保护……791
8.　经济概况……791
参考文献……792
基本参考文献……773

1.　概　述

硫化染料是一类由有机芳香化合物或杂环化合物用硫或多硫化钠一起焙烧或在溶剂中回流加热而制得的染料。硫化染料是一个大分子的化合物，由多种组分所组成。它适用于纤维素纤维及纤维素纤维与合成纤维(如聚酰胺、聚酯或聚丙烯腈纤维)混纺织物的染色；也可以在某些特殊用途方面染纸或丝，但用量极为有限，水溶性的硫化染料可以用于皮革染色。

硫化染料生产工艺简单，价格低廉，日晒牢度良好，湿处理牢度优良，为生产量很大且广泛为印染界所使用的染料。硫化染料品种、色谱比较齐全，但色泽不够鲜艳，还缺少一个满意的红色。CI硫化黑1是硫化染料中最重要的品种，同时也是所有染料品种中产量最大的；在中国其产量占全部染料生产量的一半以上。硫化染料生产开始于19世纪80年代，在本世纪初，欧洲染料科学技术的发展，硫化染料目前生产的主要品种也在这个时候基本定型。特别是最近三四十年来，几乎没有什么有实用意义的新品种开发出来。不过，经过预还原的液体硫化染料应用于棉/聚酯混纺织物的染色，以替代还原染料、直接染料和活性染料染棉的染色技术的发展，使硫化染料又有新的生机。

硫化染料不溶于水，因而在染色时，必须采用还原剂(硫化钠、硫氢化钠、保险粉、二氧化硫脲及葡萄糖等)使其还原成为可溶性的隐色体，从而使纤维吸着，并加食盐竭染，然后再通过氧化(空气或化学氧化剂氧化)恢复原来的不溶状态而固着于纤维上。

最先的硫化染料为1873年由法国Croissant Bretoniere用有机废料及碱性有机物加热焙烧而得[1]，虽有恶臭，吸潮，色相不艳等种种缺点，但因其价廉，着色强度高为染色世界所接受，就是在当今，仍有生产，在染料索引中列为CI硫化棕1。

从硫化染料发展史来看，最初是由有机中间体与硫或硫化物焙烧制硫化染料开始，之后发展到由吲哚酚隐色体在溶剂中硫化而制取硫化染料，提高了染料的色光及牢度，以后又开发了具有本脱盐(Bunte salt)的缩聚染料和不用硫化物或硫作为硫化剂的新的染料制取方法。另外，各种不同剂型的硫化染料的开发，使硫化染料的生产和应用面逐渐开拓。表1是硫化染料的发展简介。

2.　硫化染料的分类及结构

硫化染料的发展历史虽很长久，但对其结构却知之

表1 硫化染料的发展史

年份	发展情况
1873	第一个硫化染料CI硫化棕1的发明
1893	CI硫化黑3（Vidal Black）的出现，系由苯及萘的衍生物及多硫化钠加热而成
1897	CI硫化黑9问世，是由二苯胺硫化制得
1899	CI硫化黑1的生产。到目前为止，这一品种是各染料品种中产量最大，质量优异，价格低廉的硫化染料，它是由2,4-二硝基苯酚在多硫化钠溶液中加热而制得的
1900	用靛酚隐色体作为硫化染料的中间体的开始，第一个靛酚硫化染料为CI硫化蓝9 由8-氨基2-2-羟基吩噻制得第一个红色（酱色）染料CI硫化红3
1902	由2，4-二氨基甲苯硫化制得一系列由黄色到橙色的染料
1904	由苯基周位酸靛酚制得底色清的绿色染料（CI硫化绿3）
1908～1909	由咔唑或N-乙基咔唑的靛酚硫化而制得耐氯漂的蓝色染料（即所谓海昌蓝R或G，CI还原蓝42及43）
1926	由对（2-萘氨基）-苯酚制得耐氯漂的牢度好的黑色硫化染料（CI硫化黑11，商业名称为应得元）
1932～1934	由三氯吩噻噻取代物制得的底色清的蓝色（CI硫化蓝12）及紫色（CI硫化红7）硫化染料
1935～1938	用十环烯及其硝化物以S_2Cl_2为硫化剂制得牢度优良棕色硫化染料（CI硫化棕52及60） 预还原的液体硫化染料的问世，是由染料滤饼在硫化钠或硫化氢钠中还原成隐色体，可直接用于染色（CI隐色体硫化染料）
1940～1941	将有机颜料型染料转化为硫化物可溶性的染料
1945	用$AlCl_3$—S_2Cl_2复盐硫化有机颜料或染料成硫化染料的新方法的发明
1948	用亚硫酸盐或亚硫酸氢盐转化常规硫化染料为水溶性染料，这些染料含有硫代硫酸盐基团，在染料索引列为CI水溶性硫化染料
1959	把含有NH_2的中间体同三氯聚氰缩合，再进一步转化为硫醇基团的新的硫化染料生产方法的出现
1960	用非硫化方法制得本脱盐（Bunte salt）染料，即所谓缩聚染料，亦属硫化染料的范围
1975	用还原染料通过在氯磺酸中用硫硫化成牢度优良的棕色染料

甚少，因而一般只能按染料所用的中间体的化学结构来进行分类。制取硫化染料的方法不外乎焙烧法及溶液加热法两大类。焙烧法有硫黄焙烧法和多硫化物焙烧法两种；溶液加热法也有以水为溶剂和以有机化合物为溶剂的不同方法：

（1）硫黄焙烧法　这一方法一般是用干燥的有机原料同硫黄一起加热，温度范围为160～230℃间。

（2）多硫化物焙烧法　所用的多硫化物主要为多硫化钠，焙烧方法同硫黄焙烧法。

（3）多硫化钠溶液加热法　这一方法是用多硫化钠溶液同有机中间体回流加热，或在密闭反应器压力下反应而制得。

（4）有机溶剂加热法　类似上法，但以有机溶剂（以丁醇为主）全部或部分替代多硫化钠溶液的水分以制取染料。

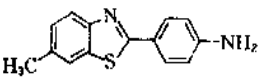
在溶液加热法反应过程中应加入助溶剂以提高有机原料的溶解度，这有利于最终染料的得率及质量。反应温度及反应时间对染料的色光及性能有明显的影响，因而为保证每批产品的均衡性，必须严格控制硫化反应条件。反应结束后，通常用空气氧化使染料沉淀，其反应条件也要严格控制，不然染料色光也会发生变化。

2.1. 硫黄焙烧法制得的硫化染料

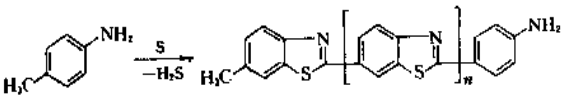
用这一方法制得的硫化染料为黄色、橙色及棕色。所使用的有机中间体为芳胺类或芳二胺类化合物及其酰化物，或在芳核上有烃基的化合物。这些有机中间体也可同硝基苯胺类或硝基苯酚类一起加入进行反应，以达到所需的色光。经研究，用焙烧法所制得的染料，在其结构中存在苯噻唑基团（1）：

（1）

根据Zerweck，Ritter及Schubert等的研究[2]，脱氢硫代甲苯胺（2）是由对甲苯胺及硫在高温下熔融而制得的，如果熔融温度提高，则得樱草黄色基（primuline base）。



（2）

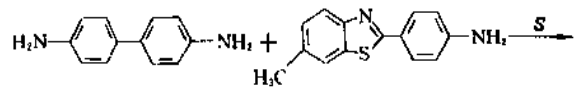


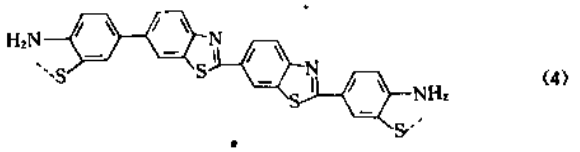
（3）

$n=0$时为脱氢硫代甲苯胺；

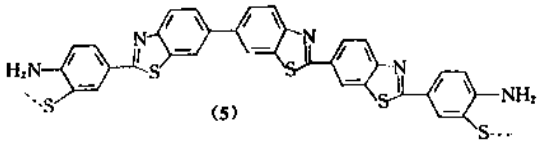
$n=1$，2时为樱草黄色基。

硫化黄GG（CI硫化黄4）是一个典型的用焙烧法所制得的硫化染料，它是由脱氢硫代甲苯胺、联苯胺及硫一起焙烧而制得的，经染料的化学降解，确认这一染料是以下四种染料的混合物：

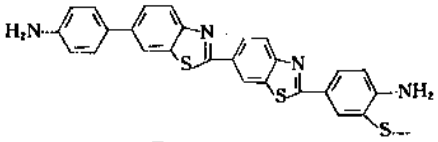




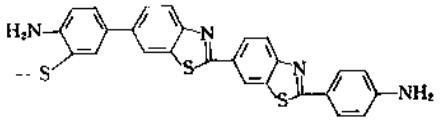
(4)



(5)

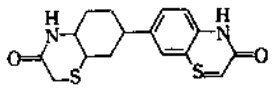


(6)

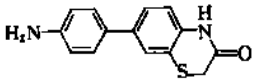


(7)

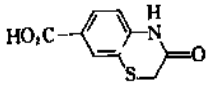
把染料用氢氧化钾熔融，所得降解物经检定为各种邻苯氨基硫醇。把这些硫醇同氯乙酸缩合，然后酸化从而得到内酯（8）～（10）以及少量的对氨基苯甲酸（11）：



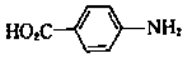
(8)



(9)



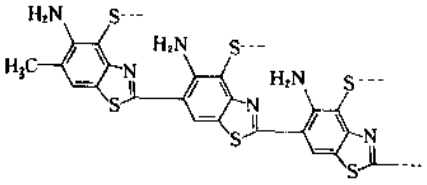
(10)



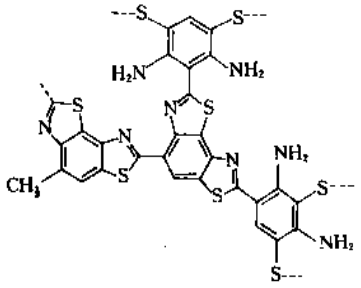
(11)

由此而确认上述构造式的成立。CI硫化黄GG的四个组分中以（4）为主要组分。Zerweck等把这些组分按比例混合所得的染料与硫化黄GG性质是完全相同的。

同样CI硫化橙1是由2，4-二氨基甲苯硫化而制得的，这个染料是由6～8个分子的2，4-二氨基甲苯以噻唑环相连接的，虽然其连接方法是线形的还是分支的还不清楚，但肯定存在着噻唑基团：



线形连接　(12)

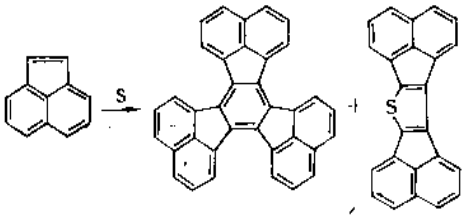


分支连接　(13)

至于硫化染料之所以能溶解于碱金属硫化物的溶液中，是由于在氨基邻位存在—S—S—基团，这一基团可以还原为硫醇（SH），而硫醇化合物是能溶解于碱性溶液中的。

2.2. 多硫化物焙烧法制得的硫化染料

在某些仅用硫同有机中间体焙烧而不能形成染料的情况下，就得采用本法制取染料。现在有一些用多硫化物焙烧法制取的染料已改用溶液加热法制取。本法特别适用于原料中间体中具有硝基或羟基的化合物，因为这些化合物用硫黄焙烧法无法制得染料。用多硫化物焙烧法制取的最有价值的硫化染料为CI硫化棕52，它是由十环烯（decacylene）（14）或其多硝基化合物同多硫化钠焙烧或回流加热而制得的，而十环烯（14）是由苊同硫焙烧制得。但是用苊一步用硫焙烧就不能制得染料，因为苊在与硫一起焙烧时，生成相当量的二苊基［1，2-*b*；1′2″-*d*］噻吩烷（15），而这一化合物在同硫焙烧时生成一个耐晒牢度极差的暗棕色染料。



(14)　　(15)

CI 硫化棕 52 的耐晒牢度特别优良，比其他硫化棕的牢度要好，但其结构尚未弄清。

从焙烧法制得的硫化染料的结构可以归纳为：

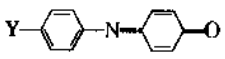
(1) 芳香化合物通过硫化形成一个由噻唑基团所连接的高分子化合物，噻唑环的形成是因为中间体中有甲基及氨基的存在，焙烧法硫化染料的发色基团就是噻唑。

(2) 染料的芳核上有—SH 或—S—S—基团，因而决定了染料能在硫化钠或其他碱性还原剂中溶解。

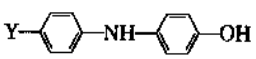
(3) 至于用不含氮原子的中间体硫化而制得的硫化染料，因为不能形成噻唑环，就难以说明其结构。

2.3. 多硫化物溶液加热法制取的硫化染料

所谓多硫化物溶液加热法，是指包括多硫化物水溶液加热法及有机溶剂加热法两种制取硫化染料的方法。用本法制取的 CI 硫化黑 1 是最重要的硫化染料。溶液加热法所用的中间体大部是靛酚 (indophenol) (16) 类或用比较稳定的隐色体(17)，所制得的染料主要为绿色、紫色或黑色。靛胺 (indamine) 类 (16) 也能硫化制得棕色或酱红色硫化染料。



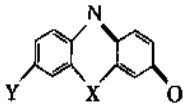
(16)



(17)

Y=OH	靛酚	靛酚隐色体
Y=NH_2	靛胺	靛胺隐色体

制取硫化染料的靛酚或靛胺有以下几种结构：

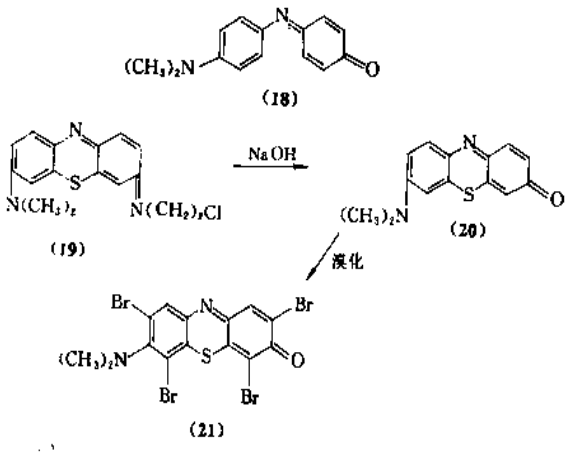


X=NH，9，10 二氮杂蒽 (phenazone)；
X=S，吩噻嗪 (phenathiazone)；
X=O；吩噁嗪 (phenoxazone)。

从这些中间体的结构上可以看出，它们都属于醌亚胺 (quinonimine) 类化合物，因此由溶液加热法所制得的硫化染料亦称醌亚胺硫化染料。

靛酚型的硫化染料的结构曾经 Gnehm 及 Kauffer[3] 详细地研究过。他们对具有结构(18)的靛酚所制取的 CI 硫化蓝 9 进行了探讨。在将染料提纯并溴化以后，得到了一个四溴化合物 (21)，这同甲基紫 (19) 经水解以后的水解物(20)的溴化产品的结构是一致的，这就说明硫化蓝 9 的结构中是存在噻嗪环 (thiazine) 的。

Vidal[4]也对由二苯胺衍生物所制的硫化染料中具有噻嗪基团的概念预以支持。Vidal认为由于硫化条件



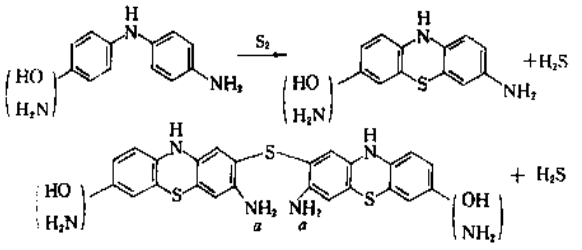
(18)

(19)

(20)

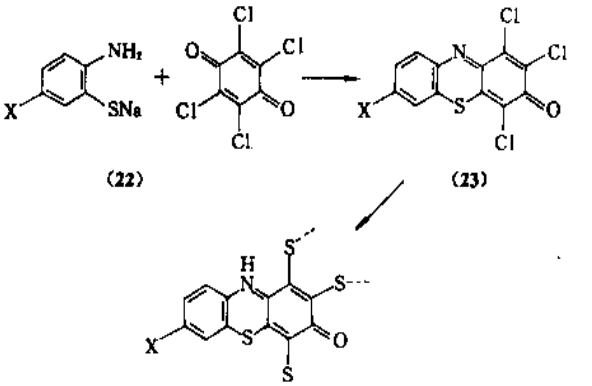
(21)

的不同，在硫化后，可能有两个或更多的噻嗪环为硫相连接：



如硫化条件更强烈一些，在结构中的 a 位的氨基再进一步闭合又形成一个噻嗪环，这样就得到了一个黑色硫化染料。如果在 a 位是羟基而不是氨基，则不能闭合成环，这样，就不能发生闭合，而形成一个对热极为稳定的蓝色硫化染料。但 Vidal 的结构式并未考虑到醌形的结构以及在碱性硫化物中的溶解度性能的解释。

其后，weinberg[5]通过邻氨基硫酚 (22) 及四氯苯醌缩合生成三氯芳基噻嗪酮 (trichloroaryl thiazinone) (23)，再同硫化碱共热，氯原子被硫所置代，来解释这一类染料 (24) 的结构：



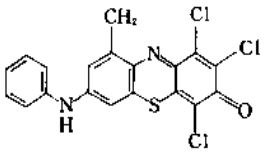
(22)

(23)

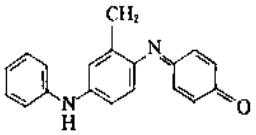
(24)

同样，由苯氨基三氯酚噻嗪酮 (4-anilino-4′-phenothiazi-

none）（25）制取的硫化染料和用4-苯氨基-4′-羟基-2-甲基二苯胺（26）制取的硫化染料相比较几乎是完全相似的；

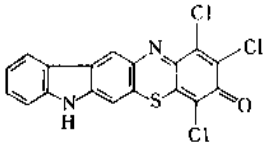


（25）

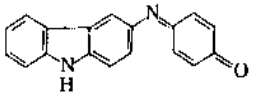


（26）

这一推导也可用咔唑的三氯酚噻嗪酮（27）和制取CI还原蓝43的靛酚（28）相比较：

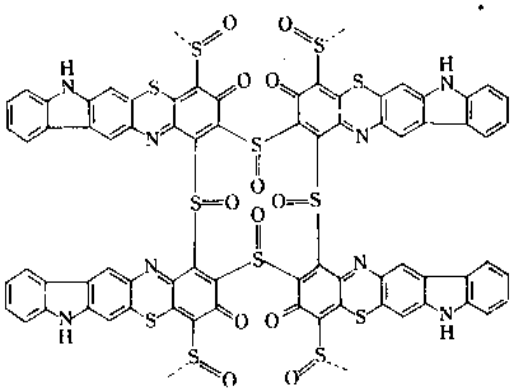


（27）



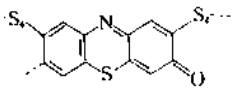
（28）

但是这些解释还不足以说明经染料元素分析后对所含硫及氧的量在染料分子结构中如何安排的问题。因而海昌蓝（CI还原蓝43）染料的结构式（29）由shah等[6]建议为：



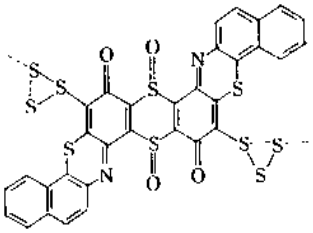
（29）

另一个由4-氨基-4′-羟基二苯胺所制得的绿色硫化染料（30），由Jones及Reid[7]建议为：

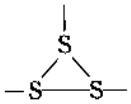


（30）

而由4-羟基-2-萘胺制取的CI硫化黑11（31），Fierz-David及Merian[8]认为是：

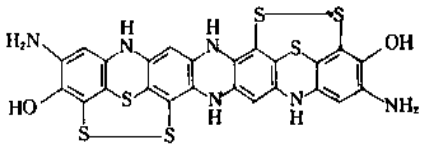


（31）

这些学者都把S解释成  三硫环（thiozonide）或为多硫键（C—S—S—S……）的形式，氧则作 S═O 的形式存在于染料的分子结构中。

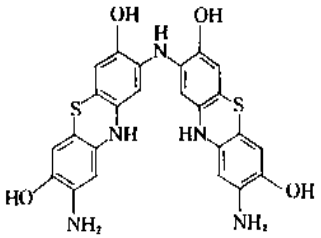
最后，对CI硫化黑1这一最为重要的硫化染料，虽然有很多人都对此进行过研究，但对其结构的肯定结论尚未弄清。Weinberg[5]发现从2，4-二硝基氯苯开始，到染料生成，每三个分子原料放出一个氨的分子这一事实出发，推断硫化黑的分子结构中应含有三个苯环；不过，有关CI硫化黑制造的专利发表极多，生产条件又各各不同，所得产品在色光及溶解度方面也有所差别，从而推测由不同条件制得的CI硫化黑1也可能是基本相似又各有差异的复杂化合物，而对其结构的解释互有千秋，就不算奇怪了。这里举出几个有代表性的结构假设：

（1）前苏联学者Chmelnitzkaja及Werchowskaja[9]提出的结构为（32）：



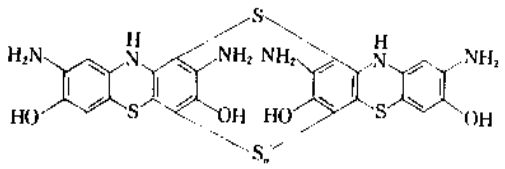
（32）

（2）久保田[10]提出的结构为（33）：



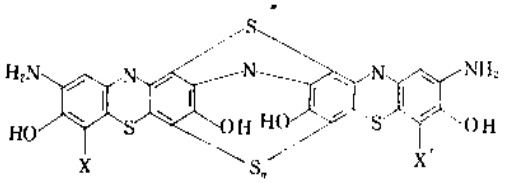
（33）

（3）桧山[11]则根据硫化时温度的不同，提出两个结构式，在103～105℃硫化时为（34）：



(34)

硫化温度超过110℃则为（35）：



(35)

同时硫还进入（X）及（X′）位，而硫桥 S_n 的 n 为自2到7个原子不等。以上解释，都有悖于Weinberg的工作结论，因为每个二硝基氯苯所放出的氨的比例都有差异，且远远超过Weinberg所提出的量。

2.4. 硫化还原染料

硫化还原染料是介乎还原染料及硫化染料之间的一类染料。硫化还原染料在应用时，染料是用保险粉一氢氧化钠进行还原的，因而在染色性质上类似还原染料。但这一类染料有时也可以用硫化钠作还原剂或者根据染色方法及被染织物的不同，既用保险粉也用硫化钠。硫化还原染料在牢度方面低于真正的还原染料，但比常用的硫化染料牢度要好，特别是耐氯漂牢度较为优良。

硫化还原染料也是用焙烧法或溶液加热法制取的，在染料索引上大部分品种列入还原染料的结构章节部分，而海昌蓝（CI还原蓝42及43）则列入硫化染料的结构章节中，因而有些人颇有些异议。硫化还原染料的结构也是不清楚的，当然与所用原料的中间体含有 NH_2 或 CH_3 时，也不排除形成噻唑环的可能。

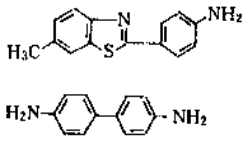
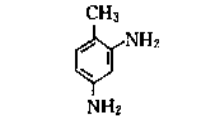
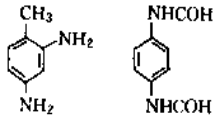
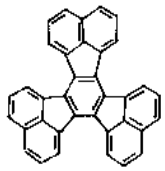
3. 硫化染料的生产

硫化染料的生产，已有一个世纪，其制造工艺和设备早已定型，其后虽有改进，也仅是根据科学技术的发展，在某些细节上加以完善，并无根本性的改变。

3.1. 硫黄焙烧法

硫黄焙烧法所用的设备过去是采用装有搅拌器的铸铁平底锅中进行的，以直接火加热，但这一设备有缺点，由于物料过粘，难以搅动，锅底同直接火接触部分，焙烧过度而焦化，而锅的中心物料又因温度不到而反应不完全。因而目前生产设备已有所改进，从提高搅拌功率，改进搅拌器形式及锅底结构，以改进搅拌情况。加热方法也从煤气或烟道气加热改为热媒加热，使温度更为均匀。近年来，采用卧式转动反应器（固相反应器），内装铁球或铁棒，每分钟转速为2～10转，进一步改善了反应情况。反应温度及时间根据品种的不同而不同，一般反应温度

表2 硫磺焙烧法制取硫化染料

原料中间体	制法	染料索引		颜色
		编号	名称	
	190～225℃焙烧27h加入到NaOH溶液中，通入空气析出染料	53160	硫化黄4	黄色
	210～215℃焙烧6h，再在240～250℃焙烧9h，加入到 Na_2S 溶液，再蒸发干燥	53055	硫化棕10	黄棕
	在210℃焙烧12h，磨粉即为成品	53090	硫化棕26	黄
	在350℃焙烧8h，加入到氢氧化钠溶液中，再加硫酸酸化析出染料	53320	硫化棕52	红棕

为180～360℃，时间需10～20h不等。

焙烧法制取硫化染料的原料中间体主要为：芳胺类如邻、对位甲苯胺，二氨基甲苯，对氨基苯酚，对苯二胺等；不含氮原子的芳香化合物（如蒽、十环烯）；酚类（甲酚或β-萘酚）以及亚硫酸纸浆废液等。芳胺及芳二胺类常用其酰化物或甲酸化合物。黄色硫化染料过去曾用联苯胺作为原料，但因联苯胺的致癌作用，已停止使用。

焙烧过程中有硫化氢气体产生，应通入洗气塔用稀碱液或硫化钠溶液吸收，使生成硫化钠或硫氢化钠，再在生产中使用。反应结束后，应冷却至常温才能出料，因为在高温下，物料遇到空气能发生爆炸或燃烧。

某些品种，焙烧后就可磨粉，经标准化后作为商品出售，但有些品种，还必须在氢氧化钠及/或硫化钠溶液中溶解，过滤除去不溶杂质。溶液再加入矿物酸或亚硫酸氢钠酸化，或通入空气以析出染料。如果系制取水溶性硫化染料，则染料滤饼直接用亚硫酸钠或亚硫酸氢钠处理。用本法所生产的一些品种的具体条件见表2。

3.2. 多硫化物焙烧法

多硫化物焙烧法制取的设备基本上和硫黄焙烧法一样，所用的原料也同硫黄焙烧法相类似，但本法特别适用于含有硝基的有机中间体原料。在用硫化钠溶液在焙烧炉中反应时，在较高温度下，活泼的硝基极易被还原。经还原后的物料再在炉中进一步焙烧，使水分不断蒸出并开始硫化。反应结束后，通入氮气冷却物料，并将反应物投入到硫化钠或氢氧化钠溶液中，使之溶解，再按上面硫黄焙烧法的生产过程进行后处理。

所用的多硫化钠是以硫化钠溶液加入硫黄配制的。也可以用氢氧化钠加硫制取。但是用后法，有一些硫代硫酸钠生成，而这一化合物极易结晶析出，这对制取液体硫化染料是不适宜的。用本法所生产的硫化染料的一些品种的具体条件见表3。

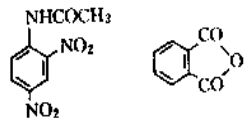
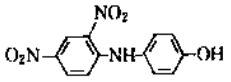
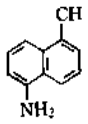
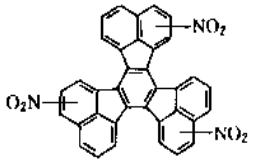
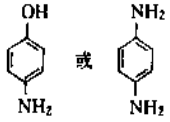
3.3. 溶液加热法

溶液加热法生产硫化染料包括各种靛酚的硫化和由2，4-二硝基酚生产硫化黑的方法。因此，在制取用溶液加热法的硫化染料时，首先必须制取靛酚，对不同中间体制取靛酚的方法是不同的。

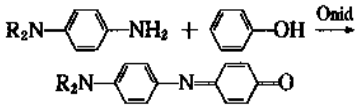
(1)由中间体氧化生成靛酚，氧化剂为次氯酸盐，反应温度为0℃，也可以用二氧化锰或重铬酸盐，这些中间体为：

a. 至少有一个伯氨基的芳二胺和一个在对位没有取

表3　多硫化物焙烧制取硫化染料

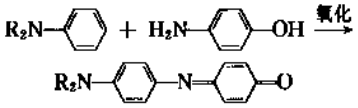
原料中间体	制法	染料索引		颜色
		编号	名称	
	加食盐在180℃一起焙烧4h磨粉	53010	硫化黄9	黄
压硫酸盐纸浆废液	在270℃焙烧8h，磨粉	53000	硫化棕1	黑棕
	加入葡萄糖及硫酸铜在260～280℃焙烧26h，磨粉	53245	硫化棕5	黑棕
	在180～215℃焙烧26h，投入水中溶解，再加酸析出染料	53285	硫化棕16	黑棕
	240℃焙烧8h，投入到硫化碱溶液中，再加酸析出染料	53325	硫化棕60	黄棕
	在180～210℃焙烧	53180	硫化黑3	黑

代基的苯酚氧化而得：



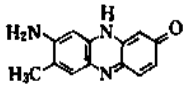
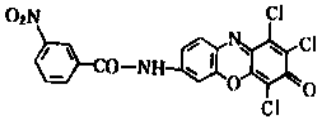
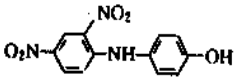
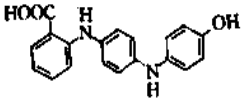
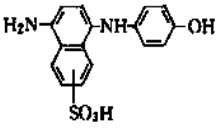
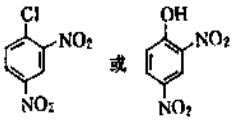
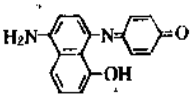
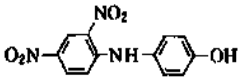
R=H，烃基、芳基

b. 在芳胺的对位没有取代基的化合物和对氨基苯酚缩合而得：

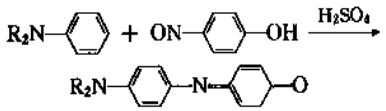


(2) 在浓硫酸中进行缩合，反应条件为－25℃到－35℃，这些中间体为：

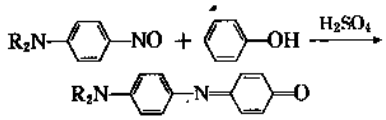
表4 多硫化物水溶液加热法制取硫化染料

原料中间体	制法	染料索引(CI)		颜色
		编号	名称	
	115～116℃加热30h，加盐析出染料再通入空气氧化	53720	硫化红6	红棕
	在70～100℃加热30h，加盐析出染料	53810	硫化红7	紫酱
	106℃加热6h，加盐再在109～110°加热10h，过滤，再在氢氧化钠溶液中40°～45℃时通入空气，并盐析过滤	53235	硫化蓝1，3，4，5，11	海军蓝
	105～106℃加热6h，加盐盐析并通入空气氧化	53480	硫化蓝2	蓝
	20～22℃加热3～4h，再在107～108℃加热24h，加入硫化碱并通入空气氧化	53540	硫化蓝15	绿光蓝
	先用二硝基氯苯在氢氧化钠溶液中水解，然后加入多硫化钠回流加热110～120℃48～72h，130～140℃加压硫化，时间可缩短，通入空气析出染料	53185	硫化黑1	黑
	在110℃加热50h，在溶解于硫化碱及氢氧化钠后，通入空气析出染料	53520	硫化黑8	灰
	在114～115℃加热经稀释后，加入氧化亚铁溶液后，干燥	53230	硫化黑9	黑

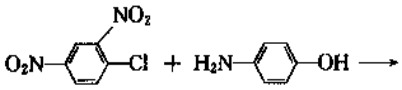
a. 在仲胺或叔胺的对位没有取代基的中间体（如咔唑、二苯胺及二氨基甲苯）及亚硝基酚缩合：

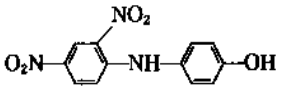


b. 对亚硝基叔胺化合物及对位没有取代基的苯酚的缩合：

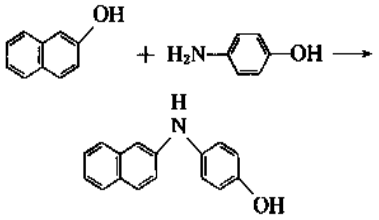


(3) 具有活泼氯的化合物同氨基化合物的缩合：

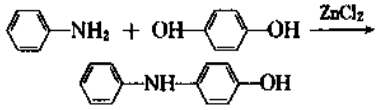




(4) 萘酚类同对氨基苯酚在亚硫酸氢钠溶液中缩合或焙烧缩合：

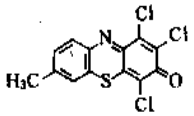
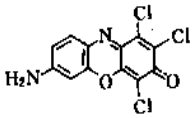
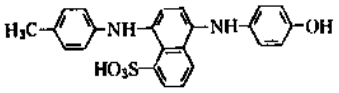
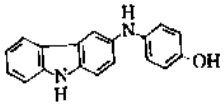
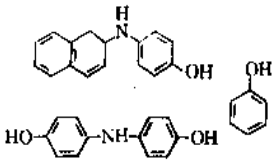


(5) 芳胺类同对氢醌的缩合：



所有吲哚酚都是极不稳定和非常活泼的化合物，所以用

表5　在有机溶剂中多硫化钠溶液加热法制取硫化染料

有机中间体	制法	染料索引（CI）		颜色
		编号	名称	
	加入甘油后，在103～104℃加热24h，再加食盐盐析	53830	硫化红5	红棕
	在乙醇中加热24h，蒸出乙醇，再加盐，析出染料	53800	硫化蓝12	红光蓝
	加入硫酸铜后，在乙醇中加热50h，在加亚硝酸钠后蒸出乙醇，染料用硫化钠溶解并通入空气	53380	硫化绿7	绿
	在正丁醇中107℃加热24h，加入亚硝酸钠后蒸出丁醇，析出染料，通入空气氧化	53630	还原蓝43 还原蓝47	海军蓝 （海昌蓝）
	在正丁醇中108℃加热30h，加入亚硝酸钠后蒸出丁醇，染料过滤，用盐酸酸化	53290	硫化黑11	黑

于制取硫化染料时，常用其在冷却下用硫化钠或其他还原剂还原成的隐色体。

溶液加热法所采用的设备为带有搅拌、回流冷凝器及加热夹套的不锈钢反应器，有些反应在压力下操作，设备尚需有耐压装置。在硫化时有硫化氢生成，应有洗气设备。在采用有机溶剂时，必需考虑防火要求。对一些色光鲜艳的硫化染料，对使用的原料中间体的纯度要求要高，而且不能在原料中混入一些有害的金属离子如铁离子等，对硫化钠溶液中的不溶杂质，应加以过滤，因为在硫化时，常加入硫酸铜等一类金属盐，如有铁离子存在时，将在反应时产生不良影响，使染料色光发暗，有些品种在生产时，常加入水溶性的或部分水溶性的溶剂如乙醇、丁醇、乙二醇及其醚类等，以提高所制取染料的纯度。但有些品种系在纯溶剂中进行，在开始硫化时，先把原料所带入的水分蒸出。为了使反应物料始终保持流动状态，常加入尿素、硫脲、甲苯或二甲苯磺酸钠等一类助溶剂。加入助溶剂后能使硫化时间缩短，和提高染料收率、改进染料色光。在反应物料中加入硫酸铜类的金属盐，常能使硫化染料改进色光，例如：用二氮杂蒽靛酚制取酱红色的硫化染料和从混合克立武酸（mixed Cleve's acid）及苯基周位酸吲哚酚所制取的绿色硫化染料都需在硫化时加入硫酸铜。加入金属盐不仅是对硫化起催化作用，同时也使染料成为一络合物，因此对所染织物最后要硫化的就不宜使用这种染料。多硫化物的硫指数及用量，对制取每一种染料是各不相同的，但一般都应是过量的，因此最后所生成的染料是在溶液中的全部或部分为其隐色体状态。但在制取液体硫化染料时，只需适当稀释和加入硫氢化钠以达到出厂产品强度就可以了。在制取液体硫化染料时，尚需加入乙二醇醚，所以用乙二醇醚作为硫化时的溶剂，就可不必从反应物中析出物料再行配制，这有利于生产成本的降低。在制取粉剂硫化染料时，可以将反应完成的物料稀释，过滤除去不溶杂质，然后通入空气使染料沉淀，或加入稀酸使染料析出。如欲制取强度较高的染料可以将亚硝酸钠加入反应物料中，这样可以使过量的多硫化钠氧化而放出氨气。用空气氧化析出物料，也要注意氧化条件，并且氧化染料一定要到达终点，否则对最终染料的色光有影响。有时把染料加入到氢氧化钠溶液中，使之溶解或部分溶解，再不断通入空气，使染料完全达到满意的结果为止。氧化完毕后，进行压滤，水洗，吹干再干燥、粉碎、标准化而成成品。

用多硫化物水溶液法或有机溶剂法制取硫化染料的一些品种的具体条件分别见表4及表5。

3.4. 几个重要硫化染料的生产实例

3.4.1. CI硫化蓝7的生产

CI硫化蓝7是生产量较大的蓝色硫化染料。它是由邻甲苯靛酚在多硫化钠溶液中硫化而制得的。生产过程分五个步骤。

（1）亚硝基苯酚的制造　对亚硝基酚是用苯酚亚硝化而制得，亚硝化采用亚硝酸钠在硫酸介质中进行，反应温度控制在0～5℃的范围以内，在带有搅拌器的耐酸反应锅中进行，反应时间为1h，反应结束后，加水稀释，并用离心机分离出成品，直接用于以下靛酚的缩合。

（2）靛酚的制造　使用搪瓷反应釜操作，先在搪瓷釜中加入90%的硫酸，并在45～60℃下加入邻甲苯胺成盐，并加入水使硫酸浓度调整至78%。将温度降低至15℃，分析并加对亚硝基苯酚（邻甲苯胺与亚硝基苯酚的分子比为1.05∶1），加完亚硝基酚后温度仍应保持30℃以下，在测试达到反应终点后，进行中和。在另一钢制反应釜中，先配制碳酸钠溶液，降温至0℃，并加入氨水。在10℃以下，将上述的缩合液注入中和锅中，并控制pH值在7～8间，中和完毕，在压滤机中过滤，所得靛酚不用干燥，备硫化用。

（3）多硫化钠溶液的配制　在钢制的反应釜中先投入硫化钠和水，并加入硫黄，升温至100～105℃，保温直至硫全部溶解为止，分析调整多硫化钠浓度及多硫化钠的硫指数。多硫化钠的硫指数对染料的色光有很大影响，必须严格控制。对青红光硫化蓝来说，硫指数应在3.7～3.9间。

（4）硫化　把上述的多硫化钠溶液放入不锈钢制的硫化锅中，然后加入邻甲苯胺靛酚，搅拌至物料均匀分散，再升温至110℃左右回流加热约30h，测试终点合格后进行氧化。

（5）氧化　氧化在氧化锅中进行，把硫化液放入钢制的氧化锅中，再加水调整浓度，升温至85～90℃，吹入空气氧化，直至氧化完全一般需10h以上。压滤，滤饼在滚筒干燥机上干燥。有时滤饼尚需二次氧化，以达到合格产品。干燥后的染料尚需标准化后才能包装出厂。按上法操作，从每千克邻甲苯胺可得6～6.6kg的标准染料。

硫化蓝的生产由于生产条件的不同，多硫化钠硫指数的差异，有青光、红光及青红光等多种色光。

3.4.2. CI还原蓝43的生产

CI还原蓝43是极为重要的蓝色硫化染料，它的生产方法和CI硫化蓝1大同小异，所不同的是制取咔唑靛酚的温度很低，硫化时使用的是靛酚的隐色体，并用有机溶剂的多硫化钠溶液。

（1）先把咔唑在硫酸中成盐，温度为－12℃到15℃。

（2）咔唑硫酸盐同对亚硝基酚的缩合温度为－18℃到－19℃。摩尔比为1∶1.01，整个反应过程要保持对亚硝基苯酚过量。

(3) 咔唑靛酚在硫酸中用铁粉还原成隐色体，还原时温度不超过20℃，约需5～6h，还原结束，过滤，并用水洗至无酸性。滤饼加水调浆，并加碳酸钠中和至中性，上滚筒干燥机干燥。

(4) 配制多硫化钠溶液，并加入丁醇和咔唑靛酚隐色体进行硫化，在108～110℃回流加热24h，硫化完成后，蒸出丁醇，放入氧化锅。

(5) 在氧化锅内，把硫化后的料在氢氧化钠溶液中在70～75℃通入空气氧化。氧化结束，压滤，干燥、粉碎、标准化后包装。每千克咔唑可得3kg左右的标准染料。

3.4.3. CI硫化黑1的生产

其生产过程包括下列步骤：

(1) 2，4-二硝基氯苯的水解　水解釜为钢制带搅拌的反应釜，并有夹套加热装置。在水解釜中，先加入水，然后加入二硝基氯苯，升温至85℃，加入30%氢氧化钠，在98～100℃保温直至水解完全。

(2) 多硫化钠的配制　在配制锅中先加入水，然后投入硫化钠，加热溶解后，加入硫磺使多硫化钠的硫指数为3.5左右，二硝基苯酚与多硫化钠的分子比为1∶1.6。

(3) 硫化　把多硫化钠压入已装有水解物的硫化锅中，同时加入工业盐，在110℃保温1.5h，然后再闭锅升温至135～137℃，并在压力下保温10h，在反应过程中，要经常放压使反应时生成的硫化氢及氨放出，在洗气塔中吸收。反应完成以后，可直接将全部反应物上滚筒干燥机中干燥，然后再标准化出厂。或者把硫化后的反应物通入空气进行氧化，使染料析出，再过滤，洗涤。滤饼加水调浆，再上滚筒干燥机干燥，标准化。未经氧化干燥的染料称为单倍硫化黑，经过氧化后析出的染料，因不含或含很少一部分无机盐，强度比单倍硫化黑高一倍以上，称为双倍硫化黑。

硫化黑有不同色光，即青光、青红光或红光等多种品种，由于各工厂的生产工艺各不相同，因而每个工厂的产品都有其独特风格。过去生产红光硫化黑，在硫化时加入一些三硝基苯酚，但现在已从调整反应条件着手，不再使用三硝基苯酚了。上述的反应条件生产的硫化黑为青红光，一般讲来，反应时间愈长，硫指数愈低，色光向青光方向发展。

4. 用非硫化物硫化制取的硫化染料

这些染料之所以称为硫化染料，是因为在应用时，同硫化染料一样，是用硫化钠等还原剂进行染色的，但在生产时，却不采用常规生产硫化染料所用的硫化方法。却不采用常规生产硫化染料所用的硫化方法。

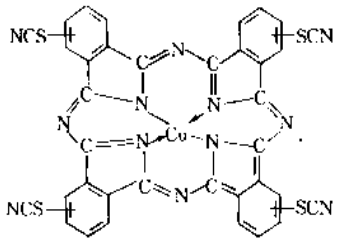
这些染料可以用下面的办法制取：

(1) 把有机染料或颜料作为母体，用氯磺酸使染料或颜料转化为磺酰氯化合物（$-SO_2Cl$）再用锌粉或铁粉还原为硫醇。

(2) 把氨基化合物经重氮化，重氮盐与硫氰酸盐反应转化为（—CNS）基。含有　CNS基的染料，在应用时与硫化钠水解成硫醇。

(3) 把有氨基的染料同三氯聚氰缩合，把其余的二氯聚氰的氯转化为硫醇。

适用的母体染料或颜料有铜酞菁、苝四甲酸系、噁嗪类系染料等，这些染料，虽然色光稍艳，但成本太高，除了CI硫化绿14（36）以外，没有什么实用意义。



(36)

5. 硫化染料的剂型

(1) 粉状硫化染料　粉状硫化染料在以前是硫化染料的主要剂型。通常是把已制成的硫化染料滤饼，经干燥、粉碎，再用食盐、元明粉或纯碱标准化而成。在使用时，把粉剂硫化染料用少量水打浆，再加入还原剂煮沸溶解，并加入水配成染浴。

(2) 预还原的粉状硫化染料　把硫化染料滤饼加入硫化钠或硫氢化钠或保险粉打浆，使染料部分地或全部进行还原。在加入分散剂及稳定剂后进行干燥。

(3) 粒状还原染料　粒状还原染料亦属预还原型，其优点是无粉尘。

(4) 分散型粉状硫化染料　这一染料是为适用于轧染—干燥　化学品再干染—汽蒸(pad-dry-chemical pad-steam)染色技术设备要求而发展的。分散硫化染料是将染料滤饼加扩散剂砂磨至微粒，在干燥时要防止染料微粒凝聚，要严格控制干燥条件。

(5) 分散型浆状硫化染料　制备条件同分散型粉状硫化染料，但不需干燥，使用方便，成本亦低，但强度较低。

(6) 液体硫化染料　属预还原的硫化染料，用硫化染料滤饼，有时可用硫磺熔融法的熔融料加氢氧化钠及硫氢化钠使之还原为隐色体。为了使预还原的染料能全部溶解于水中，常加入二甲苯磺酸等助溶剂，同时为防止液体染料在储存或运输时遇低温时的冻结现象，尚要加

入乙二醇或其醚类等亲水性有机溶剂。液体硫化染料中有些品种，除了大部分为隐色体外，尚有少量未还原体，因而在染色时，在染浴中尚需加入还原剂以取得最大得色率。对已全部还原的液体硫化染料，对硫氢化钠的加入量在配制时要仔细核算，以取得在储存时的最高稳定性及使用时的最大得色率。

液体硫化染料虽然问世很早，但真正大量生产和使用还是最近一二十年。由于聚酯/棉的混纺纤维的大量使用和新的染色技术和设备的出现，混纺纤维中的棉纤维部分用液体硫化染色因其价廉、牢度优良，比用还原染料、活性染料、直接染料有明显的优点，特别在暗色（蓝、黑、咖啡等色）上更具优势，在织物经树脂处理后的混纺织物，用硫化染料染棉和用分散染料染聚酯，最终这两种纤维的颜色牢度都是相当的。在欧、美等国家液体硫化染料的产量已有超过粉状硫化染料产量的趋势。现在匹布用轧染汽蒸法连续染色，主要是液体硫化染料染色的，除了上面所说的聚酯/棉混纺织物以外，卡其布及灯芯绒也大量使用液体硫化染料。过去由于使用粉状硫化染料时，配制染浴时，因还原不好或由于硫化染料及硫化钠带入的不溶杂质而造成疵布，在使用液体硫化染料后，均可防止，从而提高色布的正品率。

(7) 水溶性硫化染料　水溶性硫化染料有粉状的，也有液状的。这些染料属于硫化染料的硫代硫酸衍生物，是用硫化染料滤饼加入亚硫酸钠或亚硫酸氢钠一起加热，直至染料能溶解于水中为止，然后再盐析，干燥，或者用液体原液在滚筒上干燥。水溶性硫化染料在无还原剂存在下对纤维的直接性很小，可渗透到紧密织物的内部，达到匀染的目的。用水溶性硫化染料所染织物还有铜光较少的优点。水溶性硫化染料还可用于皮革染色，比用酸性染料或直接染料染革，渗透性和湿处理牢度都较优越，现在已广泛受到重视。

6. 硫化染料的应用

硫化染料使用的基本原理是把原来不溶于水的染料在碱性还原剂中转化为隐色体，隐色体对纤维有直接性，待竭染后，再在纤维上氧化成为本来不溶性的化合物。氧化还原的原理是把染料分子的二硫桥（—S—S—）使还原成相应的硫醇或硫钠（—SNa）。具有酮基（—C=O）的硫化染料，也能像还原染料那样为保险粉还原为隐色体，这也说明了这一类硫化染料可以和还原染料同浴染色。

工业上硫化染料所使用的还原剂主要是硫化钠，但也可以用稍加一些碳酸钠或氢氧化钠的硫氢化钠。由硫氢化钠配制的染浴比用硫化钠配制的碱性要小，这对被染物的清洗有利。出于对环境保护的考虑，正在研究用其他还原剂以替代硫化钠，为某些硫化染料已用碱性保险粉为还原剂，但有些硫化染料如CI硫化棕12和CI硫化红6，在用保险粉还原时有过还原现象。蓝色硫化染料也可以用甲醛合次硫酸氢钠（sodium formaldehyde sulfoxylate 即吊白粉）还原，但有缺点。近来，葡萄糖及氢氧化钠已用于还原水溶性硫化染料及分散性硫化染料。在染浴中稍加一些硫化钠或保险粉，再用葡萄糖及氢氧化钠来还原硫化染料可以加快还原速度，整个还原过程的pH值要控制在10.5以上。

为了防止染色后出现的铜光，染浴中所加的多硫化钠除了足够使硫化染料还原成隐色体的量以外，尚需保持每升中有3～5g作为抗氧剂。葡萄糖也是用以克服铜光的抗氧剂。用硫化黑染色，硼氢化钠对克服铜光最为有效。在染浴中还可以加入一些润湿剂或去泡剂等一些助剂以提高染色效果，但这些助剂必须同硫化钠能配伍，因而要选择使用。

在配制染浴时，把硫化染料粉剂先用少量软水打浆，并加入对碱稳定的润湿剂和硫化钠沸腾加热几分钟。染料溶解后，再稀释至所用的体积。在染浅色时，染浴中除了用于还原硫化染料所需的硫化钠外，每升染浴尚应含有不低于5克的60%硫化钠。

液体硫化染料因为已是预还原的隐色体，因此配制染液只需加水稀释即可，但根据染色方法及染色深度要求，尚应加入少量还原剂。水溶性硫化染料对纤维无直接性，因此必须先用还原剂还原使成隐色体，经竭染后，再按一般硫化染料的染色要求，进行氧化和水洗。

用轧染汽蒸法染色（见图1），先将预还原的隐色体硫化染料加水在25～40℃同化学药剂及助剂配成染液。把染液加入到轧染机的染液槽中，此槽装有液面控制及恒温装置，织物在染液槽中浸透后经压辊挤压，使织物的轧染率为本身重量的50～80%左右。然后进入汽蒸箱。汽蒸箱内部应同空气隔绝，温度为102～104℃，时间为60s。设备的其余部分为水洗及后处理，整个操作是连续进行的。典型的染液配方为：

液体硫化染料	150g/L
硫氢化钠35%	5g/L
氢氧化钠100%	0.5g/L
润湿剂（阴离子型）	2ml/L
螯合剂（EDTA）	0.5g/L

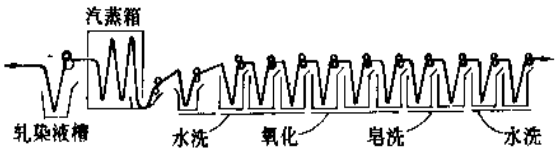


图1　轧染汽蒸法染色过程

聚酯同棉或粘胶的混纺纤维的染色是先用分散染料染聚酯，然后用硫化染料染棉。也可以用一浴法按轧染干燥—热熔固色—化学还原轧染　汽蒸法用分散染料及硫化染料同浴染色。但是由于对分散染料和硫化钠有影响，因此不能用预还原的硫化染料，而只能用水溶性硫化染料或分散型硫化染料。

后处理　硫化染料的染色是通过氧化及还原的过程，为了达到满意的色调，在织物经水洗清除了残余的还原剂后，再用空气氧化。但用化学氧化剂能缩短氧化时间，常用的氧化剂为重铬酸盐和醋酸，但为环境问题的限制，已开始用其他氧化剂，如双氧水，过硼酸钠或碘酸钾、溴酸钾和醋酸等，也可以用碱性亚氯酸钠溶液。这些氧化剂的效果是各不相同的，要根据情况选择使用。

后处理还包括树脂整理，固色处理等，这些处理剂能同染料起缩合作用，因而能提高牢度。

脆布现象(tendering)　一些用硫化染料染色的织物在储存过程中有使纤维强度降低的脆布现象。经研究，这是由于硫化染料结构中的多硫桥键，在湿热条件下，分裂而生成硫酸使纤维强度下降。因此为了防止脆布现象发生，在染色时，最后用醋酸钠缓冲液再作一次洗涤，以中和生成酸。特别要注意的是，在硫化黑染色时，切勿使用铜盐，因为铜盐能促进硫酸的生成。脆布现象主要发生在硫化黑染的织物，其他色泽的脆布情况不多，而且也只有在染棉时才有脆布情况发生。中国有防脆硫化黑染料的生产，对防止脆布有良好效果，这一染料是硫化黑和氯乙酸及甲醛反应后的产物。

7.　劳动安全及环境保护

在硫化染料的生产及应用方面，有一些安全及环境问题，这就是限制硫化染料发展的重要因素，通过当代科学技术的发展，这些问题正在逐步解决之中。

首先原来一些硫化染料用象联苯胺这种致癌的原料已经被其他中间体所取代，这在上面已经有所说明，同时一些有毒的硝基或氨基化合物现在也逐渐少用和觅得代用品。

对生产硫化染料对安全及环境影响最大的问题是生产过程中生成的硫化氢及排出的废水。

硫化氢是剧毒的气体，在硫化染料的生产时，必须在密闭的设备及管路中进行，决不容许泄漏。硫化氢用硫化钠或氢氧化钠溶液吸收，把生成的硫氢化钠及硫化钠再用于生产过程中，对硫化氢的吸收，在设备及工艺操作上已不成问题。

硫化染料生产所生成的废水含有多硫化钠、硫代硫酸钠、亚硫酸钠及一些溶解的染料，这些化学品不仅有毒，同时大量耗氧，使废水的COD及BOD值极高。

在废水中除去多硫化钠有以下方法：

(1) 空气氧化法

$$Na_2S_x+\frac{3}{2}O_2\longrightarrow Na_2S_2O_3+(x-2)S$$

$$2DyeSNa+\frac{1}{2}O_2+H_2O\longrightarrow DyeSSDye+2NaOH$$

Dye—染料

经氧化析出的染料及硫可过滤除去，经这样处理后的废水是无毒的，但废水中含有大量硫代硫酸钠。

(2) 用金属硫酸盐处理废水

$$Na_2S_x+ZnSO_4\longrightarrow Na_2SO_4+ZnS+(x-3)S$$

$$2DyeSNa+ZnSO_4\longrightarrow Na_2SO_4+DyeZnSDye$$

用这一方法处理废水，应在工厂中有用锌粉还原的废水。硫、硫化锌及染料均可过滤后除去。

在双倍硫化黑生产中，有大量硫代硫酸钠生成存在于废水中。在废水中加入硫酸铁，使少量溶解的染料絮凝析出，经过滤后，可浓缩使硫代硫酸钠结晶回收；或者加入硫酸在135℃、4.5×10^5Pa压力下反应2h：

$$3Na_2S_2O_3+H_2SO_4\longrightarrow 3Na_2SO_4+4S+H_2O$$

所生成的硫成熔融状态，纯度很高，可再在硫化染料生产中使用。

8.　经济概况

硫化染料因其价廉，使用方便、牢度优异到现在还是染棉纤维的主要染料。世界上各染料生产国如美国、德国、英国、西班牙以及独联体、韩国、日本、印度及巴西等均有生产。在硫化染料中CI硫化黑1仍是主要品种，其产量约占全部硫化染料产量的80～90%。中国是硫化染料生产大国，自1986年到1992年每年平均产量达到50kt，约占全年染料总产量的一半以上，而硫化黑的产量达到硫化染料产量的90%左右。中国还是硫化黑的主要出口国。由于应用技术的发展，液体硫化染料的产量在欧美有超越粉剂的趋势。中国现在已开始重视液体硫化染料的使用，可以想象，今后大型印染工厂将会逐渐使用液体硫化染料。

在70年代，硫化染料的产量达到全部染料产量的24%，70年代以后，化纤，特别是聚酯纤维的发展，分散染料需量大增，硫化染料在全部染料的份额将有所降低，但硫化染料仍是较大产量的染料类别，例如：在欧洲各国1989年总共生产186kt染料，其中硫化染料占36.1kt，占总量的19.4%，而硫化黑仍为产量最大的染料品种。

表6是除中国以外世界各主要硫化染料生产厂商及其牌号。

表6 主要硫化染料生产厂商及牌号

牌号名称	CI分类	生产厂	国别
Asathio	硫化，粉状	旭化学株式会社	日本
Asathiosol	缩聚，粉状	旭化学株式会社	日本
Calcogen	隐色体，液体	美国氰胺公司	美国
Casulfon	隐色体，液体	美国赫斯特公司	美国
Diresul	隐色体，液体	Cardoner 公司①	西班牙
Diresul Tina	硫化还原，液体	Cardoner 公司①	西班牙
Duxol	缩聚，粉状	Bitterfeld-Wolfen 公司	德国
Endurol	硫化还原，粉状	James Robinson 公司	英国
Episol	水溶性硫化，粉状	James Robinson 公司	英国
Hydron	硫化还原	Casella 公司②	德国
Hydrosol	缩聚，粉状，液体	Casella 公司②	德国
Immedial	硫化，粉状	赫斯特公司	德国
Indocarbon	硫化，隐色体硫化	赫斯特公司	德国
Kayaku-Sulfur	硫化，粉状	日本化药株式会社	日本
Kayaku-Homodve	硫化分散型，粉状	日本化药株式会社	日本
Kayasol	缩聚，粉状	日本化药株式会社	日本
Pirocar	硫化	Cardoner 公司①	西班牙
Pirosol	水溶性硫化	Cardoner 公司①	西班牙
Redon	硫化	Vondelingen Platt 公司	荷兰
Schwefel	硫化	Bitterfeld-Wolfen 公司	德国
Sodyeco liquid	液体硫化，液体硫化，还原	Sodyeco Division③	美国
Sodyesul	硫化，粉状	Martin Marietta④	巴西
Sodyevat	硫化还原，分散型		
Sodyesul liquid	液体硫化		
Solane	硫化，硫化还原，粉状	P. C. U. K.⑤	法国
Solfo	硫化，粉状	ACNA	意大利
Sulfanol	硫化，粉状	P. C. U. K.⑤	法国
Sulfanosol	缩聚，粉状	P. C. U. K.⑤	法国
Sulfer	硫化，粉状	Vondelingen Platt	荷兰
Sulphol	硫化，粉状	James Robinson 公司	英国
Sulphol liquid	隐色体硫化，粉状	James Robinson 公司	英国
Sulphosol	缩聚，粉状	James Robinson 公司	英国
Tinalden	硫化，粉状	ACNA	意大利

① 属 Sandoz 公司。

② 现归赫斯特公司。

③ 现归 Sandoz 公司。

④ Sodysul 原为 Sodyeco 在巴西的 Naegeli，SA 公司牌号，现为 Rioquim，SA 的牌号。

⑤ 原属 Francolor.

参考文献

[1] Croissant, E., Bretonniere, L. M. F., *Bull. Soc. Ind. Mulhouse*, **44**, 465(1874).

[2] Zerweck, W., Ritter, H., Schubert, *Angew. Chem.* **60**(6), 141~147(1948).

[3] Gnehm, R., Kauffler, F., *Ber.*, **37**, 2619, 3032(1904).
[4] DE 103861, Vidal, R., St. Daniel;
US 610541, Vidal, R., St. Daniel;
GB 25234(1897), Vidal, R..
[5] Weinberg, A., *Ber.*, **63**(A), 117(1930).
[6] Shah, K. H., Tilak, B. D., Venkataraman, K., *Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A*, **28**, 111(1948).
[7] Jones, W. N., Reid, E. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 4393 (1932).
[8] Fierz-David, Merian, E., *Abr. der Chem. Tech. der Textilfasern*, 146(1948).
[9] Chmelnitzkaja, I., Werchowskaja, V., *Anilinokrasochnaya Prom.*, 5, 67(1935); *CA* **29**, 4943(1935).
[10] 久保田, 日本化学会志, 55, 565(1934).
[11] 桧山, 日本工業化学会誌, 51, 97(1948).

基本参考文献

1. "Ullmanns Encyklopadie der technischen Chemie", 4; Aufl., Bd. 21, S. 65, 1982.
2. Guest, R. A., Wood, W. E., "Sulfur Dyes, Review of Progress in Coloration and Related Topics", vol. 19, 1989.
3. "Kirk-Othmer", 1st ed.; 2nd ed.; 3rd ed..

liuhuishou

硫回收　Sulfur Recovery

吴菊贤　太原工业大学化工系

1. **概述** …… 795
1.1. 可供回收的硫资源 …… 795
1.2. 中国的硫回收现状 …… 796
2. **有机硫的加氢转化及硫化氢的富集** …… 796
3. **回收硫制成单质硫** …… 797
3.1. 改良克劳斯法 …… 797
3.1.1. 原理 …… 798
3.1.2. 生产工艺 …… 798
3.1.3. 尾气处理 …… 802
3.1.4. 超级克劳斯工艺 …… 802
3.2. 低浓度硫化氢直接转化成元素硫 …… 803
3.2.1. 低温克劳斯法 …… 803
3.2.2. 斯壳脱（SCOT）法 …… 803
3.2.3. 比文法 …… 804
3.2.4. IFP-1500 法和 IFP-150 法 …… 804
3.2.5. 冷床吸附（CBA）法 …… 804
3.2.6. 莫道泊（Modop）法 …… 804
3.2.7. 克林托克斯法 …… 805
3.2.8. 戴维-威尔曼洛德法 …… 805
3.2.9. 硫代砷酸盐法 …… 805
3.2.10. 蒽醌二磺酸盐法 …… 805
3.2.11. 萘醌磺酸钠法 …… 806
3.2.12. 氨水液相催化法 …… 806
3.2.13. EDTA 络合铁盐法 …… 807
3.2.14. 铁氰复合物法 …… 807
3.2.15. 其他方法 …… 807
3.3. 回收固体硫化物中的硫 …… 807
3.3.1. 浸析法 …… 808
3.3.2. 还原法 …… 808
4. **回收硫制成硫酸或含硫产品** …… 808
4.1. 回收冶金烟气中的二氧化硫 …… 808
4.2. 回收硫化氢制硫酸 …… 809
4.3. 从废酸中回收硫酸 …… 809
4.3.1. 加热浓缩法 …… 809
4.3.2. 分离净化法 …… 809
4.3.3. 高温分解法 …… 810
4.4. 从废渣中回收硫 …… 810
5. **从低浓度二氧化硫中回收硫** …… 810
5.1. 石灰-石灰石回收法 …… 810
5.2. 钠法 …… 810
5.3. 铵法 …… 811
5.4. 柠檬酸盐法 …… 811
5.5. 碱式硫酸铝法 …… 811
5.6. 磷铵肥法 …… 811
5.7. 金属氧化物法 …… 812
5.8. 活性炭法 …… 812
5.9. 其他方法 …… 812
参考文献 …… 812
基本参考文献 …… 814

1. 概　述

1.1. 可供回收的硫资源

硫是一种宝贵的元素。硫及硫制品广泛应用于国民经济的各个部门。全世界已探明的硫储量约 1290Mt[1]。合理利用含硫资源，对增加社会财富、保护生态环境均很重要。

硫以各种形态广泛存在于硫黄矿、硫化矿、硫酸盐矿、煤、石油、天然气等自然资源中。从硫黄矿中开采出来的元素硫有天然硫和弗拉施硫（flash sulfur）。从天然气、石油、煤及其他含硫资源中作为副产物回收得到的硫，称回收硫，它在世界硫黄产量中占有重要地位。

可供回收的硫资源很广，如煤、石油、天然气中都含

有数量不等的硫，且储量丰富。据第十五届世界能源会议资料[2]，煤炭可采储量1040.5Gt；石油135.76Gt；天然气$123.90\times10^8m^3$。

上述资源中硫的存在形态及含量各不相同。天然气中的硫以硫化氢为主，此外还含少量有机硫化物，它们的分子量通常较小，沸点较低。硫化氢的含量少则千分之一以下，多则百分之几十。一些国家的酸性气田含硫化氢有的达90%以上，所产高浓度硫化氢是制取元素硫的宝贵原料[3]。

各种原油中硫含量随产地不同而相差悬殊。少则万分之几，多则百分之几。石油重质馏分及油渣往往富集了原油中的硫，因而含量较高。石油中硫的存在形态，以有机硫为主，如二硫化碳、羰基硫、硫醚、硫醇、噻吩及其同系物等，种类甚多，结构也较复杂[4]。

许多煤田中煤与硫化矿伴生，煤炭开采后经洗煤、选煤，可分离出大部分硫。某些产区的煤含硫高达6～8%，在中国含硫高于2%的高硫煤炭约占总储量的20～25%。随着高硫煤的开采利用，硫回收将成为艰巨任务。煤中的硫形态，除有机硫外，还有硫黄、硫化铁、硫酸铁、硫酸钙以及绿矾等。

有色金属硫化矿，如闪锌矿(ZnS)、辉铜矿(Cu_2S)、方铅矿(PbS)等等，既是提取有色金属的原料，亦是回收硫的重要资源。

某些金属硫化物在加工过程中，硫以一定形态释出，可作为副产物回收，此在化工生产中常见[5]。例如，用硫化钡制取碳酸钡时，可得到副产物硫化氢。反应如下：

$$BaS(溶液)+CO_2+H_2O\xrightarrow{313\sim363K}BaCO_3+H_2S$$

释出的硫化氢可直接作为克劳斯制硫的原料。

自然界硫酸盐储量丰富，在加工过程中，硫也可作为副产物回收。

含硫资源作为原料进行加工时，硫对生产过程的危害是非常严重的。天然气中的硫不仅能腐蚀管道设备，且具恶臭，无论作为原料或燃料，在送往用户之前，必须进行脱硫。原油中如含硫多，则含氢量少，使乙烯产率下降，裂解性能变差；油中之硫还能使催化剂中毒；管道设备经硫化氢腐蚀后，可造成一系列的麻烦。因此，这类含硫资源作为原料使用时，加工过程中需经过脱硫转化处理。脱出的硫多以硫化氢的形态存在，还有少量的有机硫，它们经过富集，送往制硫装置制取硫黄。这是回收硫的主要来源。

回收硫与天然硫相比，具有纯度高（硫含量在99.5%以上）、质量稳定、杂质少等优点，在价格上完全可与天然硫相竞争。因此，回收硫已是世界生产硫的主要来源。据统计，1980年西方国家回收硫的产量约占硫总产量的66%，而1990年则达到73%。世界最大产硫国兼输出国之一的加拿大，其硫主要来自酸性气田的回收硫。在独联体，从奥伦堡（Orenburg）气田开发的酸性天然气在阿斯特拉罕(Astrakhan)建了一座设计能力为8000t硫/d的装置。此外，美国及阿拉伯地区也有大量的硫输出。随着今后资源的进一步开发利用，从含硫资源中回收的硫产量还将继续增加[6~7]。

为了回收硫资源，使之变废为宝，长期以来人类始终在努力探索，并取得了显著的成绩。由于克劳斯制硫技术的开发和发展，使世界回收硫的产量迅速上升；新的脱硫技术使许多低浓度硫化氢在其分离过程中直接转化为元素硫；采用回收法治理三废，使许多三废中的硫转化为有用产品等。尽管如此，大量的硫还在以三废形式源源不断地排放出来，在这方面还有很多工作要做。

1.2. 中国的硫回收现状

中国从60年代开始，随着石油和天然气资源的不断开发，相应的加工工业也得到很快发展。90年代初，全国石油加工能力已逾亿吨，天然气及煤炭的开发和加工亦是蒸蒸日上。

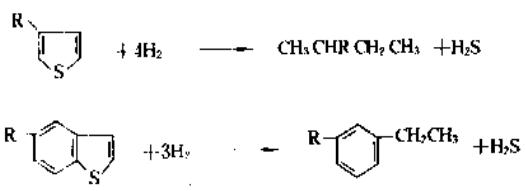
70年代开始建立克劳斯法硫回收装置(简称SRU)，目前全国已建和在建的达30余套，总设计能力为每年回收硫20余万吨。与此同时，在技术、装备等方面也取得显著进展，研制了克劳斯反应用系列催化剂，如Ls系列、CT6-1、CT6-3等；用新的催化剂取代铝钒土，使总硫转化率达92～95%；建立了克劳斯工艺的尾气处理装置；研制和引进了H_2S/O_2比例分析仪，自动调节进气比例；提高生产管理水平等等。但目前还有一些问题需待解决，以便使实际生产能力完全达到设计水平。中国煤炭资源丰富，50年代便开始从煤炭加工过程中回收硫，新建的工业装置也多采用回收法脱硫。从三废中回收硫已得到重视，有关的研究和开发亦正在进行之中。

2. 有机硫的加氢转化及硫化氢的富集

原油中各种形态的硫在炼制过程中大部分转化为硫化氢，它比较容易被脱硫溶液洗涤分离，而硫醇、噻吩等有机硫难用通常方法除去，需先转化为硫化氢然后再除去。炼油厂中广泛使用的加氢精制法，即在催化剂作用下使有机硫化物与氢发生反应，生成硫化氢。主要反应如下：

$$RSH+H_2\longrightarrow RH+H_2S$$

$$R_1SR_2+2H_2\longrightarrow R_1H+R_2H+H_2S$$



经转化以后的气态硫化物在脱硫装置中予以脱除，

经富集可作为制硫用酸性原料气[8]。

脱除低浓度硫化氢分干法和湿法两类。干法通常具有设备简单、对有机硫脱除率高等优点，但多数情况下反应速度较慢，一般用于需精脱硫的情况。湿法分为物理吸收法和化学吸收法，通常具有操作简单、反应速度较快、操作弹性大、脱硫剂易于再生等优点。

物理吸收法中常见的有低温甲醇（Rectisol）法、碳酸丙烯酯（Flwor）法、聚乙二醇二甲醚（Sclexol）法、N-2甲基吡咯烷酮（Purisol）法、磷酸三丁酯（Estasolvan）法以及环丁砜（Sulfinol）法等等。其中Selexol法以其选择吸收H_2S及CO_2的能力强、溶剂负荷大、对钢材腐蚀性较小等优点，已得到广泛应用，常用它处理含CO_2浓度高而含H_2S较低的酸性气体，也用来从天然气、炼厂气中选择吸收硫化氢。Selexol法已开发出多种流程，用改良后的Selexol法流程，可得到含H_2S为18%左右的贫酸性气，也可送SRU制取元素硫[9~12]。

采用化学吸收法，可把气体中低浓度硫化氢直接转化成元素硫加以回收，也可选择一种溶液吸收气相中低浓度硫化氢，吸收后的富液再生便得到含硫化氢较高的酸性气体，作为克劳斯法制硫的原料。

脱硫剂的选择，除了要求它具有脱硫活性高、硫容量大、脱硫后气体符合工艺或环保要求外，脱硫剂还应价廉易得、稳定性好、腐蚀性小、且易于再生等。基本符合上述要求的是醇胺类有机胺溶液。

采用有机胺溶液脱硫的工业化装置已有几十年历史。醇胺溶液是其中的一种，最常见的有一乙醇胺（简称MEA）、二乙醇胺（简称DEA）和三乙醇胺（简称TEA）。早期以TEA为主，后来MEA得到广泛的应用。60年代在烷基醇胺法的基础上又开发出了新型醇胺脱硫溶液，如：二甘醇胺（简称DGA）、二异丙醇胺（简称ADIP）等，广泛应用于天然气、合成气、炼厂气的脱硫，也可用于克劳斯工艺尾气回收。

胺法脱硫是个化学吸收过程。例如用MEA处理天然气时，它与气相中酸性组分发生下述反应：

$$2HOCH_2CH_2NH_2+H_2S \longrightarrow (HOCH_2CH_2NH_3)_2S$$

$$(HOCH_2CH_2NH_3)_2S+H_2S \longrightarrow 2(HOCH_2CH_2NH_3)SH$$

$$2HOCH_2CH_2NH_2+H_2O+CO_2 \longrightarrow (HOCH_2CH_2NH_3)_2CO_3$$

$$(HOCH_2CH_2NH_3)_2CO_3+H_2O+CO_2 \longrightarrow 2(HOCH_2CH_2NH_3)HCO_3$$

$$2HOCH_2CH_2NH_2+CO_2 \longrightarrow HOCH_2CH_2NHCO_2(NH_3CH_2CH_2OH)$$

脱硫时反应向右进行，生成MEA-H_2S，通常在常温下进行。再生时，因MEA-H_2S易分解，提高温度至383～393K，减小压力，可使酸性组分从溶液中解吸出来并得到富集。

气体中的杂质如CS_2、COS等能使MEA降解，CO_2也能与之形成稳定的盐，使MEA浓度降低，加入适量苛性钠可减少MEA的降解损失，也可脱除硫醇。

工艺流程主要包括吸收和再生两部分。可在常压下操作，也可采用加压吸收常压再生的工艺。大型装置中常用两段吸收和两段再生法提高气体的净化程度，其投资费用稍高于一段法，但技术经济指标较合理。两段胺法原则流程见图1。

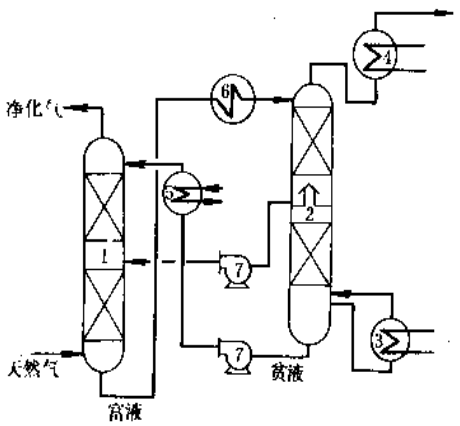


图1　两段胺法原则流程

1—吸收塔；2—再生塔；3—再沸器；4—冷凝器；5—中间冷却器；6—加热器；7—贫液泵

含硫天然气由吸收塔下部进入，经再生以后的吸收液（称贫液）由泵打到塔的上部，注入塔内与气体逆流接触，除去硫化氢的气体从塔顶排出。吸收了酸性组分后的溶液（称富液），靠压差送到再生塔上部，经加热升温和两段再生，酸性组分从富液中解析释出，在冷凝器中除去部分水分后，得到硫化氢含量较高的富气，送SRU回收硫黄。

这类制硫用原料气也可从石油、石油伴生气、石脑油等的脱硫过程中获得。在含硫油品加工过程中形成的含硫化氢排放污水，经汽提处理，也可得到富含硫化氢的制硫原料气。

3. 回收硫制成单质硫

3.1. 改良克劳斯法

用硫化氢制取元素硫通常采用著名的克劳斯工艺，它是从含硫资源中回收硫黄的主要方法。工业上所用的元素硫约有60%是用此法回收。

克劳斯工艺最初由英国化学家卡尔-克劳斯（Carl Friedrich Claus）于1883年首次提出，在燃烧炉内把空气输入富含硫化氢的酸性气中，进行燃烧反应，直接产生元素硫。由于反应受炉内高温限制，硫化氢转化成元素硫的转化率不高，生产能力也极为有限。1937年德国

I.G. Farben 化学公司对该工艺作进一步开发，提出了分流的概念，即把三分之一的硫化氢送入燃烧炉内，在没有催化剂存在条件下通入定量空气，使硫化氢燃烧氧化成二氧化硫。后者再与其余的(即总量的 2/3)硫化氢在较低温度下进入催化转化器中进行克劳斯反应。此法使硫化氢的转化率明显提高，这种工艺被称为改良克劳斯法(Jhe Modified-Claus Process)。它在当前的硫回收装置中已占统治地位。改良克劳斯工艺不仅使硫回收装置的效能提高，还使系统的热量回收和反应区的温度控制更加方便可行，经过几段转化，硫化氢的转化率已从过去的70%提高到90%以上。

近几十年来改良克劳斯法仍在不断改进和完善。为进一步提高硫的回收率和尽量减少硫化物的排放，从60年代以来，已开发和发展了多种尾气处理工艺，并已得到广泛的应用；研制出具有更高活性和更为耐用的催化剂；在工艺流程上设计出不同的分流方法和设备配置，使之适应了来源不同和硫化氢含量不同的酸性气制硫要求，既可处理高浓度硫化氢酸性气，也可适应含 H_2S 15～20%的低浓度酸性气；在调节控制方面，研制开发出自动测试调节系统等。目前全世界有四百余套克劳斯法硫回收装置在运行，单系统能力从日产硫黄几吨到几千吨[13~14]。

3.1.1. 原 理

克劳斯法制硫的基本反应如下：

$$H_2S+\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow H_2O+S \qquad (1)$$

实际上这一反应是通过以下两步完成的。

$$H_2S+\frac{3}{2}O_2 \longrightarrow SO_2+H_2O \qquad (2)$$

$$2H_2S+SO_2 \longrightarrow 2H_2O+\frac{3}{x}S_x \qquad (3)$$

用 Q_1、Q_2、Q_3 分别代表上述反应 (1) ～ (3) 的热效应。反应 (2) 为硫化氢的燃烧反应，是一强放热过程，Q_2 的数值约 518.9 kJ/mol H_2S，氧充足时硫化氢可完全燃烧。反应 (3) 的热效应较小，Q_3 的数值很大程度上取决于产物硫黄蒸气的原子数。在 1450K、无催化剂存在、反应 (1) 按化学计量比进行时，Q_1 的值为 661～724kJ/mol H_2S。需指出的是，各热效应的数值在不同文献中颇不一致[15~17]，这可能与硫的存在形态及所用检测手段不同有关。反应 (3) 中 S_x 表示生成单体硫蒸气，它可以是 $x=1$～8 的混合物。温度不同，气态硫黄存在的形式也不同，它们之间可以发生转化并有热效应，其间关系可用下式表示：

$$3S_2=S_6 \qquad (4)$$

$$4S_2=S_8 \qquad (5)$$

式 (4)、(5) 的热效应分别以 Q_4、Q_5 表示，它们的数值分别为 273kJ/mol S_6 及 406kJ/mol S_8。

温度对反应的影响是明显的。Gamson 及 Elkins 曾根据理论计算了反应 (1) 在不同温度下的平衡值，结果表示见图 2。

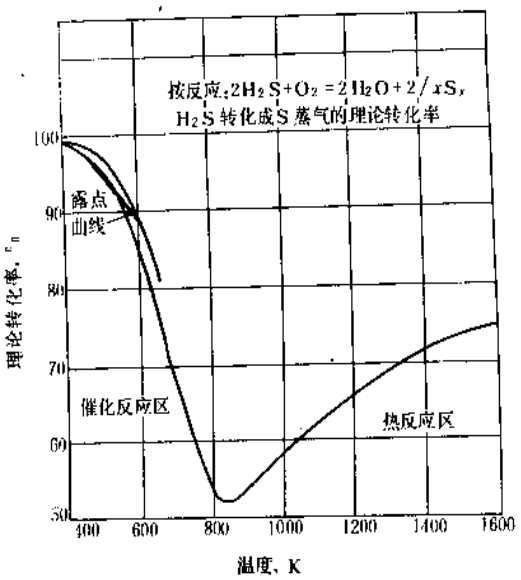


图 2 克劳斯反应的理论转化率

由图 2 可见，温度对理论转化率的影响在两个温区内呈不同的趋势。800K 左右有一转折点，温度高于800K，理论转化率随温度的升高而升高，但超过 1500K 以后曲线渐趋平缓，即使再提高温度，反应的理论转化率也仅在 75%左右。当温度低于转折点时，理论转化率将随温度的降低而增加，最终达到较高的值。因此实际过程是反应分别在两个温度区间进行，即先在燃烧炉内高温下使部分硫化氢与氧反应，生成二氧化硫及部分元素硫，其余 H_2S 与 SO_2 在较低温度下进入装有催化剂的转化器中，进行催化转化，为使反应趋于完全，通常设 2～3 个转化器。

供给克劳斯装置的酸性原料气，随着来源的不同，其组成也不同。H_2S 含量少则 20%以下，高的达 80%以上。其他成分通常还有 CO_2、N_2、H_2O 及少量杂质如烃类、氰化物、氨、有机硫等。杂质的存在不仅使实际反应复杂化，也影响到装置的效能。

3.1.2. 生产工艺

3.1.2.1. 流程配置 改良克劳斯制硫工艺流程种类甚多，其基本过程包括：克劳斯燃烧炉（包括废热锅炉）；气态硫黄冷凝器；克劳斯转化反应器；气体再加热设备；尾气的处理；产品硫黄的输送及贮存。

根据原料气中硫化氢含量及杂质状况、装置生产能

力及对排放气中硫含量的限制等情况，可以选用不同的配置方式，相应地其效能、投资额及工艺指标也各不相同。

适应于不同硫化氢浓度的几种克劳斯流程[17,18]，见图3（a）～（d）。

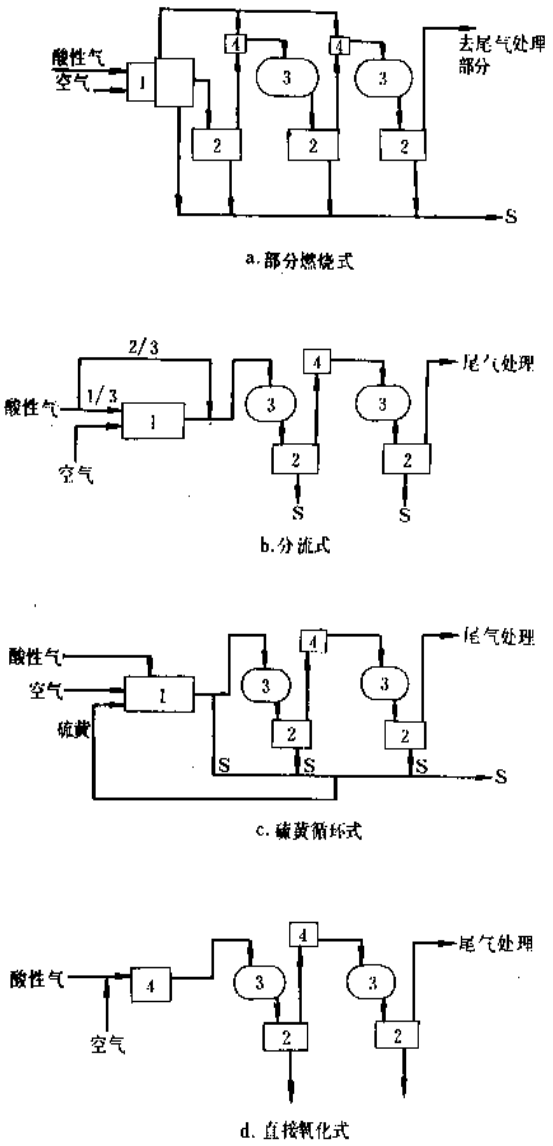


图3　适应不同硫化氢浓度的几种克劳斯流程

1—燃烧炉及废热锅炉；2—冷凝器；3—转化器；4—再加热

硫化氢部分燃烧式（图3（a）），它是上列四种流程中最常用的，适用于$H_2S\%>50\%$的酸性原料气。该流程中硫化氢在炉内维持不完全燃烧，为此，必须控制氧化性气体（通常为空气）的加入量，使硫化氢总量的1/3燃烧生成SO_2，燃烧炉内除产生SO_2外，还有生成元素硫的反应。出燃烧炉的气体经废热锅炉后温度降低，气态硫经冷凝器冷凝分离，从而降低了气相中硫的蒸气分压，提高了下一步克劳斯反应的平衡产率。当原料气中硫化氢含量甚高时，可减轻转化器的负荷，提高硫黄的总产率；如原料气中含有烃类，特别是C_5以上重烃含量多时，因烃类燃烧消耗大量氧，一旦供风不足或调节滞后，将因烃类燃烧不完全而产生碳黑、带入后面使产品发黑；如原料气中硫化氢含量较低时，其他成分如水、CO_2、N_2和惰性气体含量相对较高，硫化氢燃烧所产生的热量难以维持所要求的高温，将引起不稳定燃烧而降低效能。

分流式（或称H_2S部分供给式）流程（图3（b））。进入系统的原料气，其中1/3的量供给燃烧炉，同时供给燃烧反应所必须的理论空气量，使硫化氢和耗氧组分在炉内完全燃烧，生成二氧化硫及相应的氧化物，剩余的2/3酸性原料气直接送到第一转化器前，与来自燃烧炉的含SO_2的气体混合，混合气中H_2S与SO_2摩尔比应为2：1，在转化器的催化剂层进行克劳斯反应。分流式流程的特点是：只有1/3酸性气体进入燃烧炉，相应带入的惰性气体量少，硫化氢完全燃烧放出的热量可以维持炉内足够高的温度，使燃烧反应能稳定进行，同时产生高压蒸气；炉内完全燃烧可减少烃类产生碳黑的危害；只有部分酸性气入炉，减少了高温下硫化氢生成COS、CS_2等的副反应，但存在着杂质（如脱硫剂残液等）因未经高温分解而直接进入催化剂层的危险；由于燃烧炉内基本不产生硫黄，故硫化氢转化成硫黄的全部负荷都靠转化器来完成，在相同的其他条件下，将影响硫黄的产率，尤其当原料气中硫化氢含量较高时更为明显。

图3（c）和3（d）两种工艺流程主要用于硫化氢含量较低的原料气。硫黄循环式流程的特点是使部分产品硫黄燃烧产生SO_2，同时放出的燃烧热可维持克劳斯反应所需的温度。直接氧化式流程是将原料气与一定量空气混合，使混合气中$H_2S/O_2=2$（摩尔比），混合气经预热后直接在转化器中进行氧化，这种情况所得的转化率不高、装置效能低。

3.1.2.2.　克劳斯燃烧炉及高温副反应　酸性气体中硫化氢有1/3需在克劳斯燃烧炉内燃烧生成SO_2，燃烧用氧可以是空气、富氧空气及其他含氧气体。由于燃烧为强放热过程，可使炉内温度迅速提高。原料气中硫化氢含量愈高，炉温升得愈快。如果原料气中含有烃类物质，它在氧存在下将燃烧并释出大量的热，炉温可达1573K以上。高温不仅大大加速了反应，且在热反应区，硫化氢的理论转化率也随温度的上升而增加，高温还有利于气体中其他成分如氨、氰化物、烃类的分解，从而避免了这类杂质对催化过程的影响，故维持炉内高温很重要，通常应在1193～1473K。当气体在炉内的停留时间为1～2s时，硫化氢转化为硫的转化率可达65～70%。过长的停留时间一般是不必要的，温度再提高将导致对材质的更为苛刻的要求[19]。

克劳斯炉内实际存在的反应比较复杂。这是因为燃烧反应本身就比较复杂，且高温下硫黄蒸气分子形式多

样，这给过程的理论计算造成麻烦。此外还可能存在杂质在高温下的分解、燃烧、转化等化学过程。有些反应对装置效能可直接产生影响，例如下列反应：

$$2HCN+3\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow H_2O+2CO_2+2NO$$

$$2HCN+2\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow H_2O+2CO_2+N_2$$

$$CH_4+S_2 \longrightarrow CS_2+2H_2$$

$$CH_4+2S_2 \longrightarrow CS_2+2H_2S$$

$$CO_2+H_2 \longrightarrow CO+H_2O$$

$$CO+\frac{1}{2}S_2 \longrightarrow COS$$

$$H_2S \underset{低温}{\overset{高温}{\rightleftharpoons}} H_2+S$$

以上产物中，NO是SO_2氧化的催化剂，生成的SO_3可造成铝基催化剂的硫酸盐化；COS、CS_2的生成降低了硫化氢的转化率；文献[18]指出，硫化氢高温分解产生的氢对催化剂的硫酸盐化起了阻碍作用，氢气也可使有机硫还原。

$$COS+H_2 \longrightarrow CO+H_2S$$

$$CS_2+4H_2 \longrightarrow CH_4+2H_2S$$

由此可见，燃烧过程在改良克劳斯工艺中占有重要地位。

现代克劳斯工艺通常把燃烧炉与废热锅炉连在一起组成一个整体。废热锅炉不仅可回收高温燃烧气的热量，产生高压蒸汽，同时也可使燃烧气降低温度，便于分离硫黄。在一些SRU中，废热锅炉还作为分离掉硫黄后的低温气体再加热设备[19,20]。

3.1.2.3. 克劳斯反应用催化剂 欲提高硫黄的产率，硫化氢的催化转化是关键，这一步是在转化器内进行的，反应温度一般为473～623K。而影响这一过程的关键是所用催化剂的性能。

早期的克劳斯制硫工艺普遍应用颗粒状铝钒土作催化剂，其优点是对克劳斯反应有一定的活性，且价廉易得。酸性原料气经燃烧炉燃烧后，再经2～3级转化，硫化氢的总转化率可达80～85%，有机硫化物如COS、CS_2等在铝基催化剂上很少被转化为硫，因此，末段转化器出口气中除了有未反应的硫化氢外，还含有较多的有机硫。

随着含高硫资源的开发应用，SRU日渐增多，系统能力也不断提高，60年代以后开发了合成氧化铝催化剂，并在新建的克劳斯装置中迅速取代了铝钒土。合成氧化铝催化剂不仅比铝钒土活性高、强度大、寿命长，而且还可使气体中有机硫的水解率提高，总硫转化率可达95%左右。这不仅增加了SRU系统的经济效益，也减少了硫排放造成的污染。这类催化剂应用较普遍，中国主要应用的是齐鲁石化公司等单位研制的LS-811和LS-821等。国际上应用的催化剂牌号较多，如法国罗纳-普朗克公司的CR、AM等系列产品，鲁奇公司的RP-AM2-5型，催化剂及化学品工业公司的CSR型以及S-201、S-205、Surecat等等[21～24,27]。

有关铝基催化剂用于克劳斯反应的机理及动力学，曾进行了广泛的实验研究[25,26]。Z. M. George通过实验研究证实，在氧化铝催化剂的碱位上，SO_2及H_2S均呈强的不可逆吸附，H_2S离解成SH^-，后者与吸附态SO_2反应。因此，适当增加催化剂的碱性基团，有利于其活性的提高。相应的动力学研究指出，本征反应速度对SO_2及H_2S分别为0.5级及0.8级。与许多工业催化剂一样，工业上应用的催化剂是具有一定大小的颗粒，其孔结构对催化剂颗粒所形成的内扩散阻力影响甚大。

实践表明，氧化铝催化剂失活的原因主要是它的硫酸盐化。由于γ-Al_2O_3活性表面对SO_2的强吸附，一旦进气中存在高价硫氧化物或游离氧，均可与氧化铝反应形成硫酸盐，后者不但没有活性，而且堵塞微孔。其次，热老化也是造成氧化铝催化剂失活的重要因素，因催化剂长期处于潮湿气氛中，表面可能形成氧化铝的水合物，温度较高时，容易因湿热而老化。此外，一些物理因素也可降低活性，如固体物质的表面覆盖和沉积等，特别是未燃尽的烃类进入催化剂层，易因积炭而堵塞微孔，造成活性下降。

氧化铝催化剂对有机硫转化的催化活性不高。在第一段转化器中，当温度高达623K时，CS_2的转化率仅50～60%，再进一步提高温度虽可增加水解率，但将导致克劳斯反应的平衡转化率下降，且对催化剂本身也不利。

为适应不同来源酸性原料气制硫的需要，减少因气氛变化而造成对催化剂的伤害，可在铝基催化剂前部适当装填保护型催化剂，它是把适量助剂加入氧化铝中，使它与气氛中的氧化物迅速反应，从而限制了铝基催化剂的硫酸盐化。铝基催化剂还曾通过加入钛、铁、钴、钼等氧化物以改善其性能。如中国产LS-821型催化剂，由于含有氧化钛等物质，使有机硫水解率大为提高。在此基础上，逐渐发展并形成了新一代的SRU系列催化剂。

80年代开发并使用的新型克劳斯反应催化剂，TiO_2高达85%，其优越性在于它本身对H_2S与SO_2反应有足够的催化活性，而且在553～593K温度下有利于CS_2、COS的水解，其转化率可达95%以上。TiO_2还能抗氧化性气氛的硫酸盐化，这与其本身的化学性质有关。当气氛中的氧或氧化物与钛催化剂作用时，生成的硫酸盐如$TiOSO_4$或$Ti(SO_4)_2$，在该条件下因不稳定而分解，使催化剂活性表面得以更新，从而保持了催化剂本身的固有活性，实验表明，它的初期老化速度也远低于氧化铝催化剂[27～28]。

克劳斯反应用不同型号催化剂的成分及主要物理性质见表1[13,23～25]。

表1　克劳斯反应用各种催化剂的成分及物理性质

型　号	成　分	规格	比表面 m^2/g	堆密度 g/cm^3	抗压碎强度 N/颗粒
LS-811	Al_2O_3:85.8%（重量），其余为 Fe、Si、Na 的氧化物、SO_4^{2-}		184	0.76	>78.5
LS-821	Al_2O_3:86.5%（重量），添加剂：6.5%，其余为Fe、Si、Na		232	0.73	>98.1
Surecat	Al_2O_3:89.0% TiO_2:2.8% Fe_2:2.0% SiO_2:6.2%	2×4目，3×6目球形	210～250	50 lb/ft³①	
CSR-2	Al_2O_3：93%，其余为Fe、Si、Na	ϕ2～5mm球形	310	0.82	
CRS-31	TiO_2:>85%（重量）	ϕ3.5m条状	100～140	0.95～1.05	147
RP-AM2-5	球形氧化铝	ϕ2～5mm球形	192	0.89	150
CR型	Al_2O_3：>94%，其余为活性金属盐	ϕ4～8mm球形	>270	0.65～0.72	>147
CSR-1	Al_2O_3:98% SiO_2:0.03% Na_2O:0.4% Fe_2O_3:0.03%	ϕ5～8mm球形	250		117.6
天然铝钒土	Al_2O_3:89～92% Fe_2O_3:5～6% SiO_2:2～3% TiO_2:2～3% 挥发分		220～230		

① 1 $lb/ft^3=16.0185\times10^3 g/cm^3$。

3.1.2.4.　克劳斯工艺的再加热方式　反应生成的硫黄经冷凝分离后，气体温度降低，在进入下一个转化器之前需要再加热。再加热的方式一般可分为直接加热和间接加热两类，前者常见的有以下几种[29,30]：

（1）酸性气体在线燃烧加热式　气体进入转化器前，先通过设在管路上的在线燃烧器，由燃烧炉的炉前引来一部分酸性气和空气，送入在线燃烧器中燃烧，直接加热通过的工艺气。这种方式常用于含硫化氢较高的酸性气制硫装置。由于含硫化氢高，需要烧掉的原料气量少，直接加热既利用了气体的显热，也利用了气体的潜热，热效率高。缺点是酸性气体燃烧生成的硫未经分离直接进入了转化器，将影响转化率的提高，故不适用于末段转化。

（2）可燃气在线燃烧加热式　在线燃烧器的加热热源用可燃气体的燃烧代替酸性气体原料，其优点是避免了硫黄蒸气带入转化器，可用于任何一段转化器前。可燃气燃烧必须严格控制空气供给量，使碳氢化合物既能完全烧掉，又无游离氧带入转化器破坏铝基催化剂。

（3）热副线加热式　亦称高温外掺合法。在燃烧炉后部废热锅炉处引出一支热燃烧气副线，热气体直接加入转化器入口的工艺气中，提高其温度。这种加热方式广泛用于中国的部分燃烧法硫回收装置上。它的优点是工艺简单，无需另设燃烧器及控制调节装置。缺点是为使进入转化器的工艺气达到所需温度，需引入大量的只具有显热的燃烧气，且燃烧气中的硫蒸气未经分离，增加了转化器入口处气相中硫黄蒸气的分压。

直接加热法的共同点是工艺简单、投资省，适用于中小型硫回收系统。

间接加热法常见于早期建立的和生产能力较大的硫回收系统，它没有直接加热过程的弊端，热源可来自过热蒸汽、燃烧气、工艺过程中的热气体，经过换热设备提高工艺气温度。例如，把从第一转化器出来的温度较高的工艺气，通过换热设备，加热第二转化器入口的工艺气。一些硫回收系统把从冷凝器出来的温度较低的工艺气送入废热锅炉炉膛间接加热，使之提高温度后再进入下一级转化器。不论采用何种加热热源，在进行气-气换热中，传热系数一般都不大，效率低，相应的基建费用和操作费用较高。此外，在生产负荷变动时，设备的操作弹性也是个问题。

3.1.2.5.　影响克劳斯制硫装置效能的主要因素　装置的高效能主要来自：合理的设计、各单元设备的精心操作、生产过程的管理和控制。

合理的设计应包括设备选型、结构和配置、材料选择、能量利用及工艺条件的正确选择等。中心问题是提高硫的回收率、减少消耗、降低投资。根据克劳斯反应的特点，欲提高硫的最终转化率，在转化器内必须随着反应的进行不断降低温度，提高平衡转化率，但温度降低受气相中产物硫黄蒸气露点限制，故此转化器操作温度一般应高于相应气体中硫蒸气露点以上275～281K左右，以免硫黄蒸气在催化剂上冷凝。在每段转化器后设置冷凝器，目的在于及时移走反应产物，降低气相中硫黄蒸气分压。理论上转化器段数越多，最终转化率越高，例如采用合成氧化铝作催化剂时，含高浓度硫化氢的原料气，出第一段转化器的转化率约为80～90%，出第二段则达90～94%，三段为95～97%，四段转化后可达98%。转化器段数愈

多，设备管线愈多，投资额亦相应增加。通常情况下，末段转化对产品产率的增加仅相当于总量的1.4～1.6%，主要意义在于减少硫的排放量。在一些设有尾气处理的系统，转化器段数一般仅2～3段，设四段转化器的仅见于某些大型装置。

转化器的操作温度不仅应考虑克劳斯反应的平衡和速度问题，还直接涉及有机硫的水解反应。通常入第一转化器的温度稍高，以后逐段降低。提高温度除了可加速反应外，还有利于有机硫的水解，提高总硫转化率，其反应如下：

$$CS_2+H_2O \longrightarrow COS+H_2S$$
$$2CS_2+SO_2 \longrightarrow 2COS+3S$$
$$COS+H_2O \longrightarrow CO_2+H_2S$$
$$2COS+SO_2 \longrightarrow 2CO_2+3S$$

可见有机硫水解率愈高，总硫转化率也愈高，在现代克劳斯工艺中，它已成为提高硫的最终转化率的重要因素[32]。

在其他条件一定时，控制硫化氢与二氧化硫的摩尔比，使 $H_2S/SO_2=2$，这是提高装置效能的关键。任何偏离这种化学计量比都将导致转化率的降低。从理论上分析，空气供给不足会引起转化率明显降低，例如，对于按化学计量比转化率为98%的装置，如果空气供给量短缺4%，则转化率下降到95.7%，如空气过剩4%，则相应转化率下降到96.9%[17,32,33]。然而，许多工业装置实际上是在空气供给稍微不足的情况下操作的，因为空气一旦过量，铝基催化剂会被硫酸盐化使装置效能降低。

维持进入系统的酸性原料气的流量和组成稳定，是保持稳定操作的重要因素。首先是硫化氢的含量，它是维持燃烧炉内稳定燃烧和系统热平衡的关键；气体中 CO_2 含量的增高将促使 COS 和 CS_2 的形成；烃类的存在使炉内燃烧耗氧量增加，造成供氧不足等。

为了尽可能准确地供给克劳斯反应所需的空气量，使之按化学计量比进行反应，必须设置有效的监控手段。目前已有各种牌号的比率分析仪。

3.1.3. 尾气处理

从克劳斯装置最后一段冷凝器出来的气体，称尾气。因克劳斯反应为可逆过程，反应受平衡限制，硫化氢不能全部转化为硫，而生成的硫因受气-液平衡所限，也难完全冷凝分离，故此尾气中尚含少量硫化物及硫黄。总硫转化率愈高，分离愈彻底，则尾气中含硫愈少。例如，某一常压下操作，设有三段转化的克劳斯系统，出最后一级冷凝器的气温为413K，尾气中含 H_2S 及 SO_2 约为0.6～1%左右，而 S_8 含量约150ppm。此外，还含少量有机硫，其量与燃烧后气相中有机硫含量、所用催化剂、有机硫水解率等有关。

在一些建立较早的以及生产能力较小的克劳斯系统中，尾气通常不作进一步处理，大都经尾部燃烧炉燃烧后送高烟筒排放。近年来，由于对环境污染问题的重视，促使了对克劳斯尾气处理的研究和开发，不仅新建大型装置设置尾气处理部分，旧的装置也纷纷进行改建，增设了尾气处理装置，减少硫的排放量[34]。

处理克劳斯硫回收系统尾气的方法甚多，归纳起来，有以下几种途径：(1)降低温度，使工艺气在接近于露点或低于露点温度时，在催化剂作用下继续进行克劳斯反应，可把硫的总转化率提高到98～99%。(2)将所有硫化物加氢还原成 H_2S，再将 H_2S 回收成为元素硫。(3)把空气输入尾气中，使全部硫燃烧氧化成 SO_2，再用脱除 SO_2 的方法处理之。(4)加氢工艺与低温工艺相结合，使总硫转化率达到99～99.7%。

3.1.4. 超级克劳斯工艺

超级克劳斯工艺(Super Claus Process)是一种新开发的硫回收工艺。由荷兰 Comprimo 公司和 VEG 气体研究院与 Utrecht 大学合作开发。第一套装置于1988年在联邦德国一家天然气净化厂投产运行，次年又在荷兰和日本相继建厂运行。超级克劳斯有两种工艺，即超级克劳斯-99和超级克劳斯-99.5。

超级克劳斯-99工艺的上游部分与普通克劳斯相同，它亦包括一个带有废热锅炉的燃烧炉和随后的二个或三个催化转化段，但它摒弃了供给系统的酸性气和空气量必须满足 $H_2S/SO_2=2$(摩尔比)的精确比例要求。在超级克劳斯工艺中，进入系统的空气分成二部分，其中大部分直接送入燃烧炉燃烧硫化氢，产生的二氧化硫量稍小于克劳斯反应的化学计量比，使上游部分的反应是在 H_2S 稍过量的状况下进行，过量硫化氢的存在抑制了催化剂硫酸盐化。离开末段冷凝器的尾气中约有0.8～3%(体积)的硫化氢，尾气经重新加热，并混入其余部分的空气，使之进入装有一种新型的、对气相中水蒸气不敏感的选择性氧化催化剂的反应器中，在过量空气下 H_2S 被选择氧化完全生成元素硫而不产生 SO_2，但尾气中的其他成分如 H_2、CO、SO_2、COS、CS_2 等不被转化。因此，在进入选择性氧化反应器前应尽量减少有机硫含量。超级克劳斯-99的总硫回收率预期可达99%。

为提高有机硫转化率，采用了超级克劳斯-99.5工艺。它是在选择性氧化转化器前设置了一个加氢反应器。上游部分将仍在 $H_2S/SO_2=2$(摩尔比)的情况下操作，没有反应的 SO_2 及有机硫随尾气进入加氢反应器被还原成 H_2S，然后混入空气，进入选择性氧化反应器中生成元素硫。对于含 H_2S 高的原料气，上游经两段克劳斯转化器后，再经超级克劳斯-99.5装置，预期总硫回收率可达99.2%，若上游设三段转化，则总硫回收率可望提高到99.4%以上。

3.2. 低浓度硫化氢直接转化成元素硫

克劳斯装置排出的尾气中，含有少量的H_2S及SO_2、COS、CS_2等硫化物。在焦炉气、半水煤气、城市煤气以及一些工业排放气中，也常含有少量的硫化氢及有机硫化物。以上气体无论作为原料、燃料、或排放，所含硫化物均属有害成分，必须予以脱除并回收其中的硫。处理这类含硫气体的方法甚多。

3.2.1. 低温克劳斯法

低温克劳斯法又称萨弗林法（Sulfreen Process）。60年代末由联邦德国鲁奇（Lurgi）公司和法国阿奎坦（Aquitaine）石油公司共同开发。70年代先后在法国、加拿大等国投入工业运行，目前得到广泛应用，至少有49套用于克劳斯尾气处理，生产能力日产硫黄为25～2200t。

萨弗林法基本特点是气体在接近于硫黄蒸气露点温度下进行克劳斯反应。由于经过克劳斯装置后，原料气中的硫化物大部分已转化成元素硫，尾气中硫蒸气分压已大大降低，露点温度也随之下降，这为实现低温转化、提高硫的平衡产率创造了条件。在铝基或钛基催化剂上，于393～413K温度下进行反应，生成的硫黄以液态形式留在催化剂颗粒中，使反应趋于完全。为保持催化剂的活性表面，停留在催化剂颗粒中的硫不能超过一定限量，故需定期再生。再生时可利用克劳斯装置的一部分尾气进行加热、温度达573K左右，送入需再生的反应器床层，使其中的硫被蒸发出来，随气流带到冷凝分离器，可得到纯净的硫黄产品。已除去硫的气体返回鼓风机，形成一个封闭的再生回路。再生完毕后的反应器，由来自另一个催化反应器的净化气进行冷却。萨弗林法必须有两个以上的反应器，以便交替进行反应和再生。经过处理后整个系统的总硫转化率可达99～99.5%，残余的硫化物经焚烧后由烟筒排入大气。

萨弗林工艺的优点是操作简单、产品硫黄质量好、纯度可达99.9%、无废液排放、装置不需外供热能、催化剂再生时所需热量由焚烧炉的余热供给。

为达到严格的排放标准，萨弗林法在原有基础上作了进一步的改进，延伸出多种萨弗林新工艺。如为提高硫的平衡产率，采用带有中间冷却器的两段萨弗林法。该法主要用于以富氧空气为燃烧介质的克劳斯装置尾气处理，可使总硫转化率达99.5%。用这种方法，使德国一个炼油厂的硫回收装置的能力从150t/d提高到225t/d。

如果尾气中有机硫含量高，则应采用水解萨弗林法（Hydrosulfreen Process），即在低温反应器前增设一个水解反应器，选用钛基催化剂，使有机硫水解转化为硫化氢，后者再直接催化氧化为元素硫，这时总硫回收率可提高到99.5%以上。排放气中有机硫含量可降至50ppm以下。

为获得更高的硫回收率，开发了氧化萨弗林法（Oxysulfreen Process）。其主要步骤：(1) 将尾气中所有的硫化物在Co-Mo催化剂作用下转化成H_2S；(2) 将气体冷激到323K左右，除去大部分水，以促使克劳斯反应具有更高的转化率；(3) 气体与限量空气混合并被加热，再进入氧化反应器，在钛基催化剂作用下使部分H_2S直接氧化为元素硫，同时保持出口气中H_2S/SO_2（摩尔比）为最佳值；(4)经分离掉硫以后的气体进入传统萨弗林装置，进行低温克劳斯反应。这样处理以后，硫回收率可达99.7%以上[135~37]。

3.2.2. 斯壳脱（SCOT）法

全名为Shell Claus Offgas Treating。70年代初先后在日本等国炼油厂相继投入工业化运行。其基本过程包括两步，第一步将克劳斯装置的尾气与还原性气体（H_2或H_2和CO）混合，通过催化剂使有机硫水解，硫和硫化物还原成硫化氢，还原反应如下：

$$SO_2+3H_2=H_2S+2H_2O$$
$$S_8+8H_2=8H_2S$$

第二步用二异丙醇胺（ADIP）水溶液吸收H_2S，吸收后的富液再生放出富含H_2S的酸性气，返回克劳斯装置的燃烧炉加以回收。吸收和再生反应可表示为：

$$2R_2NH+H_2S\underset{再生}{\overset{吸收}{\rightleftharpoons}}(R_2NH_2)_2S$$

其中 R——$CH_3CHOHCH_2$

由于尾气中含有一定量的CO_2，用醇胺溶液吸收时，CO_2与H_2S可同时被吸收并在再生时释出带回克劳斯系统，这对装置显然是无利的，为避免带入大量CO_2，可改进吸收塔结构和操作条件，使H_2S在高选择性条件下被吸收。

SCOT法工艺过程为：来自克劳斯装置的尾气首先进入在线燃烧器，在此通入燃料和限量空气，进行不完全燃烧，产生还原性气体，同时温度升高到约573K，进入以氧化铝为载体的Co-Mo催化剂床层，使气体的硫和硫化物转化。反应后的热气体经过热量回收后，冷却并分离掉水蒸气，温度约308～313K，进入填料吸收塔的下部与从塔顶喷下的二异丙醇胺溶液逆流接触，气体中硫化氢被吸收后，由塔顶引出送焚烧炉焚烧后经烟筒排放，排放气中的SO_2含量可降至250ppm左右。吸收了H_2S的溶液从塔底引出，送再生塔提馏出H_2S及少量CO_2使之返回克劳斯装置。吸收液循环使用。

假设克劳斯装置的硫转化率为94%，用SCOT法处理尾气后硫的总回收率可达99.8%。由于尾气中硫化物均被转化成H_2S，故克劳斯装置部分的空气供给量即使与最佳值稍有偏离，也不会对整个系统总硫回收率产生大的影响。SCOT法工艺可靠、操作弹性大，但投资额也

大，约为克劳斯装置的1.5倍。

工业试验表明，如尾气中CO_2浓度甚高，以甲基二乙醇胺（MDEA）代替ADIP选择吸收H_2S，在其他条件大致相同情况下，既减少了CO_2的共吸收，又减轻了克劳斯装置的操作负荷[38~40]，这在经济上是有利的。

3.2.3. 比文法

比文法（Beavon Process）由美国佩尔森公司（R.M.Parson Co.）提出，与联合石油公司（Union Oil Co.）共同开发。主要用于炼厂气克劳斯装置的尾气处理。比文法包括两部分：第一部分是在Co-Mo催化剂作用下于588～618K使尾气中的硫及硫化物还原成硫化氢，第二部分是处理回收硫化氢。因具体过程不同而分为比文-Ⅰ法和比文-Ⅱ法。在比文-Ⅰ法中，还原后的硫化氢气体经能量回收后气体降温至313K左右，送吸收塔用蒽醌二磺酸盐吸收H_2S并被直接氧化成元素硫回收。这种直接氧化法是一种比较成熟的工艺（见本条目3.2.10）。从吸收塔顶排放的气体中，尚含少量的有机硫化物和残余硫化氢，其量通常不超过250ppm，经焚烧后排放。

比文-Ⅰ法的优点是：硫排放量小，与两段转化的克劳斯工艺结合，硫的总回收率高达99.6%以上；采用蒽醌二磺酸盐碱性溶液吸收，工艺可靠，操作弹性大，即使上游部分进气量和成分稍有变动，对整个硫回收操作影响不大；尾气中的硫化氢因直接转化为元素硫回收，无需把含H_2S气体送回克劳斯装置；投资及运行费用较低[41~42]；产品纯度较高。

如果把从还原器出来的含硫化氢气体不用蒽醌二磺酸钠溶液吸收，而把热的湿气体进行冷却除水，使水含量减少到出反应器的七分之一左右，然后送到克劳斯装置的最后一段转化器，在专用的氧化催化剂作用下可直接转化为元素硫，这种处理方法为比文-Ⅱ法。结合克劳斯工艺的总硫回收率达98%以上。

3.2.4. IFP-1500法和IFP-150法

IFP-1500法由法国石油研究所（Institut Francais du Petrole）开发，它是尾气处理工艺中最早投入实际生产的方法。第一套装置1971年建于日本，此后许多厂相继建成，且又开发出IFP-150工艺。

IFP-1500法的基本原理是采用低温液相催化法。尾气中未反应的硫化氢与二氧化硫在含有催化剂的聚乙二醇polyethylene glycol（PEG）溶液中进行液相克劳斯反应，使H_2S和SO_2直接催化转化为元素硫，催化剂可用聚羧酸盐或水杨酸盐。为减少有机溶液的挥发损失并提高转化率，IFP-1500法的反应温度控制在较低范围内，但温度过低，溶液粘度增大，对反应过程不利，通常控制在393～408K，此时生成的硫黄为熔融态，因不溶于溶液中，故易从液相中分离出来，其纯度可达99.7%以上。

保持气体中H_2S与SO_2的适宜比例对硫的产率起重要作用，但为了避免过剩的SO_2与催化剂形成硫酸盐，气相中H_2S/SO_2之比值可稍大于2。生产实例表明，当二者之比为2.0～2.3时，液相反应的转化率可达90%以上。

液相反应常在填充塔内进行，来自克劳斯装置的尾气，从塔的下部进入，与从塔顶喷下的含有催化剂的聚乙二醇溶液逆流接触，H_2S及SO_2被溶解并进行液相反应，生成的硫黄从塔底连续流入熔硫槽，尾气中的水蒸气及生成的水蒸气随气体从塔顶排出，分离掉液沫后经焚烧，最后送烟筒排放，其中总硫含量约为1500ppm。

该法优点是投资及运行费用低，无腐蚀，填料塔可用碳钢，产品纯度高。缺点是尾气中的有机硫难以转化而随气体带走，因而排放气中含硫较高。

为降低排放气中硫含量，可用IFP-150法。该法将克劳斯尾气中硫化物先氧化燃烧成SO_2，然后在吸收塔中用氨液洗涤，生成亚硫酸铵及亚硫酸氢铵，这样可使加热后的排放气中SO_2含量降到150ppm左右。从塔底出来的亚硫酸氢铵经加热到约423K，分解为SO_2及NH_3，混入定量硫化氢，再送入反应塔内用聚乙二醇溶液吸收，生成元素硫回收之。从反应塔出来的未被吸收的NH_3及少量SO_2，送回吸收塔。IFP-150法使克劳斯法制硫的总回收率可达99.9%[43,44]。

3.2.5. 冷床吸附（CBA）法

冷床吸附法（Cold-bed Adsorption Process）的基本原理与低温克劳斯法相同，但再生热源及工艺流程有所不同。冷床吸附法设有两个反应器，与克劳斯装置结合在一起，一个在吸附时，另一个在再生，轮换操作。从克劳斯装置第一转化器出来的热气体分成二股，一股用来加热已分离了硫黄且进入第二转化器的工艺气，另一股则用来加热需要再生的吸附床，使吸附在催化剂中的硫蒸发出来，并随气流带出，然后二股温度降低了的气体混合，去冷凝器，分离出硫后再被热气体加热，继续进行克劳斯反应的后续部分。

冷床吸附法的特点是流程短、设备少、热利用率高。70年代首次在加拿大建立装置，经两段转化的克劳斯装置硫总回收率达98%以上，由于有机硫回收率低，故焚烧后的排放气中SO_2含量在1500ppm左右[45,46]。

3.2.6. 莫道泊（Modop）法

莫道泊法即为Mobil直接氧化工艺。该法用于克劳斯装置的尾气处理，第一套已于1983年12月在联邦德国的一家天然气厂开工运行，总能力350t硫/d，总回收率可达99.5%，第二套亦于1987年12月投入使用。

莫道泊法的基本要点是选用一种钛基催化剂，使

H_2S 被限量的空气直接氧化为元素硫，只有痕量的 SO_2 生成，没有 SO_3 生成，H_2S 转化为硫的转化率约70～95%。其过程包括三部分：(1) 克劳斯装置尾气中硫化物在 Co-Mo 催化剂作用下于温度533～603K 转化为 H_2S；(2) 转化后的气体经三段冷却除水并回收冷凝水；(3) 除水后的气体升温到443～473K，加入空气，使 $H_2S/SO_2=1.5\sim2$（摩尔比），进入钛基催化剂床，催化氧化为元素硫。从氧化器出来的气体中，H_2S 与 SO_2 之和低于1000ppm，经焚烧后由烟筒排放。本法能耗较低[46]。

3.2.7. 克林托克斯法

克林托克斯法(Clintox Pro.)由德国林德公司开发，它采用物理洗涤法除去克劳斯装置尾气中的 SO_2，回收的 SO_2 气体返回克劳斯装置，使装置的硫回收率达到99.9%，残硫排放量可降到100ppm 以下。

由于 SO_2 能回收并返回克劳斯装置，且物理吸收过程的效率与气相中 SO_2 的分压成正比，因而即使克劳斯装置本身的硫转化率较低，对克劳斯-克林托克斯装置的总效能影响不大。

克劳斯尾气经焚烧后，气体中的硫化物氧化成 SO_2，焚烧气首先经过冷激冷却，除去大部分水，进入洗涤塔的下部，在这里与一种溶液逆流接触，使气相中的 SO_2 被吸收，经洗涤除硫后的气体放空。吸收了 SO_2 后的富液在373～413K 下进行再生处理，用低压蒸汽吹出 SO_2，并送回克劳斯装置利用，脱除了 SO_2 以后的溶液再返回洗涤塔，继续吸收焚烧气中的 SO_2。

克林托克斯装置回收的冷凝水经汽提后可用于锅炉给水。该法的投资和操作费用在尾气处理工艺中具有较强的竞争力。

3.2.8. 戴维-威尔曼洛德法

戴维-威尔曼洛德法 (Davy-Wellman Lord Pro.) 曾用于处理烟气中的 SO_2。由于克劳斯尾气中硫和硫化物经焚烧后转化为 SO_2，可用处理 SO_2 的方法处理之，本法是其中之一。

焚烧后的克劳斯尾气经冷却，送入吸收塔与从塔顶喷下的亚硫酸盐溶液逆流接触，气体中 SO_2 被溶液吸收并反应，生成亚硫酸氢盐后送蒸发结晶器，使亚硫酸氢盐从溶液中结晶出来与母液分离。再生时把亚硫酸氢盐结晶加热，使之分解释出 SO_2、亚硫酸盐及水蒸气，气体经冷却除水，得浓度较高的 SO_2 气体，送克劳斯装置前部作原料。从蒸发结晶器流出的母液与分解出的亚硫酸盐重返系统，循环使用[34,44]。

3.2.9. 硫代砷酸盐法

在碳酸钾或碳酸钠水溶液中加入氧化砷作活化剂，可吸收气体中的硫化氢，使之氧化成单体硫而回收，所得副产硫黄，通常用于农业。

硫代砷酸盐法在其发展过程中曾先后出现两种工艺，砷碱 (Jhylox) 法及改良砷碱法 (Giammarco Vetrocoke Pro.)。两种方法的化学原理及操作各不相同。

砷碱法发明于本世纪20年代后期，由柯柏斯公司 (Kopper Co.) 开发，曾广泛应用于焦炉气、水煤气及工业气体的净化。其主要反应表示如下：

吸收反应：
$$M_4As_2S_5O_2+H_2S=M_4As_2S_6O+H_2O$$
$$M_4As_2S_6O+H_2S=M_4As_2S_7+H_2O$$

再生反应：
$$M_4As_2S_7+\frac{1}{2}O_2=M_4As_2S_6O+S$$
$$M_4As_2S_6O+\frac{1}{2}O_2=M_4As_2S_5O_2+S$$

M 代表碱金属原子

实际反应过程比较复杂，存在着生成硫代硫酸盐及硫氧化物等副反应，且吸收过程速度慢，气体净化度不高，溶液中三氧化二砷具有剧毒，使该法失去竞争力。

改良砷碱法简称 G-V 法，用硫代亚砷酸的碱性溶液吸收酸性组分，也可选择吸收 H_2S。其反应过程如下：

$$NaH_2AsO_3+3H_2S=NaH_2AsS_3+3H_2O\text{(吸收)}$$
$$NaH_2AsS_3+3NaH_2AsO_4=3NaH_2AsO_3S+NaH_2AsO_3\text{(熟化)}$$
$$NaH_2AsO_3S\xrightarrow{CO_2}NaH_2AsO_3+S\text{(酸化)}$$
$$2NaH_2AsO_3+O_2\xrightarrow[\text{对苯二酚}]{\text{催化剂}}2NaH_2AsO_4\text{(氧化)}$$

上述反应表明，溶液中砷呈三价和五价。前者主要作用是吸收硫化氢，后者则主要是将硫代亚砷酸盐中的硫转移，形成一硫代砷酸盐，维持溶液中亚砷酸盐的浓度。一硫代砷酸盐先经酸化，再经氧化后，恢复了溶液的五价砷浓度。

溶液中的硫黄经分离、过滤，即可得到。

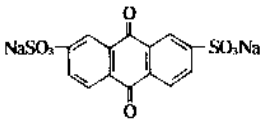
该法副反应少，一般无硫化砷沉淀发生。硫化氢脱除率高，由于气相中 COS 及 CS_2 可同时脱除，故硫的回收率较高。硫代砷酸盐法溶液腐蚀性小，设备可用碳钢制造。缺点是溶液含有剧毒物砷，且副产硫黄易被砷污染，使用上受到限制。

3.2.10. 蒽醌二磺酸盐法

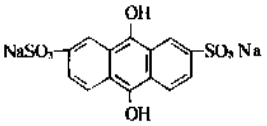
蒽醌二磺酸盐法 (Stretford Pro.) 中的蒽醌二磺酸钠法又称 ADA 法，它是蒽醌二磺酸的缩写 (anthraquinone disulphonu acid)。50年代由英国西北煤气局及克莱顿苯胺公司开发，目前得到广泛应用的是改良 ADA 法，已建的装置达百余套，主要用于城市煤气、焦炉气及半水煤气的净化，中国亦有40余套在运行。

蒽醌二磺酸钠是种有机催化剂，通常加入碳酸钠水溶液中，吸收 H_2S 并使之氧化成元素硫，它有两种异构体：2,6-蒽醌二磺酸钠及2,7-蒽醌二磺酸钠，可同时存在

于吸收液中。2,7-蒽醌二磺酸钠的氧化态和还原态结构表示如下：



氧化态



还原态

脱硫过程的基本反应为：

$$Na_2CO_3+H_2S=NaHS+NaHCO_3$$

$$2RC{=}O+2NaHS\longrightarrow 2RC(SH)-ONa$$

（氧化态）

$$2RC(SH)-ONa+\frac{1}{2}O_2\longrightarrow RC{=}O+RC(H)-ONa+2S+NaOH$$

$$RC(H)-ONa+\frac{1}{2}O_2\longrightarrow RC{=}O+NaOH$$

$$NaHCO_3+NaOH=Na_2CO_3+H_2O$$

上述过程中 H_2S 的吸收速度快而完全，但氧化速度慢，耗时多。因吸收液硫容低，相应循环液量及设备体积、能耗均大，且副反应多，应用受到限制。后经改进，溶液中加入偏钒酸盐、酒石酸盐等，取得良好效果，称为改良ADA法。中国一些工厂用氨溶液代替碱液，减轻了设备的腐蚀，在某些装置的溶液中，还加入少量络合剂如EDTA等。

加入偏钒酸钠可促进氧化，使生成的 HS^- 氧化无需依赖溶解态氧。即：

$$2NaHS+4NaVO_3+H_2O=Na_2V_4O_9+4NaOH+2S$$

这样不仅提高了 H_2S 吸收速度，也提高了硫容。V^{4+} 的氧化借助于溶液中氧化态 ADA 的作用，ADA 本身被还原，然后在氧化塔内鼓入空气而氧化再生。

酒石酸盐的存在可防止溶液中低价钒氧化物出现沉淀。加入络合剂可起缓冲作用，使溶液中少量铁离子呈络合态存在，减少铁的沉淀。溶液中加入三氯化铁据称是为加速 ADA 的氧化，还可改善副产硫黄的色泽。

当气相中含有氧、氰化氢及较多的二氧化碳时，可因发生副反应而生成硫代硫酸钠、氰化钠或硫氰化钠、硫酸钠等，这对吸收过程有影响，故需定期更换部分吸收液以维持正常操作。

改良 ADA 法其工艺过程反应较复杂。操作条件的选择应根据进入系统的气体成分、工艺路线及技术经济指标来决定。影响该化学吸收过程的主要因素通常是温度、压力、吸收液 pH 值以及液-气比等。通常条件下，吸收温度为303～313K，再生温度在313～318K 之间。改良 ADA 法的吸收过程可在常压下也可在加压下进行，氧化再生则多采用常压。溶液的碱度控制在 pH=8～9，液-气比可维持在10～20L/m³范围内。适当提高气速及喷洒量，对过程有利。

改良 ADA 法的最大优点是气体净化度高，经该法脱硫后气体中残余 H_2S 含量可降到10ppm 以下。工艺操作弹性大，副产硫黄纯度可达99.9%。存在的问题：吸收液成分复杂，易发生副反应而增加了硫的损失及消耗指标；废液中因含有钒，在排放前应进行处理；还有硫堵塞、吸收液的发泡及降解等，需在实践中逐步加以解决[49～52]。

3.2.11. 萘醌磺酸钠法

日本托柯瓦（Tokyo）煤气公司开发了萘醌磺酸钠法，可脱除气体中硫化氢并回收元素硫。它采用碳酸钠溶液为吸收剂，加入1,4-萘醌-2-磺酸钠作为催化剂。该法在日本应用较多，主要用来处理焦炉气、炼油厂尾气及煤气中低浓度硫化氢。经改进，并用稀氨水代替碳酸钠溶液，使成本降低，进一步扩大了应用范围[53]。

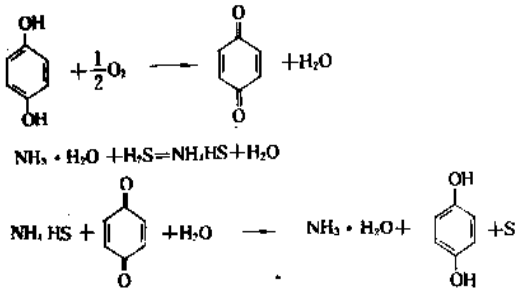
该法的基本原理和主要过程与 ADA 法相似。操作通常在常温常压下进行。萘醌磺酸钠吸收了溶液中硫氢离子形成萘氢醌磺酸钠，后者易被空气中氧氧化再生。由于硫氧化物氧化生成元素硫的反应进行得很快，不需单独设置反应槽。形成的硫黄结晶细，需用压滤机分离。因有生成硫酸盐的副反应，故吸收液需定期泄放和补充。该法对气体的净化度和硫容量均较 ADA 法低。

3.2.12. 氨水液相催化法

此法是有机催化法之一，用来处理含低浓度硫化氢气体并回收硫黄，已得到小型制氨厂的广泛应用，也可用于其他气体净化领域。它是在氨水中加入少量有机物作为载氧体，使溶液中的硫化氢氧化成单体硫而析出。50年代在氨水中加入对苯二酚用于煤气脱硫，称 Perox 法。后经改进提高了脱硫性能，80年代在中国小氮肥工业中，逐渐取代了氨水中和法脱除半水煤气中的硫化氢，既提高了脱硫率，又回收了硫黄，减少了氨的消耗和环境污染。

用对苯二酚催化氧化法脱除硫化氢的机理，目前一般认为它在碱性溶液中可被空气氧化为醌态，然后使溶液中的硫氢化铵氧化为元素硫而自身复原为酚态。反应

过程表示如下：



气相中通常含有一定浓度的二氧化碳，它也将被溶液吸收并与氨反应，生成诸如氨基甲酸铵、碳酸铵、碳酸氢铵等，对脱硫不利，但氨水对硫化氢的吸收速度远大于二氧化碳，且过程属液膜控制，增大了两相接触表面，提高液相流速，均有利于硫化氢的选择吸收。

氨水液相催化法由于不能脱除有机硫，因而使它的脱硫率和硫回收率都不甚高。

80年代，中国结合中小型制氨厂的技术改造，使液相催化氧化脱硫并回收元素硫的方法得到迅速发展。根据各地的资源及生产需要，因地制宜地开发出一系列氨水催化脱硫法。如：在对苯二酚的氨水溶液中加入硫酸锰，形成了MQ法；在此基础上，再加入水杨酸，称为MSQ法。无论MQ法或MSQ法，在其脱硫率、再生效率、硫的回收率、以及消耗指标等方面，均优于Perox法。此外，以氨水或碱液为吸收液，加入栲胶和少量偏钒酸钠形成的脱硫液，称为栲胶法；由木质素、金属盐和氨水组成的脱硫液称为KCA法；以钛菁钴为催化剂组成的氨水溶液脱硫法，称为PDS法；等等。以上方法各具特色，在运行中均取得较满意的结果[54~61]。

3.2.13. EDTA络合铁盐法

该法借助于碱性溶液中高价铁离子的氧化性，使硫化氢氧化为元素硫并加以回收。这种方法用来处理低浓度硫化氢气体并回收硫，已取得了成熟的经验。在中国广泛应用于水煤气、焦炉气及半水煤气的脱硫装置上，也可用来脱除天然气及工业排放气中的硫化氢并回收之。

为了防止吸收液中的铁生成硫化铁或氢氧化铁沉淀，通常加入一些可溶性螯合物，使铁形成络合物存在于溶液中。在这类方法中，以EDTA络合铁法最常见，亦称沙尔菲特(Sulfint)法，即在一种碱性溶液中，加入EDTA和$FeSO_4 \cdot 7H_2O$作为吸收液，选择吸收气体中的硫化氢，并使之氧化为元素硫。控制溶液的pH值在7～9之间，操作温度283～323K。此法的主要优点是硫容大、脱硫率高，脱硫液无毒，消耗于副反应的硫少，故硫的回收率较高。缺点是EDTA价昂且易降解，溶液对有色金属和碳钢有腐蚀作用，一些设备需采用铬-镍钢或塑料制作，此外，对有机硫的回收率低。

为克服EDTA价昂及降解损失等问题，中国于80年代曾开发了以$FeSO_4 \cdot 7H_2O$为催化剂，以磺基水杨酸为络合剂的氨溶液作为脱硫液，称FD法；以硫酸亚铁为催化剂，以C、N❶两种药剂为混合型络合剂的碱溶液作为脱硫液，称CN-络合铁法。这两种方法均已应用于部分小氮肥厂。

3.2.14. 铁氰复合物法

含硫化氢的气体通过铁氰化钾-亚铁氰化钾的氨溶液，硫化氢被溶液吸收，溶液中的高价铁使硫化氢氧化为元素硫而析出，呈泡沫状聚集于溶液上部，经分离、压滤、洗涤，除去大部分杂质后，熔融成高纯度产品硫黄。高价铁本身被还原为低价铁，再送电解槽使亚铁氰化钾氧化成铁氰化钾。反应表示如下：

吸收：

$$2K_3Fe(CN)_6+2K_2CO_3+H_2S \longrightarrow 2K_4Fe(CN)_6+2KHCO_3+S$$

再生：

$$2K_4Fe(CN)_6+2KHCO_3 \longrightarrow 2K_3Fe(CN)_6+2K_2CO_3+H_2$$

此法已建立工业装置，用于煤气的净化，特点是硫的质量高、电耗大、硫的回收率低[62]。

3.2.15. 其他方法

回收低浓度硫化氢及其他硫化物中的硫并使之转化为元素硫的方法甚多[35,47,48]，除上述外，还有：(1) Aquaclans法，它用磷酸盐吸收焚烧后的克劳斯尾气中SO_2，向装有吸收液的反应器中通入H_2S，并与SO_2反应生成硫黄；(2) 维斯特瓦科法 (Westvaco Pro.)，Claus装置尾气经焚烧后，SO_2被活性炭吸附，氧化为硫酸后通入H_2S，将一部分硫酸还原为S及SO_2，后者送回克劳斯装置回收元素硫；(3) 在排烟脱硫装置中使烟气中SO_2转化成元素硫回收，方法甚多。例如，将烟气中低浓度SO_2经洗涤、回收得浓度为80%以上的SO_2，然后用天然气或其他还原性气体在1143～1533K下还原SO_2，一部分生成硫黄，其余为H_2S、CS_2、COS等，有机硫经水解处理转化为H_2S，调节$H_2S/SO_2=2$(摩尔比)，送克劳斯催化床转化成硫黄。该法操作控制困难，高温部分设备维修频繁，硫回收成本高，只有在有廉价天然气的地区，经济上才具竞争力。类似方法还有柠檬酸盐法、碱式硫酸铝法等。

3.3. 回收固体硫化物中的硫

许多有色金属与硫伴生成为硫化矿，如闪锌矿、辉铜

❶ 配方尚未公开。

矿、针镍矿、方铅矿等，它们是冶金工业的重要原料，其中的硫，因加工方法不同而得到不同形式的回收硫产品。一些高硫煤中的硫，也可用适当方式从中回收硫。

3.3.1. 浸 析 法

采用高压浸出法提炼锌精矿中的锌时，可同时生成元素硫。反应如下：

$$ZnS+H_2SO_4+\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow ZnSO_4+S+H_2O$$

$$ZnS+H_2SO_4 \longrightarrow ZnSO_4+H_2S$$

生成的 H_2S 可在氧作用下被氧化为元素硫。上述反应的热力学数据表明，温度超过373K 时，继续提高温度对反应影响不大，一般高压浸取温度在383～388K。

氧分压愈高，浸出速度愈快。如压力在1.47×10^5Pa时，浸出时间为4h，当压力在3.9×10^5Pa 时，浸出时间可缩短到1.5h。通常在常压下操作。

浸出所得 $ZnSO_4$溶液经净化后送去电解制取金属锌，硫则集中在浸出渣中。提高浸出渣的温度，使硫熔融，再经沥滤分离出硫，然后降低温度，硫黄在成型机中形成固体产品。据报道，西丽特（Sherritt）黄金矿产公司曾对此法作了研究和改进，并已应用于工业生产。

从高硫煤中脱除硫的研究已在进行，有物理法和化学法两类，采用化学法中的氧化法，使煤中的硫氧化成水溶性的物料，再通过浸取而提取硫。提取的方法甚多，基本都限于实验室研究，其中以梅耶（Meyer）法研究的比较深入，且已在100～300kg/h 试验装置上取得结果。它的基本过程是：把煤破碎到1.4mm 以下，用酸性三价铁盐在373～403K 下浸取，使煤中的黄铁矿氧化成硫酸亚铁、硫酸及元素硫，然后用一种有机溶剂（如丙酮）萃取元素硫。浸提液中硫酸亚铁经氧化，转化成硫酸铁再次使用。黄铁矿中硫的脱除率达95%。但该法因腐蚀和费用高昂等问题，尚未得到工业应用。

3.3.2. 还 原 法

在火法或湿法冶金过程中，硫化金属矿通常经过高温焙烧使硫和金属分离，硫转化成二氧化硫随焙烧烟气排出，有色金属呈氧化物留在固体物料中。奥托昆布·俄亥（Outokumpu·Oy）曾采用还原法使冶金烟气中的二氧化硫转化为元素硫回收。布利登（Boliden）公司在瑞典建立了用焦炭还原二氧化硫为元素硫的工业生产装置。加拿大矿冶公司用氨水回收二氧化硫，并使之还原为元素硫，反应过程表示如下：

$$SO_2+2NH_3\cdot H_2O \longrightarrow (NH_4)_2SO_3+H_2O$$

$$(NH_4)_2SO_3+SO_2+H_2O \longrightarrow 2NH_4HSO_3$$

$$(NH_4)_2SO_3+H_2SO_4 \longrightarrow (NH_4)_2SO_4+SO_2+H_2O$$

$$2NH_4HSO_3+H_2SO_4 \longrightarrow (NH_4)_2SO_4+2SO_2+2H_2O$$

硫酸铵结晶分离后用作肥料。释出的高浓度 SO_2经干燥后混入定量氧气，通过炽热的焦炭层被还原为元素硫，反应如下：

$$C+O_2 \longrightarrow CO_2$$

$$SO_2+C \longrightarrow CO_2+S$$

把生成的气态硫黄冷却冷凝，并压滤成饼，即成为商品硫黄。

对含 SO_2为12～13%（体积）、O_2为1～1.5%的镍冶炼烟气可直接用甲烷还原，制取元素硫：

$$CH_4+2SO_2 \longrightarrow CO_2+2H_2O+2S$$

$$2CH_4+3SO_2 \longrightarrow 2CO_2+2H_2O+2H_2S+S$$

反应在1073K 以上高温下进行。气态元素硫经冷凝分离，成为产品。回收率约40%，气体中余下的 H_2S 和 SO_2送克劳斯催化床，转化为元素硫。

该法在天然气产量丰富、价格比较低廉的地区，且烟气中氧含量较低的情况下，经济上才合理可行[63,64]。

中国有些乡镇企业将本地品位较低的硫铁矿和焦炭按比例混合，投入高炉中并通入限量空气，使焦炭部分燃烧，产生的热量供硫铁矿（FeS_2）热分解，得到的一硫化铁在高温下与氧反应，生成的 SO_2被炽热的焦炭还原为元素硫。硫黄蒸气随烟气引出，经冷却、收集、制成商品硫。

4. 回收硫制成硫酸或含硫产品

4.1. 回收冶金烟气中的二氧化硫

早期的冶金业只注意了提取有色金属，对冶炼烟气未经回收硫而排放，既浪费了大量硫资源、也污染了环境。后来西丽特公司首先回收了烟气中的二氧化硫并建立工业生产装置。采用一种氨溶液处理含硫28%（重量）的镍矿，在压力釜中通入空气，升高温度，使金属转化为可溶性盐分离，硫转化成亚硫酸铵作为肥料使用。随后新的冶金技术和硫回收方法不断被工业应用。现在有色金属冶炼过程中释放出的 SO_2大部分已得到利用，不仅 SO_2含量较高的（8～12%）烟气制酸工艺已趋成熟，许多冶金窑炉产生的烟气，其中 SO_2含量仅为3～6%的铅、锌、铜精矿烧结烟气及密闭鼓风炉烟气等，也已开始作制酸原料，使这类冶炼烟气在制酸原料中的比重逐渐在增加。

利用冶炼烟气制造硫酸的方法，称烟气制酸工艺。它与用硫铁矿焙烧气制造硫酸的化学原理基本相同，但在工艺设计上应结合烟气来源及组成等情况进行处理，如烟气的量和 SO_2浓度波动大；所含杂质多、特别是含气态

有色金属多；成分复杂；含水分高等，这些会给制酸过程带来一定难度。但用冶炼烟气制造硫酸的单位产品成本和投资费用均低于硫铁矿制酸，因而用烟气作原料制酸具有优越性。据预测，到2000年北美三国冶炼烟气制酸产量将从1990年的11.4Mt增长到15.4Mt[65~67]。

4.2. 回收硫化氢制硫酸

从可燃气体中回收H_2S制造硫酸的方法，早已被提出[68~70]。用回收到的H_2S制造硫酸，在产品成本中可大大减少原料费用，而通常原料费用约占硫铁矿制酸成本的40～70%。

中国于80年代曾引进联邦德国鲁奇公司技术，在山西建立了一套回收低浓度H_2S制硫酸的工业装置，称康凯特（ConCAT）法。该装置的作用在于处理低硫煤制氨工艺中从低温甲醇洗涤装置所排出的废气，其硫化氢含量常在3%以下，此外尚含二氧化碳及少量有机硫。

采用康凯特法回收硫化氢制硫酸的过程为：(1)硫化氢燃烧生成SO_2及H_2O。这一过程在焚烧炉内进行，为使硫化氢燃烧和有机硫分解，炉内喷入可燃性气体，使炉内温度在1023K以上，高温区可达1273K，含有氨和氢的气体进入炉内后，氨分解、氢则燃烧。需要时还可往炉内喷入液态硫，以调节系统所需SO_2流量。(2) 热量回收及SO_2的转化。高温炉气首先经过废热锅炉回收热量产生蒸汽，并预热焚烧炉入口气体，当炉气温度降到723K左右时，送入康凯特转化器，使SO_2转化为SO_3。转化器内装三层钒催化剂，入口处SO_2浓度约1.8%、含O_2约3.8%，含$H_2O \not> 5\%$，转化器操作温度在693～743K之间。(3)SO_3和H_2O的冷凝成酸。离开转化器的气体经文丘里冷凝洗涤器，同时往洗涤器内喷入78%的温度为373K左右的硫酸，气体冷却到398K，SO_3和H_2O形成的硫酸蒸气在此被冷凝吸收，产生的硫酸引出部分作成品酸，其余作为循环酸。(4) 尾气冷却和酸雾捕集。离开文丘里洗涤器的气体，经填料塔再用40%酸喷淋冷却，然后依次进入丝网除雾器和烛式过滤器，除去酸雾酸沫，这时所含SO_2降到200ppm以下，然后排放。

该装置目前尚无工业运行数据。

4.3. 从废酸中回收硫酸

硫酸常直接或间接地应用于多种工业部门，作为脱水剂、溶剂及清洗液等，耗量甚大。硫酸经使用以后成为含有杂质、浓度变稀的废酸。世界废酸形成量每年约在亿吨以上。这些酸不经一定的提浓和净化处理，很难返回生产中再用，因此不得不花费较多投资来回收利用废酸，这也是三废治理中一个重要课题。

迄今为止，已开发出许多回收废酸的方法[71~76]，归纳起来有以下途径：(1) 加热浓缩。这是一种相对较经济而常用的方法，适用于含杂质较少而浓度需要提高后再用的情况。(2) 分离净化。石油化工、有机化工、炸药等生产过程排出的废酸，含有硝及有机杂质较多，需要从中分离掉杂质后再返回生产中使用。钢铁工业酸洗液及钛白粉生产中排出的废酸，常含有无机盐等杂质，也需分离后回收使用。(3) 高温分解。高温下使废硫酸分解，产生的SO_2、SO_3重新作为制酸原料。

上述几种途径在技术上都有许多新发展，各有优缺点，选择时主要应根据废酸的性质和重新使用时应具有的纯度和浓度要求。许多情况下，废酸是通过浓缩和净化两道工序进行回收的。

4.3.1. 加热浓缩法

根据硫酸的沸点和平衡蒸气压组成特点可知，稀硫酸可通过加热提浓。加热浓缩法有各种工艺，主要区别是工艺过程中所用设备的型式、压力、加热方式等。经过改进后的浸没式燃烧浓缩法，是将燃料完全燃烧后的高温气体，通过由石墨制成的燃烧气吹入管直接吹入废酸中，高温气体鼓泡通过酸液层使酸加热蒸发。这样的加热方式热效率高，免除了间壁加热时因结垢而降低传热系数的弊病，基建投资少。该法通常用于处理含杂质和盐类较少、浓度较低的废酸。随着酸液浓度的提高（如酸浓度达70%以上），气相中带酸量将增加，损失也随之增加。

鼓泡浓缩法也是直接加热法之一，早年曾用在浓缩铅室法硫酸，此法曾几经改进，目前的形式以多段卧式浓缩器组合体为主，热源也用燃烧后的热气体，直接通入浓缩器内酸液层，通过各段浓缩器间的隔墙，从一端流向另一端，气-液逆流接触。稀酸经若干段蒸发提浓后，最后浓度可达90%以上。

直接加热浓缩虽然热效率高，能耗低，但高温高浓度酸腐蚀性强，在设备材料选择上受到限制。如采用减压真空浓缩，达到同样浓度的酸，压力愈低，沸点愈低，例如，浓度为80%的酸，常压下其沸点为473K，而绝对压力为7.9×10^3Pa时，其沸点为403K，可见真空加热浓缩具有优越性。采用三段蒸发，第一、二段用金属制的降膜蒸发器，在真空条件下操作，第三段用搪瓷制的蒸发器。在常压下操作，可使酸浓度由20%（重量）浓缩到78%（重量），蒸发每公斤水的能耗约376.8kJ（90大卡），如果再加一段真空浓缩器，可将78%（重量）的酸提浓到98%（重量）。

4.3.2. 分离净化法

分离净化法又分为加热氧化法、冷却法及膜分离法等。

(1) 加热氧化法　从炸药工业中排放出的废酸常含有硝，回收酸时应先经脱硝处理。废酸在一填料塔内用蒸汽喷射，使硝酸从废酸中分离，同时所含有机物被分解除去，得到浓度为68～70%（重量）的硫酸。操作设备由

Duran硼硅酸盐玻璃材料制成。如果酸中含有不挥发的有机物，则可在高于573K温度时加入硝酸作氧化剂而除去。

(2) 冷却法 这种净化法适用于酸洗废酸及钛白粉生产中排放废酸的回收。因这类废酸中常含有金属盐，回收时必须除去。冷却结晶法是常用的方法。根据硫酸、硫酸铁及水三元相图特性，当酸的温度和浓度改变时，盐类可从溶液中析出。如酸温度和酸浓度较高，则析出物以$FeSO_4 \cdot H_2O$为主，反之则以$FeSO_4 \cdot 7H_2O$为主。

冷却法分直接冷却法和真空冷却法。直接冷却法用盐水作冷冻介质，废酸放置在结晶器内，外壁用冷盐水冷却，七水硫酸亚铁结晶附着在内壁上，经刮落而回收。真空冷却法是将废酸放在密闭结晶器中，用蒸汽喷射器或真空管路抽成选定的真空度，温度降至283K左右，七水硫酸亚铁便可结晶，从溶液中分离回收。

(3) 膜分离法 随着膜分离技术的发展，离子交换膜法广泛应用于废酸的回收，尤其是含有金属盐类的稀酸回收。回收过程通常包括酸分离和亚铁的分离两部分。酸洗废酸先通过过滤器和吸附器，除去杂质和有机物，然后进入扩散渗析槽，这是一种以浓度差为推动力的分离法，它利用离子交换膜所具有的特殊性能，在酸溶液中金属离子和非电解质不能渗透，而SO_4^{2-}能渗透并从中分离。含有金属离子和非电解质的渗析液需经进一步除去杂质和重金属，调节溶液的pH≈2，然后送入隔膜电解槽的阴极室，硫酸亚铁中的铁离子在阴极板被电解还原，生成的金属铁在此沉积，分离出铁以后，溶液再返回扩散渗析槽作为补充液。SO_4^{2-}经离子交换膜进入中间室，在此与来自另一端的氢离子形成硫酸而回收。膜分离法的关键是膜本身的性质及开发水平，目前应用尚有局限。

4.3.3. 高温分解法[76]

有些废酸所含杂质多而复杂，难用一般方法分离和浓缩，可用高温分解法。

热分解的第一步是除水并使硫酸分解，第二步是将SO_3分解为SO_2及O_2。反应是强吸热过程，需要高温。燃料可以是燃料油或天然气，它们燃烧后温度可维持在873～973K，在这种温度下废酸所含的杂质大多数将被破坏除去。产生的SO_2气体经余热锅炉或换热器降温，净化后送制酸装置，所产硫酸质量与一般硫酸厂的产品相同。

采用高温热分解法回收的硫酸，投资费用高、能耗大，因此，该法不宜用于规模小而浓度低的废酸回收。此外，还应考虑某些杂质对制酸装置中催化剂的有害影响。

4.4. 从废渣中回收硫

一些工业废渣中常含一定量的硫，如炼油厂酸渣中含硫在10%以上。废酸回收所得的含水硫酸亚铁，当其中含有杂质而难以销售时，亦可将其进一步分解，回收其中的SO_2和Fe_2O_3。

回收方法多为热解法。含硫的酸渣可在常压下加热到573～773K，使之热分解，可得到含二氧化硫较高的热解气。对于含结晶水的硫酸亚铁，可用煤粉作燃料和还原剂，在空气供量稍不足的条件下，使煤部分燃烧，提高反应区温度，使硫酸亚铁在高温下分解并被炭还原：

$$4FeSO_4 \cdot H_2O + C \xrightarrow{高温} 2Fe_2O_3 + 4SO_2 + CO_2 + 4H_2O$$

如与硫黄或硫铁矿掺合，则既可降低硫酸生产成本，也可降低沸腾燃烧炉内的炉温，这对保护沸腾炉炉体是有益的[77]。

5. 从低浓度二氧化硫中回收硫

低浓度二氧化硫来源甚广。电厂和工业锅炉燃烧含硫原料所排放的SO_2约占总排放量的一半以上，还有钢铁、冶金、化工等行业排放出的含硫烟气及尾气。减少排放气中的硫污染途径虽多，目前仍以烟气脱硫（简称FGD）为主。早期建立的FGD装置主要为抛弃法，它以工艺简单、投资及运行费用低而占优势。回收法则相对投入要高些，但可回收硫资源，虽然目前应用较少，却是今后发展的重点。

中国在这方面虽起步较晚，但环境保护已得到广泛重视，政府把它作为一项基本国策，不断增加用于环保的资金投入。

5.1. 石灰-石灰石回收法

石灰、石灰石、白云石价廉易得，具有碱性，可与烟气中SO_2作用，生成含水硫酸钙和亚硫酸钙，是FGD工艺中开发较早的一种方法。最初把脱硫剂直接喷入炉膛与硫氧化物反应，生成物经捕集后弃置，称抛弃法。此法因燃烧区温度高于最佳反应温度范围，气体停留时间短、使脱硫效果不佳，因而改用湿法。把石灰-石灰石磨碎制成浆液，使烟气通过浆液洗涤器而除去SO_2，称为浆液洗涤法，70年代该法已成为大型烟气脱硫装置采用的主要方法。在石膏资源短缺的地区，常把生成的石膏回收，作为建材和水泥添加剂。为提高石膏质量，烟气在脱硫前需经除尘，减少杂质，生成物中有亚硫酸钙，需经过氧化转化，成为硫酸钙。近年来，石灰-石灰石法在技术上取得许多进展，如采用喷射鼓泡反应器，将脱硫过程中的吸收、氧化、中和三个工序合为一体，可使脱硫率达90%以上，同时钙利用率也大为提高，新的技术减少了淤浆的结垢和堵塞，采用橡胶和树脂作衬里，减轻了设备的腐蚀和磨损[78,79]。

5.2. 钠 法

用NaOH、Na_2CO_3（K_2CO_3）、Na_2SO_3等的水溶液吸收低浓度SO_2，已开发出多种工艺。副产可为硫黄或含硫

产品。

在中国，为解决硫酸厂尾气中SO_2排放，一些厂家曾采用纯碱或烧碱溶液洗涤尾气，使SO_2脱除率达90%以上，所得副产品有亚硫酸钠、硫代硫酸钠等。

对于烟气脱硫，则有热碱法、双碱法、威尔曼洛德法等，后者应用甚广，适用于不同浓度的SO_2，80年代已有约30余套装置在运行。该法用亚硫酸钠（或钾）吸收SO_2，脱硫率可达90%以上，生成的亚硫酸氢钠结晶从溶液中分离出来，经加热分解为二氧化硫及亚硫酸钠。得到富集的SO_2可作为副产品，也可进一步加工成硫黄。亚硫酸钠则再被溶解成吸收液循环使用。

烟气中所含少量氧易使亚硫酸钠氧化，增加碱耗，为此可采用阻氧化剂，或把氧化生成的硫酸钠回收。

喷射碳酸钠法在80年代已建成800MW电厂烟气脱硫示范装置，该法把碳酸钠制成溶液，在喷射干燥塔中呈雾状与烟气中SO_2接触，温度338～358K，可得到粉末状亚硫酸钠，经分离可作为副产销售。也可再生，方法是使之与煤炭混合，通入定量空气，在约1273K高温下把亚硫酸钠-硫酸钠还原成硫化物，同时产生CO_2，熔融状硫化物经冷却、分离，再与CO_2反应，生成碳酸钠及硫化氢，后者送往克劳斯系统回收硫[80,81]。

5.3. 铵 法

氨水和亚硫酸铵溶液具有吸收二氧化硫的能力，常用于硫酸厂尾气处理。溶液吸收了二氧化硫后形成亚硫酸铵-亚硫酸氢铵，称总亚盐。随着吸收过程的进行，吸收液中$(NH_4)_2SO_3/NH_4HSO_3$比值减小，吸收能力降低，必须引出部分吸收液进行处理，同时补充氨水，使溶液保持一定的碱度。

引出的吸收液常采用浓硫酸处理，得到高浓度SO_2气体及硫酸铵溶液，两者均为重要的化工产品。亦可用硝酸或磷酸处理，可得硝酸铵或磷酸铵作为高效化肥。还可以用石灰水中和亚硫酸铵，这时释出的气态氨重返吸收系统使用，节省了氨的消耗，生成物为硫酸钙-亚硫酸钙，经酸化氧化得到副产石膏。此法多用于FGD装置。

铵法脱硫率较高，采用两段吸收时，可使尾气中SO_2降至100ppm以下。

5.4. 柠檬酸盐法

该法是70年代发展起来的，可用于吸收低浓度SO_2或H_2S。最初在美国亚利桑那州建立示范装置，用来处理炼铜厂低浓度SO_2烟气，此后相继建立工业装置，脱除的SO_2加工成硫黄等商品。

该法基本原理是：用水吸收SO_2后，液相产生氢离子，随反应的进行氢离子浓度增加，限制了SO_2的进一步溶解，加入适量柠檬酸后，能与溶液中氢离子结合形成缓冲溶液，使氢离子浓度维持在适宜范围，从而提高了对SO_2的溶解能力。这一过程通常在吸收塔中进行，SO_2脱除率可达95%。

吸收了SO_2的富液再经加热，即可释出SO_2并加以回收。烟气中的氧会使亚硫酸根氧化，故应采用阻氧化措施。

中国于80年代采用柠檬酸钠法吸收硫铁矿焙烧炉气中的SO_2（浓度为6～10%），制取液体SO_2，经几年运行，已取得良好的技术经济指标[82～84]。

5.5. 碱式硫酸铝法

把铝屑（或以铝钒土为原料）溶于硫酸中，配制成适当碱度的硫酸铝溶液［用$(1-x)Al_2(SO_4)_3 \cdot xAl_2O_3$表示］，可吸收烟气中$SO_2$，并回收制成含硫产品。溶液含$Al_2O_3$越多，吸收能力愈强，但$Al_2O_3$含量过多，溶液稳定性变差。

碱式硫酸铝-石膏法已用于冶炼厂含低浓度SO_2烟气的脱硫。整个过程由吸收、氧化、再生及回收等部分组成。在吸收塔内碱式硫酸铝溶液吸收SO_2并生成亚硫酸铝-硫酸铝络合物，随着氧化铝的消耗，吸收能力下降，可送入氧化塔中用空气氧化，并加入石灰石粉中和，使部分硫酸铝转为硫酸钙，后者经分离作为副产石膏，氧化铝则得到再生。

在运行中需常从系统中引出部分循环液和补加新鲜吸收液以维持其纯净度。引出液可加入碱性物质，使铝呈氢氧化铝沉淀回收。

90年代初中国又开发了碱式硫酸铝-SO_2回收法，用于燃烧高硫煤的FGD装置，示范规模为$(1.0～1.2)\times10^5 Nm^3/h$，并已取得运行经验。烟气中$SO_2$浓度为3000ppm时，脱硫率可达95%。吸收了$SO_2$的脱硫液可送去解析，释出浓度较高的$SO_2$，制成液体$SO_2$出售。该法所用吸收液价廉易得，腐蚀性较小，能耗较低，但烟气需经净化，流程长，投资及运行费用较大[86,87]。

5.6. 磷铵肥法

70年代美国伊理诺斯理工学院提出IIT烟气脱硫法。该法用经过处理后的活化磷矿石和氨溶液吸收SO_2，生成液态磷铵混肥，并进行了中试。

90年代中国研究出一种新型烟气脱硫工艺，称PAFP法，它所回收的副产物亦为磷铵复合肥料，但工艺与IIT法有所不同。PAFP法的脱硫过程分两步进行，第一步用活性炭吸附烟气中SO_2，脱硫率约70～80%，产生30%左右的稀硫酸用来分解天然磷矿粉，并萃取得到浓度大于10%的磷酸，用氨中和，调节pH值，得到具有脱硫能力的磷酸二铵及磷酸一铵，第二步则用磷酸二铵和磷酸一铵继续吸收烟气中的SO_2。烟气经上述两步脱硫后排放。在第二步脱硫过程中生成的亚硫酸铵，经过氧化，使得到以磷酸铵和硫酸铵为主的复合肥料。

PAFP法已通过5000 m^3/h的运行试验，当烟气中SO_2浓度为3000ppm时，主要技术经济指标为：磷矿粉萃取率≥90%；烟气总脱硫率≥95%；复肥中氮、磷有效成分≥35%。经济分析表明，该法只有在烟气中SO_2浓度≥3000ppm时，经济上才有利可图，SO_2含量愈高、优势愈明显。因此对于有优质磷矿粉资源的地区，且燃烧高硫煤，则该法的经济效益及环境效益都是可取的[85,87]。

5.7. 金属氧化物法

一些金属氧化物可用来脱除低浓度SO_2。例如，中国某锌冶炼厂用锌精矿焙砂（含ZnO约50%（重量））与水配成料浆，吸收本厂硫酸尾气中的SO_2，脱硫率可达90%以上，生成的含水亚硫酸锌及亚硫酸氢锌经加热，分解出SO_2及氧化锌。这种再生过程可在单独设备中进行，也可送往锌精矿焙烧炉中完成。如采用硫酸分解亚硫酸锌，则得到SO_2及硫酸锌[88,89]。

采用软锰矿粉与水制成浆液吸收低浓度SO_2，产物经电解得到金属锰，中国于70年代已应用该法建立了工业装置。亦可以用二氧化锰在603～623K温度下干法吸收SO_2，硫容可达50～60g/100gMnO_2，但用加热法再生时，$MnSO_4$分解温度甚高，为克服高温再生带来的弊端，日本三菱公司曾开发了干法脱硫、湿法再生的氧化锰脱硫工艺。

氧化镁用于烟气脱硫的研究始于40年代，后来才引起广泛注意。1981～1982年美国费城（Philadelphia）电厂于1#、2#系统相继建成共70MW的FGD工业装置，用含15～25%（重量）MgO浆液吸收SO_2，生成含水亚硫酸镁和少量硫酸镁，然后送流化床用燃料油加热，当温度在1253K以上时释出SO_2及MgO。SO_2可回收利用[90,91]。

氧化铜、氧化铁在653～693K时吸收SO_2的速度较快。氧化铁吸收SO_2主要生成铁的硫酸盐，在873～893K时可迅速分解释出SO_2和SO_3。氧化铜吸收SO_2主要生成硫酸铜，用加热法再生则需温度在973K以上，如用还原性气体（氢、甲烷等），则可在673～723K时使之还原再生。得到的SO_2可进一步加工成元素硫。1967年和1979年壳牌公司（Shell Co.）先后与鹿特丹和四日市建立了中试及36MW的燃油发电厂FGD装置，脱硫率达90%。此后又有美国能源部等一些组织参加开发，80年代中期，匹兹堡能源中心进行了流化床脱硫再生试验[92～94]。

5.8. 活性炭法

活性炭具有丰富的内表面，是一种良好的吸附剂，广泛应用于各种净化过程。50年代，活性炭成功地应用于年产50kt氨生产装置上，用以脱除工艺气中少量H_2S。用活性炭吸收低浓度SO_2，也是开发较早的方法，其脱硫性能与活性炭的规格性能有很大关系。近年来中国和日本分别开发了添加碘和铜为促进剂的活性炭脱硫剂，已应用于工业装置，脱硫率达90%。吸收了SO_2后的活性炭，用洗涤方法再生。得到的20～30%稀硫酸，可用于磷肥生产。

5.9. 其他方法

孟山都（Monsanto）公司开发的催化氧化法70年代已进行了中试，可使浓度低于1%的SO_2催化氧化为SO_3，经吸收制成70～80%硫酸[95]。

托普索-哈尔多（Topsoe-Haldor）公司和SNPA（Soc-it. Nation. Petr. Aq.）开发了Topsoe-SNPA法，用于处理克劳斯尾气中SO_2，制成浓度为94%的硫酸。80年代又开发了商品名为WSA-2湿接触法硫酸，烟气中SO_2在含水蒸气状态下催化转化成SO_3，经吸收得到浓度为90%以上的硫酸[96,97]。

千代田法是用稀硫酸洗涤并吸收烟气中SO_2，70年代日本已建立工业装置。用2～3%稀硫酸，以Fe^{2+}为催化剂，得到的稀酸浓度为10%以下，一般采用石灰中和制取石膏。

电子束辐照（EBA）法和托普索公司的SNOX法均属于脱硫同时脱除烟气中氮氧化物的方法。辐照过程中加入氨，可得到硫酸铵和硝酸铵副产品，已在美国印第安那州建立了2400Nm^3/h燃煤锅炉FGD中试装置。

Cansolv法由美国联合碳化物公司开发，该法采用有机胺盐作吸收剂，反应系可逆过程，吸收了SO_2后的富液可经加热再生，释出的SO_2被回收。1991年加拿大逊柯公司采用此法，建立了12000Nm^3/h的FGD装置。

此外，还有Calsox法、Kiyoura-TiT法、Desonox脱硫脱硝法等[97～99]。

参考文献

[1] 世界化学工业年鉴编辑部编，《1990年世界化学工业年鉴》，566页，化学工业部科技情报研究所，北京，1991年。

[2] 王庆一，能源政策研究通讯(12)，2(1992)。

[3] 陈滨等编，《石油化工手册》，42～57页，化学工业出版社，北京，1980年。

[4] 唐昭峥等，石油炼制，(10)，55(1991)。

[5] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 3, p. 466, 1980.

