# 化工百科全书

## 第 11 卷

氯代烃—模具

lü — mu

化学工业出版社

·北　京·

# 目　录

## 主 词 条


L

氯代烃 …… 1
氯的含氧酸及其盐 …… 83
氯丁二烯 …… 131
氯酚 …… 151
氯化 …… 157
氯化氢和盐酸 …… 175
氯化石蜡 …… 189
氯磺化 …… 207
氯磺酸及其衍生物 …… 217
氯甲酸酯 …… 225
氯乙烯和多氯乙烯 …… 233
卵磷脂 …… 271
轮胎帘子线 …… 279

M

麻 …… 293
麻醉剂 …… 305
煤染染料 …… 329
煤 …… 349
煤的焦化 …… 373
煤的气化 …… 391
煤的液化 …… 415
煤焦油及其产品 …… 433
煤油 …… 465
酶　1. 综论 …… 471
酶　2. 工业酶 …… 477
酶　3. 固定化酶 …… 495
酶　4. 药用酶 …… 527
镁 …… 537
镁合金 …… 555
镁化合物 …… 563
锰和锰合金 …… 585
锰化合物 …… 605
醚 …… 629
咪唑及其衍生物 …… 679
密封件 …… 697
密封胶 …… 715
棉 …… 733
免疫药物 …… 741
灭火剂 …… 759
灭菌技术 …… 775
敏感材料 …… 785
明胶 …… 809
膜　1. 聚合物分离膜 …… 823
膜　2. 无机分离膜 …… 841
膜技术 …… 855
摩阻材料 …… 917
磨料 …… 933
模具 …… 959

## 参 见 条


氯丁橡胶　见橡胶　2. 合成橡胶
氯化铵　见肥料；铵化合物
氯化钾　见钾化合物
氯化钠　见钠化合物
氯磺化聚乙烯橡胶　见橡胶　2. 合成橡胶
氯霉素　见抗生素
轮胎　见橡胶制品
络合剂　见螯合剂

麻黄碱　见平喘药
马来酸　见顺丁烯二酸、反丁烯二酸及顺丁烯二酸酐
马氏体　见金属表面处理；钢
吗啡　见镇痛、退热、消炎剂
吗啉　见胺
麓牛儿醇　见萜和萜类化合物
煤气　见煤的焦化；煤的气化
镅　见锕系元素和锕系后元素
钔　见锕系元素和锕系后元素
萘　见多甲基苯
蜜胺　见氰胺类化合物
蜜胺树脂　见氨基树脂与塑料
灭螺药　见寄生虫感染化疗药物

lüdaiting
# 氯代烃 Chlorohydrocarbons

安　静　化学工业部北京化工研究院
刘秀霞　化学工业部北京化工研究院
黄凤兴　化学工业部北京化工研究院

**1.　综述** …… 2
**2.　氯代烃的命名** …… 3
**3.　氯代烃的性质** …… 4
**4.　生产氯代烃的主要方法** …… 5
4.1.　取代氯化过程 …… 5
4.2.　加成氯化过程 …… 5
4.3.　氯化氢加成反应 …… 6
4.4.　脱氯化氢反应 …… 6
4.5.　氧氯化反应 …… 6
4.6.　氯解过程 …… 7
**5.　甲烷氯化物** …… 7
5.1.　概述 …… 7
5.2.　物理化学性质 …… 8
5.2.1.　热稳定性 …… 11
5.2.2.　水解反应 …… 11
5.2.3.　氧化反应 …… 11
5.2.4.　与活泼金属反应 …… 12
5.2.5.　进一步卤代反应及其他卤素置换反应 …… 12
5.2.6.　亲核取代反应 …… 12
5.2.7.　与烯烃进行加成反应 …… 13
5.2.8.　还原反应 …… 13
5.2.9.　其他反应 …… 13
5.3.　生产方法 …… 13
5.3.1.　甲烷氯化法 …… 14
5.3.2.　甲醇法 …… 17
5.3.3.　以乙醛和丙酮为原料的生产方法 …… 20
5.3.4.　$C_1$~$C_3$烃的全氯化法 …… 21
5.3.5.　烃及其含氯化物高压氯解法 …… 21
5.3.6.　二硫化碳氯化法生产四氯化碳 …… 21
5.3.7.　生产中采用不同原料及技术的经济性比较及发展趋势 …… 23
5.4.　产品规格及分析测试方法 …… 25
5.5.　安全、卫生、环保及贮运 …… 28
5.6.　用途及用途分配 …… 29
5.6.1.　一氯甲烷 …… 29
5.6.2.　二氯甲烷 …… 30
5.6.3.　三氯甲烷（氯仿） …… 30
5.6.4.　四氯化碳 …… 31
**6.　乙烷氯化物** …… 31
6.1.　概述 …… 31
6.2.　物理化学性质 …… 32
6.2.1.　深度氯化及卤化反应 …… 32
6.2.2.　脱氯化氢反应 …… 34
6.2.3.　水解反应 …… 34
6.2.4.　氧化反应 …… 35
6.2.5.　其他反应 …… 35
6.3.　生产方法 …… 35
6.3.1.　通过氢氯化反应制造乙烷氯化物 …… 35
6.3.2.　通过取代氯化反应生产乙烷氯化物 …… 36
6.3.3.　通过加成氯化反应制造乙烷氯化物 …… 37
6.3.4.　通过氧氯化反应制造乙烷氯化物 …… 37
6.4.　产品规格及分析测试方法 …… 37
6.5.　安全、卫生、贮存和运输 …… 37
6.6.　用途 …… 40
6.6.1.　溶剂 …… 40
6.6.2.　有机原料合成的中间体或原料 …… 40
6.6.3.　用于制造其他氯代烃 …… 40
**7.　乙烯氯化物** …… 40
**8.　氯代$C_3$烃** …… 40
**9.　氯代$C_4$烃** …… 42
**10.　氯代$C_5$烃** …… 44
**11.　氯化石蜡** …… 46
**12.　氯代苯** …… 46
12.1.　概述 …… 46
12.2.　物理性质 …… 46
12.3.　化学性质 …… 49
12.3.1.　水解 …… 49
12.3.2.　氨解 …… 50

12.3.3. 硝化和磺化 …… 50
12.3.4. 与甲醇钠反应 …… 50
12.3.5. 氯化与氢化脱氯 …… 50
12.3.6. 烷基化和羧基化 …… 50
12.3.7. Friedel-Crafts 反应 …… 51
12.3.8. 氧化 …… 51
12.4. 生产方法 …… 51
12.4.1. 苯液相氯化法制氯代苯 …… 51
12.4.2. 苯氧氯化法 …… 54
12.4.3. 苯的其他氯化法 …… 55
12.4.4. 各种氯代苯的工业生产方法 …… 55
12.5. 产品规格及分析方法 …… 56
12.5.1. 氯苯 …… 57
12.5.2. 二氯苯 …… 57
12.5.3. 1,2,4-三氯苯 …… 57
12.5.4. 1,2,4,5-四氯苯 …… 57
12.6. 贮存、运输及安全 …… 57
12.7. 卫生与毒性 …… 57
12.8. 经济概况 …… 58
12.9. 用途 …… 58
12.10. 氯代苯的衍生物——六氯环己烷 …… 58
*12.10.1. 物理性质 …… 59*
12.10.2. 化学性质 …… 59
12.10.3. 生产方法 …… 59
12.10.4. 分析方法 …… 59
12.10.5. 安全与毒性 …… 59
12.10.6. 用途 …… 60
**13. 氯代甲苯** …… 60
13.1. 概述 …… 60
13.2. 物理性质 …… 60
13.3. 化学性质 …… 62
13.3.1. 芳环反应 …… 62
13.3.2. 甲基上的反应 …… 63
13.3.3. 氯的取代反应 …… 63
13.4. 生产方法 …… 63
13.4.1. 一氯甲苯 …… 63
13.4.2. 二氯甲苯 …… 64
13.4.3. 三氯甲苯 …… 64
13.4.4. 四氯甲苯 …… 65
13.4.5. 五氯甲苯 …… 65
13.5. 产品规格及分析方法 …… 65
13.6. 贮存和运输 …… 65
13.7. 安全与毒性 …… 65
13.8. 用途 …… 65
**14. 氯代联苯** …… 66
14.1. 物理和化学性质 …… 66
14.2. 生产方法 …… 66
14.3. 分析方法 …… 66
14.4. 贮存和运输 …… 66
14.5. 安全、卫生和毒性 …… 66
14.6. 用途 …… 67
**15. 氯代萘** …… 67
15.1. 物理性质 …… 67
15.2. 化学性质 …… 67
15.3. 生产方法 …… 67
15.4. 产品规格及分析方法 …… 68
15.5. 贮存和运输 …… 68
15.6. 安全和毒性 …… 68
15.7. 用途 …… 68
**16. 苄基氯、亚苄基二氯、次苄基三氯** …… 69
*16.1. 概述 …… 69*
16.2. 物理性质 …… 69
16.3. 化学性质 …… 70
16.3.1. 侧链的反应 …… 70
16.3.2. 芳环上的反应 …… 71
16.4. 生产方法 …… 71
16.4.1. 甲苯法 …… 71
16.4.2. 其他方法 …… 72
16.5. 分析方法和质量标准 …… 72
16.6. 贮存和运输 …… 73
16.7. 安全与毒性 …… 73
16.8. 用途 …… 73
16.9. 衍生物 …… 74
**17. 二甲苯的氯代物** …… 74
17.1. 物理和化学性质 …… 74
17.2. 生产方法 …… 74
17.3. 用途 …… 75
**参考文献** …… 76

## 1. 综 述

氯代烃 (chlorohydrocarbons) 是指脂肪烃、脂环烃和芳烃的氢取代化合物，即脂肪烃、脂环烃及芳烃中的一个或多个，甚至全部氢原子被氯原子取代生成的化合物。由于氯原子的引入，改变了原来烃的性质。氯代烃的物理、化学性质有一定的共同规律。其化学性质比较活泼，因此，这一类化合物在工业上有着广泛的用途。

氯代烃是科学发现和工业应用较早的化合物。氯代脂肪烃有饱和和不饱和之分，其中氯代炔烃极易爆炸，无

工业用途。主要的氯代烃有一氯甲烷、二氯甲烷、三氯甲烷、四氯化碳、1,2-二氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷、氯乙烯、偏氯乙烯、三氯乙烯、四氯乙烯、氯丁二烯、氯丙烯、氯化石蜡等。三氯甲烷是第一个成为商品的氯代烃，1831 年德国的 J. Von. Liebig 等首先通过强碱与三氯乙醛作用制得三氯甲烷，1846 年则被用作麻醉剂，接着开始工业生产。氯乙烯是规模和产量最大的氯代烃，主要用作聚氯乙烯树脂的单体。

氯代脂环烃和氯代芳烃主要有六氯环戊二烯、八氯环戊烯、氯代环己烷、氯苯、氯甲苯、氯二甲苯、氯化苄、氯化萘、氯化联苯等。其中最重要的是氯苯。

氯代烃主要用途有三类：一是用作溶剂，例如用作干洗剂、电子工业清洗剂、金属清洗剂、粘合剂及涂料的溶剂、萃取剂等；其次是用作合成大量有机产品及精细化工产品的中间体，例如合成制冷剂、烟雾剂、农药、医药、染料、纺织助剂等的中间体；再其次是作为聚合物的单体，例如氯乙烯、偏氯乙烯、氯丁二烯等。

氯代烃是氯碱工业的支柱产业，因为氯碱工业产品之一的氯气平衡是发展氯碱工业的关键因素之一，氯代烃消耗的氯气要占氯气总产量的一半。以美国为例，1974 年共生产了 $9.9\times10^6$kt 氯，其中 $4.6\times10^6$kt 用于生产氯代烃。日本 1977 年共计生产了 2600kt 氯，用于生产氯代烃消耗的氯占 1415kt。中国 1981 年共计生产 1654kt 氯，其中 395kt 用于生产氯代烃[1,2]。

生产氯代烃的原料主要是相应的烃、醇、氯代烃等。例如甲烷和甲醇是甲烷氯化物的原料，氯甲烷则是生产二氯甲烷、三氯甲烷和四氯化碳的原料，乙烯、乙炔是含二个碳原子氯代烃的主要原料。生产方法主要有氯化、氧氯化、氯解等过程。由于用途不同，氯代烃的生产规模、产量及发展是极不相同的。氯乙烯是生产重要塑料聚氯乙烯的单体，世界氯乙烯的生产能力有 20000 多 kt。美国氯乙烯 1970～1976 年的年增长率平均为 8.2%，1,2-二氯乙烷近几年的增长率为 4.4%。甲烷氯化物 1988 年的世界生产能力为 3000 多 kt[3,4]。从 50 年代到 70 年代甲烷氯化物的需求日益增长，规模不断扩大，但进入 80 年代由于其市场的变化，生产发展受到影响。其中一氯甲烷会继续有所增长，三氯甲烷因由其生产的 HCFC-22 的发展而增长，而四氯化碳因由其生产的 CFC-11 和 CFC-12 被认为能破坏大气臭氧层而逐渐禁用，从而产量锐减，二氯甲烷也因环保问题而呈下降趋势。$C_2$ 氯代烃中 1,1,1-三氯乙烷由于优良的物性及低毒，一直是发展较快的含氯溶剂，由于它也是破坏臭氧层的氯化物，1990 年 6 月联合国环境署规定了对它的控制时限，90 年代将会因此而减产。

氯代脂环烃及芳烃主要被用来作为农药、染料、医药等的中间体，有的本身即是农药。因此其规模及产量远不及氯代脂肪烃大，其生产规模往往受下游产品的限制。例如氯苯一度曾用于制造苯酚及 DDT 而有较大发展，但由于苯酚的其他更为经济的生产路线开发成功，DDT 作为农药而禁用，使氯苯的发展大受影响；六氯环戊二烯、六氯苯本身就是农药，由于其毒性及对环境的污染而被停用。

氯代烃是多品种、多用途的一类化合物，发展极不平衡，受到诸如下游产品生产的扩大与萎缩，环保等多种因素的刺激与制约。但由于它是主要消耗氯气的产品，其发展必须与氯碱工业相适应，因此随着一种产品或一种用途的萎缩，又会开发出另一种产品或新的用途，从而保持总体的增长，此起彼伏，在今后一段时间内仍然会呈这种发展状态。

## 2. 氯代烃的命名

氯代烃有饱和氯代烃与不饱含氯代烃、氯代脂环烃与氯代芳烃之分。饱合氯代烃以相应烃的名称或以烷基来命名，复杂的氯代烃则以国际命名法，以含氯原子最长的链为主链，碳原子的编号从接近氯原子的一端开始。例如：

| | |
|---|---|
| $CH_3Cl$ | 一氯甲烷(monochloromethane) |
| | 甲基氯(methyl chloride) |
| $CH_2Cl_2$ | 二氯甲烷(dichloromethane) |
| | 亚甲基氯(methylene chloride) |
| $CH_3CH_2CH_2CH_2Cl$ | 正丁基氯(*n*-buthyl chloride) |
| | 1-氯丁烷(1-chloro-buthane) |
| $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}}}-Cl$ | 叔丁基氯(tertbuthyl chloride) |
| | 氯代叔丁烷(chloro-tertbutane) |
| | 2-氯-2-甲基丙烷 |
| | (2-chloro-2-methyl propane) |

多氯烷烃的命名法也相同，但有些多氯烷烃有其特殊名称或商业名称。对于所有的氢原子被取代的烃称为全氯代烃或 $x$ 氯化碳。例如：

| | |
|---|---|
| $CHCl_3$ | 三氯甲烷(trichloromethane) |
| | 氯仿　(chloroform) |
| $CCl_4$ | 四氯化碳(carbon tetrachloride) |
| | 四氯甲烷(tetrachloromethane) |
| $CCl_3-CCl_3$ | 六氯乙烷(hexachloroethane) |
| | 全氯乙烷(perchloroethane) |

不饱和氯代烃主要是氯代烯烃，根据氯原子与双键相对位置的不同而有三种类型，其一是氯原子直接与含不饱和键的碳原子相连的含氯乙烯基的氯代烃 ($RCH{=}CHCl$)，其次是氯原子与含不饱和键碳原子相邻碳原子相连的含氯烯丙基的氯代烃($R{-}CH_2{=}CHCH_2Cl$)，再其

次是氯原子与含双键较远的碳原子相连，孤立式的氯代烯烃($RCH_2{=}CH(CH_2)_nCl$ $n>2$)，其命名与氯代烷烃相同，但要选含不饱和键并含氯的最长链为主链命名。例如：

$CH_2{=}CHCl$　氯乙烯(chloroethylene)
乙烯基氯(vinyl chloride)

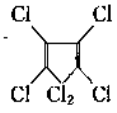
$CH_2{=}CHCH_2Cl$　3-氯-1-丙烯(氯丙烯)
(3-chloro-1-propylene)

$CH_2{=}C(C_2H_5){-}CH_2Cl$　烯丙基氯(allyl chloride)

4-氯-2-乙基-1-丁烯
(4-chloro-2-ethyl-1-butylene)

含有两个以上氯原子的不饱和烃氯化物的命名与多氯烷烃相同。

氯代脂环烃及氯代芳烃的命名与氯代烷烃相同，以脂环烃及芳烃氯代烃为例，例如：


六氯环戊二烯
(hexachlorocyclopentadiene)


氯代环己烷(chlorocyclohexane)


一氯苯(monochlorobenzene)


1,2-二氯苯(1,2-dichlorobenzene)


1,3,5-三氯苯
(1,3,5-trichlorobenzene)


2-氯甲苯(2-chlorotoluene)
邻氯甲苯(o-chlorotoluene)


苄基氯(benzyl chloride)
氯化苄


亚苄基二氯(benzal chloride)

## 3. 氯代烃的性质

由于氯原子的引入改变了原来烃的性质，由于氯原子取代位置、取代氢原子多少及空间构型的不同氯代烃有不同的性质，而又呈一定的规律变化，一些氯代烃的主要性质见表1和表2。

由表1和表2可以看出，相同碳链结构的氯代烃随着氯原子取代数量的增加，氯代烃的熔点与沸点上升，一些多氯代烃常温下已变成固体，例如六氯乙烷、四氯苯等。氯的取代位置不同的氯代烃具有完全不同的性质。除表中所列物理常数外，其他性质如燃烧性能、粘度、溶解性能、比热容、介电常数等也随着氯代烃分子中氯原子的增多而呈递增的变化。

表1　氯代烷烃烯烃的主要物理常数

| 氯代烃 | 沸点，℃ | 熔点，℃ | 密度(20℃，液体)，g/cm³ |
|---|---|---|---|
| $CH_4$ | -161.6 | -182.5 | |
| $CH_3Cl$ | -23.7 | -97.7 | 0.920 |
| $CH_2Cl_2$ | 40.4 | -96.7 | 1.326 |
| $CHCl_3$ | 61.3 | -63.2 | 1.489 |
| $CCl_4$ | 76.7 | -22.9 | 1.595 |
| $C_2H_6$ | -88.6 | -183.3 | |
| $CH_2ClCH_3$ | 13 | -139 | 0.8970 |
| $CH_2Cl-CH_2Cl$ | 83.7 | -35.3 | 1.2579 |
| $CCl_3CH_3$ | 74 | -33.0 | 1.3249 |
| $CHCl_2-CH_2Cl$ | 113.7 | -37 | 1.4431 |
| $CCl_3-CH_2Cl$ | 130.5 | -68.7 | 1.5465 |
| $CHCl_2-CHCl_2$ | 146.3 | 42.5 | 1.593 |
| $CCl_3-CHCl_2$ | 161.95 | -29 | 1.678 |
| $CCl_3-CCl_3$ | 186 | 185(升华) | 2.094 |
| $CH_2{=}CH_2$ | -103.7 | -169.2 | |
| $CH_2{=}CHCl$ | -13.8 | -153.7 | 0.901 (25℃) |
| CHCl=CHCl(顺式) | 60.2 | -81.5 | 1.2913 |
| (反式) | 47.7 | -49.4 | 1.2651 |
| $CCl_2{=}CH_2$ | 31.6 | -122.6 | 1.2137 |
| $CCl_2{=}CHCl$ | 86.7 | -87.1 | 1.465 |
| $CCl_2{=}CCl_2$ | 121.2 | -22.7 | 1.6226 |
| $CH_3CH{=}CHCl$(顺式) | 32.8 | -134.8 | 0.9382 |
| (反式) | 37.4 | -99.0 | 0.9382 |
| $CH_3-CCl{=}CH_2$ | 22.7 | -138.6 | |

表2　氯代苯的主要物理常数

| 氯代苯 | 沸点 ℃ | 熔点 ℃ | 密度(20℃) g/cm³ |
|---|---|---|---|
| 一氯苯 | 132.2 | -45.2 | 1.1058 |
| 1,2-二氯苯 | 180.4 | -45.34 | 1.3022 |
| 1,3-二氯苯 | 173 | -16.97 | 1.2828 |
| 1,4-二氯苯 | 174.1 | -24.76 | 1.2475 |
| 1,2,3-三氯苯 | 218.5 | 53.5 | |
| 1,2,4-三氯苯 | 213.8 | 17.15 | 1.4483 |
| 1,3,5-三氯苯 | 208.5 | 63.5 | |
| 1,2,3,4-四氯苯 | 254.9 | 46.0 | 1.70 (固体) |
| 1,2,3,5-四氯苯 | 246.0 | 51.0 | |
| 1,2,4,5-四氯苯 | 248 | 139.5 | 1.833 (固体) |
| 五氯苯 | 276 | 85 | |
| 六氯苯 | 319.3 | 228.7 | 1.596 (固体) |

所有的氯代烃都具有活泼的化学性质，这是因为氯代烃分子中电负性很大的氯原子使C—Cl键的公用电子对偏向于氯原子，形成正碳离子，因此易受亲核试剂的进攻，发生亲核取代反应，但反应性能的强弱及其稳定性则因氯代烃的分子结构的不同而产生很大的差异。所有的氯代烃在较高的温度下都要裂解而断链放出HCl。氯代烯烃在紫外线照射下可被氧化而生成HCl、光气及氯代乙酰氯。氯代饱和脂肪烃一般比较稳定，但1，1，2-三氯乙烷比1，1，1-三氯乙烷易被氧化。一般可加入醇及胺作为抗氧化剂以限制氧化反应的发生。

氯代烃最容易发生亲核取代反应，这些反应常常是由氯代烃制取其他有机物的主要途径。例如被羟基取代，水解生成醇、酚，被烷氧基取代而生成醚，被氨基取代而生成胺，被氰基取代而生成腈，被硫氢基（HS⁻）取代而生成硫醇等。

含有氢原子的氯代烃，或者说氯代烃中碳原子上的氢原子未被氯置换完全时，可在一定反应条件下继续进行氯代反应，直至生成全氯代烃。反之在一定反应条件下氯代烃可以脱HCl而形成双键，例如二氯乙烷脱HCl而形成氯乙烯。

氯代烃可与多种金属反应而生成金属有机化合物，例如氯代烃与金属镁在无水乙醚中反应生成RMgX。

所有的氯代烃均是有毒的化学品，其毒性的大小与分子结构有关，但并不能从氯原子含量及结构来预知，例如1，1，1-三氯乙烷是共认的毒性较小的溶剂，其TLV为350ppm，而其同分异构体1，1，2-三氯乙烷却是最毒的氯代烃，其TLV为10ppm。

## 4. 生产氯代烃的主要方法

可以从多种原料通过多种途径生成氯代烃，反应可在气相或液相，有催化剂或无催化剂存在下进行，其主要有六个过程。

### 4.1. 取代氯化过程

这是一种主要的制造氯代烃的过程，以氯原子取代烃分子中的氢原子而生成氯代烃，反应可在气相，也可在液相中进行。这是工业上应用最早的制造氯代烃的过程，早在1929年Sharples Solvent Corporation首次在工业上用于戊烷的氯化[5]。20年后德国Chemische Fabrik Griesheim Electron开始用取代氯化法由甲烷生产四氯化碳，至今仍是工业上生产四氯化碳的方法之一。烯烃与芳烃的取代氯化反应生产氯代烃也相继开发成功，并在工业上得到应用。

取代氯化反应是强放热反应，碳键结构及被取代氢原子的位置对反应放热影响不大，平均反应热为100.42kJ/mol。反应的关键是得到活泼的氯，可以通过热、光及自由基引发的方法。用加热的方法温度至少要达到250℃以上才能开始反应，一般均为气相反应。汞灯是光引发的取代氯化反应的光源，其波长在300～500nm。自由基引发可以采用偶氮化合物。光和自由基引发的取代氯化过程一般均在液相进行，反应条件比热氯化缓和，定向性较好。取代氯化反应是以自由基的机理进行[6,7]。反应一般要经过八个反应步骤：

引发 $Cl_2 \xrightarrow{光、热、自由基} 2Cl\cdot$

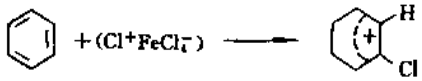
链增长
$$RH + Cl\cdot \longrightarrow R\cdot + HCl$$
$$R\cdot + Cl_2 \longrightarrow RCl + Cl\cdot$$
$$RCl + Cl\cdot \longrightarrow R'\dot{C}HCl + HCl$$
$$R'\dot{C}HCl + Cl_2 \longrightarrow R'CHCl_2 + Cl\cdot$$

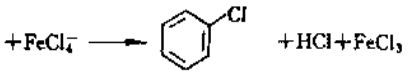
链终止
$$R\cdot + Cl\cdot \longrightarrow RCl$$
$$Cl\cdot + Cl\cdot \longrightarrow Cl_2$$
$$R\cdot + R\cdot \longrightarrow R-R$$

因此取代氯化反应一般不可能生成单一的一氯代烃，多氯代烃也与之同时产生。例如甲烷在490～530℃在一管式反应器中进行热氯化，可以同时产生四个甲烷氯化物。同样乙烷进行取代氯化除产生氯乙烷外，其他多氯乙烷也同时生成。工业上采取改变氯与烃的比例以及部分氯代烃循环的办法，来控制产品氯代烃间的生成比例。

芳烃在催化剂存在下也可以进行取代氯化而生成氯代芳烃。像$FeCl_3$、$AlCl_3$一类路易斯酸可以作为催化剂。以$FeCl_3$为例，其机理是三氯化铁与氯作用，使氯分子极化，氯正离子对芳核发生亲电子攻击，而生成中间络合物，再脱去质子而生成核上取代的氯代芳烃[1]。

$$Cl_2 + FeCl_3 \longrightarrow (Cl^+FeCl_4^-)$$





这种取代反应可以继续进行而生成多氯苯；反应是在液相进行，$FeCl_3$催化剂用量很少，因此反应呈均相进行。不同的催化剂及不同的反应条件，可以有利于获得某种氯代苯的优化产率，例如采用二氯化锰作催化剂进行氯化反应要比采用$FeCl_3$作催化剂获得较多的邻二氯苯[8]。甲苯侧链甲基上进行取代氯化则要极力避免类似$FeCl_3$一类的金属氯化物及水的存在，以避免苯核的取代氯化反应进行。该反应为自由基反应机理，控制氯化反应的深度，从而得到不同比例的苄基氯，亚苄基二氯及次苄基三氯产品。

### 4.2. 加成氯化过程

含有不饱和键的烃与氯进行加成氯化而产生二氯化

物。这类反应也是工业上制取氯代烃的重要方法之一，反应可在有催化剂及无催化剂存在下，在气相或液相进行。光、器壁、氧等抑制剂会影响反应，其反应机理也是自由基机理。典型的工业过程是乙烯与氯进行加成生成1，2-二氯乙烷的反应。该反应是在液相，在无水三氯化铁催化剂存在下，40～50℃温度下进行。其反应为离子机理，表示如下：