[6] 《中国大百科全书·化工》，121页，中国大百科全书出版社，北京，上海，1984年。

[7] 硫酸工业编辑部译，《1981年国际硫酸专业会议论文集》，414页，硫酸工业编辑部，1984年(内部发行)。

[8] 路汝黎著，《石油化学工业》，121页，徐氏基金会出版社，民国69年。

[9] Vinod, K. Varma, *Oil & Gas J.*, **80**(18), 259～264 (1982).

[10] Hegwer, A. M. et al., *Hydrocarbon Processing*, **49**(4), 103～104(1970).

[11] 朱世勇,化肥催化,(4),19~25(1983)。
[12] "Kirk-Othmer",3rd ed.,vol.22,pp.270~272,1983.
[13] *Sulphur*,(211),27~36(1990).
[14] *Sulphur*,(202),24~26(1989).
[15] Амелин А. Г.,"Технология серной кислоты",изд. Вт. с.45~46, Москва,Химия,1983.
[16] 飯島弘一朗等著,"石油精制プロヤス",改订版,pp.421~422,幸书房,1974.
[17] Raymont,M. E. D.,*Hydrocarbon Processing*,5(54),177~179(1975).
[18] Рпшенкраша,Y.,*Химическая Прошышленность*,(6),358~360(1984).
[19] Mesien,A. et al.,*Hydrocarbon Processing*,11(53),171~172(1974).
[20] Fischer,H.,*Hydrocarbon Processing*,11(53),125~129(1974).
[21] George,Z. M.,*J. Catal.*,32(2),261~271(1974).
[22] Glass,R. W.,Ross,R. A.,*J. Phys. Chem.*,77(21),2576~2578(1973).
[23] 荣德昱,硫回收技术通讯,(2),5~7(1990)。
[24] 张剑锋等,天然气化工,1(1),70~75(1992)。
[25] George,Z. M.,in John,B. P.,"Sulfur Removal and Recovery from Industrial Processes",pp.75~92,Amer. Chem. Soc.,Washington,D. C.,1975.
[26] Richard,K. K.,*Energy Process/Can.*,69(3),40~51(1977).
[27] 沈家云,硫黄回收技术通讯,(2),1~4(1991)。
[28] 李文剑等,石油化工,6(20),395~400(1991)。
[29] *Sulphur*,(212),32~35(1991).
[30] 野島肖五,化学工場,3(9),82~84(1965).
[31] 苑凤垩,化工技术资料硫酸分册,(4),45~50(1966)。
[32] *Sulphur*,(202),24~26(1989).
[33] *Sulphur*,(193),26~31(1987).
[34] *Sulphur*,(109),36~39(1973).
[35] Lell,R. et al.,*Sulphur*,(213),39~46(1991).
[36] *Sulphur*,(110),35~44(1974).
[37] Martin,J. E.,*Hydrocabon Processing*,52(4),135~137(1973).
[38] *Sulphur*,(111),44~55(1974).
[39] Donald,S. C.,in John,B. P.,"Sulfur Removal and Recovery from Industrial Processes",pp.111~120,Amer. Chem. Soc.,Washington,D. C.,1975.
[40] 王开岳等,化肥与催化,(2),29~35(1986)。
[41] Beavon,D. K.,in John,B. P.,"Sulfur Removal and Recovery from Indnstrial Processes",pp.93~99,Amer. Chem. Soc.,Washington,D. C.,1975.
[42] Beavon,D. K. et al.,*Preper-Can. Symp. Catal.*(5th),25~87(1977).
[43] John,W. A.,in John B. P.,"Sulfur Removal and Recovery from Industrial Processes",pp.100~110,Amer. Chem. Soc. Washington,D. C.,1975.
[44] *Sulphur*(111),44~45(1974).
[45] 赵增泰,硫酸工业,(1),50~56(1980)。
[46] Kettner,R. et al.,*Oil & Gas J.*,86(2),63~66(1988).
[47] 同[7],41~43页。
[48] *Sulphur*,(218),22~34(1992).
[49] *Oil & Gas J.*,69(41),68(1971).
[50] 杨宪文,化肥与催化,(4),33~39(1984)。
[51] Arthur L. Kohl et al.,"Gas Purification",3rd ed.,pp.476~487,Gulf. Publ. Comp.,Book Div.,1979.
[52] *Sulphur*,(212),22~30(1991).
[53] 同[51],pp.487~488.
[54] 郑州大学脱硫组等,化肥与催化,(2),13~17(1986)。
[55] 浙江省化工研究所,化肥与催化,(2),1~9(1986)。
[56] 洛阳市化肥厂,化肥与催化,(2),60~62(1986)。
[57] 化学工业部化肥司栲胶脱硫调查组,中氮肥,(24),16~21(1989)。
[58] 陈妙芳等,化肥与催化,(2),48~54(1986)。
[59] 华明辉,化肥与催化,(2),55~57(1986)。
[60] 杨玉秋,化肥与催化,(1),11~12(1989)。
[61] 江镇海,中氮肥,(30),29~34(1990)。
[62] 杨世洪,小氮肥,(11),5~6(1988)。
[63] 东北工学院有色重金属冶炼教研室,《锌冶炼》,499~502页,冶金工业出版社,北京,1978年。
[64] 同[12],pp.282~288.
[65] Forward,F. A. et al.,*J. Metals*,(5),457(1955).
[66] 长沙有色冶金设计院,硫酸工业,(1),13~16(1993)。
[67] 同[7],429~432页。
[68] Амелин, А. Г.,"Прочзводство серной кислоты из сероводорода по методу мокрого катализа"стр.38~46,Госхимиздат Москва,1960.
[69] Амелин, А. Г.,"Теоремичиские основы образования тумана в хцмцческих производствах",стр.64~67,госхимиздат,Москва,1951.
[70] Амелцн, А. Г."Технолоcия серной кислоты",стр.221~223,Москва,химия,1983.
[71] Trickett,A. A. et al.,*Sulphur*,(22),22~28(1992).
[72] DE-OS 2653688(1978),Bodenbenner,K.
[73] 相马,硫酸と工業,(26),29(1973).
[74] (日)硫酸协会编辑委员会编,张弦等译,《硫酸手册》,修订版,674~718页,化学工业出版社,北京,1982年。
[75] 同[7],208~214页。
[76] 林儒等,硫酸工业,(1),30~31(1987)。
[77] 徐子仁等,石油炼制,(10),47~50(1991)。
[78] 金文松,硫酸工业,(2),29~37(1985)。
[79] 吴菊贤,硫酸工业,(6),8~14(1991)。
[80] Brown,W. D. et al.,*CIM Bull*,75(195),82(1987).
[81] *Sulphur*,(162),44(1982).
[82] 张松柏,硫酸工业,(3),1~4(1985)。
[83] Vasan. S.,*Chem. Eng. Prog.*,71(5),61,(1975).
[84] Korosy. L. et al.,in John,B.,"Sulfur Removal and Recovery from Industrial Processes",Adrances in Chemistry Series 139,Washington,D. C.,1975.

[85] 缪天成,硫酸工业,(4),40~46(1992)。
[86] 陈五平主编,《无机化工工艺学(二)》,第2版,201页,化学工业出版社,北京,1989年。
[87] 崔涟溪,硫酸工业,(4),3~10(1992)。
[88] 郑剑榕,硫酸工业,(2),39~41(1984)。
[89] Еремин,О. Т. *ждт.*, *Цветны металь*,(4),41(1980).
[90] *Sulphur*,(162),40~42(1982).
[91] *Sulphur*,(141),34(1979).
[92] 吴菊贤,环境科学学报,(1),49(1990)。
[93] Frank Princiotta,et al.,"Flue Gas Desulfurization Pilot Study Phase I-Copper Oxide Flue Gas Desulfurization Process",NATO-CCMS,PB 295013,1979.
[94] James,T. Yeh,et al.,*Enviromental Progress*,6(2),44~50(1987).
[95] Slack,A. V.,Hollinden,G. A.,"Sulfur Dioxide Removal from Waste Gases",2nd ed.,pp. 249~262,Noyes Date Corporation,London,1975.
[96] Horlacher,W. R. et al.,*CEP*,68(8),43~47(1972).
[97] 同[95],pp. 283~287.
[98] Teague,R. K. et al.,*CEP*,68(8),47~50(1972).
[99] *Sulphur*,(211),23(1990).

基本参考文献

1. Arthur L. Kohl,Fred C. Riesenfild,"Gas Purification",2nd ed.,Gulf Publishing Company,1979.
2. T. A. 谢苗诺娃,И. Л. 列伊捷斯著,南京化工研究院译,《工艺气体净化》,第2版,化学工业出版社,北京,1982年。
3. 施亚钧等编,《气体脱硫》,上海科学技术出版社,上海,1986年。
4. 陈五平主编,《无机化工工艺学(二)》,第2版,化学工业出版社,北京,1989年。
5. John B. Pfieffer,"Sulfur Removal and Recovery from Industrial Processes",Amer. Chem. Soc.,Washington,D. C.,1975.
6. 硫酸協会編委会編,张兹等译,《硫酸手册》(修订版),化学工业出版社,北京,1982年。
7. Slack,A. V.,Hollinden,G. A.,"Sulfur Dioxide Removal from Waste Gases",2nd ed.,Noyes Data Corporation,London,1975.
8. 南化公司研究院《硫酸工业》编辑部,《低浓度二氧化硫烟气脱硫》,上海科学技术出版社,上海,1981年。

liuqingsuanyan

硫氰酸盐 Thiocyanates

见硫化合物。

liusuan 'an

硫酸铵 Ammonium Sulfate

见肥料;铵化合物。

liusuan he sanyanghualiu

硫酸和三氧化硫　Sulfuric Acid and Sulfur Trioxide

汤桂华　南京化学工业（集团）公司设计院
蒋本文　南京化学工业（集团）公司研究院

1.　概述 …… 816
2.　物理性质 …… 816
2.1.　三氧化硫 …… 816
2.1.1.　气态三氧化硫 …… 816
2.1.2.　液态三氧化硫 …… 817
2.1.3.　固态三氧化硫 …… 817
2.2.　硫酸和发烟硫酸 …… 818
3.　化学性质 …… 821
3.1.　三氧化硫 …… 821
3.2.　硫酸和发烟硫酸 …… 822
4.　生产方法 …… 825
4.1.　接触法生产 …… 825
4.1.1.　生产步骤 …… 825
4.1.2.　生产装置的类型 …… 826
4.1.3.　典型流程 …… 827
4.2.　原料和原料气的制取 …… 828
4.2.1.　硫铁矿焙烧 …… 828
4.2.2.　焙烧工序流程 …… 829
4.2.3.　沸腾焙烧炉 …… 829
4.2.4.　从其他原料制原料气 …… 830
4.3.　原料气的净化 …… 832
4.3.1.　水洗净化与酸洗净化 …… 832
4.3.2.　净化工序流程 …… 832
4.3.3.　原料气净化指标 …… 833
4.3.4.　电除雾器和电除尘器 …… 833
4.4.　二氧化硫的转化 …… 834
4.4.1.　两转两吸工艺技术 …… 835
4.4.2.　转化工序流程 …… 835
4.4.3.　转化器 …… 836
4.4.4.　钒催化剂 …… 837
4.5.　三氧化硫的吸收 …… 837
4.5.1.　干燥、吸收工序流程 …… 837
4.5.2.　酸雾的控制 …… 837
4.5.3.　吸收和酸冷却设备 …… 838
4.5.4.　发烟硫酸的制造 …… 839
4.6.　液态 SO_3 的制造 …… 839
4.7.　尾气吸收 …… 840
4.7.1.　氨-酸法 …… 840
4.7.2.　氨-亚铵法 …… 841
4.7.3.　钠碱法 …… 841
4.7.4.　湿式活性炭法 …… 841
4.7.5.　过硫酸法 …… 841
4.8.　特殊的生产方法 …… 841
4.8.1.　加压法 …… 841
4.8.2.　富氧法 …… 842
4.8.3.　湿接触法 …… 842
4.8.4.　纯氧非催化法 …… 843
4.8.5.　非稳态转化法 …… 844
4.8.6.　沸腾转化 …… 844
4.9.　硫酸浓缩与废酸再生 …… 844
4.9.1.　稀硫酸浓缩 …… 844
4.9.2.　废酸再生 …… 846
5.　产品规格与分析方法 …… 847
5.1.　产品规格 …… 847
5.2.　分析方法 …… 848
6.　毒性、安全与环境保护 …… 849
6.1.　毒性 …… 849
6.2.　安全与工业卫生 …… 849
6.3.　环境保护 …… 849
6.3.1.　废气 …… 849
6.3.2.　污水 …… 849
6.3.3.　矿渣 …… 850
7.　贮存与运输 …… 850
8.　经济概况 …… 850
9.　用途 …… 851
参考文献 …… 851

1. 概 述

硫酸 [7664-93-9]，H_2SO_4，分子量 98.078，为无色透明油状液体。三氧化硫 [7446-11-9]，SO_3，分子量 80.062，有多种聚合体。液态的三氧化硫亦为无色透明油状液体。硫酸（或 H_2SO_4），化学意义上是指 SO_3 与 H_2O 摩尔比等于1的化合物，就是指 100%H_2SO_4。有时文献中称 100%H_2SO_4 为一水合物（monohydrate），是 SO_3 的一水合物的简称。然而在应用技术领域，硫酸是指 SO_3 与 H_2O 摩尔比≤1 的以任意比例结合的物质。SO_3 与 H_2O 摩尔比大于1的，称为发烟硫酸。

在自然界，游离硫酸存在于某些火山地带的温泉中、硫化金属矿山的泉水中以及酸雨中。

15世纪后半叶，人们已发现用绿矾和沙在一起干馏，或硫磺与硝石一起在潮湿空气中焚烧可获得稀硫酸，尽管当时还不知道它的化学组成。16世纪初，在波希米亚（Bohemia）地区开始以硫酸铁干馏法制造发烟硫酸，此法随后流行于欧洲各国，其中以德国萨克森（Saxony）地区的 Nordhausen 最为兴盛，故称为 Nordhausen 法，生产的发烟硫酸称为 Nordhausen acid。这种生产方法延续至接触法诞生之前。以硫黄为原料进行硫酸的较大量生产始于1746年，英国的 Roebuck 在6英尺见方的铅室内焚烧硫黄与硝石，以间歇法制造硫酸。1793年，Clément 和 Desormes 连续向铅室供给空气，以节省硝石用量。Jean Holker 在1810年开始用连续焚硫法[1]，大概是连续法生产硫酸的开端。这种以铅室为主要反应设备的工艺方法，被称为铅室法。事实上铅室法到19世纪60年代才基本完善[2]，以后又不断改良和进步，到20世纪初，进一步发展为以填充塔为主要反应设备的塔式法。铅室法和塔式法都是以氮氧化物对二氧化硫催化氧化为基础的，因而又称硝化法。

在铂催化剂上进行二氧化硫催化氧化的接触法于1875年开始工业应用。当时德国的 Emil Jacob 以分解铅室法硫酸所得的气体为原料，用接触法生产硫酸[1]。以后又逐渐有采用冶炼烟气、硫铁矿焙烧炉气或焚硫炉气作原料气的。19世纪时，硫酸技术界流行一种观点，认为通过催化剂的 SO_2 与 O_2 必须按化学计量比例。直到1901年，Knietsch 发表了他在 BASF 从事铂催化剂上面 SO_2 氧化的反应平衡研究的结果，揭示了关于二氧化硫催化氧化的化学热力学原理[1,3]，才澄清了过去的错误认识，在接触法的发展过程中具有划时代意义。

20世纪20年代以前，接触法基本上使用铂催化剂。铂催化剂的缺点是价格昂贵而又易中毒失活。1926年美国开始了钒催化剂的工业应用，并在世界范围内很快取代了铂催化剂的地位。在硝化法和接触法的竞争中，由于钒催化剂的问世，接触法的优势变得明显。它不仅能生产浓硫酸和发烟硫酸，而且产品纯度高。而硝化法生产的硫酸浓度最高仅约77～78%，杂质含量又高，不能满足不同工业用途的需要，因此硝化法逐渐被淘汰。中国60年代以来新建的硫酸装置都采用接触法。1993年以后，全部硫酸厂都采用接触法生产。

接触法技术发展的一个新的里程碑是两转两吸工艺的出现。第一个采用两转两吸技术的硫酸装置是联邦德国拜耳公司，于1964年建成开车[4]。两转两吸法可使二氧化硫最终转化率从传统的最高约98%提高到99.5～99.7%，甚至更高，从而大大地减少了 SO_2 排放量。目前世界上多数硫酸装置都采用这一工艺技术。

硫酸是最重要的化工原料之一。在大宗生产的化学品中，硫酸的产量居于首位。它广泛地用于化学工业和其他加工工业的许多企业部门之中。

2. 物理性质

2.1. 三氧化硫

三氧化硫又名硫酸酐，在室温和大气压力下，未聚合时是液态。三氧化硫的临界常数如下[5]：

临界温度，218.3℃

临界压力，8490kPa

临界密度，0.633g/cm³

2.1.1. 气态三氧化硫

气态三氧化硫无色透明，当它与大气混合时，立即与空气中水蒸气反应，生成硫酸雾，这些悬浮于空气中的硫酸雾，粒径在 μm 级以下，呈白烟状。

气态三氧化硫分子量 80.062，名义密度 3.57g/L（标准状况）。

在 101.3kPa 下，25～927℃范围内，气态 SO_3 的定压摩尔热容 C_p 可用下式计算[5,6]。

$$C_p = 58.16 + 25.52\times10^{-3}T - 13.47\times10^{5}T^{-2} \quad (1)$$

式中 C_p——定压摩尔热容，J/（mol·K）；

T——温度，K。

在 101.3kPa 下，0～1300℃范围内，气态 SO_3 的平均摩尔热容 $\overline{C}_p$ J/（mol·℃）可用下式计算[7]：

$$\overline{C}_p = 48.6452 + 41.92\times10^{-3}t - 16.768\times10^{-6}t^2 \quad (1a)$$

式中 $\overline{C}_p$——平均摩尔热容，J/（mol·℃）；

t——温度，℃。

在 101.3kPa 下，0～1000℃范围内，气态 SO_3 的导热系数 λ 可用下式计算[7]：

$$\lambda = 10^{-3}e^{\left(5.34521 - \frac{1949.33}{599.3075+t}\right)} \quad (2)$$

式中 λ——导热系数，W/（m·℃）；

t——温度，℃。

在101.3kPa下，0～900℃范围内，气态SO_3的粘度η可用下式计算[7]：

$$\eta=10^{-6}e^{\left(4.80893-\frac{1515.805}{659.236+t}\right)} \quad (3)$$

式中　η——粘度，Pa·s；

t——温度，℃。

2.1.2. 液态三氧化硫

液态三氧化硫是无色透明的油状液体，将它暴露于空气中则冒白烟。

气态三氧化硫在27℃以下冷凝，得到γ型液态三氧化硫。固态的α-SO_3和β-SO_3在熔点时也都成为γ-SO_3[8]。

液态三氧化硫在温度低于27℃贮存就会发生分子聚合，从液相中析出石棉状结晶。它们系由β-SO_3和α-SO_3组成。液态三氧化硫中即使含有痕量的水或硫酸(例如10000mol SO_3中有1mol H_2O)都会加速聚合的进程。液态三氧化硫贮存应保持在25～35℃，最适宜温度是29～32℃。

为了防止液态三氧化硫聚合，除了避免低温贮存外，还可以加入稳定剂[9]。加有稳定剂的液态三氧化硫称为稳定液态三氧化硫。稳定剂的作用是抑制聚合，降低凝固点，延长保存期，即使凝固了也能加热到不高于40℃就熔融。

液态三氧化硫能够以任何比例与液态二氧化硫或H_2SO_4相混合。

液态三氧化硫的主要物理性质见表1。

表1　液态三氧化硫的主要物理性质

性　质	数　值	参考文献
密度（γ型，20℃），g/cm³	1.9224	[10]，[5]
凝固点，℃	16.8	[10]，[5]
体膨胀系数（20～50℃），℃⁻¹	0.00256	[5]
比热容（25～35℃），kJ/（kg·K）	3.2	[5]
蒸气压（16.8℃），kPa	21.9	[5]
沸点（101.3kPa），℃	44.8	[10]，[5]
蒸发热（44.8℃），kJ/mol	41.8	[5]
介电常数（18℃）	3.11	[11]
电导率，S/m	极低	[11]

液态三氧化硫的蒸气压可按下式计算[5]：

在24～48℃温度范围内，

$$\lg P=9.1469-2269.3/T \quad (4)$$

或15～100℃温度范围内，

$$\lg P=9.0842-2249/T \quad (4a)$$

式中　P——蒸气压，kPa；

T——温度，K。

不同温度下液态三氧化硫的蒸气压和密度见表2。

表2　液态三氧化硫的蒸气压和密度[12]

温度，℃	蒸气压，kPa	密度，kg/m³
15	17.73（过冷）	1941
20	25.73	1925.5
25	35.41	1904
30	46.46	1881.9
35	61.42	1858.8
40	79.38	1833.5
45	103.6	1809
50	131.7	1781.2
55	166.1	1755.2
60	202.4	1732
65	265	1709
70	332	1686
80	511	1637
90	766	1587
100	973	1536
130	1890	1419
150	2720	1344
180	4160	1195
200	6270	1038
218.3	8490（临界）	633

液态三氧化硫的粘度和表面张力数据可在参考文献[12]中查到。

2.1.3. 固态三氧化硫

固态三氧化硫有三种聚合体，它们的主要物理性质见表3。

表3　SO_3聚合体的主要物理性质[5]

性　质	γ型	β型	α型
熔点，℃	16.8	32.5	62.3
蒸气压（在熔点时），kPa	21.3	53.3	235
密度，g/cm³	2.29	1.97	
	(−10℃)	(20℃)	
	1.995	2.359	
	(13℃)	(−190℃)	
熔解热（在熔点时），J/g	94.1	151.7	324.3
升华热（在熔点时），kJ/mol	49.8	54.4	68.2
J/g	623	680	853

不同温度下固态三氧化硫的蒸气压见表4。三氧化硫聚合体的蒸气压随其熔点的增高而降低。

表4 固态三氧化硫的蒸气压，kPa[12]

温度，℃	γ型	β型	α型
−40	0.123	0.0693	
−30	0.361	0.215	
−20	0.983	0.619	0.068
−10	2.47	1.64	0.024
0	5.81	4.07	0.768
10	12.9	9.45	2.27
20		20.7	6.20
30		43.1	15.7
40			38.3
50			87.2
60			190
70	333	333	333

γ-SO_3是带丝样光泽的冰状结晶，属正交晶系[13,14]。它在低于25℃的温度长期贮存后会转变为β聚合体，即使有痕量水分存在都会加速转变过程[15]。γ-SO_3可以在−80℃或以更低的温度将SO_3气体冷凝而获得[8]；β-SO_3为白色石棉状结晶；α-SO_3也是石棉状结晶，为高度聚合的三氧化硫。

从表4可知，α-SO_3聚合体不能用常压下加热的办法使它转变为聚合度较低的聚合体。液态三氧化硫中出现固态聚合物时，可以在加压下加热至50～75℃使它熔化。

在温度低于27℃贮存液态三氧化硫，它会转变成由β-SO_3和α-SO_3混合组成的固态聚合物，为石棉状交互生长的针状结晶[13]，其组成视水分含量多少而定。

固态SO_3能溶解于液态SO_2中。

2.2. 硫酸和发烟硫酸

硫酸为无色透明油状液体，主要物理性质见表5。发烟硫酸亦为无色透明油状液体，将它暴露于空气中发烟。

表5 100%H_2SO_4的主要物理性质[16]

性 质	数 值
密度（20℃），g/cm³	1.8305
（t℃），g/cm³	$\rho=1.8517-1.1\times10^{-3}t+2\times10^{-6}t^2$
熔点，℃	10.37±0.05
沸点，℃	275±5[16]，270[17]，279.6[18]
蒸气压，Pa	0.67（25℃），27（100℃）
熔解热（10.37℃），kJ/mol	10.7
摩尔热容（0℃），J/（mol·K）	104
介电常数	122（8℃），101（25℃）
电导率（25℃），S/cm	0.01033

工业上使用的硫酸是硫酸（H_2SO_4）的水溶液。发烟硫酸是三氧化硫的硫酸（H_2SO_4）溶液。硫酸或发烟硫酸的浓度都可以用H_2SO_4含量%表示。但发烟硫酸的浓度常用其中所含游离SO_3（即除H_2SO_4以外的SO_3）质量对全部发烟硫酸质量的比率%表示。浓度的不同表达可以用下列公式相互换算：

$$c_{SO_3(f)}=5.444\ (c_{SO_3(t)}-81.63)$$
$$=4.444\ (c_{H_2SO_4}-100) \quad (5)$$

$$c_{H_2SO_4}=1.225c_{SO_3(t)}=100+0.225c_{SO_3(f)} \quad (6)$$

$$c_{SO_3(t)}=0.8163c_{H_2SO_4}-81.63+0.1837c_{SO_3(f)} \quad (7)$$

式中 $c_{SO_3(f)}$——发烟硫酸中游离SO_3的含量，%；

$c_{H_2SO_4}$——硫酸或发烟硫酸中H_2SO_4的含量，%；

$c_{SO_3(t)}$——硫酸或发烟硫酸中SO_3的总含量，%。

100%硫酸在沸点下蒸发时，硫酸浓度逐渐降低，同时沸点逐渐上升。直至生成含H_2SO_4 98.5%和H_2O 1.5%的恒沸点混合物，沸点达到最高值。在该沸点下继续蒸发，蒸气的组成和液相组成一致。图1为共沸混合物成分与压力的关系[19]。

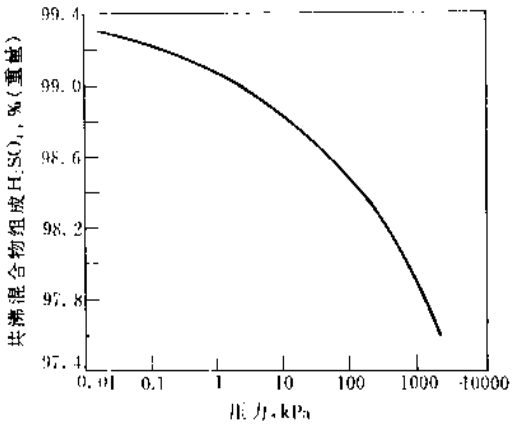


图1 硫酸共沸混合物组成与压力的关系

硫酸共沸混合物的特性如下[16]：

沸点（98.479% H_2SO_4），℃ 326±5

98.48% H_2SO_4在326℃时的蒸气压，kPa

p_{H_2O} 31.08 $p_{H_2SO_4}$ 45.08 p_{SO_3} 25.17

气化热（326.1℃），kJ/mol 50.12

比热容（98.5% H_2SO_4，25℃），kJ/（g·K） 1.412

关于恒沸点的硫酸浓度和温度另有不同的报道。文献［20］的数据为98.31～98.33%和338.8℃；文献［21］的数据为98.54%和317℃；文献［22、23］的数据为98.3%和336.6℃。

（1）密度 在一定的温度下，硫酸密度随H_2SO_4浓度的增加而增大；在常温下，H_2SO_4浓度97%时其密度

达到最大值，从 97%到 100%，密度稍减达到一个最小值。发烟硫酸的密度随游离 SO_3 浓度的增加而增大，在 20℃，游离 SO_3 达到 58～63%时，密度达到最大，此后，随游离 SO_3 的增加而减少。温度提高，此最大值向较低的游离 SO_3 浓度方向移动，40℃时硫酸和发烟硫酸的密度见图 2[24]。

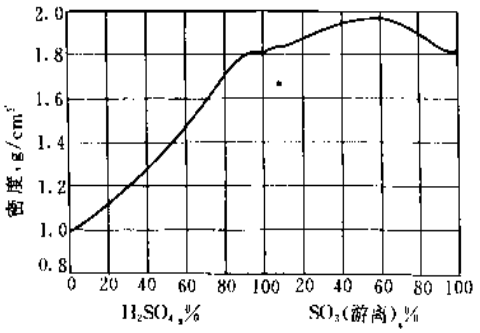


图 2　硫酸和发烟硫酸在 40℃时的密度

工业上利用硫酸密度与其 H_2SO_4 浓度的对应关系，在 0～93% H_2SO_4 范围内，多采用测定密度法来确定其浓度。93.0～100% H_2SO_4 的密度随浓度变化很小，需采用化学分析法确定浓度。测定液体用的比重计，欧美国家习惯用波美度（°Bé）。因此流行用波美比重计度数表示硫酸浓度。例如，美国 60°Bé 商品硫酸，代表规格为 77.67% H_2SO_4；66°Bé 商品硫酸代表规格为 93.19% H_2SO_4 等。

波美度（°Bé）与相对密度（$d_{15.6}^{15.6}$）之间的换算关系如下：

$$°Bé=145-(145/d_{15.6}^{15.6})\ （美国）\qquad (8)$$

$$°Bé=144.3-(144.3/d_{15.6}^{15.6})\ （欧洲）\qquad (9)$$

在各种温度下，不同浓度的硫酸和发烟硫酸的密度数据，可查阅文献［25，26］。

（2）结晶温度　硫酸、发烟硫酸浓度与结晶温度的关系见图 3。结晶温度随浓度而无规律变化，是由于在 SO_3-H_2O 体系中，从 0% H_2SO_4 到 100% SO_3 范围内存在六种水合三氧化硫（见表 6），这些水合物在结晶温度曲线上处于最高点[28,29]。而最低点类似两种水合物的低共熔点[28,29]（见表 7）。但实际上它们并非共晶体，而仅仅是具有一定组成的混合物。然而在游离 SO_3 含量 64.35～100%的发烟硫酸范围内，结晶时形成 $H_2OS_4\cdot 2SO_3+SO_3$ 的固溶体[27]。

其他浓度的硫酸、发烟硫酸的结晶温度数据可查阅文献［29,30］。

（3）沸点和蒸气压　硫酸和发烟硫酸在 101.3kPa 下的沸点见图 4 下方的曲线。硫酸水溶液的沸点随

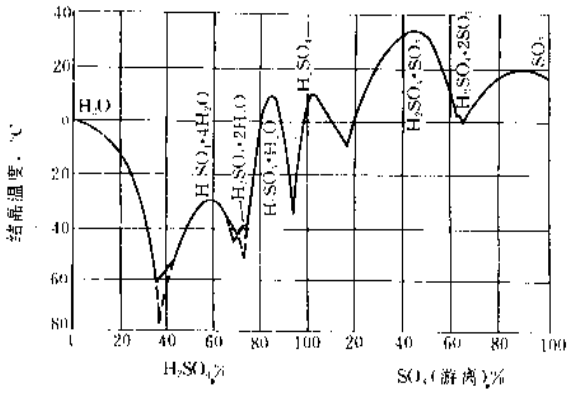


图 3　硫酸、发烟硫酸的结晶温度

表 6　水合三氧化硫的结晶温度

化学式	H_2SO_4 %	游离 SO_3 %	结晶温度 ℃
$SO_3\cdot 5H_2O$ 或 $H_2SO_4\cdot 4H_2O$	57.64		−28.36
$SO_3\cdot 3H_2O$ 或 $H_2SO_4\cdot 2H_2O$	73.13		−39.51
$SO_3\cdot 2H_2O$ 或 $H_2SO_4\cdot H_2O$	84.48		8.56
$SO_3\cdot H_2O$ 或 H_2SO_4	100.00		10.37
$2SO_3\cdot H_2O$ 或 $H_2SO_4\cdot SO_3$	110.11	44.94	35.15
$3SO_3\cdot H_2O$ 或 $H_2SO_4\cdot 2SO_3$	113.95	62.02	1.2

表 7　SO_3-H_2O 体系与低共熔点对应的固相组成

H_2SO_4 或游离 SO_3 含量，%	温度 ℃	固相组成
35.77	−61.98	$H_2SO_4\cdot 6H_2O+H_2O$
69.70	−42.70	$H_2SO_4\cdot 3H_2O+H_2SO_4\cdot 2H_2O$
73.68	−39.87	$H_2SO_4\cdot 2H_2O+H_2SO_4\cdot H_2O$
93.77	−34.86	$H_2SO_4\cdot H_2O+H_2SO_4$
15.6 游离 SO_3	−10.15	$H_2SO_4+H_2SO_4\cdot SO_3$
61.8 游离 SO_3	1.00	$H_2SO_4\cdot SO_3+H_2SO_4\cdot 2SO_3$
64.35 游离 SO_3	−1.10	$H_2SO_4\cdot 2SO_3+SO_3$ 固溶体

H_2SO_4 含量的增加而上升，至浓度达到约 98.5% H_2SO_4 而达到最高值。此后沸点随 H_2SO_4 含量增加而下降。发烟硫酸的沸点随游离 SO_3 含量的增加而降低，一直降至 100% SO_3 的 44.8℃为止。各种压力下硫酸和发烟硫酸的沸点数据可查阅文献［29，30］。

文献上有关硫酸、发烟硫酸上的蒸气压数据颇多分歧。例如文献［20］，数据非常完整，但多数数据数值偏小。在 0～100℃范围内 5～85% H_2SO_4 上的蒸气总压可用 Тарасенков 的数据（1955 年）[31]。在 0～350℃范围内，

10～100% H_2SO_4 上的水蒸气分压、SO_3 分压、H_2SO_4 分压以及蒸气总压，有比较新的 Vermculen 等人的数据(1982年)[32]可供采用。唯发烟硫酸上的蒸气压数据相对较少，不同的作者数据出入较大。文献[33]的数据可作参考。

(4) 硫酸和发烟硫酸蒸气的组成及露点　图4是常压下硫酸和发烟硫酸沸点及其蒸气组成图。图中下方的曲线表示硫酸（发烟硫酸）沸点与它的成分的关系，上方的曲线则表示蒸气的组成与沸点的关系，亦即蒸气冷凝温度与冷凝液组成的关系。沸腾的硫酸上面，蒸气中比沸腾的酸中含有更多的水。这样，硫酸将逐渐被浓缩。沸腾的发烟硫酸上面，蒸气中比沸腾的酸中含有更多的三氧化硫。这样，发烟硫酸中游离 SO_3 含量将逐渐减少。无论将什么浓度的硫酸或发烟硫酸加热蒸发，最终酸浓度都到达共沸混合物约98.5%的浓度。

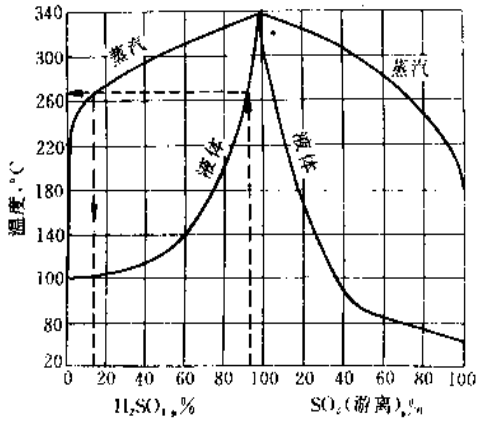


图4　101.3kPa 下硫酸（发烟硫酸）的沸点曲线和平衡蒸气的组成

对于饱和或不饱和的含硫酸蒸气(或 SO_3)和水蒸气的气体，都可利用根据文献[20]的相平衡数据绘制的露点图来查出它的露点和露点时冷凝酸的浓度[34]。

(5) 比热容　硫酸的比热容随其浓度的增加而减

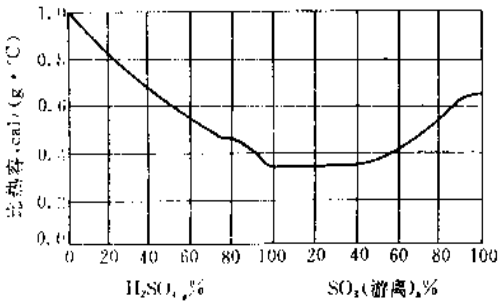


图5　硫酸和发烟硫酸的比热容（20℃）
(1cal=4.184J)

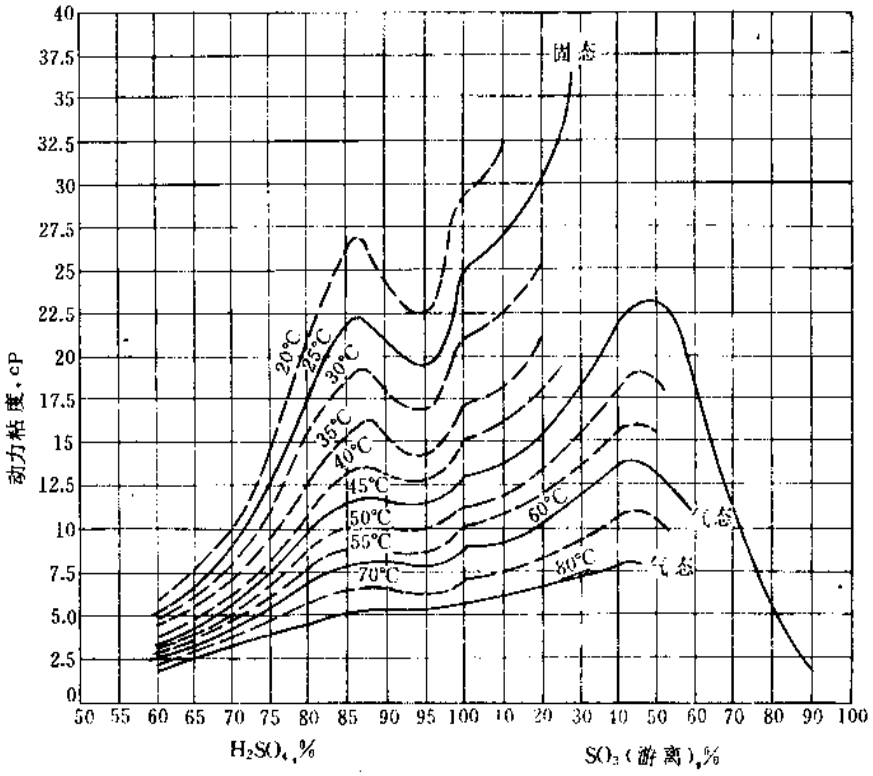


图6　硫酸和发烟硫酸的动力粘度
(1cP=1mPa·s)

小，至浓度为 100% H_2SO_4 时，比热容达到最小值。发烟硫酸的比热容随游离 SO_3 含量的增加而增大。图 5 为硫酸和发烟硫酸的比热容与其浓度的关系。硫酸和发烟硫酸的比热容随温度的升高而略有增加。

不同温度硫酸和发烟硫酸的比热容数据可查文献 [35，36]。

(6) 热导率　硫酸的热导率随其浓度的提高和温度的降低而减小，其近似值可按下式计算[37]：

$$\lambda=0.52+0.0016t-1.16\left(0.22+\frac{t}{1500}\right)\frac{c}{100} \quad (10)$$

式中　λ——热导率，W/（m·K）；

t——酸的温度，℃；

c——硫酸浓度，H_2SO_4，%。

有关硫酸的热导率数据，仅有很少的报道[38,39]。

(7) 粘度　硫酸和发烟硫酸的动力粘度与浓度的关系见图 6。约 70℃以下的硫酸，粘度曲线上有一极大值与 85～86% H_2SO_4 对应。约 80℃以下的发烟硫酸，粘度曲线上的极大值与 40～50%游离 SO_3 相对应。硫酸或发烟硫酸的粘度随温度的降低而急剧增加。

在不同温度下，硫酸和发烟硫酸的动力粘度数据可查文献 [40，41]。

(8) 表面张力　硫酸在 25℃时，表面张力（在硫酸同空气接触的情况下）与浓度的关系见图 7。表面张力随温度的升高而减小。其它温度下的数据可查文献 [42，36]。

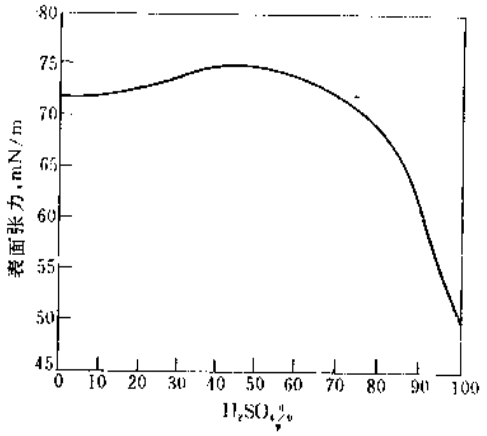


图 7　25℃时硫酸的表面张力

(9) 电导率　硫酸和发烟硫酸在 20℃时的电导率见图 8[42a]。在电导率曲线上，接近 30%和 92% H_2SO_4 时具有极大值，接近 84%和 100% H_2SO_4 时具有极小值。发烟硫酸范围，接近 10%游离 SO_3 时具有极大值。硫酸的电导率随酸温的增高而增加。在酸温 100℃时，极大值接近于 40% H_2SO_4，而接近 84% H_2SO_4 的极小值和接近 92% H_2SO_4 的极大值消失，接近 100% H_2SO_4 的极小值

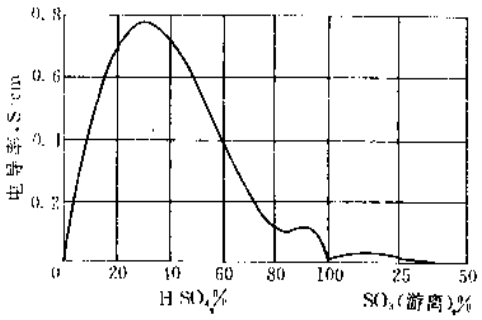


图 8　20℃时硫酸和发烟硫酸的电导率

前移。

各种浓度硫酸和发烟硫酸在不同温度下的电导率数据可查文献 [42，43]。

(10) 折射率　硫酸水溶液的折射率与浓度的关系见图 9。硫酸的折射率详细数据可查文献 [42，43]。

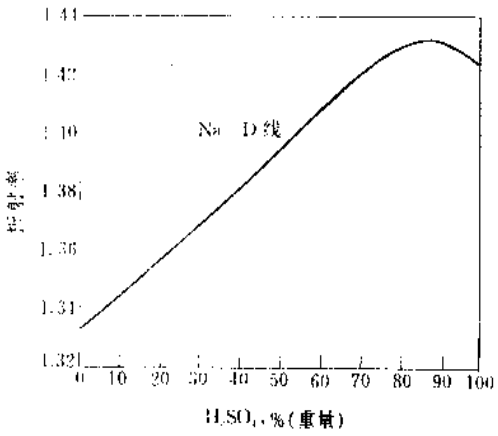


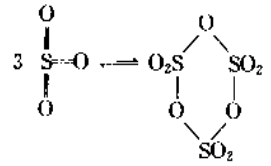
图 9　硫酸水溶液的折射率与浓度的关系

3. 化学性质

3.1. 三氧化硫

三氧化硫单体分子是平面三角形结构，硫原子居于等边三角形的中心，氧原子在三个角顶上。键角为 120°，S—O 键长 0.143nm。

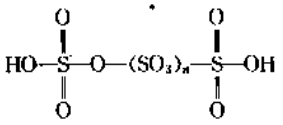
在气态和液态三氧化硫中，存在单体 SO_3 和环状三聚体 S_3O_9 之间的平衡：



在较低温度时，平衡向 S_3O_9（γ 型）方向移动[5,44,13]。刚

蒸馏得到的液态三氧化硫大约由90%的三聚体和10%的单体组成。

固态三氧化硫的结构复杂，已知至少有γ-SO_3、β-SO_3和α-SO_3三种形态。γ-SO_3是一种环状结构的三聚体（见图10），三个硫原子通过氧原子以单键联结成环状，另外从每个硫原子伸出两个双键氧。β-SO_3比较稳定，它是由许多四面体的SO_4基团彼此相联成链状结构（见图11），不过这种结构要有痕量的水分存在下才能形成。此时长的SO_3链端与水结合形成



形式的多硫酸[13]。α-SO_3最为稳定，它的结构与β-SO_3相似，但链形复杂，分子之间结成紧密的网状[15]，也有认为它是由许多相同的链状聚合物组合成层状结构的[8]。

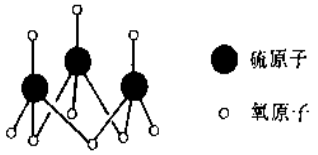


图10 环状结构的γ-SO_3分子

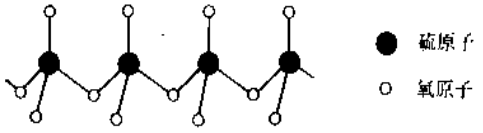


图11 链状结构的β-SO_3分子

三氧化硫的一些化学热力学数据列于表8[5]。

表8 三氧化硫的标准生成热、标准生成自由能和标准熵（25℃）

特性	气态	液态	固态		
			γ型	β型	α型
标准生成热 ΔH°_f kJ/mol	−395.18	−437.94	−442.88	−449.57	−462.42
标准生成自由能 ΔG°_f kJ/mol	−370.37	−369.3	−369.1	−369.6	−372.3
标准熵 S° J/(mol·K)	256.2				

三氧化硫对热稳定。虽然在高温下，可逆反应$SO_2+O_2 \rightleftharpoons SO_3$平衡趋向于分解成$SO_2+O_2$，但没有催化剂存在时，反应速率很低。

三氧化硫与其他物质发生的反应叙述如下。

(1) 与金属、金属氧化物反应　在绝对干燥条件下，三氧化硫对大多数金属不发生反应。在中等高温下同金属氧化物反应生成相应的金属硫酸盐[45]。

(2) 与碱性氧化物、碱反应　与碱金属或碱土金属氧化物、氢氧化物反应生成相应的金属硫酸盐。

(3) 与氨反应　与氨反应生成含有氨基磺酸(H_2NSO_2OH)、氨基磺酸铵以及硫酰胺等固态混合物。

(4) 与水反应　SO_3与H_2O发生剧烈反应生成H_2SO_4，并放出大量的热。液态三氧化硫能同动植物组织中的水化合，并使它们碳化。固态三氧化硫与水的反应及其碳化作用不十分强烈。它的化学活性随其熔点的升高而降低。β-SO_3的化学活性比γ-SO_3的稍弱，最弱为α-SO_3。

(5) 氧化反应　工业上用液态三氧化硫同元素硫反应，生产纯二氧化硫：

$$2SO_3(l)+S(l) \longrightarrow 3SO_2(g) \tag{11}$$

三氧化硫能将磷和碳氧化成P_2O_5和CO_2，本身被还原为SO_2。

(6) 磺化反应　用三氧化硫为磺化剂，使有机化合物中的氢原子为磺酸基取代（见磺化和硫酸盐化）：

$$R \cdot H+SO_3 \longrightarrow R \cdot SO_3H \tag{12}$$

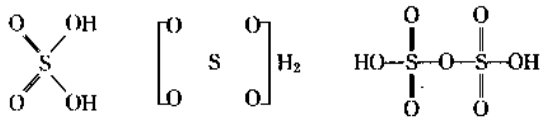
(7) 与卤化氢反应　SO_3与HCl反应，生成氯磺酸：

$$SO_3+HCl \longrightarrow HSO_3Cl \tag{13}$$

但SO_3与HBr反应，HBr被氧化为Br_2，而SO_3本身还原为SO_2。

3.2. 硫酸和发烟硫酸

如果把H_2SO_4看作羟基化合物，硫酸的分子结构可用式Ⅰ表示。如把SO_4基团作为一个整体，则可用式Ⅱ表示[27]。发烟硫酸中含有式Ⅲ所示的焦硫酸分子。



Ⅰ　Ⅱ　Ⅲ

硫酸的一些化学热力学数据列于表9[16]。

当硫酸或发烟硫酸用水稀释，或两种不同浓度的酸相互混合，将产生稀释热或混合热。其热效应可通过计算硫酸焓的变化而得。

表9　硫酸的标准生成热、标准生成自由能和标准熵（25℃）

特　性	液　态	气　态	溶　液（无限稀释）
标准生成热 ΔH°_f,kJ/mol	−811.32		−907.51
标准生成自由能 ΔG°_f,kJ/mol	−686.59		−738.64
标准熵 S°,kJ/(mol·K)	156.9	301.0	17

$$H_3=(H_1q_1+H_2q_2)/(q_1+q_2) \tag{14}$$

式中　H_1、H_2——两种起始酸（或起始酸与水）的焓，kJ/kg；

H_3——最终酸的焓，kJ/kg；

q_1、q_2——两种起始酸（或起始酸与水）的质量，kg。

从最终酸的焓 H_3 值可查得相应的酸温。据此可计算过程的热效应。硫酸和发烟硫酸的焓值可从参考文献[36，46]中查到。

从硫酸中蒸发去水分，或从发烟硫酸中蒸出三氧化硫，除需要供给蒸发水或蒸发三氧化硫的汽化热外，还需要供给所谓的“脱水热”或“SO_3 分离热”。这部分热量与用水稀释硫酸或用液态 SO_3 增浓发烟硫酸时所放出的热量相当，但符号相反。

水在硫酸中或液态 SO_3 在发烟硫酸中的微分溶解热，是指水（或液态 SO_3）加入无限多的一定浓度的酸中时所产生的热效应。H_2SO_4 在水中的积分溶解热即 H_2SO_4 用水稀释到某一浓度的稀释热。H_2SO_4 在液态 SO_3 中的积分溶解热即 H_2SO_4 用液态 SO_3 掺混得到某一浓度的发烟硫酸时的混合热。微分溶解热和积分溶解热数据可在文献[47]中查到。利用这些数据也可以计算硫酸（或发烟硫酸）在稀释或相互混合时的热效应[48]。

此外，液态 SO_3 与水的混合热数据可查文献[49]。在不同的温度和不同的生成酸浓度下，液态 SO_3 与水的混合热可以利用下列与实验数据十分吻合的经验式计算[50]。

生成酸浓度≤100% H_2SO_4 范围内：

$$-\Delta H=\frac{2297.5M}{M+0.2013}+2.4624(t-15)-106 \tag{15}$$

生成发烟硫酸时：

$$-\Delta H=3954.4M+52.325[0.1(M-0.124)+0.04](t-15)+212.44 \tag{16}$$

式中　$-\Delta H$——生成热，kJ/kg SO_3；

M——生成酸中含水量，kg H_2O/kg SO_3；

t——温度，℃。

硫酸蒸气的热分解[16]：

$$H_2SO_4 \rightleftharpoons SO_3+H_2O-Q$$

$$Q=-110350+55.81T-38.638\times10^{-3}T^2+3.642\times10^{-5}T^3-13.5\times10^5T^{-1} \tag{17}$$

式中　Q——反应热，kJ/mol；

T——温度，K。

硫酸蒸气分解率 x 由平衡常数 K_p 决定：

$$K_p=\frac{p_{SO_3}\cdot p_{H_2O}}{p_{H_2SO_4}} \tag{18}$$

设气相中所有 SO_3 蒸气都是来自分解 H_2SO_4，则：

$$x=\frac{p_{SO_3}}{p_{H_2SO_4}+p_{SO_3}}=\frac{1}{1+p_{H_2O}/K_p} \tag{19}$$

$$\because\quad p_{H_2O}=p_{H_2O,i}+p_{H_2SO_4,i}x \tag{20}$$

$$\therefore\quad x=\frac{1}{1+(p_{H_2O,i}+p_{H_2SO_4,i}x)/K_p} \tag{21}$$

式中　$p_{H_2SO_4}$、p_{SO_3}、p_{H_2O}——气相中 H_2SO_4、SO_3、H_2O 的平衡分压，Pa；

$p_{H_2O,i}$、$p_{H_2SO_4,i}$——气相中原始的 H_2O、H_2SO_4 的蒸气分压，Pa（设 H_2SO_4 蒸气未分解）；

x——硫酸蒸气分解率，分率；

K_p——平衡常数，Pa。

$$\lg K_p=8.006-\frac{5000}{T}+1.75\lg T-5.7\times10^{-4}T \tag{22}$$

较准确的 K_p 用下式计算[16]：

$$\ln K_p=26.27574-6.71464\ln\frac{298}{T}-\frac{8.10161\times10^4}{T^2}-\frac{9643.04}{T}-9.4577\times10^{-3}T+2.19062\times10^{-6}T^2 \tag{23}$$

稀硫酸是一种强二元酸，其电离度见表10[42,43]。

表10　硫酸水溶液的电离度（20℃）

H_2SO_4 浓度		电离度
mol/L	%（摩尔）	α_2
0.27	0.0048	0.93
0.38	0.0069	0.88
0.47	0.0085	0.84
0.54	0.0099	0.64
0.93	0.017	0.51
1.61	0.030	0.59
2.38	0.045	0.34
3.30	0.069	0.30
4.15	0.084	0.29
4.50	0.092	0.30
5.21	0.107	0.29

续表

H_2SO_4 浓度		电离度
mol/L	%(摩尔)	α_2
6.25	0.133	0.26
7.30	0.161	0.25
8.34	0.191	0.21
10.42	0.261	0.12
12.52	0.345	0.05
		α_1
15.64	0.553	0.66
17.07	0.689	0.40
18.50	0.958	0.04

注：1. α_1：$H_2SO_4+H_2O \longrightarrow H_3O^+ + HSO_4^-$ 的电离度；
2. α_2：$HSO_4^- + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + SO_4^{2-}$ 的电离度。

100%H_2SO_4 仅有极少部分按下列二式电离：

$$2H_2SO_4 \rightleftharpoons H_3SO_4^+ + HSO_4^- \quad (24)$$

$$2H_2SO_4 \rightleftharpoons H_3O^+ + HS_2O_7 \quad (25)$$

在100%H_2SO_4 中，分子-离子的组成，%如下[16]：

H_2SO_4	$H_3SO_4^+$	HSO_4^-	H_3O^+	$HS_2O_7^-$	$H_2S_2O_7$
99.5	0.14	0.18	0.09	0.05	0.04

发烟硫酸中的焦硫酸按下式电离[3]，但离子化反应进行不完全[51]：

$$H_2S_2O_7 + H_2SO_4 \rightleftharpoons H_3SO_4^+ + HS_2O_7^-$$

浓硫酸是具有氧化性、吸水性、脱水作用和磺化作用的强酸。发烟硫酸的氧化性和磺化作用尤为强烈，其化学性质类似于三氧化硫。稀硫酸不具备浓硫酸的各种独特性质。稀硫酸离子的化学性质十分稳定，常用电导率高的稀硫酸作为金属电解和电镀的电解液。

硫酸、发烟硫酸与其他物质发生的反应叙述如下。

(1) 氧化-还原反应　浓硫酸具有氧化剂性质，在进行氧化-还原反应时，硫酸（硫原子的氧化数+6）可以还原到 SO_2（硫原子的氧化数+4）、S（硫原子的氧化数0）甚至到 H_2S（硫原子的氧化数-2）。视还原剂的性质和反应条件的不同而定。

a. 同氢反应　浓硫酸同氢在常温下不发生反应，从160～170℃开始，浓硫酸能被氢还原。在700～900℃，将浓硫酸与氢通过 SiO_2，H_2SO_4 被还原为 H_2S。

b. 同硫、硫化氢反应　浓硫酸同硫黄一起加热到200℃，产生 SO_2：

$$2H_2SO_4 + S \longrightarrow 3SO_2 + 2H_2O \quad (26)$$

将 H_2S 通入浓硫酸，产生 SO_2 和元素硫：

$$H_2SO_4 + H_2S \longrightarrow S + SO_2 + 2H_2O \quad (27)$$

c. 同磷、磷化合物反应　浓硫酸和磷一起加热产生 SO_2 和次磷酸：

$$H_2SO_4 + 2P + 2H_2O \longrightarrow 2H_3PO_2 + SO_2 \quad (28)$$

浓硫酸和磷酸一起加热至350℃，生成过磷酸和 SO_2。

磷化氢在常温下能缓慢地将硫酸还原，生成 H_3PO_4、S 和 SO_2。

d. 同碳反应　浓硫酸同木炭反应，生成 SO_2 和 CO_2。浓度在91%以上的硫酸，在250℃时被CO还原为 SO_2。

e. 同卤化物反应　发烟硫酸同氯化物反应生成 Cl_2 和 SO_2。浓硫酸同溴化物反应得到 SO_2 和 Br_2。浓硫酸同碘化物作用生成 H_2S 和 I_2。浓硫酸不能氧化HF和HCl。

f. 同金属反应　浓硫酸作用于金属铜：

$$Cu + 2H_2SO_4 \longrightarrow CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O \quad (29)$$

浓硫酸与锌反应，在生成 $ZnSO_4$ 的同时，随硫酸浓度的提高，依次生成 SO_2、S，直到出现 H_2S。

浓硫酸与金属钠反应，主要生成 H_2S。

稀硫酸只能氧化活泼金属，即电动序中位于氢之前的金属。例如：

$$Zn + H_2SO_4 \longrightarrow ZnSO_4 + H_2 \quad (30)$$

此时，金属的被氧化不是依靠硫原子的氧化数改变，而是依靠氢离子的还原。钡和铅是能与稀硫酸反应的，不过反应后金属表面立即被生成物——难溶于稀硫酸中的硫酸盐所覆盖，从而阻止反应继续进行。

(2) 与金属氧化物反应　用稀硫酸溶解钢铁表面的氧化铁皮（见金属表面处理）以及某些金属硫酸盐的制造，都属此类反应：

$$FeO + H_2SO_4 \longrightarrow FeSO_4 + H_2O \quad (31)$$

$$Al_2O_3 + 3H_2SO_4 \longrightarrow Al_2(SO_4)_3 + 3H_2O \quad (32)$$

(3) 与其他酸类的盐反应　除不溶性硅酸盐外，硫酸能分解所有其他无机酸盐和有机酸盐。

a. 从其他酸的盐释放出弱酸　用硫酸分解磷矿制取磷酸：

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 2H_3PO_4 + 3CaSO_4 \quad (33)$$

用硫酸分解醋酸钙制取醋酸：

$$Ca(CH_3COO)_2 + H_2SO_4 \longrightarrow 2CH_3COOH + CaSO_4 \quad (34)$$

b. 从其他酸的盐释放出挥发性强酸　例如：

$$KNO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow HNO_3 + KHSO_4 \quad (35)$$

$$2NaCl + H_2SO_4 \longrightarrow 2HCl + Na_2SO_4 \quad (36)$$

$$CaF_2 + H_2SO_4 \longrightarrow 2HF + CaSO_4 \quad (37)$$

(4) 浓硫酸的吸水作用　工业上使用浓硫酸作为氯

气、二氧化硫等气体的干燥剂（见干燥剂）。用稀硝酸制浓硝酸时，用浓硫酸作为脱水剂。有机化合物硝化反应（见硝化），使用浓硫酸与硝酸组成硝化剂，系利用硫酸与生成物——水的结合作用。

（5）催化作用　有机化工生产中，硫酸作为一种催化剂广泛用于催化脱水、水合、水解、烷基化等反应。

a. 脱水反应　从醇类制造醚类以及醇类与酸类起酯化反应，都借助浓硫酸脱水：

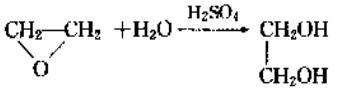
$$ROH+ROH \xrightarrow{浓\ H_2SO_4} ROR+H_2O \quad (38)$$

$$ROH+RCOOH \xrightarrow{浓\ H_2SO_4} RCOOR+H_2O \quad (39)$$

b. 水合反应　乙烯制乙醇的水合反应中：

$$C_2H_4+H_2O \xrightarrow{浓\ H_2SO_4} C_2H_5OH \quad (40)$$

环氧乙烷制乙二醇的水合反应中：



(41)

c. 水解反应　丙烯腈在 H_2SO_4 存在下水解得丙烯酸：

$$CH_2{=}CHCN + H_2SO_4 + 2H_2O \longrightarrow CH_2{=}CHCOOH + NH_4HSO_4 \quad (42)$$

d. 烷基化反应　在石油加工和石油化工生产中，往往用硫酸作为烷基化反应的催化剂。例如用异丁烷和烯烃进行烷基化，生产高辛烷值的烷基化油，从芳烃的烷基化产生许多重要的有机化工原料等。

（6）磺化反应　用浓硫酸或发烟硫酸同有机化合物反应，将磺酸基（$-SO_3H$）引入有机化合物中（见磺化和硫酸盐化）：

$$RH+H_2SO_4 \longrightarrow RSO_3H+H_2O \quad (43)$$

同有机化合物的磺化相似，发烟硫酸同干燥的 HCl 或 HF 反应可得氯磺酸（$ClSO_3H$）或氟磺酸（FSO_3H）。

（7）其他　硫酸能部分地被氟氧化为过二硫酸（$H_2S_2O_8$）[21]。硫酸被过氧化氢或阳极氧化为过二硫酸和不稳定的过一硫酸（卡劳氏酸，Caro's acid）[3]：

$$H_2O_2+H_2SO_4 \rightleftharpoons H_2SO_5+H_2O \quad (44)$$

卡劳氏酸是一种强氧化剂。

4. 生产方法

硫酸的工业生产以能够产生二氧化硫气体的各种含硫物质作为原料。首先要制取含二氧化硫的原料气，然后将二氧化硫氧化制成硫酸。从二氧化硫制硫酸的总反应为：

$$SO_2+\frac{1}{2}O_2+nH_2O = H_2SO_4+(n-1)H_2O \quad (45)$$

工业上有两种不同的氧化二氧化硫方法。一种是硝化法（又称硝酸法或亚硝基法），另一种是接触法。

（1）硝化法　是早期生产硫酸的主要方法。这是一种将 SO_2 直接氧化成 H_2SO_4 的方法。硝化法的反应过程简化地可用下列反应式表示：

$$SO_2+NO_2+H_2O = H_2SO_4+NO \quad (46)$$

$$NO+\frac{1}{2}O_2 = NO_2 \quad (47)$$

式（46）反应，SO_2 的氧化是在液相中进行的。实际过程是用亚硝基硫酸（HSO_5N）来氧化溶解在硫酸中的 SO_2。式（47）反应，NO 的氧化则是在气相中进行的。氧化 SO_2 所需的氧取自空气，氮氧化物起着传递氧的媒介物的作用。硝化法的产品有两种规格，一种称为铅室酸，H_2SO_4 含量≥65.0%，另一种称为塔酸，H_2SO_4 含量≥75.0%[52]。酸中含有的杂质除肥料制造以外，对其他用途多数是有害的，所以这种生产方法逐渐被淘汰。但作为一种可供选择的对极低浓度 SO_2 烟气的处理方法，仍有一定的价值[53]。

（2）接触法　二氧化硫在固体催化剂上同氧结合成三氧化硫，然后，三氧化硫与水结合成硫酸。但是，实际上三氧化硫是用约98%或更高浓度的硫酸来吸收的。由于接触法产品中杂质少、浓度高，这种方法是现今世界硫酸生产工艺的主流。

4.1. 接触法生产

4.1.1. 生产步骤

接触法硫酸生产有三个基本步骤。

第一，从含硫原料制取含二氧化硫气体。用硫化矿为原料时，这一工序称为“原料的焙烧”或简称“焙烧”；

第二，将二氧化硫催化氧化，转化为三氧化硫。这一工序称为“二氧化硫的转化”或简称“转化”；

第三，将三氧化硫同水结合成为硫酸。这一工序称为“三氧化硫的吸收”或简称“吸收”。

不管采用什么原料、什么工艺流程，使用什么具体设备，上述三个基本工序中任何一个都不能缺少，有的还需要增加一些辅助工序。辅助工序多少，随所用原料的不同而异。

完全不要辅助工序的典型例子是用硫化氢制硫酸的工艺过程。第一个工序是硫化氢的燃烧：

$$H_2S+1.5O_2 \longrightarrow SO_2+H_2O \quad (48)$$

第二个工序是在水蒸气的存在下，将 SO_2 转化为 SO_3：

$$SO_2+\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow SO_3 \quad (49)$$

第三个工序是 SO_3 同水蒸气结合，并冷凝成硫酸，

$$SO_3\ (g)+H_2O\ (g) \longrightarrow H_2SO_4\ (g) \quad (50)$$

$$H_2SO_4\ (g) \longrightarrow H_2SO_4\ (l) \quad (51)$$

然而以其他原料制硫酸，进入转化工序的原料气原则上必须是干燥的和清洁的。以硫磺为原料的装置，由于焚硫用的空气是经过干燥的，所以原料气不需再进行干燥。通常使用高纯度硫磺为原料，原料气也不需要净化。

用硫磺为原料的接触法制酸过程，仅需一个辅助工序。工序流程图示于图12。干燥工序中用来干燥空气的干燥剂一般是用工艺过程中的浓度>93%的浓硫酸。干燥酸与浓度>98%的吸收酸相互串换（称为串酸），借以维持干燥酸浓度不致因吸收了焚硫用空气中的水分而下降，并起到将焚硫用空气中的水分转移到吸收酸系统中去的作用。这部分水分作为生成 H_2SO_4 所需水分的一部分。不足之数，用工艺水直接补充到吸收酸系统中。

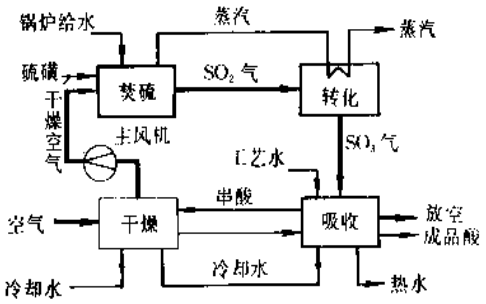


图12 硫磺制酸的工序流程简图

辅助工序最多的是采用硫铁矿为原料的接触法制酸过程，其工序流程图示于图13。图中的原料工序、净化工序、干燥工序都是辅助工序。由于干燥和吸收两个工序的设备几乎相同，工艺过程相似，设备布置又紧靠在一起，生产操作上要相互串酸，关系十分密切，故合称为干燥-吸收工序，简称干吸工序。此外，视不同情况，还要设成品酸库、尾气吸收工序、污水处理站等等。

原料工序进行矿石的贮运、配料、破碎、筛分以及干燥等作业，为焙烧工序供应符合要求的原料。

焙烧工序提供连续的含有适当 SO_2 浓度的炉气。它包括有回收炉气高温位余热的废热锅炉，以及在高温下将炉气除尘的电除尘器。

含 SO_2 炉气在净化工序中进一步净化。气体净化过程在湿法净化设备中进行。炉气中的有害杂质，如尘、砷、氟、酸雾等清除的程度，必须达到一定的指标（见4.3.3.）。

炉气经洗涤后，在比环境温度略高的温度下饱和了水汽。这种湿的含 SO_2 的气体，对钢铁制的管道和设备的腐蚀性很强。另外，吸收工序的工艺也要求转化后的气体干燥。因此要在转化工序之前设干燥工序。

净化过的干燥的冷的原料气通过与反应后气体换热而被加热到适合转化反应的温度；原料气通过催化剂床层，SO_2 被催化氧化为 SO_3；将转化气冷却等等。这些过程都在转化系统（包括转化器和若干台气-气换热器）中进行。转化工序还包括有主鼓风机。

吸收工序用浓硫酸吸收 SO_3 的方法生产硫酸。它包括有用以移走在吸收过程中放出的热量的酸冷却器、吸收塔、发烟硫酸塔（如生产发烟硫酸的话）、泵和泵槽等。

4.1.2 生产装置的类型[54,55]

接触法硫酸生产装置可以概括为两大类型。一类是以高纯度的元素硫（例如弗拉施 Frasch 硫或回收硫）为原料的装置，由于装置中从焚硫炉出来的热炉气，通过废热锅炉降温，使之刚好适合于转化器反应需要的进口温

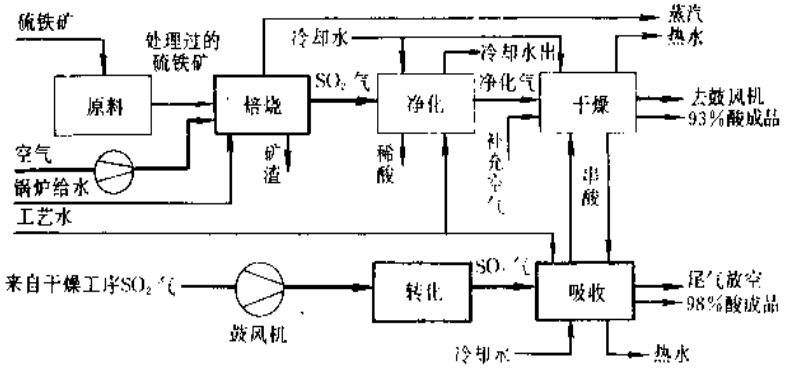


图13 硫铁矿制酸的工序流程简图

度，仍为热态，故称为“热气体装置”（亦称“热气体净化型装置”）；另一类是以元素硫以外的其他各种含硫物质为原料的装置，这类装置所用的原料气往往被大量的固态或气态杂质所污染，必须采用复杂和昂贵的湿法捕集设备来处理气体。伴随着洗涤过程，原料气被冷却至略高于环境温度，故称为“冷气体装置”（亦称“冷气体净化型装置”）。又因这类装置的原料气以来自硫化金属矿物的焙烧过程为代表，而焙烧是一种火法冶金过程，故冷气体装置也有“冶金型装置”之称。

以硫化氢为原料的装置，从硫化氢燃烧得到的含二氧化硫气体，在多数情况下可以通过废热锅炉冷却到适当温度后直接入转化器。因此也可以包括在热气体装置一类。

所谓“热气体净化”是指过去使用灰分高或被固体杂质污染过的硫黄为原料制酸，需要设置热气体过滤器来把原料气中的尘滤去的情况[56]。含二氧化硫气体的净化是在400℃以上进行的。然而现在随着比较纯的弗拉施硫或回收硫的广泛使用，例如以含灰分极低（<0.005%）的液态硫黄为原料时，已很少使用热气体过滤设备。在世界一些仍然使用固体硫黄制酸的地区，硫黄作为固体散装物料运输时，在装卸和运输过程中难免被污染。但是宁可将熔融硫黄过滤而不用热气体净化方法。

有的文献中将冷气体装置称为“湿气体装置”，甚或称之为“湿气体接触装置”[57]。这很容易同“湿接触法装置”概念混淆[58]。还有将冷气体、热气体装置分别称为“湿法装置”、“干法装置”的[59]。这些意义不准确的术语应避免使用。

4.1.3. 典型流程

以元素硫为原料的热气体装置流程图示于图14。这是一个四段转化、一转一吸的典型流程。固体硫黄在熔硫槽中熔融。熔硫用泵送去液硫过滤器，过滤后再用泵送入焚硫炉中燃烧。焚硫用空气在干燥塔用94%硫酸干燥。离开焚硫炉的含SO_2炉气，通过废热锅炉降温，并以副线调节至适当温度，进入转化器的第一段催化剂进行转化。转化后气体在蒸汽过热器中与来自废热锅炉的饱和蒸汽换热，使它降温至第二段转化进口需要的温度。然后依次通过第二、三、四段催化剂床层。第二段转化后和第三段转化后的气体，都用来自干燥塔的干燥空气“冷激”降温，使它达到各转化段的进口温度要求。第四段催化剂出口气体在省煤器中与锅炉给水进行换热。给水被转化气预热后成为水汽混合物，进入废热锅炉的汽包。经降温后的转化气进入淋洒98%硫酸的吸收塔，经吸收三氧化硫后的尾气通过除雾器后放空。干燥塔与吸收塔相互串酸，以维持各自的浓度稳定。

接触法冷气体装置流程图示于图15。这是一个从气体净化工序开始的稀酸洗涤净化、四段转化、一转一吸的典型流程。原料气首先进入冷却塔（空塔），气体温度通常为300～350℃，含有不多于0.2g/m³的尘以及数量不等的其他杂质，并含有相当多的水分。气体在这里被喷淋的稀酸洗涤，其中部分杂质被捕集在循环酸中，同时气体绝热冷却。然后气体进入以更稀的硫酸喷淋的洗涤塔（填充塔）中进一步洗涤净化。洗涤塔的循环酸送去喷淋之前，在稀酸冷却器中冷却。气体中的水蒸气在塔内淋洒酸

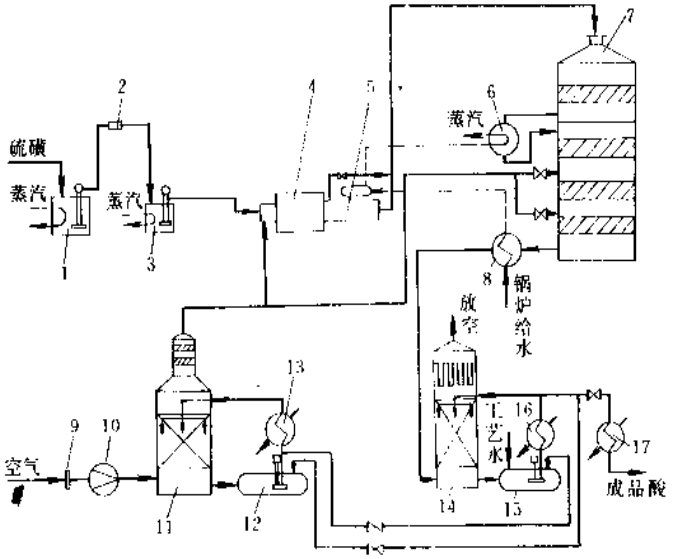


图14　接触法硫酸热气体装置典型流程图

1—熔硫槽；2—液硫过滤器；3—精硫槽；4—焚硫炉；5—废热锅炉；6—蒸气过热器；7—转化器；8—省煤器；9—空气过滤器；10—主鼓风机；11—干燥塔；12、15—泵槽；13、16、17—酸冷却器；14—吸收塔

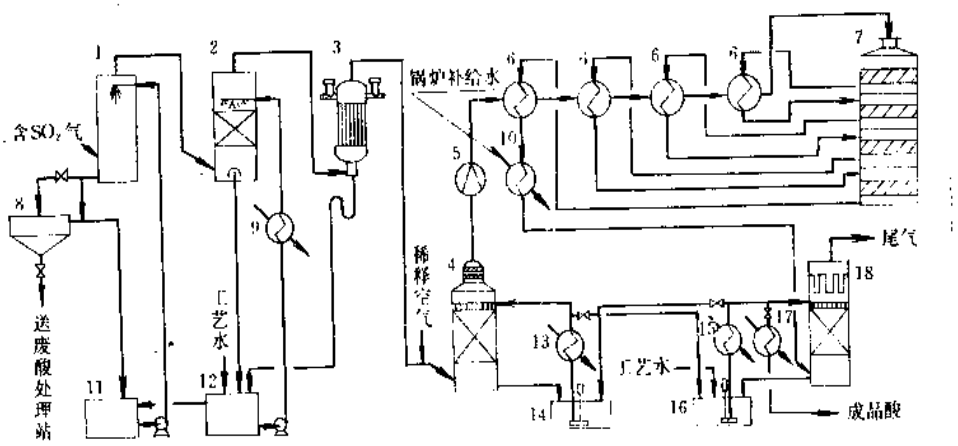


图15 接触法硫酸冷气体装置典型流程图

1—冷却塔；2—洗涤塔；3—电除雾器；4—干燥塔；5—主鼓风机；6—换热器；7—转化器；8—沉降槽；9—稀酸冷却器；10—SO_3冷却器（省煤器）；11—冷却塔循环槽；12—洗涤塔循环槽；13—干燥塔酸冷却器；14—干燥塔循环槽；15—吸收塔酸冷却器；16—吸收塔循环槽；17—98%成品酸冷却器；18—吸收塔

表面上直接冷凝，气体被冷却到低于由干燥-吸收酸系统水平衡所允许的温度。这一类原料气中大都含少量三氧化硫，在洗涤时它大部分不是以吸收的形式被除去，而是通过与水汽结合成H_2SO_4蒸气，其中很少一部分在冷的相界面上冷凝，而大部分在相对冷的气体中空间冷凝。后者形成了酸雾。这些酸雾通过一级或两级电除雾器时，绝大部分被捕集下来。经过净化、并为水蒸气饱和了的原料气（净化气），以及为了使气体中氧和二氧化硫浓度符合于转化工艺所需的氧硫比（O_2/SO_2）而吸入的补充空气，一同进入用93～95%硫酸淋洒的干燥塔。在气液逆流接触的填充塔内，净化气被浓硫酸干燥至水分含量<0.1g/m^3（美国孟山都环境化学公司认为正常情况70mg/m^3操作态），接着以主鼓风机输送入转化系统。干燥原料气通过与热的转化气换热，达到预期的温度，依次在转化器内各段催化剂上进行转化反应。每段转化后气体温度升高，须通过与冷的原料气换热而降低其温度，然后进入下一段催化剂床转化。从最后一段催化剂床出来的转化气经换热器及SO_3冷却器降温进入吸收塔。吸收塔喷淋98%硫酸以吸收气体中的三氧化硫，尾气放空。

吸收酸与干燥酸部分串酸，同时还需要在吸收酸中补充适量的水，以维持两塔酸浓度稳定。

气体干燥与吸收过程都产生大量的热，这些热在酸冷却器中被冷却水带走。干燥、吸收系统两种浓度的循环酸都可以作为成品酸产出。输出的成品酸需要经酸冷却器冷却。

由原料气带入净化工序的全部杂质，包括过多的水分，都以稀的污酸形式通过冷却塔循环系统的部分放流排出系统。

4.2. 原料和原料气的制取

生产硫酸的主要原料有三类：硫、金属硫化物和硫酸盐。其中专门为硫酸生产而开采的硫资源有硫矿（其中主要为弗拉施硫）、硫铁矿和磁硫铁矿，偶而还有石膏或硬石膏；作为副生的硫资源有：天然气或石油回收硫、有色金属矿山副产硫精矿、含煤硫铁矿、有色金属冶炼气、硫化氢等；作为工业废弃物回收利用的硫资源有：磷石膏、废脱硫剂、炼油废酸和其他工业过程产生的废酸以及硫酸亚铁等。

除冶炼烟气外，无论采用哪一种含硫原料制酸，首先都要通过氧化或还原或热分解方法制得中间产物含SO_2气体来作为原料气。

中国生产硫酸的主要原料是硫铁矿。

4.2.1. 硫铁矿焙烧

硫铁矿是硫化铁矿物的总称，它包括主要成分为FeS_2的黄铁矿（或白铁矿）、主要成分为Fe_nS_{n+1}（$n\geqslant5$）的磁硫铁矿。纯粹的黄铁矿含硫53.45%，纯粹的磁黄铁矿（按成分为FeS～Fe_5S_6）含硫36.5～40.8%（见铁）。中国的商品硫铁矿含硫量一般在30～42%范围内，欧洲一般在43～49%。硫铁矿有块状和粉状两种。前者是专门从矿山开采供制酸使用的含硫量符合工业标准的原矿，也包括从煤矿中拣出的块状含煤硫铁矿；后者包括专为制酸而开采、经过浮选才符合工业标准的硫精矿，以及有色金属矿山经过浮选的副产硫精矿。对于块矿，在焙烧之前需要进行破碎、筛分等作业，一般不需要进行干燥；对于粉矿，在焙烧之前可能需要进行干燥、破碎和

筛分。

硫铁矿焙烧的主要化学反应是二硫化铁的氧化，它分两步进行，即 FeS_2 的热分解和分解产物的氧化：

$$2FeS_2 \longrightarrow 2FeS + S_2\ (g) \qquad \Delta H_{298K} = +294kJ \qquad (52)$$

$$S_2\ (g) + 2O_2 \longrightarrow 2SO_2 \qquad \Delta H_{298K} = -722kJ \qquad (53)$$

$$2FeS + 3O_2 \longrightarrow 2FeO + 2SO_2 \qquad \Delta H_{298K} = -936.6kJ \qquad (54)$$

$$2FeO + 0.5O_2 \longrightarrow Fe_2O_3 \qquad \Delta H_{298K} = -291.2kJ \qquad (55)$$

实际上焙烧炉炉气中过剩空气较少，式(55)反应进行不完全，故矿渣中的铁有 FeO 和 Fe_2O_3 两种形态。Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 的比例取决于炉中氧的分压。硫铁矿焙烧总的反应以式（56）表示。

$$2FeS_2 + 5.5O_2 \longrightarrow Fe_2O_3 + 4SO_2 \qquad \Delta H_{298K} = -1656kJ \qquad (56)$$

硫铁矿焙烧是强烈的放热反应，热效应为12910kJ/kg 黄铁矿的硫（对比元素硫的燃烧，仅为9258kJ/kg 硫），除可供反应自热进行外，还需要移出反应余热。磁硫铁矿单位硫的燃烧热效应，要比黄铁矿高约30%。

在空气中焙烧黄铁矿获得的含 SO_2 炉气，理论最高浓度为16.2%［按式（56）计］。

现代硫铁矿的焙烧都采用流态化焙烧技术（见流态化）。50年代初，美国的 Dorr Oliver 公司和联邦德国的 BASF 公司差不多同时分别将流态化技术引入到硫铁矿焙烧领域[160]。中国独立开发的第一台工业规模的硫铁矿流化床焙烧炉（即沸腾焙烧炉）系永利化学工业公司宁厂在1956年建成投产的。

4.2.2. 焙烧工序流程

焙烧装置流程图见图16。焙烧工序的主要设备有沸

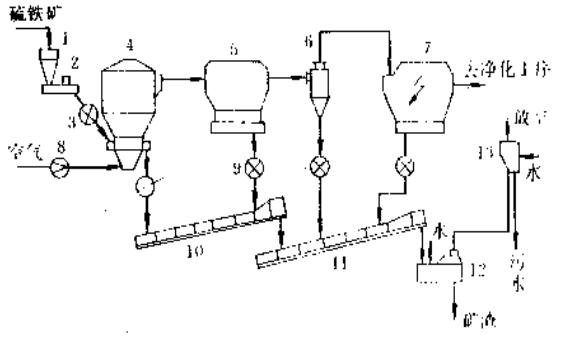


图16　焙烧装置流程图

1—贮矿斗；2—皮带秤；3—星形给料器；4—沸腾焙烧炉；5—废热锅炉；6—旋风除尘器；7—电除尘器；8—空气鼓风机；9—星形排灰阀；10、11—链式输送机；12—矿渣增湿器；13—蒸汽洗涤器

腾焙烧炉、废热锅炉和电除尘器。沸腾焙烧炉出口炉气约900℃，经废热锅炉降温至约350℃。炉气中矿尘部分在废热锅炉中沉降，其余大部分在旋风除尘器中除去，剩余的矿尘在电除尘器中绝大部分被捕集。送去净化工序的气体含尘量≤0.2g/m³。当电除尘器具有更高的捕集效率时，也可以不用旋风除尘器。所有矿渣（灰）经过矿渣增湿器喷水增湿，并降温至约80℃，以便运输。

4.2.3. 沸腾焙烧炉

沸腾焙烧炉（见图17）简称沸腾炉。炉体为钢壳内衬保温砖再衬耐火砖结构。为防止产生冷凝酸腐蚀，钢壳外面有保温层。炉子下部风室设有空气进口管。风室上部是空气分布板，它上面是耐火混凝土炉床。炉床上埋设有许多侧向开孔的风帽。炉膛中部为向上扩大的截头圆锥形炉膛。上部焙烧空间的截面积比沸腾层截面积大，以减少固体粒子的吹出。沸腾层中装有与废热锅炉汽包联接的沸腾层冷却管，用以移走焙烧余热。炉体还设有加料口、矿渣溢流口、炉气出口、二次空气进口、点火口等接管。炉顶设有安全口。

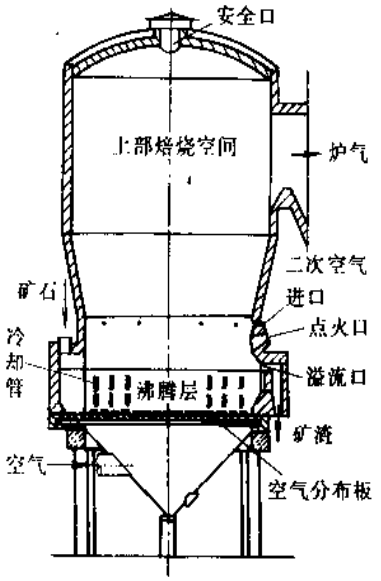


图17　沸腾焙烧炉

沸腾炉有直筒型和上部扩大型两种类型。前者以美国 Dorr Oliver 公司的沸腾炉为代表，采用的沸腾层气速低，因而焙烧强度较低。后者以联邦德国鲁奇公司的沸腾炉为代表，采用的沸腾层气速较高，焙烧强度也较高，适用于从粗粒矿到很细的浮选矿。

沸腾层基本上系由矿渣构成。固定层高度（非流态化状态时静止床层高度）为600～800mm。矿渣溢流堰高0.9～1.5m。沸腾层操作气速是床层中矿渣粒度的函数。

一般在1～3m/s（操作态）的范围内。它与使用浮选矿或使用粒径最大达3～4mm的破碎块矿相应。浮选硫铁矿的焙烧强度为12～20t（折含硫35%的矿）/（m^2·d）。对于通过3×3mm筛的破碎块矿，焙烧强度可达25～30t/（m^2·d）。使用浮选矿时，为避免大量粉矿被吹入上部焙烧空间甚至炉外燃烧，维持入炉矿含水7～8%十分重要。沸腾层温度在800～900℃范围内。焙烧浮选矿时，由于后燃烧效应，炉上部空间温度可高达950℃。焙烧破碎块矿时，随炉气带出的矿渣（灰）约50%左右。在焙烧浮选矿场合，带出的高达90%，甚至更多。焙烧硫铁矿时能被利用的反应热中，55～65%从炉气的显热中以中压蒸汽的形式回收，其余的45～35%从作为废热锅炉系统的一部分的沸腾层冷却管中回收。

焙烧黄铁矿，炉气中含SO_2 13～13.5%，SO_3≤0.1%。矿渣中硫化物态残硫量约0.5%。硫酸盐态硫的含量取决于硫铁矿中Ca、Mg、Pb、Cd等杂质的含量。

4.2.4. 从其他原料制原料气

随着世界回收硫产量的增长，元素硫成为西方国家生产硫酸优先考虑的原料。在欧美国家，生产硫酸的主要原料是硫黄，其次是其他形态的硫（SOF）（所谓其他形态的硫包括有色金属冶炼烟气、废酸以及硫化氢等），硫铁矿属第三位。

（1）硫黄焚烧　商品硫黄以固态或液态形式供应。

在液硫喷雾燃烧的焚硫炉中，硫黄的燃烧过程有两种途径。第一种是在硫黄雾滴表面上进行燃烧，属扩散控制；第二种是部分硫黄气化形成的硫蒸气与空气混合物的燃烧，属动力学控制范畴。第一种燃烧过程是主要的。为了提高焚硫炉的单位容积的生产能力，就必须最大限度地减小硫雾的粒径。

现代的焚硫炉一般是卧式圆筒形。过去液硫喷嘴多为压力雾化型。需要0.78～1.18MPa（8～12kgf/cm^2）（表压）的压力。故液硫泵需要特殊的设计。这种喷嘴的缺点是调节比很小，降低压力操作会影响雾化质量，而且喷嘴能力较小，不利于装置大型化。炉子的最高容积热负荷约2.8×10^6kJ/（m^3·h）[0.67×10^6kcal/（m^3·h）]。为了避免压力雾化存在的固有缺陷，也有采用气流雾化喷嘴的。用0.78～0.98MPa（8～10kgf/cm^2）表压的压缩空气雾化液硫，最高容积热负荷约1.88×10^5 kJ/（m^3·h）[0.45×10^6kcal/（m^3·h）]，调节比为能力的70%。

联邦德国鲁奇公司在1964年开发了一种称为Luro燃烧器的转杯式雾化器。这是将旋转雾化方法同气流雾化方法结合起来的雾化器。据称炉子容积热负荷可达到$4\sim8\times10^6$kJ/（m^3·h）[$0.955\sim1.91\times10^6$kcal/（m^3·h）]。液硫压力仅需约0.2MPa左右。一个燃烧器能力为5～400t/d，调节比极限通常约为能力的20%[61]。

液硫的粘度随温度上升而减小，到153℃附近达到最低点，然后随温度的增加而急剧上升，液硫在管线中或设备中的温度必须保持在135～150℃的范围内。所有管线、阀门以及喷嘴都要用蒸汽夹套、蒸汽内伴管或蒸汽伴管三种方式之一保温。为了避免在传热壁面上形成一层高粘度的熔硫粘滞层妨碍传热，熔硫槽加热用表压不超过0.49～0.59MPa（5～6kgf/cm^2）的饱和蒸汽，以控制壁温不超过158℃。对于管线、阀门和泵，则用0.29～0.34MPa（3～3.5kgf/cm^2）表压的饱和蒸汽保温。对于液硫贮槽的保温，蒸汽压力可略低。

当液硫的温度为140℃，燃硫用干燥空气为80℃时，对应于$SO_2$10%时的理论燃烧温度约为1000℃。燃烧温度与SO_2浓度成线性关系，当SO_2浓度为12%时，燃烧温度达1150℃[61]。

炉气中含有少量的NO_x，这是在火焰温度下，氮与氧反应生成的。NO_x的生成随着火焰温度升高而增多。SO_2浓度提高时炉温也升高，NO_x随之而增加。当炉温1100℃时，成品酸中NO_x在1ppm左右，尾气中NO浓度为15～20ppm，当用高纯度硫黄时，这种氮氧化物较少[52]。

为了生产NO_x含量极低的高浓度SO_2气体，鲁奇公司开发了两段硫黄燃烧工艺[61]。第一段硫的燃烧在缺氧状态下进行，以保证燃烧空气中所有的氧都被消耗掉，使NO_x不能生成。含有约20%SO_2和一些硫蒸气的炉气在废热锅炉中冷却到约620～650℃，进入后燃烧室补充干燥空气后，硫蒸气即充分燃烧为SO_2。最终气体中SO_2浓度约18%。气体中NO_x浓度，比一般焚硫炉含$SO_2$10%的炉气中的还要低。

（2）石膏还原分解　以石膏矿特别是以二水石膏矿为制硫酸原料的很少。一般采用无水石膏（或称硬石膏）作为制酸原料。采用湿法磷酸副产磷石膏作为制硫酸原料，既可免去磷石膏堆场的建设及其带来的污染问题，又可避免制造湿法磷酸过程中全部硫资源损失于磷石膏之中。不过，基于技术经济方面的原因，目前世界上利用磷石膏制造硫酸并联产水泥的还不多。

天然石膏或磷石膏还原分解制取含SO_2气体，必须考虑要同时获得有较大经济价值的水泥熟料。为此要求石膏或磷石膏（灼烧基）中含SO_3≥50%，SiO_2≤10%，MgO≤2.3%；对磷石膏（二水基），还要求P_2O_5≤1%，F≤0.5%。

迄今工业上成熟的分解石膏获得含SO_2气体，同时获得水泥熟料的工艺方法是Müller-Kühne法。这种方法又称为石膏-硫酸法。主要反应设备为水泥工业的回转窑。在回转窑中，$CaSO_4$被焦炭还原分解分两步进行。第一步，部分硫酸钙被还原为硫化钙；第二步，硫化钙同其余的硫酸钙反应，生成氧化钙和二氧化硫。

$$CaSO_4+2C \xrightarrow{900\sim1100℃} CaS+2CO_2 \quad (57a)$$

$$CaS+3CaSO_4 \xrightarrow{1000\sim1350℃} 4CaO+4SO_2 \quad (57b)$$

综合反应为：

$$2CaSO_4+C \xrightarrow{900\sim1350℃} 2CaO+2SO_2+CO_2 \quad (58)$$

生成的CaO在1200℃以上与粘土质原料化合，制成水泥熟料，与普通水泥窑中所发生的反应无异。作为还原剂的焦炭应比化学计量所需过量20～40%[63]，视装置规模和窑的类型而定。窑气中SO_2浓度为8～9%（无氧基、干基）。窑气组成主要同熟料烧成热耗有关[64]。

然而，用石膏为原料，窑的单位产量约为一般水泥窑的50%左右[63,65]，总热耗包括原料制备系统需要9.6～11.7×10⁶kJ/t H_2SO_4（或水泥）（2.29～2.8×10⁶kcal/t），如用磷石膏为原料，则需要11.7～13.8×10⁶kJ/t熟料（或H_2SO_4）（2.8～3.3×10⁶kcal/t）[60]。大大地高于同类普通水泥窑的热耗。整个石膏-硫酸装置的基建投资高达硫黄制酸装置的5～10倍[56]。而且石膏制酸需要消耗热能。与其相反，硫黄制酸却能产生大量的能源。因此，能源价格上涨以后，硫黄资源丰富的国家对这一方法的应用持观望态度。但并未放弃对如何从磷石膏更经济地制取二氧化硫的努力。

一个对传统的Müller-Kühne法改进的尝试，是采用循环流化床来还原分解磷石膏，接着在短窑中煅烧成水泥熟料[67]。据报道[68,69]，此法的窑气含SO_2浓度达15%（干基），总热耗少于7.95×10⁶kJ/t熟料（1.9×10⁶kcal/t），总电耗少于50kW·h。然而此法还停留在日处理磷石膏10t的小试验阶段。

美国曾试验了以钢铁工业中使用的环形炉箅烧结机分解磷石膏制取含SO_2气体联产筑路用骨料的工艺，获得气体中$O_2/SO_2=1$，气体含SO_2平均6.1%（干基），脱硫率83.4%[70]。此外，还有不少文献涉及将磷石膏还原分解制取SO_2和石灰的研究[67,71]。

（3）硫酸亚铁分解　钢铁酸洗废液（见金属表面处理）和硫酸法钛白生产所产生的废酸的浓缩再利用，都得到大量的硫酸亚铁七水盐或一水盐。

硫酸亚铁仅仅通过加热，就可发生如下的分解反应：

$$2FeSO_4\cdot7H_2O \longrightarrow Fe_2O_3+SO_2+SO_3+14H_2O \quad (59)$$

此反应在650℃反应完全。当有元素硫、碳或CO存在下，SO_3被还原为SO_2[72]。

硫酸亚铁可以在硫铁矿沸腾焙烧炉中，在850℃或更高温度下热分解为SO_2和Fe_2O_3。元素硫、煤或燃烧油可作为辅助燃料。最理想的是使用含煤硫铁矿。从钛白生产的废酸浓缩得到的硫酸亚铁与硫酸混合物，可以在流化床反应器中热分解[66]。

在硫铁矿沸腾焙烧炉中，一般可以掺烧达硫铁矿重量20%左右的七水盐。据称如果采取特殊措施，可以掺烧达50%。硫酸亚铁与硫铁矿掺烧，炉气中不会有过多的SO_3[72]。

将硫酸亚铁单独进行热分解，无还原剂的情况下，分解气中含有较多的SO_3，对于作为制酸的原料气是不利的。因此就有用硫黄作还原剂的拜耳法和用煤粉作还原剂的B.T.P.法[72]。

（4）废硫酸分解　被有机物严重污染的废硫酸，一般都需要通过热分解法重新制酸（见4.9），才能得到利用。

利用硫铁矿沸腾焙烧炉的焙烧余热分解废酸，当废酸中含烃类等有机物时，而沸腾炉温度仅约900℃左右，则炉气中存在尚未燃尽的不饱和烃类而使干燥酸出现黄色[73]。沸腾炉处理废酸的数量取决于炉子的热平衡。当废酸浓度约70%时，产生自硫铁矿与产生自废酸的SO_2约3∶1（按，指用含硫较高的硫铁矿的情况）。为了增加沸腾炉的分解能力，可以采用燃料油、硫黄或富氧空气[74]。

废酸处理量较大时是在专用的废酸分解炉中进行的。炉温为1000～1100℃。曾有过炉温低于900℃时，产品酸出现着色现象的例子[75]。

分解废酸用的燃料可以用煤气或燃料油甚至是硫黄。获得的炉气中，二氧化硫浓度视废酸浓度和燃料的性质而异。当使用燃料油作燃料单独处理废硫酸时，即使燃烧空气预热至450℃，废酸浓度至少要60%[76]。

过去废酸雾化采用压力雾化或简单的气流雾化方式，产生的雾滴较大。近年使用超声波喷嘴[77]或转杯式雾化器[78]，都能获得100～200μm的雾滴。因此分解炉需要的容积比过去小。高温热分解废硫酸的工艺，在文献[79,80]中有详细的论述。

（5）硫化氢燃烧　硫化氢主要来自天然气、石油伴生气、石油炼厂气以及焦炉气、发生炉煤气等工业气体的脱硫回收（见硫化合物）。少量来自其他工业生产，如从重晶石制造碳酸钡过程中产生的硫化氢。

硫化氢燃烧转变为二氧化硫：

$$2H_2S+3O_2 \longrightarrow 2SO_2+2H_2O(g)$$
$$\Delta H_{-298K}=1036kJ \quad (60)$$

燃烧温度500～1000℃，取决于气体的热值和燃烧用空气的过剩系数。含H_2S 10%以上的气体能正常维持燃烧而不需辅助燃料。低浓度硫化氢气体，需要补充煤气、燃料油或硫黄等辅助燃料。作为制酸原料，硫化氢浓度下限可以低至5.5～6%。利用焦炉气脱硫得到的含硫化氢气体，其中还含有一些HCN，它在燃烧过程中被氧化生成NO，将使制得的成品硫酸含有氮氧化物[81]。

使用含H_2S 20%的气体，控制燃烧后气体中O_2/SO_2

为1.1～1.3时，可获得含SO_2约6%的气体[66]。燃烧低浓度硫化氢气体，除必须补充燃料外，燃烧空气要经过预热(或硫化氢气也预热)。必须经常点燃一个辅助火炬，以防当硫化氢气体突然中断或浓度降低导致火焰熄灭时，借助该火炬可以恢复硫化氢的正常燃烧。但是，更好的办法是采用催化燃烧法。特殊的催化剂可以在约200℃的燃起温度下将全部硫化氢转化为二氧化硫。催化燃烧的主要优点是无需外加燃料的消耗。另一优点是炉气含较低的水分和较高的二氧化硫浓度[66]。

由于硫化氢燃烧后产生与生成的二氧化硫等摩尔的水分，加上从燃烧空气带来的水分以及燃烧含氢燃料产生的水分，炉气中水分含量特别高。废热锅炉设计要考虑到炉气水分含量高、气体露点高的特点［见2.2.(4)］，在选择锅炉蒸汽压力参数时，必须确保锅炉传热面壁温高于炉气露点温度，以避免产生腐蚀。通常采用的是火管式锅炉。

空气与硫化氢的混合物的爆炸界限为H_2S含量4.3～45.5%范围内。硫化氢燃烧炉设计带有特殊的安全装置，如防爆门（一种带绞链的翻板或活盖）[66]，以及当空气压力降低时能自动调节硫化氢气体流量，直到自动关闭H_2S阀门并报警等一系列安全措施。

4.3. 原料气的净化

虽然在焙烧工序中设置有干法净化设备，其中电除尘器有很高的除尘效率，但进入净化工序的含SO_2气体仍带有少量的硫化金属矿的氧化物微尘和微量As_2O_3、SeO_2、HF和SO_3等。有时还含有HCl、硫蒸气、汞蒸气等。这些杂质的含量视原料的情况和焙烧工艺而定。除了极个别例外[82]，所有冶金型装置都设有气体净化工序，而且都使用湿法净化方法。气体净化在硫酸制造中的重要地位，表现在人们以它的特征来命名硫酸装置（见4.1.2.）。中国惯用气体净化所采用的方法作为制酸流程的主要标志。

4.3.1. 水洗净化与酸洗净化

硫酸装置原料气的湿法净化有水洗与酸洗之分。

(1) 水洗净化　原料气在洗涤净化过程中焙变所放出的全部或大部分热量以及原料气带来的全部杂质，均由排放污水带走。污水排放量由净化系统热平衡决定。排放量为5～15t/t H_2SO_4。

(2) 酸洗净化　原料气在洗涤净化过程中焙变所放出的热量，全部由气体冷却器的冷却水或稀酸冷却器的冷却水带走。同时，原料气带来的杂质，全部进入洗涤设备的循环酸中。一般是根据洗涤酸中尘、As、F的最高允许浓度来控制最少的排放量。排放洗涤酸浓度通常在5～15% H_2SO_4范围内，视原料气中SO_3、As、F含量而定。排放量为<200kg/t H_2SO_4。

水洗净化流程需要有污水处理站。水洗净化法虽然建设费用略低，然而经常的运行费用不少。随着人们环保意识的提高，水洗净化流程已严格控制使用。

4.3.2. 净化工序流程

净化工序的主要设备有湿法除尘、除雾和除热设备。除尘、除雾设备之中，象文丘里洗涤器（文氏管）、泡沫塔、填充塔以及电除雾器等都有采用。无论水洗或酸洗，各种设备在流程中可能有许多不同的组合和排列[83]。除热方式有采用气-液换热器——间接冷凝器来对气体直接冷却的，有采用液-液换热器——稀酸冷却器来冷却洗涤塔的循环酸，从而间接冷却气体的。因而，净化工序是硫酸装置中最有变化和最具个性的一个工序。图18是一个可供选择的酸洗净化工序流程图。

330～350℃的原料气在喷淋稀酸的空塔和填充塔中绝热冷却。饱和了水蒸气的原料气通过间接冷凝器，在降温的同时，以冷凝方式除去过多的水分。冷却的气体通过

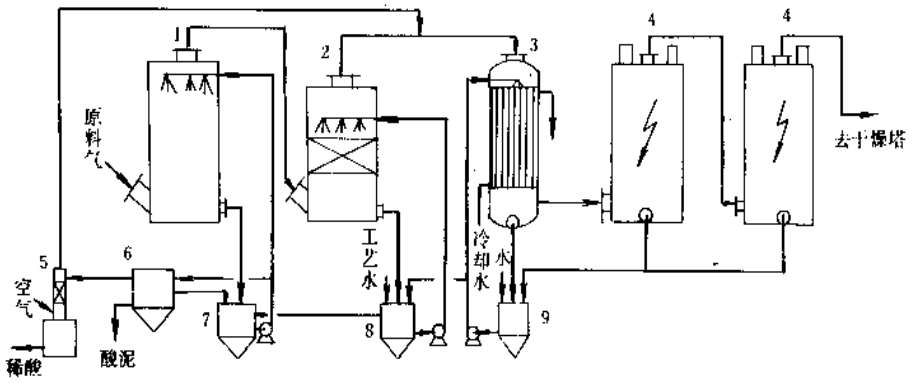


图18　气体净化工序流程图

1—冷却塔；2—洗涤塔；3—间接冷凝器；4—电除雾器；5—SO_2脱吸塔；6—沉降槽；7—冷却塔循环槽；8—洗涤塔循环槽；9—间接冷凝器酸贮槽

串联的两级电除雾器捕集其中的酸雾后送往干燥工序。此时饱和水分的原料气允许的最高温度由干燥-吸收酸系统水平衡决定，它取决于要求的成品酸浓度，原料气SO_2浓度、SO_2转化率以及气体的总压力（见图19）。

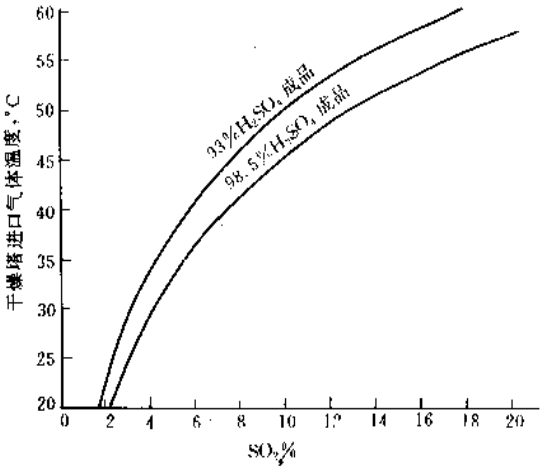


图19　干燥塔进口气体允许的最高温度
（气体压力101.3kPa，转化率99.5%）

冷却塔和洗涤塔的稀酸自身循环。洗涤塔循环酸系统增多的酸送往冷却塔酸循环槽。为了除去冷却塔循环酸中的矿尘，连续地将部分循环酸送进沉降槽。经过沉降的清液，一部分送到SO_2脱吸塔脱除SO_2后作为副产稀酸，大部分返回冷却塔循环槽。稀酸浓度通过调节加入洗涤塔循环槽的工艺水量来控制。

有的气体净化流程使用文丘里洗涤器（或喷射洗涤器）代替冷却塔和洗涤塔，有的要增加除氟塔或除汞塔[84]，这都要根据装置规模和（或）原料情况而定。

在经典的酸洗净化流程中不设间接冷凝器，而在洗涤塔循环酸系统设铅盘管稀酸冷却器，用冷却过的稀酸来洗涤并冷却原料气。近年，稀酸冷却器采用耐腐蚀金属制的板式换热器或不透性石墨制的管壳式换热器。有的冷却塔循环酸不进行冷却，原料气在这个塔中绝热冷却。

1987年末孟山都环境化学公司获得使用杜邦公司开发的称为动力波洗涤器（Dyna Wave Scrubber）的许可，用于硫酸装置的气体净化，据说与旧式净化设备比较，投资大约节省30～40%。动力波洗涤器包括有两种型式的设备：反向喷射器和泡沫塔，前者是在一个直立筒体中喷射液与逆流而上的工艺气接触；后者与常规的折流板塔相似。反向喷射器可串联两个使用，也可以与泡沫塔（或填充塔）组成反向喷射器——泡沫塔（或填充塔）——反向喷射器三级洗涤系统。据称调节比可达2：1，适用于气量波动的场合。动力波洗涤器脱除亚微米粒子的效率及气体吸收效率可达99%，系统阻力在5～9kPa。目前已在多套硫酸装置的净化系统中应用[85,86]。

4.3.3.　原料气净化指标

原料气净化指标是保证转化系统持续正常操作、催化剂正常使用寿命以及成品酸质量所必须遵循的。制订的净化指标，有些是根据长期的操作经验，有些是根据成品酸允许的杂质含量来推算。美国孟山都环境化学公司曾制订了净化气中有害物质的最高含量范围，见表11。

表11　含SO_2 7%的净化气中杂质含量的上限[87]

杂　质	含量上限，mg/m³（干基）
氯化物，以Cl计	1.2
氟化物，以F计	0.25
砷，以As_2O_3计	1.2
铅，以Pb计	1.2
汞，以Hg计	0.25
硒，以Se计	5.0
总灰尘量	1.2
硫酸雾，以100%H_2SO_4计	50

中国关于主鼓风机出口气体中杂质含量的暂定指标是：氟≤1mg/m³；砷≤1mg/m³；酸雾，大型装置≤5mg/m³，小型装置≤30mg/m³；水分≤0.1g/m³。

氟化合物使钒催化剂中毒的机理，已有人作过研究[88]，认为引起催化剂中毒的氟化物通常是SiF_4而不是HF。氟的毒害作用不取决于气体的总含氟量，而取决于气体中含SiF_4数量以及气体的干燥程度。对于HF，干燥的原料气中允许含量为≤10mg/m³（以F计）；对于SiF_4订为≤0.5mg/m³（以F计）是适当的[88,89]。

4.3.4.　电除雾器和电除尘器

在冶金炉、焙烧炉、分解炉中生成而存在于炉气中的少量SO_3，在洗涤过程中转变为酸雾。酸雾很难被一般洗涤设备捕集。所以净化工序最后一个设备多为电除雾器。

电除雾器和电除尘器是迄今捕集效率最高、同时流体阻力又最小的气-液和气-固分离设备。它们能捕集微米级和亚微米级的微小粒子，捕集机理相同，只是前者属湿法净化设备，后者属干法净化设备。虽然它们分属两个工序，但为方便计，仍放在一起叙述。

电除雾（尘）器内有正负两种极性的电极。在正负电极间施加数万伏的高压直流电。一般电源正极输出接地，沉淀极（管状或板状）也接地。电源负极输出接到悬吊在

管状沉淀极中心(或悬吊在平行安放的板状沉淀极中间)的放电电极(线状类型电极)上。在正负极间形成的高压电场中通过待净化的气体,其中的雾(尘)粒便受库仑力的作用,向沉淀电极沉降。

电除雾器的沉淀极虽然也有采用板式或六角形的,但多用圆管。气体流动方向垂直向上或向下。在相同的气速下,圆管沉淀极要比其他形状沉淀极的除雾效率高。沉淀极直径一般为ϕ250mm,长4000mm。材质过去用铅,现多用表面经过亲水处理的硬聚乙烯。放电电极一般为六角星形(外接圆直径6~9mm)铅包线,芯线可用软钢、铜或不锈钢。两级电除雾器串联使用,可以获得约99.7%的除雾效率。被捕集的酸雾在硬聚氯乙烯管内表面上形成一层导电的酸膜,并借重力自然流下。为提高除雾效率,用各种特殊形状的加强尖端放电效应的放电电极,代替传统的星形电极[90],可以提高雾粒的有效驱进速度,并能消除电晕闭塞现象。

电除尘器的收尘电极多用板式,气体水平流动。捕集在电极上的尘,借振打机构的定时振打而落入除尘器底部的纵向灰斗。为了减少被捕集的粉尘又重返气流的所谓二次飞扬,出现了许多新型的收尘电极形式,除了较早使用的C型电极和CSW型电极外,鲁奇公司近年开发了ZT型电极。这种极板上电流密度分布均匀,提高了收尘效率[91]。收尘电极的间距一般为300mm。为避免电晕闭塞、提高除尘效率起见,气体进口处的第一电场有加大收尘极间距的趋向。采用宽极距,提高电压可以提高除尘效率。放电电极采用特殊形状的电极线例如星形线等能提高粒子的有效驱进速度。更好是用刺状电极如管状芒刺型和鲁奇公司开发的Isodyne D型针状电极[91,92]。同一电除尘器中有三个串联的独立电场时,除尘效率能达到99.5~99.95%。

电除雾(尘)器必须尽可能在濒临火花放电的电压下操作,并将因击穿而导致的无效时间减至最小值,捕集效率才能达到最佳状况。但是随着电压的上升,火花放电频繁。所以必须使用专门的自控装置。较新型的微机控制高压整流设备,主要有下述的控制方式。

(1) 火花频率定值控制方式　选定一个最佳火花频率作为设定值进行控制。发生火花放电或电弧放电时,立即降低电压30%或闭锁电源10ms(即半个周波)使消弧,随即恢复到放电时电压的90~95%,然后逐步提高电压,以趋近下一次放电。微机将根据火花放电周期的不同来调整提升电压的速率,以维持火花频率不变。这种控制方法亦称火花跟踪控制方法。

(2) 电压峰值跟踪控制方式　如果伏安(V-I)特性曲线上存在一个电压峰值V_{max},在电压趋近V_{max}值时,$(\Delta V/\Delta I)\to 0$。V_{max}随时会变化。微机储存Δt时间内输出的电压、电流的变化$\Delta V/\Delta I$值与下一个Δt的$\Delta V/\Delta I$值进行比较,亦即比较V-I特性曲线上两点的切线斜率和斜率的变化速率,从而判断出接近峰值还是接近击穿。微机将调整输出电压,使跟踪在V_{max}附近。火花放电频率自动控制在一定范围内。

(3) 临界火花跟踪控制方式　对于伏安特性曲线上无V_{max}的情况,微机将通过对高压输出相邻两个半波的信号进行比较,判别临界击穿点,及时进行降压、升压处理。火花频率自动控制在一定范围内。

电除雾(尘)器使用微机控制变压整流装置后,捕集效率有显著的提高。

4.4. 二氧化硫的转化

二氧化硫催化氧化为三氧化硫,是一个放热的可逆反应:

$$SO_2+0.5O_2 \rightleftharpoons SO_3$$
$$\Delta H^\circ_{298K}=-98.9\text{kJ} \qquad (61)$$

生成的SO_3与起始SO_2的摩尔比称为转化率(分率)。反应达到正逆反应速度相等时的转化率称为平衡转化率。温度低、压力高、O_2/SO_2比值高(当SO_2浓度一定时)、SO_2浓度高(当O_2/SO_2比值一定时)都使平衡转化率提高。压力与气体原始组成一定,对每一个温度相应有一个平衡转化率(见图20)。它是在这种条件下热力学上能够达到的转化率,但由于反应动力学上的原因,实际转化率总是低于平衡转化率。

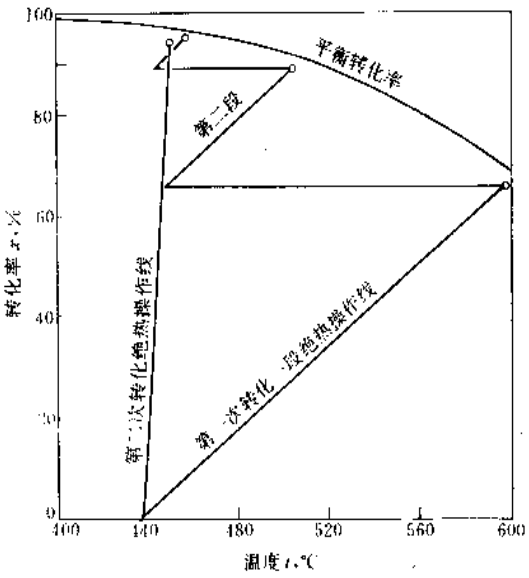


图20　SO_2转化为SO_3转化过程的t-x图

硫酸装置的二氧化硫转化器是一个接近绝热的反应器。在SO_2转化为SO_3的过程中,气体温度随着转化率的提高而上升(见图20的绝热操作线)。温度上升对提高反应速度有利,然而随着反应进行,反应物逐渐减少,正

反应速度逐渐下降，而逆反应速度则逐渐增加。所以越是接近平衡转化率，净反应速度越低。从图20中可见，只通过一段催化剂床层转化，转化率是不高的。因此，二氧化硫转化器都要设计成多段转化。每一段转化都不可能达到平衡转化率。转化气离开转化器后，一般以换热方式使它冷却，然后送去下一段催化剂床层继续进行转化。段间转化气的冷却，也可以在转化器内用干燥冷空气冷激（直接混合）方式。虽然也有采用干燥的原料气冷激的，但转化气同冷的原料气混合后，转化率也被降低了。这一方式已很少使用。

4.4.1. 两转两吸工艺技术

传统的一转一吸装置，转化率最高能达到97.5～98%，因而尾气中排放的SO_2量较大，不能满足环保的需要。例如中国的排放标准，对新建装置最高允许排放量为3.40kg SO_2/t 100% H_2SO_4，相当于二氧化硫转化率为≥99.5%。自从70年代以来，世界各国新建装置基本上放弃一转一吸技术而采用两转两吸技术。

两转两吸工艺是基于从反应系统中移走生成物（SO_3）可以使反应进行得更完全的原理，增加一个中间吸收步骤，以使反应的最后阶段能远离平衡以较大的反应速度进行，并获得99.5～99.7%或更高的最终转化率。通常第一次转化用三段（或两段）催化剂，经中间吸收后送去第二次转化则用一段（或两段）催化剂。催化剂的总段数为4～5段。图20中表示了一个两转两吸装置转化器设计的温度-转化率图。图中，在低于460℃时，第一次转化的平衡转化率曲线与第二次转化的平衡转化率曲线基本上重合。设计数据列于表12。

表12　两转两吸设计数据举例

（SO_2 8.5%，O_2 8.05%）

段数	进口温度 ℃	出口温度 ℃	累计转化率 %	备　注
一段	436	598	66	第一次转化
二段	448	504	89	
三段	443	458	95	
四段	437	450	99.70	第二次转化，本段转化率94%

将二氧化硫氧化为三氧化硫，按化学计量需要的O_2/SO_2摩尔比为0.5。工业生产实际多使用1.0～1.1。但也有例外。如低浓度的冶炼烟气，其中O_2/SO_2比值往往远大于1.1。又如用高浓度SO_2气体操作，其中O_2/SO_2比值又往往小于1.0。对于后者当要求最终转化率高于99.7%时，就要使用五段催化剂。

两转两吸装置维持自热平衡需要的气体SO_2浓度至少要5%。但使用文丘里型同向流吸收器和按热酸吸收原则来减少中间吸收过程气体的热损失，则甚至可在加工含SO_2 4%的气体时维持自热操作[93]。不过为了不使换热面积过大，气体中SO_2平均浓度以不低于6%和5%为宜。

4.4.2. 转化工序流程

冶金型装置转化流程的特征，可用一、二次转化段数和含SO_2气通过换热器的次序来表示。例如：3+1，Ⅱ、Ⅰ－Ⅳ、Ⅰ流程，是指第一次转化用三段催化剂，第二次转化用一段催化剂；第一次转化前，含SO_2气体通过换热器的次序为：第Ⅱ换热器（指冷却从第Ⅱ段催化剂床出来的转化气用的换热器，余类推。）－第Ⅰ换热器；第二次转化前，含SO_2气体通过换热器的次序为：第Ⅳ换热器－第Ⅰ换热器，如图21所示。此外，冶金型装置常见的还有3+1，Ⅳ、Ⅰ－Ⅱ、Ⅰ以及2+2，$Ⅳ_{Ⅱ}$·Ⅰ－Ⅱ等流程。

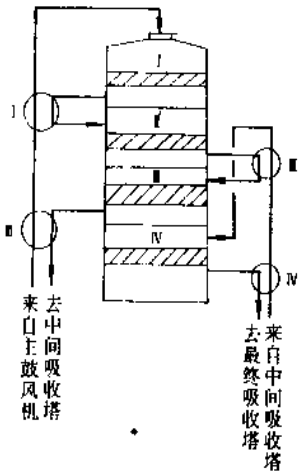


图21　3+1，Ⅱ、Ⅰ－Ⅳ、Ⅰ流程

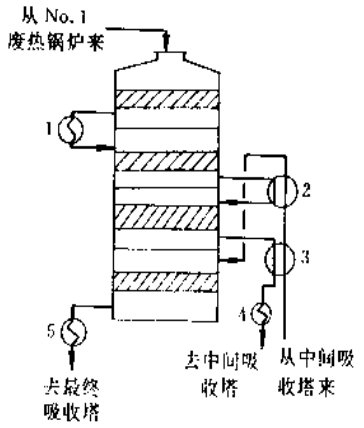


图22　硫黄制酸两转两吸装置转化流程示例

1—No.2废热锅炉；2、3—换热器；4—省煤器；5—过热器、省煤器

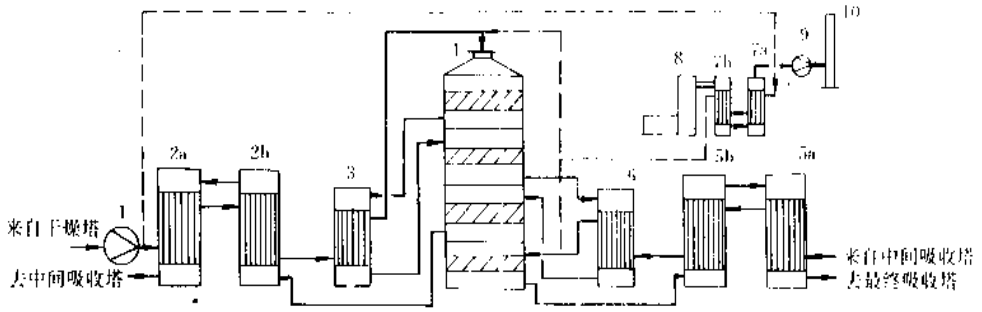


图23 硫铁矿制酸转化工序流程图

1—主鼓风机；2a、2b—第Ⅱ换热器；3—第Ⅰ换热器；4 转化器；5a、5b 第Ⅳ换热器；6 第Ⅲ换热器；7a、7b—预热器；8—预热炉；9 预热炉排风机；10 烟囱

换热次序的安排与要求转化器的温度分布有关。换热次序系根据以下原则确定：开车时较快达到正常、对气体中 SO_2 浓度波动不敏感、总换热面积较少。

以硫黄为原料的3+1方式两转两吸流程的一个例子示于图22。

以硫铁矿为原料的整个转化工序流程图示于图23。这是一个3+1，Ⅱ、Ⅰ－Ⅳ、Ⅲ两转两吸流程。转化工序包括主鼓风机和预热升温系统。

4.4.3. 转化器

传统的转化器设计用碳钢作壳体，内设多段水平安装的催化剂床。段与段之间用完全气密的隔板分隔。为了避免隔板上下两侧因温度差而引起的热传递，隔板上衬砌绝热材料。用金属箅子板盛放催化剂。箅子板上用磁球或卵石作底层以避免催化剂与箅子板直接接触。再在催化剂床层上覆盖一层磁球或卵石，以改善气体分布。在装填催化剂部位的壳体，常用耐火砖衬砌。无衬砖部分如催化剂床层以上及顶盖，可用喷铝层保护碳钢免受高温 SO_2 气体侵蚀。

转化器内催化剂床层的支承结构主要有三种类型：砖砌球拱结构、钢结构和多支柱结构。砖砌球拱结构的转化器，整个内部衬耐酸砖，球拱将各段分隔。在球拱上砌筑用以支承催化剂床箅子板的砖柱。钢结构的转化器尤其适用于大型装置。可以在转化器中心设一钢管立柱作为催化剂床箅子的支撑和球拱形段间隔板的支柱。中心管常用作气体通往一个或更多催化剂床层的气体通道。多支柱结构（见图24）有平的和碟形的隔板和钢或铸铁制支柱以及催化剂床箅子板。这些三角形箅子板各由三个柱子支承。采用铸铁制柱子时，每一层的柱子准确地安装在该层下面的柱子上面[93]。

近年，一些新的转化器设计采用不锈钢取代传统的碳钢。有的设计为了便于对过筛周期较短的第一段催化剂的装卸，将第一段催化剂床设在最下面而不是最上面。

为保证壳体温度处于硫酸蒸气露点以上，以及短时

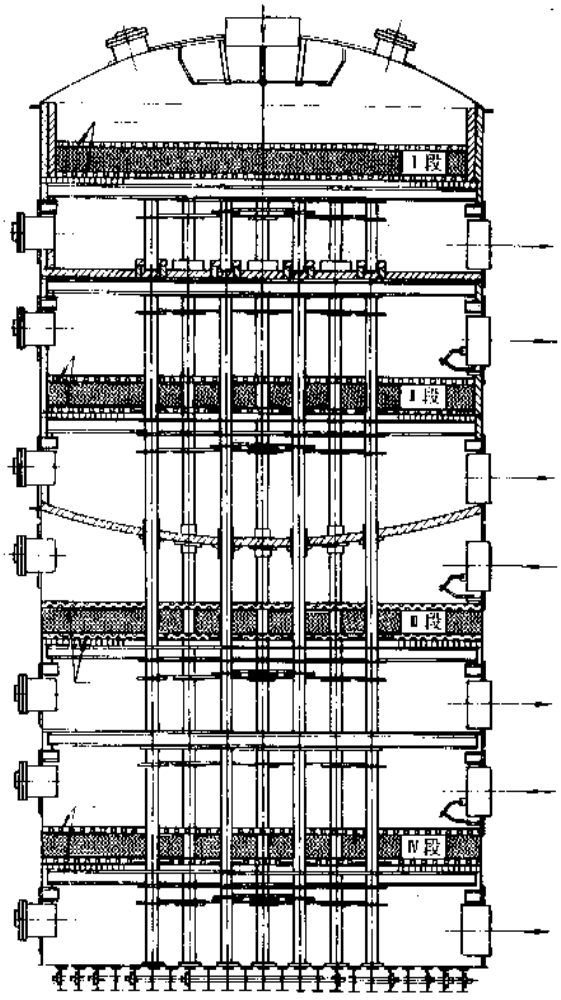


图24 多支柱结构的转化器

间停车后，不需要预热升温就可以重新开车，转化器外部很好地保温使它的热损失减至最低限度。

4.4.4. 钒催化剂

钒催化剂是以五氧化二钒（V_2O_5）为活性组分，硫酸钾为助催化剂，精制硅藻土（见硅藻土）为载体的一种催化剂（见催化和催化剂）。外形为 ϕ4.5～5.5mm，长5～15mm的圆柱体或外径 ϕ9.5～12.5mm，长13～14mm的环状圆柱体。后者与前者相比较，具有较低的气体压力降和较大的容尘能力。钒催化剂含 V_2O_5>5.5%，K/V摩尔比为2.5～3.5，有些催化剂也含有硫酸钠[94]。含铯化合物的钒催化剂，可大大地提高钒催化剂的活性[95～97]，但含铯催化剂价格十分高昂[98]。

钒催化剂的最主要特性是它的活性、热稳定性和机械强度等指标。

钒催化剂床层的进气温度，要比它的所谓工业燃起温度高25～30℃。普通钒催化剂，进转化器温度不低于420℃。对于低温钒催化剂，进气温度不低于400℃。使用的上限温度为610～640℃[99]。温度过高容易引起活性衰退。但实际使用温度的上下限，随制造厂和催化剂牌号不同而略有差异。

根据给定的原料气组成、气量和要求达到的最终转化率以及一、二次转化段数，通过优化计算，便可得出最适宜的各段催化剂床层进出口温度和相应的转化率，以及各段的催化剂用量。优化计算的目标函数是催化剂总用量最少[99]。这种复杂的计算需要借助于电子计算机完成[100]。计算催化剂用量的关键是要有一个可供工业使用的反应动力学方程，但它只能个别地对所用的催化剂进行测定，通过数学回归而得。对国产的某些钒催化剂，这一工作已经完成[101,102]。一般来说，催化剂总用量及其在各段的分配，以及有关操作参数，应由催化剂制造厂提供，并给予性能保证。

当采用优质催化剂时，硫铁矿制酸两转两吸装置的催化剂使用（装填）定额为190～210L/（t H_2SO_4·d）。而硫磺制酸两转两吸装置为170～180L/（t H_2SO_4·d）。

在原料气净化良好、操作正常、维护得当的情况下，钒催化剂的平均使用寿命可达10年。影响使用寿命的最主要因素是原料气中的尘、砷、氟含量，当然还同催化剂的热稳定性和机械强度有关。平均使用寿命是根据检修时补充催化剂过筛损失的数量和更换失活催化剂的数量来确定的。

4.5. 三氧化硫的吸收

三氧化硫的吸收通常在填充塔中进行。吸收塔内淋洒60～80℃ 98.3%的硫酸，出塔酸温度可达90～110℃。但最终吸收塔的酸温较低。

三氧化硫的吸收反应是 SO_3 与硫酸中的水分进行反应：

$$SO_3(g)+H_2O(l)=\!=\!=H_2SO_4(l)$$

$$\Delta H^\circ_{298K}=-132.4kJ \qquad (62)$$

反应释放的热量比二氧化硫转化成三氧化硫所释放的还多约1/3。吸收酸在吸收塔中的温升，除由于 SO_3 与 H_2O 的反应热外，还有转化气在吸收过程中降温放出的显热以及生成的 H_2SO_4 稀释到98.3% H_2SO_4 的稀释热。具体的温升和液气比有关。

对于一转一吸装置，离开转化工序的转化气中，其 SO_3 含量一般不高于8.5%，对于两转两吸装置，第一次转化后进入中间吸收塔的转化气温度一般为180～210℃，含 SO_3 不高于9.5%；第二次转化后进入最终吸收塔的转化气温度为180～200℃，含有不高于1.3%的 SO_3。实际转化气中 SO_3 浓度依原料气成分和两次转化的催化剂段数安排的不同而异。为了达到GB 4282—84的排放标准，二氧化硫的总吸收率应达到99.99%。

4.5.1. 干燥、吸收工序流程

由于吸收工序和干燥工序有着密切的联系，以致无法在流程上把干燥与吸收分割开来。图25表示的是冷气体装置采用两转两吸工艺的干燥-吸收工序流程图。

干燥塔与吸收塔的结构基本相同，唯一不同的是前者在塔顶部通常采用丝网除沫器，后者则绝大部分采用纤维除雾器。干燥塔用93～95%硫酸淋洒，原料气被干燥至含水分0.1g/m³以下。吸收了气体中水分后，出塔酸的浓度降低。吸收塔用约98.3%硫酸淋洒，吸收了转化气中的 SO_3 后，酸的浓度升高，通过连续将干燥酸与吸收酸的交换（串酸）而使这两种酸的浓度保持恒定。

冶金型装置的干燥酸中溶解有较多的 SO_2，在送去吸收酸系统之前，要经过 SO_2 脱吸塔。在塔中，含 SO_2 的干燥酸与空气逆流接触，把溶于酸中的 SO_2 解吸出来，回至干燥塔入口气流中。这部分空气作为调整干燥塔前原料气中 O_2/SO_2 比值之用。不用 SO_2 脱吸塔时，尾气中 SO_2 含量将增加约75ppm。

在硫磺制酸装置中，为简化流程，空气干燥塔和吸收塔也可使用同一浓度（约98%）的硫酸淋洒。即所谓的“单一酸系统”。

4.5.2. 酸雾的控制

吸收酸采用酸液面上 H_2SO_4、H_2O 和 SO_3 蒸气分压最低的98.3%硫酸。因为浓度低于98.3%时，水蒸气压较高，在气相中，SO_3 与硫酸上面的水蒸气反应会生成较多酸雾。硫酸浓度高于98.3%时，由于它较高的 SO_3 分压，尾气将会有较多的 SO_3。

转化气并非绝对干燥，当它突然被冷却到露点以下，或未吸收的 SO_3 同气体中水分反应，都会生成酸雾，露

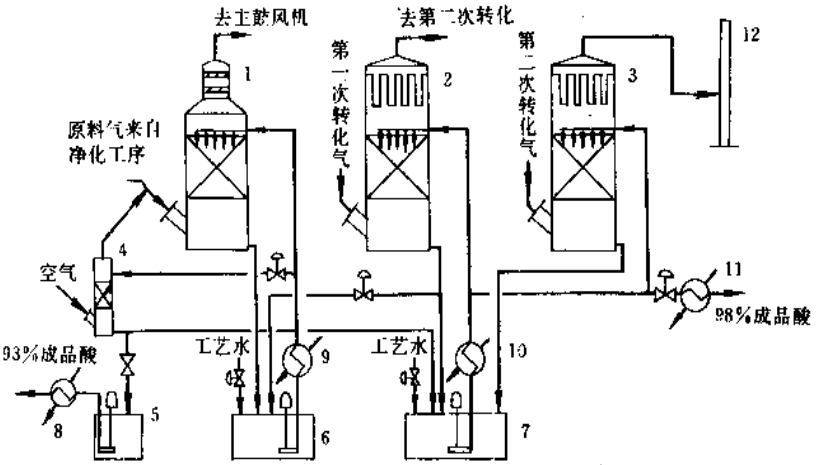


图25 干燥-吸收工序流程

1—干燥塔；2—第一吸收塔；3—第二吸收塔；4—SO_2脱吸塔；5—93%成品酸中间槽；6—干燥酸循环槽；7—吸收酸循环槽；8—93%成品酸冷却器；9—干燥塔酸冷却器；10—吸收塔酸冷却器；11—98%成品酸冷却器；12—烟囱

点由气体中SO_3和水分含量及气体总压力所决定［见2.2.(4)］，一般为100～110℃。在冷却表面上冷凝酸雾，会产生腐蚀。在空间冷凝的亚微米粒径酸雾，不被吸收塔所吸收而通过烟囱排放。

尽管转化之前气体已经过干燥，三氧化硫吸收率也很高，但几乎不可能完全避免酸雾的生成。特别是使用含沥青质的硫磺为原料或用石膏制酸窑气以及含碳氢化合物较多的冶炼烟气[103]制酸，气体通过催化氧化时又生成水分，而水分是生成酸雾的根源。这些情况，说明为什么设置除雾（沫）器是必要的。除雾（沫）器使下游换热器免受腐蚀并使尾气中酸雾得到控制。

通常在吸收塔顶安装筒式纤维除雾器来除去出塔气体中的硫酸雾沫，纤维材质主要为玻璃纤维，少数采用聚四氟乙烯纤维或聚丙烯纤维。干燥塔顶则可使用丝网除沫器。虽然丝网除沫器具有阻力低（一般小于800Pa）、安装空间较小等优点，但对于<3μm的粒子捕集效率不高；纤维除雾器的阻力稍高（1～4kPa），但捕集雾粒的效率高，尤其对于<3μm的雾粒更有其独特的优点。主要原因是纤维除雾器同时具有惯性碰撞、直接截留及布朗扩散三种捕集作用，而丝网除沫器则主要依靠惯性碰撞和直接截留的机理来捕集雾沫。通常最终吸收塔气流中的酸雾的典型粒径为2～3μm，中间吸收塔气流中的酸雾粒径为1～2μm，而当生产发烟硫酸时，中间吸收塔气流中的典型雾径为0.6μm[104]，因此，对于吸收塔气体中酸雾的捕集，宜采用纤维除雾器。

近年来，无论是纤维除雾器还是丝网除沫器，均有了不少改进[104～110]。对于纤维除雾器，着重于防止堵塞、减少二次夹带以及在保持高捕集效率的同时降低阻力，如美国孟山都环境化学公司（Monsanto Enviro-Chem）的CS-IP型除雾器、美国CECO过滤器公司（CECO Filters，Inc.）的双套筒除雾器和装有预过滤层的N-SERT与X-SERT除雾器以及中国的折叠式聚丙烯纤维除雾器；在丝网除沫器方面，除了以更耐蚀的材质如Lewmet合金、Sandvik SX、SARAMET、NS-80、RS-2等代替原来的316L或20号合金编织丝网外，主要致力于提高对于<3μm雾粒的捕集能力，如Kimre公司（Kimre，Inc.）的B-GON丝网除沫器、York公司（Otto H. York Company）的338和339型丝网除沫器等。此外，还出现了不需工人进入塔内安装或维修的抽屉式或安全型丝网除沫器[110]。

4.5.3. 吸收和酸冷却设备

吸收塔系碳钢壳体内衬耐酸砖结构，平底或碟形底。空塔操作气速范围通常为1.4～1.8m/s。塔内填料目前大多采用瓷质矩鞍填料、异鞍填料[111]，部分装置使用瓷阶梯环填料，它们均具有吸收效率高、阻力小的优点。近年来又出现了称为Flexeramic的瓷质规整填料，它能有效地消除沟流，增强气液接触，从而提高吸收效率，而其阻力则仅为鞍形填料的一半[112]。

塔内分酸装置过去均采用铸铁堰槽式结构，缺点是分酸点少，布酸不均。因此，近年来各国均开发了以特种不锈钢制造的带有限流孔板的管式分酸器。

80年代以来，随着新的耐热浓硫酸金属材料的开发，出现了一些采用特种不锈钢如Sandvik SX、SARAMET制作的不衬耐酸砖的干燥塔和吸收塔，但目前仅有少数工厂采用[112]。

联邦德国鲁奇公司在原料气 SO_2 浓度较低的冶炼烟气制酸装置的设计中，中间吸收塔采用文丘里吸收器。该设备由立式文丘里与填充塔串联而成。由于在文丘里吸收器中气体与吸收酸并流操作，故在同样的淋洒酸温时，出塔气温高于气液逆流的填充塔，从而有利于转化工序的热平衡。

干燥塔、吸收塔循环酸的冷却已逐步摒弃原先广泛采用的淋洒式铸铁排管冷却器，而代之以各种新型的换热设备。它们具有占地小、传热效率高、可回收酸中余热、无环境污染等优点。

在诸多新型酸冷却器中，应用最广的首推由加拿大 Chemetics 国际公司（Chemetics International Company, Ltd.）于60年代末开发的阳极保护不锈钢管壳式酸冷却器。由于采用阳极保护，这种由316不锈钢和304不锈钢制作的设备能用于冷却温度接近70℃的93% H_2SO_4 以及温度高达110℃的98% H_2SO_4。当冷却介质为海水时，则需使用更耐蚀的材料如904L来制作冷却器的列管。目前阳极保护不锈钢管壳式冷却器在美国、加拿大等许多国家已被广泛采用。

板式换热器自60年代末开始用于浓硫酸的冷却，目前以欧洲应用居多。当板材为 Hastelloy C 时，在98% H_2SO_4 中的最高使用温度为95℃[113]，这也是用于酸流道密封的氟橡胶垫片的使用温度上限；当使用 RS-2 不锈钢制作时，则其最高使用温度为80℃[114]。使用阳极保护的不锈钢板式换热器也已在少数硫酸厂使用[115]。80年代初瑞典 Alfa Laval 公司还开发了阳极保护焊接式板式换热器[116]，但其工业应用较少。

在70至80年代使用较多的聚全氟乙丙烯浸没式管束换热器对于热浓硫酸具有优异的耐腐蚀性，但其传热系数低，管径细（内径约3mm），易被冷却水中的杂质堵塞，耐压低，易受机械损伤。加之近年来发现聚全氟乙丙烯能被浓硫酸所渗透，因此在新建装置中已不再使用，原来使用该种换热器的装置也已逐步以其他换热器取代[117]。

在浓硫酸冷却器方面的最新进展是 Sandvik SX 管壳式换热器的使用。这种以含硅奥氏体不锈钢制作的换热器，可用于冷却温度高达150℃的98% H_2SO_4，而不需采用阳极保护[118]。

进吸收塔气体的热量的大部分以及吸收过程中产生的大量反应热，同时转移到吸收酸中。在采用淋洒式铸铁排管冷却器的情况下，这部分热量均散失于冷却水及大气中。随着各种新型浓硫酸冷却器的推广使用，部分厂家已采取措施回收这部分热量。例如以阳极保护管壳式酸冷却器或板式酸冷却器中被硫酸加热后的热水供城镇取暖或锅炉给水，也可将热水用于其他工艺过程。在低温位热回收方面的最新进展是美国 Monsanto 环境化学公司开发的 HRS 装置（Heat Recovery System），该工艺以低压蒸汽（约1MPa）的形式回收吸收系统中的余热，可生产低压蒸汽0.4～0.5t/t 产品酸[119]。

4.5.4. 发烟硫酸的制造

工业上通常生产含20%游离 SO_3 和65%游离 SO_3 两种发烟硫酸，两者的生产工艺不同。

(1) 20%发烟硫酸的制造　含20%游离 SO_3 的发烟硫酸中 H_2SO_4 的质量百分浓度相当于104.5%，故又称104.5%硫酸。两转两吸装置，发烟硫酸吸收塔设置在中间吸收塔前，一转一吸装置则设置在吸收塔前。在发烟硫酸吸收塔中淋洒104.5% H_2SO_4 进行循环吸收，同时向循环酸中补加98.3% H_2SO_4 以保持循环酸浓度不变。由于平衡蒸气压的限制，在发烟硫酸吸收塔中最高游离 SO_3 含量只能达到约30%，硫磺制酸装置则可达35%。

由于发烟硫酸中的 SO_3 能与铸铁中呈片状石墨的碳反应而形成缝隙，硫酸盐会在缝隙中聚积而在铸铁内部产生巨大的内应力，最终导致材料开裂，因此发烟硫酸的设备、管道通常用碳钢制作，但当发烟硫酸中游离 SO_3 浓度低于20%时，对碳钢的腐蚀性增大。普通不锈钢对发烟硫酸有良好的耐蚀性，但因价格因素而限制了它的使用。

发烟硫酸的产率根据干燥吸收酸系统的水平衡而定，气体带入干燥塔的水分越少，能够生产的发烟硫酸量越多。

进入发烟硫酸吸收塔的转化气温度约200℃，淋洒酸温约40～50℃，出塔酸温视淋洒量的大小，在60～80℃范围内。

(2) 65%发烟硫酸的制造　制造65%发烟硫酸须先制得液态三氧化硫（见4.6.），然后再将其与20%发烟硫酸在设有搅拌器和冷却夹套的混合槽中混合至所需浓度。

4.6. 液态 SO_3 的制造

液态三氧化硫由蒸发发烟硫酸而制得，其工艺流程见图26[122]。

含 SO_3 大于25%的原料发烟硫酸经预热器预热后进入不锈钢或碳钢蒸发器；蒸出的100% SO_3 气体在管壳式换热器中以30℃左右的水冷凝，冷凝后的液态 SO_3 进入贮槽。出蒸发器的热发烟硫酸含游离 SO_3>20%，在预热器中与冷的原料发烟硫酸换热后去硫酸装置中的发烟硫酸吸收塔，吸收 SO_3 至初始浓度后返回系统。

三氧化硫蒸发通常采用降膜蒸发器，进蒸发器的原料发烟硫酸含游离 SO_3 应在25%以上。浓度过低，不仅三氧化硫蒸出率低，气相 SO_3 中硫酸含量高，导致产品液态 SO_3 易聚合，而且还会使蒸发器的腐蚀加剧。故欧美诸国均使用30～36%发烟硫酸为原料，出蒸发器的发烟硫酸浓度为24～25%[120]；前苏联60年代的指标为：

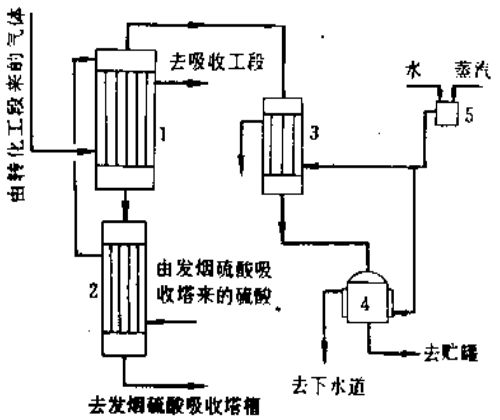


图26 液态SO_3生产流程图

1—换热-蒸发器；2—发烟硫酸换热器；3—SO_3冷凝器；4—液态SO_3贮槽；5—热水制备槽

蒸发器进出口发烟硫酸的浓度各为20%和15%，至70年代已改为25～33%和20%[121]。

蒸发SO_3的热源最好利用硫酸装置中转化气的余热，但也有用蒸汽等作为热源的。SO_3冷凝器的冷却介质可用水或空气，采用冷却水时，水温维持约30℃，使液态SO_3的温度不低于27℃。输送、贮存液态SO_3的管道和贮槽应以热水夹套保温，维持温度在30℃以上。

由于液态SO_3在贮存时易发生聚合，生成不易熔融的固态物，尤其在存在微量水或硫酸时更是如此。因此商品液态SO_3中常加入少量稳定剂。关于液态SO_3的稳定剂，可参阅文献[9,122]。

商品SO_3只能以液态供应，大多数用户在使用时需将其气化。一些需用8～10% SO_3气体供磺化或其他用途的大用户，常设置小型的焚硫接触装置，产生含SO_3气体，直接供磺化生产用，可省去SO_3吸收塔和酸系统。

4.7. 尾气吸收

在两次转化工艺中，SO_2转化率通常可达到99.5～99.7%，相应其尾气中的SO_2浓度低于500～300ppm，能满足环境保护条例的要求，因此勿需设置尾气吸收系统。但是对于采用一次转化工艺的装置，其转化率最高约为97～98%，相应其尾气中SO_2浓度约3000～2000ppm左右，大大超过各国环保条例规定指标，故必须设置尾气处理系统。此外，为满足一些地区更为严格的环保要求，在有些两次转化装置中也增设了尾气吸收系统。

迄今已开发了多种尾气吸收工艺，其中应用较广的为氨法和钠碱法。70年代开发的湿式活性炭法和过硫酸法，则以处理过程中除稀硫酸外不产生其他副产品而见长，但其应用还不广。

氨法是开发较早且应用最广的一种方法。它以氨水为原料，$(NH_4)_2SO_3$-NH_4HSO_3溶液为吸收液，视吸收液处理方法不同，氨法又可分为氨-酸法和氨-亚铵法，其中以氨-酸法应用居多，氨-亚铵法则主要用于中国的中、小型硫酸厂。

4.7.1. 氨-酸法

氨-酸法采用酸分解吸收液，硫酸是最常用的分解剂。氨酸法的主要反应如下：

吸收：$NH_3+H_2O+SO_2 = NH_4HSO_3$ (63)

$$2NH_3+H_2O+SO_2 = (NH_4)_2SO_3 \quad (64)$$

$$(NH_4)_2SO_3+SO_2+H_2O = 2NH_4HSO_3 \quad (65)$$

随着吸收过程的进行，溶液中NH_4HSO_3的比例增大，吸收能力下降，故须补充氨，将NH_4HSO_3转化为$(NH_4)_2SO_3$。

$$NH_4HSO_3+NH_3 = (NH_4)_2SO_3 \quad (66)$$

同时从系统中引出部分NH_4HSO_3含量高的溶液，以硫酸进行分解，并通入空气或以蒸汽加热，促使反应完全。分解生成的二氧化硫或返回制酸系统或用于生产液体SO_2。分解反应如下：

$$2NH_4HSO_3+H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4+2H_2O+2SO_2\uparrow \quad (67)$$

$$(NH_4)_2SO_3+H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4+H_2O+SO_2\uparrow \quad (68)$$

为了使亚硫酸盐分解完全，硫酸加入量须比化学计量过量30～50%，过量硫酸随后以氨中和。中和后溶液含硫酸铵400～420g/L，可直接用作肥料，也可经蒸发、结晶、干燥成固体硫酸铵。

氨-酸法的工艺流程如图27[123]所示。

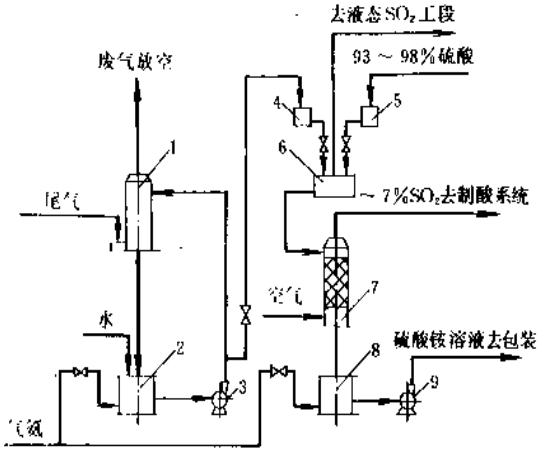


图27 氨-酸法回收硫酸尾气工艺流程图

1—尾气吸收塔；2—母液循环槽；3—母液循环泵；4—母液高位槽；5—硫酸高位槽；6—混合槽；7—分解塔；8—中和槽；9—硫酸铵溶液泵

4.7.2. 氨-亚铵法

氨-酸法在分解阶段需消耗额外硫酸，生成的硫酸铵溶液销售困难，为此中国的一些中、小型硫酸厂直接将吸收二氧化硫后的溶液以氨水或碳酸氢铵中和，制得亚硫酸铵溶液，经蒸发或冷却结晶制得固体亚硫酸铵。产品用于造纸，也可直接作肥料。

为提高氨法的吸收效率，通常采用两级吸收，其第二级吸收液维持较低的s/c值[NH_4HSO_3/ (NH_4)$_2SO_3$]以尽可能将SO_2吸收完全；第一级则控制较高的s/c值，从该级引出高浓度[NH_4HSO_3+ (NH_4)$_2SO_3$≈550g/L]溶液进行酸分解。两级吸收可将SO_2的吸收率从一级的90%左右提高至约98%，尾气SO_2浓度从450ppm降至100～200ppm，酸耗和氨耗也相应降低。

为消除氨法吸收后排气中存在的“蓝色烟雾”（铵雾），意大利国际煤气装置公司(Impianti gas internazionali S. p. A.)开发了氨法的改良工艺——IGI法[124]。该法系在两级氨法吸收的基础上增设一最终洗涤段，并以具有极低的SO_2和NH_3平衡分压的溶液洗涤。从最终洗涤段出来的洗涤液经过一个脱吸塔-氧化塔，用空气把溶解在其中的SO_2解吸出来，并补充氨和水，因此淋洒到最终洗涤段的吸收液实际上没有NH_4HSO_3。这样不仅使排气中的铵雾降低到15ppm以下（以NH_3表示），消除了“蓝色烟雾”，同时使排气中的SO_2进一步降低到50ppm以下。

4.7.3. 钠碱法

钠碱法以Na_2CO_3（或NaOH）为原料，Na_2SO_3-$NaHSO_3$溶液为吸收液。视吸收液处理方法不同，可分为再生法与非再生法。前者称Wellman-Lord法，主要用于烟道气脱硫，它以间接加热解吸的方法使溶液再生，放出浓SO_2。解吸后的晶浆以水溶解后返回吸收系统。非再生法将吸收SO_2后的溶液以50%烧碱液中和，使其全部转变为Na_2SO_3，再以蒸汽间接加热浓缩结晶，结晶经离心分离和热风干燥后即得亚硫酸钠产品。为减少吸收液中亚硫酸钠的氧化，可在吸收液中添加对苯二胺或对苯二酚作阻氧化剂。

4.7.4. 湿式活性炭法

该法系联邦德国鲁奇公司开发，称Sulfacid法[125]。硫酸装置的尾气经蒸汽增湿后进入活性炭吸附器，尾气中SO_2在50～80℃下被活性炭吸附并被氧化成硫酸。隔一定时间以水洗涤活性炭吸附床使其再生，同时得到20～25%H_2SO_4。再生时气流切换至另一套并联的吸附器，以保证连续运行。该法的SO_2脱除率大于90%，生成的稀硫酸可代替工艺水返回系统。

与Sulfacid相似的工艺有日本的MVS法[126]、中国的含碘活性炭法[127]。其中含碘活性炭法由于碘的加入，增加了吸附活性，在进气SO_2浓度为4000ppm的条件下，可在18h内保持出口气体中SO_2浓度为零。此外，它采用稀酸洗涤对活性炭进行再生，所得稀酸浓度高达30～35%。

4.7.5. 过硫酸法[125]

该工艺又称Peracidox法，系联邦德国鲁奇公司与南方化学公司（Süd-Chemie AG）于70年代开发，主要用于处理两次转化装置中含SO_2量很低的尾气。该法以双氧水或硫酸电解时生成的过硫酸来氧化尾气中的SO_2，生成硫酸。其反应式如下：

使用双氧水时

$$H_2O_2+H_2SO_4+SO_2 \longrightarrow 2H_2SO_4 \tag{69}$$

使用电解法

$$2H_2SO_4 \xrightarrow{电解} H_2S_2O_8+H_2\uparrow \tag{70}$$

$$H_2S_2O_8+H_2O \longrightarrow H_2SO_5+H_2SO_4 \tag{71}$$

$$H_2SO_5+SO_2+H_2O \longrightarrow 2H_2SO_4 \tag{72}$$

采用电解法时，用成品酸加水配成一定浓度，而后进行电解。电解生成的过二硫酸在稀硫酸中随即生成过一硫酸（Caro's酸）。来自吸收塔的尾气在文丘里填充塔两级洗涤器中用30～40%硫酸洗涤。含有过一硫酸的稀酸，按化学计量加入第二洗涤级循环酸中，然后含有残余氧化剂的酸溢流至第一洗涤级循环酸中；尾气中的SO_2约有90%被吸收并氧化为硫酸。生成的稀酸自第一级酸回路引出，作为硫酸装置吸收系统的补充水。

过硫酸法的流程简单，装置流体阻力小，维护量小。但其运行费用高昂。

4.8. 特殊的生产方法

在硫酸生产中，除了传统的生产方法外，还有一些特殊的生产工艺。其中，湿接触法系因原料气的特殊条件早在30年代就已开发，其他工艺则是在70年代以后随着技术的发展，企图对常规的生产方式进行改进而发展的。

4.8.1. 加压法

从化学热力学和反应动力学看，增加压力均有利于SO_2催化氧化反应向生成SO_3的方向进行，但是虽经多年研究，迄今为止唯一能实现工业化生产的加压法装置是1972年投入运行的，建于法国里昂附近，规模为550～600t/d的两次转化硫磺制酸装置。该工艺由法国于吉纳-库尔曼化学品公司（Produits Chimiques Ugine Kuhlmann）开发，故称PCUK工艺，操作压力500kPa[128]。

加压法的工艺流程见图28[129]。

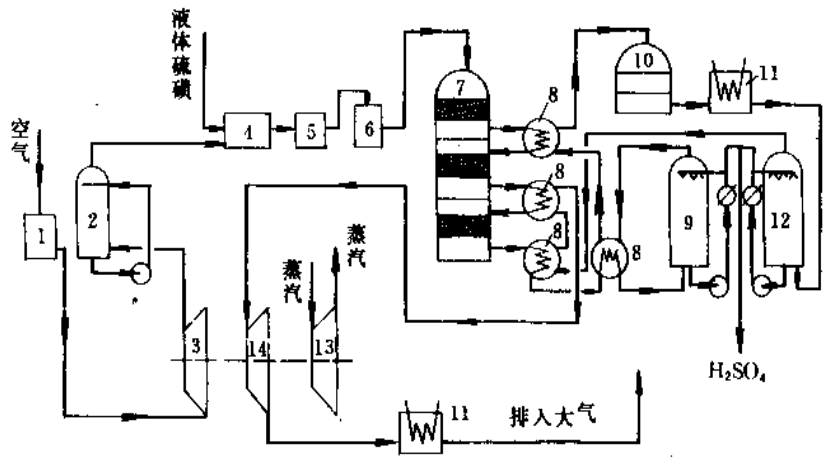


图 28 加压法硫磺制硫酸工艺流程图

1—空气过滤器；2—干燥塔；3—压缩机；4—焚硫炉；5—废热锅炉；6—气体过滤器；7—一次转化器；8—换热器；9—中间吸收塔；10—二次转化器；11—省煤器；12—最终吸收塔；13—蒸汽透平；14—膨胀透平

空气经透平压缩机压缩至500kPa进入焚硫炉，同时以泵将液硫送入炉中进行燃烧，出焚硫炉气体经废热锅炉回收热量后进入三段转化器进行一次转化，转化气经中间吸收后被一次转化气重新加热到反应温度，然后进入单独设置的第四段转化床进行二次转化，出第四段的气体经省煤器回收余热后进入最终吸收塔。吸收SO_3后的尾气被第三和第二段的出口气体重新加热后由膨胀透平回收能量，再经省煤器回收热量后排入大气。装置达到的转化率为99.85%，催化剂装置定额70L/(t·d)。

目前该工艺所有权已归法国阿托化学公司（ATO Chimie）所有，其名称也随之改为ATO工艺[130]。

据称ATO工艺的投资较同规模的常规两转两吸装置低约15%，但其能耗约为40kW·h/t酸，稍高于常规装置，副产蒸汽量也仅1.1t/t酸。有文献[131]认为，加压法与常规法相比，至多得失相当而已。

1986年前苏联在Гомелск化工厂建成一套60t/d的加压法试验装置，该装置在进转化器SO_2浓度11～12%时，转化率达到99.96～99.98%，催化剂装填定额40～45L/(t·d)。据称已根据试验结果，完成了250kt/a和700kt/a装置的设计[132]。

4.8.2. 富氧法

通常认为，在常规的硫酸装置中使用价格高昂的氧是不经济的。1943年由加拿大Cominco公司建立的世界上第一套富氧法硫酸生产工业装置是利用电解水制得氧（系合成氨制氢气的副产品），并采用所谓循环法（cyclic process）以提高硫和氧的利用率[132～134]。这一装置现已不复存在。

随着有色金属冶炼工业富氧熔炼的推广应用，出现了现代的富氧法工艺。富氧法的实质是利用高浓度SO_2生产硫酸，需要解决的难题则是高浓度SO_2转化时放出的热量引起的催化剂超温问题。目前工业用钒催化剂的最高使用温度为620℃左右。当进转化器气体温度440℃，含SO_2浓度10%时，催化床一段的出口温度即能达到上述温度；而当进气SO_2浓度为16%时，催化床的温度可能高达670℃，从而使催化剂受损失活。虽然目前BASF公司开发的04-115型钒催化剂的耐温据称已达680℃[135]，但尚有待工业运行的考验。

除了提高催化剂的耐温性能外，利用高浓度SO_2烟气制酸的另一措施为改革转化工艺。方法之一是将进转化器前的高浓SO_2气体分流，一路以空气稀释至含$SO_2$10%左右进入第一段催化床，出一段的气体再与另一路未稀释的气体混合，完成以后各段的转化。据称利用该法可以处理含$SO_2$16～20%的气体而不致使催化剂床层过热。为了保证在高浓进气条件下的总转化率，使用五段催化床[136]。方法之二是使用流化床转化器（见4.8.6.），由于接近等温反应，流化床转化器适于处理浓度很高的SO_2气体，但工业上目前尚无处理SO_2浓度高于12.5%原料气的经验。

前苏联曾宣称已完成了规模为600kt/a富氧焙烧硫铁矿生产硫酸装置的设计[132]，但迄今未见有关技术经济论证和建厂投产报道。

4.8.3. 湿接触法

利用H_2S为原料生产硫酸时，由于燃烧H_2S制得的含SO_2气体中含有大量水蒸气，如按常规流程先将气体

干燥后再行转化，在经济上是不合理的，而且此种气体不含尘、砷等有害杂质，无须净化，因此可将湿 SO_2 气体直接送入转化器进行催化氧化，故习惯上称此工艺为湿接触法。

出 H_2S 燃烧炉的高温气体经火管式废热锅炉回收热量并冷却至440℃左右后，进入三段或四段催化床的转化器进行转化，段间以空气冷激降温。转化后温度为420～430℃的气体进入填充塔，塔内喷淋50～60℃的硫酸，使气体中的 SO_3 和水蒸气冷凝成酸。

湿接触法装置中硫酸的生成机理不同于常规硫酸装置的 SO_3 吸收过程，而是一种冷凝过程。在成酸塔内，随着气体温度的骤降，由 SO_3 与水蒸气生成的硫酸蒸气有相当大的一部分在空间冷凝，成为难以捕集的酸雾。故在成酸塔后需要设置效率较高的除雾设备（电除雾器或纤维除雾器），以除去尾气中的大量酸雾。由于气体中水分含量高，因此经典的湿接触法其产品酸浓度通常为78%。

业已开发出一些湿接触法的新工艺，它们即使在处理低浓度 H_2S 原料气时，也能生产出浓度达93%的硫酸，如 Concaf 工艺和 WSA（Wet-Gas Sulphuric Acid）工艺。

Concaf 工艺系联邦德国鲁奇公司所创，其特点在于使用文丘里冷凝器进行两级冷凝。在称为"热冷凝"的第一级中，气液并流接触，喷入的酸温高达180～230℃，气体中大部分 H_2SO_4 蒸气冷凝于高温酸中，而仅有少量水分冷凝，因而制得浓度达93%的 H_2SO_4 并减少了酸雾生成。在冷凝器的一、二级间喷入空气将气体稀释并降低其水蒸气分压。在冷凝器的第二级——填充塔中，喷淋较稀 H_2SO_4，当它与进入第二级的温度仍然较高的气体接触时，酸中的水分被蒸发，气体被冷却，而气体中残余的硫酸蒸气被冷凝成酸。尾气经纤维除雾器放空，多余水分均以水蒸气形式随尾气排出[137]。

WSA 工艺系丹麦托普索公司（Topsφe）开发，该工艺采用催化燃烧法处理低浓度 H_2S 气体，因而燃烧炉中不需补充燃料。转化后的气体在所谓湿法成酸塔（Wet Sulphurid Acid Tower）中冷凝成酸。该塔上段为冷凝段，下段为浓缩段，两段间设溢流堰。在冷凝段发生硫酸的冷凝和酸雾的凝聚，进浓缩段气温高达300℃，因此气体中的水分极少冷凝，相反却使由溢流堰流下的硫酸得以浓缩。冷凝段的喷淋酸由溢流堰引出，经冷却至120℃后返回塔内，多余水分由气体带出塔外[138]。

4.8.4. 纯氧非催化法[139]

该法由美国拉尔夫·帕森公司（Ralph M. Parsons Co.）提出，与传统的催化氧化法的根本区别在于该工艺完全不需使用催化剂。为了在非催化条件下获得所需的转化率和反应速率，该工艺采用氧气代替空气焚烧硫磺，并采取提高操作压力和使气体在密闭回路中反复循环的措施。其工艺流程见图29[139]。

纯度为99%的氧气与未反应的二氧化硫和液硫一起在焚硫炉中于小于3.5MPa（表压）和低于1000℃的温度下燃烧，进焚硫炉的混合气中，O_2 浓度不低于80%。生成含 SO_3 6～12%的富 SO_2 气体，反应气在废热锅炉内冷却后进入吸收塔，塔内喷淋硫酸吸收 SO_3，出吸收塔气体经循环鼓风机加压后返回焚硫炉，出吸收塔的硫酸经冷却后加水稀释至初始浓度返回吸收塔，增加的硫酸在脱吸塔中以原料氧气脱除其中 SO_2 后作成品酸产出。

在循环过程中有惰性气体不断积累，为控制其含量，从吸收塔出口连续排出一定数量的弛放气，并将其引入弛放气吸收塔中以成品酸脱除其中 SO_2 后排入大气，出

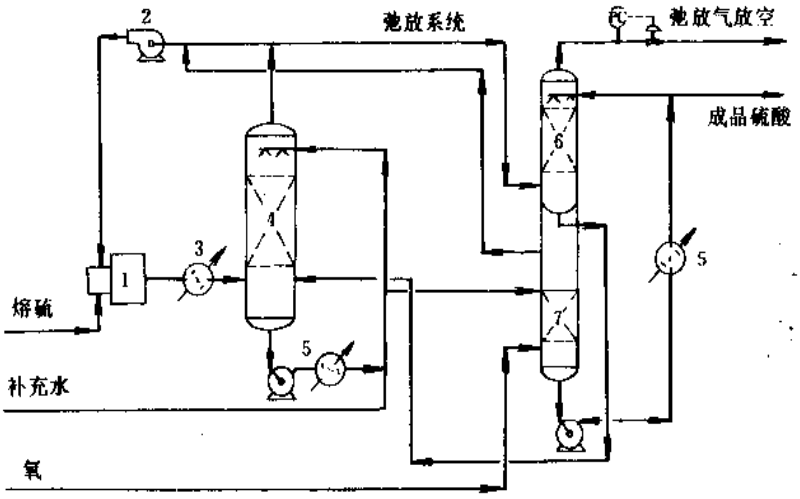


图29　纯氧非催化法设计流程图

1—焚烧炉；2—循环风机；3—废热锅炉；4—SO_3 吸收塔；5—酸冷却器；6—弛放气吸收塔；7—脱气塔

弛放气吸收塔的硫酸则送至 SO_3 吸收塔。

对于 1200t/d 的硫酸装置，预计该工艺可达到的指标为：硫总利用率 99.994%，氧总利用率 99.9%，排入大气的弛放气量为 334kg/h，排入大气的 SO_2 量为 0.083kg/t H_2SO_4。

该工艺的优点是：流程简单，设备投资低，不需使用昂贵的催化剂，动力消耗低。缺点是原料氧的成本高。该工艺现正拟建示范装置。

4.8.5. 非稳态转化法

理想的传统 SO_2 转化器是一个稳态反应器，器内任一点上的气体组成、温度等参数是不随时间而变化的。与此相反，80 年代初前苏联科学院西伯利亚研究所 Ю. Ш. Матрос 等人开发了非稳态转化器[140]。这种转化器进出气流的方向周期性地变换，器内某一点的气体组成、温度随时间而变化。它利用转化器催化剂床的大热容量和良好的气固传热性能，使催化剂同时具有催化氧化和蓄热换热双重功能，实现了热床层冷进气操作。其原理如图 30[140]所示。

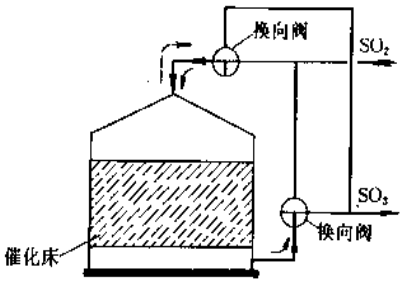


图 30 非稳态 SO_2 转化器原理图

该法可处理含 SO_2 0.5～3.5%且气量波动的烟气，不需从外部引入热量。与常规法相比，投资与操作费用大为减少。前苏联已将此工艺用于有色金属冶炼烟气制酸的工业生产，并对浓度为 4.5～12%的 SO_2 气体进行了两次转化和三次转化的试验研究[130]。但是非稳态转化法还存在催化剂过早失活、破损而导致阻力增加，设备和管道腐蚀，换向阀泄漏等问题[141]。

对于这种非稳态固定床反应器的数学模型已有最新的研究发表[142]。

4.8.6. 沸腾转化

传统的 SO_2 转化器是固定床绝热反应器，沸腾转化则是用流化床技术进行 SO_2 的催化氧化。这种方法，转化器内催化剂床温度基本上是均匀的，非常接近于等温反应器。反应放出的热量能方便地借沸腾层中的冷却管束移走，并产生蒸汽。沸腾转化的一个优点是可以选择一个催化剂的最适宜温度，在等温条件下进行 SO_2 转化为 SO_3 的反应。另一个优点是可以采用较低的进气温度而不必预热到像固定床转化器那样高的进气温度。它更适宜于加工 SO_2 浓度很高的气体。

一段沸腾转化获得的转化率，至少能达到传统固定床两段转化所达到的最终转化率。因此它能用于两转两吸装置的第一次转化。但是沸腾转化需要极耐磨的钒催化剂[143]。联邦德国拜耳公司曾于 1971 年安装并投产了一套用串联两个 ϕ4m 流化床作一次转化的生产装置。1975 年底又建设了第二套更大的装置，该装置第一次转化用一台 ϕ6.4m 的沸腾转化器，第二次转化仍用固定床，总转化率在 99.7%以上[144]。

中国在 1963 年和 1979 年都进行过沸腾转化试验[145]。1985 年进行了 ϕ1.2m、1986 年进行了 ϕ1.5m 的沸腾转化器试验。两级转化效率可达 96%[146]。中国的 VF 型沸腾床钒催化剂的活性和强度都很好，年磨损率在 5%以内[147]。关于沸腾床钒催化剂上 SO_2 氧化过程动力学[146,148]和沸腾床内气泡特性[149]也作过详细研究。

4.9. 硫酸浓缩与废酸再生

许多使用硫酸的工业过程，如石油精炼、硝酸浓缩、有机物硝化、钢铁酸洗、硫酸法制钛白等，硫酸不进入最终产品，而是以稀酸形式排出系统。这些废稀硫酸浓度各异，又含有各种有机或无机杂质，直接排放或中和弃置已为日益严格的环保法规所不容许，而要重复利用则必须进行浓缩并除去其中杂质。对于严重污染的废酸，还需将其分解成 SO_2 或 SO_3，得到清洁的原料气，重新制造硫酸，即所谓废酸再生。

稀硫酸浓缩时，在水分蒸发和硫酸浓度提高的同时，其中部分或大部分无机盐将由于溶解度关系而得以分离，酸中的有机物部分被分解，产品浓度一般最高为 96% H_2SO_4。废酸分解工艺则可制得高度纯净的 H_2SO_4，并可视需要制得发烟硫酸。

4.9.1. 稀硫酸浓缩

由于废硫酸的来源复杂，浓度不一，杂质的含量和性质也不尽相同，故没有一种通用的浓缩工艺可适用于所有种类的稀酸，为此，开发了多种稀酸浓缩工艺。此外，为了更有效地将稀酸浓缩到所需浓度和质量要求，常采用多级浓缩或混合使用两种浓缩工艺。

在各种稀酸浓缩工艺中，应用较广的有：鼓式浓缩、浸没燃烧法浓缩、文丘里浓缩、锅式浓缩、Simonson-Mantius 法浓缩以及液膜式浓缩，其中，前三者为直接加热工艺，其余为间接加热工艺。

(1) 鼓式浓缩工艺 鼓式浓缩工艺是 1928 年由美国化学建设公司(Chemical Construction Corporation)开发，称为 Chemico 鼓式浓缩工艺[150]。它能把浓度低至

40～50%的H_2SO_4浓缩至93%或更高，但通常用于浓缩起始浓度为70%左右的废酸。它最初被用于浓缩硝化法生产的浓度为75%的硫酸及石油精制产生的废酸，第二次世界大战中，为了回收炸药生产中的废酸，建造了多套鼓式浓缩装置，它也被用于处理其他硝化工艺产生的废酸。

鼓式浓缩器为卧式圆筒形钢壳衬铅及耐酸砖结构，浸没管材质为高硅铸铁。具体型式、操作条件和尾气的除雾方式各国不尽相同：欧美普遍采用双鼓三室，加热烟道气温度约600℃，使用文丘里洗涤器清除酸雾[151]；前苏联采用单鼓三室，加热用烟道气温度为850～900℃，用电除雾器净化尾气[152]；中国目前多采用单鼓三室或单鼓四室，个别厂为制得97～98% H_2SO_4，采用五室鼓，尾气净化使用文丘里洗涤器、丝网除沫器或玻璃纤维除雾器[153]。典型的鼓式浓缩工艺如图31[151]所示。

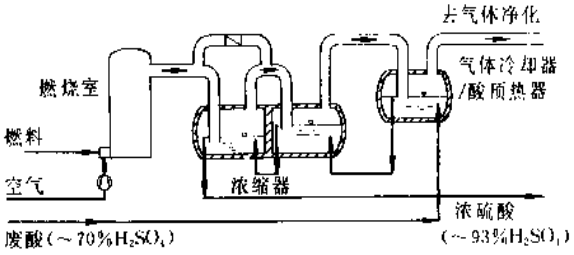


图31　鼓式浓缩器典型流程图

鼓式浓缩器的处理量大，目前单台设备（100% H_2SO_4）的最大能力已达450t/d。它的另一优点是，由于通过鼓室大量的烟气有效地降低了气相中的水蒸气分压，故酸中水分的蒸发是在比大气压下的沸点低约50℃的温度下进行的[154]。该工艺的缺点为需要处理大量含有酸雾及其他有害物质的废气。当废酸中含有硝酸或硝基化合物时，在浓缩过程中分解生成的氮氧化物难以被尾气净化设备清除而排入大气[151]。

(2) 浸没燃烧、浓缩工艺　浸没燃烧浓缩工艺[155,156]是把燃烧室产生的高温气体喷入稀酸液面下，气液直接接触而使水分蒸发、稀酸浓缩。该法特别适用于含盐量高的废酸如钢铁酸洗、硫酸法制钛白所产生的废酸的浓缩。

浸没燃烧浓缩器的结构见图32[155]。

浓缩器由燃烧室和蒸发罐组成，燃烧气体吹入管（浸没管）浸没于酸液面下，同心固定于蒸发罐的酸循环管（循环导流筒）内。蒸发罐为钢壳搪铅或衬铅后再衬耐酸砖，浸没管系铸铁或石墨制。稀酸由顶部加入，燃烧室产生的温度为1500～1600℃的烟气经浸没管，于液面下400～800mm深处喷入酸中，使酸中水分大量蒸发而得到浓缩。罐中酸温视酸浓度不同而保持在120～170℃，

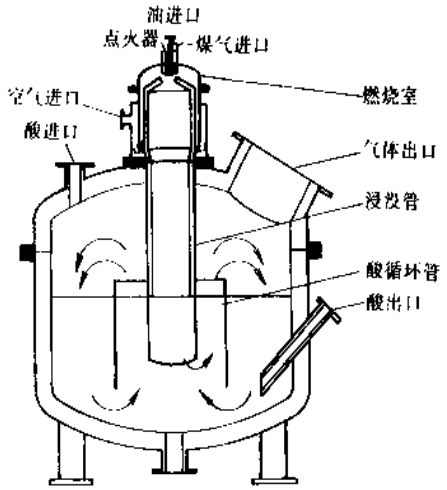


图32　浸没燃烧器结构图（采用铸铁浸没管）

成品酸由下部溢流管导出。废气经除沫、洗涤和冷却、除雾后排放。受浸没管材质限制，此法的产品酸浓通常为60～70%，最高也仅75%。

为保护浸没管免受高温烟气的磨蚀及酸液的腐蚀，当浸没管为铸铁时，管上部用空气夹套冷却，无夹套的部分其内壁衬有隔热保护层。对于石墨制的浸没管，则管上部以水夹套冷却，并将部分原料酸由浸没管上部沿切向加入，使其沿管内壁形成一层液膜。此外，由于设置在浸没管外侧的同心导流筒加强了酸液的循环，对石墨管进行了有效的冷却，故石墨管外壁温度能保持在200℃以下。通常石墨管的寿命可达1～2年，但铸铁浸没管由于管外酸液的强烈腐蚀，其寿命最长仅2000h。

(3) 文丘里浓缩工艺　该法是利用高速热气流在文丘里喉管中把稀酸分散成细小液滴，使酸中水分蒸发而浓缩。该法的主要用途之一是预浓缩浓度较低的稀硫酸，使之适合作废酸分解装置的原料[157]。

70年代，联邦德国鲁奇公司开发了利用硫酸装置吸收系统废热的文丘里浓缩工艺。该工艺采用立式文丘里两级浓缩法，以出最终吸收塔98.3% H_2SO_4去预热送往文丘里的稀酸，再以出最终吸收塔的干燥尾气在文丘里管中把预热后的稀酸浓缩。文丘里管的第二级用喷淋塔，循环酸用中间吸收塔酸与原料酸进行换热，提高稀酸温度有利于尾气带出更多的水分。喷淋塔底部热稀酸通过溢流送到第一级浓缩。该系统能把30% H_2SO_4浓缩至70% H_2SO_4[158]。这一工艺也被鲁奇公司用作为解决低浓度SO_2气体制酸的水平衡问题而开发的“预干燥-再浓缩”工艺的一部分[159]。

(4) 锅式浓缩工艺　该法系Pauling于1915年开发[160]。浓缩器由带有锚式搅拌器的铸铁锅（又称Pauling釜）和安装于锅顶的高硅铸铁精馏柱（通常为泡罩式或填

充式）组成。锅外以燃烧煤气或燃油产生的温度为800～1000℃的烟气间接加热。浓度约70%的废酸由精馏柱上部加入，与由锅内的上升蒸汽逆流接触并被浓缩至82～85%进入锅内。为防止过度腐蚀，锅内的硫酸浓度不可低于80%，实际上通常维持锅内的酸浓度在94～96%。浓缩酸由锅上部连续流出，在铸铁制的特殊水冷夹套式冷却器中冷却。蒸汽和少量不凝气体从精馏柱顶部借混合冷凝器和湿式空气泵抽出。

浓缩锅的材质为普通灰铸铁，但要求其金相组织以珠光体为基体，且铸铁中碳、硅含量之和应在4.3～5.0%之间。符合上述要求的材质其使用寿命可达1～2年，反之若金相组织基本为铁素体且碳硅含量之和大于5%时，锅的使用寿命最长仅20天[161]。

该法的优点是能够制得浓度为95～96%、最高达98%的硫酸。同时由于在沸点下操作，能使酸中部分有机物氧化而使产品得到净化，故至今仍被广为应用。其缺点是生产能力小，要经常清理锅内结垢，热效率不高。

(5) Simonson-Mantius (SM浓缩工艺)　SM浓缩工艺[156,157,162]系间接加热真空蒸发工艺，自1921年开发以来，至今仍被广泛应用。SM浓缩器曾有五种型式，但目前普遍采用的为A型和E型两种。A型最高可将稀酸浓缩至80%左右，但通常其终点酸浓约50%左右。E型则可用于浓度直至93%的全部酸浓范围，唯因其造价贵于A型，故仅用于要求产品酸浓大于85%而不宜使用A型的场合。它们可单级或多级使用，也可将A型与E型组合成多级浓缩系统。

图33所示三级SM浓缩装置[156]由一级A型和两级E型浓缩器组成，可把30%的稀酸浓缩至93%。

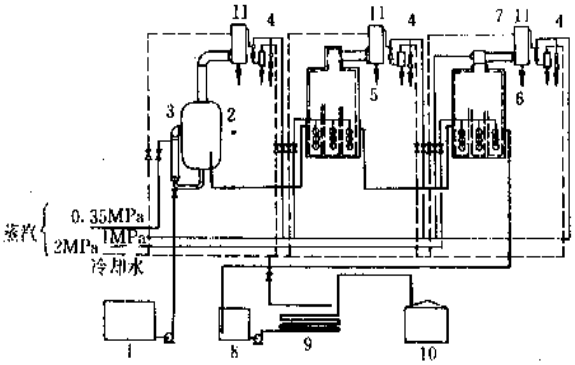


图33　SM式硫酸浓缩流程

1—稀酸贮槽；2—A型浓缩器；3—加热器；4—两级蒸汽喷射器；5—#1E型浓缩器；6—#2E型浓缩器；7—增压器；8—受槽；9—冷却器；10—浓缩酸贮槽；11—表面冷凝器

A型浓缩器由外部管壳式加热器、蒸发罐和循环回路构成；E型则使用插入式加热器，置于蒸发罐下部。蒸发罐系钢壳衬铅再衬耐酸砖或石墨砖，罐上部设置雾沫分离器。管壳式加热器的管材可为不透性石墨、钛或钽，插入式加热器通常由高硅铁、钽或Hastelloy D制作。蒸发罐出口蒸汽采用大气冷凝器或表面冷凝器冷凝。采用两级蒸汽喷射器产生真空，当需要高真空时，还在冷凝器前设置增压器。浓缩器的操作压力根据浓缩酸的浓度选定。

SM浓缩工艺的优点是，可将低浓度的酸浓缩至93% H_2SO_4，且在浓缩过程中无废气排放。

70年代初，加拿大Chemetics国际公司（Chemetics International Ltd.）开发了一种改进型SM工艺。在该工艺中，使用搪瓷蒸发罐和钽制插入式加热器；蒸发罐上部设置丝网除沫器；酸液的流动完全依靠重力和压差，因而免除了热酸输送泵；使用热回收换热器用热的产品酸预热原料酸，因而降低蒸汽消耗；产品酸的浓度可达96%[163]。

(6) 液膜式浓缩工艺　此种浓缩工艺的特点是采用带夹套的耐酸管作为浓缩器，稀酸加入管内后形成液膜，被夹套内的载热体加热而浓缩。浓缩过程在常压或负压下进行，其安排可为单效也可为多效，或与其他类型浓缩装置组成多段浓缩系统。属于此类工艺的有最早的以钢夹套高硅铸铁管为加热元件对稀酸加热然后降压闪蒸的Chemico闪蒸膜式工艺[164]，杜邦公司于40年代开发的降膜式真空浓缩工艺[165]，日本木村化工机株式会社的升膜式工艺[166]以及用石英管作加热元件的Bayer-Bertrams降膜式工艺[167]和BOSAC降膜式工艺[168]。

4.9.2. 废酸再生

对于一些严重污染不能采用浓缩工艺回收的废酸，将其还原分解为SO_2然后再以接触法制取硫酸是唯一可行的方法。用还原分解气制取硫酸的工艺与常规的冷气体装置基本相同。该法可得到高度纯净的硫酸和发烟硫酸，是浓缩法所不能比拟的，但其能耗高，投资大。

80年代初，出现了一种废酸再生新工艺，它是一种非还原分解法，即只将废酸分解为SO_3与H_2O而不是还原为SO_2，而后再以冷凝成酸法制得纯净硫酸。与还原分解法相比，非还原分解法的能耗和投资费用均较低。

(1) 还原分解　为了处理炼油工业产生的酸渣，美国Chemico公司早在1931年就开发了名为Hechenbleickner法的还原分解工艺并于1932年建厂[169]。以后，该工艺由单窑式发展为双窑式——分解窑和石油焦加热窑。酸渣在分解窑内于250～300℃下被石油焦还原分解为SO_2，同时产生新的石油焦，将石油焦返回加热窑，依靠本身的燃烧并补充部分燃料加热至400℃左右进入分解窑。SO_2气体经预处理除去焦油等杂质后送入冷气体装置生产硫酸，多余的石油焦作为副产品。该法可得到SO_2浓度为20～30%的气体。

由于投资高，机械故障多，加之随着石油工业发展而产生的大量烷基化废酸不宜用该法再生，故自50年代后该法已被废弃。但联邦德国格里洛公司（Grillo—Werke AG）曾报道过该公司于70年代开发的一种改良的还原分解工艺[170]。它使用焦炭作还原剂，使废酸和酸渣在回转窑和中间室内完全分解为SO_2，然后在燃烧室中烧尽碳氢化合物，在回转窑进口可同时加入元素硫，以维持分解气中SO_2的浓度为10%左右。据称该工艺可适应含有机物0.5～60%（以含碳量计）、H_2SO_4 40～90%的废酸。

（2）高温还原分解　高温还原分解最初用于烷基化废酸的再生，以后又被用于含各种有机杂质及铵盐的废酸处理。该工艺不使用任何还原剂，以重油或天然气为燃料，在分解炉中于1000～1100℃将废酸分解为SO_2，酸中的有机杂质也均被完全分解。分解气送冷气体装置生产硫酸。

废酸的高温还原分解是一个高能耗过程，其能耗主要取决于废酸的浓度和酸中有机杂质的热值。从能量利用角度考虑，进行热分解的废酸的最低浓度约为60～75%。浓度低于此值的废酸如需分解，必须先经预浓缩[171]。

（3）喷雾蒸发分解工艺　该法不同于传统的再生法，它仅使H_2SO_4分解为SO_3与H_2O，然后再以冷凝成酸工艺制得H_2SO_4。

该工艺由丹麦托普索公司（Halder Topsφe A/S）于1981年提出，称为Topsφe-Niro法[172]，用于对硫酸法钛白生产中副产的含H_2SO_4 23%、$FeSO_4$ 12%的废酸进行再生。它采用Niro雾化器公司的喷雾干燥工艺，将已经预浓缩至40～50%的废酸，在380～420℃下喷雾蒸发，H_2SO_4被分解成SO_3与H_2O，酸中的$FeSO_4$及其他固体被干燥成可自由流动的粉末，大部分有机物均被氧化，气体在电除尘器中除去绝大部分粉尘后，在耐尘转化工序将其中少量SO_2转化为SO_3并将剩余有机物完全氧化，冷却后的气体进入湿法成酸塔冷凝成96～98% H_2SO_4。硫酸的生成热和冷凝热均以热空气形式回收并用于废酸的预浓缩。该工艺仅建立了试验装置，未见工业应用报道。

其后，加拿大Chemetics公司于1985年发表了该公司开发的类似工艺，并于1987年建成了110t/d规模的工业示范装置，用于处理钛白生产中生成的废酸[173]。

Chemetics法与Topsφe-Niro法的最大不同之点在于它采用节能塔，在塔中用来自浓缩塔的热气体与经过预热的稀酸直接接触，使稀酸预浓缩，然后再将稀酸送入喷雾干燥塔中，以1000℃的热气体将稀酸蒸发并分解成SO_3与H_2O。分解气经分离硫酸盐后通过一段转化器以氧化其中少量的SO_2。出转化器的气体分成两路，分别进入循环塔和浓缩塔，循环塔中生成的浓度>60%的硫酸进入浓缩塔进一步生成93～96% H_2SO_4。

在经过进一步研究后，Chemetics公司拟将该工艺用于处理硫酸厂酸洗净化工序中浓度约10%的废酸。此时稀酸先在真空浓缩装置中预浓缩，然后进入喷雾蒸发分解系统。由于只需得到浓度约70%的H_2SO_4用作硫酸生产中的稀释用水，故系统中可省去浓缩塔[173]。

5. 产品规格与分析方法

5.1. 产品规格

中国国家标准GB 534—89、GB 625—77和GB 4554—84分别给出了工业硫酸、化学试剂硫酸和蓄电池硫酸的品种和规格，见表13、14和15。液态SO_3目前中国尚无国家标准。

各主要工业国家硫酸产品的标准号见表16。

表13　工业硫酸国家标准　GB 534—89

指标名称		特种硫酸	浓硫酸			发烟硫酸		
			优等品	一等品	合格品	优等品	一等品	合格品
硫酸（H_2SO_4）含量，%	≥	92.5或98.0	92.5或98.0	92.5或98.0	92.5或98.0			
游离三氧化硫（SO_3）含量，%	≥					20.0	20.0	20.0
灰分，%	≤	0.02	0.03	0.03	0.10	0.03	0.03	0.10
铁（Fe）含量，%	≤	0.005	0.010	0.010		0.010	0.010	0.030
砷（As）含量，%	≤	8×10^{-5}	0.0001	0.005		0.0001	0.0001	
铅（Pb）含量，%	≤	0.001	0.01			0.01		
汞（Hg）含量，%	≤	0.0005	0.001			0.001		
氮氧化物（以N计）含量，%	≤	0.0001						
二氧化硫（SO_2）含量，%	≤	0.01						
氯（Cl）含量，%		0.001						
透明度，mm	≥	160	50	50				
色度，mc	≤	1.0	2.0	2.0				

表14 化学试剂硫酸国家标准 GB 625—77

名称	优级纯	分析纯	化学纯
H_2SO_4 含量,%	95~98		
灼烧残渣(以硫酸盐计),% ≤	0.0005	0.001	0.005
氯化物(Cl),% ≤	0.00002	0.00003	0.00005
硝酸盐(NO_3),% ≤	0.0001	0.0002	0.0005
铵盐(NH_4),% ≤	0.0001	0.0003	0.001
铁(Fe),% ≤	0.00002	0.00005	0.0001
砷(As),% ≤	0.000001	0.000003	0.000005
重金属(以Pb计),% ≤	0.0001	0.0002	0.0002
还原高锰酸钾物质	合格	合格	合格
外观	合格		

表15 蓄电池用硫酸国家标准 GB 4554—84

指标名称	稀硫酸		浓硫酸	
	一级	二级	一级	二级
硫酸(H_2SO_4),% ≥	60	60	92	92
灼烧残渣,% ≤	0.02	0.035	0.03	0.05
锰(Mn),% ≤	0.000035	0.000065	0.00005	0.0001
铁(Fe),% ≤	0.0035	0.008	0.005	0.012
砷(As),% ≤	0.000035	0.000065	0.00005	0.0001
氯(Cl),% ≤	0.00035	0.00065	0.0005	0.001
氮氧化物(以N计),% ≤	0.000065	0.00065	0.0001	0.001
铵(NH_4^+),% ≤	0.00065		0.001	
二氧化硫(SO_2),% ≤	0.0025	0.0045	0.004	0.007
铜(Cu),% ≤	0.00035	0.0035	0.0005	0.005
还原高锰酸钾物质(O),% ≤	0.00065	0.0012	0.001	0.002
色度,ml ≤	0.65	0.65	1.0	2.0
透明度,mm ≥	350	350	160	50

注:铵含量指标可每月检验一次。

表16 各国硫酸产品标准号

国别	标准号	备注
日本工业标准	硫酸 JIS K1321—87 硫酸(试剂) JIS K8951—91 发烟硫酸(试剂) JIS K8741—75	包括稀硫酸、浓硫酸发烟硫酸和精制硫酸
前苏联国家标准	工业用硫酸 技术要求 ГОСТ2184—77 蓄电池硫酸 技术要求 ГОСТ 667—73 试剂硫酸 技术要求 ГОСТ 4204—77 特纯硫酸 技术要求 ГОСТ 14262—78	包括浓硫酸和发烟硫酸
法国标准	硫酸 NF T23—001—53	
德国工业标准	水处理用硫酸,定货技术要求,DIN19618—84	
美国ASTM标准	硫酸技术要求,ASTM E1011—86	
美国标准	蓄电池用硫酸 技术要求 O-S-801C—78 工业硫酸 技术要求 O-S-809C—84	

5.2. 分析方法

硫酸分析方法的中国国家标准见表17。

表17 硫酸分析方法与标准号对照表 GB11198-89

分析方法	国家标准
硫酸含量-总酸度测定法	GB 11198.1—89
灰分的测定-重量法	GB 11198.2—89
铁含量-邻菲啰啉分光光度法	GB 11198.3—89
铁含量(不超过400微克)-原子吸收分光光度法	GB 11198.4—89
砷含量-二乙基二硫代氨基甲酸银光度法	GB 11198.5—89
铅含量-双硫腙光度法	GB 11198.7—89
铅含量(不超过200μg)-原子吸收分光光度法	GB 11198.8—89
汞含量-双硫腙光度法	GB 11198.9—89
汞含量-冷原子吸收分光光度法	GB 11198.10—89
氮氧化物含量-2,4-二甲苯酚分光光度法	GB 11198.11—89
二氧化硫含量-碘量法	GB 11198.12—89
氯含量-电位滴定法	GB 11198.13—89
透明度-透视法测定	GB 11198.14—89
色度-目视比色法测定	GB 11198.15—89

6. 毒性、安全与环境保护

6.1. 毒　性

硫酸对人的皮肤、粘膜、眼睛有强烈的刺激作用，浓硫酸因有极强的氧化性和脱水性，能造成不易愈合的深度烧伤。硫酸蒸气对眼睛、鼻粘膜、呼吸道有极强的刺激作用，大量吸入能引起强烈咳嗽、窒息、喉头水肿甚至肺水肿。长期接触硫酸蒸气能造成牙齿酸蚀、鼻粘膜萎缩、支气管炎和肺气肿。

研究表明，空气中硫酸雾对人的生理作用与气溶胶中酸雾的粒度关系极大。在同样酸雾浓度下，其刺激作用随酸雾粒度的增大而增强[174]。

SO_3 对人体的毒害作用基本上与硫酸相同。由于 SO_3 与水的极强亲和力，故大气中 SO_3 基本以 H_2SO_4 雾的状态存在。

按美国政府工业卫生协会(ACGIH)、美国职业防护与保健法案（OSHA）及美国职业安全与卫生协会（NIOSA）共同确定的人体能容许的空气中硫酸雾最高浓度为 $1mg/m^3$。人体对空气中不同浓度硫酸雾的反应如下：当浓度为 $0.5\sim2.0mg/m^3$ 时，几乎无明显刺激；当浓度为 $3.0\sim4.0mg/m^3$ 时，可引起咳嗽；当浓度为 $6.0\sim8.0mg/m^3$ 时，则感到明显的不舒服，并显著影响呼吸[174]。

6.2. 安全与工业卫生

硫酸属于强腐蚀性液体。稀硫酸能与钢铁等金属反应而放出氢气，浓硫酸则是强氧化剂，能与许多有机物和无机还原剂反应并放出大量热。当将水注入浓硫酸时会发生爆沸现象而发生危险。浓硫酸与硝酸盐类、碳化物、氯酸盐、高锰酸盐或金属粉末接触能引起燃烧；硫化钠等金属硫化物遇浓硫酸会引起燃烧并释出有毒的硫化氢气体[175]。发烟硫酸和液态 SO_3 在发生上述反应时更为激烈，而且当它们与水接触时能发生爆炸性反应。贮存硫酸的钢制贮槽或槽车，有积聚氢气的可能，在达到爆炸限（4～75%）时，遇明火会发生爆炸。因此，从事硫酸作业的人员必须熟知有关安全事项。工作时须配戴必须的防护用品。工作现场应有安全淋浴设施，如水池、冲洗装置和洗眼器等。不慎与硫酸接触，首先应以大量水长时间冲洗，同时把沾有硫酸的衣、鞋脱除，随即就医。硫酸泄漏时，应以砂土等阻止酸液扩散，并以大量水注入泄漏区将酸液稀释，随后以石灰或纯碱中和。检修硫酸贮罐时首先将罐内硫酸全部排尽，并用大量水充分清洗。如需焊接，还应检测容器内气氛是否符合动火条件。进入容器内作业，必须配戴呼吸用具。液态 SO_3 的容器绝不容许以水冲洗。

按中国工业企业设计卫生标准 TJ 36—79 规定，硫酸车间空气中硫酸雾及三氧化硫的最高允许浓度为 $2mg/m^3$。美、德、日诸国的指标则为 $1mg/m^3$[176]。

6.3. 环境保护

硫酸厂的主要污染物为排放尾气中的 SO_2 和硫酸雾，对于冶金型装置，则还有净化工序的废酸或酸性污水，当用硫铁矿为原料时，还有焙烧工序排出的矿渣和矿尘。

6.3.1. 废　气

由于 SO_2 是大气中的主要污染物，也是近年来日益严重的酸雨危害的主因，因此世界各国对硫酸厂尾气中 SO_2 的排放量及排放浓度均有严格限制，对硫酸雾排放的控制则更为严格。中国硫酸厂尾气排放标准 GB 4282—84 见表 18。

表 18　硫酸生产厂尾气排放标准　GB 4282—84

级别	生产工艺	最高容许排放量		最高容许排放浓度	
		二氧化硫	硫酸雾	二氧化硫	硫酸雾
		kg/t 酸	kg/t 酸	%	mg/m³
第一级	两转两吸	3.40	0.10	0.05	42
	其他流程	3.23	0.06	0.04	20
第二级	两转两吸	5.42	0.20	0.08	84
	其他流程	4.06	0.12	0.05	40

注：硫酸生产厂尾气排放标准分为两级：第一级是指所有新建企业，即本标准实施之日（1985 年 3 月 1 日）起所建企业；第二级是指现有企业，即本标准实施之日（1985 年 3 月 1 日）前所建企业。

美国环保局对新建工厂规定，H_2SO_4 尾气中酸雾含量限制为 $0.075kg/t\ H_2SO_4$。对于冷气体装置来说，相当于 $20\sim30mg\ SO_3/m^3$[177]；美国规定冶炼厂硫酸装置尾气 SO_2 浓度最高值为 650ppm。

有的国家如日本，还根据硫酸厂所在地区情况的不同而有不同的 SO_2 排放标准[178]。

6.3.2. 污　水

采用酸洗净化工艺的装置，净化系统排放的废酸浓度视炉气中杂质和 SO_3 含量、净化工艺等因素影响，可在 3～25%之间变化，其处理方法亦各异。对于硫酸磷肥联合企业，稀酸可与浓酸配酸后用于磷肥生产[179]，也有的先将稀酸浓缩至 70%左右再用于磷肥生产[159]。对于无条件利用稀酸的工厂，通常采用石灰处理；如稀酸中含砷较高，则须采用石灰-铁盐法处理[180]。对于有色金属冶炼烟气制酸装置的洗涤酸，为回收酸中的有色金属，则可采用硫化氢-石灰-铁盐法[181]。

采用水洗净化的装置，当污水中砷、氟含量不高时，常用石灰法处理，否则，需用石灰-铁盐法进行多级处

理[182]。

有人在实验室条件下研究过FeS对含砷废水的除砷作用，含砷100mg/L的废水经过两级处理后，总除去率约100%。

污水或稀酸处理后产生的污泥经脱水后放置堆场。有的厂将污泥混入沸腾炉排出的矿渣中，与矿渣一起供水泥厂作水泥生产的辅料[183]。

中国国家标准GB 4282--84对硫酸厂污水的控制指标见表19。

表19 硫酸工业废水排放标准 GB 4282—84

项目	最高容许排放浓度
砷及其无机化合物(以As计),mg/L	0.5
氟及其无机化合物(以F计),mg/L	15
汞及其无机化合物(以Hg计),mg/L	0.05
铅及其无机化合物(以Pb计),mg/L	1.0
镉及其无机化合物(以Cd计),mg/L	0.1
锌及其无机化合物(以Zn计),mg/L	5.0
铜及其无机化合物(以Cu计),mg/L	1.0
悬浮物,mg/L	200
pH值	6~9

注:当废水排入城镇、工矿区或农村集中取水点上游时,其排放口距下游最近集中取水点不得小于1000m;当排入取水点下游时,其排放口距最近集中取水点不得小于100m。

6.3.3. 矿渣

对于含硫大于45%的硫铁矿，其矿渣中含铁大于60%，可经配料、烧结后供高炉炼铁。若硫铁矿的品位较低，则可使用意大利Montecatini法，将矿渣用重油在沸腾炉中进行还原焙烧，生成Fe_3O_4，再经磁选得高品位矿渣，然后制成球团作炼铁原料[184]。矿渣中含有色金属需回收的，通常用日本光和精矿的高温氯化焙烧法或联邦德国Duisburger Kupferhütte的中温氯化焙烧法回收有色金属后再供炼铁[185]。中国大部分硫酸厂使用低品位硫铁矿，所产矿渣目前绝大部分供水泥厂，作水泥生产的辅料，少数用于制砖[186]。采用磁化焙烧工艺，控制沸腾炉在弱氧化气氛下焙烧，得到主要成分为Fe_3O_4的矿渣，然后再经磁选得高品位矿渣供炼铁的方法，在中国已有多年工业应用历史[186]。也可利用矿渣生产氧化铁红[188]、硫酸亚铁[187]或聚合硫酸铁[188]。

7. 贮存与运输

在中国，硫酸属于"一级无机酸性腐蚀物品"[189]，应严格遵照国家关于消防危险品的安全规定贮运。浓硫酸贮于钢制贮槽内，稀硫酸的贮槽则为钢壳衬铅或衬塑料。贮槽应密封加盖并设"呼吸管"。贮存硫酸的小型容器有陶瓷坛、玻璃瓶和聚乙烯桶。硫酸必须与有机物、硝酸盐、氯酸盐、金属粉末等隔离贮存。硫酸贮存或装卸现场严禁明火或吸烟。

按中国国家标准GB 534—89规定，硫酸应装于专用的钢制槽车（船）内运输，槽车（船）底部不得开设放酸口。硫酸也可装于陶瓷坛或其他耐酸容器内运输。酸坛置于木箱内，酸坛周以草垫等软物填塞，坛盖以耐酸材料密封。每批产品包装外均应有符合GB 190—73《危险货物包装标志》的"腐蚀性物品"标志，并严格遵守国家关于消防危险品的安全运输规定。

卸酸时最好使用酸泵，如必须使用压缩空气卸酸，则其压力不得超过0.18MPa（表压）[190]。槽船不得使用压缩空气卸酸。搬运或装卸硫酸的作业人员必须穿戴耐酸衣、靴、手套、围裙、防护眼镜等用品。

液态SO_3属于最危险的化学品之列，必须严格按照危险品的安全贮运规定处理。液态SO_3应贮存在温度约30~35℃的暖房中，槽车运输可采用夹套加热保温的方法，保持温度在30℃以上。采用0.5~1t罐装运输时产品中须加稳定剂。贮存液态SO_3容器的耐压等级，据ASME标准，其设计压力应为0.345MPa（50lb/in^2），中国有关生产厂的推荐值为0.588MPa（6kgf/cm^2）[191]。

8. 经济概况

1992年世界硫酸产量为145505kt，同年中国的产量为14060kt，仅次于美国而居世界第二位。

由于近年来前苏联、东欧、西欧的硫酸产量呈下降趋势，故自1988至1992年，世界硫酸产量逐年减少，但是中国、美国和印度由于扩大国内磷肥生产，对硫酸的需求增加，故自1988年来，其硫酸产量呈上升势头。估计今后用于化肥生产的硫酸比重将有所增长，硫酸的产量将更大程度地依赖于化肥生产。

近年来世界和中国的硫酸产量见表20[192~196]。

表20 1988~1992年世界和中国的硫酸产量，kt

年份	1988	1989	1990	1991	1992
世界	163220	162500	157682	150279	144646
中国	11110	11520	11960	13320	14060

硫酸的主要消费领域为化肥工业，世界硫酸产量的一半以上用于化肥生产，其中西欧、日本用于化肥生产的硫酸约为其产量的40%，中国超过60%，美国则在2/3以上。近年来中国化肥用酸在硫酸消费中的比例见表21[192,193]。

从基建投资、加工费用及环境保护等方面考虑，硫黄

表21　1988～1992年中国化肥用酸比例，%

年　份	1988	1989	1990	1991	1992
磷肥	58.6	56.5	64.2	64.8	62.2
硫铵	4.2	3.7	3.2	3.3	3.1
合计	62.8	60.2	67.4	68.1	65.3

制酸装置均优于硫铁矿制酸装置。因此，只要能以合理的价格得到硫黄，通常首选以硫黄为生产硫酸的原料，故世界硫酸产量中的60%以上来自硫黄。另一方面，由于有色冶金工业的发展及日趋严格的环保法规，有色金属冶炼烟气制酸的产量逐年增加，相反，硫铁矿制酸的比重却呈下降趋势。90年代初，世界硫酸生产的原料构成为：硫黄65%，硫铁矿16%，其他原料19%。在其他原料中，有色金属冶炼烟气约占3/4[196]。

中国的主要硫资源为硫铁矿，近年来硫铁矿制酸的比重一直在80%以上，冶炼烟气制酸的比重维持在15%左右，但其产量呈逐年上升趋势。近年来中国硫酸生产的原料构成见表22[192～194]。

表22　1988～1992年中国硫酸生产的原料构成，%

年　份	硫铁矿	冶炼烟气	硫磺	石膏	其他
1988	82.0	15.0	3.0		
1989	83.2	14.9	1.8		0.1
1990	82.3	15.9	1.5	0.3	
1991	83.01	15.20	1.20	0.59	
1992	83.22	15.04	1.17	0.58	

用石膏或磷石膏生产硫酸的基建投资大，能耗高。据估算，以回转窑法用磷石膏生产硫酸，其装置的投资（包括水泥装置）与硫黄制酸装置的投资比为5～10∶1[197]，因此通常认为以磷石膏生产硫酸是不经济的。中国由于以硫铁矿为主要原料生产硫酸，考虑到硫铁矿矿山的建设投资及同规模普通水泥生产装置的投资，则磷石膏制酸装置的综合投资小于硫铁矿矿山，硫铁矿制酸装置投资以及水泥装置投资之和，且其生产成本也低于硫铁矿制酸[198,199]。再者，由于中国近年来大力发展高浓度磷肥，副产磷石膏的处置问题将日益突出。无论从环境保护抑或硫资源的利用方面考虑，以磷石膏生产硫酸是一条主要的途径。因此磷石膏在中国今后的硫酸生产原料中将占一定比例。

由于规模-经济效应的关系，近代硫酸装置向大型化发展。据估算，70年代后期发达国家400kt/a硫黄制酸装置的生产成本要比200kt/a的低约14%[200]。在中国80年代后期100kt/a硫铁矿制酸装置的生产成本要比30kt/a的低23%左右[201]。此外，随着装置规模的扩大，企业经营的稳定性和可靠性随之提高，对废热利用和环境保护也更有利。因此目前中国主张发展40kt/a以上的硫酸装置[202]。

9. 用　途

硫酸是基本化工产品，广泛用于国民经济各个领域。

化肥工业是硫酸最大的消费领域，世界上一半以上的硫酸用于化肥生产，90年代以来，中国用于化肥生产的硫酸占总产量的65%。硫酸还被用于石油精炼、有色金属矿的浸取、钛白生产、钢铁酸洗、洗涤剂工业、醇类生产、氢氟酸和硼酸制造、染料中间体生产、人造纤维和塑料生产。此外，医药、制革、蓄电池及多种无机和有机化学品的生产均需使用硫酸，故一个国家的硫酸消费量，常被视为衡量这个国家工业发展的指标。

三氧化硫主要用于有机物的磺化和硫酸盐化，其重要用途之一是生产洗涤剂。其他如氯磺酸、氨基磺酸、亚硫酰氯、硫酸二甲酯等的制造均需使用SO_3。少量SO_3还被用作燃煤锅炉烟气的调理剂，以提高电除尘器的除尘效率[203]。

参考文献

[1] Duecker, W. W. et al., "The Manufacture of Sulphuric Acid", p. 10, Reinhold, New York, 1959.

[2] 李敦化，《硫酸制造法》，再版，232页，商务印书馆，上海，1950年。

[3] Sander, U. H. F. et al., "Sulphur, Sulphur Dioxide and Sulphuric Acid", pp. 273～274, British Sulphur Corporation Ltd., 1984.

[4] 同[3], p. 276.

[5] Малин, К. М, идр., "Справочник сернокислотчика", 2 изд, стр. 79～81, Издательство《ХИМИЯ》, Москва, 1971.

[6] Smith, J. M. et al., "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics", 3rd ed., p. 107, McGraw Hill, New York, 1975.

[7] 角仕云等，硫酸工业，(3)，17(1994)。

[8] (日)硫酸协会编辑委员会编，张弦等译，《硫酸手册》，69页，化学工业出版社，北京，1982年。

[9] 王晓，硫酸工业，(4)，17(1982)。

[10] 同[1], pp. 447～448.

[11] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 22, p. 192, 1980.

[12] 同[5], стр. 82～83.

[13] 同[3], p. 385.

[14] Green, D. W. et al., "Perry's Chemical Engineers' Handbook", 6th ed., p. 3-22, McGraw-Hill, New York, 1984.

[15] Васильев, Б. Т. идр., "Технология серной кислоты", стр. 22, Издательство《ХИМИЯ》, Москва, 1985.

[16] 同[5], стр. 84～86.

[17] 同[11], p. 190.

[18] 同[3], p. 263.

[19] 同[11],p. 200.
[20] Лучинский,Г.П.,ЖФХ,30(6),1207～1222(1956).
[21] 同[8],39～40页。
[22] 同[15],стр. 18.
[23] K. M. 马林等编,中央化工局设计公司基本化学科译,《硫酸工作者手册》,52页,重工业出版社,北京,1954年。
[24] K. M. 马林等著,李敦化译,《硫酸工学》,12页,商务印书馆,上海,1953年。
[25] 同[8],1～9页。
[26] 同[5],стр. 87～91.
[27] 同[15],стр. 15.
[28] 同[15],стр. 356.
[29] 同[5],стр. 98～103,стр. 105～106.
[30] 同[8],18～21页。
[31] 同[5],стр. 107.
[32] 同[14],pp. 3-65～3-69.
[33] 同[5],стр. 111.
[34] 汤桂华,化学工业,(16),14(1963)。
[35] 同[5],стр. 113～114.
[36] 同[8],26～28页。
[37] 同[15],стр. 20.
[38] Fasullo,O. T.,"Sulfuric Acid —— Use and Handling",p. 292,McGraw-Hill,New York,1965.
[39] 同[8],30页。
[40] 同[5],стр. 96～97.
[41] 同[8],23～25页。
[42] 同[5],стр. 129～133.
[42a] 同[3],p. 265.
[43] 同[8],33～37页。
[44] 同[8],63页。
[45] 同[3],p. 287。
[46] 同[5],стр. 116～117.
[47] 同[5],стр. 125～128.
[48] 欧列,硫酸工业,(6),56(1982)。
[49] 同[5],стр. 115,стр. 122～123.
[50] 伍沅,硫酸工业,(3),19(1984)。
[51] 同[8],71页。
[52] 同[23],87页。
[53] 同[3],pp. 346～349.
[54] 同[1],pp. 246～247.
[55] 同[3],pp. 306～307.
[56] 同[1],pp. 89～90.
[57] 同[1],p. 240,p. 245,p. 284.
[58] 汤桂华,硫酸工业,(6),51(1984)。
[59] 同[1],pp. 282～284.
[60] 同[3],pp. 179～180.
[61] 同[3],pp. 169～176.
[62] 同[8],298页。
[63] 《水泥厂工艺设计手册》编写组编,《水泥厂工艺设计手册》,48～49页,中国建筑工业出版社,北京,1976年。
[64] 汤桂华,硫酸工业,(2),3(1992)。
[65] 赵增泰,硫酸工业,(4),42(1983)。
[66] 同[3],pp. 210～215.
[67] 彭新战等,硫酸工业,(5),43(1993)。
[68] Kuehle,K. H. et al.,"Presented at the 2nd International Symp. on Phosphogypsum",Miami,1986.
[69] Kuoesel, K. R. et al.,"Presented at the Seminar on Phosphogypsum,Utilization",Istanbul,1987.
[70] 顾志强编译,硫酸工业,(1),54(1988)。
[71] 张开炎,硫酸工业,(2),51(1988)。
[72] 同[8],322～330页。
[73] 林儒等,硫酸工业,(5),9(1982)。
[74] 同[3],pp. 207～208.
[75] 林儒等,硫酸工业,(1),31(1987)。
[76] 同[3],p. 203.
[77] Tanzosh,F. J.,*Chem. Eng.*,**91**(14),26(1984).
[78] Sander,U.,*Chem. Eng. Prog.*,**74**(9),57～67(1978).
[79] Kerner, W.,"Proc. The British Sulphur Corporation's Fifth International Conference",p. 351,London,1982.
[80] Lowicki, N.,"Proc. The British Sulphur Corroration's Fifth International Conference",p. 401,London,1982.
[81] A. Г. 阿美林著,赵增泰译,《用湿接触法从硫化氢制造硫酸》,36～37页,中国工业出版社,北京,1963年。
[82] 同[5],стр. 484.
[83] 汤桂华,硫酸工业,(1),18(1983)。
[84] 同[3],pp. 220～221.
[85] Mclean, J. E.,"Presented at The 28th Annual Conference of Metallurgists of CIM",Halifax,Nova Scotia,1989.
[86] Mclean,J. E. et al.,*Sulphur*,(216),41～48 (Sept./Oct.,1991).
[87] Donovan,J. R. et al.,*Journal of Metals*,45～49(Nov.,1967).
[88] 汤桂华等,化工学报,(3),239～245(1982)。
[89] 汤桂华等,硫酸工业,(6),18～24(1981)。
[90] 彭译,硫酸工业,(4),63(1992)。
[91] 施从南,硫酸工业,(3),47(1986)。
[92] 施从南等,硫酸工业,(1),22(1989)。
[93] 同[3],p. 293.
[94] 同[3],p. 284.
[95] 南京化学工业公司催化剂厂编,《钒催化剂》,53～54页,化学工业出版社,北京,1980年。
[96] *Sulphur*,(199),45(Nov./Dec.,1988).
[97] *Sulphur*,(205),28(Nov./Dec.,1989).
[98] 黄卫华,硫酸工业,(4),46～52(1992)。
[99] 同[95],78、288、277、279页。
[100] 朱炳辰主编,《无机化工反应工程》,226～238页,化学工业出版社,北京,1981年。
[101] 潘银珍等,硫酸工业,(3),33(1989)。
[102] 毛夫和等,硫酸工业,(1),19(1986)。
[103] Kennedy, E. D. et al, *Chem. Eng. Prog.*, **74**(9), 70

(1978).
[104] *Sulphur*,(206),22(1990).
[105] *Sulphur*,(224),38(1993).
[106] *Sulphur*,(227),27(1993).
[107] 还学义,硫酸工业,(5),32(1987)。
[108] 胡宏毅等,硫酸工业,(5),22(1988)。
[109] 李保国等,硫酸工业,(4),59(1992)。
[110] 陈爱中,硫酸工业,(2),40(1994)。
[111] 南化公司研究院新型填料组,硫酸工业,(3),1(1984)。
[112] *Sulphur*,(223),31(1992).
[113] Cross,P. H. ,*The Chemical Engineer*,(3),87(1982).
[114] 郑正康,硫酸工业,(3),38(1992)。
[115] 谢甲炎等,硫酸工业,(6),22(1989)。
[116] Cross, P. et al. , "Proc. The British Sulphur Corporation's Fifth International Conference",p. 157,London, 1982.
[117] *Sulphur*,(216),27(1991).
[118] Solbu, E. , "Proc. Sulphur '85 International Conference",p. 223,London,1985.
[119] *Sulphur*,(201),23(1989).
[120] 同[3],pp. 385~389.
[121] 同[5],ctp. 603.
[122] 同[15],ctp. 240~241.
[123] 南京化学工业公司研究院,《硫酸工业》编辑部,《低浓度二氧化硫烟气脱硫》,30页,上海科学技术出版社,上海,1981年。
[124] Villa,S. ,*Processing*,**21**(2),37(1975).
[125] *Sulphur*,(117),32(1975).
[126] 仲川政德,硫酸と工業,**29**(1),14(1976)。
[127] 曾庆祺,硫酸工业,(2),35(1989)。
[128] Baure, R. A. et al. , *Chem. Eng. Prog.* , **74**(9), 68 (1978).
[129] 同[15],ctp. 253.
[130] *Sulphur*,(182),35(1986).
[131] 同[11],p. 221.
[132] Васильев,Б. Т. идр. ,Хим. пром. (11),817(1989).
[133] 同[1],pp. 224~226.
[134] Kirkpatrick,S. ,*Chem. Eng.* ,**55**(4),96(1948).
[135] *Sulphur*,(205),25(1989).
[136] Sander,U. ,*Sulphur*,(164),36(1983).
[137] *Sulphur*,(123),36(1976).
[138] *Sulphur*,(137),38(1978).
[139] *Sulphur*,(222),26(1992).
[140] Matros,Y. S. ,*Sulphur*(183),23(1986).
[141] 彭明华,硫酸工业,(3),15(1992)。
[142] 肖文德,化学工程,**21**(2),13(1993)。
[143] 同[3],p. 295.
[144] Becker,W. ,*Sulphur*,(158),30(1982).
[145] 孙师白,硫酸工业,(2),33(1983)。
[146] 孙师白等,硫酸工业,(3),25(1987)。
[147] 陈富生,硫酸工业,(2),61(1984)。
[148] 张鹏远等,硫酸工业,(2),3(1991)。
[149] 郭奋等,硫酸工业,(6),3(1990)。
[150] 同[1],pp. 339~342。
[151] 同[3],pp. 363~365.
[152] 同[5],ctp. 682~693.
[153] 单居正等,硫酸工业,(5),38(1983)。
[154] Connor,J. M. ,*Sulphur*,(131),39(1977).
[155] 同[3],pp. 361~363.
[156] 单居正,硫酸工业,(4),33(1980)。
[157] Smith, G. M. et al. , *Chem. Eng. Prog.* , **74**(9), 78 (1978).
[158] 同[3],pp. 357~361.
[159] Sander, U. H. F. , "Proc. The British Sulphur Corporation's Fifth International Conference"p. 438, London, 1981.
[160] 同[3],pp. 365~367.
[161] 化学工业出版社图书编辑部,《硫酸技术资料汇编》,238~255页,化学工业出版社,北京,1959年。
[162] 同[1],pp. 329~337.
[163] Rodger,I. ,*Chem. Eng. Prog.* ,**78**(2),39(1982).
[164] 同[1],pp. 342~345.
[165] Chambers,F. S. et al. ,*Chem. Eng. Prog.* , **43**(5), 219 (1947).
[166] 特许公报 昭49—34598(1974).
[167] Küng,H. R. et al. ,"Proc. The British Sulphur Corporation's Fifth International Conference",p. 295,London, 1982.
[168] Douren,L. , "Proc. The British Sulphur Corporation's Fifth International Conference",p. 317,London,1982.
[169] Conner, J. M. , "Proc. The British Sulphur Corporation's Fifth International Conference"p. 375, London, 1981.
[170] Lowicki,N. ,"Proc. The British Sulphur Corporation's Fifth International Conference"p. 401,London,1981.
[171] 同[3],p. 203.
[172] Schoubye,P. ,"Proc. The British Sulphur Corporation's Fifth International Conference",p. 393,London,1982.
[173] Trickett,A. A. et al. ,*Sulphur*,(221),22(1992).
[174] 同[11],p. 229.
[175] 同[38],p. 9.
[176] 同[8],570页。
[177] Srinivasan G. et al. , "Proc. British Sulphur Corporation's Third International Conference on Fertilizers", XIII,pp. 15~16,London,1979/80.
[178] 同[3],p. 325.
[179] 南化(集团)公司研究院等,硫酸工业,(5),24(1992)。
[180] 虞钰初,硫酸工业,(2),28(1989)。
[181] 徐顺伟,硫酸工业,(2),35(1986)。
[182] 南化公司研究院,化工环保,(4),26(1981)。
[183] 大久保安威,硫酸,**20**(1),1(1967)。
[184] 商志民等,硫酸工业,(4),51(1989)。

[185] 芦巧铃,硫酸工业,(3),66(1980)。
[186] 硫酸情报(内部资料),(7),66(1991)。
[187] 宁平等,硫酸工业,(3),52(1989)。
[188] 宁平等,云南化工,(1),35(1992)。
[189] 《防火检查手册》编辑委员会,《化学危险物品手册》,1128页,上海科学技术出版社,上海,1983年。
[190] 同[8],587页。
[191] 严务本,硫酸工业,(5),41(1992)。
[192] 《世界化学工业年鉴》编辑部编,《世界化学工业年鉴》112~114页、329~331页,化学工业部科学技术情报研究所,北京,1992年。
[193] 《世界化学工业年鉴》编辑部编,《世界化学工业年鉴》,107~109页,中国化学工业信息中心,北京,1992/1993。
[194] 《世界化学工业年鉴》编辑部编,《世界化学工业年鉴》,101~102页,中国化学工业信息中心,北京,1993/1994。
[195] *Sulphur*,(229),49(1993).
[196] *Sulphur*,(229),21(1993).
[197] 联合国工业发展组织编,化学工业部科学技术情报研究所译,《化肥手册》,229页,中国对外翻译出版公司,北京,1984年。
[198] 赵增泰,现代化工,7(5),33(1987)。
[199] 冯元琦,硫酸工业,(5),40(1993)。
[200] 同[197],224页。
[201] 陶天行等,硫酸工业,(1),21(1988)。
[202] 傅孟嘉,硫酸工业,(2),3(1990)。
[203] 同[11],p.215.

liusuanjia

硫酸钾 Potassium Sulfate

见钾化合物。

liutiekuang

硫铁矿 Pyrite

见铁;硫;硫酸和三氧化硫。

longhewu he longhezuoyong

笼合物和笼合作用　Clathrate and Clathration

叶秀林　北京大学化学系

1.　概述……855
2.　笼合剂（主体）和其形成的笼合物……856
2.1.　氢醌……856
2.2.　脲……856
2.3.　硫脲……859
2.4.　三邻百里香酚酸交酯……860
2.5.　环糊精……860
2.5.1.　环糊精包合物的有机反应……861
2.6.　去氧胆酸……864
2.7.　全氢三亚苯……865
2.8.　4,4′-二硝基联苯……865
3.　结束语……865
参考文献……866

1. 概　述

笼合作用一般指由主体的笼状晶格借分子间引力将客体完全包围起来的作用，由笼合作用生成的笼合化合物（clathrate）简称“笼合物”。笼合物的分子是由两个组分构成的包合复合物（inclusion complex），所以笼合物也称包合物，一个组分为“客体”（guest）分子，可以是有机化合物或无机化合物，客体分子在形式上是被笼合（或称包合）在另一个作为“主体”（host）组分分子的晶体结构的空穴中，这些主体化合物也称为笼合剂（clathrating agent）。因此，笼合物均以固体的分子化合物（molecular compound）的形式存在。笼合物由于包合方式的不同，大体上可以分为两类：笼型复合物［clathrate（cage）complex］和隧道型复合物［channel（canal）complex］。

笼合物在比较早的时候就已经知道，但只是在40年代后期，由于H. M. Powell运用了X-射线衍射技术之后，才对其结构有明确的认识[1]。

笼合物所含的两个组分，主体和客体之间不存在强的键合作用，一般只是以van der Waals力的相互作用而结合。因此，为表示笼合物而采用的简式A_mB_n，其中表示在单位结构内的A（主体）和B（客体）的摩尔数m和n常不呈简单整数比的关系。

笼合物是固体，但大多数不被用作衍生物。因为笼合物所表现出来的性质基本上是主体笼合剂的性质，如在达到或接近于主体的熔点时，其笼合结构即告解体，或当主体被某一溶剂溶解时，客体也随即被释放出来。

因为构成主体组分的晶体空穴有一定的形状和大小，所以只有形状和大小都合适的分子才能成为真正的客体被包合在这种空穴之中，如果分子偏大则包合不进去，而如果分子过小则进入空穴的分子还能自空穴中逸出，结果都不能作为客体很好地形成笼合物。因此，通过笼合物的制备，常常可以将能够作为客体的化合物所含的杂质保留在制备过程中的溶剂中，而达到分离提纯该化合物的目的。有些用其他分离方法很难提纯的化合物，例如含有其结构异构体时，用这种方法有时效果是很好的。这主要是利用各异构体之间在立体形象上的差别，以及笼合物主体组分的晶体空穴对客体分子的“识别作用”进行的分离。

笼合物通常是用从溶液中重结晶的方法制备的。如果主体能够溶解在既是客体又能作为溶剂的某一液体化合物中，则这种制备是很容易进行的，就像一般的重结晶的操作那样，并且可以得到最大笼合程度的笼合物。如果必需用一种溶剂使主体和客体溶解和结晶得出所希望的笼合物，则所用的溶剂应当在此情况下不成为客体进入主体的晶体空穴中。如果制备气体的笼合物，则经常需要保持较高的气压。其次，在溶液中进行结晶，客体组分的浓度是相对地较低的，因而应当避免搅拌，以免在缓慢的结晶进程中，客体组分从初步形成的笼合物晶体上脱落下来。

所形成的笼合物属于隧道型的还是属于笼型的，决定于主体化合物形成的晶体所含空穴的形状。例如，脲、

硫脲和去氧胆酸等一般形成隧道型的包合物；氢醌和水等形成笼型的笼合物；另外也有一些主体化合物则依据被笼合的客体的状态，可以形成隧道型的和笼型的笼合物。

近30年来，笼合物在化学反应方面的研究已获得不少进展，例如：客体烯-烯的不对称聚合反应、客体的分子内光环合反应、主-客体光致空气氧化反应和加成反应等等。这些内容由于比较分散，将分别在有关的地方介绍。

2. 笼合剂（主体）和其形成的笼合物

2.1. 氢 醌

氢醌（HQ，hydroquinone）生成的笼型包合复合物是研究得最早的笼合物。长久以来就已知道氢醌存在有三种形式[2]：α-氢醌可自各种普通的溶剂（甲醇和乙腈除外）重结晶制得。自甲醇结晶得到的是β-氢醌。γ-氢醌是用升华的方法获得的。

Powell和其协作者指出[1,3]，自甲醇结晶得来的是β-氢醌笼合甲醇的笼型笼合物，其最大组分式为M·3HQ(其中M表示客体分子)。这种笼合物是由三个氢醌分子通过氢键结合成一个笼状体(笼子)，一个甲醇(不是乙醇)分子被笼合于其空穴中。同样，如果使氢醌在乙腈中结晶，也可以得到相似的结果。用为SO_2饱和的水进行氢醌的结晶，也可以得到β-氢醌笼合SO_2的笼合物，其他例如CO_2、HCOOH、H_2S、HCN、CO、HC≡CH和HCl、HBr等也能给出相似的结果。很有意思的是惰性气体氩、氪、氙(不是氖)，以及氧和氮也能生成这种类型的β-氢醌笼合物。这种M·3HQ笼合物的结构单位通过氢键可彼此缔合成为一个巨大的分子集合体。由于这种集合体中并不是所有的氢醌笼子都是被充填的，所以被表示为M·3HQ的笼合物，作为一个整体，其M的平均分子数值总<1。有关数据的一些例子见于表1[4]。因为甲醇和乙腈既是客体又是溶剂，所以生成的β-氢醌笼合物，其空穴能接近于完全被充填（M的分子数平均值较接近于1)，而其他化合物如SO_2和CO_2等的笼合物是在另加的溶剂中生成的，所以充填的程度就差些。这些β-氢醌的笼合物在平常的条件下是很稳定的，不呈现被笼合的客体分子的气味，但在加热到接近于其熔点的温度或用水溶解时，这些笼合物即被分解，而释出其中的客体。

表1 测得的一些β-氢醌笼合物M·3HQ中客体M的分子数

M（客体）	M·3HQ
HCl	0.85
HBr	0.36
H_2S	0.64
CH_3OH	0.97
HCOOH	0.82
SO_2	0.88
CO_2	0.74
CH_3CN	0.99
Ar	0.3～0.85
Kr	0.74
Xe	0.84

2.2. 脲

脲(urea)的笼合物是研究得最早的隧道型包合复合物。脲在一般的条件下，通过氢键常形成具有紧密结构的四方晶系晶体，但当在可以作为客体的分子，如正烷烃、正烷醇、正烷羧酸和正-烷羧酸酯等存在的情况下，则可结晶成较为"开放的"六方晶系，具有长长的螺旋状隧道结构，而将合适的客体分子包合于其中。脲形成隧道包合物，其主体和客体之间不具有强的化学结合，而是藉助于van der Waals的相互作用而存在，这种力虽小，但对晶体结构的稳定化是必要的。这些隧道中包合的客体分子的数目，通常与客体分子的长度成反比。含较大侧链和环形结构的上述各种分子则不能充填进这样的隧道之中。脲所形成的隧道型包合物可用加热熔融或加水溶解的方法予以分解，而释放出被包合的客体。因为脲的隧道包合物在形成的过程中即可达到很高的纯度，所以通过这种包合物的制备能够将直链型的化合物自所含的侧链化合物中分开，而达到提纯的目的。由于隧道型包合物对客体分子在结构上只要求在形象方面存在某种类似性，所以一般不被用于分离同系物，而可以用于分离结构异构体。

隧道型包合物一般可以被表示为A_mB，在此A为脲分子，B为客体分子，m通常不是整数（碰巧时也可能是），而是随B分子的长度的增长而增大。有关的例子见于表2[5]。

表2 脲-正烷烃包合物A_mB中，每分子正烷烃要求的脲分子数[5]

正烷烃	脲/烃	正烷烃	脲/烃
C_6	不形成包合物	C_{11}	8.7
C_7	6.1	C_{12}	9.7
C_8	7.0	C_{16}	12.3
C_9	7.3	C_{24}	18.0
C_{10}	8.3	C_{28}	21.2

脲的隧道包合物的形成，对于能够作为客体的每一种不同的同系物，各有一个最小长度的要求。例如，对于正-烷烃最少含7个碳原子，正-烷醇7个碳原子、正烷羧酸5个碳原子，等等。

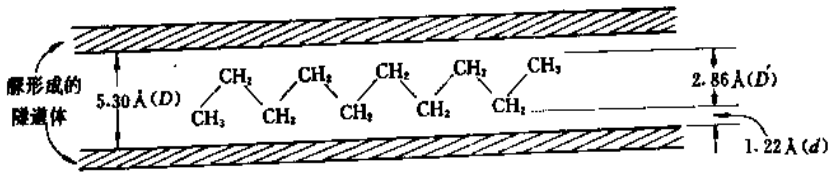


图1　脲-正癸烷形成的隧道型包合物示意图

1Å＝0.1nm

各种被试的化合物是否能作为客体被包合进入脲形成的隧道，与各型化合物所呈的"拉长的直线"型构象首尾长度和最大横截面直径长度有关。两端长度不够或最大横截面直径偏短，进入隧道的"客体"分子容易自隧道中"滑出"，横截面直径偏长的分子又包不进具有一定结构空道大小的隧道而成为被包合的客体。以正-癸烷为例，脲形成的包合物隧道体内径（D）为0.530nm（5.30Å），正-癸烷的"直线"型（全对位交叉构象）的横截面直径（D'）为0.286nm（2.86Å），这一构象在隧道中与隧道内壁四周的平均距离（d）为0.122nm（1.22Å），见图1。

3-壬炔也能生成脲的隧道包合物，其D'为0.324nm（3.24Å），d为0.103nm（1.03Å），见图2。7-甲基十三碳烷的D'值与3-壬炔的D'值相近，但却不形成脲的隧道包合物。因此，各种链烃的衍生物形成的脲隧道包合物，其D'值大致应处于0.286～0.324nm（2.86～3.24Å）之间，d值相应地大致处于0.122～0.103nm（1.22～1.03Å）范围之内。d的这种距离范围是由于包合物中主客体之间所存在的van der Waals力的相互作用导致的。

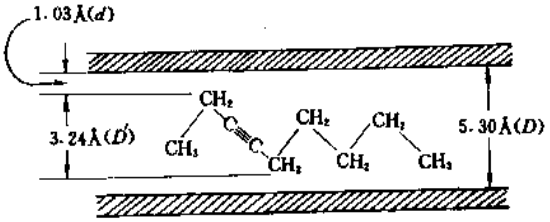


图2　脲-3-壬炔形成的隧道型包合物示意图

1Å＝0.1nm

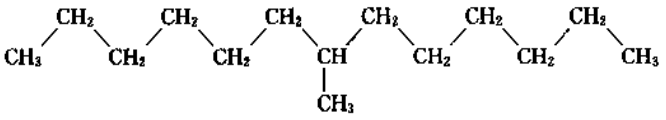
2,4,6-辛三炔不生成脲的包合物，因为它是细长的笔直分子，其横截面的直径太小；7-甲基十三碳烷和2,2,4-三甲基戊烷也不生成脲的包合物，则因为它们的横截面直径太大。

脲与正羧酸或某些衍生物也能生成隧道型的包合物（见表3）。

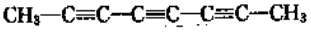
表3　脲-脂肪酸的包合物[5]

碳原子数	酸	脲-酸的摩尔比	解离温度℃
8	正辛酸	6.7∶1	73
9	正壬酸	7.4∶1	80.5
10	正癸酸	8.0∶1	85
12	月桂酸	9.7∶1	92.5
13	十三碳烷酸	11.8∶1	96
14	豆蔻酸	10.6∶1	103
16	棕榈酸	12.0∶1	114
18	硬脂酸	14.7∶1	126
18	油酸（顺式）	13.6∶1	110
18	反油酸	13.6∶1	116
18	苏式-9,10-二羟基硬脂酸	14.7∶1	107

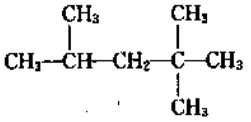
脲-羧酸包合物各有其一定的解离温度，在此温度下复合物晶体由透明转变成晦暗，这种数据可以被用于某



7-甲基十三碳烷

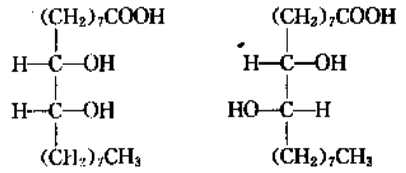


2,4,6-辛三炔



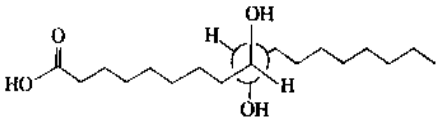
2,2,4-三甲基戊烷（异辛烷）

些羧酸的鉴定。例如，9,10-二羟基硬脂酸的赤式和苏式构型的两个异构体：

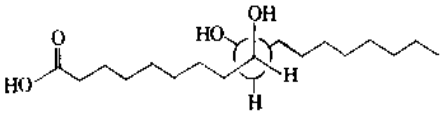


赤式-9,10-二羟基硬脂酸　苏式-9,10-二羟基硬脂酸

赤式-9,10-二羟基硬脂酸可从油酸经顺式-二羟基化反应制得，熔点132℃，其反式的异构体熔点95℃。这个低熔点的苏式-二羟基硬脂酸（参看表3）能够与脲形成隧道型的包合物，而高熔点的赤式异构体却不能够。这是因为在它们"伸长的"分子中，它们的两个羟基呈如下的构象关系：



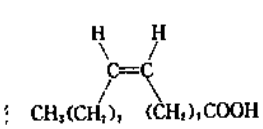
赤式-9,10-二羟基硬脂酸构象



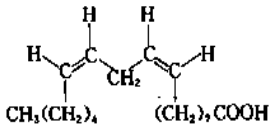
苏式-9,10-二羟基硬脂酸构象

很明显，这是因为处于对位交叉的两个羟基使分子的最大横截面直径（D'）大于两个处于邻位交叉羟基分子的最大横截面直径，并且达到不能够被包合进入脲所形成的隧道的缘故。

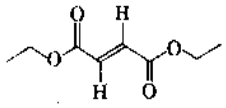
正-烷酸乙酯和含侧链的烷酸乙酯可以通过它们能够和不能够形成脲的包合物予以分离[6]。不饱和脂肪酸在生成脲包合物的难易程度上的差别，可以被利用作为分离提纯的方法。例如，油酸可以比较容易地（脲的用量较小，溶液较稀）形成其脲的包合物，而亚油酸则要求脲的用量相对较大、溶液较浓的条件下，才能生成脲的包合物。用这个方法分离出来的油酸，其纯度可达97～98%[7]。顺式-和反式-丁烯二酸二正烷基酯形成脲包合物的情况，其酯烷基要求有一个最低的长度。实验表明：反式-丁烯二酸二酯的酯烷基不能低于乙基，而顺式-丁烯二酸二酯的酯烷基不得低于正丁基。因此，可以利用它们的二乙酯或二正丙酯，将顺-和反-丁烯二酸彼此分开[8]。



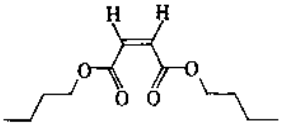
油酸



亚油酸



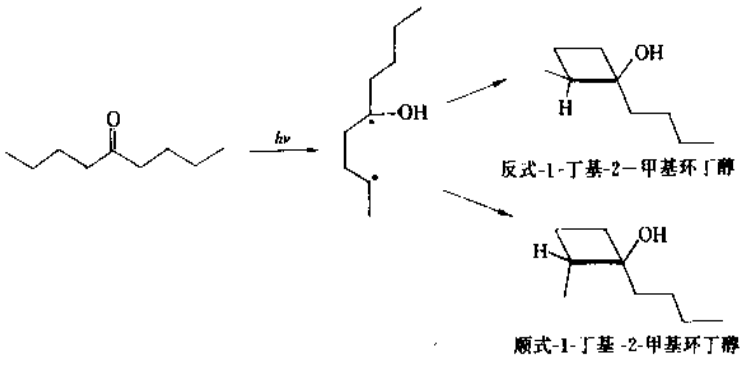
反-丁烯二酸二乙酯



顺-丁烯二酸二正丁酯

脲的隧道包合物的形成也可以被用来拆分某些外消旋体。例如，曾用此法拆分的化合物有2-氯辛烷[9]、2-甲基癸烷[10]等。脲的分子H_2NCONH_2当然是对称的，但它所形成的螺旋状隧道却是手性的（非对称的）。两种呈对映关系的主体隧道对于两种也是呈对映关系的客体，当条件合适时，便可以按较为"匹配"的方式组合成一对对映关系的隧道包合物。如果用一个纯净的对映体（假定为d-异构体）预先制好其脲的包合物晶体，作为晶种进行接种结晶拆分，则同样可以达到拆分对映体的目的。尽管2-溴辛烷和2-氯辛烷是结构很相近的同类化合物（卤代烷），但前者不形成脲的包合物，这显然是由于溴原子过大，增长了分子横截面的缘故。

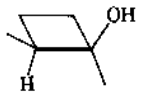
在溶液中，5-壬酮受光照射可发生反应，而生成接近等量的反式和顺式的1-丁基-2-甲基环丁醇。然而，在脲的包合物中，则反式的1-丁基-2-甲基环丁醇是主要的产物，和只生成微量的顺式产物[58]。



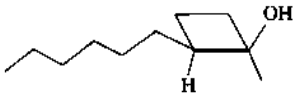
反式-1-丁基-2-甲基环丁醇

顺式-1-丁基-2-甲基环丁醇

2-己酮和2-十一碳酮在脲形成的包合物中也能发生类似的反应，生成反式的产物。



反式-1,2-二甲基环丁醇

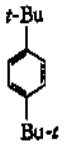


反式-1-甲基-2-己基环丁醇

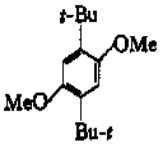
倾向于形成反式的反应产物，显然是由于顺式产物要求的隧道孔径大于反式产物要求的隧道孔径，而脲所形成的隧道适合于反式产物的生成。

2.3. 硫　脲

硫脲与脲相似也能形成隧道型的包合复合物，但由于硫原子比氧原子大，所以硫脲形成的隧道孔径D[～0.68nm（～6.8Å）]大于脲所形成的隧道孔径[～0.53nm（～5.3Å）][11]。不能被脲包合的2,2,4-三甲基戊烷却能成为被硫脲包合的客体[12]。直链的正-烷烃由于分子偏细不能为硫脲形成的隧道所包合。横截面直径偏大的分子同样也不能生成其硫脲的包合物。例如，1,4-二叔丁基苯能形成硫脲的包合物，而2,5-二甲氧基-1,4-二叔丁基苯则不能。

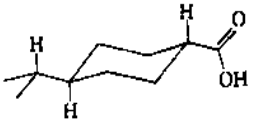


1,4-二叔丁基苯

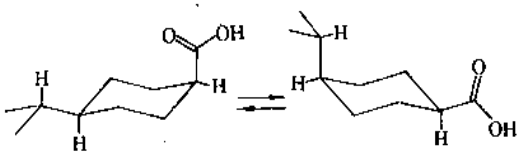


2,5-二甲氧基-1,4-二叔丁基苯

脲和硫脲的隧道包合物，在合适的情况下，可以被用于某些化合物的分离和结构等方面的研究。例如，反式-4-异丙基环己烷-1-羧酸（熔点94～95℃）可与硫脲生成隧道型包合物，而顺式的异构体（熔点40～41℃）却不能。这一现象曾被解释为是由于反式异构体的两个取代基均占平键，而顺式异构体必需有一个取代基占直键，如下：

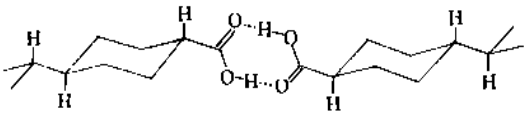


反式-4-异丙基环己烷-1-羧酸

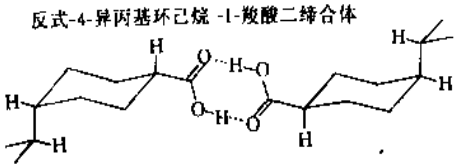


顺式-4-异丙基环己烷-1-羧酸

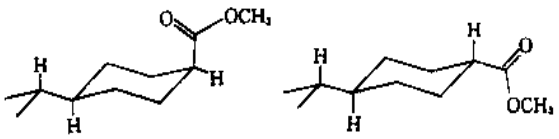
但后来发现反式和顺式-4-异丙基环己烷-1-羧酸甲酯却都能与硫脲生成包合物，所以上面的解释很明显是不合理的[13]。一元羧酸通常是通过氢键以二缔合体的形式存在的，很可能这正是反式-和顺式-4-异丙基环己烷-1-羧酸在形成硫脲包合物方面导致差别的原因[14]，即：



反式-4-异丙基环己烷-1-羧酸二缔合体



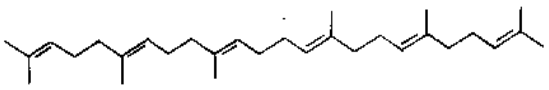
顺式-4-异丙基环己烷-1-羧酸二缔合体



顺式-和反式-4-异丙基环己烷-1-羧酸甲酯

顺式异构体的二缔合体的横截面直径偏大，未能被硫脲形成的隧道体所包合，但是，当生成甲酯之后，即失去其母体羧酸的二缔合性能，单体的反式和顺式-4-异丙基环丙烷-1-羧酸甲酯的分子横截面直径则小到均可被硫脲所包合。

从油酸、反油酸和硬脂酸分别与脲形成的隧道包合物，经X-射线分析得知在脲的隧道中，油酸的长度比硬脂酸的短约0.083～0.088nm(0.83～0.88Å)，而反油酸比硬脂酸短0.014～0.018nm(0.14～0.18Å)，这些也就是一个顺式和一个反式烯键可使脲包合物的"直"链缩短的长度。从2,2,4-三甲基戊烷和2,4,4-三甲基-2-戊烯在硫脲隧道包合物中的长度，得知一个异丙亚烯基烯键可使链长缩短0.005nm（0.05Å）。又从角鲨烯和角鲨烷的硫脲隧道包合物，得知角鲨烯的长度比角鲨烷的总共短0.73Å。假设烯键在脲和硫脲包合物中所引起的链长变化相等，则在角鲨烯分子：

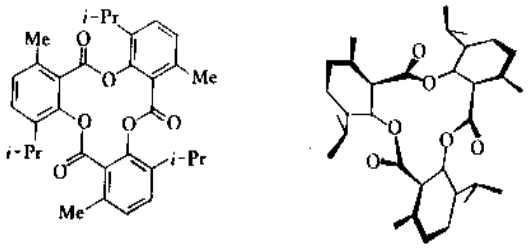


角鲨烯

中间部分的四个烯键对链长的缩短为 0.73－(0.05×2)＝0.63Å (0.063nm)。这个数值小于一个顺式烯键所能导致的缩短数值，所以角鲨烯分子不可能含顺式烯键，同时 0.63÷4＝0.16Å (0.016nm)，符合每个反式烯键所能导致的链缩短长度。因此，角鲨烯具有全反式的结构，与其他方法得到的结论一致。

2.4. 三邻百里香酚酸交酯

三邻百里香酚酸交酯是由邻-百里香酚酸在加热下缩合而成的一个含十二元环的化合物。它是 W. Baker 等人发现的[15]。



三-邻-百里香酚酸交酯

根据客体分子的形状和大小，它可与许多具有不同性质的瘦长型客体分子，如醇、卤代烷、羧酸酯和醚等生成隧道型的包合复合物；而和氯仿、苯酚等团型分子生成笼型的笼合复合物。一些较小的分子如溴甲烷作为客体的复合物在受热的情况下不够稳定。小分子的气体如氩和二氧化碳等则不能与三-邻百里香酚酸交酯形成笼合复合物[16]。

三邻百里香酚酸交酯的分子呈三叶螺旋桨的形状，因而可以有一对对映体的晶体存在。在溶液中，三-邻百里香酚酸交酯可由一个对映体快速地转变成另一个对映体而外消旋化，但是通过其饱和溶液接种单一手性晶体的方法，仍可析出旋光性的晶体。当用含有一个不对称碳原子的化合物，如 2-溴丁烷，作为溶剂进行结晶，并加入三-邻-百里香酚酸交酯的单一手性晶体作为晶种时，则将只主要地析出含有 2-溴丁烷的一种对映体作为客体的这种三-邻-百里香酚酸交酯包合物的晶体，因此可以达到部分拆分的目的[17]。

2.5. 环糊精[18]

环糊精 (cyclodextrin) 是由淀粉在淀粉酶的作用下产生的环状寡糖，含 6、7 或 8 个 D (＋) -葡萄吡喃糖的结构单位，由 α- (1,4) -糖甙键首尾相连接而成，相应地被称为 α-、β-和 γ-环糊精，这三种环糊精的性质和特征见表 4。β-环糊精的结构和示意图见图 3。

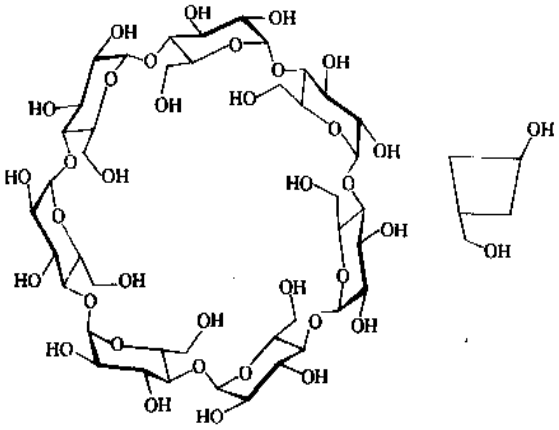


图 3 β-环糊精的结构和示意图

表 4 三种环糊精的性质和特征[19]

环糊精	分子量	水溶性 g/100ml 溶液	$[\alpha]_D^{20}$	外周直径，Å	空腔直径，Å	空腔深，Å
α	972	14.5	＋150.5	14.6	～4.9	～7.9
β	1135	1.85	＋162.5	15.4	～6.2	～7.9
γ	1297	23.2	＋177.4	17.5	～7.9	～7.9

注：1Å＝0.1nm。

环糊精分子的外形呈圆筒状，其两端的开口成一大一小的圆圈，内为一个空腔。筒体中的葡萄糖单位基本上保持着葡萄吡喃糖环系的原有稳定椅型构象未变，其刚性的二级 C_2—OH 和 C_3—OH 均向外处于大圆圈上，并且一个葡萄糖单位的 C_2—OH 可与另一个葡萄糖单位的 $C_{3'}$—OH 就近形成 H 键，一级的 C_6—OH 通过 C_6—C_5 键连接于小圆圈上，由于 C_5—C_6 键的旋转，可导致 C_6—OH 内倾而使小圆圈的开口能被部分地遮盖。

由于葡萄糖单位的羟基均处于筒体的外部，所以环糊精表现为具有较强的亲水性，并可溶于水。但是，环糊精腔体的内壁却是疏水性的，含缩醛型 C—O—C 键和 C—H 键。糖甙键对酸不稳定，所以环糊精在碱性介质中比在酸性介质中稳定。由于 α-D (＋) -葡萄吡喃糖单位的手性，环糊精也具有较强的手性，并且都呈右旋光性。分子的手性使环糊精有可能被用作外消旋体的拆分剂。

环糊精分子的空腔具有一定的形状和容积，所以一些形状大小合适的疏水性的芳香族苯环化合物等，当被加到环糊精的水溶液中时，常可进入环糊精的空腔中，而生成通常是 1∶1 的包合物 (见图 4)。图中显示了 α-环

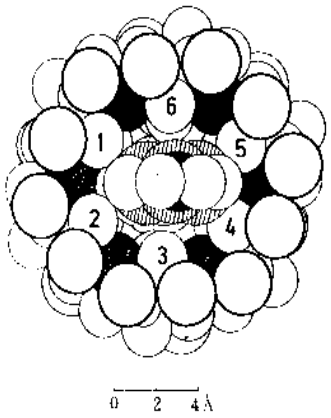


图4　α-环糊精-p-碘苯胺包含复合物的结构

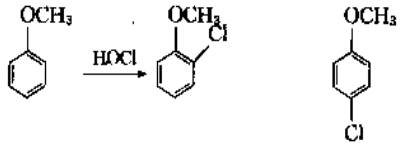
糊精空腔的椭圆变形情况[20]。

由于手性之间相互适应的情况有所不同的缘故，环糊精包合一对dl-体中的d-化合物和l-化合物的作用存在着难易程度上的差别，所以环糊精能够部分地自dl-体中分离出较适合于被包合的对映体。这一拆分方法是将过量的外消旋dl-体加到环糊精的水溶液中，所生成的包合复合物沉淀经分解之后，即可获得含某一对映体较丰的化合物。用这种方法，可以拆分出手性的羧酸酯[21]、亚砜[22]、烷亚磺酸酯[23]和烷基膦酸酯[24]，经过环糊精的重复沉淀和处理之后，被拆分的异构体大约可达到接近70～80%的光学纯度。例如，甲烷亚磺酸异丙酯用β-环糊精进行拆分，可达到68%的光学纯度[25]。

2.5.1.　环糊精包合物的有机反应

一些苯基或取代苯基的反应物本身和其环糊精包合物经过同一反应，常得到不同的结果——反应产物的组分不同或反应的速度不同。下面举一些例子：

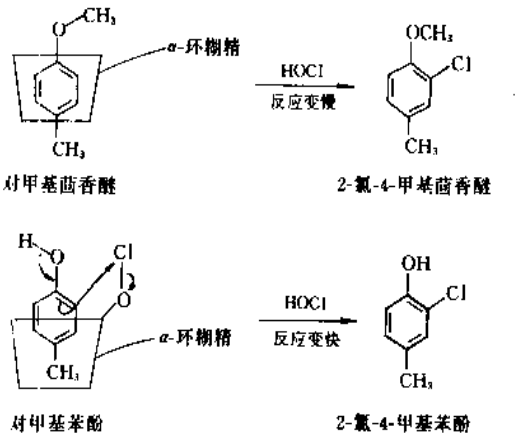
(1) 茴香醚的次氯酸氯化反应[26]



茴香醚	邻氯茴香醚	对氯茴香醚
在水介质中	40%	60%
加α-环糊精 (10^{-2}mol/L)	4%	96%
加β-环糊精 (10^{-2}mol/L)	20%	80%

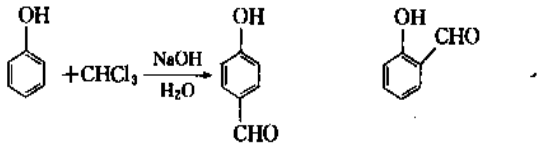
这是因为茴香醚在环糊精的存在下，有相当的一部分被包合，在所给的浓度下有72%的茴香醚被α-环糊精包合，邻和对位因而受屏蔽，相比之下使对位的氯化容易进行的缘故，这可以表示如下：

茴香醚的邻和间位被屏蔽，可以通过如下的两个反应得到解释：



p-甲基苯酚的羟基呈强亲水性，所以它的疏水芳烃部分虽可被环糊精包合，但羟基趋向于伸入作为溶剂的水中，而使其邻位比较暴露于环糊精环体的大开口端，加上环糊精葡萄糖残基上的羟基的转移次氯酸正氯的作用，于是加快了反应的速度。

(2) Reimer-Tiemann反应[27]　像对苯酚的氯化反应那样，环糊精的包合作用对苯酚类的Reimer-Tiemann反应也表现出较强的影响。以苯酚的反应为例：



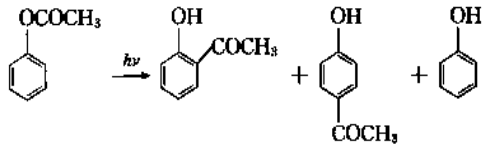
苯酚	对羟基苯甲醛	邻羟基苯甲醛（水杨醛）
不加环糊精	产率　18%	35%
加β-环糊精	65%	0%

这是由于在反应的体系中，各反应物之间因疏水性或亲水性的相互关系，可生成两种方式的包合物：

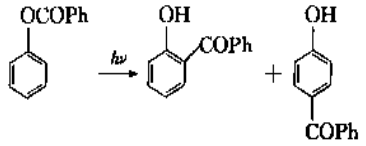
β-环糊精-苯酚负离子二元包合物　　β-环糊精-氯仿-苯酚负离子三元包合物

其中，最符合发生反应条件的部位是β-环糊精-氯仿-苯酚负离子三元包合物中苯酚负离子的 p-位，于是主要生成对羟基苯甲醛。

(3) 羧酸苯酯的光促 Fries 重排反应[28,29]



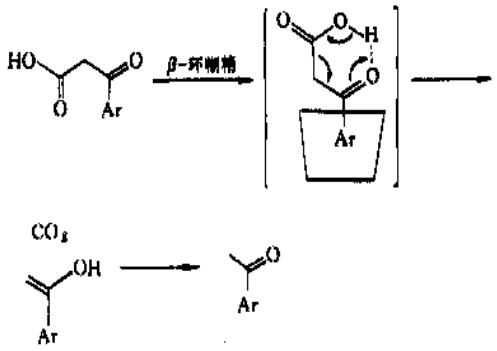
乙酸苯酯	邻羟基苯乙酮		对羟基苯乙酮		苯酚
不加β-环糊精	1	:	1	:	1.9
加β-环糊精 (0.45mol)	1	:	6.2	:	1.8



苯甲酸苯酯	邻羟基二苯酮		对羟基二苯酮
在甲醇介质中	1.6	:	1
加β-环糊精	99	:	1

可以看出，在光促的 Fries 重排反应中，β-环糊精对乙酸苯酯和苯甲酸苯酯的作用效果是不相同的。对于前者增大对位产物对羟基苯乙酮的产率比，而对于后者则相反，增大的是邻位产物邻羟基二苯酮的产率比。关于β-环糊精在这个反应中的作用机理，现在仍未阐明。

(4) 通过使构象转变影响反应的结果　反应物被环糊精包合，将导致反应物在构象上发生巨大的改变，这种改变有的对反应的进程有利有的则不利。倘若能善加利用这种情况，则可以按希望的方向引导反应的进行。例如，芳酰基乙酸的脱羧生成芳基乙酮的反应[30]：

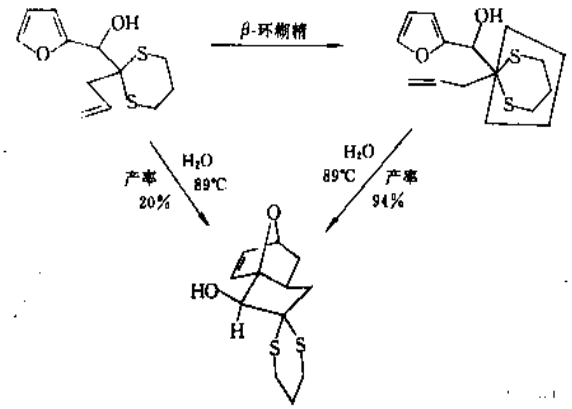


这是因为β-环糊精对芳基的包合有利于反应进行中的过渡态所必需构象的形成，而加快了反应的速度约5～6倍（见表5）。

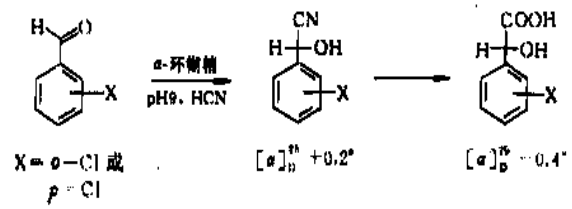
表5　$ArCOCH_2COOH$ 反应的速度常数

Ar	速度常数，$10^{-3}s^{-1}$		
	在水中 k_{un}	加β-环糊精 k_1	k_1/k_{un}
苯　基	0.950	5.90	6.21
间氯苯基	0.939	5.20	5.54
对甲苯基	0.967	6.04	6.25

又例如1-(α-呋喃基)-1-羟基-4-戊烯-2-酮的1,3-丙二硫缩酮的分子内 Diels-Alder 反应[31]：



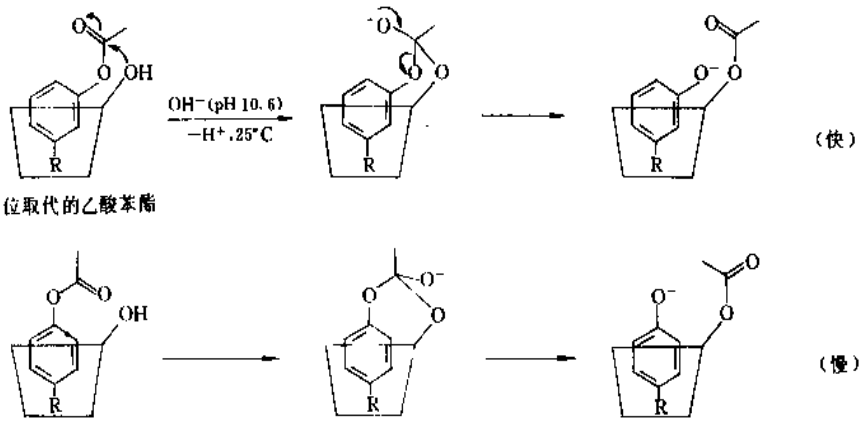
(5) 环糊精促致的不对称合成反应　环糊精具有手性，除如前面提到的可以作为dl-体的拆分剂之外，有时也可以被用作不对称合成反应的助剂，但尚未见反应产物有达到高 e. e. %值的，例如，在α-环糊精的存在下，使氢氰酸对邻和对氯苯甲醛发生的羟腈化加成反应[32]：



从产物的 $[\alpha]_D$ 值看，达到的对映体过量 e. e. %值只有千分之几。而用D-羟腈酶促致的该反应，其 e. e. %值可达到94%左右[33]。

(6) 乙酸苯酯类的水解反应[34]　乙酸苯酯类的水解在α-环糊精的作用下，反应速度常可增大几倍至几十倍乃至几百倍（见表6）。

从表6可以看出，苯酯基上含 m-位取代基的比相应的含对位取代基的异构体，在α-环糊精的作用下，水解速度的倍数大得多。因此，α-环糊精的包合作用和水解过程应当倾向于按如下方式进行[35]：



间位取代的乙酸苯酯

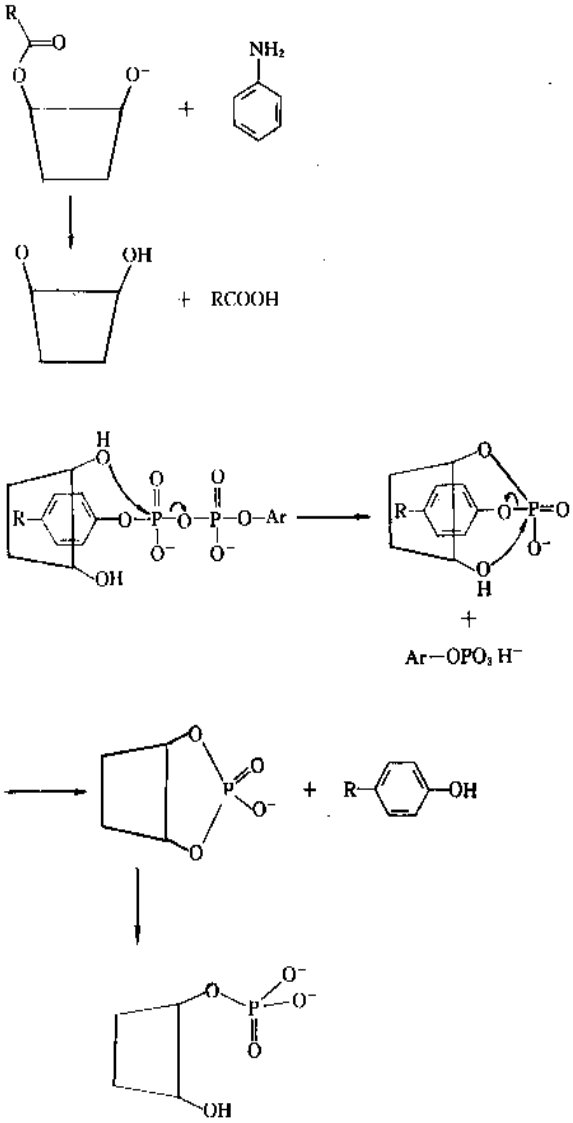
对位取代的乙酸苯酯

表6　α-环糊精对乙酸苯酯类水解反应的加速作用

乙酸苯酯类	速度常数		
	水 k_1，$10^{-4}s^{-1}$	加α-环糊精 k_2 $10^{-2}s^{-1}$	k_2/k_1
苯酯	8.04	2.19	27
间甲苯酯	6.96	6.58	95
对甲苯酯	6.64	0.22	3.3
间叔丁苯酯	4.90	12.9	260
对叔丁苯酯	6.07	0.067	1.1
间硝苯酯	46.4	42.5	300
对硝苯酯	69.4	2.43	3.4
间羧苯酯	8.15	5.55	68
对羧苯酯	12.5	0.67	5.3

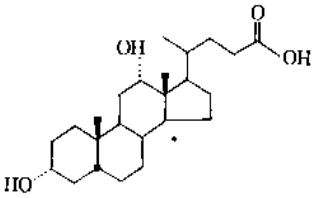
这是因为在对位取代的乙酸苯酯形成的α-环糊精包合物中，相互作用的两个功能团，酯的羧羰基和环糊精的羟基距离偏远而较难发生反应的缘故。尽管如此，对于间位和对位取代的乙酸苯酯类的水解，由于环糊精的包合作用和参与反应，均能较大程度地加快反应的速度。

乙酰苯胺类、磷酸苯酯类和碳酸苯酯类等的水解反应，由于环糊精的参与，多数均能加快反应的速度，其作用的方式与对乙酸苯酯的水解反应类似[18]。



2.6. 去氧胆酸

去氧胆酸（DCA，deoxycholic acid）按化学结构命名为 3α，12α-二羟基-5β-胆烷-24-酸，其结构如下：



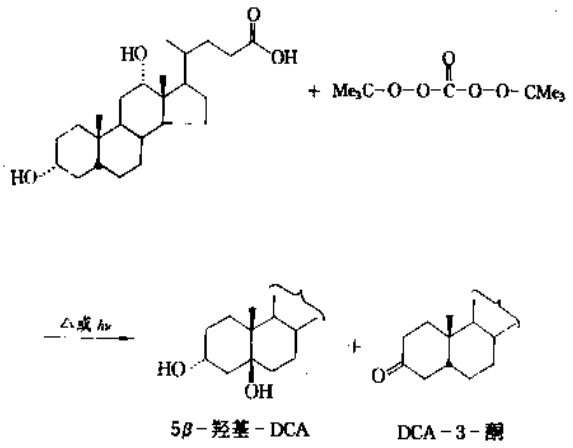
DCA 能与许多种类的化合物，例如脂肪的、芳香的或脂环的烃类、醇类、酮类、羧酸类、酯类、醚类、酚类、偶氮染料、腈类、过氧化物和胺类形成稳定的"隧道"型包合物。在这种包合物中，这些客体分子被保留贯穿在 DCA 分子组合成的主体晶格之内。这种晶体的包合物称为络胆酸（choleic acid），时常是通过慢慢地蒸发含客体和 DCA 的乙醇溶液，或蒸发 DCA 溶于液体客体的溶液制备的[36]（见表 7）。

表 7 去氧胆酸形成的络胆酸包含物的 DCA/客体比

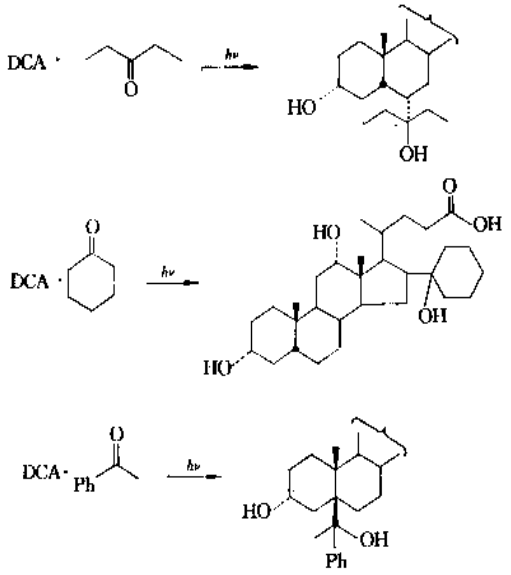
客 体	DCA：客体	文 献
乙酸	1：1	[37]
棕榈酸，乙醇	8：1：8	[38]
丙酮	5：3	[39，40，41]
甲乙酮	2：1	[40]
二乙酮	2：1	[40]
氯丙酮	2：1	[40]
苯乙酮	5：2	[40，41]
环己酮	2：1	[40]
R-3-甲基环己酮	2：1	[40]
S-3-甲基环己酮	2：1	[40]
对二甲氨基偶氮苯	4：1	[42]
对二碘苯	2：1	[43]
菲	3：1	[43]
降冰片二烯	2：1	[44]
d-樟脑	2：1	[45]
水	2：3	[40]
乙醇，水	2：1：1	[46]
	3：2：1	[47]
二甲亚砜，水	2：1：1	[48]
二叔丁过氧基碳酸酯	4：1	[40，49]

关于 DCA 的主-客包合物的研究[49~51]，最受到注意也是最令人感兴趣的是在这类包合物中，主体和客体之间的反应，其重要性在于可以生成旋光性的聚合物和对甾族化合物的碳架上立体选择性地引入一些功能团。

DCA 和二叔丁氧基碳酸酯生成的包合物在加热或光照下，可使 DCA 被氧化成 5β-羟基-DCA 和 DCA-3-酮，而在溶液中的反应虽然有多种产物生成，但用 tlc 却检测不出有这两个产物。

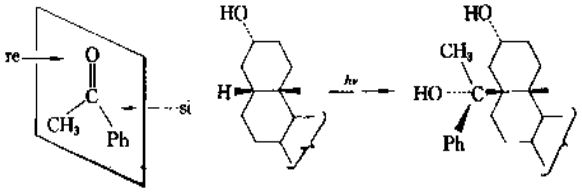


DCA·酮包合物的主体-客体之间的反应，根据酮的结构的不同，则在 DCA 的不同位置上发生反应。

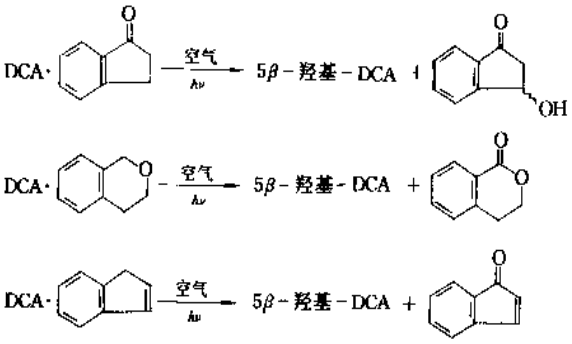


结晶学的研究表明，所有这些反应的产物，其形成都是受晶体控制的。这三个例子在反应之前，反应中心的酮氧-甾氢距离全为 0.34～0.05nm（3.4±0.5Å），而酮碳-甾碳的距离为 0.4nm（4Å）左右。反应中心的 C—H 键与客体 >C=O 平面之间的夹角处于 55°和 90°的范围之内。

令人惊讶的是X射线衍射分析表明，在DCA·$PhCOCH_3$包合物的晶体中，客体苯乙酮的si面距甾体较近，但得到的却是对re面加成的产物。对这一结果已有人提出解释[41,50,51]。



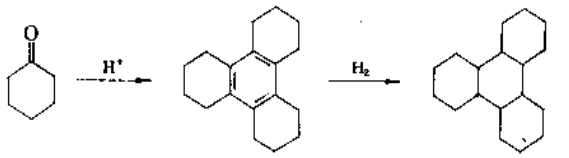
DCA包合物的选择性反应的例子还有[41,50,51]：



这些反应的机理尚未得到阐明。

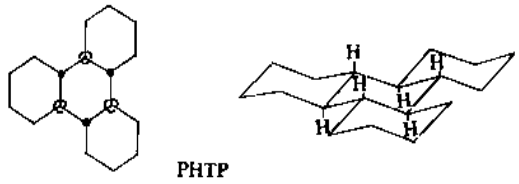
2.7. 全氢三亚苯

环己酮经酸作用下的缩合反应和催化氢化反应可制得在理论上可含十个立体异构体的全氢三亚苯的混合物[52]。



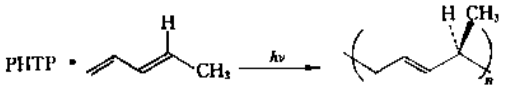
环己酮　　十二氢三亚苯　　全氢三亚苯（异构体的混合物）

在这个混合物中，具有trans-anti-trans-anti-trans构型的异构体含量最高（约60%），并且最难溶解，可容易地被分离出来。这个被特订简称为PHTP（Perhydrotriphenylene）的异构体，其结构可表示为：



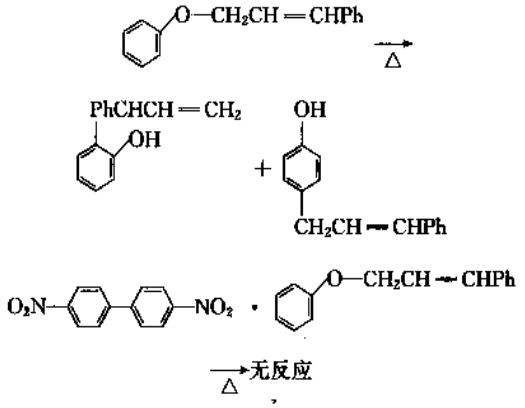
PHTP

PHTP含有一个C_3和三个C_2旋转轴对称因素，并且具有手性。对映体纯的PHTP与反式的1,3-戊二烯单体生成的手性隧道型包合物，在光照下发生聚合反应可生成旋光性的聚合物[53]。这一单体在和DCA形成的包合物中，也能发生此不对称的聚合反应[54]：



2.8. 4,4′-二硝基联苯

4,4′-二硝基联苯与许多芳香族的客体分子[55~57]能形成隧道型的包合物。一个有兴趣的研究是关于肉桂基苯基醚处在这种主体包合物的晶格中在反应上所受到的影响[58]。肉桂基苯基醚在各向同性的溶剂中可容易地发生热Claisen重排反应，但在4,4′-二硝基联苯的晶格中这一反应的活性至少被抑低1000倍而可以被认为不发生反应。



3. 结束语

前面介绍了笼合作用的一些基本概念及笼合物的一般制备方法和其应用。虽然可以和可能被用作笼合剂的化合物并不很少，但在笼合物中的反应，包括客体-客体之间的反应（如某些单体的聚合反应）、主体-客体之间的反应（如去氧胆酸与酮之间的加成反应）等等，知道得却较少，同时为了避免在内容上与其他条目重复，所以只选择有限的几个笼合剂作为例子进行讨论。

由于笼合试剂所形成的笼型或隧道型主体对被笼合的客体能呈现出一定的选择性（或称识别能力），所以某些笼合作用可以被用来进行一些化合物的鉴定，和从各种混合物中分离出具有一定结构的化合物或异构体等等，而当所形成的笼或隧道具有手性时，则有可能被用于外消旋体的拆分。这些纯化化合物的工作，用一般常用的方法有时是很难奏效的。更有意义的发现是：由于笼合物中主体和客体在空间上的特定向位关系，和分子的特定

构象，而可以在笼合物中发生具有特殊性的反应，包括一些用其他方法难以达到目的的区位选择性反应和立体选择性反应。

因此，笼合作用在理论方面和特别是在应用方面是有光明前景的。笼合作用有可能被作为一种手段，在制备生产某些具有特定化学结构的药物和材料中加以利用。随着生产水平的提高，必定会出现更多的问题要求解决，由此必将促进不仅只是笼合作用在理论和应用上的发展，而且也肯定有助结构化学和反应化学，即促进化学学科的发展。

参考文献

[1] Powell, H. M., *J. Chem. Soc.*, 61(1948).

[2] Caspant, W. A., *J. Chem. Soc.*, 2944 (1926); 1093 (1927).

[3] Palin, D. E., Powell, H. M., *J. Chem. Soc.*, 571(1948).

[4] Makin, E. C. "Kirk-Othmer" 3rd ed., vol. **6**, p. 181 (1979).

[5] Fieser, L. F., Fieser, M., "Reagents for Organic Synthesis", vol. 1, p. 1262(1967).

[6] Linstead, R. P., Whalley, M., *J. Chem. Soc.*, 2987 (1950).

[7] Schlenk, H., Holman, R. T., *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 5001 (1950).

[8] Radell, J., Connolly, J. W., Cosgrove, W. R., Jr., *J. Org. Chem.*, **26**, 2960(1961).

[9] Schlenk, W., Jr., *Experientia*, **8**, 337(1952).

[10] McLaughlin, R. L., *The Chemistry of Petroleum Hydrocarbons*, **1**, 241(1954).

[11] Smith, A. E., *J. Chem. Phys.*, **18**, 150(1950).

[12] Schiessler, R. W., Flitter, D., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 1720(1952).

[13] Van Bekkum, H., Kleis, A. A. B., Medema, D., Verkade, P. E., Wepster, B. M., *Rec. Trac.*, **81**, 833(1962).

[14] Nicolaides, N., Laves, F., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 2596 (1954); **80**, 5752(1958).

[15] Baker, W., Gilbert, B., Ollis, W. D., *J. Chem. Soc.*, 1443 (1952).

[16] Lawton, D., Powell, H. M., *J. Chem. Soc.*, 2339(1958).

[17] Powell, H. M., *Nature*, **170**, 155(1952).

[18] Atwood, J. L., Davies, J. E. D., MacNicol, D. D., "Inclusion Compounds", vol. 2, 3, Academic Press, 1984; Bender, M. L., Komiyama, M., "Cyclodextrin Chemistry", Spring-Verlag, New York, 1978.

[19] Saenger, W., *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl., **19**, 344 (1980).

[20] Saenger, W., Beyer, K., Manor, P. C., *Acta Crystallogr.*, **B23**, 120(1976).

[21] Cramer, F., Dietsche, W., *Chem. Ber.*, **92**, 378(1959).

[22] Mikolajczyk, M., Drabowicz, J., Cramer, F., *Chem. Commun.*, 317(1971).

[23] Mikolajczyk, M., Drabowicz, J., *Tetra. Lett.*, 2379 (1972).

[24] Benschop, H. P., Van der Berg, G. R., *Chem. Commun.*, 1431(1970).

[25] Mikolajczyk, M., Drabowicz, J., *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 2510(1978).

[26] Breslow, R., Campbell, P., *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 3085 (1969); *Bioorg. Chem.*, **1**, 140 (1971); *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 762(1980).

[27] Komiyama, M., Hirai, H., *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 2018 (1983).

[28] Ohara, M., Watanabe, K., *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl., **14**, 820(1975).

[29] Ramamurthy, V., Raton, D. F., *Acc. Chem. Rev.*, **21**, 300 (1988).

[30] Straube, T. S., Bender, M. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 8881(1972).

[31] Sternbach, D., Rossam, D. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 5853(1982).

[32] Cramer, F., Dietsche, W., *Chem. Ber.*, **92**, 1739(1959); *Chem. and Ind.* (London), 892(1958).

[33] Becker, W. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 4299(1966); *Angew. Chem.* Int. Ed. Engl., **4**, 1079(1965).

[34] Bender, M. L., Komiyama, M., "Cyclodextrin Chemistry", p. 34, Springer-Verlag, New York, 1978.

[35] Breslow, R., Czarniecki, M. F., Emert, J., Hamaguchi, H., *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 762(1980).

[36] Sobotka, H., *Chem. Rev.*, **15**, 311(1934); Herndon, W. C., *J. Chem. Edu.*, **44**, 724(1967); Giglio, E., *J. Mol. Struct.*, **75**, 39(1981).

[37] Craven, B. M., DeTitta, G. T., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 530(1972).

[38] Coiro, V. M., D'Andrea, A. et al., *Acta Crystallogr.*, **B36**, 848(1980).

[39] Lahav, M., Leiserowitz, L. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 2542(1978).

[40] Tang, C. P., Ph. D. Thesis, The Feinberg Graduate School, The Meizmann Institute of Science, Rehovot, Israel, 1979.

[41] Popovitz-Biro, R., Chang H. C. et al., *Pure Appl. Chem.*, **52**, 2693(1980).

[42] Coiro, V. M., Giglio, E. et al., *Acta Crystallogr.*, **B38**, 2615(1982).

[43] Candeloro De Sanctis, S., Giglio, E. et al., *Acta Crystallogr.*, **B28**, 3656(1972).

[44] D'Andrea, A., Fedeli, W. et al., *Acta Crystallogr.*, **B37**, 368(1981).

[45] Jones, J. G., Schwarzbaum, S. et al., *Acta Crystallogr.*, **A37**, **Suppl.**, C 76(1981).

[46] Coiro, V. M., D'Andrea, A. et al., *Acta Crystallogr.*,

B35,2941(1979).

[47] Candeloro De Sanctis, S., Coiro, V. M. et al., *Acta Crystallogr.*, **B34**,1928(1978).

[48] Candeloro De Sanctis, S., Giglio, E. et al., *Acta Crystallogr.*, **B35**,226(1979).

[49] Friedman, N., Lahav, M. et al., *Chem. Commun.*, 864 (1975).

[50] Popovitz-Biro, R., Tang, C. P. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **107**,4053(1985)and references cited therein.

[51] Tang, C. P., Chang, H. C. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 4058(1985)and references cited therein.

[52] Mannich, C., *Chem. Ber.*, **40**,153(1907).

[53] Farina, M., Audisio, G. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 5071(1967).

[54] Audisio, G., Silcani, A., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 481(1976).

[55] Rapson, W. S., Saunder, D. H. etal., *J. Chem. Soc.*, 1110 (1946).

[56] Saunder, D. H., *Proc. R. Soc.* London, Ser. A, **190**, 508 (1947).

[57] Van Niekerk, J. N., Saunder, D. H., *Acta Crystallogr*, **1**,44(1948).

[58] Dewar, M. J. S., Nahlovsky, B. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **96**. 460(1974).

lu

镥 Lutetium

见稀土元素。

铝 Aluminium

邱竹贤 东北大学

1. **概述** …… 870
2. **性质** …… 870
2.1. 物理性质 …… 870
2.2. 化学性质 …… 871
2.2.1. 氧化 …… 871
2.2.2. 与酸碱溶液的反应 …… 871
2.2.3. 铝热还原金属 …… 871
2.2.4. 与碳、硫、氮的反应 …… 872
2.2.5. 生成低价铝化合物的反应 …… 872
3. **提取** …… 872
3.1. 现代铝工业的主要生产环节 …… 872
3.2. 铝矿 …… 872
3.3. 从铝矿提取氧化铝 …… 873
3.3.1. 拜耳法 …… 873
3.3.2. 碱石灰烧结法 …… 874
3.3.3. 拜耳-烧结联合法 …… 874
3.3.4. 炼铝用的氧化铝 …… 875
3.4. 炼铝用的熔剂——冰晶石和其他氟盐的生产 …… 875
3.4.1. 冰晶石 (Na_3AlF_6) …… 875
3.4.2. 磷肥副产冰晶石 …… 876
3.4.3. 氟化铝 (AlF_3) …… 876
3.4.4. 氟化镁 …… 877
3.5. 铝用碳素电极 …… 877
3.5.1. 原料——石油焦和沥青焦 …… 877
3.5.2. 粘结剂——煤沥青 …… 877
3.5.3. 碳阳极的制造 …… 877
3.5.4. 碳阳极的性能 …… 877
3.5.5. 碳阳极的消耗量 …… 879
3.5.6. 碳阴极的性能 …… 879
3.6. 从氧化铝生产纯铝 …… 879
3.6.1. 铝电解槽 …… 879
3.6.2. 铝电解质 …… 880
3.6.3. 铝电解质的离子结构 …… 881
3.6.4. 电极过程 …… 881
3.6.5. 电流效率 …… 882
3.6.6. 铝电解槽的能量分配 …… 882
4. **精炼** …… 883
4.1. 三层液电解精炼 …… 883
4.1.1. 电解槽 …… 883
4.1.2. 电解质 …… 883
4.1.3. 电化学反应 …… 884
4.1.4. 技术经济指标 …… 884
4.2. 有机溶液电解法制取高纯铝 …… 884
4.3. 区域熔炼法制取高纯铝 …… 884
4.4. 偏析法生产精铝 …… 885
5. **规格和分析方法** …… 886
5.1. 铝锭 …… 886
5.2. 原铝等级 …… 886
5.3. 分析方法 …… 886
6. **安全与环境保护** …… 886
6.1. 铝对生物的作用 …… 886
6.2. 环境保护 …… 886
6.2.1. 烟气污染物 …… 886
6.2.2. 烟气净化 …… 887
6.2.3. 废水处理 …… 887
6.2.4. 废渣处理 …… 887
7. **经济状况** …… 887
7.1. 世界原铝产量 …… 887
7.2. 再生铝产量 …… 888
7.3. 铝的供求平衡状态 …… 888
7.4. 铝价 …… 888
7.5. 氧化铝产量和价格 …… 889
8. **用途** …… 889
参考文献 …… 889
基本参考文献 …… 890

1. 概 述

铝 [7429-90-5] 是元素周期表第三周期ⅢA族的元素。元素符号Al，原子序数13，原子量26.98154。主要同位素为^{27}Al（稳定的），丰度接近100%。铝原子的电子构型为$1s^22s^22p^63s^23p^1$。原子半径0.143nm，离子半径0.057nm。

铝是自然界中分布最广的金属元素。地壳中铝的含量约为8%（重量），仅次于氧和硅。铝通常以化合状态存在。据报道，地球上的某些石英矿脉中以及月球土壤中[1]含有少量自然铝。已知的含铝矿物有250多种，其中最常见的是铝硅酸盐类。

金属铝最初是用化学法制取的。1825年丹麦化学家H.C.Örsted和1827年德国Wöhler F.分别用钾汞齐和钾还原无水氯化铝，都得到少量金属粉末。1854年F.Wöhler还用氯化铝气体通过熔融钾的表面，得到了金属铝珠，每颗重约10～15mg，因而能够初步测定铝的密度，并认识到铝的熔点不高，且具有延展性。后来，法国S.C. Deville用钠代替钾还原熔融的氯化钠-氯化铝络盐，也制取金属铝。1854年他在法国巴黎附近建立了一座小型炼铝厂。钠和钾同为一价碱金属，但钠的原子量比钾小，且钠的价格低，故用钠较为经济。1865年俄国Н. Н. Бекетов提议用镁来置换冰晶石中的铝，这一方案被德国Gmelingen Aluminium und Magnesium Fabrik采用。由于电解法兴起，化学法便渐渐被淘汰。在整个化学法炼铝阶段中（1854～1895年），大约总共生产了200t铝。

电解法炼铝起源于1854年。当时德国R. W. Bunsen和法国S. C. Deville分别电解氯化钠-氯化铝络盐，得到金属铝。

1883年美国S. Bradley申请了电解熔融冰晶石的专利。1886年美国的C. M. Hall和法国的L. T. Héroult同时发明了冰晶石-氧化铝融盐电解法并申请到专利。此法便是一百年来全世界炼铝工业上采用的唯一方法，统称为霍尔-埃鲁法。

中国的炼铝试验工作起始自1934年天津的黄海化学工业社，用800A预焙阳极电解槽炼出金属铝。抚顺铝厂开始兴建于1937年，电解槽为自焙阳极式，电流强度为24000A，最高年产铝量达到8000t。台湾省高雄铝厂亦兴建于1937年。从南洋Bintan岛运来三水铝土矿，在厂内用拜耳法生产氧化铝，用24000A和30000A自焙阳极电解槽生产铝，最高年产铝量达到10kt。新中国成立后，中国铝工业得到迅速的发展[2]。

2. 性 质

2.1. 物理性质

铝是一种轻金属，具有银白色的金属光泽。主要特性是轻，相对密度只有钢铁的1/3，某些合金的机械强度甚至超过结构钢。因此，铝合金具有很大的强度-重量比。

铝在低温下的强度特性引人注目，它的强度随温度降低而增大。即使温度降低到－198℃，铝并不变脆。

在表1中列出纯铝在室温下的机械性能。存在少量杂质时，铝的抗拉强度和硬度增大。

表1 纯铝在室温下的机械性能

纯度，%	抗拉强度 MPa	延伸率，%（试样50mm）
99.99	45	50
99.8	60	45
99.6	70	43

铝是一种优良的导电材料。铝的导电能力虽然只有铜的60～70%，但是按重量计算，铝能够更好地导电。以传导等量电流而论，铝的导电截面积大约是铜的1.6倍，然而铝的重量只有铜的50%。换言之，铝可节省用量。况且铝的价格远低于铜。故用铝代铜做导电材料可以节省投资费用。

铝具有良好的导热性能。铝的热导率大约是不锈钢的10倍。因此铝是制造机器活塞、热交换器、冷却翅板、饭锅和电熨斗的理想材料。铝还具有良好的光和热的反射能力，所以铝用来制造反光镜，又可作绝热材料。铝没有磁性它不会产生附加的磁场，在精密仪器中不会起干扰作用。

铝易于加工，可压成薄板或铝箔，或拉成铝线，挤压成各种异形的材料。可用一般的方法切割、钻孔和焊接铝。

铝的主要物理性质列在表2中。

表2 纯铝的主要物理性质[3]

性 质	纯 铝（99.5 ～ 99.8%）
熔点，K	933.5
沸点，K	2767
熔化热焓，J/g	397
蒸发热焓，J/g	1.08×10^{-4}
比热容，J/（g·K）	0.90
密度（固），kg/m³	
按点阵空间计算值	2699
多晶材料	2697～2699
密度（液），kg/m³	
973K	2357
1173K	2304
热中子截面积，cm²	$(2.32\pm0.03)\times10^{-25}$
晶格常数（298K），m	4.0496×10^{-10}
热膨胀率（293K），K⁻¹	23×10^{-6}
热导率（298K），W/（cm·K）	2.37
电阻率（273K），μΩ·cm	2.50
表面张力（熔点时），N/cm	8.68×10^{-3}
粘度（熔点时），Pa·s	0.0012

铝的电阻率，在温度50K以下时，低于高纯度的铜和银。铝在1.2K以下成为超导体。在100K以下，铝的电阻率对其纯度很敏感。利用这种特性，可从室温下电阻率（ρ_{293}）对液氦沸点时电阻率（$\rho_{4.2}$）的比值，即残余电阻率比值

$$RRR=\frac{\rho_{298}}{\rho_{4.2}}$$

来测定铝的纯度。对于99.999%铝，电阻率比值可达到3×10^4以上。铝的电阻率[3]随温度变化曲线绘示在图1上。

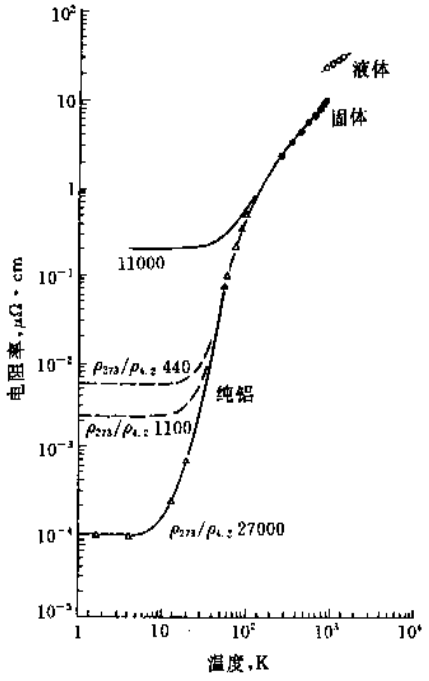


图1　铝的电阻率

铝的物理和化学性质与其纯度有关。铝愈纯，则其导电性和导热性愈好，化学性能愈加稳定。

2.2.　化学性质

2.2.1.　氧　化

虽然铝是一种非常活泼的常用金属，它在一般的氧化环境中却是很稳定的。这是因为暴露在氧气、水和其他氧化剂的新鲜铝表面上生成一薄层连续的氧化铝膜，它具有很大的稳定性。此层氧化铝的分子体积大约是氧化反应中所消耗的铝的体积1.3倍。所以此层氧化膜是处于压应力之下，一旦局部受到损伤，立即能够弥补。在干燥的氧气中，此层表面膜的厚度达到极限值，它与温度有关。在室温下，其厚度为2.5～3.0nm。在室温以及100%相对湿度时，所生成的氧化铝膜大约是在干燥氧气中的两倍。在潮湿的环境中，通常生成两层氧化铝膜；紧贴在金属表面上的连续膜，在固-气界面上转化为氢氧化合膜。在较高的温度下以及在铝合金（特别是那些含镁和铜的铝合金）的表面上，生成结构上更加复杂的氧化膜。

可用阳极氧化的方法在铝材或铝器皿表面上涂覆色彩鲜艳的氧化膜，使其美观又经久耐用。

铝的标准电极电位（25℃）为1.662V，电化学当量0.33556g/（A·h）。

2.2.2.　与酸碱溶液的反应

纯度为99.95%以上的大片铝，可以抵御大多数酸类的腐蚀，但是可溶于王水中。因此，铝用来贮存硝酸、浓硫酸、有机酸以及多种其他试剂。但是，铝的氧化膜可溶于碱液中，进行激烈的腐蚀反应，生成可溶性的碱金属铝酸盐和氢气：

$$2Al+2OH^-+6H_2O\longrightarrow2[Al(OH)_4]^-+3H_2(g)$$

铝是两性的。它又能与矿物酸起反应，生成可溶性盐并放出氢气：

$$2Al+6H_3O^++6H_2O=2[Al(H_2O)_6]^{3+}+3H_2(g)$$

熔融的铝与水发生爆炸性的反应。所以熔融的铝不能与潮湿的容器和工具接触。

铝能溶解氢。在1000℃时，100g工业原铝中大约溶解0.2～0.4cm^3H_2。铝中氢的饱和溶解度列在表3中。

表3　铝中氢的饱和溶解度

温　度，℃	溶　解　度 $cm^3H_2/100gAl$①②	
850	2.18	1.66
800	1.68	1.23
700	0.91	0.63
660（液体）	0.69	0.46
660（固体）	0.04	0.05
600	0.025	0.03
500	0.01	0.01
400	0.004	0.003

① 氢气压力为101.3kPa时，100gAl溶解氢气（20℃，101.3kPa）的体积；

② 第一列来自文献［3a］，第二列来自文献［3b］。

2.2.3.　铝热还原金属

在空气中加热铝粉，铝即燃烧，并产生眩目的亮光，生成氧化铝，每摩尔Al_2O_3的生成热为1075kJ，因此可用铝来还原多种金属氧化物。这一类的反应过程称为铝

热还原，在铝热还原反应中生成所需的金属和氧化铝。因此在冶金工业上可用铝还原高熔点金属（如铬、钨）、碱金属和碱土金属（如锂、钙、锶、钡）。

2.2.4. 与碳、硫、氮的反应

铝和碳在高温800℃以上时，反应生成Al_4S_3。在冰晶石溶液存在时，可催化此反应。碳化铝呈黄色，遇水则分解，生成氢氧化铝和甲烷气体：

$$Al_4C_3+12H_2O=4Al(OH)_3+3CH_4(g)$$

铝和硫在温度1000℃以上时，反应生成Al_2S_3。其熔点为1100℃。硫化铝遇水分解，生成$Al(OH)_3$和H_2S气体。也可从熔融的Al_2S_3中电解出铝。

铝和氮在高温下起反应，生成氮化铝。氮化铝在180℃升华，因此，仅能在加压的条件下，测得其熔点（192.6℃）。气态氯化铝在其升华点附近为双聚分子Al_2Cl_6，但到800℃时全部分解成单分子$AlCl_3$。氯化铝吸水性很强，易于水解。在水解时生成$Al(OH)_3$和HCl：

$$AlCl_3+3H_2O=Al(OH)_3+3HCl$$

生成的HCl溶解在空气中的水蒸气内，呈发烟现象。氯化铝也是一种炼铝的原料，工业上用无水氯化铝，它是由氧化铝和碳在高温下（700～800℃）与氯气起反应而制取：

$$Al_2O_3\ (s)+1.5C\ (s)+3Cl_2\ (g)\xrightarrow{700\sim800℃}2AlCl_3\ (g)+1.5CO_2\ (g)$$

反应生成的Al_2Cl_6气体经冷凝后得到固态的无水氯化铝。在化学工业上，氯化铝有多种重要用途。

2.2.5. 生成低价铝化合物的反应

铝在高温下与铝的三价化合物，特别是卤化物起反应，生成低价铝化合物，例如AlF、AlCl等。这是因为铝原子3p轨道上的一个电子离核心较远，跟核心的结合力较弱，一级电离势值较小，故容易失去，生成一价铝化合物。一价铝化合物在高温下稳定，但在较低温度下发生歧化反应，重新生成三价铝化合物和铝：

$$AlX_3\ (g)+2Al\ (l)\underset{低温}{\overset{高温}{\rightleftharpoons}}3AlX\ (g)$$

例如，铝(L)同$AlCl_3$(g)的反应在1200℃下进行。生成的气态AlCl在温度800℃下歧解出$AlCl_3$(g)和Al(L)：

$$AlCl_3\ (g)+2Al\ (l)\underset{800℃}{\overset{1200℃}{\rightleftharpoons}}3AlCl\ (g)$$

利用此反应原理可从不纯的铝中提取纯铝。

铝原子的逐级电离势值见表4。

表4　铝原子的电离势值

生成的离子	失去的电子	电离势 kJ/mol
Al^{1+}	$3p$	574.8
Al^{2+}	$3p$，$3s^1$	1802.8
Al^{3+}	$3p$，$3s^1$，$3s^2$	2730.2

3. 提　取

3.1. 现代铝工业的主要生产环节

从铝矿到铝制品经过复杂的生产过程，现代铝工业包括三个主要生产环节：(1)从铝矿提取纯氧化铝；(2)用熔盐电解法从氧化铝制取纯铝；(3)铝加工。此外，由于炼铝需要冰晶石、氟化铝等氟化物作电解质以及碳阳极和碳阴极，所以还需要两个重要的生产辅助环节；(4)熔剂氟化盐生产；(5)铝用碳素电极生产。

现代铝工业的简明流程图见图2。

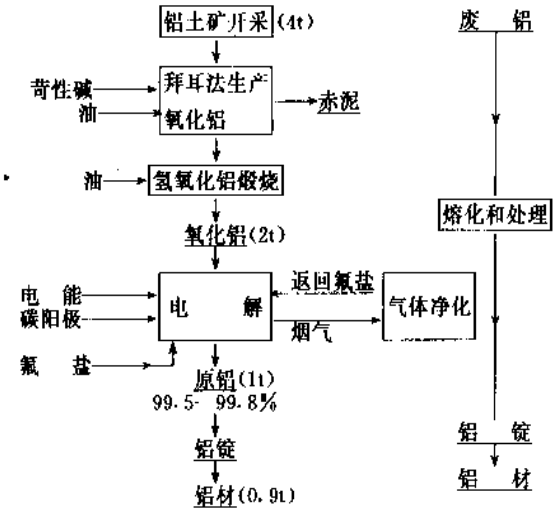


图2　现代铝工业简明流程图

3.2. 铝　矿

自然界中主要的含铝矿物及其化学组成列于表5中。

表5　主要含铝矿物及其化学组成

矿物名称	化　学　式	Al_2O_3，%	Al，%
刚　玉	Al_2O_3	100	52.9
三水铝石	$\gamma\text{-}Al_2O_3\cdot3H_2O$	65.4	36.6
一水软铝石	$\gamma\text{-}Al_2O_3\cdot H_2O$	85	45
一水硬铝石	$\alpha\text{-}Al_2O_3\cdot H_2O$	85	45
高岭土	$Al_2O_3\cdot2SiO_2\cdot2H_2O$	39.5	20.9
红柱石	$Al_2O_3\cdot SiO_2$	63.2	33.3
硅线石	$Al_2O_3\cdot SiO_2$	63.2	33.3

续表

矿物名称	化 学 式	Al_2O_3,%	Al,%
正长石	$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$	18.4	9.7
钙长石	$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	36.7	19.4
明矾石	$K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 4Al(OH)_3$	37	19.7
霞 石	$(Na, K)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	33.2	17.6

铝工业上最通用的铝矿是铝土矿，它的主要组成是氧化铝水合物。已知，氧化铝水合物有三种矿物：γ型三水铝石，γ型一水软铝石和α型一水硬铝石，它们的物理和化学性质差异甚大。因此铝土矿按照其中氧化铝水合物的矿物形态不同而分为三水铝石型、一水软铝石型、一水硬铝石型和混合型四种。全世界已经查明的铝土矿工业储量约为28Gt，加上远景储量共约30Gt。储量丰富和开采量较大的国家有几内亚、澳大利亚、巴西、牙买加、印度等国。优质铝土矿多属于高铁低硅的三水铝石型，适于用拜耳法生产氧化铝。

中国已探明的铝土矿主要分布于山西、河南、贵州、广西、山东各省。大多是低铁高铝的一水硬铝石型，其中主要杂质是高岭石中的SiO_2，还有少量的Fe_2O_3、TiO_2等。中国还有丰富的明矾石矿。浙江和安徽两省的钾明矾石矿是生产氧化铝和钾肥的重要资源。此外，在云南等地有较大的霞石矿。高岭土分布其广，储量亦极其丰富，可用酸法来生产氧化铝，它是一种后备炼铝资源。

和各种常用的有色金属矿相比，铝矿中的金属含量高得多，一般含有25～30%铝，而铝矿的资源又很丰富，因此，中国铝工业的发展具备有利的条件。

3.3. 从铝矿提取氧化铝

现代铝工业以氧化铝为炼铝原料。从矿石提取氧化铝有多种方法，例如：拜耳法、碱石灰烧结法、拜耳-烧结联合法等。拜耳法一直是生产氧化铝的主要方法，其产量占全世界氧化铝总产量的95%左右。70年代以来，对酸法的研究已有较大进展，但尚未在工业上应用，主要是经济问题。

3.3.1. 拜耳法

是奥地利化学家K. J. Bayer于1887年发明。其原理是用苛性钠(NaOH)溶液加强溶解铝土矿中的Al_2O_3，得到铝酸钠溶液。溶液与残渣(赤泥)分离后，降低温度，加入$Al(OH)_3$颗粒作晶种，经长时间搅拌后，铝酸钠即分解，析出氢氧化铝，洗净。然后氢氧化铝在温度1100～1200℃下煅烧，得到产品氧化铝。分解析出氢氧化铝后的剩余溶液称为母液，它在蒸发浓缩后循环使用。

拜耳法的生产流程见图3[4]。

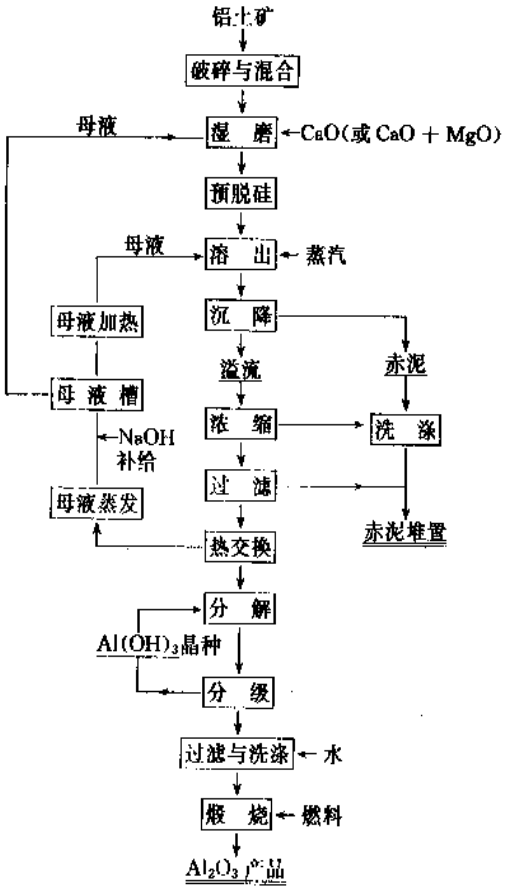


图3 拜耳法生产流程图

铝土矿用锤式破碎机破碎到25mm以下。混合均匀后储存。然后在湿式磨矿机中与废液(循环NaOH液)混合并磨细，得到原矿浆。为了提高氧化铝的溶出率，以及易于分离杂质起见，在磨矿机内添加石灰(CaO)，或者石灰和氧化镁(MgO)。原矿浆随后进入贮槽内，进行搅拌。在那里停留20～30h后生成不溶性的铝硅酸钠(这一步骤称为预脱硅)。矿浆然后进入高温溶出器(压煮器或管式反应器)，铝矿中的氧化铝以铝酸钠的形式溶解出来：

$$Al(OH)_3 + NaOH = NaAlO_2 + 2H_2O \quad (1)$$

$$AlO(OH) + NaOH = NaAlO_2 + H_2O \quad (2)$$

通常，三水铝土矿要在溶出器中处理30min，溶液浓度为120～135g Na_2O/L，温度约为140℃。一水铝土矿则需要较高的苛性碱浓度，200～300g Na_2O/L；较长的溶出时间4h；以及较高的温度200～300℃，才能达到充分溶解。溶出器用蒸汽加热，使压力达到3.5MPa。在溶出过程中同时发生脱硅作用。在溶出终了时，降低压力和温度。当温度低于～105℃时，$NaAlO_2$溶液以及不溶性的赤泥颗粒，一起进入沉降槽内。这是一种带有圆锥形底的缓慢搅拌的贮槽。粗砂状的赤泥沉降在槽底，连续地从槽底排出，经洗涤后送入赤泥堆置场。溢流则进入浓缩机，在那

里添加淀粉和其他絮凝剂，以分离细微的泥浆状颗粒。从浓缩机出来的澄清液通过过滤器，冷却到47～62℃，进入分解槽。晶种 $Al(OH)_3$ 随同加入分解槽内。晶种加入量大约是溶液中所含 $Al(OH)_3$ 的四倍。在分解槽内进行搅拌，在晶种 $Al(OH)_3$ 的表面上发生反应，它使 $Al(OH)_3$ 晶体生成：

$$NaAlO_2+2H_2O=Al(OH)_3+NaOH$$

$Al(OH)_3$ 沉淀出来是很慢的，一般需要20～80h。$Al(OH)_3$ 泥浆随同母液通过三段分级。从第一分级机中出来的粗粒 $Al(OH)_3$ 过滤和洗涤后，送去煅烧，得到产品氧化铝：

$$2Al(OH)_3 \xrightarrow{1100\sim1200℃} Al_2O_3+3H_2O$$

旧式工厂采用回转窑来煅烧氧化铝，新建厂改用流态化床。从第二段和第三段分级机中出来的 $Al(OH)_3$，就用作晶种加入上述的分解槽内，以加速 $Al(OH)_3$ 的结晶[4]。

拜耳法的优点主要是流程较简单，投资省和能耗较低，低者，每吨氧化铝的能耗仅 19.6×10^6kJ，碱耗一般为100kg左右。

拜耳法生产氧化铝的经济效果决定于铝土矿的质量，主要是矿石中的 SiO_2 含量。它通常以矿石的铝硅比，即矿石中的 Al_2O_3 与 SiO_2 含量的重量比来表示。因为在拜耳法的溶出过程中 SiO_2 转变成方钠石型的水合硅铝酸钠（$Na_2O\cdot Al_2O_3\cdot 1.7SiO_2\cdot nH_2O$），随同赤泥排出。矿石中每1kg SiO_2 大约要造成1kg Al_2O_3 和0.8kg NaOH的损失。铝土矿的铝硅比（铝土矿中的 Al_2O_3 与 SiO_2 的重量比）越低，拜耳法的经济效果越差。直到70年代后期，拜耳法所处理的铝土矿的铝硅比均大于7～8。在一般情况下，用于拜耳法的铝土矿，它的 SiO_2 含量不超过7%（重量）。

3.3.2. 碱石灰烧结法

适用于处理高硅含量的铝土矿。在此法中，铝土矿、碳酸钠和石灰按一定比例混合配料，在回转窑中烧结成由铝酸钠（$Na_2O\cdot Al_2O_3$）、铁酸钠（$Na_2O\cdot Fe_2O_3$）、硅酸钙（$2CaO\cdot SiO_2$）和钛酸钙组成的熟料。然后用稀溶液溶出熟料中的铝酸钠。所得的铝酸钠溶液，经过脱硅过程，SiO_2 形成水合铝硅酸钠或水化石榴石 $3CaO\cdot Al_2O_3\cdot xSiO_2\cdot(6-2x)H_2O$ 沉淀，而使溶液提纯。把 CO_2 气体通入铝酸钠溶液中，并加入晶种搅拌，得到 $Al(OH)_3$ 沉淀和母液。所得 $Al(OH)_3$ 经煅烧后成为产品氧化铝。

熟料溶出的主要反应是：

$$Na_2O\cdot Al_2O_3+4H_2O=2NaAl(OH)_4$$
$$Na_2O\cdot Al_2O_3+2H_2O=Al_2O_3\cdot H_2O\downarrow+2NaOH$$

分解反应中，通入的 CO_2 气体与溶液中的NaOH结合，于是 $NaAl(OH)_4$ 分解出 $Al(OH)_3$：

$$2NaOH+CO_2=Na_2CO_3+H_2O$$
$$NaAl(OH)_4=Al(OH)_3+NaOH$$

中国碱石灰烧结法生产氧化铝的主要技术成就是：在熟料烧成中采用低碱配方，在熟料溶出工艺中采用二段磨料和低分子比溶液，以抑制溶出时的副反应损失，使熟料中 Na_2O 和 Al_2O_3 的溶出率分别达到94～96%和92～94%。Al_2O_3 的总回收率约90%，每吨氧化铝的 Na_2CO_3 消耗量约95kg。碱石灰烧结法可以处理拜耳法不能经济地利用的低品位矿石，其铝硅比可低至3.5。

碱石灰烧结法的常用流程见图4。

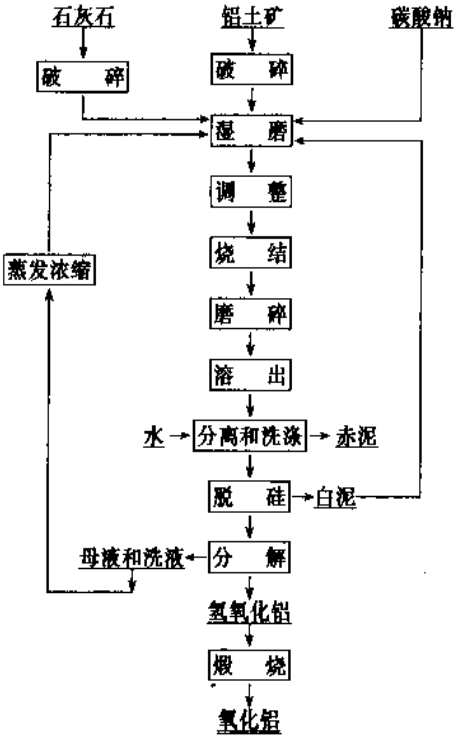


图4 碱石灰烧结法的简要流程图

3.3.3. 拜耳-烧结联合法

联合法有多种形式，可分为串联法、并联法和混联法三种。三者均以拜耳法为主，以烧结法为辅。联合法可利用品位稍低的铝土矿，而取得较好的经济效益。

(1) 串联法是先用拜耳法处理铝土矿，生产氧化铝，副产物赤泥则用烧结法来处理。

(2) 并联法是拜耳法与烧结法平行作业，分别处理铝土矿，但烧结法的氧化铝生产能力只占总量的10～15%。主要是利用烧结法来转化产生NaOH，以补充拜耳

表6 工业氧化铝的化学组成和物理性质

	砂型氧化铝①	砂型氧化铝②	中间型氧化铝	粉型氧化铝
化学组成				
Na_2O,%	0.55	0.30	0.30	0.35
SiO_2,%	0.02	0.018	0.04	0.014
Fe_2O_3,%	0.02	0.015	0.03	0.011
TiO_2,%	0.004	0.002	0.002	0.005
CaO,%	0.04	0.02	0.03	0.02
物理性能				
灼减,%	0.6	0.6	0.5	0.01
比表面积，m^2/g	>35	50	40	5
密度，g/cm^3	3.6	3.5	3.6	3.6
容重，g/cm^3	1.10	0.95	1.10	1.10
安息角,°	32	32	36	45
α-Al_2O_3,%	40	<30	50	82

① 美国铝业公司生产。

② 澳大利亚格拉斯通厂生产。

法流程中NaOH的消耗。

(3) 混联法是前两种联合法的综合。在此法中，烧结法除了处理拜耳法的赤泥之外，还处理一部分低品位铝矿，生产氧化铝。

中国根据本国的铝矿资源特点，于60年代初建立了世界第一座拜耳烧结混联法氧化铝厂，并陆续建设了多座使用该法的氧化铝厂，处理一水硬铝石型铝土矿，最好的指标是氧化铝总回收率达到92.2%，每吨氧化铝的碱耗按Na_2CO_3计减少到69kg。

3.3.4. 炼铝用的氧化铝

氧化铝是电解法炼铝的原料。氧化铝是一种白色的粉末，熔点2050℃，真密度为3.6g/cm³，容积密度1g/cm³。铝电解的要求，首先是氧化铝的纯度，其次是物理性能。

在化学纯度方面，要求氧化铝中杂质和水分含量低。因为氧化铝中那些电位正于铝元素的氧化物，如SiO_2和Fe_2O_3，在电解过程中会被铝还原，从而降低产品铝的品位；而那些电位负于铝的元素的氧化物，如Na_2O和CaO，会分解冰晶石，使电解质成分改变并增加氟盐消耗量：

$$3Na_2O+2Na_3AlF_6 \longrightarrow Al_2O_3+12NaF$$

$$3CaO+2Na_3AlF_6 \longrightarrow Al_2O_3+3CaF_2+6NaF$$

氧化铝的水分，同时会分解冰晶石，还会参与电解反应、生成H_2气和O_2气。H_2气溶解在铝液中，使铸造出来的物件容易断裂，而O_2气增加阳极碳的消耗。其他杂质，如P_2O_5、TiO_2、V_2O_5、Cr_2O_3等都使电流效率降低。

工业氧化铝的物理性能，对于保证电解过程顺利进行有密切关系。通常要求它能够较多较快地溶解在电解质里，在加料时飞扬损失量少，并且能够严密地覆盖在碳阳极和电解液表面上，以防止碳阳极在空气中氧化，同时起良好的保温作用。这些物理性能取决于氧化铝的晶型，粒度和几何形状。

根据结构和物理特性不同，氧化铝可分为砂型、粉型和中间型三种。安息角大小是其主要区分点。这种区别与氧化铝的制造方法特别是煅烧温度相关。

砂型氧化铝的颗粒呈球状，较粗大，平均粒度约为40～50μm，安息角约为30°。其中α-Al_2O_3含量在25%以下。粉型氧化铝的颗粒呈片状或羽毛状，较细，平均粒度约为20～30μm，安息角约为45°，其中α-Al_2O_3含量超过80%。中间型氧化铝的特性介于砂型和粉型之间。氧化铝的化学组成和物理性能详见表6。

3.4. 炼铝用的熔剂——冰晶石和其他氟盐的生产

炼铝用的熔剂主要是冰晶石和氟化铝。此外，为了改善铝电解的生产指标，还采用了几种添加剂，大多是氟化物，如氟化钙、氟化镁等。1990年全世界炼铝用氟盐产量约为850kt。

3.4.1. 冰晶石 (Na_3AlF_6)

它是一种天然矿物，产于北美洲的格陵兰岛(Greenland)，天然冰晶石为无色或雪白色，密度2.95g/cm³，硬

度2.5，属于单斜晶系。早先曾应用于炼铝工业，后因储量有限，故改用合成冰晶石。冰晶石的溶点1010℃，它能够溶解氧化铝，构成冰晶石-氧化铝溶液，这种电解质基本上满足铝电解的要求。

首先，冰晶石的化学组成中不含有电位顺序比铝更正电性的金属杂质，因而可以保证产品铝的质量。其次，冰晶石能够较好地溶解氧化铝，而且所构成的冰晶石-氧化铝熔液有良好的导电性，其熔点低于纯冰晶石，可在950～970℃之间进行电解。第三，在此电解温度下，冰晶石-氧化铝熔液的密度比铝液的密度小10%，因此，电解出来的铝沉在电解液的下面，这样就能够减少铝的氧化损失，而且可以简化电解槽的结构。第四，此种电解质基本上不吸水，蒸气压低，保证电解过程的稳定性。

合成冰晶石用天然萤石的浮选精矿作原料，一般采用酸法生产，有两道工序：

（1）制酸　用萤石精矿（CaF_2>95%）和浓硫酸（H_2SO_4 90～92.5%）制备氟化氢气体，用水吸收后得粗氟酸。然后加Na_2CO_3以脱除其中的H_2SiF_6，得精氟酸。副产物硫酸钙（$CaSO_4$）可用于水泥制造工业，硅氟酸钠（Na_2SiF_6）用于轻工业搪瓷生产，或制造氟化钠（NaF），或用作杀虫剂和木材防腐剂。在制酸过程中主要化学反应是：

生成氟化氢

$$CaF_2+H_2SO_4 = 2HF\uparrow+CaSO_4$$

生成四氟化硅

$$SiO_2+4HF = SiF_4\uparrow+2H_2O$$

生成硅氟酸

$$SiF_4+2HF = H_2SiF_6$$

生成硅氟酸钠

$$H_2SiF_6+Na_2CO_3 = Na_2SiF_6\downarrow+H_2O+CO_2\uparrow$$

（2）制盐　用精氟酸与氢氧化铝作用，生成H_3AlF_6，然后用碳酸钠中和之，得冰晶石泥浆。所起的反应是：

$$6HF+Al(OH)_3 = H_3AlF_6+3H_2O$$

$$2H_3AlF_6+3Na_2CO_3 = 2Na_3AlF_6\downarrow+3CO_2\uparrow+3H_2O$$

过滤后所得的冰晶石软膏，在回转窑内干燥，温度为130～140℃，得产品冰晶石。这种冰晶石实际上是正冰晶石（Na_3AlF_6）与亚冰晶石（$Na_5Al_3F_{14}$）的混合物，其NaF/AlF_3摩尔比为2左右，属于酸性。它是白色粉末，略粘手，微溶于水。

3.4.2. 磷肥副产冰晶石

氟是冰晶石的重要组成。氟的来源除了萤石之外，还有磷酸盐矿。磷酸盐矿是生产磷肥的原料，其副产物H_2SiF_6可用来制造冰晶石、氟化钠和氟化铝。这种冰晶石中含有少量的磷（0.01～0.05%P_2O_5），称为磷肥副产冰晶石。

现在全世界磷酸盐矿石的蕴藏量约有600Gt，其中氟含量约为2.4Gt。每100Mt矿石可提供4000kt氟。这是炼铝工业的一种宝贵原料。在发展磷肥工业的同时，宜综合利用矿石中的氟，以为炼铝工业提供宝贵的熔剂[5]。

磷酸盐矿石的含氟量一般是3～4%。制造磷肥时，生成H_2F_2和SiF_4气体。H_2F_2和SiF_4都有毒，不能随意排放。所以先用水洗涤，收回氟氢酸和H_2SiF_6。过滤后的净液用来制造冰晶石和氟化铝。其反应步骤如下：

含氟磷矿＋硫酸→普通过磷酸钙＋$H_2F_2\uparrow$

$$2H_2F_2+SiO_2\text{（矿石中的）} = SiF_4\uparrow+2H_2O$$

$$3SiF_4+(n+2)H_2O = 2H_2SiF_6+SiO_2\cdot nH_2O\downarrow$$

$$H_2SiF_6+3Na_2CO_3 = 6NaF+SiO_2\downarrow+H_2O+3CO_2\uparrow$$

$$H_2SiF_6+2Al(OH)_3 = 2AlF_3+SiO_2\downarrow+4H_2O$$

$$3NaF+AlF_3 = 3NaF\cdot AlF_3\text{（冰晶石）}$$

磷肥副产冰晶石中往往含有少量磷。经实验室研究和工业性试验证明，当P_2O_5含量低于0.05%时，此种冰晶石对于铝电解过程并无不良影响，产品铝的质量符合电工用铝的要求，故适用于炼铝。

在磷肥生产中回收利用氟，一方面可解决烟害问题，又可为炼铝工业提供熔剂氟盐。

3.4.3. 氟化铝（AlF_3）

氟化铝也是一种炼铝用的熔剂，与冰晶石配伍，用来调整电解质的酸度。工业电解质中通常含有15%的过量氟化铝，工业氟化铝是一种白色的粉末，不粘手。它在常压下加热时不熔化，但在高温下升华，1200℃时蒸气压达到1atm（101325Pa）。

生产氟化铝有两种方法即湿法与干法。

（1）湿法　其生产流程同制造冰晶石的酸法。氟化铝是由精氟酸与氢氧化铝泥浆起反应而制取：

$$Al(OH)_3+3HF = AlF_3\cdot 3H_2O\downarrow$$

$AlF_3\cdot 3H_2O$在500～550℃下完全脱水，但会发生部分的水解作用。所以工业上一般是在较低的温度下（350～400℃）脱水，制取含有半个结晶水的氟化铝$AlF_3\cdot\frac{1}{2}H_2O$。