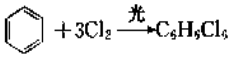
$$FeCl_3+Cl_2 \longrightarrow (FeCl_4^-Cl^+)$$

$$(FeCl_4^-Cl^+)+CH_2=CH_2 \longrightarrow (CH_2ClCH_2^+FeCl_4^-)$$

$$(CH_2ClCH_2^+FeCl_4^-) \longrightarrow CH_2Cl-CH_2Cl+FeCl_3$$

乙炔和氯进行加成氯化生成1，2-二氯乙烯，1，2-二氯乙烯在光存在下与氯进一步进行加成氯化反应制造四氯乙烯的过程由 Leermakers 及 Dickenson 研究[9,10]，他们认为氧对其有强烈的抑制作用。在气相进行加成氯化过程中，一般取代氯化和加成氯化同时进行，二者比例和反应条件有关，高温则有利于取代氯化反应的进行，典型的反应是丙烯与氯进行氯化反应，在高温下除主要生成氯丙烯外，还生成二氯丙烷。

苯和氯在光的照射下进行加成氯化反应生成六氯环已烷(简称六六六)。



## 4.3. 氯化氢加成反应

氯化氢与烯烃或炔烃的不饱和键发生加成反应，其典型反应的工业实例为乙烯与氯化氢加成生成氯乙烷，以及乙炔与氯化氢加成生成氯乙烯的反应。这类反应是按离子反应机理进行，一般是分为两步，第一步首先形成中间产物阳碳离子及氯离子，然后氯离子再加到携带氢原子最少的阳碳离子上，从而生成氯代烃。

$$RCH=CH_2+HCl \longrightarrow R-\overset{+}{C}H-CH_3+Cl^-$$

$$R-\overset{+}{C}H-CH_3+Cl^- \longrightarrow R-CHCl-CH_3$$

金属氯化物如 HgCl 等可作为催化剂。反应的选择性较高，副反应较少。醇分子中的羟基被氯化氢分子中的氯取代生成氯代烃也是工业上制取氯代烃的有效方法之一。例如甲醇与氯化氢反应制造氯甲烷，可以在气相加压下进行，以 $Al_2O_3$ 为催化剂；液相常压则以 $ZnCl_2$ 为催化剂。同法可用环已醇与氯化氢制造氯代环已烷。十二烷醇氢氯化生产十二烷基氯，进而生产十二烷硫醇。

## 4.4. 脱氯化氢反应

由饱和的氯代烃脱氯化氢是生产氯代烯烃的方法。工业生产中典型的例子是1，2-二氯乙烷脱氯化氢生产氯乙烯、四氯乙烷脱氯化氢生产三氯乙烯。脱氯化氢反应是吸热反应，通过热力学计算表明，反应温度在250℃以上时才对脱氯化氢反应有利。除加热外使用金属氯化物、碱等催化剂可促进反应的进行。Barton 等通过研究确定了1，2-二氯乙烷热脱氯化氢反应的自由基机理[11]，一般氯及氧存在对反应有促进作用，而烯烃及醇存在则对反应有抑制作用。反应条件为350～515℃，接触时间3～10s。如果采用浸 $BaCl_2$ 的活性炭作催化剂，反应温度可降至200～300℃。但工业上采用非催化热脱氯化氢。当有氯存在时其反应机理如下：

$$Cl_2 \longrightarrow Cl\cdot+Cl\cdot$$

$$CH_2Cl-CH_2Cl+Cl\cdot \longrightarrow CH_2Cl-\dot{C}HCl+HCl$$

$$CH_2Cl-\dot{C}HCl \longrightarrow CH_2=CHCl+Cl\cdot$$

1，1，2-三氯乙烷与 $Ca(OH)_2$ 水溶液一起加热回流，脱掉的氯化氢与 $Ca(OH)_2$ 反应生成 $CaCl_2$，三氯乙烷则生成1，1-二氯乙烯，又名偏氯乙烯，这是工业上制造偏氯乙烯的过程。如果在气相以铜为催化剂，反应温度为500℃，1，1，2-三氯乙烷脱氯化氢反应除生成1，1-二氯乙烯外，还生成1，2-二氯乙烯。

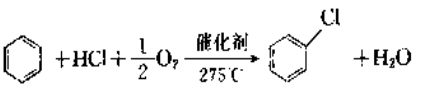
## 4.5. 氧氯化反应

氧氯化反应的特点是以氯化氢作氯源，在氧存在下进行。在氯化氢产量过剩且比氯气价廉的情况下，采用氧氯化法，显然，与取代氯化生产氯代烃的过程相配合，可以充分地利用氯气。工业上最为熟知的例子是以乙烯和氯为原料生产氯乙烯的过程，首先乙烯和氯加成生成1，2-二氯乙烷，后者脱氯化氢生成氯乙烯。乙烯再与氯化氢进行氧氯化反应生成1，2-二氯乙烷。其反应如下：

$$2C_2H_4+4HCl+O_2 \xrightarrow{\text{催化剂}} 2C_2H_4Cl_2+2H_2O$$

$$C_2H_4Cl_2 \longrightarrow C_2H_3Cl+HCl$$

烃也可以直接与氯化氢进行氧氯化反应，1928年开发成功的 Raschig Hooker 法生产苯酚过程，第一步即苯进行氧氯化生产氯苯：



过程采用 $Al_2O_3$ 载铜催化剂，反应温度为275℃，为了抑制多氯苯的生成，苯大大过量并循环，但仍有5～8%的二氯苯生成。

由 Lummus 公司开发的 Transcat 过程是以 $C_1$ 或 $C_2$ 烃或氯代烃、氯化氢、氧为原料，通过氧氯化反应生产 $C_1$ 及 $C_2$ 氯代烃，例如以1，2-二氯乙烷、氯化氢、氧加入沸腾床反应，在400℃可以生产三氯乙烯和四氯乙烯，所用催化剂为石墨载 $CuCl_2$ 及 KCl。

### 4.6. 氯解过程

即全氯化过程，以烃或氯代烃为原料，在高温(600～900℃)非催化及氯过量的条件下碳—碳键断裂得到链较短的全氯代烃，主要为四氯化碳和四氯乙烯。高温下四氯化碳和四氯乙烯间存在以下平衡：

$$2CCl_4 \rightleftharpoons C_2Cl_4 + 2Cl_2$$

因此可以通过二者之一循环回反应器而调节产品的比例。氯解反应可以利用廉价的单一或混合烃及氯代烃和过剩的氯作原料来制造四氯化碳及四氯乙烯，副产品氯化氢又可以用于氧氯化过程生产其他氯代烃。因此氯解过程往往与其他氯化过程相配合，利用其副产低价值的烃或氯代烃废品来综合利用资源，减少三废排放，增加整套装置的效益。

## 5. 甲烷氯化物

### 5.1. 概　述

甲烷氯化物(chloromethanes)是四个氯代甲烷的总称，即一氯甲烷(monochloromethane)[74-87-3]，又名氯甲烷(chloromethane)或甲基氯(methyl chloride)；二氯甲烷(dichloromethane)[75-09-2]，又名亚甲基氯(methylene chloride)；三氯甲烷(trichloromethane)[67-66-3]，又名氯仿(chloroform)；四氯化碳(carbon tetrachloride)[56-23-5]。这是一类重要且用途广泛的氯代烃产品，主要用作溶剂及合成许多有机化物的中间体。1988年世界甲烷氯化物的生产能力超过 3000kt[3,4]。一氯甲烷主要用作生产甲基氯硅烷及甲基纤维素的原料，二氯甲烷主要用作溶剂和清洗剂，三氯甲烷是生产 HCFC-22 的原料，四氯化碳是生产 CFC-11，CFC-12 的原料。

甲烷氯化物的工业生产历史较长，其发现及实验室合成顺序如下，首先在 1831 年德国 Liebig，法国的 Soubeirain 和美国的 Guthrie 几乎同时发现三氯甲烷。Liebig 通过强碱和三氯乙醛作用制得，Soubeirain 则用漂白粉与乙醇或丙酮反应得到三氯甲烷。1835 年 Dumas 和 Peligot 在实验室加热木精(甲醇)与硫酸及食盐的混合物首先合成了纯度较低的一氯甲烷，不久以后 Schiff，Walker 和 Johnson 相继通过氯化磷与甲醇反应得到一氯甲烷。1939 年 Regnault 在日光下使氯与一氯甲烷反应首先制得四氯化碳，此后不久 Dumas 用氯气与沼气反应也制得该化合物。1840 年 Regnault 在日光照射下氯化一氯甲烷首先制得二氯甲烷，1868 年 Perkin 用锌粉和盐酸还原三氯甲烷也得到二氯甲烷。至此大约用了十年的时间先后在实验室首先合成了四个甲烷氯化物[1,4,12,13]。

最早投入工业生产的甲烷氯化物是三氯甲烷。早在 19 世纪 40 年代三氯甲烷就首次在医学上被用作哮喘病发作时的兴奋剂。1847 年在 Waldie 的提议下，Simpson 在 Edinburgh 将三氯甲烷用于妇产科作全麻醉剂获得成功。以后在此应用成功的基础上，Fraser 在加拿大 Nova Scotia 首先小规模生产纯麻醉剂三氯甲烷。1900 年美国 Pennsylvania Salt 制造公司开始大规模生产三氯甲烷，1903 年 Dow 化学公司的 Midland 化学公司开始还原 $CCl_4$ 生产三氯甲烷。二次世界大战前美国和英国生产三氯甲烷主要作麻醉剂和制药的中间体，二次世界大战前英、美的产量分别为 900t/a 及 1350t/a，战争期间及战后由于三氯甲烷作为青霉素提纯用溶剂及制造氟里昂制冷剂及氟塑料用四氟乙烯的原料而产量剧增。1988 年三氯甲烷的世界生产能力超过 500kt/a[3,4,12]。

19 世纪 90 年代四氯化碳开始工业生产。最初四氯化碳被用作干洗剂和灭火剂。英国的 United Alkali 公司最早生产四氯化碳，接着德国也投入工业生产并输出美国。1907 年美国开始大规模生产四氯化碳，1914 年其产量已达 4500t，第一次世界大战期间其用途扩大到谷物的熏蒸剂及橡胶工业，因此产量大增，二次世界大战期间，同样也因需要而扩大生产。战后作为干洗剂四氯乙烯取代了毒性较大的四氯化碳，但是作为生产氟氯烃 F-11、F-12 的原料的需要量却急剧上升，1988 年四氯化碳的世界生产能力达到 1000 多 kt[3]。但是由于 F-11 及 F-12 对大气层中臭氧层的破坏作用，因此其在气雾喷射剂中的应用受到限制，导致 F-11 及 F-12 减产，也影响到四氯化碳的需要量。进入 80 年代其产量呈逐年下降的趋势[1,3,4,12,13]。

一氯甲烷和二氯甲烷于 20 世纪 20 年代才投入工业生产，在此之前欧洲采用一氯甲烷做制冷剂及合成染料的原料仅有小量生产。美国 1920 年开始大规模生产一氯甲烷，1930 年英国开始生产。德国最早工业生产二氯甲烷大约在 1923 年，美国直到 1941 年才由 Dow 化学公司大规模生产二氯甲烷。二次世界大战期间，一氯甲烷与二氯甲烷已成为重要化学品，一氯甲烷主要用作有机硅及四乙基铅生产原料，二氯甲烷作为低毒高效溶剂广泛用在油漆、金属脱脂、气雾喷射剂、聚氨酯发泡剂等，从而得到很大发展，增长速度较快。近些年由于环保问题以及二氯甲烷的毒性，其产量受到一定程度的影响，1988 年世界生产能力二者均在 750kt/a 左右[1,3,4,12,13]。

中国甲烷氯化物生产基本上是呈上升的趋势，由于其下游产品需要量的剧增而发展较快。1988 年甲烷氯化物总生产能力约有 80kt。上海氯碱总厂引进的 15kt 四氯化碳装置及衢州化工厂引进的 20kt 一氯甲烷及 10kt 四氯化碳装置投产，中国甲烷氯化物总能力可多于 100kt。

美国是甲烷氯化物的生产大国，其次是西欧和日本，其总产量占世界总产量的 80～90%。美国甲烷氯化物生产在 50 年代中期到 80 年代初发展较快，其总产量约增

加了5倍，达1000kt/a以上。进入80年代后，其总产量基本上徘徊在950～1000kt/a之间。其中二氯甲烷及四氯化碳的产量逐年下降，一氯甲烷尤其三氯甲烷的量有所上升，影响这种变化的原因主要是环境保护问题。这种趋势也代表了世界范围内甲烷氯化物的发展趋势。

随着甲烷氯化物需要量的增长，其生产原料和技术也发生了很大变化。最初甲烷氯化物的工业生产主要靠甲烷热氯化法，同时得到四个甲烷氯化物。由于四氯化碳发展的需要，二硫化碳液相氯化法生产四氯化碳异军突起，继而开发出甲醇为原料与氯化氢反应生产一氯甲烷、再深度氯化得其他三个甲烷氯化物的甲醇法、$C_1$～$C_3$烃及氯代烃的氯解法等，至今技术成熟，规模扩大，而且是几种技术相互配合，一方面充分利用烃及氯资源，其次使装置更为灵活，可根据市场变化变更各个产品的相互比例以满足市场的要求。

## 5.2. 物理化学性质

(1) 物理性质　常温常压下一氯甲烷为无色、略有甜味的气体，加压易于液化而变成无色透明液体，溶于醇、苯、醋酸、氯仿等有机溶剂，不易溶于水，属于中等易燃的气体。主要物性数据在表3给出。表4和表5给出一氯甲烷不同温度下的饱和蒸气压力、相对密度、焓、粘度的有关数据[1,13,14]。

二氯甲烷是无色、透明、比水重、易挥发的液体，有类似醚的气味和甜味，不燃烧，但与高浓度氧相混合后形成易爆炸混合物。二氯甲烷微溶于水，但与其他含氯溶

表3　一氯甲烷的主要物性数据

| 项　　目 | 数　值 |
|---|---|
| 分子量 | 50.49 |
| 熔点，℃ | -97.7 |
| 沸点(101.3kPa)，℃ | -23.73 |
| 相对密度 | |
| 液体 $d_4^0$(0.5MPa) | 0.920 |
| 气体(0℃，101.3kPa) | 1.74 |
| 气体密度(海平面，45°纬，0℃，101.3kPa)，g/L | 2.3045 |
| 临界温度，℃ | 143.1 |
| 临界压力，MPa | 6.9 |
| 临界密度，g/cm³ | 0.353 |
| 临界体积，cm³/g | 2.833 |
| 折射率 $n_D$ | |
| 液体(-23.7℃) | 1.3712 |
| 气体(25℃) | 1.0007 |
| 表面张力(20℃)，N/m | 0.0162 |
| 比热容，kJ/(kg·K) | |
| 液体(-15～30℃平均) | 1.5743 |
| 蒸气 $c_P$(25℃，103.422kPa) | 0.8332 |
| $c_V$(25℃) | 0.6490 |
| 热导率，W/(m·K) | |
| 液体(20℃) | 1.6077 |
| 蒸气(沸点) | 0.0837 |
| 闪点(开杯)，℃ | 低于0 |
| 自燃温度，℃ | 632 |
| 燃烧速度，cm/s | 10.9 |
| 空气中爆炸极限，%(体积) | 8.1～17.2 |
| 在空气中的扩散系数 | |
| (25℃，101.3kPa)，cm²/s | 0.105 |
| 液体膨胀系数(-30～30℃平均) | 0.00209 |
| 介电常数 | |
| 液体(-25℃) | 12.93 |
| 蒸气(2)℃) | 1.0109 |
| 偶极矩，C·m | $6.20\times10^{-30}$ |
| 粘度，mPa·s | |
| 液体(20℃) | 0.244 |
| 蒸气(20℃) | 0.01062 |
| 熔化热，kJ/kg | 129.8 |
| 蒸发热，kJ/kg | 428.75 |
| 生成热，理想气体(25℃)，kJ/mol | -81.93 |
| 生成自由能，理想气体(25℃)，kJ/mol | -58.41 |
| 在水中的溶解度(25℃)，g/100g水 | 0.48 |
| 水在一氯甲烷中的溶解度(25℃)，g/100g$CH_3Cl$ | 0.0725 |
| 一氯甲烷气体在不同溶剂中的溶解度(20℃，101.3kPa)，ml/100ml溶剂 | |
| 苯 | 4273 |
| 四氯化碳 | 3756 |
| 无水乙醇 | 3740 |
| 冰醋酸 | 3679 |

表4　不同温度下一氯甲烷的饱和蒸气压、密度和焓

| 温度℃ | 饱和蒸气压 kPa | 密　度 | | 焓，kJ/kg | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 液体 g/ml | 饱和蒸气 kg/m³ | 饱和液体 | 气化热 | 饱和蒸气 |
| -60 | 15.6 | 1.063 | 2.235 | 409.82 | 460.54 | 870.36 |
| -50 | 28.0 | 1.047 | 1.295 | 424.42 | 425.18 | 876.60 |
| -40 | 47.4 | 1.030 | 0.794 | 439.12 | 443.60 | 882.72 |
| -30 | 76.7 | 1.013 | 0.508 | 454.12 | 434.54 | 888.66 |
| -20 | 118.8 | 0.9959 | 0.338 | 469.22 | 425.22 | 894.44 |
| -10 | 177.2 | 0.9781 | 0.233 | 484.42 | 415.59 | 900.01 |
| 0 | 255.7 | 0.9597 | 0.1648 | 500.00 | 405.09 | 905.07 |
| 10 | 358.2 | 0.9408 | 0.1198 | 516.12 | 393.64 | 909.76 |
| 20 | 489.3 | 0.9213 | 0.0891 | 531.57 | 382.50 | 914.07 |
| 30 | 652.5 | 0.9010 | 0.0675 | 547.65 | 370.88 | 917.93 |
| 40 | 851.6 | 0.8799 | 0.0520 | 563.96 | 357.39 | 921.32 |
| 50 | 1092 | 0.8579 | 0.0480 | 580.39 | 343.90 | 924.29 |
| 60 | 1375 | 0.8347 | 0.0324 | 597.01 | 329.75 | 926.76 |

表5　一氯甲烷的粘度

| 温　度 ℃ | 粘度，mPa·s | |
|---|---|---|
| | 气体 | 液体 |
| −40 | 0.0086 | 0.349 |
| −17.8 | 0.0094 | 0.298 |
| 4.4 | 0.0101 | 0.263 |
| 26.7 | 0.0108 | 0.237 |
| 48.9 | 0.0115 | 0.217 |
| 71.1 | 0.0122 | 0.200 |
| 93.3 | 0.0128 | 0.186 |
| 115.6 | 0.0134 | 0.175 |

剂、乙醚、乙醇可任意比例混溶。作为优良溶剂二氯甲烷对许多树脂、石蜡、脂肪都有很好的溶解能力。室温下二氯甲烷难溶于液氨中，能很快溶解在酚、醛、酮、冰醋酸、磷酸三乙酯、甲酰胺、环己胺、乙酰乙酸乙酯中。纯二氯甲烷无闪点，含等体积的二氯甲烷和汽油、溶剂石脑油或甲苯的溶剂混合物是不易燃的，然而当二氯甲烷与丙酮或甲醇液体以10比1比例混合时，其混合物具有闪点，蒸发后与空气会形成易燃的混合物。

二氯甲烷的主要物理性质见表6，与其他溶剂形成的二元共沸组成见表7[1,13,14]。

表6　二氯甲烷的主要物理性质

| 项　　目 | 数　值 |
|---|---|
| 熔点，℃ | −96.7 |
| 沸点(101.3kPa)，℃ | 40.4 |
| 相对密度 | |
| 液体 $d_4^{20}$ | 1.326 |
| 蒸气(空气=1.02) | 2.93 |
| 折射率 $n_D$ | |
| 液体(20℃) | 1.4244 |
| 气体(25℃) | 1.00105 |
| 表面张力(20℃)，mN/m | 28.12 |
| 粘度，mPa·s | |
| 液体(20℃) | 0.43 |
| 蒸气(沸点) | 0.0109 |
| 液体比热容(15～45℃)，kJ/(kg·K) | 1.2059 |
| 气体比热容，kJ/(kg·K) | |
| $c_P$ | 0.6758 |
| $c_V$ | 0.5774 |
| 临界压力，MPa | 6.078 |
| 临界温度，℃ | 237 |
| 临界密度，g/ml | 0.472 |
| 摩尔体积(24.7℃)，ml | 44.46 |
| 自燃点，℃ | 640 |
| 在氧气中的爆炸极限，%(体积) | 15.5～66 |
| 在空气中的爆炸极限(25℃)，%(体积) | 14～25 |
| 在空气中的扩散系数(25℃、101.3kPa)，$cm^2/s$ | 0.091 |

续表

| 项　　目 | 数　值 |
|---|---|
| 液体膨胀系数(0～40℃) | 0.00137 |
| 蒸发速度(乙醚=100) | 71 |
| 生成热，kJ/mol | |
| 液体(18℃) | 120.71 |
| 蒸气 | 21.7 |
| 燃烧热，kJ/mol | 604.90 |
| 生成自由能(25℃)，kJ/mol | 106.64 |
| 气化热，J/g | 329.52 |
| 熔化热，kJ/mol | 4.61 |
| 闪点，ASTM法，D1310—67 | 无 |
| 介电常数(液体，20℃) | 9.1 |
| 蒸气压，kPa | |
| 0℃ | 19.604 |
| 10℃ | 30.550 |
| 20℃ | 46.5 |
| 30℃ | 68.016 |
| 35℃ | 79.800 |
| 在水中的溶解度，g/100g水 | |
| 0℃ | 2.36 |
| 10℃ | 2.12 |
| 25℃ | 1.32 |
| 30℃ | 1.97 |
| 水在二氯甲烷中的溶解度(20℃)，$g/100gCH_2Cl_2$ | 0.14 |

表7　二氯甲烷与其他溶剂形成的二元共沸组成

| 第二组分 | 沸点，℃ (101.3kPa) | 共沸点，℃ (101.3kPa) | 二氯甲烷含量 %(重量) |
|---|---|---|---|
| 水 | 100.0 | 38.1 | 98.5 |
| 甲醇 | 64.7 | 39.2 | 94.0 |
| 叔丁醇 | 82.8 | 57.1 | 94.0 |
| 异丙醇 | 82.3 | 56.6 | 92.0 |
| 乙醇 | 78.4 | 54.6 | 88.5 |
| 碘甲烷 | 42.5 | 39.8 | 79.0 |
| 环氧丙烷 | 35.0 | 40.6 | 77.0 |
| 环戊烷 | 49.5 | 38.0 | 70.0 |
| 乙醚 | 34.6 | 40.8 | 70.0 |
| 丙酮 | 56.5 | 57.6 | 70.0 |
| 二硫化碳 | 46.3 | 37.0 | 61.0 |
| 三乙胺 | 55.5 | 52.0 | 45.0 |

二氯甲烷常温下是无色透明有特殊气味的液体，比水重、易挥发、不易燃烧，可溶于醚、醇、苯等有机溶剂，但不溶于水。三氯甲烷是很好的溶剂，可以溶解有机碱、醋酸纤维、乙基纤维素、香精油、多种树脂、橡胶、沥青、植物油、脂肪、氯仲胺、甲基丙烯酸甲酯、矿物油以及较多的有机物。三氯甲烷的主要物理性质见表8。二氯甲烷和许多有机物可以形成二元共沸组成，具体数据见表9。

表 8　三氯甲烷的主要物理性质

| 项　　目 | 数　值 |
|---|---|
| 熔点，℃ | −63.2 |
| 沸点(101.3kPa)，℃ | 61.3 |
| 相对密度 $d_4^{15}$ | 1.48069 |
| 蒸气密度(101.3kPa，0℃)，g/L | 4.36 |
| 折射率 $n_D$(25℃) | 1.44220 |
| 表面张力(空气，25℃)，mN/m | 26.50 |
| 比热容，kJ/(kg·K) | |
| 液体(20℃) | 0.980 |
| 蒸气(101.3kPa，61.2℃) | 0.595 |
| 临界温度，℃ | 263.4 |
| 临界压力，MPa | 5.45 |
| 临界密度，g/cm³ | 0.5 |
| 热导率，W/(m·K) | |
| 液体(20℃) | 0.1298 |
| 蒸气(沸点) | 0.00786 |
| 蒸气密度(101.3kPa，61.3℃) | 4.13 |
| 蒸发速度(乙醚=100) | 56 |
| 在空气中扩散系数(25℃，101.3kPa)，cm²/s | 0.079 |
| 介电常数 | |
| 液体(20℃) | 4.9 |
| 蒸气(69.6℃) | 1.00462 |
| 体积膨胀系数 | 0.001399 |
| 偶极矩，esu | $1.15\times10^{-18}$ |
| 燃烧热(25℃)，kJ/mol | 373.48 |
| 气化热(沸点)，J/g | 247.03 |
| 闪点，℃ | 无 |
| 自燃温度，℃ | 1000以上 |
| 在水中的溶解度，g/100g水 | |
| 0℃ | 1.062 |
| 10℃ | 0.895 |
| 20℃ | 0.822 |
| 水在三氯甲烷中的溶解度 | |
| (22℃)，g/100g$CHCl_3$ | 0.0806 |
| 粘度，mPa·s | |
| 液体(20℃) | 0.563 |
| 蒸气(61℃) | 0.0115 |
| 蒸气压，kPa， | |
| 0℃ | 8.1130 |
| 10℃ | 13.330 |
| 20℃ | 21.2268 |
| 30℃ | 32.7180 |
| 40℃ | 48.7312 |
| 50℃ | 69.9580 |

三氯甲烷、水、乙醇可以形成三元共沸物，其沸点55.5℃，含乙醇4%、水3.5%(mol)。在25℃三氯甲烷可溶解3.59倍体积的二氧化碳[1,13,14]。

四氯化碳是无色透明有特殊气味易流动的液体，比水重、不燃烧。作为溶剂它对脂肪、油类、橡胶有很好的溶解性，可溶解$SnCl_4$，但不溶解$FeCl_3$。四氯化碳的蒸气可渗透过像聚乙烯及聚丙烯腈一类聚合物膜，还可影响许多气体混合物的爆炸极限，例如空气与氢、空气与甲烷等。四氯化碳具有较高的比热容[15]，可吸收大量热，对火焰有冷却作用，因此可以用来作为灭火剂。四氯化碳主要物理性质见表10，二元共沸物组成见表11[1,13,14]。

表 9　三氯甲烷的共沸数据(101.3kPa)

| 第二组分 | 共沸点/℃ | $CHCl_3$含量/%(重量) | 第二组分 | 共沸点/℃ | $CHCl_3$含量/%(重量) |
|---|---|---|---|---|---|
| 水 | 56.1 | 97.2 | 甲酸 | 59.2 | 85.0 |
| 甲基乙基酮 | 79.7 | 4.0 | 甲酸乙酯 | 62.7 | 87.0 |
| 2-溴丙烷 | 62.2 | 65.0 | 甲醇 | 53.5 | 87.5 |
| 醋酸甲酯 | 64.8 | 77.0 | 丙醇 | 60.8 | 95.5 |
| 丙酮 | 64.5 | 79.5 | 正己烷 | 60.0 | 97.2 |