（2）干法　在循环流化床中合成氟化铝。所用原料为氢氧化铝。在400℃以下脱水得无水氧化铝，然后在温度400～600℃下同氟化氢气体反应，生成无水氟化铝。其化学反应式为：

$$2Al(OH)_3 = Al_2O_3+3H_2O \quad t<400℃ \quad \text{吸热}$$

$$Al_2O_3+6HF = 2AlF_3+3H_2O \quad t=400\sim600℃ \quad \text{放热}$$

在表7和表8中分别列出中国产冰晶石与氟化铝的技术规范。

表7 中国产冰晶石的质量标准①，%

等级	F	Al	Na	$SiO_2+Fe_2O_3$	SO_4^{2-}	P_2O_5	H_2O
	不小于		不大于				
特级	53	13	31	0.25	0.8	0.02	0.5
一级	53	13	31	0.40	1.2	0.05	0.8
二级	53	13	31	0.50	1.5	0.05	1.2

① 本标准适用于酸法制得的冰晶石。

表8 中国产氟化铝的质量标准①，%

等级	F	Al	Na	$SiO_2+Fe_2O_3$	SO_4^{2-}	P_2O_5	H_2O
	不小于		不大于				
一级	61	30	4	0.40	1.2	0.05	7.0
二级	60	30	5	0.50	1.5	0.05	7.5

① 本标准适用于由氢氟酸与氢氧化铝作用制得的氟化铝。

3.4.4. 氟化镁

中国有丰富的菱镁矿，质地优良，可用以生产铝电解质的添加剂氟化镁，这是用精氟酸与菱镁矿在加热的条件下制得：

$$MgCO_3(s)+2HF(l)=\!=MgF_2(s)+CO_2(g)\uparrow+H_2O$$

产品氟化镁中含有 MgF_2 约95%。

3.5. 铝用碳素电极

3.5.1. 原料——石油焦和沥青焦

在铝电解过程中，高温的和具有很大侵蚀性的冰晶石熔液直接同阳极和阴极接触。在各种材料当中能够抵御这种侵蚀性并且良好地导电而又价格低廉的唯有碳素。因此，铝工业历来普遍采用碳阳极和碳阴极。碳阳极在电解过程中参与电化学反应而连续消耗。为保证产品铝的质量，故选用优质的低灰分焦种［灰分低于0.3%（重量）］（表9）作为制造碳阳极的原料。在电解过程中碳阴极消耗甚少，但要有较好的机械强度，故选用无烟煤作骨料碳。

表9 中国产石油焦和沥青焦的分析结果

焦种	灰分 %	挥发分 %	硫分 %	1300℃煅后密度 g/cm³
延迟焦（Ⅰ）	0.2	10.0	1.5	2.08
延迟焦（Ⅱ）	0.3	10.2	1.0	2.08
延迟焦（Ⅲ）	0.4	12.0	0.4	2.08
沥青焦	<0.5	≤1.0	<0.5	2.09

3.5.2. 粘结剂——煤沥青

煤沥青是制造电极的粘结剂。它在电极制造过程中粘结固体碳粒骨料，组成具有一定塑性的碳糊，并且在碳糊的焦化过程中，焦结固体碳粒，使电极具有足够的机械强度。依其软化点不同，沥青分三种（按水银法测定）：

软沥青　软化点48～51℃

硬沥青　软化点80℃以上

中硬沥青　软化点介乎二者之间，为65～75℃。

沥青的组成视品种而异。按照沥青在甲苯和喹啉中溶解情况看来，不同品种沥青中的α树脂、β树脂和γ树脂的数量各异。其中α树脂和β树脂是甲苯中的不溶物，γ树脂是可溶物。在不溶物当中，β树脂是保证沥青粘结性能的重要组分。具有良好粘结性能的沥青，其β树脂含量超过20%，而且β树脂中固定碳量超过90%。

按照沥青在高温下干馏的产物来看，不同品种的沥青含有不同数量的固定碳、挥发分和灰分。在隔绝空气的条件下，沥青在800℃干馏3h排出所有挥发分之后，剩余的总碳量称为它的固定碳量。优质沥青含固定碳50～55%，这部分固定碳在阳极糊的焦化过程中沉积在骨料碳之间，使阳极的孔度减少，机械强度和导电度提高。沥青的挥发分含量大约为45～50%。沥青在焦化过程中残留的固定碳量视焦化速度快慢而异。缓慢焦化者，焦化率可显著增大。

沥青中的灰分一般低于0.5%，沥青在配制碳糊之前要预先脱除水分，使之<0.5%H_2O。为此先将沥青熔化，然后静置3～5d。

3.5.3. 碳阳极的制造

碳阳极分为两大类：自焙阳极和预焙阳极。用自焙阳极的电解槽，在槽上就地把阳极糊焙烧成固体阳极，只要定期的添加阳极糊，就能保证阳极连续地使用。所以自焙阳极又称为连续阳极。预焙阳极也由阳极糊制成，但是先在槽外压制成预定的形状，在专用的设备中在1300℃下焙烧成固体阳极，然后装在电解槽上使用。这种阳极在消耗到一定高度时就要从槽上取出，以免阳极上的导电部件熔化。所以这种阳极不能连续使用。

虽然两种碳阳极具有不同特点，但是它们的制造流程基本上相同。现绘示在图5上。碳阴极的制造流程与此相仿，只是所用的原料不同，粒度配方也有差异。

碳糊的种类视电极品种而异。下面是一些典型的例子（表10）。

3.5.4. 碳阳极的性能

对于碳阳极的系统研究结果表明：碳阳极的质量与所产铝的品位、阳极消耗量、电能消耗量、电流效率和环境污染等有着密切的关系。所用油焦的纯度，结构和气孔

表10　各种电极糊的组成[6]

电极品种	骨料碳	粘结剂	粘结剂含量 %	杂质含量 %
阳极				
自焙阳极	油焦+沥青焦	煤沥青	26～28	0.2～0.7
预焙阳极	油焦+沥青焦	煤沥青	13.5～18	0.2～0.7
阴极				
无烟煤碳块	电煅无烟煤+热煅无烟煤+（20～40）%人造石墨	煤沥青	13～17	2～10
半石墨化碳块	油焦+沥青焦	煤沥青	14～18	0.1～0.3
半石墨质碳块（Ⅰ）	人造石墨	煤沥青	14～18	0.2～1.0
半石墨质碳块（Ⅱ）	人造石墨+电煅无烟煤	煤沥青	14～18	0.2～1.0
阴极札固糊				
札固糊（A）	无烟煤	煤沥青+软化剂	12～20	2～10
札固糊（B）	无烟煤+人造石墨	焦油+合成树脂+糖蜜	12～20	2～10

率三者则是决定碳阳极质量的重要因素。

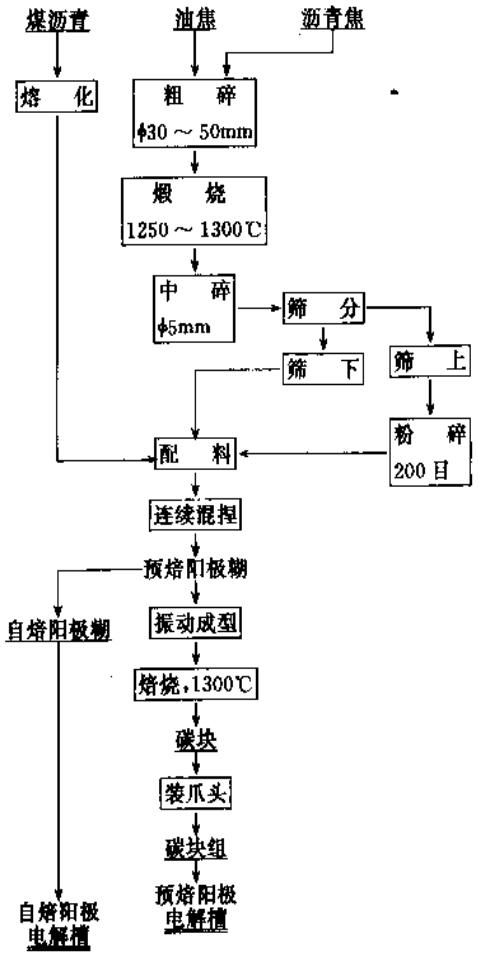


图5　铝用碳阳极的制造流程

油焦中的SiO_2、Fe_2O_3会影响产品铝的质量；V_2O_5和Ni_2O_3会增加碳阳极的消耗量；S会产生SO_2气体使环境受到污染。所以要求这些杂质的含量尽可能低些。

焦炭的晶体组织以其微晶体的高度（L_c）来表征，用X射线衍射仪测定。焦炭的晶粒随其煅烧温度升高而长大：

温度，℃	L_c，nm
800	1～2
1100	2～4
1400	5～8
1700	10～20

随晶体组织长大，焦炭的电导率、热导率提高。

在表11上列出预焙阳极的物理化学性能和杂质含量的典型值和范围值。这是从2000批产品中抽样检测所得的。试样尺寸为φ50mm×H180mm每50块碳块钻取一个芯样供检测。其中，真密度是用密度瓶在二甲苯中测定，试样磨细至粒度<63μm；反应能力是用一段试样在CO_2气流中在960℃下加热7h测得。透气性是按照耐火材料透气性的标准进行测定。

表11　预焙阳极的性能和杂质含量[7]

（振动成型产品）

性能	典型值	范围值
电阻率，μΩ·m	58	50.9～64.9
抗弯强度，10^5 N/m²	115	93.5～137.8
表观密度，kg/dm³	1.525	1.481～1.567
真密度，kg/dm³	2.07	2.040～2.094
反应能力		
残余量，%	80	60.9～89.7
粉尘量，%	7	2.9～16.7
透气性，npm	1.3	0.8～6.2
杂质元素		
Si	0.020	0.001～0.040
Fe	0.050	0.020～0.082
V	0.010	0.004～0.020
S	2.00	0.83～2.53
Ti	0.001	0.001～0.003
Na	0.060	0.007～0.113

表12 阴极碳块的性能[8]

性 能	无烟煤碳块	半石墨化碳块	半石墨质碳块	石墨化碳块
真密度，g/cm³	1.85～1.95	2.05～2.18	2.05～2.15	2.2
表观密度，g/cm³	1.50～1.55	1.55～1.65	1.60～1.70	1.6～1.8
总孔度，%	18～25	15～30	20～25	25
开口孔度，%	15～18		15～20	
电阻率，μΩ·m	30～50	12～18	15～30	8～14
热导率，W/（m·K）	8～15	32	30～45	80～120
抗压强度，MPa	25～30		25～30	15
抗弯强度，MPa	6～10	6～10	10～15	10～15
灰分，%	3～10	≤1.5	0.5～1.0	<0.5

3.5.5. 碳阳极的消耗量

冰晶石-氧化铝熔盐电解的总反应式是

$$Al_2O_3\ (s) + \frac{3}{1+N}C\ (s) =$$

$$2Al\ (l) + \frac{3N}{1+N}CO_2\ (g) + \frac{3\ (1-N)}{1+N}CO\ (g)$$

式中 N 表示 CO_2%（体积），$(1-N)$ 表示 CO%（体积）。当 $N=70\%$，$(1-N)=30\%$时，总反应式将是：

$$Al_2O_3(s)+1.77C(s)=2Al(l)+1.24CO_2(g)+0.53CO(g)$$

在此电解反应中，物料消耗量和产物生成量（以 1000kg Al 为计算基准）理论上应为：

物料消耗量 Al_2O_3 1890kg，C 393kg；

产物生成量 Al 1000kg，CO_2 1010kg，CO 273kg。

在工业铝生产上，生产每 t 铝所需的碳阳极量，自焙阳极电解槽为 530～550kg；预焙阳极槽为 450kg，如考虑预焙阳极更换时的残极在内，则其总消耗量将为 500～550kg。

3.5.6. 碳阴极的性能

各种材质的阴极碳块的物理化学性能列在表 12 中。

在各种性能当中，最主要的是电阻率和开口孔度，前者决定电能消耗量，后者决定使用寿命。灰分高低对于产品铝的品位影响甚小，因碳阴极原则上只磨损而不参与电化学反应。

3.6. 从氧化铝生产纯铝

现代铝工业生产，主要采取冰晶石-氧化铝熔盐电解法。直流电通入电解槽，在碳阴极和碳阳极上发生电化学反应。电解产物，阴极上是液体铝，阳极上是气体 CO_2［约 75～80%（体积）］和 CO［约 25～20%（体积）］。电解质通常由 85%（重量）冰晶石（Na_3AlF_6）+10%（重量）氟化铝（AlF_3）+5%（重量）氧化铝（Al_2O_3）+6%（重量）添加剂组成。电解温度为 950～970℃。电解液的密度约为 2.1g/cm³，铝液密度为 2.3g/cm³，二者因密度差别而上下分层。铝液用真空括包抽出后，经过净化和过滤，浇铸成商品铝锭，其纯度达到 99.5～99.8%。阳极气体中还含有少量有害的氟化物，沥青烟气和二氧化硫。经过净化之后，废气排放入大气，收回的氟化物重新返回电解槽（参见图 2）。

从电解槽中产出的纯铝称为原铝（primary aluminium）。

3.6.1. 铝电解槽

电解槽是炼铝的主体设备。自从 1886 年发明冰晶石-氧化铝融盐电解法以来，铝电解槽的型式和规模在不断地更新和扩大，因之，铝工业的生产能力持续地增大。在铝工业初期，曾采用 4000～8000A 小型预焙阳极电解槽，其每昼夜的铝产量约为 20～40kg，电能消耗率约为 30～40kW·h/kg Al。中间经过自焙阳极电解槽的发展阶段，现在已经出现了 280～300kA 的大型预焙阳极电解槽（成系列生产的），每台槽每昼夜的铝产量达到 2000～2200kg，电能消耗率降低到 13～13.5kW·h/kg Al。但是，这种发展状况是不平衡的。由于各国经济上和技术上的条件不同，现在存在以下四种型式电解槽。

（1）自焙阳极电解槽 a. 侧插棒式；b. 上插棒式。

（2）预焙阳极电解槽 a. 不连续阳极式；b. 连续阳极式

在图 6 上绘示出现代的预焙阳极电解槽简图。

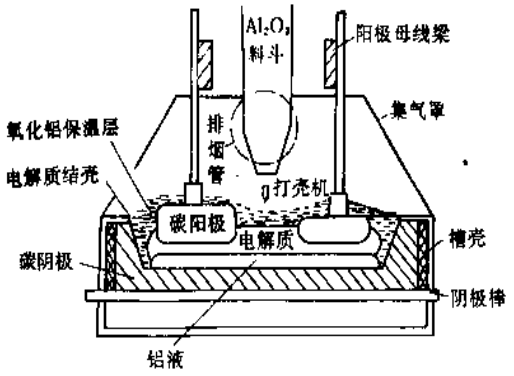


图 6 预焙阳极电解槽

表13　四种型式铝电解槽的比较

	预　焙		自　焙	
	不连续式	连续式	侧插棒式	上插棒式
电流，kA	250	120	50～130	50～150
阳极电流密度，A/cm²	0.7～0.8	0.7	0.7～1.0	0.55～0.7
电耗，kW·h/t	13000～15000	16000	15000～17000	13500～17000
阳极操作	简　单	不复杂	复　杂	很复杂
磁场隆起影响	轻　微	感觉到	感觉到	强烈感觉到
废气捕集效率，%	90～95	无	60～70	40～60
气体净化	不复杂（只有粉尘和废气）	无	复　杂（有焦化产物）	复　杂（有焦化产物）
工时数（每t铝）	6.7	9.2	11.2	9.2

1990年美国4000kt原铝总生产能力中，预焙阳极电解槽占78%，自焙槽占22%。

在表13中列出这四种型式电解槽的比较。

3.6.2. 铝电解质

基本体系是冰晶石-氧化铝二元系（图7）。在此二元系中，冰晶石的熔点为1010℃，加入Al_2O_3之后，熔液的初晶点降低，至10.5%（重量）处，达到共晶点962℃。以后继续增多Al_2O_3，则初晶点陡然上升。二元系最终凝固在962℃。因此，这是一个简单的二元共晶系。

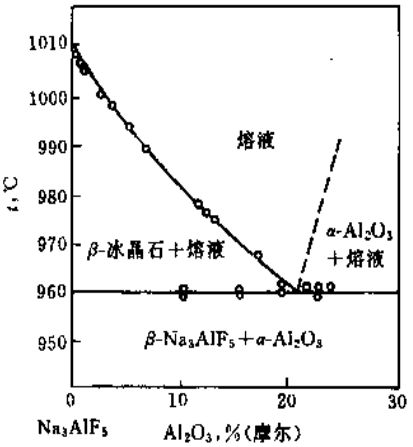


图7　Na_3AlF_6-Al_2O_3二元系相图[9]

现代铝工业为了提高各项生产指标起见，采用了酸性电解质，即在熔融的电解质里添加10～15%的过量氟化铝，使电解质体系改变为冰晶石-氟化铝-氧化铝三元系。在该系中已知有两个二元共晶点961℃（e_1）和690℃（e_2），以及一个三元共晶点（E）684℃，在整个三元系中，它的熔点为最低。在此无变数点上建立下列平衡：

$$L_E \rightleftharpoons Na_5Al_3F_{14}（晶）+AlF_3（晶）+Al_2O_3（晶）$$

E点的位置是在Na_3AlF_6 59.5%（重量）+AlF_3 37.3%（质量）+Al_2O_3 3.2%（重量）处。P点是三元包晶点（723℃），在该点Na_3AlF_6晶体同剩余的液相发生下列包晶反应：

$$L_P+Na_3AlF_6（晶）\rightleftharpoons Na_5Al_3F_{14}（晶）+Al_2O_3（晶）$$

P点的位置是在

Na_3AlF_6 67.3%（重量）+AlF_3 28.3%（重量）+Al_2O_3 4.4%（重量）处。

氟化钙（CaF_2）、氟化镁（MgF_2）、氟化锂（LiF）、氯化钠（NaCl）、氯化钡（$BaCl_2$）等可以降低电解质的初晶点。由于氧化铝中含有0.02～0.04%CaO，它会同冰晶石反应，生成氟化钙，在电解质里积聚起来，达到3%左右。所以在电解槽启动之后，一般不再特意添加氟化钙。氟化镁是一种优良的添加剂，它除了降低电解质初晶点之外，还能帮助炭粒跟电解质分离，从而使槽电阻减小。氟化镁能够提高电流效率，因为它能够减小铝在电解质里的溶解度。在工业电解槽上，需要把凝固的电解质结壳击穿，以便添加氧化铝，氟化镁则能使电解质结壳酥松好打，故被广泛应用。氟化锂是一种价格昂贵的添加剂，它的优点是降低电解质的初晶点并提高其电导率。氟化钠和氯化钡，都具有类似氟化锂的优点，而且价格较低，但有发生水解作用的缺点。

目前铝电解工业上采用的电解质分为三种类型：传统电解质、改良电解质和低摩尔比电解质，其组成和电解温度范围以及物理化学性分别列在表14和表15中。今后的趋势是继续降低NaF/AlF_3摩尔比，以求降低电解温度，达到提高电流效率的目的。

表14　工业铝电解质的分类及其特征

电解质类型	组成范围，%（重量）					电解温度范围，℃
	AlF_3	CaF_2	LiF	MgF_2	Al_2O_3	
传　统　型	3～7	3～7			4.5	965～975
改　良　型	2～4	4～5	2～3	3～5	3	945～955
低摩尔比型	10～16	4～5			3	940～950

表15　工业铝电解质的物理性质[10]

编　号	电解温度 ℃	AlF_3 %	电解质摩尔比	CaF_2 %	LiF %	Al_2O_3（平均值）%	熔点，℃	电阻率 Ω·cm	Al_2O_3（最大值）%	密　度 g/cm³
1	968	4.5	2.65	5	0	4	966.7	0.4412	7.65	2.08
2	975	4.5	2.65	5	0	4	966.7	0.4371	8.05	2.07
3	990	4.5	2.65	5	0	4	966.7	0.4285	8.87	2.06
4	965	6	2.55	5	0	3.8	964	0.4512	7.44	2.07
5	963	8	2.42	4.7	0	3.6	959	0.4627	7.38	2.06
6	952	2.5	2.80	4.7	3.5	3.1	944.9	0.4025	6.18	2.10
7	955	4.5	2.65	4.7	2.5	3.2	949.8	0.4222	6.53	2.09
8	957	6.5	2.51	4.9	1.8	3.3	949.4	0.4420	6.59	2.08
9	962	10	2.30	4.7	0	3.0	953.5	0.4698	7.28	2.06
10	953	12	2.18	5	0	2.8	942.8	0.4866	6.75	2.06
11	948	12	2.17	5	0	3.8	937	0.5010	6.52	2.05

3.6.3.　铝电解质的离子结构

一般认为，熔融的冰晶石，其 NaF/AlF_3 摩尔比为3.0时，完全解离成钠离子和六氟铝酸离子：

$$Na_3AlF_6 \rightleftharpoons 3Na^+ + [AlF_6]^{3-}$$

也认为，六氟铝酸离子进一步解离成四氟铝酸离子和氟离子：

$$[AlF_6]^{3-} \rightleftharpoons [AlF_4]^- + 2F^-$$

其解离度大约为30%。Gilbert.B等人的拉曼光谱的研究指出，随着冰晶石熔液中 NaF/AlF_3 摩尔比的减小，解离度增大，当 NaF/AlF_3 摩尔比＝1时，解离度为100%[5]。

但是加入氧化铝之后生成何种质点尚未定论，根据冰点降低测定，拉曼光谱研究，以及蒸气压测量诸结果，认为熔液中有两种主要的含氧离子：$[Al_2O_2F_4]^{2-}$ 和 $[Al_2OF_6]^{2-}$。前者适应于较高的氧化铝浓度后者对应于低氧化铝浓度：

$$2Al_2O_3 + 2[AlF_6]^{3-} = 3[Al_2O_2F_4]^{2-}$$
$$Al_2O_3 + 4[AlF_6]^{3-} = 3[Al_2OF_6]^{2-} + 6F^-$$

Taul 和 Rolin[11]用 Hittorf 法测量冰晶石-氧化铝熔液中的离子迁移数，发现，在 NaF/AlF_3 摩尔比＝3.0的中性冰晶石熔液中，电流几乎全部是 Na^+ 离子迁移的；而在 NaF/AlF_3 摩尔比＝2.5的酸性冰晶石熔液中，Na^+ 离子的迁移数为0.9，亦即90%电流由 Na^+ 离子迁移，迁往阴极，其余10%电流由铝-氧-氟络合离子和氟离子迁往阳极。

3.6.4.　电极过程

(1) 阴极反应　Na^+ 离子虽然是电流的主要迁移者，但是它并不在阴极上放电。在工业应用的电解质组成和温度范围内，生成液体铝的可逆电势大约比生成气体钠[压力101.3kPa(1大气压)]的低0.24V。所以，Al^{3+} 优先于 Na^+ 在阴极上放电。Bowman[12]采用了循环伏安图法、稳定电极极谱法、差脉冲极谱法和计时电位法，获得了铝电解过程只是一种三电子的转移过程的证据。但是，无论是在电子转移过程发生之前或之后，都不存在任何化学反应。这就排除了首先是钠离子放电，随后是生成铝的化学置换反应的可能性。

由于阴极上离子放电不存在很大的过电压，析出铝的过电压大约是10～100mV。所以，阴极上析出金属的反应主要是析出铝。在阴极双电层中，铝-氧-氟络合离子中的 Al^{3+} 离子受阴极的吸引，挣脱络合离子的束缚，往布满着电子的阴极上靠拢，发生三电子转移的电极反应，生成液体铝：

$$Al^{3+} + 3e \rightarrow Al\ (l)$$

这就是阴极主反应。

(2) 阳极过电压　从热力学考虑，在温度950～1000℃之间，氧与碳的反应，理应生成99%CO和1%CO_2。然而，实际上阳极主反应却是生成 CO_2。此种热力学平衡的偏移，是反应动力学造成的，因为碳阳极上存在很大的过电压（0.5V左右）。

阳极过电压与阳极电流密度之间有密切的关系。当电流密度很小时，几乎没有阳极过电压。此时，氧离子只在碳阳极表面上活性大的部位上放电，生成CO。随着电流密度增大，氧离子也将在活性较小的部位上放电，同时，氧离子也会在已经生成 C^*O 的部位上放电，生成 $C^*O \cdot O$ 最终生成 CO_2。这是一系列迟缓的步骤，需要较多能量，这就以过电压的形式表现出来。

在实践上业已探明，碳阳极中添加某些催化剂，例如 Li_2CO_3、LiF、稀土碳酸盐等，可以催化阳极反应，而使

阳极过电压在一定程度上减小。这些盐类还能提高阳极湿润性，减少阳极效应发生。

(3) 阳极效应　是铝电解中的一种特殊现象，当Al_2O_3浓度降低到1.5%以下时，槽电压骤然升高，正常的电解过程受到干扰。这就需要了解其发生机理并谋求抑止办法。

阳极效应发生的直接原因，便是阳极与气泡之间的静电引力。当电解质中Al_2O_3浓度降低到1%～1.5%时，阳极气体中含有多量的CF_4，C_2F_6和CO，这些是容易被极化的气体，它们在阳极电位升高时，便被阳极吸引，二者之间的静电引力使阳极气泡牢固地贴附在阳极上，形成一层薄膜。所以阳极效应是很稳定的[13]。频繁添加氧化铝，可以避免发生阳极效应。

3.6.5. 电流效率

电流效率通常是指阴极上实际产出的铝量对于理论上按照法拉第定律计算的铝量的百分数。在电解过程中，通过1法拉第电量，理论上应析出1/3摩尔铝。铝的电化学当量值为0.3356g/(A·h)。造成电流效率降低的原因主要是：

(1) 铝的溶解和氧化损失　析出在阴极上的铝，一部分溶解在熔融的电解质里，这部分铝接着又被阳极气体氧化。因此，铝的溶解和氧化损失连续不断地进行着，造成铝的重大损失。

(2) 电流损失　(a) 由于电解析出钠、生成碳化铝等副反应而造成的电流损失；(b) 由于阳极和阴极之间的局部电流短路；(c) 由于高价离子在阴极上放电不完全，生成低价离子，此低价离子又在阳极上被氧化成高价离子，如此循环转换，造成电流损失，例如，钒离子，钛离子等；(d) 由于熔盐中存在元素态的Al和Na，会传导电流，形成电子导电。

(3) 机械损失　例如，铝再熔和铸锭时的铝损失。

提高电流效率的主要措施是：在适当低的温度下进行电解，建立和保持理想的槽膛内形。尽可能的保持槽内铝液平静。

今后应选用低熔点的电解质组成，以及应用惰性的可湿性阴极，例如TiB_2涂层阴极，以求进一步提高电流效率到95%。

3.6.6. 铝电解槽的能量分配

铝电解槽的能量消耗（W）分配在下列四个方面：

(1) 加热物料所需能量（$W_{加热}$）；

(2) 电解过程所需能量（$W_{电解}$）；

(3) 补偿电解槽热损失所需能量（$W_{热损}$）；

(4) 导线中损失能量（$W_{导}$）。

$$W=W_{加热}+W_{电解}+W_{热损}+W_{导}$$

在时间t内，此式可改写成

$$I\cdot U_{平均}\cdot t=0.3356I\cdot r\cdot t\ (f_1+f_2)+Q_{热损}+I\cdot \Delta U_{导}\cdot t$$

$$U_{平均}=0.3356r\ (f_1+f_2)+\frac{Q_{热损}}{It}+\Delta U_{导}$$

式中　f_1——加热物料到电解温度1223K所需能量(0.80～0.84 kW·h/kg Al)；

f_2——在1223K进行电解反应并析出铝所需能量 $(4.31+\frac{1.30}{r})$ kW·h/kg Al；

r——电流效率，%；

$\frac{Q_{热损}}{I\cdot t}$——按照单位电量（$I\cdot t$）核算的热损失量（$Q_{热损}$）。该值又称为热损失系数（$a_{热损}$），其量纲为V。

现代大型预焙阳极电解槽，W=13.2kW·h/kg Al。其中，$W_{加热}$=0.80，$W_{电解}$=5.74，$W_{热损}$=5.86，$W_{导}$=0.80kW·h/kg Al。从上述数据可知，工业电解槽的热损失量占总能量的44.4%。其中，经阳极30～50%，经电解质结壳表面10～15%，经侧壁35～45%，经槽底10～15%。

在图8中绘示出24台工业电解槽的电能消耗率随电流强度而改变的曲线，它揭示了从1947年直至1992年之间的节能总趋势。其基本规律是：电解槽的电能消耗率随电流强度增大而降低，其主要原因是电解槽的热损失系数（$a_{热损}$）随电流强度增大而明显减小了。因为热损失量占电解槽能量支出的50%以上，而其他项目如$W_{加热}$、$W_{电解}$、$W_{导}$虽然也有所减少，但是减少的幅度甚小，不成为决定性因素。

铝电解槽的能量利用率是指理论能耗(6.32kW·h/kg）对于实际能耗的百分比率。目前的实际能耗率平均

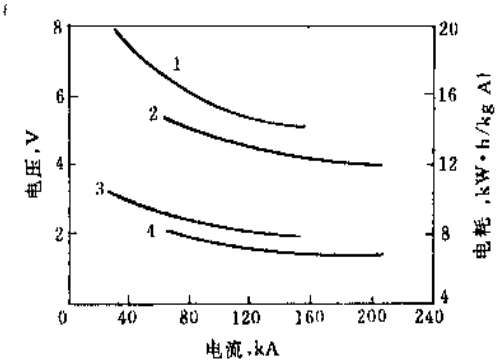


图8　24台工业铝电解槽的电能消耗率（W）与热损失系数（$a_{热损}$）随电流强度的变化

曲线1—W，自焙槽；曲线2—W，预焙槽；曲线3—$a_{热损}$，自焙槽；曲线4—$a_{热损}$，预焙槽[14]

约为 13.5kW·h/kg，故能量利用率为$\frac{6.32}{13.5}\times100\%=46.8\%$。

今后的节能方向是降低槽电压、减少线路中的电压损失、减少电解槽的热量损失和着重于提高电流效率。

4. 精 炼

4.1. 三层液电解精炼

4.1.1. 电解槽

冰晶石-氧化铝熔盐电解法生产的铝称为原铝，其纯度一般为 99.5～99.8%。为了制取纯度更高的铝，可用电解精炼法，或偏析法，或区域熔练法。

1901 年美国 Hoopes 发明了三层液电解精炼法。此种电解槽内有三层液体。其下层液体是阳极合金，它由 30%Cu 和 70%Al 组成，密度为 3.4～3.7g/cm³。中层液体为电解质，世界上有两种不同的体系，即纯氟化物体系和氯氟化物体系，其密度为 2.7～2.8g/cm³。上层是电解出来的铝液，用作阴极，其密度为 2.3g/cm³。因此，此三层液体依密度差别而上下分层。在此法中，所用的原料便是原铝，其产品称为精铝，纯度达到 99.99%。在图 9 中绘示出三层液电解精炼槽简图[15]。

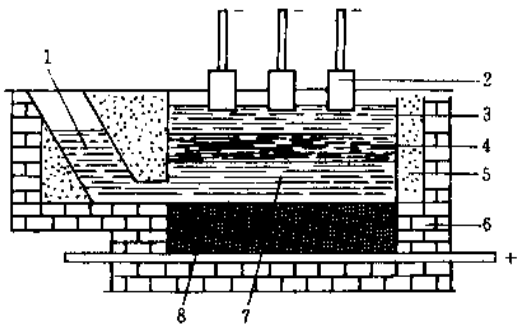


图 9 三层液电解精炼槽简图

1—加料室；2—石墨阴极；3—精铝层；4—电解质层；5—镁砖；；6—耐火砖；7—阳极合金层；8—底部阳极碳块

4.1.2. 电解质

电解精炼用的两类电解质的组成和主要性质如下。

(1) 纯氟化物系

AlF_3 48%，NaF 18%， BaF_2 18%，CaF_2 16%；

熔点 675～700℃，操作温度 760～810℃；

密度（液态）约 2.8g/cm³。

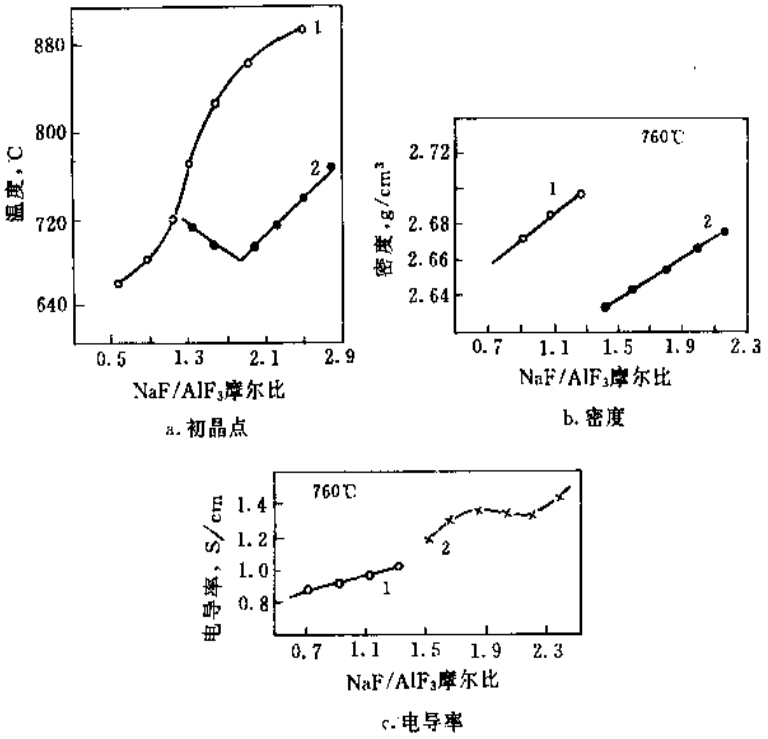


图 10 三层液精炼电解质的性质

(2) 氯氟化物系

AlF_3 23%，NaF 13～17%，$BaCl_2$ 60%，NaCl4%；

熔点 700～720℃，操作温度 760～810℃；

密度（液态）约 2.7g/cm³。

这两种电解质各有其优点。氯氟化物电解质的最低熔点在 NaF/AlF_3 摩尔比=1.8 附近。在工业应用的范围内，熔点低，密度大，电导率高。见图 10[16]。其缺点是吸水性较强，因而容易水解。一般选用纯氟化物电解质，因为无水解问题，便于操作，不致产生有害的沉淀物和结块。

4.1.3. 电化学反应

铝的电解精炼所依据的原理是：在阳极合金中的各种金属元素当中，只有铝在阴极上析出。

(1) 阳极反应 用铜与原铝配成阳极合金，其目的是为提高铝的密度，使它沉降在槽底而与电解产物精铝分开。由于铜的电位比铝正，它不会发生阳极溶解反应，而仍然残留在合金中，所以可以保证产品精铝的质量。原铝中铁、硅之类不活泼的金属元素，也是这样。但是钙、镁、钠之类比铝更活泼的金属元素，则同铝一起发生阳极溶解反应，生成相应的离子，进入电解液内。

$$Al-3e \longrightarrow Al^{3+}$$
$$Ca-2e \longrightarrow Ca^{2+}$$
$$Mg-2e \longrightarrow Mg^{2+}$$
$$Na-e \longrightarrow Na^{+}$$

因此电解液中除了原有的 Al^{3+}，Na^+，Ba^{2+}，F^-，AlF_6^{3-}，AlF_4^- 等离子之外，增加了上述的几种离子。

(2) 阴极反应 迁往阴极的各种离子当中，铝的电位最正，故 Al^{3+} 离子优先在阴极上获得电子，析出金属铝：

$$Al^{3+}+3e \rightarrow Al$$

而其余各种阳离子，如 Ba^{2+}、Mg^{2+}、Na^+ 之类，并不放电。但是电解质本身所含的电位比铝更正的元素，却会在阴极上析出，使精铝的纯度降低。故宜选用纯的电解质原料，并且集中在母槽上熔化，进行预电解，以清除其中的杂质。

故电解精炼的最终结果是铝从阳极合金中溶解出来，并在阴极上析出。

4.1.4. 技术经济指标

30～75kA 的现代铝电解精炼槽的技术经济指标列举如下[17]：

电流强度，kA	30～75
工作电压，V	5.5～6.0
电解质温度，℃	760～810
电解质电流密度，A/cm²	0.57～0.70
阳极合金，cm	25～35
电解质，cm	10～12
阴极精铝，cm	12～16
阳极合金中 Cu 含量，%	30～40
阴极电流效率，%	93～96
电能消耗率（直流），kW·h/kg Al	17～18
原材料消耗率	
原铝，kg/tAl	1020～1030
氯化钡，kg/tAl	30～40
氟化物，kg/tAl	16～20
铜，kg/tAl	10～14
石墨阴极，kg/tAl	12～15

4.2. 有机溶液电解法制取高纯铝

铝比氢活泼，因此不能从水溶液电解出铝来。可行的方法是用有机溶液电解法。

H. Hannibal 等人[19]研究了三乙基铝 $[Al(C_2H_5)_3]$ 有机溶液电解。他们把 $NaF \cdot 2Al(C_2H_5)_3$ 络合物溶解在甲苯 $(CH_3C_6H_5)$ 中，溶液中此络合物的含量为 50%。温度 100℃时，溶液的电导率为 10^{-2}S/cm。

此种电解质适于在 100℃时进行电解。槽电压为 1～1.5V，电流密度为 0.3～0.5A/dm²，采用铝电极，极距为 2～3cm。铝从阳极上溶解，并在阴极上析出，得到高纯铝。

阴极电流效率接近 100%。在 0.3A/dm² 的电流密度下，单位面积上的铝产量为 10g/（m²·h）。

早期的电解试验在玻璃电解槽内进行。经过长期的实验室试验之后，最终达到半工业规模。每台电解槽可盛置数百升电解液，并安设数平方米的阴极铝板。阳极泥用纸质隔膜承接。电解槽用油热恒温器直接加热，用氮气保护电解质。

用精铝（99.99%）做阳极进行电解时，阴极上得到 99.9995%以上的高纯铝，其中杂质含量少于 5ppm。残余电阻率比值（*RRR*）达到 20000。精炼效果良好。此种高纯铝先用酸液浸洗，然后在感应炉内干燥，并在高纯石墨坩埚中熔化（坩埚的灰分小于 20ppm），然后铸成条锭。

4.3. 区域熔炼法制取高纯铝

区域熔炼法制取高纯铝的原理是：在铝的凝固过程中，杂质在固相中的溶解度小于在液相中的溶解度。因此，当铝从熔融状态下凝固时，大部分杂质元素将会汇集在熔区内。如果缓慢地移动熔区，则杂质元素跟着转移，最后富集在试样的尾部。

在区熔法中，分离杂质元素的效果主要取决于各该

元素的分配系数。分配系数是指杂质元素在固相中和液相中的浓度分配比率。分配系数<1的杂质元素，富集在试样的尾部；分配系数>1的杂质元素，则富集在试样的头部；而分配系数≌1的杂质元素，难于分离。在表16上列出铝中若干杂质元素的分配系数。

表16 铝中若干元素的分配系数

元素	分配系数	元素	分配系数	元素	分配系数	元素	分配系数	元素	分配系数
Ni	0.009	Sb	0.09	Ag	0.2	Sc	1	V	3.7
Co	0.02	Si	0.093	Zn	0.4	Cr	2	Ti	8
Fe	0.03	Ge	0.13	Mg	0.5	Mo	2		
Ca	0.08	Cu	0.15	Mn	0.9	Zr	2.5		

由表16可知，Mn和Sc的分配系数≌1，故不能用区熔法予以分离，但是有机溶液电解法可以分离它们。所以区熔法和有机溶液电解法的联合可以制取纯度很高的铝。

在区熔法中，采用可装30kg铝条的设备，往石英管内通入保护性气体。感应线圈的频率为8000Hz，42kW，线圈移动速度为1～2mm/min。

由三层液电解得到的精铝，其纯度一般为99.99%。再经过3～5道区熔可达到纯度为99.999～99.9995%的高纯铝。各种品位铝中的杂质含量见表17。

4.4. 偏析法生产精铝

由于三层液电解法和区域熔炼法生产精铝和高纯铝需要很多的电能，所以工业上发展了偏析法。其优点是产量大，电耗量及生产成本低。虽然铝的质量稍低于三层液电解法的精铝，但也能满足制造铝箔、电容器以及配制高纯度铝合金的需要。日本铝工业上生产的精铝，1/3来自三层液电解法，2/3来自偏析法。美国和法国也采用偏析法。

偏析法生产精铝的原理同区域熔炼法。纯金属实际上是一种金属溶液，它由金属元素和杂质元素组成。高纯金属就是金属的极稀溶液。金属稀溶液凝固时的相平衡原理，便是偏析法的依据。

美国铝业公司（Alcoa）采用铝液表面冷凝法。该法分两步：第一步是把铝液净化处理，再用硼来分离铝中的钛、钒、锆等杂质元素。然后把铝液转移入第二个炉子里，用强制的空气使铝液表面冷却而结晶。下面不纯的铝则排放出来。上面的铝晶体经再熔后，得到精铝级的铝。

表17 原铝、精铝和高纯铝的杂质元素含量，ppm

杂质元素	1	2	3	4	5
Li	1～10		0.003～0.02		
Na	0.1～500		0.01～10		0.01～1
Mg	5～50	2～<10	1～20		0.1～0.3
Ca	0.1～50	<1～<10	0.1～0.2	<0.05～0.3	0.02～2
Ba	0.1～10		0.05～2	<0.006	0.001～0.03
Ti	10～100	<10～20	0.01～<10		0.05～0.5
Zr	10～40	10～25	0.01～2	<0.04	<0.01～0.04
V	5～100	<10～10	<0.01～0.4		<0.03～0.5
Cr	2～50	<2～10	0.01～0.4	0.004	0.01～0.5
Mn	5～50	<10	0.01～1	0.0008～0.03	0.006～0.6
Fe	400～2000	<10～40	1.5～30	0.5～3	0.01～0.6
Ni	1～20	<10	0.02～3	<0.03	<0.001～0.3
Cu	5～100	5～10	0.4～5	0.25～0.35	0.0006～0.4
B	0.1～2	<10	0.001～0.1		<0.01
Ga	10～200	10～30	0.005～2	0.1～40	0.0001～0.05
Si	200～1000	20～40	1～30		0.1～0.8
Pb	1～50	10	0.01～10		0.004～0.25
O	1～100		1～10		0.5
S	0.2～20		0.2～15		0.06～1.1
N	1～7	<1～10	<2～20		≪0.1～0.2
P	1～30		0.1～10		0.04
C	0.1～100		1～2		0.2～2
F	3～5		<0.1		<0.1

注：1—原铝，99.6～99.8%；2—凝固提纯法制取的精铝，99.95～99.99%；3—三层液电解法制取的精铝，99.99%；4—有机溶液电解法制取的高纯铝，99.999%；5—区域熔炼法制取的高纯铝，99.999%。

表18　中国原铝标准

级别	牌号	化学成分，%					
		Al不小于	杂质，不大于				
			Fe	Si	Fe+Si	Cu	杂质总和
特一级	Al99.7	99.7	0.16	0.13	0.26	0.010	0.30
特二级	Al99.6	99.60	0.25	0.18	0.36	0.010	0.40
一级	Al99.5	99.50	0.30	0.25	0.45	0.015	0.50
二级	Al99.0	99.00	0.50	0.45	0.90	0.020	1.00
三级	Al98.0	98.00	1.10	1.00	1.80	0.050	2.00

5. 规格和分析方法

5.1. 铝锭

从铝电解槽中取出的铝液中，通常会有三类杂质：

金属杂质——如铁、硅、铜、锌、钠、锂、钙、镁、钛等；

非金属固体杂质——Al_2O_3、AlN、Al_4C_3等；

气体杂质——H_2、CO_2、CO、N_2、CH_4等。

这些杂质是有害的，可用熔剂净化法或气体净化法予以清除，然后铸成铝锭。此项工作在电解厂的铸造车间内进行。

通常用卧式半连续铸造机铸成普通铝锭，其重量为15kg、20kg、22kg、340kg或680kg。这是原铝，供加工厂配制合金用。

或者在竖式半连续铸造机内浇铸成方形线锭，供制造电线之用。每个铸造台可有8～12结晶器。结晶器是一个方形铸孔，外围有冷却水套，开始浇铸时，底座从下方托住铸孔，然后安上分配盘。分配盘上的流口数目与结晶器数目一致。铝液流入分配盘内，流满10～20mm后，打开分配盘上的锥形塞子，使铝液流入铸孔内。由于外围的水冷却作用，铝液自动凝固，同时连续的把底座下降，得到一整条线锭，其长度约为6m，然后提升底座，把线锭托出，再准备下一次浇铸。

5.2. 原铝等级

中国原铝标准（GB 1196—88规定）详见表18。

铝锭外观呈银白色，表面无飞边，夹渣和较严重的气孔。按不同的级别，铝锭的标志如下：特一级，一道白色；特二级，二道白色；一级，一道红色；二级，二道红色；三级，三道红色。

5.3. 分析方法

工业铝的分析，主要采用直读光谱仪。借助计算机打印出各种杂质元素，例如Si，Fe，Ca，Mg，Zn，Cu等的含量（表19）。铝从差值算出。

表19　原铝和精铝的典型分析结果，%（重量）[19]

元素	原铝	精铝
Si	0.10	0.0003
Fe	0.12	0.0005
Ca	0.002	0.0020
Mg	0.005	0.0005
Zn	0.012	0.0012
其他	0.031	0.0012
Al（按差值）	99.73	99.995

6. 安全与环境保护

6.1. 铝对生物的作用

据报道，人体内摄入少量铝，对健康无妨害。进一步的试验表明，铝不像其它的常用金属那样会在烹饪中加速维生素C的损失。牛奶在铝制容器中进行低温消毒时，维生素C的损失量不超过在玻璃器皿中进行同一操作时损失量的30%。但在铜制器皿中，在同样条件下，维生素C全部损失掉。

少量的铝可溶解在某些食物中，特别是那些含有有机酸的蔬菜中，例如西红柿。如果全部食物都在铝制的容器中烹煮，那么每人每天要摄入12mg铝，其中大约40%来自铝器皿。这种铝化合物一般对人体无害，因为铝在水溶液中的腐蚀产物是氢氧化铝，而氢氧化铝正是医生处方中广泛用来治疗胃溃疡的药物。但据加拿大Toronto大学的研究，动物的衰老症又与体内摄入过量的铝有关。所以要禁忌摄入过量的铝。

6.2. 环境保护

在铝工业上有三个主要方面（大气污染、废水和废渣排放）需要采取环境保护对策。

6.2.1. 烟气污染物

铝电解槽散发出来的污染物有气态和固态物质。气态物质的主要成分是氟化氢（HF）和二氧化硫（SO_2）。固

态物质分两类：一类是大颗粒物质（直径>75μm），主要是氧化铝、炭和冰晶石的粉尘，由于氧化铝吸附了一部分气态氟化物，大颗粒物质中的总氟量约为15%；另一类是细颗粒物质（亚微米颗粒），它是由电解质蒸气凝结而成，其中氟含量高达45%。

不同型式电解槽的大气污染物数量见表20。

表20 铝电解槽大气污染物的量，kg/t Al

槽 型	气态氟化物 ①	固态氟化物 ②	①+②	粉尘总量
预焙槽	5.7	6.45	12.15	32.5
	10.0	10.0	20.0	45.0
自焙槽				
侧插	12.5	6.3	18.8	45.8
			17.1	52.0
上插	14.0	5.0	19.0	20.0
	16.9	3.1	20.0	28.0

此种污染物对人体和动植物有害，需要加以净化。一般规定，每吨铝的大气污染物（F）排放量不得超过1kg。在净化过程中收回的物质仍可应用于电解生产。因此气体净化一举两得。

6.2.2. 烟气净化

为了控制污染物的排放，电解槽配备着密闭的罩子，以捕集烟气和粉尘。集气罩同排烟管道联接，烟气进入净化装置。经过空气稀释后，烟气温度降低到85～125℃，视所在环境温度而异。处理电解槽的烟气有湿法和干法。一些老电解厂采用静电除尘器以分离气体中的固体颗粒和焦油，然后在淋洗塔中用Na_2CO_3碱液来清除HF和SO_2气体。湿式静电除尘器对于捕集气态的和固态的氟化物也很有效，它也能捕集SO_2气体。

由于湿式净化存在固有的缺点，即污水有待处理，新建电解铝厂普遍采用干法来处理烟气。在干法中，或者采用流化床，或者把原料氧化铝直接喷射到气流中以吸附HF气体。所用氧化铝的比表面积愈大，则它吸附氟化氢的能力愈强。用袋式过滤器来收集载氟的氧化铝，它也能捕集气体中的固体粉尘。干式净化效率一般超过98%，无气态氟化物或颗粒状物质都是这样。所以干式净化被公认为是成功的控制技术。被氧化铝吸附的HF气体，与载体反应生成氟化铝。载氟的氧化铝随后供给电解槽作原料用。在图11中绘示出干式净化系统的一个例子[20]。

进入净化装置前的烟气中含有气态氟化物5.7mg/m³，固态氟化物5.7mg/m³。从净化装置排出的废气中含有气态氟化物0.114mg/m³，固态氟化物0.057mg/m³，净化效率是：

气态氟化物 $\frac{5.7-0.114}{5.7}\times100\%=98\%$

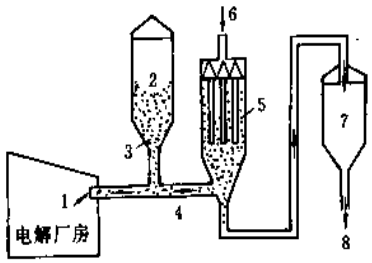


图11 铝电解槽烟气干式净化系统
1—电解槽一次气体；2—氧化铝贮槽；
3—氧化铝；4—载氟的氧化铝；
5—袋式过滤器外的氧化铝和回收的固态氟化物；
6—排放出来的废气；7—载氟的氧化铝贮槽；
8—氧化铝和回收的氟化物返回电解槽

固态氟化物 $\frac{5.7-0.057}{5.7}\times100\%=98.8\%$

二者均符合规定。

6.2.3. 废水处理

近年来由于干法净化广泛应用，废水再生工程大大减少。但是有些老厂还在用湿法净化装置，排放的废水中含有硫酸，氟化物和有机物。传统的处理方法是添加石灰，延长处理时间（12h至数日），使CaF_2沉淀下来。有的工厂用氢氧化钠和明矾代替石灰，使生成一种氟化物泥浆，用来合成冰晶石。

6.2.4. 废渣处理

氧化铝生产中的赤泥可用来制造水泥。铝电解槽在大修理时刨出大量的废旧碳素内衬，其中一般含有碳70%，固体冰晶石电解质30%。这种碳素内衬材料原先是用无定形的无烟煤制造的，在电解槽的高温以及熔融冰晶石的催化作用下，经5年之后，无烟煤的石墨化程度达到75%。因此，这种碳值得再生利用。其中所含冰晶石，则是有价值的物料，可反回电解槽。据估计，现在全世界年产铝20000kt，随同排放的废旧炭块量达到1000kt。这是大宗的废物，也是宝贵的财富。

文献上已经提出了多种利用废旧碳块的方案。其中包括：作为水泥制造中的补充燃料；用作化铁炉的燃料和熔剂；用碱液溶浸其中氟盐，生产冰晶石[21,22]；综合回收其中的碳和氟盐[23]。

7. 经济状况

7.1. 世界原铝产量

自从冰晶石-氧化铝融盐电解法发明以来，全世界的原铝产量迅速增长。1890年正值电解法诞生伊始，铝产量只有180t，1992年增至19450kt。中间经过1974年间

的能源危机和随后的铝生产布局变动，全世界的铝产量曾经发生两次较大的波动。过去两年中，原铝产量大约以每年1000kt的速度增长。

在图12上绘示出从1890年至1992年100余年中全世界原铝产量的增长曲线。

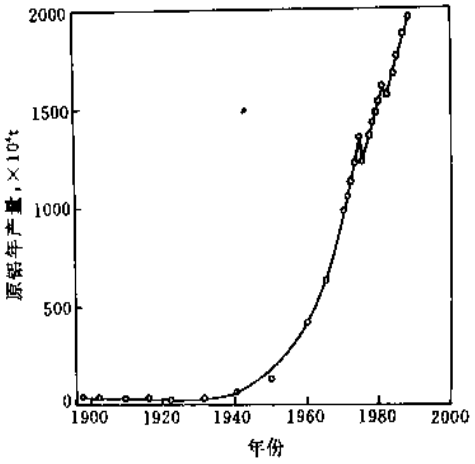


图12 历年世界原铝年产量曲线

1992年世界上10个主要产铝国家的原铝产量(kt)[24]如下：

美国	4042	中国	1000
俄罗斯	3100	挪威	860
加拿大	1972	德国	603
澳大利亚	1216	委内瑞拉	566
巴西	1195	法国	418

7.2. 再生铝产量

目前世界上每年生产再生铝(secondary aluminium)约6000kt。主要来自工业发达国家。因为废铝大多是制罐用铝，发展中国家铝的消费水平低，回收量也不多。

1990年，美国从铝制饮料罐废料中收回87.70kt铝，这相当于550亿只饮料罐用铝量。还从废旧飞机和其他废旧铝料中回收大量的铝。美国再生铝的产量总共达到2200kt，差不多是其原铝产量的一半。

几个国家再生铝产量(kt)的统计数字如下[24]：

国家	1989年	1992年
美国	1844	2230
法国	225	236
联邦德国	537	538
意大利	390	353
英国	110	252
日本	1350	1480

现在全世界的再生铝产量大约是原铝产量21000kt的30%。

7.3. 铝的供求平衡状态

自1980年以来世界铝的供应和需求的变迁状况列在表21中。在1988年以前，二者都在增加，但是供大于求。自从1988年以后，二者之间的差距加大，即需求量的增长势头减弱，而供应量仍在持续增加。

表21 历年世界铝的需要量和供应量，Mt

年份	1982	1983	1984	1985	1986	1987
需求量	13.3	14.6	16.3	17.4	15.7	14.2
供应量	17.3	16.6	16.9	17.7	18.5	19.6

年份	1988	1989	1990	1991	1992
需求量	16.7	18.4	19.4	19.8	20.0
供应量	20.0	20.0	21.0	22.1	23.5

铝产量的增长主要是由于铝工业地区布局的大转移以及废铝再生量增加两大因素造成的。在70年代以前铝厂的位置靠近市场。自从70年发生能源危机之后，关闭了不少能耗高的炼铝厂，转移到电力充沛且电价低廉的地区，建设了大的炼铝厂。例如，加拿大从1989年以来有两座216kt的铝厂投产；巴林有一座236kt铝厂于1992年投产。因此世界原铝产量正在上升。

塑料是铝的主要竞争者。在许多方面部分地取代了铝，致使铝的消费量增长势头渐渐减弱。

目前铝工业正在研究和开发新的应用领域。但是这种供消不平衡的现象还要继续若干年。

7.4. 铝价

最近10年来铝价在激烈波动（详见表22）。其中1988年达到高峰，平均价格2597.77美元/t，1992年竟跌到1330.36美元/t。

表22 1983～1992年伦敦金属交易所现货铝的平均价格[25]，美元/t

年份	平均价格
1983	2098.39
1984	2053.99
1985	1790.29
1986	1727.52
1987	2106.39
1988	2597.77
1989	1951.46
1990	1643.17
1991	1330.36
1992	1253.46

铝价在最近10年内的上升和下降，显然与供求关系不平衡有直接关系。自从70年代能源危机以来，西方国家铝产量增长缓慢，而铝在包装、建筑、交通等行业的消费增长尤其旺盛。于是造成1988年铝价暴涨。在这之后，铝产量开始增长较快，特别是1991年内，前苏联的铝出口量达到500～1000kt，导致大量的库存和铝价下跌。

自1992年以来，国际市场铝价进入调整期，价格相对波动不大。如果考虑通货膨胀因素，1991和1992年的铝价比80年的低价位还低20%，这是不正常的现象。1994年铝价上升到1850美元/t。预测今后铝价会上升。

7.5. 氧化铝产量和价格

世界氧化铝产量同金属铝产量保持平衡。澳大利亚是世界上最大的氧化铝生产国，其氧化铝产量约占世界的25%。各国的氧化铝生产能力见表23。从1990年以来，氧化铝的价格从250美元/t下跌到190～220美元/t。

表23 世界氧化铝生产能力[24,24a]（年底值），kt

国 家	1990年	1991年	1992年	1995年（预计）
澳大利亚	11400	11400	12580	12980
牙买加	3180	3180	3450	3450
俄罗斯	2305	2305	2305	2305
美 国	6170	5720	5970	5970
委内瑞拉	1400	1400	2000	2000
西欧①	6645	6785	6700	6700
其他东欧国家	3865	3760	3620	3620
其他国家	5240	6240	6240	8940
总 计	45645	45280	47705	49835

① 包括南斯拉夫。

8. 用 途

铝的用途分配，随各国国情而异。就全世界而言，其主要应用部门包括：建筑和结构、交通运输、容器和包装、电力工业。在表24中列出美国和日本铝的用途分配情况。

由于铝合金具有美观、耐腐蚀性、机械强度好和重量轻优点，所以建筑和结构工业上广泛用它做建筑材料。例如用于房屋和桥梁建筑，门窗框制造，以及太阳能收集器制作等。

在电力输配方面，铝的用量甚大。高压电缆用铝制造。含有少量稀土金属的铝电缆，具有较好的机械强度，已经开始在电力工业上应用。

食品包装方面，广泛用铝制作饮料罐，罐头盒子等。目前，全球铝饮料罐的消费量为1430亿个，其中美国年人均消费铝饮料罐200个。

铝又被称誉为一种节能的材料。

表24 铝的用途分配[26]，Mt

用铝部门	美 国		日 本	
	1989年	1990年	1989年	1990年
建筑和结构	1.30	1.21	1.37	1.41
运输工业	1.45	1.32	1.04	1.14
日用品	0.45	0.50	0.04	0.04
电 工	0.66	0.59	0.24	0.25
机器和设备	0.44	0.45	0.14	0.15
容器和包装	2.11	2.17	0.27	0.31
其他用途	0.26	0.26	0.34	0.29
总 计	6.76	6.50	3.44	3.59

表24中的运输工业一栏，包括飞机，汽车，铁路车辆，船舶等的制造。由于能源价格上涨，汽车和铁路车辆的用铝量明显增多，其目的在于减轻车身重量以求节省燃料。平均言之，汽车上用铝代钢，每公斤铝可减轻车身重量1.5kg，而车身重量每减轻1kg可在其16×10^4km总行程中节省汽油10L。1990年美国每辆汽车的平均用铝量约为73kg，车身重量因此减轻约110kg，在其16×10^4km的总行程中可节省汽油约1100L。1990年美国汽车的销售量为1200万辆，如100L汽油按40美元计算，总共可节省汽油费52.8亿美元。今后汽车上的用铝量还要增多，除了节油之外也有助于污染控制。

日本的汽车工业在1990年耗用了1080kt铝。Honda汽车制造公司，开发了全铝身的运动车（NSX牌号）。日本还决定要在本世纪末在东京至大阪之间500km距离内使用磁浮列车。用大量的铝制造超导磁浮列车系统中的芯线。其中50km长的试验线已经开始动工。

现在，铝广泛应用于制造办公室的自动控制设备，家用电器，以及先进的电子产品。在这些产品中，有一部分铝是以化合物的形式应用，例如低铀和低钍的氧化铝基体或氮化铝基体，可供制造电子元件用。此外用高纯铝制作喷射靶、超导稳压器和高真空设备。

参考文献

[1] Ashikhmina, N. A. et al., *Dokl. Akad. Nauk. USSR*, **4**, 958～961(1979).

[2] 邱竹贤，轻金属，**9**，24～29(1986)。

[3] Hatch, J. E. (ed.), "Aluminum Its Properties and Physical Metallurgy", Chapter 1, American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1984.

[3a] Ransley, C. E., Neufeld, H., *J. Inst. Met.* **74**, 599(1947－1948).

[3b] Zichenauer, W., Hattenbach, K., Pebles, Z., *Z. Metallkd.*, **52**, 682(1961).

[4] Haupin, W., "Aluminum", in "Encyclopedia of Physical Science and Technology", vol. 1, pp. 469～472, Academic Press, 1987.

[5] 藤本利定, めるAl, 12, 27～31(1977).

[6] Grjotheim, K, Kvande, H. (ed.), "Introduction to Aluminium Electrolysis", p. 108, Aluminium Verlag, Germany, 1993.

[7] Keller, F., Fischer, W. K., "Light Metals", pp. 729～740, 1982.

[8] Welch, B. J., May, A. E, "Proceedings of 8th Int. Light Metals Congress", p. 120, Leoben-Vienna, 1987.

[9] Brynestad, N., Grjotheim, K., *Discussion of the Faraday's Society*, 90～96(1962).

[10] Grjotheim, K., Qiu Zhuxian, "Molten Salt Technology ——Theory and Application", Chapter 11, Northeas University of Technology Press, 1991.

[11] Taul, A., Rolin, M., *Electrochemica Acta.*, 11, 1945～1954(1971).

[12] Bowman, K. A., "Ph. D. Dissertation", University of Tennessee Knoxville, March, 1977.

[13] Qiu Zhuxian, *Chinese Journal of Metal Science and Technology*, 1, 15～19(1992).

[14] 邱竹贤编著,《预焙槽炼铝》,第二版,374页,冶金工业出版社,北京,1988年。

[15] Schildknecht, C. E., "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 2, p. 153, 1980.

[16] Фирсанова, Цвет. Мет., 8, 80～82(1975).

[17] 维丘科夫等著,邱竹贤,李席孟,王家庆译,《铝镁电冶金学》,198～199页,辽宁教育出版社,沈阳,1989年。

[18] Hannibal, H., Pfundt, H., Reuter, W., Winkhaus, G., *Metall*, 3, 196(1978).

[19] Grjotheim, K., Welch, B. J., "Aluminium Smelter Technology", 2nd ed., p. 250, Aluminium-Verlag., Düsseldorf, 1988.

[20] 同[14],420页。

[21] Lee Byere, R., *Light Metals*, 1023～1030(1982).

[22] Blayden Lee, C, *Journal of Metals*, 7, 22～32(1984).

[23] 翟秀静,《废旧阴极材料综合利用》,东北大学博士学位论文,1992年。

[24] 徐锦、周枫,世界有色金属,9,2～7(1993)。

[24a] 约翰·莫伯利,世界有色金属,7,8(1993)。

[25] 世界有色金属,2,46(1993)。

[26] *Aluminium*, 7/8, 89～95(1991).

基本参考文献

1. Grjotheim, K., Krohn, C., Malinovsky, M., Matiasovsky K., Thonstad, J., "Aluminium Electrolysis", 2nd ed., Aluminium Verlag GmbH, Düsseldorf, 1982.

2. 邱竹贤编著,《铝冶金物理化学》,400页,上海科学技术出版社,上海,1985年.

3. Mondolfo, L. F., "Aluminum Allosy: Structure and Alloys", pp. 1～172, Butterworth & Co. (Publishers) Ltd., 1976.

4. SÖrlie, M., Öye, H. A., "Cathodes in Aluminium Electrolysis", Aluminium-Verlag, Düsseldorf, 1989.

lühejīn

铝合金 Aluminum Alloys

王世洪 北京航空航天大学
蒋金勋 北京航空航天大学

1. 铝合金成分 …… 892
1.1. 主要合金元素 …… 892
1.1.1. 铜 …… 892
1.1.2. 镁 …… 892
1.1.3. 锌 …… 893
1.1.4. 硅 …… 893
1.1.5. 锂 …… 893
1.1.6. 锰 …… 894
1.1.7. 铬 …… 894
1.2. 主要杂质元素 …… 894
1.3. 分类与牌号 …… 894
2. 熔铸与加工 …… 899
2.1. 熔铸方式与特点 …… 899
2.1.1. 铝液的净化 …… 899
2.1.2. 铸锭成型方式 …… 900
2.1.3. 铸件成型方式 …… 901
2.2. 塑性加工 …… 901
2.2.1. 板材与箔材 …… 901
2.2.2. 挤压制品 …… 901
2.2.3. 锻件 …… 902
3. 热处理 …… 903
3.1. 退火 …… 903
3.1.1. 铸锭均匀化退火 …… 903
3.1.2. 坯料退火 …… 903
3.1.3. 中间退火 …… 903
3.1.4. 成品退火 …… 903
3.2. 淬火 …… 904
3.3. 时效 …… 905
3.3.1. 时效过程中的组织转变与性能变化 …… 905
3.3.2. 自然时效 …… 907
3.3.3. 人工时效 …… 907
4. 铸造铝合金 …… 908
4.1. Al-Si 系铸造合金 …… 908
4.2. Al-Cu 系铸造合金 …… 912
4.3. Al-Mg 系铸造合金 …… 913
4.4. Al-Zn 系铸造合金 …… 913
5. 变形铝合金 …… 913
5.1. 防锈铝 …… 913
5.2. 硬铝 …… 919
5.3. 锻铝 …… 920
5.4. 超硬铝 …… 920
6. 铝合金的腐蚀 …… 920
6.1. 腐蚀类型 …… 920
6.1.1. 孔蚀 …… 920
6.1.2. 缝隙腐蚀 …… 920
6.1.3. 晶间腐蚀 …… 921
6.1.4. 剥蚀 …… 921
6.1.5. 应力腐蚀开裂 …… 922
6.1.6. 腐蚀疲劳 …… 922
6.1.7. 空蚀 …… 923
6.1.8. 冲击腐蚀 …… 923
6.1.9. 摩擦腐蚀 …… 923
6.2. 影响因素 …… 923
6.2.1. 冶金因素 …… 923
6.2.2. 环境因素 …… 925
6.3. 防腐措施 …… 926
6.3.1. 合金与状态选择 …… 926
6.3.2. 结构设计 …… 927
6.3.3. 有机涂层 …… 927
6.3.4. 缓蚀剂 …… 927
6.3.5. 阳极保护 …… 927
6.3.6. 增厚表面氧化膜 …… 927
7. 标准 …… 928
8. 应用 …… 931
8.1. 航空、航天及兵器工业 …… 931
8.2. 建筑业 …… 932
8.3. 石油化学工业 …… 933
8.4. 交通运输业 …… 933
8.5. 包装业 …… 934
参考文献 …… 934
基本参考文献 …… 935

铝合金是指以铝为基加入其他元素组成的合金，是十分重要的工程材料。它保持了纯铝的主要优点，即低密度、高电导和热导性，良好的抗腐蚀性及加工工艺性等，而同时大幅度地提高了材料的强度。

自1885年考尔斯（Cowles）兄弟首次制出含铁与铜的铝合金以来，铝合金最先在航空航天工业作为主体结构材料而获得广泛应用。以后，逐渐扩展到交通运输、建筑、轻工、化工、仪表、机械等部门，以及食品包装和家用器具等方面。现今，铝合金已成为第二大金属，其产量仅次于钢铁而超过其他有色金属之总和。

铝合金按生产工艺可分为铸造铝合金及变形铝合金两大类。铸造铝合金可用砂型、金属型及压力铸造等方法成型；变形铝合金则可由锻造、挤压及轧制加工生产各类加工材提供使用。目前，铝合金的牌号及规格种类繁多，生产加工及性能特点各异，有关文献及著作对此有较详尽系统的介绍[1~3]。

1. 铝合金成分

1.1. 主要合金元素

铝中添加合金元素的首要目的是提高在不同环境条件下的机械强度，并保持能满足使用要求的塑性、韧性与抗蚀性。铝合金的主要强化方式有两种，即固溶强化及沉淀硬化。前者是通过加入合金元素，提高铝基体固溶体浓度而获得强化；后者是指呈过饱和状态的铝基固溶体在时效处理过程中，因第二相从基体脱溶析出而造成的沉淀硬化。

（1）固溶强化　必须选择在铝中有较大固溶度的合金元素。在元素周期表中，固溶度超过1%（原子）的金属元素有8种，即Zn、Ag、Ga、Mg、Ge、Cu、Li、Si，其中Ag、Ga、Ge属于贵金属或稀有金属，不宜采用，故其余5种为现今铝合金的主要元素。

表1　铝中合金元素的固溶度

元素	反应类型	反应温度，℃	极限固溶度		第二相
			%（重量）	%（原子）	
Zn	共晶	382	82.8	66.4	Zn
Mg	共晶	451	14.9	16.26	Mg_2Al_3
Cu	共晶	548	5.65	2.40	$CuAl_2$
Li	共晶	600	4.2	14.0	AlLi
Si	共晶	577	1.65	1.59	Si
Mn	共晶	658	1.82	0.90	$MnAl_6$
Cr	包晶	661	0.77	0.40	$CrAl_7$
Zr	包晶	660.5	0.28	0.085	$ZrAl_3$
Ti	包晶	665	1.30	0.57	$TiAl_3$

除上述Zn、Cu、Mg、Li、Si以外，在工业铝合金中常添加少量其他元素，以改善合金的综合性能，这包括Mn、Cr、Zr、Ti等元素。它们属于过渡族元素，在铝中固溶度较小，扩散速度慢，在提高铝合金再结晶温度、细化晶粒、调整时效沉淀过程及补充强化等方面，均能发挥积极作用。表1列出了上述9种元素在铝中的极限固溶度及第二相[4]。

（2）沉淀硬化　合金成分应满足两个条件：合金元素在铝中的固溶度随温度下降而减小；其次，铝基过饱和固溶体在时效处理时通过脱溶析出能造成固溶体基体的强烈应变，且第二相呈高度弥散分布，由此才能取得显著的沉淀硬化效果。表1所列元素中的Cu、Mg、Zn、Li、Si在二元或多元铝合金中具有此种性质，Mn、Cr、Zr、Ti等元素一般不直接参与时效硬化。

1.1.1. 铜

Al-Cu二元相图（见图1）中在含33.2%Cu及548℃时有一共晶转变：$L \longrightarrow \alpha + CuAl_2$（$\theta$相）。$CuAl_2$金属间化合物具有体心正方结构，$a=0.6066nm$，$c=0.4874nm$。铜在铝中的极限固溶度为5.65%，低温下降至约0.05%。

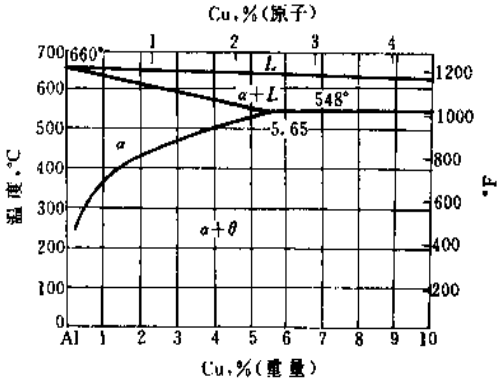


图1　Al-Cu二元相图的富铝端

铜是铝合金中最重要的合金元素之一，固溶强化和沉淀硬化作用十分显著，热稳定性较好，是高强和耐热铝合金中必要组元。

变形铝合金的含铜量一般不超过它的极限固溶度，铸造铝合金的含铜量则可更高，接近共晶成分的铝铜合金具有超塑性特点。

添加铜的缺点是增加合金的晶间腐蚀倾向及降低铸造工艺性。

1.1.2 镁

Al-Mg合金在451℃经共晶反应形成$\alpha + Mg_2Al_3$（β

相)共晶体(见图2)。Mg_2Al_3相具有复杂面心立方结构。镁是铝合金中另一个重要合金元素，由于它在铝中有较高的固溶度，共晶温度下可达14.9%，故有比较显著的固溶强化效果。在含镁量适当时(<6%Mg)，具有良好的抗蚀性，因此Al-Mg二元合金是当今防锈铝合金的主要品种。含镁量较高的铸造铝合金，经适当热处理，其力学性能和抗蚀性均可达到较高水平。

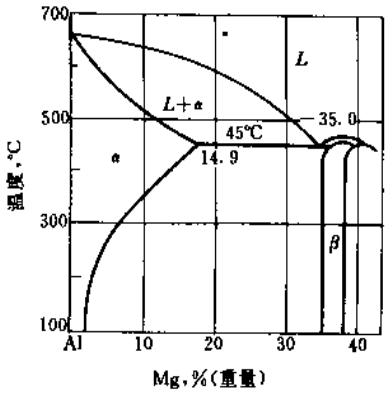


图2　Al-Mg二元相图富铝端

Al-Mg二元合金无明显沉淀硬化效应，但与铜、硅、锌等元素构成多元铝合金时，由于形成新的强化相Mg_2Si或Al_2CuMg，而大大增强时效硬化能力。

1.1.3. 锌

锌是铝中固溶度最高的合金元素，共晶温度382℃时，溶解度达82.8%(见图3)。但锌自身的固溶强化和沉淀硬化能力并不显著。而且加剧应力腐蚀倾向，故Al-Zn二元合金不宜采用。当锌、镁、铜等元素与铝构成多元合金时，因形成新的强化相$MgZn_2$，则能发挥锌的积极作用，如Al-Zn-Mg-Cu是现有铝合金中强度最高的超硬铝系列的发展基础。铝合金的含锌量一般不超过8%。

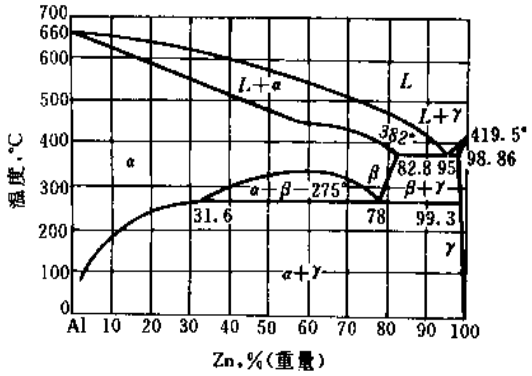


图3　Al-Zn二元相图

1.1.4. 硅

硅是铝合金中的常存元素。硅在铝中的固溶度较低，共晶温度577℃时为1.65%(见图4)。二元Al-Si合金的固溶强化和沉淀硬化能力较弱，但与镁可构成新的强化相Mg_2Si，可显著提高时效硬化能力，故Al-Mg-Si是构成现今锻铝的主体合金系。含硅的铝合金尚具有良好的抗蚀性。

含硅量接近共晶成分(11.7%Si)的铝硅合金具有优异的铸造工艺性，是铸造铝合金中实际应用最广的一类。

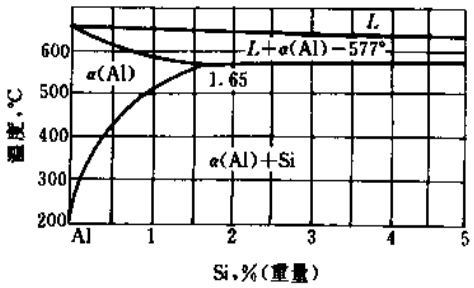


图4　Al-Si二元相图

1.1.5. 锂

锂是金属元素中最轻的一种(密度为531kg/m³)，在铝中有较高的固溶度，共晶温度下为4.2%(见图5)。铝中加Li不仅可降低合金的密度(每添加1%Li，密度降低3%)，而且可显著增加合金的弹性模量和沉淀硬化能力，故多元铝锂合金的比刚度及比强度均明显高于其他铝合金，在航空航天领域有重要的应用价值。但锂化学活性极强，冶金质量不易控制，一定程度上妨碍了它的应用和发展。经多年努力，国外已开始投入实际使用，中国尚处于研究开发阶段。

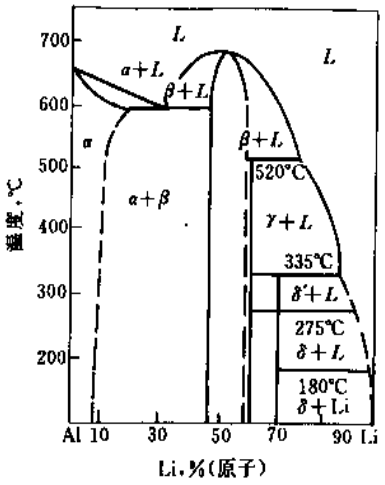


图5　Al-Li二元相图

1.1.6. 锰

锰在铝中的极限固溶度为1.82%，第二相为$MnAl_6$（见图6）。锰也是铝合金中的常存元素，一般含0.2～0.6%Mn，少数合金达1.0%。锰的添加量虽不多，但其作用却是多方面的：能显著增加合金的强度和耐热性、提高再结晶温度、细化晶粒、并能溶解杂质铁、形成(Fe·Mn)Al_6，减小铁的有害作用。锰尚能改善铝合金的抗蚀性，提高应力腐蚀抗力。

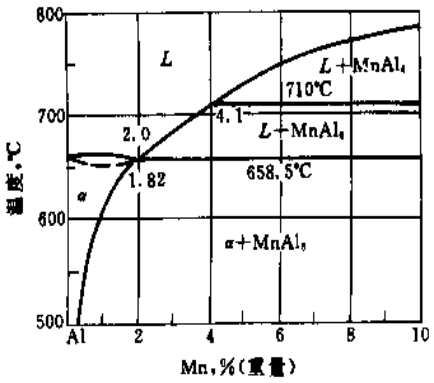


图6 Al-Mn二元相图富铝端

1.1.7. 铬

铬为Al-Mg、Al-Mg-Si及Al-Zn-Mg系合金中常见的添加元素，其含量一般不超过0.35%（见图7）。铬在铝中的极限固溶度为0.8%（660℃时），室温下基本不溶解，主要以(Cr·Fe)Al_7和(CrMn)Al_{12}等化合物存在、阻碍再结晶的形核和长大过程，对合金有一定的强化作用，并能改善合金韧性和应力腐蚀抗力，但会增加淬火敏感性。

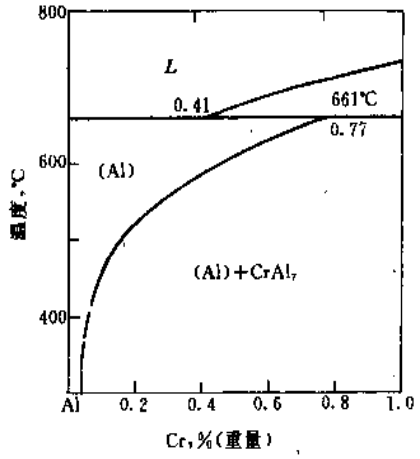


图7 Al-Cr二元相图富铝端

1.2. 主要杂质元素

铝的主要杂质是铁和硅，是在冶炼时由矿石残留下来的。增加铁和硅，虽能提高强度，但却显著降低塑性和韧性，对抗蚀性也有不利影响。

铁在纯铝中的溶解度极小，在共晶温度时仅有0.052%，室温下则进一步降至0.002%。杂质铁在铝中成针状$FeAl_3$化合物存在，是硬而脆的化合物。硅在铝中的溶解度比铁大，它与铝不形成化合物，超过溶解度的硅均呈游离状存在。但应指出，硅与铁经常是同时存在。因此在铝合金中，往往出现Al-Fe-Si三元化合物相。当铁含量大于硅时形成富铁的α（$Al_{12}Fe_3Si$）化合物，反之，形成富硅的β（$Al_9Fe_2Si_3$）相。二者均为脆性化合物，但因α-AlFeSi相呈骨骼状或团块状，β-AlFeSi为粗大的针状，故后者对塑性危害更大些。

作为杂质，铝合金中的铁硅含量通常最多，各含0.5%。实践也表明，铁硅之间的比例对合金工艺性有影响，当Fe+Si<0.65%时，Fe%>Si%可减小铸锭开裂倾向。

1.3. 分类与牌号

按生产工艺，铝合金分为铸造铝合金及变形铝合金两大类。铸造铝合金按合金成分系又分为Al-Si、Al-Cu、Al-Mg及Al-Zn系；变形铝合金则按其性能特点分为防锈铝、硬铝、锻铝及超硬铝等。合金牌号由汉语拼音字头与合金顺序号组成，具体内容如下：

铸造铝合金：

Al-Si系铸造合金 ZL-1××，如ZL-101。

Al-Cu系铸造合金 ZL-2××，如ZL-201。

Al-Mg系铸造合金 ZL-3××，如ZL-301。

Al-Zn系铸造合金 ZL-4××，如ZL-401。

合金牌号后往往还标注热处理状态符号，其涵义如表2所示。

表2 铸造铝合金热处理状态符号

热处理类别	符号	热处理类别	符号
未经淬火的人工时效	T1	淬火及完全人工时效	T6
退火	T2	淬火及稳定化回火	T7
淬火	T3	淬火及软化回火	T8
淬火及自然时效	T4	冷处理或冷热循环处理	T9
淬火及不完全人工时效	T5		

变形铝合金：

防锈铝 LF×× 属Al-Mg或Al-Mn合金系，如LF21。

硬铝 LY×× 属Al-Cu-Mg-Mn系，如LY12。

锻铝　LD××　属 Al-Mg-Si-Cu 系，如 LD10。

超硬铝　LC××　属 Al-Zn-Mg-Cu 系，如 LC4。

除上述四类主要变形铝合金外，尚有某些专门用途的铝合金，如特殊铝（LT）、硬钎焊铝（LQ）、涂料铝粉（FLU），炼钢及化工用铝粉（FLG）等。铝合金的常用状态符号见表3。

在国际铝合金牌号中，最常见的是美国铝业协会所采用的牌号[5]，1957年纳入美国标准，1983年纳入国际标准 ISO 2107-1983（E）。

铸造铝合金：

1××.×　纯度大于99.00%的纯铝

2××.×　Al-Cu 系合金

3××.×　Al-Si-Mg 或 Al-Si-Cu 系合金

4××.×　Al-Si 系合金

5××.×　Al-Mg 系合金

6××.×*　Al-Zn 系合金

7××.×　Al-Sn 系合金

在1××.×系列中，第2、3位数字代表纯度超过99.00%的最低百分值，如130.0指纯度≥99.30%，小数点后的数字为产品类型，0表示铸件，1表示铸锭，2表示成分范围限制更严的铸锭。从2××.×到8××.×中的第2和第3位数字代表合金顺序号，如201.0表示第1号 Al-Cu 系铸造合金。

变形合金：

1×××　纯度大于99.00%的纯铝

2×××　Al-Cu 系合金

3×××　Al-Mn 系合金

4×××　Al-Si 系合金

5×××　Al-Mg 系合金

6×××　Al-Mg-Si 系合金

7×××　Al-Zn 系合金

8×××　其他铝合金系

1×××的最后两位数字代表高于99.00%Al的最低纯度百分数，如1060表示纯度≥99.60%。从2×××至8×××，最后两位数字表示合金顺序号，第2位数字为合金改型号，如2024为第24号 Al-Cu 系合金，其第一次改型则为2124合金。

美国铝合金牌号后常附有加工或热处理状态代号，如7075T6，表示人工时效状态的 Al-Zn 系超硬铝合金，详见表4。

表3　加工铝材状态及其代号

状态名称	汉字及拼音		代号	状态名称	汉字及拼音		代号
	汉　字	拼　音			汉　字	拼　音	
热加工	热	rè	R	淬火、自然时效、加工硬化、优质表面	淬、自、硬、优	cuì、zì、yìng、yōu	CZYO
完全退火（焖火）	焖（软）	mèn	M				
淬火	淬	cuì	C	优质表面	优	yōu	O
淬火后冷轧（加工硬化）	淬、硬	cuì、yìng	CY	涂漆蒙皮板	漆	qī	Q
				加厚包铝	加	jiā	J
淬火后自然时效	淬、自	cuì、zì	CZ	不包铝	不	bù	B
淬火后人工时效	淬、时	cuì、shí	CS	不包铝、热轧	不、热	bù、rè	BR
硬	硬	yìng	Y	不包铝、退火	不、焖	bè mèn	BM
3/4 硬、1/2 硬、1/3 硬、1/4 硬	硬	yìng	Y_1、Y_2、Y_3、Y_4	不包铝、淬火、加工硬化	不、淬、硬	bù、cuì、yìng	BCY
特硬	特	tè	T	不包铝、淬火、优质表面	不、淬、优	bù、cuì、yōu	BCO
优质表面、退火	焖、优	mèn、yōu	MO				
优质表面、淬火、自然时效	淬、自、优	cuì、zì、yōu	CZO	不包铝、淬火、加工硬化、优质表面	不、淬、硬、优	bù、cuì、yìng、yōu	BCYO
优质表面、淬火、人工时效	淬、时、优	cuì、shí、yōu	CSO	高强度材料	高	gāo	G
				预拉伸板	预	yù	U
淬火、冷轧、人工时效	淬、硬、时	cuì、yìng、shí	CYS	过分	过	guò	g
热加工、人工时效	热、时	rè、shí	RS	过人工时效	过、时	guò、shí	gS①

① 往往在S之后附加数字1、2、3，表示过时效种类。过时效仅适用于LC9合金。

表4 美国加工铝材状态代号

状态代号		状态名称	说明
基本的	细分的		
F		加工状态	适用于成形过程中对加工温度及加工硬化程度不加以特意控制的产品。若为加工产品，则对力学性能无要求
O		退火状态	适用于完全退火的加工材料，以及经退火而提高塑性及尺寸稳定性的铸件。O之后可附加零以外的其他数字，以区别状态程度的不同
	O1	高温加热空冷退火状态	适用于固溶处理前用户需进行切削加工的产品。退火温度和保温时间与固溶处理大致相同，但在静止空气中冷却到室温
H		加工硬化状态	适用于以加工硬化提高其强度的材料。冷加工后可进行或不进行不完全退火或稳定化退火。H后可附加三位数字
	H后的第一位数字(以X代表)表示材料的不同处理状态，X=1、2、3		
	H1	冷加工硬化状态	冷加工后不再进行不完全退火或稳定化退火。H1后的数字表示冷加工硬化程度
	H2	冷加工与不完全退火状态	表示冷加工后经不完全退火的状态。对于室温自行软化的合金，H2与H3的相应状态材料具有相同的最低σ_b值；其他合金的H2与H1的相应状态具有相同的最低σ_b值，但H2各状态的伸长率则稍高。H2后的数字表示不完全退火后保留的加工硬化程度
	H3	冷加工与稳定化处理状态	适用于冷加工后经低温退火以稳定其力学性能的产品。稳定化处理后，σ_b略下降，塑性有所提高。冷加工后在室温下会自行软化的合金需进行这种处理。H3后的数字表示稳定化处理前的冷加工程度
			下列三位数字H状态适用于花纹板： 压花前 O H11，H21，H31 H12，H22，H32 H13，H23，H33 H14，H24，H34 H15，H25，H35 H16，H26，H36 H17，H27，H37 H18，H28，H38 H19，H29，H39 压花后 H114 H124，H224，H324 H134，H234，H334 H144，H244，H344 H154，H254，H354 H164，H264，H364 H174，H274，H374 H184，H284，H384 H194，H294，H394 H195，H295，H395
W		固溶热处理状态	一种不稳定的状态，适用于固溶热处理后在室温能自然时效的材料。必须注明自然时效时间，如W1/2h，7075-W30d
T		热处理状态	除F、O、H以外的热处理稳定状态，适用于热处理后不论是否进行附加冷加工硬化处理都能形成稳定状态的材料
	T后的第一位数字(以X代表)表示材料的不同处理状态		
	T1	热加工后冷却、自然时效到基本稳定的状态	适用于热加工后不再进行冷加工作业的材料，以及矫平、矫直等作业对其力学性能无明显影响的材料
	T2	热加工后冷却、冷加工并自然时效到基本稳定的状态	适用于热加工冷却后，施以冷加工以提高其强度的材料，以及矫平、矫直等作业对其力学性能有明显影响的材料
	T3	固溶热处理、冷加工并自然时效到基本稳定的状态	适用于固溶处理施后以冷加工以提高其强度性能的材料，以及矫平、矫直等作业对其力学性能有明显的影响材料
	T4	固溶热处理后自然时效到基本稳定的状态	适用于固溶热处理后不再进行冷加工的材料，以及矫平、矫直等作业对其力学性能无明显影响的材料

续表

状态代号		状态名称	说明
基本的	细分的		
T	T5	热加工冷却后人工时效状态	适用于热加工冷却后不再进行冷加工的材料，以及矫平、矫直等作业对其力学性能无明显影响的材料
	T6	固溶热处理后人工时效状态	适用于固溶热处理后不再进行冷加工的材料，以及矫平、矫直等作业对其力学性能无明显影响的材料
	T7	固溶热处理后稳定化处理状态	适用于固溶热处理后进行稳定化处理以限制其最高强度及控制某些特殊性能的材料
	T8	固溶热处理后冷加工并人工时效的状态	适用于冷加工能提高其强度性能的材料，以及矫平、矫直等作业对其力学性能有明显影响的材料
H	H后的第二位数字(以Y代表)表示硬化程度，Y代表1～9		
	HX1	(1/8)硬	其σ_b介于O状态与HX2状态的之间
	HX2	(1/4)硬	其σ_b介于O状态与HX4状态的之间
	HX3	(3/8)硬	其σ_b介于HX2状态与HX4状态的之间
	HX4	(1/2)硬	其σ_b介于O状态与HX8状态的之间
	HX5	(5/8)硬	其σ_b介于HX4状态与HX6状态的之间
	HX6	(3/4)硬	其σ_b介于HX4状态与HX8状态的之间
	HX7	(7/8)硬	其σ_b介于HX6状态与HX8状态的之间
	HX8	硬	冷加工程度大致为75%
	HX9	特硬	其σ_b至少比HX8状态大10MPa
	H后的第三位数字(以Z代表)表示在HXY状态基础上还要增加某些处理		
	H111	—	适用于冷加工量小于H11状态的产品
	H112	—	适用于不对冷加工量和热处理程度进行特意控制但有力学性能要求的，并从成形过程中获得某种状态的产品
	下列三位数字状态适用于含镁量>4%的加工材料		
H	H311	—	加工硬化量小于H31的材料
	H321	—	加工硬化量小于H32的材料
	H323	—	适用于特殊加工材料，以使其具有相当高的抗应力腐蚀开裂性能
	H343		
T	T9	固溶热处理、人工时效后并冷加工的状态	适用于冷加工能提高其强度性能的材料
	T10	热加工冷却后冷加工并人工时效的状态	适用于冷加工能提高其强度性能的材料，以及矫平、矫直等作业对其力学性能有明显影响的材料
	在T1～T10的后面附加数字，以表示使材料性能得到明显改变的处理方式，但附加的第一位数字不得为零		
	T361	冷加工率约为6%的T3状态	为了提高强度，固溶处理后对材料施加约6%的冷加工。用于2024合金板材
	T61	温水淬火后人工时效状态	为了防止淬火变形，在热水或沸水中淬火，并进行人工时效
	TX51	拉伸消除内应力状态	对固溶处理或高温成形后的材料进行冷拉，以消除内应力。拉伸量：厚板为1.5～3%，棒材、型材与挤压管材为1～3%； 直接对厚板、轧制或冷拉圆棒进行拉伸，拉伸后的这些材料不作进一步的矫直； 对下列两类拉伸管材也适用：拉伸后不准进行冷弯曲变形，以免引起新的残余应力的，状态代号为TX510；拉伸后可进行适当弯曲矫直，以使尺寸偏差达到标准要求的，状态代号为TX511。拉伸量为0.5～3%
	TX52	压缩消除内应力状态	对固溶处理或高温成形后的材料进行压缩以消除内应力，压缩量为1～5%，用于锻件；但2219合金除外
	TX54	压缩并拉伸消除内应力的状态	适用于模锻件，在终锻模内对模锻件进行冷敲打，以消除内应力

续表

状态代号		状态名称	说明	状态代号		状态名称	说明
基本的	细分的			基本的	细分的		
T	T73	固溶热处理与过时效状态	固溶处理后进行过时效处理，以改善力学性能和提高抗应力腐蚀开裂的能力，用于7049、7075合金	T	T8511	拉伸消除残余应力的T81状态	固溶处理后拉伸消除残余应力并人工时效。用于2024合金挤压型材和2219合金，相当于人工时效的T3511
	T7352	固溶处理、消除残余应力与过时效处理状态	固溶处理后进行1～5%的压缩永久变形，以消除内应力，并进行过时效处理以改善力学性能与提高抗应力腐蚀开裂的能力，用于7075合金锻件		T861	冷加工率为6%的T361状态	对固溶处理后的材料施加约6%的冷变形，以提高强度，然后进行人工时效处理。用于2024合金板材
	T7351	固溶热处理、拉伸消除残余应力与过时效状态	固溶处理后，施加拉伸变形以消除残余应力，再进行过时效处理以提高抗应力腐蚀开裂能力。用于7075合金杆材、棒材与厚板		T87	冷加工率为8%的T8	对固溶处理后的材料施加约8%的冷变形，以提高强度，然后人工时效。用于2219板材，相当于人工时效的T37
					T42	用户进行的T4状态	用户对产品进行固溶热处理并自然时效到充分稳定状态
	T73511	固溶热处理、拉伸消除残余应力与过时效状态	固溶处理后，施加拉伸变形以消除残余应力，再进行过时效处理以提高抗应力腐蚀开裂能力。用于7075合金挤压型材		T411		供锻件作超声检验用的特种热工艺。仅用于7XXX系合金，在热处理到最终状态之前采用，它不是最终热处理，也不是最终热处理前的中间热处理
	T736	固溶热处理与过时效状态	固溶处理后进行过时效处理，可提高力学性能和抗应力腐蚀开裂能力。用于7175合金		T451	拉伸消除应力的T4状态	固溶处理后施加拉伸变形以消除内应力，再进行自然时效。用于除2024、2219合金以外其他合金的厚板与轧制棒材
	T81	固溶热处理、冷加工硬化与人工时效状态	固溶处理，冷加工硬化，然后人工时效。如2024-T3人工时效后，即为2024-T81		T4511	固溶处理与自然时效状态	固溶处理后通过拉伸消除残余应力，并可进行少量矫直以满足尺寸要求。与T4状态相当。适合于除2024和2219合金以外的其他所有合金型材
	T83	冷加工率为3%的T8状态	对固溶处理后的材料施加3%的冷变形，然后进行人工时效处理，T831和T832材料的冷加工率由铝材厂自定。用于6063合金		T611	固溶处理与人工时效状态	固溶处理后进行人工时效。仅用于在80～85℃水中淬火的7079合金锻件
	T851	拉伸消除残余应力的T81状态	固溶处理后通过拉伸消除残余应力并人工时效。用于厚板、轧制棒材		T62	用户进行的固溶处理与人工时效的状态	用户对产品进行固溶处理并人工时效到充分稳定状态。用于2014和2024合金

注：对T后有四位数字或五位数字的状态代号可用如下形式加以简要说明。

— TX(或XX)　5　1或2　1或0

标准热处理代号，如6或73

表示经过应力消除处理

1表示用拉伸方法消除残余应力，2表示用压缩法

1表示可进行少量变形矫直，以满足尺寸偏差要求，0表示不允许矫直

2. 熔铸与加工

2.1. 熔铸方式与特点

熔铸是铝合金制品生产的首要工序，溶铸水平直接影响铸锭或铸件的冶金质量，也与铝材后续加工工艺性及成品的性能有直接关系。

熔铸的主要目的是配制合金、铸造成型，并通过适当的工艺措施，如精炼和过滤以提高合金的纯净度。

气孔、夹渣和氧化膜等冶金缺陷对铝合金铸锭或铸件质量影响较大，因此除应严格控制原材料的标准和纯净度外，还须采用合理的熔铸工艺提高铸锭净度。

铸锭中的夹杂物，除少量的是由生产设备和工艺过程中带入外，主要是因铝的化学性质非常活泼，能和许多元素发生化学反应而生成的，尤其在熔融状态下，更易与氧、氮等元素化合而生成氧化物、氮化物、碳化物和硫化物等非金属夹杂物及氧化膜。

氢和铝虽不形成化合物，但它极易溶解于液态铝中，它是铝中所含的主要气体，其他尚有 N_2、CH_4、CO_2、CO 等。

在熔铸工艺过程中，如对液态铝中所溶解的气体和含有的非金属夹杂物处理不当时，就会在铸锭或铸件中造成疏松、气孔、针孔、夹渣等冶金缺陷，因此，必须采取相应措施予以防止和清除。

2.1.1. 铝液的净化[5,7]

铝液中往往含有某些气体及氧化夹杂物，其主要来源是 H_2O。在高温下铝液与 H_2O 反应将生成 Al_2O_3 和 H，即：

$$3H_2O+2Al \rightleftharpoons Al_2O_3+6[H]$$

上述铝液遇 H_2O 的反应极为剧烈，即使在大气中仅存少量水蒸气，也足以和铝液发生反应。生成的 Al_2O_3 即成为氧化夹杂物，氢则溶入铝液，当浇注后，铸锭或铸件在凝固过程中氢重新析出，形成针孔。

为减少和防止铝液中溶入气体和生成夹杂物，溶铸过程中所涉及的各类材料，如燃料、炉料、耐火材料、熔剂及使用的熔铸工具，均需经过认真的清理和烘烤，以清除其中吸收或吸附的水分，和表面残存的污垢异物。同时熔铸操作要适当，以避免铝液表面的氧化膜及空气卷入熔体。

为消除铝液中已存的气体和氧化夹杂物，浇注前尚需进行精炼处理，常用方法有浮游法、熔剂法和过滤精炼法等。

(1) 浮游法　将惰性气体如氮或活性气体如氯通入铝液形成气泡，利用气泡内外氢分压差，氢气不断进入气泡，直至平衡，随着气泡浮出液面，气泡中之氢也逸入大气（见图8）。因此连续产生气泡，即能不断除去溶解于铝液中的氢。气泡表面所吸附的夹杂物也随着上浮而排除。氯与氮不同，属活性气体，氯与铝按下式生成 $AlCl_3$，

$$2Al+3Cl_2 \longrightarrow 2AlCl_3+1590kJ$$

Cl_2 及 $AlCl_3$ 均呈气态，不溶于铝，而且 Cl_2 与 H_2 可直接反应生成 HCl，故氯的净化效果优于氮气。氯化法，也可以氯盐形式加入，如 $ZnCl_2$、$MnCl_2$、C_2Cl_6 及 CCl_4。

氯化法的缺点是氯气及 HCl 气氛对人体有害和对设备有腐蚀作用。采用 N_2—Cl_2 或 N_2—Cl_2—CO 混合气体精炼法，可减少其有害影响。

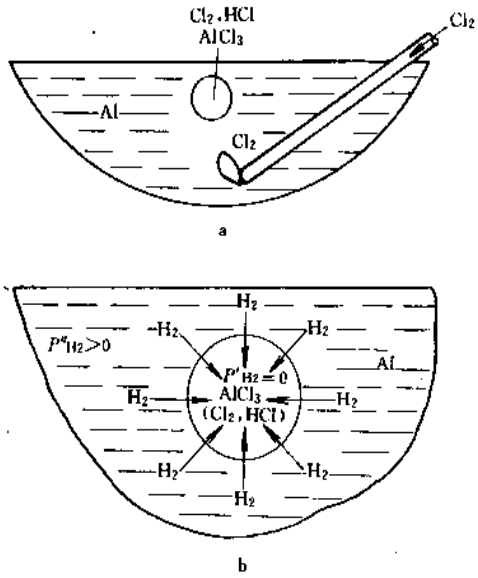


图8　氯气除气过程示意图

a. 吹入氯气时形成的气泡；b. 氯气除气过程示意图

(2) 熔剂精炼　其除渣作用主要是通过与熔体中氧化膜及非金属夹杂物发生吸附、溶解和化学作用而实现的，熔融的熔剂在夹杂物界面上的表面张力越小，熔剂便能最大限度地润湿和吸附夹杂物，并把它从金属中排除。熔剂的吸附能力取决于其组成成分，现在常用的是碱金属或碱土金属的氯化物，如 NaCl、KCl、$MgCl_2$ 的混合盐。熔剂中加入氟盐（如 Na_3AlF_6），可使熔剂具有溶解夹杂物，特别是氧化铝的作用。

(3) 熔体的静置及过滤　这也是一种有效的净化方法。过滤是让熔体通过由中性或活性材料制成的过滤器，使熔体中处于悬浮状态的夹杂物，受到过滤器机械阻隔或与其材料起化学作用而达到分离排除的目的。制造过滤器的材料为镁砂、刚玉、硅化物、氯化物、氟化物等。这些材料在使用前应进行粉碎、筛分，然后在 700～720℃温度下焙烧去掉湿气。图9是美国铝业公司研制成功的 Alcoa469 熔体处理装置。其中，熔体通过两次氧化铝球的过滤，在两次过滤装置的底部设有气体扩散器，熔体在过滤的同时吹入 N_2、Ar 或少量 Cl_2（1～10%）进行清洗，使夹杂物及铝液中溶解的气体同时得到清除。

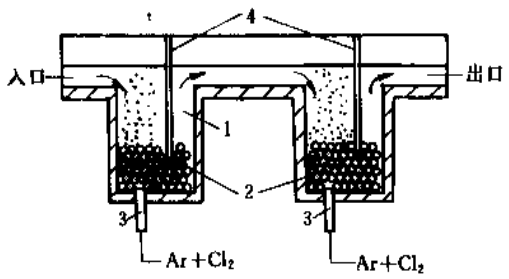


图9 Alcoa法熔体处理装置

1—熔体；2—氧化铝球；3—气体扩散器；4—隔板

2.1.2. 铸锭成型方式[8,9]

铸锭成型方法是随着铝材生产发展的需要在不断改进，目前广泛采用的是块式铁模铸锭法、连续及半连续铸锭法及连续铸轧法等三种方法。

块式铁模(水冷模)铸锭适用于小型铝加工厂和铝制品厂板材铸锭生产，其特点是生产简便，设备投资少，可利用余热加工，故能耗低。但铸锭质量较差，成材率低，劳动条件差。

半连续或连续铸锭法，其浇铸过程是连续稳定地进行，允许用较低的铸造温度，并减少液流的冲击作用，从而减少了夹杂、气孔和缩孔等缺陷，提高了成材率和生产效率。同时因受结晶器和二次冷却水的强烈冷却作用，可获得微细的结晶组织，提高了铸锭的性能和质量。图10是一种水平连续铸造示意图。熔体从流口1流入中间罐2，再经中间罐前壁的浇口7进入预先给水并为引锭器封死的结晶槽5中，铸锭在结晶槽出口处经受水的直接冷却，并借助于传动链条或牵引辊(或牵引小车)从结晶槽拖出。在牵引辊后面可以安装同步锯床，按尺寸锯切。

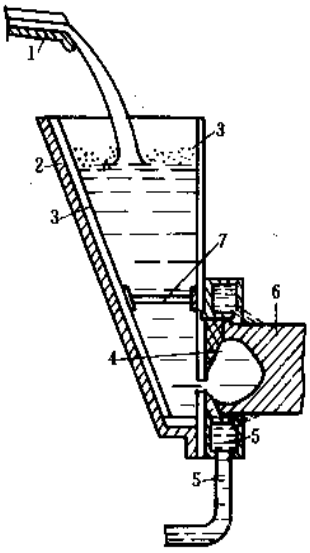


图10 水平连续铸造示意图

1—静置炉流口；2—中间罐；3—石棉或镁砂衬里；4—喇叭碗；5—结晶槽；6—铸锭；7—浇口

采用电磁式结晶槽是连续铸造法中的新技术。它的突出特点是：在外部直接水冷，内部电磁搅动熔体的条件下，冷却速度大，并且不用成型模，而代之以电磁场的推力来限制铸锭外形和支持其上方液柱。由此改善了铸锭组织，使铸锭晶粒和晶内结构变得更加细微，并提高了铸锭的致密度，改善了成分均匀性，机械性能较高。另外，铸锭表面光洁度很高，可不车皮，提高了成品率并减少了重熔烧损。此法的缺点是设备投资大，变换规格时工具更换较复杂，电能消耗多等。图11为电磁结晶槽装置图。

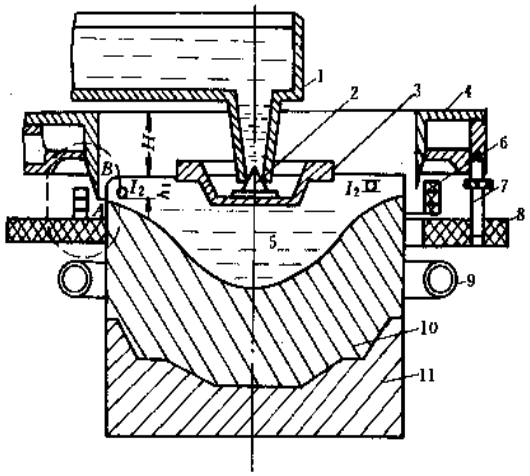


图11 电磁结晶槽装置图

1—流盘；2—节流阀；3—浮标漏斗；4—电磁屏蔽；5—液态金属柱；6—感应线圈；7—调距螺栓；8—盖板；9—冷却水环；10—铸锭；11—底座

连续铸轧法是将熔铸与轧制工序结合起来的一种先进生产工艺。由于液态金属一次成坯或成材，简化了生产过程，减少了大量的设备投资和能源消耗，同时也提高了金属组织的致密性，清除了缩孔、疏松、减少了偏析等缺陷，省去了切尾、提高了成材率，也便于实现生产自动化管理。

按铸轧的生产方式和特点，可分为双辊式连续铸轧法(见图12)及轮带式、双带式连铸法(见图13)。前者

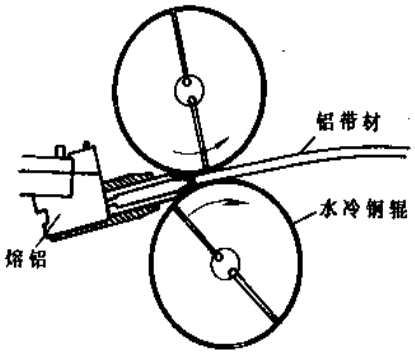


图12 亨特双辊连铸机

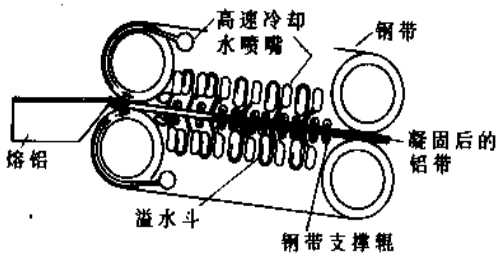


图13 黑兹利特双带连铸机

是在两个相对旋转辊的辊缝间，将液体金属由一方浇入，从另一方连续铸轧出板坯，结晶过程与随后的热变形过程连贯进行。后者是金属液通过两条相互平行的无端带间组成连续的结晶腔而凝固成坯，再与后续的轧机组成连续铸轧机引。连续铸轧法适于生产尺寸规格较小的线材、带材及棒材等。

2.1.3. 铸件成型方式[10,11]

各种铸造成型方法均适用于铝合金的铸件生产，包括砂型、金属型、压铸、石膏模及熔模铸造。前三者应用更为广泛。砂型适用于大型铸件、金属型用于中等尺寸的铸件，而压铸多用于小尺寸铸件生产，同时铸件表面质量也以压铸为最优。

铝合金有良好的铸造工艺性，尤以 Al-Si 系合金称著。但 Al-Si 系铸造铝合金需经过变质处理以改善硅的形态，由粗片状改变成细条状或棒状，从而提高合金的机械性能。

对于亚共晶 Al-Si 系铸造合金（4～12%Si），最通用的是采用钠变质，一般以钠盐形式加入，如 NaF、NaCl、KCl 及 Na_2AlF_6 组成的混合钠盐变质剂。锶（Sr）和锑（Sb）也有良好的变质效果，且属长效变质剂。如加入 0.02～0.06%Sr，变质效果可保持 6～8h，重熔后仍有稳定的变质作用。

对于过共晶 Al-Si 系铸造合金（16～24%Si），主要需细化初晶硅，以磷作为变质剂可收到良好效果。这类合金因具有低膨胀系数和良好的耐磨性，常用于生产内燃机活塞。

（1）压铸　将液态金属在高压（5～150MPa）及极快的速度（5～40m/s）压入金属型腔而获得铸件的方法称压力铸造，简称压铸。

压铸法的主要优点是金属冷却速度快，可获得极细密的内部组织，故其强度要比普通砂型铸件高 25～40%；其次，在压力下结晶，保证了铸件高尺寸精度及高表面光洁度。可生产形状很复杂的薄壁铸件，且随后基本不需要再进行机械加工，故压铸生产效率高。

压铸的主要缺点是浇注速度快，型腔中的气体难以排除，故铸件中容易出现气孔，且因快速凝固，实际上不可能补缩，在壁厚处易产生缩孔和疏松，导致铸件塑性及韧性较差。型腔内的排气问题可采用真空压铸法解决。为减少缩孔，铸件壁厚应有限制，一般以薄壁件为宜。

（2）金属型铸造　将液态金属浇入金属铸型而获得铸件方法称金属型铸造。铝合金铸造工艺性好，重量轻，几乎所有高强度铸造铝合金均可用金属型铸造，如内燃机活塞、气缸头等。

金属型铸件的尺寸精度和表面质量优于砂型铸件，机械加工量可减少，且因冷凝速度快，内部晶粒较细，从而提高了机械性能。但因金属型的制造成本较高，不宜生产大型、形状复杂和薄壁铸件。

（3）砂型铸造　砂型铸造是一种生产成本比较低廉和应用范围很广的铸造方法，特别是对形状复杂的大型铸件及生产批量较小的铸件，选用砂型铸造最为适宜。另外，因砂型本身有一定的退让性，有助于减缓铸件冷凝收缩时可能出现的热裂纹，故适用的铸造合金品种范围较前两种铸造方法广泛得多。

砂型铸造的缺点是因冷凝速度低，内部晶粒较粗，尺寸和表面精度明显低于压铸和金属型铸造。

2.2. 塑性加工[12]

对于变形铝合金，需经过不同形式的塑性变形将铸锭加工成各种类型的半成品提供用户使用。其中主要包括板材、箔材、型材、管材、棒材、线材和锻件。加工形式则有轧制、挤压和锻造等。

2.2.1. 板材与箔材

板材与箔材均为轧制产品，一般按照厚度将 5.0mm 以上的称厚板，0.3～4.0mm 的称薄板，厚度在 0.15～0.2mm 以下者归入箔材。

轧制板、箔材通常从扁锭开始，粗轧多在加热状态加工变形。即热轧，随后工序则可根据尺寸规格和供应状态采用热轧、温轧和冷轧。如以连续铸造的带材为轧制生产的原材料，粗轧即可从冷轧开始。冷轧工序之间需进行中间退火、最终产品则按照供应状态进行热处理。可热处理强化的铝合金以退火或固溶时效状态供货。图 14及图 15 分别列出板材和箔材的常用工艺流程图[6]。

2.2.2. 挤压制品

挤压是生产铝合金型材、棒材、管材和线材的重要方法。铸锭或坯料加热后（或冷态）置于挤压筒内，在足够的挤压力作用下，金属经挤压模的模孔流出，通过改变模孔形状和尺寸，而获得不同类型和尺寸的挤压件。

挤压法的优点首先是变形时金属处于比轧制或锻造更为强烈的三向压应力状态，可使金属充分发挥其塑性，

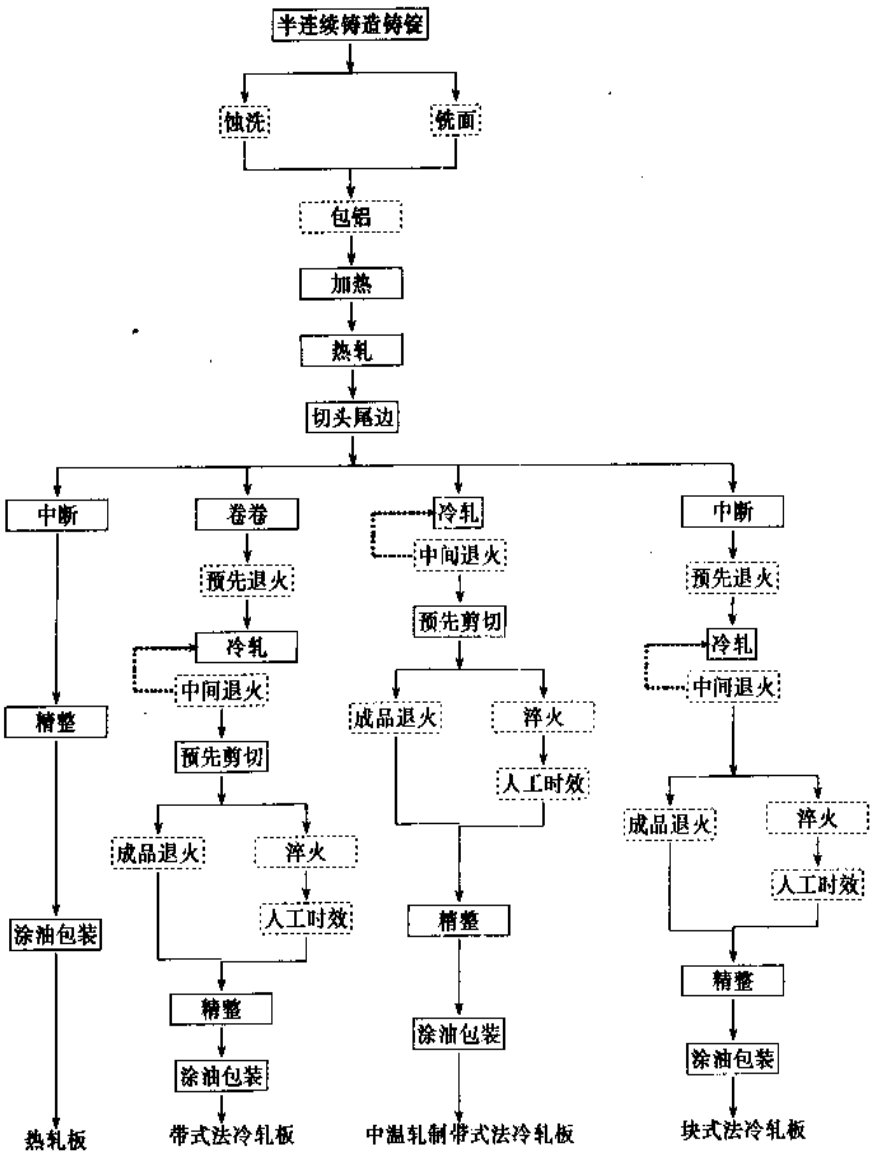


图14 用半连续铸锭轧制铝合金板带材常用工艺流程图

注：实线为常采用的工序，虚线为可能采用的工序

它可加工某些用轧制或锻造法加工有困难，甚至不能加工的低塑性金属或合金。同时，挤压法不仅可生产断面形状较简单的管、型、线材，而且可生产断面变化、形状复杂的型材和管材，如阶段变断面型材、带异形筋条的壁板型材、空心型材和变断面管材等。此种加工方法的灵活性很大，只需更换模子等挤压工具，制品的形状和尺寸可在很大范围内变化，且制品尺寸精度远比热轧和锻造产品高，表面质量好。

挤压法的主要缺点是几何废料损失较大，降低了成材率，同时挤压生产速度也低于轧制，制件的组织和性能均匀性也不如轧制产品。故挤压法适于生产批量小，规格多的产品。另外，挤压件尚可经轧制或拉制作进一步的加工，如管材的轧制和拉伸，以改变管径或壁厚。

2.2.3. 锻 件

锻压是金属压力加工的主要方法之一，其实质在于利用金属的塑性，使坯料（铸锭或部分加工后的毛坯，如挤压棒、轧棒等）在工具的冲击或压力作用下成形。自由锻和模锻是锻压生产的两大基本类别，对于形状简单、表面质量和尺寸精度要求较低、组织与性能无特殊要求的小批量锻件，宜选用自由锻，以降低生产成本，反之则宜选用模锻。锻压在锻锤或各类压力机上进行，锻锤的锻压能力较低（1.97～245kN 即 0.2～25tf），以生产中小型锻件为主，机械式压力机锻压能力可达 98MN（10ktf），水压机最大锻压能力达 735.5MN（7.5tf）。因此，对于大型复杂的整体结构的铝锻件，只能用大型模锻水压机生

产。和锤锻相比，水压机的工作速度低，通常约为30～150mm/s，金属在慢速静压力作用下流动较均匀，故制件的组织和性能也比较均匀，特别是铝合金最适合在慢速水压机上锻造。

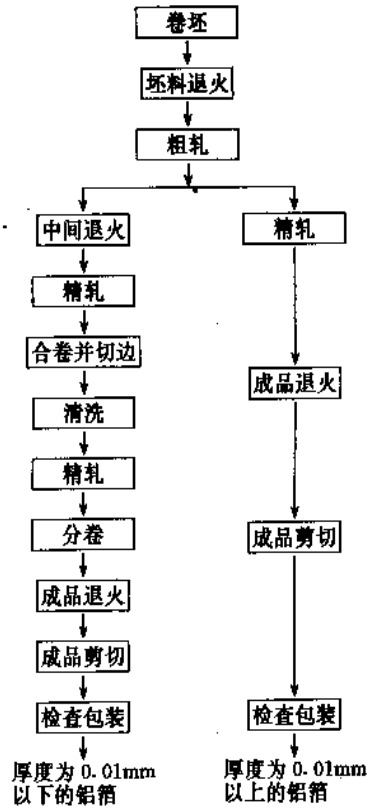


图15 铝箔一般常用工艺流程

3. 热处理[13,14]

退火及淬火时效是铝合金的基本热处理形式。退火是一种软化处理。其目的是使合金在成分及组织上趋于均匀和稳定，消除加工硬化，恢复合金的塑性。淬火时效则属强化热处理，目的是提高合金的强度，主要应用于可热处理强化的铝合金。

3.1. 退火

根据生产需求的不同，铝合金退火分铸锭均匀化退火、坯料退火、中间退火及成品退火几种形式。

3.1.1. 铸锭均匀化退火

铸锭在快速冷凝及非平衡结晶条件，必然存在成分及组织上的不均匀，同时也存在很大的内应力。为了改变这种状况，提高铸锭的热加工工艺性，一般需进行均匀化退火。

为促使原子扩散，均匀化退火应选择较高的退火温度，但不得超过合金中低熔点共晶的熔点，一般均匀化退火温度低于该熔点5～40℃，退火时间多在12～24h之间，表5列出了几种常用铝合金圆铸锭的均匀化退火规范。

表5 常用铝合金圆铸锭均匀化退火规范

合金牌号	制品类型	退火温度，℃	保温时间，h
LF3	锻件	460～475	24
LF5、LF6、LF7、LF11、LF14	所有	460～475	24
FL21	管	600～620	4
LY11、LY12	管	480～495	12
LY10	线材	500～515	20
LD2	锻件、管	525～540	12
LD6	棒、锻件	515～530	12
LD7、LD8、LD9a	棒，锻件	488～500	12
LC4	管、型、棒	450～465	12

3.1.2. 坯料退火

坯料退火是指压力加工过程中第一次冷变形前的退火。目的是为了使坯料得到平衡组织和具有最大的塑性变形能力。例如，铝合金热轧板坯的轧制终了温度为280～330℃，在室温快速冷却后，加工硬化现象不能完全消除。特别是热处理强化的铝合金，在快冷后，再结晶过程未能结束，过饱和固溶体也未及彻底分解，仍保留一部分加工硬化和淬火效应。不经退火直接进行冷轧是有困难的，因此需进行坯料退火。对于非热处理强化的铝合金，如LF3，退火温度为370～470℃，保温1.5～2.5h后空冷，用于冷拉伸管加工的坯料、退火温度应适当高一些，可选上限温度。对于可热处理强化的铝合金，如LY11及LY12，坯料退火温度为390～450℃，保温1～3h，随后在炉中以不大于30℃/h的速度冷却到270℃以下再出炉空冷。

3.1.3. 中间退火

中间退火是指冷变形工序之间的退火，其目的是为了消除加工硬化，以利于继续冷加工变形。一般来说，经过坯料退火后的材料，在承受45～85%的冷变形后，如不进行中间退火而继续冷加工将会发生困难。

中间退火的工艺制度基本上与坯料退火相同。根据对冷变形程度的要求，中间退火可分为完全退火（总变形量$\varepsilon\approx60\sim70\%$），简单退火（$\varepsilon\leqslant50\%$）和轻微退火（$\varepsilon\approx30\sim40\%$）三种。前两种退火制度与坯料退火一样，后一种为320～350℃加热1.5～2h后空冷。

3.1.4. 成品退火

成品退火是根据产品技术条件的要求，给予材料一定的组织和机制性能的最终热处理。

成品退火可分为高温退火（生产软制品）和低温退火

(生产不同状态的半硬制品)两种。高温退火应保证能获得完全再结晶组织和良好的塑性。在保证材料获得良好的组织及性能条件下,保温时间不宜过长。对于可热处理强化的铝合金,为防止产生空冷淬火效应,应严格控制其冷却速度。

低温退火包括消除内应力退火和部分软化退火两种,主要用于纯铝和非热处理强化铝合金。制定低温退火制度是一项很复杂的工作,不仅要考虑退火温度和保温时间,而且要考虑杂质、合金化程度、冷变形量、中间退火温度和热变形温度的影响。制定低温退火制度必须是测出退火温度与机械性能间的变化曲线,然后再根据技术条件规定的性能指标,确定退火温度范围。

3.2. 淬 火

铝合金的淬火也称固溶处理,即通过高温加热,使金属中以第二相形式存在的合金元素尽可能多的溶入固溶体,随后快速冷却,以抑制第二相的析出,从而获得一种过饱和的以铝为基的α固溶体,为下一步时效处理做好组织上的准备。

获取过饱和α固溶体的前提是合金中的第二相在铝中的溶解度应随温度的增加而明显提高,否则,就达不到固溶处理的目的。铝中绝大多数合金元素能够构成具有这一特点的共晶型相图。以Al-Cu合金为例(见图1),共晶温度为548℃,铜在铝中的室温溶解度不足0.1%,加热到548℃,其溶解度则提高到5.6%,因此,含铜在5.6%以下的Al-Cu合金,加热温度超过其固溶线以后,进入α单相区,即第二相$CuAl_2$全部溶入基体,淬火后就可获得单一的过饱和α固溶体。

淬火是铝合金的最重要和要求最严格的热处理操作,其中最关键的是选择恰当的淬火加热温度和保证足够的淬火冷却速度,并能严格控制炉温和减少淬火变形。

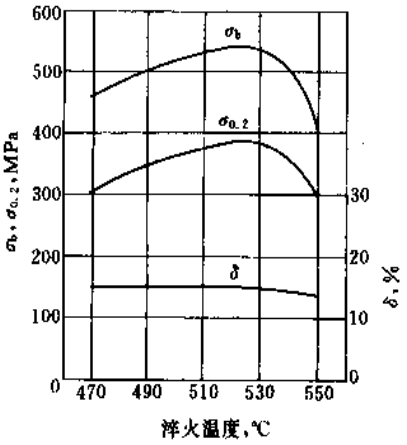


图16 LY2合金棒材淬火温度对机械性能的影响(D20mm)

加热方式—盐浴加热;保温时间—40min;人工时效温度—173℃;人工时效时间—8h

淬火温度的选定原则是在确保铝合金不发生过烧或晶粒过分长大的情况下尽可能的提高淬火加热温度,以增加α固溶体的过饱和度及时效处理后的强度。图16表示LY2硬铝棒材淬火温度对其人工时效状态拉伸性能的影响。该合金的过烧温度为515℃,淬火加热温度选定为500~505℃,可见加热温度与过烧温度十分接近。一般铝合金加热炉要求炉温控制精度在±3℃以内,同时炉内空气是强制循环的,以保证炉温的均匀性。

铝合金的过烧是由于金属内部低熔点组成物,如二元或多元共晶体发生局部熔化造成的。过烧不仅造成机械性能的降低,同时对合金的抗蚀性也有严重影响。因此,铝合金一旦发生过烧,将无法消除,合金制品应予报废。铝合金的实际过烧温度主要决定于合金成分、杂质含量,同时与合金加工状态也有关系,经过塑性变形加工的制品其过烧温度高于铸件,变形加工量愈大,非平衡低熔点组成物在加热时愈容易溶入基体,故实际过烧温度升高。表6列出了常用变形铝合金的过烧温度及淬火加热温度。

表6 变形铝合金制品过烧温度与淬火温度

合金牌号	制品种类	规格,mm	过烧温度,℃	淬火温度,℃
LY2	棒材		515	500~505
LY11	板材	≤4.0	514	500~505
		>4.0	512	496~500
LY12	板材	≤4.0	507	498~502
		>4.0	505	496~500
	锻件			492~498
LD2	板材		565	521~525
	锻件		565	515~523
LD10	板材	≤4.0	517	498~502
	棒材		515	495~500
LC4	板材	≤4.0	520	471~475

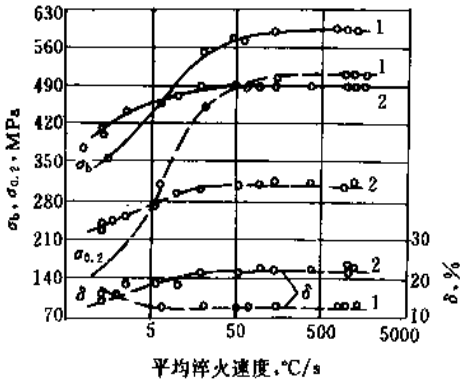


图17 淬火速度对LY12和LC4合金机械性能的影响

1—LC4合金;2—LY12合金

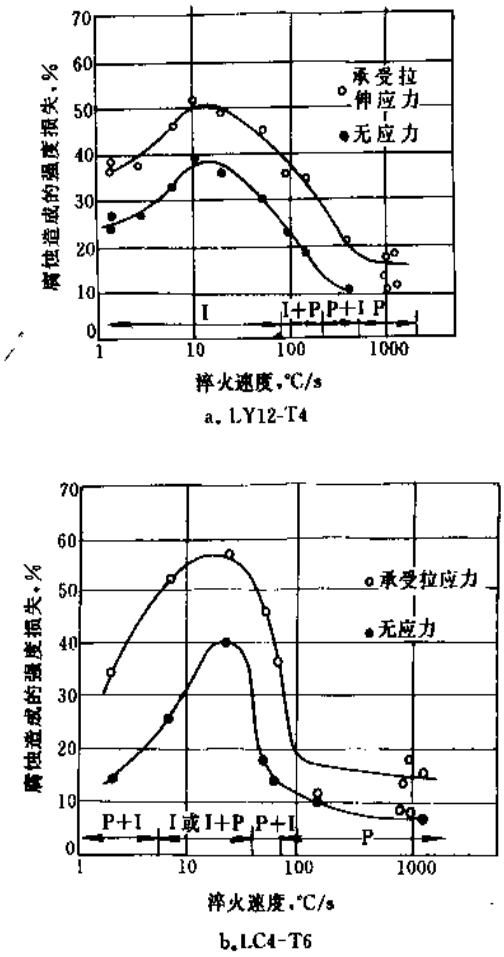


图18 淬火速度与1.6mm厚未包铝的LY12-T4及LC4-T6合金板材因点蚀及晶间腐蚀而造成的强度损失间的关系

（在标准 $NaCl+H_2O_2$ 水溶液中交替浸蚀）

I—表示晶间腐蚀；P—表示点蚀

铝合金淬火时的冷却速度对合金的时效强化能力及抗蚀性有重大影响，见图17和图18。淬火过程中必须确保α固溶体不发生分解，特别在290～420℃的温度敏感区，要有足够大的冷却速度。通常规定冷却速度应在50℃/s以上，而LC4合金，则应达到和超过170℃/s。

铝合金最常用的淬火介质是水。生产实践表明，淬火时的冷却速度愈大，淬火材料或工件的残余应力和残余变形也愈大。因此，对于形状简单的小型工件，水温可稍低，一般为10～30℃，不应超过40℃。对于形状复杂、壁厚差别较大的工件，为减少淬火变形及开裂，有时水温可提高到80℃。但必须指出，随着淬火槽水温的升高，一般说来，材料的强度和耐蚀性也相应降低。

3.3. 时 效

3.3.1. 时效过程中的组织转变与性能变化[15~17]

通过淬火获得的过饱和α固溶体是一种不稳定组织，加热将发生分解而转化为平衡组织。以Al-4Cu合金为例，其平衡组织应为 $\alpha+CuAl_2$（θ相）。淬火后的单相过饱和α固溶体，在时效加热时，如温度足够高，则直接析出θ相，否则，将分阶段进行，即经过某些中间过渡阶段才能达到最终平衡相 $CuAl_2$。图19说明了Al-Cu合金时效过程中各个析出阶段的晶体结构特点。图19a是淬火状态的晶体点阵结构，此时为单相α过饱和固溶体，铜原子（黑色圆点）均匀随机地分布在铝（白色圆点）基体点阵中。图19b表示析出初期的点阵结构，铜原子在基体点阵的某些区域开始集中，形成一种富铜区，称GP区。GP区尺寸极小，呈圆盘形，其直径大约为5～10nm，厚0.4～0.6nm，GP区在基体中的数量极大，分布密度可达 10^{17}～$10^{18}cm^{-3}$。GP区的晶体结构仍与基体相同，均为面心立方，而且与基体保持共格界面。但因铜原子尺寸比铝原子小，铜原子富集后将造成区域附近的晶体点阵收缩，即引起了点阵畸变。

GP区是铝合金时效过程中出现的第一个预沉淀产物，延长时效时间，特别是提高时效温度，还会相继形成其他中间过渡相。Al-4Cu合金中，在GP区之后尚有θ″及θ′相，最后才达到平衡相 $CuAl_2$。θ″和θ′均为θ相的过

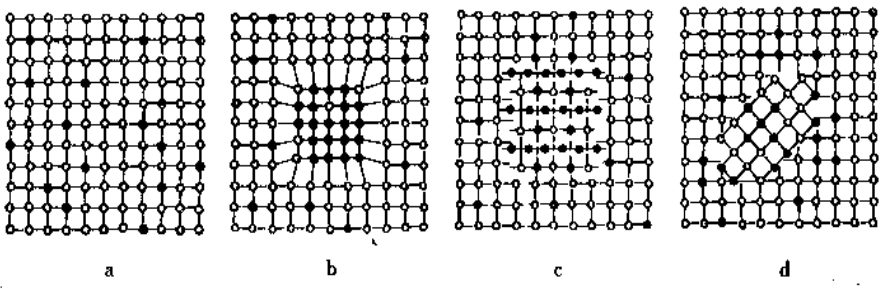


图19 Al-Cu合金在时效过程中的晶体结构变化示意图

a. 淬火状态，为单相α固溶体，铜原子（黑圆点）均匀分布；b. 时效初期，形成GP区；c. 时效后期，形成半共格的过渡相；d. 高温时效，析出非共格的平衡相

渡相，晶体结构均为正方点阵，但点阵常数不同。θ''尺寸比GP区大，仍呈圆盘状，直径约15～40nm，厚度为0.8～2.0nm，与基体继续维持共格界面，但点阵畸变程度更为强烈。由θ''过渡到θ'相时，尺寸已增长到20～600nm，厚10～15nm，而且共格界面也受到部分破坏，成半共格界面，见图19c。时效析出的最终产物为平衡相θ ($CuAl_2$)，此时共格界面完全破坏，成为非共格界面，见图19d。

根据以上情况，概括起来，Al-Cu合金的时效析出顺序是$\alpha_s \to \alpha$+GP区$\to \alpha+\theta'' \to \alpha+\theta' \to \alpha+\theta$。时效组织处于何种阶段，取决于合金成分及时效规范，同一状态往往存在一种以上的时效产物，时效温度愈高，愈接近平衡组织。

时效过程中从基体析出的GP区及过渡相，由于尺寸小，弥散度高，本身又不易变形，同时在基体中造成点阵畸变，形成应力场，这对位错的运动有明显的阻碍作用，因此增加了合金的塑性变形抗力，提高了强度与硬度，这种时效硬化现象称之为沉淀硬化。图20以曲线形式说明了Al-4Cu合金在淬火及时效处理过程中的硬度变化。图中Ⅰ阶段，代表合金原始状态的硬度。由于热加工历史不同，原始状态的硬度会有差异，一般为HV=30～80。经500℃加热并淬火后（Ⅱ阶段），全部铜原子溶入基体，成为单相过饱和α固溶体，HV=60，这比退火状态的硬度（HV=30）高出一倍，这是固溶强化的结果。淬火后在室温下放置，因不断形成GP区而使合金硬度连续提高（Ⅲ阶段），这种在室温下的时效硬化过程称自然时效。Ⅳ阶段是加热到150℃进行时效，硬化效应比自然时效更为明显，此时析出产物主要是θ''相，它在Al-Cu合金中强化效应最大。若进一步提高时效温度，析出相由θ''相过渡到θ'相，硬化作用减弱，硬度下降，即进入Ⅴ阶段。凡需进行人工加热的时效处理称人工时效，Ⅳ和Ⅴ阶段就属这种情况。若时效后硬度达到该合金能达到的最大硬度值（即Ⅳb阶段），这种时效称峰值时效，未达到峰值硬度值则称欠时效或不完全人工时效，越过峰值而进入硬度下降阶段则称过时效。稳定化时效处理也属于过时效。自然时效中形成的GP区是很不稳定的，在快速加热到较高温度，如200℃左右，作短时保温，GP区将重新溶入α固溶体，若在其他过渡相如θ''或θ'尚未析出前就快速冷却（淬火），可使合金恢复到原来的淬火状态，这种现象称"回归"，这就是图20中Ⅳa阶段虚线表示的硬度下降部分。经回归处理的铝合金，仍具有相同的时效硬化能力。

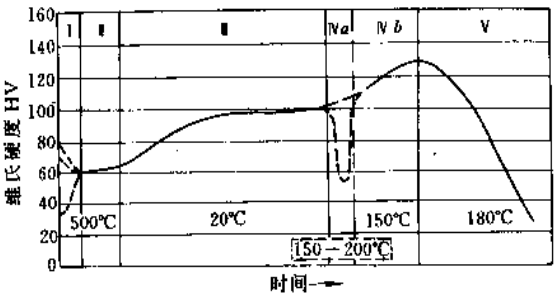


图20 Al-4Cu合金的时效硬化曲线

Ⅰ—原始状态；Ⅱ—固溶状态；Ⅲ—自然时效（GP区）；

Ⅳa—在150～200℃回归处理（GP区重溶）；

Ⅳb—人工时效（$\theta''+\theta'$相）；Ⅴ—过时效（$\theta'+\theta$相）

时效硬化是发展可热处理强化铝合金的基础，其时效硬化能力与合金成分及热处理制度有直接关系，表7

表7 主要铝合金系的沉淀产物

合金系	沉淀产物	性质	用途
Al-Si	Si	平衡相，无沉淀硬化作用	铸铝
Al-Mn	$MnAl_6$	平衡相，无沉淀硬化作用	防锈铝
Al-Mg	球形GP区	大于5%Mg	防锈铝和铸铝
	β'	过渡相，半共格六方结构	
	β (Mg_5Al_8)	平衡相，非共格面心立方结构	
Al-Cu	圆盘形GP区		铸铝
	圆盘形θ''	过渡相，共格正方结构	
	片状θ'	过渡相，半共格正方结构	
	θ ($CuAl_2$)	平衡相，非共格体心正方	
Al-Cu-Mg	棒状GP区		硬铝
	S' (Al_2CuMg)	过渡相，半共格六方结构	
	S (Al_2CuMg)	平衡相，非共格正交结构	
Al-Mg-Si	针状GP区		锻铝和铸铝
	棒状β' (Mg_2Si)	过渡相，半共格六方结构	
	片状β (Mg_2Si)	平衡相，非共格面心立方	
Al-Zn-Mg-Cu	球形GP区		超硬铝
	η'（或M'）	过渡相，半共格$MgZn_2$六方结构	
	η ($MgZn_2$)		
	T'：$Al_2Mg_3Zn_3$	半共格过渡相	
	T：$Al_2Mg_3Zn_3$	平衡相	

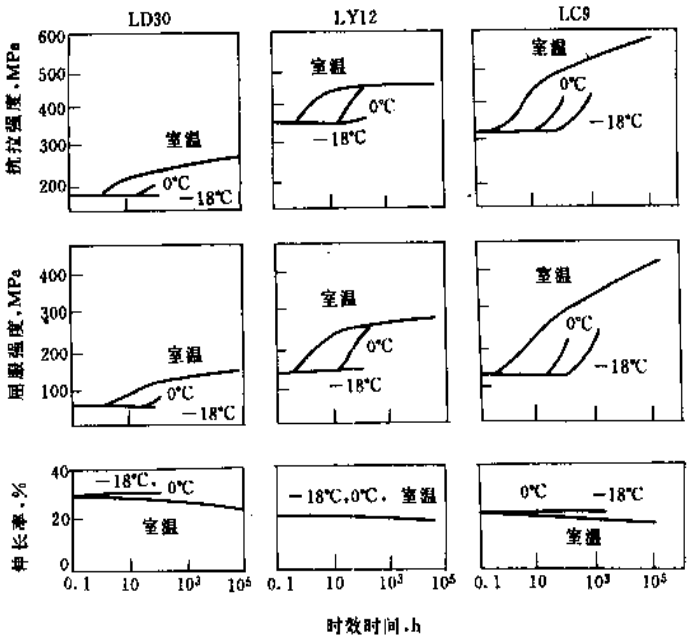


图21 铝合金板材在室温、0℃及−18℃的时效特征

列出了主要铝合金系的沉淀产物。其中Al-Si及Al-Mn二元合金,因时效过程中直接析出平衡相,故无沉淀硬化作用,属非热处理强化铝合金。Al-Mg系合金虽可形成GP区及过渡相β',但只有在高镁合金中才有一定的沉淀硬化能力。Al-Cu、Al-Cu-Mg、Al-Mg-Si及Al-Zn-Mg-Cu系合金,其GP区及过渡相有较强的沉淀硬化能力,是目前的主要可热处理强化的合金系。

3.3.2. 自然时效

一般可热处理强化的铝合金淬火后均有自然时效效应,自然时效强化是GP区所造成的。图21表示几种铝合金在室温、0℃及−18℃时效拉伸性能的变化。Al-Cu及Al-Cu-Mg系合金广泛采用自然时效。Al-Zn-Mg-Cu系合金自然时效延续的时间过长,往往需经数月才能达到稳定阶段,故不选用自然时效制度。

和人工时效相比,自然时效后,合金的屈服强度较低,但塑性与韧性较好,耐蚀性较高。Al-Zn-Mg-Cu系的超硬铝情况略有不同,人工时效后的耐蚀性往往优于自然时效。

3.3.3. 人工时效

铝合金经人工时效处理后往往可获得最高的屈服强度(以过渡相强化为主)和较好的组织稳定性,超硬铝、锻铝及铸铝均以人工时效为主。时效温度及时效时间对合金性能有重要影响(见图22),时效温度大多在120~190℃之间,时效时间不超过24h。

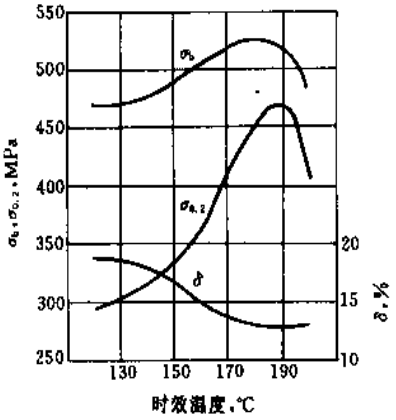


图22 LD5合金D22mm棒材时效温度对机械性能的影响

淬火加热温度—515℃;淬火保温时间—40min;时效保温时间—3h

除单级人工时效外,铝合金尚可采用分级人工时效制度。即在不同温度进行两次或多次加热。如LC3合金可在115~125℃先时效2~4h,再于160~170℃时效3~5h。分级时效不仅可以显著缩短时间,且可改善Al-Zn-Mg和Al-Zn-Mg-Cu系合金的显微组织,在基本上不降低机械性能的条件下,明显提高耐应力、腐蚀能力、疲劳强度和断裂韧度。表8列出了常用铝合金的时效制度。

表8 常用铝合金的时效制度

合金牌号	制品种类	时效温度，℃	时效时间，h
LY2	各种制品	165～175	16
LY6	各种制品	室温	96
		125～135	10
LY11	板材	室温	96
LY12	板材	室温	96
		185～195	12
LD2	管、棒、型材	155～160	8
	锻件	150～165	8～15
	板材	室温	240～360
LD5	板材	室温	96
	管、棒、型材	150～155	3
	锻件	153～160	6～12
LD6	管、棒、型材	150～155	3
	锻件	153～160	6～12
LD7	管、棒、型材	185～190	8
	锻件	185～190	10～14
LD10	各种制品	室温	96
		150～165	4～15
LC4	板材	125～135	16
	锻件	135～140	16
LC9	板材	125～135	16
		100～110+	6～8+
		160～170	24～30

4. 铸造铝合金[18,19]

4.1. Al-Si 系铸造合金

Al-Si 合金又称"硅铝明"(silumin)，是共晶型合金，共晶温度为577℃，共晶点成分为11.7%Si。这种合金的主要优点是铸造工艺好，即有高流动性、低收缩率和低热裂倾向，同时具有良好的抗蚀性及可焊性，还有低膨胀系数，因此，在铸造铝合金中品种最多，应用最广，适合铸造形状复杂的构件。

Al-Si 合金的主要缺点是共晶硅呈粗大片状影响合金的机械性能。故含硅较高的 Al-Si 合金在浇铸前需进行变质处理，以细化共晶硅，改善合金的机械性能，特别是可提高合金的塑性。最常用的变质剂是钠(一般以钠盐形式加入)，其他尚有锶、锑、硫、磷、砷、铋及稀土元素。

铸造 Al-Si 系合金包含11个牌号，其化学成分见表9。其中除 ZL102 是简单 Al-Si 二元合金外，其他合金均单独或同时加入铜和镁，生成强化相 $CuAl_2$、Mg_2Si 或 W 相($Al_xMg_5Si_4Cu_4$)，赋予合金以热处理强化能力。这种加入第三元素的 Al-Si 合金也称特殊硅铝明。

硅铝明的主要杂质是铁，它与硅形成杂质相 $\alpha(Fe_3SiAl_{12})$、$\beta(Al_9Fe_2Si_2)$ 和 $Al_8FeMg_3Si_6$ 等，降低合金的强度、塑性和耐蚀性，故应严格控制。合金中加入少量锰有助于减少铁的有害影响，加入少量钛则可细化晶粒，加入镍可提高耐热性和耐蚀性。

ZL102 合金含10～13%Si，与 Al-Si 二元合金的共晶成分相当，故称共晶硅铝明。这种合金的优点是具有优良的铸造工艺性，流动性好，无热裂和疏松倾向，并有较高的气密性。但因不能热处理强化，故机械性能较低，只适合于铸造形状复杂、但强度要求不高的构件。

ZL101 和 ZL104 合金是含镁的特殊硅铝明，含硅较高，有良好的铸造性能，变质处理后还可以淬火和人工时效，组织由细的亚共晶和强化相 Mg_2Si 组成，其机械性能高于 ZL102。

ZL101 合金的铸造性能接近 ZL102，用于铸造薄壁、形状复杂和中等负荷的构件。ZL104 合金是硅铝明中强度较高的一种，铸造性能也不差，但因含硅高，吸气性强，铸造大负荷构件需要在压力釜中结晶，适于铸造柴油机缸体及排气管等。

ZL107 合金是含铜的硅铝明，因为硅和铜含量较高，铸造性能较好，可淬火时效强化，故有较高的机械性能及耐热性，但耐蚀性比无铜的硅铝明差。该合金适于铸造高强度和尺寸稳定的构件。

除上述四种硅铝明合金外，其他七种合金均同时加入铜和镁，属 Al-Si-Cu-Mg 系四元合金，这类合金在基本保持硅铝明的良好铸造性情况下，由于存在 Mg_2Si、$CuAl_2$ 和 W 相等强化相，提高了合金的强度及耐热性，故有耐热硅铝明之称。这类合金的特点可用 ZL103 及 ZL105 作代表，前者因含铜量高，且添加了少量锰，故耐热性更好。这两种合金适于用金属模铸造空冷式气缸头、机匣和油泵等。

ZL108 及 ZL109 是硅铝明中铜、镁含量较高的两种合金，含硅量也高，铸造性能好，疏松倾向小，气密性高，而且耐磨，膨胀系数低，是铸造活塞的合适材料。ZL110 合金也具有类似的性能和应用范围。

ZL111 合金含有少量钛，细化的晶粒，保持着较高的机械性能和铸造工艺性能，适于铸造形状复杂的柴油机气缸体和增压器外壳等。

表10列出了铸造铝合金典型的机械性能，表11为其中部分常用合金的铸造工艺性能等级数据，表12为热处理规范，表13为各种铸造铝合金特点与应用领域。

表9　铸造铝合金的化学成分　GB 1173—86

合金牌号	代　号	主要元素,%							
		Si	Cu	Mg	Zn	Mn	Ti	其他	Al
ZAlSi7Mg	ZL101	6.5～7.5		0.25～0.45					余量
ZAlSi7MgA	ZL101A	6.5～7.5		0.25～0.45			0.08～0.20		余量
ZAlSi12	ZL102	10.0～13.0							余量
ZAlSi9Mg	ZL104	8.0～10.5		0.17～0.3		0.2～0.5			余量
ZAlSi5Cu1Mg	ZL105	4.5～5.5	1.0～1.5	0.4～0.6					余量
ZAlSi5Cu1MgA	ZL105A	4.5～5.5	1.0～1.5	0.4～0.55					余量
ZAlSi8Cu1Mg	ZL106	7.5～8.5	1.0～1.5	0.3～0.5		0.3～0.5	0.10～0.25		余量
ZAlSi7Cu4	ZL107	6.5～7.5	3.5～4.5						余量
ZAlSi12Cu2Mg1	ZL108	11.0～13.0	1.0～2.0	0.4～1.0		0.3～0.9			余量
ZAlSi12Cu1Mg1Ni1	ZL109	11.0～13.0	0.5～1.5	0.8～1.3				Ni 0.8～1.5	余量
ZAlSi9Cu2Mg	ZL111	8.0～10.0	1.3～1.8	0.4～0.60		0.10～0.35	0.10～0.35		余量
ZAlSi7Mg1A	ZL114A	6.5～7.5		0.45～0.60			0.10～0.20	Be0.04～0.07①	余量
ZAlSi5Zn1Mg	ZL115	4.8～6.2		0.4～0.65	1.2～1.8			Sb 0.10～0.25	余量
ZAlSi8MgBe	ZL116	6.5～8.5		0.35～0.55			0.10～0.30	Be 0.15～0.40	余量
ZAlCu5Mn	ZL201		4.5～5.3			0.6～1.0	0.15～0.35		余量
ZAlCu5MnA	ZL201A		4.8～5.3			0.6～1.0	0.15～0.35		余量
ZAlCu10	ZL202		9.0～11.0						余量
ZAlCu4	ZL203		4.0～5.0						余量
ZAlCu5MnCdA	ZL204A		4.6～5.3				0.15～0.35	Cd 0.15～0.25	余量
ZAlCu5MnCdVA	ZL205A		4.6～5.3			0.3～0.5	0.15～0.35	②	余量
ZAlRE5Cu3Si2	ZL207	1.6～2.0	3.0～3.4	0.15～0.25		0.9～1.2		③	余量
ZAlMg10	ZL301			9.5～11.0					余量
ZAlMg5Si1	ZL303	0.8～1.8		4.5～5.5		0.1～0.4			余量
ZAlMg8Zn1	ZL305			7.5～9.0	1.0～1.5		0.1～0.2	Be 0.03～0.1	余量
ZAlZn11Si7	ZL401	6.0～8.0		0.1～0.3	9.0～13.0				余量
ZAlZn6Mg	ZL402			0.5～0.65	5.0～6.5		0.15～0.25	Cr 0.4～0.6	余量

① 在保证合金力学性能前提下，可以不加Be。

② Cd 0.15～0.25，V 0.05～0.3，Zr 0.05～0.2，B 0.005～0.6。

③ Ni 0.2～0.3，Zr 0.15～0.25，RE 4.4～5.0。在RE中，各种稀土元素总含量应≥98.0%，其中Ce的量约为45%。

表10 铸造铝合金典型力学性能①

合金牌号	试样状态	σ_b MPa	$\sigma_{0.2}$ MPa	E ×10³MPa	G ×10³MPa	δ %	σ_z MPa	HB	$\sigma^{②}_{-1}$ MPa	a_k MJ/m²
ZL101	S，T4	200	110	70		4	15	55	45	
	S，B，T4	200				8				
	J，T4	220				8.5				
	S，T5	250	170			4	190	70	56	
	J，T5	280	190			5		90		
	S，T6	240	210			2	120	75		
	S，T7	190	140			4.5	110	60		
	J	170				5③				
ZL102	S，B	180	80		70	6③	130	55	42	0.075
	Y	220	120			1.8③				
	J	180	90			3.5③		55	70	0.08
ZL103	S	170	120			2		70		
	J	220	120			4		70		0.022
	J，T2	180	60			6		60		
	S，T5	200	170	70		1.5		75		
	J，T5	270	220			3		80		0.045
ZL104	S，B	180	100			3		60		
	J	220	120			2		65		
	S，B，T6	260	200	70		4		70		0.05
	J，T6	270	220			3		70		0.045
	Y	290	160	70		1.8				
ZL105	S，T1	180	160			1	150	65	50	
	J，T1	200	170			2	170	75		
	S，T5	270	180	70		0.8	210	80	60	0.02
	J，T5	300	190			2③	210	95	63	
	S，T7	240	230			0.5	180	85	60	
	J，T7	290	210			2	210	90		
ZL201	S，T4	340	160	70	25	12		90	70	0.2
	S，T5	370	220	70	25	5		100	70	0.08
ZL203	S，T4	220	110	70		8	170	65	40	
ZL203	S，T5	250	150	70		5	210	80	45	
ZL301	S，T4	300	170	70		11	230	70	50	0.1
	J，T4	330	180			15		80		
ZL302	S	220				2		80		
	J	260				2		90		
ZL401	S	170	100	67	25	3	150	65		
	J	200				5		70		

① 单铸试样，D=12mm。② 旋转试样受纯弯曲，$N=5\times10^6$。③ δ_5。

表11 铸造铝合金的铸造工艺性能

合金牌号	结晶温度间隔，℃	充型能力等级	线收缩，%	缩松等级	热裂等级	耐蚀等级	焊接等级	适用铸造方法
ZL101	35	甲	0.9～1.2	乙	甲	乙	甲	S、J、Y
ZL102	10	甲	0.8～1.1	甲	甲	乙	甲	S、J、Y
ZL103	58	乙	1.1～1.35	乙	乙	丁	乙	S、J、Y
ZL104	25	甲	0.9～1.1	乙	甲	丙	甲	S、J、Y
ZL105	57	乙	0.9～1.1	乙	乙	丙	乙	S、J
ZL201	96	丙	1.25	丁	丁	丁	丁	S
ZL203	90	丁	1.3～1.5	丁	戊	丁	戊	S
ZL301	181	丙	1.0～1.35	戊	丙	甲	丁	S、J
ZL302	190	乙	1.2～1.25	乙	乙	甲	乙	S、J、Y
ZL401	25		1.2				甲	S、J

注：缩松、热裂倾向等级：甲—不产生缩松和热裂，乙—较轻的缩松（热裂），丙——定程度的缩松（热裂）倾向，丁—较大的缩松（热裂）倾向，戊—严重的缩松（热裂）倾向。

表12　铝铸件常用热处理规范①

合金牌号	热处理规范	固溶处理			回火或时效			零件工作条件
		温度 ℃	时间 h	冷却介质	温度 ℃	时间 h	冷却介质	
ZL101	T2				300±10	2～4	空气或随炉冷却	要求尺寸稳定和消除内应力的零件
	T4	535±5	2～6	20～100℃水				需要提高塑性的零件
	T5	535±5	2～6	20～100℃水	150±5	1～3	空气	要求提高屈服强度和硬度的零件
	T6	535±5	2～6	20～100℃水	200±5	2～5	空气	要求提高强度的零件
	T7	535±5	2～6	20～100℃水	250±10	3～5	空气	要求较高强度和尺寸稳定的零件
	T8	535±5	2～6	20～100℃水	250±10	3～5	空气	要求高塑性和尺寸稳定的零件
ZL102	T2				300±10	2～4	空气	承受较低负载和需要消除内应力的零件
ZL103	T1				175±5	3～5	空气	承受较低负载的零件
	T2				300±10	2～4	空气或随炉冷却	要求尺寸稳定和消除残余应力的零件
	T5	分级加热						
		515±5	2～4					
		525±5	2～4	20～100℃水	175±5	3～5	空气	在175℃下工作的中等负载的大型零件
	T7	525±5	5～6	20～100℃水	230±10	3～5	空气	高温工作零件
	T8	525±5	5～6	20～100℃水	330±5	3～5	空气	要求提高塑性的零件
ZL104	T1				175±5	5～17	空气	中等负载零件
	T6	535±5	2～6	20～100℃水	175±5	10～15	空气	高负载大型零件
ZL105	T1				180±5	5～10	空气	中等负载零件
	T5	525±5	3～5	水	175±5	5～10	空气	高负载零件
	T6	525±5	3～5	20～100℃水	200±5	3～5	空气	高温零件
	T7	525±5	3～5	20～100℃水	230±10	3～5	空气	要求高塑性和尺寸稳定的高温零件
ZL106	T1				230±5	8	空气	要求消除内应力的低负载零件
	T5	515±5	5～12	80～100℃水	150±5	3	空气	高强度零件
	T7	515±5	5～12	80～180℃水	230±5	8	空气	要求尺寸稳定的零件
ZL107	T5	515±5	6～8	20～100℃水	175±5	6～8	空气	承受较高负载的零件
ZL108	T1				190±5	8～12	空气	较低负载零件
	T6	515±5	6～8	20～70℃水	175±5	14～18	空气	高负载零件
	T7	515±5	3～8	20～70℃水	230～250	6～10	空气	要求尺寸稳定的高温零件
ZL109	T1				205±5	8～12	空气	强度要求不高的零件
	T6	515±5	6～8	20～70℃水	170±5	14～18	空气	强度较高的零件
ZL110	T1				210±10	10～16	空气	低负载零件
	T6	490～495	3～8	20～100℃水	210±10	8～12	空气	较高负载零件
ZL111	T6	分级加热						高强度砂型铸件
		490±4	4					
		500±5	4					
		510±5	8	60～100℃水	175±5	6	空气	
	T6	分级加热						
		515±5	4					
		525±5	8	60～100℃水	175±5	6	空气	高强度金属型铸件
ZL201	T4	分级加热						
		530±5	5～9					
		545±3	5～9	20～100℃水				高塑性零件
	T4	545±3	10～12	20～100℃水				高塑性零件
	T5	分级加热						高屈服强度零件
		530±5	5～9					
		545±3	5～9	20～100℃水	175±5	3～5	空气	
	T5	545±3	10～12	20～100℃水	175±5	3～5	空气	高屈服强度零件
	T7	545±3	5～9	20～100℃水	250±10	3～10	空气	要求消除内应力的零件
ZL202	T2				290±5	3	空气	要求尺寸稳定和消除内应力的零件
ZL203	T4	515±5	10～15	80～100℃水				高强度与高塑性零件
	T5	515±5	10～15	80～100℃水	150±5	2～4	空气	高屈服强度与硬度的零件
ZL301	T4	430±5	12～20	50～100℃水或油				高强度和高抗蚀性零件
ZL 401②	T2				300±10	2～4	空气	要求提高尺寸稳定性和塑性的零件
ZL 402②	T1				180	10	空气	要求提高强度的零件

① 所列规范供参考，在生产中可作适当变动。

② 一般在自然时效后使用，时效时间不短于21d。

表13 铸造方法和应用举例

合金牌号	主要铸造方法	应 用 举 例
ZL101	S，J，Y	用于铸造形状复杂、承受静载荷的零件，以及要求高的气密性、抗腐蚀和焊接性好的零件，如航空泵零件、汽车传动箱等
ZL102	S，J，Y	用于铸造形状复杂、承受较小载荷的薄壁件，以及抗蚀性、气密性高的零件
ZL103	S，J，Y	不承受大载荷的发动机零件、仪表零件、配件以及航空仪表壳、航空配件等
ZL104	S，J	形状复杂、壁薄、抗蚀和承受大的静载荷或冲击载荷的大型铸件
ZL105	S，J	形状复杂的承受大静载荷和在较高温度下工作的零件，以及要求焊接性能良好和气密性高的零件，如气冷发动机曲轴箱，飞机增压器盖、油泵壳，水冷发动机气缸滑块、气缸头、气缸盖等
ZL106	S，J	形状复杂的承受静载荷的零件，以及要求气密性高和在较高温度下工作的零件，如泵体和水冷气缸头等
ZL107	S，J	形状复杂、壁厚不均的承力件，如机架等
ZL108	J	主要用于铸造高温零件，如内燃机活塞。当要求线胀系数小、强度高、耐磨性高时，也可使用此合金
ZL109	J	在较高温度下工作的零件，以及要求线胀系数小、强度高、耐磨性好的零件，如内燃机活塞、起重滑轮等
ZL110	S，J	内燃机活塞和在高温下工作的其他零件
ZL111	S，J，Y	形状复杂的承受大载荷的零件
ZL201	S	在175～300℃温度下工作的形状简单的零件
ZL202	S，J	在较高温度下工作的零件，如小型内燃机活塞和气缸头等
ZL203	S，J①	承受大静载荷或冲击载荷的零件，以及要求切削性能良好的小型零件，如曲轴箱、支架、飞轮盖等
ZL301	S	承受大静载荷或冲击载荷的在腐蚀性介质中工作的形状不复杂的小型零件，如船舶配件和机器壳、航空配件等
ZL302	S，J	同腐蚀性介质接触和在较高温度下工作的承受中等载荷的零件
ZL401	S，J	承受较大载荷而又不便于进行热处理的形状复杂的零件
ZL402	S	承受大的静载荷或冲击载荷而不便于进行热处理的零件，以及同腐蚀性介质接触和要求尺寸稳定性高的零件，如高空飞行氧气调节器、飞机起落架和压气机活塞等