表 10　四氯化碳的主要物理性质

| 项　　目 | 数　值 |
|---|---|
| 分子量 | 153.82 |
| 凝固点(101.3kPa)，℃ | −22.92 |
| 沸点(101.3kPa)，℃ | 76.72 |
| 相对密度 | |
| 液体 $d_4^{25}$ | 1.58445 |
| 蒸气(空气=1) | 5.32 |
| 临界温度，℃ | 283.2 |
| 临界压力，MPa | 4.6 |
| 临界密度，g/cm³ | 0.558 |
| 折射率 $n_D$(25℃) | 1.4774 |
| 固体密度(−80℃)，g/cm³ | 1.809 |
| 蒸气密度(沸点，101.3kPa)，g/cm³ | 5.37 |
| 表面张力(20℃)，mN/m | 26.77 |
| 比热容(20℃)，kJ/(kg·K) | 0.8667 |
| 热导率，mW/(m·K) | |
| 液体(20℃) | 118.1 |
| 蒸气(沸点) | 7.31 |
| 平均体积膨胀系数(0～40℃) | 0.00124 |
| 介电常数 | |
| 液体(20℃) | 2.205 |
| 蒸气(87.6℃) | 1.00302 |
| 生成热，kJ/mol | |
| 液体 | −141.5206 |
| 蒸气 | −108.4433 |
| 燃烧热，液体(体积恒定，18.7℃)，kJ/mol | 364.9140 |
| 熔化热，kJ/mol | 2.5373 |
| 气化热(沸点)，kJ/kg | 194.9 |
| 粘度，mPa·s | |
| 液体(20℃) | 0.965 |
| 蒸气(70℃) | 0.0115 |
| 自燃温度，℃ | >1000 |

续表

| 项　　目 | 数　值 |
|---|---|
| 闪点，℃ | 无 |
| 水蒸汽蒸馏温度(101.3kPa)，℃ | 66.8 |
| 蒸发速率(乙醚=100) | 33 |
| 在空气中的扩散系数(25℃，101.3kPa)，$cm^2/s$ | 0.071 |
| 四氯化碳在水中的溶解度(25℃)，g/100g 水 | 0.08 |
| 水在四氯化碳中的溶解度(25℃)，g/100g $CCl_4$ | 0.013 |
| 氯在四氯化碳中的溶解度(25℃)，mol $Cl_2$/kg | 0.793 |
| 溶液蒸气压，kPa | |
| −20℃ | 1.3194 |
| −10℃ | 2.5017 |
| 0℃ | 4.3990 |
| 10℃ | 7.4015 |
| 20℃ | 11.9102 |
| 30℃ | 18.5668 |
| 40℃ | 28.0497 |
| 50℃ | 41.0970 |
| 60℃ | 58.3870 |
| 70℃ | 81.6345 |

**表 11　四氯化碳的共沸数据(101.3kPa)**

| 第二组分 | 共沸点 ℃ | $CCl_4$ 含量 %(重量) | 第二组分 | 共沸点 ℃ | $CCl_4$ 含量 %(重量) |
|---|---|---|---|---|---|
| 正丁醇 | 77 | 97.5 | 异丙醇 | 69 | 82 |
| 2-甲基-2-丁醇 | 76 | 95 | 二氯乙烯 | 76 | 79 |
| 醋酸 | 77 | 97 | 叔丁醇 | 70.5 | 76 |
| 正丙醇 | 73 | 88.5 | 丙酸甲酯 | 76 | 75 |
| 硝酸乙酯 | 75 | 84.5 | 丙酸丙酯 | 75 | 69 |
| 乙醇 | 65 | 84 | 丙酮 | 56 | 11.5 |
| 硝基甲烷 | 71 | 83 | 水 | 66 | 95.9 |
| 2-丁酮 | 73.8 | 29 | 甲醇 | 55.7 | 79.44 |
| 1,2-二氯乙烷 | 75.6 | 79 | 异丁醇 | 75.8 | 94.5 |
| 甲酸 | 66.65 | 18.5 | 丙烯腈 | 66.2 | 79 |

(2) 化学性质　甲烷氯化物的化学性质活泼，但由于分子中含氯原子的数量不同，除有共同的性质外，还各自有一定的特殊反应，即便是通性也会在进行同一反应时要求的反应条件不相同。

### 5.2.1.　热稳定性

一氯甲烷是甲烷氯化物中热稳定性最好的。在干燥状态下低于 400℃时，即便与多种金属接触，一氯甲烷也不会分解，实际上在 1400℃才会完全分解。二氯甲烷在干燥空气中的热分解温度为 120℃，热分解主要生成氯化氢和痕量的光气。三氯甲烷热分解不明显，加热至 290℃时发生热分解，450℃以上三氯甲烷热分解的产品为六氯乙烷、四氯乙烯、氯化氢和少量其他的氯代烃[16]。四氯化碳在 400℃高温下缓慢热分解，在 900～1300℃时分解速度加快，生成多氯乙烯及六氯乙烷和氯。四氯化碳蒸气受到电弧作用也能分解成四氯乙烯和六氯乙烷，还伴有六氯苯、炭及氯的生成。

### 5.2.2.　水解反应

甲烷氯化物遇潮湿空气或水都会进行水解，由于水解反应条件及分子结构不同生成不同的水解产物，当有碱存在时水解反应加剧。一氯甲烷在有水存在时超过 60℃就会缓慢水解而生成甲醇及盐酸，在 120℃和 618.5kPa (90psi) 下用水饱和一氯甲烷，其水解速度为 1g/(100ml 水·h)。当有 NaOH 水溶液存在时水解速度会大大加快，低温下一氯甲烷水溶液会生成晶体状水合物 $CH_3Cl \cdot 6H_2O$，该晶体于常压下 7.5℃分解。二氯甲烷长期与水接触时，其水解速度较慢，主要产品为盐酸。在一密闭的容器中于 140～170℃将 $CH_2Cl_2$ 和水长期加热，二氯甲烷水解生成甲醛和盐酸，其反应式如下：

$$CH_2Cl_2+H_2O \longrightarrow HCHO+2HCl$$

如果在 180℃二氯甲烷与水一起长期加热会生成甲酸、一氯甲烷、甲醇、氯化氢及少量一氧化碳。二氯甲烷与水也可生成水合物，其临界分解温度为 1.7℃ (21.332kPa 下)。三氯甲烷是四种甲烷氯化物中最易水解的，水解产物为甲酸和氯化氢。

$$CHCl_3+2H_2O \longrightarrow HCOOH+3HCl$$

随着温度的升高水解速度也会大大加快，氯化铁等金属盐及碱均对水解起促进作用。在 225℃与水长期加热会水解生成甲酸、一氧化碳和氯化氢。

$$2CHCl_3+3H_2O \longrightarrow HCOOH+6HCl+CO$$

有少量水存在下四氯化碳被加热到 250℃会水解成光气和氯化氢，如果有过量的水存在，光气分解，最终生成氯化氢和二氧化碳：

$$CCl_4+H_2O \longrightarrow COCl_2+2HCl$$
$$CCl_4+2H_2O \longrightarrow CO_2+4HCl$$

当潮湿的四氯化碳在紫外线照射下，即便是室温下也会发生上述反应。常温下受超声波的作用，在水中悬浮的四氯化碳液滴会水解成二氧化碳、氯、氯化氢、四氯乙烯和六氯乙烷[17]。

### 5.2.3.　氧化反应

一氯甲烷的气体需要在温度数百度才会发生氧化分解反应，当其与火焰接触时，会燃烧，呈带绿色边缘的白色火焰，生成氯化氢和二氧化碳，还可能生成少量的一氧化碳和光气。二氯甲烷比较稳定，其蒸气与空气的混合物通过氧化铜催化剂时会生成少量光气。在 300～450℃温度下有铁和金属氯化物存在时，二氯甲烷则焦化生成黑色的固体聚合物。

二氯甲烷易与氧起氧化反应，在空气存在下，即便是

在暗处二氯甲烷也慢慢与氧反应而生成光气、氯化氢、氯、二氧化碳和水；当有强氧化剂存在时，如铬酸等，则生成光气和氯气；在270℃被二氧化氮氧化生成光气和氯化氢、水和二氧化碳[18]。

四氯化碳不能燃烧但最易起氧化分解反应。1g四氯化碳在铁存在下与空气混合物加热到335℃可生成375mg的光气。在相同的条件下，1g二氯甲烷仅生成214mg的光气。

### 5.2.4. 与活泼金属反应

甲烷氯化物在不同的条件下与活泼金属起反应，生成各种金属有机化合物。

一氯甲烷与溶解在液氨中的金属钠反应生成甲烷、甲胺和氯化钠，在干燥的乙醚溶液中一氯甲烷与钠发生Wurtz反应生成乙烷及氯化钠，如果与$C_2$以上氯代烃进行类似缩合反应也可生成丙烷、丁烷等碳数较多的烃。

$$2CH_3Cl+2Na \longrightarrow C_2H_6+2NaCl$$

$$CH_3Cl+RCl+2Na \longrightarrow CH_3-R+2NaCl$$

干燥的一氯甲烷与除碱金属、碱土金属、锌、镁、铝以外的其他金属不起反应。一氯甲烷与镁能很快反应生成Grignard试剂，后者常被用来合成醇及硅酮；与锌也有类似反应。干燥的一氯甲烷加热到60℃一般不和铝及铝合金起反应，但在潮湿的条件下和铝合金特别是含镁的合金起反应。在三氯化铝催化下，一氯甲烷和铝可起反应并产生强烈爆炸。

在铜催化剂存在下硅和一氯甲烷反应生成各种甲基氯硅烷[19,20]。

$$2CH_3Cl+Si \xrightarrow{Cu} (CH_3)_2SiCl_2$$

在三氯化铝催化剂存在下，一氯甲烷与一定组成的铅钠合金反应生成四甲基铅[21~23]。

$$4NaPb+4CH_3Cl \xrightarrow{AlCl_3} (CH_3)_4Pb+4NaCl+3Pb$$

干燥的二氯甲烷在常温下与普通金属不起反应。在氮气氛下二氯甲烷与硅、还原铜的混合物在300~400℃反应得到混合的有机硅衍生物[24]。二氯甲烷也可以与钠起Wurtz反应生成其他烃，但与戊基钠不形成预计的十一烷而是癸烷[25]。

三氯甲烷与金属反应性能类似二氯甲烷。在与赤热的铜及钾汞齐接触可发生如下反应而生成乙炔。

$$2CHCl_3+6K[Hg] \longrightarrow CH\equiv CH+6KCl[Hg]$$

干燥的四氯化碳和铁、镍等金属不起反应，与铅和铜的反应也很缓慢，当有水存在时四氯化碳能与铝和铝合金反应，有时会引起爆炸[26~28]。四氯化碳与金属钠或钾接触并受到冲击，可能产生爆炸[29]。四氯化碳与钠汞齐一起加热反应，其本身分解，生成游离碳和氯化钠；单独与汞在400℃也发生类似的反应。

### 5.2.5. 进一步卤代反应及其他卤素置换反应

除四氯化碳外，其他三个甲烷氯化物在一定条件下均可进行氯代反应，直至转变成四氯化碳。其反应条件可以采用热、光、自由基引发。例如一氯甲烷经氯化可逐级转化为二氯甲烷、三氯甲烷和四氯化碳，也可以进行溴化反应，在300℃与溴在气相反应生成氯溴甲烷[30]。如以活性炭为催化剂，则可生成二溴甲烷、三溴甲烷和四溴化碳。在高温下氯甲烷通过溴化铝时，则溴甲烷是主要产物。在丙酮溶液中与溴化钠，碘化钠一起回流时则一氯甲烷转化成一溴甲烷和一碘甲烷。同样在铝存在并于26~30℃溴与二氯甲烷反应生成氯溴甲烷。

$$2CH_2Cl_2+Br_2 \longrightarrow 2CH_2BrCl+Cl_2$$

在200℃二氯甲烷与碘反应可生成二碘甲烷，与碘化溴在110~180℃下反应生成二碘甲烷、碘甲烷、一氯二碘甲烷的混合物。

三氯甲烷与碘不起反应，三碘甲烷是以三氯化铝为催化剂，三氯甲烷与碘乙烷反应得到。它与溴反应生成各种氯溴甲烷($CCl_3Br$、$CCl_2Br_2$、$CClBr_3$)，与溴化铝反应生成三溴甲烷。三氯甲烷不能与氟元素起氟代反应，但在金属氟化物为催化剂存在下三氯甲烷与氟化氢起反应生成三氟甲烷$CHF_3$[31]。同样在氯氟化锑催化剂存在下氟化氢和三氯甲烷反应生成二氯二氟甲烷，又名CFC-12。这是三氯甲烷最重要的反应，工业上用其来制造制冷剂CFC-12。

四氯化碳在100℃下与溴化铝反应可生成四溴化碳；在75℃与碘化钙反应生成四碘化碳；在130℃下与浓氢碘酸反应生成二碘甲烷。常温下元素氟不与四氯化碳反应。但是氟化氢可与其进行卤素置换反应。通过这一反应可以得到制冷剂CFC-11及CFC-12。在无催化剂存在时于高温高压下可进行该反应，例如在230~300℃及5.2~6.9MPa下则主要生成CFC-12，如在五氯化锑催化剂存在下反应可在较低温度下进行，同时生成CFC-11及CFC-12[31~33]。

$$CCl_4+HF \xrightarrow{SbCl_5} CCl_3F+HCl$$

$$CCl_4+2HF \xrightarrow{SbCl_5} CCl_2F_2+2HCl$$

CFC-11，CFC-12命名见氟化合物 2. 有机氟化合物。

### 5.2.6. 亲核取代反应

氯甲烷的亲核取代反应可以生成许多化合物，例如可以被羟基、烷氧基、芳基、氨基、氰基、HS—基取代生成相应的化合物。

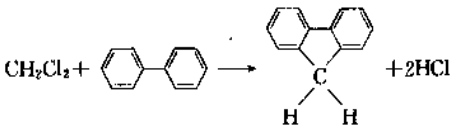
一氯甲烷与芳烃发生Friedel-Crafts反应，产生芳烃

的甲基衍生物。苯在 $AlCl_3$ 催化剂存在下与一氯甲烷反应生成甲苯[34]。一氯甲烷与氨在醇溶液或气相反应可发生 Hofman 反应，生成甲胺、二甲胺、三甲胺的盐酸盐及氯化甲胺。氯甲烷与醇及酚的金属衍生物反应生成甲基醚类，采用该法可以制造不对称的脂肪族醚和芳基烃基醚，尤其是甲基正丁基醚、氢醌二甲醚及茴香醚等[35]。在少量碘化钾或碘化钠催化剂存在下一氯甲烷与纤维素钠反应生成甲基纤维素[36,37]。一氯甲烷与有机酸的盐类反应可以生成有机酸的甲酯。例如一氯甲烷与苯甲酸钠在 300～305℃下反应生成苯甲酸甲酯，与硫化钠作用生成甲硫醚 $(CH_3)_2S$。一氯甲烷在 70℃，1.2MPa 下与硫氢化钠溶液在过量硫化氢存在下可以生成甲硫醇[38]。

二氯甲烷与乙醇的氨溶液加热到 100～125℃时产生六亚甲基四胺。二氯甲烷在三氯化铝存在下与芳烃也发生 Friedel-Crafts 反应，与苯反应得到二苯基甲烷：

$$CH_2Cl_2+2C_6H_6 \xrightarrow{AlCl_3} CH_2(C_6H_5)_2+2HCl$$

与甲苯反应产生 *m-m*、*p-p*、*m-p* 二甲苯甲烷和二个异构的二甲基蒽的混合物。与联苯反应生成芴。



在无水三氯化铝催化剂存在下四氯化碳与苯反应，生成三苯基氯甲烷，不可能生成四苯基甲烷[39]。

$$3C_6H_6+CCl_4 \xrightarrow{AlCl_3} (C_6H_5)_3CCl+3HCl$$

### 5.2.7. 与烯烃进行加成反应

在自由基引发剂存在下一氯甲烷与 α-烯烃反应，把氯引入直链烃分子中，形成多一个碳的氯代烷烃。

$$CH_3Cl+CH_2{=}CH{-}C_5H_{13} \longrightarrow ClCH_2C_8H_{17}$$

四氯化碳和乙烯在加压下发生调聚反应，生成通式为 $CCl_3(C_2H_4)_nCl$ 的各种 α，α，α，ω-四氯烷烃混合的液体调聚物，$n$ 可为 1～4 的整数，自由基过氧化苯甲酰可诱导反应。

$$nCH_2{=}CH+CCl_4 \xrightarrow[90\sim100℃]{10\sim15MPa} CCl_3(C_2H_4)_nCl$$

如果 $n=3$ 和 4，则产物经水解可生成 ω-氯代羧酸，后再氨化得到 7-氨基庚酸和 9-氨基壬酸，它们分别是尼龙-7 及尼龙-9 的单体。类似的调聚反应也可在四氯化碳与醋酸乙烯之间发生，生成 $CCl_3\text{-}(CH_2\text{-}\underset{\displaystyle OOCCH_3}{\underset{|}{CH}})_n\text{-}Cl$，其中 $n=1\sim8$[40]。此外，四氯化碳还和 1，3-丁二烯、异戊二烯、苯乙烯、α-甲基苯乙烯进行反应，生成摩尔比为 1∶1 的 α，α，α，ω-四氯化物。

### 5.2.8. 还原反应

甲烷氯化物在不同的条件下进行还原反应。一氯甲烷与氢氧化钙一起加热到 180℃时可还原成甲烷，在过量氢存在时加热到 210℃可被还原镍还原成氯化氢及碳[40,41]。在液氨中二氯甲烷可被碱金属的氨化物还原成一氯甲烷及甲烷。在 200℃和过量氢存在下二氯甲烷同样可被还原成氯化氢及元素碳。三氯甲烷在锌粉及含水乙醇存在下可还原成甲烷，在氨存在下可还原成二氯甲烷以及甲烷。四氯化碳可被锌粉和酸还原成三氯甲烷，被钾汞齐和水完全还原成甲烷。实际上这些还原反应工业上意义不大。

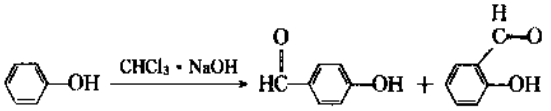
### 5.2.9. 其他反应

一氯甲烷与一氧化碳反应，引入一个羰基生成乙酰氯。二氯甲烷与一氧化碳反应生成氯乙酰氯[42]。

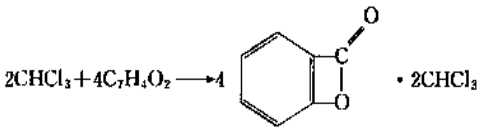
在醇的碱性溶液中三氯甲烷与伯胺反应生成腈，与苯胺反应生成苯腈。

$$CHCl_3+C_6H_5NH_2+3KOH \longrightarrow C_6H_5N{=}C+3KCl+3H_2O$$

该化合物有强烈特殊气味，可用于定性检验三氯甲烷及伯胺的存在。三氯甲烷在碱性溶液中与苯酚反应生成对位及邻位羟基苯甲醛[43]。



三氯甲烷与邻羟基苯甲酸的内酐反应生成一结晶的复合物[44]。



该复合物受热很快分解，释放出三氯甲烷，该反应可用来得到纯度高的三氯甲烷。

在碱金属氢氧化物存在下，50℃以上三氯甲烷与丙酮缩合可得到 1，1，1-三氯-2-甲基-2-丙醇，又叫氯代丁醇、氯惹酮或丙酮氯仿[45,46]。

在乙醇的碳酸钾溶液中四氯化碳与苯胺混合时可得到苯腈。在 220℃四氯化碳与硫反应生成二氯化二硫和二硫化碳。

$$CCl_4+6S \longrightarrow CS_2+2S_2Cl_2$$

## 5.3. 生产方法

甲烷氯化物可由多种方法生产，可以按不同比例同时生产四种甲烷氯化物，也可以只生产一种甲烷氯化物。

世界上发达国家甲烷氯化物的生产主要采用甲烷、甲醇及低级烃为原料的方法。主要生产技术如下。

### 5.3.1. 甲烷氯化法[1,3,4,12,13,47~65]

甲烷氯化生产甲烷氯化物是最早工业化的方法。早在1923年德国Hoechst公司首先建立工业装置，后相继在美国、欧洲、日本等实现工业化，目前世界甲烷氯化物产量的一半是以甲烷为原料生产。

原料甲烷可以来自天然气或焦炉气，但要求甲烷含量在95%以上。当含其他烃时也生成相应的氯代烃，造成分离困难。甲烷和氯反应是自由基连锁反应。为了引发反应，可以采用热、光或催化剂。但目前工业上均采用350～500℃高温来进行甲烷热氯化反应，其反应过程如下：

$$Cl_2 \longrightarrow Cl\cdot + Cl\cdot$$
$$CH_4 + Cl\cdot \longrightarrow \cdot CH_3 + HCl$$
$$\cdot CH_3 + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + Cl\cdot$$
$$CH_3Cl + Cl\cdot \longrightarrow \cdot CH_2Cl + HCl$$
$$\cdot CH_2Cl + Cl_2 \longrightarrow CH_2Cl_2 + Cl\cdot$$
$$CH_2Cl_2 + Cl\cdot \longrightarrow \cdot CHCl_2 + HCl$$
$$\cdot CHCl_2 + Cl_2 \longrightarrow CHCl_3 + Cl\cdot$$
$$CHCl_3 + Cl\cdot \longrightarrow \cdot CCl_3 + HCl$$
$$\cdot CCl_3 + Cl_2 \longrightarrow CCl_4 + Cl\cdot$$

在反应系统中氯气局部过浓的区域会反应猛烈，进行如下副反应，甚至会因此而产生爆炸。改变稀释剂时氯与甲烷混合物的爆炸范围变化见图1。

$$CH_4 + 2Cl_2 \longrightarrow C + 4HCl$$
$$2CH_4 + 4Cl_2 \longrightarrow Cl_2C{=}CCl_2 + 4HCl + 2H_2$$
$$2CH_4 + 6Cl_2 \longrightarrow C_2Cl_6 + 6HCl + H_2$$

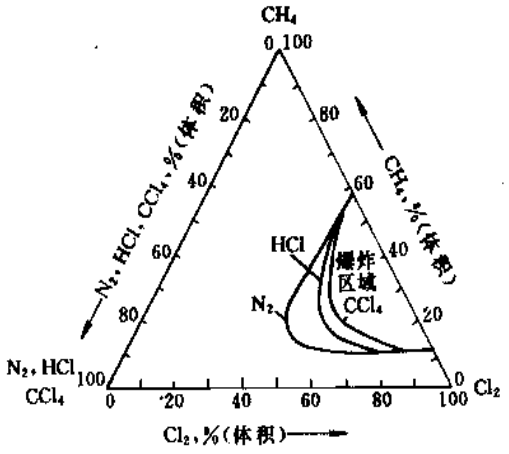



图1　改变稀释气时氯和甲烷混合物爆炸范围的变化

试验条件：压力100kPa；温度50℃；点火源1mm电火花

反应中有结炭生成，结炭对上述反应又有催化作用，使反应变坏并产生危险。如果原料气中含有氧气，设备器壁有氧化铁等杂质，则发生自由基链终止反应。

动力学研究表明氯和甲烷、一氯甲烷及三氯甲烷的反应为二级反应。当没有氧存在时氯化反应速度与产品中甲烷和氯的浓度成正比。如果有氧存在时，氧能阻止氯化反应进行，因此使反应速度与氯的浓度平方成正比。影响反应进行的主要因素为温度及原料中氯与甲烷之比($Cl_2/CH_4$)。当反应温度为440℃时，$Cl_2/CH_4$进料比与甲烷氯化物产品分配如图2[47]所示。

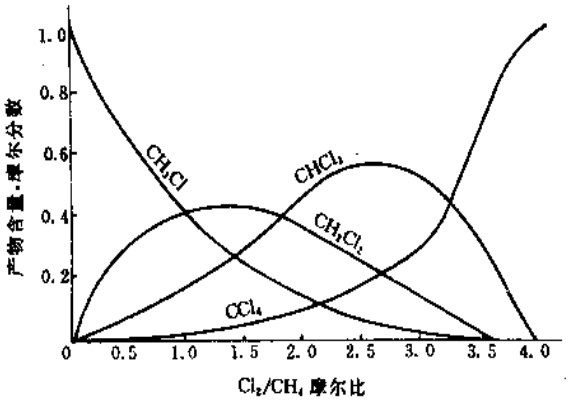



图2　甲烷氯化实验测得的产物分布（反应温度为440℃）

一般甲烷的总有效转化率为85%(重量)，氯为97%(以理论当量计算为准)。甲烷氯化是强放热反应，一经引发，反应即迅速进行，因此在短时间内放出大量反应热，控制反应温度恒定是非常重要的，也是比较困难的，同时也是不同技术区别之处，工业常用的方法有：

A. 大量甲烷及一氯甲烷循环，即控制甲烷的单程转化率，一般不超过30%。

B. 使用串联的多级反应器，以保证足够低的$Cl_2/CH_4$进料比，氯气转化完全。

C. 在反应区雾化喷入一定量的四氯化碳或其他甲烷氯化物，移除反应热[63]。

D. 采用流化床反应器。

图3给出了采用活塞流型反应器及返混型反应器中氯转化率与反应时间的关系。图4给出了当生成的一氯甲烷循环时，不同甲烷氯化物的分配曲线。

由图3可以看出采用返混型甲烷氯化反应器，氯的转化不完全，因此在实际的生产中是采用返混型及活塞型两种反应器的结合，最初反应采用返混型，随着反应器中反应产物浓度的增加，进入活塞流型，这样可以使氯的转化尽量完全。

反应中一般均是采用甲烷过量。一部分较低的甲烷氯化物(氯甲烷或二氯甲烷)循环回反应器。这种措施一方面是移出反应热，使氯尽量转化完全便于分离，其次是

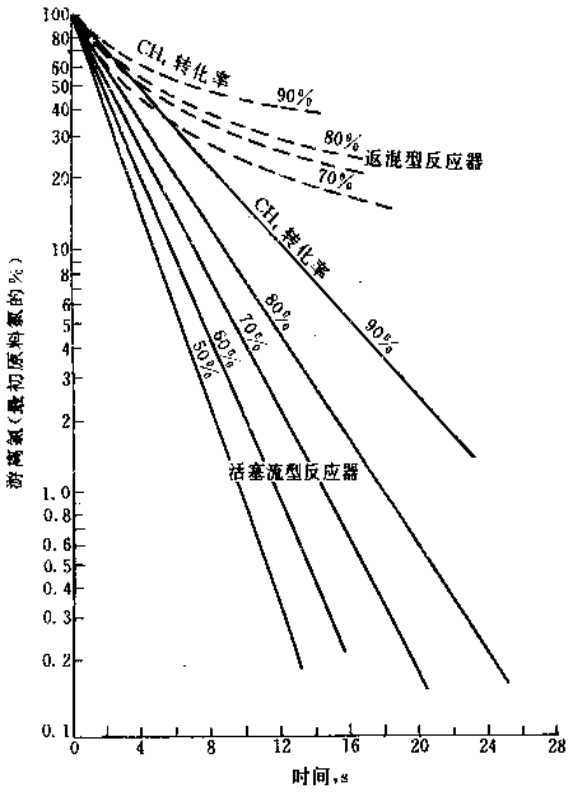



图3　氯转化率与时间的关系

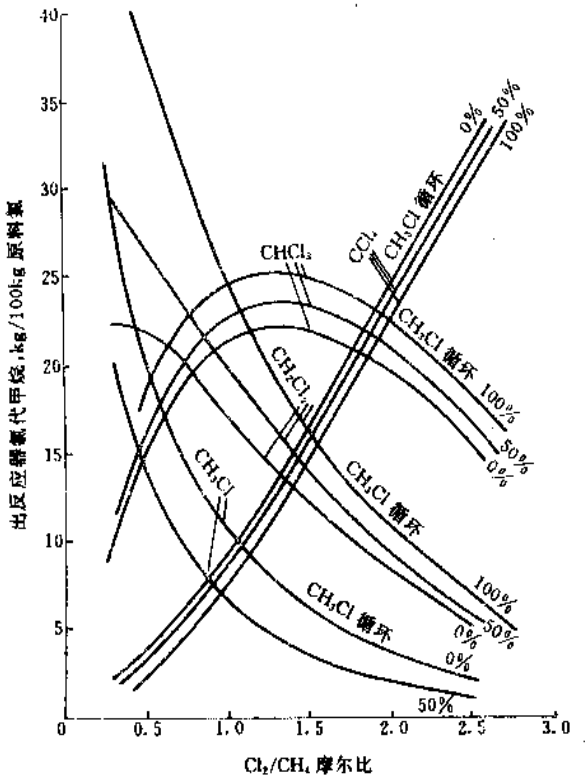



图4　一氯甲烷循环时的产物分布曲线

控制反应使产品比例符合要求。典型甲烷热氯化的产品重量组成为一氯甲烷35%、二氯甲烷45%、三氯甲烷20%，四氯化碳少量。

最早工业化的Hoechst法[66]在反应原料气中混入少量氧，以控制氯化反应深度。British Celanese法[67,68]以$S_2Cl_2$作催化剂或溶剂来进行甲烷氯化反应。McBee-Hass法则为控制高温氯化技术[47]，四个甲烷氯化物产品间的比例可以变动，由产出几乎100%的一氯甲烷到100%的四氯化碳。