① 用金属型铸造时应添加一定量的Si。

4.2. Al-Cu系铸造合金

Al-Cu系合金是应用最早的铸造铝合金，热处理效果突出，热稳定性好，适于铸造高温工作的受力构件，但这种合金的铸造性能较差，热裂倾向大、密度较高、且耐蚀性较差。

ZL201合金是重要的Al-Cu系合金，其中添加了适量的锰，以降低α固溶体的扩散系数、延缓时效过程，并形成热稳定性很高的T相（$Al_{12}CuMn$），使ZL201成为铸造铝合金中室温强度很高，耐热性很好的工业合金，可用于作承受大载荷在300℃下高温工作的构件。

ZL201合金中含有少量钛，以细化晶粒，改善铸造组织。杂质元素铁和硅是十分有害的，既降低合金的强度和塑性，又对耐热性有不利影响，故其含量需严格控制，分别≤0.3%。合金中镁含量限制更严（≤0.05%），否则会形成熔点为507℃的三元共晶$\alpha+\theta+S$（Al_2CuMg），除增加铸件热裂倾向外，也加大淬火加热时的过烧倾向。

ZL201A是ZL201合金的改进型，进一步降低合金中的杂质含量，同时对合金成分也作了适当调整，从而使合金力学性能提高到某些变形铝合金的水平。

ZL201合金的热处理状态有T4、T5、T7，具体规范及应用对象见表12。

在Al-Cu系合金中，还发展了一系列的新型高强或耐热铝合金。例如ZL204及ZL205，属于Al-Cu-Mn-Cd系合金，其成分特点是在Al-Cu-Mn基础上添加少量镉，其作用是阻止GP区而加速θ''及θ'过渡相的形成，从而较大幅度地提高合金的强度水平，特别是屈服强度，但塑性也有所降低。为了弥补后者的不足，合金中添加了微量元素钛、钒、锆、硼等作为晶粒细化剂，同时提高了合金纯度，从而保证了合金的综合性能水平，见表14及表15。在实际应用中，ZL204及ZL205已可部分取代锻造铝合金。

ZL206及ZL207属于Al-Cu-RE系合金，稀土元素的加入显著提高了铸造铝合金的耐热性，使其工作温度达到300～350℃。ZL208合金属Al-Cu-Ni系耐热铝合金，其中添加微量钴、锑、锆、钛，以改善合金的综合性能，见表14及表15。

表14 新型高强耐热铸造铝合金的主要成分

合金牌号	主要合金元素，%					杂质元素，% <	
	Cu	Mn	Cd	RE	其他	Fe	Si
ZL-204	4.6～5.3	0.6～0.9	0.15～0.25		0.15～0.35 Ti	0.12	0.06
ZL-205	4.6～5.3	0.3～0.5	0.15～0.25	0.005～0.06B	0.15～0.35Ti 0.05～0.20Zr 0.05～0.30V	0.15	0.06
ZL-206	ZAlCu8RE2MnZr						
ZL-207	3.0～3.4	0.9～1.2	1.2～2.0Si	4.4～5.0	0.2～0.3Ni 0.15～0.25Mg 0.15～0.25Zr	0.6	0.2Zn
ZL-208	4.5～5.5	0.2～0.3	1.3～1.8Ni	0.1～0.4Co	0.1～0.4Sb 0.15～0.25Ti 0.1～0.3Zr	0.5	0.3

表15 新型高强耐热铸造铝合金技术标准规定的性能

合金牌号	状态	热处理	σ_b，MPa >	δ，% >	工作温度，℃
ZL-204	T6	538℃，10～18h 水淬，175℃3h	440	4	<200
ZL-205	T6	533～543℃，10～18h 水淬，175℃3～5h	490	3	<200
ZL-206	T6		300	1	250～350
ZL-207	T1	200℃，5～10h 空冷	170		350～400
ZL-208	T7	540℃，5～7h 水淬，215℃12～16h	220	1	250～350

4.3. Al-Mg 系铸造合金

Al-Mg 系铸造合金有较高的抗蚀性和强度，良好的切削性能和低的表面粗糙度，但铸造性能较差，不如 Al-Si 系合金。熔炼和铸造时易氧化，能与砂型中水分反应生成 MgO 和 H_2，使铸件表面粗糙和发黑。向砂型中添加约1.5%硼酸，熔炼时加入少量铍，可使这类缺陷减少或消除。

工业用 Al-Mg 合金有 ZL301 和 ZL302。前者含镁量高（9.5～11.5%），淬火状态有较高的机械性能（σ_b=300～400MPa，$\sigma_{0.2}$=170MPa，δ=12～15%）和良好的抗蚀性，但组织稳定性较差，有应力腐蚀开裂敏感性，应用受到一定限制。通常 ZL301 合金用于铸造海水中工作的受力构件。

ZL302 含镁量较低（4.5～5.5%），无热处理强化效应，故强度不高，σ_b=170～260MPa，σ=3～5%。但由于加入硅和锰，铸造性能和抗蚀性有明显改善，无应力腐蚀开裂倾向，适于铸造低压阀门和海水泵壳体。

4.4. Al-Zn 系铸造合金

Al-Zn 系合金有良好的铸造工艺性和可焊性，抗蚀性及尺寸稳定性也较高，有明显的时效硬化能力，适于砂型铸造。与 Al-Si、Al-Cu 及 Al-Mg 系合金相比，无突出优点，应用有限。

ZL401 合金的硅含量高，铸造性能好，可用砂型和金属型铸造，也可压铸。

ZL402 合金不含硅，而镁的含量有所增加，提高了强度和塑性。该合金适于铸造压气机活塞、气缸座及仪表壳体等。

5. 变形铝合金

5.1. 防锈铝

防锈铝包括 Al-Mn 及 Al-Mg 系合金，不能热处理强化，但机械强度高于工业纯铝，因其抗蚀性好，故有此名，同时具有良好的焊接性能。

Al-Mn 系仅有一个牌号，即 LF21 防锈铝，其中含1.0～1.6%Mn，退火组织为 α+$MnAl_6$。由于锰在铸锭中极易产生偏析，导致退火板材形成粗晶，为此，LF21 合金中放宽杂质铁的限制（含0.5～0.7%），使之形成不固溶的（Fe、Mn）Al_6，以减少锰的偏析，有利于获得细晶板材。

LF21 合金多以退火、半硬化和硬质状态提供使用，制作油箱、油管等焊接件，也大量用于生产饮料罐、炊事用具和建筑用屋面板等。

Al-Mg 合金系因镁在铝中有较高的极限固溶度

(14.9%)，故可获得比Al-Mn系合金更高的强度和包含多种牌号的防锈铝合金，见表12。除镁以外，合金中尚添加了少量锰或铬，主要是为了改善抗蚀性和可焊性，也有一定的固溶强化作用。钛和钒是晶粒细化剂，也有提高强度和可焊性的作用。

Al-Mg合金中的第二相β(Mg_2Al_3)，在时效过程中虽有强烈的沉淀倾向，但因其GP区不能造成有效的共格应变场，和过渡相β′已失去共格界面，故含镁在7%以下的Al-Mg合金无显著的时效硬化效应，即属于非热处理强化类合金，通常在退火或加工硬化状态使用。

Al-Mg系防锈铝的抗蚀性与合金的含镁量及其工艺状态有紧密关系。β相(Mg_2Al_3)有强烈的沿晶沉淀倾向，而该相的电极电位(−1.10V)又显著低于α固溶体基体(4%Mg固溶体电位为−0.9V)，故容易导致晶间腐蚀和应力腐蚀开裂。实践表明，Al-Mg合金的优秀抗蚀性仅在β相沿晶内和晶界均匀分布的情况下才能显示出来，并且分布状态还受镁量的强烈影响。

低镁防锈铝，如LF2、LF3，因组织中β相含量很少，退火后往往为亚稳定的α单相组织，故对应力腐蚀和晶间腐蚀均不敏感，在大气、淡水，特别在海水中有较高的稳定性，对于有机酸、酒精、汽油、浓硝酸也有很高的抗蚀性。故作为抗蚀、可焊、中等强度的结构材料，广泛用于制作航空油箱、导管、船舶设备、化工设备等。

LF5及LF6属于强度较高的防锈铝合金，可用于船舶制造、化工设备、运输及车辆制造中的可焊承力构件，飞机蒙皮骨架零件、铆钉等。LF5及LF6合金因含镁量增高，组织中β相数量较多，晶间腐蚀和应力腐蚀倾向加大，为保证β相的均匀析出，应选择适当的退火温度，例如LF5在345℃，LF6在310～335℃退火，可获得较好的效果。

Al-Mg合金的另一缺点是冷作硬化后在室温会出现"时效软化"现象。即沉淀处理后的Al-Mg合金进行轻度冷变形(变形程度ε=10～20%)以提高强度，如不进行低温(120～150℃)稳定化处理，在过剩空位的影响下，能发生自发的回复过程，经过一段时间后，强度降低，而且这种软化过程可以延续一、二十年。冷作硬化后进行稳定化处理，对防止高镁合金β相沿晶沉淀也是很有效果的。

表16及表17列出了变形铝合金的化学成分及典型性能。

表16 铝及铝合金加工产品化学成分 GB 3190—82[②,④],%

组别	合金牌号[①]	Cu	Mg	Mn	Fe	Si	Zn	其他	其他杂质[①] 单个	其他杂质[①] 合计	Al
工业纯铝	LG5	0.005			0.003	0.0025			0.002		99.99
	LG4	0.005			0.015	0.015			0.005		99.97
	LG3	0.01			0.04	0.04			0.007		99.93
	LG2	0.01			0.06	0.06			0.01		99.9
	LG1	0.01			0.10	0.08			0.01		99.85
	L1	0.01			0.16	0.16		0.26(Fe+Si)	0.03		99.7
	L2	0.01			0.25	0.20		0.36(Fe+Si)	0.03		99.6
	L3	0.015			0.30	0.30		0.45(Fe+Si)	0.03		99.5
	L4	0.05			0.35	0.40		0.60(Fe+Si)	0.03		99.3
	L4-1	0.05	0.01	0.01	0.15～0.30	0.10～0.20	0.02	0.01Ni,0.02Ti	0.03		99.3
	L5	0.05			0.50	0.50		0.9(Fe+Si)	0.05	0.15	99.0
	L5-1	0.05～0.20		0.05			0.10	1.0(Fe+Si)	0.05	0.15	99.0
	L6	0.10	0.10	0.10	0.50	0.55	0.10	1.0(Fe+Si)	0.05	0.15	98.8
包覆铝	LB1	0.015			0.30	0.30	0.90～1.3	0.45(Fe+Si)	0.03		余量
	LB2	0.015	0.05	0.05	0.30	0.30		0.05(Zn+Cu), 0.45(Fe+Si)	0.03		99.5
防锈铝	LF2	0.10	2.0～2.8	0.15～0.4[③]	0.40	0.40		0.15Ti, 0.60(Fe+Si)	0.05	0.15	余量
	LF3	0.10	3.2～3.8	0.30～0.6	0.50	0.50～0.8	0.20	0.15Ti	0.05	0.10	余量
	LF4	0.10	4.0～4.9	0.40～1.0	0.40	0.40	0.25	0.05～0.25Cr, 0.15Ti	0.05	0.15	余量
	LF5	0.10	4.8～5.5	0.30～0.6	0.50	0.50	0.20		0.05	0.10	余量

续表

组别	合金牌号[1]	Cu	Mg	Mn	Fe	Si	Zn	其他	其他杂质[1] 单个	其他杂质[1] 合计	Al
防锈铝	LF5-1	0.10	4.5～5.6	0.05～0.2	0.40	0.30	0.10	0.05～0.2Cr，0.15Ti	0.05	0.15	余量
	LF6	0.10	5.8～6.8	0.50～0.8	0.40	0.40	0.20	0.02～0.1Ti，0.0001～0.005Be[2]	0.05	0.10	余量
	LF10	0.20	4.7～5.7	0.20～0.6	0.40	0.40		0.15Ti，0.60(Fe+Si)	0.05	0.10	余量
	LF11	0.10	4.8～5.5	0.30～0.6	0.50	0.50	0.20	0.02～0.15Ti[3]	0.05	0.10	余量
	LF12	0.05	8.3～9.6	0.40～0.8	0.30	0.30	0.20	0.10Ni，0.05～0.15Ti，0.005Be，0.004～0.05Sb	0.05	0.10	余量
	LF13	0.05	9.2～10.5	0.40～0.8	0.30	0.30	0.20	0.10Ni，0.05～0.15Ti，0.005Be，0.004～0.05Sb	0.05	0.10	余量
	LF14	0.10	5.8～6.8	0.50～0.8	0.40	0.40	0.20	0.10～0.3Ti，0.0001～0.005Be	0.05	0.10	余量
	LF33	0.10	6.0～7.5	0.10	0.35	0.35	0.50～1.5	0.05～0.15Ti，0.0005～0.005Be，0.10～0.3Zr	0.05	0.10	余量
	LF43	0.10	0.60～1.4	0.15～0.4	0.40	0.40	-	0.15Ti	0.05	0.15	余量
	LF21[4]	0.20	0.05	1.0～1.6	0.7	0.60	0.10	0.15Ti	0.05	0.10	余量
硬铝	LY1	2.2～3.0	0.20～0.5	0.20	0.50	0.50	0.10	0.15Ti	0.05	0.10	余量
	LY2	2.6～3.2	2.0～2.4	0.45～0.7	0.30	0.30	0.10	0.15Ti	0.05	0.10	余量
	LY4	3.2～3.7	2.1～2.6	0.50～0.8	0.30	0.30	0.10	0.05～0.4Ti，0.001～0.01Be	0.05	0.10	余量
	LY6	3.2～4.3	1.7～2.3	0.50～1.0	0.50	0.50	0.10	0.03～0.15Ti，0.001～0.005Be	0.05	0.10	余量
	LY8	3.8～4.5	0.40～0.8	0.40～0.8	0.50	0.50	0.10	0.15Ti	0.05	0.10	余量
	LY9	3.8～4.5	1.2～1.6	0.30～0.7	0.50	0.50	0.10	0.15Ti	0.05	0.10	余量
	LY10	3.9～4.5	0.15～0.3	0.30～0.5	0.20	0.25	0.10	0.15Ti	0.05	0.10	余量
	LY11	3.8～4.8	0.40～0.8	0.40～0.8	0.7	0.7	0.30	0.10Ni，0.15Ti，0.7(Fe+Ni)	0.05	0.10	余量
	LY12	3.8～4.9	1.2～1.8	0.30～0.9	0.50	0.50	0.30	0.10Ni，0.15Ti，0.50(Fe+Ni)	0.05	0.10	余量
	LY13	4.0～5.0	0.3～0.5		0.60	0.7	0.60	0.15Ti	0.05	0.10	余量
	LY16	6.0～7.0	0.05	0.40～0.8	0.30	0.30	0.10	0.10～0.2Ti，0.20Zr	0.05	0.10	余量
	LY17	6.0～7.0	0.25～0.45	0.40～0.8	0.30	0.30	0.10	0.10～0.2Ti	0.05	0.10	余量
锻铝	LD2	0.20～0.6	0.45～0.9	0.15～0.35[5]	0.50	0.50～1.2	0.20	0.15Ti	0.05	0.10	余量
	LD2-1	0.10～0.4	0.40～0.8	0.10～0.3	0.40	0.75～1.15	0.15	0.01～0.04Ti	0.05	0.10	余量
	LD2-2	0.15～0.4	0.50～1.2	0.40～1.0	0.50	1.0～1.7	0.25	0.10Cr，0.15Ti	0.05	0.15	余量
	LD5	1.8～2.6	0.40～0.8	0.40～0.8	0.7	0.70～1.2	0.30	0.15Ti，0.7(Fe+Ni)，0.01Ni	0.05	0.10	余量

续表

组别	合金牌号[6]	Cu	Mg	Mn	Fe	Si	Zn	其他	其他杂质[3] 单个	其他杂质[3] 合计	Al
锻铝	LD6	1.8～2.6	0.40～0.8	0.40～0.8	0.7	0.70～1.2	0.30	0.10Ni,0.01～0.2Cr,0.02～0.1Ti,0.7(Fe+Ni)	0.05	0.10	余量
	LD7	1.9～2.5	1.4～1.8	0.20	0.90～1.5	0.35	0.30	0.90～1.5Ni,0.02～0.1Ti	0.05	0.10	余量
	LD8	1.9～2.5	1.4～1.8	0.20	1.0～1.6	0.50～1.2	0.30	0.90～1.5Ni,0.15Ti	0.05	0.10	余量
	LD9	3.5～4.5	0.40～0.8	0.20	0.50～1.0	0.50～1.0	0.30	1.8～2.3Ni,0.15Ti	0.05	0.10	余量
	LD10	3.9～4.8	0.40～0.8	0.40～1.0	0.7	0.60～1.2	0.30	0.10Ni,0.15Ti	0.05	0.10	余量
	LD11	0.50～1.3	0.80～1.3	0.20	1.0	11.5～13.5	0.25	0.50～1.3Ni,0.10Cr,0.15Ti	0.05	0.15	余量
	LD30	0.15～0.4	0.80～1.2	0.15	0.7	0.40～0.8	0.25	0.04～0.35Cr 0.15T	0.05	0.15	余量
	LD31	0.10	0.45～0.9	0.10	0.35	0.20～0.6	0.10	0.10Cr,0.10Ti	0.05	0.15	余量
超硬铝	LC3	1.8～2.4	1.2～1.6	0.10	0.20	0.20	6.0～6.7	0.05Cr,0.02～0.08Ti	0.05	0.10	余量
	LC4	1.4～2.0	1.8～2.8	0.20～0.6	0.50	0.50	5.0～7.0	0.10～0.25Cr	0.05	0.10	余量
	LC9	1.2～2.0	2.0～3.0	0.15	0.50	0.50	5.1～6.1	0.16～0.30Cr	0.05	0.10	余量
	LC10	0.50～1.0	3.0～4.0	0.20～0.35	0.30	0.30	3.2～1.2	0.10～0.2Cr,0.05Ti	0.05	0.10	余量
	LC12	0.20	0.50～1.0	0.30	0.35	0.30	5.0～6.5	0.20Cr,0.20Ti 0.05～0.25Zr	0.05	0.15	余量
特殊铝	LT1	0.20			0.60	4.5～6.0	⑨	0.15Ti	0.05	0.15	余量
	LT13	⑦	0.05	0.50	0.50	6.8～8.2		0.15Ti,0.10Ca	0.05	0.15	余量
	LT17	⑦	0.05	0.50	0.50	11.0～12.5		0.15Ti,0.10Ca	0.05	0.15	余量
	LT41	0.10	6.0～7.0	0.30～0	0.40	0.40	0.20	0.02～0.1Ti	0.05	0.10	余量
	LT62	0.01			0.01	0.01			0.005	0.01	99.95
	LT66	0.005	1.5～2.0		0.01	0.005			0.005	0.01	余量
	LT67	0.01			0.02	0.02		0.001～0.01Ce	0.005	0.02	99.93
钎焊铝	LQ1	心板为LF21,包覆层为LT17									
	LQ2	心板为LF21,包覆层为LT13									

① "其他杂质"指未规定数值和未列入表中的所有其他元素。

② 对含镁的合金,其量应按规定值加入,但可不作分析。

③ 表中数值均为百分数含量,有上、下限范围的,为主成分含量;没有上、下限的单个数值,为杂质的最大允许含量。食品工业用的铝及铝合金中的As、Cd、Pb的含量应各不大于0.01。

④ 经供需双方协商,可以调整表中个别合金的某个元素的含量范围。

⑤ 可用等量Cr代替Mn。

⑥ 可用等量V代替Ti。

⑦ Cu+Zn为0.15。

⑧ 铆钉线LF21合金的Zn含量应不大于0.03。

⑨ Zn+Sn为0.10。

⑩ 下列合金已废除:LF1,LF7,LY3,LY7,LD1,LC5,LC6。

表17 室温状态下变形铝合金典型力学性能

合金牌号	σ_b MPa	$\sigma_{0.2}$ MPa	δ,% 厚1.6mm扁试样	δ,% 直径12.5mm圆试样	HB①	σ_c MPa	$\sigma^{②}_{-1}$ MPa	E ×10³MPa	G ×10³MPa
L2M	70	30	43		19	50	20	71	27
$L2Y_4$	85	75	16		23	55	30	71	27
$L2Y_2$	100	90	12		26	60	35	71	27
$L2Y_1$	115	105	8		30	70	45	71	27
L2Y	130	125	6		35	75	45	71	27
L3M	85	30		23③		55		71	27
$L3Y_4$	95	85				60		71	27
$L3Y_2$	110	95				70		71	27
$L3Y_1$	125	110				75		71	27
L3T	185	165		1.5③		105	50	71	27
L5-1M	90	35	15	42	23	60	35	71	27
$L5-1Y_4$	110	105	12	22	28	70	40	71	27
$L5-1Y_2$	125	115	9	18	32	75	50	71	27
$L5-1Y_1$	145	140	6	15	38	85	60	71	27
L5-1Y	165	150	5	13	44	90	60	71	27
LF2M	195	90	25	27	47	125	110	70	27
$LF2Y_4$	230	195	12	16	60	140	115	70	27
$LF2Y_2$	260	215	10	12	68	145	125	70	27
$LF2Y_1$	275	240	8	9	73	160	130	70	27
LF2Y	290	255	7	7	77	165	140	70	27
LF2R	180		21						
LF3M	240	115	27		58	150	115	69.9	26.7
$LF3Y_4$	270	205	15		67	150	125	70	27
$LF3Y_2$	290	230	13		73	165	130	70	27
$LF3Y_1$	310	250	12		78	180	140	70	27
LF3Y	330	270	10		80	195	145	70	27
LF3R	230	145	14.5				115	70	27
LF4M	290	145		20		170		70	27
$LF4Y_1$	315	230		14			160	70	27
LF5M	310	165		20				71	27
$LF5Y_1$	350	255		14	90	205		71	27
LF5R	310	170	18						
LF5-1M	290	150		32	65	180	140	71	27
LF5-1Y	435	405		9	105	235	150	71	27
LF5-1Y④	415	345		13	100	220	150	71	27
LF6M	340	160	20		70		130	70	27
$LF6Y_2$	450	345	13					70	27
LF6R	340	190	20					70	27
LF12M	430	220	25					72	
LF12R	580	500	10						
LF43M	130	50	22		32	85		71	27
LF43Y	205	185	6		55	125		71	27
LF21M	110	40	30	37	28	75	50	71	27
$LF21Y_4$	130	125	10	18	35	85	55	71	27
$LF21Y_2$	150	145	8	14	40	95	60	71	27
$LF21Y_1$	175	170	5	12	47	105	70	71	27
LF21Y	200	185	4	9	55	110	70	71	27
3004-O	180	70	20	22	45	110	95	71	27

续表

合金牌号	σ_b MPa	$\sigma_{0.2}$ MPa	δ_5,% 厚1.6mm扁试样	δ_5,% 直径12.5mm圆试样	HB①	σ_τ MPa	$\sigma^{②}_{-1}$ MPa	E ×10³MPa	G ×10³MPa
3004-H32	215	170	10	15	52	115	105	71	27
3004-H34	240	200	9	10	63	125	105	71	27
3004-H36	260	230	5	8	70	140	110	71	27
3004-H38	285	250	5	5	77	145	110	71	27
3004-H19	301	288	1						
LY1M	160	60	24		38			71	27
LY1CZ	300	170	24		70	260	85	71	27
LY2C	440	300	20						
$LY2Y_2$	540	400	10						
LY6CZ	440	300	20					68	
$LY6Y_2$	540	440	10					68	
LY10CZ	400		20			260		71	27
LY11M	180		20						
LY11MC	400	200	23						
LY11CZ	410	250	15		115	270	125	71	27
LY12BM	185	75	20	20	47	125	90	72	27
LY12BCYZ	485	345	18		120	285	140	72	27
LY12BCZ	470	325	20	17	120	285	140	72	27
LY12BCYZ⑤	495	395	13		130	290	125	72	27
LY12M	180	75	20			125		72	27
LY12CYZ	450	310	18			275		72	27
LY12CZ	440	290	19			275		72	27
LY12CYZ⑤	460	365	11			285		72	27
LY12CYS	450	415	6			275		72	27
LY12CYS⑤	485	455	6			290		72	27
LY16CS	400	300	10					69	
LY17CS	430	350		9				70	
LD2M	120		30		30		63	71	27
LD2CZ	220	120	22		65		98	71	27
LD2CS	330	280	16		95		98	71	27
LD5CS	420	300		13	105		80⑥	72	27
LD6CS	410	320					80⑥	72	27
LD7CS	415	275		13				72	27
LD8CS	390	320		9.5				72	27
LD8CS⑦	420	350	10.5				135⑥	72	27
LD9CS	440	280		9	105	270	119	72	27
LD10BM	185	95		16	45	125	90	72	27
LD10BCZ	425	290		18	105	260	140	72	27
LD10BCS	485	415		11	135	290	125	72	27
LD10M	170	70	21			125		73	27
LD10CYZ	435	275	20			255		73	27
LD10CZ	421	255	22			255		73	27
LD10CS	470	415	10			285		73	27
LD11CS	380	315		8	120	260	110	77	28
LD30BM	125	55	25	27	30	85	60	71	27
LD30BCZ	240	145	22	22	65	165	95	71	27
LD30BCS	310	275	12	15	95	205	95	71	27

续表

合金牌号	σ_b MPa	$\sigma_{0.2}$ MPa	δ,% 厚 1.6mm 扁试样	δ,% 直径 12.5mm 圆试样	HB①	σ_τ MPa	$\sigma^{②}_{-1}$ MPa	E $\times10^3$MPa	G $\times10^3$MPa
LD30M	115	50	25			75		71	27
LD30CZ	230	130	22			150		71	27
LD30CS	290	255	12			185		71	27
LD31M	90	50			25	70	55	71	27
LD31RZ	150	90	20		42	95	60	71	27
LD31CZ	170	90	22					71	27
LD31RS	185	145	12		60	115	70	71	27
LD31CS	240	215	12		73	150	70	71	27
LD31CYS	255	240	9		82	150		71	27
LC3CS	520	440	15						
LC4CS	600	550	8				160⑥	71	27
LC4C	350		20					71	27
LC4M	220	100	15					71	27
LC9BM	230	105	17	14	60	150		70	27
LC9BCS	570	505	11	9	150	330	160	70	27
LC9M	220	95	17			150		70	27
LC9CS	525	460	11			315		70	27
LC10BM	230	105	17	16					
LC10BCS	550	480		14	145	315	160	70	27
LC10M	225	100	16					70	27
LC10CS	500	435	10		145	295		70	27
LC12RS	320	260		15	85	180	127	70	27
2011-T3	380	295		13	95	220	125	68	27
2011-T8	405	310		10	100	240	125	68	27

① 负载为 4900N (500kgf)，钢球直径 10mm。
② 除另有注明外，均为悬臂梁试样，周数为 5×10^8。
③ 用 250mm 长的线材测定。
④ 稳定化处理。
⑤ 冷加工率 6%。
⑥ 周数为 2×10^7。
⑦ 型材，纵向。

5.2. 硬 铝

硬铝属 Al-Cu-Mg 合金系，具有很强的时效硬化能力，主要强化相是 θ ($CuAl_2$) 相和 S (Al_2CuMg) 相，故硬铝为可热处理强化型合金。

铜是硬铝中的主要合金元素，为了得到高强度，铜含量控制在 4.0～4.8 范围内。硬铝的牌号就是按铜的增加顺序编排的(见表 16)。镁的主要作用是生成三元化合物 Al_2CuMg (S 相)，进一步提高硬铝的常温和高温强度。此外，微量镁 (0.1%) 尚可消除铁对 Al-Cu 合金自然时效能力的不利影响，提高时效硬化速率和硬化效果；加入 0.5%镁还能改善 $CuAl_2$、α 固溶体与晶界间电极电位的关系，部分地降低硬铝的晶间腐蚀敏感性，表 16 列入了中国硬铝的主要牌号及化学成分，表 17 则为典型机械性能。

锰也是硬铝主要组元之一，其作用是消除铁的有害影响，同时有部分固溶强化和提高合金再结晶温度的作用，也有利于高温性能。铍的作用是减少合金熔炼时镁的烧损，钛起晶粒细化作用。

硬铝按强度和用途分铆钉硬铝、中强、高强及耐热硬铝。其中除耐热硬铝 LY2、LY16、LY17 以外，一般在自然时效状态下使用，其机械性能见表 17。

铆钉硬铝又称低合金化硬铝，其中铜及镁的含量较低，并限制锰和铁、硅等元素的含量，以保持合金具有较高的工艺塑性，便于铆接工序的进行(在自然时效状态下即可铆接)。

LY11 合金也称标准硬铝，具有中等强度和良好的塑性，多以板、棒、型材等应用于各种工业部门，在航空领域主要用于锻件生产，如螺旋桨叶。

LY12 属于高强度硬铝，镁含量增加至 1.8%，并含有较多的锰，以 S 相为主要强化相，常温及高温强度均超过前两种硬铝合金。LY12 大多以包铝板材提供使用，

有较高的抗蚀性，在航空业应用甚广。

LY2合金中因铜及镁的含量比值较低，S相是唯一的时效强化相，仅在人工时效状态下应用，可制作200～300℃工作的航空构件。

由于硬铝的主要合金元素是铜，故其主要缺点是抗蚀性较差。因为含铜固溶体和$CuAl_2$相的电极电位比晶界高，容易造成晶间腐蚀。防护方法之一是在板材两面包覆一层电位比硬铝更低的LB2，在大气中呈阳极，起阴极保护作用。对型材、管材和锻件等可采用阳极氧化或涂漆等保护措施。耐热硬铝LY16、LY17抗蚀性则更低，焊接件的焊缝必须进行氧化处理或加以涂漆。

5.3. 锻 铝

锻铝合金有Al-Mg-Si和Al-Mg-Si-Cu系普通锻用铝合金及Al-Cu-Mg-Fe-Ni系耐热锻铝合金三种。该类合金的主要特点是有良好的热塑性，适于生产锻件而得名。

Al-Mg-Si系合金是在热处理强化型铝合金中唯一没有发现应力腐蚀现象的合金，有中等强度和优秀的可焊性和抗蚀性，其典型代表是美国的6061及6063合金。这类合金的主要时效强化相为Mg_2Si，固溶处理后必须立即进行人工时效才能得到高的强度。淬火后在室温停放一段时间再人工时效，对强度有不利影响。Mg_2Si含量超过1%的合金，室温停放24h，强度比淬火后立即人工时效的合金约低10%，这种现象称“停放效应”。

Al-Mg-Si-Cu合金，是在上述合金基础上添加一定量的铜，以提高强度和消除停放效应。时效强化相除Mg_2Si外，尚有W相（$Al_4CuMg_5Si_4$），含铜高的合金还可能出现S和θ相。该类合金的典型代表是LD6及LD10，强度高于Al-Mg-Si合金，同时保持良好的工艺塑性，多以棒材，加工形状复杂的锻件，如叶轮和承力接头等。

Al-Mg-Si-Fe-Ni系合金的成分及组织较复杂，除Mg_2Si及S相外，因含铁、镍，合金组织中出现$FeNiAl_9$及AlCuNi化合物，它们不溶于α固溶体，故无时效硬化作用，但在高温起弥散硬化作用，有利于提高耐热性。这类合金常用于生产工作温度较高的内燃机活塞、叶轮、叶片等。

锻铝合金均在人工时效状态下应用，表16及表17列出了该类合金的化学成分及力学性能。

5.4. 超硬铝

超硬铝属Al-Zn-Mg-Cu系，是铝合金中强度最高的一类。锌和镁在铝中溶解度大，形成的$MgZn_2$相有强烈的时效硬化能力，但Al-Zn-Mg三元合金有高应力腐蚀敏感性，通过控制镁、锌总量、添加适量的铜、铬及锰，有助于改善合金的抗应力腐蚀能力。

LC4是超硬铝的代表牌号，有较高的综合性能，与美国的7075及俄罗斯的B95相当，是应用最早和最广泛的超硬铝。主要强化相为η（$MgZn_2$）、T（$Al_2Mg_3Zn_3$）及S（Al_2CuMg）相。LC4与其他超硬铝合金一样，仅在人工时效状态下应用。这类合金的固溶温度较宽（460～475℃），但必须用冷水淬火，才能保证时效后的强度和抗蚀性。人工时效制度可根据具体情况选择。包铝的LC4板材采用120～125℃、24h，不包铝的LC4采用135～145℃、16h人工时效制度。若选用分级过时效制度，在强度略有降低的情况下，可显著改善合金的抗应力腐蚀能力。

LC3超硬铝是铆钉用材，强度低于LC4，但塑性高，能进行铆接。为保证塑性和铆接性能，除降低铁、硅杂质含量，取消锰、铬元素外，还减少了含镁量。合金的主要强化相是η和T相。人工时效制度为100℃3h＋165℃3h，可获得高塑性及高剪切强度，表16及17列出了超硬铝的化学成分及典型性能。

6. 铝合金的腐蚀[7]

铝是一种化学活性很高的金属，其标准电极电位为－1.67V，但在许多氧化性介质、水、大气、大部分中性溶液、许多弱酸介质中，铝又具有相当高的稳定性。这是因为铝在大气中极易形成一层厚度为500～10000nm的氧化膜，该膜与基体接触处有一厚度约为40～100nm的非晶态氧化层，它与基体结合牢固且致密，因此，铝在上述介质中的高稳定性与比膜的存在有着十分密切的关系。此氧化层主要是由$B\text{-}Al_2O_3 \cdot 3H_2O$构成。

Al_2O_3膜是具有酸、碱两重性的氧化物，因此纯铝在大多数的硫酸、盐酸、碱、盐和海水中均不稳定，易遭受腐蚀。

6.1. 腐蚀类型

6.1.1. 孔 蚀

金属发生孔蚀的一个重要条件是金属在介质中必须达到某一临界电位。对于纯铝（99.99%Al），在pH值为10的1mol NaCl溶液中，孔蚀电位或击穿电位为－0.70V，Al-10.02%Mn合金为－0.82V，Al-10.0%Mg为－0.92V。

一般认为，工业高纯铝（>99%）有很高的抗孔蚀能力。在工业铝合金中，Al-Mn及Al-Mg系防锈铝有较好的抗孔蚀能力，硬铝及超硬铝抗孔蚀能力较差，但提高合金纯度及包铝的合金薄板、抗孔蚀能力会得到改善。

6.1.2. 缝隙腐蚀

缝隙腐蚀和孔蚀一样，也是铝制设备在含Cl^-的介质中易发生的一种腐蚀。

关于缝隙腐蚀的机理，一般认为是缝隙内介质的阴极去极化剂（如溶解的氧），由于与铝表面形成氧化物膜而很快地被消耗掉，缝隙内部的阳极反应却仍能依赖缝隙外面的阴极反应而继续进行。这样，缝隙内溶液的金属离子浓度便随着增加，由于腐蚀电流的流通就使缝隙外的阴离子（如Cl^-）不断迁移进来，以便达到电荷的平衡，其结果是缝隙内金属盐溶液的浓度增加。由于金属盐（如$AlCl_3$）进行水解导致酸度增加，即使缝隙内溶液的pH值进一步下降。pH值的降低，又使在阳极表面生成的氢氧化物或氧化物溶解度增加，因此，缝隙内的金属总处于活化状态，如此循环不已，就发生了一种所谓自催化溶解过程。虽然在缝隙内（阳极）与缝隙外自由表面（阴极）之间电位差很小，仅50～100mV，但由于腐蚀电池的继续作用，所造成的缝隙腐蚀仍是严重的。对于缝隙腐蚀速度起决定性作用的是缝隙宽度，因它决定氧迁入缝隙内的难易程度。

铝在淡水中的缝隙腐蚀可忽略不计。在相同条件下，LY12型硬铝及Al-Zn-Mg-Cu系超硬铝的缝隙腐蚀速度比工业纯铝、Al-Mn及Al-Mg系合金大许多倍。此外，缝隙宽度大于254μm时，铝及铝合金腐蚀速度下降，处于稳定状态[20]。

在铝材生产、运输与贮存过程中，最易发生的缝隙腐蚀是沾水型的或冷凝水型的，特别是成垛的薄板与圆片、成卷的带材与箔材。如果板、带材之间沾有水，或温度低的材料运入温度高的库房内，其上有水气冷凝时或由于毛细作用卷材之间吸入水气时，铝材的接触面上会产生不规则图形的腐蚀斑痕，严重时，会造成铝材之间的粘结。

对于涂漆铝材，有时发现有机涂料下的铝表面有纤维状腐蚀，这是一种特殊的缝隙腐蚀，它是由涂层破坏或粘附不牢而有水气浸入造成的。涂漆前，在铝材上先加一层化学底层或进行阳极氧化，或向涂料中添加铬酸盐缓蚀剂都可以预防这种腐蚀。

6.1.3. 晶间腐蚀

对于铝合金，晶间腐蚀有重要意义。晶间腐蚀是在晶粒边界发生的一种选择性腐蚀，邻近的晶粒本身却没有显著的腐蚀。但由于晶粒间的结合力大大减弱，使材料强度显著降低，且因晶间腐蚀不易检查，往往造成构件突然破坏，故其危害甚大。

晶间腐蚀是晶界内局部电池作用的结果。沿晶界沉淀的第二相与贫化的固溶体之间由于腐蚀电位不同，形成了微电池。Al-Mg系合金及Al-Zn-Mg系沉淀的第二相（Mg_2Al_3、$MgZn_2$及Al_xZn_xMg）对其邻近的贫化固溶体呈阳极，可是，Al-Cu系合金及Al-Cu-Mg系合金中的沉淀相（$CuAl_2$及Al_xCu_xMg）对其邻近贫化固溶体则呈阴极。在此两种情况下均发生晶间腐蚀。

工业纯铝及Al-Mn系合金（LF21）没有晶间腐蚀敏感性，因为前者在晶界不形成第二相，而后者的沉淀相（$MnAl_6$）的电位几乎和铝基体一样。

含镁量小于3%的Al-Mg系防锈铝抗晶间腐蚀能力相当高，但这类合金焊接结构的热影响区在中温（约100℃）暴露数月或更长时间后，就可能发生晶间腐蚀。例如贮存热（150℃左右）硝酸铵与饮用热水（约80℃）的容器就可能发生这种情况。含镁量更高的合金如果加工工艺适当，同时在室温下应用，则不会发生晶间腐蚀，不过，若在高于27℃的温度下长期暴露，则对晶间腐蚀相当敏感。Al-Mg系合金的晶间腐蚀敏感性随镁含量的增加，工作温度的升高及冷加量的增大而加剧。

Al-Mg-Si系锻铝，通常有晶间腐蚀敏感性。如果合金的镁、硅含量正好相当于形成Mg_2Si，则晶间腐蚀很小，远低于Al-Cu、Al-Cu-Mg及Al-Zn-Mg-Cu系工业铝合金。合金中的含硅量如过剩，则晶间腐蚀敏感性加大，因为不溶解的硅具有很强的阴极性。

热处理对硬铝及超硬铝的晶间腐蚀敏感性有较大影响。快速淬火的Al-Cu-Mg系硬铝材料时效到峰值强度或略微过时效状态，则晶间腐蚀抗力很高，反之，淬火速度慢，因晶界发生优先沉淀，则晶间腐蚀倾向增加。

对超硬铝进行热处理与形变硬化相结合的处理（形变热处理）能大大减小晶间腐蚀敏感性。

6.1.4. 剥 蚀

剥蚀也称层蚀，是铝合金塑性加工材的一种特殊腐蚀形式。其表现形式呈鼓泡并如同云一般层层剥落。这类腐蚀多见于挤压加工材，以Al-Cu-Mg系合金发生最多。其他各合金系如Al-Zn-Mg-Cu、Al-Mg、Al-Mg-Si、Al-Zn-Mg等合金也有发生。

塑性加工材的再结晶表面层一般不易产生剥蚀，此时，腐蚀仅出现在表层以下的金属基体材料。剥蚀只发生在具有高度方向性的扁平晶粒区域，且扁平程度愈大，剥蚀的倾向性也愈明显。铝合金经挤压、轧制或锻造后的加工材，往往具有这类晶粒结构特征，当在一定的腐蚀环境下，腐蚀沿着与表面平行的晶界蔓延。此时形成的腐蚀产物无论是$AlCl_3$，或是$Al(OH)_3$，它们的体积均比金属体积大，因体积膨胀必然沿晶界产生张应力，随着腐蚀过程的发展，层状晶粒将向外鼓胀而形成鼓泡，最终则使表层逐步剥落。

产生剥蚀的条件是：合金具有晶间腐蚀倾向；合金具有一定的层状晶粒结构，晶粒尺寸的长度和宽度远超过其厚度；要有适当的腐蚀介质，其中含有一些能降低阴极极化作用的物质，尤其是某些氯类、NO_3^-、H_2O_2，会加快剥蚀的产生和发展。

防止剥蚀的方法有采用高温均匀化处理以溶解化合物、也可采用过时效或完全再结晶处理。但此时应注意防

止其他性质的局部腐蚀倾向加剧（如点蚀或应力腐蚀）。例如，LY2铝合金锻造叶片，采用过时效热处理可降低剥蚀敏感性，但同时应配合阳极化和涂漆以避免点蚀。

6.1.5. 应力腐蚀开裂

铝合金的应力腐蚀开裂（SCC）是在30年代初发现的[21]。SCC的特征是形成腐蚀-机械裂缝，它不仅可以沿着金属晶界发展，而且也可穿过晶粒发展。由于裂缝扩展是在金属内部，就使得金属结构的强度大大下降，严重时会使构件突然损坏。

SCC必须在一定的条件下才能发生，它们是：一定的拉应力或金属内部的残余应力；金属本身对应力腐蚀敏感；存在能引起该合金应力腐蚀的介质。对于铝合金，这样的介质是氯化物，潮湿大气、海洋大气等。

工业纯铝、Al-Mn及Al-Mn-Mg系防锈铝及含镁低于3%的Al-Mg系防锈铝不会发生SCC，Al-Cu-Mg系硬铝、含镁量大于3%的Al-Mg系防锈铝及Al-Zn-Mg-Cu系超硬铝有SCC，Al-Mg-Si系锻铝一般不出现SCC，见表18。

表18 工业变形铝合金的SCC等级[22]

合金系	合金类型	强化方式	抗拉强度，MPa	SCC等级
1×××	Al	冷加工	69～172	a
2×××	Al-Cu-Mg-Si (3～6%Cu)	热处理	379～517	b
3×××	Al-Mn	冷加工	138～276	a
5×××	Al-Mg (1～2.5%Mg)	冷加工	138～290	a
5×××	Al-Mg-Mn (3～6%Mg)	冷加工	290～379	b
6×××	Al-Mg-Si	热处理	152～379	a
7×××	Al-Zn-Mg	热处理	379～503	b
7×××	Al-Zn-Mg-Cu	热处理	517～621	b

注：a—在使用中与试验室均未发现SCC例证。

b—某些合金或某些状态有SCC敏感性，但正确选择合金及状态，精心设计和组装结构，可以避免SCC。

当应力作用于材料的纵向或长横向时，SCC可在应力相当于屈服强度时发生，若应力作用于短横向，发生SCC的应力则低于屈服强度。

铝合金的应力腐蚀开裂敏感性决定于合金成分及显微组织，与冶金处理的关系极为密切。SCC大部沿着晶界发展，近来发现晶界内的局部电池腐蚀反应引起的氢脆对SCC起着重大作用，特别是对Al-Zn-Mg-Cu系合金及Al-Mg系合金。

由于铝合金的SCC属沿晶开裂，故晶界范围内的显微组织对材料的SCC敏感性起着关键作用。热处理可强化的铝合金在淬火速度过慢或人工时效不当时，晶界上会发生优先沉淀。热处理不可强化的Al-Mg（>3%Mg）系合金长期暴露于中温下，第二相也可沿晶界沉淀。在加工铝材中，凡能形成连续的晶界通路，该处对SCC就最为敏感。对于板材，沿短横向施加拉应力，最易导致SCC，此时，裂纹沿轧制面发展。对于锻件与挤压材料，金属流动更加复杂，拉应力垂直两个主晶粒流向时，SCC敏感性最大，而裂纹却沿着金属流动面发展。

工业上应用的LY11及LY12合金主要通过热处理得到强化，在强化处理过程中，在晶粒内部形成了均匀分布的过渡沉淀相，但是在晶界上也形成了一些平衡相$CuAl_2$或Al_2CuMg，使晶界范围内出现贫铜区。合金的晶间腐蚀与SCC敏感性就决定于晶界沉淀物、贫铜区与晶粒基体间的腐蚀电位差大小。

LY11及LY12硬铝经淬火及自然时效处理后，有一定的应力腐蚀开裂倾向，但因此状态相应的塑性和断裂韧性值较高，故硬铝大多仍在自然时效状态下使用。人工时效后，SCC倾向和时效规范有关，短时人工时效的LY12合金对SCC很敏感，但随时效时间的延长，SCC敏感性下降，到完全人工时效状态，其SCC倾向等于或稍高于自然时效状态。这是由于延长时效时间，晶粒内的沉淀更加充分，固溶体中铜含量下降，使晶粒基体与晶界上的贫铜区的腐蚀电位差显著减小。

对于中强可焊的Al-Zn-Mg及高强度的Al-Zn-Mg-Cu系合金均在人工时效状态下应用，显微组织中有稳定的沉淀相$MgZn_2$与$Mg_3Zn_3Al_2$。为了控制加工材再结晶与保持其方向性强的晶粒组织，往往向合金中添加少量锰、铬与锆，这有利于降低合金的SCC敏感性，因为SCC裂纹垂直于高度拉长的晶粒组织的方向极难扩展。

欠时效与峰值时效的LC9合金对短横向SCC相当敏感，为提高SCC抗力，可处理到过时效状态，不过此时合金的强度有所下降。快速淬火能降低超硬铝的SCC敏感性。超硬铝的SCC倾向既与锌-镁比值有关，又与锆、铬、锰含量有关。适当提高锌-镁比值并添加锆可以在相当大的程度上抵销SCC对淬火速度的敏感性，这对于厚截面的超硬铝构件具有现实意义。

6.1.6. 腐蚀疲劳

金属在交变应力和腐蚀介质作用下所发生的破坏称腐蚀疲劳。腐蚀疲劳曲线的斜率比常规疲劳曲线的小，没有水平部分。

铝合金的腐蚀疲劳强度约为常规疲劳强度的1/2，约为抗拉强度的1/4。热处理对铝合金的腐蚀疲劳强度没有显著影响。铝合金的腐蚀疲劳破坏是穿晶断裂，这是与SCC破裂不同之处。铝合金的局部腐蚀例如点腐蚀与晶间腐蚀使腐蚀疲劳强度大大降低[23]。

空气相对湿度对铝合金腐蚀疲劳寿命影响很小，极低的相对湿度（<5%）甚至能适当地提高铝合金的腐蚀疲劳寿命。水显著降低铝合金的腐蚀疲劳强度，而且各种性质的水（软化水、硬的自来水、海水）的影响几乎相同，这与铝合金其他型式的腐蚀情况不同。

6.1.7. 空　蚀

输送液体的铝设备在紊流情况下可能发生空蚀破坏。空蚀的表现形式是点蚀，可使材料表面变得相当粗糙。紊流时，有空穴形成，并随之又破裂，释放出爆破能，从而破坏铝合金表面的保护性氧化膜，产生凹坑。有时，爆破能使材料表面发生加工硬化，引起腐蚀疲劳。由此可见，铝合金的空蚀破坏是腐蚀与机械作用的综合结果。

6.1.8. 冲击腐蚀

当液体以一定速度冲击或流过铝合金表面时，由于机械和化学作用，表面上可产生一道道细沟。一般情况，当流速低于3m/s时，铝合金表面不会出现细沟，流速在3～10m/s之间，铝合金的腐蚀速度稳定，流速更高时，冲击腐蚀速度急剧上升[24]。

空蚀与冲击腐蚀机理相同，表现也相似，它们可同时出现。首先是氧化膜遭到破坏，随后发生局部腐蚀。这类腐蚀的有害作用可设法减小。汽车水泵的空蚀可向水中加入缓蚀剂而降低，改变汽车铝制品的设计与加入缓蚀剂，可使冲蚀降至最低限度。

6.1.9. 摩擦腐蚀

铝材或铝构件在振动影响下，接触面间会产生微小幅度的相对往复滑动而导致磨损与腐蚀，称之摩擦腐蚀或微动腐蚀。摩擦腐蚀的表现形式是在接触面上留下浅的斑痕，其中有黑色粉末存在，这种粉末为Al_2O_3，是在摩擦时的高温作用下氧化形成的。

用汽车或火车运输薄板、管材与卷材时最易发生摩擦腐蚀。铝材表面愈光滑，摩擦腐蚀敏感性也愈高。实行压力包装、防止材料在包装箱内相互滑动，可使这种损伤减至最小。涂油与衬纸也是减少摩擦腐蚀的有效措施，阳极氧化可大大降低摩擦损伤。

汽车热交换器的支承处、车体的螺钉连接或铆接处均可发生摩擦腐蚀。改变设计、消除振动是预防摩擦腐蚀的根本措施。

6.2. 影响因素

6.2.1. 冶金因素

(1)成分　首先铝合金中含有一定量的杂质元素，主要是铁与硅。铁与铝几乎不形成固溶体，在200℃时，铁在铝中的固溶度仅为0.01%，超过此量，将形成$FeAl_3$化合物。对铝基体而言，$FeAl_3$化合物为阴极相，在含58g NaCl/L水及3gH_2O_2/L水的溶液中，相对甘汞电极，$FeAl_3$的电极电位为−0.56V，铝在同样条件下电极电位为−0.85V。因此，铁的存在将加速铝的腐蚀，且腐蚀速度随铁含量的增加而加快，见图23。

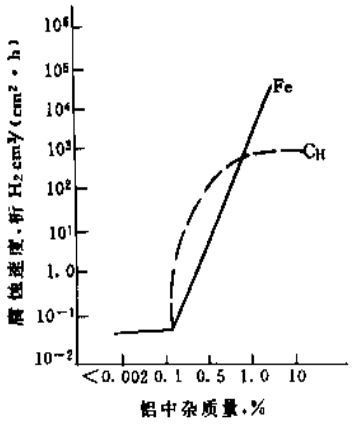


图23　杂质对纯度为99.98%的铝在2mol/L HCl及0.5mol/L NaOH溶液中的腐蚀速度

硅与铝不生成化合物，硅在铝中固溶度为1.65%（577℃时），室温的固溶度降至0.05%。多余的硅以游离硅形式存在，呈阳极，从而加速铝合金的腐蚀。

铝合金中，杂质铁硅一般是共存的，多形成三元化合物$Al_{12}Fe_3Si$或$Al_9Fe_2Si_3$，其性质与$FeAl_3$相似，降低铝合金的抗蚀性。表19及表20说明铝的纯度对其在酸性和中性介质中腐蚀速度的影响。

表19　不同纯度的铝在38%HCl中的腐蚀速度

纯度，%	99.5	99.90	99.95	99.99
腐蚀速度，g/dm²	10	3	0.7	0.05

表20　不同纯度的铝在3%NaCl+0.1%H_2O_2溶液中的腐蚀速度

纯度，%	98.5	99.0	99.7	99.9
腐蚀速度，g/dm²	0.30	0.20	0.05	0.01

铝合金的抗蚀性除与纯度有关外，更主要的是决定于合金元素的性质和含量；决定于合金元素是固溶在铝基体中还是以第二相形式存在，这将直接影响铝合金中各组成相的电极电位和邻近区域的电位差。同理，第二相的尺寸、数量、分布特点及连续程度和合金的抗蚀性也有直接关系。

图24说明当不同合金元素固溶于铝基体时，合金电极电位的变化，表21则列出了铝合金中主要第二相的电极电位。

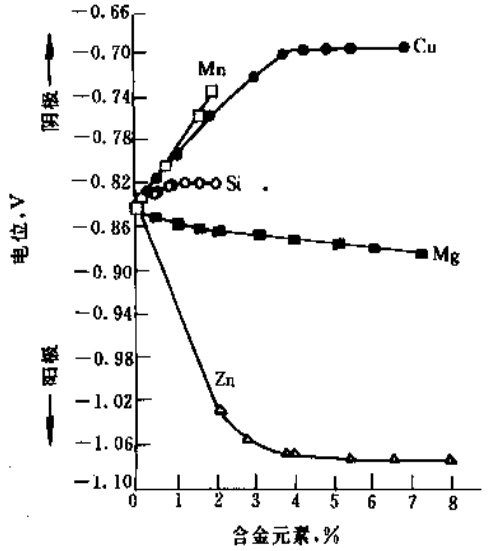


图24　合金元素对铝电极电位的影响
参比0.1mol/L甘汞电极

表21　铝合金中第二相的电极电位

第　二　相	电极电位，V①
Si	−0.26
$NiAl_3$	−0.52
$FeAl_3$	−0.56
$CuAl_2$ (θ)	−0.73
$MnAl_6$	−0.85
$CuMgAl_2$ (S)	−1.00
$MgZn_2$ (η)	−1.05
Mg_2Al_3 (β)	−1.24

① 参比0.1mol/L甘汞电极。

在铝合金中，当镁溶于固溶体时，基体电极电位虽有所降低，但因保持着单相组织，不构成电位差，故低镁（<3%Mg）合金仍具有与工业纯铝相近的抗蚀性，甚至在某些碱性溶液（如碳酸钠及胺）和海水中，其抗蚀性优于工业纯铝。但对高镁合金，铝基体中可能沉淀出强阳极性的第二相Mg_2Al_3（β），特别当β相呈连续沉淀物出现在晶界或呈条状分布于冷加工后的滑移面上时，合金的抗蚀性显著下降，此时，在腐蚀介质中，阳极相Mg_2Al_3发生优先的电化学腐蚀。但若通过冶金控制，使Mg_2Al_3第二相在晶粒内均匀沉淀，则可降低晶界与滑移面上化合物的局部腐蚀。

固溶硅提高铝基体的电极电位，其作用与镁相反，故在Al-Mg-Si三元合金中，若能保持镁、硅含量正好相当于形成Mg_2Si相时，则固溶体电位与铝相同，合金有较高的抗蚀性。若过量的硅以游离形式存在，则将成为强阴极相。

锰与铝形成化合物$MnAl_6$，其电极电位几乎与铝的相同，因此，Al-Mn合金有很好的抗蚀性，是最早用作要求抗蚀性高的炊具、化工设备与建筑结构材料。

固溶于铝中的铬对铝的腐蚀电位影响极小，作为铝合金常加微量元素，可改善Al-Mg、Al-Zn-Mg及Al-Zn-Mg-Cu系合金的SCC抗力。

在铝合金中，铜对抗蚀性的影响最为不利，而其影响程度又取决于它的含量、存在形式与分布状态。铜固溶于铝中时，显著提高基体的电极电位，$CuAl_2$相沉淀时，则成为阴极相，加速铝基体的腐蚀。但在Al-Zn-Mg系合金中，铜有改善SCC抗力的作用。

锌强烈降低铝的电极电位，第二相$MgZn_2$也属强阳极相，故Al-Zn-Mg系合金抗蚀性较差，特别是对SCC有较高的敏感性。但工业铝合金的板材生产中，也常常利用Al-Zn合金低电位的特点，以Al-Zn合金作为板材的包覆层，以保护心部金属不受电化学腐蚀。此时，包覆层的电极电位一般比心部材料低0.08～0.10V，故在腐蚀介质中呈阳性，以表层的腐蚀来避免心部基体金属的腐蚀。表22列出了不同美国牌号的铝合金相应的包铝层成分。

表22　各种铝合金与相应包铝层成分

心部合金	包铝层合金	包铝层名义成分，%（重量）				
		Si	Mn	Mg	Zn	Cr
2014	6003	0.7		1.2		
	6053	0.7		1.2		0.25
2024	1230	Al≥99.30%				
2219	7072				1.0	
3003	7072				1.0	
3004	7072				1.0	
	7013		1.3		1.8	
6061	7072				1.0	
7075	7072				1.0	
	7008			1.0	5.0	0.18
	7011		0.2	1.3	4.8	0.12
7178	7072				1.0	

(2) 晶粒尺寸与方向　单晶铝不同晶面的腐蚀电位差极小，但对厚截面材料，晶粒方位却是决定SCC敏感性的主要因素。

硬铝与超硬铝挤压制品与模锻件表层为再结晶组织，里层为非再结晶组织。大晶粒的再结晶表层对非再结晶内层呈阴极，两层之间的电位相差5～20mV。

变形铝合金产品SCC敏感性之所以与晶粒结构有密切关系，是与应力方向有关的。晶粒方向性极强的材料

对剥蚀也相当敏感。

(3) 热处理与冷加工　这两者既决定第二相的含量与分布形态，也与残余应力大小密切相关，因而对腐蚀类型与速度影响极大。

固溶处理、淬火及时效参数对铝合金，特别是高强度合金的局部腐蚀抗力有很大影响。热处理和热影响可使合金的不同部位有不同的腐蚀电位，从而影响腐蚀性能。例如，熔焊不但使焊缝成为铸造组织，而且材料的热影响区的冶金和力学性能均发生了变化。热处理可造成工件内部的残余应力，从而加剧应力腐蚀开裂。生产中，多数高强铝合金制件均需经过消除残余应力处理，以减少应力腐蚀开裂倾向。

铝合金的局部腐蚀与冷加工程度有很大关系。冷加工造成的残余应力，均加剧 Al-Zn-Mg-Cu 系及 Al-Mg 系合金的 SCC。制作铆钉的 Al-Mg 合金含镁量应低于3%，否则铆钉头因强烈冷变形而导致应力腐蚀开裂。

6.2.2. 环境因素

(1) 大气　铝合金在田园大气中有很强的抗蚀性。在工业大气中，由于 CO_2、SO_2、NO_2、H_2S、HN_3 及 Cl_2 等气体含量增加，特别是 Cl_2 及 SO_2 对铝合金有腐蚀作用。在海洋大气中，工业纯铝及防锈铝合金，尤其是 Al-Mg 系合金有较高的抗蚀性，对硬铝和超硬铝，抗蚀性较差，应用中需采用涂漆及包铝等防腐措施。

大气的湿度对铝合金的腐蚀是有影响的，一般情况，当铝材表面温度低于露点时，不会在金属表面凝结水膜，受到的是化学腐蚀，腐蚀速度很小。在有水膜形成时，化学腐蚀可变为电化学腐蚀。

(2) 水　铝合金对大部分天然淡水有良好的抗蚀性，即使出现腐蚀也是孔蚀，腐蚀速度逐步降低。对海水抗蚀性最高的是 Al-Mg 系合金，其次为 Al-Mn 系合金。影响海水腐蚀的因素有：所含盐类及浓度；溶解的氧量，海水表层的氧含量可达 12ppm；温度；流速增加，将加快氧的扩散速度，提高铝的腐蚀速度；另外，海洋生物，舰船水下部分附着的海藻、海蛎子、藤黄等会加速铝的孔蚀。

在其他情况下，除去高温氧化、气体反应及某些热的无水有机化合物的腐蚀外（如酚、甲醇），没有水的存在，铝是不会腐蚀的。水的存在形式可以呈水滴或水膜或水溶液。酚和甲醇中有微量水（约 0.1%）就可引起强烈的腐蚀，否则，仅在高温下才腐蚀铝。

(3) pH 值　通常，铝合金表面上的保护性氧化膜在 pH 值为4～9 的水溶液中是稳定的，但在强酸和强碱中却会溶解。在酸性溶液中生成 Al^{3+} 离子，在碱液中生成 AlO_2^- 离子。图 25 及图 26 说明铝的腐蚀速度与 pH 值的关系。但 pH 值在铝合金的腐蚀形为中并非唯一的控制因素，实际上在一些酸或碱中，铝合金仍有较高的稳定性，例如：冰醋酸、浓硝酸、二硅酸钠与浓氢氧化铵等。

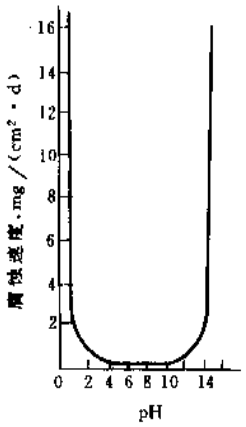


图 25　铝的腐蚀速度与溶液 pH 的关系

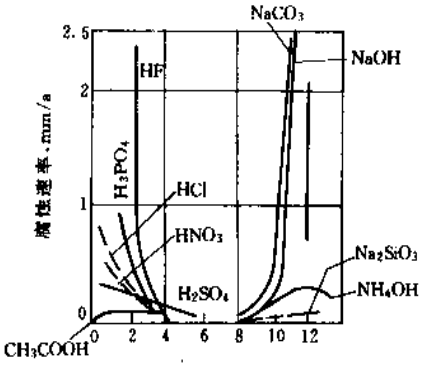


图 26　铝在各种介质中的腐蚀速度与 pH 的关系

铝合金是制造贮存与生产热的 83%硝酸铵装备的标准结构材料。在工作条件下，若有过量的铵存在时，对 L5、LF21、LF2、LF3、LD30 及 LD31 的腐蚀极微。

用 LF2 合金罐贮存硝酸铵，过量的铵容易损失，降低 pH 值，呈微酸性，可引起焊接热影响区的腐蚀。在生产中可用氨中和游离硝酸，即可避免这种腐蚀。

(4) 微量元素　化工产品被某些重金属元素污染后，可使铝合金产生强烈的孔蚀。例如，纯糖浆并不腐蚀铝，但如果糖浆是由铜锅生产的，则可能含有超过 10ppm 的铜离子，这将造成铝罐的沉积腐蚀。另外，铜离子可通过钎焊处进入铝制系统内，引起孔蚀。少量的汞（>0.01ppm）离子会加速铝的腐蚀。铝对天然水有很高的抗蚀性，但酸雨促进腐蚀。

(5) 温度　铝合金对常温高纯水（蒸馏的与去离子的）有很高抗蚀性，但在高温，高纯水对多数铝合金也会造成腐蚀。铝板在 200℃的高纯水中放置若干天，会变成氧化铝粉。铁和镍降低铝在常温水中的抗蚀性，但却提高铝合金对高温高纯水的抗蚀性。Al-Fe-Ni 合金对温度高达 315℃的高纯水有良好的抗蚀性。

铝在许多无机酸、有机酸及碱性溶液中的腐蚀速度

一般均随温度升高而加快，但也并非是单纯的关系，如硫酸对铝的腐蚀与温度的关系就较复杂（见图27）[3]在其它的化学物质及水中，氧化膜的形成可以抵销温度升高对腐蚀的加速作用，例如，单乙醇胺在温度升高时，腐蚀速度反而减慢，就是由于形成了表面保护性膜。

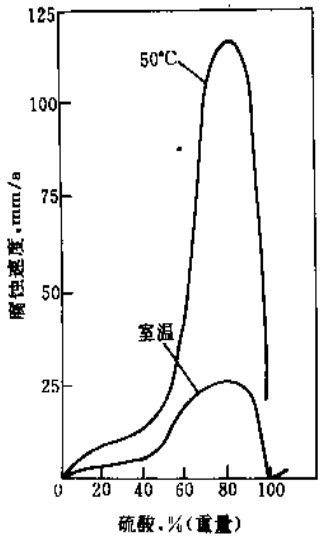


图27　硫酸对铝1100的腐蚀与温度的关系

对于暴露于大气中的金属材料，温度升高加速表面的干燥。例如，铝导线在稍高于常温下工作时，很少发生腐蚀。

（6）流体速度　流过铝合金表面的液体或气流速度增大时，腐蚀加快。天然水的流速大于0.04m/s时，对铝的腐蚀有减缓作用，但流速达到5～6m/s时，在管道弯头及配件突出处形成紊流，造成冲流和空穴，引起孔蚀。流速的影响程度与金属的硬度、流体成分、温度及pH值有关。流体中存在硬质粒子时，因破坏保护性氧化膜而加速腐蚀。

（7）金属表面积和体积之比．在一定的腐蚀介质中，金属表面积与体积之比，对腐蚀寿命有很大影响。例如在海洋工业大气环境条件下，粗细铝导线的腐蚀寿命可相差数十倍[4]。

6.3. 防腐措施

6.3.1. 合金与状态选择

在选择铝材时，除需考虑材料的机械性能、工艺性和经济性以外，尚须考虑其抗蚀性能。

在铝合金中，抗蚀性最好的是Al-Mn系合金，其次是Al-Mg系和Al-Mg-Si系合金，它们之间的抗蚀性无太大差别。在一般环境条件下可不采取专门的防护措施，虽然建筑材料大都进行阳极氧化处理及涂漆，但其主要目的是为了美观与装饰。Al-Cu-Mg及Al-Zn-Mg-Cu系合金，如为板材，应包覆对心层呈阳极的工业纯铝或Al-Zn合金、或涂漆，以提高合金的抗蚀性。

含高镁的Al-Mg合金采用专门的加工硬化状态（H116）可提高晶间腐蚀及剥蚀抗力，Al-Zn-Mg-Cu系超硬铝经受过时效处理，则可改善抗应力腐蚀能力。

在金属结构装置中，不同构件间的接触是无可避免的。不同成分的铝合金构件或铝合金与其他金属构件之

表23　铸造铝合金的电极电位

合金	热处理状态	铸造类型①	电位，V	名义成分，%（重量）		
				Cu	Mg	Si
208.0	F	S	−0.77	4.0		3.0
295.0	T4	S、P	−0.70	4.5		1.1
	T6	S、P	−0.71			
	T6²	S、P	−0.73			
296.0	T4	S、P	−0.71	4.5		2.5
308.0	F	P	−0.75	4.5		4.5
319.0	F	S	−0.81	3.5		6.0
	F	P	−0.76			
355.0	T4	S、P	−0.78	1.2	0.5	5.0
	T6	S、P	−0.79			
356.0	T6	S、P	−0.82		0.32	7.0
443.0	F	S	−0.83			5.2
	F	P	−0.82			
514.0	F	S	−0.87		4.0	
520.0	T4	S、P	−0.89		10.0	

① S：砂型铸造；P：金属型铸造。

表24　变形铝合金的电极电位

合　金	热处理状态	电位，V
1060	全部状态	−0.84
1100	全部状态	−0.83
2024	T3	−0.69①
	T4	−0.69①
	T6	−0.81
	T8	−0.82
3003	全部状态	−0.83
3004	全部状态	−0.84
5050	全部状态	−0.84
5456	全部状态	−0.87
6061	T4	−0.80
	T6	−0.83
7005	T6	−0.94
7072	全部状态	−0.96
7075	T6	−0.83②
	T73	−0.84②
	T76	−0.84②

① 不同淬火速率，电位变化±0.01V。

② 不同淬火速率，电位变化±0.02V。

间的接触，由于电极电位上的差异，在腐蚀介质中可能出现接触腐蚀。为消除或减轻这种现象，选择材料时，应尽可能将电位接近的金属作为接触构件，否则，需采取其他防护和隔离措施，以免接触腐蚀。表23～25分别列出了各种美国牌号的变形与铸造铝合金，以及某些非铝基金属，参比0.1mol/L甘汞电极的电位值。

表25 非铝基金属的电极电位

金属	电位，V
镁	−1.73
锌	−1.10
钙	−0.82
低碳钢	−0.58
铅	−0.55
锡	−0.49
铜	−0.20
不锈钢	−0.09
镍	−0.07
铬	−0.40～+0.18

6.3.2. 结构设计

在结构设计中，为减少腐蚀现象，除正确选择材料和状态外，一般应注意下述原则：

(1) 避免异种金属接触，避免铝合金构件与吸水率>20%的木材接触。

(2) 避免缝隙。对不可避免的缝隙加以严密的密封，防止溶液与潮气进入。

(3) 采用连续焊，尽量不采用点焊与铆接。

(4) 采用排水容易，清洗方便的结构。

(5) 裸铝表面不与易吸水、吸潮的材料接触，不可避免时，采取一定的防潮措施。

(6) 管路系统内应避免急转弯处。

(7) 避免流体直接冲击。

(8) 避免过大的应力集中。

(9) 设备应安装在腐蚀最小的地点。

(10) 设备涂漆时，应消除尖锐的边棱。

6.3.3. 有机涂层

在铝设备及构件上涂有机涂层，大都是为了美观，如建筑门面与汽车车身，但在特殊情况下，也有为了防腐的。无论哪种目的，在涂漆之前，均应精心选择涂料和严格进行预处理。涂层是铝表面与环境之间的物理性阻挡层。有些涂料含有铬酸盐之类的缓蚀剂。为了显露铝的本色，可涂透明漆。在贮存与运输中，为了预防腐蚀，可涂易于清洗的涂料。对埋设于泥土与混凝土中的铝构件，可涂煤焦油等。在严重腐蚀环境中，应定期维护有机防腐涂层。

6.3.4. 缓蚀剂

缓蚀剂有两种：阳极缓蚀剂，如铬酸盐，它能降低铝的阳极反应；阴极缓蚀剂，如聚磷酸盐，它能减缓阳极反应。阳极缓蚀剂用量不够时，加速铝的孔蚀，因此，阴极缓蚀剂更安全些。两种缓蚀剂也可同时使用。

铝及铝合金的缓蚀剂有磷酸盐、硅酸盐、氟化物、苯甲酸三乙醇胺，油乳胶等，它们既可单独使用，也可混合使用。在闭环系统中，如有铜质零件存在，钠硫醇苯并噻唑，能预防铜腐蚀及铝随后的沉积腐蚀。在弱碱性溶液、添加硅酸钠能抑制铝的腐蚀。

6.3.5. 阳极保护

铝构件的阴极保护所用的电流可由牺牲阳极供给，也可由外部电源供给。牺牲阳极可用Zn、Mg和Zn合金，在海水中也可用某些铝合金。Zn及Zn合金牺牲阳极很安全，能起到有效的保护作用，Mg阳极系统在设计得当时，也是安全的。Zn牺牲阳极的纯度应≥99.99%，杂质铁的含量应≤0.01%。用Zn-Al-Cd三元合金ZAC作牺牲阳极具有地位稳定，防腐效果好的特点，刚浸入海水时的电位为−1.13V，长期使用后仍可达−1.09V左右，电流效率高，一般为90～95%，使用寿命长。

ZAC合金成分(%)为：0.4～0.6Al、0.05～0.1Cd、≤0.005Fe、≤0.006Pb、≤0.005Cu，其余为Zn。牺牲阳极上严禁涂漆或沾上其他油污，必须保持清洁。舰船用ZAC合金阳极板的背面在安装前可刷涂一道油漆，一方面可防止阳极腐蚀物脱落，另方面能消除阳极背面起作用，防止发生过保护，但外表面必须洁净，以免丧失防腐效果。超硬铝上包覆LB1合金，硬铝上包覆LB2合金，也是一种阴极保护。

6.3.6. 增厚表面氧化膜

使铝材表面氧化膜增厚的方法有化学氧化法、阳极氧化法以及水或蒸汽预成膜法三种。

将铝材或工件浸于含铬酸盐、磷酸盐及其他化学品液中，可形成厚约20nm的复杂转化膜。这种膜既有一定的防腐作用又能显著改善油漆、涂料的粘附能力。不过，这种膜较软，在无外加涂层的情况下，只可在非磨耗条件下使用。

铝经阳极氧化后，可形成厚0.5～25μm的多孔硬氧化膜，经过封孔处理后遂成为密闭的防腐性能更高的保护膜。阳极氧化膜厚度超过天然膜1000～3000倍，故防护效果显著增加，但对强酸和强碱，仍不稳定。

在安装阳极氧化的铝构件时，应避免污染，最好在氧化膜上涂一层薄的透明有机漆或涂层。

将铝浸于流水、热软水或蒸汽中也能使天然氧化膜增厚，预防孔蚀。

7. 标 准

表26～32分别列出了铝合金的力学性能标准。

表26 板材的最低室温横向力学性能 GB 3880—83

合金牌号	状态	板厚，mm	σ_b MPa	$\sigma_{0.2}$ MPa	δ %
L1～L6、L5-1	M	0.3～0.5	≤107.9		20
L1～L6、L5-1	M	>0.5～0.9	≤107.9		25
L1～L6、L5-1	M	>0.9～10.0	≤107.9		28
L1～L6、L5-1	Y_2	0.3～0.4	98.1		3
L1～L6、L5-1	Y_2	>0.4～0.7	98.1		4
L1～L6、L5-1	Y_2	>0.7～1.0	98.1		5
L1～L6、L5-1	Y_2	>1.0～4.0	98.1		6
L1～L6、L5-1	Y	0.3～0.9	137.4		2
L1～L6、L5-1	Y	>0.9～4.0	137.4		3
L1～L6、L5-1	Y	>4.0～6.0	127.5		4
LF2	M	0.3～1.0	166.8～225.6		16
LF2	M	>1.0～10.0	166.8～225.6		18
LF2	Y_2	0.3～1.0	235.4		4
LF2	Y_2	>1.0～6.5	235.4		6
LF2	Y	0.3～1.0	264.9		3
LF2	Y	>1.0～4.0	264.9		4
LF3	M	0.5～4.5	196.2	98.1	15
LF3	Y_2	0.5～4.5	225.6	196.2	8
LF4	M	0.5～4.5	274.7	127.5	16
LF6	M	0.5～4.5	313.9	157.0	15
LF5、LF11	M	0.5～4.5	274.7	147.2	15
LF21	M	0.3～0.7	98.1～147.2		18
LF21	M	>0.7～3.0	98.1～147.2		22
LF21	M	>3.0～10.0	98.1～147.2		20
LF21	Y_2	0.3～6.5	147.2～215.6		6
LF21	Y	0.3～0.5	186.4		1
LF21	Y	>0.5～0.8	186.4		2
LF21	Y	>0.8～1.2	186.4		3
LF21	Y	>1.2～6.0	186.4		4
LF43	M	0.5～4.0	98.1		20
LF43	Y_2	0.5～4.0	117.7		8
LF43	Y	0.5～4.0	196.2		3
LY11	M	0.5～2.5	≤225.6		12
LY11	M	>2.5～10.0	≤235.4		12
LY11	CZ	0.5～2.5	363.0	186.4	15
LY11	CZ	>2.5～10.0	372.8	196.2	15
LY12	M	0.5～4.0	≤215.8		14

续表

合金牌号	状态	板厚，mm	σ_b MPa	$\sigma_{0.2}$ MPa	δ %
LY12	M	>4.0～10.0	≤235.4		12
LY12	CZ	0.5～2.5	407.1	269.8	13
LY12	CZ	>2.5～6.0	426.7	274.7	11
LY12	CZ	>6.0～10.0	426.7	274.7	10
LY12	CZY	1.5～2.5	426.7	333.5	10
LY12	CZY	>2.5～7.5	456.2	343.4	8
LD2	M	0.3～5.0	≤147.2		20
LD2	M	>5.0～10.0	≤147.2		15
LD2	CZ	0.3～0.6	196.2		18
LD2	CZ	>0.6～3.0	196.2		20
LD2	CZ	>3.0～5.0	196.2		18
LD2	CZ	>5.0～10.0	176.6		16
LD2	CS	0.3～5.0	294.3		10
LD2	CS	>5.0～10.0	294.3		8
LD10	M	0.5～10.0	≤245.3		10
LD10	CS	0.5～10.0	421.8	333.5	5
LC4	M	0.5～10.0	≤245.3		10
LC4	CS	0.5～2.5	480.7	402.2	7
LC4	CS	>2.5～10.0	490.5	412.0	7
LC4	CSY	1.2～10.0	519.9	451.3	6
LC9	M	0.5～10.0	≤245.3		10
LC9	CS	0.5～2.5	480.7	402.2	7
LC9	CS	>2.5～4.0	490.5	412.0	7

注：LY11、LY12、LC4、LC9合金包覆有包铝层，LD10合金带有工艺包铝层。

表27 型材最低室温力学性能 GB 6892—82

合金牌号	状 态	取样部位厚度 mm	σ_b MPa	$\sigma_{0.2}$ MPa	δ %
L2～L6	R、M	所有	≤127		20
LF2	R、M	所有	≤245		12
LF3	R、M	所有	177	78	12
LF5、LF11	R、M	所有	255	127	15
LF6	R、M	所有	314	157	15
LF21	R、M	所有	≤186		16
LY11	CZ	≤10.0	333	186	12
LY11	CZ	10.1～20.0	353	196	10
LY11	CZ	>20.0	363	206	10
LY11	M	所有	≤245		12
LY12	CZ	≤5.0	392	294	10
LY12	CZ	5.1～10.0	412	294	10
LY12	CZ	10.1～20.0	422	304	10
LY12	CZ	>20.0	441	314	10
LY12	M	所有	≤245		12
LD2	CZ	所有	177		12
LD2	CS	所有	294	226	10
LD30	CZ	所有	177	108	16
LD30	CS	所有	265	245	8
LD31	CS	所有	206	177	8
LD31	RCS	所有	157	108	8
LC4	CS	≤10.0	500	431	6
LC4	CS	>10.0～20.0	530	441	6
LC4	CS	>20.0	559	461	6
LC4	M	所有	≤275		10

表28　铝及铝合金热挤压管最低室温纵向力学性能　GB 4437—84

合金牌号	状态	直径 mm	σ_b MPa	$\sigma_{0.2}$ MPa	δ %
LC4、LC9	CS	≤120	529.7	402.2	6.0
LC4、LC9	CS	>120	510.1	402.2	5.0
LY11	M	所有	≤245.3		10.0
LY11	CZ	≤120	353.2	196.2	12.0
LY11	CZ	>120	372.8	215.8	10.0
LY12	M	所有	≤245.3		10.0
LY12	CZ	≤120	392.4	255.1	12.0
LY12	CZ	>120	421.8	274.7	10.0
LD2	M	所有	≤147.2		17.0
LD2	CZ	所有	206.0		14.0
LD2	CS	所有	294.3		8.0
LF2	R	所有	≤225.6		
LF3	R	所有	176.6	68.7	15.0
LF6	R、M	所有	313.9	147.2	15.0
LF5、LF11	R	所有	255.1	107.9	15.0
LF21	R	所有	≤166.8		
L1～L6	R	所有	≤117.7		20.0

表29　工业用铝及铝合金拉（轧）制管材的最低室温力学性能　GB 6893—86

合金牌号	状态	尺寸，mm 外径	尺寸，mm 壁厚	σ_b MPa	$\sigma_{0.2}$ MPa	δ %
LY11	M	所有		≤245		10
LY11	CZ	<22	≤1	373	196	13
LY11	CZ	<22	1.5～2.0	373	196	14
LY11	CZ	<22	2.5～5.0	373	196	
LY11	CZ	22～50	≤1	392	226	12
LY11	CZ	22～50	1.5～5.0	392	226	13
LY11	CZ	>50	≤5.0	392	226	11
LY11	CZ	型管		392	226 (23)	12
LY12	M	所有		≤245		10
LY12	CZ	<22	≤2.0	412	255	13
LY12	CZ	<22	2.5～5.0	412	255	
LY12	CZ	22～50	≤5.0	422	275	12
LY12	CZ	>50	≤5.0	422	275	10
LY12	CZ	型管		422	265	10
LD2	M	所有		≤157		14
LD2	CZ	所有		206		14
LD2	CS	所有		304		8
LF2	M	所有		≤226		
LF2	Y	≤55	≤2.5	226		
LF2	Y	>55	>2.5	196		
LF2	Y_2	所有		196		
LF3	M	所有		177	78	15
LF3	Y_2	所有		216	127	8
LF5、LF11	M	所有		216	88	15

续表

合金牌号	状态	尺寸，mm 外径	尺寸，mm 壁厚	σ_b MPa	$\sigma_{0.2}$ MPa	δ %
LF5、LF11	Y_2	所有		245	147	8
LF6	M	所有		314	147	15
LF21	M	所有		≤137		
LF21	Y	所有		137		
L1～L6	M	所有		≤118		20
L1～L3	Y	所有		69		
L4～L6	Y	所有	≤2.0	108		4
L4～L6	Y	所有	2.5～5.0	98		5

注：1. LF3、LF5、LF6、LF11合金管材的屈服强度仅供参考。

2. 表中未列入的管材，交货时应附抗拉强度σ_b、伸长率δ的实测结果。

表30　棒材最低室温力学性能　GB 3191—82

合金牌号	供应或试样状态	直径 mm	σ_b MPa	$\sigma_{0.2}$ MPa	δ_5 %
L1、L2、L3	M、R	所有	≤107.9		25
L4、L5、L6	M、R	所有	≤117.7		25
LF21	M、R	所有	≤166.8		20
LF2	M、R	所有	≤225.6		10
LF3	M、R	所有	176.6	78.4	13
LF5、LF11	M、R	≤200	264.9	117.7	15
LF5、LF11	M、R	>200	245.3	107.9	10
LF6	M、R	≤200	313.9	157.0	15
LF6	M、R	>200	284.5	117.7	10
LF12	M、R	≤150	372.8	186.4	15
LY11	CZ	≤160	372.8	215.8	12
LY11	CZ	>160	353.2	196.2	10
LY12	CZ	≤22	392.4	255.1	12
LY12	CZ	23～160	421.8	274.7	10
LY12	CZ	>160	412.0	255.1	8
LY13	CZ	≤22	313.9		4
LY13	CZ	23～160	343.4		4
LY13	CZ	>160			
LY2	CS	所有	431.6	274.7	10
LY16	CS	所有	353.2	235.4	8
LY6	CS	≤22	431.6	284.5	10
LY6	CS	23～100	441.5	294.3	9
LY6	CS	>100	431.6	284.5	10
LD2	CS	所有	294.3		12
LD5	CS	所有	353.2		12
LD7、LD8	CS	所有	353.2		8
LD9	CS	所有	353.2		10
LD10	CS	≤22	441.5		10
LD10	CS	23～160	451.3		10
LD10	CS	>160	431.6		8
LC4、LC9	CS	≤22	490.5	372.8	7
LC4、LC9	CS	23～160	529.7	402.2	6
LC4、LC9	CS	>160	510.1	402.2	5

注：直径>150mm的棒材及LD11合金棒材的力学性能应附测试结果。

表31 铝合金锻件的最低室温力学性能 GB 3619—83

合金牌号	状态	锻件种类	纵向			横向			高向		HB	适用锻件重量
			σ_b MPa	$\sigma_{0.2}$ MPa	δ_5 %	σ_b MPa	$\sigma_{0.2}$ MPa	δ_5 %	σ_b MPa	δ_5 %		kg
LF2	R	自由锻	176.6		15.0							
LF2	R	模 锻	176.6		15.0							
LF3	R	自由锻	186.4	78.5	15.0							
LF3	R	模 锻	186.4	78.5	15.0							
LF5	R	自由锻	196.2		10.0							
LF5	R	模 锻	215.8		12.0							
LF6	R、M	自由锻、模锻	284.5	117.7	11.0	284.5	117.7	11.0	284.5	11.0		>60
LF6	R、M	自由锻、模锻	294.3	127.5	14.0	294.3	127.5	14.0	294.3	14.0		>30
LF6	R、M		304.1	127.5	14.0	304.1	127.5	14.0	304.1	14.0		≤30
LF21	R	自由锻	≤166.8		20.0							
LF21	R	模 锻	≤166.8		20.0							
LY2	CS	自由锻	392.4	255.1	10.0						100	
LY2	CS	模 锻	392.4	255.1	10.0						100	
LY11	CZ	自由锻	353.2		10.0	333.5		5.0	313.9	4.0	95	
LY11	CZ	模 锻	372.8	196.2	12.0	353.2	176.6	6.0	323.7	5.0	95	
LY12	CZ	自由锻	421.8	274.7	10.0						100	
LY12	CZ	模 锻	421.8	274.7	10.0						100	
LY16	CS	自由锻	353.2	235.4	8.0	353.2	235.4	8.0			100	
LY16	CS	模 锻	372.8	255.1	8.0	372.8	245.3	8.0			100	
LY17	CS	自由锻	392.4	255.1	6.0	372.8		3.0	372.8	3.0	95	
LY17	CS	模 锻	392.4	264.9	7.0	372.8		4.0	372.8	4.0	95	
LD2	CS	自由锻	274.7		11.0						85	
LD2	CS	模 锻	294.3	215.8	12.0	264.9		4.0			85	
LD5	CS	自由锻	363.0		8.0	343.4		6.0	333.1	4.0	95	
LD5	CS	模 锻	382.6	274.7	10.0	363.0	245.3	7.0	343.4	5.0	100	
LD6	CS	自由锻	363.0		8.0	343.4		6.0	333.1	4.0	95	
LD6	CS	模 锻	382.6	274.7	10.0	363.0	245.3	7.0	343.4	5.0	100	
LD7	CS	自由锻	372.8		4.0	372.8		4.0	372.8	4.0	110	
LD7	CS	模 锻	372.8		4.0	372.8		4.0	372.8	4.0	110	
LD8	CS	自由锻	353.2		3.0						100	
LD8	CS	模 锻	372.8	255.1	4.0						100	
LD9	CS	自由锻	353.2		4.0						95	
LD9	CS	模 锻	363.0	235.4	5.0						95	
LD10	CS	自由锻	412.0		8.0	353.2		4.0	333.1	3.0	120	≤30
LD10	CS	模 锻	431.6	313.9	10.0	392.4		6.0	353.2	4.0	120	≤30
LD10	CS	自由锻	382.6		6.0	353.2		4.0	333.1	2.0	110	>30
LD10	CS	模 锻	412.0	294.3	8.0	392.4		6.0	353.2	3.0	110	>30
LD10	CZ	自由锻	372.8	235.4	8.0	353.2		7.0	323.7	4.0		>750
LD10	CZ	自由锻	382.6	245.3	10.0	363.0		8.0	323.7	4.0		≤750
LD10	CZ	模 锻	382.6	245.3	11.0	363.0	235.4	8.0	343.4	6.0		
LC4	CS	自由锻	510.1	421.8	6.0	441.5		3.0	392.4	2.0	125	≤30
LC4	CS	模 锻	529.7	441.5	6.0	451.3		4.0	412.0	3.0	140	≤30
LC4	CS	自由锻	510.1	421.8	5.0	441.5		3.0	392.4	2.0	125	>30
LC4	CS	模 锻	529.7	441.5	6.0	451.6		4.0	412.0	2.0	140	>30
LC9	CS	自由锻	510.1	421.8	6.0	441.5		3.0	392.4	2.0	125	
LC9	CS	模 锻	529.7	441.5	6.0	451.3		4.0	412.0	3.0	140	
LC10	CS	自由锻	451.3	323.7	4.0						120	
LC10	CS	模 锻	470.9	343.4	5.0						120	

表32 铸造铝合金标定力学性能 GB 1173—74

合金牌号	铸造方法	状态	力学性能（不低于）		
			σ_b, MPa	δ_5,%	HB
ZL101	S, J		156.7	2	50
	S, J	T2	137.3	2	45
	J	T4	186.4	4	50
	S	T4	176.6	4	50
	J	T5	206.0	2	60
	S	T5	196.2	2	60
	SB	T6	225.6	1	70
	SB	T7	196.2	2	60
	SB	T8	156.7	3	55
ZL102	SB, JB		147.2	4	50
	SB, JB	T2	137.3	4	50
	J		156.7	2	50
	J	T2	147.2	3	50
ZL103	S		137.3	0.5	65
	J		166.8	0.5	65
	S, J	T1	166.8		70
	S, J	T2	147.2	1	65
	S	T5	215.8	0.5	75
	J	T5	245.3	0.5	75
	S, J	T7	206.0	1	70
	S, J	T8	176.6	2	65
ZL104	S, J		147.2	2	50
	J	T1	196.2	1.5	70
	SB	T6	225.6	2	70
	J	T6	235.4	2	70
ZL105	S, J	T1	156.7	0.5	65
	S	T5	196.2	1	70
	J	T5	235.4	0.5	70
	S	T6	225.6	0.5	70
	J	T7	176.6	1	65
ZL106	SB		176.6	1	75
	SB	T6	245.3	1	90
ZL107	SB		166.8	2	65
	SB	T5	245.3	2.5	90
	J		196.2	2.5	70
	J	T6	274.7	3	100
ZL108	J	T1	176.6		85
	J	T6	255.1		90
ZL109	S		196.2	0.5	90
	J		245.3		100
ZL110	S		127.5		80
	J		156.7		80
	S	T1	147.2		80
	J	T1	166.8		90
ZL111	J		206.0	2	80
	J	T6	313.9	2	100
ZL201	S	T4	294.3	8	70
	S	T5	333.5	4	90
ZL202	S, J		107.9		50
	S, J	T6	166.8		100
ZL203	S	T4	196.2	6	60
	J	T4	206.0	6	60
	S	T5	215.8	3	70
	J	T5	225.6	3	70
ZL301	S	T4	274.7	9	60
ZL302	S, J		147.2	1	55
ZL401	S	T1	196.2	2	80
	J	T1	245.3	1.5	90
ZL402	J	T1	235.4	4	70
	S	T1	215.8	4	65

注：1. ZL401、ZL402的性能是经过自然时效20d或人工时效后的值。

2. 表中J—金属型铸造，S—砂型铸造，B—变质处理，T1—人工时效，T2—退火，T4—淬火，T5—淬火和部分时效，T6—淬火和完全时效，T7—淬火和稳定回火，T8—淬火和软化回火。

8. 应 用

铝材由于质轻的特点，早期大量用于飞机制造，50年代以来因为科学技术的发展，合金性能的改进、品种规格的增加及生产成本的下降，铝材除在航空、航天及其他军工部门外，已广泛应用于建筑、交通运输、石油化工、电工、轻工等民用工业部门。铝材不仅可作为各类结构材料，而且也是节能材料、功能材料及包装材料。废铝的再生能力极强，85%以上的废铝可以再生，而再熔炼时的能耗仅是电解铝的5%。因此，铝材的用途极为广泛，开发前景十分广阔[25,26]。

自19世纪电解铝问世以来，铝产量迅速增长，1980年世界铝产量已达16.50Mt，1991年铝产量增加到19.357Mt，10年间增长了2857kt，年平均增长率为1.78%，其中铝加工材占70%左右。

中国自1978年以后，铝生产业迅速发展，1980年原铝年产能力为465kt，年产量399kt。而到1990年，原铝年产能力增加了1.47倍，达到1150kt；年产量增加1.15倍，达到850kt。铝加工材产量，由1980年的238kt提高到1990年的517kt，增长1.17倍[27]。

8.1. 航空、航天及兵器工业

航空工业是铝合金的传统应用领地，航空技术的发展也与铝合金的应用紧密相关，正是铝合金的出现，才促使全金属飞机的诞生。直至目前，铝合金依然是飞机机体的主要结构材料。民航机的铝材用量，按重量计约占75%，仅少数承受集中大负荷的构件，如主梁和起落架，

需采用高强度或超高强度钢制作外，其它构件，如蒙皮结构、翼梁、翼肋、框架、桁条及各种承力接头均为铝合金构件。但随着科学技术的发展，出现了一些性能更为优越的高比强、高比刚度的新型结构材料，如复合材料和钛合金，故在新型机种中，特别是军用机，新材料的用量逐渐增加（见表33），但铝合金用量仍占50%左右。铝合金结构件在性能可靠性、工艺成熟性及经济性等方面依然占据优势，何况铝合金自身也在不断发展。

表33　飞机用材比例实例，%（重量）[7]

机　种	型　号	钢	铝	钛	复合材料	其他
军用机	F104	20.0	70.0			10.0
	F-4E	17.0	54.0	6.0	3.0	20.0
	F-14E	15.0	36.0	25.0	4.0	20.0
	F-15A	4.4	35.8	26.9	2.0	30.0
	F-16A	4.7	78.5	2.2	4.2	10.6
	F-18A	13.0	50.9	12.0	12.0	12.1
民用机	B767-200	15.0	74.5	2.4	26.3	20.0

在各种铝合金牌号中，航空用量最大的是硬铝和超硬铝，由于其高比强度，是机身、机翼蒙皮和骨架的主体材料，见表34，特别是LY12（2024）和LC4（7075）等几种牌号应用最广。LD型锻铝主要用于各类承力接头，也包括某些桨叶、压气机叶轮等。强度较低的防锈铝则重点用于制作油箱、燃油和润滑油管道系统、还可用于某些焊接容器及铆钉等。

表34　铝合金在民用客机上的应用实例[7]

型　号	机　身		机　翼			尾　翼	
	蒙皮	桁条	部位	蒙皮	桁条	垂尾蒙皮	平尾蒙皮
L-1011	2024-T3	7075-T6	上	7075-T76	7075-T6	7075-T6	7075-T76
			下	7075-T76	7075-T6		
DC-10	2024-T3	7075-T6	上	7075-T6	7075-T6	7075-T6	7075-T6
			下	2024-T3	7178-T6		
B-747	2024-T3	7075-T6	上	7075-T6	7150-T6	7075-T6	7075-T6
			下	2024-T3	2024-T3		
B-757	2024-T3	7075-T6	上	7150-T6	7150-T6	7075-T6	2024-T3（上）
			下	2324-T39	2224-T3		7075-T6（下）
B-767	2024-T3	7075-T6	上	7150-T6	7150-T6	7075-T6	7075-T6
			下	2324-T39	2224-T39		

为适应航空技术的发展，铝合金通过提高原材料纯度、调整合金成分及采用新的制造和加工技术而获得在强度、韧性和抗蚀性达到更高水平的铝合金系列，如硬铝系列的2124、2224、2324、2048及2419；超硬铝系列的7475、7050及7150等。这类新合金牌号正在逐步取代原有的铝合金品种（见表34）。

铝材在火箭与航天飞行器上的应用，主要用于制造燃料箱、助燃剂箱，在宇宙开发初期，美国采用2014合金（LD10），该合金成形性能好，可以加工火箭需要的厚板与锻件。随后由于自动焊技术的开发与成熟，改用2219合金。除燃料及助燃剂箱外，火箭与航天飞机的其它结构与飞机一样，大多采用2024与7075合金作为构架材料。

铝材在兵器中，用量最多的装甲车、坦克与高速鱼雷快艇。装甲车要求机动性大，用铝材制造可显著减轻重量，提高灵活性，便于通过河川与沼泽地区。此外，铝材在军用浮桥与飞机跑道方面也获得广泛应用。

8.2. 建筑业

当今建筑业是铝的第二大用户，许多国家的用量占铝材总量的20%以上。某些缺乏木材资源的工业化国家，如日本、西班牙和意大利，铝材用量所占比例更高。中国进入80年代后，建筑用铝材产量迅速增长，1991年占铝材总产量的18%以上。

在建筑业，铝材主要用于公共、工业和农业设施和建筑物的构架、屋面和墙面的围护结构、骨架、门窗、吊顶、饰面、遮阳等装饰方面；保存粮食的仓库、盛酸碱和各种液态、气态燃料的大罐、蓄水池的内壁及输送管路；公路和铁路桥梁的跨式结构、护栏，特别是通行大型船舶的江河上的分开式桥梁；市内立交桥和跨街天桥；建筑施工脚手架、踏板和水泥预制件模板等。

同钢结构相比，铝结构的重量轻，减少运输量和建造组装工作量，提高结构寿命，降低建筑设施承载量。在地震地区使用铝结构，可增加建筑物抗震能力。由于铝材可采用机械和化学抛光，阳极氧化着色和涂漆，搪瓷等方法进行表面处理，可改善建筑质量，增加艺术表现力。由于铝的特殊性能，保证了铝结构件在低温条件下的可靠性，在有爆炸危险条件下作业的安全性和强磁场作业条件下的非磁性。

对于铝建筑结构，焊接用得较少，因铝结构焊缝强度明显低于基体，且需在保护气氛下焊接，工艺较复杂，故铝结构大多用铆接、螺接、胶接等方法。

在建筑上应用的铝合金，主要要求它具有高的抗蚀性能和足够的强度；具有优良的工艺性能和焊接性能；装饰性结构还要求具有良好的抛光、阳极氧化着色与上漆

性能。目前，大多选用Al-Mn及Al-Mg系防锈铝作为铝结构用材，承力较大的构件则选用工艺性较好的锻铝，见表35。

表35 主要建筑结构铝合金

结构	合金性质		合金牌号	
	强度	抗蚀性	焊接	铆接和螺接
围护设施	不高	高	L4 LF21 LF2M LD2	
半承重	不高	高	LF21M LF2M LD2CZ LD1M	
	中等	高	LF21M LF2M LD2CZ LD2CS	
	高	高	LF5M LD2-1CS LD2-2CZ	
承重	中等	不高		LY11CZ
		中等或高	LF5 LF6M	LF5M LF6M
			LD2-1CS	LD2-1CS
			LD1CS	LD1CS
	高	不高		LY12CZ
				LC4CS
		中等或高	LF6-1M	LD2-2CS
			LC10	LC10CZ

8.3. 石油化学工业

铝合金对一些化工产品有良好的抗蚀性，并在低温(0～－196℃)下可保持韧性不降低，强度与塑性甚至随温度下降而有所提高，故适于制作液化气体容器。铝的热导率高，是制造各类热交换器的好材料。又因铝在撞击时不发生火花，可用于制造贮存易燃、易爆物质的容器。铝对热辐射的反射可达95%以上，适于制作易挥发的物质容器。某些对铁离子污染敏感的高纯度物质，也广泛采用铝制生产设备。

铝合金的耐磨性差，不宜制造流体特别是含固体粒子的流体高速冲刷设备。应避免在液体介质中同时使用铝合金与钢（或其他金属）件，以免引起电化学腐蚀。铝件与其他金属零件相接触，应在后者表面涂以氯乙烯或酚醛清漆，以防止接触腐蚀。

制造石油化工设备的铝合金主要是工业纯铝及防锈铝，其中用得最多的牌号是L2、L3、L4及LF2、LF3、LF5、LF6及LF21。

铝在各种水溶液中，无论是中性的还是弱酸性的，即使不存在氧或氧化剂，通常也处于钝化状态。

铝制石油化工设备的腐蚀大多是局部性的，介质浓度、温度、压力与运动状态对铝的腐蚀有很大影响。一般腐蚀速度随着介质温度和压力的升高而增加，而浓度的影响则比较复杂，需视具体情况而定。

大部分无水的无机盐、石油与石油产品、有机化合物不腐蚀铝，但其水溶液或含有少量水时，对铝有腐蚀作用。但某些物质，如乙二酸-烷基醚，情况则相反。

铝在浓硝酸和醋酸中具有良好的化学稳定性，但100%的醋酸及沸腾的0.25～95%醋酸腐蚀铝。

铝在稀硫酸和发烟硫酸中稳定，在中等和高浓度的硫酸中则不稳定。铝在硫酸盐溶液中稳定，在有氧化性阴离子的盐溶液中（如在硝酸盐、铬酸盐和重铬酸盐中）则更稳定。

LF21合金在蒸馏水、3%NaCl＋1%H_2O_2中的抗蚀性优于Al-Mg合金，也比工业纯铝稍高，在其他介质中则与工业纯铝相近。

铝对于破坏其氧化膜的氟、氯、碘与溴离子非常敏感，尤其在酸性介质中。与之相反，铬酸盐或重铬酸盐型氧化性离子，以及可溶性硅酸盐与氟硅酸盐是铝的有效缓蚀剂。如铝在浓度超过30%的硝酸中，其腐蚀速度随浓度的增加而下降，但若有氯离子存在，则腐蚀速度急剧上升。

铝材在受力或经受弯曲、冲压及焊接后，均会在工件内残存内应力，这将加速铝的腐蚀，故铝件应经过消除应力处理。

铝材表面状态对其腐蚀也有影响，表面划伤、裂纹和其他缺陷，易形成浓差电池，加速腐蚀。

大多数铝制石油化工设备都是焊接的，最好采用自动或半自动氩弧焊，这种焊接较少产生气孔、夹杂和裂纹等缺陷，有利提高设备的耐蚀性。对接焊缝、角焊缝及丁字焊缝应尽可能采用双面焊，以减少形成浓差电池的可能性。

流动介质的冲击会加速铝的腐蚀，氧化膜易被高速流体冲刷和磨损，故应在冲击处设防护板及采取其他防护措施。

石棉制品是微碱性，不宜作为铝制设备的保温材料和软垫。

8.4. 交通运输业

高速、节能是交通运输业的重要课题，而实现高速和节能，轻量化是重要途径。为此，除设计上对结构、发动机采用先进技术外，在材料上选用铝材是主要对策。

铁路车辆是客运和货运的主要手段。高速、舒适、安全是其主要追求。全铝车辆明显轻量化，增加载荷，减少制动距离和运输能耗。同时，吸收冲击能量强，在发生事故时，更能保障人员的安全。

铝制货车车辆可运输多种腐蚀性物质和矿砂、煤、石灰等。不仅抗蚀性好，且比较耐磨，散装货车寿命明显高于钢木结构。另外，铝合金低温脆性小，在严寒季节和高纬度地区，铝制车辆运行的可靠性优于钢制车辆。

铁路车辆上应用的铝材，除工业纯铝外，主要为Al-Mn、Al-Mg及Al-Mg-Si系合金，Al-Zn-Mg系合金也开始得到应用。

纯铝的管材用做客车和轻油车的输液管道。

Al-Mn系合金强度高于纯铝，且抗蚀性良好，主要

用于客车内部的装饰板。

Al-Mg 系合金有更高的强度，优良的焊接和抗蚀性，冷作硬化率高。该系合金的薄板和厚板制作车辆受力壳体结构的镶板、棚板、波纹板及内外装板。其型材做立柱、棚面桁条及结构增强材料。常用的牌号有 5005、5052、5054 及 5083。

Al-Mg-Si 系合金挤压加工性好，强度中等。LD30 合金的板材与型材做车辆结构的增强体，棚板、外装板、波纹板、侧梁、中心梁、顶棚的框架和底框件。LD31 合金的型材和管材做排雨水管、窗框、柜橱和内装压条等。

Al-Zn-Mg 系合金，在锌和镁为中等含量时，具有中等强度和良好的可焊性，其挤压制品可制做受力构件，如侧梁、中心梁、悬臂梁、端臂加强件及低框架等。

在工业发达国家，汽车工业早已成为经济与社会发展的支柱产业，作为汽车工业重要结构材料与配套材料的有色金属获得了充分的开发与广泛的应用。目前，国际汽车工业中，有色金属用量占 10%，其中铝的用量最大，约占一半。

铝在汽车中以铸件(包括低压铸件和压铸件，用量约占 70%）和加工件（包括薄板、铝箔、挤压件、锻件以及由线材、棒材制成的零件，用量约占 30%）两种形式使用。可作为车体结构材料，制做车身板、门窗、轮毂、横架、甚至底盘；在发动机内，可制做发动机及变速箱壳体、气缸盖、活塞、滤清器壳、水箱和散热器。随着高强、高冲压性能、可焊、耐磨、复合材料的研制与开发成功，以铝代钢，以铝代钢的趋势会大大增强，日本已研制出一种铝制外壳、骨架、底盘、后行李箱盖、门窗、轮毂、发动机外壳及传动轮系、散热器、水箱等零部件的中型四门轿车，用铝量达 450kg，使汽车减重 35%，可节省燃料 30%以上。可见，不断提高汽车的铝化程度仍是汽车工业的主要追求目标之一。预计，1995 年汽车铝化率可达到 13%，本世纪末则可望达到 20～25%。

铝材在船舶结构上也有较广泛的应用，特别是船舶的上层结构。这是因为船舶上层结构的轻量化，不仅减轻船体重量，提高航行速度或运载量，而且促使船舶结构更趋合理化，改善船舶的稳定性及其与排水量和船宽的关系。

上船舶上层结构中铝材可用于驾驶舱、桅杆、烟囱、门窗等，而且越来越多地采用整体挤压壁板结构，以减少或代替传统的焊接结构。

铝材还适合制做船舶的壳体，尤其是减重有突出要求的水翼船、气垫船、快艇等，采用铝制壳体有明显的优点。其他如油船和运送某些化学物质的驳船采用铝材壳体也是合适的。

船舶结构中所用铝材以 Al-Mg 系和 Al-Mn 系防锈铝合金为主，如 LF3、LF5 及 LF21，以适应江河湖海等工作环境对材料抗蚀性的要求。

8.5. 包装业

由于铝塑性高，耐蚀好，不污染包装物，遮蔽性强，包装物的贮存性高等特点，作为包装材料的使用范围和消耗量不断增加。工业发达国家包装铝材的消费量一般是铝材消费总量的 15～25%，而美国近年来包装材的消费量占铝材总量的 1/3，在铝消费结构中占首位。

铝材主要以薄板与箔材形式用于包装行业。1902 年开始用铝箔包装香烟，1913 年开始用铝板生产牛奶瓶盖。60 年代后，铝材在包装行业中应用剧增。铝材主要用于包装饮料和食品。

铝在容器包装业中的主要应用形式是：(a)刚性全铝罐、盒、瓶、桶；(b) 柔性包装；(c) 家用箔，食品包装箱；(d) 半刚性容器（盒、杯、罐、盘、碟）；(e) 金属、玻璃和塑料瓶的密封片、盖；(f) 复合材料容器；(g) 软管(如牙膏筒)及其他制品。在上述应用形式中，以铝罐、盒的用量最大。

中国当前包装行业用铝最多的是铝箔，约占中国铝箔用量的一半。铝箔除具有金属铝的各种特性外，还具有柔软性和贴合性能，可与纸及塑料充分粘合。

参考文献

[1] "Aluminum Standards and Data", The Aluminum Association, Washington, D.C., 1982.

[2] Bardes B. P., "Metals Handbook", 9th ed., vol. 1, pp. 3～156, ASM, 1979.

[3] Easterday. J. R., "Metals Handbook", 9th ed., vol. 4, pp. 619～659 ASM, 1981.

[4] Van Horn, K. R. (ed.), "Aluminum", vol. I, p. 362～363, ASM, Mitals Park, Ohio, 1967.

[5] Kehler W. F., "Handbook of Inter Alloys Compositions and Designations, vol. Ⅱ. Aluminum", p. 1-1, Metals and Ceramics Information Center, Ohio, 1980.

[6] 王锰等，《轻合金加工手册》，下册，11～22页，159～160页，冶金工业出版社，北京，1980 年。

[7] 王祝堂，田荣璋，《铝合金及其加工手册》，358～366页，120～147页，1016页，1017页，中南工业大学出版社，长沙，1989 年。

[8] Emley, E. F., *Int Met. Rev.*, **21**(1976), 75～115(1976).

[9] Meier, H. A., Leconte, A. M., *Light Met.*, **2**(1977), 223～233(1977).

[10] Roog, E. L., "Metals Handbook", 9th ed., vol. 15, pp. 743～770, ASM, 1988.

[11] Van Horn. K. R(ed.), "Aluminum", vol. Ⅱ, Chap. 2, ASM, Metals Park, Ohio, 1967.

[12] Altenpohl, D., "Aluminum Viewed Fron Within", Chap. Ⅸ, Aluminum-Verlag, Dusseldorf, 1982.

[13] Anderson, W. A., "Precipitation Hardening Aluminum Alloys", pp. 150～207, ASM, Metals Park, Ohio, 1959.

[14] Колачев Б. А., "Технология Термической Обработки Цветных Металлов и сплавов", стр. 121, Москва, Металлургия, 1980.

[15] Lorimer, G. W., "Precipitation Process in Solid", pp. 87~119, Met. Soc. of AIME, Warrendale, Pa., 1978.

[16] Mondolpho L. F., "Aluminum Alloys", pp. 150~175, Butter worths, London-Boston, 1976.

[17] Silcok, J. M., Heal, T. J., Hardy, H. K., *J. Inst. Met.*, **82**, 239~248(1953/54).

[18] 《中国航空材料手册》, 287~385 页, 中国标准出版社, 北京, 1989 年。

[19] Hucek, H. J., "Aerospace Structure Metals Handbook", vol. 3, code 3104~3105, Battelle, Cdumbus, Ohio, 1977.

[20] Godard, H. P., "The Corrosion of Light Metals", pp. 46~47, John Wiley & Sons, New York, 1967.

[21] Mears, R. B., Brown, R. H., "A Generalized Theory of the Stress Corrsion of Alloys, in Symposium on Stress, Corrosion Cracking of Metals", pp. 323~344, ASTM and AIME, 1945.

[22] Hollingsworth, E. H., "Metals Handbook", 9th ed. vol. 2, pp. 204~236, ASM, 1979.

[23] Ito, M., Takeuchi, K., *Sumitomo Keikinzoku Giho*, **16**, 17(1975).

[24] Hatch, J. E. (ed), "Aluminum: Properties and Physical Metallurgy", pp. 242~319, ASM, 1984.

[25] 高云震, 轻合金加工技术, **22**(3), 2~7(1994)。

[26] Туманов, А. Т., "Применение Алюминиевых Сплавов", стр. 281, Металлургия, Москва, 1973.

[27] 吴秀铭, 轻合金加工技术, 20(1), 1~5(1992)。

基本参考文献

1. Roog, E. L., "Metals Handbook", tenth ed., pp. 3~215, ASM, 1990.
2. Mondolf, L. F., "Aluminum Alloys, Structure and Properties", Butterworths, Boston, 1976.
3. Hatch, J. E., "Aluminum Properties and Physical Metallugy", ASM, 1983.
4. 王祝堂, 田荣璋, 《铝合金及其加工手册》, 中南工业大学出版社, 长沙, 1989 年。

lühuahewu　1. wuji lühuahewu

铝化合物　1. 无机铝化合物　Aluminum compounds　1. Inorganic

龙远志　中南工业大学冶金系

1.　**氧化铝和氢氧化铝** …… 938
1.1.　性质 …… 939
1.1.1.　结构特征与物理性质 …… 939
1.1.2.　化学性质 …… 940
1.1.3.　Al_2O_3-H_2O 系 …… 940
1.1.4.　氢氧化铝的热分解 …… 941
1.2.　原料 …… 942
1.2.1.　铝土矿 …… 942
1.2.2.　其他铝矿 …… 943
1.3.　生产工艺 …… 944
1.3.1.　拜耳法 …… 944
1.3.2.　碱石灰烧结法 …… 947
1.3.3.　拜耳-烧结联合法 …… 949
1.3.4.　其他方法 …… 950
1.3.5.　杂质 …… 951
1.4.　产品规格与分析方法 …… 952
1.4.1.　质量标准 …… 952
1.4.2.　分析方法 …… 952
1.5.　特种氧化铝 …… 953
1.5.1.　氢氧化铝 …… 953
1.5.2.　活性氧化铝 …… 954
1.5.3.　高纯氧化铝 …… 955
1.5.4.　其他特种氧化铝 …… 955
1.6.　环境保护 …… 956
1.7.　经济概况 …… 957
2.　**铝的卤素化合物** …… 957
2.1.　氯化铝 …… 957
2.1.1.　无水氯化铝 …… 957
2.1.2.　六水氯化铝 …… 958
2.1.3.　碱式氯化铝 …… 959
2.2.　溴化铝与碘化铝 …… 961
3.　**铝的硫酸盐** …… 961
3.1.　硫酸铝 …… 961
3.1.1.　生产工艺 …… 962
3.1.2.　质量标准 …… 962
3.1.3.　用途 …… 963
3.2.　明矾 …… 963
3.2.1.　钾明矾 …… 964
3.2.2.　铵明矾 …… 964
3.2.3.　钠明矾 …… 964
4.　**铝酸盐** …… 964
4.1.　铝酸钠 …… 964
4.2.　铝酸钡 …… 965
5.　**醇铝** …… 965
5.1.　异丙醇铝 …… 965
5.2.　仲丁醇铝 …… 965
6.　**硝酸铝** …… 966
参考文献 …… 966
基本参考文献 …… 969

铝在地壳中的平均含量为8.7%，仅次于氧和硅而居于第三位，在金属元素中则位居第一。铝的化学性质活泼，在自然界仅以化合状态存在。地壳中的含铝矿物约有250种左右，其中约40%是各种铝硅酸盐。铝的许多化合物不论是天然矿藏，还是合成产物，在工业上都具有重要意义。地球表面最为常见的铝硅酸盐如高岭土、粘土等，是生产建筑材料及陶瓷等最重要的原料。铝土矿、霞石与明矾石等则用于大规模生产氧化铝及其他铝化合物。在所有工业生产的铝化合物中，氧化铝是最重要的，它已发展成为一个独立的工业部门。1989年全世界氧化铝的生产能力已达 4.079×10^7t，预计1993年将达 4.257×10^7t，1995年达 4.903×10^7t[1]。约90%的氧化铝用于生产金属铝，其余8～10%为具有各种特殊性能的氧化铝和氢氧化铝。这些非冶金用氧化铝化工产品一般称为特种氧化铝，中国也习惯地将其称为多品种氧化铝。可以根据其化学成分、晶型结构、粒级范围、表面状况等

的不同，分成繁多的种类，其性质也殊异：从坚硬的刚玉、宝石到氢氧化铝凝胶；从具有显著的化学活性到具有高度的化学稳定性；从可以像砂砾一样地流动到粘稠而难于过滤和表现出触变性；从晶体到无定形；有的具有高度的吸附性能和催化活性，有的则全然没有；它们的表观密度可以从 0.08g/cm³ 变化到 3.98g/cm³。性质相差悬殊的众多品种的氧化铝和氢氧化铝已广泛应用于电子、化工、石油、耐火材料、陶瓷、玻璃、塑料、纺织、建筑材料、磨料、造纸以及医药等许多部门，并进入了包括集成电路元件、激光材料、运载火箭、航天飞机等高新技术领域。

硫酸铝、明矾、三氯化铝、碱式氯化铝、冰晶石、氟化铝、铝酸钠、异丙醇铝等许多铝盐在工业上具有重要意义，用途广泛。

图 1 为氧化铝及铝盐系列的主要产品。

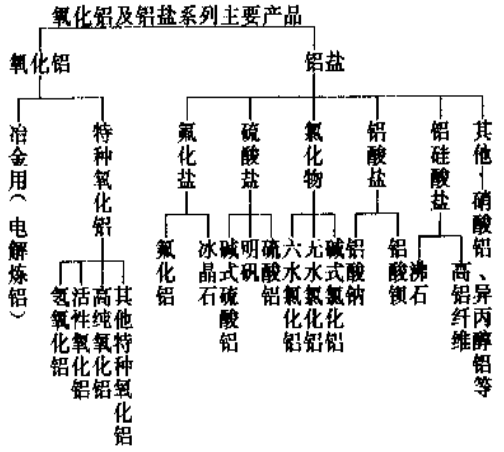


图 1 氧化铝及铝盐系列主要产品

最早发现的铝化合物是明矾。氧化铝命名是从明矾衍生而来的，用明矾净水和作为收敛剂入药，在中国可追溯到几千年以前。18 世纪末以后又陆续发现了各种含 Al_2O_3 的矿物并确定了它们的组成。90 年代 CAS 登录表上的铝化合物（不包括合金和金属间化合物）已达 5000 种以上[2]。

铝化合物的分子有的是共价型，也有的是离子型。共价型铝化合物熔点低，易挥发，能溶于有机溶剂中。离子型铝化合物熔点高，不溶于有机溶剂中。

在铝的化合物中，铝的氧化态一般为+3 价，在一定条件下可为+2 和+1 价。

氧化铝和氢氧化铝实际上不溶于水，但溶于酸和碱溶液，属于典型的两性化合物，它们的碱性和酸性都弱。虽然其碱性较酸性为强，但它毕竟是很弱的碱，所以弱酸的铝盐在水溶液内全部或大部分水解，只有强酸的铝盐溶液才很稳定。因而利用硫酸、盐酸或硝酸等无机酸分解铝矿石可以制得相应的铝盐溶液，并用其生产铝盐或氧化铝。由于氢氧化铝同时也是一个很弱的酸，它不溶于氨溶液内，但可溶于苛性碱溶液中而生成铝酸盐溶液，它也可与碳酸钠在高温下反应而生成溶于水的铝酸钠。氧化铝的这些性质构成了它的碱性生产的基础。

1. 氧化铝和氢氧化铝

氧化铝 [1344-28-1] 常常泛指铝的氧化物和氢氧化物，它包括很多性质和用途殊异的产品。氢氧化铝 [21645-51-2] 被习惯地称为氧化铝水合物，包括一水铝石（$Al_2O_3 \cdot H_2O$）和三水铝石（$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$）。但在这些化合物的晶格中并不存在水分子，带负电的质点是氧离子和羟基，所以应该称为铝的羟基氧化物和氢氧化铝，其分子式分别为 AlOOH 和 $Al(OH)_3$。它们在加热时分解，生成水和氧化铝，这一点与水合物的性质相似。

氢氧化铝除成结晶形态以外，还有呈胶体状态的，后者用 X 光衍射法检测时，有些是无定形的，有些显示出与结晶良好的一水软铝石的特征谱线相吻合的宽频带，因而称之为拟薄水铝石或假一水软铝石（美国的文献中用 α'-$Al_2O_3 \cdot H_2O$ 表示），拟薄水铝石（$Al_2O_3 \cdot xH_2O$，$2>x>1$）结构上与一水软铝石类似，但其结晶度很低，接近于凝胶体，其结晶水量高于一水软铝石（高出 30～100%），这部分水以氢键牢固地结合于晶格的层间空间处，因此拟薄水铝石不能视为胶态的、结晶不好的一水软铝石[3]。

图 2 表示不同形态氢氧化铝的分类。

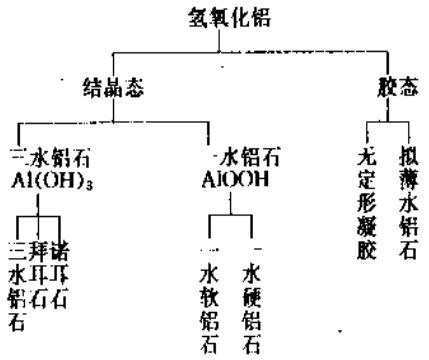


图 2 氢氧化铝分类

三水铝石、一水软铝石和一水硬铝石是各种类型铝土矿中的主要含铝矿物，也都可以在人工的条件下制得。三水铝石是氧化铝生产中稳定的中间产物。拜耳石和诺耳石在自然界非常稀少。文献 [4, 5] 指出，拜耳石易在低温条件下生成，在室温下将铝酸钠溶液碳酸化或自发分解（不加晶种）均可得到拜耳石。氢氧化铝凝胶老化、铝汞齐在室温下与水反应以及 ρ-Al_2O_3 水化也都可以制得拜耳石。Hauschild 指出[6]，用铝、氢氧化铝凝胶或能

水解的铝化合物与乙二胺溶液反应，可以制得很纯的诺耳石。文献还报道了其他一些制取诺耳石的方法[7]。拟薄水铝石是氢氧化铝凝胶经高温老化处理后的产物，而氢氧化铝凝胶则通常是由铝盐溶液或铝酸钠溶液分别用碱或二氧化碳（或酸）在低温下中和的产物。

刚玉在自然界比较少见，它是各种氧化铝水合物加热时的最终产物。

不同国家对氧化铝及其水合物采用了不同的命名法，以致造成了某种程度的混乱。按照结晶学的惯例是将质点排列最致密的相，通常也就是高温相称为 α-相。因此一水硬铝石和刚玉属于 α-系列，而三水铝石、一水软铝石和它们的热分解产物 γ-Al_2O_3 则列入 γ-系列。1952 年 F. Haber 曾按此原则将氧化铝及其水合物分类。1940 年 Вольф 将拜耳石列入哈伯（Haber）分类法的 γ-系列，但国外有些文献中将其列入 α-系列中。

由于同一系列的氧化铝水合物结构相同或相近，在加热时一部分羟基分解析出后，新生成的羟基氧化铝或氧化铝总是在原有化合物上外延生长，因而氧化铝水合物在加热时总是转变为同一系列的化合物，而不易转变为另一系列的化合物。

需要指出的是，美国文献中对氧化铝水合物采用了与上述相反的命名法。1930 年美国铝业公司（Alcoa）根据三水铝石和一水软铝石是这类化合物在自然界数量最多的物相，而分别以 α-$Al(OH)_3$ 和 α-AlOOH 表示，而拜耳石和一水硬铝石则分别以 β-$Al(OH)_3$ 和 β-AlOOH 表示。为了避免混淆，1957 年的柏林国际会议确认了按结晶学原则的命名。表 1 为各种命名法的对照关系[8]。

表 1　氧化铝及其水合物在不同命名法中的名称

组　成	矿物名称	美国常用符号	哈伯所用符号
$Al(OH)_3$ 或 $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$	三水铝石	α-$Al(OH)_3$ 或 α-$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$	γ-$Al(OH)_3$ 或 γ=$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$
	拜耳石	β-$Al(OH)_3$ 或 β-$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$	
	诺耳石①	新 β-$Al(OH)_3$ 或 新 β-$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$	
AlOOH 或 $Al_2O_3 \cdot H_2O$	一水软铝石	α-AlOOH 或 α-$Al_2O_3 \cdot H_2O$	γ-AlOOH 或 γ-$Al_2O_3 \cdot H_2O$
	一水硬铝石	β-AlOOH 或 β-$Al_2O_3 \cdot H_2O$	α-AlOOH 或 α-$Al_2O_3 \cdot H_2O$
Al_2O_3	刚　玉	α-Al_2O_3	α-Al_2O_3

① 有的文献中将诺耳石称为拜耳石 I，其至 γ-$Al(OH)_3$。

1.1. 性　质

很多文献[9~12]中非常详细地论述了各种形态的氧化铝和氢氧化铝的晶体结构、物理性质和化学性质，但不同文献报道的有关数据存在差别。

1.1.1. 结构特征与物理性质

氧化铝和氢氧化铝的物相鉴定以 X 光衍射方法的效果最好。文献[13]列出了它们的 X 光衍射数据。表 2 和表 3 分别列出它们的结构特征和主要物理性质。

表 2　氢氧化铝和氧化铝的结构特征[14]

矿物名称	CAS 登录号	分子式	组成，%（重量）		晶系	空间群	单位晶胞分子数	晶胞轴向长度，10^{-1}nm			倾角 β
			Al_2O_3	H_2O				a	b	c	
三水铝石	[14762-49-3]	$Al(OH)_3$	65.4	34.6	单斜	C_{2h}^5	4	8.68	5.070	9.720	94°34′
					三斜	1	16	17.330	10.080	9.730	94°10′
											92°08′
											90°00′
拜耳石	[20257-20-9]	$Al(OH)_3$	65.4	34.6	单斜	C_{2h}^5	2	5.060	8.670	4.710	90°16′
诺耳石	[13840-05-6]	$Al(OH)_3$	65.4	34.6	三斜	C_1^1	4	8.750	5.070	10.240	109°20′
											97°40′
											88°20′
一水软铝石	[1318-23-6]	AlOOH	85.0	15.0	斜方	D_{2h}^{17}	2	2.868	12.227	3.700	
一水硬铝石	[14457-84-2]	AlOOH	85.0	15.0	斜方	D_{2h}^{16}	2	4.396	9.426	2.844	
刚　玉	[1302-74-5]	Al_2O_3	100.0	0.0	六方	D_{3d}^6	2	4.758		12.991	

表3 氢氧化铝和氧化铝的物理性质[15]

矿物名称	分子式	色泽	折光率				解理	脆性	莫式硬度	密度 g/cm³	$-\Delta H^{\circ}_{f}$ 生成热 kJ/mol	比热容 J·g⁻¹·K⁻¹
			α	β	γ	平均						
三水铝石	$Al(OH)_3$	白色珍珠光泽或透明	1.568	1.568	1.587		沿(001)面完全解理	坚韧	2.5～3.5	2.42	1293	1.18
拜耳石	$Al(OH)_3$	白色				1.583			2.5	2.53	1288	
诺耳石	$Al(OH)_3$	白色	1.59～1.62	1.58	1.57～1.58				3.0	2.42～2.51		
一水软铝石	AlOOH	白色	1.649	1.659	1.665		(010)		3.5～4	3.01	990	1.09
一水硬铝石	AlOOH	白色珍珠或宝石光泽	1.702	1.722	1.750		沿(010)面完全解理	脆	6.5～7	3.44	999	0.82
刚玉	Al_2O_3	白色珍珠或宝石光泽	ε 1.7604	ω 1.7686			无	坚韧	9	3.98	1675	0.77

1.1.2. 化学性质

不同形态的氧化铝和氢氧化铝的化学活性随其晶格能的增大而显著降低，它们在碱和酸中的溶解速度及溶解度差别很大。胶态氢氧化铝的化学活性最大，极易溶于碱和酸中，拜耳石和三水铝石也易溶解，一水软铝石较难溶解，而一水硬铝石特别是刚玉则很难溶。刚玉是惰性化合物，具有最坚固和最致密的晶格，所以它的化学性质也最稳定，即使在300℃的高温下也很难与酸和碱反应。但要指出，即使是同一种形态的氧化铝，如果生成条件不同，其化学活性亦可有很大的差别[16]。例如，在500℃左右焙烧一水硬铝石时，生成结晶不好的刚玉，其晶格处于一种尚未完善的过渡状态，化学活性要比一般刚玉和焙烧前的一水硬铝石高得多。但随着焙烧温度的提高，α-Al_2O_3 的晶格愈趋完善，其化学活性急剧降低。一水软铝石的性质同样强烈取决于其制备条件。在水热条件下得到的一水软铝石的活性要比在约400℃焙烧三水铝石所得到的一水软铝石的活性小得多。

氢氧化铝为典型的两性化合物，既溶于强酸，也溶于强碱。在中等pH的水溶液中的溶解度很低。

在酸性水溶液中，氢氧化铝作碱式解离：

$$Al(OH)_3 \rightleftharpoons Al^{3+} + 3OH^-$$

在碱性水溶液中，则作酸式解离：

$$Al(OH)_3 + H_2O \rightleftharpoons Al(OH)_4^- + H^+$$

Szabo等人提供的溶度积数据列于表4。

表4 氢氧化铝的溶度积[17]

$[Al^{3+}]\times[OH^-]^3$	1.25×10^{-33}(20℃)	1.92×10^{-32}(30℃)
$[Al(OH)_4^-]\times[H^+]$	1.80×10^{-13}(20℃)	1.34×10^{-13}(30℃)

文献报道了很多氢氧化铝溶度积的测定结果，它们之间的差别是比较大的[18]。

图3表示 $Al(OH)_3$ 溶解度与pH的关系[19]。

从图3可见，当pH为5～8时，$Al(OH)_3$ 的溶解度很低。往氢氧化铝中加酸以使之溶解生成铝盐，或加碱以使之溶解生成铝酸盐，所需加入的酸量应使溶液的pH<4，而加碱量应使溶液的pH>10。

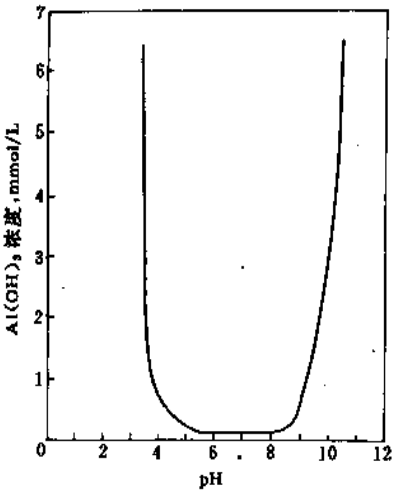


图3 $Al(OH)_3$ 溶解度与pH的关系

1.1.3. Al_2O_3-H_2O 系

对 Al_2O_3-H_2O 系的平衡状态进行过大量研究。图4[20]是其中部分的研究结果。文献[21]还详细报道了其他一些学者的研究结果。

在饱和水蒸气压力下，三种形态的 $Al(OH)_3$ 都在375K转变为AlOOH。当温度低于575K，如果不存在一水硬铝石晶种，AlOOH可以介稳态一水软铝石存在。一水硬铝石的自发成核过程需要在温度高于575K，而压力在20mPa以上才能进行。因而在较早的文献中（如图4中虚线所示），一水硬铝石被认为是AlOOH的高温相，一水软铝石在550K以上的温度转变为一水硬铝石，后者在725K转变为刚玉。20世纪50年代末期以后对 Al_2O_3-H_2O 系进行重新研究的结果（如图4实线所示）表明，一水硬铝石是AlOOH唯一的稳定相，而一水软铝石

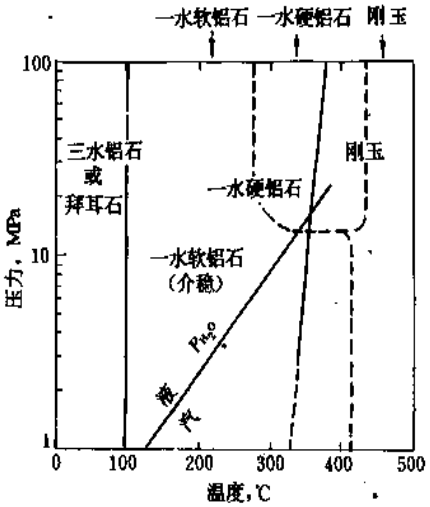


图4　Al_2O_3-H_2O 系
—Kennedy、Neuhaus & Heide 的研究成果；
…… Eroin & Osborn 的研究成果

只是介稳相。因为一水软铝石成核的活化能远比致密的一水硬铝石为小，而且它与三水铝石具有相似的结构，可以在三水铝石晶体中外延长大，所以在低的温度和压力条件下有利于一水软铝石的生成，它要从介稳状态转变为稳定的一水硬铝石，其速度非常慢，所以在 Al_2O_3-H_2O 系状态图上仍然标出了一水软铝石介稳存在的区域。

在研究 Al_2O_3-Fe_2O_3-H_2O 系时发现[22,23]，结构与一水硬铝石相同的针铁矿 α-FeOOH 的存在，可以降低一水硬铝石成核的能量，使其在 373K 左右的温度下便能结晶出来，从而可以解释在从未经受高温与高压的铝土矿和粘土中赋存有一水硬铝石的原因。

1.1.4.　氢氧化铝的热分解

氢氧化铝在空气中加热时发生一系列物相结构以及性质的变化，在最终转变为 α-Al_2O_3 以前出现若干氧化铝的过渡物相。研究加热过程中的这些变化，无论是对生产冶金级氧化铝或特种氧化铝（如活性氧化铝、刚玉等）都具有重要的意义。由于加热过程中氢氧化铝的脱水和相变非常复杂，文献中关于加热时结构水的脱除过程与脱除温度、出现的氧化铝过渡相及其结构、相变途径及转变温度等的报道[24~31]存在不少分歧，其主要原因在于原始氢氧化铝的制取方法、粒度大小、杂质的存在及其含量以及加热条件（如加热速度）等不同，使得脱水和相变的具体进程随之而异。

根据不同资料，氢氧化铝开始脱水的温度在 130～190℃之间，在 600℃以前可脱除绝大部分水分。工业氢氧化铝（三水铝石）脱水分为三个阶段[32]：在 180～220℃的第一阶段，脱除 0.5 个分子水，220～420℃的第二阶段脱除 2 个分子水，420～580℃的第三阶段析出 0.4 个分子水。在动态条件下，从 600℃加热至 1050℃的脱水产物中仍可残留有 0.05～0.1 个分子水。

图 5 表示氢氧化铝在加热过程中的脱水相变进程[33]。

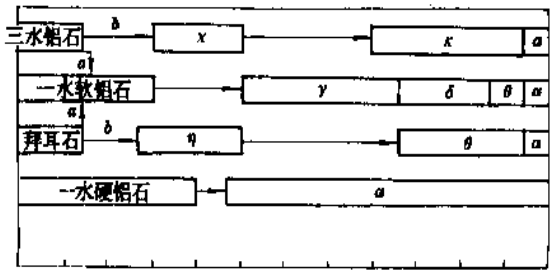


图5　氧化铝水合物脱水相变过程

图上方框表示该相存在的温度范围。从图可见，三水铝石和拜耳石脱水最终转变成 α-Al_2O_3 都有两种不同的相变途径（a 和 b），且其相变途径决定于脱水条件（表 5）。

表5　氢氧化铝脱水相变与条件的关系[33]

条　件	有利于按途径 a 转变的条件	有利于按途径 b 转变的条件
压力，kPa	>100	100
气氛	湿空气	干空气
加热速度，℃/min	>1	<1
氢氧化铝粒度，μm	>100	<10

工业氢氧化铝的粒度除少数细粒子外，多数都达几十微米，由于结晶较大，水的排出受到阻碍，出现热压条件，使三水铝石脱水产生的 χ-Al_2O_3 吸收水蒸气而生成一水软铝石[34]。三水铝石结晶越大，加热时出现的一水软铝石越多。

拜耳石和诺耳石由于晶体细小，在加热时生成一水软铝石很少。它们的脱水途径不同于三水铝石，其低温中间相是 η-Al_2O_3，于 200～300℃温度下生成。η-Al_2O_3 在 850℃转变为 θ-Al_2O_3，后者在 1000℃以上转变为 α-Al_2O_3。

结晶良好的一水软铝石加热到 400～500℃时生成 γ-Al_2O_3，继续加热到 750～850℃，生成 δ-Al_2O_3，后者在更高的温度下相继转变为 θ-Al_2O_3（约 1000℃）与 α-Al_2O_3（>1100℃）。δ-Al_2O_3 的结构与 θ-Al_2O_3 有些相似。

拟薄水铝石在 450℃下的热分解产物为 η-Al_2O_3 与 γ-Al_2O_3，其转变途径与拜耳石类似。

一水硬铝石在大气中加热到 500℃时，直接分解为 α-Al_2O_3，不生成任何中间相。

各种过渡型氧化铝都是准稳定的，某些物质可使它们的结构趋于稳定，如各种碱金属与碱土金属离子以及 Sn^{4+}、P^{5+} 等都是 γ-Al_2O_3 的稳定剂[35]。

关于 γ-Al_2O_3 完全转变为刚玉的温度尚无一致意见，文献中报道的这一温度差别很大，从低于1000℃到高达1730～1750℃[36]。这大概是由于某些研究者所用的氢氧化铝中存在着使 γ-Al_2O_3 稳定的离子以及加热制度的不同所致。

氢氧化铝的制取方法也影响其脱水和相变过程。用晶种分解方法得到的氢氧化铝，其脱水转变为 α-Al_2O_3 的速度大于碳酸化分解所得到的氢氧化铝，并且是在比碳分氢氧化铝低75～100℃的温度下就开始转变[36]。当氢氧化铝的制取方法相同时，α-Al_2O_3 的结晶速度随原始氢氧化铝粒度减小和其中碱(Na_2O)含量的降低而提高[37]。

图5所示的氢氧化铝脱水相变过程没有说明原始氢氧化铝的制取方法。表5中界定的粒度也不能代表工业氢氧化铝的粒度，而加热速度则与现代工业上广泛采用的流态化煅烧炉的快速加热相距甚远。因此图5不能充分反映实际生产中复杂的脱水和相变过程。

三水铝石在类似回转窑煅烧的缓慢加热时的相变是按图5所示的两条途径进行的，而在快速加热时则相变途径发生了变化。

文献指出，所有晶形的 $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ 在快速脱水时，均生成无定形的 ρ-Al_2O_3，并继而转变为 η-Al_2O_3 与 θ-Al_2O_3[38]：

$$Al_2O_3 \cdot 3H_2O \xrightarrow{\text{快速脱水}} \rho\text{-}Al_2O_3 \xrightarrow{400℃} \eta\text{-}Al_2O_3 \xrightarrow{750℃} \theta\text{-}Al_2O_3 \xrightarrow{1200℃} \alpha\text{-}Al_2O_3$$

ρ-Al_2O_3 遇水重新水化，并不论原始 $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ 为何种晶形，均生成拜耳石。这一性质用于制备拜耳石和活性氧化铝产品。

在现代的流化床煅烧炉和闪烁煅烧炉中，加热速度可高达 10^3℃/s，此时三水铝石的相变主要按下列途径进行[39]：

$$\text{三水铝石} \longrightarrow \rho\text{-}Al_2O_3 \longrightarrow \chi\text{-}Al_2O_3 \longrightarrow \text{假}\ \gamma\text{-}Al_2O_3 \longrightarrow \delta\text{-}Al_2O_3 \longrightarrow \theta\text{-}Al_2O_3 \longrightarrow \alpha\text{-}Al_2O_3$$

在快速加热到520℃以上的情况下，由于缺乏水热条件，氢氧化铝不会转变为一水软铝石。

图6为氢氧化铝加热时比表面积、灼减和密度随温度而变化的情况[40]。

在氢氧化铝加热时，添加 AlF_3 等氟化物可以加速向 α-Al_2O_3 的相转变，降低转变温度。文献讨论了F和 Na_2O 对加速 α-Al_2O_3 生成的作用机理[41,42]。

有的文献中，将 χ、η 和 γ 三种过渡型 Al_2O_3 列为 γ 组，它们属于600℃以下脱水生成的低温相，结晶度低；κ、θ 和 δ 三种过渡型 Al_2O_3 列为 δ 组，它们是在800～1000℃间得到的高温相，结晶度较高[43]。

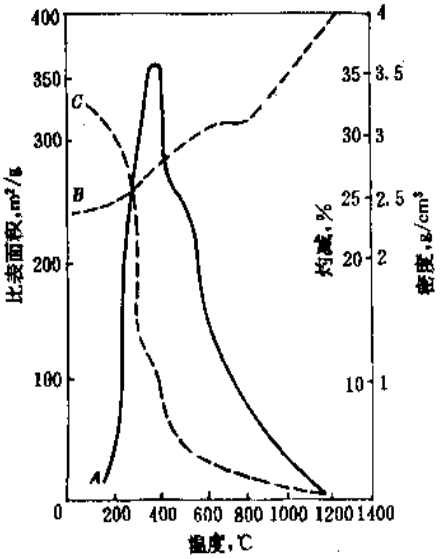


图6 氢氧化铝煅烧时的性质变化

A—比表面积；B—密度；C—灼减

各种过渡型氧化铝的结构和性质和X光衍射数据。见文献[44～47]，表6为它们的结构特征[42]。

表6 各种过渡型氧化铝的结构特征

形态	晶系	空间群	单位晶胞分子数	晶胞轴向长度，nm			倾角	密度 g/cm³
				a	b	c		
γ	正方			0.562	0.780			3.2①
δ	斜方		12	0.425	1.275	1.021		3.2①
	正方			0.796		2.34		
η	立方	O_h^7	10	0.790				2.5～3.6
θ	单斜	C_{2h}^5	4	1.124	0.572	1.174	103°20′	3.56
χ	立方		10	0.795				3.0①
	六方			0.556		1.344		
	六方			0.557		0.864		
κ	六方		28	0.971		1.786		3.1～3.3
	六方			0.970		1.786		
	六方			1.678		1.786		
ε	斜方		4	0.773	0.778	0.292		3.71①
	斜方	D_{2h}^{16}或 C_{2v}^{12}	3	0.759	0.767	0.287		3.0

① 估计值。

1.2. 原 料

1.2.1. 铝土矿

铝土矿[1318-16-7]是1821年法国化学家P. Berthier

在法国南部的 Les Baux 附近发现的。它是生产氧化铝及其他铝化合物最主要的矿石资源，世界上95%以上的氧化铝是用铝土矿为原料生产的。铝土矿是指含有三水铝石、一水软铝石或一水硬铝石的矿石，其中氧化铝的含量达到能够经济回收的水平。依据各种铝矿物的含量将铝土矿划分为三水铝石型、一水软铝石型、一水硬铝石型和混合型（如三水铝石-一水软铝石型、一水软铝石-一水硬铝石型等）。有的一水硬铝石型铝土矿中还含有少量刚玉。由于经济原因，三水铝石矿中所含一水铝石型的 Al_2O_3 低于5%时，一般叫做三水铝石型铝土矿。

铝土矿矿床按其成因可分为红土型、岩溶型和齐喀温型三种地质类型。全世界主要的一些巨型铝土矿矿床都是红土型的。它基本上是三水铝石型，大多可露天开采。

世界上已探明的铝土矿储量已近40Gt，还有23～30Gt的远景储量，足够人类今后250～300年的需要[48]。全球的铝土矿储量分布很不平衡，除地中海这个较小的矿带外，其余大型的铝土矿矿带都位于赤道附近的热带地区以及亚热带地区。铝土矿储量丰富的主要是一些发展中国家。根据1988年世界铝土矿储量估计的资料[49]，储量在1Gt以上的国家有几内亚、澳大利亚、巴西、越南、印度、牙买加、印度尼西亚、委内瑞拉及喀麦隆等，它们拥有世界总储量的80%以上，其中几内亚和澳大利亚的储量均在8Gt以上，巴西和越南的储量也都超过了3Gt。

中国铝土矿资源比较丰富，主要分布于山西、河南、广西、贵州及四川等省。

1990年世界铝土矿开采量为120Mt，其中大部分来自澳大利亚、拉丁美洲和非洲[47]。

铝土矿中的 Al_2O_3 含量变化很大，低的在40%以下，高者可达70%以上。与其他有色金属矿石相比，铝土矿可谓富矿，其含铝量一般为20%以上。除 Al_2O_3 外，铝土矿中还含有各种杂质，主要的是 SiO_2、Fe_2O_3 和 TiO_2。铝土矿的类型对其中 Al_2O_3 的可溶性影响很大。三水铝石矿可在常压下用碱（或酸）溶出，而一水软铝石矿特别是一水硬铝石矿的溶出条件则苛刻得多，需要在高温（高压）下进行。

铝土矿按用途可划分为冶金级（生产供电解炼铝用的氧化铝）、耐火材料级、磨料级和化工产品级等四类。对不同用途的铝土矿有不同的质量要求[50,51]。

90%左右的铝土矿用于生产氧化铝，其质量取决于其中 Al_2O_3 和有害杂质的含量以及它们存在的矿物形态。三水铝石矿易溶，建厂投资与生产成本均低于处理一水铝石特别是一水硬铝石型矿的氧化铝厂。二氧化硅是铝土矿中最有害的杂质，其含量高低和赋存的矿物形态是衡量铝土矿质量的主要指标。

中国的铝土矿主要是一水硬铝石型，化学成分的一般特点是高铝、高硅、低铁，因而铝硅比（Al_2O_3 与 SiO_2 百分含量之比，以A/S表示）较低，大多在4～7之间，铝硅比在10以上的优质矿较少。除广西平果等少数矿区外，多数铝土矿的氧化铁含量在5%以下。

各国都根据各自的具体情况制定铝土矿的品级标准。世界一些重要的铝土矿类型及化学成分见文献［52，53］。

中国1983年制订的标准列于表7。

表7　中国铝土矿品级标准 GB 3497—83

品级	A/S ≥	Al_2O_3 含量 %，≥	用　　途
Ⅰ	12	73	制取磨料、高铝水泥和氧化铝
		69	制取氧化铝
		66	制取氧化铝
		60	制取氧化铝
Ⅱ	9	71	制取氧化铝、高铝水泥
		67	制取氧化铝
		64	制取氧化铝
		50	制取氧化铝
Ⅲ	7	69	制取氧化铝
		66	制取氧化铝
		60	制取氧化铝
Ⅳ	5	62	制取氧化铝
Ⅴ	4	58	制取氧化铝
Ⅵ	3	54	制取氧化铝
Ⅶ	6	48	制取氧化铝（限于三水铝石型）

据世界银行估计，2000年全球对铝土矿的需求量约160～190Mt[54]。各国铝土矿的生产成本为8.30～33.80美元/t[55]，生产费用的差异主要因采剥比、采矿方法和加工处理工艺不同所致。铝土矿的国际贸易量基本上逐年递增，其价格因产地及品位而异。

1.2.2.　其他铝矿

除铝土矿外，明矾石和霞石已大量用作生产氧化铝和其他铝化合物的原料。二者的 Al_2O_3 含量虽低，但均含有钾、钠等有用组分，可以综合回收。

明矾石矿的质量标志是其明矾石 $(K,Na)_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 2Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ 的含量，K_2O/Na_2O 摩尔比以及矿石中氧化硅存在的形态。明矾石含量高于45～50%的矿石才可直接处理，不然则需先经选矿[56]。

衡量霞石矿质量的主要指标是其中 Al_2O_3 和有害杂质 SiO_2 与 Fe_2O_3 的含量。SiO_2 与 Al_2O_3 含量的摩尔比（称为硅指数）低于3的霞石矿为优质矿。一般硅指数不

应低于3.3～3.4[57]，如高于3.8则为劣质矿[58]。用烧结法处理霞石时，其Fe_2O_3含量不能高于7%，否则需先经选矿除铁。优质霞石矿的碱指数（K_2O+Na_2O与Al_2O_3的摩尔比）应接近于1，低于此值时，需往生料中加入纯碱，才能得到合格熟料。

中国浙江、安徽有大量的明矾石矿，云南和四川等地霞石蕴藏丰富。

在世界各地广泛蕴藏着大量的各种铝硅酸盐矿石，其中高岭土、粘土、页岩、斜长石等都是潜在的生产氧化铝的资源，由于经济上的原因尚未获得工业应用。但有利用高岭土和粘土为原料来生产硫酸铝等化工产品。

1.3. 生产工艺

从铝矿石及其他含铝原料中提炼氧化铝的方法，大致可分为碱法、酸法、酸碱联合法与热法四类。由于技术上和经济上的种种原因，有的方法已被淘汰，有的则还处于研究阶段。工业上基本都采用碱法生产。碱法又分拜耳法、烧结法及拜耳-烧结联合法等多种流程。选择氧化铝生产方法的主要依据是矿石的品位，铝、硅矿物的赋存形态，有害杂质的含量以及其他技术和经济方面的因素，如原材料和能源的价格、工厂的生产规模等。

1.3.1. 拜耳法

拜耳法是奥地利化学家K. J. Bayer1887～1892年提出的。一百余年来它已经有了很多改进，此法的实质是下述反应在不同条件下正逆方向的交替进行：

$$Al_2O_3\cdot(1\text{或}3)H_2O+2NaOH\underset{\text{种分}}{\overset{\text{溶出}}{\rightleftharpoons}}2NaAl(OH)_4+aq$$

交替使用上述两个过程就能够一批批地处理铝土矿，从中得出氢氧化铝产品，构成所谓的拜耳法循环。

拜耳法流程简单，投资小，能耗低，产品质量好，处理高品位铝土矿特别是易溶的三水铝石型矿时，产品成本最低。目前全世界90%以上的氧化铝和氢氧化铝是用拜耳法生产的。但此法不能处理活性氧化硅含量高而有效氧化铝含量低的矿石。

拜耳法的基本流程如图7所示。

大量专著及论文详细地论述了拜耳法生产氧化铝的理论和实践[59～62]。

（1）铝土矿溶出　将破碎后的铝土矿与循环种分母液在球磨机内磨制成合格的原矿浆，并经预脱硅后，即可进行溶出。在溶出一水铝石型矿时，矿浆中要加入适量的石灰（一般为矿石重量的3～8%）。

铝土矿溶出过程的目的在于将其中的氧化铝充分溶解为铝酸钠溶液。溶出时的主要反应为：

$$Al(OH)_3+NaOH+aq\longrightarrow NaAl(OH)_4+aq$$

$$AlOOH+NaOH+aq\longrightarrow NaAl(OH)_4+aq$$

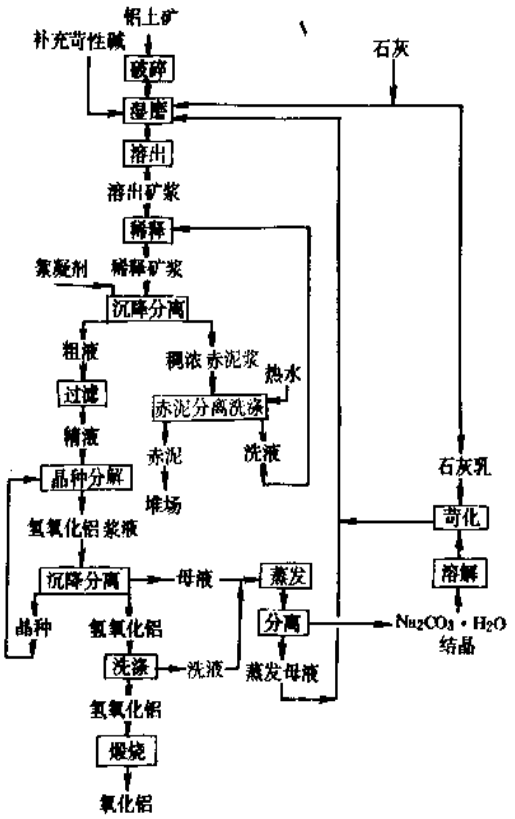


图7　拜耳法生产氧化铝的基本流程

Na_2O-Al_2O_3-H_2O系平衡状态图（图8）表示不同温度和碱浓度下的Al_2O_3溶解度及平衡α_k❶。提高温度或Na_2O浓度（在一定限度内）或二者同时提高均可使Al_2O_3平衡浓度提高，平衡α_k降低。

从图8[63]可见，各个温度下的溶解度等温线都包括两个线段，这个两个线段的交点为该温度下溶解度的最高点。它说明在所有温度下，氧化铝的溶解度随溶液中苛

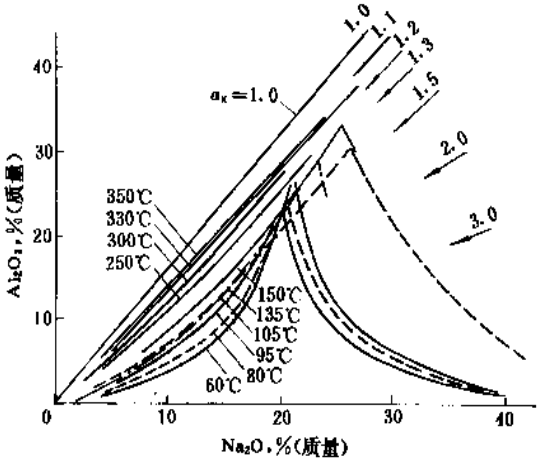


图8　不同温度下的Na_2O-Al_2O_3-H_2O系状态图

❶ α_k为铝酸钠溶液中Na_2O（苛性碱）与Al_2O_3的摩尔比，称为苛性比值。

性碱浓度的增加而急剧增长，但当苛性碱浓度超过某一限度后，氧化铝的溶解度反而随溶液中苛性碱浓度的增加而急剧下降。这是由于与溶液平衡的固相成分发生改变的结果，即平衡固相已由氧化铝水合物转变为水合铝酸钠 ($Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2.5H_2O$)，后者的溶解度是随着溶液中的 Na_2O 浓度提高而降低的。

工业溶出条件可以在很大的范围内变化。铝土矿中氧化铝水合物存在形态的不同，要求的溶出条件也不相同。溶出三水铝石型铝土矿可以在常压沸点下进行，但为了加速溶出和获得 α_k 更低的铝酸钠溶液，通常是在120～145℃温度下，用 Na_2O 浓度为120～140g/L 的循环母液进行溶出。溶出后的铝酸钠溶液的苛性比值为1.5左右。一水软铝石型矿较难溶，通常需在200℃以上的温度下溶出。一水硬铝石型矿的溶出温度多在240℃（相应的压力约3MPa）以上，对循环母液的 Na_2O 浓度要求也较高，一般为250g/L左右，溶出液苛性比值为1.5～1.7。为了强化溶出，降低循环碱液浓度，并获得苛性比值较低的铝酸钠溶液，以减少物料流量和节约能耗，工业溶出一水软铝石和一水硬铝石型矿时，趋向于采用更高的温度（260～280℃），而循环母液 Na_2O 浓度可降至200g/L以下。在保证 Al_2O_3 充分溶出的前提下，溶出液的苛性比值可低至1.45～1.5。

氧化硅是铝土矿中最常见的杂质，也是拜耳法生产中最有害的杂质。所有含硅矿物与溶液反应后，均生成溶解度很小的水化铝硅酸钠 $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 1.7SiO_2 \cdot nH_2O$ 沉淀进入赤泥，造成 Al_2O_3 和 Na_2O 的损失。因此拜耳法不能用于处理活性氧化硅含量高的低品位铝土矿。但是在溶出三水铝石型铝土矿时，由于溶出温度和碱浓度都较低，其中某些硅矿物（如石英）是不会与碱液反应的，因而不致造成有用组分的化学损失。

溶出一水铝石型矿时添加石灰是为了消除矿石中氧化钛对 Al_2O_3 溶出的不良影响[64,65]。

除少数处理三水铝石型的氧化铝厂采用常压沸点下溶出外，大多数拜耳法生产厂采用高压溶出。在工业上连续作业的高压溶出器组包括依次串联的高压泵（输送原矿浆）、预热器、高压溶出器和自蒸发器[66]。一些氧化铝厂采用双流法溶出技术[67～69]。

在通常的高压溶出器组中难以实现260℃以上的溶出温度，因为高压溶出器制造的难度增加，设备投资也将大大增加。采用管道化溶出装置可以克服这种困难[70]。管道溶出技术已在德国、匈牙利、法国和中国等一些国家的氧化铝厂得到应用，节能效果非常显著。德国的RA6型管道溶出装置的流量达 $300m^3/h$，溶出温度达280℃。

(2) 赤泥分离、洗涤　溶出后的矿浆呈红色，一般称为赤泥浆液，先用赤泥洗液稀释，以利于沉降分离赤泥和溶液的晶种分解。稀释后的浆液进入沉降槽使溶液和赤泥分离。分离后的赤泥一般用热水进行4～8次连续反向洗涤，以尽可能减少损失于赤泥中的 Na_2O 和 Al_2O_3。反向洗涤可减少用水量，并得到浓度较高的赤泥洗液。

工业上生产氧化铝普遍采用30～50m的大型高帮单层沉降槽，其优点是提高按溢流计的生产能力，增加底流固含量，提高洗涤效率，降低基建投资，操作控制和清理维修也比较简便。各类沉降槽的结构、技术性能和计算方法和高效沉降槽可见文献[71～73]。美国Elmco设备公司开发的高效单层沉降槽直径达75m，底流固含量可达47～50%[74]。

拜耳法赤泥沉降过程中必须添加絮凝剂，主要是聚丙烯酰胺的水解体及其衍生物，较多采用强阴离子型（共聚体中丙烯酸的比例在70%以上），也有采用中强阴离子型（共聚体中丙烯酸的比例为40～70%）。文献报道了很多适用于赤泥沉降的合成高分子絮凝剂[75～78]。美国氰胺公司最近研制的一种含有异羟肟酸盐基团的新型絮凝剂，可使沉降槽溢流浮游物低于0.01g/L[74]。

从分离沉降槽出来的溢流中浮游物一般<0.2g/L，经控制过滤将其降至0.02g/L以下，送往晶种分解。

(3) 晶种分解　过滤后的铝酸钠溶液的温度约95℃左右，溶液处于介稳状态的过饱和区，采用晶种分解（简称种分）的方法，从中析出氢氧化铝，即将溶液进一步降温，提高其过饱和度，同时加入氢氧化铝晶种并不断搅拌，使氢氧化铝徐徐析出。种分是溶出反应的逆反应，目的是获得质量良好的氢氧化铝，经煅烧后能符合冶金级氧化铝的质量规范，同时要求高的产出率，减少物料流量和能耗，由于析出了氢氧化铝，分解后的母液苛性比值提高，经蒸发后返回铝土矿溶出工序。

在种分过程中，控制产品质量的一个重要指标是氢氧化铝具有所要求的粒度和强度，它直接影响到氧化铝的粒度和强度。生产砂状氧化铝时必须先制得粒度较粗和强度较大的氢氧化铝。需要指出，获得高的产出率与制取粒度粗、强度大的产品的分解条件是有矛盾的。选择最佳的分解作业条件，保证产品有适当的粒度分布和较高的强度，同时又能取得高的产出率，是晶种分解需要解决的首要问题。

种分过程中氢氧化铝结晶析出的机理极为复杂，包括晶种长大、晶种附聚、次生晶核的形成以及晶粒的破裂与磨损[80～86]。上述几种机理往往同时发生，只是在不同条件下，发生的程度有主次之分。分解产物的粒度分布和强度就是这些机理发生的综合结果。在砂状氧化铝生产中，应创造有利于晶种附聚和长大的条件，并控制二次成核和晶体破裂。E. T. White 等论述了在不同分解条件下发生的各种机理及其对产品质量的影响[87]。

表8为生产粉状（欧洲法，以一水软铝石矿为原料）和砂状（美洲法，以三水铝石矿为原料）氧化铝的分解条件的一般范围。

从表8可见，美洲拜耳法能得到合格的砂状氧化铝

产品，在于种分原液的浓度、苛性比值和分解率都较低。但由于分解温度高、时间短以及原液的Al_2O_3浓度低，所以分解过程的产出率低，最高也不超过60g/L Al_2O_3。欧洲拜耳法则相反，可获得高的产出率，但产品粒度和强度都不能适应现代铝电解的要求。因此开发产出率高而又能获得砂状产品的方法是一个十分重要的课题。

表8 生产不同类型氧化铝的种分条件

产品类型		面粉状（欧洲法）	砂状（美洲法）
分解原液成分	Al_2O_3，g/L	120～145	100～115
	Na_2O，g/L	130～160	90～110
	α_k	1.6～1.75	1.45～1.6
分解母液α_k		3.3～3.8	2.6～2.9
晶种数量，g $Al(OH)_3$/L		≥400	50～150
分解初温，℃		50～60	65～80
分解终温，℃		40～50	55～65
分解时间，h		60～90	30～50

从高浓度溶液中生产砂状氧化铝的种分工艺有多种[88]，其中瑞士铝业公司的“新瑞铝法”获得了工业应用[89～91]。此法的特点是将分解过程分为两个阶段进行，其作业条件分别满足晶种附聚和长大的需要。

分解槽有空气搅拌和机械搅拌两种类型。德国联合铝业公司（VAW）开发的多级脉冲对流搅拌（MIG搅拌器）分解槽[92]的主要优点是动力消耗低，即使因停电事故而导致停槽达90min后仍能将沉淀的氢氧化铝搅起，恢复正常作业，而空气搅拌分解槽一般停槽30min后即已不能再搅起。

在拜耳法厂中，根据具体的生产条件和特点，采用不同的氢氧化铝分离洗涤流程和设备[93]。工业上广泛采用表面活性剂（脱水剂）以降低氢氧化铝滤饼中的含水量[94～97]，从而使产品中碱含量降低，并减少煅烧热耗，提高燃烧炉产量。

（4）煅烧 煅烧是氧化铝生产中最后一道工序，其任务是脱除氢氧化铝的附着水和结晶水并进行一定的晶型转变，以获得符合电解要求的氧化铝产品，煅烧反应为：

$$2Al(OH)_3 \xrightarrow{1000\sim1200℃} Al_2O_3+3H_2O$$

氧化铝的比表面积、α-Al_2O_3含量等性质主要决定于煅烧条件，其粒度分布、强度等也与煅烧过程密切相关。以往的欧洲拜耳法对氢氧化铝进行深度煅烧（～1200℃）以获得α-Al_2O_3含量高、比表面积小的面粉状氧化铝，美洲拜耳法则在较低温度下（～1000℃）进行煅烧，以制取砂状氧化铝。