反应第一步氯分子离解成两个自由基需活化能为84kJ/mol，要比催化氯化高33kJ/mol。因此甲烷氯化工艺有许多改进，其一是以$KCl \cdot CuCl_2 \cdot CuCl$三种盐的熔融物在425～500℃通入甲烷及氯进行反应，还有采用载氯化钾及氯化铜的铝胶为催化剂，流化床进行氯化[47]，以分子筛等为催化剂的氯化工艺[70]，甚至采用甲烷催化氧氯化的工艺[69～73]。甲烷气相光氯化虽有报道，但未工业化[74,75]。

图5给出了美国Dow化学公司50年代开发的综合氯化法的工艺流程图[76]。其特点是分两步反应，第一步是甲烷进行热氯化制造低级甲烷氯化物，第二步是再进行低级甲烷氯化物的液相光氯化，以制造三氯甲烷和四氯化碳。

如图5所示，纯度>99%的甲烷和氯气与再循环的气体混合后进入第一反应器，在400℃进行热氯化，反应产物经冷却进入吸收塔用－20～－30℃的三氯甲烷和四氯化碳混合物喷淋吸收氯化产物，由吸收塔顶排出未被吸收的HCl和甲烷等再经氯化氢吸收塔分离HCl，剩余的尾气主要为甲烷和$CH_3Cl$，经碱洗、硫酸干燥后一部分放空，一部分循环回反应器。吸收塔液相进入汽提塔，蒸出一氯甲烷、二氯甲烷和溶解的HCl，经洗涤去除HCl后再碱洗、硫酸干燥后加压液化分出$CH_3Cl$及$CH_2Cl_2$成品。汽提塔的釜液和$CH_2Cl_2$塔的釜液送入第二光氯化反应器A，反应物送入中间塔蒸出二氯甲烷再送回第二反应器A，釜液送入$CHCl_3$塔蒸出$CHCl_3$成品。釜残液送入第二反应器B将剩余产物全部经光氯化成$CCl_4$，产品经蒸馏得到成品$CCl_4$。第二反应器A、B的气相HCl及低氯化物产品再经冷却、分离、低氯化产品仍返回反应器[76]。

一种甲烷热氯化只生产四氯化碳的工艺流程如图6所示。

甲烷先预热到380℃，经喷嘴与氯一并进入反应器1，同时带入大量氯化产物。甲烷、氯和氯化物三者混合均匀后进入反应段。反应后的氯化产物部分送吸收塔2，大部分回流至反应器。吸收塔中洗涤水与氯化氢生成盐酸，同时氯化物被冷凝。冷凝液与洗涤液在分离器4中分层，下层油相为粗产品，再经碱洗、干燥及精馏便得到工

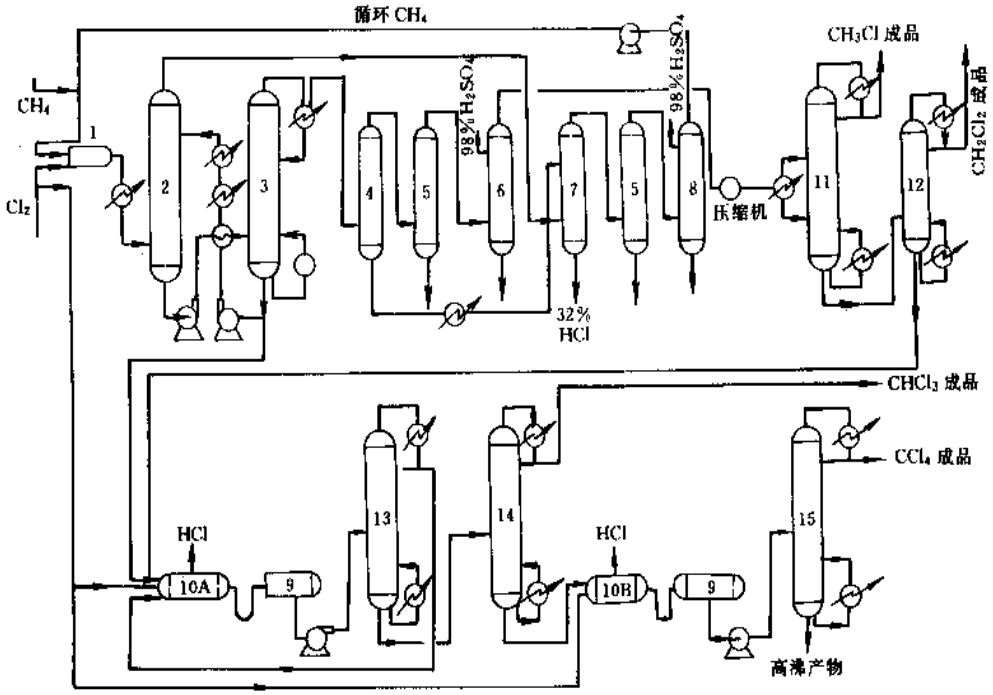



图5 甲烷综合氯化流程

1—第一反应器；2—主吸收塔；3—主汽提塔；4 HCl吸收塔；5—中和塔；6，8—干燥塔；7—吸收塔；9—贮槽；10A，B—第二反应器；11—一氯甲烷塔；12—二氯甲烷塔；13 中间馏分塔；14—三氯甲烷塔；15—四氯化碳塔

业四氯化碳。

反应热移出和温度控制是整个工艺的关键，借助大量循环的反应产物为稀释剂，以提高流速和缩短反应停留时间，可以减少裂解和避免爆炸。

反应温度为400～410℃，氯与甲烷配比为3.8～3.9∶1，氯化物回流量约为氯气量的6倍。甲烷转化率为98.5%，氯转化率达100%。生产1t四氯化碳需氯气2.59t，甲烷213m³。

甲烷热氯化法副产大量氯化氢，不但浪费了氯资源，而且给回收和利用均带来困难。采用催化氧氯化的方法可使这一问题得到克服。甲烷氧氯化法采用氯化铜作催化剂，其反应机理如下：

$$CH_4+2CuCl_2 \longrightarrow CH_3Cl+Cu_2Cl_2+HCl$$

$$Cu_2Cl_2+\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CuO \cdot CuCl_2$$

$$CuO \cdot CuCl_2+2HCl \longrightarrow 2CuCl_2+H_2O$$

Transcat甲烷氧氯化技术工艺流程见图7。

Transcat以熔盐作为催化剂和热载体。熔盐由氯化亚铜和氯化铜及氯化钾（熔点降低剂）组成。

来自裂解反应器1的含氯气体进入氧化反应器2的中部，在其底部通入空气，由顶部送入熔盐，其中氯化亚铜被氧化成氧化铜和氯化铜（$CuO \cdot CuCl_2$），由氧化反应器顶部排出氮、二氧化碳、水蒸汽和少量氧，经处理后放空。另一部分气体返回系统作为提升气，将氧化反应器2底部熔盐提升到氯化/氧化反应器3的顶部入口进入

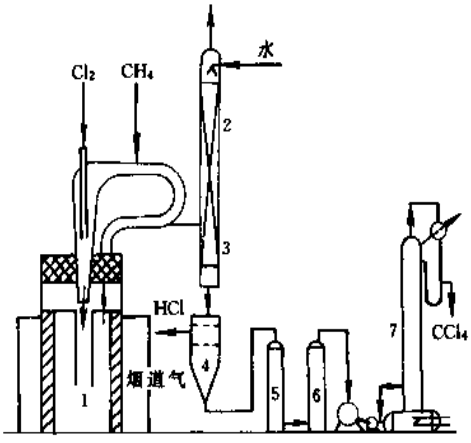



图6 甲烷热氯化制四氯化碳流程

1—热氯化反应器；2—洗涤塔；3—吸收塔；4—分离器；5—碱洗塔；6—干燥塔；7—精馏塔

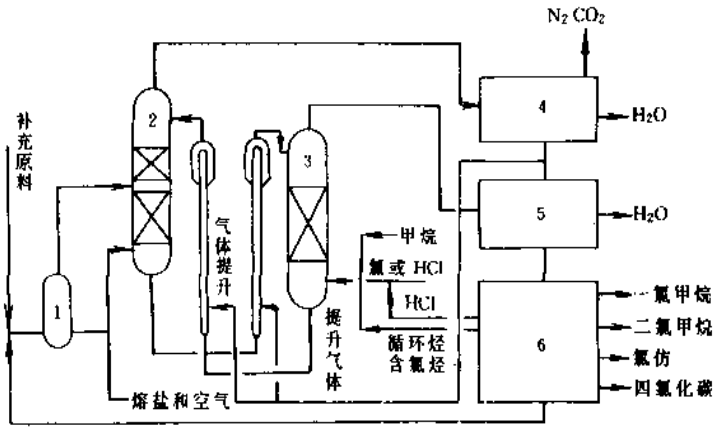



图 7　Transcat 氧氯化流程

1—裂解反应器；2—氧化反应器；3—氧化氯化反应器；4，5—排出物处理工段；6—氯甲烷分离工段

氧氯化反应，原料气甲烷、氯、氯化氢和循环返回的中间产物由其底部进入。两股物流逆流接触发生氯化反应，反应温度为 370～450℃，熔盐经反应重新转化成氯化亚铜，从反应器 3 底部移出，被提升返回氧化反应器 2。氧化反应器 2 中进行二个反应：把氯化亚铜氧氯化为氧氯化铜；再与氯化氢反应生成氯化铜；或氯化亚铜与氧和氯反应生成氯化铜。通过此反应为下一步氧化氯化反应提供了足够的氧和部分氯的熔盐混合物。

由氧氯化反应器 3 顶部出来的甲烷氯化物及水蒸汽进入分离系统，经脱水后依次分出四个甲烷氯化物产品。

Transcat 除以甲烷为原料外，也可以丙烷等其他烃及其氯化物为原料[77~85]。

### 5.3.2. 甲醇法

以甲醇为原料生产甲烷氯化物是工业上生产甲烷氯化物的重要方法，主要分为两步，其一是甲醇与氯化氢反应生产一氯甲烷，再一步是一氯甲烷深度氯化生产其他甲烷氯化物，副产的氯化氢返回第一步。由于该法采用石油化工廉价的甲醇为原料，氯气能得到充分利用，过程的灵活性较大，因此在工业上广泛得到采用。

(1) 甲醇和氯化氢反应　液体甲醇和盐酸的混合物在 0℃就可慢慢进行反应而生成一氯甲烷[86,87]。它与醇和无机酸的酯化反应的区别是酯化反应醇的氢原子被置换，而氢氯化反应是醇的羟基被氯置换，两个反应的活化能相差 42kJ/mol[88]。由于盐酸中含有近 70%水，反应又生成水，因此甲醇与盐酸反应不但速度慢，而且反应不可能完全，因此工业上存在三种不同工艺，即气-液相催化法，气-液相非催化法及气-固相法。

气-液相催化法以 75%的 $ZnCl_2$ 水溶液为催化剂，甲醇及 HCl 气相鼓泡通过 $ZnCl_2$ 水溶液合成一氯甲烷，反应温度为 140～150℃，常压，每 $m^3$ $ZnCl_2$ 水溶液每小时可生产 140kg 一氯甲烷。副反应为：

$$2CH_3OH \longrightarrow CH_3OCH_3+H_2O$$
$$CH_3OCH_3+2HCl \longrightarrow 2CH_3Cl+H_2O$$

二甲醚和 HCl 反应需较高温度，因此产物中约含 0.5～1.0%的二甲醚。也可采用几个反应釜串联使甲醇转化完全。反应产物经水洗、碱洗除去未反应的 HCl，压缩，脱水干燥，得到一氯甲烷液体。该法反应条件缓和，设备流程简单，但消耗定额较高，腐蚀严重，易于小规模生产。其工艺流程见图 8[1,3,4,12,13,89~95]。

气液相非催化法由 Du Pont 公司研制成功，即在压力下液体甲醇和氯化氢合成一氯甲烷，由于甲醇和氯化氢单程反应不可能完全，因此经分离后再进一步反应。其工艺流程见图 9。

甲醇与过量 10%的氯化氢经换热后由反应器下部进入反应器，反应温度 120℃，压力 1.06MPa。反应器上部为一分馏塔，控制回流比为 1～2，分出被氯化氢饱和的一氯甲烷。未反应的甲醇和生成的水、二甲醚返回反应器。部分反应液进入汽提塔，蒸出溶解的一氯甲烷、甲醇等有机物，由塔釜排出含氯化氢的共沸组成，可进一步吸收氯化氢后为含 32%氯化氢的盐酸。分馏塔顶分出的气体经冷凝、气液分离、回流，一部分进入氯化氢分离塔，由塔顶分出氯化氢返回反应器，由塔釜得到一氯甲烷。

该法优点是甲醇转化率高，选择性高，甲醇单耗可接近理论量，产品纯度高，但由于对设备材质要求较高，因此只适合大规模装置[13,96~100]。

气-固相催化法以硅胶或三氧化二铝为催化剂，甲醇和氯化氢反应生成一氯甲烷，反应温度为 250～300℃，甲醇单程转化率为 98.5%，选择性为 99.8%。一般以 γ-

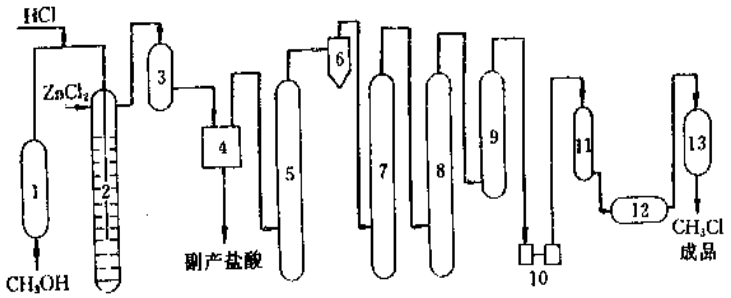



图 8 甲醇氢氯化法制一氯甲烷流程

1—甲醇气化器；2—反应釜；3，4—水冷凝器；5—水洗塔；6—气液分离器；7—碱洗塔；8—水洗塔；9—固碱干燥器；10—压缩机；11—机后冷却器；12—冷凝器；13—计量罐

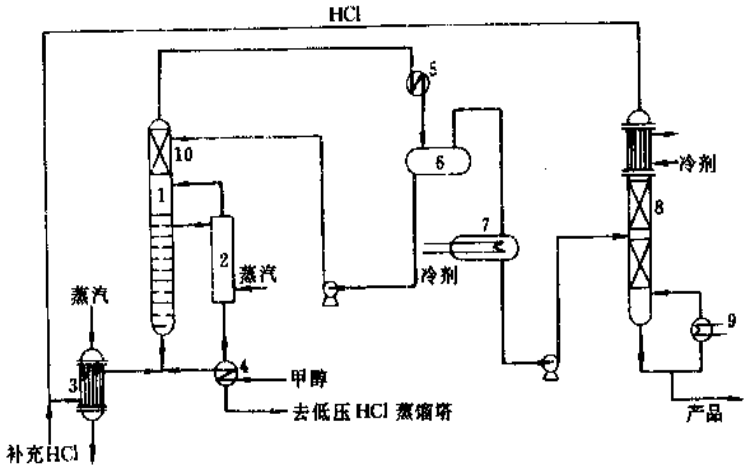



图 9 气液相非催化法流程

1—反应器；2—汽提塔；3—换热器；4—换热器；5—冷凝器；6—回流罐；7—冷凝器；8—氯化氢塔；9—再沸器；10—蒸馏段

$Al_2O_3$ 的催化性能最好，同一温度下，随着停留时间的延长，氯化氢与甲醇之比的增加，甲醇的转化率上升，选择性上升，生成的二甲醚量减少。在表 12 中列出了不同催化剂的试验结果。

也有专利介绍在 $Al_2O_3$ 上载以其他金属可提高催化剂活性及选择性，或采用几个串联反应器以增加甲醇转化率及一氯甲烷选择性。反应生成物再经水洗、碱洗及酸洗去除过量的氯化氢及副产物二甲醚。该法适合于大规模生产，甲醇的有效利用率较高，但反应器制造技术比较复杂，对原料中的水含量控制严格[101~108]。

(2) 一氯甲烷深度氯化生成其他甲烷氯化物 一氯甲烷深度氯化生成其他甲烷氯化物有三种方法。一种工艺为高温气相热氯化法，该法类似甲烷热氯化法，即过量的一氯甲烷和氯气混合在 400℃ 高温下氯化生成其他甲烷氯化物，过量的一氯甲烷再循环回反应器，氯化产物依次分出二氯甲烷，三氯甲烷和四氯化碳。

第二种方法为液相光氯化法，在液相采用 300～500nm (3000～5000Å) 的光源照射一氯甲烷等反应物，从而活化氯自由基，引发氯化反应进行。光氯化反应对原料纯度要求较高，不饱合烃、氧、硫和铁等杂质均能引起自由基链的终止，光源装置结构比较复杂，能耗也较大，大规模装置难以实现。50 年代初由美国 Dow 化学公司开发的甲烷热氯化和光氯化结合的综合方法流程如图 5 所示。

第三种一氯甲烷深度氯化方法为液相自由基引发技术。该法为日本德山曹达公司于 1979 年开发，并用于工

表 12　不同催化剂的试验结果

| 催化剂 | 250℃ | | | 270℃ | | | 300℃ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 甲醇转化率 % | $CH_3Cl$ 选择性 % | $(CH_3)_2O$ 选择性 % | 甲醇转化率 % | $CH_3Cl$ 选择性 % | $(CH_3)_2O$ 选择性 % | 甲醇转化率 % | $CH_3Cl$ 选择性 % | $(CH_3)_2O$ 选择性 % |
| $SiO_2$ | 17.1 | 52.7 | 47.3 | 20.0 | 56.0 | 43.9 | 21.6 | 48.6 | 51.4 |
| $SiO_2$-$Al_2O_3$(28%) | 31.5 | 33.5 | 66.5 | 43.4 | 41.6 | 58.4 | 57.7 | 51.6 | 48.4 |
| $SiO_2$-$Al_2O_3$(87%) | | | | | | | 89 | 68.1 | 31.9 |
| $\gamma$-$Al_2O_3$ | 93.6 | 98.5 | 1.5 | 92.8 | 98.8 | 1.2 | 93.8 | 99.2 | 0.8 |

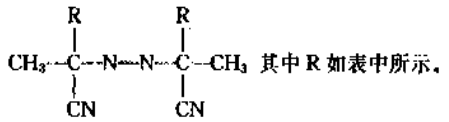
业[103,109~111]。

液相自由基引发一氯甲烷深度氯化反应的原理是在一定压力及温度下，借加入反应体系中自由基引发剂的分解引发自由基反应。由于加入的自由基引发剂分解温度较低（100～120℃），因此反应可以在低温下进行。自由基引发剂可采用偶氮化物，过氧化物等。自由基引发剂种类、用量和氯气转化率关系见表 13。

表 13　引发剂种类、用量和氯转化率的关系

| 序号 | 引发剂种类 | 加入量 ppm | 反应体系中 $FeCl_3$ 含量 ppm | 反应压力 MPa | 反应温度 ℃ | $Cl_2$：$CH_3Cl$ 摩尔比 | 氯气转化率 % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | —$CH_3$ | 10 | <1 | 1.3 | 108 | 1.0 | 99.5 |
| 2 | —$CH_3$ | 1000 | 5 | 2.0 | 110 | 0.2 | 99.9 |
| 3 | —$CH_3$ | 10000 | 50 | 0.8 | 80 | 2.0 | 95.8 |
| 4 | —$C_2H_5$ | 100 | <1 | 1.3 | 110 | 0.3 | 98.7 |
| 5 | —$C_3H_7$ | 100 | <1 | 1.3 | 108 | 0.3 | 97.9 |
| 6 | BPO | 100 | <1 | 2.5 | 120 | 1.0 | 100 |
| 7 | CPO | 1000 | 5 | 1.3 | 110 | 1.5 | 98.5 |
| 8 | DTBPO | 1000 | 50 | 1.3 | 110 | 1.0 | 90.6 |
| 9 | 不加 | | <1 | 1.3 | 112 | 0.2 | 0.0 |

注：1. 1～5 为偶氮化物引发剂，结构式为：



其中 R 如表中所示。

2. BPO 为过氧化苯甲酰。

3. CPO 为过氧化异丙苯。

4. DTBPO 为叔丁基过氧化氢。

由表 13 可看出铁离子的存在影响反应的进行。该反应速度常数与高温热氯化比较如下：

$$CH_3Cl \xrightarrow[k_1]{Cl_2} CH_2Cl_2 \xrightarrow[k_2]{Cl_2} CHCl_3 \xrightarrow[k_3]{Cl_2} CCl_4$$

自由基引发 $k_1 : k_2 : k_3 = 1 : 0.36 : 0.0076$

350℃热氯化 $k_1 : k_2 : k_3 = 1 : 0.65 : 0.20$

由以上可以看出自由基引发过程有利于二氯甲烷的生成。该过程的优点为：

① $CH_3Cl$ 单程转化率高，选择性好，副反应生成的高氯化物少。反应产品纯度较高。单耗较低。

② 过程简单、腐蚀性小，运转周期长，减少了操作费和维修费。

③ 氯化反应的操作压力为 1471～1961kPa（15～20 kg f/cm²），可直接进行 HCl 分离、无需用压缩机，HCl 可直接用于甲醇氢氯化反应制造一氯甲烷，无需水吸收及解吸制 HCl。

④ 自由基引发剂加入量极少，分解的残余物沸点较高，不会影响产品纯度，通过蒸馏即可去除。

⑤ 装置安全可靠，不会生成爆炸混合物，开停车容易。

日本德山曹达公司以甲醇为原料，第一步甲醇和 HCl 气固相合成 $CH_3Cl$，$CH_3Cl$ 和 $Cl_2$ 再经液相自由基引发，其工艺流程见图 10。

如流程所示甲醇和无水 HCl 进入甲醇氢氯化反应器，以 $\gamma$-$Al_2O_3$ 为催化剂，反应生成一氯甲烷和水。反应产物经水洗、碱洗和硫酸干燥精制后压缩液化，得到一氯甲烷产品，一部分作为商品，一部分作为深度氯化原料。第二步反应是将一氯甲烷和氯一起用泵打入深度氯化反应器，在自由基引发下进行液相氯化，反应产物在压力下分离出 HCl 循环至第一反应器，然后依次分离出未反应的 $CH_3Cl$ 以及 $CH_2Cl_2$、$CHCl_3$ 和 $CCl_4$。液相自由基引发深度氯化反应以四氯化碳为溶剂，一般 $Cl_2$：$CH_3Cl$：$CCl_4$ = 1：2～3：8～10（重量）。反应氯转化率 100%，各个设备操作条件如下：

| | | |
|---|---|---|
| 甲醇氢氯化反应器 | 常压 | 180～200℃<br>$CH_3OH$：HCl = 1：1（摩尔比） |
| 氯化反应器 | 1～3MPa | 80～120℃ |
| HCl 分离塔 | 1.2MPa | 顶温 −25℃ |
| $CH_3Cl$ 分离塔 | 0.9MPa | 顶温 46℃ |
| $CH_2Cl_2$ 分离塔 | 0.1MPa | 顶温 58℃ |
| $CHCl_3$ 分离塔 | 常压 | 顶温 61℃ |

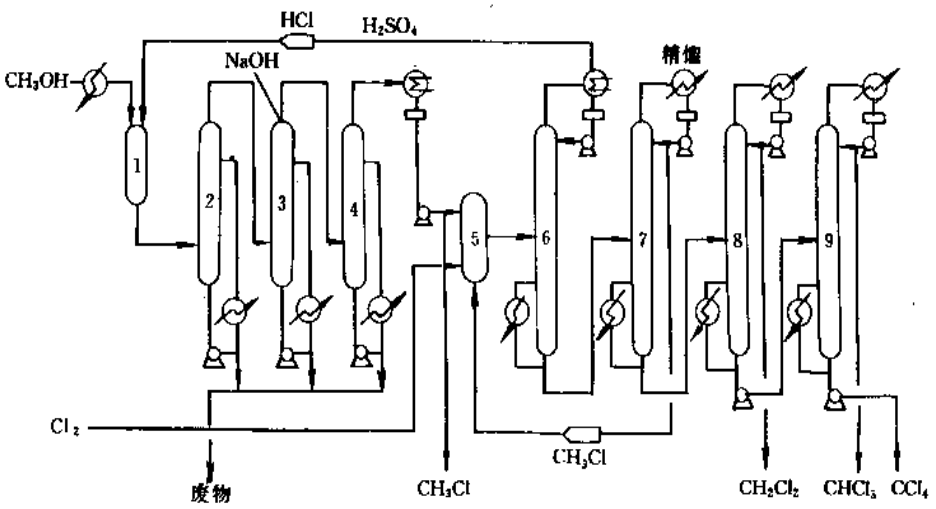



图 10 德山曹达公司高压低温氯化流程

1—氢氯化反应器；2—水洗塔；3—碱洗塔；4—硫酸洗涤塔；5 氯化反应器；6 氯化氢分离塔；7——氯甲烷分离塔；8，9 蒸馏塔

产品甲烷氯化物间的比例可以通过原料一氯甲烷和氯的比例、一氯甲烷采用量及反应条件、物料循环来调节，以达到某一产品的最大产率。

### 5.3.3. 以乙醛和丙酮为原料的生产方法

当以 $CH_3COR$（R 可为 H 原子或烷基）一类化合物在碱性溶液中与次氯酸盐作用时 $\alpha$ 碳原子上的三个氢原子全被氯原子取代，生成三氯代羰基化物 $CCl_3COR$，后者被碱分解即生成三氯甲烷。以乙醛为例反应如下：

$$2CH_3CHO+3Ca(ClO)_2 \longrightarrow 2CCl_3CHO+3Ca(OH)_2$$

$$2CCl_3CHO+Ca(OH)_2 \longrightarrow 2CHCl_3+(HCOO)_2Ca$$

乙醛法又称氯油法[4]，氯油是三氯乙醛，由乙醛氯化生成氯油（其中乙醛含量>20%），将氯油滴加到内装有石灰乳的碱解釜中，石灰乳含 $Ca(OH)_2$ 8.21%，在 60~65℃下氯油碱解为 $CHCl_3$，经水洗、沉降分离得到粗氯仿，精制得 $CHCl_3$ 产品。其工艺流程见图 11。

这种方法原料消耗较多，且污染严重，因此除小规模生产外，基本上已淘汰。

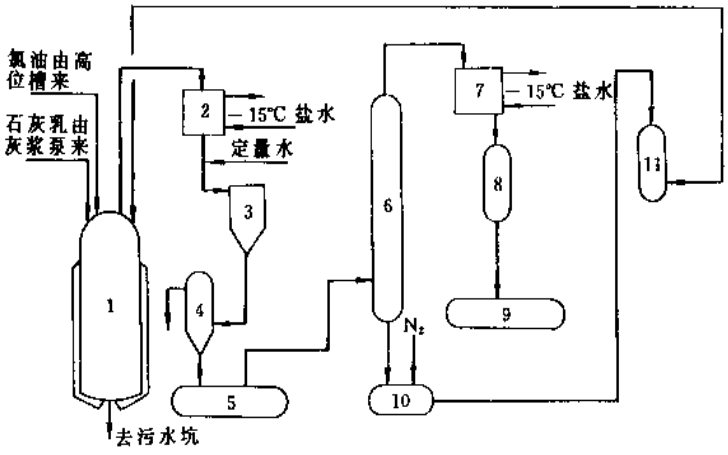



图 11 氯油法生产三氯甲烷流程

1 碱解釜；2—冷凝器；3—水洗罐；4—分离器；5—粗氯仿贮槽；6 一氯仿塔；7—冷凝器；8—中间槽；9—氯仿贮槽；10—精馏釜液贮槽；11 中转槽

### 5.3.4. $C_1$～$C_3$ 烃的全氯化法[1,112~118]

烃类在完全氯化过程中 C—C 键会断裂，即产生氯解过程，包括烃类的裂解和裂解产物的氯化过程。$C_1$～$C_3$ 烃在 450～700℃下进行氯化主要生成四氯化碳、四氯乙烯、六氯乙烷，六氯丁二烯，六氯苯等化合物，六氯乙烷可循环回反应器进一步氯化生产四氯化碳。因此该过程以四氯化碳和四氯乙烯为主要产品，二者比例与原料性质及氯化条件有关。

美国 Vulcan Materials 公司 $C_1$～$C_3$ 烃的全氯化工艺流程见图 12。以丙烷-丙烯为原料，原料和循环氯代烃一起进入直立圆形列管反应器中，在 540～590℃和过量 $Cl_2$ 中进行全氯化反应，反应产物经水冷却冷凝脱除氯代烃及高沸点物，未冷凝的气体经水吸收得到盐酸，未被吸收的氯气经硫酸干燥后再循环回反应器。冷凝物经精馏得到四氯化碳和四氯乙烯，中间馏分返回反应器进一步进行全氯化反应。该过程总收率以 $Cl_2$ 计为 97～99%，以烃计为 91～99%。

### 5.3.5. 烃及其含氯化物高压氯解法[1,13,14,119~123]

该法类似全氯化法，主要生产四氯化碳，但由于全氯化法中存在以下反应，因此也生成四氯乙烯：

$$2CCl_4 \rightleftharpoons C_2Cl_4 + 2Cl_2$$

在 600℃常压下，四氯化碳转化为四氯乙烯的平衡转化率为 11.7%，若在 600℃、20MPa 下则减少到 2.1%。因此采用高压、高温工艺可全部生成 $CCl_4$。当有含氧化物存在时，还存在以下副反应：

$$CCl_3CHO + 2Cl_2 \longrightarrow CCl_4 + COCl_2 + HCl$$
$$CO_2 + CCl_4 \longrightarrow 2COCl_2$$
$$H_2O + CCl_4 \longrightarrow COCl_2 + 2HCl$$

联邦德国 Hoechst 公司 5000t/a 四氯化碳的高压氯解法流程如图 13。液氯经加压、预热与氯代烃混合后进入高压高温氯解反应器，反应是在 600℃、24MPa 下进行，反应产物经冷的四氯化碳淬冷。主要产物有氯化氢、氯、四氯化碳、四氯乙烯，二氯乙烯等，淬冷后的产物节流膨胀到 420℃、2.2MPa 后依次分离。高沸点物塔釜含高浓度 $C_2Cl_6$、$C_6Cl_6$ 的四氯化碳釜液返回反应器，其余组分进入粗四氯化碳塔，塔顶得到含氯化氢、氯、二氧化碳、光气的尾气去氯化氢塔，由塔顶分离出氯化氢，并含有少量二氧化碳，由塔釜得到含少量光气的氯气。二氧化碳和光气的含量与原料中氧含量有关。

副反应生成的高沸点组分可再返回反应器进行高压氯解反应，故本工艺适合于各种氯化过程产生的氯代烃作原料通过高压氯解过程生产四氯化碳。例如乙烯氯化制氯乙烯，甲烷氯化制甲烷氯化物，丙烯氯化制氯丙烯，丁二烯氯化制氯丁二烯、苯氯化制氯苯等过程生成的副产高沸点化合物都可作原料，既可以增产四氯化碳，又可以解决环保对废弃有机物排放的要求。

### 5.3.6. 二硫化碳氯化法生产四氯化碳[1,13,14,124]

该方法的主要反应为：

$$2CS_2 + 6Cl_2 \xrightarrow{Fe} 2CCl_4 + 2S_2Cl_2$$
$$2S_2Cl_2 + CS_2 \longrightarrow CCl_4 + 6S$$

上述反应在铁催化剂作用下为可逆反应，因此采用

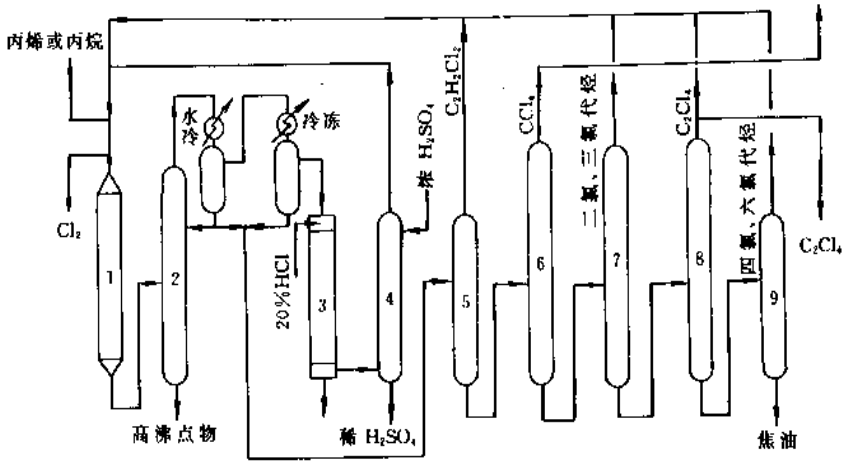



图 12　$C_1$～$C_3$ 烃全氯化制 $CCl_4$ 和 $C_2Cl_4$

1—氯化反应器；2—淬冷塔；3—HCl 吸收塔；4—氯干燥塔；5—低沸点物汽提塔；6—$CCl_4$ 塔；7—中间物割除塔；8—$C_2Cl_4$ 塔；9—高沸点物塔

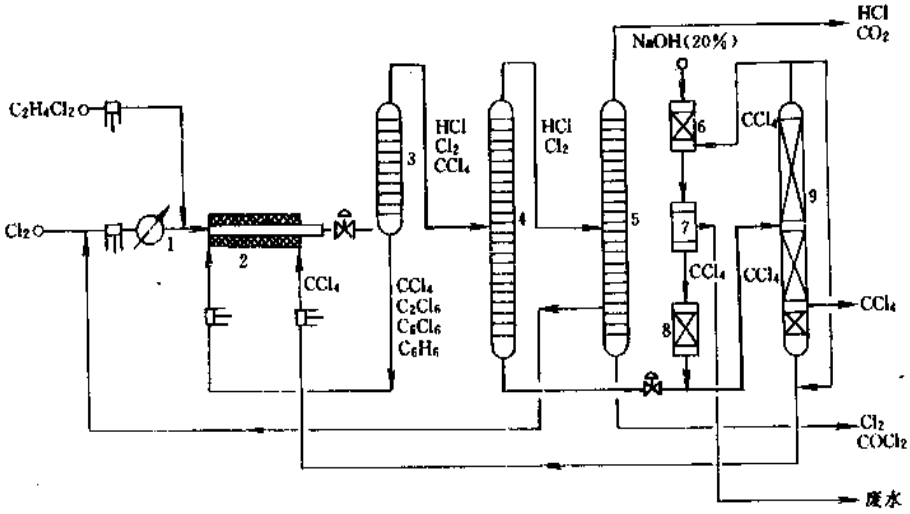



图 13 Hoechst 公司高压氯解流程

1—加热器；2—反应器；3—高沸点物塔；4—粗 $CCl_4$ 塔；5—HCl 塔；6—碱洗器；7—分离器；8—干燥塔；9—纯 $CCl_4$ 塔

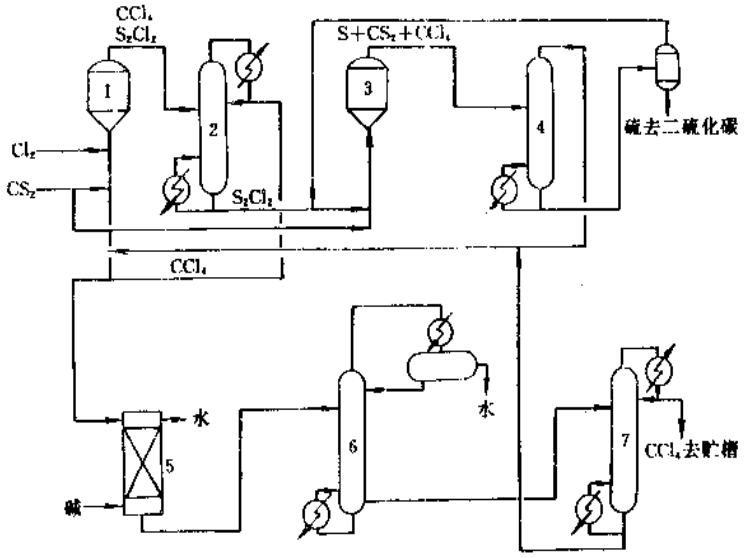



图 14 二硫化碳氯化流程图

1—第一反应器；2—粗馏塔；3—第二反应器；4—硫回收蒸馏塔；5—中和塔；6—干燥塔；7—提纯塔

过量的二硫化碳，使氯反应完全。工艺流程见图 14。

新鲜二硫化碳和回收的粗二硫化碳混合物在第一反应器以铁屑为催化剂于 30℃进行氯化反应，反应产物含四氯化碳 50～60%，蒸馏进行粗分，塔顶得到的粗四氯化碳用氢氧化钠中和后进行提纯。塔釜的粗二氯化硫进入第二反应器与过量的二硫化碳反应得到四氯化碳。反应生成物进入硫回收蒸馏塔，塔顶得到的四氯化碳、二硫化碳和硫化氢返回第一反应器。

该法最大特点为反应不生成氯化氢，可与二硫化碳装置同在一个工厂生产。

### 5.3.7. 生产中采用不同原料及技术的经济性比较及发展趋势

甲烷氯化物发展至今，其技术成熟，规模扩大。1982年不同国家生产甲烷氯化物的原料构成如表 14、15、16、17[3]所示。

表 14　1982 年美国、日本、西欧生产一氯甲烷的原料构成，%

| 国家或地区 | 甲　烷 | 甲　醇 | 其　他 | 合　计 |
|---|---|---|---|---|
| 美　国 | 0 | 100 | 0 | 100 |
| 西　欧 | 28 | 69 | 3 | 100 |
| 日　本 | 54 | 46 | 0 | 100 |

表 15　1982 年美国、日本、西欧生产二氯甲烷的原料构成，%

| 国家或地区 | 甲　烷 | 甲　醇 | 一氯甲烷 | 合　计 |
|---|---|---|---|---|
| 美　国 | 5 | 95 | 0 | 100 |
| 西　欧 | 36 | 56 | 8 | 100 |
| 日　本 | 58 | 0 | 42 | 100 |

表 16　1982 年美国、日本、西欧生产三氯甲烷的原料构成，%

| 国家或地区 | 甲　烷 | 甲　醇 | 一氯甲烷 | 合　计 |
|---|---|---|---|---|
| 美　国 | 7 | 93 | 0 | 100 |
| 西　欧 | 43 | 44 | 13 | 100 |
| 日　本 | 53 | 0 | 47 | 100 |

表 17　1982 年美国、日本、西欧生产四氯化碳的原料构成，%

| 国家或地区 | 甲烷 | 甲醇 | $CS_2$ | 一氯甲烷 | $C_1$～$C_3$ 烃及其他氯化物 | 合计 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 美　国 | 2 | 0 | 17 | 0 | 81 | 100 |
| 西　欧 | 21 | 9 | 10 | 1 | 59 | 100 |
| 日　本 | 48 | 0 | 33 | 0 | 19 | 100 |

由表中数据可以看出，一氯甲烷、二氯甲烷和三氯甲烷以甲醇为主要原料，其次是甲烷；四氯化碳则以 $C_1$～$C_3$ 烃及其他氯化物为主要原料。

以甲醇为原料生产甲烷氯化物技术成熟、安全，甲醇和氯的利用率较高，产品纯度高，甲醇运输方便，建厂地点不受限制，三废较少，因此是今后发展的重点。甚至在有甲烷资源之处，也可由甲烷先制成甲醇，再由甲醇制甲烷氯化物，这在经济上也还是有利的。

就生产规模来说，现在甲烷氯化物装置均在 30～50 kt/a，这样在经济上才更有竞争力。这就要求原料充足，技术成熟、安全，设备腐蚀问题合理解决，二氯甲烷、三氯甲烷、四氯化碳的贮存、运输、稳定剂等以及环境保护问题的合理解决。这些工程问题的解决也会促进甲烷氯化物生产的发展。

就以甲烷和甲醇两种原料的生产装置来说，采用的技术及其经济性也是不同的。国外甲烷热氯化法生产甲烷氯化物经济技术指标如表 18[3]所示。

表 18　甲烷热氯化法生产甲烷氯化物经济指标

| | | |
|---|---|---|
| 装置生产能力，kt/a | | 45.4 |
| 开工系数 | | 0.9 |
| 产品分配 | 二氯甲烷，%(重量) | 63.43 |
| | 三氯甲烷，%(重量) | 29.72 |
| | 四氯化碳，%(重量) | 3.92 |
| | 重组分，%(重量) | 2.93 |
| 进料比例 | $Cl_2/(CH_4+CH_3Cl)=0.34$(重量) | |
| 单程转化率(甲烷)，%(重量) | | 15 |

生产单耗和成本

| 项　目 | 单耗，$t^{-1}$ | 成本，美分/kg |
|---|---|---|
| 人工 | | 1.98 |
| 原料 | | |
| 甲烷，$m^3$ | 284.1 | 2.65 |
| 氯，t | 1.76 | 26.19 |
| 氢氧化钠(50%)，t | 0.021 | 0.26 |
| 硫酸(99%)，t | 0.298 | 1.46 |
| 活性炭，t | 0.00024 | 0.02 |
| 稳定剂，t | 0.0005 | 0.04 |
| 维修材料 | | 0.90 |
| 保养费 | | 0.09 |
| 合　计 | | 31.61 |
| 能耗 | | |
| 冷却水，$m^3$ | 1.77 | 0.13 |
| 蒸汽，t | 1.58 | 0.97 |
| 工艺水，$m^3$ | 1.97 | 0.02 |
| 电，kW·h | 3.48 | 0.62 |
| 惰性气体(高压)，$m^3$ | 0.913 | |
| 合　计 | | 1.74 |
| 直接费用总计 | | 35.3 |
| 总生产成本 | | 48.34 |
| 产品产值 | | 45.27 |

日本德山曹达生产甲烷氯化物方法，即甲醇气相催化氯化生产一氯甲烷，再液相自由基引发生产其他甲烷氯化物，在 80 年代初一套 50kt/a 装置投资 5600 万美元，其经济指标见表 19[3,103]。

日本德山曹达技术与甲烷法及传统的甲醇法技术经济比较如表 20[3,103]。与传统的 Vulcan 甲醇法比较见表 21[103]。

由以上数据看出甲烷法虽然原料比甲醇法便宜，但由于氯原料只有 50%转化为甲烷氯化物，另一半变成盐酸，如果采用纯度较高的氯则是不经济的，如果采用纯度较低的氯，肯定对产品收率等有影响。况且甲烷法要求原料纯度较高，如果需提浓甲烷则能耗较大。甲醇法可以充

表19 日本德山曹达法生产甲烷氯化物经济指标

（产品分配 $CH_2Cl_2$：$CHCl_3$：$CCl_4$=46：46：8）

| 项　目 | 单耗，$t^{-1}$产品 |
|---|---|
| 甲醇，t | 0.32 |
| 氯，t | 1.05 |
| 蒸汽，t | 1.2 |
| 冷却水，$m^3$ | 5 |
| 电（包括制冷），kW·h | 120 |
| 化学品及催化剂，美元 | 6.5 |
| 氯化氢，t | 0.135 |
| 维修费，% | 界区投资的2～3 |

表20 德山曹达技术与甲烷法技术经济指标比较

| 项　目 | 指　标 | |
|---|---|---|
| 生产能力，kt/a | 45.36 | |
| 产品分配，% | 甲醇法 | 甲烷法 |
| 二氯甲烷 | 65 | 76 |
| 三氯甲烷 | 31 | 21 |
| 四氯化碳 | 4 | 3 |
| 界区内费用，百万美元 | 13.2 | 13 |
| 固定投资，百万美元 | 22.3 | 22.2 |
| 总投资，百万美元 | 26.5 | 27.6 |
| 总直接操作费，美分/kg | 24.890 | 35.340 |
| 人工 | 2.006 | 1.984 |
| 原料 | | |
| 氯（14.22美分/kg） | 14.286 | 26.190 |
| 甲醇（14.68美分/kg） | 5.247 | |
| 甲烷 | | 2.646 |
| 氢氧化钠（50%） | | 0.264 |
| 硫酸（99%） | | 1.455 |
| 稳定剂 | 0.066 | 0.044 |
| 活性炭 | | 0.022 |
| 操作费 | 0.088 | 0.088 |
| 公用工程 | 2.271 | 1.747 |
| 维修费 | 0.926 | 0.90 |
| 装置一般管理费 | 1.609 | 1.587 |
| 税金和保险金 | 0.992 | 0.97 |
| 行政费 | 4.850 | 4.850 |
| 折旧费 | 4.916 | 4.894 |
| 流动资金利息 | 0.551 | 0.706 |
| 总生产费用，美分/kg | 38.029 | 48.347 |
| 副产品 | 1.014（20%盐酸） | 13.360（32%盐酸） |
| 氯化氢 | 0.551 | 0.661 |
| 硫酸（93%） | | 1.257 |
| 净生产费用，美分/kg | 36.243 | 33.060 |
| 25%年投资利润，美分/kg | 12.302 | 12.213 |
| 产品产值，美分/kg | 48.545 | 45.282 |

表21 德山曹达技术和传统的Vulcan甲醇法比较

| 指　标 t/t产品 | 德山曹达技术38.8kt/a | | Vulcan技术 34kt/a |
|---|---|---|---|
| | $CH_2Cl_2$：$CHCl_3$=4：1 | $CH_2Cl_2$：$CHCl_3$=1：1 | |
| 甲醇 | 0.37 | 0.36 | 收率93～95% |
| 氯 | 0.92 | 1.17 | 收率95% |
| 蒸汽 | 1.8 | 1.48 | 3.0 |
| 电，kW·h/t产品 | 160 | 160 | 330 |
| 冷却水，$m^3$/t产品 | 185 | 180 | 380 |
| 化学品，日元/t | 1650 | 1650 | 98%硫酸50kg |
| 副产品四氯化碳 | 0.01 | 0.11 | |
| 副产氯化氢 | | 0.15 | |

分利用氯气原料，几乎全部可以转化为甲烷氯化物，因此是比较经济的。甲醇法中又以日本德山曹达的技术比较经济与安全。甲烷法若与氧氯化过程相配合，充分利用氯资源就会增加竞争力。

1988年中期世界主要国家四种甲烷氯化物的生产能力见表22[3]。

表22 1988年中期世界甲烷氯化物生产能力，kt/a

| 国家或地区 | $CH_3Cl$ | $CH_2Cl_2$ | $CHCl_3$ | $CCl_4$ | 总计 |
|---|---|---|---|---|---|
| 美　国 | 352 | 299 | 218 | 283 | 1152 |
| 西　欧 | 313 | 380 | 200 | 547 | 1440 |
| 日　本 | 73 | 63 | 61 | 71 | 268 |
| 其　他① | 19 | 10 | 20 | 180 | 229 |
| 总　计 | 757 | 752 | 499 | 1081 | 3089 |

① 仅包括已知世界其他国家现有能力，更重要的国家如巴西、前苏联、澳大利亚、加拿大、阿根廷、印度、南美，本统计未能完全包括。

显然，表22中统计数据是不完全的，前苏联及东欧、广大第三世界产量未包括进去。中国1988年生产能力为80kt。

美国是甲烷氯化物的生产大国，自50年代以来，其生产发展很快，50年代中到80年代中30年期间，其总产量增加了5倍，其中一氯甲烷增长16倍，二氯甲烷增长约8倍，氯仿约11倍，四氯化碳约3倍。60年代及70年代前半期增长最快，进入80年代其总产量基本上徘徊在950～1000kt/a之间，其中二氯甲烷及四氯化碳的量在逐年下降，这种产量的变化也反映了世界甲烷氯化物的生产发展趋势。近年来美国甲烷氯化物逐年产量变化如表23。

根据国际蒙特利尔协议，CFC-11、CFC-12、HCFC-22和CFC-113是破坏臭氧层的氟氯烃，属于受控发展限用的品种。其中前三种均由三氯甲烷和四氯化碳生产。按规定，发展中国家可以推后10年，即2003年在1996年的基础上减产50%，2007年在1996年基础上减产85%，

到 2010 年禁止使用。HCFC-22 到 2040 年受控生产。因此根据会议精神，各国都要制定相应的环境保护措施，加入国际保护臭氧层的行列。

表 23　美国甲烷氯化物产量，kt/a

| 年 代 | $CH_3Cl$ | $CH_2Cl_2$ | $CHCl_3$ | $CCl_4$ | 总　计 |
|---|---|---|---|---|---|
| 1980 | 164.339 | 255.468 | 160.166 | 321.875 | 901.848 |
| 1981 | 183.844 | 268.531 | 183.799 | 329.540 | 965.714 |
| 1982 | 166.199 | 241.587 | 135.581 | 266.445 | 809.812 |
| 1983 | 185.613 | 264.902 | 164.339 | 259.822 | 874.676 |
| 1984 | 218.817 | 275.199 | 183.527 | 323.417 | 1000.960 |
| 1985 |  | 262.498 | 174.046 | 292.844 |  |
| 1986 | 274.065 | 256.919 | 191.601 | 284.407 | 1006.992 |
| 1987 | 236.779 | 234.965 | 203.213 | 338.839 | 1013.796 |

国际环境组织蒙特利尔会议为保护大气臭氧层限制和禁止氟氯烃的使用，直接影响了二氯甲烷和四氯化碳的生产。但至今还没有研究出一种廉价稳定而有效的产品来代替有关的氟氯烃。因此今后的发展趋势现在还不能完全预测，尤其是四氯化碳和二氯甲烷。这要根据世界各国对蒙特利尔会议决议所采取的对策，新的氟氯烃代用品的研制开发和应用结果，甲烷氯化物新用途的开发以及环境保护措施的研究结果等。

## 5.4.　产品规格及分析测试方法

不同国家甲烷氯化物的规格及分析方法见表 24～27[125]。

甲烷氯化物纯度及杂质的分析方法一般采用色谱法及其他常规方法进行，包括生产过程控制分析及产品分析。当已知一氯甲烷不含有其他含氯化合物时还可通过下列二种化学分析方法分析：(1) 样品完全燃烧，采用 $AgNO_3$ 测定释放出的氯化氢量来定量；(2) 与过量哌啶反应生成甲基哌啶，然后用硝酸酸化，采用 Volhard 法滴定生成的氯离子；(3)在甲醇溶液中使一氯甲烷与碘化钠反应生成碘甲烷，然后用 Zeisel 法测定碘甲烷来定量。没有快速测定二氯甲烷的方法，当二氯甲烷是唯一存在的氯化烃时，可通过完全燃烧，用 $AgNO_3$ 测定释放出氯化氢的方法测定。

在没有其他卤代甲烷及三氯乙醛存在时，利用三氯甲烷与苯胺形成苯基异腈试验能简单而灵敏地检出三氯甲烷存在。少量间苯二酚和 10%的氢氧化钠溶液遇到三氯甲烷会出现带黄绿色荧光的淡黄红色。0.5ml 百里酚和少量氢氧化钾溶液与一滴三氯甲烷煮沸时，溶液呈微红黄色。若再加入硫酸可变成耀眼的紫罗兰色[126]。以上这两种方法均可以定性确定三氯甲烷的存在。三氯甲烷与费林溶液(酒石酸钾铜)加热时测定生成的氧化铜量即

表 24　一氯甲烷的规格

| ISO 5787—79 (分析方法标准) | 前苏联 TOCT—12794　80 | | | JIS K1516－83 |
|---|---|---|---|---|
| | 项　　目 | 一级 | 二级 | |
| | 外观 | 无色透明液体 | | 外观为无色透明液体 |
| 酸度测定　ISO 1393－77 | 水溶液的 pH 值 | | | 酸度(以盐酸计)≤150ppm |
| (溴甲酚绿氢氧化钠滴定法) | (pH 计法) | 5～7 | 5～7 | (酚酞 NaOH 滴定法) |
| 蒸发残渣测定　ISO 2210 | 不挥发物残渣，% | ≤0.012 | ≤0.02 | 蒸发残渣≤30ppm |
| (适用范围>50mg/kg) | (在 100～110℃烘至恒重) | | | |
| 水分测定　参照 ISO 760 | 水分，%(体积) | ≤0.01 | ≤0.02 | 水分≤150ppm |
| 卡尔-费休法(适用于 5～ | (卡尔-费休法) | | | (卡尔-费休法或 |
| 200mg/kg 的水含量范围) | | | | 五氯化二磷电解法) |
| | 乙炔①，%(体积) | ≤0.0002 | ≤0.001 | |
| | 一氧化碳①，%(体积) | ≤0.001 | ≤0.001 | 气味无异味 |
| | 二甲醚①，%(体积) | ≤0.001 | ≤0.001 | 纯度≥99.5% |
| | 氯乙烯①，%(体积) | ≤0.005 | ≤0.01 | (气相色谱法，热导检测器， |
| | 二氧化碳，%(体积) | ≤0.0005 | ≤0.005 | 色谱柱为固定液甲基硅油， |
| | (氢氧化钡比浊法) | | | 载体为硅藻土) |
| | 有机磷(以磷计)，% | ≤0.002 | ≤0.003 | |
| | (此项针对敌百虫生产副产) | | | |
| | 甲醇等羰基化合物含量 | 合格 | 合格 | |
| | (用硫化品红试剂试验不变成淡紫色为合格) | | | |