在60年代流态化煅烧炉出现以前，氧化铝工业都是采用回转窑煅烧氢氧化铝。煅烧所用燃料一般采用重油、煤气或天然气。每吨氧化铝的热耗高达5000MJ左右。为降低热耗，工业上广泛采用旋风热交换器和流化床冷却器进行氢氧化铝的预热和成品氧化铝的冷却[98]，使回转窑热耗降至4000～4200MJ/t Al_2O_3。

流态化煅烧炉具有热耗低（3200MJ/t Al_2O_3左右）、产品质量好、投资省、占地少，设备简单、寿命长、维修费用低以及对环境的污染轻等一系列优点。80年代以后，新建的氧化铝厂都采用流态化煅烧炉，形成了完全取代回转窑的趋势。流态化煅烧炉的单机日产也超过了回转窑，最高达1800～2000t Al_2O_3/d。

美国铝业公司开发的流态化闪速煅烧炉，德国鲁奇与联合铝业公司开发的循环流态化煅烧炉，丹麦史密斯公司和法国F·C·B公司开发的气态悬浮煅烧炉都已成功地用于工业生产上[99,100]。

（5）母液蒸发与碳酸钠的苛化 拜耳法的种分母液需进行蒸发。以排除流程中多余的水分，保持循环系统中的水量平衡，使种分母液恢复到溶出前的浓度，保证溶出效果。还可自流程中排除碳酸钠、硫酸钠及有机物。生产1t氧化铝需要蒸发的水量取决于生产方法、矿石类型及其质量、采用的设备及作业条件等许多因素，个别拜耳法厂（如德国施塔德氧化铝厂）的母液无需蒸发，或只是为了排除有机物而蒸发氢氧化铝洗液。

氧化铝生产中的蒸发器都是采用蒸汽加热，在多效蒸发器组（一般为4～5效）中进行。拜耳法厂采用了很多不同类型和结构的蒸发器。应用最广的是传热系数高的降膜蒸发器。也有采用多级闪急蒸发的，其特点是结垢少、汽耗低。当种分母液需要蒸发至高浓度时，一般采用逆流或混流作业流程。逆流作业的突出优点是减少加热面上的结垢。

文献[101]对母液多效蒸发的流程、设备作了详细的论述，并进行了热工计算和热力学分析。

由于矿石中或多或少含有碳酸盐矿物，溶出时添加的石灰中也残存有未分解的$CaCO_3$，在溶出条件下发生反苛化作用，此外，铝酸钠溶液吸收空气中的CO_2。因此拜耳法每一次循环都有一定数量的苛性钠变成了碳酸钠，在种分母液蒸发时成为$Na_2CO_3 \cdot H_2O$结晶析出，需要将其苛化后再返回流程中。工业上采用石灰苛化法，即将一水碳酸钠溶解，然后加入石灰乳，使之发生苛化反应：

$$Na_2CO_3+Ca(OH)_2 \rightleftharpoons 2NaOH+CaCO_3$$

原始碳酸钠溶液浓度愈高，Na_2CO_3转变为NaOH的转化率（即苛化率）愈低[102]，因此苛化反应必须在较低的浓度下进行。工业上苛化原液浓度一般控制在100～120g/L Na_2CO_3之间。苛化温度为95℃以上。

1.3.2. 碱石灰烧结法

拜耳法生产氧化铝具有一系列优点，但随着矿石活性氧化硅含量的增加和铝硅比的降低，拜耳法生产的经济效果明显恶化。碱石灰烧结法是处理高硅铝土矿工业应用的唯一方法。

碱石灰烧结法生产氧化铝是将铝土矿与一定数量的纯碱（Na_2CO_3）、石灰（或石灰石）配成炉料，在回转窑内进行高温烧结，炉料中的 Al_2O_3 与 Na_2CO_3 反应生成水溶性的固体铝酸钠（$Na_2O \cdot Al_2O_3$），杂质氧化铁、氧化硅和氧化钛分别生成铁酸钠（$Na_2O \cdot Fe_2O_3$）、原硅酸钙（$2CaO \cdot SiO_2$）和钛酸钙（$CaO \cdot TiO_2$）。铝酸钠极易溶于水或稀碱溶液，铁酸钠易水解，而原硅酸钙和钛酸钙不溶于水，因此用稀碱液溶出时，可以将熟料中的 Al_2O_3 和 Na_2O 溶出，得到铝酸钠溶液，与进入赤泥的 $2CaO \cdot SiO_2$、$CaO \cdot TiO_2$、$Fe_2O_3 \cdot H_2O$ 等杂质分离。烧结法理论上不会产生 Na_2O 和 Al_2O_3 的化学损失。将烧结所得的熟料进行溶出即得粗液（含有较高的 SiO_2）。后者经过专门的脱硅过程便得到纯净的铝酸钠溶液（精液）。往精液中通入 CO_2 气后，溶液的苛性比值与稳定性降低，氢氧化铝结晶析出，而溶液的主要组分为 Na_2CO_3，称为碳分母液，经蒸发浓缩后返回配料，在生产过程中碳酸钠也是循环使用的。

碱石灰烧结法的基本流程示于图9。它可处理铝硅比低至3～3.5的高硅铝土矿，还可用于处理霞石和拜耳法赤泥。但原料品位过低则使物料流量增大，加工费用和产品成本提高。烧结法的缺点是作业环节多，能耗大，投资和产品成本都较高，氧化铝的质量一般也不如拜耳法。其生产工序有：

（1）铝酸盐炉料烧结　烧结的主要目的是将生料中的 Al_2O_3 尽可能完全地转变成可溶性的铝酸钠，氧化铁转变为铁酸钠，而杂质 SiO_2 和 TiO_2 分别转变为原硅酸钙和钛酸钙。烧结过程是烧结法生产氧化铝的核心环节，制取高质量熟料是搞好生产的关键之一。

组成烧结炉料的物料有铝土矿、纯碱、石灰石硅渣以及蒸发后的碳分母液等。这些物料的矿物成分是很复杂的，但是在高温下，它们总是朝着在此条件下的平衡物相转化。在烧结反应充分进行的条件下，可以把炉料看成是由 Na_2O、CaO、Al_2O_3、Fe_2O_3、SiO_2、TiO_2 等单体氧化物组成的体系。在烧结过程中的主要反应有：

$$Al_2O_3 + Na_2CO_3 \longrightarrow Na_2O \cdot Al_2O_3 + CO_2$$

$$SiO_2 + 2CaO \longrightarrow 2CaO \cdot SiO_2$$

$$Fe_2O_3 + Na_2CO_3 \longrightarrow Na_2O \cdot Fe_2O_3 + CO_2$$

$$TiO_2 + CaO \longrightarrow CaO \cdot TiO_2$$

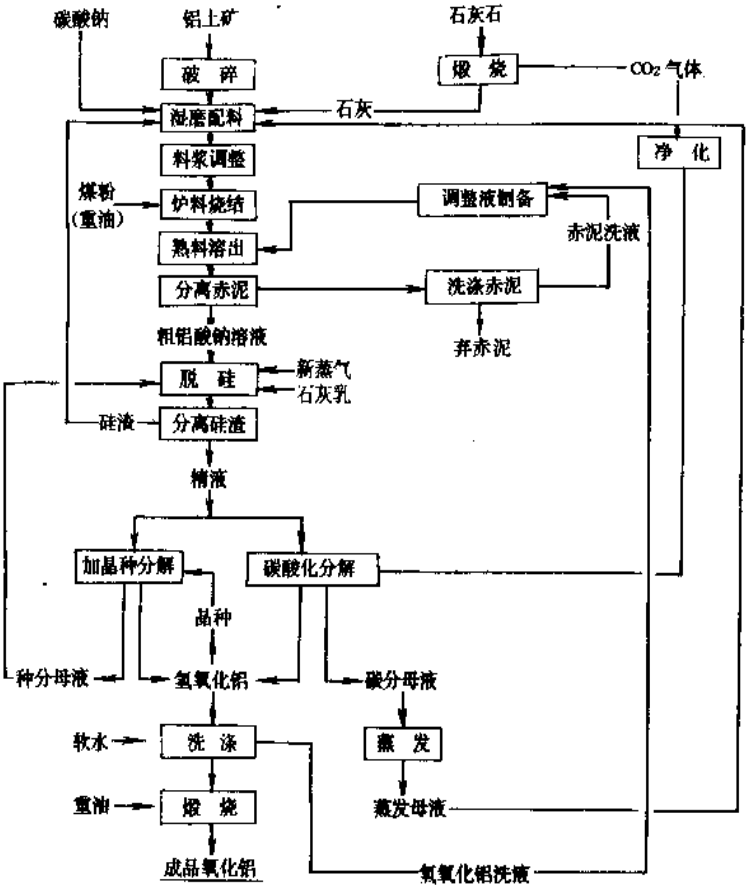


图9　碱石灰烧结法基本流程

根据上述反应，理论上炉料的配方应该是：碱比$\frac{[Na_2O]}{[Al_2O_3]+[Fe_2O_3]}=1.0$（[]表示氧化物的摩尔数），钙比$\frac{[CaO]}{[SiO_2]}=2.0$。上述配方称为饱和配方。从理论上讲，饱和配方的炉料最能保证$Na_2O\cdot Al_2O_3$、$Na_2O\cdot Fe_2O_3$和$2CaO\cdot SiO_2$的生成；具有最好的烧结效果。但是在生产条件下，烧结反应远比理论上的复杂。因此要结合矿石的特点，根据实践经验确定最佳配比。

文献[103、104]对铝酸盐炉料烧结过程的理论基础、工艺和设备作了详细的论述。

(2) 熟料溶出　熟料溶出过程要使熟料中的Na_2O和Al_2O_3尽可能完全地转入溶液，而$Na_2O\cdot Fe_2O_3$尽可能彻底分解，以获得高的Al_2O_3和Na_2O溶出率。溶出液要尽快地与赤泥分离，并充分洗涤分离后的赤泥，以减少赤泥附液中的Al_2O_3和Na_2O损失。

熟料中的铝酸钠及其与铁酸钠组成的固溶体很易溶于水和稀碱液。固体铁酸钠在水中极不稳定，易发生水解反应：

$$Na_2O\cdot Fe_2O_3+2H_2O\longrightarrow 2NaOH+Fe_2O_3\cdot H_2O$$

生成的NaOH和$Fe_2O_3\cdot H_2O$分别进入溶液和赤泥。熟料中原硅酸钙（$2CaO\cdot SiO_2$）不溶于水而进入赤泥。但原硅酸钙可以与铝酸钠溶液发生一系列的化学反应（称为二次反应），使已经溶出来的Al_2O_3和NaO_2又有一部分重新进入赤泥而损失。当溶出条件不当时，二次反应损失可以达到很严重的程度。溶出过程的二次反应主要有：

$$2CaO\cdot SiO_2+2Na_2CO_3+aq\longrightarrow Na_2SiO_3+2CaCO_3+2NaOH+aq$$

$$2CaO\cdot SiO_2+2NaOH+aq\longrightarrow 2Ca(OH)_2+Na_2SiO_3+aq$$

$$2Na_2SiO_3+(2+n)NaAl(OH)_4+aq\longrightarrow Na_2O\cdot Al_2O_3\cdot 2SiO_2\cdot nNaAl(OH)_4\cdot xH_2O+4NaOH+aq$$

$$3CaO\cdot Al_2O_3\cdot 6H_2O+xNa_2SiO_3+aq\longrightarrow 3CaO\cdot Al_2O_3\cdot xSiO_2\cdot yH_2O+2xNaOH+aq$$

$$3Ca(OH)_2+2NaAl(OH)_4+xNa_2SiO_3+aq\longrightarrow 3CaO\cdot Al_2O_3\cdot xSiO_2\cdot yH_2O+2(1+x)NaOH+aq$$

二次反应的主要产物是水化石榴石（$3CaO\cdot Al_2O_3\cdot xSiO_2\cdot yH_2O$）和水合铝硅酸钠（$Na_2O\cdot Al_2O_3\cdot 2SiO_2\cdot nNaAl(OH)_4\cdot xH_2O$）。选择适宜的熟料溶出条件，可以抑制$2CaO\cdot SiO_2$的分解，从而减少二次反应损失。这些条件是：采用低苛性比值溶出、适当的溶出温度和溶液浓度，尽快地使溶液与赤泥分离。中国的氧化铝厂采用低苛性比值（α_k为1.2～1.25）溶出，Al_2O_3和Na_2O净溶出率分别可达90%和95%以上。

根据熟料的成分和性质的不同，氧化铝厂采用了很多不同的溶出流程和设备[105]。

B.Я.Абрамов等详尽地论述了铝酸盐熟料溶出过程的理论和工艺[106,107]。

(3)脱硅　熟料溶出过程中，由于$2CaO\cdot SiO_2$的分解，使进入溶液的SiO_2含量一般达到3～6g/L（粗液硅量指数❶仅为20～40），比铝酸钠溶液中SiO_2平衡浓度高很多倍。为保证氧化铝产品质量，粗液送分解前必须经过专门的脱硅过程。

铝酸钠溶液脱硅过程的实质是使其中的SiO_2转变为溶解度很小的化合物（水合铝硅酸钠或水化石榴石）沉淀析出。将溶液与硅渣分离并经过控制过滤后所得的精液即可送往分解。

文献[108,109]详尽地论述了铝酸钠溶液脱硅过程的理论和实践。

目前在工业上应用的脱硅方法有如下几种：

a. 在150～170℃不添加石灰脱硅　它是使溶液中过饱和溶解的SiO_2成为水合铝硅酸钠析出：

$$1.7Na_2SiO_3+2NaAl(OH)_4+aq\longrightarrow Na_2O\cdot Al_2O_3\cdot 1.7SiO_2\cdot nH_2O+3.4NaOH+aq$$

不加石灰的脱硅深度取决于水合铝硅酸钠在溶液中的溶解度。这种方法只能得到硅量指数400左右的精液。

b. 添加石灰脱硅　添加石灰脱硅以生成溶解度较水合铝硅酸钠更小的水化石榴石，因而达到更高的脱硅深度，其反应如下：

$$3Ca(OH)_2+2NaAl(OH)_4+xNa_2SiO_3+aq\longrightarrow 3CaO\cdot Al_2O_3\cdot xSiO_2\cdot yH_2O+2(1+x)NaOH+aq$$

在深度脱硅的条件下，水化石榴石中SiO_2饱和度（x）约为0.1～0.2，即析出的水化石榴石中，CaO与SiO_2的摩尔比为15～30，而Al_2O_3与SiO_2的摩尔比为5～10（水合铝硅酸钠中的这一比例仅为1.7）。为了减少CaO的消耗和Al_2O_3的损失，整个脱硅过程分为两段进行：第一段按照a.所述方法将粗液中大部分SiO_2以水合铝硅酸钠（钠硅渣）形态脱出，第二段为往分离钠硅渣的溶液中添加适量的石灰，在95～100℃温度下进行深度脱硅。添加石灰的两段脱硅法可获得硅量指数为1000～1400的精液，从而提高了烧结法产品的质量。

c. 添加水合碳铝酸钙脱硅[110～112]　此法是80年代铝酸钠溶液脱硅工艺上的一项重大革新。水合碳铝酸钙（$4CaO\cdot Al_2O_3\cdot xCO_2\cdot yH_2O$）是用深度脱硅后的部分精液与石灰在一定条件下合成的。用其代替石灰进行溶液的深度脱硅取得了很好的效果。它可使精液达到很高的硅量指数，从而大大提高烧结法的产品质量；或者在保持与添加石灰时相同的精液硅量指数，则可减少硅渣数量和Al_2O_3循环损失，降低熟料折合比和烧结能耗。文献

❶ 硅量指数是指溶液中Al_2O_3和SiO_2的质量比。

[110,112]中分析了水合碳铝酸钙脱硅的机理和其优于石灰的原因。

(4) 碳酸化分解(碳分)　在烧结法生产中,对脱硅后的全部或大部分精液通入二氧化碳气体析出氢氧化铝(即碳酸化分解)。二氧化碳气体来自石灰炉或熟料窑。其作用是中和溶液中的苛性碱,使溶液的苛性比值降低,稳定性下降而导致溶液分解析出氢氧化铝。

$$2NaAl(OH)_4+CO_2+aq \longrightarrow 2Al(OH)_3\downarrow+Na_2CO_3+aq$$

由于连续通入二氧化碳气体,使溶液始终保持较大的过饱和度,所以碳分过程的速度远远快于种分,一般3～6h内便可分解完毕。

文献[113]中详细论述了提高碳分氢氧化铝质量,降低其中SiO_2和Na_2O等杂质含量的作业条件:将粗液充分脱硅,并根据精液的硅量指数控制适当的分解率;在较高的温度下进行碳分,以利于获得粒度较粗、Na_2O含量较低的氢氧化铝;添加适量的氢氧化铝晶种。

碳酸化分解作业在碳分槽内进行。工业上采用了不同结构的碳分槽[114]。

碳分母液经蒸发后返回配制生料浆。为满足生料浆水分控制(36～40%)的要求,一般蒸发至180～200g/L Na_2O_c❶。

1.3.3. 拜耳-烧结联合法

拜耳法和烧结法各有其优缺点与适用范围。拜耳法生产流程简单,能耗低,产品质量好。成本低,但只局限于处理优质铝土矿,还需消耗比较昂贵的烧碱。烧结法生产流程比较复杂,能耗大,单位产品投资和成本较高,产品质量一般不及拜耳法,但它能有效地处理高硅铝矿且消耗的是价格较低的纯碱。在某些情况下,将此两种方法组成联合生产流程,取长补短,可以取得较好的经济效益,并使铝矿资源得到更合理的利用。

根据铝土矿的化学及矿物组成以及其他条件的不同,联合法有并联、串联、混联三种基本流程(见图10～12)。

并联法是以拜耳法处理优质铝土矿,以烧结法处理低品位铝土矿。但个别厂的烧结法系统也使用高铝硅比矿石(图10)。

串联法(图11)用于处理中等品位的铝土矿(铝硅比5～7)或品位虽低但系易溶的三水铝石矿。此流程先用较简单的拜耳法提取矿石中大部分氧化铝,再用烧结法进一步回收拜耳法赤泥中的氧化铝和碱。

混联法(图12)是上述两种联合法的综合。烧结法系统除处理拜耳法赤泥外,还处理一部分低品位铝土矿。

并联法与串联法的烧结法系统一般只占总生产能力的10～15%,全部烧结法溶液均用于补充流程中苛性碱的损失。混联法中的烧结法溶液除补充拜耳法系统的碱

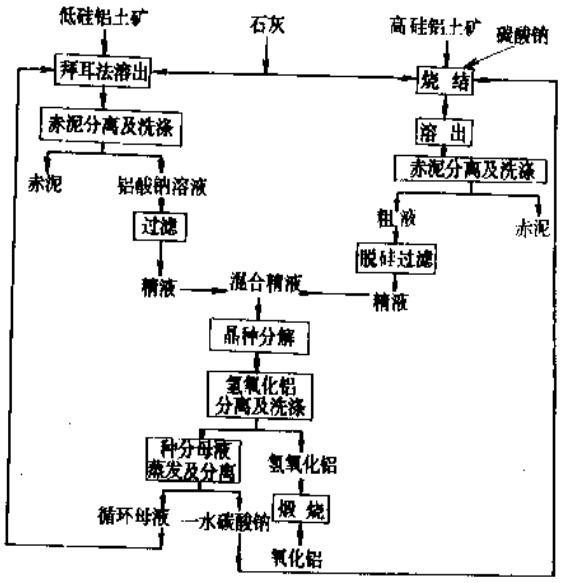


图10　并联法工艺流程图

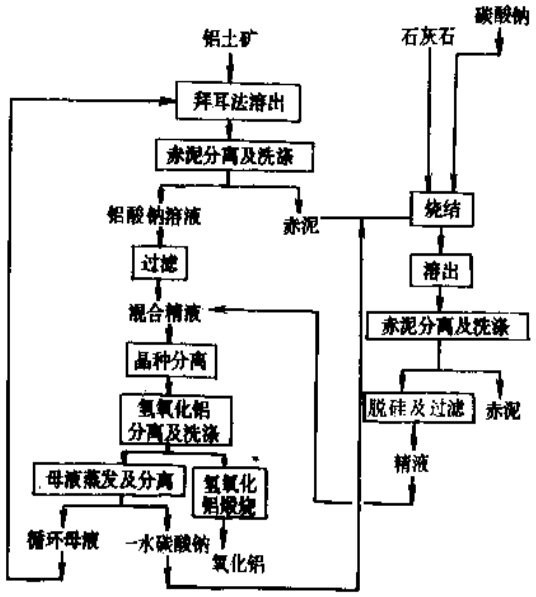


图11　串联法工艺流程图

损失外,还有多余,这部分溶液可用碳酸化分解法析出其中的氢氧化铝。

上述三种联合法的共同优点是:整个流程的碱耗都由价格较低的纯碱补充(纯碱通过烧结过程而苛化);种分母液蒸发时析出的一水碳酸钠直接送往烧结法系统配料,因而取消了拜耳法的苛化工序以及苛化所得的稀碱液的蒸发过程;一水碳酸钠吸附的有机物在炉料烧结过

❶ Na_2O_c指铝酸钠溶液中Na_2CO_3的含量,折成Na_2O计算的量。

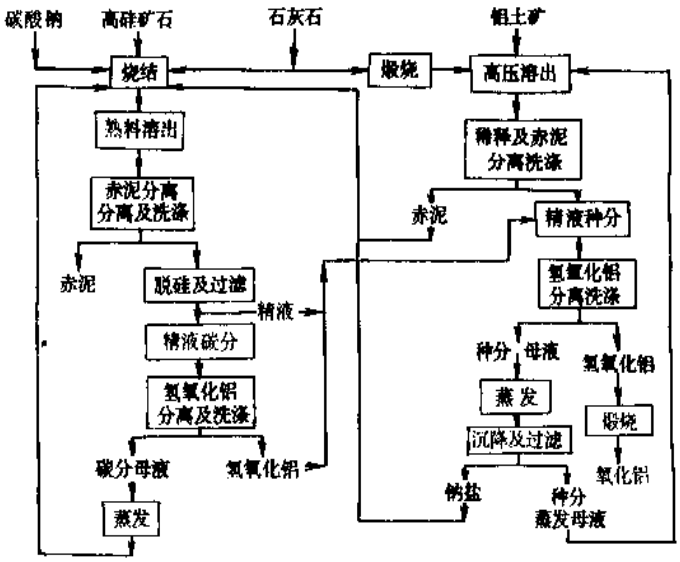


图12 混联法工艺流程图

程中烧掉，减轻了有机物对拜耳法生产的不良影响；苛性比值较低的烧结法溶液加入拜耳法溶液中，有利于晶种分解。与烧结法相比，串联法的氧化铝回收率较高，碱耗也较低，因为矿石经过了拜耳法与烧结法两次处理。同时矿石中大部分氧化铝由加工费用和投资都较低的拜耳法提取出来，故耗于熟料窑的投资以及单位产品的加工费用减少，产品成本降低，质量也较高。但拜耳法赤泥炉料铝硅比低，特别是其中Fe_2O_3含量高时，烧结温度范围狭窄，操作控制困难。

混联法是往拜耳法赤泥中加入部分矿石，改变了炉料组成，扩大了烧结温度范围，烧结过程得以改善。但烧结法系统的扩大，对投资、能耗及产品成本与质量等都不利。

联合法的共同缺点是流程复杂，设备繁多，控制较难，混联法尤为复杂。只有在生产规模大时才能经济有效地采用联合法生产。

上述三种联合法都在工业上获得了应用。文献[115，116]详细论述了各类联合法生产的理论与实践问题。

1.3.4. 其他方法

全球的铝土矿分布很不平衡，而粘土、高岭土、斜长石、霞石、明矾石、煤页岩等各种非铝土矿含铝资源非常广泛。长期以来，一些缺乏铝土矿资源的国家都在研究利用这些原料生产氧化铝的方法，其中研究最多的为酸法、高压水化学法和石灰石烧结法。综合处理明矾石的众多方法中已用于工业生产的只有还原焙烧法。用烧结法综合处理霞石已有大规模工业生产。

(1) 酸法 非铝土矿原料的共同特点是含有很高的氧化硅，用酸法处理这些原料原则上是合理的。根据所用无机酸种类的不同，酸法生产氧化铝有各种不同的方案，但它们有着共同的特点，具有类似的生产过程，其中包括矿石的预处理（焙烧和磨细），用酸溶出（使氧化铝转变为可溶性的无机酸铝盐），溶出液除铁，铝盐的分解和氢氧化铝煅烧以及酸的回收等。

不少国家针对不同类型的高硅含铝原料进行了包括盐酸、硫酸、硝酸以及其他酸法流程的研究。

美国矿务局根据用多种酸法处理本国高岭土和粘土的试验结果进行的技术经济比较表明，盐酸法最为经济[117]。法国 Pechiney 公司开发了一种处理粘土或煤页岩的所谓H^+法，并与加拿大联合进行过 20t/d Al_2O_3 规模的试验，其工艺流程参见文献[118]。硫酸法处理明矾石最为适宜。文献[119]报道了此法工艺。很多研究人员详细论述了用硫酸法和硝酸法处理高硅含铝原料的理论和工艺问题[120~122]。B. B. Власов 报道了一些国家用各种酸法处理不同原料时的原材料及能量消耗、单位产品的成本和投资估算[123]，并对未来酸法的工业应用作出了乐观的估计。但酸法目前还处于试验阶段，有待改进和完善。

(2) 高压水化学法 此法是50年代原苏联学者 В. Д. Пономрев 和 В. С. Сажин 发明的。它是一种用湿法处理各种高硅含铝原料生产氧化铝的新方法，即以石灰或高浓度碱液处理，再通过蒸发、结晶等得到产品。对这一方法的物理化学原理和工艺进行了长期、广泛的研究，取得了重大进展[124~127]。

高压水化学法与烧结法相比有许多优点：避开了投资大、能耗高的烧结过程；在适当的条件下溶出，可获得高的Al_2O_3和Na_2O溶出率；不要消耗优质煤；有利于环境保护。根据半工业试验结果进行的技术经济比较表明，

能耗、投资与产品成本都比采用烧结法显著降低。但这一方法还存在不少问题，尚需研究改进。

(3) 还原焙烧法　是目前工业上综合处理明矾石的唯一方法。明矾石经脱水及还原焙烧脱出 SO_3 后，再用拜耳法处理。产品为氧化铝、硫酸钾和硫酸。还原焙烧法的工艺流程列于图13。

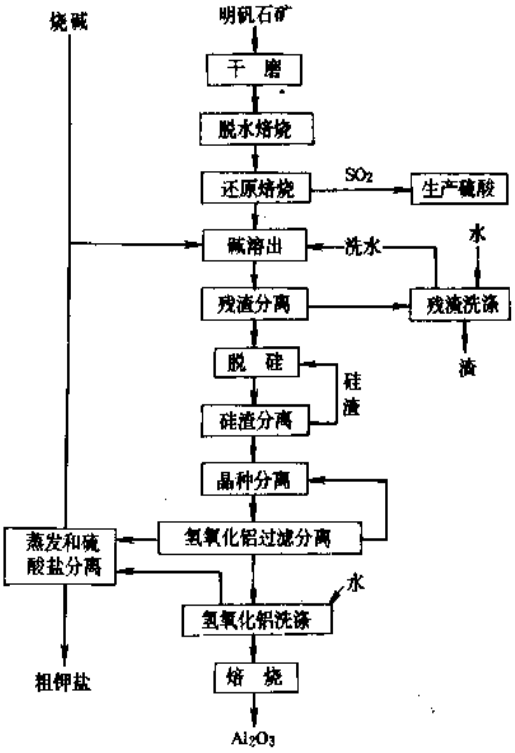


图13　还原焙烧法工艺流程图

明矾石先经脱水焙烧，破坏矿物原来结构，以利溶出。脱水焙烧于500～520℃温度下在流化床设备中进行，脱水反应为：

$$(K,Na)_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 2Al_2O_3 \cdot 6H_2O \longrightarrow (K,Na)_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 2Al_2O_3 + 6H_2O$$

脱水明矾石在560～580℃用太阳油或水煤气作还原剂在流化床焙烧炉中进行还原焙烧。以水煤气作还原剂时的还原反应如下：

$$Al_2(SO_4)_3 + 3CO \longrightarrow Al_2O_3 + 3SO_2 + 3CO_2$$
$$Al_2(SO_4)_3 + 3H_2 \longrightarrow Al_2O_3 + 3SO_2 + 3H_2O$$

脱水与还原焙烧是分别进行的，这是为了提高炉气中 SO_2 的浓度，以保证还原炉炉气适合于生产硫酸。

从1972年开始，Кировобад 铝厂改用硫黄作还原剂。焙烧温度550～560℃，此时发生以下反应：

$$(K,Na)_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 2Al_2O_3 + 1.5S \longrightarrow (K,Na)_2SO_4 + 3Al_2O_3 + 4.5SO_2$$

与用太阳油或水煤气相比，用硫作还原剂具有一系列优点：工艺过程稳定于最佳作业条件下；氧化铝溶出率大大提高；气体净化设备的工作改善，排入大气中的明矾石尘减少；还原炉炉气的 SO_2 浓度提高；为硫酸生产设备操作的稳定和大大提高硫酸质量创造了条件；原材料及能耗降低；氧化铝和硫酸的产量提高，技术经济指标改善。

经还原焙烧后的明矾石用拜耳法处理。从种分母液中可回收 K_2SO_4 和 V_2O_5。

A. A. Аграновский 等详细论述了还原焙烧法的原理、工艺和经济等方面的问题[128]。

(4) 石灰石烧结法　石灰石烧结法可以从高岭土、粘土、高硅铝土矿及其他铝矿石中提取氧化铝。烧结炉料中 CaO 与 Al_2O_3 含量的比例应为1.4左右，以保证熟料组成为：

$$2CaO \cdot SiO_2 + 12CaO \cdot 7Al_2O_3 + CaO \cdot Al_2O_3$$

其中的 Al_2O_3 可用碳酸钠溶液溶出。和碱石灰烧结法相比，石灰石烧结法原料广泛，熟料中不必配碱，因而碳分母液不进入烧结，熟料可用能耗低得多的干法烧结。当熟料中 SiO_2 含量大于4～8%时，β-$2CaO \cdot SiO_2$ 在冷却转变为 γ 型时，由于体积膨胀，熟料可自动粉化。溶出泥渣可以制水泥。但是石灰石烧结法的烧结温度较高(1250～1300℃)，熟料和溶出液中 Al_2O_3 含量低，物料流量大。

文献论述了石灰石烧结法的原理和工艺。某些缺乏铝土矿资源的国家至今还在继续对这一方法进行研究[129]。

1.3.5. 杂　质

Na_2O、SiO_2、Fe_2O_3 是氧化铝产品中的主要杂质。文献报道了氢氧化铝中碱的存在形态以及降低其含量的方法[130～133]。文献中对降低产品中 SiO_2 和 Fe_2O_3 含量的途径作了报道[134,135]。

某些铝土矿中含有较高的锌和铜，在种分过程中会以氢氧化物形态进入氢氧化铝而污染产品。添加 Na_2S 可控制溶液中的锌、铜含量。

从种分母液中分离钒、磷、氟化合物一般采用冷却结晶法[136]，所得的氟磷钒渣可作为回收 V_2O_5 的原料。

工业铝酸钠溶液中以各种形态存在的硫化物对氧化铝生产有多方面不利的影响。在拜耳法溶液中，$Na_2S_2O_3$ 和 Na_2S 使铁在铝酸钠溶液中的溶解度提高，钢质设备腐蚀速度加快，并因而使产品受铁的污染而降低质量。在烧结法和联合法生产中，Na_2SO_4 的过多积累导致蒸发器结垢和熟料窑冷却机结圈，严重影响生产[137a,137b]。根据氧化铝生产工艺流程以及分解母液成分的不同，可采用不同的排硫方法[138～140]。不少排硫方法(如用钡化合物沉淀法[141,142]等)由于经济上的原因而未获采用。在烧结法

生产中，目前多采用炉料掺煤的方法，在烧结过程中使部分 Na_2SO_4 还原成 FeS，后者在熟料溶出时进入赤泥，从而达到部分排硫的目的[143a,143b]。

在拜耳法生产过程中溶液中往往积累有机物，对大部分生产工序以及氧化铝产品的物理性质产生很不利的影响，有很多排除有机物的方法[144~149]，包括将有机物氧化、形成沉淀，使用吸附剂以及使其发生分解等等。但目前只有少数方法得到工业应用。

1.4. 产品规格与分析方法

1.4.1. 质量标准

世界氧化铝总产量的90%左右用于生产金属铝。冶金级氧化铝的质量包括化学纯度(杂质含量)和物理性质两个方面。

氧化铝的纯度是影响原铝质量的主要因素，同时也影响电解过程的技术经济指标，如电流效率和氟化盐消耗等，因此要尽可能降低氧化铝中的杂质含量。除主要杂质 SiO_2、Na_2O、Fe_2O_3 外，许多厂家对钒、磷、锌、钛、钙等杂质的允许含量作了规定，这些杂质含量一般多限制在几个至几十个 ppm 的范围内。中国现行的氧化铝质量标准（表9）对微量杂质的含量暂未作规定。

表9 中国氧化铝产品规格 GB 8178-87

等级	代号	Al_2O_3 %≥	杂质，%≤			
			SiO_2	Fe_2O_3	Na_2O	灼减 (115~1100℃)
一级	Al_2O_3-1	98.6	0.02	0.03	0.55	0.8
二级	Al_2O_3-2	98.5	0.04	0.04	0.60	0.8
三级	Al_2O_3-3	98.4	0.06	0.04	0.65	0.8
四级	Al_2O_3-4	98.3	0.08	0.05	0.70	0.8
五级	Al_2O_3-5	98.2	0.10	0.05	0.70	1.0
六级	Al_2O_3-6	97.8	0.15	0.06	0.70	1.2

氧化铝按其物理性质可区分为面粉状与砂状两种，二者在物理性能上差别很大，但并没有一个严格区分这两种氧化铝的统一标准。总的来说，砂状氧化铝的特点是：平均粒度较粗，粒度组成比较均匀；比表面积大；强度高；流动性好。面粉状氧化铝的特点则是细粒子含量多；平均粒径和比表面积小；强度低；流动性不好，煅烧程度高于砂状氧化铝。E. Barrillon 对三种类型氧化铝(包括介于面粉状与砂状之间的所谓中间状氧化铝)的物理性质作了界定（见表10）。

70年代以前，在世界氧化铝生产中，砂状和面粉状氧化铝是并行的。在此以后，铝电解厂广泛采用大型的中间自动加料预焙槽，并用干法净化烟气（用氧化铝吸附烟气中的氟化物）。这种电解槽电流效率高，电耗低，环境污染轻，劳动条件好，生产率高，但对氧化铝的物理性质要求严格。氧化铝的细粒子（<44μm，即<325目）应少，粒度组成应均匀；强度大；流动性好；比表面积大；对 HF 气体的吸附能力强；在电解质中溶解快；这样才能保证电解槽的定时定点下料量和干法净化烟气的效果。煅烧程度较低的砂状氧化铝能满足上述要求，使砂状氧化铝厂成为主流，某些原来生产面粉状氧化铝厂也改为生产砂状氧化铝。表11列出了对冶金级氧化铝质量的一般要求[151]。各个厂家的产品规格由于具体情况不同而常常有些差别[150]。

表10 不同类型氧化铝的物理性质[150]

物理性质	面粉状	砂状	中间状
≤44μm 的粒级含量，%	20~50	10	10~20
平均直径，μm	50	80~100	50~80
安息角，(°)	>45	30~35	30~40
比表面积，m^2/g	<5	>35	>35
密度，g/cm^2	3.90	≤3.70	≤3.70
堆积密度，g/cm^3	0.75	>0.85	>0.85

表11 对冶金级氧化铝质量的一般要求①

粒度分布	>100目	100~325目	<325目
含量，%(重量)	<5	>92	<8
堆积密度，g/cm^3	疏松堆积 0.95~1.00，紧密堆积 1.05~1.10		
比表面积，m^2/g	50~80		
附着水分(加热至573°K)，%(重量)	<1.00		
灼减量(573~1473K)，%(重量)	<1.00		
磨损指数(<325目粒级增量)%(重量)	<1.00		
α-Al_2O_3 含量(按光学分析或X射线衍射分析)，%<	20		

① 杂质含量[%(重量≤)]：Fe_2O_3 0.02，SiO_2 0.02，TiO_2 0.04，CaO 0.040，Na_2O 0.500。

表中磨损指数是表征氧化铝度的指标，它是指氧化铝试样于一定条件下气动输送在管道中循环后，新增加的−44μm(−325目)粒级的含量百分数。

1.4.2. 分析方法

氧化铝产品的化学分析包括用重量法测定水分(按

GB 6609.1—86)和灼烧失量(按GB 6609.2—86)。氧化铝中的主要杂质二氧化硅、氧化铁、氧化钠和氧化钾分别用钼蓝光度法(按GB 6609.3—86)、邻二氮杂菲光度法(按GB 6609.4—86)和火焰光度法(按GB 6609.5—86和GB 6609.6—86)测定。微量杂质二氧化钛、三氧化二铬、氧化铜、五氧化二钒、氧化锰、氧化锌、氧化钙的含量分别按国家分析方法标准GB 6609.7—86～GB 6609.18—86测定。

1.5. 特种氧化铝

特种氧化铝(又称非冶金级氧化铝或多品种氧化铝)近年来发展迅速,在国民经济的各个部门和高新技术领域获得了广泛的应用,并在进一步拓展用途。1990年全世界非冶金级氧化铝的总产量为3400kt(按氧化铝计),包括十几个系列三百余品种和规格的产品,占整个氧化铝产量的8～10%,而在有的发达国家甚至占其氧化铝总产量的20%左右。氧化铝厂利用其中间产品(铝酸钠溶液、氢氧化铝)或氧化铝产品生产特种氧化铝,是提高工厂经济效益的一条途径。特种氧化铝的几个主要系列产品见图1。

1.5.1. 氢氧化铝

氢氧化铝系列产品多在氧化铝生产过程中嫁接生产,主要包括普通氢氧化铝(即工业氢氧化铝)、凝胶氢氧化铝、拟薄水铝石以及填料氢氧化铝,不同粒级的氢氧化铝和低铁氢氧化铝等,它们的生产方法与工艺条件不同,因而具有独特的性质和不同的用途[153]。1990年全世界氢氧化铝的销售量约3500kt。

氢氧化铝凝胶在工业上有重要用途,主要用于作催化剂载体与活性氧化铝,生产各种铝盐以及干燥剂、饮水除氟剂的原料。医用氢氧化铝凝胶主要用作治疗胃病的药物。拟薄水铝石是生产各类活性氧化铝、催化剂及其载体的基本原料,也可用作硅酸铝耐火纤维的粘结剂。氢氧化铝还大量用作阻燃剂、牙膏摩擦剂和人造玛瑙的填料。氢氧化铝以其化学性质不活泼、无毒、不产生腐蚀和有毒的分解产物等优良性能以及价格便宜的优点,广泛用作橡胶、塑料与化纤的阻燃剂。用于一般橡胶和塑料制品,细度要在1～40μm之间;用作化纤阻燃剂则应<1μm,否则在化纤成纤过程中将引起断纤;用于白色制品则要求白度高。氢氧化铝作阻燃剂的缺点是使用温度受到限制(≤500K)和使聚合物强度降低。通过表面处理延迟分解可使产品能用于高温工程塑料并增加聚合物强度。用作牙膏磨擦剂的氢氧化铝要求相对白度>96%,细度为98～100%通过325目筛,平均细度20～30μm。低铁氢氧化铝(Fe_2O_3≤0.0005%)是生产高级玻璃的原料。它可提高玻璃的光学性能,降低膨胀率,增强抵抗热冲击力和化学腐蚀的性能。氢氧化铝微粉(1μm)还用作高级纸张的填充剂、增白剂,改善纸张的平滑度和光泽度。氢氧化铝也可用作生产不燃纸和含碳量少的复印纸,用于油墨填料可使之具有良好的分散性能与附着性能,用于白色颜料也已工业化。在许多情况下,要求氢氧化铝具有高的白度。拜耳法生产的氢氧化铝通常是灰白色的,这是因为铝酸钠溶液中含有有机物之故。烧结法原料中带入的有机物均在烧结过程中烧掉,故烧结法可以得到非常白的氢氧化铝。工业氢氧化铝的纯度可达99.5%,易溶于强酸和强碱,因此广泛用于生产各种铝化合物,如无铁硫酸铝、氯化铝、冰晶石、碱式氯化铝,人造沸石及铝酸钠等。按照中国国家标准,工业用氢氧化铝分为三级(见表12)。表中的化学成分按在110±5℃温度下烧干的干基计算。

表12　氢氧化铝质量标准　GB 4294—84

等级	代号	化学成分,%				
		Al_2O_3 ≥	杂质含量,≤			
			SiO_2	Fe_2O_3	Na_2O	灼减
一级	$Al(OH)_3$-1	64	0.03	0.03	0.45	35
二级	$Al(OH)_3$-2	64	0.05	0.03	0.45	35
三级	$Al(OH)_3$-3	63.5	0.10	0.05	0.50	35

应用氢氧化铝的许多场合要求其具有很细的粒度。通常是将干燥后的氢氧化铝研磨,如有必要,可进行粒度分级。直接通过分解制取所需粒度分布的细氢氧化铝已获成功,但因过滤、干燥细氢氧化铝较为困难,实际应用并不广泛。

氢氧化铝凝胶通常由铝盐溶液或铝酸钠溶液分别用碱或二氧化碳(或酸)在低温下中和、有机铝化合物或铝汞齐水解等方法制取。氢氧化铝凝胶的组成和性质主要取决于制备方法。用不同生产方法可得到三种类型的凝胶产品[154]:(1)无定形氢氧化铝凝胶;(2)拟薄水铝石;(3)细粒拜耳石与诺耳石等。在pH 7以下生成的沉淀是比较纯的无定形凝胶,经干燥后可得到1mol Al_2O_3含3mol水的无定形凝胶,其比表面积可达400m^2/g。当pH值大于7,氢氧化铝凝胶或拟薄水铝石会转变为结晶的$Al(OH)_3$,转变速度随溶液pH值及温度的提高而提高。工业生产以$AlCl_3 \cdot 6H_2O$或$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$溶液为原料,用$NH_4OH$或NaOH溶液中和,在常温下反应并控制适当的pH值,可得单一晶相的无定形铝胶。在氧化铝厂,将低浓度铝酸钠溶液进行低温快速碳酸化分解,也可制得氢氧化铝凝胶。

一些催化剂生产厂家多采用铝盐溶液中和法制取无定形铝胶,然后经老化制取拟薄水铝石。一般是以氢氧化铝和硝酸为原料,制得硝酸铝溶液并经净化后,用氢氧化铵溶液中和,沉淀与母液分离后在热水中老化,即可制得

拟薄水铝石。氧化铝厂以低浓度铝酸钠溶液(～60g/L Al_2O_3，α_k 1.55 左右)为原料，进行低温(～30℃)快速(～20min)碳酸化分解。碳分终点 pH 控制为 11～12，制得无定形铝胶，再在 85℃左右经 4～5h 老化，即转化为拟薄水铝石，经过滤分离、洗涤并干燥后即为成品。

各厂家生产多种不同牌号的拟薄水铝石。山东铝厂生产的 HF-161 型的规格为：SiO_2≤0.20%，Fe_2O_3≤0.015%，Na_2O≤0.10%，灼减≤25%，容重<0.75kg/L，比表面≥250m²/g，孔容>0.30ml/g，胶溶率>96%，杂相($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$)≤3%。

1.5.2. 活性氧化铝

活性氧化铝在工业上有着广泛的用途[2,155,156]，主要用作干燥剂、吸附剂、催化剂以及催化剂载体。活性氧化铝是优良的干燥剂，用于干燥剂的氧化铝要有大的比表面(250～350m²/g)，广泛应用的是直径 3～12mm 的球形粒子。活性氧化铝能吸附大量的水蒸气，而且被水饱和的氧化铝很容易通过干燥的方法脱除物理吸附水而重复使用。一般在 120℃空气中加热 24h，物理吸附水可以完全脱附，仅保留化学吸附水。在 100℃真空干燥 2h 也可以达到同样的目的。除干燥空气外，活性氧化铝还用于除去各种气体和有机液体中的水分，如用于酒精脱水。活性氧化铝也是氨、氟化氢与砷的氧化物的良好吸附剂。作为高氟饮水的优质除氟剂与制酸工业的除砷剂已获得广泛应用。

氧化铝催化剂主要用于烯烃异构化反应以及氢和重氢的交换反应(即加氢与脱氢反应)，也可做炼油装置酸气回收硫磺的新型催化剂。此外氧化铝与各种金属以及金属氧化物组成的复合催化剂应用极为广泛。添加少量过滤金属(铂、钯、镍、钨等)或铜的氧化物多用于加氢或脱氢反应，例如用于石油重整及烷烃异构化的 Pt-Al_2O_3-卤素催化剂。作为同一用途的还有 Al_2O_3-Cr_2O_3 催化剂、Al_2O_3-MoO_3 催化剂。另外，Al_2O_3-V_2O_5 是众所周知的氧化催化剂。

活性氧化铝不但具有高的比表面、合适的孔容与孔径，而且其烧结体具有很高的机械强度与耐热性，因此广泛地用作催化剂载体(球状或柱状)以活性氧化铝为载体的催化剂有用于重油与渣油加氢脱硫的 Co-Mo/γ-Al_2O_3 以及 Ni-W/γ-Al_2O_3 催化剂，用于乙烯低温加氢的 Cr_2O_3/$Al(OH)_3$ 或 γ-Al_2O_3 催化剂。特别是用于汽车废气处理的催化剂发展很快，它是用活性氧化铝作载体和贵金属作催化剂，使碳氢化合物、一氧化碳及氮氧化合物及其他排出的气体迅速氧化。

活性氧化铝重要的物性指标包括粒子形状、粒度、破碎强度、耐磨性、比表面和孔径分布等。作为催化剂及其载体的活性氧化铝在纯度方面也有严格要求。工业上根据其用途，采用不同原料，生产不同纯度与特定物性指标的活性氧化铝。

各个厂家生产的活性氧化铝牌号繁多，其性质和成分均有差异。表 13 为山东铝厂生产的活性氧化铝的规格。

表 13 活性氧化铝规格

指标名称		球状品牌号			圆柱状品牌号		
		AA311	AA312	AA313	AA321	AA322	AA323
SiO_2，%≤		0.1	0.25	0.5	0.1	0.25	0.5
Fe_2O_3，%≤		0.03	0.04	0.04	0.03	0.04	0.04
Na_2O，%≤		0.4	0.5	0.6	0.3	0.5	0.6
灼减，%<		5	5	5	5	5	5
Al_2O_3，%>		94	93	93	94	93	93
松装容重，kg/L<		0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
比表面积，m²/g≥		250	250	200	250	200	100
孔容，ml/g>		0.3	0.3	0.3	0.3	0.25	0.20
吸湿率，%≥		30	30	30	30	25	25
径向强度 kg/颗	ϕ1～3mm	>3	>3	>3			
	ϕ2～4mm	≥5	≥5	≥5			
	>ϕ4mm	>5	>5	>5	≥10	≥10	≥10

活性氧化铝主要是单一晶形的 γ-Al_2O_3、η-Al_2O_3 或二者的混合物。有时活性氧化铝中也含有 χ-Al_2O_3，但不是主要晶相。

对各种氧化铝水合物加热脱水过程的物相和性质变化的研究表明，将某些种类的氢氧化铝在 250～800℃温度范围内加热，脱除水分，可得到高孔隙度和高比表积的活性氧化铝。原始氢氧化铝的物理化学性质和脱水过程的条件影响最终产品的性质。采用不同的氢氧化铝的制取方法和控制脱水条件(加热速度、水蒸气压力、脱水时间和最终温度等)可以得到一系列活性氧化铝产品。水化、老化和活化等后续工序的作业条件也都能影响最终产品的特性。活性氧化铝的孔结构等物理性质和表面化学性质是决定这些产品应用领域的重要因素。

生产活性氧化铝的原料有两类：一类是氧化铝厂的中间产品氢氧化铝，也可用分解槽的氢氧化铝结疤；另一类是氢氧化铝凝胶和拟薄水铝石。文献[15]论述了用各种原料生产活性氧化铝的方法。

氢氧化铝是生产活性氧化铝的主要原料。粉状活性氧化铝是将氢氧化铝在 300～750℃下加热脱水，得到的产物比表面积为 200～350m²/g，灼减 3～12%。

用分解槽结疤生产粒状活性氧化铝至今仍在广泛采用，因为这种结疤价格比氢氧化铝低。结疤先经破碎、筛分，粒度为 5～20mm，在 400～600℃加热，产物晶相主要为 χ-Al_2O_3 和 γ-Al_2O_3，此外有微量的一水软铝石。

用氢氧化铝快速脱水是现代生产活性氧化铝最重要

的方法，多数主要的活性氧化铝产品是用此法生产的。将氢氧化铝在高温气流中迅速加热到800℃以上，热气流与氢氧化铝接触时间不到1s，实际上是瞬间脱水，所得到的产物是高度无定形的，水化特性好，水化产物是拟薄水铝石与拜耳石。经过成球后，颗粒变硬。最后在300℃温度下活化，制得的球状活性氧化铝产品的比表面积为300～380m²/g。X射线分析表明，其晶相非常接近η-Al_2O_3。在某些催化反应中，η-Al_2O_3的催化活性比γ-Al_2O_3高。文献报道了美国铝业公司用快速脱水法生产的活性氧化铝(Alcoa S-100)的性质[158]。

氢氧化铝凝胶与拟薄水铝石都是生产活性氧化铝的原料。

制备好的氢氧化铝凝胶经过滤、充分洗涤后进行干燥，并经活化、研磨与成球(亦可压成片状)，最后在400～600℃温度下焙烧至灼减值约6%，即得比表面积300～400m²/g的活性氧化铝。

Beiding等提出的用拟薄水铝石制取球状活性氧化铝的方法应用广泛[159]，该方法可获得高孔隙度的球状活性氧化铝产品。

用快速碳分法制取的拟薄水铝石中常含有部分拜耳石与三水铝石，所以此种拟薄水铝石的焙烧产物常含有γ、η与χ型三种Al_2O_3晶相。

1.5.3. 高纯氧化铝

纯度超过99.9%的氧化铝称为高纯氧化铝。晶粒直径小于1μm、纯度在3N以上的α-Al_2O_3，具有易于烧结的特征，适于制造透光性良好的氧化铝烧结体，广泛应用于透光性陶瓷、钇铝系列激光晶体、特种玻璃添加剂、三基色荧光粉及人造宝石等。99.999%以上的高纯氧化铝已经开发并生产，它可用于集成电路基片等电子材料上，价格很高。

氧化铝粉料中K、Na、Fe、Si等杂质的存在会导致上述制品晶体品质的下降，而氧化铝粉料的密度、粒径、晶型等物理性能也直接影响制品的透明度和其烧结性能。

生产高纯氧化铝的方法甚多。作为透明氧化铝原料用的高纯氧化铝可采用铵明矾(硫酸铝铵)热分解法。近年来有机铝化合物水解法也逐渐用于透明氧化铝管生产。

铵明矾法分两步进行：首先用工业硫酸铵与硫酸铝反应并经提纯制备高纯铵明矾：

$$(NH_4)_2SO_4+Al_2(SO_4)_3\cdot 18H_2O+6H_2O \longrightarrow (NH_4)_2SO_4\cdot Al_2(SO_4)_3\cdot 24H_2O$$

合成前应将原料净化除杂质，然后在严格控制反应温度、配比和pH值的条件下进行合成、结晶和重结晶。为了获得纯度为4N的氧化铝，铵明矾的纯度应达到99.999%以上，因为铵明矾中Al_2O_3含量仅为10%左右。第二步是将制得的高纯铵明矾置于脱水炉中脱水，再入高温炉焙烧使之分解，制得高纯氧化铝。脱水和分解反应为：

$$(NH_4)_2SO_4\cdot Al_2(SO_4)_3\cdot 24H_2O \longrightarrow Al_2O_3+2NH_3+4SO_3+25H_2O$$

收集焙烧炉的炉气以制成硫酸铵循环使用。

文献[159]报道了铵明矾法的生产工艺。

将碳酸铝铵(或称铵片钠铝石)热解也可制取高纯氧化铝[160]。首先将接近饱和的精制铵明矾溶液加入精制的碳酸铵溶液中，合成碳酸铝铵：

$$8NH_4HCO_3+2NH_4Al(SO_4)_2 \longrightarrow 2NH_4AlO(OH)HCO_3+4(NH_4)_2SO_4+6CO_2+2H_2O$$

合成的碳酸铝铵经老化、沉降、过滤、洗涤、烘干并加入添加剂在高温下煅烧，即可得烧结性能优良的高纯氧化铝成品。

用有机铝化合物如R_3Al(R为烷基)等可制取高纯氧化铝。有机铝化合物可用高纯铝合成。将有机铝化合物水解得到氢氧化铝，再经煅烧即可得到杂质少、粒度细的高纯α-Al_2O_3(99.99%以上)。

用2-氯乙醇($ClCH_2CH_2OH$)中和铝酸钠溶液生成氢氧化铝，然后在50℃温度下使之熟化，最后经煅烧，可得高纯α-Al_2O_3。

以高纯铝为电极，置于去离子水中，在高压电作用下产生火花放电，获得氢氧化铝，经煅烧可制得高纯氧化铝。

文献报道了控制氧化铝生产的工艺条件以降低产品中的杂质含量，将铝酸钠溶液深度净化脱除氧化硅、氧化铁，以及从氢氧化铝或氧化铝中脱除Na_2O的许多方法，采用这些方法也可制取纯度为3N的高纯氧化铝[161,162]。

1.5.4. 其他特种氧化铝

α-Al_2O_3熔点高(～2050℃)、硬度高(莫式硬度9)、化学稳定性好和电绝缘性优良，加上产量大，价格适中，所以广泛地用于精细陶瓷、高级耐火材料与磨料[163]。

精细陶瓷(亦称现代陶瓷)是一种新型无机材料，因其具有极高的耐热性、耐磨性、耐腐蚀性、电绝缘性以及其他一些特殊性能，在某些高技术领域可取代金属和有机合成材料，因而获得了广泛的应用。精细陶瓷完全使用人工生产的纯质原料，其中刚玉质陶瓷用量很大。此类陶瓷可用于制造金属切削刀具、挤压模具、汽轮机叶片、泵壳、阀门等耐磨器件，制造火花塞、集成电路基板以及封接材料，还可用于制造电容器以及高压钠灯的玻壳等。

陶瓷用氧化铝一般是在高温下煅烧氢氧化铝以获得α-Al_2O_3，控制煅烧时间和煅烧温度以及采用矿化剂(如氟和硼化合物)，可以获得不同粒度和性能的产品。作为生产精细陶瓷原料的氧化铝，除要求有高的电绝缘性、

耐腐蚀性和耐磨性以外，还需要有良好的烧结特性，以便能在较低的温度下焙烧而获得烧结密度大、收缩率稳定的产品。所以生产精细陶瓷原料的氧化铝原则上要求使用纯度高的、粒度细的 α-Al_2O_3 微粉，而一些要求特别高的精细陶瓷则必须使用高纯（99.99%以上）超细（<0.1μm）的 α-Al_2O_3。

对于新型高级耐火材料，要求有更高的耐火度，高温结构强度，耐熔融金属和熔渣的腐蚀以及抗热震性，以延长耐火材料的使用寿命。莫来石质、刚玉质耐火材料一直是冶金工业用的高级耐火材料。这类耐火材料一般要求使用低碱的 α-Al_2O_3 微粉。使用 α-Al_2O_3 微粉（<5μm）是耐火浇注料的最新发展，对改善耐火材料的性能有很好的作用。氧化铝耐火纤维是一种新型保温耐火材料，使用温度达到1400～1500℃，其用量增长迅速。氧化铝作为金属表面的耐热绝缘与抗蚀的喷涂材料也获得了广泛应用。

文献报道了 α-Al_2O_3 含量90～95%的陶瓷用氧化铝的工业生产工艺[164]。

片状氧化铝是一种热稳定性好的 α-Al_2O_3[2]，它是由磨细的煅烧氧化铝在1800～1900℃下烧结成型的高强度、高密度氧化铝。在上述温度下，α-Al_2O_3 重新结晶形成大而长的扁平状刚玉结晶，片状氧化铝因此而得名。

片状氧化铝作为耐火制品，主要用于钢铁工业的关键部位，效果很好。如滑动阀门、喷嘴、入射喷枪、通气管、接触垫片、整个铁水包衬底等。此外还用于惰性催化剂载体、电子点火、工业陶瓷、树脂填充剂等。

作为陶瓷及磨料生产用的熔融氧化铝是在电弧炉中熔炼而成。如用煅烧氧化铝作原料可得高质量的熔融氧化铝。用铝土矿为原料则得棕刚玉。用煅烧氧化铝为原料的产品包括白刚玉和人造宝石。人造宝石除作钟表轴承外，也是精细陶瓷、集成电路外延基片、红外探测窗口、固体激光的重要材料。

文献[2]列出了根据 Na_2O 含量和平均粒度分类的各种煅烧氧化铝的应用范围。

1.6. 环境保护

在氧化铝生产中产出大量废渣（主要是赤泥）、废气和废水，都含有碱及其他污染物，因此必须十分重视环境保护问题。

氧化铝厂的赤泥数量随矿石品位及生产工艺而不同，每生产1t氧化铝为数百千克至几吨。排出的赤泥尽管经过充分洗涤，其挟带附液的pH值也在12以上，而且赤泥中的水合铝硅酸钠中的 Na^+ 离子能被水中的 H^+ 所置换而进入水中。因此赤泥是氧化铝厂最大的污染源，必须防止其含碱附液污染地下和地表水体，对环境造成严重危害。防止赤泥污染环境的根本途径是实现赤泥的综合利用。但是迄今为止，全世界每年产出的几千万吨赤泥只有很少一部分得到了利用。

世界各国采用排入海中和陆地堆存两种方法处置赤泥。前一方法简单，可避免陆地堆存的多数缺点，费用也很低。这种处置方法对海洋生物的影响有着不同看法，但可认为这种影响是存在的，只能通过选择合适的地点使其减少。

陆地堆存有两种形式：一种是赤泥以泥浆状态从工厂输送到堆场堆存，另一种是赤泥经过滤后进行干式堆存。

赤泥湿式堆存时脱水和附液回用（回水）对于改善工厂的水平衡，减少新水用量和降低碱耗是重要的。赤泥堆场一般分成多个区间，通过位于坝顶的管道将赤泥浆液送入各区，赤泥沉降后的上层清液泵回氧化铝厂。如果堆场原有的土层没有足够的防渗透能力，就需用防渗材料对堆场进行防渗处理。

赤泥的干式堆存[165,166]是将洗涤与过滤后的赤泥用机械快速搅拌，降低其粘度，然后用活塞泵或隔膜泵送至堆场。如果工厂到赤泥堆场之间的输送距离超过1～1.5km时，还需在搅拌过程中加入使赤泥粘度大大降低的添加剂。干式堆存的优点是：经洗涤、过滤后的赤泥固化快，雨水不会渗进去，不需专门的防渗处理，可大大减轻对环境的污染；由于输送时不加水，赤泥的堆放高度可比湿式堆放提高4～5倍；固化后的赤泥覆上表土即可复垦。此法的缺点是能耗（用于赤泥过滤和输送）与化学添加剂的费用较高。

赤泥堆存往往要占用大量的土地，堆场的建设和管理维护也要耗费较多的资金，而堆存不善还将污染环境。因此长期以来对赤泥的综合利用进行了大量研究。由于矿石成分和氧化铝生产方法的不同，赤泥的化学成分和矿物组成差别很大，赤泥利用的途径也因之而异。文献[167～169]中报道了很多综合利用各种类型赤泥的方法，但由于经济上和技术上的种种原因，大多数未付诸工业实践。从世界范围看，烧结法赤泥得到了不同程度的利用，拜耳法赤泥尚未解决大量利用的问题。

烧结法赤泥目前主要用于生产水泥，成本较低，经济效益和社会效益良好。但由于赤泥中碱含量偏高，或工厂生产规模大，赤泥产出量过多，目前烧结法赤泥还只利用了一部分。提高水泥中赤泥配比以实现无废料生产的研究正在进行中。

拜耳法赤泥化学成分变化范围很大，矿物组成复杂。由于水分含量高，使之用火法冶金方法处理变得困难，而用湿法冶金方法时铁与铝又难于分离。赤泥粒度很细，含水分高，触变性强以及多种矿物的混杂状态，造成运输和脱水的困难，不利于它的处理和利用。目前只有很少一部分用于生产砖、陶瓷、修筑道路和作为塑料填充剂等。综合处理拜耳法赤泥以回收铁、氧化铝和生产水泥的研究在一些国家进行了半工业试验，由于能耗高、投资大，迄

今尚未工业化。用拜耳法高铁赤泥代替皂土用于铁精矿的造块也已进行过工业试验，可提高烧结机产能，降低燃料消耗，并提高烧结矿强度，使粉料显著减少[170,171]。

用还原焙烧法综合处理明矾石所得的赤泥已用于生产建筑材料。

1.7. 经济概况

近年来世界氧化铝产量的平均年增长率约为6%。一方面，有些国家拥有丰富的优质铝土矿，或由于国内市场需要，努力发展氧化铝生产。另一方面，有的工厂却因生产成本太高，在国际市场上无竞争力而关闭。废铝回收工业的迅速发展，也导致对氧化铝的需求减少。

1988～1990年全世界的氧化铝产量列于表14(表中的产量不包括中国、前苏联以及匈牙利、罗马尼亚等东欧国家)。

表14　世界氧化铝产量，kt[49]

	1988年	1989年	1990年
欧洲	6147	6246	6347
非洲	593	626	642
北美洲	5103	5942	6300
拉丁美洲	5843	6647	7405
亚洲	2105	2493	2401
大洋洲	10538	10823	11230
总计	30329	32777	34325
其中非冶金级氧化铝	2760	3218	3216

加上中国、原苏联及匈牙利等东欧国家，1990年全世界氧化铝总产量约为40Mt左右。

文献[55]报道了1980至1992年世界各主要氧化铝生产国家的氧化铝产量。

特种氧化铝产量占氧化铝总产量的8～10%，其品种和需求量有日渐增长的趋势。

在氧化铝的生产成本中，原材料及能源费用和投资回收是主要的组成项目。优质三水铝石型铝土矿有利于降低投资和作业费用。原材料一般占生产成本的30%以上，因此要降低铝土矿及碱的消耗。能源费用一般占生产成本的20～45%。拜耳法厂每吨氧化铝的能耗为7.4～32.6GJ，平均约16GJ[172]。能耗相差很大的原因主要是铝土矿质量、氧化铝生产技术水平以及工厂生产规模等不同所致。据美国原铝协会的报告，1980年氧化铝生产能耗降为1972年的68%。90年代来又有进一步的降低，这表明了生产技术的进步。处理低品位铝土矿或霞石的烧结法厂的综合能耗远高于拜耳法。目前用碱石灰烧结法处理铝硅比3.5左右的高硅铝土矿的综合能耗高达45～50GJ/t Al_2O_3。

各国由于具体情况的千差万别，1989年每吨氧化铝的生产成本低的在150美元以下，高的则超过300美元，一般多为160～200美元[173]。

文献[55]报道了一些国家的氧化铝生产成本。

新建拜耳法厂每吨氧化铝的投资为400～800美元[174](按1980年的美元计算)。投资大小取决于铝土矿的质量、设计的生产工艺、建厂地点以及生产规模等因素。扩大生产规模可以降低每吨氧化铝的投资和加工费用。1988年西方国家年产能力在1000kt以上的氧化铝厂已占其总产能力的50%。澳大利亚昆士兰氧化铝厂的生产能力达到了3340kt，为目前世界上最大的氧化铝厂。

自1980年起国际上开始有了氧化铝的现货市场。氧化铝的价格根据供求状况变化在94～600美元/t(离岸价)间起伏[55]。如1981～1982年为150～280美元/t，而到1989年，曾高达600美元/t。此后，随着原铝价格剧降，氧化铝价格也随之剧降。到1992年初，一度降为135美元/t，1992年第四季度到1993年7月，氧化铝现货价波动于182～162美元/t之间。

特种氧化铝产品的成本一般不高，但其价格却为冶金级氧化铝的2～10倍。

2. 铝的卤素化合物

在铝的卤素化合物中，最重要的是氟化铝(AlF_3)、冰晶石(Na_3AlF_6)与氯化铝。氟化铝和冰晶石主要(95%以上)用作电解炼铝的电解质(见"氟化合物　1. 无机氟化合物")。氯化铝用途广泛，产量大。溴化铝和碘化铝的用途很有限，产量也少。

2.1. 氟化铝

2.1.1. 无水氟化铝

1825年Oerstedt首次用氟气与氧化铝及碳的混合物反应制得无水氟化铝[7446-70-0]。纯的无水氟化铝为白色，工业产品因含有少量氯化铁等各种杂质常呈浅黄、绿或浅灰色。无水氟化铝可以是无定形的或者为六方晶体结构，视制取方法而异。其物理性质列于表15。

表15　无水氟化铝的物理性质[175,176]

性　　质	数　　据
分子量	133.34
密度(25℃)，g/cm³	2.44
升华温度(101.3kPa)，℃	181.2
三相点(233kPa)，℃	192.5
生成热(25℃)，kJ/mol	−705.63±0.84
二聚物(Al_2Cl_6)升华热(25℃)，kJ/mol	115.73±2.30
溶解热(20℃)，kJ/mol	−325.1
熔化热，kJ/mol	35.35±0.84
熵(25℃)，kJ/mol	96.73±0.48

氯化铝在固态以及气态（400℃以下）是以二聚物分子形态存在。随着温度的提高，二聚物分解成单体 $AlCl_3$ 的反应加速，至800℃以上大量分解为 $AlCl_3$ 单体[176]。而氯化铝在327℃以下为二聚物分子，在此温度以上显著地分解为单体 $AlCl_3$，在1100℃分解基本上完全[177]。

无水氯化铝在空气中强烈吸水，与水剧烈反应并放出氯化氢。在水溶液中氯化铝部分水解为盐酸和氯氧化铝 AlClO [13596-11-7]，因此不能通过浓缩溶液和煅烧氯化铝水合物的方法制取无水氯化铝。

氯化铝溶于氯仿、四氯甲烷、醚、乙醇等有机溶剂中，能与 SO_2、H_2S、PCl_3、SCl_4 以及脂、胺类等许多有机物质发生反应。

(1) 生产工艺[178] 生产无水氯化铝的原料为金属铝或纯氧化铝。铝土矿和粘土由于在氯化时其中的氧化铁也被氯化，使氯化铝产品中含氯化铁杂质，因而没有得到实际应用。

根据所用的含铝原料，无水氯化铝生产方法相应地分为铝锭法与铝氧粉法（即氧化铝法）。

目前全世界大部分无水氯化铝是用铝锭法生产的。90年代中国年产数万吨无水氯化铝，其中约75%是用铝锭法生产的。

将氯气通入陶瓷衬里的管状炉内的熔融铝液中，即发生生成氯化铝的强烈放热反应。反应器中温度通过控制氯气通入速度、铝的加入速度以及用水冷却反应器壁而保持在670～850℃。

氯化铝蒸气离开反应炉经过陶瓷衬里的管道进入一个用空气冷却的冷凝器内，定时从其中出料并在隔绝空气的条件下将氯化铝研磨并过筛。废气中的 Cl_2 用传统的方法（如用苛性碱溶液吸收）净化。

铝氧粉法是将一氧化碳与氯气通过活性炭层反应生成光气，在流化床反应器中光气与细粒 γ-Al_2O_3 反应而生成氯化铝。

$$3CO+3Cl_2 \longrightarrow 3COCl_2$$
$$Al_2O_3+3COCl_2 \longrightarrow 2AlCl_3+3CO_2$$

由于反应放热（约300kJ/mol $AlCl_3$）温度可保持在500～600℃而无需从外部加热。气态氯化铝通过一过滤层以除去其中的氧化物粉尘后进入冷凝器冷凝，其后续工序亦如铝锭法。

铝锭法生产的产品质量好于铝氧粉法，且可用各种废铝代替铝锭，工艺流程和设备也比铝氧粉法简单。但生产金属铝要消耗大量电能（13000～15000kW·h/t），且铝价高，这是铝锭法的重大缺点。

(2) 产品规格与分析 市场出售的无水氯化铝为粉状或颗粒状。无水氯化铝取样与分析必须在干空气或氮气的气氛中进行。铝通常用络合滴定法测定，氯则用银盐定量法。表16为无水氯化铝的典型质量规格。

表16 无水氯化铝产品规格[179]

项 目	数 据
$AlCl_3$，%	99.8
$FeCl_3$，%	0.08
$SiCl_4$，%	0.05
NaCl，%	0.02
挥发物，%	99.7
水不溶物，%	0.05
不挥发物，%	0.29
比表面积，m^2/g	1
粒度	
>150目，%	1
150～325目，%	4
<325目，%	95

(3) 安全与贮运 无水氯化铝具有腐蚀性和刺激性，被列入危险品之列。在操作过程中，必须配戴护目镜、手套和防护工作服，使用带过滤器的口罩。由于氯化铝与水反应产生氯化氢气体，对撒落的氯化铝必须使之保持干燥，只有少量残留的氯化铝才能用大量的水冲洗，并需用碳酸氢钠或熟石灰中和。

氯化铝包装采用聚氯乙烯塑料袋并置于带有密封胶垫的桶盖的铁桶内。由于氯化铝与空气中的水分反应生成氯化氢及氢氧化铝，使产品质量降低，而氯化氢又能使包装铁桶严重腐蚀乃至穿孔，造成产品损失及环境污染。因此贮存期一般不能超过六个月。为了提高氯化铝的贮存稳定性，可在包装铁桶内放入贮存稳定剂[180]，其作用一是与空气中水分反应，减少或消除氯化铝水解介质；另一个是与氯化铝水解产物氯化氢反应，从而使氯化铝含量基本不变，延长包装铁桶的使用期，保证安全贮运，消除环境污染。

(4) 用途 无水氯化铝是重要的无机氯化物，主要用作染料及中间体、苯和乙烯反应制取乙基苯、异丙苯法生产苯酚丙酮、烷基化反应等过程的催化剂。此外，香料、医药、农药、试剂、油漆、二氧化钛颜料等的生产也需用氯化铝。在冶金及金属表面处理中也有不少用途。不同的用途对氯化铝的质量和性能有不同的要求，应在原料的选择（铝中的杂质含量）和氯化铝生产的工艺条件方面予以保证[181]。

2.1.2. 六水氯化铝

六水氯化铝 $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ [7784-13-6] 为白色六面体结晶，分子量241.43，易溶于水（20℃时每100g水中溶解133g），温度升高时溶解度仅略有增加。其水溶液由于水解呈强酸性，氯化铝的溶解度也随 Cl^- 浓度增加而显著降低。因此往氯化铝水溶液中通入HCl气体，可使

$AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 结晶析出，从而与氯化铁等杂质分离。六水氯化铝用途很少。它是用盐酸法处理高硅含铝原料生产氧化铝的中间产品，但此法尚未实现工业化。

2.1.3. 碱式氯化铝

碱式氯化铝 [1327-41-9] 是一种高效的无机高分子絮凝剂，可视为介于三氯化铝和氢氧化铝之间的一种中间水解产物。对碱式氯化铝的名称和分子式有多种提法[182]。①碱式氯化铝（缩写 BAC），通式为 $Al_m(OH)_nCl_{3m-n}$。②聚氯化铝（Polyaluminum chloride，PAC），用通式 $[Al_2(OH)_nCl_{6-n})]_m$ 表示，式中 $1 \leqslant n \leqslant 5$，$m \leqslant 10$。若产品中含有硫酸根离子时，可用通式 $[Al_2(OH)_nCl_{6-n})]_m \cdot (SO_4)_x$ 来表示，缩写为 PACS。此外文献中也有采用羟基氯化铝、聚合氯化铝等名称的。

盐基度（在少数文献中亦称碱化度）是碱式氯化铝的重要质量指标，它直接决定着产品的化学结构形态和许多特性，如聚合度、分子电荷量、混凝能力、贮存稳定性及 pH 值等。目前各国统一使用"盐基度"的概念。其定义为氢氧根与铝的摩尔百分比，一般用符号"B"来表示：$B=\frac{1}{3}\frac{[OH]}{[Al]}\times 100\%$，式中 [OH]、[Al] 为 OH、Al 以摩尔计的物质的量。对于通式 $[Al_2(OH)_nCl_{6-n}]_m$ 来说，$B=\frac{n}{6}\times 100\%$[183]。在文献 [185] 中，将碱式氯化铝的通式书为 $Al_2(OH)_{6-n} \cdot Cl_n \cdot xH_2O$，此时盐基度 $B=\left(1-\frac{n}{6}\right)\times 100\%$。

碱式氯化铝的性质与其盐基度、聚合度、多价阴离子物质、浓度及 pH 等因素有关。常温常压下有液体和固体两种产品形态。

碱式氯化铝易溶于水，如在 20℃下 100g 水中能溶解 170g $Al_2(OH)_5Cl \cdot 2.5H_2O$[184]。由于水解，其水溶液呈酸性。

碱式氯化铝味酸涩。在 110℃以下可缓慢失去 15～20%游离水，在空气中强烈吸潮。加热至 110℃以上时分解，陆续放出氯化氢气体，最后分解为氧化铝。

碱式氯化铝与酸发生解聚反应，使聚合度与盐基度随之降低；与碱反应时，最终可生成氢氧化铝沉淀或铝酸盐。

盐基度与混凝效果有十分密切的关系。原水浊度不同，碱式氯化铝的相应最佳盐基度也不同。原水浊度越高时，盐基度越高，混凝效果越好。但碱式氯化铝的盐基度过高将失去稳定性，分解成不溶性碱式氯化铝，对使用和贮存不利。故在实际生产过程中对盐基度的控制也不宜过高，以 65%左右为宜[185]。

与硫酸铝相比，在相同的 Al_2O_3 含量条件下，碱式氯化铝的粘度较低，这有利于输送和使用。根据冻结试验结果，碱式氯化铝的析出温度也比硫酸铝（液体）低，这对冬季和严寒地区的使用与贮存十分有利。

(1) 生产工艺　可用于生产碱式氯化铝的含铝原料很多，大致可分为两类：一类是含铝矿物原料，包括铝土矿、粘土、高岭土、明矾石和煤矸石等；一类是工厂的废渣和部分化工、冶金产品或半成品，如铝灰、氧化铝厂的中间产品铝酸钠、氢氧化铝（或分解槽结疤）以及氯化铝、硫酸铝等化工产品。金属铝由于价高，难以利用。一水软铝石和三水铝石型铝土矿是生产碱式氯化铝的好原料。一水硬铝石矿难于溶出，而用烧结法则流程复杂、投资大，能耗和成本高，所以一般还未用于生产碱式氯化铝。粘土和高岭土中 Al_2O_3 含量虽然都不高，但其分布广，储量丰富，价格低廉，经焙烧在常压下溶出或直接采用加压溶出，都可获得较好的 Al_2O_3 溶出率，因此不失为生产碱式氯化铝的良好原料。铝灰是铝和铝合金熔炼以及废铝材精炼回收时产生的熔渣，不同来源的铝灰的成分变化较大。铝制品厂、电线厂和铝加工厂生产工业纯铝材时产生的铝灰中，其他金属含量很少，是生产碱式氯化铝的较好原料。有些铝灰中含有不同数量的铁、硅、镁、铜、锰、锌、钛等元素，用于生产碱式氯化铝时应采取净化措施。对含有铍、汞及放射性元素的铝灰则不能使用。铝酸钠和氢氧化铝是生产碱式氯化铝的优良原料，由于它们是氧化铝厂大规模生产的半成品，成本较低而纯度较高。以铝酸钠和氢氧化铝为原料生产碱式氯化铝，具有流程短、投资少、无废渣产出、产品纯度高等优点，与其他原料相比具有技术上、经济上的优势。一些氧化铝厂常采用较廉价的分解槽的氢氧化铝结疤为生产碱式氯化铝的原料，也有的厂以氯化铝或硫酸铝作为生产碱式氯化铝的原料。

碱式氯化铝从本世纪初发现，直到 60 年代后期确立了在廉价原料基础上的成熟生产工艺后，才投入生产和使用。

按照原料的不同，有很多生产碱式氯化铝的方法[186,187]。

以结晶氢氧化铝为原料的生产方法也有多种。因为结晶氢氧化铝在常压条件下，在盐酸中的溶解度较小，通常溶出液中铝与氯的摩尔百分比小于 1.0，为了提高其在盐酸中的溶解度，以直接得到盐基度符合商品标准的碱式氯化铝，可以将结晶氢氧化铝转变为无定形的凝胶氢氧化铝，即用苛性碱液溶解氢氧化铝得铝酸钠溶液，然后用低温快速碳酸化分解的方法制得氢氧化铝凝胶，它在盐酸中的溶解度很高，可与盐酸聚合得到碱式氯化铝。此法的优点是产品质量高，缺点是流程复杂，生产成本高。

以结晶氢氧化铝为原料在常压下的一步合成法只能得到盐基度低（10～40%）的碱式氯化铝溶液，由于转化率低，有一部分氢氧化铝要返回溶出合成过程。为提高产品的盐基度，可以添加氢氧化钠，也可以配加一定量的拟薄水铝石或凝胶氢氧化铝。在氧化铝厂生产碱式氯化铝

时，可以添加铝酸钠溶液，将产品盐基度提高到一定程度。

将结晶氢氧化铝在热气流中进行部分脱水，可得到比表面积较大（约 $300m^2/g$）的活性氧化铝，再与盐酸反应聚合，便得到碱式氯化铝成品溶液。

提高结晶氢氧化铝的溶出温度，即在加压条件下进行溶出，可以提高氢氧化铝的溶解度，根据投料配比直接得到要求盐基度的碱式氯化铝成品溶液。

以铝灰为原料的"酸溶一步法"目前应用较广。它通过投加过量的铝灰与盐酸反应直接制得碱式氯化铝。铝灰的主要成分是铝和非晶质的 Al_2O_3 与 γ-Al_2O_3，它们均能与盐酸发生激烈的放热反应：

$$2Al+6HCl+12H_2O \longrightarrow 2[Al(OH_2)_6]Cl_3+3H_2\uparrow$$
$$Al_2O_3+6HCl+9H_2O \longrightarrow 2[Al(OH_2)_6]Cl_3$$

随着铝的溶出，pH 值逐步升高，促使发生如下水解反应：

$$[Al(OH_2)_6]Cl_3 \rightleftharpoons [Al(OH_2)_5(OH)]Cl_2+HCl$$
$$[Al(OH_2)_5(OH)]Cl_2 \rightleftharpoons [Al(OH_2)_4(OH)_2]Cl+HCl$$

水解产生的盐酸又促使铝的溶出反应继续进行。当 pH 继续升高时，在相邻两个 OH 间发生架桥聚合：

$$2[Al(OH_2)_5(OH)]Cl_2 \rightleftharpoons [Al_2(OH_2)_8(OH)_2]Cl_4+2H_2O$$
$$2[Al(OH_2)_4(OH)_2]Cl \rightleftharpoons [Al_2(OH_2)_6(OH)_4]Cl_2+2H_2O$$

聚合的结果减少了水解产物的浓度，从而促使水解继续进行。溶出、水解、聚合互相交替促成，使反应向高铝浓度、高盐基度、高聚合度方向发展。控制反应投料配比和反应时间，就能制得合格的 Al_2O_3 含量和盐基度的碱式氯化铝溶液，再经过滤、除杂质及沉淀后，即可得到成品。

铝的溶出反应为放热反应，控制盐酸浓度、投料顺序和速度，就能合理利用反应热，而不需外部加热。通过自热反应，产品的盐基度可以直接达到 60%以上，因而也不必耗碱来进行盐基度调整。

以铝灰为原料的酸溶一步法制得的碱式氯化铝溶液，pH 值和盐基度较高，因而干燥容易，不易吸潮液化，适于生产固体产品。固体碱式氯化铝与液体产品比较，有效成分高，氧化铝含量可达 35～40%，因而运输、贮存较为方便，并可保持长时期稳定。

铝灰"酸溶一步法"具有设备简单、原材料消耗少、成本低、产品中 Al_2O_3 含量和盐基度（60%以上）高、氯离子含量低、净水效果好等优点。但其缺点为产品中悬浮杂质较多，产品质量易受原料影响。文献［188］提出了改进这一工艺的措施。

以粘土矿或一水软铝石型矿为原料采用酸溶法生产碱式氯化铝，其原理和工艺流程基本相同。与用铝灰为原料的酸溶一步法前部反应有类似之处。但矿石要经过在适当温度下（600～800℃）焙烧，使其中的氧化铝转化为偏高岭石与 γ-Al_2O_3 形式，以提高其反应活性。粘土与一水软铝石矿中氧化铝与盐酸反应放热远小于铝灰与盐酸的反应，因此溶出过程必须加热，并要提高盐酸浓度，因而反应设备较为复杂。同时，氯化铝的水解不易进行，只能得到盐基度低的溶液，而且盐基度越高，溶出液与残渣的分离越困难，因此用粘土、一水软铝石矿不能用一步法制得产品，故流程比较复杂。

以三氯化铝为原料制取碱式氯化铝的方法有中和法、电渗析法与热分解法；以硫酸铝为原料的生产方法有硫酸盐沉淀法、凝胶法与铝酸钠中和法。文献［186］对上述各种生产方法作了论述，并报道了用煤矸石生产碱式氯化铝的工艺。

生产复合型混凝剂是碱式氯化铝发展的方向之一[189]。复合混凝剂是带有 PAM（聚丙烯酰胺）的碱式氯化铝。因为碱式氯化铝具有强大的电荷中和能力，而有机高分子絮凝剂 PAM 则具有高度的吸附架桥性能，二者的有机结合，可以使它们的混凝效果更好，应用范围显著扩展。

（2）用途　碱式氯化铝以其良好的净水性能，大量用作水的净化处理剂，其在给水中的使用量早已超过了硫酸铝，产量也迅速增长。在工业废水、生活污水及污泥处理中也大量使用。此外还广泛用于造纸上胶剂、耐火材料粘结剂、水泥速凝剂、纺织工业媒染剂、皮革鞣剂、医药工业用的制酸剂、吸附剂和收敛剂，还可代替氯化铵用于精密铸造交替硬化制壳，乳化液破乳再生以及处理肥皂废液回收甘油等。

在一般原水条件下，碱式氯化铝的混凝效果优于硫酸铝、硫酸亚铁、三氯化铁等常用的无机混凝剂，特别是处理高浊度原水时，净化效果更好，为硫酸铝及三氯化铁的数倍。对水中微生物、细菌、藻类的去除率达 90%，放射性物质去除率达 80%，对 Pb^{2+}、Cr^{3+} 等高毒性重金属污水的净化率达 90%，对除氟也有好的效果。此外，用碱式氯化铝净水还有很多优点：反应、沉淀时间短，设备处理能力大；对水源的适用范围广，在很宽的 pH 范围内都能有良好的净化效果；药量适应范围大；对水处理设备的腐蚀小；对原水温度以及对浊度、碱度、有机物含量的变化适应性强；处理后水中的盐分增加少，故对制药工业、轻工业、纯水制取的预处理较为有利；碱式氯化铝（固体）的有效成分为硫酸铝的 2.5～3 倍，投加量又少，因而利于运输和贮存。碱式氯化铝与有机高分子絮凝剂同时使用，可取得更好的混凝效果，在废水处理中的应用范围也越来越广。

（3）产品规格　碱式氯化铝的主要质量指标为盐基度、聚合度、Al_2O_3 含量、水不溶物以及有害重金属杂质的含量。用不同的原料和方法生产的碱式氯化铝，其盐基

度等指标是不同的，不同的用途对其质量要求也不一样。盐基度一般应为45～70%，Al_2O_3含量应≥10%（液体产品）或≥30%（固体产品），水不溶物≤1.0（液体产品），对有害重金属杂质含量应严格限制，特别是对生活用水使用的碱式氯化铝。如郑州铝厂生产用于处理生活用水的固体碱式氯化铝的质量标准中规定，砷、镉、铅、铬和汞的含量（ppm）应分别≤10、5、10、5和0.6。

2.2. 溴化铝与碘化铝

溴化铝和碘化铝在工业上只有少量生产。

无水溴化铝（$AlBr_3$）为无色三角形晶体，溶于酒精、丙酮与二硫化碳中，固相和液相中以二聚分子Al_2Br_6形式存在，在气相中二聚分子部分解离为$AlBr_3$。与水激烈反应。其物理性质列于表17。

表17　溴化铝和碘化铝的物理性质[190]

性质	溴化铝 [77727-15-3]	碘化铝 [7784-23-8]
分子量	266.72	407.71
密度（25℃），g/cm³	3.01	3.98
熔点，℃	97.45	191
沸点，℃	256	

无水溴化铝用溴和金属铝反应制成，因其与水亲和力强，故列为危险品，它可引起织物燃烧。

无水溴化铝在实验室用作Friedel-Craft反应的催化剂，与氯化铝相比其优点是在无机溶剂中具有更大的溶解度。溴化铝水合物$AlBr_3 \cdot 6H_2O$ [7784-11-4] 是从溴化铝的水溶液中结晶析出的。

无水碘化铝AlI_3为片状结晶，由于有游离碘存在，颜色通常变化于黄色与棕色之间。其物理性质列于表17。

无水碘化铝用铝与碘在较高的温度下或在二硫化碳溶液中反应制成，与水激烈反应，在空气中迅速燃烧，生成碘与氧化铝。碘化铝的用途有限，只在实验室用作催化剂。

碘化铝的水合物$AlI_3 \cdot 6H_2O$[10090-53-6]与$AlI_3 \cdot 15H_2O$ [65016-30-0]是从AlI_3溶液中沉淀析出的，二者可用氢碘酸与铝或氢氧化铝反应制成。

3. 铝的硫酸盐

3.1. 硫酸铝

硫酸铝是重要性仅次于氧化铝和氢氧化铝的铝化合物。它在水中的溶解度大，水溶液呈酸性。从过饱和溶液中以结晶水合物形式析出。由于这些水合物结晶析出的条件不同，在文献中出现的各类酸式、碱式及中性的硫酸铝水合物不下50余种[191]。但除常见的几种外，其余在组成方面的再现性都很差。硫酸铝通常存在的形态一般均认为是$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ [7784-31-8]，但某些研究者认为是$Al_2(SO_4)_3 \cdot 17H_2O$[192]。其他经确认存在的为含27、16、10和6个分子结晶水的硫酸铝。因为从水溶液中能析出很多结晶不好的硫酸铝水合物以及水解和过饱和倾向等其他原因，文献中报道的硫酸铝的溶解度数据差别很大。表18为不同研究人员提供的在不同温度下硫酸铝的溶解度。

表18　硫酸铝的溶解度[193]

温度，℃	0	10	20	30	40	50
溶解度 g $Al_2(SO_4)_3$/100gH_2O	31.3	33.5	36.15	40.36	45.73	52.13
	31.2	33.5	36.4	40.4	46.1	52.2
	27.5	27.6		28.0	28.8	29.9
	23.9	25.0	26.9		31.5	

温度，℃	60	70	80	90	100
溶解度 g $Al_2(SO_4)_3$/100g H_2O	59.10	66.23	73.14	80.83	89.11
	59.2	66.1	73.0	80.0	89.0
	31.0	32.8	36.6	38.74	46.85
	36.4		41.7		47.0

硫酸铝水合物在高温下（130～350℃）水解生成的产物为$H_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 6H_2O$，在较低温度下（100℃左右）水解生成$H_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 5SO_3 \cdot 9H_2O$[194]。这种碱式硫酸铝也可称为氢明矾石或水明矾石。硫酸铝溶液水解反应进行的程度主要决定于溶液中OH^-浓度。提高水解温度、降低溶液浓度和减小溶液的酸度，都将促进水解反应的进行，并能增大水解产物的稳定性。上述碱式铝盐不溶于水和稀酸溶液，可以用水洗涤，在高温下焙烧即得氧化铝。

对$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$热分解的研究表明，其结晶水是分段析出的。无水硫酸铝 [10043-01-3] 最终分解生成氧化铝。但关于热分解过程中生成的水合物和完全脱水的温度存在意见分歧。据文献[195]，$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$在氧化性气氛中的热分解过程可以下式表示：

$$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O \xrightarrow{50\sim60℃} Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O + 2H_2O\uparrow$$

$$\xrightarrow{80\sim90℃} Al_2(SO_4)_3 \cdot 12H_2O + 4H_2O\uparrow \xrightarrow{130℃} Al_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O + 6H_2O\uparrow \xrightarrow{200\sim300℃} Al_2(SO_4)_3 \cdot H_2O + 5H_2O\uparrow \xrightarrow{450℃}$$

$$Al_2(SO_4)_3 + H_2O\uparrow \xrightarrow{700\sim900℃} \gamma\text{-}Al_2O_3 + 3SO_2\uparrow + 1.5O_2\uparrow$$

在还原性气氛中，则脱水反应进行更为强烈，450℃已完全脱水，在500～600℃下无水硫酸铝剧烈分解。

结晶水含量大于35%的硫酸铝水合物在快速加热时会熔化，而含水小于20%的水合物则很少有此现象。含水25～35%的粒状硫酸铝快速加热时还会发生喷溅现象。在缓慢加热的搅动床或移动床中进行脱水则可防止熔化及喷溅现象的发生。

3.1.1. 生产工艺

不少国家生产硫酸铝是以氢氧化铝为原料。将氢氧化铝与硫酸混合，用蒸汽搅拌，在常压下105～110℃温度下溶出20min。将含14.5～15.5%可溶性Al_2O_3的反应物料冷却、结晶，即可得到硫酸铝产品。

用氢氧化铝为原料生产硫酸铝之所以应用广泛是由于生产工艺简单，并可制得Fe_2O_3含量低的优质产品。但氢氧化铝的生产过程却是比较复杂的，而且价格较高，因此只在生产特种硫酸铝时应用。采用各种铝矿石（铝土矿、粘土、高岭土、明矾石、霞石及煤矸石等）为原料生产硫酸铝具有重要意义。

一些厂用低铁铝土矿为原料。如矿石为三水铝石型，则磨细后的铝土矿直接用硫酸在常压沸点下溶出。溶出残渣经沉降分离，净化后的硫酸铝溶液可直接作为产品应用，也可经蒸发后结晶出硫酸铝固体产品。如为一水铝石型，则需采用加压溶出，或先将矿石焙烧后进行常压溶出。中国所产硫酸铝绝大部分以铝土矿为原料，全部采用生料铝土矿加压溶出方法。其工艺过程为：块状铝土矿粉碎到60目以下的细度，与浓度50%左右的稀硫酸在0.3MPa的压力下反应，反应后的浆液经稀释后，在沉降槽内进行分离，残渣经多次反向洗涤，将半成品溶液蒸发浓缩，达到要求的氧化铝含量后，再冷凝固化而后粉碎包装。

生矿粉加压溶出与焙烧矿粉常压溶出工艺相比，简化了流程，节约了投资和能耗。但矿石未经焙烧，其中的有机物未被破坏，不仅硫酸消耗有所增加，产品色泽也较暗，溶出釜体的腐蚀也加剧。此外，铁含量高的铝土矿在还原气氛下焙烧，可使容易与硫酸反应的高价铁还原成低价铁，使铁的总溶出率降低而达到减少产品中铁含量的目的。

高岭土、粘土分布广，储量大，开采容易，但Al_2O_3含量比较低。和铝土矿一样，粘土及高岭土如果不经焙烧，在常压下不能充分地溶出其中所含的氧化铝。矿石在焙烧时发生脱水反应，晶体结构受到破坏，才能提高与酸的反应能力。适宜的焙烧温度为600～800℃。过分的焙烧会导致焙烧脱水后的偏高岭石($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)结晶规整，化学活性降低。焙烧温度高于900℃将使偏高岭石转变为莫来石（$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$），其中的Al_2O_3不能溶出。如果矿石不经焙烧，则溶出过程需要在更高的温度下(如170℃）在高压釜中进行。加压溶出以后的工序与上述相同。为保证产品质量，应严格控制结晶原液中的浮游物含量。溶液中应不含游离酸，但盐基度也不应高，否则将出现碱式硫酸铁而使产品发黄。

文献[196]中论述了用粘土、高岭土及霞石作原料生产硫酸铝的各种工艺流程。

利用明矾石生产硫酸铝具有很大的意义，因为明矾石中三分之一的氧化铝是与硫酸结合的，所以与用高岭土、铝土矿相比，硫酸的单耗可降低三分之一，与用霞石相比，可减少一半，因为霞石中的碱金属转变为硫酸盐也要消耗硫酸。

用明矾石生产硫酸铝和明矾亦有多种方法。文献[197]对此作了较详细的论述。

对用Кировобад铝厂中还原焙烧炉电收尘器中的烟尘(明矾石含量高)生产硫酸铝的方法进行了研究[198]，得到了含$Al_2O_3$17%的硫酸铝产品和硫酸钾。酸溶后的残渣是生产特种水泥的优质原料。这种利用副产的明矾石烟尘生产硫酸铝的方法还具有如下优点：(1)免除了单独的矿石破碎、细磨等工序；(2)厂内有硫酸生产，不需外购，节省了运输费用；(3)还原焙烧后的明矾石由于不再加入粒度很细的电收尘器烟尘，故可改善碱溶后残渣的分级和分离洗涤的条件，降低了碱耗。

硫酸铝的生产技术近年来有了长足的进步[199]：部分厂已实现全过程的连续化甚至自动化生产；溶出过程在串联的反应器内连续进行；溶出液采用了多效连续蒸发；开发了多种硫酸铝结晶工艺，其中德国鲁奇公司与瑞典布利登公司采用的无尘造粒工艺[200]是目前世界上较先进并已用于大规模工业生产的硫酸铝结晶造粒工艺。这种造粒工艺可直接生产出颗粒均匀的硫酸铝结晶，且粒径可任意调节（1～20mm），产品具有颗粒均匀、不易吸湿、便于贮存、易于速溶等特点。整个造粒过程无尘、自动化程度高，能源消耗少，产品成本低。

在生产硫酸铝的大多数方法中，尚未能解决溶液深度净化除铁的问题，因而不能保证制取低铁产品，而现代许多硫酸铝使用部门对产品的氧化铁含量提出了严格的要求。如高档纸和涂料钛白粉需要无铁级硫酸铝。低铁硫酸铝产量增长迅速，在美国、日本等国已达到其总产量的10～20%甚至更高。

用纯氢氧化铝可制得Fe_2O_3含量<0.05%的硫酸铝。文献[201]报道了用高岭土生产高纯硫酸铝的方法，产品中Fe_2O_3含量为0.0005～0.001%。

在产品结构方面，除了储存和运输方便的固体硫酸铝外，若生产厂家靠近用户，运输距离近，应尽可能发展液体品种。这对生产厂可省去溶液蒸发浓缩、冷凝结晶、粉碎包装等工序，简化了生产流程，能源消耗和生产成本显著降低，劳动生产率提高。对用户来说，也可省去搬运和使用过程中的加热溶解等手续。

3.1.2. 质量标准

$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$理论上含15.3%$Al_2O_3$。工业级

硫酸铝含 Al_2O_3 量（%）为14～15，15～16，17～18，18或22～23（见表19）。最常用的是水溶性 Al_2O_3 含量为17～18%的硫酸铝。根据硫酸铝的不同用途，对其中铁、铅、砷、铜、镉、汞、铬及水不溶物等杂质含量均有相应的要求。

表19　工业硫酸铝质量等级和规格[202]

等级	Al_2O_3 %(重量)	Fe_2O_3,%	不溶物,%	盐基度 %
8%(溶液)	8	0.004		1
14～15%	14～15	0.006～0.008	0.04	0.1～1.0
15～16%	15.1～16.0	0.006～0.008	0.04	0.1～1.0
17～18%	17.2	<0.01	0.03	0.1～1.0
18%	18.0	<0.01	<0.03	0.8～1.5
22～23%	22.8	<0.02	0.03	1.0～1.8

硫酸铝产品的盐基度是指其中 Al_2O_3 超过按 SO_3：Al_2O_3 理论上化学计量的百分数。如15～16%Al_2O_3 级别的硫酸铝的盐基度为0.1～1%（表19），是表示其中 Al_2O_3 含量超过按化学计量的0.1～1%。有时"盐基度"一词也用产品中 SO_3% 与 Al_2O_3% 之比表示。工业硫酸铝的这一比值约为2.30，而理论值是2.35。微碱性硫酸铝的优点是其吸湿性较小，因此不会对金属设备或包装纸袋造成损坏。此外，产品也不能含有游离酸，否则不能用于造纸工业。

中国用作净水剂的硫酸铝的质量标准见表20。

表20　中国硫酸铝质量标准　GB 3151—82

项　　目	指　标
氧化铝（Al_2O_3），%≥	15.6
其他金属氧化物（以 Fe_2O_3 计），%≤	1.0
游离酸	符合检验
水不溶物，%≤	0.15
砷（As），%≤	0.0005
重金属（以Pb计），%≤	0.002

3.1.3.　用　途[203]

工业硫酸铝主要用于净水与造纸，因其价格较便宜，已取代了早期使用的钾明矾。大约占硫酸铝产量的一半用于造纸工业，作为纸的填料和处理造纸工业废水。在净水方面，作为饮用水和废水处理的絮凝剂，可以除去水中的磷酸盐、锌、铬等物质，以及除菌、控制水与废水的颜色和气味。饮用水与废水（包括造纸工业废水）净化大约消耗整个硫酸铝产量的三分之二。此外硫酸铝还用作鞣革剂、染色用媒染剂、油脂澄清剂、石油除臭脱色剂，生产乙烷的催化剂，药品的增效剂，灭火与防火材料。硫酸铝亦用于生产其他铝盐、无机高分子絮凝剂（如聚硫酸铝等）及制取铵明矾、钾明矾等。

1990年中国的硫酸铝年生产能力约为1000kt（按含15.7%Al_2O_3 计），仅次于美国而居世界第二位[204]。

3.2.　明　矾（alum）

现在人们所称的明矾一般指钾明矾 $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$（或 $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$），即普通明矾。但是明矾这一名称也用于与普通明矾结构相同的复式硫酸盐 $[M^+M^{3+}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O]$。$M^+$ 和 M^{3+} 分别代表一价和三价阳离子。钾可被其一些一价金属如钠、铵、铷、铯等取代，分别称为钠、铵、铷、铯明矾，其溶解度见表21。其他三价金属可以取代铝，如 $KFe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ [13463-29-1] 称为铁矾，$KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ [7788-99-0] 称为铬矾，甚至硫酸根也可被取代，如 $KCr(SeO_4)_2 \cdot 12H_2O$ [17855-06-0] 称为铬硒矾。如果普通明矾中的一价金属被二价金属所取代，此时形成的复式硫酸盐（如 $FeSO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ [22429-82-9]）属于"拟明矾"（Pseudoalum），其晶体结构与普通明矾不同。

表21　某些明矾在水中的溶解度

（100gH_2O 中溶解的无水盐克数）[206]

温度,℃	0	10	20	30	40	50
钠明矾 [7784-28-3]	56.2	60.5	61.5	66.7		
钾明矾 [7784-24-9]	3.0	4.0	5.9	7.9	11.7	17
铵明矾 [7784-26-1]	2.6	4.5	6.6	9.0	12.4	15.9
铷明矾 [7488-54-2]	0.71	1.09	1.40		3.1	4.98
铯明矾 [7784-17-0]	0.2	0.3	0.4		0.8	1.24

温度,℃	60	70	80	90	100
钠明矾 [7784-28-3]					
钾明矾 [7784-24-9]	25	40	71	109	154
铵明矾 [7784-26-1]	21.1	26.9	35.2	50.3	70.8
铷明矾 [7488-54-2]			21.6		
铯明矾 [7784-17-0]			5.3		22.8

明矾均具有涩味以及防腐和使蛋白质沉淀的性质。

各种明矾在水中的溶解度均随温度降低而降低，并按下列顺序而下降：Na>K>NH_4>Rb>Cs。

明矾在加热时失去部分或全部结晶水，但在常温及正常湿度下，能重新吸收部分水分。

3.2.1. 钾明矾

分子式为$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$，分子量474.4，白色八面体或六面体晶体，熔点92.5℃，密度1.757g/cm³，莫式硬度为2，溶于稀酸而不溶于无水酒精。

因为钾明矾在水中的溶解度随温度升高而急剧增加，因此它比其他铝盐更容易通过再结晶的方法得到净化，特别是可用于除去硫酸铁。

钾明矾在正常湿度的空气中是稳定的，在30℃以下不会脱水，但在65℃失去9个分子水[205]。约200℃时完全脱水生成多孔无水盐$KAl(SO_4)_2$[206][10043-67-1]。在900℃以上进一步分解为K_2SO_4、Al_2O_3和SO_3 (SO_2)。

钾明矾可用氢氧化铝(或铝土矿)与硫酸反应得到硫酸铝溶液，然后加入按化学计量的硫酸钾，将溶液加热到约100℃，并用母液调整到40～44°Bé，过滤除去不溶物质后，在结晶器内冷却至40℃，即获得钾明矾，经离心机分离出母液后进行洗涤，在50～60℃干燥，即得成品。用明矾石为原料也可制得钾明矾。

钾明矾在净水及造纸工业上的应用已完全被硫酸铝取代，大大降低了它的工业价值目前主要用作石膏工业的快速凝结剂，美容化妆术中的收敛止血剂以及毛皮鞣剂。

3.2.2. 铵明矾

分子式为$NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$，分子量453.33，密度1.645g/cm³，熔点94℃，是具有强烈涩味的无色晶体。在水中的溶解度与钾明矾相似。微溶于稀酸，不溶于无水酒精。水溶液呈中性。加热时分阶段析出结晶水，在193℃以上开始分解析出氨，1000℃以上SO_3完全析出而生成Al_2O_3[207]，铵明矾在约250℃脱水成为多孔无水铵明矾$NH_4Al(SO_4)_2$[7784-25-0]。无水铵明矾在280℃开始分解，在1000～1250℃生成纯的γ-氧化铝[208]。

目前生产铵明矾的主要方法是将氢氧化铝溶解于硫酸而后加入硫酸铵。亦可用氨气代替硫酸铵。铵明矾的生产过程与钾明矾相似。

铵明矾的工业价值不大，在毛皮鞣制，发酵剂的添加剂等方面有一定用途。铵明矾作为生产高纯超细氧化铝的原料具有较大的重要性。但铵明矾中的Fe_2O_3及其他金属氧化物的含量必须特别低，因为铵明矾中的Al_2O_3含量仅约11%。将高纯铵明矾加热到1000℃即可得到高纯氧化铝。

3.2.3. 钠明矾

分子式为$NaAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$，为具涩味的无色晶体，密度1.675g/cm³，熔点61℃，不溶于酒精而溶于稀酸。在水中的溶解度大于其他各种明矾。钠明矾除铁难且易老化，因此它的重要性不及其他明矾。在欧洲已不使用，但美国仍较大量地用于发酵粉。

钠明矾的制法如下：将纯净的硫酸钠溶液加入硫酸铝中，稀释至30°Bé后加热，添加少量的硫酸钾、硅酸钠和碳酸钠，以改善产品的性质。在此期间，将硫酸铝与硫酸钠的比例按化学计量调整好。溶液经蒸发浓缩至一定程度，冷却后即可获得钠明矾，经过干燥及磨细至99%通过100目筛，即为成品。

4. 铝酸盐

在各种铝酸盐中具有重要意义的工业产品只有铝酸钠与铝酸钡。水泥中含有铝酸钙。用拜耳法和碱石灰烧结法生产氧化铝时，铝酸钠溶液是一种中间产物。在石灰石烧结法中，熟料中的氧化铝是以铝酸钙形态存在，铝酸钙溶于碳酸钠溶液可获得铝酸钠溶液。

4.1. 铝酸钠

铝酸钠[1302-42-7]是一种重要的无机铝化合物。工业铝酸钠产品有固体及液体两种。纯无水铝酸钠为白色结晶，其分子式为$NaAlO_2$、$Na_2O \cdot Al_2O_3$或$Na_2Al_2O_4$。但工业铝酸钠中常含有较化学计量为多的Na_2O，其中Na_2O/Al_2O_3的摩尔比为1.05～1.5[209]。含结晶水的铝酸钠$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2.5H_2O$是从浓铝酸钠溶液中(400～620g/L Na_2O)结晶析出的。固体铝酸钠在空气中极易潮解，溶于水呈强碱性。无水铝酸钠$NaAlO_2$至少有两种晶形，斜方晶系的β-$NaAlO_2$在470℃以下稳定，γ-$NaAlO_2$为高温相，属正方晶系[210]。铝酸钠没有确定的熔点，文献报道为1650～1800℃[211]，产生这种差别的原因是由于铝酸钠在高温下不稳定。在1150℃以上伴随着碱的挥发，铝酸钠开始非常缓慢地分解，但只有在1700℃的高温下，分解反应才比较明显。

生产铝酸钠的主要工业方法是将氢氧化铝溶于NaOH溶液中。氢氧化铝(三水铝石)能在接近沸点的温度下溶于10～30%的NaOH溶液中，由此制得的铝酸钠溶液，经蒸浓、冷却固化或喷雾干燥即可得到固体铝酸钠。由于受$Al(OH)_3$在苛性碱溶液中平衡溶解度的制约，用上述常规条件下制得的铝酸钠溶液的苛性比值(Na_2O/Al_2O_3摩尔比)远大于1.0，因此得到的固体铝酸钠产品中含有大量的游离苛性碱。如果采用浓度更高的NaOH溶液溶出，则可减轻蒸发工序的负担，但由于配料液固比过小，不得不采取分次加入氢氧化铝的方法，这使溶解操作复杂化。在采用高浓度苛性碱液(约50%

NaOH）溶出时，得到的是一种半固态的产物，冷却后得到含 $NaAlO_2$ 约70%的固态产物，经破碎后再脱水，产品中约含90%$NaAlO_2$、1%H_2O 以及1%的游离NaOH。

也可直接用铝土矿为原料制取铝酸钠，即用苛性碱溶液溶出铝土矿，溶出条件取决于铝土矿中氧化铝的存在形态。将与赤泥分离后的铝酸钠溶液按上面所述方法处理，即可得到固体铝酸钠。

还可用纯碱（Na_2CO_3）与氢氧化铝在回转窑中于1000℃下烧结，以生产无水铝酸钠产品。如果用铝土矿与纯碱烧结，则要增加熟料溶出及赤泥分离洗涤等工序，得到的铝酸钠溶液再按上述方法制取铝酸钠。在烧结法氧化铝厂则可将铝酸钠生产与氧化铝生产结合起来。表22为山东铝厂所产固体铝酸钠产品的规格。

表22　固体铝酸钠产品规格

指标名称	NA411	NA412
$Na_2Al_2O_4$，%	68～70	68～70
$[Na_2O]/[Al_2O_3]$	1.15～1.20	1.15～1.20
Al_2O_3，%	39～41	39～41
Na_2O，%	29～30	28～30
Fe_2O_3，%<	0.008	0.008
SiO_2，%<	0.025	0.025
CaO，%		0.04
MgO，%		0.06
不溶物，%<	0.10	0.10

铝酸钠用途甚广[212]，主要用于饮用水和工业用水的处理。它是一种有效的絮凝剂，可促进水中固体浮游物的絮凝，除去水中杂质，如可使水中氧化硅的含量降至很低。铝酸钠对溶于废水中的磷酸盐是一种有效的沉淀剂，特别是对于低碱度的废水尤为有效。铝酸钠也可用于除去某些工业废水中的氟化物。在建筑工业中铝酸钠是有效的凝聚剂，可加速混凝土的凝固。越来越多地铝酸钠用于生产人造沸石，以用作催化剂载体或氧化铝基的催化剂与吸附剂。铝酸钠大量用于造纸工业。在纺织、印染、橡胶、陶瓷、制药、油墨、油漆、电镀和铸造等许多方面也有广泛的应用。

在 Na_2O-Al_2O_3 系中有数种化合物，其 Na_2O 与 Al_2O_3 的摩尔比可从1∶1变化到1∶11[213]。除了上述的 $NaAlO_2$（Na_2O∶Al_2O_3=1∶1）外，尚有 $Na_2O \cdot 5Al_2O_3$、$Na_2O \cdot 11Al_2O_3$ 等。所谓"β-Al_2O_3"实际上是代表一系列具有相同或非常类似的结构的铝酸盐，但是它们的化学组成是不同的。

摩尔比1∶11的 β-Al_2O_3 是从含氧化铝和氧化钠（或其他钠化合物）的熔体中结晶出来的。而摩尔比1∶5的 β-Al_2O_3 是通过在约1325K温度下加热 α-Al_2O_3 与 $NaAlO_2$（或 Na_2CO_3）的混合物而制得的[214]。

某些含有CaO、BaO、SrO、MgO、Li_2O、K_2O 等的 β-Al_2O_3 的结构和性质在文献[215]中作了报道。

β-Al_2O_3 主要用作电池中的固体电解质以及离子选择膜等。

4.2. 铝酸钡

具有工业应用价值的铝酸钡有 $BaO \cdot 6Al_2O_3$ [12254-17-0]，熔点1915℃；$BaO \cdot Al_2O_3$ [12004-04-5]，熔点1815℃；$3BaO \cdot Al_2O_3$ [12004-05-6]，熔点1425℃。

将铝土矿、重晶石（$BaSO_4$）和煤在高温下熔融反应，并浸出所得熟料即得到铝酸钡溶液，再将此溶液蒸发浓缩，就可制得铝酸钡产品。烧结氧化铝与碳酸钡的混合料可制得很纯的铝酸钡。包括 $BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 4H_2O$、$2BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 5H_2O$、$BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 7H_2O$ 及 $7BaO \cdot 6Al_2O_3 \cdot 36H_2O$ 等水合物在内的各种铝酸钡，在水中均发生水解反应，生成 $Al(OH)_3$ 和溶解度较大的 $Ba(OH)_2$。

铝酸钡用于水的净化，因为 Ba^{2+} 离子可使硫酸盐和碳酸盐沉淀，而铝酸根离子则生成不溶性的铝酸钙。铝酸钡还可用于特种水泥生产以及作为高温耐火材料的粘结剂等。

5. 醇铝[215]

醇铝 $Al(OR)_3$ 是具有共价特性的固态或液态化合物，易溶于烃类化合物，稍溶于酒精，遇水迅速发生水解反应，生成氢氧化铝与相应的醇。在工业上有重要价值的只有异丙醇铝与仲丁醇铝两种。它们用于调整油漆的粘度，纺织工业的浸渍作业，美容术中的防汗剂，药品生产的中间体，并在酮和醛的工业生产中用作还原剂（Meerwein-Ponndorf 反应）。

5.1. 异丙醇铝

分子式为 $Al(OCH(CH_3)_2)_3$ [555-31-7]，白色固体。分子量204.25，熔点118℃，沸点125～130℃（533Pa），密度（20℃）1.0346g/cm³，闪点26℃。异丙醇铝通常是用铝与异丙醇在有 $HgCl_2$ 催化剂存在的情况下直接反应制得，可用蒸馏的方法提纯。制取异丙醇铝的另一方法是：将过量的异丙醇加入氯化铝的苯溶液中，往反应器中通入干燥的氨气而排除反应产生的氯化氢，而将沉淀的氯化铵过滤分离出来。

5.2. 仲丁醇铝

分子式 $Al(OC_4H_9)_3$ 或 $Al(OCH(CH_3)(C_2H_5))_3$ [2269-22-9]，分子量246.3，无色液体，沸点180℃（533Pa），密度（20℃）0.9671g/cm³，闪点26℃。生产方法与异丙醇铝相似。

6. 硝酸铝

各种硝酸铝水合物中，只有九水硝酸铝 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ [7784-27-2] 具有工业价值。硝酸铝为白色晶体，熔点73.5℃，在水中的溶解度大（25℃时达39%），往溶液中加入 HNO_3 时，其溶解度降低。硝酸铝也溶于乙醇和丙酮。加热至130～135℃时，硝酸铝开始分解为硝酸和碱式硝酸铝 [13473-90-0] $Al(OH)_x(NO_3)_y$，$(x+y=3)$。在500℃以上分解为氧化铝和氮的氧化物。将氢氧化铝或金属铝溶解于稀硝酸，然后将硝酸铝溶液蒸发浓缩、冷却结晶，即可制得九水硝酸铝。工业上可用含铝矿物原料（如铝土矿）与硝酸反应，用环烷酸萃取除去溶出液中的铁，再从净化后的溶液中结晶析出九水硝酸铝。

硝酸铝的主要用途是作有机化学反应的催化剂，制取有机酸的铝盐的原料，以及用作媒染剂、皮革加工剂、萃取镧系元素时的盐析剂等。

参考文献

[1] K. Solymar 著，柯淑琴译，铝镁通讯，(2)，37～45(1992)。

[2] Slepy, W.C. et al., in Elwin L. R., "Light Metals", pp. 117～124, TMS, Pennsyvania, 1990.

[3] Ханамирова А. А., "Глинозем и путь уменвшения содержания в нем примесей", стр. 19, издательство АН Армянской ССР, Ереван, 1983.

[4] 同[3], стр. 13～14.

[5] Misra C., "Lndustrial Alumina Chemicals", ACS Monograph 184, pp. 14～15, American Chemical Society, Washington DC, 1986.

[6] Wefers, K., Bell, G. M., "Oxides and Hydroxides of minum", Alcoa Tecchnical Paper No19, p. 18, Aluminum Company of America, Pittsburgh, 1972.

[7] 同[3], стр. 15～16.

[8] 同[6], p. 8.

[9] 同[3], стр. 7～62.

[10] 同[5], pp. 7～23.

[11] 同[6], pp. 7～32.

[12] Кузнецов, с. и., Д еревянкин, В. А., "Физическая химия процесса производства по способу Байера", стр. 30～82, Тосударственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии, Москва, 1964.

[13] 同[5], p. 10.

[14] 同[5], p. 11.

[15] 同[5], p. 12.

[16] Лайпер, А. И., "Производство Глинозема", стр. 51～55, Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии, Москва, 1961.

[17] 同[6], p. 9.

[18] 同[16], стр. 55.

[19] 同[5], p. 20.

[20] 同[5], p. 26.

[21] 同[3], стр. 25～28.

[22] Wefers, K., *Erzmetall*, **20**, 13～19(1967).

[23] Wefers, K., *Erzmetall*, **20**, 71～75(1967).

[24] 同[16], стр. 43～48.

[25] 同[12], стр. 69～73.

[26] 同[3], стр. 29～40.

[27] 同[5], pp. 74～83.

[28] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 2, p. 200, 1980.

[29] Sato, T., *Thermochim. Acta.*, **88**, 69～84(1985).

[30] Sato, T., "Thermal Transformation of Aluminium Hydroxides to Aluminas", 静冈大学部研究报告，第37号，pp. 9～16, 1986.

[31] Sato, T., *Journal of Thermal Analysis*, **32**, 61～70 (1987).

[32] Арлюк. Т. А., идр., Иветные металлы, (8), 44～47 (1977).

[33] 同[6], p. 43.

[34] Day, M. K. et al., *J. Phys. Chem.*, **57**, 946～950(1953).

[35] 同[3], стр. 49～50.

[36] Арлюк, Т. А. и др., Цветные металлы, (5), 43～46(1979).

[37] Абрамов, Н. Я. и др., "Физико-химические основы комплексной переработки люминиевого сырья"（Щелочные Способы), стр. 37～40, Во Металлургия, Москва, 1985.

[38] 同[5], p. 76.

[39] Yamada, K. et al., in McGeer, J. P., "Light Metals", pp. 157～171, The Metallurgical Society of AIME, New York, 1984.

[40] "Ullmann", 5th ed., vol. A1, p. 562, 1985.

[41] 同[16], стр. 335～338.

[42] Hamano, S. et al., 同[2], pp. 129～131.

[43] 同[5], p. 74.

[44] 同[3], стр. 40～62.

[45] 同[6], pp. 42～45.

[46] 同[5], p. 75.

[47] 同[6], p. 38.

[48] Bardossy, G., *Erzmetall*, **42**, 172～177(1989).

[49] Humphreys, D., *Metals & Minerals*, 54(1991).

[50] Ererts, J. A., in Jacob, L., "Bauxite", in Proceedings of 1981 Bauxite Symposium", pp. 84～97, Society of Mining Engineers of AIME, New York, 1984.

[51] Andrews, W. H., 同[50], pp. 49～66.

[52] 同[40], p. 564.

[53] Gorett, M. H., Larsen, J., "The World Aluminium Industry", vol. 1, p. 7, Australia Mineral Economics PTY, LTD, Sydney, 1981.

[54] Dammert, A., 同[50], pp. 845～853.

[55] 徐锦等，世界有色金属，(8)，13～15(1993)。

[56] Аграновский, А. А. и др., "Алуниты —— комилексное

сырье алюминиевой промышленности", стр. 15, металлургия, москва, 1989.

[57] Камень, Е. А. идр., "Нефелиновое сырбе", стр. 39, Наука, Москва, 1978.

[58] 同[57], стр. 172~177.

[59] 同[12], стр. 1~352.

[60] Лайнер, А. И. и др., "Производетво глинозема", цздание второе, стр. 61~183, Металлургия Москва, 1978.

[61] Sigmond, G. et al., "Chemical Background and Technolgy of Processing Bauxite to Alumina", vol. 2, pp. 10~171, ALUTERV-FKI, Budapest, 1979.

[62] Chin, L. A. D., in Boxall L. G., "Light Metals", pp. 49~53, Arizona, The Metallurgical Society, Inc. Arizona, 1988.

[63] Ginsberg, H. et al., "Aluminium und Magnesium", vol. 15, Die Metallischen Rohstoffe, Enke Veriag., Stuttgart, 1971.

[64] Malts, N. S., in Cutshall, E. R., "Light Metals," pp. 1347~1342, TMS, Califonia, 1992.

[65] 顾松青,"一水硬铝石矿拜耳法溶出过程的研究",博士学位论文,93~102页,北京有色金属研究总院,1986年。

[66] 杨重愚主编,"轻金属冶金学",42~44页,冶金工业出版社,北京,1991年。

[67] 同[61], pp. 96~97.

[68] Мальц, Н. С., "Автоклавное выще лачивание Бокситов", стр. 1~48, Металлургия, Москва, 1980.

[69] Певзнер, И. З. и др., "Автоклавные процессы в производстве глинозема", стр. 5~10, 103~123, Металлургия Москва, 1983.

[70] 贺云山等,"西德铝工业",4~77页,冶金工业部情报研究总所等,1981年(内部资料)。

[71] Еремин, Н. и. и др., "Процессы и аппараты глиноземного производства", стр. 249~261, Металлургия, Москва, 1980.

[72] Keleghan, W. T. H., "Extraction Metallurgy'81" pp. 114~127, The Institution of Miniing and Mettallurgy, London, 1981.

[73] Bagatto, P. F. et al., in Miller, R. E., "Light Metals," pp. 161~166, Louisiana, 1986; The Metallurgical Society, Inc. Pennsylvania, 1986.

[74] Emmett, R. C. et al., 同[73], pp. 229~233.

[75] Connelly, L. J. et al., 同[73], pp. 61~68.

[76] Hunter, T. K. et al., 同[2], pp. 159~165.

[77] Николаев, П. В., Цветные металлы, (6), 61~63(1983).

[78] Sankey S. E. et al., 同[39], pp. 1653~1667.

[79] Spitzer D. P. et al., 同[2], pp. 167~171.

[80] 同[40], p. 575.

[81] Yamada, K. et al., "Light Metals", vol. 2., pp. 19~38, AIME, Colorado, 1978.

[82] Misra. C. et al., *J. Crystal Growth*, 8, 172~178(1971).

[83] Волохов, Ю. А. и др., Цветные металлы, (3), 63(1989).

[84] Тесля, В. Г. и др. Цветные металлы, (10), 62(1989).

[85] Sang, J. V., in Campbell, P. G., "Light Metals," pp. 33~39, TMS Nevada, 1989.

[86] Sang, J. V., in Anderson, J. E., "Light Metals", pp. 121~127, The Metallurgical Society of AIME Texas, 1982.

[87] White, E. T., "The Effect of Precipitation Conditions on Alumina Quality", Paper to be Presented at International Alumina Quality Workshop, Gladstone, September 1988.

[88] Anjier, J. L. et al., in Bohner, H. O., "Light Metals", pp. 367~375, The Metallurgical Society of AIME. Wanendall, Pennsylvania, 1985.

[89] Tschamper, O., in Bell, G. M., "Light Metals", pp. 103~115, The Metallurgical Society of AIME, Wanendall, Pennsylvania, 1981.

[90] Fritschy, R. C. et al., in Adkins, E. M., "Light Metals," pp. 111~121, The Metallurgical Society of AIME, Wanendall, Pennsylvania, 1983.

[91] Howard, S. G., 同[62], pp. 125~128.

[92] Arnswald, W., in Koch, M., Taylor J. C., "Productivity and Technology in The Metallurgical Industries", pp. 849~850, TMS, Warrendall, Pa, 1989.

[93] Троицкий Ц. А. и др., Металлургия алюминия", цздание второе, стр. 90~91, Металлургия, Москва, 1984.

[94] Whawell, N. D., "Smelting and Refining Operator's Symposium", pp. 171~174, The Australia Institute of Mining and Metallurgy, Victoria, 1985.

[95] Failon, B. K., 同[73], pp. 147~150.

[96] Fox, B. K. et al., in Zabreznik R. D., "Light Metals", pp. 147~150, The Metallur gical Society, Inc. Warrendall, Pennsylvania, 1987.

[97] Tricklebank, K. L. et al., 同[85], pp. 97~101.

[98] 同[71], стр. 330~337.

[99] 王文光,"氢氧化铝流态化焙烧技术发展综述",载于《全国氧化铝科技情报会议论文集》,中国有色金属工业总公司轻金属冶金情报网,昆明,1989。

[100] Surana, M. S. et al., "Calcination in Gas Suspension, Theory and Experience", 同[96].

[101] 同[71], стр. 294~320.

[102] 同[12], стр. 344~352.

[103] Ходоров, Е. И. идр., "Техника спекания шихт глиноземной промышленности", срт. 6~320, Металлургия, Москва, 1978.

[104] Д етков, С. П. идр., "Тепловые процессы в печных агрегатах алюминиевой промышленности", срт. 163~205, Наукова Д умка, Клев, 1987.

[105] 同[71], срт. 213~231.

[106] Абрамов, В. Я. и др., "Выщелачивание алюминатных спеков", Металлургия, Москва, 1976.

[107] Арлюк, Ь. И., "Выщелачивание алюминатных спекон", Металлургия, Москва, 1979.

[108] Манвелян, М. Г. и др., "Обескремнивание щелочных алюминатных растворов", изд. АН Арм. ССР, Ереван, 1973.
[109] Певзнер, ц. З. и др., "Обескремнивание алюминатных растворов", стр. 3～113, Металлургия, Москва, 1974.
[110] Сидяков, В. М. и др., "Повышение качества глинозема и попутной продукции при переработке нефелинов", стр. 11～48; Металлургия, Москва, 1986.
[111] 龙远志等,《第二届全国轻金属冶金学术会议论文集》, 53～59页, 中国有色金属学会轻金属冶金学术委员会, 西宁, 1990年。
[112] 彭志宏,"铝酸钠溶液添加水合碳铝酸钙脱硅的研究", 博士学位论文, 1～72页, 中南工业大学, 长沙, 1993.
[113] 同[3], стр. 115～159.
[114] 同[71], pp. 291～294.
[115] Мальц, Н. С., "Новое В производстве глинозема по схемам Байер-спекание", стр. 3～176, Металлургия, Москва, 1989.
[116] Ни, Л. П. и др., "Комбинированные способы переработки низкокачественного алюминиевого сырья", стр. 3～256, Наука, КазССР, Алма-Ата, 1988.
[117] Bergston, K. B., "Light Metals", vol. 1, pp. 217～282, The Metallurgical Society of AIME, warrendall, Pa., 1979.
[118] 同[66], 105～106页。
[119] 同[56], стр. 50～68。
[120] Ю. А. Лайнер, "Комплексная переработка алюминийсодержащего сырья кислотными способами", стр. 3～208, Наука, Москва, 1982.
[121] Институт химии АН У з. ССР, "Кислотная переработка алюминийсодержащего сырья на Глинозема", стр. 3～89, ФАН У з ССР, Ташкент, 1974.
[122] Заполбский, А. К., "Сернокислотная переработка высококремнистого алюминиевого сырья", стр. 3～208, Наукова думка, Киев, 1981.
[123] Власов, В. В., Цветные Металлы, (9), 27～29(1991).
[124] Пономарев, В. Д. и др., "Гидрохимический щелочной способ переработки алюмосилцкатов", стр. 3～104, Москва, Металлурия, 1964.
[125] Ни, Л. П. и др., "Физико-химия Гидрощелочных способов производство глинозема", стр. 3～351 Наука, КазССР, Алма-Ата, 1975.
[126] Сажин, В. С., "Новые гидрохимические способы плучения глинозема", Наукова Думка киев, 1979.
[127] Сажин, В. С., "Новые Гидрохимицеские способы комплексной переработки алюмосилликатов и высококремнистых бокситов", стр. 3～212 Металлургия, Москва, 1988.
[128] 同[56], стр. 44～49, 68～142.
[129] 同[66], 100～101页。
[130] Еремин, Н. И. и др., "цзв. Вузов (Серия цвет. металлургия), (2), 49(1980).
[131] 同[3], стр. 115～195.
[132] Ohkawa, J. et al., 同[88], pp. 345～366.
[133] Sang, J. V., 同[62], pp. 147～155.
[134] 同[3], стр. 115～164.
[135] Rothenberg, A. S. et al., 同[85], pp. 92～93.
[136] 同[37], стр. 181～184.
[137a] 范炳南,"硫在混联法生产氧化铝过程中的行为",载于《首届轻金属冶金学术会议论文集》(上), 145～151页, 轻金属冶金学术委员会, 郑州, 1986年。
[137b] Лебедева, Л. А. и др., "исследоьание новых процессов и аппаратов в производстве глинозема и попутных продуктов", стр. 250～30, ВАМИ, ленинград, 1985.
[138] Грачев, В. В. и др., "Цветная металлургия", (10), 17～19(1983).
[139] Шморгуненко, Н. С. и др., Цветная металлургия, (14), 30～32(1983).
[140] 同[115], стр. 129～137.
[141] Цванов, А. Ц. И др., Цзвестия вузов(Серия цвет. металлургия), (5), 92～93(1980).
[142] Иванов, А. И. и др., Комплексное использование минерального сырья, (4), 72～73(1982).
[143a] 杨重愚主编,《氧化铝生产工艺学》, 225～227页, 冶金工业出版社, 北京, 1982年。
[143b] 仇振琢, 轻金属, (7), 11～13(1983)。
[144] Sato, T. et al., 同[86], pp. 119～128.
[145] Pohland, H. H. et al., 同[90], pp. 211～222.
[146] Foster, B. J. et al., 同[62], pp. 79～85.
[147] Stuart, A. D., 同[62], pp. 95～102.
[148] Мальц, Н. С., Цветные металлы, (9), 19～22(1991).
[149] Лебедев, К. Б. и др., Цветная металлургия, (20), 27～30(1983).
[150] Barrillon, E., *Erzmetall*, **31**(11), 519～522(1978).
[151] 同[40], p. 587.
[152] Гопиенко, Г. Н. и др., Цветные металлы, (2), 51～54(1987).
[153] 同[5], pp. 55～68.
[154] 同[5], pp. 19～22.
[155] 同[5], pp. 107～149.
[156] 同[3], стр. 65～67.
[157] 同[5], pp. 91～106.
[158] 同[5], p. 99.
[159] 任岳荣等, 无机盐工业, (6), 21～25(1991)。
[160] 严泉才等, 铝镁通讯, (3), 1～5(1993)。
[161] 张文声,"多品种氧化铝的生产方法", 载于《我国氧化铝工业发展战略研讨及第七届全国氧化铝学术会议论文集》, 中国有色金属学会轻金属冶金学术委员会, 四川峨嵋, 1992年。
[162] 同[3], стр. 159～193.
[163] 张文声,"多品种氧化铝的应用", 同[161]。
[164] Мятников, А. В. и др. Цветные металлы, (9), 48～50(1978).
[165] Cooling, D. et al., in Cutshall, E. R., "Light Metals",

pp. 25～31, TMS, Califonia, 1992.
[166] Bulkai, D., "World Review on Environmental Aspects and Protection in the Bauxite/Alumina Industry", pp. 98～102, ALUTERV-FKI, Budapest, 1983.
[167] Шморгуненко, Н. С. и др., "Комплексная переработка и использование отвальных шламов глиноземного производства" стр. 3～129 Металлургия, Москва, 1982.
[168] 同[167], pp. 116～133.
[169] 同[56], стр. 127～137.
[170] У ткон В. А. и др., Цветные металлы, (7), 86～88 (1980).
[171] Чльцков, В. Г. и др., Цветные металлы, (5), 47～48 (1982).
[172] Biefeldt, K. et al., *Erzmetall*, 29, 120～125(1976).
[173] 杨重愚,"利用资源特征发挥我国氧化铝生产的潜在优势",同[163]。
[174] 同[40], p. 583.
[175] 同[40], p. 536.
[176] 同[28], p. 210.
[177] 同[28], p. 209.
[178] Bielfeldt, K. 等著,金载阳译,《氧化铝及铝化合物工艺学》,26～27页,郑州铝厂,1985年。
[179] 同[28], p. 213.
[180] 李国民等,无机盐工业,(5),13～15(1988)。
[181] 年志高等,无机盐工业,(4),38～40(1985)。
[182] 李润生,《水处理剂碱式氯化铝》,36～39页,中国建筑工业出版社,北京,1981年。
[183] 同[183],43页。
[184] 同[40], p. 538.
[185] 黄桂元,无机盐工业,(3),25～26(1984)。
[186] 同[183],44～45页。
[187] 刘长风,无机盐工业,(8),32(1985)。
[188] 叶金奎,无机盐工业,(10),10～13(1985)。
[189] 陈国鎏等,无机盐工业,(2),8～10(1984)。
[190] 同[28], p. 216.
[191] Henry, J. I. et al., *J. Am Chem. Soc.*, **72**, 1282(1950).
[192] Smith N. O. et al., *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 2054(1954).
[193] 同[40], p. 528.
[194] 同[122], стр. 37～38.
[195] 同[122], стр. 70～73.
[196] 同[122], стр. 172～182.
[197] 同[122], стр. 182～186.
[198] 同[56], стр. 126～127.
[199] 付宗昌,"硫酸铝国内外技术概况及发展方向",载于《无机酸碱盐学会无机盐学组91年年会论文集》,4～17页,承德,1991年。
[200] 岑关耀,无机盐工业,(2),14～17(1985).
[201] 同[122], стр. 179～181.
[202] 同[40], p. 530.
[203] 同[40], pp. 530～531.
[204] 付宗昌,无机盐工业,(2),33～38(1992).
[205] 同[40], p. 532.
[206] 同[28], p. 250.
[207] Гельперин, Н. И. и др., Журнал прикладной хчмии, **44**, 420(1971).
[208] C. A. 75, 44416t(1971).
[209] 同[5], p. 151.
[210] 同[6], p. 33.
[211] 同[16], стр. 390.
[212] 同[28], pp. 200～201.
[213] 同[5], p. 23.
[214] 同[6], p. 34.
[215] 同[40], pp. 535～536.

基本参考文献

1. 杨重愚、龙远志、王延明,《氧化铝生产工艺学》,冶金工业出版社,北京,1982年。
2. Троицкий, И. А. Железнов, В. А., "Металлургия алюминия", издание второе, "Металлургия", Москва, 1984.
3. Адрамов, В. Я., Стельмакова, Г. Д., Николаев, И. В., "Физико-химические основы комплексной переработки алюминиевого сырья (Щелочные способы)", "Металлургия", Москва, 1985.
4. Hudson, L. K., in Burkin, A. R., "Production of Aluminium and Alumina", The Society of Chemical Industry, New York, 1987.
5. Biefeldt, K., Winkaus G. 著,金载阳译,《氧化铝及铝化合物工艺学》,郑州铝厂,1985年。

lühuahewu　2. youjilühuahewu

铝化合物　2. 有机铝化合物　Aluminum Compounds　2. Organic

成本诚　中南工业大学化学系

1.　结构和物理性质……971
2.　化学性质……973
2.1.　与烯和炔的加成反应……973
2.2.　烷基化反应……974
2.3.　与羰基化合物的反应……974
2.4.　与质子给予体的反应……975
2.5.　氧化反应……975
2.6.　消除反应……975
2.7.　配合物的生成及其稳定性……975
3.　生产方法……976
3.1.　由铝和卤代烃制备……976
3.2.　由铝镁合金和卤代烷制备……977
3.3.　由铝、氢和烯烃制备……977
3.4.　由三氯化铝和烷基铝制备……977
3.5.　其他制备方法……977
4.　产品规格……978
5.　毒性、安全与环境保护……979
6.　贮存与运输……979
7.　经济概况……979
8.　用途……979
8.1.　催化中的应用……979
8.2.　有机合成中的应用……980
参考文献……980
基本参考文献……981

有机基团以碳原子直接与铝原子相连接的化合物称为有机铝化合物。也就是说，凡化合物中含有碳-铝键的都是有机铝化合物。

有机铝化合物按照分子结构类型的不同而加以分类。较为简单的是$RAlX_2$、R_2AlX和R_3Al，总称为烃基铝。其中R为烷基、烯基、炔基、环烷基和芳基等有机基团；X是OR、SR、NH_2、NHR、NR_2、H和卤素等。就烷基铝化合物来说，包括三烷基铝（R_3Al），烷基卤化铝（R_2AlX、$RAlX_2$），烷基氢化铝（R_2AlH、$RAlH_2$）和烷基烷氧基铝［R_2AlOR'、$RAl(OR')_2$］等。还有其它烃基铝以及含氮、含硫、含磷等的有机铝化合物。

另外一类是铝酸盐型配合物（aluminate complexes），如$LiAlR_4$，其中Al的配位数为4，这可看作是四氢铝锂中的氢被烃基取代的类似物。

有机铝化合物的命名，一般是将烃基的数目和烃基的名称放在铝的名称之前来称呼，例如$(C_2H_5)_3Al$称作三乙基铝。如果与铝原子相结合的基团除烃基外还有其它官能团者，如$(C_2H_5)_2AlCl$称作二乙基氯化铝，或氯化二乙基铝。对于铝酸盐型配合物如$LiAl(C_6H_5)_4$称作四苯基铝锂。

从1865年合成三甲基铝直到1953年，有机铝的应用很少超出实验室范围。1953年齐格勒（Ziegler）催化剂（三乙基铝加四氯化钛）的发现[1]，使乙烯在低压和较低温度就能聚合成高聚物。由于聚乙烯工业的需要，以三乙基铝为中心的烷基铝化学迅速发展，烷基铝的工业生产和工业应用也日益扩大。有机铝的重要性不仅在于工业上大规模地用作乙烯、丙烯和其他烯烃的聚合催化剂组分，而且它也可作为有机合成试剂，其重要性仅次于有机锂和有机镁。然而就资源的价廉和丰富而论，铝比镁、锂更胜一筹。有机铝中应用最广、最重要的是烷基铝及其卤化物，例如三乙基铝、三异丁基铝、二乙基氯化铝、乙基二氯化铝等。二烷基烯基铝是60年代出现的一种有机金属试剂，近来发展很快，目前被广泛用于烯类化合物的合成[2]。由于它的制备比相应的烯基锂和烯基镁要方便得多，反应的立体选择性也很好，所以二烷基烯基铝在合成上也有很高的应用价值。

1.　结构和物理性质

有机铝化合物的状态变化很大，从无色的流动液体、低熔点的蜡状固体到结晶固体都有。它们一般都溶于脂肪烃或芳香烃中。对于其它大多数有机溶剂，它们或者与之生成配合物，例如三乙基铝与乙醚生成稳定的配合物

$(C_2H_5)_3Al \cdot O(C_2H_5)_2$ 或者与之发生化学反应，例如以酮、酯和许多卤代烃作溶剂都会发生各种类型的化学反应。

三烷基铝、烷基氢化铝和烷基烷氧基铝的密度小于1g/ml，室温下大多在0.8g/ml左右。对于烷基卤化铝，视分子中卤原子的种类和多少，其密度或大于或小于1g/ml。一些有机铝化合物的物理性质列于表1中。

低级三烷基铝（含C_{10}以下）在室温下是无色的、易流动的液体。它们对水分和氧十分敏感，与空气接触则迅速氧化甚至自燃。故通常把烷基铝溶于烃类溶剂中。二烷基氢化铝是无色液体，对水分和氧也很敏感，这与三烷基铝相同。但其热稳定性比三烷基铝好，如二乙基氢化铝可在160～180℃长时间加热；二烷基氢化铝的醚溶液用真空蒸馏的方法可将醚完全分离出来。三芳基铝化合物一般都是结晶固体。

有机铝化合物的有关其他物理性质，如状态、沸点、熔点或分解温度等可参阅文献[3]。

有机铝化合物中心原子Al的价电子层未充满，为缺电子分子，倾向于接受外界电子，因而显路易斯(Lewis)酸性。另一方面，为了使Al原子的缺电子状态得到满足，有机铝分子可相互缔合成环状的二聚体、三聚体以至多聚体。红外光谱和x射线分析测定，三甲基铝$(CH_3)_3Al$在常温下以二聚体形式$[(CH_3)_3Al]_2$（也可写成$(CH_3)_6Al_2$）存在，见图1的结构1。三甲基铝二聚体的

表1 有机铝化合物的物理性质

化合物	分子式	CAS登录号	密度,g/ml(℃)	熔点,℃	沸点,℃(kPa)
三甲基铝	$(CH_3)_3Al$	[75-24-1]	0.7478(25)	15.3	127(101.3)
三乙基铝	$(C_2H_5)_3Al$	[97-93-8]	0.8324(25)	−46	185(101.3)
三丙基铝	$(n\text{-}C_3H_7)_3Al$	[102-67-0]	0.8207(25)	<−60	56(2.7×10^{-2})
三丁基铝	$(n\text{-}C_4H_9)_3Al$	[1116-70-7]	0.8235(25)	<−60	110(0.4)
三异丁基铝	$(i\text{-}C_4H_9)_3Al$	[100-99-2]	0.7822(25)	1.0	58(1.3×10^{-5})
三己基铝	$(n\text{-}C_6H_{13})_3Al$	[1116-73-0]	0.8374(25)	−87	
三辛基铝	$(n\text{-}C_8H_{17})_3Al$	[1070-00-4]	0.8336(25)	<−40	
三环丙基铝	$(C_3H_5)_3Al$	[21892-05-7]		59～61	
三苯基铝	$(C_6H_5)_3Al$	[841-76-9]		225～228（分解）	
四乙基铝锂	$Li[Al(C_2H_5)_4]$	[2666-13-9]		163～165	160(0.001)
四乙基铝钠	$Na[Al(C_2H_5)_4]$	[2397-68-4]		122～124	
二乙基氢化铝	$(C_2H_5)_2AlH$	[871-27-2]	0.7938(25)	−59	49～51(1.3×10^{-4})
二异丁基氢化铝	$(i\text{-}C_4H_9)_2AlH$	[1191-15-7]	0.7989(25)	−80	89～105(1.3×10^{-5})
二乙基二氢化铝钠	$NaAl(C_2H_5)_2H_2$	[17836-88-3]	0.87(20)		
二甲基氯化铝	$(CH_3)_2AlCl$	[1184-58-3]	0.9946(25)	−21	125.7(101.3)
二乙基氟化铝	$(C_2H_5)_2AlF$	[367-44-2]	0.992(24)		90～91(14)
二乙基氯化铝	$(C_2H_5)_2AlCl$	[96-10-6]	0.9709(25)	−74	125(6.7)
二乙基溴化铝	$(C_2H_5)_2AlBr$	[760-19-0]			147～148(6.7)
二乙基碘化铝	$(C_2H_5)_2AlI$	[2040-00-8]	1.5772(25)	−43	105(6.7)
二异丁基氯化铝	$(i\text{-}C_4H_9)_2AlCl$	[1779-25-5]	0.9118(25)	−40	108(0.13)
二苯基氯化铝	$(C_6H_5)_2AlCl$	[6591-30-6]		145～148	
倍半氯化甲基铝	$(CH_3)_3Al_2Cl_3$	[12542-85-7]	1.1626(25)	23	143.7(101.3)
倍半氯化乙基铝	$(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$	[12075-68-2]	1.0956(25)	−21	209.6(101.3)
倍半氯化异丁基铝	$(i\text{-}C_4H_9)_3Al_2Cl_3$	[12090-38-9]	0.998(23)	−93	120～150(1.3)
倍半溴化乙基铝	$(C_2H_5)_3Al_2Br_3$	[12327-99-0]			113(0.53)
甲基二氯化铝	CH_3AlCl_2	[917-65-7]		73.6	159(101.3)
乙基二氯化铝	$C_2H_5AlCl_2$	[563-43-9]	1.227(35)	31	115(6.7)
异丁基二氯化铝	$i\text{-}C_4H_9AlCl_2$	[1888-87-5]	1.1247(25)	−30	112(1.3)
苯基二氯化铝	$C_6H_5AlCl_2$	[3530-39-0]		93～95	
二乙基乙氧基铝	$(C_2H_5)_2AlOC_2H_5$	[1586-92-1]	0.851(20)	2	108～109(1.3)
二乙基乙硫基铝	$(C_2H_5)_2AlSC_2H_5$	[17002-76-5]			84～85(6.7×10^{-3})
二乙基氰化铝	$(C_2H_5)_2AlCN$	[5804-85-3]			162(2.7×10^{-3})
二乙基二甲胺基铝	$(C_2H_5)_2AlN(CH_3)_2$	[13154-82-0]			67～69(1.6×10^{-2})

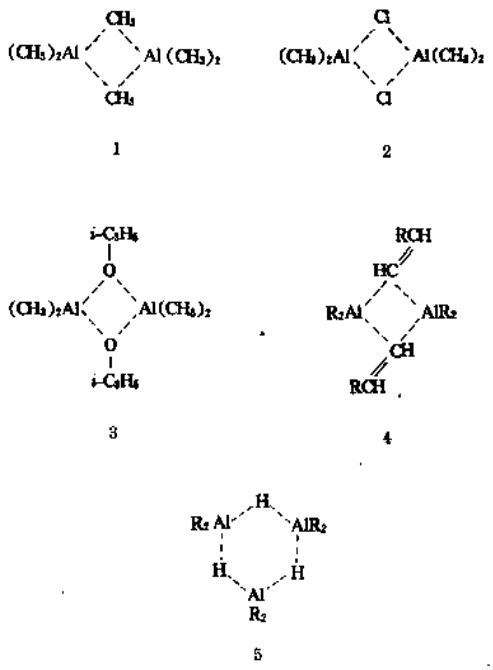


图1　一些烃基铝的结构

结构具有两个甲基桥键，它的两个碳原子在两个铝原子之间搭了两道桥，形成了两个桥式三中心键（Al…C…Al），称为二电子三中心键，通常用虚线连结三个成键原子来表示。二电子三中心键是烃基铝结构的基本特征之一。

三烷基铝在室温下多以二聚体的形式存在。三乙基铝二聚体具有三甲基铝二聚体相类似的结构，成桥碳原子是与铝原子相连的那个α-碳原子。在它们的分子中都含有烷基桥键（如Al…R…Al）。但是，由于空间位阻，各种烷基铝二聚体的稳定性不同。三烷基铝形成烷基桥键的能力取决于烷基的大小，它们依次减小的顺序是：$CH_3>C_2H_5>n\text{-}C_3H_7>i\text{-}C_4H_9$。也就是说，缔合体的稳定性，随着这些分子有机基团体积的增大而迅速下降。如三甲基铝在溶液和气相中都有二聚体存在，而三异丁基铝基本上以单分子状态存在。

就三甲基铝二聚体来说，分子环内Al—C键距为0.224nm，环外Al—C键距0.199nm，环内键角∠Al—C—Al为70°。此外应注意非桥基团与桥连基团可以互换。核磁共振谱表明，在低温−75℃下，$[(CH_3)_3Al]_2$含有两种不同氢的化学位移值，即相应于两种不同的甲基。但当温度升高时谱线融合为一，说明桥连基团和非桥连基团处于迅速交换状态。

二甲基氯化铝的二聚体（见结构2）是以氯原子作桥，它比烷基桥键的稳定性大。其他二烷基卤化铝也能形成二聚体。但二甲基氟化铝、二乙基氟化铝可以缔合成多聚体。经分子量测定、二乙基氟化铝为四聚体[4]。含有烷氧基、烷硫基和烷胺基的有机铝化合物能形成稳定的桥键，该桥键是由阴离子配位体形成的。例如二甲基异丙氧基铝分子中存在氧桥键（见结构3）。

以芳基、烯基和炔基形成的桥键，增加了二电子三中心键的稳定性。例如二烷基烯基铝（见结构4）形成稳定的二聚体，在温度低于100℃时，缔合体的烯基桥键不会离解。这是由于双键的π轨道与包含铝原子在内的三中心轨道发生了重叠，从而增加了烯基桥键的稳定性。二乙基氢化铝和二异丙基氢化铝是三聚体（见结构5），这是由于包含氢桥键在内的六员环减小了空间位阻。

烷基桥键比氢、卤素或其他杂原子所形成的桥键都要弱些。三烷基铝的二聚体与其单体处于平衡状态。例如，三甲基铝的二聚体和它的单体存在以下平衡：

$$(CH_3)_6Al_2 \rightleftharpoons 2(CH_3)_3Al \qquad \Delta H^\circ = 71\text{kJ/mol}$$

随着温度的升高，由二聚体离解为单体的百分含量增加。如90℃时三甲基铝有10%的单体$(CH_3)_3Al$存在。因为单体在化学反应中是活泼的物种，所以在计算反应速度时必须考虑随温度升高，二聚体离解速度也增加这一因素。有机铝化合物分子间的缔合还与溶剂有关。如果有强的路易斯碱性溶剂存在，则它们难以缔合成二聚体。在苯作溶剂时则能很好地缔合成二聚体或三聚体。

2.　化学性质

本章主要介绍有关Al—C键，Al—H键等对工业应用的有关性质和部分在有机合成中的应用。

2.1.　与烯和炔的加成反应

有机铝化合物中的Al—H键和Al—C键，不仅可以与C=C双键加成，也可以与C≡C三键加成。铝—氢键和铝—碳键都是极性键，电荷分离情况可表示为$\overset{\delta+}{Al}—\overset{\delta-}{H}$和$\overset{\delta+}{Al}—\overset{\delta-}{C}$，这有助于了解加成反应的方位。

二烷基氢化铝对碳—碳双键的加成反应表示如下：

$$R_2AlH + CH_2{=}CHR' \rightleftharpoons R_2AlCH_2CH_2R' \qquad (1)$$

这叫铝氢化反应，在双键两个碳原子上分别连接了铝原子和氢原子，Al—H中的Al主要和双键中含氢较多的碳原子连结，即主要与双键端点碳原子连结，而H则主要与双键中含氢较少的碳原子连结。因此，加成产物大多是Al和伯碳原子连结。这是制备三烷基铝的一个重要方法。

Al—H键对烯烃加成的速率，以乙烯［74-85-1］最大。随着烯烃双键碳原子上取代基的增加，其铝氢化速率减少的顺序是：$CH_2{=}CH_2 > RCH{=}CH_2 > R_2C{=}CH_2 > RCH{=}CHR$，式中R表示烷基。

三乙基铝和高级的直链三烷基铝很容易与乙烯或α-烯烃（也叫1-烯烃）加成：

$$R_3Al+CH_2{=}CHR' \longrightarrow R_2AlCH_2CHRR' \quad (2)$$

这叫铝碳化反应，在双键两个碳原子上分别连结了铝原子和碳原子。式(2)中R代表烷基，R′代表H或烷基；当R′是一个烷基时，铝原子主要是加到亚甲基碳原子上，亦即铝原子主要与双键的端点碳原子连接。

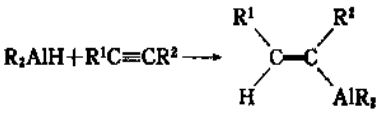
Al—C键对烯烃进行加成反应，双键的活性依次减小的顺序是 $CH_2{=}CH_2 > RCH{=}CH_2 > RCH{=}CHR > R_2C{=}CH_2$。如果用乙烯与三烷基铝作用，这个反应可以重复进行，即发生逐步加成反应：

$$R_3Al + 3nCH_2{=}CH_2 \longrightarrow [R(CH_2{-}CH_2)_n]_3Al \quad (3)$$

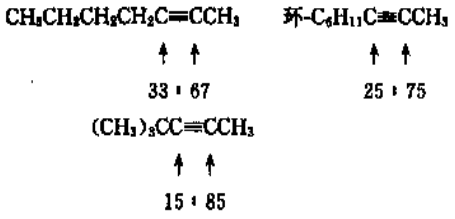
结果是碳链增长，这一反应又叫"生长反应"或"插入反应"(乙烯在烷基铝-碳键间逐一插入)。利用这一反应可以从低级有机铝制备高级有机铝。产物中长碳链烷基的碳原子数并不相同。它是直链伯碳三烷基铝的混合物。

具有支链的烷基铝对α-烯烃进行铝碳化反应，一般较为困难。

二烷基氢化铝也能与炔发生加成反应，生成烯基铝，Al和H一般在双键的同侧[5,6]。

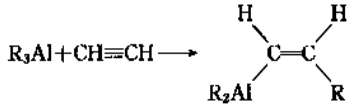


对有取代基的炔烃，能够得到区位选择性的产物，Al—H中的Al主要加在空间位阻最小的三键碳原子上，二异丁基氢化铝 $(i\text{-}C_4H_9)_2AlH$ 对1,2-二取代乙炔的加成反应，铝原子与三键两个碳原子连结比例如下[7]：



但二异丁基氢化铝对烷基苯基乙炔的加成，铝原子主要加到苯基的α-碳原子上[8]。

三烷基铝对炔的加成，其Al—C一般也是得到顺式加成产物。



利用烷基铝中的Al—H和Al—C对炔键的加成，可以很方便地制得二烷基烯基铝试剂。

2.2. 烷基化反应

烷基铝作为烷基化试剂是制备其他非过渡金属有机物的一种通用方法：

$$B_2O_3+2AlR_3 \longrightarrow 2R_3B+Al_2O_3$$

$$GaCl_3+3(C_2H_5)_3Al+3KCl \longrightarrow 3K[(C_2H_5)_2AlCl_2]+(C_2H_5)_3Ga$$

$$Pb(C_2H_5)_3Cl+(C_2H_5)_3Al \longrightarrow Pb(C_2H_5)_4+(C_2H_5)_2AlCl$$

$$3SnCl_4+4R_3Al+4NaCl \longrightarrow 3R_4Sn+4NaAlCl_4$$

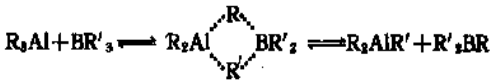
加入NaCl及KCl是为了将 $AlCl_3$ 及 $(C_2H_5)_2AlCl$ 分别转化为铝的配阴离子盐 $NaAlCl_4$ 及 $K[(C_2H_5)_2AlCl_2]$，以提高产率，也便于纯化。

三烷基铝或烷基铝倍半卤化物均可用作其他主族金属化合物的烷基化试剂，即烷基铝与金属化合物之间发生之交换反应：

$$\diagdown Al{-}R + X{-}M \rightleftharpoons \diagdown Al{-}X + R{-}M$$

这里X为卤素、烷氧基等，M表示金属。

与烃基铝结构有关的交换反应是有机铝的一个特点。两种不同的三烷基铝以及烷基铝与烷基硼之间在溶液中也可发生烷基的交换反应，显然，烷基的交换是通过烷基的桥联而实现的。



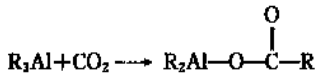
烷基铝和过渡金属化合物的烷基化反应也可发生，例如：

$$(CH_3)_2AlCl+2TiCl_4 \longrightarrow 2CH_3TiCl_3+AlCl_3$$

烷基铝和过渡金属化合物的反应不是一个简单的交换过程，这时往往发生还原反应，根据反应物配比及反应条件的不同，或者完全还原，得到很活泼的金属；或者被还原成配合物。后者包括齐格勒催化剂和其他配位催化剂，这些催化剂在齐聚反应、聚合反应及烯烃的其他反应中，起着非常重要的作用。

2.3. 与羰基化合物的反应

有机铝化合物可以和含羰基的一系列官能团发生加成及还原反应。例如二氧化碳和三烃基铝反应生成一种羧酸铝盐：



很显然，Al—C键中的Al和O结合，而C则与 CO_2 中的C结合。第一个Al—C键与 CO_2 反应可在100℃左右进行；第二个Al—C键与 CO_2 反应需在加压下加热至200～220℃才能进行；第三个Al—C键与 CO_2 很难反应。应用此法能够以高的收率同时合成羧酸及伯醇。工业

上可以联合式（3）合成高级脂肪醇和酸。如下式所示：

$$[CH_3(CH_2)_n]_3Al \xrightarrow[200\sim220℃加压]{CO_2}$$

$$CH_3(CH_2)_n—Al—[O—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—(CH_2)_nCH_3]_2 \xrightarrow{O_2}$$

$$CH_3(CH_2)_n—O—Al—[O—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—(CH_2)_nCH_3]_2 \xrightarrow{H_3O^+}$$

$$CH_3(CH_2)_nOH+2CH_3(CH_2)_nCOOH$$

过量三烷基铝对 CO_2 加成，水解后得三烷基甲醇。例如把 CO_2 气慢慢通入三乙基铝中，由一分子 CO_2 和三分子 $(C_2H_5)_3Al$ 可得一分子三乙基甲醇：

$$3(C_2H_5)_3Al+CO_2 \longrightarrow (C_2H_5)_3C—O—Al(C_2H_5)_2$$

$$\xrightarrow{H_3O^+}(C_2H_5)_3COH$$

在烷基铝作用下，可使酰卤、醛、酮、酸、酐、烯酮和酯中的羰基碳烷基化，经水解后生成醇[9]：

$$R_3Al+ —\overset{|}{C}=O \longrightarrow R—\underset{\underset{R}{|}}{\overset{|}{C}}OAlR_2 \xrightarrow{H_3O^+} R—\underset{\underset{R}{|}}{\overset{|}{C}}OH$$

在该反应中，所发生的是烷基转移反应，如果烷基转移到醛的羰基碳上，水解后得仲醇；转移到酮的羰基碳上，水解后得叔醇。这种烷基转移反应即是通常所说的烃基铝对羰基化合物的加成反应。用三烷基铝或三芳基铝的 Al—C 键对羰基碳进行烃基化反应，在实用上是有限的。因为在反应中通常只利用了三个烷基或芳基中的一个烃基。由于不够经济，很少有工业规模的应用。但该反应却是许多科学研究的课题。有些铝试剂，如某些二烷基烯基铝和羰基化合物发生1，4位加成反应，在合成中获得了很有成效的应用[10]。

2.4. 与质子给予体的反应

有机铝能与含有活泼氢的物质（HZ）反应，烃基与氢结合生成烃，可表示如下：

$$R_3Al+HZ \longrightarrow RH+R_2AlZ$$

HZ 为无机酸、水、醇、硫醇、酚、羧酸、氨、伯胺或仲胺等。

低级三烷基铝的水解反应非常剧烈，并放出大量的热。如将水加到有机铝中，则在空气中燃烧。因此，进行这类反应要特别小心。有机铝用醚稀释，可降低它与质子给予体物质进行反应的活性。有机铝的醇解比水解相对地要缓和一些，但也大量放热。水和其他含氧的质子给予体物质与烷基铝反应后，生成 Al—O 键。例如三乙基铝和乙醇反应生成二乙基乙氧基铝。

$$(C_2H_5)_3Al+C_2H_5OH \longrightarrow (C_2H_5)_2AlOC_2H_5+C_2H_6$$

氨、伯胺和仲胺与烷基铝反应，按烷基铝的组成不同，分别放出烷烃或氢。如下式所示：

$$R_3Al+HNR'_2 \longrightarrow RH+R_2AlNR'_2$$

$$R_2AlH+NH_3 \longrightarrow H_2+R_2AlNH_2$$

这些质子解反应能制备某些烷基铝的衍生物，也应用于有机铝的分析[11]。

2.5. 氧化反应

所有的烷基铝都能与氧或空气进行激烈反应。控制一定条件，可以高产率地得到烷氧基铝（或叫醇铝）。三烷基铝用氧或空气进行控制氧化，总的反应式如下：

$$2R_3Al+3O_2 \longrightarrow 2Al(OR)_3 \qquad (4)$$

实际上该反应是分阶段进行的。

$$R_3Al \xrightarrow{O_2} R_2AlOR \xrightarrow{O_2} RAl(OR)_2 \xrightarrow{O_2} Al(OR)_3$$

反应速度依次减慢，第一阶段反应剧烈，第二阶段则要求较高的反应条件。但总的反应热很大，浓的低级烷基铝一旦暴露在空气中，氧化反应就无法控制，积聚的反应热使温度升高以至超过物质的着火点，引起烷基铝的自燃。