① 本法采用色谱串联柱：(1) 硅藻土-Ⅰ/癸二酸二丁酯 (5m)；(2) CKT 活性炭 (1m)。

表 25　二氯甲烷的规格

| ISO 1869—79<br>(分析方法标准) | 美国 ASTM D4679 -81 | 中　国 | GB 4117—83 | |
|---|---|---|---|---|
| | | 项　目 | 一　级 | 二　级 |
| 密度(20℃)测定　ISO 758<br>蒸馏试验　ISO/R 918<br>蒸发残渣测定　ISO 2210<br>水分测定　按本标准中规定并参照 ISO 760<br>色度测定　ISO 1393<br>溴甲酚绿,氢氧化钠滴定法<br>(浊点:ISO 1394 用降温法测定)<br>采样:ISO 2209<br>工业液体卤代烃的取样 | 相对密度 25/25℃ 1.300~1.325<br>ASTM D2111<br>馏程初沸点≥39.0℃<br>干点≤45.0℃<br>ASTM D1078<br>不挥发物残渣,%(重量)≤0.0025<br>ASTM D2190<br>水分,%(重量)≤0.0100<br>ASTM D3401<br>色度(铂-钴单位)≤20<br>ASTM D2108<br>酸度,(以 HCl 计),%(重量)≤0.0010<br>ASTM D2989<br>酸接受度(acid acceptone)<br>(以 NaOH 计),%(重量)≤0.160<br>ASTM D2942<br>外观:无色透明,无悬浮物 | 密度,g/cm³<br>GB 4120.2 密度计法<br>(此项不作产品规格指标)<br>蒸发残渣,ppm<br>参照,ISO 2210<br>水分,ppm≤<br>GB 4120.4—83 卡尔-费休法<br>色度(铂-钴号)≤<br>GB 4120.1—83<br>(铂-钴比色法)<br>pH 值<br>用精密级酸度计测<br>纯度,%≥<br>杂质,%≤<br>气相色谱法<br>(色谱柱为:固定液(20%):苯二甲酸二丁酯;<br>载体:6201 单体) | 1.323~1.329<br>10<br>480<br>10<br>6.0~7.2<br>99.0<br>1.0 | 1.323~1.329<br>30<br>560<br>10<br>5.5~7.5<br>98.0<br>2.0 |

表 26　三氯甲烷的规格

| ISO 1870—77<br>(分析方法标准) | 前苏联 ГОСТ 20015—74 | | | 中国 GB 4118—83 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 项　目 | 优级 | 一级 | 项　目 | 一级 | 二级 |
| 密度(20℃)测定<br>(ISO 758)<br>蒸馏试验　ISO/R758<br>蒸发残渣测定　ISO2210<br>水分测定　参照 ISO760<br>卡尔-费休法<br>色度测定　ISO 2211<br>铂-钴比色法<br>酸度测定　ISO 1393<br>酚酞、氢氧化钠滴定法<br>采样　ISO 2209<br>工业液体卤代烃取样 | 密度(20℃),g/cm³<br>ГОСТ18995.1<br>醛,%≤<br>奈斯勒(Heecnep)试剂法黄色浅于含 0.0005%醛的黄色对比液<br>蒸发残渣,%≤<br>100±5℃下烘至恒重<br>水分,%≤<br>ГОСТ 14870—69 卡尔-费休法<br>外观　无色透明液体<br>酸度(以 HCl 计),%≤<br>酚酞、氢氧化钠(或氢氧化钾)滴定法<br>色谱分离杂质,%≤<br>四氯化碳,%≤<br>1,1-二氯乙烷,%≤<br>氯乙烷,%≤<br>氯甲烷,%≤<br>气相色谱法　热导或火焰离子化鉴定器<br>色谱分离柱　磷酸三苯酯(20%)涂在白色硅藻土(сферохром-1)或硅藻土砖上 | 1.487<br>~1.492<br>(0.0005)<br>0.0006<br>0.035<br>0.002<br>0.04<br>0.03<br>0.002<br>0.002<br>0.002 | 1.485<br>~1.492<br>0.0008<br>0.050<br>0.002<br>1.5<br>0.8<br>Σ0.7 | 1.485<br>~1.492<br>0.002<br>0.060<br>0.002<br>4.0<br>3.0<br>Σ1.0 | 密度(20℃),g/cm³<br>GB 4120.2—83(≡ISO 758)<br>乙醛,%≤<br>气相色谱法:<br>色谱柱　聚乙二醇 2000/6201 担体<br>水分,ppm≤<br>GB 4120.4—83<br>色度≤<br>GB 4120.1—83 铂-钴比色法<br>游离酸,ppm≤<br>(滴定法)<br>纯度及杂质(气相色谱法)<br>纯度,%≥<br>四氯化碳,%≤<br>1,1-二氯乙烷,%≤<br>乙醇,%≤<br>色谱分离柱<br>(1)邻苯二甲酸二丁酯/6201<br>担体=20/100(适用甲烷氯化法路线产品)<br>(2) β,β′-亚氨基二丙腈/6201<br>适用于氯油法路线产品)<br>(3) 聚乙二醇 2000/6201(适用于乙醛法路线产品)(热导检测器) | 1.481~1.489<br>0.1<br>300<br>15<br>10<br>99.0<br>0.2<br>0.1<br>0.1 | 0.2<br>400<br>25<br>30<br>97.0 |

表 27　四氯化碳的规格

| ISO 2312—72<br>（分析方法标准） | 前苏联 ГОСТ 4—75 | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 项　目 | 优级 | 一级 | 二级 |
| 密度(20℃)测定　ISO 758 | 密度(20℃),g/cm³ | 1.593～ | 1.593～ | 1.593～ |
| 蒸发残渣测定　ISO 2210 | ГОСТ 18995.1 | 1.597 | 1.597 | 1.597 |
| 水含量测定　ISO 760 | 蒸发残渣,%≤ | 0.0006 | 0.002 | 0.004 |
| 浊点测定　ISO/R 1394 | 水含量,%≤ | 0.0025 | 0.005 | 0.006 |
| 蒸馏试验　ISO/R 918 | ГОСТ 14870 卡尔-费休法 | | | |
| 酸度测定　ISO 1393 | 酸度(以 HCl 计),%≤ | 0.0001 | 0.001 | 0.002 |
| 用溴甲酚绿,氢氧化钠滴定法 | 试样的水抽提液用酚酞氢氧化钠滴定法 | | | |
| 二硫化碳测定 | 二硫化碳,%≤ | 0.001 | 0.01 | 0.03 |
| 二硫化碳与 Cu(Ⅰ)离子及二乙胺反应 | 用醋酸铜、乙二胺、三乙醇胺与二硫 | | | |
| 生成在四氯化碳中带色的二乙基二硫 | 化碳作用显色后再比色 | | | |
| 代氨基甲酸铜,用光度法测颜色强度 | 游离氯及光气含量 | 检验合格 | | |
| 色度测定　ISO 2211 | 加碘化钾,*N*,*N*-二甲基间苯二胺盐 | | | |
| 铂-钴比色法 | 酸化物显色,再与标准液比色 | | | |
| | 杂质含量,%≤ | 0.02 | 0.10 | 0.14 |
| | 气相色谱法,色谱柱:磷酸三苯酯/白色硅藻土=20/100 | | | |
| | 氯仿($CHCl_3$),%≤ | 0.018 | 0.04 | 0.06 |
| | 气相色谱法,与上面同一根色谱柱 | | | |
| | 外观 | 无色透明的液体,无机械杂质 | | |

| 日本 JISK 1422—78 | 中国 GB 4119—83 | | |
|---|---|---|---|
| | 项　目 | 一级 | 二级 |
| 密度(20℃)1.590～1.610,g/cm³ | 密度 $\rho_{20}$,g/cm³ | 1.589～1.597 | 1.589～1.597 |
| 蒸发残渣,%≤0.002 | GB 4120.2(=ISO 758) | | |
| 105～110℃干燥至恒重 | 水含量,ppm≤ | 70 | 100 |
| 水含量,10℃不产生混浊现象 | GB 4120.4 卡尔-费休法 | | |
| pH 值,6.0～7.5 | 或 GB 4120.5 浊点法 | | |
| 用 pH 值测定(JIS 28802) | 酸度,ppm≤ | 6 | 10 |
| 游离氯,加碘化锌或碘化钾,加淀粉溶液 | GB 4120.3(=ISO 1393) | | |
| 振荡后不应显蓝色 | (滴定法)(水萃取法) | | |
| 纯度,%≤99.5 | 二硫化碳,ppm | ≤50(天然气法生产) | |
| 色相色谱法(热导) | | ≤100(二硫化碳法生产) | |
| 色谱柱:固定液为硅油 | 气相色谱法;色谱柱与测纯度柱子相同 | | |
| 油或 SF-96,载体为耐火砖 C-22 | 纯度,%≥ | 99.5 | 99.0 |
| 外观为无色透明的液体 | 氯仿(以 $CHCl_3$ 计),% | ≤0.1(天然气法生产) | |
| | | ≤0.4(二硫化碳法生产) | |
| | 气相色谱法 | | |
| | 色谱柱:固定液硅弹性体 E301 | | |
| | 载体:6201 担体 | | |
| | 色度(铂-钴号)≤ | 25 | 50 |
| | GB 4120.1 铂-钴比色法 | | |

可定量地测定三氯甲烷含量。也可以在密闭的试管中将三氯甲烷与浓氢氧化钾乙醇溶液加热到 100℃，对生成的氯化钾量进行定量，分析三氯甲烷。

四氯化碳的定性分析可依据四氯化碳与邻苯二酚、铜粉和氢氧化钠的醇溶液一起加热，溶液呈蓝色，加入盐酸后变成红色的反应。四氯化碳样品与碳酸钾醇溶液在密闭试管中加热，用卤化银法测定生成氯化钾量可对四氯化碳进行定量分析。

## 5.5. 安全、卫生、环保及贮运

甲烷氯化物都是有毒的化合物，其毒性大小顺序为四氯化碳>三氯甲烷>一氯甲烷>二氯甲烷。短时间吸入少量一氯甲烷会引起头痛、恶心、呕吐、疲劳、嗜睡和运动失调，较短时的接触，脱离接触后易于恢复。如果短时间内吸入大量的一氯甲烷或长时间连续吸入少量一氯甲烷的蒸气就能发生慢性或急性中毒，症状为晕眩、麻醉、食欲不振、嗜睡、运动失调，还会出现视觉失调，损伤中枢神经系统，有时对肝、肾、骨髓及心血管系统也有损伤[127]，严重时会出现痉挛、昏迷、心肌损伤甚至致死。接触液体一氯甲烷会引起冻伤。一氯甲烷有一定的香味，初期吸入反应轻微，往往不引起注意，甚至到了危险程度仍感觉不到，因此要加强监测，以防止慢性中毒。工作环境内一氯甲烷浓度在500ppm以下接触两周内仍是危险的。工作环境最高允许浓度不超过50ppm（80mg/m³)[128]。

二氯甲烷是甲烷氯化物中毒性最小的，其毒性仅为四氯化碳毒性的0.11%。老鼠的$LD_{50}$在1.6～3.0g/kg体重范围。对于体重为68kg的人体的致命剂量为30～470ml。二氯甲烷的蒸气有麻醉作用，气味的感觉界限为25～50ppm，当浓度在310～800ppm时可清晰地识别是二氯甲烷的气味，但不会引起人们的不快。当浓度在900～1200ppm时气味更加明显，接触20min后有麻醉影响会引起眩晕。较长时间暴露在2300ppm气氛中会引起头痛、昏睡、恶心、耳鸣、四肢麻木，当处于非常高的浓度中能完全失去知觉或死亡。当发生严重的中毒危险时应立即脱离接触并移至新鲜空气处，一些中毒症状就会得到缓解或消失，不会引起持久性的损害。

大多数国家对工作场所二氯甲烷允许限度规定8h/d工作制时为500ppm。M. Kuzelova等对在浓度低于369ppm气氛中平均工作年限在8年以上的48名工人调查，没有检验到肝有损伤，但神经失调的统计发生率较高，有21%的人有反常的脑电图记录[129]。ACGIH对于8h工作环境的TLV值规定二氯甲烷浓度为200ppm。

三氯甲烷的毒性较大，在与三氯甲烷接触过程中主要的危险是对人体的麻醉作用。大量吸入高浓度的蒸气能严重损伤呼吸系统、心脏、肝脏和肾脏，甚至引起死亡。三氯甲烷对皮肤及粘膜、消化道只有中等程度的刺激，它不会通过皮肤大量吸入体内。不同三氯甲烷浓度对人体的各种影响见表28[128,130]。

当营养不良或饮酒后与三氯甲烷蒸气接触可加剧毒害，损伤肝脏。三氯甲烷中毒后没有特殊的解毒药剂，但不能注射肾上腺素。推荐的工作环境三氯甲烷最大时间权重平均（TWA）浓度，对于每天10h工作时为50ppm，但NIOSH推荐的每天10h工作的最大值为10ppm[131]。

四氯化碳是最毒的甲烷氯化物，但其麻醉性要比三氯甲烷小，其危险是它的高毒性，是最危险与高毒性的溶剂之一。中毒的方式是吸入及口入，它能溶解皮肤和脂肪，因此经皮肤吸收也能引起中毒，急性中毒者2～4ml就能致死。接触四氯化碳蒸气最初的作用是刺激咽喉和粘膜而引起咳嗽、头痛、呕吐，除粘膜刺激外还会引起忧郁、震颤、痉挛，继续接触之后会呈现麻醉作用和昏睡，有时在兴奋后失去知觉，最后引起肝出血而致死。长期低浓度接触会发生慢性中毒，能引起视神经肿胀、黄胆及肝脏肿大等，饮酒会促进四氯化碳吸收，加重中毒症状[128]。不同浓度四氯化碳对人体的影响见表29。

表28 三氯甲烷对人体的影响

| 浓度 | | 影响 |
|---|---|---|
| ppm | mg/m³ | |
| 205～310 | 1～1.5 | 能嗅出的最低量 |
| 390 | 1.9 | 忍受30min无影响 |
| 1025 | 5 | 吸入后会感到疲劳和头痛数小时 |
| | | 吸入7min后内头盖骨有压迫感及恶心 |
| 1475 | 7.2 | 呼吸几分钟后会眩晕及流涎 |
| 4100 | 20 | 呼吸后会引起昏厥的感觉 |
| 4100～6200 | 20～30 | 吸入6h不会致命 |
| 6200～8200 | 30～40 | 可忍耐0.5～1.0h |
| 14340～16400 | 70～80 | 麻醉的极限浓度 |
| 15000 | 75 | 吸入0.5～1.0h即处于危险状态 |
| 25000 | 120 | 吸入5～11min即可致死 |
| 41000 | 200 | 吸入0.5～1.0h立即死亡或过后死亡 |

表29 四氯化碳不同浓度对人体的影响

| 浓度 | | 对人体的影响 |
|---|---|---|
| ppm | mg/L | |
| 3～5 | 0.02～0.03 | 能嗅出的浓度最低限 |
| 300 | 1.88 | 30min后呈现中毒症状 |
| 1600 | 10 | 长时间吸入时才有作用 |
| 10000～13000 | 60～80 | 0.5～1.0h尚能忍受 |
| 24000～32000 | 150～200 | 0.5～1.0h会处于危险状态 |
| 64000～80000 | 460～500 | 0.5～1.0h死亡或过后死亡 |

因此推荐四氯化碳在每天工作8h的工作环境的TVL值为10ppm。

四个甲烷氯化物中一氯甲烷常温常压下是气体，其余三个甲烷氯化物都是易挥发的液体，其蒸气均比空气重，因此一旦溅出易于在低洼处及地平面上广泛地笼罩，消散缓慢，吸入人身就会引起一定的伤害。尤其当有阳光及空气潮湿或有水存在时，甲烷氯化物会发生一定程度的分解，产生毒性更大的光气，吸入光气会引起肺水肿等。因此生产、贮存、运输甲烷氯化物的设备、场所及工具要保持良好的通风环境，要严防跑、冒、滴、漏。一旦

泄漏要立即小心谨慎处理，避免对人身造成伤害，特别是二氯甲烷和四氯化碳。

一氯甲烷与空气可形成爆炸混合物，其爆炸上限为17.2%，下限为8.1%。通常一氯甲烷被加压液化成液体贮存、运输。干燥的一氯甲烷除铝外对其他金属无腐蚀性，因此液体一氯甲烷可以采用碳钢制受压容器盛放和贮运。贮存一氯甲烷的容器要对液体受压膨胀留有余地。一般在40℃以下充装一氯甲烷，只允许充装受压容器充满水量的83%，在65℃时只允许充装78%。容积的试验压力要达1.6MPa。一氯甲烷液体由容器中放出可借自身压力，当压力不够时，可适当加热造压，但加热不得超过50℃，可以采用氮气或天然气，但不能使用压缩空气。输送管道及设备应静电接地，不允许液体静止时完全充满管道及设备，以免因受热膨胀而引起管道和设备爆裂。

美国采用由碳钢制的钢瓶，罐车和槽车来贮运一氯甲烷液体。钢瓶充装能力为43.56及63.5kg。较大的卧式钢瓶能力为544～590kg，罐车能力为18.1～35.4t，要防止阳光直晒贮罐及钢瓶，必要时喷淋水以冷却。

二氯甲烷、三氯甲烷和四氯化碳常温常压下均是液体，因此可用普通碳钢制的桶、罐、槽贮存，但要除去内壁铁锈。当无水时不会造成腐蚀，如果有水或潮气存在就会造成因甲烷氯化物分解而腐蚀。设备要密封，可用干燥的氮气或空气保护。

为了防止二氯甲烷长期贮存而分解，一般要加入一定浓度的抑制剂，例如酚类和胺类，加入量由0.0001～10%不等。不能用固体氢氧化钠作为三氯甲烷的干燥剂，否则会发生激烈反应放热引起危险。但可用无水氯化钙作干燥剂。四氯化碳和碱金属、碱土金属及铝粉混合能自燃，特别是当热的时候与铝粉接触就会引起爆炸，和锌粉一起加热会放出白烟，因此四氯化碳在贮存时要避开以上化学品，以确保安全。

甲烷氯化物生产的环境保护实际上涉及三方面的问题，一是甲烷氯化物生产过程的三废造成的环境污染问题，二是甲烷氯化物本身的毒性以及对环境的污染问题，三是甲烷氯化物衍生物，主要是氟氯烃对环境的污染问题。后两个问题已如上述。就甲烷氯化物生产过程来说，尤其对以甲烷为原料的氯化过程，以及以烃或含氯烃为原料的高温氯化及高压氯解过程，氯的利用率只有一半，另一半生成氯化氢，吸收变成盐酸，另有一部分尾气含有氯化氢、光气、烃、一氯甲烷等，需要排空。现已通过改进工艺减至最少，可经活性炭吸附以减少对大气的污染。另外还产生一部分含酸及微量氯化物的废水、废碱及高温氯化物，废水和废碱可经中和后生化处理，高温氯化物可通过焚烧的方法处理，因其必须在较高温度下才能分解完全，代价是较高的。相比之下，甲醇法生成的三废量就较少。若有高温氯解装置与之配合则可以消耗高沸点的副产品，有利于环境保护。

## 5.6. 用途及用途分配[1,3,13]

### 5.6.1. 一氯甲烷

一氯甲烷是有机合成工业的重要原料，主要用来生产有机硅化合物的原料甲基氯硅烷。甲基氯硅烷是生产一系列硅油、硅橡胶和硅树脂的中间体。硅油可用作消泡剂、脱模剂、无灰润滑剂及生产聚氨酯的特殊表面活性剂、化妆品及车用、家庭用漆等，此外还可用于纺织、运输、电子及制药工业。硅橡胶在建筑工业上用作涂料（主要用于需要高温或隔水的系统）防水树脂、模型树脂、层压树脂及电绝缘树脂等。在这方面的应用今后还会增长。

一氯甲烷的另一用途是生产纤维素酯，产品有四甲基纤维素（MC）、羟丙基甲基纤维素（HPMC）和羟丁基甲基纤维素（HBMC）。美国1987年这些酯的产量约有16.783kt，也消耗相同量的一氯甲烷。纤维酯广泛用于建筑行业，游水墙接缝涂灰组分，水泥灰泥、粉饰灰泥、砖瓦砂浆及薄灰浆；还用作乳胶漆的增稠剂、MC和HBMC同样可用作有机去漆剂；制药工业中用作增稠剂及粘结剂；食品工业中用作胶粘剂、乳化剂、稳定剂及增稠剂等。HPMC用在氯乙烯悬浮聚合过程，MC及其衍生物用于纺织及造纸工业、胶粘剂组分、化妆品、洗涤剂等。MC在今后的五年内美国用量的增长大约为2%。

甲烷氯化物的另一应用是生产季铵化合物。美国1987年有12.247kt的一氯甲烷用来生产加氢牛油二甲基铵的氯化物，后者主要用于制造纺织品软化剂。还用来制造有机改性粘土，这种粘土用作钻井泥浆，可以改善系统润滑性及粘度。

一氯甲烷还是制造各种除草剂的原料，例如甲基砷酸钠（monosodium methanearsonate，MSMA）、甲基砷酸二钠（disodium methanearsonate，DSMA）、二甲砷酸（cacodylic acid）、甲基砷酸胺（amine methanearsonate，AMA）及酸式甲基砷酸钙（caleium acid methanearsonate）等。还可生产土壤杀菌剂以及其他农业应用，这些应用都是成熟的，预计近几年一氯甲烷在这方面的应用和需要量不会有多大的变化。

在丁基橡胶生产中一氯甲烷用作溶剂。丁基橡胶具有良好的性能，主要用于制作汽车内胎等特殊用途。因此一氯甲烷在这方面的应用也会随丁基橡胶的增长而增长。由于四甲基铅作为汽油抗震剂的应用逐步被无铅汽油所代替，因此一氯甲烷作为制造四甲基铅的应用将逐渐减少。此外，一氯甲烷少量用作甲基化剂，在制药工业用来生产2，2，3-三甲基丁烷等。一氯甲烷还可用作制冷剂、推进剂、提取剂等。美国、西欧、日本一氯甲烷的用途分配见表30、表31和表32。

1984～1987年一氯甲烷平均年增长率为2.2%。西欧一氯甲烷主要消耗是联邦德国，1987年其消耗量为西

表 30 美国一氯甲烷用途及分配，kt/a

| 年代 | 甲基氯硅烷 | 甲基纤维素 | 季铵化合物 | 农业化学品 | 丁基橡胶 | 四甲基铅 | 其他 | 总计 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1981 | 150.142 | ① | ① | ① | 5.897 | 23.134 | 24.041 | 203.214 |
| 1984 | 188.244 | 15.876 | 11.340 | 11.340 | 3.175 | 15.876 | 3.175 | 249.026 |
| 1987 | 183.708 | 16.783 | 12.247 | 11.794 | 3.175 | 0 | 3.629 | 231.336 |
| 1992 | 201.852 | 18.144 | 13.608 | 13.154 | 3.629 | 0 | 3.629 | 254.016 |

① 包括在"其他"一栏中。

表 31 西欧一氯甲烷用途及分配，kt/a

| 年代 | 甲基氯硅烷 | 甲基纤维素 | 四甲基铅 | 丁基橡胶 | 季铵化合物 | 农业化学品 | 其他 | 总计 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1984 | 123 | 41 | 26 | 7 | 4 | 3 | 33 | 237 |
| 1987 | 147 | 42 | 23 | 7 | 4 | 3 | 27 | 253 |

欧总消耗量的49%，其次是法国占26%，英国占20%。预计西欧一氯甲烷在1987～1992年期间消耗量仍以年均2%的速度增长。

表 32 日本一氯甲烷的用途及分配，kt/a

| 年代 | 甲基氯硅烷 | 甲基纤维素 | 其 他 | 总 计 |
|---|---|---|---|---|
| 1984 | 58 | 3 | 10 | 71 |
| 1987 | 65 | 7 | 9 | 81 |

日本1984～1987年期间一氯甲烷消耗年增长率为4.5%；主要是因为有机硅生产的迅速增长。预计这种势头在1987～1992年期间仍会以平均每年6%的速度上升。

### 5.6.2. 二氯甲烷

二氯甲烷的主要用途是作溶剂，为了防止在有空气、光、水、加热条件下的分解，一般加环己烷、烷基胺、环氧丙烷等作稳定剂。二氯甲烷作为除漆剂的有效组分，具有蒸发快、溶解能力强、不可燃的优点，一般在除漆剂配方中占60～70%。二氯甲烷对许多脂肪、油、聚合物、蜡、焦油等有很好的溶解作用，因此可用作金属的清洗剂。此外二氯甲烷在制药工业中可用作反应介质，萃取溶剂，电影胶片生产过程的溶剂，聚氨酯等泡沫塑料生产的发泡剂等。由于二氯甲烷的毒性，作为这些应用近年来受到一定限制而有逐年减少的趋势。美国、西欧、日本二氯甲烷逐年用途分配见表33～35。

### 5.6.3. 三氯甲烷（氯仿）

美国大约近95%的氯仿用来生产氟氯烃，即HCFC-22，每生产1tHCFC-22消耗氯仿约1.505t。美国生产

表 33 美国二氯甲烷用途分配，kt/a

| 年代 | 去漆剂 | 雾化剂 | 化工过程 | 金属清洗剂 | 制药工业 | 电子工业 | 发泡剂 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1981 | 72.12 | 47.17 | 27.22 | 27.22 | 14.52 | ① | 14.52 |
| 1984 | 68.04 | 49.9 | 20.41 | 20.41 | 15.88 | 16.33 | 13.61 |
| 1987 | 63.50 | 29.48 | 22.68 | 20.41 | 17.24 | 13.61 | 13.61 |
| 1992 | 52.16 | 15.88 | 27.22 | 15.88 | 18.14 | 6.81 | 13.61 |

| 年代 | 薄膜加工 | 工业清洗剂 | 油漆和涂料 | 食品加工 | 农药 | 合成纤维 | 其他 | 总计 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1981 | 14.52 | ① | ① | ① | ① | ① | 2.359 | 240.86 |
| 1984 | 11.34 | 9.07 | 8.17 | 4.54 | 3.63 | 2.77 | 3.63 | 247.21 |
| 1987 | 11.34 | 9.07 | 9.07 | 4.54 | 4.54 | 2.77 | 3.18 | 224.53 |
| 1992 | 11.34 | 8.17 | 11.34 | 2.77 | 4.54 | 2.77 | 3.18 | 192.78 |

① 已包括在"其他"项中。

表 34 西欧二氯甲烷用途分配，kt/a

| 年代 | 金属脱脂剂去漆剂及溶剂 | 雾化剂 | 发泡剂 | 其他 | 总计 |
|---|---|---|---|---|---|
| 1984 | 119 | 59 | 2 | 49 | 229 |
| 1987 | 128 | 54 | 2 | 44 | 228 |

表 35 日本二氯甲烷用途分配，kt/a

| 年代 | 一般溶剂 | 去漆剂 | 发泡剂 | 制药 | 金属脱脂剂 | 其他① | 总计 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1984 | 11 | 7 | 7 | 4 | 3 | 11 | 43 |
| 1987 | 12 | 3 | 8 | 4 | 8 | 19 | 54 |

① 包括雾化剂。

HCFC-22的厂家主要有Du Pont，Allied Corp，Pennwalt，Racon（Essex chemical的子公司）及Kaiser Industrial Chemicals，1987年产量达到128.8kt/a，HCFC-22主要用作制冷剂及含氟聚合物的生产，例如聚四氟乙烯（PTFE）、四氟乙烯和六氟丙烯（PFP）的共聚物。这些共聚物都有优良的介电性，耐高、低温，低的燃烧能力，低的吸湿性及耐气候性能，因此在电子工业、化学工业中有着广泛的应用。