烷氧基铝水解可得醇。因此，确定氧化反应的有效控制条件，不仅对于实验室，而且对于大规模工业生产直链伯醇都具有重要意义。

2.6. 消除反应

除三甲基铝外，所有烷基铝加热到一定温度，都可发生消除反应，生成 α-烯烃。

$$(RCH_2CH_2)_3Al \rightleftharpoons RCH=CH_2+(RCH_2CH_2)_2AlH \qquad (5)$$

从反应式看出，其逆向过程是二烷基氢化铝和烯烃加成，形成三烷基铝。消除的难易程度依下列次序减小：$R_2CHCH_3>RCH_2CH_2>CH_3CH_2$，即 β 位有支链的烷基易于消除。例如三异丁基铝加热到120～150℃，异丁烯就释放出来。在真空蒸馏余液中可以得到纯的二异丁基氢化铝：

$$[(CH_3)_3CHCH_2]_3Al \rightleftharpoons$$

$$[(CH_3)_2CHCH_2]_2AlH+(CH_3)_3CH=CH_2$$

热消除和加成反应还可发生于烷基铝和烯烃之间。用一个分子量较大的烯烃与一个低级三烷基铝共热，由于低级烷基铝热消除所形成的低级烯烃挥发，而 Al—H 键与高级烯烃加成，结果是高级烯烃取代出低级烷基，生成高级烷基铝，例如：

$$(C_3H_7)_3Al+3C_8H_{16} \rightleftharpoons (C_8H_{17})_3Al+3C_3H_6$$

2.7. 配合物的生成及其稳定性

有机铝具有路易斯酸性，可与醚、硫醚、胺、膦等路

易斯碱生成稳定的配合物。将这些路易斯碱加入到三烃基铝中，则有机铝的二聚体解聚，生成相应的路易斯酸碱配合物：$R_3Al \cdot OR'_2$、$R_3Al \cdot SR'_2$、$R_3Al \cdot NR'_3$ 以及 $R_3Al \cdot PR'_3$。由三乙基铝与乙醚生成的配合物 $(C_2H_5)_3Al \cdot O(C_2H_5)_2$ 相当稳定，即使用蒸馏的方法也不能将乙醚与 $(C_2H_5)_3Al$ 分开。三乙基铝与不同配位体生成配合物，其稳定性大小的次序是：$(CH_3)_3N > (CH_3)_3P > (CH_3)_2O > (CH_3)_2S$。$R_2AX$ 和 $RAlX_2$（X=Cl,Br,I）也都能与这些配位体生成配合物。

有机铝还可生成铝酸型配合物 $MAlR_nX_{4-n}$[12]。M 表示碱金属，R 为烃基，X 可以是无机阴离子或者是经过氧、硫、氮和其他原子而与铝原子间接连结的有机基团。

对于 $MAlR_nX_{n-1}$ 型配合物，碱金属阳离子越大，配合物越稳定：$Cs^+ > R_4^+ > K^+ > Na^+ > Li$。体积很大的季铵阳离子的配合物更要稳定。这与烃基铝中烃基 R 的影响正相反，即 R 越小，配合物越稳定。

除上述配合物外，还有二分子有机铝和一分子盐形成的配合物，如 $2Al(C_2H_5)_3 \cdot CsCl$、$2Al(C_2H_5)_3 \cdot LiH$ 和 $2AlR_3 \cdot NaCN$ 等。

有机铝配合物中，$Na^+[AlR_4]^-$、$Na^+[AlR_3F]^-$ 和 $K^+[Al_2R_6F]^-$ 是比较有实际意义的，因为它们能导电。把 $Na^+[Al_2(C_2H_5)_6F]^-$ 放在铝电解槽中，阳极的铝不断和乙基作用而消失，在阴极上即可获得纯铝。也可利用这个过程进行镀铝，这时把要电镀的金属制品作为阴极，可得到很光洁的镀铝制品。

3. 生产方法

在工业上制备有机铝化合物最经济最有用的路线是：由铝和卤代烷制备；由铝、氢和烯烃制备；以及由有机铝转化的方法制备。此外，为满足某些精细化学品的生产，也采用一些特殊的有机铝试剂制法。

由于有机铝对氧和水分有极大的反应活性，因此对生产技术的要求较严。例如生产要求采用高纯度原料，反应在无氧、无水条件下操作，其中包括在惰性气流和真空系统下的操作。所用溶剂必须仔细地清除水分及其他含有 OH、NH 和 C=O 等官能团的杂质。

3.1. 由铝和卤代烃制备

不易消除卤化氢的卤代烷烃和卤代芳烃，都可与金属铝反应，生成烃基卤化铝[13]。卤代烃中有实际意义的只有卤甲烷和卤乙烷，以这种方法制得的产品，是等摩尔量的一烷基卤化铝和二烷基卤化铝与其二聚体的平衡混合物，该过程表示如下：

$$3RX + 2Al \longrightarrow R_3Al_2X_3 \rightleftharpoons RAlX_2 + R_2AlX \qquad (6)$$

这种组成为 $R_3Al_2X_3$（或 $RAlX_2 \cdot R_2AlX$）的化合物称为烷基铝倍半卤化物（简称倍半物），其中每种组分中的铝原子都是通过卤桥键连结的。

铝必须制成刨花、颗粒或粉末状，氧和水分必须严格排除。开始反应要加入少量碘作活化剂，也可加入烷基氯化铝引发反应。

氯甲烷或氯乙烷与金属铝反应时，往往有少量乙烷或丁烷生成。显然，这是由于两分子氯代烷与铝发生去卤偶联（Wurtz 反应）的结果。另一方面，氯乙烷在高温时可发生消除氯化氢，产生乙烯的副反应。所产生的乙烯又可聚合生成聚合物。因此在生产中应仔细控制好反应温度，以减少副产物的生成。

工业上大量的甲基铝倍半氯化物和乙基铝倍半氯化物就是用这种方法生产的。它们可作为烷基化试剂以及催化剂的组分。但主要用途是制取单一的烷基氯化铝。由倍半物制取二烷基卤化铝时，可向倍半物中加入精制食盐，则一烷基二氯化铝与食盐生成一种稳定的铝酸盐型配合物，经蒸馏分离出所需的二烷基卤化铝。

$$R_3Al_2X_3 + NaX \longrightarrow R_2AlX + Na[RAlX_3] \qquad (7)$$

也可加入适量金属钠将倍半氯化物中的一烷基二氯化铝转化成二烷基氯化铝。

$$2RAlX_2 + 3Na \longrightarrow R_2AlX + Al + 3NaX$$

二烷基卤化铝如进一步用金属钠处理，则可转化为三烷基铝。

$$3R_2AlX + 3Na \longrightarrow 2R_3Al + Al + 3NaX$$

以氯乙烷和铝反应制备二乙基氯化铝为例，说明其一般生产过程。反应在封闭的钢制反应器中进行，该反应器装有回流冷凝管和真空蒸馏器。用氮气净化反应器，然后加入铝粉和少量活化剂碘，在加热下通入氯乙烷进行反应，生成倍半物。再用钠在己烷（或其他惰性的烃类溶剂）存在下作用，生成二乙基氯化铝，经蒸馏精制得成品。其工艺路线如图 2[14]：

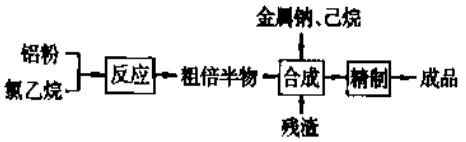


图 2 生产二乙基氯化铝的工艺路线示意

主要工艺参数是[14,15]，合成倍半物的温度 120～150℃，时间 3～5h；加入钠脱氯的温度 170～190℃，反应～1h；成品二乙基氯化铝的减压蒸馏温度 100～161℃（1.3～6.1kPa）。原料用量比（重量）是氯乙烷：铝粉：金属钠＝1：0.25：0.08。不用金属钠而用精制食盐脱除乙基二氯化铝的工艺路线及主要工艺参数见文献［16］。

3.2. 由铝镁合金和卤代烷制备

二甲基或二乙基氯化铝也可由相应的卤代烷与铝镁合金反应制得，产率也很高。

$$Al_2Mg+4RX \longrightarrow 2R_2AlX+MgX_2$$

氯乙烷与经球磨和二乙基氯化铝活化的铝镁合金进行反应，即得二乙基氯化铝，其工艺路线和主要工艺参数见文献［16］。

三乙基或其他三烷基铝可由相应卤代烷与含镁量高的铝镁合金制得。

$$Al_2Mg_3+6RX \longrightarrow 2R_3Al+3MgX_2$$

3.3. 由铝、氢和烯烃制备

齐格勒和他的同事们发现了由金属铝、氢和烯烃直接合成三烷基铝的方法[17]，称为新的直接合成法，简称直接法。除三甲基铝外，其他三烷基铝都可用该法制取。由于原料价廉，所合成的三烷基铝不仅作为烯烃聚合的催化剂，而且也是生产高级伯醇和高级 α-烯烃的重要中间体。因此该法工业价值最大，在发现不久就用来大规模地生产三乙基铝。其总的反应方程式如下：

$$Al+3/2H_2+3C_nH_{2n} \longrightarrow Al(C_nH_{2n+1})_3$$

实际上反应分二步进行，第一步是铝粉和氢气在加压下共热，同时加入三烷基铝，与烯烃反应，生成二烷基氢化铝：

$$Al+3/2H_2+2Al(C_nH_{2n+1})_3 \xrightarrow[28MPa]{100\sim110℃} 3(C_nH_{2n+1})_2AlH \quad (8)$$

第二步是生成的二烷基氢化铝与等摩尔的烯烃加成：

$$(C_nH_{2n+1})_2AlH+C_nH_{2n} \xrightarrow[3MPa]{60\sim65℃} (C_nH_{2n+1})_3Al \quad (9)$$

第一步反应式（8）中加入的三烷基铝是2摩尔，而第二步反应式（9）中生成的三烷基铝是3摩尔，每次循环增值了1摩尔三烷基铝。所以，起始用的三烷基铝相当于催化剂的作用。

三烷基铝可以通过二步法制备，也可以将这二个反应合做一步进行。在一步法制取三乙基铝的过程中，通入氢气和乙烯的速率比要细心控制。分步生产或一步连续生产三乙基铝参见专利文献［18，19］。

由直接法制得的三乙基铝产品中，往往含有少量二乙基氢化铝，以及由于乙烯的链生长反应而形成的正丁基或正己基铝化物。用分馏的方法能提高产品中三乙基铝的含量。

2-烷基-1-烯烃，例如异丁烯可用于一步法直接合成相应的三烷基铝。

$$Al+3/2H_2+3(CH_3)_2C{=}CH_2 \longrightarrow [(CH_3)_2CHCH_2]_3Al$$

其生产工艺路线是[14,16]，将铝粉和一定沸点范围的汽油配成浆，在三异丁基铝引发下，与氢和异丁烯进行反应。然后经沉降、离心和过滤等方法精制后得成品。

主要工艺参数是，合成温度110～120℃，压力5～6MPa，时间约7h。也可在160℃及3MPa的条件下合成，收率达75～80%。

一个典型的连续一步法生产三烷基铝示意如图3。

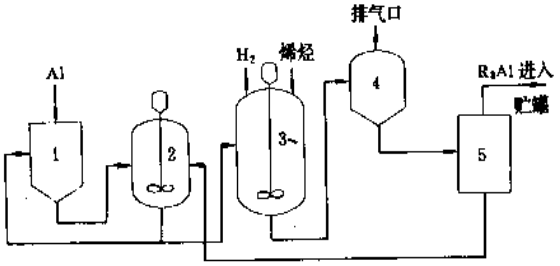


图3　连续一步法直接合成三烷基铝工艺流程
1—铝的活化罐；2—调浆罐；3—反应釜；
4—恒压箱；5—蒸馏塔

3.4. 由三氯化铝和烷基铝制备

烷基卤化铝或三烷基铝与三卤化铝在无水条件下很快发生反应，根据所选择反应物化学计量的不同，可制得一卤代或二卤代有机铝化合物。这些反应对制备二乙基氯化铝或乙基二氯化铝在工业上有一定的重要性。三烷基铝和三氯化铝的反应如下：

$$2R_3Al+AlCl_3 \longrightarrow 3R_2AlCl$$
$$R_3Al+2AlCl_3 \longrightarrow 3RAlCl_2$$

三烷基氯化铝、二烷基氯化铝和三氯化铝的反应为：

$$R_3Al_2Cl_3+AlCl_3 \longrightarrow 3RAlCl_2$$
$$R_2AlCl+AlCl_3 \longrightarrow 2RAlCl_2$$

对那些不能通过铝和卤代烷的反应来制取的烷基卤化铝来说，如二异丁基氯化铝和异丁基二氯化铝，这一方法就显得特别有用。

在工业上生产乙基二氯化铝的方法是[16]，将配比量的倍半乙基铝和无水三氯化铝加入到反应釜内，在搅拌下加热到125～150℃，反应1～2h。然后在氮气气氛下冷却，塔顶温度75～85℃，压力1.1～1.6kPa时蒸馏，即得成品。

3.5. 其他制备方法

通过对式（1）加成反应及式（5）消除反应的讨论可知，反应进行的趋势是具有 β-支链的三烷基铝易于消除 β-烷基-1-烯烃，生成较稳定的直链三烷基铝，如下式

所示：

$$(i\text{-}C_4H_9)_3Al + 3RCH{=}CH_2 \xrightarrow{100\sim110℃} (RCH_2CH_2)_3Al + 3i\text{-}C_4H_8 \quad (10)$$

从形式上来看，式（10）是直链烯烃 $RCH{=}CH_2$ 取代了支链结构的 $i\text{-}C_4H_9$。因为直链结构的烷基铝较稳定，故式（10）朝生成 $(RCH_2CH_2)_3Al$ 的方向进行。由于乙基铝比异丁基铝稳定性大，因此可用取代三异丁基铝的方法来制备三乙基铝。制得三乙基铝的产品中，会残留一些异丁基铝和由于乙烯的链生长反应而形成的较大烷基铝。

通过上述取代过程还可制备三丙基铝、三丁基铝，并通过蒸馏的方法来提纯。更高级的三烷基铝由于蒸气压低而使蒸馏提纯困难。为了得到质量好的取代产品，开始就要用纯的三异丁基铝或二异丁基氢化铝与稍过量的 α-烯烃进行反应，然后在真空低温下排除 α-烯烃。同样的方法在工业上可用以制备三己基铝和三辛基铝。

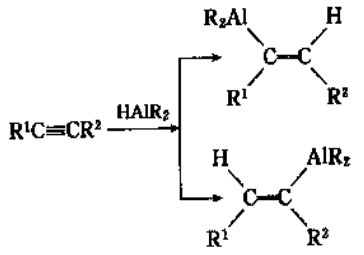
这个方法包括了两个反应：

$$(i\text{-}C_4H_9)_3Al \rightleftharpoons (i\text{-}C_4H_9)_2AlH + (CH_3)_2C{=}CH_2$$

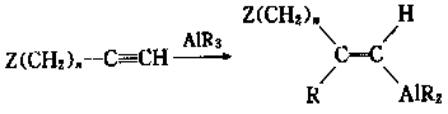
$$(i\text{-}C_4H_9)_2AlH + 3RCH{=}CH_2 \longrightarrow (RCH_2CH_2)_3Al$$

首先是在较高温度下稳定性差的 $(i\text{-}C_4H_9)_3Al$ 消除异丁烯，生成具有 Al—H 键的 $(i\text{-}C_4H_9)_2AlH$；后者再与烯烃 $RCH{=}CH_2$ 发生加成反应，重复此一过程，以至最终生成三烷基铝 $(RCH_2CH_2)_3Al$。

由二烷基氢化铝或三烷基铝与炔烃加成，可制得二烷基烯基铝[2]。



R^1、R^2 为 $-CH_3$，$-C_2H_5$，$-CH(CH_3)_2$ 等



Z 为 $-OH$，$-OSiMe_2-C(CH_3)_3$，$-SC_6H_5$

烷基铝的大多数质子解反应，是一个激烈的放热反应。如果控制好条件，这些反应可用来制备含有烃氧基[20,21]、氰基[22]、烷硫基[23]及二烷胺基[24]等的有机铝化合物。

$$R_3Al + HZ \longrightarrow R_2AlZ + RH$$

其中 $HZ = HOR'$，$HOOCR'$，HOC_6H_5，HCN，HSR'，HNR'_2 等。

有机铝化合物可以和卤化物或烷氧基铝之间进行交换反应，利用这类反应，可以制备一些新的有机铝化合物。如由二乙基氯化铝和氟化钠反应，制得二乙基氟化铝。这是一种典型的氟代有机铝。又如由三乙基铝和三乙氧基铝反应，制得二乙基乙氧基铝。它们的反应式分别如下：

$$(C_2H_5)_2AlCl + NaF \longrightarrow (C_2H_5)_2AlF + NaCl$$

$$2(C_2H_5)_3Al + Al(OC_2H_5)_3 \longrightarrow 3(C_2H_5)_2AlOC_2H_5$$

4. 产品规格

有机铝化合物，由于应用范围不同，对其质量标准的要求也不相同。例如用三烷基铝合成烯烃，主要质量指标是 R_3Al 的含量，因为微量杂质对该合成过程无明显影响。但是，用 R_3Al 或 R_2AlX 作为某些配位催化剂进行烯烃聚合，即使极少量的有机铝氢化物或烷氧基化合物都会影响催化剂的活性。

二乙基氯化铝作为一种组分，与 Ti（Ⅲ）配合作为聚丙烯的催化剂，如果混有乙基铝的氢化物，其中氢的含量超过乙基的 0.05%（摩尔）时，就会降低反应的立体选择性。若存在有机铝的乙氧基化合物，其中 O：Al 原子比低于 0.1 时，可能增加某些体系的催化活性；当高于 0.1 时，则催化活性一般是减小的。

有机铝化合物的产品规格举例如下[14,16]：

（1）三异丁基铝的产品规格

外观　无色透明液体，无悬浮铝

活性铝含量，%　≥85

R_2AlH 含量，%　≤15

（2）二乙基氯化铝的产品规格

Al，%　21.9～22.4

Cl，%　29.2～29.8

水解气组成，摩尔%

H_2　≤0.8

C_2H_6　≥97.0

$n\text{-}C_4H_9$　≤2.2

$i\text{-}C_4H_9$　<0.5

（3）乙基二氯化铝

外观　无色或微黄色结晶

熔点，℃　29～30

Cl/Al（原子比）　1.99～2.03

铝含量，%　20.3～21.5

氯含量，%　55.2～56.5

有机铝化合物中氯和铝的含量可用常规方法测定。活性铝如三烷基铝或二烷基氢化铝的含量，可以通过它们与氨或胺发生质子解反应（参见 2.4.）进行测定[25]。其他成分的测定，可用气相色谱、液相色谱、红外光谱或核磁共振谱等方法。对有机铝化合物的分析要特别细心，不

要暴露在空气中，因为微量的空气也能使有机铝发生氧化和水解。

5. 毒性、安全与环境保护

有机铝化合物有不同程度的毒性，有些产品毒性很大，如二乙基氯化铝、三异丁基铝等。因此在生产或使用过程中的防护工作特别重要[14]。

三异丁基铝对人体有强烈的腐蚀性。它灼烧皮肤，聚合用时需以溶剂稀释到安全浓度（一般为20g/L）方可使用。吸入蒸气可引起类似金属烟尘热的表现，并对上呼吸道和眼结膜有刺激作用。操作人员应穿戴劳动保护用具，设备装料量不得大于容积的70～75%。防止飞溅，避免爆炸。如溅及皮肤或眼中后需用大量水冲洗，严重者即送医院治疗。生产设备应密闭，严防泄漏。

在2.4和2.5中已经述及，一些有机铝对水及空气十分敏感，处理不当会发生冒烟、燃烧或爆炸。因此对产品的处理要特别注意。一般说来，对于实验室规模有机铝的合成或反应中所产生的少量残余物，首先在一种惰性气氛中用烃类溶剂稀释，使其对空气或水分失去活性，接着用质子解（2.4）的方法处理，如先用异丙醇处理，最后加水至反应不再发生为止。对于批量较多的残余物，可用焚化的方法使其破坏，或者在控制条件下进行水解，然后分别对水相和有机相进行分离处理。

烃的溶液可用硅藻土[26]或熟石灰[27]处理，例如用石灰和有机铝反应，形成一种含有固体无机铝衍生物的浆状物。经过滤后滤饼可用作填路或其他填充料。具体作那一种用途，应根据生产地点的实际情况确定。回收的烃类溶剂通常进行干燥后，再循环使用。

6. 贮存与运输

常用有机铝化合物易燃、易爆，不能与空气和水接触。其中低级烷基铝氧化反应尤为激烈，在空气中可与氧反应而自燃。因此，它们的包装及贮运都有一些特殊的要求和规定；对于不同的烃基铝，其贮存与运输的具体规定又不相同。以三异丁基铝为例，因其性质极为活泼，遇空气燃烧，遇水爆炸，要用耐压钢瓶贮存，设计压力约0.8MPa（8kgf/cm²），底部不准开口，使用插底管出料。接收钢瓶先要用氮气吹扫，清除氧气和水分，贮存于干燥、阴凉处。运输中轻拿轻放，避免震动。整个贮运过程都需与空气隔绝，使用和转移时，要用干燥的纯氮气保护[28]。对于二乙基氯化铝，可用钢瓶包装，高纯氮保护，或用惰性的烃类溶剂稀释到20%以下桶装并用氮封保护。有机铝通常都是用氮气来保护的，要求水分含量小于3.5mg/m³，氧含量小于0.001%（体积）。为降低有机铝对空气的活性，可用惰性溶剂如饱和脂肪烃或芳香烃对其进行稀释。烃类溶剂不能混有烯烃类杂质，脂肪烃类溶剂一般使用加氢汽油作稀释剂。某些有机铝就是以溶液的形式为消费单位应用。如二乙基氯化铝就是用已烷或汽油配成15～20%的溶液较为安全。

有机铝产品按易燃、易爆、有毒危险品规定运输。一些国家或地区制订了相应的危规编号。例如中国对三异丁基铝的危规编号是41005[28]，二乙基氯化铝和三乙基铝在国际组织危规编号分别为UN1101和UN1102。在国内运输和国际货运中，就要按照有关的危规编号规定的统一运输规则进行运输。

7. 经济概况

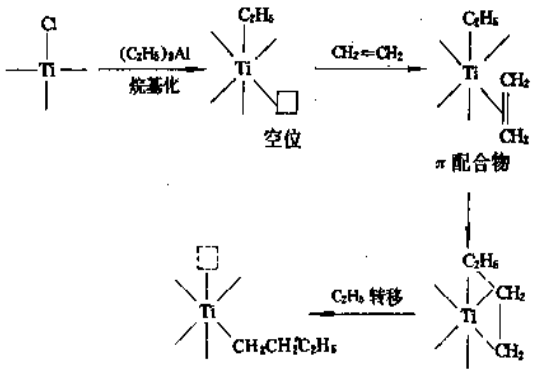
有机铝作为催化剂的一种成分，其添加量虽很少，但因高分子材料的巨大产量以及有关精细化学品需求量的日益增长，故相应有机铝的产量也很大。与石油化学制品及常用高分子产品相比，有机铝的开发研究竞争相当激烈。据有关资料估计，1990年前后全世界有机铝年产量约50kt[29]。有机铝的价格依其产量多少和原材料价格的不同而有很大变化。中国烷基铝价格1993年为每公斤70元人民币，同期国际上价格为6美元/kg。

8. 用　途

8.1. 催化中的应用

有机铝的最大用途是组成配位催化剂，用于烯烃和二烯烃的聚合以生产塑料和合成橡胶。有代表性的催化剂有 $TiCl_4$-$(C_2H_5)_2AlCl$、$TiCl_4$-$(C_2H_5)_3Al$、$TiCl_3$-$(C_2H_5)_2AlCl$、VCl_3-$(C_2H_5)_3Al$ 和 $CoCl_2$-$(C_2H_5)_2AlCl$ 等。它们分别用于高密度聚乙烯、聚丙烯、乙丙橡胶和丁二烯橡胶的生产中。烷基铝配位催化剂应用于定向聚合反应，不仅提供了新流程，也提供了新产品，如线型聚乙烯和等规立构的聚丙烯。这些产品在美国1980年的产值达87亿美元。其他配位催化剂可由乙烯制得α-烯烃的齐聚物。例如烷基铝在胶体镍的作用下由乙烯二聚得丁烯，低聚可制得已烯、辛烯等。

上述配位催化剂由两组分构成。一种是过渡金属氯化物，最常用的是钛的氯化物；另一种就是有机铝化合物。两者之间形成了配合物，应用于配位聚合反应，故称配位催化剂。在这类聚合反应中，有机铝起了很重要的作用。例如 $TiCl_4$-$(C_2H_5)_3Al$ 催化剂在乙烯的聚合反应中，三乙基铝起了两个作用。一是它与 $TiCl_4$ 配位产生 $TiCl_3$；另一个是乙基取代了 $TiCl_3$ 表面上一个氯离子的位置。这样六配位体的Ti原子上有一个"空位"，于是乙烯分子进入空位，与Ti形成π配合物，进行顺式加成。这样反复进行下去，使乙烯聚合，分子链不断增长，可以得到分子量特别高的聚合物。用含^{14}C的烷基铝作催化剂时，产出的聚合物中也含^{14}C。这就是说，有机铝既作为配位催化剂的组分，也有的烷基进入了烯烃的聚合体中。配位聚合的模式示意如下：



8.2. 有机合成中的应用

高级 α-烯烃和高级伯醇的制备是有机铝的另一大的用途。三烷基铝和乙烯按式 (3) 进行加成反应，使碳链增长。在反应中可控制烯的通入量及其他反应条件，来调节碳链长短。然后用相应的烯烃（如乙烯）再取代出高级烯烃；或者根据式 (5)，经消除反应得到高级烯烃。

高级 α-烯烃广泛用于环氧树脂、增塑剂、表面活性剂、高级脂肪胺及许多助剂的合成；也可用作溶剂、润滑油添加剂及某些有机合成的原料。高级 α-烯烃的需求量很大，90 年前后全世界年需要量大约为 800kt，预计到本世纪末可达 1700kt[29]。

把制得的高级三烷基铝按式 (4) 进行氧化反应，再加水分解，得到高级伯醇，产率很高。工业上直接用三乙基铝为原料，先通入乙烯，一直到烷基的碳链达到所需之值为止。然后通入定量的干燥空气逐步氧化，最后水解即得到 C_4～C_{20}的醇类。此法所用的原料主要为乙烯、氢、铝粉等，所合成的醇是高级直链伯醇。如果控制一定反应条件，使烷基碳链的平均链长在 14 个碳原子左右，用于制备 C_{14}醇。C_{14}醇是制备生物可降解的洗涤剂的原料。如果控制碳链为 C_6～C_{10}的伯醇，可用于合成增塑剂；如果碳链为 C_{10}～C_{18}的伯醇，则可用作生产表面活性剂的原料。用这类直链伯醇合成的洗涤剂、增塑剂比用其他仲醇或支链的醇要好。

在金属有机化合物中，有机铝不仅价廉，而且其反应活性又高，所以常用有机铝来制取其他金属有机化合物。例如烷基锡就是用三烷基铝与氯化锡反应而制得的。若要得到有机锡的氯化物，也是以三烷基铝为原料，只要加入过量的氯化锡，就可制得有机锡的一氯化物和二氯化物。由于烷基铝已工业生产，价格比格氏 (Grignard) 试剂、有机锂试剂便宜，因此近年来应用日益广泛，特别是在工业上用烷基铝来制造有机锡、四乙基铅、烷基硼等。

在有机化合物的合成反应中，有机铝作为立体选择性高的反应试剂来应用。此外，有机铝还可用作维生素、激素等药物合成的温和还原剂。

近年来，作为金属薄膜的形成方法，就是应用金属有机的化学蒸汽沉积法 (MOCVD) 来实现的。用氢气携带有机铝化合物，在加热基板上进行热分解，便形成金属铝薄膜。MOCVD 法的特点是，膜的生成易于控制，适于晶体生长和层膜的形成。另外，也易于形成大面积的均匀膜。用这种方法的有机铝有 $(CH_3)_3Al$、$(C_2H_5)_3Al$、$(C_4H_9)_3Al$、$(CH_3)_2AlH$ 以及 $(C_2H_5)_3Al \cdot N(CH_3)_3$ 等。

参考文献

[1] 黄耀曾，有机化学，**5**(1)，2(1985)。
[2] 李朝军，李纪生，有机化学，**10**(1)，8(1990)。
[3] Smith, J. D., in Buckingham, J., Macintyre, J. (ed), "Dictionary of Organometallic Compounds", vol. 1, pp. 23～120, Chapman and Hall Ltd., New York, 1984.
[4] 陈寿山、张正之、王序昆等，《金属有机化合物合成手册》，69 页，化学工业出版社，北京，1986 年。
[5] Wilke, G., Muller, H., *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **629**, 222(1960).
[6] Zweifel, G., Miller, R. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 6678 (1970).
[7] Zweifel, G., Clark, G. M., Polston, N. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 3395(1971).
[8] Eisch, J. J., Foxton, M. W., *J. Org. Chem.*, **36**, 3520 (1971).
[9] Reinheckel, R., Haage, K., Jahnke, D., *Organomet. Chem. Rev.*, **A4**, 47～136(1969).
[10] Bernady, K. F., Floyd. M. B., Poletto, J. F., *J. Org. Chem.*, **44**, 1439(1979).
[11] Ziegler. K., Gellert, H. G., *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **629**, 20(1960).
[12] Ziegler, K., Köster, R., Lehmkuhl, H. et al., *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **629**, 33～49(1960).
[13] Несмеянов, А. Н., Соколик, Р. А., "Методы элементоорганической химии, бор, алюминий, галлий, индий, таллий", стр. 293～360, Издательство, 《Наука》, Москва, 1964.
[14] 化学工业部科学技术情报所编，《化工产品手册有机化工原料》，下册，588～592 页，化学工业出版社，北京，1985 年。
[15] CA582180, 582181, 585587 (1959), King, R. W., Movsvic, D. J. (Shell Development Co.).
[16] 合成材料助剂手册编写组编，《合成材料助剂手册》，44～47 页，化学工业出版社，北京，1985 年。
[17] Ziegler, K., Gellert, H. G. et al., *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **629**, 1～19(1960).
[18] US 3016396(1962), Irie, T., Kagiya, T., Asada, A. (Sumitomo Chemical Co.); US 3960912 (1976), Müller, K. H., Hubert, H. J. (Schering AG); *Chem. Abstr.*, **83**, 131747k(1975).
[19] ZA 635722 (1963), Lobo, P. A., Coldiron, D. C. (Continental Oil Co.); *Chem. Abstr.*, **63**, 13314h(1965).
[20] Crompton, T. R., *Anal. Chem.*, **39**, 1464(1967).

[21] 张凯、吕俊民，大连工学院学报，**25**(4)，117(1986)。

[22] Nagata, W., Yoshioka, M., *Org. Synth.*, **52**, 90～95 (1972).

[23] Hirabayashi, T., Imaeda, H. et al., *J. Organomet. Chem.* **19**, 299～308(1969).

[24] 朱道亚、吕俊民，应用化学，7(3)，66～68(1990)。

[25] Ziegler, K., Gellert, H. G., *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **629**, 20～32(1960).

[26] US 3876600(1975), Cupples, B. L., Lynch, T. J. (Gulf Research & Development Co.); *CA*, **83**, 44043j(1975).

[27] US 4018867(1977), Lee, T. E (Ethyl Corp.); *CA*, **87**, 28632c(1977).

[28] 中国化工商品大全编委会，《中国化工商品大全》，上册，268页，中国物资出版社，1988年。

[29] 尹守义，世界有色金属，(16)，5(1992)。

基本参考文献

1. Ziegler, K., in Zeiss, H. (ed.), "Organometallic Chemistry", pp. 194～269, Reinhold Publ. Co., New York, 1960.

2. Zweifel, G., in Barton D., Ollis, W. D(ed.), "Comprehensive Organic Chemistry", vol. 3, pp. 1013～1040, Pergamon Press, New York, 1979.

3. Несмеянов, А. Н. и Соколик, Р. А. "Методы элементоорганической химии. бор, алюминий, Галлий, индий, таллий", стр. 283～385, Издательство《Наука》, Москва, 1964.

4. Толстиков, Г. А. и Юрьев, В. П. "Алюминийорганический синтез", Издательство《Наука》, Москва., 1979.

5. Smith, J. D., in Buckingban, J., Macintyre, J. (eds), "Dictionary of Organometallic Compounds", vol. 1, pp. 9～120, Chapman and Hall Ltd., New York, 1984.

6. 王积涛、宋礼成编著，《金属有机化学》，高等教育出版社，北京，1989年。

7. 梁述尧编著，《元素有机化合物》，科学出版社，北京，1989年。

氯 lü Chlorine

吕彦杰 化学工业部中国化工信息中心（1.，5.，6.，9.）
袁书玉 清华大学化学系（2.，3.）
随松瑞 上海天原化工厂［4.1.（除4.1.5.）］
吴正德 上海氯碱化工股份有限公司（4.1.5.，4.2.～4.4.，7.，8.）

1. 概述 …… 984
1.1. 氯在国民经济中的地位 …… 984
1.2. 发展简史 …… 984
1.3. 氯碱工业的特点 …… 985
2. 物理性质 …… 985
3. 化学性质 …… 987
3.1. 与无机物的反应 …… 987
3.1.1. 与非金属单质作用 …… 987
3.1.2. 与金属单质作用 …… 988
3.1.3. 与化合物作用 …… 988
3.2. 与有机物的反应 …… 988
4. 生产方法 …… 989
4.1. 氯化钠（或氯化钾）水溶液电解 …… 989
4.1.1. 盐水制备 …… 989
4.1.2. 水银法电解 …… 991
4.1.3. 隔膜法电解 …… 994
4.1.4. 离子膜法电解 …… 997
4.1.5. 氯氢处理 …… 1001
4.1.6. 新的进展 …… 1004
4.2. 金属氯化物熔融电解副产氯 …… 1005
4.3. 由氯化氢（盐酸）制氯 …… 1005
4.3.1. 电解法 …… 1005
4.3.2. 氧化法 …… 1006
4.4. 氯的液化 …… 1006
5. 产品规格与分析方法 …… 1007
5.1. 产品规格 …… 1007
5.2. 分析方法 …… 1008
5.2.1. 氯气 …… 1008
5.2.2. 液氯 …… 1008
5.2.3. 氯的检测 …… 1008
5.2.4. 游离氯的定量分析 …… 1008
6. 经济概况 …… 1008
6.1. 生产能力及产量 …… 1008
6.2. 消费构成 …… 1009
6.3. 投资费用与操作费用 …… 1009
7. 安全与贮运 …… 1009
7.1. 氯气生产中的事故和安全措施 …… 1009
7.1.1. 电器设备的安全问题 …… 1010
7.1.2. 氢气和氯气的防爆问题 …… 1010
7.1.3. 防止三氯化氮的生成 …… 1010
7.2. 液氯的贮存与包装 …… 1011
7.3. 贮运安全注意事项 …… 1011
8. 工业卫生与环境保护 …… 1011
8.1. 氯气外逸对工作环境和大气质量的影响 …… 1011
8.2. 氯气事故吸收塔的设置 …… 1011
8.3. 工作场所的防护措施 …… 1012
8.4. 含氯有机物对生态环境的影响 …… 1012
8.5. 其他污染物的危害和防治 …… 1013
9. 用途 …… 1013
参考文献 …… 1014

1. 概　述

1.1. 氯在国民经济中的地位

氯是重要的基本化工原料，广泛应用于化学、冶金、造纸、纺织、医药、石油等工业，以及饮水消毒，污水处理等方面。就医药卫生方面而言，虽然消费的氯量有限，但是氯造福于人类的功绩却十分显著。例如，妇产科医生很久以前就使用氯化石灰水消毒，防止了产褥热症的发生。20世纪初以来使用氯气进行饮用水消毒，扑灭了流行的伤寒和霍乱病，保障了亿万人的身体健康。

据统计[1]，90年代初期化学工业营业额的半数以上与氯有关；化学工业人员中有四分之一左右从事与氯有关的活动；用于化学工业和医药工业的氯量约占其总产量的75%。1993年美国产量最大的50种化工产品中[2]，氯的产量仅次于硫酸、氮、氧、乙烯、生石灰，合成氨和氢氧化钠居第8位。自从60年代以来，一个国家的氯产量常被看作是化学工业发展水平的标志。

随着人类的环境意识逐步提高，发现氯和一些有机氯产品的散发对于自然环境和人类健康造成一定的影响和危害，因而制订日益严格的环境法规，同时采取一些相应的对策。如用氯漂白纸浆时生成致癌的二噁英(dioxin)，迫使造纸工业逐步改变漂白方法，改用其他漂白剂取代氯。作为致冷剂、气雾剂、发泡剂和溶剂的氟氯烃散发到大气平流层以后，耗损臭氧而形成臭氧层空洞，导致联合国环境规划署(UNEP)先后组织召开了多次国际会议，形成了有重大影响的关于保护臭氧层的《蒙特利尔议定书》(Montreal protocol)及其修正案，要求世界各国逐步削减并最终停止生产和使用氟氯烃[3]。90年代初，一些西欧国家法律开始限制使用聚氯乙烯(PVC)作为食品和非食品包装材料。美国环保局还曾提出倡议：为了防止生成有害的有机氯化物，建议不再用氯进行饮水消毒。凡此种种，在一定程度上影响了氯的使用范围和用量。

但是美国卫生界至今仍认为氯是最经济最有效的饮用水消毒剂[4]，各地自来水厂依然继续使用。以氯为主要原料的PVC，因为价格便宜、性能卓越，在建筑方面是木材和铝材的理想代用品，前景依然看好[5]。

总之，氯在造纸工业、溶剂、致冷剂和农用化学品等方面的需用量会逐年有所减少，但氯及含氯产品（如PVC）或用氯生产的产品（如环氧丙烷、二氧化钛）与国计民生密切相关，在较长的时间内仍有强大的生命力。

1.2. 发展简史[6,7]

1774年瑞典化学家Carl Wilhehm Scheele首次用二氧化锰与盐酸反应生成氯气，同时发现这种气体对于花朵和绿叶有漂白作用。1810年英国Humphry Davy识别它为一种元素，并命名为氯。1789年英国Charles Tennant用石灰乳吸收氯制成漂白液，在工业革命时期取代原用的日晒漂白法（crofting）漂白纺织物，促进了英国纺织工业的发展，同时这种漂白液还在卫生防疫方面起了重大作用。1799年Tennant又在消石灰中通氯生产漂白粉，当时作为贮存和输送氯的一种手段。

早期商品氯的生产沿用Scheele发明的方法：

$$MnO_2+4HCl \xrightarrow{100\sim110℃} MnCl_2+Cl_2+2H_2O$$

1866年经过改进，用空气直接催化氧化氯化氢制氯，称为Deacon法：

$$4HCl+O_2\ (空气) \xrightarrow[CuCl_2]{450\sim460℃} 2Cl_2+2H_2O$$

当时氯化氢的来源是路布兰(LeBlanc)法制纯碱前工序（用食盐和硫酸制取硫酸钠）的副产物，用它来转化制取氯气不仅提供了有用的产品，而且消除了排放HCl所引起的水和空气污染问题。

随着更为经济的索尔维(Solvay)法取代古老的路布兰法，副产HCl的来源减少。加以19世纪后期Knietsch发现干燥氯气不腐蚀钢铁，1888年德国BASF公司首先用硫酸干燥氯气，再经压缩、冷却生产了液氯，并在普通钢压力容器内贮存运输，解决了氯的腐蚀和储运问题，氯的应用范围迅速扩大。这种矛盾迫切需要不依靠副产HCl的新的制氯方法。

1800年Cruckshank首次以电化学方法分解盐水产生氯。1851年英国Watt获得第一个电解法生产氯和碱的专利。直到1867年德国Siemens研制了直流发电机，以及1892年美国E. G. Acheson和H. Y. Castner开发了作为阳极使用的石墨材料，才为电解法制氯碱的工业化奠定了基础。1885年发明了第一个实用性隔膜电解槽，并于1890年用于德国Griesheim的工厂。1892年Castner制造了第一个商业使用的水银电解槽。20世纪前10年的初期和中期先后发现了氯的许多其他用途，对于氯碱工业的发展起到了推动作用。

1957年荷兰H. Beer取得了带有贵金属氧化物涂层的钛阳极专利。1969年美国PPG工业公司第一次使用这种名为DSA（Dimensionally Stable Anode，形稳阳极）的金属阳极的氯碱厂投产。形稳性金属阳极的出现与应用，不仅降低了氯碱工业的能耗，彻底解决了石墨阳极的蚀损，并且为离子膜电解槽的研制创造了非常重要的先决条件。

氯的早期需求集中在纤维漂白和饮水消毒，消费量有限。直到20世纪50年代石油化学工业兴起，提供了丰富的有机原料（乙烯、丙烯、苯等），涌现出一大批以氯为原料的塑料、溶剂、致冷剂、染料中间体和农用化学品，进一步推动了电解制氯工业的发展。

60年代以来，制氯工业的结构材料有了很大的改善。如塑料、钛材以及各种专用配方的橡胶用来直接制造

设备或作为钢铁设备的内衬材料，能有效地抵抗湿氯和含氯盐水的高度腐蚀性，满足了现代化电解槽制做的需要。

转变交流电为直流电的设备也有了重大的进展。电动机-发电机组、汞弧整流器以及机械整流器已经被高效的半导体硅整流器所取代，整流效率一般可达97%，而50年代的汞弧整流器仅为90%左右。

压缩输送氯气的设备早期使用硫酸密封的液环式压缩机（即纳氏泵）和无润滑往复式压缩机，最大的纳氏泵压缩30～50t氯/d，出口压力为0.3～0.4MPa。生产装置大型化以后采用离心式压缩机，其单台能力可供600t/d氯的工厂使用，出口压力为1MPa。

氯碱工业中最大的进展是电解槽性能的改善和大型化。60年代后期出现了容量为450kA的水银电解槽，70年代初又研制成功装有金属阳极和改性隔膜的150kA大容量隔膜电解槽。不但单台电解槽的产氯能力大为增加，单位产品的投资费用和电耗也急剧下降。

60年代末70年代初，北欧发现鸟类汞中毒现象，日本出现了食用含汞鱼类导致的水俣病。水银流失污染环境、威胁人类健康的事实引起全世界的震惊与关注。1973年日本政府规定水银法氯碱厂实施含汞废水闭路循环不得外排后，又提出限期废弃水银法进行制法转换的强迫性指令。适值美国杜邦公司1962年开发了全氟磺酸型离子交换膜（简称离子膜）以后，1970～1972年又推出织物补强的离子膜并改善了OH^-离子的迁移，加以形稳性金属阳极也已应用，因而使离子膜电解技术实用化成为可能。1975年日本旭化成公司建成投产世界第一套离子膜法氯碱生产装置（规模为40kt/a），开创了电解制氯方法的新纪元[8]。80年代开始，离子膜电解槽的槽体结构和离子膜本身的性能已经日臻完善，这种比水银法或隔膜法具有保护生态环境优越性并显著节省能源的工艺已经成为最经济有利的制氯方法。90年代以来，世界各国新建以及改建的氯碱生产装置几乎全部采用离子膜法。

从氯碱工业发展历史看，电解工艺技术的选择，常因地区情况不同而异。在北美，由于原料采用水溶采矿法所得的盐卤水，以及具备丰富的石棉资源，形成隔膜法占有优势。而在欧洲，固体盐和水银资源充足，导致水银法领先。日本依靠进口固体盐为原料，在开发离子膜法以前，也主要采用水银法。

其他生产氯的方法包括电解熔融的金属（主要是碱金属或碱土金属）氯化物，在这种工艺中氯是生产该金属元素的副产品，其数量仅占氯总产量的1～2%。此外，也有以电解或氧化方法从副产盐酸或氯化氢制取氯的工业化装置，所得的氯均供本厂自用。

中国氯碱工业始建于20世纪20年代末，当时仅有一些小容量水平隔膜电解槽。1949年氯产量不足10kt，氯产品只有盐酸、液氯、漂白粉等少数品种。50年代初期，对电解技术和配套设备进行了一系列的改进，提高了生产能力，并建成了第一套水银电解装置。其后，又研制了立式吸附石棉隔膜电解槽。1974年第一批金属阳极电解槽投产。80年代中期以后引进多套离子膜电解装置。到90年代初，中国氯与烧碱的生产能力和产量已跃居世界第三位，近年则升至第二位。

1.3. 氯碱工业的特点[9]

世界上氯的生产绝大部分采用电解方法。氯与烧碱是电解食盐水溶液时按照固定比率（1∶1.13）生成的联产品，所以用这种方法生产这两种产品的行业被称为氯碱工业。市场上对于氯和烧碱的需求往往不符合这个固定比率，因此氯碱工业总是面临一种产品过剩、另一种产品短缺的“氯碱不平衡”问题。从不平衡中寻求平衡，也是氯碱工业发展的一种动力。

氯不能长期大量储存，也不宜远距离运输。氯及氯产品的需求变化，不仅直接影响氯的生产，也影响烧碱的生产。

氯碱工业是高能耗型工业。能源供应情况和价格的起伏常左右氯碱工业的成本和效益。

氯碱工业又是资金密集型工业。电解过程生成的氯和烧碱需要进一步加工，才能制成可供销售的商品。因而在建设之初，必须考虑设置相应的后加工工序，如碱液的蒸发浓缩、蒸煮脱水、结片、造粒等；氯的干燥、压缩、液化，或再转制其他有机和无机氯产品。一般说来，氯碱厂的全部投资费用约为其电解装置费用的4～5倍以上。

2. 物理性质

氯［7782-50-5］是卤素之一，原子序数为17，原子量35.453。氯在常温常压下为黄绿色气体，在水溶液内的颜色与气态相同，在液态时色加深。

气态氯有刺鼻臭味，吸入少量会刺激呼吸系统，能引起肺炎。氯的某些物理性质见表1。

表1 氯的主要物理性质[10]

项目	数值
熔点，℃	−100.99
沸点（在101.3kPa），℃	−34.05
临界温度，K	417
临界压力，MPa（atm）	7.71（76.1）
临界体积，cm^3/mol	124
临界密度，g/cm^3	0.5718
熔化热，kJ/mol	6.406
汽化热，kJ/mol	20.41
电阻率（20℃），Ω·m	>10
电子亲合势，kJ/mol	348.8（±0.4）
电负性	2.8

续表

项　　目	数　值
共价半径，pm	
单键	99
双键	89
Cl^-结晶半径（配位数6），pm	1.81
粘度（气态，20℃），mPa·s	0.0132
偶极矩（气态，20℃）	0
相对介电常数（液态，14℃）	1.91

氯气的电离能[11]（MJ/mol）为：

一级光谱　1.251（$Cl \rightarrow Cl^+ + e$）
二级光谱　2.297（$Cl^+ \rightarrow Cl^{2+} + e$）
三级光谱　3.822（$Cl^{2+} \rightarrow Cl^{3+} + e$）
四级光谱　5.158（$Cl^{3+} \rightarrow Cl^{4+} + e$）
五级光谱　6.54（$Cl^{4+} \rightarrow Cl^{5+} + e$）
六级光谱　9.362（$Cl^{5+} \rightarrow Cl^{6+} + e$）

氯在气态时溶于水、盐酸和盐水溶液中。氯气在水中的溶解度如表2所示，其中I表示当气体压力与水蒸气压力之和为101.3kPa时，溶解于1ml水中的气体体积；Q表示在同样条件下，溶解于100g水中的气体质量。

表2　氯气在水中的溶解度[12]

温度，℃	I，ml/ml水	Q，g/100g水
10	3.148	0.9972
11	3.047	0.9654
12	2.950	0.9346
13	2.856	0.9050
14	2.767	0.8768
15	2.680	0.8495
16	2.597	0.8232
17	2.517	0.7979
18	2.440	0.7738
19	2.368	0.7510
20	2.299	0.7293
21	2.238	0.7100
22	2.180	0.6918
23	2.123	0.6739
24	2.070	0.6572
25	2.019	0.6413
26	1.970	0.6259
27	1.923	0.6112
28	1.880	0.5975
29	1.839	0.5847
30	1.799	0.5723
35	1.602	0.5104
40	1.438	0.4590
45	1.322	0.4228
50	1.225	0.3925
60	1.023	0.3295
70	0.862	0.2793
80	0.683	0.2227
90	0.39	0.127
100	0.00	0.000

当温度在10℃以下时，氯水中能析出少量黄绿色水合物结晶，组成为$Cl_2 \cdot 6H_2O$。Cl_2-H_2O系统在28.7℃时有一个四相点。

氯在盐水中溶解度随盐浓度和温度的升高而减少，在盐酸中溶解度则随酸浓度的升高而增大。

此外，硫的氯化物及一些金属氯化物、氧氯化物和许多含氯的有机化合物也都是氯的良好溶剂，如氧氯化钒、铬酰氯、四氯化钛、四氯化锡、磷酰氯、四氯化碳、四氯乙烷、氯苯等。其中硫的氯化物常用作氯的工业溶剂。氯在一些常见溶剂中的溶解度见表3[13]。

表3　氯在某些溶剂中的溶解度

溶　剂	温　度，℃	溶解度，%（重量）
硫酰氯	0	12.0
二氯化硫	0	58.5
磷酰氯	0	19.0
四氯化硅	0	15.6
四氯化钛	0	11.5
二甲基甲酰胺	0	123g/100ml
苯	10	24.7
氯仿	10	20.0
醋酸（99.84%）	15	11.6g/100ml
四氯化碳	20	17%（摩尔）
六氯丁二烯	20	22%（摩尔）

氯气的密度是温度的函数，当压力恒定时，随着温度升高氯气密度递减，如表4所示。

表4　在101.3kPa压力下氯气的密度[14]

温度，℃	0	50	100	150
密度，kg/m³	3.213	2.700	2.330	2.051

氯气在不同温度下的定压摩尔热容C_p[J/(mol·K)]如下[15]：

400K	600K	800K	1000K
35.30	36.55	37.11	37.44

氯气单质及其化合物在标准状态下的生成焓（$\Delta H_f^\ominus$）、自由能（$\Delta G_f^\ominus$）、熵（$S^\ominus$）、定压摩尔热容C_p°

如下[16]：

物质	状态	$\Delta H_f^\ominus$ kJ/mol	$\Delta G_f^\ominus$ kJ/mol	$S^\ominus$ J/(mol·k)	$C_p^\ominus$ J/(mol·K)
Cl^-(标准态)	水溶液	−167.2	−131.3	56.4	−136.4
Cl_2	气态	0	0	233.08	33.95

氯气在不同温度时的热导率[17]为：

温度，℃	−40	−20	0	20	40	60
热导率，mW/(m·K)	6.4	7.2	7.9	8.5	9.3	10.0

液态氯的压缩系数 β_t 按下式得出。

$$\beta_t=\frac{1}{V_1}\left(\frac{V_1-V_2}{P_2-P_1}\right)$$

式中　V_1——液体在温度 t（℃），压力 P_1（atm）时体积；

V_2——液体在相同温度下，压力 P_2（atm）时体积。

液氯的压缩系数是所有元素中最大的，其20℃时数据见表5。

表5　20℃时液氯的压缩系数[18]

压力范围，MPa（atm）	压缩系数 $\beta_t\times10^9$
1～10（9.9～98.7）	118
10～20（98.7～197.4）	110
20～30（197.4～296）	102
30～40（296～395）	90.7
40～50（395～494）	84.5

液氯的蒸气压方程式[19]为：

$$\lg P=6.93790-\frac{861.34}{t+246.33}$$

式中　P——氯的蒸气压，mmHg，1 mmHg = 133.322Pa；

t——摄氏温度，℃。

氯的同位素共有11个，其中有两个稳定的天然同位素^{35}Cl和^{37}Cl，其余为放射性同位素。放射性同位素中半衰期最长的是^{36}Cl，为3.01×10^5a；最短的是^{32}Cl，为0.306s。表6列出氯的部分同位素。

表6　氯的部分同位素[20]

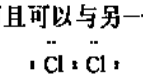
质量数	半衰期	天然丰度，%	截面，b
35		75.77	44
36	3.01×10^5a		
37		24.23	0.4
38	37.24min		
39	55.6min		

3. 化学性质[21,22]

氯原子的外层电子结构为$3s^2\,3p^5$，与周期表上右邻的惰性气体原子比较，仅缺少一个电子，故有取得电子形成阴离子的强趋势。

$$Cl_2+2e\longrightarrow2Cl^-$$

所以氯为强氧化剂，它可以氧化所有的金属，所形成的产物称为氯化物。氯原子达到惰性气体原子结构的方式，不仅可以取得电子，而且可以与另一相同原子共享电子。



氯原子不能失去电子而成阳离子，但当与电负性比它的电负性高的元素化合时，其共享的电子必偏向电负性较高的原子，故在这类化合物内氯原子显示出正价，它的特性氧化态是+1，+3，+5，+7。

3.1. 与无机物的反应

3.1.1. 与非金属单质作用

（1）与氢的反应　氯与氢在暗处无反应，但在日光下或250℃以上时发生爆炸性反应生成氯化氢。这两种纯气体混合物的爆炸极限在约8%（体积）的H_2和约14%（体积）的Cl_2之间。此极限受温度、压力和浓度的影响。掺入N_2或CO_2之类的惰性气体也能改变这些爆炸极限（图1）。

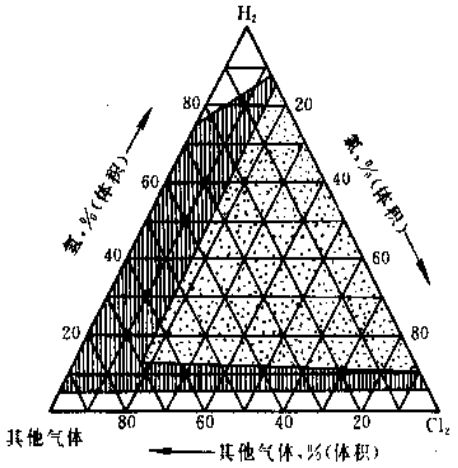


图1　Cl_2-H_2-其他气体混合物的爆炸极限[23]
竖线表示存在氯液化残余气体(O_2,N_2,CO_2)时的爆炸区；
斑点表示存在惰性气体(N_2,CO_2)时的爆炸区

（2）与硫、磷的反应　氯与硫作用生成S_2Cl_2。

$$2S+Cl_2\longrightarrow S_2Cl_2$$

它是一种液态物质，可作为橡胶的硫化剂。当硫与过量氯气作用时，可生成四氯化硫。

$$S+2Cl_2 \longrightarrow SCl_4$$

氯与过量磷作用，生成三氯化磷。

$$2P+3Cl_2 \longrightarrow 2PCl_3$$

PCl_3 为液体，常用于制备三氯氧化磷 $POCl_3$。$POCl_3$ 是无色、发烟液体，它用作羟基化合物的氯化剂和制备磷酸酯的原料。

过量氯与磷作用则生成五氯化磷。

$$2P+5Cl_2 \longrightarrow 2PCl_5$$

PCl_5 为固体，在有机化学反应中用作氯化剂，以氯取代—OH 基，尤其在制备酰基氯化合物时应用较多。

(3) 与氧的反应　氯不直接与氧化合，它的氧化物可用间接方法得到。已知氯的氧化物共有 6 种。Cl_2O_3 在低于 0℃时便爆炸，其他氯的氧化物亦不稳定。见氯的含氧酸及其盐。

(4) 与其他卤素的作用　不同卤素原子可共享电子而形成互化物 XX'_n，n 为奇数，当 $n>1$ 时，X′总是较轻的卤素。氯可与其他卤素单质直接作用，形成卤素互化物。这类反应为放热反应，剧烈程度决定于两种卤素的电负性差异值。

氯与氟、溴、碘均可形成双原子化合物（ClF，BrCl 和 ICl）。其它类型互化物还有 ICl_3，ClF_3，ClF_5。见氯化合物 1. 无机氯化合物，碘化合物。

3.1.2. 与金属单质作用

氯可与各种金属作用，反应剧烈程度不同，如铂系元素在常温下不与氯反应，铑在炽热高温时，与氯化合为 $RhCl_3$，铂在 250℃以上始与氯化合为 $PtCl_2$。铌、钽与氯要在 200℃时作用。钛在 300℃以上与氯作用。但所有碱金属可在氯气中燃烧，生成相应的氯化物。

金属氯化物的特性是熔点、沸点高，在熔融状态时导电，在极性溶剂内溶解，所形成的溶液有导电性。但这些性质因金属电负性高低，离子大小和电荷多少而有差异。仅碱金属和碱土金属以及某些镧系和锕系元素的氯化物是离子型的盐。其他金属氯化物在无水状态时，主要为共价化合物。

Ag^{+1}，Hg_2^{+2}，Cu^{+1}，Tl^{+1}，Pb^{+2}，Au^{+1}，Pt^{+2}，SbO^{+1}，BiO^{+1}的氯化物为难溶性的。除碱金属和碱土金属外，其余金属氯化物可与氯离子化合生成氯配合物。如：$[AgCl_2]^-$，$[SnCl_6]^{2-}$等。

3.1.3. 与化合物作用

(1) 水　氯只在日光下与水反应，缓慢地放出氧气。

$$Cl_2+H_2O \rightleftharpoons 2H^++2Cl^-+\frac{1}{2}O_2$$

氯与水的另一种重要反应是氯的水解作用，也是氯单质氧化与还原的歧化作用。

$$Cl_2+H_2O \rightleftharpoons H^++Cl^-+HClO$$

在 25℃氯的饱和溶液中平衡浓度（mol/L）为：

总浓度	$[Cl_2]_{aq}$	$[H^+]=[Cl^-]=[HOCl]$
0.091	0.061	0.030

(2) 一氧化碳　氯与 CO 作用生成光气。

$$CO+Cl_2 \longrightarrow COCl_2$$

上述反应以活性炭作催化剂。光气的两个氯原子有高度活性，易与含活泼氢原子的有机化合物反应，用于制备异氰酸酯（制造聚氨酯的重要原料）和碳酸酯（制造聚碳酸酯的原料）。

(3) 二硫化碳　氯与 CS_2 作用生成四氯化碳。

$$CS_2+2Cl_2 \longrightarrow CCl_4+2S$$

在水溶液内，过量的氯可使硫氧化为硫酸。CCl_4 是重要的化工产品，有多种制法，但相当数量 CCl_4 用上述反应制取。

(4) 二氧化钛　在还原剂存在下，氯与 TiO_2 反应生成四氯化钛。

$$2C+TiO_2+2Cl_2 \longrightarrow TiCl_4+2CO$$

$TiCl_4$ 除作为制造金属钛和钛白粉的原料外，还用作聚合作用的催化剂和烟幕剂等。

(5) 苛性碱　氯与 NaOH 溶液或 $Ca(OH)_2$ 乳液反应生成次氯酸盐漂白液。

$$Cl_2+2NaOH \longrightarrow NaOCl+NaCl+H_2O$$

这种混合溶液还可用作消毒剂。采用不同工艺生产的固体次氯酸钙用途相同，但便于运输，按其有效成分的高低，商品名称分别叫做漂粉精和漂白粉。

(6) 氨和氯化铵　用氯处理稀氨溶液得氯胺 NH_2Cl。

$$2NH_3+Cl_2 \longrightarrow NH_2Cl+NH_4Cl$$

过量的氯和浓氯化铵溶液作用得三氯化氮。

$$NH_4Cl+3Cl_2 \longrightarrow NCl_3+4HCl$$

NCl_3 不稳定，加热到沸点以上爆炸，遇水分解。

$$NCl_3+3H_2O \longrightarrow NH_3+3HOCl$$

(7) 二氧化硫　氯与二氧化硫反应生成硫酰氯。

$$Cl_2+SO_2 \longrightarrow SO_2Cl_2$$

常温下硫酰氯是一种液体，用于烃的氯磺化。

3.2. 与有机物的反应

(1) 烷烃　烷烃和氯在日光下或在催化剂的作用下，发生猛烈的反应。如甲烷在日光下和氯反应时，发生爆炸，生成碳和氯化氢。

在比较缓和的条件下，调节氯和烷烃的比例，除甲烷可生成一、二、三氯甲烷和四氯化碳外，一般都可在一元取代阶段停止，是工业上制备氯代烷的重要方法。烷烃上的氢被氯取代的难易为：叔碳原子的氢最容易取代，伯碳原子上的氢最难取代。长链的烷烃氯化时，当分子中的氢被氯取代到一定程度后，碳链发生裂解反应。

(2) 烯烃　烯烃遇氯发生加成反应，即烯烃双键打

开，两个氯原子加在相邻的碳原子上。如：

$$CH_2=CH_2+Cl_2 \longrightarrow ClCH_2-CH_2Cl$$

产物二氯乙烷是大宗制造氯乙烯的原料。

4. 生产方法

4.1. 氯化钠（或氯化钾）水溶液电解

氯化钠（或氯化钾）水溶液经过电解生成氯气、氢气和氢氧化钠（或氢氧化钾）。电解方法有水银法、隔膜法和离子膜法三种，其中以离子膜法的能耗最低、对环境污染最少，且操作简便。三种方法的流程示意图如图2、图3和图4所示。

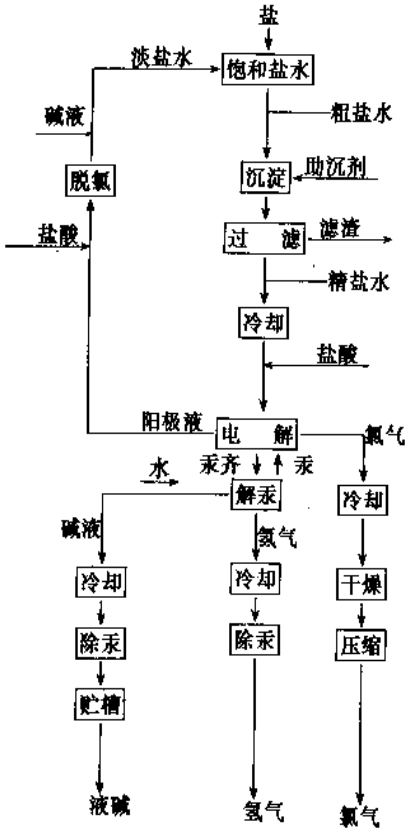


图2　水银法电解流程示意图

4.1.1. 盐水制备

氯化钠饱和溶液是生产氯气和烧碱的原料。一般采用的商品原盐都有一些杂质，如钙、镁、铁、硫酸根和重金属离子等，这些杂质对电解过程不利。在隔膜法电解过程中，盐水中的钙、镁等离子将与阴极电解产物氢氧化钠反应生成氢氧化物沉淀堵塞隔膜，降低其渗透率，以致电流效率下降，影响电解槽的正常运行。水银法电解入槽盐水中的钙、镁、铁和痕量的钼、钒、镍、铬、钨、钴、锶等离子被还原为金属后生成各种汞齐与钠汞齐混在一起

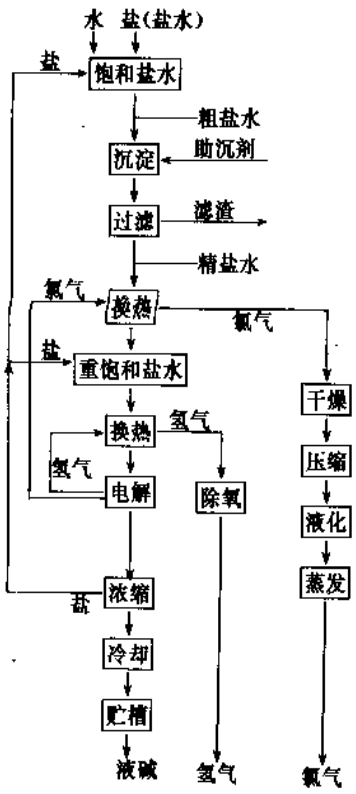


图3　隔膜法电解流程示意图

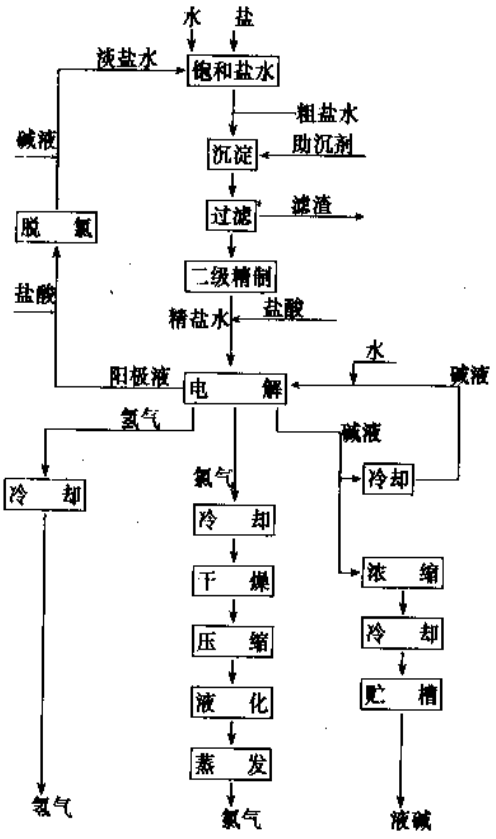


图4　离子膜法电解流程示意图

形成汞膏，聚集在电解室的底板上，影响汞的正常流动，同时还会使氢的过电压降低，导致氯中含氢过高而发生事故。离子膜法使用的盐水要求更为严格，因为不溶性金属氢氧化物在膜上沉积，使其性能迅速恶化影响生产。因此电解法制氯气和烧碱的工艺，必须使用经过精制的纯净盐水。

每生产0.88t氯气和1t烧碱，耗100%盐的理论值为1.462t，实际消耗为1.52～1.60t。

(1) 原盐概况　中国氯碱工业原料以海盐为主，主要产地有河北、天津、山东、辽宁、江苏、海南等地，NaCl含量为93～95%，Ca^{2+}和Mg^{2+}两者均在0.1～0.2%，SO_4^{2-} 0.2～0.7%；湖盐的质量最佳，主要产地在内蒙、青海和新疆，NaCl达96～99%，Ca^{2+}和Mg^{2+}亦低于海盐；井矿盐产地有历史悠久的四川自贡和五通桥，NaCl含量96～97.5%，70年代已经开始大量开采的还有湖北应城，此后陆续发现地下资源多处，逐渐形成大规模开采能力。

水银法和离子膜法都使用固体盐。固体盐来源有岩盐、海盐或地下卤水经精制和蒸发结晶的盐。在隔膜法电解液的蒸发过程中也以固体盐形式回收一部分尚未被电解的氯化钠。在美国和欧洲最常用的是岩盐。海盐的重要产地是中国、印度、墨西哥、埃及、巴基斯坦。海盐的质量不如岩盐，岩盐和海盐中的主要杂质含量见表7[24]。

表7　岩盐和海盐中的主要杂质，%（重量）

杂　质	岩　盐	海　盐
不溶物	≤2	0.1～0.3
水分	≤3	2.0～6.0
钙	0.2～0.3	0.1～0.3
镁	0.03～0.1	0.08～0.3
硫酸根	≤0.8	0.3～1.2
钾	≤0.04	0.02～0.12

海盐可以用含镁9g/L以下的卤水喷淋洗涤以提高质量，原盐损失量约为10～12%。澳大利亚海盐洗涤前和经过两次洗涤、一次脱水后的质量对比如表8[25]。

表8　澳大利亚海盐洗涤前后质量，%

成　分	洗涤前	洗涤脱水后
H_2O	3.78	1.71
不溶物	0.04	0.01
$CaSO_4$	0.75	0.14
$MgSO_4$	0.16	0.01
$MgCl_2$	0.39	0.08
NaCl	95.44	98.23

(2) 盐水精制的基本原理　盐水中的钙、镁等杂质可用化学方法处理，即加入精制剂使其转化为溶解度很小的沉淀而分离除去。

a. 除钙　通常钙是以硫酸钙或氯化钙的形式存在于粗盐水中，可以加入Na_2CO_3溶液，生成$CaCO_3$沉淀，其化学反应如下：

$$CaSO_4+Na_2CO_3 \longrightarrow CaCO_3\downarrow+Na_2SO_4$$

$$CaCl_2+Na_2CO_3 \longrightarrow CaCO_3\downarrow+2NaCl$$

使用理论量的碳酸钠需要搅拌数小时，才能使反应达到平衡（25℃时，$CaCO_3$的溶解度积为0.87×10^{-8}）。如超过理论用量0.8g/L时，不到1h就能使钙离子浓度达到1ppm以下。适当加热盐水既能加速反应，又能促进碳酸钙结晶生成，有利于沉降。

b. 除镁和铁　镁和铁通常以氯化物形式存在于盐水中，它们能和氢氧化钠溶液反应生成不溶性的氢氧化物，其化学反应为

$$MgCl_2+2NaOH \longrightarrow Mg(OH)_2\downarrow+2NaCl$$

$$FeCl_3+3NaOH \longrightarrow Fe(OH)_3\downarrow+3NaCl$$

氢氧化钠过量一般控制在0.06～0.12g/L，过量在0.1g/L，25℃时，镁离子在盐水中的溶解量为1ppm。盐水中的铁离子和三价铬离子也同氢氧化钠反应生成氢氧化物，与镁离子同时除去。工业生产的粗盐水先同Na_2CO_3反应，然后再加NaOH，则生成絮状的$Mg(OH)_2$，就能包住细微分散的$CaCO_3$晶体，加快沉降速度。

c. 除硫酸根　盐水中硫酸根较多时会影响NaCl在水中的溶解而达不到最低要求310g/L的浓度，有时甚至低于300g/L。通常除去硫酸根的化学方法有钡盐法和钙盐法。

钡盐法是用$BaCl_2$或$BaCO_3$同硫酸根反应生成$BaSO_4$而沉淀。如用$BaCO_3$，因其溶解度很小，只能在已溶部分参与反应而消耗掉以后，才能不断溶解而继续与硫酸根反应。

由于盐水中残余的钡离子会同电解产物氢氧化钠反应生成$Ba(OH)_2$，堵塞隔膜或离子膜，因此盐水中硫酸根的浓度只要控制在5g/L以下即可，不必完全除净，以免钡离子过量。

钙盐法是用30～35%$CaCl_2$溶液同硫酸根反应生成$CaSO_4\cdot2H_2O$。但一小部分溶解在盐水中的$CaSO_4$还需用Na_2CO_3处理。

此外还有利用$Na_2SO_4\cdot10H_2O$在低温下溶解度小，易于结晶的冷冻法。

d. 除铵(或胺)　为了保证安全生产，必须防止易爆物NCl_3的产生，所以要求精制盐水中无机铵≤1 mg/L，总氮≤4 mg/L。碱性盐水在pH>9时，加入次氯酸钠水溶液，盐水中的铵盐或胺类可转变为易挥发的单氯胺NH_2Cl，再用压缩空气吹除。控制盐水中的有效氯在5～

10ppm 就能使盐水中的 NH_3<1ppm。

(3) 生产流程 以隔膜法为例，原料盐送进溶盐桶，经常保持桶内的盐层高度在 2.5m 以上。电解液蒸发工序的回收盐水(见烧碱)和盐水精制工序盐泥的洗水在配制槽配成淡盐水，其温度在 40～50℃，用泵送经桶底逆流而上均匀流过盐层，盐水在盐层停留时间保持在 30min 以上，将盐溶解制成饱和的粗盐水从桶的上部溢出。在精制反应器内粗盐水中的 Ca^{2+}，Mg^{2+}，SO_4^{2-}等杂质同 Na_2CO_3，NaOH(回收盐水中含有)和 $BaCl_2$ 反应，生成 $Mg(OH)_2$，$CaCO_3$ 和 $BaSO_4$ 等沉淀。将带有悬浮沉淀物的粗盐水送进 Dorr 澄清桶，根据实践经验，澄清的盐水上升速度控制在 0.3～1m/h，同时加入少量高分子凝聚剂如聚丙烯酸钠或苛化淀粉作为助沉剂，使 $Mg(OH)_2$和 $CaCO_3$ 等生成直径较大的絮凝物加速沉淀。从澄清桶上部溢出的澄清盐水进入重力式过滤器，器内底部铺有厚度为 600mm 左右、直径 10～20mm 的卵石，其上面再铺以厚度为 1000mm、直径 3～5mm 的石英砂，盐水经过滤后的固体悬浮物可达 5ppm 以下。清盐水经预热到 80℃左右，通过重饱和槽中的精制盐层而获得含 NaCl320g/L 以上的盐水，再用盐酸中和到 pH7～8 即可供隔膜电解槽使用。

从澄清桶底部放出的盐泥中含有 $Mg(OH)_2$，$CaCO_3$，$BaSO_4$ 等固体物，一般多用三层洗泥桶处理。桶中每层均有泥耙缓慢搅拌，清水同盐泥逆流接触，桶上部流出的淡盐水中含有从盐泥中回收的 NaCl，桶下部排出的泥浆再经压滤，回收滤液，排去滤渣。

水银法工艺用的盐水生产流程与上述隔膜法不同之处在于从汞电解槽流出的一般含 NaCl270 g/L 的淡盐水中溶有一定量的游离氯，为减轻对设备的腐蚀和利于精制操作，首先要脱去游离氯(见 4.1.2.)，而后用固体盐重饱和到 320g/L 的浓度，再经精制后供汞电解槽使用。

离子膜法对盐水质量的要求很高，它是离子膜电解槽能否正常运转的关键因素。其钙、镁离子含量必须在 20ppb 以下，要求其他重金属离子亦低，因此必须经过两级精制才能达到要求。盐水一级精制与隔膜法的盐水生产流程相同，二级精制流程将在后文介绍离子膜法时阐述。

(4) 盐卤的应用[26～28] 中国地下岩盐储量丰富，据有关资料介绍总储量约 600Gt，分布于 15 个省、自治区，对盐化工的发展非常有利。此类资源目前多以注水提卤方式开采，然后供应制盐和化学工厂。到 90 年代初，已有十几家氯碱工厂掺用卤水原料，一般掺用量为 30～75%。卤水比固体盐便宜很多，使用卤水能增加经济效益。但在未采用管道输送时，则因运量增大运费较高，只要运距合理，氯与碱的成本仍可降低。

使用卤水时，在盐水精制工艺上要注意以下几点：

(a) 有的卤水中硫酸根含量比较高，必须加大处理强度；

(b) 卤水中往往钙含量高而镁含量低，除了多耗用碳酸钠以外，如能同含镁量高的固体盐混用，可有利于盐水澄清；

(c) 卤水向盐水系统中带进大量水分，往往使盐水制备时水量得不到平衡而限制了其掺用量，因此从工艺上要求尽量减少洗涤盐泥用水，或者将洗盐泥用水去溶解蒸发工序的析出盐；

(d) 卤水中铵含量高时，必须相应处理。总之，要想获得较大的经济效益，必须相应改变盐水制备工艺流程才能达到目的。

4.1.2. 水银法电解

水银法电解生产氯气和烧碱的方法，最早是美国人 Hamilton. Y. Castner 和奥地利人 Karl Kellner 共同取得专利，以 Castner-Kellner 为名的电解槽进入工业生产。在 1945 年以前，一般汞电解槽容量为 12～14kA，到 1960 年已发展到 100～200kA。自 70 年代钛金属阳极问世，在技术上有了飞跃，电流密度从 $2kA/m^2$ 增加到 $12kA/m^2$，电解槽容量发展到 450kA，汞耗从 1kg/t 烧碱(或 0.88t 氯)以上降低到 1g/t 以下。可是在日本发生有机汞引起的水俣病例以后，该国政府强制氯碱企业在 1986 年 6 月全部完成了向非汞电解槽的转换。现在其他各国汞电解槽还在继续使用，但今后也将逐渐淘汰。

水银法电解的工艺由盐水重饱和、沉淀和过滤工序；电解工序；淡盐水脱氯工序；解汞工序；氯气冷却、干燥和压缩输送工序；氢气冷却除汞工序和液碱冷却除汞工序等 7 个工序组成。其流程示意图如图 2 所示。

(1) 原理

a. 电解反应 水银法电解以汞为阴极。在电解过程中，盐水中两种阳离子 Na^+和 H^+都有可能趋向阴极，按照下列反应各自放电析出：

$$NaCl+xHg \longrightarrow Na(Hg)_x+\frac{1}{2}Cl_2 \quad (1)$$

$$\frac{1}{2}H_2O(l) \longrightarrow \frac{1}{2}H_2(g)+\frac{1}{4}O_2(g) \quad (2)$$

按照热力学观点，在 60℃常压操作条件下，反应式 (1) 的自由能变化 $\Delta G=+294.5536kJ$，相当于可逆平衡电位 $-3.05V$。在同样条件下，反应式 (2) 的自由能变化 $\Delta G=+118.6162kJ$，相当于 $-1.23V$。如按自由能的变化来分析，将倾向于发生式 (2) 反应，而不会发生式 (1) 反应。这里显然与事实完全相反。其原因在于以汞或低浓度钠汞齐为阴极时氢有较高的过电位，当 Na^+达到阴极还原反应电位析出时，氢气还不能析出。所以汞电解槽内的主要反应是：

阳极 $Cl^- \longrightarrow \frac{1}{2}Cl_2+e$

阴极 $Na^++xHg+e \longrightarrow Na(Hg)_x$

总反应 $Na^++Cl^-+xHg \longrightarrow Na(Hg)_x+\frac{1}{2}Cl_2$

此外，电解时还可能发生一些副反应，产生氯酸钠、氯化钠、氢气和氧气等。在较好操作条件下，电流效率一般也要损失2～4%。

b. 解汞反应　在电解室生成的钠汞齐中的钠含量一般在0.2%（重量）左右，当钠汞齐进入解汞器后，实际上是以钠汞齐为阳极，石墨为阴极，进行如下电化反应：

阳极　$Na(Hg)_x \longrightarrow Na^+ + xHg + e$

阴极　$H_2O + e \longrightarrow \frac{1}{2}H_2 + OH^-$

总反应　$Na(Hg)_x + H_2O \longrightarrow NaOH + \frac{1}{2}H_2 + xHg$

c. 电解槽的槽电压　电解工艺最重要的指标是能耗，而耗电多少直接同槽电压成正比。槽电压由下列诸项组成：

(a) 理论分解电压　饱和NaCl溶液的$E^\circ = 3.226V$（KCl的$E^\circ = 3.234V$），在NaCl浓度为290g/L，汞齐含钠量为0.15%，70℃的操作条件下，$E = 3.095V$[29]。

(b) 阳极和阴极过电位　氯在阳极的过电位同电流密度和阳极的材质、阳极表面状态有关，石墨阳极在高电流密度时更为突出。金属阳极取代石墨有很大的优越性，当电流密度为10kA/m²时，氯在石墨阳极上的过电位是1.5V，而金属阳极只有0.2V[30]。钠在阴极的过电位为0.06V，数值很小。

(c) 溶液电压降　电解槽中溶液的电压降除与阴极和阳极之间的距离有关外，还与溶液的电导率有关。氯化钠溶液的电导率与其浓度和温度的关系见图5（氯化钾溶液在70℃时电导率比氯化钠溶液要大30%）。盐水中的氯气气泡增加两极之间的电阻，盐水迅速流动带走气泡则可减轻这种效应。

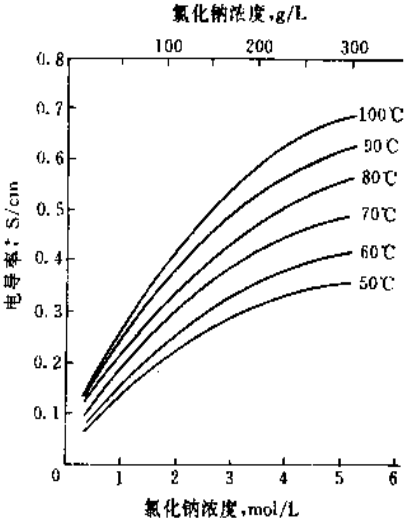


图5　氯化钠溶液的电导率

(d) 金属导体和接触电压降　这部分电压降的大小取决于铜、铝导体的电流密度，电解槽的结构设计是否合理，接触部位是否紧密良好。

由上述各项汇合构成的电解槽电压同电流密度呈直线关系，一般可按下式计算：

$$U = A + Ki$$

式中　U——槽电压，V；

A和K——常数；

i——电流密度，kA/m²。

现代汞电解槽$A = 3.15V$（近似理论分解电压），$K = 0.085 \sim 0.11$。

d. 能耗　每吨电解产品的直流电耗计算式：

$$W = 10^6 \cdot U/(a \cdot f)$$

式中　W——直流电耗，kW·h；

U——槽电压，V；

a——电流效率，%；

f——电化当量，kg/（kA·h）。

氯的电化当量为1.3228kg/（kA·h）。当U是4.2V，a是97%时，则氯耗电3273kW·h/t。

(2) 电解槽结构　电解槽的结构分为电解室、解汞器、汞泵三部分。

a. 电解室　在汞电解槽中，汞作为阴极在倾斜的槽底流动，其厚度一般控制在3mm以下，要求必须铺满全部槽底，因此对槽底要求加工精密。槽底纵向倾斜度1∶65至1∶120之间。槽底下面接有多块导电铜板，电流经汞和槽底的导电铜板导入下一台电解槽的阳极。电解槽的槽盖常与阳极、阳极的吊架和阳极的调节装置装在一起组成电解槽的重要部分。盐水和汞从槽头箱进入并使汞均匀分布到槽底。电解生成的钠汞齐和淡盐水从槽尾箱流出。

b. 解汞器　解汞器有卧式和立式两种，大容量电解槽均采用立式解汞塔。该塔与电解室槽尾箱相连，塔的上部是钠汞齐分布器，其下部为一装满φ10×10mm石墨粒填料的钢制有孔框篮。塔下部有汞和夹带碱液的分离装置，分离后的汞进到汞泵。解汞水从塔下部送入，碱液从塔的上部引出，氢气从塔顶排出到冷却器。

c. 汞泵　从解汞器出来的汞一般均采用液下离心泵将汞送往电解室。泵的密闭性要求特别严格，应选用罐式全密封型。

工业生产中常将多台电解槽串联使用。每台电解槽均设有短路除槽开关，大多数安装在槽底下部，以备单台电解槽出现故障时使用。汞电解槽和解汞器示意图如图6。

各家公司不同型号汞电解槽的特性如表9。

电解槽的大小应根据生产氯气量的多少来决定，可以应用电子计算机以电费价格和投资金额来进行电解槽尺寸、数量、电流密度的最佳化选择。

(3) 运行中应注意事项　影响汞电解槽运行情况优劣的因素很多，现将操作条件及其影响因素列举如下。

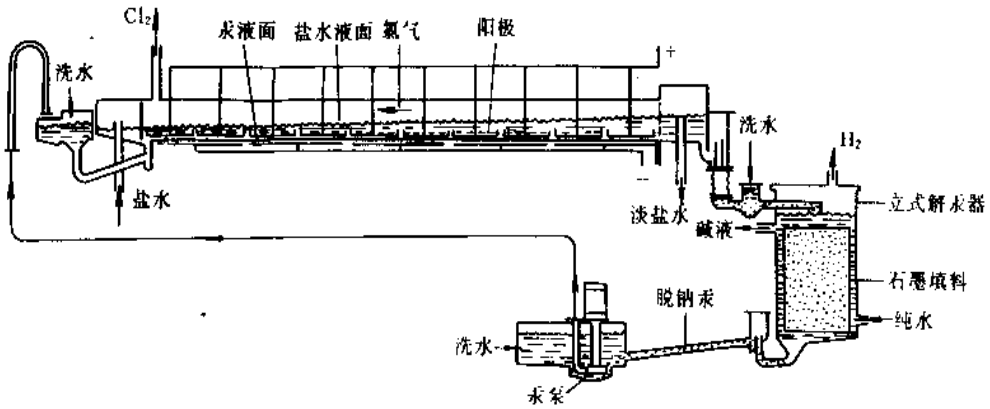


图6 汞阴极电解室及解汞器示意图

表9 各种汞电解槽的特性[31]

项目	制造公司			
	Uhde	De Nora	Krebs-kosmo	Olin Mathieson
槽型	300-100	24M2	232-70	E812
阴极面积,m^2	30.74	26.4	23.2	28.8
阴极尺寸,m×m	14.6 ×2.1	12.6 ×2.1	14.4 ×1.61	14.8 ×1.94
槽底倾斜,%	1.5	2.0	1.8	1.5
运行电流,kA	350	270	300	288
最大电流密度,kA/m^2	12.5	13	13	10
10kA/m^2时槽电压,V	4.25	3.95	4.25	4.24
阳极数量	54	48	36	96
每块阳极导电棒数	4	4	4	2
联接铜排数	36	32	18	24
每台槽汞用量,kg	5000	4550	2750	3800
氯气用直流电,kW·h/t	3300	3080	3300	3300

a. 盐水 通常控制进槽盐水浓度310～315 g/L，温度50～60℃；出槽浓度270g/L，温度70～85℃。进槽盐水中危害性极大的杂质除了钙、镁、铁、铵外，还有钼、铬、钒等，因为它们能促进电解室中发生解汞反应，使氯中含氢增加。所以必须控制多种重金属离子在盐水的含量（见表10）。首先要能快速测定其在盐水中含量，以便超过时及时采取相应措施[32]。

b. 槽电压 影响槽电压变化的因素是：(a) 电流密度增大时，电压降也增加；(b) 电解槽的温度升高，则槽中溶液的电压降减少，但金属导体的欧姆降增加；(c) 两极之间距离愈大槽电压愈高。

c. 氯中含氢 当含量超过一定限度时能引起爆炸。造成氯中含氢的原因是入槽盐水中铁镁离子或其他一些重金属离子含量过高，或是汞流动状态不佳导致氢的产生。

表10 汞电解槽所用盐水中杂质的最大容许量，mg/L

杂质名称	最大容许量
Ca	100.0
Mg	1.0
Fe	0.3
NH_4^+	0.3
Ti	0.1
Mo	0.001～0.010
Cr	0.001～0.010
V	0.001～0.010
Al	0.1

d. 钠汞齐浓度 正常情况应控制钠汞齐出槽浓度在0.3%以下，但有时电流波动，有时因汞泵发生故障或解汞不完全，致使钠汞齐浓度升高。

e. 解汞条件 解汞反应应控制在较高温度，且不宜用硬水，以免解汞石墨粒填料结垢失效。定期用盐酸浸泡石墨颗粒，可以恢复其活性。

(4) 淡盐水脱氯 送进汞电解槽中的盐水只有15～18%（重量）的NaCl被电解，从电解槽流出的淡盐水中含游离氯450～500mg/L，在送盐水工序进行重饱和前先要加酸使其酸化而后再脱氯，脱氯方法有真空脱氯法、空气吹出法和化学还原法。

真空脱氯法是根据不同压力下氯在盐水中溶解度不同的原理，使溶解在盐水中的氯气在减压下脱出。在减压时气相中水蒸气和氯气共存，借助于真空泵将混合气体抽经冷凝器时，其中大部水蒸气冷凝成水，氯气则由真空泵送往氯气总管。流程示意图如图7所示。真空脱氯系统的管道和设备宜用钛材，使用寿命长，维修工作量少。

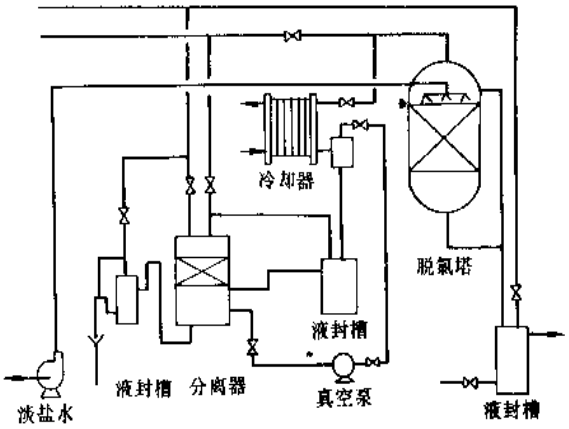


图7 淡盐水真空脱氯流程示意图

空气吹出法的效果比较好，脱氯后的淡盐水含氯量比真空法低，但脱出的氯混杂大量空气，浓度很低，必须另外安排出路。

化学法脱氯一般以亚硫酸钠为还原剂，效果最好，缺点是增加了盐水中的硫酸根。

(5) 生产过程中汞污染的防治[3a,8d]

a. 污水系统[58] 与汞有接触的洗槽水、冷凝水等排放量为0.3～1m³/tCl₂，必须集中处理。

b. 排气系统 有汞蒸气逸出的地方，如电解槽的槽头箱、槽尾箱应密封起来抽吸成负压，检修电解槽和解汞器应配备专用抽风罩，且尽量减少修槽次数，以减少汞蒸气向空气中的散发。所有含汞气体都应经过处理后再排放。操作室应置换空气10～25次/h，使空气中含汞量在0.007mg/m³以下。

c. 盐水系统 脱氯后淡盐水的游离氯含量控制在40～50mg/L之间，使盐水中的汞呈$(HgCl_4)^{2-}$络合物形式保持在盐水中不沉降，排出的盐泥含汞即可低于10ppm。可是盐水中有ClO^-存在时，混浊盐水的沉清速度大为降低，因此采用高效助沉剂是防止汞流失的关键。

d. 产品除汞 液碱先冷却到60℃，然后经预涂活性炭的叶片过滤器两段过滤，含汞量可降到0.01ppm以下。氢气冷却到7～8℃冷凝部分汞后，再经吸附塔进一步将含汞量由4～6mg/m³降到0.001mg/m³以下。

e. 汞渣回收 上述碱液过滤残渣、废吸附剂和电解槽中形成的汞膏可用蒸馏法回收纯净的汞，重复使用。

f. 盐泥处理 含汞量低于10ppm的盐泥经过过滤、洗涤，再加入硫化钠，使其中的汞转化为HgS，与自然界大量存在的汞矿形式相当。这种盐泥可再经混凝固化后，埋入地下或投入远海中。这种固化物中的汞溶出浓度在5ppb以下。

4.1.3. 隔膜法电解

隔膜电解槽是利用多孔渗透性材料作为隔膜，使电解液以一定速度从阳极室透过隔膜流向阴极，从而阻止OH^-由阴极向阳极扩散，并防止阴极产物H_2和NaOH同阳极产物Cl_2的机械混合与化学反应。

1899年立式隔膜电解槽在英国问世。1913年C. W. Marsh开发了指状阴极，阳极和阴极间隔排列，大大地增加了电极面积。1928年美国虎克（Hooker）化学公司（西方化学公司的前身）的Kenneth Stewart研究成功将网状阴极浸没在石棉纤维浆中经过真空抽吸，使石棉纤维吸附在阴极上制成隔膜的方法。许多型式的电解槽以此派生出来。

1920年后德国的Billiter水平式电解槽也曾经广泛用于世界各地。

隔膜法电解槽生产的电解液含有10～12%（重量）氢氧化钠和16～18%（重量）氯化钠，采用蒸发和冷却的工艺可得到50%（重量）液碱，其NaCl含量约1%（重量）。

(1) 原理

a. 电解反应 电解槽的阳极和阴极同直流电源相连接构成电流回路。现代电解槽通常使用RuO_2-TiO_2的二元或多元组分涂层的金属阳极，而阴极材料一般为铁。当电流通过时，Cl^-在阳极上放电生成氯气，而H_2O在阴极区生成H_2和OH^-，OH^-与Na^+结合成NaOH。从阴极室流出的含有氢氧化钠和氯化钠的溶液通常称之为电解液。

食盐水溶液的电解总反应为：

$$2NaCl+2H_2O \longrightarrow Cl_2\uparrow+H_2\uparrow+2NaOH$$

阳极上的反应为：

$$2Cl^- - 2e \longrightarrow Cl_2\uparrow$$

阴极上的反应为：

$$2H_2O+2e \longrightarrow H_2\uparrow+2OH^-$$

电解槽中的各种反应如图8所示。

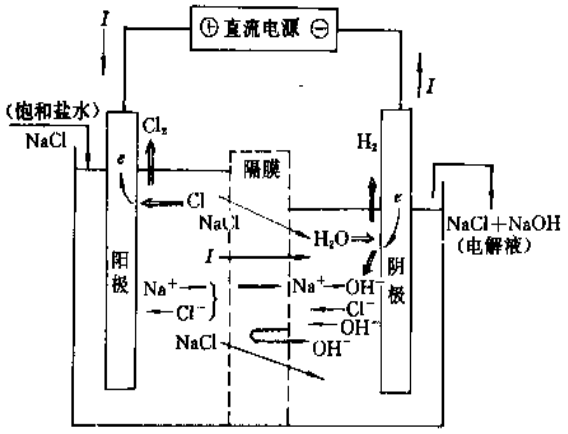


图8 立式隔膜电解槽中电化反应示意图

在电解时还可能产生其他副反应。由于溶解氯的水

解而生成HClO，当阴极室的NaOH扩散进入阳极室中，则同HClO发生反应生成次氯酸钠，在酸性条件下又变为氯酸钠。此外，当ClO^-/Cl^-之比达到一定数值时，由于ClO^-比Cl^-放电电位低，则ClO^-会在阳极上放电生成ClO_3^-和O_2。当NaClO进入阴极室，有可能被氢还原生成NaCl。当OH^-扩散到阳极室的量增多，可在阳极上放电产生初生氧，而后产生氧分子。

盐水中硫酸根浓度过高时，能将石墨阳极氧化生成CO_2，加快石墨消耗，但在使用金属阳极时影响不大。

任何电解槽要达到高效率运行，都必须有高的电流效率（副反应少），低的槽电压（电路阻力小），才能取得低能耗以及操作最佳化的结果[36,37]。

b. 电流效率　因为电解过程中发生副反应消耗了电解产物或直接消耗了额外的电能，所以电流效率总是低于100%。阴阳极的电流效率分别按下式计算：

$$\text{阴极电流效率}=\frac{\text{NaOH 产量，kg}}{Q\times 1.492\times \text{串联槽数}}\times 100\%$$

$$\text{阳极电流效率}=\frac{Cl_2\text{ 产量，kg}}{Q\times 1.323\times \text{串联槽数}}\times 100\%$$

式中　Q——电量，kA·h；

1.492和1.323——分别为氢氧化钠和氯的电化当量，即通入1kA·h的电量时，理论上在电极上产生的氢氧化钠和氯分别是1.492kg和1.323kg。

c. 电解槽的电压降　电解槽的电压降由阳极电位，阴极电位，金属导体电压降，隔膜电压降和阳极液、阴极液电压降等五个部分组成。以OxyTech MDC-55电解槽为例，其电压分布见表11（采用改性隔膜和扩张阳极，操作条件是阳极液温度93℃，阳极液中NaCl 250g/L，阴极液中NaOH130 g/L）。

表11　MDC-55槽电压的分布，V

电压组成	电流密度条件，kA/m²				
	1.24	1.55	1.86	2.17	2.48
阳极电位	1.30	1.30	1.30	1.30	1.31
阴极电位	1.12	1.13	1.15	1.16	1.17
金属导体损失	0.11	0.14	0.17	0.20	0.22
溶液损失	0.11	0.15	0.19	0.23	0.27
隔膜损失	0.24	0.31	0.36	0.41	0.47
串联铜排损失	0.02	0.02	0.03	0.03	0.03
合　计	2.90	3.05	3.20	3.33	3.47

槽电压的变化受4种主要因素的影响，其影响幅度见表12（仍以MDC-55槽为例，改性隔膜配以扩张阳极，标准隔膜配以标准阳极，操作条件同上）。

表12　各种因素对槽电压的影响，mV

影响因素	改性隔膜	标准隔膜
电流密度变化1kA/m²	450	450
槽温变化1℃	−7.7	−10.1
入槽盐水NaCl浓度变化1g/L	−0.7	−1.8
电解液NaOH浓度变化1g/L	0.26	0.6

（2）电解槽的型式　现代的隔膜电解槽均以石棉为隔膜材料，阳极和阴极垂直排列。各种型式的电解槽又分为单极槽和复极槽两类，其特性比较见表13。

表13　单极槽和复极槽的特性比较

单极槽	复极槽
单元槽并联，供电是高电流、低电压，必须有大的导电铜排	单元槽串联，供电是低电流、高电压，容易获得较高的变电效率
槽与槽之间要有联接铜排，槽间电压损失约30～50mV	单元槽之间不设联接铜排，电压损失仅有2～3mV
一台电解槽发生故障，可以单独停下检修，其余电解槽仍可继续运转	一组单元槽发生故障，必须停下全部单元槽才能检修，影响生产
电解槽检修拆装工作比较繁琐，但每台电解槽可以轮流检修	电解槽检修拆装工作比较简单
电解厂房面积较大	电解厂房面积较小
电解槽的配件、管件数量较多	电解槽的配件、管件数量较少，但一般复极槽需要油压机构装置

中国应用金属阳极隔膜电解槽始于1974年12月，现已普遍推广[38]。

世界上几种常用的隔膜电解槽简介如下。

a. 中国C_{30}-Ⅱ型电解槽　属单极槽，其工作特性见表14，其结构由阳极部件、阴极部件和槽盖组装而成，如本书第8卷电化学生产过程图19所示。菱形孔网片金属阳极焊接在钛钢复合棒上，然后安装在由钛-钢-铜三板叠合的底板上构成阳极部件。阴极部件是由钢的箱体、铁丝网袋、导电铜板焊接而成，石棉（隔膜）则被吸附在阴极网袋上。槽盖采用玻璃钢或钢板衬橡胶等材料。这一系列的电解槽还有C_{47}，C_{16}，C_{12}，C_8等型号。

b. MDC-55电解槽[39～43]　单极式的MDC型电解槽在结构上独特之处在于使用扩张阳极。当组装电解槽时，使用金属夹子缩小弹性金属阳极的厚度，便于装配，组装后抽去夹子，使阳极网面向阴极方向扩张，阳极网面同隔膜的距离一般为3mm。与扩张阳极配套使用的改性隔膜是石棉纤维掺加30%的含氟聚合物纤维，成型后再经热处理，其寿命可达300～400d。同一般普通隔膜和固

表14 C_{30}-Ⅲ型电解槽运行条件和电压平衡

项 目	数 值
阳极面积，m^2	30.7
运行电流，kA	45
电流密度，kA/m^2	1.5
槽电压，V	3.33
电流效率，%	95
进槽NaCl浓度，g/L	310
阴极液NaOH浓度，g/L	120
阴极液NaCl含量，g/L	190
阳极液NaCl含量，g/L	260
阳极液pH值	3.0～4.0
槽温，℃	91
阴阳极间距离，mm	8.5
石棉隔膜厚度，mm	2.4
阴极网尺寸，mm	800×400×36
钛铜复合棒，mm	32×32×930
阳极平衡电位，V	1.215
阴极平衡电位，V	0.846
阳极过电位，V	0.098
阴极过电位，V	0.243
溶液欧姆电压降，V	0.262
隔膜电压降，V	0.450
金属导体电压降，V	0.227
总电压，V	3.34

定金属阳极相比可以节电10～15%。这种槽型在电流密度1.21kA/m^2时的直流电耗为2310～2390kW·h/tCl_2，在使用活性阴极时节电80kW·h。所产氯气纯度96.5～98%（体积），氯中含氢0.1～0.5%（体积），氯中含氧1～3%（体积）。MDC-55槽阳极面积54.8m^2，运行电流75～150kA，产氯2.33～4.53t/d。容量较小的MDC-29槽运行电流35～80kA，产氯1.05～2.41t/d。

c. OxyTech Hooker电解槽[44] 也是单极槽。H-4型槽阳极面积64.52m^2，运行电流150kA，电流密度2325A/m^2，槽电压3.40V。低电流密度的LCDH-4型槽阳极面积72m^2。

d. HU单极槽[45] 是Hooker和Uhde两家公司合作设计的。它与一般隔膜槽不同，呈狭长形，电流流动的通道是窄的，阴极结构简单。HU电解槽安装在厂房的二层上，除槽开关和管路都安排在一层。每台槽装有24～60块阳极，相应电流30～120kA。在电流密度1.5kA/m^2，槽电压3.12V时，直流电耗2500kW·h/tCl_2；在2.3kA/m^2，3.41V时，电耗2700kW·h/tCl_2。

e. Glanor复极式电解槽[46] 它是PPG工业公司和Oronzio de Nora电化安装公司合作设计制造的。复极槽的核心是复极式单元电极，它是在一块钛钢复合板上，在钛板一侧焊接上金属阳极，而在钢板一侧则焊接铁丝网作为阴极。两个单元槽之间不需要联接导电铜排，因此槽间电压降很小。电路为串联。使用石棉隔膜。单元电极之间用厚氯丁胶板作垫片，构成一个个单元槽。该电解槽以11个单元槽用长螺栓固定，形成一个组合体，即所谓一台复极槽。曾经有V-1144和V-1161两种型号，后者的特点是在采用金属阳极和改性隔膜基础上，选取小的两极距离和低电流密度，因而其耗电量低于V-1144型槽。复极式隔膜电解槽出现较晚，自从离子膜法问世以后不再发展。

f. Dow复极式电解槽[47] 采用直立金属阳极和网状阴极，每台电解槽的全部单元槽的阴极和阳极总面积各有100m^2。因为在低电流密度下运行，其耗电量比较低。电解槽操作温度维持在80℃，比通常的95℃要低，因此可用廉价的结构材料。

(3) 操作条件 隔膜法电解食盐水溶液的操作条件如下。

a. 出槽电解液的NaOH浓度高则电流效率低，用电量也高，但是它的蒸发汽耗低。一般控制其NaOH含量不超过145g/L。

b. 控制在低电流密度运行，则槽电压低，耗电量亦低，可是要增加电解槽的数量和耗费较多的投资。

c. 电解槽的温度过低时，槽电压高，电流效率低，电耗高。一般应控制在95℃左右，可以用进槽的盐水温度来调节。

d. 进槽盐水的pH控制较高时，可以减少加酸的费用，但是带来了低的电流效率和高的电耗，而且产品质量较差。盐水质量一般要求如表15所示。

表15 隔膜法盐水质量的要求

项 目		指 标
NaCl，g/L	≥	320
pH		2.5～3.5
$Ca^{2+}+Mg^{2+}$，ppm	<	5
硫酸钠，g/L	<	5
有机物，ppm	<	1
钡，ppm	<	0.01
镍，ppm	<	0.1
铁，ppm	<	0.5
硅，ppm	<	15
钴，ppm	<	0.02
汞，ppm	<	1
磷酸盐，ppm	<	1
锰，ppm	<	0.01

e. 为了安全生产，氯中含氢在个别槽不允许超过3%，对氢气总管要求在0.5%以下。当氯中含氢超过4%就有爆炸危险。

(4) 隔膜的制备

a. 普通石棉隔膜　电解槽中的隔膜应有耐酸、耐碱的化学稳定性，非导电性，并且有足够的机械强度。石棉家族中的温石棉的物理化学性质能够满足隔膜材料的这些要求，自20世纪20年代以来电解槽的隔膜几乎全部使用温石棉。它的主要成分可用 $3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ 或 $Mg_3(Si_2O_5)(OH)_4$ 来表示，其中还常含有 Al_2O_3，Fe_2O_3，CaO 等杂质。

在隔膜电解槽的所有组件中，石棉隔膜的寿命是最短的，必须经常更新。隔膜性能的下降还由以下原因造成。

(a) 碱性的阴极液和酸性的阳极液对于石棉的化学侵蚀；

(b) 盐水中的杂质生成不溶的氢氧化物堵塞隔膜。

为了延长隔膜的寿命，必须稳定电解槽的操作，尽量减少盐水中的杂质也是至关重要的。

制备石棉隔膜首先要把一束束的石棉纤维弹开弹松，而后将按一定比例混配的长短石棉纤维悬浮在电解液中，用空气搅拌配制成石棉浆。最后采用真空吸附办法使石棉纤维均匀而紧密地分布在阴极上。再经干燥即可使用。

b. 改性隔膜　隔膜电解槽在使用金属阳极后，为了降低槽电压，可以设法缩小极间距离。由于电解槽在通电后石棉隔膜具有膨胀的特性，又受到氯气气泡的剧烈冲刷，极距缩小后石棉纤维容易搭桥在阳极表面，往往使氯中含氢增多，必须频繁更换隔膜，影响正常生产。而且从阴极扩散回来的 OH^- 将会使阳极表面上的阳极液 pH 值偏高，导致放氧量增多而缩短阳极寿命[48]。为了弥补上述缺点开发了改性隔膜，其特点是隔膜的厚度稳定，且比普通石棉隔膜薄20%左右，隔膜的电压降也低，机械强度好，组装时不易碰坏，且氯中含氢少。改性隔膜配合小极距电解槽使用，降低槽电压的效果尤为显著。其制备方法为：聚四氟乙烯纤维与石棉浆混合，吸附在阴极表面上，经干燥、烧结即成[49,50]。改性隔膜的改性剂还可以用含氟聚合物乳液、树脂或其他材料。用聚四氟乙烯乳液制作的改性隔膜电解槽比普通隔膜槽平均可降低0.1～0.2V槽电压，技术较成熟，节能效果较显著[51]。

c. 合成材料微孔隔膜　石棉是制造隔膜的优良材料，但是对人体健康有潜在的危险性，为此近年来许多国家开发了微孔塑料隔膜。另外，OxyTech 公司开发的 polyramix（即 PMX）是由碳氟树脂纤维和金属化合物复合而成，可以直接取代石棉，用于工业电解槽[52]。该纤维通常长度为1～7mm，直径为10～100μm。金属氧化物先吸附在纤维表面，在生产过程中，这些粒子逐渐扩散到纤维体内。较佳的金属氧化物是氧化锆，其他金属氧化物如氧化钛也可以代替氧化锆。PMX 可以和石棉一样用真空吸附到阴极箱上。这种隔膜寿命预期在3年以上。

4.1.4. 离子膜法电解[53]

1970年美国杜邦公司开发了化学稳定性较好的用纤维增强的全氟磺酸阳离子交换膜——Nafion 膜[54]。1975年4月日本旭化成公司在延岡建立了40kt/a 烧碱工厂，首先使用杜邦公司的 Nafion 315 膜，为离子膜法电解食盐水溶液的工业化铺平了道路[55]。与此同时，日本旭硝子公司开发了全氟羧酸阳离子膜，可以生产浓度35%（重量）的烧碱[56]。大约十年后，全世界已有90余家氯碱厂应用离子膜法电解技术。其优点是规模可以大到1kt/d 氯气，小到1t/d 以下，均可因地制宜获得较好的经济效益；与水银法或隔膜法相比，节约投资15～25%，节能10～25%；出槽液碱的 NaOH 浓度能达到32～35%，含盐仅在100ppm 以下；又无石棉和水银的公害。因此应用离子膜法制氯-碱的工厂越来越多。

(1) 原理　电解槽用阳离子交换膜（以下简称离子膜）把阴极室和阳极室分开。离子膜只允许阳离子 Na^+ 从阳极室穿过膜进入阴极室。当接通电流时，Na^+ 通过阳离子交换作用迁移到阴极室，水分子也伴随着迁移。在此 Na^+ 与水分解所生成的 OH^- 结合成氢氧化钠。H^+ 在阴极表面放电生成氢气逸出，Cl^- 则在阳极表面放电生成氯气逸出。其原理见图9。向阴极室注入适量的水，就可以

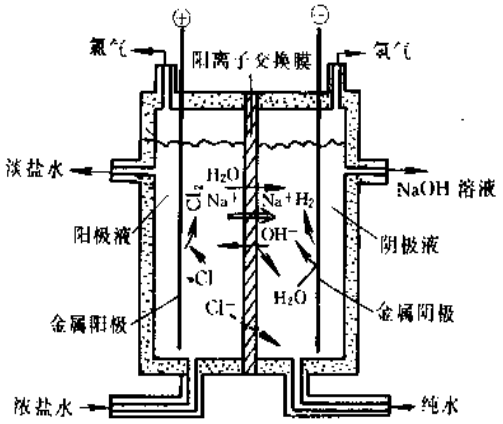


图9　离子膜电解槽中物质的迁移和转化

得到浓度为32～35%的氢氧化钠溶液，其含盐量低于100ppm。电解槽中发生的副反应将导致产品质量下降和电流效率损失3～5%。阴极室中 OH^- 通过离子膜向阳极室反渗透，造成阴极液中的 NaOH 损失并在阳极液中生成氯酸盐，导致氯气中含氧量增多。而阳极室的 Cl^- 向阴极室扩散就会导致氢氧化钠溶液中含盐增多。这些化学反应式如下：

阳极室

$$Cl^- \longrightarrow \frac{1}{2}Cl_2 + e$$

$$OH^- \longrightarrow \frac{1}{2}H_2O + \frac{1}{4}O_2 + e$$

$$H_2O+Cl_2 \longrightarrow HClO+HCl$$

$$Cl_2+2OH^- \longrightarrow ClO^-+Cl^-+H_2O \text{（液相反应）}$$

$$6ClO^-+3H_2O \longrightarrow 2ClO_3^-+4Cl^-+6H^++1\frac{1}{2}O_2+6e$$

阴极室

$$H_2O+e \longrightarrow \frac{1}{2}H_2+OH^-$$

(2) 离子膜的性能　离子交换膜是离子膜法制氯碱的核心。在电解过程中，离子膜的一侧要承受高温、高浓度的酸性盐水和氯气，另一侧则是高温、高浓度的碱液。对它的基本要求是：

(a) 化学和物理稳定性高，薄而不易破损，强度均一，韧性好；

(b) OH^-反迁移的数量少，电解反应的电流效率高；

(c) 离子交换容量大，膜电阻低，电解质扩散慢。

几种主要类型的离子膜特性如下[57~59]：

a. 全氟磺酸膜（Rf—SO_3H）　它的酸性强，亲水性好。因此膜含水率高、电阻低，致使OH^-反迁移的数量多，电流效率低，NaOH浓度不高。但电解时全氟磺酸膜的化学稳定性较好。

b. 全氟羧酸膜（Rf—COOH）　它具有弱酸性和亲水性小的特点。其含水率低，产出的NaOH浓度可达35%左右，电流效率在95%以上。电解时其化学稳定性良好，缺点是膜的电阻较大。

c. 全氟羧酸/磺酸复合膜（Rf—COOH/Rf—SO_3H）兼有羧酸膜和磺酸膜的优点，性能较理想。使用时较薄的羧酸层面向阴极，较厚的磺酸层面向阳极。由于Rf COOH层的存在，可阻挡OH^-反迁移到阳极室，确保较高的电流效率。又因Rf—SO_3H层的电阻低，电解槽就能在较高的电流密度下运行。阳极液还可以加盐酸中和，产品氯气中含O_2也低，而产出NaOH浓度则可达33～35%。

全氟磺酸膜和羧酸膜在运行中当NaOH浓度提高时，含水率下降，膜电阻加大。全氟羧酸膜的电流效率随着NaOH浓度增加而提高，在阴极液中的NaOH>30%时，电流效率>95%，但超过了极限值后反呈相反趋势。

任何一种商品离子膜的中间都有一层增强纤维织物，使离子膜在使用时不致于变形。

(3) 电解槽型式[53]　离子膜电解槽也有单极式和复极式两类。不管那种槽型都是由若干单元槽组成，而每个单元槽又由阴极、阳极、离子膜等主要部件组成。一组单极槽是在低电压和大电流情况下运行的，而复极槽则是高电压和低电流。

关于电解槽的设计[60]，首先要求有良好的运转性能，即高电流效率和低的槽电压；其次是容易操作和维修；低的制造成本和长寿命。

每个单元槽的电极面极，单极一般为0.2～3m²，复极1～5.4m²。电极面积越大，膜的利用率越高，一般在74～93%之间。

世界上应用较广的几种离子膜电解槽特性如表16所示。

表16　离子膜电解槽特性[61]

项目	复极槽			单极槽			
	旭化成		Hoechst-Uhde BM	旭硝子AZEC	De Nora K-40	ELT ECH MGC	ICI FM-21
	标准	大型					
离子膜有效面积，m²	2.7	5.08	1.2～3	0.2	0.64	1.5	0.21
每台槽的单元数	80～110	80～110	100以下	30～540	20～60	2～30	1～120
电流负荷，kA	10.8	20.3	3～15	18～340	40～150	6～225	1～100
电流密度，kA/m²	4	4	2～5	3～4	3～4	2～5	1.5～4.1

日本旭化成公司[55,57,58,62~68]的复极槽外形如压滤机，是由许多单元槽串联组成。标准规格电极1.2×2.4m，大型者1.5×3.6m，其生产能力分别为10kt/a和20kt/a烧碱。其槽结构如图10a和10b，主要部件有阳

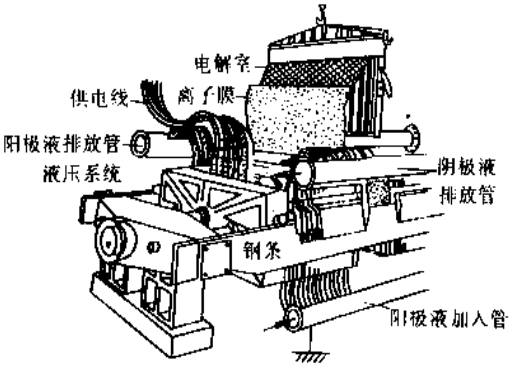


图10a　旭化成复极式电解槽结构

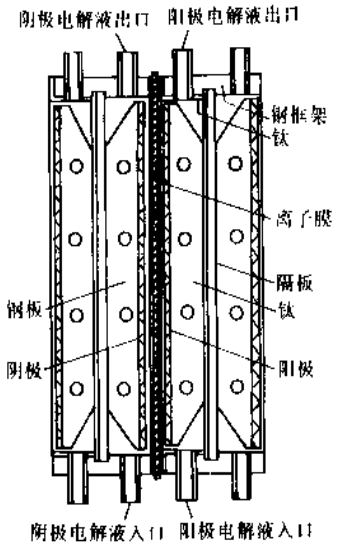


图10b　旭化成复极式单元槽剖面

极、阴极、隔板和槽框，用一块钢钛的复合板把阳极室和阴极室隔开。阳极室为软钢衬钛，阴极室则为软钢。复极槽的电流是垂直于电极传导的，不沿着隔板和电极表面流动，因此电流分布均匀。在电流密度 5.0kA/m² 时，通过隔板的电压损失只有 5mV。在电流密度 3.6kA/m² 时，每吨烧碱用电 2240kW·h。当采用活性阴极时氢过电压比铁阴极低 160～200mV。

联邦德国 Hoechst-Unde 复极槽[69～71]的电极面积 1.2～3m²，每个单元槽由阳极部件、离子膜和阴极部件组成。阳极和阴极部件在结构上几乎完全相同，在材质上阳极是钛，阴极是不锈钢或镍。在阳极和阴极之间放入垫片和离子膜。在阳极和阴极部件外壁有许多条状的接触器，相邻两个单元槽的电流传导是从接触器传到金属板，再传到波形金属片而后到电极。在电流密度 3～4kA/m² 时，每吨烧碱用电量 2200～2360kW·h。这种电解槽只要改变垫片的厚度就可以从 3mm 极距改成零极距。

日本旭硝子公司[72～78]早期的 AZEC 电解槽由阳极、阴极、橡胶槽框组成（见图 11a 和 11b），每个单元电极有效面积 0.2m²，运行电流 30～340kA。

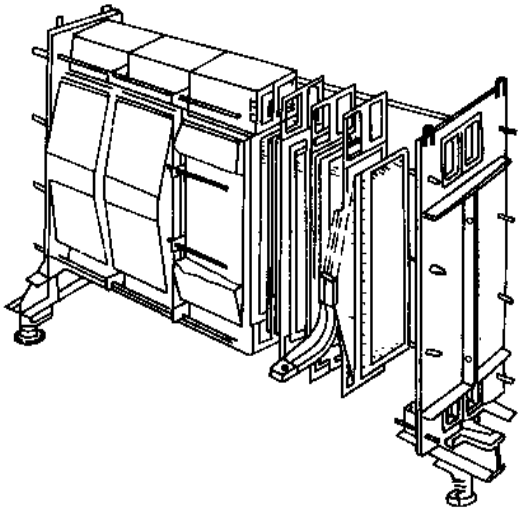


图 11a AZEC 电解槽结构

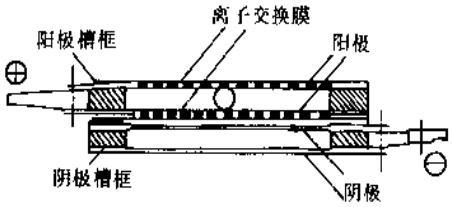


图 11b AZEC 单元槽剖面

该公司随后开发设计的 AZEC-F 型单极槽（图 12）1986 年投入生产。其阳极为钛扩张网，三元活性涂层，阳极槽框为钛质。阴极为 316L 不锈钢扩张网，经活性化处理，阴极槽框为不锈钢。其特性如表 17 所示。

表 17 AZEC-F 型单极槽特性

项 目	数 值
电 流	50～200kA
组 数	1～4
每组单元槽数	18
电流密度	1～4kA/m²
电极有效面积（最大）	3m²
生产能力（最大）	400t NaOH/月
直流电耗	2150～2300 kW·h/t NaOH

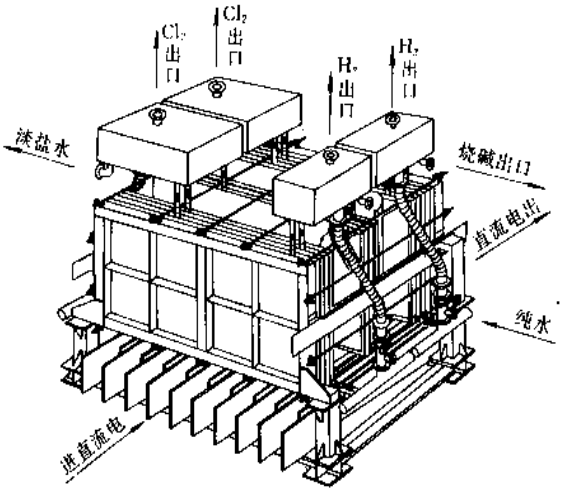


图 12 AZEC-F 型电解槽结构

该公司在 90 年代初又推出 AZM-F₂ 型槽，其主要性能如下：

单元槽尺寸（高×宽） 1600×1220mm
单元槽通电面积 1.71×2=3.42m²
设计电流负荷 30～350kA
直流电耗 2120～2200 kW·h/t NaOH
槽温 75～90℃
阳极液浓度 NaCl 200～220g/L
烧碱浓度 NaOH 32～35%（重量）
操作电流密度 1.5～4.5kA/m²

AZM-F₂ 型槽的主要特点如下。

(a) 以钢为基材的铜网上涂有活性涂层的阴极，具有低的析氢电位，且耐腐蚀，在电极上的电流分布更趋均匀，改变了传统的阴极基材由钢、不锈钢、镍制作的方式。

(b) 通过特殊的弹簧装置使铜网阴极向阳极扩张，阴极与阴极筋板无须焊接，仅用螺栓和粘胶带固定的方式。

(c) 在阴极上和阳极上分别装有鲁金毛细管，用于测试析氢和析氧的电位，可随时直接得到阳极和阴极的有关电化学性能的数据。

旭硝子公司新开发的FX-50离子膜工业化生产50%浓度的烧碱，电耗不超过2500kW·h/t。

意大利Oronzio de Nora公司[80~83]研制的单极槽电流有50，100，150kA三档，阳极面积为0.635m²，阴极是由多孔的不锈钢板和在多孔板上紧贴着一层很薄的具有活性的镍网组成。在阴极同离子膜之间有一金属弹性体，其作用是将离子膜压向阳极，同时将镍网压紧在不锈钢板的多孔板上而有利于导电。

该公司还有3.3m²的复极槽，其槽框是塑料模压制成的。

Oronzio de Nora公司与Dow化学公司联合研制的DD88和DD150系列单极槽，离子膜面积是0.9和1.5m²。如52DD150使用52张膜，总面积78m²，可供电流300kA，在电流密度3.85kA/m²，槽电压3.14V时，碱(100%)耗电2215kW·h/t，每台槽产碱液10.2t/d。

美国ELTECH System公司的MGC电解槽[84~86]，其离子膜有效面积为1.5m²(1.04×1.44)，由端板和拉杆；阳极盘；阴极盘；铜制电流分布器；垫圈和连接铜排共6个部件组成。槽框由O形圈密封。每台电解槽的阳极和阴极不超过30对。该槽阳极平整光滑，而阴极构件则有弹性，不致损伤离子膜。

英国ICI公司[87~90]的FM-21单极槽的电极是单片的，经冲压成型，电极基材钛板厚度从1mm增加到2mm，每片阳极的导电面积从0.176m²增加到0.337m²，使电流分布更加合理，见图13。电极表面光滑，使气体能迅速脱离阳极表面。

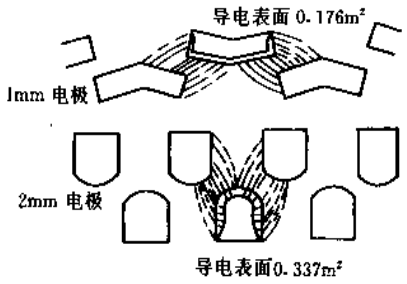


图13 FM-21槽电极导电表面示意图

ICI公司新研制的M-2000大型单极离子膜电解槽已工业化应用，每台槽产氯7t/d，是适用于200～300kt/a工厂的大型装置，可以用来置换水银电解槽。

日本氯工程公司的CME离子膜电解槽[91~92]电极尺寸大，电流通过导电棒和电流分配器流入每一个电极单元，因此电流分布均匀。电流分配器象下水管一样，正好起着排气管作用，帮助电解液在槽内自动循环。在电流密度3kA/m²，烧碱浓度32%(重量)，槽温90℃时，耗电2170～2220kW·h/t·NaOH。活性阴极比非活性阴极可降低槽电压150～300mV。

(4) 电解操作条件[93~95] 离子膜电解槽的操作应着重于保证离子膜能够长期稳定发挥作用。由于操作条件控制的失误往往会导致离子膜的性能下降，电耗上升。因此应力求在最佳化条件下操作。

a. 盐水质量 盐水质量对离子膜的寿命、槽电压、电流效率有重要影响。对离子膜有不良影响的多价阳离子有钙、镁、钡、铁、铝、镍等，它们的影响程度各有不同，长期控制入槽盐水钙和镁总量在20ppb最为重要。盐水质量的一般要求如表18所示。

表18 离子膜法盐水质量要求

项 目	数 值
NaCl，g/L	305～320
$NaClO_3$，g/L≤	10～30
Na_2SO_4，g/L≤	4～6
$Ca^{2+}+Mg^{2+}$，ppm≤	0.02～0.05
Fe^{3+}，ppm≤	0.04～0.05
Hg^{2+}，ppm≤	0.04
Al^{3+}，ppm≤	0.05～0.1
Mn^{2+}，ppm≤	0.01
Sr^{2+}，ppm≤	0.01～0.05
Ba^{2+}，ppm≤	0.1～0.2
Ni^{2+}，ppm≤	0.02～0.05
$Si(SiO_2)$，ppm≤	3～15
I^-，ppm≤	0.01～0.1
固体悬浮物，ppm≤	0.1～1
pH	9～10

b. 温度 电解槽操作温度一般在80～90℃之间，往往随电流密度而变化。温度每升高10℃则电压下降50～100mV。但温度对电流效率基本没有影响。

c. 阳极液浓度 阳极液中的NaCl离槽浓度应稳定在190～210g/L，至少不应低于170g/L。NaCl浓度太低会使离子膜鼓泡，甚至出现分层现象。

d. 阳极液pH值 有时为了降低氯中含氧量，在进槽盐水中加盐酸中和从阴极室反迁移来的OH^-。但是pH值不应低于2，过量盐酸会使膜的阴极一侧的羧酸层经受酸化而破坏其导电性。

e. 阴极液浓度 阴极液中NaOH浓度是用加纯水来控制的。加水多则浓度低，加水少则浓度高，一般浓度控制在32～33%(重量)。就目前工业生产中的离子膜而言，NaOH浓度长期超过37%(重量)会造成电流效率永久性的下降。

当停止向阴极室供给纯水而继续通电时，阴极液浓度上升，如长时间继续下去，电流效率下降后很难恢复。当停止向阳极室供给盐水而继续通电时，槽电压上升和电流效率下降幅度都很大，在恢复供应盐水后，电流效率和槽电压有可能逐渐恢复到原有水平。因此一般盐水和

纯水-淡碱液的循环系统要同供直流电的整流装置连锁，以确保稳定生产。

f. 阴阳极室压力差 氯气和氢气的压力差频繁变化，会使离子膜同电极反复摩擦受到损伤，容易在膜上产生裂纹。因此除了电极表面应做得光滑外，同时要能自动调节阴极室和阳极室的压力差，保持在规定的范围内。几乎所有类型离子膜电解槽都是控制阴极室压力大于阳极室压力，但是过分将离子膜压向阳极表面也会造成损伤。Nafion膜对安全生产、安装和电解操作有严格要求[96]。

在离子膜电解槽运行过程中，有时会出现槽电压升高、电流效率降低、氯气中含氧升高、碱液中含盐高、离子膜损坏等现象，必须迅速进行合理的故障分析，并采取相应的对策。

(5) 盐水二次精制 离子膜法生产氯和碱对盐水质量要求很高，原来供隔膜法和水银法的盐水质量远远不能满足要求，必须对这种盐水（习称一次盐水）进行二次精制。其工艺流程见图14。

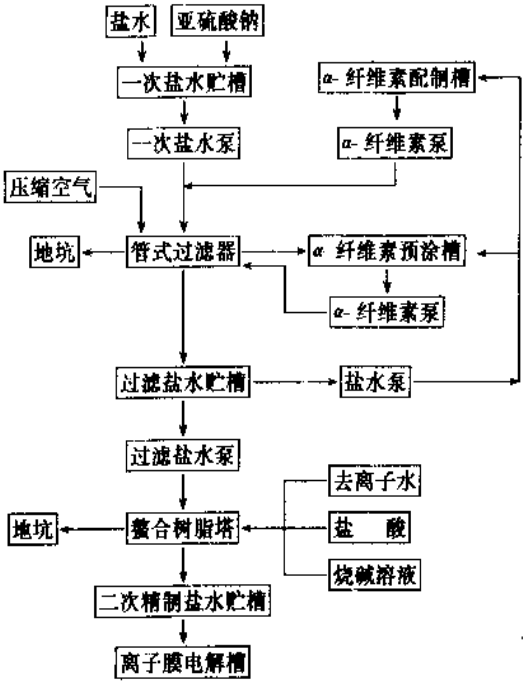


图14 盐水二次精制工艺流程图

一次盐水先经过滤使固体悬浮物达到0.1～1ppm以下，可用烧结炭素管或其他形式的过滤器和助滤剂α-纤维素，将一次盐水中含0.3μm以下的2～4ppm悬浮物减少到规定数值以下。盐水中钙和镁含量要求在20ppb以下，只有用螯合树脂处理才能满足要求，通常采用两台或三台树脂塔串联使用的方式[97,98]。

处理盐水的螯合树脂[99～106]以选择交换容量大，再生效率高，体积变化小，通液压降小，抗氧化性强，价格便宜者为优。一般选用氨基磷酸型[98～101]和亚氨基二乙酸型螯合树脂。

(6) 循环盐水的处理 从电解槽出来的淡盐水一般温度在85℃左右，NaCl浓度约200g/L，含游离氯700～800ppm。这种淡盐水如果直接循环用于化盐，同螯合树脂接触时就会使树脂中毒，并且影响烧结炭素管的使用寿命。实际生产中盐水的游离氯最大也不得超过0.05ppm，仅相当于水银法要求的千分之一。

淡盐水脱氯流程[107～109]如图15。含氯约1000ppm的淡盐水加盐酸调节pH到2，进入真空塔脱去大部分氯气；再加烧碱调节pH到10～11，经过活性炭塔，淡盐水含氯降至小于0.1ppm。在真空脱氯后还可以增加化学处理方法，如用亚硫酸钠或二氧化硫或双氧水处理，而后再用活性炭吸附，如此效果更好。脱氯后的淡盐水可以循环再用。

离子膜法使用的盐水通常是闭路循环的，因此由电解副反应生成的氯酸盐积累到相当高的浓度时就会使氯化钠的含量下降。按粗略估计，NaCl每降低10 g/L，电流效率下降1%。常用的措施是在电解过程中向阳极室加入盐酸来减少氯酸钠的生成。

4.1.5. 氯氢处理

食盐水溶液电解制造氯气与烧碱，氯气中含有饱和水蒸气、氢气、氧气、氮气及夹带的盐沫等杂质，而且温度较高。由于湿氯气对金属管道和设备有腐蚀作用，在使用前必须进行冷却、干燥、清净才能压缩输送，以供生产液氯或其他产品之用。一般氯内含水要求达到<0.05%。如果以透平压缩机输送，其要求更高，为<0.005%，即<50ppm，以防压缩机被腐蚀。实际上氯干燥工序设计完善、操作正常时，可达<20ppm。从电解槽出来的氢气，也含有饱和水蒸气和碱的雾沫，温度也高。用鼓风机输送前也必须经过冷却和洗涤除去杂质，再进入氢气分配台送到气柜或使用部门。

(1) 氯气的冷却、干燥与输送

a. 冷却工序[110～112] 由食盐电解槽出来的氯气通过

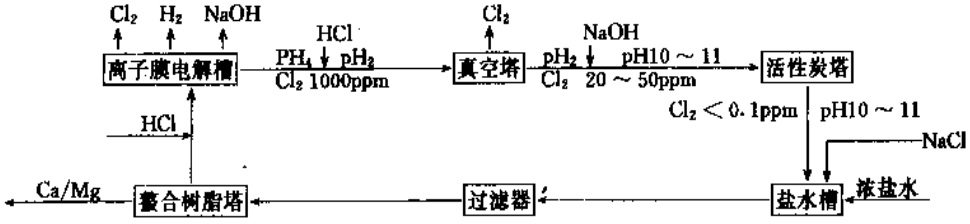


图15 淡盐水脱氯流程示意图

管道进入冷却工序，温度约80℃。有关资料介绍氯气在101.3kPa（1atm）时的体积、水分含量、热焓与温度的函数如表19所示。从表中可以看出，高温下的氯气含水量很高。对氯气进行冷却的目的就是通过降温除去其中所含的大量水分，以减轻后面干燥工序的负担。

表19　氯气在不同温度时的体积、含水量和热焓

温度 ℃	体积，$m^3/kgCl_2$		含水量 $g/kgCl_2$	热焓 $kJ/kgCl_2$
	干燥状态	水蒸气饱和状态		
0	0.312	0.314	1.54	3.81
20	0.335	0.342	5.95	24.45
40	0.359	0.385	19.77	69.50
60	0.380	0.473	61.5	188.41
70	0.392	0.565	112.0	325.73
80	0.404	0.756	222.0	623.83

(a) 间接冷却　国内外都有将氯气通过钛管冷却器间接冷却的，不产生氯水污染是其优点。但由于氯气夹带的雾沫中含盐0.2～0.26g/m³[113]，虽然在冷凝氯水中可以带走一部分，但残余者还会堵塞管道和除雾器。

(b) 直接冷却　氯气直接用水喷淋，可使氯气中的盐分降到0.05g/m³以下，同时还能使氯中夹杂的三氯化氮（有爆炸危险性）分解达到安全的目的。虽然附带产生氯水，但可经脱氯回收，循环使用（见图16）；或者合并在离子膜电解法的淡盐水脱氯装置中一起处理，以真空脱氯或空气吹出脱氯法回收氯气。直接冷却还有一个优点，就是在氯气与冷却水接触时其温度立即下降到70℃以下，这能减轻它对设备焊缝处的腐蚀作用。

b. 干燥工序　氯气的干燥一般用98%硫酸脱水。氯在硫酸中溶解度较小，且不与硫酸发生反应，可用硫酸吸收氯气中的饱和水蒸气。因为硫酸的水蒸气分压随温度升高而增加（见表20），所以氯气干燥用硫酸必须维持在低温状态。再以硫酸浓度与含水关系观之，硫酸浓度高则氯气含水低，如表20和图17所示。因此不论用哪一种干燥流程，硫酸的冷却都很重要。关于最终出塔硫酸浓度一般倾向偏高一点，以76%作为排出废酸浓度，这样有利于保证氯气干燥质量。

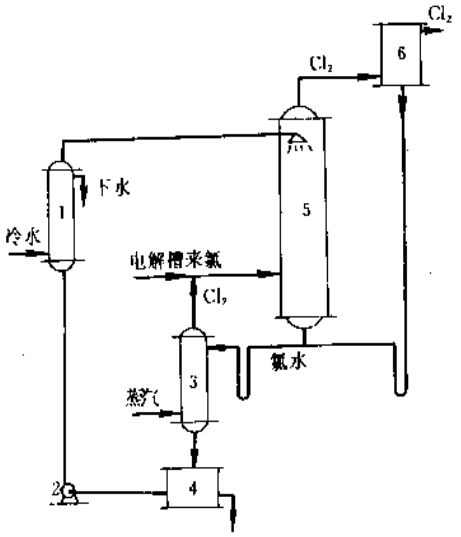


图16　氯气直接水洗冷却循环流程示意图
1—热交换器；2—氯水泵；3—脱氯塔；4—水槽；5—水喷淋冷却塔；6—分离器

表20　各种浓度硫酸在不同温度下的水蒸气分压，Pa

硫酸浓度 %	水蒸气分压				
	10℃	20℃	30℃	40℃	50℃
65	107	213	412	675	1360
75	17	37	77	152	293
85	1	3	8	17	35
95				0.3	0.8

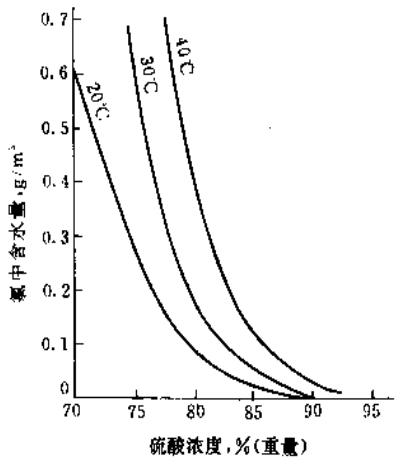


图17　出塔氯气含水量与进塔硫酸温度、浓度的关系

氯气干燥工艺一般有填料塔的三塔串联或四塔串联流程，多层泡沫塔流程，填料塔和泡罩塔重叠（单塔）式或双塔串联流程。不论采用何种工艺流程，在设计时必须考虑硫酸冷却系统，操作时控制硫酸冷却温度及出酸浓度，以达到氯中含水的控制指标。

填料塔工艺在日本和北美大多采用四塔或三塔串联流程。四塔串联的干燥效果更好些，硫酸单耗也更低些，但设备投资及动力费用比三塔串联高。四塔流程及三塔流程示意图如图18和图19[114]。填料塔的优点是操作弹性大，对氯气流量变化的适应性强，但占地面积比较大。

泡沫塔的优点是传质效率好，单塔操作占地面积小。但关键是必须形成泡沫层，这就要选择和控制适当的气体空塔速度，使气液相形成悬浮状泡沫。也就是说电解槽供电必须稳定，使产氯量波动小。泡沫塔流程示意图见图20。

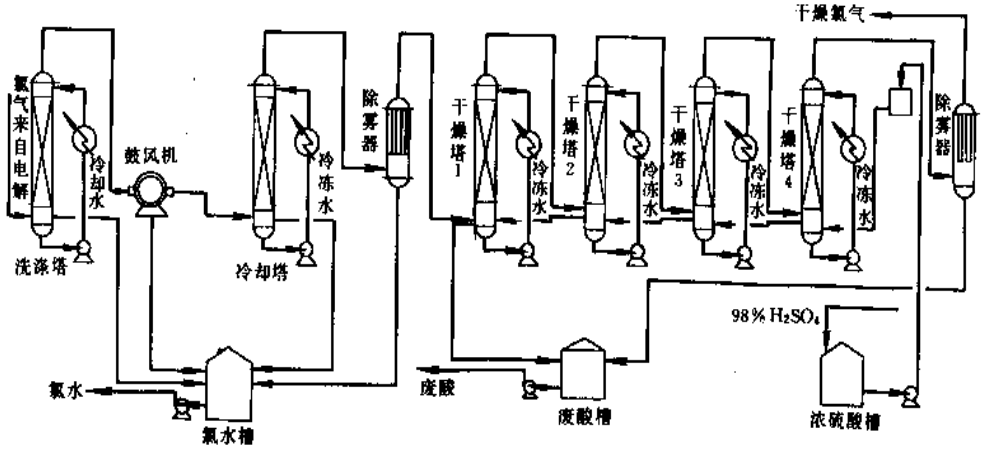


图18　氯气冷却、干燥四塔工艺流程

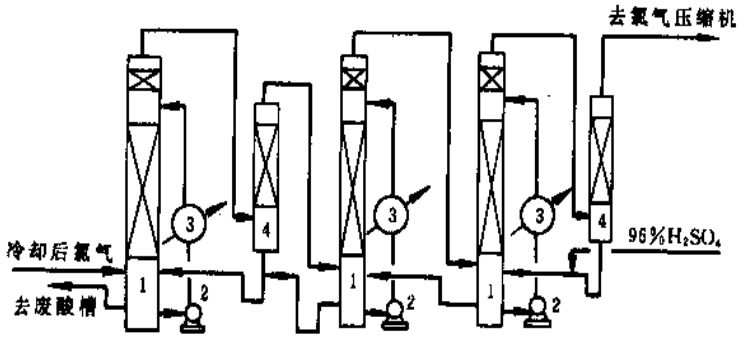


图19　氯气干燥三塔工艺流程

1—填料干燥塔；2—硫酸循环泵；3—硫酸冷却器；4—除雾器

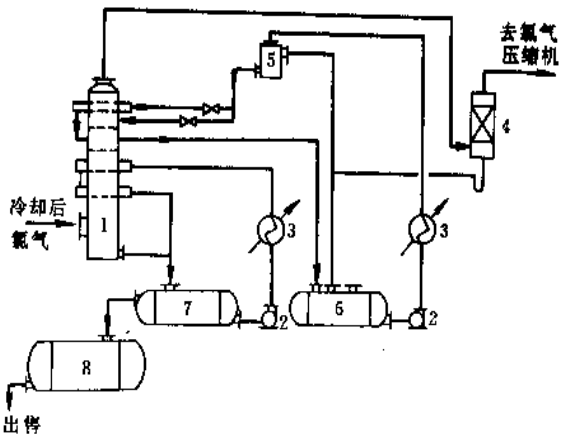


图20　泡沫塔干燥流程

1—泡沫干燥塔；2—硫酸循环泵；3—硫酸冷却器；4—除雾器；5—硫酸高位槽；6—浓硫酸循环槽；7—稀硫酸循环槽；8—稀硫酸贮槽

填料-泡罩塔干燥工艺流程在许多国家已普遍采用。所谓单塔流程，即干燥塔的下半部是填料塔，上半部是泡罩塔，其流程示意图见图21。双塔流程是将干燥塔分为两座，第一座是填料塔，第二座是泡罩塔。也有以筛板塔代泡罩塔的，流程相同。

c. 输送工序　氯气经冷却、干燥工序后，含水达到了指标，乃进入压缩或输送工序。输送一般采用液环式压缩机（以浓硫酸为介质）或离心式压缩机、往复式压缩机、螺杆式压缩机几种方式。前者由于以硫酸为液环介质，温度升高后硫酸的水蒸气分压增加，造成氯内含水稍有上升，其缺点除压力低外还有动力消耗大。后数者直接用压缩机输送，可保持氯内含水的原来状况。螺杆压缩机适于处理低产量氯气，而离心式压缩机适用于大产量氯气的输送，可节约能耗。中国的氯碱企业常用液环式压缩机（即纳氏泵）和离心式压缩机两种。

（2）氢气的洗涤、冷却与压缩装瓶　从电解槽出来的氢气，温度约80℃，其成分指标为98%，实际可达99%以上，其中含有杂质氯、氮、碱雾等，必须经过冷却洗涤后方可使用。其热量可以利用，与精盐水进行热交换，提高进入电解槽的盐水温度。氢气再进入冷却塔以循环水喷淋降温，并洗涤去除碱雾，然后用水环泵或罗茨鼓风机送入氢气柜或氢气分配台，分送各使用工序，用罗茨鼓风机时要严格控制氢的纯度≥98%。由于氢气中含有

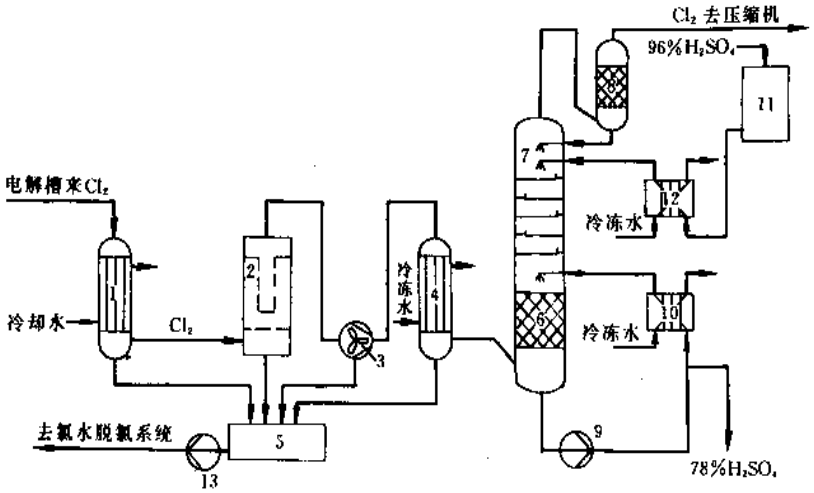


图21 填料-泡罩塔干燥工艺流程

1—氯气冷却器（一级）；2—氯除雾器；3—鼓风机；4—氯气冷却器（二级）；5—氯水收集槽；6—干燥塔（一级）；7—干燥塔（二级）；8—硫酸除雾器；9—硫酸循环泵；10—循环硫酸冷却器；11—硫酸高位槽；12—进塔硫酸冷却器；13—氯水泵

水雾，室外温度低于0℃时，容易堵塞管道，为此管道要加强保温。也有用固碱进行干燥的，但费用较高。氢气除可以管道输送外，作为商品，多以压缩机加压灌入钢瓶。一般灌装压力为15MPa。在大批量运送时，采用钢瓶组装在运输车上运出。

4.1.6. 新的进展

（1）氧阴极[115]同离子膜电解槽结合使用可以达到节约能耗的目的。当排放的阳极液含食盐15%（重量），生产浓度30%（重量）的烧碱，槽温85℃时，槽电压1.08V，比一般离子膜电解槽的分解电压降低1.23V，降低电耗850kW·h/t（NaOH）左右。氧阴极电解槽示意图如图22所示，氧阴极如图23所示。

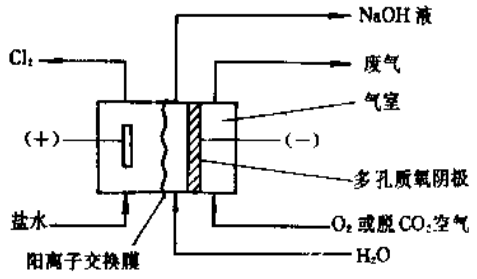


图22 氧阴极电解槽示意图

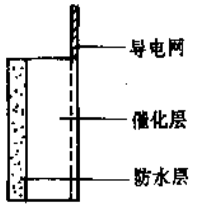


图23 氧阴极

氧阴极为多孔性气体阴极，它主要由催化层、防水层、导电网三部分组成，必须满足固-液-气三相同时存在，在交界处发生氧化还原反应的要求。催化层是氧阴极关键部分，防水层主要防止电解液渗漏，导电网主要起导电作用，兼有增强电极作用。试验电解槽使用离子膜、金属阳极、以铂粉为催化剂的氧阴极，电解5mol/L NaCl溶液，进入气室1kPa（表压）的氧气，温度90℃，电流密度20A/dm²，阴极室烧碱浓度40%（重量），槽电压2.4V，电流效率91.5%。如用空气代氧，要先去除CO_2。因为氧阴极构造复杂，迄今仍停留在试验阶段。这是很有希望的课题，世界各国都在研究来源丰富的廉价催化剂以降低投资。

（2）碱性燃料电池与离子膜电解槽组合使用[116]，食盐水溶液电解产生的氢气作为燃料电池的动力，也可

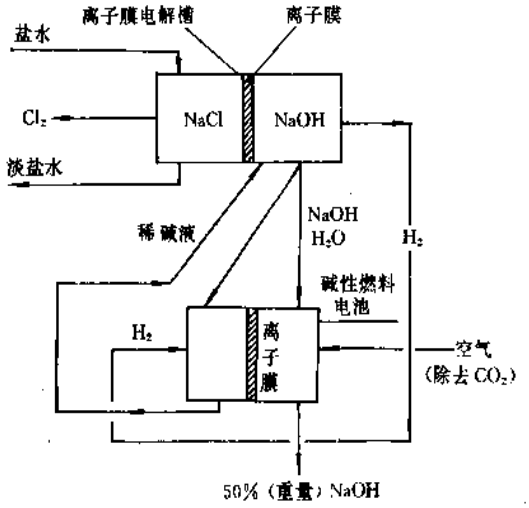


图24 碱性燃料电池与离子膜电解槽组合示意图

以节能30～50%。燃料电池中装配上离子膜，只允许钠离子通过，由阳极室向阴极室迁移，在阴极室形成浓度可达50%的烧碱，省去了从30%浓缩到50%所需的蒸汽。燃料电池阳极室产生的稀碱液送回到离子膜电解槽再利用。示意图如图24所示。

实际上上述氧阴极和燃料电池与离子膜电解槽的组合的阴极反应基本相同。

燃料电池与氧阴极同样处在试验阶段。

4.2. 金属氯化物熔融电解副产氯

工业上制氯绝大多数采用食盐水溶液电解，但从金属氯化物熔融电解制取金属时也能得到一些副产氯。电解熔融盐的原理与电解食盐水溶液的原理类似，见镁和镁合金、钠和钠合金。

4.3. 由氯化氢（盐酸）制氯

有机化合物的氯化，特别是大宗石油化工原料的氯化反应取得有机氯产品的同时副产氯化氢或盐酸。这些大量的氯化氢或盐酸往往在当地销售有困难。将这些氯化氢或盐酸再转化回收氯气是解决其出路的一个办法。从氯化氢回收氯有电解法和氧化法两种工艺。

4.3.1. 电解法[117,118]

电解法又分间接法和直接法。间接电解法中的Westvaco法先电解氯化铜溶液，在回收氯气的同时生成氯化亚铜。再在氯化亚铜溶液中加入盐酸，吹入空气得到氯化铜，从氯化铜间接得到氯气。反应式如下：

$$2CuCl_2 \xrightarrow{电解} 2CuCl + Cl_2$$

$$2CuCl + 2HCl + 1/2O_2 \xrightarrow{氧化} 2CuCl_2 + H_2O$$

schroeder法则是以氯化镍为中间产物的间接电解法，其反应式为：

$$NiCl_2 \xrightarrow{电解} Ni + Cl_2$$

$$Ni + 2HCl \longrightarrow NiCl_2 + H_2$$

上述方法均未工业化。

已工业化的直接电解法均采用立式隔膜电解槽，如De Nora槽、Hoechst-Uhde槽均已投入生产。目前采用Hoechst-Uhde槽者占多数[119]。电解槽以30～45个电解室垂直排列，电路串联，其外形如同板框压滤机。每个电解室由两侧的复极石墨电极间隔以聚氯乙烯隔膜组成。例如每台电解槽为36个电解室单元者，每个单元电极的有效面积为2.5m²，设计电流密度为4～5kA/m²，在电流密度4kA/m²操作时，电压降约为2V，36个单元产氯13t/d，氯耗电约1550kW·h/t。电极寿命一般在10年以上。隔膜寿命取决于盐酸中杂质的性质和含量，操作中根据氯中含氢和氢中含氯量升高程度来决定更换隔膜，其各自的极限分别为3%及6～10%。以65℃，22%的盐酸分别供给电解槽的阴极室和阳极室。盐酸在各电解室中平行流动。在75℃下从阳极放出氯气，从阴极放出氢气。氯气和氢气分别进入氯、氢处理系统（见4.1.5.）。电解槽排出的阳极液和阴极液都是稀盐酸，分别在两个循环系统中用浓盐酸配制到电解槽进料所需的浓度。阴极液的一部分吸收氯化氢气体后浓度达到30%，用于两种电解液循环使用前的增浓。此工艺流程示意图见图25。

上述电解法工艺在中国甘肃省白银市已有工厂采用。

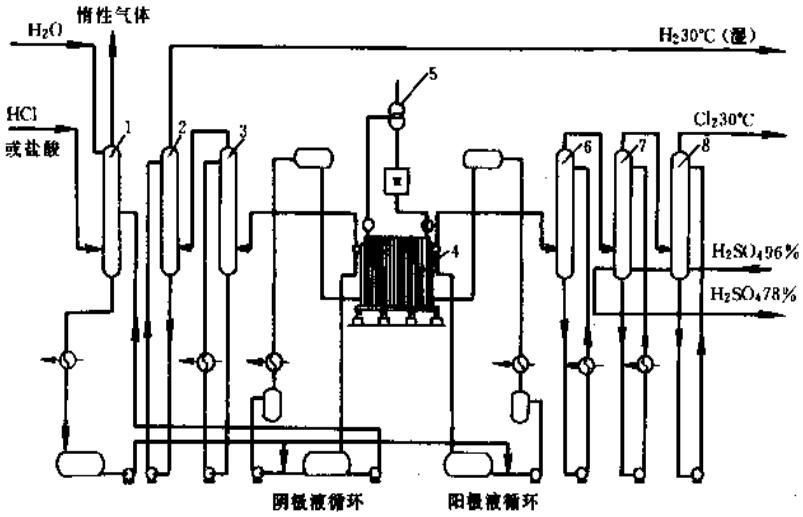


图25 盐酸电解流程示意图

1—HCl吸收塔；2—H_2洗涤塔；3—H_2冷却塔；4—电解槽；5—3相电源；6—Cl_2冷却塔；7，8—氯气干燥塔

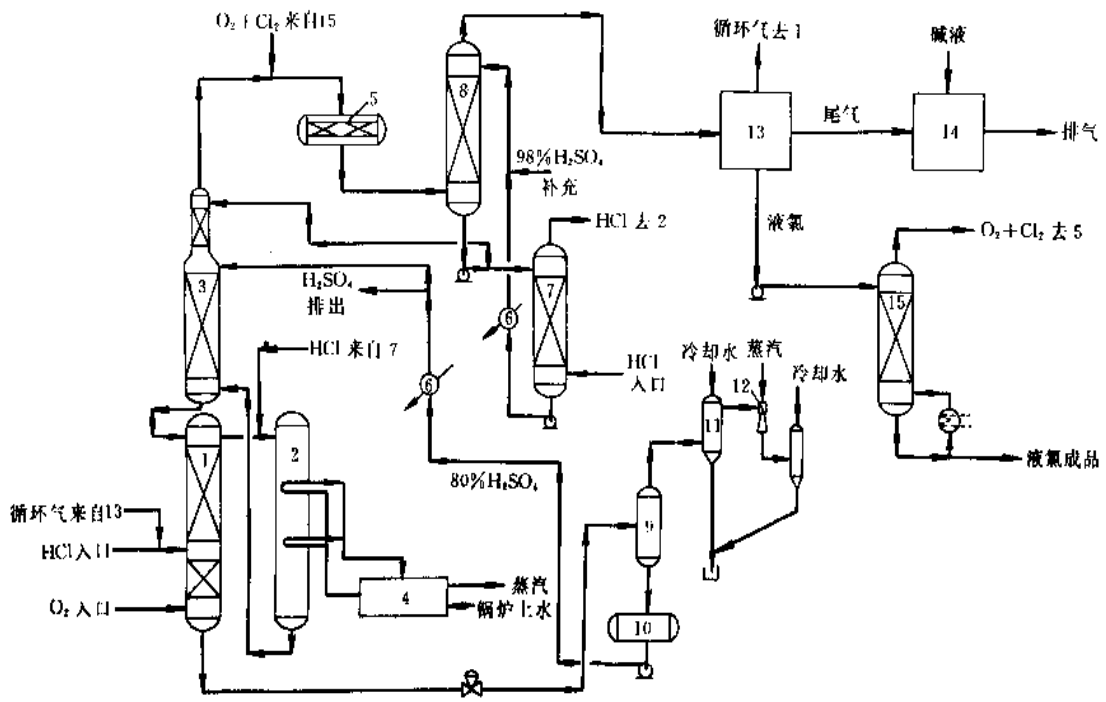


图 26 Kel-Chlor 法（HCl 低压氧化法）回收氯示意图

1—脱气塔；2—氧化器；3—吸收氧化塔；4—热交换器；5—硅胶干燥器；6—冷却器；7—浓硫酸脱气塔；8—浓硫酸干燥器；9—闪蒸器；10—贮槽；11—大气冷凝器；12—真空喷嘴；13—氯液化器；14—碱洗涤器；15—脱氧塔

4.3.2. 氧化法[117~120]

氧化法从 HCl 制取氯气也有多种方法。历史上的 Deacon 法以 $CuCl_2$ 为催化剂，在流动床反应器内发生如下反应：

$$4HCl+O_2 \xrightarrow[CuCl_2]{450\sim650℃} 2Cl_2+2H_2O$$

经过改进的 Shell 法，也以 $CuCl_2$ 及其他金属氯化物为催化剂，使用硅化合物载体，在流动床反应器内，于 365℃ 和 0.1～0.2MPa 下反应，其得率为 75%。未反应的 HCl 以水吸收成盐酸。氯气以硫酸干燥，再以 S_2Cl_2 吸收，解吸后进入液氯工序液化。

已投入大规模生产的有美国 Kellogg 公司开发的工艺，称为 Kel-Chlor 法或 HCl 低压氧化法。它以 80%的硫酸含 1%亚硝基硫酸 (nitrosyl sulfuric acid) 为催化剂，主要分为循环酸脱气、氧化、吸收氧化和循环酸闪蒸四个步骤。杜邦公司在美国得克萨斯州 Corpus Christi 的工厂 1975 年有回收 600t/d 氯的装置投入运行，氯化氢来自氟烃厂的副产。其流程示意图如图 26 所示。循环硫酸与催化剂经过塔 (3) 进入脱气塔 (1) 顶部，氯化氢从中部进入与催化剂反应生成亚硝酰氯，

$$HCl+NOHSO_4 \longrightarrow NOCl+H_2SO_4$$

从塔底以氧气吹出硫酸中多余的氯化氢。通过脱气塔的硫酸经闪蒸器 (9) 再循环使用。亚硝酰氯、氯化氢和氧气离开脱气塔进入氧化器 (2)，发生下列放热反应：

$$2NOCl+O_2 \longrightarrow 2NO_2+Cl_2$$

$$NO_2+2HCl \longrightarrow NO+Cl_2+H_2O$$

在吸收及氧化塔 (3) 中，HCl 继续被氧化。浓硫酸自顶部进入与氧化氮反应生成亚硝基硫酸，再进入脱气塔。

$$NO+NO_2+2H_2SO_4 \longrightarrow 2NOHSO_4+H_2O$$

$$NOCl+H_2SO_4 \longrightarrow NOHSO_4+HCl$$

经过冷却干燥的氯气中仍含有 2～10%HCl，再经冷却压缩而与液氯分离后，浓度高时返回塔 (1)，浓度低时用碱液吸收处理制 NaClO。总的反应式为：

$$4HCl+O_2 \longrightarrow 2Cl_2+2H_2O$$

氯气的消耗定额为 HCl (折 100%) 1.03t/t，O_2 (99.5%) 0.227t/t。

4.4. 氯的液化

氯气应用面很广，但气体状态不能远距离输送，必须液化后灌入钢瓶、槽车或加装冷却装置的贮槽而运输。40 年代以氨为致冷剂，通过氯化钙冷载体使氯气液化成液氯，称低压法 (0.15MPa)。因为氨与氯如果直接进行热交换，则可能由于管道泄漏而相遇，将生成三氯化氮造成爆炸。所以必须通过氯化钙盐水为媒介，它先受氨冷却降温，然后再与氯气进行热交换，这样就杜绝了氨与

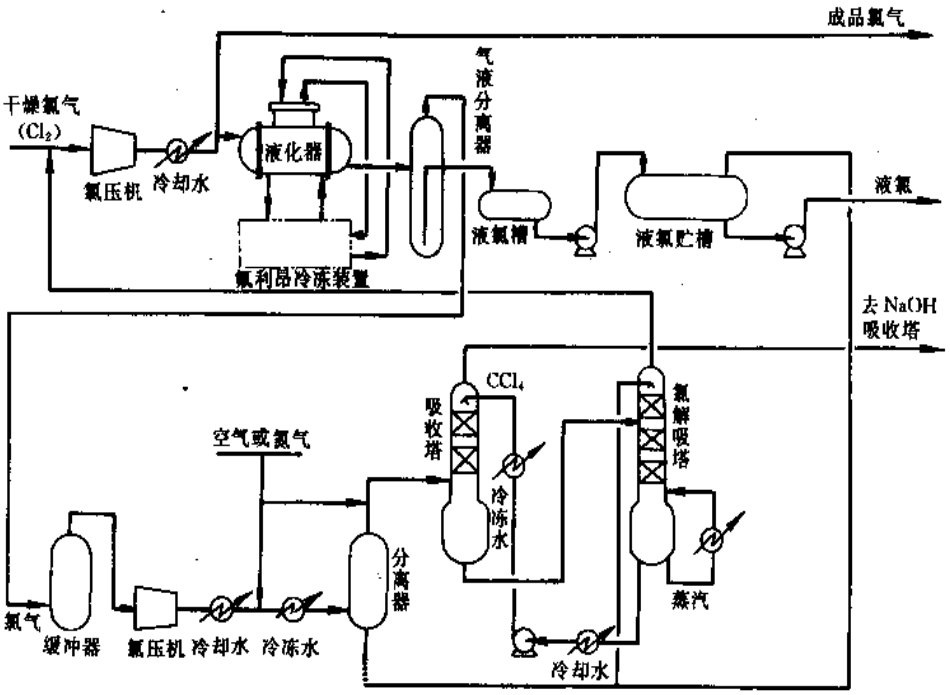


图 27 氯二级液化尾气四氯化碳吸收流程示意图

氯的接触。现在许多国家的工厂多采用氟致冷剂 F_{22}（二氟一氯甲烷 $CHClF_2$）代替氨，称中压法工艺流程（0.3～0.4MPa）。氟制冷剂 F_{22} 性质稳定，与氯气不反应，可与氯气直接进行热交换。但一旦氯气泄漏进入 F_{22} 致冷剂系统，将会腐蚀管道，必须及时进行处理。中国也在推广采用此工艺。此外还有高压法工艺流程（0.7～1.6MPa），以水为冷却介质即可将气氯液化，但对设备材质要求高，且压缩机易损坏。