氯仿的其他用途还有制药工业萃取剂、实验室制剂、烟草工业籽苗的防霉剂、土壤熏蒸剂，但于1985年在美国已被停止使用。从前，氯仿曾用作麻醉剂，止咳糖浆、牙膏及其他产品的配方，但由于其有害健康而禁止使用。美国食品及药品管理局（FDA）允许氯仿间接作为食品添加剂，即作为制品的配方它可以与食物接触。

氯仿在1984～1987年间产量以每年3%的速度增长。根据世界卫生组织蒙特利尔会议，HCFC-22直到2040年才是被控制使用的化合物，因此它可以取代CFC-11及CFC-12的一些使用。它可以代替CFC-12作为制冷剂，但其费用要比CFC-12高60%，需要改变原设

备的操作压力。HCFC-22也可代替CFC-11作为发泡剂。美国FDA也允许HCFC-22用作其他的食品包装用途。因此预计今后在美国HCFC-22将会以每年7～8%的速度增长，而氯仿也会以同样的速度上升。美国及其他国家氯仿用途分配见表36、表37和表38。

表36　美国氯仿用途分配，kt/a

| 年　代 | HCFC-22 | 其　他 | 合　计 |
|---|---|---|---|
| 1981 | 164.66 | 6.80 | 171.46 |
| 1984 | 174.64 | 6.80 | 181.44 |
| 1987 | 193.69 | 4.54 | 198.23 |
| 1992 | 274.43 | 4.54 | 278.97 |

表37　西欧氯仿用途分配，kt/a

| 年　代 | HCFC-22 | 其　他 | 合　计 |
|---|---|---|---|
| 1984 | 82 | 17 | 99 |
| 1987 | 91 | 19 | 110 |

表38　日本氯仿用途及分配，kt/a

| 年　代 | HCFC-22 | 其　他 | 合　计 |
|---|---|---|---|
| 1984 | 53 | 3 | 56 |
| 1987 | 69 | 4 | 73 |

西欧主要消费国消耗氯仿比例依次为法国25%、联邦德国21%，比、荷、卢20%，英国16%。西欧氯仿除主要用作生产HCFC-22的原料外，其他主要用在制药等方面。今后预计增长率为每年4～5%，主要用来生产HCFC-22，取代CFC-11，12。

日本1980～1985年间氯仿产量年增长率为14%，1986～1987年略有下降，1984～1987年增长率为9.2%。预计日本1987～1992年氯仿的产量，会因为HCFC-22的增长而达到年增长率10%。

### 5.6.4.　四氯化碳

四氯化碳主要用来生产CFC-11及CFC-12，每产1tCFC-11需1.14t四氯化碳，每生产1tCFC-12需四氯化碳1.29t。85%的CFC-11是用作发泡剂，生产软、硬聚氨酯泡沫塑料，其次是聚苯乙烯及聚乙烯泡沫塑料。CFC-12也主要用作发泡剂及制冷剂。

四氯化碳还用来生产杀菌剂——百菌净（chlorothalonil）、DCPA（二甲基四氯对苯二甲酸盐），毒莠定（picloram）、苄氯菊酯（permethrin）及cypermethrin。它还可以作为蜡、油、脂肪及树脂的溶剂，生产氯磺化聚乙烯橡胶过程的溶剂，还可以生产染料、药品及润滑油，加工铀盐及金属合金。它还可以用作生产氯化石蜡及四氯吡啶的溶剂，还有的工厂采用四氯化碳作为回收尾气中氯的洗涤剂。以前四氯化碳还用作金属清洗剂、干洗剂、薰蒸剂、灭火剂等，由于其毒性大，这些方面的应用正在减少或停止。预计1992年四氯化碳消耗与1987年比较将下降15%，到2000年四氯化碳消耗将大幅度下降。美国四氯化碳用途及分配见表39。

表39　美国四氯化碳用途及分配，kt/a

| 年　代 | CFC-12 | CFC-11 | 谷物薰蒸剂 | 其　他 | 总　计 |
|---|---|---|---|---|---|
| 1981 | 179.63 | 83.92 | （包括在其他） | 24.95 | 288.49 |
| 1984 | 199.13 | 95.71 | 9.07 | 18.14 | 322.06 |
| 1987 | 215.46 | 115.21 | 0 | 9.26 | 340.20 |
| 1992 | 176.90 | 100.28 | 0 | 9.07 | 290.30 |

1987年西欧四氯化碳消耗依次为联邦德国34%，意大利20%，法国14%，英国13%。1987年到1992年西欧四氯化碳年产量每年递减5～6%，西欧四氯化碳用途分配见表40。

表40　西欧四氯化碳用途分配，kt/a

| 年　代 | CFC-12 | CFC-11 | 其　他 | 总　计 |
|---|---|---|---|---|
| 1984 | 131 | 135 | 89 | 355 |
| 1987 | 226 | 158 | 25 | 409 |

日本四氯化碳1982～1985年年增长率为5～6%，1986年和1987年分别年增长率仅为2%及1%。90%的四氯化碳生产CFC-11，CFC-12，预计到1990年每年要下降5%。日本四氯化碳消耗见表41。

表41　日本四氯化碳用途及分配，kt/a

| 年　代 | CFC-11,CFC-12 | 其　他 | 总　计 |
|---|---|---|---|
| 1984 | 67 | 11 | 78 |
| 1987 | 81 | 8 | 89 |

## 6.　乙烷氯化物

### 6.1.　概　述

乙烷分子中六个氢原子一个、几个或全部被氯原子取代生成含氯原子个数及位置不同的乙烷氯化物，它们分别为：

氯乙烷　(ethyl chloride，chloroethane)　[75-00-3]，$CH_2Cl—CH_3$。

1,1-二氯乙烷 (1,1-dichloroethane, ethylidene chloride) [75-34-3], $CHCl_2—CH_3$。

1,2-二氯乙烷 (1,2-dichloroethane, ethylene chloride, ethylene dichloride, *sym*-dichloroethane) [107-06-2], $CH_2Cl—CH_2Cl$。

1,1,1-三氯乙烷 (1,1,1-trichloroethane, methyl chloroform) [71 55 6], $CCl_3—CH_3$。

1,1,2-三氯乙烷 (1,1,2-trichloroethane vinyl trichloride) [79-00-5], $CHCl_2—CH_2Cl$。

1,1,1,2-四氯乙烷 (1,1,1,2-tetrachloroethane) [630-20-6] $CCl_3—CH_2Cl$。

1,1,2,2-四氯乙烷 (1,1,2,2-tetrachloroethane, acetylene tetrachloride) [79-34-5], $CHCl_2—CHCl_2$。

五氯乙烷 (pentachloroethane) [76-01-7], $CCl_3—CHCl_2$。

六氯乙烷 (hexachloroethane, perchloroethane) [67-72-1], $CCl_3—CCl_3$。

以上九个乙烷氯化物中最重要的是1,2-二氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷、氯乙烷。主要用作溶剂、清洗剂、有机合成的原料及中间体。1,2-二氯乙烷则是生产氯乙烯的原料，因此生产规模较大。早在15世纪Valentine通过乙醇直接和盐酸作用首先制得了氯乙烷，1648年Glanber在蒸馏酒精时加入氯化锌，结果也得到了氯乙烷。1856年Reynoso在密封容器中将乙醇和盐酸的混合物加热到100℃时同时得到了氯乙烷和二氯乙烷[132,133]。氯乙烷工业生产始于1922年，美国用其生产四乙基铅，从而开始大规模生产氯乙烷。二次世界大战以前美国氯乙烷年产量已达23000t，主要用以生产四乙基铅，四乙基铅是汽油抗震添加剂，汽车工业发展，汽油需要量的增加，是刺激其增加生产的主要原因。二次世界大战期间，氯乙烷产量增加了5倍，1964年美国氯乙烷产量已达到300kt/a，成为仅次于1,2-二氯乙烷的大品种。之后，由于环境保护要求减少汽油铅对大气的污染，以及石油炼制工业的发展，高质量无铅汽油的增产，对四乙基铅的需要量大大下降，使氯乙烷过剩，产量大大下降。1,2-二氯乙烷是由乙烯生产氯乙烯的中间产品，二氯乙烷脱氯化氢生成氯乙烯。因此其生产规模和产量都是比较大的，相比之下作为商品出售量则较小。世界氯乙烯的生产能力有20多Mt/a，因此二氯乙烷的能力则在30Mt左右，除生产氯乙烯外，1,2-二氯乙烷还是一种优良的溶剂，合成亚乙基胺类等有机化工产品的原料。

1,1,1-三氯乙烷是低毒并具有优良物理性质的溶剂，自1965年以后世界上呈迅速发展之势，其增长率居含氯溶剂之首[134,135]。1987年美国、西欧和日本的总生产能力为900多kt/a。但由于在扩大现有应用，寻求其他大宗应用方面均未取得明显的进展，因此生产能力出现过剩。进入90年代1,1,1-三氯乙烷被认定是破坏臭氧层的氯化物，1990年6月联合国环境署规定了对其使用、生产的控制时限。1992年11月召开的第四次蒙特利尔议定书缔约国会议决定继续削减其生产，会议规定1993年削减幅度为20%，1994年削减50%，1995年虽未作规定，但根据议定书削减的进度，1995年将全部停产[136]。

其他几个乙烷氯化物就其产量、用途和规模都比较小，有的仅是副产品或工业上没有专门生产装置。生产乙烷氯化物的原料主要为乙烯、乙醇、乙烷。

## 6.2. 物理化学性质

乙烷氯化物除氯乙烷在常温常压下为气体外，随着分子中氯原子的增多，相对密度、沸点，熔点增加，直至六氯乙烷在常温常压下成为白色结晶的固体，其化学反应性能、稳定性也随之呈规律性变化。乙烷氯化物的主要物理性质见表42～44。

氯乙烷是无色有一定醚味的气体，易液化，可以燃烧，发出绿色火焰，可溶于多种有机溶剂。含2个氯至5个氯的乙烷氯化物均是无色、透明、易挥发的液体，随着氯原子数的增多，气味加重，由醚味直至带刺激性味，六氯乙烷则有樟脑味。它们本身是优良溶剂，可以溶解脂肪、油脂等多种有机物，又能与多种有机物互溶；微溶于水，大多可与水形成非均相共沸组成，与一些有机化合物，例如醇等形成二元共沸组成。六氯乙烷是白色结晶，加热升华。

九种乙烷氯化物具有氯代烃的通性，最重要的化学性质是氯化、脱氯化氢、水解、氧化等性质。这些性质随分子中氯原子的增多及位置不同而有不同的反应活性。

### 6.2.1. 深度氯化及卤化反应

除六氯乙烷外其他八个乙烷氯化物均能在光、热等存在下进行氯化反应，生成含氯较多的乙烷氯化物，直到形成六氯化碳。例如，氯乙烷在光存在下氯化可生成1,1-及1,2-二氯乙烷，后者生成量较少[137,138]；若在五氯化锑存在下，于100℃进行氯化，则几乎只生成1,2-二氯乙烷。二氯乙烷进一步热氯化可得到1,1,1-及1,1,2-三氯乙烷，1,2-二氯乙烷为原料则以1,1,2-三氯乙烷为主要产品。1,1-二氯乙烷为原料则以1,1,1-三氯乙烷为主。

乙烷氯化物分子中氯原子以及氢原子还可被其他卤素取代。氯乙烷进行光溴化反应可生成一系列氯溴乙烷，例如$CH_3CHBrCl$，$CH_3CBr_2Cl$，$CHBr_2CBr_2Cl$[139]；在130℃与碘化氢接触可以生成碘乙烷；在60℃以下，和被氮稀释的氟一起通过铜网可得到四氟化碳、一氯三氟甲烷、二氯二氟乙烯，以及各种氟氯乙烷[140]。

表 42　乙烷氯化物的物理性质

| 物理性质 | 氯乙烷 | 1,1-二氯乙烷 | 1,2-二氯乙烷 |
|---|---|---|---|
| 沸点(101kPa),℃ | 12.4 | 57.3 | 83.7 |
| 熔点,℃ | −138.3 | −96.7 | −35.3 |
| 密度(气体,在 101kPa)(空气=1),g/cm³ | 2.23 | | |
| 密度,(液体,20℃) g/ml | 0.8970 | 1.1747 | 1.2529 |
| (0℃) | 0.924 | | |
| ( 20℃) | 1.1313 | | |
| 折射率 $n_D$ | 1.001(气体,25℃) | 1.4166 (20℃) | 1.4451 (20℃) |
| 粘度,mPa·s(=cP) | | | |
| 液体 5℃ | 0.292 | | |
| 20℃ | 0.260 | 0.377 | 0.84 |
| 气体 12.4℃ | $0.093\times10^{-3}$ | | |
| 35℃ | $0.0165\times10^{-3}$ | | |
| 比热容,J/(kg·K) | | | |
| 液体 | 1612+2.72$t$ | 1087 | 1288 |
| (−48.4~45℃) | $+1.46\times10^{-2}t^2$ | (20℃) | (20℃) |
| | | 824 | 1066 |
| 气体(101.3kPa) | 15.76(40℃) | (20℃) | (20℃) |
| 临界温度,℃ | 186.6 | 261.5 | 290 |
| 临界压力,MPa | 5.27 | 5.06 | 5.36 |
| 临界密度,g/ml | | | 0.44 |
| 热导率,W/(m·K) | | | |
| 液体 | 0.1467 | | 0.143 (20℃) |
| 气体(沸点) | 0.0095 | | |
| 体胀系数,ml/(g·ε) | 0.00156 (0~15℃平均) | | 0.00116 (0~30℃) |
| 介电常数 | | | |
| 液体 | 6.29 (170℃) | 10.9 (20℃) | 10.45 (20℃) |
| 气体 | 1.01285 (23.5℃) | | 1.0048 (120℃) |
| 偶极矩,C·m | $6.672\times10^{-30}$ | | $5.24\times10^{-30}$ |
| 燃烧热,kJ/mol | 1327 | 1244.4 | 1244.4 |
| 生成热,kJ/mol | | | |
| 液体 | −132.4 | −160.0 | −157.3 |
| 气体 | 107.7 | | 122.6 |
| 气化潜热,J/g | 383.4 (沸点) | 280.3 (20℃) | 323.42 (20℃) |
| 熔化潜热,J/g | 69.09 | | 88.36 |
| 闪点,℃ | | | |
| 开杯 | −43 | | 21 |
| 闭杯 | −50 | −12 | 17 |
| 点火温度,℃ | 519 | 458 | 413 |
| 空气中爆炸极限,%(体积) | 3.16~15 | 5.4~11.4 (25℃) | 6.2~15.6 |
| 氧中爆炸极限,%(体积) | 4.0~67.2 | | |

续表

| 物理性质 | 氯乙烷 | 1,1-二氯乙烷 | 1,2二氯乙烷 |
|---|---|---|---|
| 饱和蒸气压力,kPa | | | |
| −30℃ | 15.2 | | |
| −10℃ | 40.5 | | |
| 0℃ | 61.86 | 9.34 | 3.33 |
| 10℃ | 92.3 | 15.37 | 5.3 |
| 20℃ | 134.8 | 24.28 | 8.5 |
| 30℃ | | 36.96 | 13.3 |
| 60℃ | 456.0 | | |
| 100℃ | 1165 | | |
| 溶解度,g | | | |
| 乙烷氯化物在 100g 水中 | 0.447 (0℃) | 0.55 (20℃) | 0.896 (20℃) |
| 水在 100g 乙烷氯化物中 | 0.07(0℃) | 0.097 (20℃) | 0.160 (20℃) |
| 共沸组成物沸点,℃ | | | |
| 与水[含水量,%(重量)] | | 53.3 (1.9%) (97kPa) | 72 (19.5%) |
| 乙醇[含乙醇量,%(重量)] | | 54.6 (11.5%) | 66.7 (5%,水,17% $C_2H_5OH$) |

表 43　乙烷氯化物的物理性质

| 物理性质 | 1,1,1-三氯乙烷 | 1,1,2-三氯乙烷 | 1,1,2,2-四氯乙烷 |
|---|---|---|---|
| 沸点,℃ | 74.0 | 113.7 | 146.3 |
| 熔点,℃ | −33.0 | −37.0 | −42.5 |
| 密度(20℃),g/ml | 1.3249 | 1.4432 | 1.593 |
| 折射率 $n_D^{20}$ | 1.4377 | 1.4711 | 1.4942 |
| 粘度(20℃),mPa·s | 0.858 | 1.20 | 1.77 |
| 表面张力,mN/m | 25.54 (25℃) | 32.52 (20℃) | 34.72 (20℃) |
| 比热容(20℃) J/(g·K) | | | |
| 液体 | 1.004 | 1.113 | 1.13 |
| 气体 | 0.782 | | 0.920 (146.3℃) |
| 气化潜热,J/g | 248.11 (20℃) | 284.5 (bp) | 230.5 (20℃) |
| 燃烧热,kJ/g | 6.69 | 1.098(MJ/mol)(气) | 5.786 (气) |
| 临界温度,℃ | 311.5 | | 388 |
| 临界压力,MPa | 4.48 | | 3.99 |
| 闪点(闭杯),℃ | 没有 | | |
| 自燃点,℃ | 537 | 460 | |

续表

| 物 理 性 质 | 1,1,1-三氯乙烷 | 1,1,2-三氯乙烷 | 1,1,2,2-四氯乙烷 |
|---|---|---|---|
| 介电常数(20℃) | | | |
| 液体 | 7.5 | | 8.00 |
| 偶极矩,C·m | | | 6.17×$10^{-30}$ |
| 体胀系数,ml/(g·t) | | | 0.00103 |
| 空气中爆炸极限(25℃) | | | |
| %(体积) | 8.0～10.5 | | |
| 蒸气压力,kPa | | | |
| 0℃ | | | 0.176 |
| 20℃ | 13.3 | 2.51 | 0.647 |
| 40℃ | 31.7 | | |
| 100℃ | | | 25.2 |
| 溶解度(20℃),g | | | |
| 乙烷氯化物在 100g 水中 | 0.095 | 0.45 | 0.32 |
| 水在 100g 乙烷氯化物中 | 0.034 | 0.12 (25℃) | 0.11 |
| 二元共沸组成与沸点 | | | |
| 与水,℃ | 65.0 | | 93.2 |
| %(体积) | (4.3%) | | (31%) |
| 与甲醇,℃ | 55.5 | 64.5 | |
| %(体积) | (23.0%) | (97%) | |
| 与乙醇,℃, | 64.4 | 77.8 | |
| %(体积) | (17.4%) | (70%) | |
| 与异丙醇,℃ | 68.2 | | |
| %(体积) | (17.0%) | | |
| 与叔丁醇,℃ | 70.2 | | |
| %(体积) | (17.2%) | | |
| 与四氯乙烯,℃ | | 112 | |
| %(体积) | | (57%) | |

1，1，1-三氯乙烷在 144℃与无水氟化氢进行反应，生成 1，1-二氯氟乙烷和一氯二氟乙烷。

### 6.2.2. 脱氯化氢反应

乙烷氯化物在加热下可以脱氯化氢而得到不饱和化合物。该反应可在沸石存在下于 500～600℃，或在氯化镍、铁、钴的存在下，于 300℃分解反应完全。一些无机盐如氯化锂、金属如铂、铱及氧化物（如氧化铝、二氧化硅）均可作为催化剂[141～143]。除氯乙烷在 400℃以上脱氯化氢生成乙烯无工业实用意义外，其他八个乙烷氯化物脱氯化氢可得到氯乙烯及多氯乙烯，这是工业上制造各种乙烯氯化物的方法。例如 1，2-二氯乙烷在 500℃左右温度下进行热裂解是制造氯乙烯的工业方法。1，1，2-三氯乙烷热裂解脱氯化氢可得到 1，1-二氯乙烯，但一般工业上是在氢氧化钠或石灰乳存在下脱氯化氢，1，1，2，2-四氯乙烷热裂解可以得到三氯乙烯、四氯乙烯和氯化氢，五氯乙烷及六氯乙烷也有类似反应。工业上常常利用这种性质，进行产品间的相互转化，使工业装置生产品种灵活，变废的副产品为主产品，消除污染，增加经济性。

**表 44　乙烷氯化物的物理性质**

| 物 理 性 质 | 1,1,1,2-四氯乙烷 | 五氯乙烷 | 六氯乙烷 |
|---|---|---|---|
| 沸点,℃ | 130.5 | 161.95 | 186.0 |
| 熔点,℃ | −68.7 | −29 | 185.0 |
| 密度(20℃),g/ml | 1.5465 | 1.678 | 2.094 |
| 折射率 $n_D^{20}$ | 1.4822 | 1.5035 | |
| 比热容(液体),J/(g·K) | | 0.900 (20℃) | 0.728 (25℃) |
| 粘度(20℃),mPa·s | 1.501 | 2.45 | |
| 表面张力(20℃),mN/m | 32.13 | 33.77 | |
| 气化潜热,J/g | 243.5 (20℃) | 182.4 (bp) | 194.1 (bp) |
| 燃烧热,kJ/g | | 4.25 | 3.073 |
| 热导率(液体 20℃),W/(m·K) | | 0.130 | |
| 蒸气压 20℃,kPa | | 0.444 | 0.028 |
| 100℃ | | | 5.07 |
| 150℃ | | | 34.8 |
| 溶解性(20℃),g | | | |
| 水在 100g 乙烷氯化物中 | 0.056 | 0.03 | |
| 乙烷氯化物在 100g 水中 | | 0.05 | 0.005 (22.3℃) |
| 二元共沸物组成与沸点,℃ | | | |
| 与水,℃ | | 95.1 | |
| 含水量,%(体积) | | (43.4%) (97kPa) | |
| 与苯酚,℃ | | | 173.7 |
| 含苯酚,%(体积) | | | (30%) |

### 6.2.3. 水解反应

乙烷氯化物在有水存在时不稳定，特别是有碱存在下易进行不同程度的水解反应，生成含羟基等化合物，例如氯乙烷水解可生成乙醇。

1，2-二氯乙烷与过量水一起被加热到 60℃，在氮气保护下可得到氯化氢，水解首先生成氯乙醇，并进一步水解成乙二醇。在 160～175℃、1.5MPa 及酸催化剂存在下也可得到乙二醇。如果在碱溶液存在下，于 140～250℃，及升高压力到 4.0MPa 下同样也可得到乙二醇[144]。

1，1，1-三氯乙烷在一般条件下水解速度是很慢的，在加压及 75～160℃温度与酸催化剂存在下水解生成乙酰基氯、醋酸或醋酐。将三氯乙烷溶于水相要比水溶于三

氯乙烷相水解速度快100～1000倍[145]。三氯乙烷与三氯化铁在氯化镓的含水盐的存在下回流可得到氯化氢、醋酸、1，1-二氯乙烯和无水盐[146]。其他乙烷氯化物水解反应进行的很慢，甚至不易。六氯乙烷甚至在中等温度下于碱及酸的水溶液中也不进行水解反应。200℃以上与固体碱或100℃与醇的碱金属化物反应，分解生成乙二酸。

### 6.2.4. 氧化反应

氯乙烷常温下氧化速度很慢，燃烧时发出绿色火焰并生成氯化氢、二氧化碳和水。在光的照射下氯乙烷可被氧化成亚乙基和乙烯基化物。1，2-二氯乙烷在室温、常压下或在回流温度下被氧化生成氯化氢，结果导致1，2-二氯乙烷变色。在回流温度下连续加热48h，分析仅含0.006%的氯化氢[147]。

1，1，1-三氯乙烷难以氧化，48h加速氧化试验未发现氯化氢生成。但是1，1，2-三氯乙烷要比1，1，1-三氯乙烷易于氧化。在回流温度下经48h促进氧化试验，发现生成0.84%的氯化氢[147]。在离子射线存在下1，1，1，2-四氯乙烷可用空气氧化生成二氯乙酰氯($Cl_2CHCOCl$)，同样条件下1，1，2，2-四氯乙烷也可被氧化成三氯乙酰氯[148]。

一般为了防止乙烷氯化物氧化反应的发生，向其中加入微量的有机胺等化合物。这样可防止在运输、贮存中因变质而带来的腐蚀性及变质等问题。

### 6.2.5. 其他反应

氯乙烷与氨的乙醇溶液进行胺化反应，生成乙胺、二乙胺、三乙胺和季铵盐[149,150]。在Friedel-Crafts催化剂存在下苯与氯乙烷气体在25℃反应得到乙苯。二个二乙苯异构体以及其他更复杂的化合物[151]。氯乙烷可以直接与三氧化硫反应得到乙基氯磺酸及2-氯乙基磺酸($C_2H_5OSO_2Cl$、$CH_2ClCH_2SO_2OH$)[152]。

1，1-二氯乙烷与胺反应可得到少量氯离子与二氯丁胺$CH_3CHCl\ CHClCH_2NH_2$。1，2-二氯乙烷与50%氨的水溶液在100℃起氨化反应可得到各种亚乙基二胺，这是工业上制造亚乙基胺的方法[153,154]。在Friedel-Crafts催化剂存在下1，2-二氯乙烷与甲苯反应生成二甲苯基乙烷，由于后者进行歧化反应又进一步生成多缩合产品[155]。

在$FeCl_2$及$P(O)(NMe_2)_3$存在下，130℃，1，1，1-三氯乙烷可与烯烃反应生成含氯的加成化合物，例如与$CH_2{=}CRR'$结构的烯烃加成可得到$CH_3CCl_2CH_2CRR'Cl$[156]。

## 6.3. 生产方法

氯乙烷及多氯乙烷工业生产方法很多，但基本上是以含两个碳原子的烃和醇为原料，通过氯化、氢氯化和氧氯化反应制造。采用原料不同得到的乙烷氯化物不同。一般，首先是得到含一个或两个氯的乙烷氯化物，然后再通过脱氯化氢、再氯化等步骤得到所希望的乙烷氯化物。其所用原料有乙烷、乙烯、乙炔、乙醇，主要是乙烯。

### 6.3.1. 通过氢氯化反应制造乙烷氯化物

氢氯化反应主要是针对乙醇与不饱和的烃。反应的结果可得到两个碳原子上含不同氯原子的乙烷氯化物。

乙醇与氯化氢反应制造氯乙烷是早年工业生产氯乙烷的方法，就如甲醇氢氯化反应制造氯甲烷一样。以70%氯化锌水溶液为催化剂，于110～114℃乙醇与氯化氢反应生成氯乙烷[157]。

$$C_2H_5OH+HCl\longrightarrow C_2H_5Cl+H_2O$$

也可以金属氯化物为催化剂，在苯、环己烷、二氯乙烯或四氯化碳等易挥发溶剂中乙醇与10%的盐酸反应，反应后将混合物进行蒸馏得到三元共沸物，冷凝后共沸物分为两层，水层中含有未反应的乙醇，油层为氯乙烷和溶剂，通过再蒸馏得到产品氯乙烷[158]。

不饱和烃与氯化氢加成是制造乙烷氯化物常用的方法。其中乙烯与氯化氢加成可得到氯乙烷。该反应是放热反应，反应放热为56.1kJ/mol，反应可在气相与液相中进行。气相法一般在0.1～0.3MPa及130～250℃并有催化剂存在下进行。该反应在200～250℃温度下的平衡转化率仍然不高，但是较高的反应温度在促进主反应的同时也会加剧聚合等副反应的进行，直至使催化剂失活。当采用浓度较低的稀乙烯为原料时，显然该法有利。英国壳牌开发公司，联合乙基公司(Associated Ethyl Co.)等均采用该法制造氯乙烷，壳牌法的工艺流程见图15，16[159,160]。