气氯变成液体氯的过程是使氯气冷却撤走显热与潜热的过程。气氯压力越高，其液化冷量能耗越低。各种不同压力的气氯液化的能耗比较列于表 21。

表 21 各种压力气氯液化能耗比较表

项 目	液化压力，MPa			
	0.1	0.3	0.8	1.6
压缩用能耗，kW·h/t	5	23	42	57
冷却用能耗，kW·h/t	87	68	27	3
合计能耗，kW·h/t	92	91	69	60
开始温度，℃	−36	−8	25	53
最终温度，℃	−42	−17	14	40

上述三种氯气液化方法中，低压法耗能高，设备多，投资大，已逐步趋于淘汰，一般多倾向用中压法。以 Hoechst-Uhde 的二段液化法为例[121]：38℃的干燥氯气在常压下进入氯压缩机，其出口压力为 0.24～0.31MPa，进入第一级液化器被−15～−20℃的氟致冷剂 F_{22} 所冷却，冷凝的液氯进入液氯贮槽。尚未被液化的氯气进入第二级液化器，以−60℃的氟致冷剂 F_{22} 使氯气再液化。第二级液化器以 60°角度倾斜，可以使低温状态的液氯（粘度较大）容易排出。这部分液氯也进入液氯贮槽。离开二级液化器的尾气进入碱液吸收塔，可制造成为次氯酸钠。总的液化效率可达 99%。

中压法还有一种一级液化流程。在工厂中采用一级液化流程者其尾气可送氯化氢合成炉作为原料氯气与氢反应制造盐酸。二级液化法其尾气也可以用四氯化碳吸收、解吸以回收氯气。其流程示意图如图 27[122]。该法以干燥氯气经离心式或透平压缩机加压到 0.4MPa（表压），温度约 55℃，经水间接冷却后进入卧式列管液化器，以氟致冷剂 F_{22} 冷却到−6～−10℃，由气液分离器出来的液氯进入液氯贮槽。氯气液化效率为 85～95%。未被液化的氯气浓度约为 60～70%，再加压到 0.8MPa，液氯入贮槽，仍未液化部分以四氯化碳吸收，再解吸，回收的四氯化碳经冷却再进入吸收塔循环使用。用四氯化碳回收氯的收率可达 99.5%。其尾气再送入碱吸收器制成次氯酸钠。

上述四氯化碳吸收法工序繁多，氟致冷剂 F_{22} −60℃液化也较困难，中国普遍采用一级液化后将尾气送氯化氢合成炉制成盐酸，较为方便。

5. 产品规格与分析方法

5.1. 产品规格

表 22 为隔膜法、水银法和离子膜法生产的氯的代表性数据。水银法生产的氯对于大多数用途可以直接使用。

表 22 氯的代表性质量数据[123]，%（体积）

阳极室气体组成	隔膜法	水银法	离子膜法
Cl_2	96.5～98	98～99	97～99.5
O_2	0.5～2.0	0.1～0.3	0.5～2.0
N_2	1.0～3.0	0.2～0.5	

采用金属阳极的隔膜法或离子膜法生产的氯中，在有些情况下可能含有高达2%的O_2。这种氧通过氯凝缩为液氯后再行气化，才能除去。

有些国家商品液氯的氯含量要求至少为99.5%（重量），水含量<0.005%（重量），固体残余物<0.02%（重量）。其他杂质主要是CO_2，≤0.5%（重量）；N_2与O_2各约0.1～0.2%（重量）。另外由于使用衬橡胶或塑料、钢铁等材料的管路，可能混有痕量的氯代烃类和三氯化铁之类的无机盐。有时由于原料盐的纯度关系，可能含有微量的溴或碘。

工业用液氯的中国国家标准GB5138—85中指标要求为：氯含量≥99.6%（体积）；水分含量≤0.05%（重量）。

5.2. 分析方法

5.2.1. 氯 气

分析项目有氯含量、气态杂质、氢、有机物和水分。

(1) 氯含量 工业监测或控制氯浓度时，测量气体的热导率。

(2) 气态杂质 已知量的气样通过碘化钾或苯酚溶液以吸收氯。残余的气体（O_2，N_2，H_2，CO，CO_2）收集在气体量管内计量，并用气相色谱法或用奥萨特（Orsat）气体分析器进行分析。

(3) 氢 已知数量的空气加入已经除去氯的残余气体中以保证有过量的氧，氢在加热的铂线圈上与氧化合，然后测定减少的体积。也可以测定热导率以便连续监测氢含量。

(4) 有机物 有机组分用气相色谱法测定。

(5) 水分 已知重量的氯气通入装有称过重量的五氧化二磷的干燥管，从干燥管的增重测定水分含量。连续测定时可通过五氧化二磷的吸收以及测量吸收水分电解时所需的电流；或在硫酸吸收后测量其电导率。

5.2.2. 液 氯

工业液氯国际上按照ISO规定的方法进行分析。

取样 ISO 1552

水分 ISO 2121

ISO 2202

氯含量 ISO 2120

气体组分 DIN 38408，第4部分

NCl_3 *Anal. Chim. Acta.*，**156**，221～233(1984)

汞 *Anal. Chim. Acta.*，**87**，273～281(1976)

中国国家标准为GB 5138—85。

液氯在20℃气化后测定上述项目，然后将残余物称重。有机物用气相色谱确定。

5.2.3. 氯的检测

小量的氯可用淀粉-碘化物试纸变为蓝色来检测。若未知气体混合物与水和汞一起振摇，气体中含有的氯被吸收，水中再加入硝酸银溶液，即生成白色氯化银沉淀。管路或设备的氯泄漏用氨水蒸气检测，能生成浓的白色氯化铵烟雾。

5.2.4. 游离氯的定量分析

含氯的气体混合物可与碘化钾溶液一起振摇，释出的碘用滴定法测定。氯在碱性溶液中可加入亚砷酸钾或亚砷酸钠将其还原为氯化物，亚砷酸盐被氧化成为砷酸盐，终点用淀粉-碘化物试纸经点滴试验来检测。过量的亚砷酸盐用酸化溴酸钾溶液反滴定。少量的游离氯如饮用水中存在者，可在盐酸溶液中与*o*-联甲苯胺反应显出黄色，再用光电测定法测定。商用氯检测管可测量空气中的氯，有0.2～3ppm；2～30ppm和50～500ppm等规格的测定范围。

6. 经济概况

6.1. 生产能力及产量

1991年末全世界氯的生产能力约为44.9Mt/a。按地区划分，北美生产能力最大，其次顺序为西欧，亚太地区，东欧，南美，印度次大陆，中东和非洲。见表23。

表 23 1991年世界各地区氯的生产能力[124]

地 区	生产能力，10^4t/a	所占%
北美	1395.4	31.1
西欧	1110.2	24.7
亚太地区	899.3	20.0
东欧	649.0	14.5
南美	186.5	4.1
印度次大陆	111.7	2.5
中东	84.1	1.9
非洲	51.9	1.2
共 计	4488.1	100.0

世界氯的产量没有完整的统计数据，以85%的运转率计，估算1991年产氯38.2Mt。中国近年来产氯约3.4Mt/a。

6.2. 消费构成

氯的消费构成因为各国自然条件和工业基础的不同，彼此有较大的差异。在工业发达国家，大部分（60～75%）的氯用来生产有机化学品，其中二氯乙烷（EDC），氯乙烯单体（VCM）以及聚氯乙烯（PVC）用氯量约占30%；无机化学品和纸浆与纸的用氯量各占10%左右；饮水与污水处理约占5%。在发展中国家，无机化学品的用氯量多于有机化学品。中国无机化学品的用氯量约占总量的60%（包括造纸、水处理等所用液氯量）。

表24 美国氯的消费构成（1990年）[125]

用　途	耗氯量 10^4t	所占%
有机化学品	818.6	74.6
EDC/VCM/PVC（国内用）	302.0	27.5
EDC/VCM/PVC（出口）	98.8	9.0
其他有机化学品	417.8	38.1
无机化学品	115.5	10.5
纸浆与纸	118.0	10.8
水处理及其他	45.5	4.1
共　计	1097.6	100.0

表25 日本氯的消费构成（1991年）[126]

用　途	耗氯量，10^4t	所占%
有机化学品	283.5	60.4
氯乙烯，偏二氯乙烯	142.4	30.3
氯溶剂	37.1	7.9
甲烷氯化物	29.6	6.3
环氧丙烷	34.6	7.4
异氰酸酯，TDI，MDI	21.7	4.6
染料中间体	18.1	3.9
无机化学品	39.0	8.3
纸浆与纸	22.6	4.8
调味品	3.2	0.7
其他	121.0	25.8
合　计	469.3	100.0

表26 中国氯的消费构成

用　途	耗氯量，10^4t		所占%	
	1992年	1993年	1992年	1993年
无机化学品	198.5	201.7	58.71	59.29
液氯	94.0	96.4		
有机化学品	113.5	120.1	33.57	35.30
PVC等合成材料	65.4	69.7		
甲烷氯化物	10.6	13.7		
其他有机化学品	37.5	36.7		
农药	26.1	18.4	7.72	5.41
合　计	338.1	340.2	100.00	100.00

美国1990年氯的消费构成见表24。日本1991年氯的消费构成见表25。中国近年氯的消费构成见表26。

6.3. 投资费用与操作费用

电解法制取氯与烧碱生产装置的技术选择，投资费用与操作费用等均与建设地区的具体条件有关。特别是当地的能源价格，原盐的供应情况，运输费用以及环境要求对经济效益有很大影响。隔膜法、水银法和离子膜法操作费用的差别，主要在于三种方法的能源需用量不同，因此建设地区的电力与蒸汽的费用是最主要的决定因素。三种方法的用能情况如表27所示。

表27 各种电解法耗能比较[127]，kW·h/t氯

能源种类	隔膜法	水银法	离子膜法
电解用电	2800～3000	3200～3600	2600～2800
蒸汽折电①	600～800	0	200～300
共　计	3400～3800	3200～3600	2800～3100

① 包括碱液蒸发用汽，按1t蒸汽相当于400kW·h折算。

新建的离子膜法或隔膜法氯碱装置的投资费用，国际上1980年数据约为20万美元/（d·t氯）（到1990年大约又上涨了一倍）。80年代以来，出于环境原因，已经不再建设新的水银法氯碱装置。至于隔膜法和离子膜法，500t/d氯生产装置的1980年投资费用构成，如表28所示。

表28 500t/d氯生产装置投资费用构成[127]

项　目	隔膜法		离子膜法	
	金额，万美元	%	金额，万美元	%
电解槽	1700	15.9	3400	29.6
整流设备	340	3.2	340	2.9
盐水精制	500	4.7	1000	8.7
氯收集	650	6.1	650	5.7
氢收集	200	1.9	200	1.7
烧碱蒸发	1350	12.6	300	2.6
烧碱贮存	560	5.2	520	4.5
杂项	700	6.5	630	5.5
公用设施等	2300	21.5	2200	19.1
管理费	1200	11.2	1130	9.8
工程费	1200	11.2	1130	9.8
共　计	10700	100.0	11500	100.0

7. 安全与贮运

7.1. 氯气生产中的事故和安全措施

食盐电解制造氯气与烧碱，工序上均有相互延续的关系，而且生产中还有易燃、易爆、有毒的物料参与。整

流、电解、氯氢处理、液氯、盐酸每个工序均有发生事故的可能性。按照实际生产事故案例的分析，一般都由于没有严格执行操作规程或设备方面存在问题所致。为此对安全问题要高度重视，事故发生后应该认真分析原因，从中吸取教训，提出改进措施。发现有事故隐患，应及时整改。首先在建厂选址设计时必须严格按设计技术规范进行。一般氯碱厂的厂址应该建在城镇主导风向的下风向，并划定以生产区液氯贮槽为中心的1000m半径内为防护地带[128]，在此区域内不能有居民住宅，但可以建造工厂辅助车间设施。其次是必须保证设备、管道和阀门的密闭性。设备设计严格按规范进行，制造后进行探伤测试。阀门安装前均须进行密闭性试验。安装所用的材质也非常重要，由于氯碱工业的氯、氯化合物均有腐蚀性，要认真按介质操作条件（如浓度、温度等）来选择对介质具有耐腐性能的材料。

7.1.1. 电器设备的安全问题

食盐电解制造氯气与烧碱系用电大户，最大的人身伤害是触电。交流电与直流电对人体作用的特征不同。能引起人体生理变化的工业频率的交流电最小强度平均为1mA；直流为5mA。在整流工段和电解工段，除检修或操作时要注意各自的安全问题外，电器设备和导电部件的安装均须严格按照规范正确执行。电解槽必须与地面、管道和支架绝缘。每台电解槽均应保持瓷瓶的绝缘子清洁，断电器安放平整。盐水及碱液管道应装有接地电极，使电流导出，以防止管道及设备的电化学腐蚀。盐水、碱液、氯气、氢气管道采用不导电、耐腐蚀的材料，例如聚氯乙烯、氯化聚氯乙烯（CPVC）、氟塑料和玻璃钢等。还应配备整流器、电解槽、氯鼓风机、氯压缩机、氢压缩机动力电源的联锁装置，及时发出信号和切换，以保护电解槽的石棉隔膜或离子膜，防止跑氯事故的发生。特别对氯压缩机、纳氏泵、透平压缩机必须配置保安备用电源，当电路发生故障时及时切换。

氯碱生产中不论何种电解槽均趋向于在高电流密度下运转，以求得高的经济效益。随着电容量的提高，磁场及磁场强度也相应增大。有人认为，人体受磁场作用容易引起心血管系统、中枢神经及末梢神经功能失调和内分泌病变[128]。据称，磁场强度大于12732A/m，对人体将产生不良影响，医学和工艺研究所已引起重视，进行各项研究工作。莫斯科卫生研究院Ф.Ф.埃丽思玛的临床经验提出工人应定期每二年进行一次医疗检查[128]。磁场强度对仪表也有影响，安装仪表处的磁场强度不应超过398A/m。为此，检测仪表和自控仪表盘应装在距离电解槽10～15m以外的地方。

7.1.2. 氢气和氯气的防爆问题[129]

氢气极易爆炸或燃烧，也有氢气放空时遇雷而燃者。氯化氢合成炉操作时，一般氢气过量，盐酸吸收塔尾气虽然装有氢阻火器，有时也会着火。压缩氢灌装钢瓶时，管道内氢气流速快，发生静电，氢气冲出管道也有起火者。遇到此类事故，均应立即设法隔绝空气而使火熄灭，绝对不能采用停车措施，以防火焰缩入管道而引起爆炸。

氯内含氢的爆炸也是由其物化性质所决定。一般氯碱企业中发生此类事故者，多由于隔膜吸附不均匀；或者操作不当，氢气或氯气压力波动太大，阴极室氢气进入阳极室与氯气混合。当氯中含氢量达到5～87.5%（体积）时，就组成氯和氢二元爆炸性混合气体。这种混合气体受到阳光照射、振动、高温或在催化作用下，就会发生爆炸。为此隔膜槽要求严格按照规范吸附隔膜，阴极箱不允许带锈运转。在操作时，隔膜槽控制氢气压力为微正压（0～50Pa），氯气压力为微负压（0～－50Pa），离子膜槽氯气压力控制在－100±100Pa，氢气压力＋1500Pa[130]。液氯装置排出的尾气，氯内含氢要求<4%。为保证上述指标，隔膜单槽氯内含氢控制在<1%，总管控制在0.4%。

7.1.3. 防止三氯化氮的生成[131]

三氯化氮乃由铵盐（存在于盐水中的杂质）与氯反应，逐级氯化经由NH_2Cl，$NHCl_2$而生成，其纯品在常温常压下系淡黄色油状液体，冷却至固态时呈菱形或斜方形结晶体，其物化性质如表29所示[132]。

表29 三氯化氮的物化性质

项目	数值
分子量	120.4
密度，g/cm³	1.653
熔点，℃	<－40
沸点，℃	71
蒸气压（20℃），kPa	20
生成热，kJ/mol	232
自然爆炸环境温度，℃	95
气体中爆炸浓度，%（体积）	5～6
爆炸形成温度，℃	
容器内	2128
空气中	1700
爆炸时产生最高压力，MPa(at)	525.38(5361)

三氯化氮对眼及肺有刺激，在95℃时分解即爆炸。特别在液氯气化器中积贮的NCl_3最危险。按照原苏联ГОСТ 1288－72液氯标准规定，NCl_3含量应≤0.002%（重量）。中国化学工业部为防止氯碱生产系统中生成过量的三氯化氮，在1981年就曾对盐水含铵量规定控制指标[133,134]。为了达到这个指标，首先控制工业盐和化盐用水中铵的含量。其具体指标为：

化盐用水　无机铵≤0.2mg/L
　　总铵量≤1.0mg/L（每周分析一次）
工业盐　无机铵≤0.3mg/100g
　　总铵量≤1.0mg/100g（每批分析一次）
精制盐水　无机铵≤1.0mg/L
　　总铵量≤4.0mg/L（每天分析一次）

分析后如果超标，在盐水中可以加入少量次氯酸钠或盐酸及微量氯水[134]，使其分解。但要注意盐水pH值，以防酸性盐水腐蚀管道。液氯气化后的残液要定期排放，用液碱或石灰乳中和；或者加入四氯化碳以溶解NCl_3，稀释后排放。一般在氯氢处理中，由电解槽出来的湿氯气，经水洗工艺流程，不只可以除去氯气中的雾沫夹带盐分，而且可促使NCl_3分解，减少NCl_3进入氯气液化工序的数量，使液氯中NCl_3含量降低。

7.2. 液氯的贮存与包装

中国的液氯贮槽一般采用每台10t、20t或30t，也有100t卧式贮槽。其他国家有300～400t贮槽，也有每台可贮存2000t的大型球罐[135]。球型贮罐为双层壳体，中有保温材料，球内挥发出的氯气以氟致冷剂F_{22}冷凝回流。大容量的贮罐一般选择低压贮存系统，温度保持在−34℃。

液氯的包装一般以干燥的压缩空气压送液氯；也用直立式多级液下泵，工作压力2MPa；或自流冷却式屏蔽泵，工作压力0.5MPa，灌入液氯钢瓶内。也可以灌入铁路运输的液氯槽车内。中国的包装容器有0.5t、1t钢瓶，30t/台或60t/台铁路槽车。其他国家还有100～500t的槽船。

7.3. 贮运安全注意事项[136]

灌装后的液氯钢瓶严禁露天存放，必须贮存在专用库房内，并禁止与空瓶混放。贮藏时应留出吊运间距和通道，存放高度不得超过两层，存放期不得超过三个月。液氯钢瓶装卸搬运时，必须戴好瓶帽和防震圈，严禁撞击。装卸应使用起重机械，起重能力应超过瓶体总重量的一倍，挂钩必须牢固，严禁使用铲车装卸。运输车辆前应悬挂危险品标志旗帜，不得同车混装有抵触性质的物品。高温季节应根据当地公安部门规定的运输时间运输。运输液氯钢瓶的车辆不准从隧道过江。充装量为500kg和1t钢瓶装运时，只允许单层摆放并牢靠固定，防止滚动。

大于1t及大容量的贮罐，每年应测定基础下沉状况。在贮罐距离20m内严禁堆放易燃、可燃物品。贮罐贮氯量不得超过贮罐容量的80%。贮槽严格保温，也可采用双层夹套保温。大容量贮槽（例如每台容量300～400t或2000t）均应配备气化氯的冷凝装置以平衡槽内压力。该贮槽四周应砌筑严密不漏的围堤，万一有泄漏气化氯时要有应急吸收装置[137]。铁路液氯槽车卸车时，槽车内的压力应高于贮槽0.15～0.2MPa。液氯槽车最高输送压力不得超过1.4MPa。输送液氯的压缩空气应经过干燥，保证空气中含水量<0.01%（重量）。采用液氯气化法向贮槽压送液氯时，要严格控制气化器的压力和温度。

8. 工业卫生与环境保护

8.1. 氯气外逸对工作环境和大气质量的影响

生产氯气时，由于违反操作规程、突然停电或其他事故造成氯气外逸。当发生事故而放出氯气时，在一定距离内任意一点气体的质量浓度可按下列气体外逸扩散浓度计算公式确定[138]。

$$c=\frac{100M}{vx^2}\cdot e^{\frac{-20h}{x}}$$

式中　c——扩散点毒气的浓度，mg/L；
　　M——逸出毒气量，t/d；
　　v——风速（可按当地常规平均风速，如果有出事故时测定或记载的风速更好），m/s；
　　x——由排出气体处到测定浓度处距离，m；
　　h——排气处距地面高度，m。

当毒气离地高度1～2m，而距离大于1000m时，$e^{\frac{-20h}{x}}$即接近于1。

据计算[139]，假定1台贮存10t液氯的贮槽发生事故跑氯，于半小时内泄完，平均风速以2m/s计，下风向将在15.5km之外才达到居住区大气中氯气最高容许浓度（任何一次最高0.1mg/m³）。

不同浓度的氯对人体的急性毒性如表30所列。

表30　氯对人体的急性毒性危害[132]

浓度，mg/m³	浓度，ppm	危害程度
30000	10000	一般过滤性防毒面具失去保护作用，需用隔离式氧气面具、生氧面具或压缩空气面具
3000	1000	深吸入少许可能危及性命
300	100	可能造成致命性损害
120～180	40～60	接触30～100min，引起严重损害
90	30	引起剧咳，难以忍受
15	5	刺激咽喉
3～6	1～2	有明显气味，刺激眼鼻
0.3～1.5	0.1～0.5	略有气味，无长期有害作用
0.06	0.02	微臭，无害

8.2. 氯气事故吸收塔的设置

食盐电解制造氯气，由于直流电供电波动或氯气输

送设备故障，往往造成电解工序与氯处理工序之间水封处氯气外逸。为此，一般氯碱工厂都要设置氯气事故吸收塔1座，以15～20%的碱液吸收氯气生成次氯酸钠。此塔还可用以处理各种产氯、用氯设备故障产生的紧急排放含氯气体。塔的结构采用填料塔或喷淋塔均可以。淡碱液用循环泵连续吸收，也可以定期启动吸收，但以前者为佳。因为间断启动可能造成故障而达不到预期的效果。其循环贮槽可安装3～4台，以便轮流使用。当次氯酸钠达到成品规格时，用泵送出，也可以作为半成品送到次氯酸钠工段，进一步加工为合格产品。以喷淋塔为例，介绍其工艺流程如图28[140]。

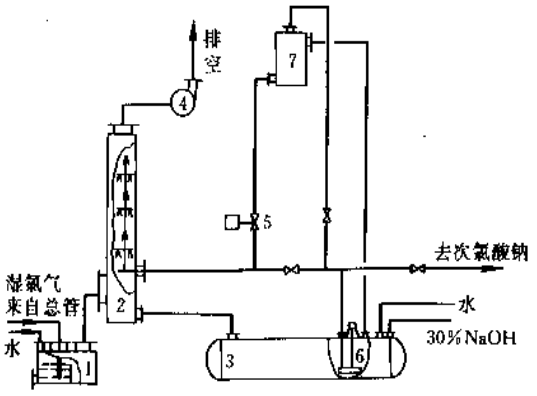


图28　氯气紧急处理装置

1—氯气水封；2—氯气处理喷淋塔；3—碱液贮槽；4—尾气鼓风机；5—自动阀；6—液下泵；7—吸收液高位槽

8.3.　工作场所的防护措施

氯气是有毒有害气体。现场工作人员吸入氯气后，主要损害上呼吸道及支气管的的粘膜。低浓度时只侵害眼和上呼吸道，高浓度时侵入全呼吸道，可引起肺水肺。氯碱工厂生产的许多氯化合物对人体也有各种不同的危害，为此对氯气和有关氯产品均规定有车间空气中容许最高浓度，见表31[141]。因此工作场所要加强检测，建厂前在设计中就应该考虑通风条件。生产、使用、贮存岗位必须配备两套以上的隔离式面具，操作人员必须每人配备一套过滤式面具，并定期检查，以防失效。在现场应备有一定数量的抢救药品。吸入氯气者应迅速撤离现场，严重者送医院。排除液氯管道和容器之类的严重故障时，应当采用氧气呼吸器保护操作人员的呼吸器官。呼吸所需氧气由防毒面具所附氧气瓶(也可内装压缩空气)或再生罐获得（人呼出的二氧化碳及水分与再生罐内的碱金属过氧化物发生化学反应生成氧气）。这些都是事后处理。事前主要在操作中严格控制毒气的随意排放，设备密闭化。有些生产工段要加装报警器，例如氯乙烯、光气等岗位一旦发生泄漏，即发出警报，可以及时处理。

表31　氯和某些氯产品工作环境的最高容许浓度，mg/m³

物质名称	最高容许浓度
丙体六六六	0.05
六六六	0.1
五氯酚及其钠盐	0.3
光气	0.5
氯	1
环氧氯丙烷	1
氯萘及氯联苯	1
硝基氯苯及二硝基氯苯	1
氯化苦	1
二甲基二氯硅烷	2
氯丁二烯（皮）	2
三氯氢硅	3
二氯丙醇（皮）	5
氯化氢	15
二氯乙烷	25
四氯化碳	25
三氯乙烯	30
氯乙烯	30
氯苯	50

8.4.　含氯有机物对生态环境的影响[142]

含氯有机物对环境和人体的影响日益引起人们重视。在日本死亡人员统计中，癌症占首位。普遍认为致癌物质多与有机氯化合物有关。许多国家都作出了停产六六六、DDT、多氯联苯的决定。三氯乙烯、四氯乙烯、四氯化碳在有些国家也都公认为致癌物质。近来还发现在造纸中用氯气漂白时能产生一类称为二噁英的物质，有致癌作用。日本爱媛县造纸厂的废水排入河里，从河中捕到的鱼体内化验出高浓度的二噁英（9.4ppt 即 10^{-12}），乃漂白过程中生成物。因此造纸厂漂白已纷纷改用二氧化氯（ClO_2）。自来水用氯消毒也会产生一系列甲烷氯化物，影响人体健康，目前也趋向于用二氧化氯和臭氧替代。地面水中有害物质最高容许浓度对某些含氯有机物规定了如下控制指标，mg/L：

氯苯	0.02
二氯苯	0.02
三氯苯	0.02
四氯苯	0.02
六六六	0.02
六氯苯	0.05
硝基氯苯	0.05
二硝基氯苯	0.5
滴滴涕	0.2

70年代美国人 Molina 和 Rowland 提出，氟氯烃是促使平流层臭氧分解的主要因素，结果增加了紫外线直射到地球表面的强度，使人们眼睛易患白内障和皮肤癌

患者增加，使谷物减少产量。1987年蒙特利尔议定书规定了受控物质名单，并分类、分组、分期限量，直至停止使用。有的国家已有计划提早停产之举。1990年6月27～29日又在伦敦召开会议，扩大控制品种，修改《蒙特利尔议定书》，决定将8种受控物质提前到2000年全部停产，还将四氯化碳、甲基氯仿（1，1，1-三氯乙烷）一起纳入在2000年停止生产和使用之列。8种受控物质的臭氧耗减潜能（ODP）为[143]：

CFC_{11} (CCl_3F)	1.0
CFC_{12} (CCl_2F_2)	1.0
CFC_{113} ($C_2Cl_3F_3$)	0.8
CFC_{115} (C_2ClF_5)	0.6
CFC_{114} ($C_2Cl_2F_4$)	1.0
Halon 1211 (CF_2ClBr)	3.0
Halon 1301 (CF_3Br)	10.3
Halon 2402 ($C_2F_4Br_2$)	待定

近年氟致冷剂全世界生产量达1.2Mt/a，其中40%为CFC_{12}和CFC_{11}，它们的生产耗氯量1Mt/a。各国均在加紧研究开发其替代物，例如用HFC_{134a}（四氟乙烷CF_3CFH_2）代替CFC_{12}，已有kt级工业化投产。灭火剂Halon 1301和1211也在研究其替代品种。

8.5. 其他污染物的危害和防治

在氯气生产中涉及的其他污染物有石棉、汞、硫酸、铅等原材料，亦应引起注意。

石棉已被肯定为致癌物质，吸入肺部将引起支气管炎及肺癌。吸入早期并无明显反应，一般要在20～30年后才显露其症状。美国环境保护局规定，1986年2月起在屋顶材料、化学地板、胶板、衣服中先行禁止使用，并提议逐步全面停止使用石棉[144]。中国控制车间空气中有害物质的最高容许浓度中，对石棉粉尘及含有10%以上石棉的粉尘指标为2mg/m³。美国1976年规定的标准是：8小时内，石棉在空气中容许浓度为2根μm石棉纤维/cm³[145]。

汞是一种银白色的液态金属，密度13.546g/cm³，熔点−38.9℃，沸点356.7℃。汞及可溶性汞盐是有毒物质。对人体的影响是积贮于体内，形成慢性中毒。车间空气中容许浓度为0.01mg/m³。它不只对大气造成危害，对自然界的水体也有污染。众所周知的日本水俣病汞害，使日本政府下定决心将汞电解槽均改为离子膜电解槽，彻底根除了这一危害。

硫酸一般均在氯干燥过程使用，用过的废硫酸可套用于需要稀酸的场所。一旦溅上皮肤，必须及时冲洗以避免灼伤。为此在工作场所要设置冲洗器。

铅是一种淡蓝灰色的柔软重金属，密度11.336g/cm³，熔点327.4℃，沸点1745℃。其危害一般为慢性中毒。车间最高容许浓度为铅烟0.03mg/m³，铅尘0.05mg/m³。浇铅制作电解槽时一般用鼓风机抽吸换气，以减轻工作地带的污染。排出气用水喷淋。含铅废水地面水最高容许浓度为0.1mg/L。

9. 用 途

氯的最终用途可从它的许多衍生物上体现出来，如表32所列。

表32 氯的应用领域、衍生物名称与用途

氯的重要应用领域	产品名称	主 要 用 途
1. 有机化学品		
C_1衍生物	氯代甲烷	低温聚合时催化剂载体；有机合成甲基化剂；医药品原料；硅酮（涂料；消泡剂；脱模剂）
	二氯甲烷	溶剂；除漆剂；泡沫制品发泡剂
	氯仿	氟塑料；溶剂；熏蒸剂
	四氯化碳	半导体生产；金属脱脂
C_2衍生物（是氯的最大用途）	二氯乙烷（EDC）	氯乙烯；溶剂；有机合成；矿石浮选
	氯乙烯	聚氯乙烯及氯乙烯共聚物（建筑材料）
	三氯乙烯	金属脱脂；涂料与粘合剂的稀释剂
	全氯乙烯	干洗溶剂；蒸气脱脂溶剂
	1,1,1-三氯乙烷	精密仪器清洗剂；金属脱脂
	氯代乙烷	有机合成；溶剂
	氯乙酸	除莠剂；防腐剂；羧甲基纤维素、甘氨酸等的中间体
C_3衍生物	环氧丙烷	聚醇醚及其衍生物，制聚氨酯泡沫
	环氧氯丙烷	环氧树脂
	烯丙基氯	医药；甘油；制备烯丙基衍生物
C_4衍生物	氯丁二烯	氯丁橡胶
芳烃衍生物	一氯苯	溶剂；有机合成；硝基氯苯的原料
	邻二氯苯	溶剂；染料原料；烟熏剂与杀虫剂
	对二氯苯	驱蛀虫剂；除臭剂；染料中间体
	三氯苯	有机合成中间体；合成变压器油，传热介质
	四氯苯	杀虫剂与脱叶剂中间体；介电流体组分

续表

氯的重要应用领域	产品名称	主要用途
芳烃衍生物	氯甲苯	有机化学品与染料的溶剂和中间体
	氯苯胺	染料中间体；医药；杀虫剂
	多氯联苯	电绝缘流体（由于高度毒性，有些国家已中止使用）
	氯酚	染料与医药合成的中间体
	氯化萘	增塑剂；木材、纺织品的阻燃防虫剂
石蜡衍生物	氯化石蜡	高压润滑剂；塑料与纺织品的阻燃剂；PVC增塑剂
氯氟烃		致冷剂；气雾剂（因为破坏大气平流层臭氧，世界各国已陆续限制、禁止生产使用）
光气		有机合成；制造聚氨酯、聚碳酸酯等原料；制造染料
2. 无机化学品		
钛化合物	三氯化钛	还原剂；有机合成；烯烃聚合助催化剂
	四氯化钛	钛金属和钛盐；钛白颜料；聚合催化剂
磷化合物	三氯化磷	有机磷杀虫剂中间体；表面活性剂；染料；增塑剂
	五氯化磷	氯化剂；脱水剂；催化剂
	磷酰氯	催化剂；氯化剂；阻燃剂
铁化合物	三氯化铁	废水处理剂；蚀刻剂；催化剂；颜料；饲料添加剂
铝化合物	三氯化铝	烃化催化剂；染料中间体合成；石油精炼
硫化合物	一氯化硫	橡胶硫化剂；医药；纺织品修整与染色
	二氯化硫	氯化剂；制有机化学品及杀虫剂
	硫酰氯	有机合成；医药；染料催化剂
	氯磺酸	医药；染料；合成洗涤剂；发烟化学品
汞化合物	氯化汞	消毒剂；有机合成；氯乙烯合成催化剂
	氯化亚汞	分析用电极；医药
硅化合物	四氯化硅	硅酮制造；生产高纯度硅；烟雾剂
锌化合物	氯化锌	催化剂；助焊剂
锑化合物	五氯化锑	染色剂；中间体
	三氯化锑	媒染剂；有机合成氯化剂；医药；纺织品阻燃剂

续表

氯的重要应用领域	产品名称	主要用途
锡化合物	氯化亚锡	还原剂；食品保存剂；香料稳定剂
砷化合物	三氯化砷	有机砷化合物中间体（转制医药及杀虫剂）
铋化合物	三氯化铋	铋盐原料
氯化合物	三氯化氯	氯化剂；纵火剂
碘化合物	一氯化碘	有机合成
	三氯化碘	医药
溴	单质	有机合成；水净化；烟熏剂；塑料阻燃剂；染料；医药；感光化学品
	氯化溴	工业消毒剂
盐酸		工业酸化剂；钢铁酸洗；油井酸化；化学中间体；食品加工
3. 漂白	纸浆与纸以及纺织品的漂白方面仍然大量使用元素氯，但纸浆漂白的用氯量已经开始减少	
4. 灭菌消毒	饮用水的消毒、游泳池的灭菌及污水的处理仍在使用氯和次氯酸盐类（次氯酸锂、次氯酸钠、次氯酸钙等）	

参考文献

[1] *European Chemical News*, **58**(1543), 16(1992).

[2] *Chem. Eng. News*, **72**(27), 31(1994).

[3] 同[2], **72**(27), 12～13(1994).

[4] 同[2], **70**(28), (1992).

[5] Reisch, M. S., *Chem. Eng. News*, **72**(22), 20～43(1994).

[6] Schultze, M. W., "The Chlorine Industry —— Past, Present and Future", in Jeffery, T. C. et al. (eds), "Chlorine Bicentennial Symposium", p. 1～19, The Electrochemical Society Inc., Princeton, N. J., 1974.

[7] 吕彦杰，现代化工，(2)9～12(1980)；(1)，19～23(1981)。

[8] 吕彦杰，现代化工(3)，13～19(1988)。

[9] 吕彦杰，"八十年代国外氯碱工业"，载于《建国四十周年氯碱技术报告会文集》，210～218页，中国氯碱工业协会，天津，1989年。

[10] Dean, J. A., "Langl's Handbook of Chemistry", 14th ed., pp. 3. 26～4. 18, p. 5. 126, pp. 6. 76～6. 136, McGraw-Hill, Inc., New York, 1992.

[11] 同[10], p4. 6.

[12] 同[10], p. 5. 4.

[13] "Ullmann", 5th ed., vol. A6, p. 404, 1986.

[14] 同[13], p. 401.

[15] 同[10], p. 6. 112.

[16] 同[10],p. 6. 76.
[17] 同[10],p. 5. 142.
[18] J. A. 迪安主编,尚方久等译,《兰氏化学手册》,10～118页,科学出版社,北京,1991年。
[19] 同[10],p. 5. 32.
[20] 同[10],p. 4. 43.
[21] Therald,M.,"Inorganic Chemistry",pp. 419～433,John Wiley & Sons,Inc.,New York,1958.
[22] Albert,C. F.,Geoffrey,W.,"Advanced Inorganic Chemistry",5th ed.,pp. 544～577,John Wiley & Sons,Inc.,New York,1988.
[23] "Kirk-Othmer",4th ed.,vol. 1,p. 1001,1991.
[24] 同[13],p. 409.
[25] 中国盐业技术考察组,海盐与化工,(1),24～33(1987)。
[26] 自贡市鸿鹤化工总厂,中国氯碱,(8),16～19(1991)。
[27] 徐州化工厂,中国氯碱,(8),20～21(1991)。
[28] 江苏省金坛盐业开发公司,中国氯碱,(8),22～25(1991)。
[29] 同[13],p. 413.
[30] 方度等,《氯碱工艺学》,202页,化学工业出版社,北京,1990年。
[31] 同[13],p. 416.
[32] Hauck,G.,*Chem.-Ing.-Tech.*,**34**,369(1962).
[33] 同[13],p. 422.
[34] Masudo,F. Y.,*Chem. Age India*,**31**,489(1980).
[35] Federal Republic of Germany:"42, Verwaltungsvorschrift über Mindestanforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewasser-Alkalichloridelektrolysen nach dem Amalgamverfahren",1984.
[36] ELTECH Systems Corporation Technical Service Department,"Diaphragm Electrolytic Chlorine Cell Technical Data Manual", ELTECH Systems Corporation, Chardon, Ohio,1982.
[37] ELTECH Systems Corporation Technical Service Deparfment,"Diaphragm Chlorine Cell Operation Manual",ELTECH Systems Corporation,Chardon,Ohio,1983.
[38] 随松瑞,"隔膜法金属阳极电解槽的进展",载于《建国40周年氯碱技术报告会文集》,48页,中国氯碱工业协会,化工部氯碱工业科技情报中心站,天津,1989年。
[39] ELTECH Systems Corporation,"ELTECH Modified Diaphragm Cells", ELTECH systems Corporation, Chardon,Ohio,1985.
[40] US 3591483,US 3707454(1971),Loftfield,R. E.,Laub, H. W. (ELTECH Systems Corporation).
[41] US 3928166 (1975),O'Leary,K. J.,Tomba,C. P.,Fenn Ⅱ,R. W. (ELTECH Systems Corporation).
[42] US 3674676(1972),Fogelman,E. I. (ELTECH Systems Corporation).
[43] US 4410411(1983),Fenn Ⅱ,R. W.,Pless,E. J.,Harris, R. L.,O'Leary,K. J. (ELTECH Systems Corporation).
[44] 同[30],165～166页。
[45] 同[13],p. 431.
[46] 同[13],p. 429.
[47] Beaver, R. N.,"The Dow Diaphragm Cell",Dow Chemical, Freeport,Texas,1985.
[48] M. O. 库尔特著,胡善珍译,《现代氯碱技术》,2页,化学工业出版社,北京,1985。
[49] US 4444640(1984),(Diamond Shamrock Co.).
[50] 袁斌,氯碱工业,(9),34(1990)。
[51] 严明善,中国氯碱,(9),14(1993)。
[52] 托马斯,鲁道夫,氯碱工业,(7),13(1991)。
[53] 同[30],227～285页。
[54] Grot,W. G.,*Chem.-Ing.-Tech.*,**44**,167(1972).
[55] Seko,M."Development of Asahi Chemical Chlor-Alkali Technology,Presented to International Chlorine Symposium 1982", Society of Chemical Industry, Electrochemistry Technology Group, London, England, June 2nd～4th,1982.
[56] US4065366(1977),Oda,Y.,Suhara,M.,Endoh,E. (Asahi Glass Co.).
[57] Seko,M.,Miyauchi,H.,Ohmura,J.,Kimoto,K.,"Perfluorocarboxylic Acid Membrane,Presented to International Chlorine Symposium 1982",Society of Chemical Industry,Electrochemistry Technology Group,London, England,June 2nd～4th,1982.
[58] Seko,M.,"Ion-Exchange Membrane for The Chlor-Alkali Process,Presented to 159th Meeting",The Electrochemical Society, Minneapolis,Minnesota,May 13th, 1981.
[59] 浅輪達郎,"新しい機能性膜の開発",p. 192～201,シーエムシー株式会社,東京,1985.
[60] 村上正樹,ソーダと塩素,(1),4～9(1987);村上正树,(杨维驿译),氯碱工业,(9),43～46(1987)。
[61] 同[13],p. 442.
[62] Ogawa,S.,"Asahi Chemical Membrane Chlor-Alkali Process, Presented to The Seminar on Development in Chlor-Alkali Industry", Indian Institute of Chemical Engineers,New Delhi,India,March 7～8,1980.
[63] 諏谷山昭,化学経済,(2),11～22(1982).
[64] Seko,M.,Ogawa,S.,Kimoto,K.,"Perfluorocarboxylic Acid Membrane and Membranea Chlor-Alkali Process", Developed by Asahi Chemical Industry, Lake Buena Vista,Florida,Feb. 23rd～26th,1982,ACS Symposium Series 180,1982.
[65] Ukihashi,H.,Sato,K.,"Operational Technology for Chlor-Alkali Electrolysis,Presented to Third London International Chlorine Symposium 1985",Society of Chemical Industry Electrochemical Technology Group,London, England,June 5th～7th,1985.
[66] 吉田光男(齐敏译),氯碱工业,(4),6～11(1988)。
[67] 杨柯利,氯碱工业,(9),24～27(1990)。
[68] 若松久词,日吉辰夫(杨维驿译),氯碱工业,(3),21～22

(1991)。
[69] DE-OS3130742(1983),(Uhde);EP71740(1983),(Uhde).
[70] "Presentation of Hoechst - Uhde Membrane Electrolysis Technology", prepared by Uhde GmbH, Dortmund, Federal Republic of Germany,1986.
[71] 陈凯平,氯碱工业,(1),16~20(1987)。
[72] Asahi Glass,"The Flemion Membrane Chlor-Alkali Process (Technical Review No. 4),AZEC Electrolyzer,The Energy-Efficient Alternative in Chlor-Alkali Processing",Tokyo,1982.
[73] Nagamura,M.,Ukihashi,H.,Shiragami,O.,"Progress of Asahi Glass Membrane Chlor-Alkali Process",Paper Presented by Asahi Glass,at Symposium on Electrochemical Membrane Technology in 1982 AIChE Winter Meeting,Orlando,Florida,March 1~2,1982.
[74] Asahi Glass,"AZEC Electrolyzer Supply Record",Tokyo,1986.
[75] Asahi Glass Co.,"AZEC F Type Electrolyzer",1986.
[76] 陈泽鼎,中国氯碱,(4),22~24(1991)。
[77] 中屋真,佐岛泰夫,下平哲司 三宅晴久,ソーダと塩素,(7),4(1991).
[78] 赵国瑞、陈剑辉,中国氯碱,(2),6~9(1994)。
[79] 陈晓霞,上海氯碱,(3),11~16(1994)。
[80] US 4340452;US 4343690 (1982),(Oronzio de Nora).
[81] Oronzio de Nora,"De Nora Membrane Electrolyzers of Monopolar and Bipolar Design for Chlor-Alkali Production",1984.
[82] 中国氯碱工业协会,中国氯碱通讯,总第14辑(专辑3),20~22(1984)。
[83] Oronzio de Nora and The Dow Chemical Company,"De Nora Monopolar Membrane Electrolyzer Based on DD88 & DD150 Electrode Units",1986.
[84] 《美国ELTECH公司技术座谈介绍》,中国氯碱工业协会,中国天津,1983年。
[85] Horvath. R. J.,"The ELTECH Membrane Gap Cell for the Production of Chlorine and Caustic", Presented at The 3rd London International Chlorine Symposium 1985, ELTECH systems Corporation, Chardon,Ohio,1985.
[86] Baxendale,D. L.,Horvath,R. J.,ソーダと塩素,(5),16~31(1985).
[87] ICI,ソーダと塩素,(4),29~32(1985).
[88] ICI,ソーダと塩素,(4),27~31(1987).
ICI(杨维骅译),氯碱工业,(8),8~11(1987)。
[89] ICI(陈晓霞编译),氯碱工业,(8),18~23(1988)。
[90] 俞富阳,中国氯碱,(12),40~41(1992)。
[91] 山口健三(牛振柏译),氯碱工业,(专辑4),37~45(1985)。
[92] Chlorine Engineers Corp.,Ltd.,"Actual Performance Data of CME Electrolyzer",Tokyo,Japan(1988).
[93] Donald J. Groszek,James A. Moomaw (李捷译),中国氯碱,(11),40~49(1991).
[94] 山口健三(王孝英译),氯碱工业,(11),10~15(1988)。
[95] 马桂官,中国氯碱,(11),18~25(1990)。
[96] Du Pont Company, Polymer Products Department, "Nafion, User's Guide",Wilmington DE,USA,1991.
[97] Gosser,D. J.,Horvath,R. J.,"Ion-ExchangeSystems for Membrane Cell Chlor-Alkali Plants",Originally Presented at The Chlorine Institute's 27th Chlorine Plant Operation Seminar,ELTECH Systems Corp.,Washington D. C.,USA,Feb. 1984.
[98] Asahi Glass. "The Flemion Membrane Chlor - Alkali Process,Technical Review No. 5,Brine Purification,A Method for Assuring Consistent Efficient Operation", Tokyo,1983.
[99] 関根幸弘,本橋忠一,ソーダと塩素,(2),22~31(1982).
[100] 本橋忠一,ソーダと塩素,(11),14~22(1983).
[101] 本橋忠一,ソーダと塩素,(7),19~27(1985).
[102] Diamond Shamrock,"Ion-Exchange Purification of Feed Brine For Chlor-Alkali Electrolysis Cells,The Role of Duolite ES 467",1982.
[103] Mitsubishi Chemical Industry Ltd.,"DIAION®,Manu. of Ion-Exchange Resins(Ⅰ)",Revised Edition,p. 50~54,Tokyo,1982.
[104] "Mitsubishi Chemical's Ion-Exchange Resins DIAION®,Data Sheet,Chelating Resin,"Tokyo,1982.
[105] 日本錬水株式会社,"塩水二次精製用キレート樹脂"(ダイヤイオン CR 10技術資料),1983.
[106] Nippon Rensui Co.,"DIAION® CR 10 Technical Data for Brine Treatment",1983.
[107] Forster, G. M., "Brine Dechlorination by Active Carbon", Presented at The Chlorine Institute's 29th Chlorine Plant Operation's Seminar, Tampa, Florida, Feb. 5th,1986.
[108] 同[30],283页。
[109] 沈丽英,氯碱工业,(1),1~4(1987)。
[110] 同[30],357~360页。
[111] 吴正德,氯碱工业,(3~4),96(1981)。
[112] 吴正德,中国氯碱通讯,(10),14~18(1987)。
[113] 岡屋多津郎,ソーダと塩素,17(9),15(1966).
[114] 化学工业出版社编,《化工生产流程图解》,上册,增订二版,140页,化学工业出版社,北京,1985年。
[115] 同[30],107~109页。
[116] Gelb. A.,"Application of Fuel Cells to Chlorine-Caustic Technology",in "Chlorine Plant Operation's Seminar Proceedings 29th Meeting",Tampa,Florida,Feb. 1986.
[117] 日根文男著,杨维骅译,《无机制造化学》,111~113页,锦西化工研究院,锦西,1985年。
[118] 芹沢博樹,"ソーダハンドブック",p. 362,日本ソーダ工業会,日本,1975.
[119] ヘキスト染料化学製品株式会社,化学工場,,10(5),81

(1966).

[120] Schreiner, W. C., Cover, A. E. et al., *Hydrocarbon Processing*, **53**(9), 151～156(1974).

[121] Schwab, R. F., Doyle, W. H., *Electrochemical Technology*, **5**(5～6), 228～233(1967).

[122] 同[114], 152 页。

[123] 同[13], p. 456.

[124] *Chemical week*, **151**(17), 36(1992).

[125] Chin Yu-Ren, "Process Economics Program Report", No. 61D, p. 3～35, SRI International, Menlo Park, Calif., 1992.

[126] 化学经济，增刊，135(1992)。

[127] 同[23], p. 1020.

[128] A. Ф. 季莫费耶夫著，孙昌宝等译，《电解法氯碱生产的安全技术》，38～39 页，63 页，化学工业出版社，北京，1983 年。

[129] 化学工业部化工司编，《氯碱生产技术》，204～206 页，1985 年(内部发行)。

[130] 上海氯碱总厂电化厂四车间，上海氯碱 (1)，9～11，(1991)。

[131] Wu Zhengde, in Prout, N. M., Moorhouse, J. S. (eds), "Modern Chlor-Alkali Technology", vol. 4, p. 34, Society of Chemical Industry by Elsevier Applied Science, London, 1990.

[132] 上海市化学事故应急救援试点办公室编，《化学事故防护与救援》，32 页，上海科学普及出版社，上海，1991 年。

[133] 李国瑾，氯碱工业，(2)，46～52(1982)。

[134] 任运奎，中国氯碱，(5)，25～27(1990)。

[135] US 2963874 (1957), (Columbia-Southern Chemical Corporation).

[136] 中华人民共和国国家标准，《氯气安全规程》，GB 11984—89。

[137] 同[118], p. 321.

[138] И. С. 罗依金著，化学工业设计院译，《化学工业的安全技术与防火技术》，上册，141页，化学工业出版社，北京，1959 年。

[139] 同[30], 434 页。

[140] 同[30], 361 页。

[141] 冯肇瑞、杨有启主编，《化工安全技术手册》，680页，化学工业出版社，北京，1993 年。

[142] 池田栄一，ソーダと塩素，**42**(10)，18(1991).

[143] 骆昌平、林永达，化学世界，(4)，145～148(1991)。

[144] Potter, J. C., Read, L. W., *EPA Journal*, **12**(1), 31 (1986).

[145] Olishifiski, J. B. et al., "Fundamentals of Industrial Hygiene", 2nd ed., p. 184, National Safety Council, USA, 1982.

lüben he duolüben

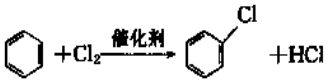
氯苯和多氯苯 Chlorobenzene and Polychlorobenzens

陆　林　吉林化学工业公司

1. 概述 …… 1019
2. 物理及化学性质 …… 1020
3. 生产方法 …… 1021
3.1. 氯苯的工业制造 …… 1021
3.2. 邻，对二氯苯的生产 …… 1022
3.3. 其他多氯苯的生产 …… 1022
4. 产品规格及分析检测方法 …… 1023
5. 贮存及运输 …… 1023
6. 毒性和安全 …… 1023
7. 用途 …… 1024
参考文献 …… 1024

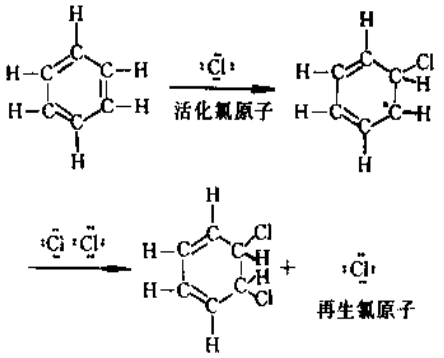
1. 概　述

氯与苯之间的反应有两种反应方式，一是在催化剂的作用下，氯原子在苯核上产生取代反应生成氯苯：



由于该反应是一个顺序串联反应，所以氯苯将进一步被氯化生成含2～6个取代氯原子的共十二种氯化产物。

另一种反应是氯原子在苯核的双键上产生加成反应。苯核存在共轭双键，在没有氯化催化剂及氧存在的条件下，当氯原子受到光活化时，可以在苯核上加成而得到最终产物六氯化苯（或称六氯环已烷，六六六），其反应历程为：



反应呈现连锁特性，具有共轭双键的二氯化苯以比苯快的速度继续加成，直到得到六氯苯。两种中间产品二氯化苯及四氯化苯很难分离得到。

苯的氯代反应产物除了1,3-二氯苯，1,3,5-三氯苯，1,2,3,5-四氯苯外，在 Friedel-Crafts 催化剂存在下很容易生成，通常就用 $FeCl_3$ 为催化剂，或者直接用铁屑在液相反应中通氯，在生成 $FeCl_3$ 的同时催化反应。由于氯代反应具有顺序串联反应的特征，所以生产任何一种氯化物（除了六氯苯外）得到的都是不同氯含量的混合物，要求得到高收率的目的产物，可以通过改变催化剂组成及氯与苯之间加料比来调节。

在不发生混淆情况下，氯苯一般指一氯苯（又叫一氯代苯），它是重要的有机化工产品。1905年首次报道用苯直接氯化制得氯苯[1]，1909年由英国的 United Alkali 公司开始工业化生产。1915年 Hooker 电化学公司的第一个8200t/a 装置在美国投入运行。同年，Dow 化学公司在美国也开始工业生产氯苯[2]。可以说在主要有机化工产品中氯苯是第一个大规模生产的产品。

1920年 Dow 化学公司开发了两个大量使用氯苯的工艺。一是氯苯在溶解铜催化剂存在下用氢氧化铵水解生成苯胺，另一个是用氢氧化钠水溶液在高温高压下水解氯苯制苯酚。在之后近30年中，这一直是制备苯胺及苯酚的主要生产方法。另外，氯苯经硝化制得的硝基氯苯和经磺化后制得的氯苯磺酸等均是用途广泛的有机化工中间体，所以60年代以前世界氯苯生产逐年上升。就美国而言，1961年氯苯产量就达到270kt/a。

在40年代末期用异丙苯法生产苯酚实现工业化，由

硝基苯加氢法制苯胺的工艺也于1954年建成大规模生产装置，所以许多氯苯水解过程的生产厂相继停产，到1975年最后一家 Dow 化学公司也停止了氯苯水解制苯酚的装置，所以氯苯生产量从70年代以来呈下降趋势，到80年代基本稳定在一定水平上。目前世界上氯苯的主要生产国家和地区有美国、西欧、中国、日本和俄罗斯。90年代初世界总生产能力为500kt/a 左右，其中美国170kt/a，西欧125kt/a，中国120kt/a，俄罗斯40kt/a，日本28kt/a。

中国氯苯生产主要厂有10家左右，其中锦西化工厂规模最大，其次是天津化工厂和南京化工厂，1989年全国消费量为78kt 左右，主要用于生产有机化工原料、中间体及农药。

二氯苯的主要生产产品是邻位和对位二氯苯。对二氯苯70年代的世界产量为30～40kt/a。由于其优良的防霉、防虫及除臭性，以及萘卫生球于80年代初被国际禁用后，世界产量已上升到100kt/a 以上。中国在锦西、南通、张家口等地共有每年几千吨的生产能力。

其他多氯苯均是小规模生产，中国三氯苯有百吨级的生产。

2. 物理及化学性质

表1列出了各种氯苯的主要物理性质[2]。蒸气压作为温度的函数用 Antoine 公式校正：

$$\lg P(\mathrm{kPa}) = A - B/(T+C) - 0.875097$$

式中 T 为温度℃，A，B，C 为 Antoine 常数，示于表1。

氯苯中的氯原子易被水解。如用蒸气在500℃和 $Ca_3(PO_4)_2$ 催化剂上或用 NaOH 水溶液在400℃及高压下，氯苯即被水解生成苯酚。人们对此反应的机理已作了详细研究[3]，并已在大规模工业生产中应用。氯苯在溶解铜催化剂存在下，与 NH_4OH 水溶液反应，氯原子被氨基取代生成苯胺。氯苯在不同类型催化剂存在下可氯化生

表 1 各种氯代苯的物理性质

性 质	一氯苯	1,2-二氯苯	1,3-二氯苯	1,4-二氯苯	1,2,3-三氯苯	1,2,4-三氯苯	1,3,5-三氯苯	1,2,3,4-四氯苯	1,2,3,5-四氯苯	1,2,4,5-四氯苯	五氯苯	六氯苯
分子量	112.56	147.005	147.005	147.005	181.45	181.45	181.45	215.90	215.90	215.90	250.35	284.80
熔点，℃	−45.34	−16.97	−24.76	53.04	53.5	17.15	63.5	46.0	51	139.5	85	228.7
沸点(101.3kPa)，℃	131.7	180.4	173.0	174.1	218.5	213.8	208.5	254.9	246	248.0	276	319.3
临界温度，℃	359.2	417.2	415.3	407.5		453.3		450		489.8		511
临界压力，kPa	4519	4031	4864	4109		3718		3380		3380		2847
临界密度，kg/L	0.3655	0.411	0.458	0.411		0.447		0.40		0.475		0.518
Antoine 常数												
A	7.046324	7.143024	7.072644	7.002424		7.136684		7.1159274		7.284164		6.66747
B	1482.156	1780.916	1629.811	1578.149		1790.267		1930.023		2003.495		1654.17
C	234.115	219.352	215.821	208.84		206.283		196.213		207.038		117.536
液体密度，kg/L	1.10118	1.3022	1.2828	1.2475		1.44829		1.70		1.833		1.596
粘度，mPa·s(cP)	0.756	1.3018	1.0254					3.37				
液体比热容，J/(g·℃)	1.339	1.159		1.188		1.008		1.259		1.142		
熔融热，J/g	90.33	86.11	85.98	123.8		85.78		64.52		112.2		89.62
汽化热，J/g	331.1	311.0	296.8	297.4		280.0		268.9		221.8		190.8
蒸气在空气中的爆炸范围(101kPa)，%(体积)	1.3～7.1							205℃前无				
闪点，℃	28	71		67		99						
液体的标准生成热 J/g	−95.90	−125.23	−145.73	−284.6 (s)		−263.1						−460(s)
液体的热导率 J/(m·K)	0.127	0.121		0.105		0.108						
液体的折射率 n_D^{25}	1.5219	1.5492	1.54337	1.52849 (55℃)		1.56933						
液体的介电常数	5.621	9.93	5.04	2.41		2.24						
表面张力，mN/m	32.65	36.61	36.20	31.4		38.54		21.6				

成不同比例的1,2-,1,3-,1,4-二氯苯。

氯苯很容易被硝化生成邻位、对位及少量间位硝基氯苯。由于邻、对位硝基的存在，所以与之氯苯相比，其氯原子更易被氨基、羟基、甲氧基取代生成相应的衍生物，均是较重要的染料、农药、医药中间体。氯苯在浓硫酸作用下与三氯乙基反应生成DDT，此产品在40～50年代曾是重要的杀虫剂，由于污染环境问题，已被淘汰。氯苯磺化生成对氯苯磺酸，可进一步加工为有机产品。

二氯苯在不同催化剂存在下可再氯化生成不同比例的1,2,4-,1,2,3-,1,3,5-三氯苯。二氯苯可以进行硝化及磺化反应生成二氯硝基苯及二氯苯磺酸。在高温及压力下，在有催化剂存在时，与碱水解生成二氯苯酚。

三氯苯进一步氯化可以生成1,2,3,4-,1,2,4,5-,1,2,3,5-三种四氯苯异构体。三氯苯也可进行硝化及磺化生成相应的衍生物，在550～800℃温度下，1,2,3-三氯苯可以水解生成1,2,3-苯三酚，在180～190℃温度下，1,2,4-三氯苯与碱反应水解生成2,4-二氯苯酚。

四氯苯也可进行硝化及磺化反应生成相应的衍生物。三种四氯苯异构体均可在适当条件下与氢氧化钠及醇化剂反应，取代其中的一个氯原子生成三氯苯酚及三氯苯甲醚。例如1,2,4,5-四氯苯在醇溶液中与NaOH反应生成2,4,5-三氯苯酚，此反应必须严格控制条件，以防止生成剧毒的2,3,7,8-四氯二苯并二噁烷。

五氯苯比较稳定，氯化时生成六氯苯，可硝化生成2,3,4,5,6-五氯硝基苯，与甲醇钠在180℃下反应生成2,3,4,5-及2,3,5,6-四氯苯酚及四氯苯甲醚。

六氯苯与甲醇钠于180℃反应生成五氯苯酚及五氯苯甲醚，与Na_2S作用生成五氯苯硫酚[4]。

3. 生产方法

由于苯的氯化是一个顺序串联反应，所以生产任何一种氯苯，都会副产其他苯的氯化物，同时副产HCl。其可能进行的反应及相对反应速度常数示于图1。图中列出的速度常数k值是以k_5为1，其他为相对值，所有反应的氯浓度相等。

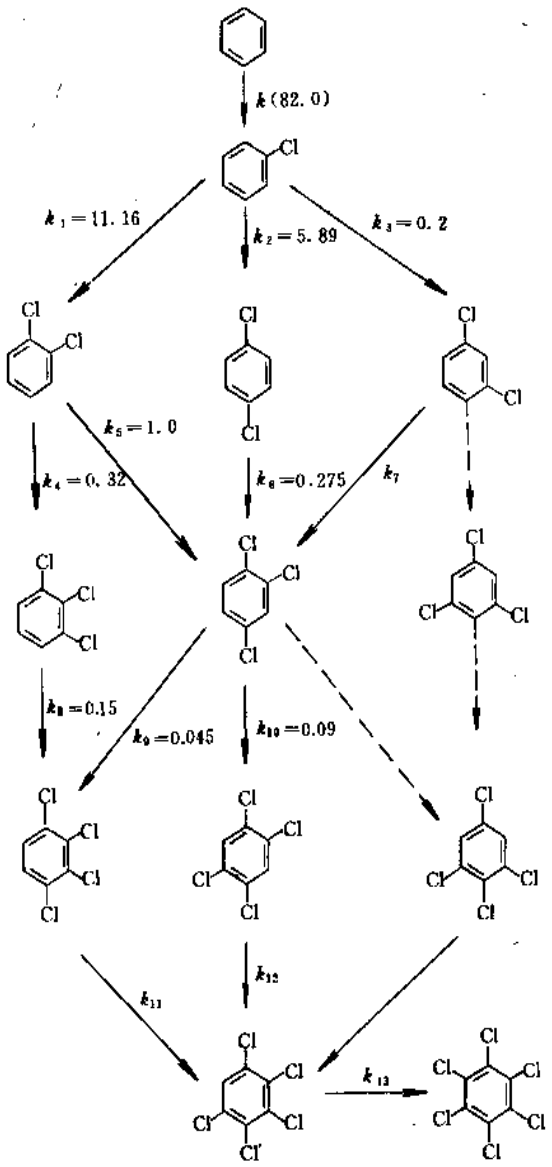
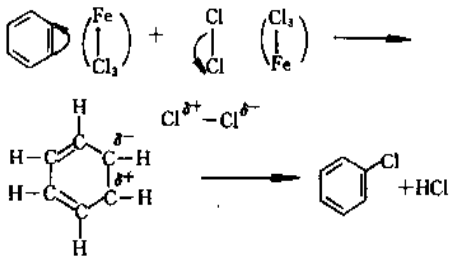


图1　苯液相氯化时的顺序反应及其相对速率[1]

3.1. 氯苯的工业制造

苯的氯化可以用气相苯，以空气及HCl为氯化剂，在铜催化剂存在下，反应生成氯苯。此反应早先是30年代Rashing苯酚生产法的一部分，此法能耗大，工业上已不再应用。现在的氯苯生产全部是用苯在液相下氯化生产，$FeCl_3$是最通用的催化剂。研究表明，其中$FeCl_3 \cdot H_2O$可能是最有效的催化剂[5]。虽然生产过程要严格脱水，但多数生产过程中证明有$FeCl_3 \cdot H_2O$的存在，这是由苯带入的微量水生成的。对于催化反应历程，有多种解释，其中得到公认并被采用的是$FeCl_3$使氯分子极化，同时使苯核上的碳原子极化，生成带正电的氯离子与核上带负电荷的碳原子反应：



替出的氢原子与带负电的氯原子反应生成HCl[6]。

根据苯氯化顺序反应的特点，采用控制一定条件的间断反应可得到最高的定向产品收率，用活塞流连续反

应器或多段式连续搅拌反应器也可接近达到这个目的。单釜式连续搅拌反应的选择率最低。

氯化反应是放热反应，反应热为1.83kJ/gCl_2(131.5kJ/mol)。

在设计苯氯化反应器时要避免死角，以免在此产生苯的深度氯化生成四氯苯及五氯苯。这些化合物在液相中溶解度低而析出，引起堵塞。另外，局部过热使温度升高到能产生下面的反应（主要在气相中）：

$$C_6H_6+3Cl_2 \longrightarrow 6C+6HCl$$

并大量放热，释放大量HCl，使整个反应失控，产生自燃现象。

基于以上各种考虑因素，氯苯生产的代表性流程之一示于图2。

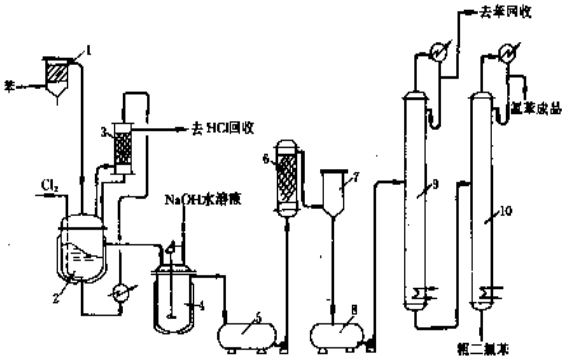


图2 氯苯生产流程示意图

1—固碱干燥器；2—氯化反应器；3—洗涤器；4—中和器；5—中间贮槽；6—干燥器；7—分离器；8—粗制品槽；9—脱苯塔；10—氯苯塔

如图所示，苯经过固碱干燥后与催化剂(铁屑或干燥$FeCl_3$)一起加入铸铁或钢制反应釜，从插底管通入氯气，用夹套冷却水及通Cl_2量调节釜温在40～60℃，而使副产二氯苯控制在最小。苯的氯化程度控制转化率在60%，通过测反应液相对密度来控制（25℃时1.030）。表2可近似表示反应液组成与相对密度之间的关系。

表2 反应液组成与相对密度关系[6]

反应液相对密度	各种氯化苯含量，%(重量)				
	苯	一氯苯	对二氯苯	邻二氯苯	三氯苯
1.037	31	63	4	2	
1.075	23	59	11.5	6.5	
1.116	8	56	22	14	
1.240	1	30	40	26	3

也可以采用连续沸腾氯化法生产氯苯，利用苯的沸腾和冷凝回流带出反应热，控制氯化液相对密度在0.935～0.950（15℃），苯的转化率在30%左右，用塔式反应器[4]。

反应过程中的排出气经洗涤器送到HCl回收装置。洗涤液用反应器内混合液，这样可除去未反应氯。HCl回收装置先用高沸点氯化苯洗去有机物，最后用水吸收制成30～40%的水溶液。如果HCl要求十分低的有机物含量，可在HCl水吸收前加一个活性炭吸附床，或将HCl水溶液用活性炭处理。

酸性的氯化反应液经水洗及NaOH水溶液中和后送蒸馏部分分离。在脱苯塔顶回收苯，苯经干燥后返回使用。从氯苯塔顶得氯苯成品。副产二氯苯经结晶及蒸馏分离得邻-和对-二氯苯产品。混合氯苯是一种理想溶液，但异构物间的沸点很接近，所以要采用蒸馏与结晶的组合分离法才能得到纯品。

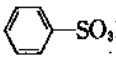
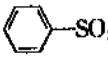
反应过程中大部分设备要与HCl接触，因而存在潜在的腐蚀问题。所以氯气及苯及任何循环物料均应无水以防止腐蚀设备并使催化剂失活。蒸馏的高沸点残液(含高氯化物)要用带高效吸收装置的焚烧炉处理，将其分解为HCl、H_2O及CO_2。

3.2. 邻，对二氯苯的生产

近年来，二氯苯尤其是对二氯苯的用途不断得到开发，世界产量逐年上升。

二氯苯的生产工艺与氯苯相似，工艺路线有下述三种：

(1) 氯苯为主产品，二氯苯为副产品　此即上述的氯苯生产工艺，从氯苯塔釜液经结晶分离得对二氯苯固体产品，分离母液经真空蒸馏回收邻二氯苯。据报道最经济的操作是控制氯苯含量85%，二氯苯含量15%。

(2) 二氯苯为主产品，氯苯为副产品　此工艺采用定向催化剂代替$FeCl_3$，可得到高的二氯苯收率。常用的定向催化剂有$AlCl_3$，$SbCl_3$，  —SO_3H，FeS等，也有报道用$AlCl_3$与$FeCl_3$复合催化剂可得到高收率二氯苯[6]。国内生产有采用$SbCl_3$及  —SO_3H为催化剂，对邻比为2.2:1，总收率为80%。

(3) 以二氯苯为单一产品　此法工艺与(2)相同，主要是将蒸出回收的氯苯返回氯化釜继续氯化，使其全部转化为二氯苯。

3.3. 其他多氯苯的生产

(1) 三氯苯　由于邻位二氯苯的再氯化速度比对位快得多[6]，所以将混合二氯苯进一步氯化时，得到以1,2,4-三氯苯为主(含少量1,2,3-异构物)的产品，然后从中结晶分出对二氯苯。也可用苯直接氯化，在转化率50%下控制相对密度达到1.335时，可得到1,2,4-三氯苯为主的

产品(含少量1,2,3-三氯苯)。

纯度高的1,2,4-三氯苯也可用对二氯苯氯化而得。

(2) 四氯苯　三氯苯再氯化时可得到结晶的1,2,4,5-四氯苯,特别是用1,2,4-三氯苯用I_2及$SbCl_3$为催化剂进行氯化,可得到较高质量的1,2,4,5-四氯苯,再用分级结晶法提纯。1,2,3-三氯苯进一步氯化可得1,2,3,4-四氯苯。

(3) 五、六氯苯　四氯苯经结晶蒸馏分离后的副产为五氯苯。六氯苯的生产可以用六六六为原料在较高温度及压力下催化氯化而得[7]。

4. 产品规格及分析检测方法

中国制定了氯苯的国家标准(见表3)。

表3　氯苯的国家标准　GB 2404—80

指标名称	一级品	二级品
外观	在20℃时为无色或微黄色液体,色度不深于40号,无可见水	
相对密度(d_{20})	1.1062～1.1076	1.1057～1.1032
氯苯含量,%	≥99.5	≥99.0
苯含量,%	≤0.15	≤0.30
多氯苯含量,%		≤0.70
酸度	对甲基橙试剂呈中性	

国际的企业标准控制苯含量<0.05%,二氯苯<0.1%。

对二氯苯为白色粒状结晶,带特殊芳香味,密度1.4588g/cm³,熔点53～55℃,工业产品含量95～97%,氯苯及三氯苯<0.1%,1,2-及1,3-二氯苯<0.5%。作为驱虫剂及防霉用要求含量>99.5%。

邻二氯苯为无色透明液体,以二种规格出售:工业品含量80%,其他异构物<19.0%,要求氯苯<0.05%,三氯苯<1.0%;纯品为工业品经高效精馏,含量98.0%,氯苯<0.05%,1,2,4-三氯苯<0.2%。

间二氯苯为无色透明液体,含量99.0%,密度1.29 g/cm³。

1,2,4-三氯苯,无色透明液体,含量97%左右,含氯苯<0.1%,二氯苯<0.5%,四氯苯<0.5%。

1,2,4,5-四氯苯含量97%,无色到灰白结晶体。

所有产品均可用色谱分析,多氯苯目前还没有统一的规格,产品要求可由用户与生产厂具体商定。

5. 贮存及运输

氯化苯类在生产厂可储于铁质容器中,不宜用铝及铝合金材料。

氯苯、1,2-,1,3-二氯苯、1,2,4-三氯苯在室温时为液体,可以用槽车、铁桶运输,1,4-二氯苯、1,2,4,5-四氯苯及其他四～六多氯苯室温时为固体,可以制成片状或粒状,用桶或袋装运输。

在运输操作中,氯化苯类要避免与眼睛及皮肤接触,避免吸入粉尘。除氯苯外,都可作为不易燃材料处理,氯苯的闪点为34.5℃,运输时要按易燃品处理。

氯化苯类属稳定化合物,只在较高温下较长时间加热时,会缓慢分解放出HCl及少量光气。

6. 毒性和安全

总的来说,所有的氯化苯类毒性均比苯小,液体的氯苯类化合物接触皮肤时有轻度至中度的刺激性,持续接触有轻度烧灼感。固体的氯化苯类也带来轻度刺激。通过皮肤的吸收很慢,短时间小面积接触一般不进入体内。在常温下进入眼球时,带来不适和一定刺激,并会给角膜带来暂时性伤害,即刻用大量水冲洗可减轻伤害。

一次的口服剂量的毒性试验结果列于表4[12]。LD_{50}数值的量级在1g/kg以上时,表示为低烈度口服中毒。对动物长期服用试验表明对肾及肝有损害。

对人体暴露在氯化苯类气氛中,每天工作8h,多年工作并且不产生伤害的极限允许值(TLV,以蒸气体积

表4　氯苯及多氯苯的毒性

化合物	对鱼类毒性 未观察到有害影响的浓度水平,mg/LH_2O中	LD_{50},g/kg	TLV(吸入),ppm (对空气的体积)	饱和蒸气浓度(20℃) ppm(体积)
氯苯	<3(虹鳟鱼)	2.9(鼠)	75	11900
	16(胖头鱼)	2.8(兔)		
1,2-二氯苯	3(胖头鱼)	0.8～2.0(豚鼠)	50	1125
1,4-二氯苯	0.7(虹鳟鱼)	1(鼠)	75	1570
	5(胖头鱼)	4(豚鼠)		
1,2,4-三氯苯	2(胖头鱼)	1(鼠)		260
1,2,4,5-四氯苯	<1(胖头鱼)	<1(鼠)		

浓度 ppm 表示）也列于表4.从表中看出，某些氯化物在20℃时的饱和蒸气浓度已大大高于极限值，所以工作场所必须良好通风。已经有过报道，即工作人员在某些氯苯类化合物的气氛中重复接触会带来肾和肝的损伤。

含有氯化苯的火焰可释放 HCl 及可能会含有光气，故必须避免吸入烟雾。

表4中还列出了氯苯类化合物对鱼类的毒性数据。此类化合物泄入湖泊及河流会给鱼类带来破坏。氯苯类化合物比水重，一般沉入水底并在该区域保留很长时间，但试验表明，有些氯苯类可以生物降解，并可经蒸发从水中慢慢逸出进入大气。

7. 用 途

氯苯主要用于生产有机化工原料，如生产硝基氯苯及二硝基氯苯及其衍生物，是染料、农药、医药及橡胶助剂的重要中间体。其他用氯苯生产的产品还有二苯醚、2-氯蒽醌、对氯苯磺酸等。在 MDI，PAPI 等生产中用作溶剂。

此外氯苯也可直接用于生产农药如地乐胺、DDT 等；直接用于合成医药如合霉素、氯霉素、咳平等；合成染料如某些冰冻染料、阳离子染料等。80年代氯苯用于制造聚砜有上升趋势。

1,2-二氯苯在70年代产量有较大增长，主要在 TDI 生产中作溶剂，用于制备3,4-二氯苯胺，该产品是染料、农药中间体，少量用于热载体。

1,4-二氯苯用于代替萘做卫生球是一种低毒、高效防虫防霉剂，另外可制备染料及农药中间体。

1,2,4-三氯苯用作不易燃溶剂、纺织工业用染料载体。工业三氯苯混合物可用作热载体、溶剂、润滑油添加剂等。

1,2,4,5-四氯苯用于制备2,4,5-苯三酸及其酯、杀菌剂。

参考文献

[1] Cohen, J. B., Harley, P., *J. Chem. Soc.*, **87**, 1360(1905).

[2] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 5, p. 797, 1979.

[3] Kolka, A. J., Orloff, H. O., Griffing, M. E., *J. A. C. S.*, **76**, 39～40(1954).

[4] 魏文德主编，《有机化工原料大全》，第3卷，531～539页，化学工业出版社，北京，1990。

[5] Van den Berg H., Westerink, R. M., *Ind. Eng. Chem. Fundamental*, **15**(3), 164(1976).

[6] Ворожцов, Н. Н., "Основы синтеза промежчтоуных продуктов и красителей", (1958).

[7] DE 973588(1960); DE 1100610(1961).

lüdaichun

氯代醇 Chlorohydrins

张钟文　化学工业部北京化工研究院
逯文启　天津渤海化工集团公司
方文达　天津渤海化工集团公司大沽化工厂

1. 概述 …… 1025
2. 物理性质 …… 1027
3. 化学性质 …… 1027
3.1. 环化反应 …… 1029
3.2. 酯化反应 …… 1029
3.3. 氧化反应 …… 1029
3.4. 与醇类或酚类反应 …… 1029
3.5. 醇醛缩合反应 …… 1029
3.6. 与氨（胺）反应 …… 1029
3.7. 取代反应 …… 1029
3.8. 与叠氮化物反应 …… 1029
4. 生产方法 …… 1029
4.1. 氯乙醇 …… 1029
4.2. 氯丙醇 …… 1030
4.2.1. 氯醇法 …… 1030
4.2.2. 鲁姆斯氯醇法 …… 1032
4.3. 3-氯-1-丙醇 …… 1032
4.4. 一氯丙二醇 …… 1032
4.5. 二氯丙醇 …… 1033
4.5.1. 氯丙烯次氯酸化法 …… 1033
4.5.2. 烯丙醇氯化法制二氯丙醇 …… 1033
4.5.3. 由醋酸烯丙酯制二氯丙醇的方法 …… 1034
4.6. 丁烯氯醇化物 …… 1034
4.7. 2-氯环己醇 …… 1034
4.8. 长链氯醇 …… 1034
4.9. 氯醇醚和氯醇醛 …… 1034
4.10. 苯乙烯氯醇化物 …… 1034
5. 产品规格及分析方法 …… 1015
5.1. 产品规格 …… 1015
5.2. 分析方法 …… 1015
6. 贮存和运输 …… 1016
7. 环保、毒性和安全 …… 1016
8. 用途 …… 1016
参考文献 …… 1017

1. 概 述

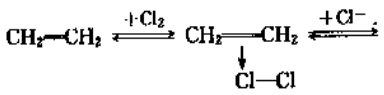
氯代醇是在其结构上非芳烃部分带有一个或多个氯和一个或多个羟基的有机化合物，是卤代醇中较为重要的一类化合物。其命名，化学式，分子量等见表1。1859年Wurts首次由乙二醇和盐酸在150℃下反应制成了氯乙醇。1863年Carius发现烯烃与次氯酸反应可以合成氯代醇。1919年Gomberg又对此进行了系统的研究。此法于1925～1930年工业化。另有报道，1904年BASF公司开始由乙烯和CO_2加在漂白粉水溶液中生产氯乙醇[1~4]。

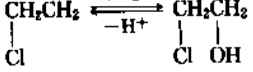
氯代醇一般用烯烃经次氯酸加成（次氯酸化或者氯醇化）或者环氧化物或二元醇与氢氯酸反应制备。目前工业上则基本利用烯烃次氯酸化法生产氯代醇。

烯烃氯醇化是游离氯与烯烃在水溶液中相互作用，此时氯和羟基在双键加成生成氯代醇。

$$RCH{=}CH_2 + Cl_2 + H_2O \xrightarrow[-HCl]{} RCH(OH)CH_2Cl$$

氯醇化机理是中间形成含氯阳离子然后与水相互作用。





乙烯同系物氯醇化时氯主要与最容易被氢化的碳原子化合。例如，由丙烯基本生成1-氯-2-丙醇及异构体

表1 氯代醇命名、化学式和分子量

氯代醇	英文名称	CAS登录号	化学式	分子量	别名(同义词)
氯乙醇	ethylene chlorohydrin		C_2H_5ClO	80.52	
2-氯-1-乙醇	2-chloro-1-ethanol	[107-07-3]	$ClCH_2CH_2OH$		氯乙醇,2-氯乙醇,1-氯-2-羟基乙烷,2-氯-1-羟基乙烷,β-氯乙醇,2-一氯乙醇,乙撑氯醇
氯丙醇	propylene chlorohydrins		C_3H_7ClO	94.54	
2-氯-1-丙醇	2-chloro-1-propanol	[78-89-7]	$CH_3CHClCH_2OH$		氯丙醇,β-氯丙醇,2-氯丙醇,2-氯-1-羟基丙烷
1-氯-2-丙醇	1-chloro-2-propanol	[127-00-4]	$CH_3CHOHCH_2Cl$		氯丙醇,α-氯丙醇,1-氯丙醇,1-氯-2-羟基丙烷,丙氯仲醇,β-氯异丙醇,氯异丙醇
3-氯-1-丙醇	3-chloro-1-propanol	[627-30-5]	$Cl(CH_2)_3OH$		1-氯-3-羟基丙烷,三亚甲基氯醇,3-氯丙醇
一氯丙二醇	glycerol monochlorohydrins		$C_3H_7ClO_2$	110.54	
3-氯-1,2-丙二醇	3-chloro-1,2-propanediol	[96-24-2]	$CH_2OHCHOHCH_2Cl$		一氯丙二醇,α-一氯甘油,1-氯丙烷-2,3-二醇,3-氯丙烷-1,2-二醇,3-氯-1,2-二羟基丙烷,1-氯-2,3-二羟基丙烷,氯甘油,3-氯代丙二醇,氯丙邻二醇,α-氯丙二醇
2-氯-1,3-丙二醇	2-chloro-1,3-propanediol	[497-04-1]	$HOCH_2CHClCH_2OH$		一氯丙二醇,β-一氯甘油,氯-丙二醇-1,3
二氯丙醇	glycerol dichlorohydrins		$C_3H_6Cl_2O$	128.99	
1,3-二氯-2-丙醇	1,3-dichloro-2-propanol	[96-23-1]	$CH_2ClCHOHCH_2Cl$		1,3-二氯丙醇,二氯丙醇,二氯甘油,α-二氯甘油,α,γ-二氯丙醇,α-二氯丙醇,1,3-二氯-2-羟基丙烷,1,3-二氯异丙醇,β,β′-二氯代异丙醇
2,3-二氯-1-丙醇	2,3-dichloro-1-propanol	[616-23-9]	$CH_2ClCHClCH_2OH$		二氯丙醇,2,3-二氯丙醇,二氯甘油,β-二氯甘油,β-二氯丙醇,α,β-二氯丙醇,β,γ-二氯丙醇,2,3-二氯-1-羟基丙烷
氯丁醇	butene chlorohydrins		C_4H_9ClO	108.58	
2-氯-1-丁醇	2-chloro-1-butanol	[26106-95-6]	$CH_3CH_2CHClCH_2OH$		2-氯-正丁醇,2-氯-羟基丁烷
3-氯-1-丁醇	3-chloro-1-butanol	[2203-35-2]	$CH_3CHClCH_2CH_2OH$		3-氯-正丁醇,3-氯-羟基丁烷
4-氯-1-丁醇	4-chloro-1-butanol	[928-51-8]	$CH_2ClCH_2CH_2CH_2OH$		4-氯-正丁醇,4-氯-羟基丁烷,四亚甲基氯醇
1-氯-2-丁醇	1-chloro-2-butanol	[1873-25-2]	$CH_3CH_2CHOHCH_2Cl$		1-氯-仲丁醇,1-氯-2-羟基丁烷
3-氯-2-丁醇	3-chloro-2-butanol	[563-84-8]	$CH_3CHClCHOHCH_3$		3-氯-仲丁醇,3-氯-2-羟基丁烷
4-氯-2-丁醇	4-chloro-2-butanol	[2203-34-1]	$CH_2ClCH_2CHOHCH_3$		4-氯-仲丁醇,4-氯-2-羟基丁烷
异丁烯氯醇化物	isobutene monochlorohydrins		C_4H_9ClO	108.57	
2-氯-2-甲基-1-丙醇	2-chloro-2-methyl-1-propanol	[558-38-3]	$(CH_3)_2CClCH_2OH$		β-异丁烯氯醇化物,2-氯异丁醇
1-氯-2-甲基-2-丙醇	1-chloro-2-methyl-2-propanol	[558-42-9]	$(CH_3)_2COHCH_2Cl$		
异丁烯二氯醇化物	isobutene dichlorohydrins		$C_4H_8Cl_2O$	143.01	

续表

氯代醇	英文名称	CAS登录号	化学式	分子量	别 名(同义词)
1-氯-2-氯甲基-2-丙醇	1 chloro-2-chloro-methyl-2-propanol	[597-32-0]	$CH_3C(OH)(CH_2Cl)_2$		
1,2-二氯-2-甲基-3-丙醇	1,2 dichloro-2-methyl-3-propanol	[42151-64-4]	$HOCH_2CCl(CH)_3CH_2Cl$		
苯乙烯氯醇化物	styrene chlorohydrin		C_8H_9ClO	151.61	
2-氯-1-苯基-1-乙醇	2-chloro-1-phenyl-1-ethanol	[1004 99-5]	$C_6H_5CH(OH)CH_2Cl$		

2-氯-1-丙醇。氯醇化速度取决于原料并按下列顺序变化[5]。

$$RCH{=}CH_2 > CH_2{=}CH_2 > CH_2{=}CHCH_2Cl$$

目前最有工业意义并大量生产的氯代醇有氯丙醇和二氯丙醇。它们分别是合成环氧丙烷和环氧氯丙烷的重要中间体。

自从1937年[6]乙烯直接氧化法制环氧乙烷工业化并逐渐取代氯乙醇法以来，氯乙醇不再是生产环氧乙烷的重要中间产品。直到1969年为止，氯醇法是生产环氧丙烷仅有的方法[7]，但到1993年3月世界氯醇法生产环氧丙烷的生产能力约占世界环氧丙烷生产能力的48.5%[8]。美国用氯醇法生产环氧丙烷的能力占40%。道化学公司有用该法年产700kt环氧丙烷的生产能力[9]。多年来氯醇法生产环氧丙烷在技术上不断改进，特别是氯醇化反应和三废治理等方面的技术改进，使氯醇法生产环氧丙烷在技术上经济上仍有很强的竞争力[10]。

作为制造环氧氯丙烷的中间体，二氯丙醇目前有三种生产方法，但主要方法仍然是氯丙烯次氯酸化法。其次为日本昭和电工公司开发的烯丙醇氯化法，已于1985年建成12kt/a环氧氯丙烷生产装置。第三种方法是前苏联全苏有机合成研究所研究开发的次醋酸烯丙酯为原料氯化、水解方法生产环氧氯丙烷。

此外，丁烯、环己烯、辛烯、长链不饱和酸、不饱和醚和不饱和醛、苯乙烯等可用氯醇化方法制备相应的氯醇化物。表2示有氯代醇的生产厂家。

中国氯代醇，如氯丙醇、二氯丙醇均作为生产环氧丙烷和环氧氯丙烷的中间产物生产。目前中国基本采用直接氧化法生产环氧乙烷，很少量采用氯醇法生产。

中国环氧丙烷生产全部采用氯醇法，近年生产有较大发展，通过引进日本、美国10～20kt/a氯醇法环氧丙烷装置及对国产装置改造扩建使环氧丙烷生产能力达到约170kt/a[12]。

中国环氧氯丙烷全部采用丙烯高温氯化法（氯丙烯法）经二氯丙醇生产。除了山东齐鲁石化公司年产32kt能力采用日本引进技术外，其他生产能力均采用国内技术，生产厂家有济南化工厂、无锡树脂厂、岳阳石化总厂和沈阳化工厂。

表2 氯代醇生产厂家[11]

氯代醇	生产厂家
2-氯乙醇	日曹石油化学，Tosoh Corporation(日本)，BASF等公司
1-氯-2-丙醇	P. S. A. Corp.（美国），旭硝子，三井东压等公司
3-氯-1-丙醇	Tosoh Corp.（日本），Chemische Fabric Berg GmbH（德国），Raschig AG(德国)
3-氯-1,2-丙二醇	Arsynco Inc.（美国），Dixie Chemical Co.（美国），W. R. Grace & Co.，Evans Chemitics Unit（美国）等公司
1,3-二氯-2-丙醇	Arsynco Inc（美国），Yodo Chemical Co. Ltd.（日本），Deutsche Shell Chemie GmbH(德国)等公司
2,3-二氯-1-丙醇	东京化精工业公司
氯丁醇	Rhône-Poulenc Basic Chemical Co.（美国），Dipak Laboratories Pvt. Ltd.（印度），Heni Chemical Industries(印度)等公司
4-氯-1-丁醇	东京化精工业公司，Lancaster Synthesis Ltd.（英国）
6-氯-1-己醇	Aldrich Chemical Co. Inc.（美国），Sipsy S. N. C.（法国），BASF AG(德国)
8-氯-1-辛醇	BASF AG(德国)

2. 物理性质

主要氯代醇的物理性质如表3所示。氯代醇通常为不同粘度的液体。较低分子量氯代醇可在常压下蒸馏，而较高分子量氯代醇则在真空下蒸馏[13]。

3. 化学性质

氯代醇可以进行醇类和烷基氯化物特有的反应。

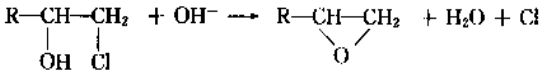
表 3 氯代醇的物理性质[1,14]

氯代醇	熔点 ℃	沸点，℃ (p，kPa)	闪点 ℃	相对密度 d_4^{20}	粘度 mPa·s	折射率 n_D^{20}	共沸混合物 组分	共沸混合物 沸点，℃	共沸混合物 %(重量)	溶解性 (25℃) 水	乙醇	丙酮	苯	醚②
氯乙醇														
2-氯-1-乙醇	−67.5	128.44	57	1.2003	3.43	1.4419	水	97.8	42	互溶	互溶	互溶	互溶	
氯丙醇														
2-氯-1-丙醇		133～134	44	1.103		1.4390	水	96.0	48	极易溶	可溶	可溶		可溶
1-氯-2-丙醇		126～127 (100)	52	1.1154	4.67	1.4392	水	95.4	54	互溶	互溶	互溶	互溶	可溶
3-氯-1-丙醇			73	1.1309		1.4459				极易溶	可溶	可溶	可溶	可溶
一氯丙二醇														
3-氯-1,2-丙二醇		213	138	1.3204	159	1.4809				可溶	互溶	互溶	互溶	可溶
2-氯-1,3-丙二醇		146(2.4)		1.3219	300	1.4831				易溶	可溶	可溶		可溶
二氯丙醇														
1,3-二氯-2-丙醇	−4	174	58	1.3645		1.4837	水	99	23	15.6①	极易溶	可溶		可溶
2,3-二氯-1-丙醇		182	91	1.3607		1.4819	二氯苯	170.8	30	12.7①	互溶	互溶	互溶	可溶
氯丁醇														
2-氯-1-丁醇		74～76 (3.33)		1.062^{25}		1.4438					可溶			可溶
3-氯-1-丁醇		170～180 73(2.67)		1.0883		1.4518					可溶			可溶
4-氯-1-丁醇		84～85 (2.13)		1.0883		1.4518					可溶			可溶
1-氯-2-丁醇		141.52 (2.0)		1.068^{25}		1.4400					可溶			可溶
3-氯-2-丁醇		139～140, 52～54(4.0)		1.0669		1.4432	水	94.5	59		可溶			可溶
4-氯-2-丁醇		67 (2.67)				1.4408					可溶			可溶
异丁烯-氯醇化物														
2-氯-2-甲基-1-丙醇		132.5		1.0477		1.4388				分解				
1-氯-2-甲基-2-丙醇	−20	128,71 (13.73)		1.0628		1.4380^{24}		93.5	66.0	可溶	可溶			
异丁烯二氯醇化物														
1-氯-2-氯甲基-2-丙醇		174												
1,2-二氯-2-甲基-3-丙醇		180												
苯乙烯氯醇化物														
2-氯-1-苯基乙醇		128(2.27)		1.1926		1.5523				可溶	可溶	可溶	可溶	可溶

① 单位为 g/100g。② 一般指二乙醚。

3.1. 环化反应

氯代醇最普通而且比较重要的反应是在碱作用下脱氯化氢（环化）生成环氧化物（环状醚）：



3.2. 酯化反应

氯代醇的羟基显示醇的性质，与羧酸反应生成酯。2,3-二氯-1-丙醇和（甲基）丙烯酸可在非极性非质子惰性溶剂中进行酸催化酯化反应生成 2,3-二氯丙基（甲基）丙烯酸酯[15]。一氯丙二醇可用有机酸和无机酸酯化，由硼酸、砷酸、三氯氧化磷容易形成硼酸酯、砷酸酯和磷酸酯[19]。

3.3. 氧化反应

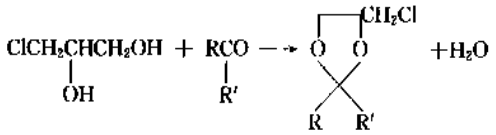
氯代醇氧化可以生成含氯脂肪酸（如一氯醋酸）和氯酮[1,16]。

3.4. 与醇类或酚类反应

氯代醇与醇类或者酚类在碱性条件下反应可制备羟烷基醚。氯乙醇与对丙基酚反应得到对丙苯基羟乙基醚[17]。

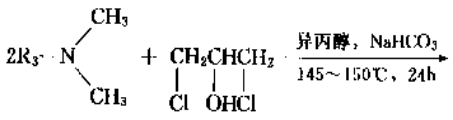
3.5. 醇醛缩合反应

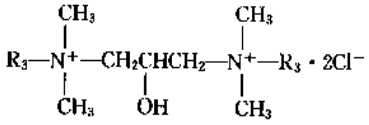
氯代醇与醛反应可制缩醛，氯乙醇与甲醛反应可得到 2,2′-二氯二乙基缩甲醛[18,19]。一氯丙二醇与酮、醛反应形成环状乙缩醛（1,3-二氧戊环）[13]。

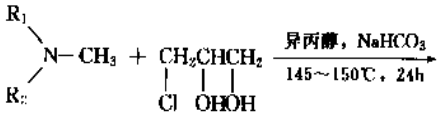


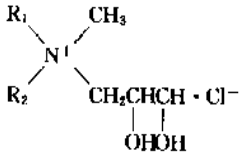
3.6. 与氨（胺）反应

氯乙醇与氨反应可得到一乙醇胺。氯丙醇与氨反应得到 2-氨基-1-丙醇[20]。氯代醇与叔胺反应可得到季铵化合物。如由 3-氯-1，2-丙二醇或 1,3-二氯-2-丙醇和叔胺反应分别可以合成（2，3-二羟基-1-丙基）二烷基甲基氯化铵和（2-羟基-1，3-丙二基）双（烷基二甲基氯化铵）系列化合物[21]。









3.7. 取代反应

氯乙醇与碱金属盐类的置换反应可用下列通式表示[13]。

$$ClCH_2CH_2OH + MX \longrightarrow XCH_2CH_2OH + MCl$$

式中，M=Na，K 等，X=F，Br，CN 或 S。氯乙醇和硫化钠加热到 60～80℃反应可得到硫代二甘醇[22]。氯代醇与氰化钾作用时生成氰醇[16]。

3.8. 与叠氮化物反应

1,3-二氯-2-丙醇可与叠氮化物或者碱金属叠氮盐缩合得到 1,3-双（1-咪唑基）-2-丙醇。如将 NaH 和咪唑的搅拌混合物在 DMF 中用 1,3-二氯-2-丙醇在≤30℃下处理，在开水浴中保持 2h 即可得 1，3-双（1-咪唑基）-2-丙醇[23]。

4. 生产方法

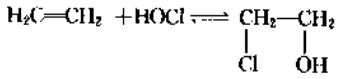
4.1. 氯乙醇

乙烯氯醇化制得的氯乙醇，作为环氧乙烷的重要中间体曾经大规模进行生产；但是目前已由更经济的乙烯直接氧化法制环氧乙烷方法所代替。乙烯氯醇化制氯乙醇过程包括下列主要反应。

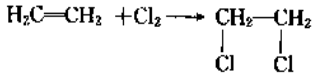
氯气溶于水中形成次氯酸和盐酸

$$Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons HOCl + HCl$$

乙烯鼓泡进入此溶液中与次氯酸反应生成氯乙醇。



乙烯直接与氯加成反应生成副产物二氯乙烷。此外氯乙醇与过量乙烯和氯反应还生成少量二氯二乙醚。反应中两者生成量有 6～9%。



为了使氯充分反应，一般乙烯需过量，反应温度控制在 50～60℃。反应的关键是减少乙烯和氯气气相接触，

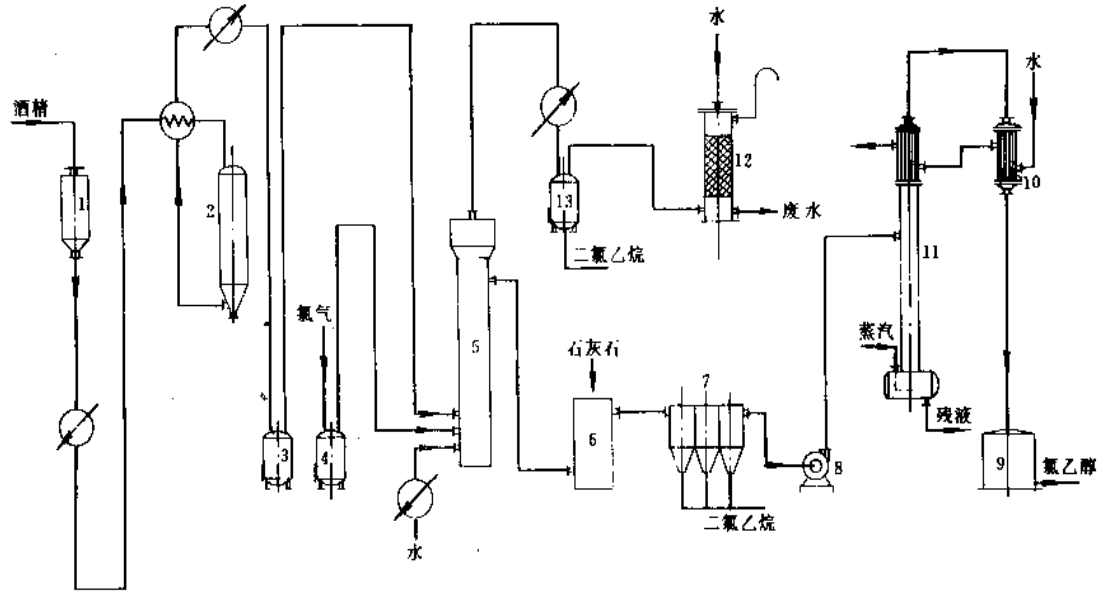


图1 由酒精制乙烯经单塔反应制氯乙醇工艺流程图

1—酒精高位槽；2- 酒精脱水炉；3- 乙烯缓冲罐；4—氯气缓冲罐；5--次氯酸化塔；6 中和槽；7—沉降槽；8—中间泵；9—成品罐；10 冷凝器；11—蒸馏塔；12--尾气塔；13—受槽

防止和减少二氯乙烷生成，同时利用升高温度、分离等办法使生成的二氯乙烷从反应系统中排出，以提高氯乙醇收率。在工业装置中含有4.5～5.0%的氯乙醇溶液从反应塔顶出料，其收率为转化乙烯的85～89%[1]。

乙烯次氯酸化反应器有多种形式，最常用的是塔式反应器，工艺水从塔底进入，氯和乙烯依次从塔底上部进入，塔内充满液体，生成的氯乙醇水溶液由塔顶经气液分离排出反应塔。图1是由酒精脱水制乙烯，经单塔次氯酸化反应制氯乙醇的工艺流程。

乙烯次氯酸化反应也有采用附有支管的反应塔，反应液在支管和塔之间迅速循环，因而可以提高氯乙醇的收率。采用支管反应塔与单塔所得氯乙醇及二氯乙烷的收率比较见图2[2]。

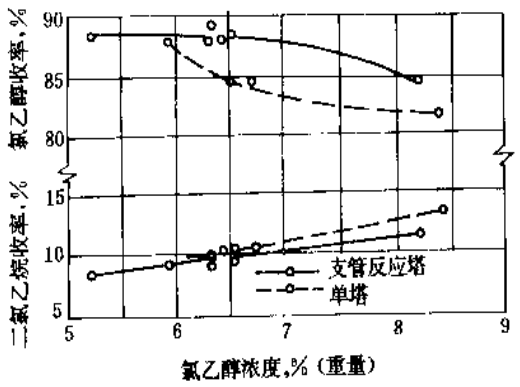
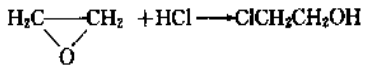


图2 单塔与支管反应塔连续操作的收率

此外，美国Olin Mathieson化学公司和壳牌油公司等开发有管式反应器生产氯乙醇的方法[24,25]。

氯乙醇也可以由环氧乙烷和盐酸合成。将环氧乙烷



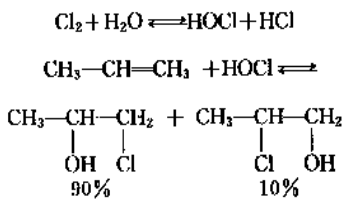
$$H_2C\text{—}CH_2 + HCl \longrightarrow ClCH_2CH_2OH$$

气化后与盐酸反应，所得产物进行中和、蒸馏得到氯乙醇。此法生产的氯乙醇单耗为环氧乙烷0.575t，氯化氢为0.48t[26]。日本日曹丸善化学公司采用此法生产[19,27]。

4.2. 氯丙醇

4.2.1. 氯醇法

丙烯氯醇化制氯丙醇（2-氯-1-丙醇和1-氯-2-丙醇）是生产环氧丙烷的关键步骤。丙烯次氯酸化法在原理上与合成氯乙醇法相似，包括下列主要反应。丙烯次氯酸化得到两种异构体1-氯-2-丙醇和2-氯-1-丙醇。主要副反



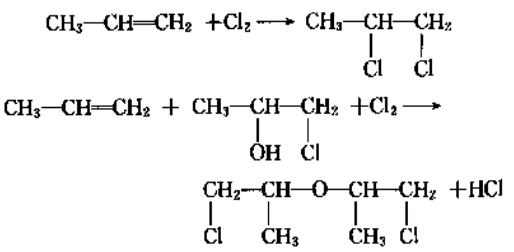
$$Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons HOCl + HCl$$

$$CH_3\text{—}CH{=}CH_2 + HOCl \rightleftharpoons$$

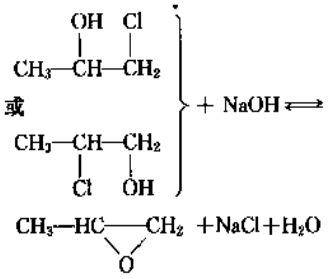
$$\underset{90\%}{CH_3\text{—}\underset{OH}{CH}\text{—}\underset{Cl}{CH_2}} + \underset{10\%}{CH_3\text{—}\underset{Cl}{CH}\text{—}\underset{OH}{CH_2}}$$

$\Delta H^\circ_{298} \cong -225$kJ/mol（对于两个反应）

应是氯加成得到1,2-二氯丙烷和生成二氯异丙基醚。



氯丙醇与强碱反应脱氯化氢得到环氧丙烷。



$\Delta H^{\circ}_{298}=5kJ/mol$

其选择性以丙烯计为94%（摩尔），副产1，2-二氯丙烷为4～5%（摩尔），二氯异丙醚为1～2%（摩尔）[7]。

丙烯次氯酸化反应中必须使丙烯和氯气气相接触最少。因此，先使氯气和水反应形成平衡的次氯酸和盐酸混合物。在反应条件下此混合物与丙烯反应比丙烯与氯反应快[28]。

丙烯次氯酸化制氯丙醇过程的关键是减少副产物二氯丙烷和二氯异丙基醚的生成，提高氯丙醇的选择性等。

在次氯酸化反应中，只有保持氯在溶液中充分溶解才能减少副反应，提高氯丙醇收率。因为氯气在水中的溶解度很小，实际生产上是采用把氯丙醇反应液循环送回氯气预溶器的方法[29]，改变过去采用氯气直接进反应塔的方法。

降低反应过程中的氯丙醇和氯离子的浓度有利于提高氯丙醇的选择性，可采用多塔（如双塔或三塔）串联来达到这一目的[10]。在氯醇化反应中，合理选择氯丙醇的浓度也是一个关键，通常控制氯丙醇浓度在4～5%。

副产物二氯丙烷的收率可以通过适当调节丙烯和氯的比例（1.2～2.0∶1.0）来降低[29]。添加铁离子，加氯化铁、氯化铜可抑制二氯丙烷的生成[1,30]。

氯丙醇生产中的氯醇化反应器有管式和塔式两种，其生产流程也因使用的反应器不同，有单管式、单塔式、管塔配合串联式，也有多塔串联式。图3是一个典型的三塔串联式生产流程。

丙烯、氯气和水按一定的配比分别通入一台或多台次氯酸化反应器进行反应，丙烯与氯气的配比有的过量，有的按等摩尔比通入。反应液中氯丙醇的浓度控制在5%以下。氯丙醇的选择性可以达到90%以上。反应液直接去皂化生产环氧丙烷。为防止循环气体中含氧量积累，尾气经水洗、碱洗后部分去焚烧处理，余者经压缩后与新鲜丙烯混合返回反应器循环使用。

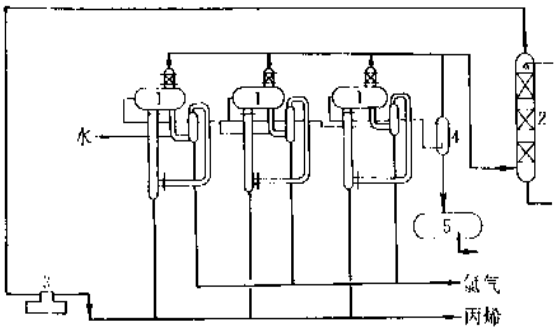


图3　三塔串联生产氯丙醇工艺流程简图
1—氯醇塔；2—碱洗塔；3—循环气压缩机；
4—分离器；5—氯丙醇贮槽

氯醇化反应的主要工艺参数见表4。

表4　氯醇化反应的主要工艺参数

工艺参数	管式反应器	塔式反应器
氯气与丙烯的摩尔比	1∶1	1∶1.05～1.30
反应温度，℃	58	47～64
反应压力，MPa	0.4	0.002～0.015
氯丙醇含量，%（重量）	<5	<5
尾气含丙烯，%（体积）		5～20
尾气含氧，%（体积）		2～20
循环气含丙烯，%（体积）		20～70
循环气含氧，%（体积）		2～20

氯醇法制环氧丙烷与氯碱厂结合更有利。一般氯醇法废水处理比较困难。目前世界上采用氯碱装置联合生产技术，解决了废水处理问题。采用这种方法的产量较大，美国道化学公司有200kt/a装置。图4示有氯醇法制环氧丙烷与氯碱厂结合方法的工艺流程图[7]。

将食盐电解生产的氯加到循环氯丙醇溶液中，然后与冷却水汇合。在进入反应器之前将含8%（体积）丙烷的化学级丙烯加到氯丙醇/氯/水的混合物中。反应器是空塔，在约40℃下发生次氯酸加成反应。氯实际上全部转化。气相和液相馏分在反应器出口分离。气相经过一个吸收塔，采用吸附处理装置回收丙烷夹带的少量氯化物。含4～5%（重量）氯丙醇的水溶液送至脱氯化氢反应器，与电解槽来的碱溶液（含NaOH和NaCl各13%（重量））反应生成环氧丙烷。余液是盐水再循环至电解装置。含氯副产物在三个蒸馏塔分离。

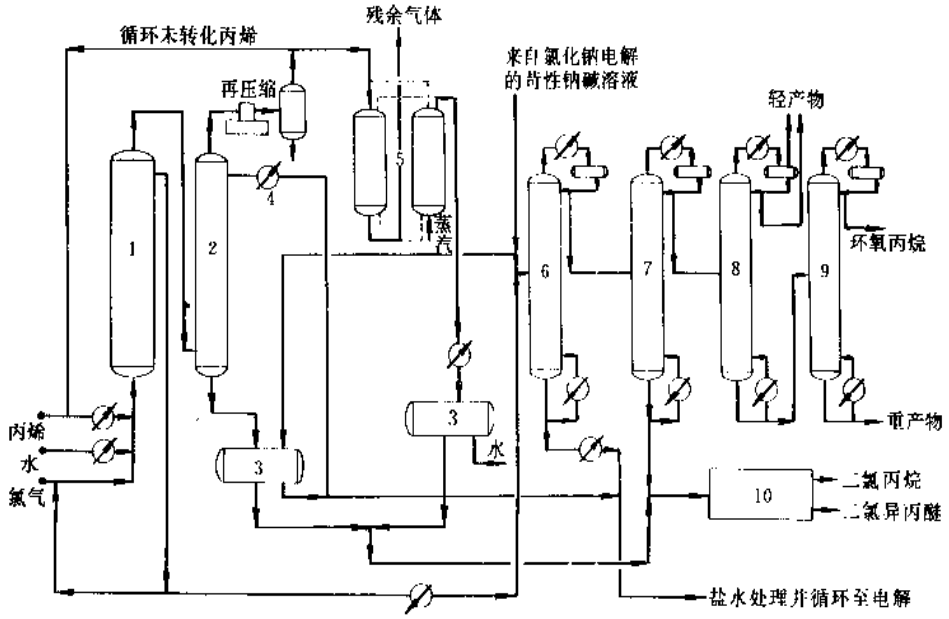


图4 氯醇法环氧丙烷流程图

1—氯醇塔；2—残余气体洗涤塔；3—沉降器；4 冷凝器；5—吸附器；6—脱氯化氢塔；7—重馏分分离塔；8—轻馏分分离塔；9 提纯塔；10—副产回收

4.2.2. 鲁姆斯氯醇法[31,32]

1979年鲁姆斯公司公布了新的氯醇法生产氯丙醇然后制环氧丙烷的路线，其主要反应如下：

$$Cl_2+2NaOH \longrightarrow NaOCl + NaCl + H_2O$$

$$NaOCl + ROH \longrightarrow ROCl + NaOH$$

$$ROCl + H_2O + C_3H_6 \longrightarrow ROH + CH_3-\underset{OH}{CH}-\underset{Cl}{CH_2}$$

此技术用电解槽苛性碱(代替石灰浆)与氯反应得到次氯酸钠，副产盐水通过电解槽循环形成闭环操作。

在氯化工序，先用一半电解液（含NaCl和NaOH）与叔丁醇和氯气反应生成叔丁基次氯酸盐。后者的水溶解性很低，可以进行相分离。水相是浓盐水送去进行盐水处理。

在氯醇化反应工序，叔丁基次氯酸盐与丙烯和水反应生成氯丙醇和叔丁醇。反应是在基本无离子条件下进行，可以减少二氯化物的生成。多余的水循环到氯醇化反应器。氯丙醇在皂化工序与另一半电解液反应生成环氧丙烷，水相是浓盐水，与氯化工序盐水汇合后送入盐水处理工序。此技术曾进行过实验室规模试验，但未见工业化报道，其工艺流程示意图参见文献[33,34]。据报道，采用此技术氯丙醇选择性为95.8%（摩尔）[35]。

4.3. 3-氯-1-丙醇

3-氯-1-丙醇（三亚甲基氯醇）是羟基和氯不在邻近的碳上的氯醇。可用1,3-丙二醇加盐酸在100℃下加热合成，副产物为1,3-二氯丙烷[36]。

$$HOCH_2CH_2CH_2OH + HCl \longrightarrow ClCH_2CH_2CH_2OH + H_2O$$

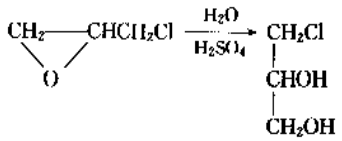
4.4. 一氯丙二醇[11]

烯丙醇次氯酸化可得到一氯丙二醇（3-氯-1,2-丙二醇和2-氯-1,3-丙二醇）。烯丙醇与氯和水在50～60℃下反应得到88%一氯丙二醇和9%二氯丙醇。

$$\underset{OH}{CH_2}-CH=CH_2 + Cl_2 + H_2O \longrightarrow$$

$$\left(\underset{OH}{CH_2}-\underset{OH}{CH}-\underset{Cl}{CH_2} + \underset{OH}{CH_2}-\underset{Cl}{CH}-\underset{OH}{CH_2}\right) + HCl$$

3-氯-1,2丙二醇也可由环氧氯丙烷水解而得[43]。



消耗指标：环氧氯丙烷（>95%）1200kg，硫酸3kg。

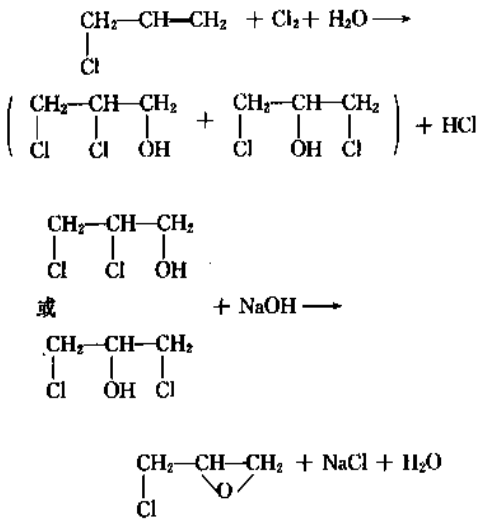
另外，还有由甘油和氯化氢在乙酸存在下氯化的方法。

4.5. 二氯丙醇

工业上二氯丙醇可由氯丙烯次氯酸化或烯丙醇氯化制得，但基本采用前法。

4.5.1. 氯丙烯次氯酸化法

氯丙烯次氯酸化生成二氯丙醇的混合物，2，3-二氯-1-丙醇和1，3-二氯-2-丙醇，生成比为70∶30。此两种产物接着均可皂化为环氧氯丙烷。

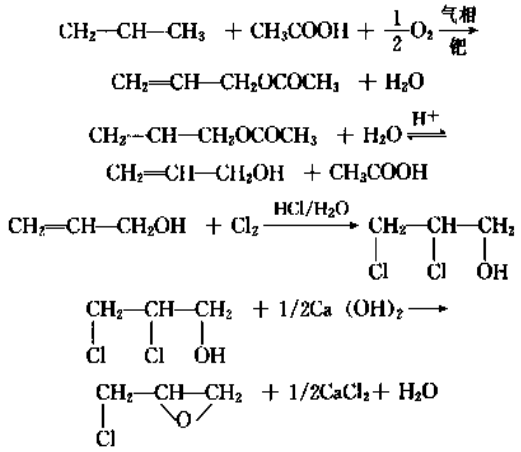


在氯丙烯与次氯酸反应生成二氯丙醇的方法中，为了增加物料的接触机会，必须将液相搅拌成高度分散的乳状，反应温度为20～30℃。二氯丙醇收率一般为90～92%，最高可达98%。采用碳酸盐，如碳酸钠、碳酸钙，石灰等中和方法可使次氯酸反应向右方转移，可以使较多的氯溶解，提高次氯酸浓度从而提高二氯丙醇的收率[37]。

次氯酸化反应产率的高低关键在于反应器设备的结构型式及防腐材料的选用。较好的是在填充塔内加稳定剂 $Ca(OH)_2$、$CaCO_3$，产率～100%，其次为三塔，管式钛合金的反应设备[38]。

4.5.2. 烯丙醇氯化法制二氯丙醇[39,40]

二氯丙醇的另一制造方法是烯丙醇氯化法。日本昭和电工公司开发了由丙烯为原料经醋酸烯丙酯、烯丙醇和二氯丙醇制环氧氯丙烷的工艺技术。其工艺步骤为：①采用烯丙醇氯化法制二氯丙醇中间体，②二氯丙醇皂化得到环氧氯丙烷，其反应过程如下所示。



用此法制环氧氯丙烷的新工艺于1985年由昭和电工公司工业化，生产规模年产12kt。

烯丙醇与氯加成合成二氯丙醇中，在0～10℃，

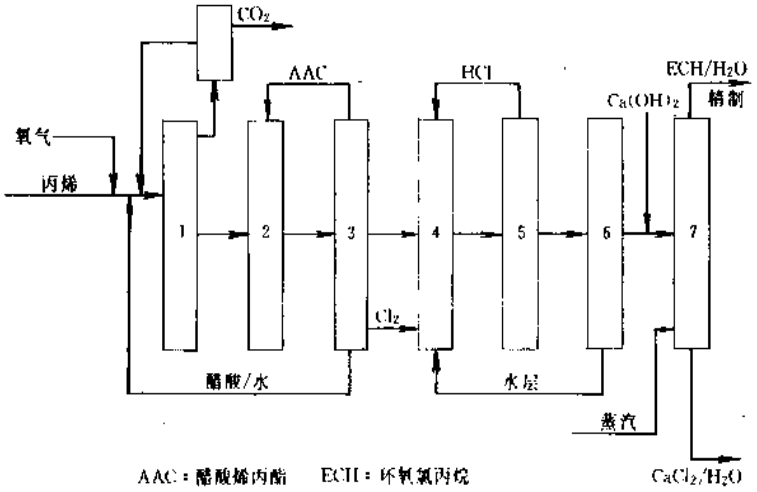


图5　昭和电工法制环氧氯丙烷流程

1—乙酸化反应器；2—水解反应器；3—烯丙醇分离塔；4—氯化反应器；5—脱氯化氢塔；6—分离塔；7—碱化反应器

0～0.292MPa 缓和的条件下进行烯丙醇氯化反应，烯丙醇100%反应。采用水为溶剂，保持一定的氯化氢浓度进行反应可得到较高的收率（90～97%）。反应终了后溶液进行加热，蒸发氯化氢气体，二氯丙醇与氯水分成两层，完成二氯丙醇的分离过程。这样溶剂水不用完全蒸发，氯化氢部分蒸发（循环至氯化工序）就能分离二氯丙醇。在水层的氯水中溶解若干二氯丙醇，氯水由于作为氯化反应的溶剂循环，所以没有损失。

这种二氯丙醇制造方法，可以采用水作氯化溶剂，进而可以使用含水烯丙醇作为氯化反应的原料，可降低烯丙醇的成本。还开发了节能型二氯丙醇分离方法。由丙烯经二氯丙醇制环氧氯丙烷的流程如图5所示。

据报道，日本昭和电工公司还向台湾长春石油化学公司出售其烯丙醇，氯化制二氯丙醇然后生产环氧氯丙烷的技术[41]。

4.5.3. 由醋酸烯丙酯制二氯丙醇的方法

前苏联全苏有机合成研究院研究了醋酸烯丙酯制二氯丙醇的方法并用于工业。此法首先用氯气加成氯化醋酸烯丙酯制二氯乙酰氧基丙烷，后者水解为二氯丙醇。然后二氯丙醇再脱氯化氢得到环氧氯丙烷。醋酸烯丙酯氯

$$CH_2{=}CHCH_2OOCCH_3 \xrightarrow{+Cl_2} ClCH_2CHClCH_2OOCCH_3$$

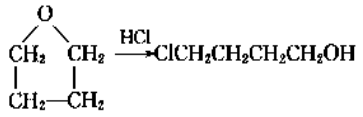
$$ClCH_2CHClCH_2OOCCH_3 \xrightarrow[-CH_3COOH]{+H_2O} CH_2ClCHClCH_2OH$$

化在10～60℃和金属氧化物存在下，并在四氯化碳溶液中进行。醋酸烯丙酯转化率为90～95%，选择性为88%。第二步过程在80～100℃和酸催化剂存在下进行。二氯乙酰氧基丙烷转化率为80～85%，选择性为96%。生成的醋酸用于丙烯氧乙酰基化制醋酸烯丙酯[5]。

此外，环氧氯丙烷与气态氯化氢在 15℃下反应可以得到96%的2，3-二氯丙醇[42]；或者采用甘油在冰醋酸存在下与氯化氢反应制备的方法[43]。

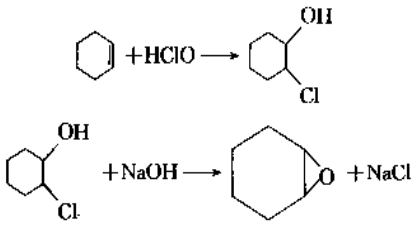
4.6. 丁烯氯醇化物[1,43]

丁烯氯醇化物可作为环氧丁烷的前体物制备。1-丁烯、2-丁烯、异丁烯进行次氯酸化反应可制得相应的氯醇化物。另外，由四氢呋喃与氯化氢在氯化锌催化剂存在下反应可得到96%收率的4-氯-1-丁醇[13]。



4.7. 2-氯环己醇

采用环己烯与次氯酸反应得到2-氯环己醇，接着用碱处理可以得到环氧化物。



据报道，日本東丽公司采用己内酰胺副产环己烯为原料生产环己烯环氧化物。环己烯环氧化物用于农药杀螨虫剂BPPS、树脂改性剂、纸试剂及染料用原料等[44]。

4.8. 长链氯醇

不饱和酸，如油酸或者反油酸可转化为氯代醇用于制造其环氧化物或者二醇。长链烯烃次氯酸化有良好的选择性（80～90%）。

4.9. 氯醇醚和氯醇醛

不饱和醚、醛氯醇化可得到氯醇醚和氯醇醛。如二烯丙醚制二（3-氯-2-羟丙基）醚，丙烯醛和丁烯醛与次氯酸反应分别可以得到2-氯-3-羟基丙醛和2-氯-3-羟基丁醛[13]。

4.10. 苯乙烯氯醇化物

苯乙烯氯醇化物是制备苯基环氧乙烷的中间体。苯基环氧乙烷是合成香料苯乙醇和医药的原料。日本大赛璐化学和丰玉香料公司由苯乙烯经苯乙烯环氧化物制苯乙醇香料[19]。

以苯乙烯为原料生产苯乙烯氯醇化物与上述氯醇化物制法稍有不同。在氯醇化工序之后还需经过硼酸酯化，用蒸馏方法除去副产物，以及硼酸酯加水分解几个工序。这是为了预先蒸馏分离与苯基环氧乙烷沸点接近难于除去的副产物一氯苯乙烯和二氯苯乙烯。

$$C_6H_5CH{=}CH_2 + HOCl\ (Cl_2 + H_2O) \xrightarrow[30\sim40℃]{NaH_2PO_4} C_6H_5CHClCH_2OH$$

$$3C_6H_5CHClCH_2OH + H_3BO_3 \xrightarrow[\text{三氯乙烯}]{\text{回流}} (C_6H_5CHClCH_2O)_3B$$

$$(C_6H_5CHClCH_2O)_3B \xrightarrow{\text{加水分解}} C_6H_5CHClCH_2OH + H_3BO_3$$

$$C_6H_5CHClCH_2OH + NaOH \longrightarrow C_6H_5CH{-}CH_2\ (\text{环氧}) + NaCl$$

苯乙烯环氧化物另外还可用过醋酸法由乙醛氧化、环氧化、精制三工序组成的方法制造。与环氧丙烷一样，

今后苯乙烯环氧化物生产方法可能持续为氯醇法和间接氧化法共存状态[45]。

近年氯代醇工艺改进和制备新方法的报道如下：由2-氯丙醛在钌、铑或铱化合物溶液存在下液相催化加氢得到2-氯-1-丙醇，选择性高达99%、转化率98.5%[20,46]。由1-烯烃（乙烯、丙烯、氯丙烯、辛烯）在次氯酸非水溶液，即有机溶剂（如甲乙酮、醋酸乙酯、环己酮等）中反应得到90～95%相应的氯代醇[47,48]。在连续生产2,3-二氯-1-丙醇和1,3-二氯-2-丙醇混合物中在转化为环氧氯丙烷之前用溶剂（特别是四氯化碳）抽提除去杂质（例如氯烷和氯脂肪醚），此法可以得到浓的杂质适于进一步加工处理[49]。由气态烯烃进行酶反应合成α,β-卤代醇。由烯烃、卤化物离子、稀释过氧化物和卤代过氧化物酶（haloperoxidate enzyme）进行酶反应[50]，得到氯代醇、碘代醇和溴代醇等等。

5. 产品规格及分析方法

5.1. 产品规格

中国氯乙醇工业级标准为HG 2-453-66，其各项指标见表5[51]。中国出口氯乙醇产品质量规格见表6[52]。日本日曹丸善化学公司氯乙醇标准见表7。

表5　中国氯乙醇工业级标准

项　目	指　标
外观	淡黄色至黄色液体
氯乙醇含量,% ≥	32
二氯乙烷含量,% ≤	1
酸度（以盐酸计),% ≤	0.2

表6　中国出口氯乙醇产品质量规格

项　目	规　格
外观	无色或淡黄色透明液体
氯乙醇含量,% ≥	90
酸含量（折HCl),% ≤	0.2

表7　日本日曹丸善化学公司氯乙醇标准

项　目	指　标
纯度,% ≥	99
水分,% ≤	0.2

另外，英国壳牌化学公司3-氯-1-丙醇和3-氯-1，2-丙二醇的产品技术条件（主要用于医药原料）如表8和表9所示[53]。

表8　3-氯-1-丙醇技术条件

名　称	指　标
外观	无色到淡黄色液体
含量,% ≥	95
相对密度 d_4^{20}	1.132
沸点（1.34kPa),℃	57～58

表9　3-氯-1，2-丙二醇技术条件

名　称	指　标
含量,%	99.0（气相色谱）
相对密度 d_4^{20}	1.321
沸点（60.8kPa),℃	97～102
折射率 n_D^{20}	1.4805±0.0005
水分,%	约0.1（卡尔-费休法）
闪点,℃	135（宾斯克-马丁法）
外观	无色到浅稻草色液体

5.2. 分析方法

除了一般化学定量分析方法外，氯代醇可以采用现代化的光谱分析法，包括喇曼光谱法，进行分析[1]。

氯乙醇的分析方法有容量法和色谱法。容量法又有银量法和氢氧化钠法。色谱法用Porapak-R层析法，氮气为载气，火焰离子检测器。另一方法用聚丙二醇层析法。氯乙醇的定性、定量分析方法如下。

定性分析　采用硝酸铈反应方法。取0.5ml硝酸铈试剂（20g硝酸铈溶于50ml 2mol/L的HNO_3中）至试管内，加3ml水充分搅拌，再加4～5滴试样，一摇动，试剂的黄色就变为红色。

定量分析（两种方法）

（1）称取试样10～12g（准确至0.0002g），置于250ml容量瓶中，用水稀释至刻度并摇匀，吸取10ml注入带磨口的回流冷凝器250ml锥形瓶中。加入2%碳酸钠溶液50ml，置电炉上加热回流20min，冷却后以约10ml水冲洗冷凝器，然后取下锥形瓶，加入2～3滴酚酞溶液，用5%硝酸溶液中和至红色刚消失为止（如酸过量可用5%氢氧化钠溶液回滴）。再加入5%铬酸钾溶液2ml，用0.1mol/L硝酸银标准溶液滴定至红棕色出现为终点。同时做空白试验[51]。

氯乙醇含量X_2（%）按下式计算：

$$X_2=\frac{(V-V_1)\times 0.00805}{G\times\frac{10}{250}}\times 100-X_1\times\frac{80.5}{36.5}$$

式中　V——滴定试样用去0.1mol/L硝酸银标准溶液的体积，ml；

V_1——空白试验用去0.1mol/L硝酸银标准溶液

的体积，ml；

G——试样重量，g；

0.00805——相当于1ml 0.1mol/L硝酸银标准溶液的氯乙醇克数；

X_1——酸含量；

80.5——氯乙醇分子量；

36.5——盐酸分子量。

(2) 将5ml样品与2.5ml $NaIO_4$溶液混合，20min后在0℃下冷却，加0.5ml饱和KNO_3溶液，使过碘酸盐沉淀。10min后在1ml上澄清液中加入铬变酸，在<200℃下蒸干液体。蒸干后5min加热并冷却，加5ml硫酸，30min后，在100℃下加热，然后稀释至500ml，在570nm下吸光光度定量[54]。

氯丙醇一般用化学法如NaOH或$NaNO_3$法。用测定氯丙醇羟基或以碱液使氯丙醇水解后测定氯根或过量碱的方法进行纯度测定。也可用气相色谱法进行定量分析。苯乙烯氯醇化物可用气相色谱法进行分析。

6. 贮存和运输[1,55]

氯代醇通常可贮存于耐酸低压罐内，也可用玻璃瓶或金属桶盛装。采用钛金属容器可耐大多数氯代醇的腐蚀。氯代醇可以用耐酸罐火车车厢或卡车装运。氯乙醇成品应贮存在通风良好的库房内或棚子下，远离容易起火地点。运输时容器上须标明“有毒品”标记，防止猛烈撞击。

氯丙醇在生产过程中和盐酸共存，能与多种金属反应，应存放在钛制容器或衬酚醛胶泥、瓷砖等容器中。为了保证质量，一般不用碳钢制容器贮存、包装。

氯丙醇易燃，应贮存于通风环境，其燃烧后可分解为剧毒的光气，不宜明火加热。为防止长期存放中变质，氯丙醇一般不作商品出售而直接用于生产其他衍生物（例如：环氧丙烷）。

7. 环保、毒性和安全

据报道，氯乙醇的生物降解率BOD/ThOD（生物需氧量/理论需氧量）为73%，1，3-丁烯氯醇化物为67%。因此此两种化合物易降解[1]。

(1) 氯乙醇　氯乙醇的接触限值：中国规定MAC（最高允许浓度）为2mg/m³（皮肤）[56]。美国政府工业卫生学家会议（ACGIH）的TLV-TWA（时间加权平均阈限值）为1ppm（3mg/m³）（皮肤）〔上限值〕。美国职业安全和卫生条例（OSHA）的容许暴露水平为5ppm，16.5mg/m³（皮肤）[1]。

氯乙醇蒸气和液体有很大毒性，工作场所的空气中允许浓度在5ppm以下。因高浓度氯乙醇蒸气能刺激眼、鼻、咽喉和皮肤，摄入、吸入和皮肤吸收会引起中毒，严重者会致死。如果吸入蒸气或者经皮肤接触而吸附时，可引起呕吐、头痛、震颤、体温下降，四肢麻痹、虚脱、神志丧失等，高浓度下对肺和脑的损害可能导致死亡。多数情况是中毒后并不立即呈现症状，而是经几小时后才逐渐加重，甚至陷入危急状态[55]。

氯乙醇对大鼠的急性经口毒性属中等到较高，LD_{50}为71mg/kg（大鼠经口）[56]。对兔经皮肤的毒性也较高，LD_{50}为67mg/kg（兔经皮肤）[1]。LD_{50}为290mg/m³（大鼠吸入）。约5cm³的氯乙醇，如果接触皮肤不立即洗掉，对平均成年男子（70kg）可以致死[1]。当皮肤或人体各部位接触氯乙醇后，应迅速用大量清水冲洗。生产氯乙醇的设备应无泄漏，操作人员应配备防护用品。

(2) 氯丙醇　氯丙醇是有毒物质，接触或吸入过量的氯丙醇将引起内脏及神经系统损害，严重者可导致死亡。氯丙醇能渗漏过一般橡皮被皮肤吸收。工作中，应穿戴氯丁橡胶防护服及面具等。一旦误吸入口中或由皮肤大量吸收，应立即用大量清水冲洗。

1-氯-2-丙醇　对大鼠的急性经口毒性为中等，LD_{50}为100～300mg/kg。对兔经皮肤毒性也为中等，LD_{50}约为500mg/kg[1]。蒸气或雾对眼、粘膜和上呼吸道有刺激性[56]。根据道公司的工业卫生指南，1-氯-2-丙醇的最高允许浓度为3ppm（经皮肤）[1]。

2-氯-1-丙醇　LD_{50}为218mg/kg（大鼠经口）。对眼及皮肤有刺激性[56]。

3-氯-1-丙醇　LD_{50}为2300mg/kg（小鼠经口）。蒸气及雾对眼、粘膜和上呼吸道、皮肤有刺激性。

1，3-二氯-2-丙醇　按中国标准在车间空气中最高允许浓度为5mg/m³（皮肤）[57]。对大鼠的急性经口毒性为中等，LD_{50}为90mg/kg[58]。对兔的急性皮肤毒性为中等，LD_{50}为200mg/kg。对眼睛刺激为中等，对皮肤刺激为中等到严重。在吸入试验中，在1000ppm中暴露4h使大鼠致死，而在1000ppm中吸入2h大鼠没有死亡。这种氯醇在Ames TA 100和TA 1535检验品系和其他这种Ames试验中引起突变[1]。

2，3-二氯-1-丙醇　对大鼠的急性经口毒性为中等到较高，LD_{50} 90mg/kg；对兔的经皮肤毒性为中等，LD_{50}为0.2mL/kg[1]。对大鼠吸入4h的LD_{50}为500ppm[58]。对眼睛和皮肤的刺激也为中等。在Ames TA 1535品系和其他Ames试验中引起突变。

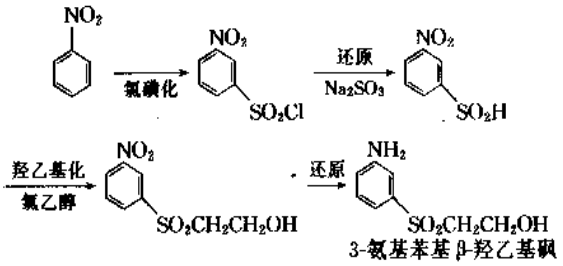
(3) 苯乙烯氯醇化物对大鼠的急性经口毒性较低，LD_{50}在500～2000mg/kg。苯乙烯氯醇化物对眼睛和皮肤很刺激。在室温下暴露引起的吸入没有表现什么危害，但如果加热产生的蒸气可能引起刺激和对器官（肾和肝）有影响[1]。

8. 用　途

(1) 氯代醇最大用途是用来制造环氧化物，特别是环氧丙烷和环氧氯丙烷中间体。

(2) 氯代醇作为羟烷基引入剂用于合成医药、染料、农药、香料等。

利用氯乙醇进行羟乙基化反应可以合成活性染料雷马唑 (remazol)[27]



氯乙醇还可用于制造不对称三吩二噁嗪活性染料，用于含羟基、酰胺基材料，特别是纤维素、聚酰胺树脂、聚氨酯纤维、皮革染色用[59]。

2-氯-1-丙醇在120℃，0.785MPa[20]下在含水氨中反应制备药品中间体2-氨基-1-丙醇具有较高选择性。3-氯-1-丙醇在医药中最大的需要是盐酸克冠二氮 (冠脉扩张药)。此药对无痛性缺血性心脏病、心绞痛有效，可改善脑梗塞后遗症，脑出血后遗症、脑动脉硬化症疾病的症状 (头痛、头重、头晕、麻木以及睡眠障碍等)[36]。氯乙醇可用于制备烷基和杂环烷基γ-亚麻酸酯用作药品和化妆品[60]。氯乙醇叠氮反应可制备1-(2-氯乙基)-3-酰基-3-烷基三嗪用作瘤抑制剂[61]。氯代醇可制造[(二芳基羟甲基)六氢吡啶基]噁唑烷酮用作抗过敏剂[62]，做无环核苷用作杀病毒剂[63]，做季铵盐化合物用作杀微生物剂[64]等等。

(3) 氯乙醇与许多有机溶剂具有相容性，用作特殊溶剂，如乙酰基纤维素溶剂或者与甲醇混合做乙基纤维素溶剂[27]。

(4) 氯乙醇与三甲胺反应生成氯化胆碱。除用作饲料添加剂外，一部分还作医药用[27]。

(5) 氯乙醇、氯丙醇和2，3-二氯丙醇可分别与氧氯化磷反应生成三 (2-氯乙基) 磷酸酯 (TCEP)[19,27]，三 (β-氯丙基) 磷酸酯 (TCPP) 和三 (二氯丙基) 磷酸酯 (CRP)[40]，用作阻燃剂、增塑剂。

(6) 1，3-二氯丙醇可用于制备叠氮基甲基取代缩甲醛、乙缩醛、缩酮用作火箭或者步枪固体燃料和炸药的高能增塑剂[65]。

(7) 氯丙醇与对丙基酚醚化、溴化，与3-氯-4-氰酚缩合制备液晶材料成分[66]。

(8) 在造纸业中，氯乙醇、醋酸或其混合物可用于从桦树木中抽提木质素。采用95∶5的氯乙醇和水在118℃下抽提木质素的收率最高[67]。

(9) 氯乙醇可用于制备镀锡和软焊用焊药。该焊药含有5～10% (重量) DMF，各20～60%的甘油和氯乙醇和10～15%丙酮 (作溶剂)，对镀锡印刷电路板有所改进，适用于低熔点合金镀锡和软焊[68]。

(10) 1，3-二氯-2-丙醇用于制造苯基二氨基丙醇和苯亚乙基二胺用作染发剂[69]。

(11) 在氯代醇存在下，由镁、二烷基镁、烷基镁卤化物、醇镁或者醇镁卤化物与无水卤化氢反应可制备氯化镁络合物用作聚合催化剂等[70]。

(12) 氯乙醇与氰化钠反应生成3-羟基丙腈，后者富有反应性，两端具有氰基与羟基。其用途为有机合成中间体、纤维素酯、无机盐、溶剂、医药、表面活性剂、涂料[71]。

(13) 氯乙醇与甲醛水溶液反应生成二氯二乙基缩甲醛是生产多硫化物 (密封剂) 的原料[19]。

(14) 由2，3-二氯丙醇制得的二氯丙基 (甲基) 丙烯酸酯可用作反应性单体[40]。

参考文献

[1] "Ullmann", 5th ed., vol. A6, pp. 565～567, 1986.

[2] Domask, W. G., Kobe, K. A., *Ind. Eng. Chem.*, **46**(4), 680～689(1954).

[3] Miller, S. A., "Ethylene and Its Industrial Derivatives", p. 16, Ernest Benn Limited, London, 1969.

[4] 三井石油化学研究グループ編, "石油化学工業", p. 293, 朝倉書店, 東京, 1956.

[5] Адельсон, С. В. и др., "Технология нефтехимического синтеза", 2ое изд., стр. 438～441, 《Химия》, Москва, 1985.

[6] "kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 9, p. 439, 1980.

[7] Chauvel, A., Lefebvre, G. (Translated from the French by Marshall, N.), "Petrochemical Processes, Technical and Economic Characteristics", vol. 2, pp. 9～12, Gulf Publishing Company, Houston, 1989.

[8] 黄福贤, 石油化工动态, **1**(3), 32～34, 中国石油化工信息研究所, 北京, 1993(内部刊物)。

[9] Ainsworth, S. J., *Chemical & Engineering News*, **70**(9), 9(1992).

[10] 周玉瑛等, 石油化工, **18**(10), 699～702(1989)。

[11] "Directory of World Chemical Producers", 1992/93 ed., pp. 136, 141, 143, 148, 151, 204, Chemical Information Services. Ltd., Publisher, USA.

[12] 周乐群, 环氧丙烷及其衍生物, (1), 3(1993)(内部刊物)。

[13] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 5, pp. 848～863, 1979.

[14] Weast, R. C. et al., "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 65th ed., pp. C—91, C—192, C—290, C—470, C—467, C—468, C—469, CRC Press, Inc., Florida, 1984～1985.

[15] 公開特許公報　平1—301648(1989), 広本和産等(昭和電工株式会社).

[16] 化学大辞典編委会, "化学大辞典", **3**, p. 254, 共立出版社株式会社, 東京, 1960.

[17] 公開特許公报　平2—184647(1990), 井上寛治等(セイ

ミケミカル株式会社).
[18] DD 238968(1986),Jochem,R.,Margitta.,P. u. a. (VEB Chemieanlagenbaukombinat Leipsig-Grimma);*CA*,**106**,121837u(1987).
[19] 化学工业时报(2147),4～14(1992);(2148),8(1992).
[20] 公开特许公报 平1－56652(1989),藤原谦二等(三井东压化学株式会社).
[21] 佟田弘等,防菌防霉,**17**(7),319～326(1989)。
[22] SU1368312(1988),Egidis,F. M. et al. (Scientific Research Institute of Chemicals for Polymeric Materials);*CA*,**109**,128387t(1988).
[23] DD 284225(1991),Steffen,S.,Rosemaric,O. u. a. (VEB Saechsische Serumwerk Dresden);*CA*,**114**,207269h(1991).
[24] US 2830095(1958),Nicolaisen,B.H. (Olin Mathieson Chemical Corp.).
[25] US 3277189 (1966),Bromberg,J. P. (Shell Oil Company).
[26] "ファインケミカルの技術と経済性分析",上卷,p. 147,シーエムシー,東京,1984.
[27] シーエムシー編辑部,"1988年度ファインケミカル年鑑",pp. 279～280,シーエムシー,東京,1987.
[28] Stobaugh,R. B.,Calarco,V. A. et al.,*Hydrocarbon Processing*,**52**(1),99～108(1973).
[29] "环氧丙烷及其衍生物",〔1〕,6～14,66～79(1992)(内部刊物)。
[30] DD298774(1992),Buelow,H. J.,ua. (Buna A. G.);*CA*,**117**,47916c(1992).
[31] *Chemical Engineering*,**86**(15),41(1978).
[32] *European Chemical News*,**33**(894),15(1979).
[33] *Hydrocarbon Processing*,**59**(11),239(1979).
[34] *Chemical Week*,**122**(14),33(1978).
[35] US4008133(1977),Geibein,A. P.,Kwon,J. T. (Lummus Co.).
[36] シーエムシー編辑部,"1988年度ファインケミカル年鑑",pp. 291～292,シーエムシー,東京,1987.
[37] 北京油漆厂,《丙烯氯化法制甘油》,88～103页,燃料化学工业出版社,北京,1974年。
[38] 《国外环氧氯丙烷先进技术水平和发展趋势》,19～26页,吉林化工公司设计院(1977年)(内部刊物)。
[39] 永户伸幸,化学と工業,**43**(1),1089～1091(1990).
[40] 永户伸幸,日化協月報,**40**(11),13～19(1987).
[41] "Shoden's Epichlorohydrin Tech. To Be Exported To Taiwan Firm", *Japan Chemical Week*, **32** [1611], 2, Tokyo(1991).
[42] *Chem. Abstr.*,**113**,190697e(1990).
[43] 章思规主编,"精细有机化学品技术手册,上册",462,469,502,503,662～663页,科学出版社,北京,1991年。
[44] シーエムシー編辑部,"1991年度ファインケミカル年鑑",pp. 341～343,シーエムシー,東京,1990.
[45] 日本化学会,"化学便览,应用化学編Ⅰ,プロセス編",p. 522,丸善株式会社,東京,1986.
[46] 公開特許公報 平1－52732(1989),藤原谦二(三井東圧化学株式会社).
[47] Бибулашов,Ц. Х. идр.,Журнал прикладной химии,**58**(11),стр. 2499～2503(1985).
[48] Химическая промышленность,(1),стр. 62(1986).
[49] US 4900849(1990),Saletan,D. I. (Shell Oil Co.).
[50] Geigert,J.;Neidleman,S. L. et al.,*Applied and Environmental Microbiology*,**45**(2),366～374(1983);*CA*,**98**,105684c(1983).
[51] 全国化学标准化技术委员会有机分会秘书处编,《有机化工产品及试验方法标准汇编》,215～217页,中国标准出版社,北京,1992年。
[52] 《全国进出口化工产品质量规格汇编》,上册,182～183页,化工部标准化研究所,北京,1993年。
[53] 黄瑞鑫,沈梅,《世界精细化工产品质量标准汇编》,270～271页,化工部标准化研究所,北京,1989年。
[54] 日本分析化学会,"分析化学便览",改訂三版,p. 413,丸善株式会社,東京,1981.
[55] 罗明泉,俞平,《常见有毒和危险化学品手册》,370～371页,中国轻工业出版社,北京,1992年。
[56] 张维凡主编,《常用化学危险物安全手册,第二册》,1784～1785,1826～1831页,中国医药科技出版社,北京,1992年。
[57] 国家环保局有毒化学品管理办公室,化工部北京化工研究院环保研究所,《化学品毒性法规,环境数据手册》,113～114,117～118页,中国环境科学出版社,北京,1992年。
[58] 湛玉麟,《药物与化学物质毒性数据》,150页,天津科学技术出版社,天津,1989年。
[59] 公開特許公報 平2－209969(1990),宫本哲也等(住友化学工業株式会社).
[60] FR 2633926(1990),Azar,R. F. etc.;*CA*,**113**,211857z(1990).
[61] WO 89,09,207(1989),Michejda,C. J.,Smith,R. H. Jr. (Bionetics Research,Inc.);*CA*,**112**,157702j(1990).
[62] US 4886794(1989),Walsh,D. A. (Robins,A. H.,Co.,Inc.).
[63] 公開特許公報 平2－22268(1990),高久洋(定川製薬)。
[64] US 4824867 (1989),Smth,K. R.;Borland,J. E. et al. (Ethyl Corp.).
[65] 公開特許公報 平3－02154(1991),ダーシング フアング等(US アエロジチット ジエネラルCorp.).
[66] 公開特許公報 平2－184647(1990),井上寛治(セイミケミカル).
[67] *Chem. Abstr.*,**106**,34885q(1987);*Chem. Abstr.*,**106**,215700w(1987).
[68] SU1637986(1991),Suvorov,A. V. etal.;*CA*,**115**,261394h(1991).
[69] EP358550(1990),Alex,J. etc(OrealS. A.);*CA*,**113**,

77898h(1990).
[70] EP 297076 (1988), Mehta, V. C. (Lithium Corp. of America);*CA*,**110**,173959n(1989).
[71] "11892の化学商品",pp. 360～361,化学工業日報社,東京,(1992).

lüdaisuan
氯代酸 Chloro-Acid

见醋酸及其衍生物。

凡　　例

1. 条目分主词条和参见条。按条目标题汉语拼音字母顺序排列。同音时，按四声（阴平一、阳平ノ、上声∨、去声丶）顺序排列；音调相同时，按笔画顺序排列；笔画相同时，按起笔笔形一（横）、丨（竖）、丿（撇）、丶（点）、→（折，包括亅、乙、乚、乀等）顺序排列。首字相同时，按第二字，余类推。

2. 主词条由条目标题（上标汉语拼音并附常用英文名称）、目录、释文和文献组成。有下列情况之一者，设立参见条：(1) 其内容已在主词条中作了较详细阐述，但读者需要经常寻检者。例如“碳酸氢铵”已在主词条“铵化合物”中作了全面、详细的阐述，但鉴于碳酸氢铵是中国一个常用的肥料品种，读者检索频率较高，故另设“碳酸氢铵”参见条。(2) 同一产品、名词术语或概念的其他称谓。如“乙醇”列为主词条，“酒精”列为参见条。

3. 当主词条所述内容涉及其他条目内容并需其他条目释文补充时，采用文内“参见”方式。所参见的条目标题用楷体字排印，用圆括号加“见”或“另见”标出。

例如：金属离子与生物大分子生成的螯合物起着重要作用（见配位化合物）。

4. 本书采用中华人民共和国法定计量单位。表达量值时，图、表、公式及正文叙述中一律采用单位的国际符号。括号内的数据系原引用的非法定计量单位的量值，某些原引的非法定计量单位的图未换算，仅在图注中给出了换算系数。

5. 文献分参考文献和基本参考文献。参考文献指明释文引述的论点、方法、数据、图、表等的出处和根据，并可指引读者进一步查阅详细资料，用加方括号的阿拉伯数字顺序编号，与正文内容相呼应；基本参考文献为涉及主题的综合性基本文献，不与正文内容呼应，用不加括号的阿拉伯数字表示。

6. 作为主词条名称的化合物以及在释文中出现的该化合物的重要衍生物均用方括号注出 CAS 登录号，以便于用 CA 检索。

染料条目涉及染料名称时注出染料索引号 CI，用圆括号标出。

例如：硫化橙 1（CI 53050）[1326-49-4]

7. 化合物命名采用中国化学会 1980 年公布的《无机化学命名原则》和《有机化学命名原则》。其他专业名词术语按国家标准。没有国家标准的按行业标准称谓，力求全书统一。

用于构成十进倍数和分数单位的词头

词头符号	词头名称	所表示的因数	词头符号	词头名称	所表示的因数
E	艾［可萨］	10^{18}	d	分	10^{-1}
P	拍［它］	10^{15}	c	厘	10^{-2}
T	太［拉］	10^{12}	m	毫	10^{-3}
G	吉［咖］	10^{9}	μ	微	10^{-6}
M	兆	10^{6}	n	纳［诺］	10^{-9}
k	千	10^{3}	p	皮［可］	10^{-12}
h	百	10^{2}	f	飞［母托］	10^{-15}
da	十	10^{1}	a	阿［托］	10^{-18}

常见非法定计量单位和换算系数

单位名称	符号	换成法定计量单位的换算系数	备注
长度			
英寸	in	0.025 4m	
英尺	ft	0.304 8m	12in
英里	mile	1 609.344m	1.609km
密耳	(mil)	25.4×10^{-6}m	10^{-3}in
埃	Å	10^{-10}m	0.1nm
面积			
平方英寸	in^2	$6.451\ 6\times10^{-4}m^2$	
平方英尺	ft^2	$0.092\ 903m^2$	$144in^2$
平方英里	$mile^2$	$2.589\ 99\times10^{6}m^2$	$2.590km^2$
体积			
立方英寸	in^3	$1.638\ 71\times10^{-5}m^3$	
立方英尺	ft^3	$0.028\ 316\ 8m^3$	$1\ 728in^3$
英加仑	UK gal	$4.546\ 09dm^3$	
美加仑	US gal	$3.785\ 41dm^3$	
石油桶	bbl	$158.987dm^3$	42US gal
温度			
华氏度	F	$x\text{F}=\frac{5}{9}(x-32)$℃	
质量、重量			
磅	lb	0.453 592 37kg	
短吨		907.185kg	2 000 lb
长吨		1 016.05kg	2 240 lb
线密度			
旦尼尔，旦	(den)	1/9 tex	1 tex=1g/km
力、重力			
达因	dyn	10^{-5}N	$1\ g\cdot cm/s^2$

续表

单位名称	符号	换成法定计量单位的换算系数	备注
千克力	kgf，kp	9.806 65N	
磅达	pdl	0.138 255N	1 lb·ft/s²
磅力	lbf	4.448 22N	32.174 0pdl
压力、应力			
达因每平方厘米	dyn/cm²	0.1Pa	
巴	bar	10^5Pa	10^6dyn/cm²
千克力每平方厘米	kgf/cm²，kp/cm²	98.066 5kPa	又称工程大气压 at
磅力每平方英寸	lbf/in²（psi）	6 894.76Pa	144 lbf/ft²
工程大气压	at	98 066.5Pa	1 kgf/cm²，1 kp/cm²
标准大气压	atm	101 325Pa	760 mmHg
毫米汞柱	mmHg	133.322Pa	1 Torr（在 0℃）
毫米水柱	mmH_2O	9.806 65Pa	1 kgf/m²，1 kp/m²
托	Torr	133.322Pa	
表面张力			
达因每厘米	dyn/cm	10^{-3}N/m	10^{-3}J/m²
尔格每平方厘米	erg/cm²	10^{-3}N/m	10^{-3}J/m²
动力粘度			
泊	P	10^{-1}Pa·s	
厘泊	cP	10^{-3}Pa·s	1 mPa·s
运动粘度			
斯托克斯	St	10^{-4}m²/s	1 cm²/s
厘斯	cSt	10^{-6}m²/s	1 mm²/s
功、能、热			
尔格	erg	10^{-7}J	1 dyn·cm
千克力米	kgf·m，kp·m	9.806 65J	
国际蒸汽表卡	cal，cal_{IT}	4.186 8J	
热化学卡	cal_{th}	4.184 0J	
英热单位	Btu，Btu_{IT}	1 055.06J	
热化学英热单位	Btu_{th}	1 054.35J	
功率			
尔格每秒	erg/s	10^{-7}W	1 dyn·cm/s
千克力米每秒	kgf·m/s	9.806 65W	
英马力	hp	745.700W	
千卡每小时	kcal/h	1.163W	
米制马力		735.499W	75kgf·m/s
电工马力		746W	
其他			
伦琴（röntgen）	R	2.58×10^{-4}C/kg	照射量
拉德（rad）	rad，rd	10mGy	吸收剂量
雷姆（rem）	rem	10mSv	剂量当量
居里（curie）	Ci	37GBq	放射性活度
德拜（debye）	D	$3.335\ 64\times10^{-30}$C·m	电偶极矩
麦克斯韦（maxwell）	Mx	10^{-8}Wb	磁通量

续表

单位名称	符号	换成法定计量单位的换算系数	备注
高斯（gauss）	G，Gs	10^{-4}T	磁通密度
奥斯特（oersted）	Oe	79.577 5A/m	磁场强度
吉伯（gilbert）	Gb	0.795 775 A	磁通势
尼特（nit）	nt	1 cd/m²	光亮度
辐透（phot）	ph	10^4 lx	光照度

常见缩略语

ABS　acrylonitrile-butadiene-styrene　丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物
ACS　American Chemical Society　美国化学学会
Alk　alkyl　烷基
ANSI　American National Standard Institute　美国国家标准学会
APHA　American Public Health Association　美国公共卫生协会
aq　aqueous　水溶液
Ar　aryl　芳基
ASTM　American Society for Testing and Materials　美国材料和试验学会
Bé　Baume　波美度
BOD　biochemical (biological) oxygen demand　生化需氧量
BS　British Standard　英国标准
Bu　butyl　丁基
CA　Chemical Abstracts　化学文摘
CI　Colour Index　染料索引
cis-　顺（式）
COD　chemical oxygen demand　化学需氧量
d-　dextro-；dextrorotatory　右旋（的）
DIN　Deutsche Industrie-Norm (Federal Republic of Germany)　德国工业标准（联邦德国）
dl-；DL-　racemic　外消旋的
EDTA　ethylene diamine tetraacetic acid　乙二胺四乙酸
EPR　electron paramagnetic resonance　电子顺磁共振
ESR　electron-spin resonance　电子自旋共振
Et　ethyl　乙基
FAO　Food and Agriculture Organization (United Nations)　联合国粮农组织
FDA　Food and Drug Administration　食品和药物管理局（美国）
GLC　gas-liquid chromatography　气-液色谱
GPC　gel-permeation chromatography　凝胶渗透色谱
i-　iso-　异
ICT　International Critical Table　国际标准数据表
IR　infrared spectroscopy　红外（线）光谱
ISO　International Organization for Standardization　国际标准化组织

IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry 国际纯化学和应用化学联合会
JIS	Japanese Industrial Standard 日本工业标准
Kirk-Othmer	Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, Inc., New York-Chichester-Brisbane-Toronto Kirk-Othmer 化学工艺大全
l-	levo-, levorotatory 左旋（的）
LC_{50}	concentration lethal to 50% of the animals tested（试验动物）半数致死浓度
LD	lethal dose 致死剂量
LD_{50}	dose lethal to 50% of the animals tested（试验动物）半数致死量
m-	meta- 间（位）
max	maximum 最大
Me	methyl 甲基
MIC	minimum inhibiting concentration 最小抑制浓度
min	minimum 最小
MLD	minimum lethal dose 最小致死量
MS	mass sepctrum 质谱
N	normal concentration 当量浓度
N-	表示与氮原子连接
n-	normal 正
NMR	nuclear magnetic resonance 核磁共振
O-	表示与氧原子连接
o-	ortho- 邻位
OPEC	Organization of Petroleum Exporting Countries 欧佩克（石油输出国组织）
OSHA	Occupational Safety and Health Administration 劳工部职业安全卫生管理局（美国）
O/W	oil in water 水包油
p-	para- 对位
Ph	phenyl 苯基
PMR	proton mangnetic resonance 质子核磁共振
ppb	parts per billion (10^{-9}) 十亿分率
ppm	parts per million (10^{-6}) 百万分率
Pr	propyl 丙基
R	一价烃基
S-	表示与硫原子连接
sec-	secondary 仲
sym-	symmetric (al) 对称的，均
t-, *tert*-	tertiary 叔
TLG	thin layer chromatography 薄层色谱
TLV	threshold limit values 阈极限值，允许浓度
trans-	反式
Ullmann	Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th ed., VCH Verlagsgesellschaft Ullmann 工业化学大全
UV	ultroviolet 紫外
WHO	World Health Organization (United Nations) 联合国世界卫生组织
W/O	water in oil 油包水

专利文献中的国家、地区和组织缩写

AT	Austria	奥地利
AU	Australia	澳大利亚
BE	Belgium	比利时
BG	Bulgaria	保加利亚
BR	Brazil	巴西
CA	Canada	加拿大
CH	Switzerland	瑞士
CN	China①	中国
CS	Czechoslovakia	前捷克斯洛伐克
DD	German Democratic Republic	前德意志民主共和国
DE	Federal Republic of Germany (and Germany Before 1949)②	前德意志联邦共和国（以及 1949 年前的德国）
DK	Denmark	丹麦
EP	European Patent Office②	欧洲专利组织
ES	Spain	西班牙
FI	Finland	芬兰
FR	France	法国
GB	United Kingdom	英国
GR	Greece	希腊
HU	Hungary	匈牙利
ID	Indonesia	印度尼西亚
IL	Israel	以色列
IN	India	印度
IT	Italy	意大利
JP	Japan③	日本
LU	Luxembourg	卢森堡
NL	Netherlands②	荷兰
NO	Norway	挪威
NZ	New Zealand	新西兰
PL	Poland	波兰
PT	Portugal	葡萄牙
RO	Romania	罗马尼亚
SE	Sweden	瑞典
SU	Soviet Union	前苏联
US	United States of America	美国
WO	World Intellectual Property Organization	世界知识产权组织
YU	Yugoslavia	南斯拉夫
ZA	South Africa	南非

① 中国发明和专利分为发明专利、实用新型专利和外观设计专利三种，其表示方法分别为 CN-ZL（专利申请授权），CN-GK（专利申请公开），CN-SD（专利申请审定）和 CN-GG（专利申请公告）。

② 欧洲、德国和荷兰专利的表示方法分别为：EP（专利），EP-A（申请）；DE（专利），DE OS（公开），DE-AS（展出）；NL（专利），NL-A（申请）。

③ 西文中出现的日本专利的表示方法为：JP（特許公報）；JP-Kokai（公開特許公報）。