不饱和烃与氯化氢在液相进行反应选择性好，移出反应热比较容易，反应易于控制，因此广泛工业应用。通常这一过程是以金属氯化物为催化剂，溶于水或有机溶剂中，往往所用的溶剂即产物本身，在比较低的反应温度及压力下不饱合烃与氯化氢气体通过含催化剂溶液鼓泡进行反应。反应产物经冷却、冷凝、分离、未转化的原料循环等过程。在美国氯乙烷主要是采用乙烯液相氢氯化工艺生产。乙烯与氯化氢在0.1～0.3MPa压力与室温下通入含有2%三氯化铝的氯乙烷溶液，反应生成的氯乙烷溢出，经闪蒸、水洗、碱洗、干燥、蒸馏得到纯度>99%的产品。该技术需采用高浓度的乙烯和90～95%纯度的干燥氯化氢为原料[161～164]。该过程也可采用1，1，2-三氯乙烷等其他氯代烃为溶剂[165]，但需有溶剂分离及循环过程。液相法生产氯乙烷的工艺流程见图15。如果采用过氧化物为催化剂，则需要较高的反应压力[166]。

1，1-二氯乙烷的工业生产方法是以氯乙烯为原料，在20～50℃，以铝、锌、铁的氯化物为催化剂，以1，1-

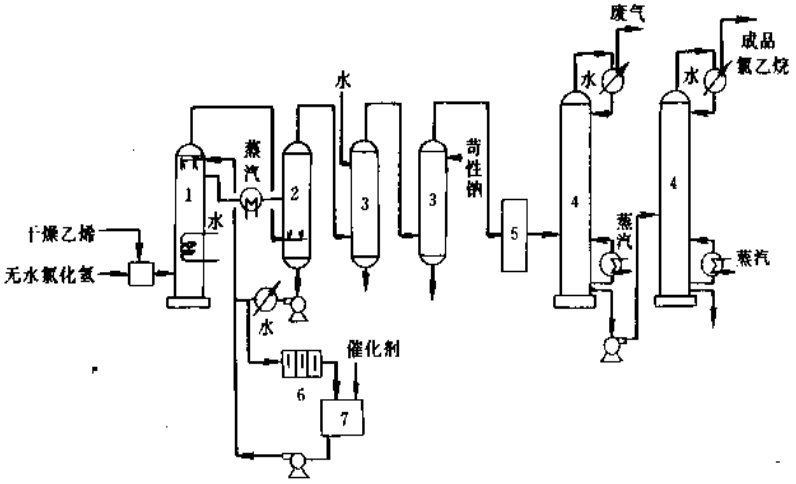



图 15　由乙烯生产氯乙烷流程图

1—反应器；2—闪蒸塔；3—洗涤塔；4—精馏塔；5—分离器；6—过滤器；7—贮槽

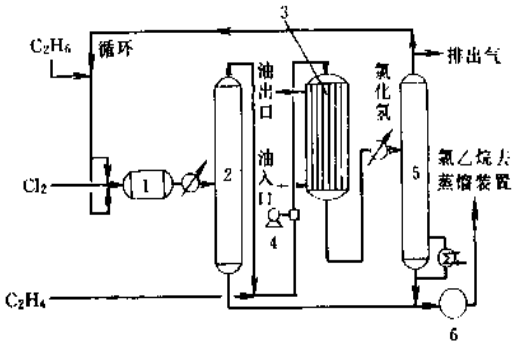



图 16　壳牌法制造氯乙烷流程图

1—氯化反应器；2—第一氯乙烷塔；3—HCl 加成反应器（管中充有催化剂）；4—压缩机；5—第二氯乙烷塔；6—粗氯乙烷贮槽

二氯乙烷为溶剂与氯化氢反应得到[167,168]。1，1，1-三氯乙烷有多种生产途径，其中之一是由 1，1-二氯乙烯（偏氯乙烯）与氯化氢反应得到，1，1-二氯乙烯可由 1，1，2-三氯乙烷脱氯化氢制造。同样是在二氯化铁为催化剂，30℃，在 1，1，1-三氯乙烷溶剂中 1,1-氯乙烯与氯化氢反应得到。其工艺流程如图 17[169~176]。该法是最早用以工业生产 1，1，1-三氯乙烷的方法，工艺比较简单，收率可达理论值的 99%。该法的消耗定额如下[177]：

| | |
|---|---|
| 1,1 二氯乙烯 | 0.77t/t 产品 |
| 氯化氢 | 0.83t/t 产品 |
| 蒸汽 | 1.5t/t 产品 |
| 水 | $35m^3$/t 产品 |
| 电 | 190kW·h/t 产品 |

### 6.3.2.　通过取代氯化反应生产乙烷氯化物

含两个碳的饱和烃及氯代烃，除六氯乙烷外均可在热、光和催化剂存在下进行氯代反应生成乙烷氯化物。乙烷在高温气相进行氯代反应生成氯乙烷和氯化氢。热氯代过程可在 250～500℃，0.2～0.3MPa，乙烷与氯摩尔比为 5∶1 的条件下于流动床反应器内进行，反应器内充装惰性热载体，氯乙烷产率以乙烷计为 78%[176]。

乙烷氯化反应也可以在催化剂及光存在下进行，催化剂可以采用金属氯化物或石墨[181]；也可采用光氯化[179,180]，以及在 $AlCl_3$-$NaAlCl_4$ 存在下的电氯化[182]。但后两种没有大规模的工业应用。

工业上以 1，1-二氯乙烷及 1，2-二氯乙烷热氯化生产 1，1，2 三氯乙烷及 1，1，1-三氯乙烷。氯乙烷氯化也可以得到上述产品。但以 1，1-二氯乙烷为原料进行氯化显然反应热要比乙烷及氯乙烷小得多，因此易于控制。由于 1，1-二氯乙烷热氯化要求原料要混合均匀，反应温度要稳定，因此研制了不同结构的工艺及反应器，有采用不含铁、镍的细砂作流化介质的流化床[183,184]。其反应条件约为 340～400℃，0.2～0.4kPa，氯与 1，1-二氯乙烷摩尔比为 0.3～0.5∶1，气体流速 0.3～0.64m/s，反应在绝热下进行，1，1，1-三氯乙烷收率为 82%（摩尔），选择性很好，因此副产物少。也有采用其他反应器的报道[185,186]，热氯化的缺点是反应温度较高，可导致脱氯化氢生成烯烃及结炭反应的进行，一般单程转化率较低，仅有 30～50%。

此外还可进行光氯化反应，光氯化在液相进行，反应温度为 0～50℃，由于温度较低，降低了 α-碳原子上氢的

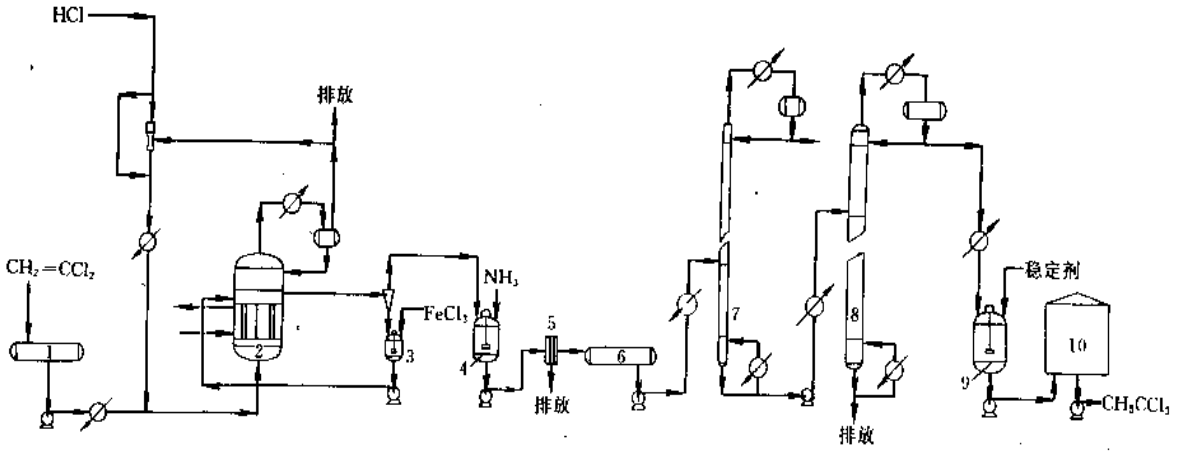



图 17　偏氯乙烯生产 1,1,1-三氯乙烷流程

1　偏氯乙烯贮罐；2—氯化氢化反应器；3—$FeCl_3$ 催化剂罐；4—氨添加罐；5　过滤器；6—粗三氯乙烷贮罐；7—轻组分塔；8—1，1，1-三氯乙烷塔；9—稳定剂添加罐；10—1,1,1-三氯乙烷贮罐

选择取代性能，造成副产 1，1，2-三氯乙烷较多，其量约为 1，1，1-三氯乙烷生成量的 1/4。若改为二硫化碳为溶剂，加入少量碘，可将 1，1，2-三氯乙烷生成量降为 1/10 以下[187~189]。若以 1,2-二氯乙烷为原料则主要生成 1，1，2-三氯乙烷[190,191]。反应也可以在气相进行，但反应温度和压力均较高，因此可生成少量 1,1,1,2-四氯乙烷和五氯乙烷[187]。若以 1，1，2-三氯乙烷为原料则生成 1，1，1，2-及 1，1，2，2-四氯乙烷如五氯乙烷[192]。

### 6.3.3.　通过加成氯化反应制造乙烷氯化物

通过氯与不饱和烃加成氯化生产乙烷氯化物最重要的工业实例就是乙烯与氯加成生成 1,2-二氯乙烷。由于 1,2-二氯乙烷是制造氯乙烯原料，因此规模较大，为乙烷氯化物之冠，有单套为数十万吨规模的工业装置在运转。该反应可在气相与液相中进行，但工业生产多在液相中进行。以 $FeCl_3$ 为催化剂，1，2-二氯乙烷为溶剂，其单程乙烯转化率及选择性均接近理论值[193~195]。也可采用氯化锌、五氯化锑等为催化剂，反应温度可在 50～100℃。同样方法改变原料即可得到其他的乙烷氯化物，例如以氯乙烯为原料则可得到 1，1，2-三氯乙烷，以 1，1-二氯乙烯为原料可得到 1，1，1，2-四氯乙烷，以三氯乙烯及四氯乙烯为原料则分别得到五氯乙烷和六氯乙烷。若以 1，1，2，2-四氯乙烷为溶剂，以三氯化铁为催化剂，乙炔和氯加成氯化则生成 1,1,2,2-四氯乙烷[196,197]。

### 6.3.4.　通过氧氯化反应制造乙烷氯化物

在催化剂存在下氯化氢、氧与含两个碳的烃反应生成乙烷氯化物，所用催化剂一般为铜负载在硅胶上。由于反应为强放热反应，因此采用流化床比较有利。工业上最重要的实例是乙烯氧氯化生产二氯乙烷的过程：

$$CH_2{=}CH_2 + 2HCl + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CH_2Cl\ \ CH_2Cl + H_2O$$

由于 1，2-二氯乙烷脱氯化氢制造氯乙烯，因此其规模是很大的，与乙烯加成氯化生产 1，2-二氯乙烷过程相配合是目前世界公认的技术经济较合理的工艺。美国 BFGoodrich 公司开发了空气法乙烯氧氯化沸腾床技术，日本三井东压公司发展了氧气法氧氯化沸腾床技术，日本东洋曹达公司及美国 Stauffer 公司开发了氧氯化固定床技术，不同的技术广为工业上所采用[198~208]。乙烯氧氯化过程 1，2-二氯乙烷为主要产品，副产品中还有三氯乙烷、四氯乙烷等。

## 6.4.　产品规格及分析测试方法

乙烷氯化物的标准见表 45，46，47，48[209]。

乙烷氯化物的分析方法可通过带有氢火焰离子检测器的气相色谱及化学分析方法进行。其酸度可通过用水抽提再用标准氢氧化钠溶液滴定，水含量分析可用卡尔-费休法。

## 6.5.　安全、卫生、贮存和运输

乙烷氯化物均有毒，对人体有不同程度的麻醉作用，对中枢神经有不同程度的伤害作用。其中 1，1，1-三氯乙烷毒性最小，1，1，2，2-四氯乙烷和六氯乙烷的毒性最大。乙烷氯化物都易挥发，因此使用、生产乙烷氯化物

表 45　一氯乙烷标准

| 项　目 | 优级 | 一级 |
|---|---|---|
| 前苏联 ГОСТ 2769—78 | | |
| 酸度(以 HCl 计),%(重量) | ≤0.001 | ≤0.006 |
| 用中性红(试纸),氢氧化钠滴定法 | | |
| 蒸发残渣(40±1℃),%(重量) | ≤0.05 | ≤0.25 |
| 水,%(重量) | ≤0.003 | ≤0.03 |
| ГОСТ14870　卡尔-费休法 | | |
| 纯度,% | ≥99.0 | ≥99.0 |
| 气相色谱法① | | |
| 氯乙烯,% | ≤0.001 | ≤0.1 |
| 气相色谱法① | | |
| 乙炔及其衍生物 | 检验不出 | |
| 不饱和化合物 | 检验不出 | |
| 用硫酸汞检验 | | |
| 外观 | 无色透明液体 | 透明略带颜色液体 |

① 本色谱法采用两根色谱柱:柱Ⅰ:固定液为三乙基丁酸酯(20%),载体为 Chroma ton N-Aw-HMDS(或 сферохром-2;柱Ⅱ:固定液为三甘醇二丁酯;载体为硅藻土砖或 сферохром 2(硅藻土载体)。

表 46a　1,2-二氯乙烷标准

前苏联 ГОСТ 1942—74

| 项　目 | 优级 | 一级 | 二级 |
|---|---|---|---|
| 纯度,% | ≥99.975 | 99.4 | |
| 气相色谱法,色谱柱用聚乙烯醇 1500 | | | |
| 有机杂质(以干产物计) | | | |
| 总量,% | ≤0.025 | | |
| (1) 偏二氯乙烯,% | ≤0.002 | | |
| (2) 1,2-二氯丙烷,% | ≤0.005 | | |
| (3) 氯丙烯,% | ≤0.002 | | |
| 气相色谱法(同上) | | | |
| 水分,% | ≤0.01 | ≤0.05 | ≤0.12 |
| ГОСТ 14870 卡尔-费休法 | | | |
| 酸度(以 HCl 计),% | ≤0.002 | ≤0.004 | ≤0.004 |
| 用甲基红和溴甲酚蓝混合指示剂,氢氧化钠滴定法 | | | |

续表

| 项　目 | 优级 | 一级 | 二级 |
|---|---|---|---|
| 碱度(以 $NH_3$ 计),% | | | ≤0.004 |
| 蒸馏试验 | | | 81～86℃馏出 94%(体积)以上 |
| ГОСТ 18995.7 | | | |

表 46b　中国化工部 $HG_2$ 1438—81

1,2-二氯乙烷标准

| 项　目 | 一级 | 二级 |
|---|---|---|
| 外观 | 透明液体,颜色不深于 0.03g/1000ml 重铬酸钾溶液的颜色(目视法) | |
| 纯度,% | ≥99.00 | ≥97.00 |
| 气相色谱法,热导检测器 | | |
| 色谱分离柱:长 3m,内径 3mm,内装:新戊二醇己二醇聚酯:癸二酸二辛酯:6201 担体=5:15:100 | | |
| 柱温 85℃,柱前压 1.2kg/cm²,气化室 150℃ | | |
| 氢气:15ml/min 桥流 180mA 四氯乙烯为内标 | | |
| 相对密度(20/4℃) | 1.250～1.256 | 1.247～1.259 |
| 密度计(1.200～1.300 范围分度 0.001) | | |
| 水含量,% | ≤0.08 | ≤0.12 |
| 气相色谱法,热导检测器 407 有机单体色谱柱,柱长 2m 内径 3mm,柱温 130℃;载气:氢气柱前压 1kg/cm²;气化室 150℃;桥流 150mA | | |
| 酸度(以 HCl 计),% | ≤0.005 | ≤0.005 |
| 酚酞、氢氧化钠滴定法 | | |

表 47　1,1,1-三氯乙烷标准

| ISO 2755—73 (分析方法标准) | 英国 BS 4487—69 |
|---|---|
| 取样　ISO2209 | 外观　无色透明,无游离水,无悬浮物 |
| 蒸馏试验: | 蒸馏试验　71℃以下馏出小于 5%(体积) |
| ISO/R918—69 | 84℃以下馏出大于 95%(体积) |
| 密度(20℃)测定 | 相对密度　20/4℃:1.302～1.323 |
| ISO 758—76 | 20/20℃:1.305～1.327 |
| | 25/25℃:1.297～1.319 |
| 蒸发残渣测定 | 蒸发残渣　≤10ppm |
| ISO 2210—72 | 100±2℃烘至恒重 |
| 水分测定 | 水分　≤100ppm |
| ISO 760—78 | BS251 卡尔-费休法 |
| 卡尔-费休法 | 酸度(以 HCl 计)　≤10ppm |
| 酸度测定 | 水抽提液,用酚酞、氢氧化钠滴定 |
| ISO 1393—77 | 色度(铂-钴单位)　≤15 |
| 用溴酚绿,氢氧化钠滴定法 | 铂-钴比色法 |
| | 对铝腐蚀性　无 |

续表

| ISO 2755—73（分析方法标准） | 英国 BS 4487—69 |
|---|---|
| 色度测定 ISO 2211 铂-钴比色法 | 酸接受值 ≥0.10% 样品用二噁烷及盐酸处理，再用氢氧化钠滴定过量的酸，以甲酚红作指示剂 |

注：ANSI/ASTMD3742—79。

三氯乙烷含量检验方法：气相色谱法，其中：

色谱柱为酸洗 Chromosorb P 上涂 15%（重量）UCON³ LB 1800X（聚 1,2-丙二醇）。

表 48　六氯乙烷标准

| JIS K1507—57 | BS 577—66 | | |
|---|---|---|---|
| | 项　目 | A 型 | B 型 |
| | 外观　无色或浅棕色结晶，无机械杂质 | | |
| 熔点，℃　开始熔 180℃以上，熔化完 187℃以下。毛细管法 | 熔点，℃　杯式套管法 | 183～187 | 183～187 |
| 水含量，%　≤0.04 蒸馏分离法 | 水含量，% | ≤0.03 | ≤0.03 |
| 灰分，%　≤0.1 蒸干后，强烈加热灰化 | BS2511 卡尔-费休法 | | |
| | 灰分，% | ≤0.03 | ≤0.25 |
| | 砂粒状物，%　燃烧灰化后应全通过目筛 | ≤0.01 | ≤0.01（240 目筛） |
| | 游离氯　用 3,3 二甲基联萘胺，无桃红色出现（检验不出） | | |
| 酸和生成酸的物质（以 HCl 计），%　≤0.02 加酚酞、氢氧化钠、再用盐酸滴定 | 酸度　对溴酚蓝不显酸性 | | |
| | 碱度（以 $Na_2CO_3$ 计），%　用溴酚蓝、盐酸滴定法 | ≤0.01 | ≤0.2 |
| 乙醇不溶物，%　≤0.15 过滤干燥，100～105℃烘至恒重 | 乙醇不溶物，%　溶解过滤，100±2℃烘至恒重 | ≤0.05 | ≤0.25 |
| | 水溶性氯化物，%　加硝酸银、比浊法 | | ≤0.01 |
| | 流动性 | | 通过分液漏斗易 |

的设备和场所要严禁跑、冒、滴、漏，要保持良好的通风，要尽量避免与人体皮肤和四肢接触，更要防止溅入眼内或口内。

氯乙烷是具有轻度麻醉作用的气体，对肾脏、心脏、肝脏有一定的毒害作用。氯乙烷经粘膜、肺和皮肤能很快地吸收进体内，但能很快经肺排出，由于其在血液中有较高的溶解性，因此延缓了其由体内排出的时间[210]。在吸入含 1%以上氯乙烷的空气，就会呈现轻度麻醉症状，表现困倦、精神不安、体肤有轻度温热感，还可出现轻度的粘膜刺激症状。吸入含 4%以上的空气时，会呈现精神紊乱，呼吸急促，甚至神志昏迷。与氯乙烷含量达到 30%以上时，就会因引起心脏衰竭及呼吸麻痹而死亡。因此美国国家职业病、健康和安全协会（NIOSH）报告建议，生产厂房应保持含尽量低的氯乙烷，一般允许浓度为 1000ppm[211]。

1，1-二氯乙烷也具有类似易挥发氯代烃的麻醉作用。在高浓度区工作的人员会使中枢神经受到损害。1976 年美国工业卫生学者会议规定其 TWA（时间权重平均）值为 200ppm。

1,2-二氯乙烷的毒性较大，对肝、肾有毒害作用。当吸入含 1,2-二氯乙烷 200ppm 以上浓度的空气时会导致轻度中毒，表现为头昏、恶心、呕吐等消化系统的症状。当吸入高浓度的蒸气时，会造成严重中毒，可出现昏迷、血压下降、肝中毒，甚至会出现因急性中毒肺水肿而死亡[212]。对各种动物长期暴露试验研究最高非毒性浓度为 100～200ppm[213～215]。对鼠的口服 $LD_{50}$ 为 680mg/kg。1976 年 ACGIH 推荐的 TWA（时间权重平均）值为 50ppm。1978 年 NIOSH 建议将此指标降低为 5ppm[213]。

1,1,1-三氯乙烷对几内亚猪、鼠和兔的口服 $LD_{50}$ 剂量为 5～12g/kg。通过试验证明，注射进老鼠体内 700mg/kg1,1,1-三氯甲烷可通过呼吸排出 99%。1976 年 ACGIH 推荐 1,1,1-三氯乙烷的 TLV 值为 350ppm。1,1,2-三氯乙烷的毒性要比 1,1,1-三氯乙烷大得多，老鼠的 1,1,2-三氯乙烷蒸气暴露 4h 的 $LC_{50}$ 为 2000ppm，相比之下其同分异构体 1,1,1-三氯乙烷的老鼠 $LC_{50}$ 为 18000ppm，3h。老鼠的口服 $LD_{50}$ 对 1,1,2-三氯乙烷来说为 0.1～0.2g/kg。1976 年推荐的 1,1,2-三氯乙烷的 TWA（时间权重平均）值为 10ppm[210]。

1,1,1,2 四氯乙烷的毒性要比其同分异构体 1,1,2,2-四氯乙烷小得多。老鼠暴露在含 1000ppm1,1,1,2-四氯乙烷的空气中，每天 4～7h，8 天后发现运动失调、体重减轻，生长速度减慢。对雄鼠的口服剂量 $LD_{50}$ 为 1.87g/kg 体重，对雌鼠为 3.73g/kg。1,1,2,2-四氯乙烷是最毒的氯代烃之一。对肝、胃、肠、肾均有一定的毒害作用。对狗的致死口服剂量为 0.3ml/kg 体重。老鼠暴露在含 500ppm1,1,2,2-四氯乙烷浓度的空气中 4h，老鼠依然活着。但是在 1000ppm 浓度下不到 4h 即死亡[216]。猫和兔子在 100～160ppm 浓度的气氛中每天暴露 8～9h，四周后未见有器官损害[217]。采用带 $C^{14}$ 示踪原子的 1,1,2,2-四氯乙烷对老鼠进行研究表明，进入其体内的 1,1,2,2-四氯乙烷一半作为二氧化碳排出，30%在三天内作为氧化产品随尿排出，4%是未起化学变化经肺呼出，三天后残留在体内的仍占 16%[218]。

五氯乙烷的毒性低于四氯乙烷[219]，但是其强烈的麻醉作用比氯仿都高，是不容忽视的。当用猫进行试验，每天在含五氯乙烷 121ppm 的气氛中暴露 8～9h，23 天后观察到了肝、肾和肺的病理变化[217]。对老鼠的新陈代谢试验发现其尿中含三氯乙醇和三氯乙酸，呼出的气体中含三氯乙烯和四氯乙烯，表明经历了脱氯、脱氯化氢及氧化过程[220]。

六氯乙烷也是毒性较大的氯代烃，主要对人的中枢神经有伤害作用，因皮肤吸收而造成的中毒也是危险的，以绵羊进行动物试验表明会引起病变，其新陈代谢的主要产物是五氯乙烷和四氯乙烯[221]。

氯乙烷常温常压下是气体，贮存和运输需使用压力容器，其要求和氯甲烷类似。在没有水及潮湿气体存在时对碳钢腐蚀不明显。一旦含水则因水解对碳钢产生一定程度的腐蚀。可用碳钢制造贮存容器，但要避免长期与铜接触。二氯乙烷、三氯乙烷、四氯乙烷和五氯乙烷均为液体，采用碳钢容器就可以贮存，但同样需注意，与水及潮气接触要引起不同程度的腐蚀；对因光、氧等因素存在加速分解的乙烷氯化物要加稳定剂，稳定剂为胺、酚等化合物，例如 1,1,1-三氯乙烷，一般应避免与铝、铜等金属接触。六氯乙烷为固体，采用一般固体的方法包装和贮运，但要避免受热而升华。

乙烷氯化物本身及其生产过程均对环境产生一定的危害，多年来它一直受到环保机构的密切关注，它的发展也受到环境保护及工人健康保障等方面的规定限制。1,1,1-三氯乙烷是用量大毒性较低的一种，但它是破坏臭氧层的氯化物[222]。因此 1990 年 6 月联合国环境规划署召开的蒙特利尔议定书的修改和调整会议上增加了对其控制的规定。1,1,1-三氯乙烷的控制时限是发达国家 2000 年消减 100%，发展中国家在 2015 年全部停止使用，但作为中间产品的生产未作规定。

## 6.6. 用 途

乙烷氯化物是一类用途广泛的化合物，主要用作溶剂，合成有机化工产品的原料或中间体，合成其他含氯烃的中间体。但是由于其自身或衍生物的毒性，对环境与人体的危害，使其应用、生产和发展均受到限制。

### 6.6.1. 溶 剂

乙烷氯化物除六氯乙烷外对油脂、树脂、焦油、油类、石蜡等都有很好的溶解能力，因此被广泛用作溶剂，特别是 1,1,1-三氯乙烷和二氯乙烷、氯乙烷。1,1,1-三氯乙烷长期以来一直被作为低毒溶剂而广泛用在金属、电器设备、机械设备、电子元件、仪表、摄影胶片、导弹部件、印刷电路等方面的清洗剂，可以进行冷清洗和热清洗，效果很好，但是自发现其对臭氧层有破坏作用后，对其使用作了规定，各国都在进行代用品的研究，按规定发达国家 2000 年，发展中国家 2015 年将全部停止使用。

氯乙烷可作为采用 Friedel-Crafts 催化剂的烯烃聚合溶剂，还可作为由喹啉在高温下生产聚喹啉的活化剂。

### 6.6.2. 有机原料合成的中间体或原料

氯乙烷作为乙基化剂用途广泛。首先它是生产四乙基铅的原料，但是由于无铅汽油的广泛采用，使这方面应用大大下降。但是作为乙基纤维素生产原料方面的用途却有所增长。此外在合成染料及其他精细化工产品中也有许多用途，例如合成乙基铝的化合物等。

在美国 83%的 1,2-二氯乙烷用来生产氯乙烯，实际上它是氯乙烯工厂的中间产品，其次用途是作为生产亚乙基胺类的原料，及四乙基铅抗震剂混合物的添加剂，当然后者现已大大减少。美国 1963 和 1974 年 1,2-二氯乙烷的产量及用途如表 49[134]。

六氯乙烷用作润滑油的添加剂，在润滑油中加 0.1～3%的六氯乙烷时，可降低内燃机阀座的磨损，此外六氯乙烷还用于制造杀虫剂、驱虫剂、烟花、烟雾剂等。

表 49 美国 1,2 二氯乙烷生产能力及用途，t/a

| 用 途 | 1963 年 | 1974 年 |
|---|---|---|
| 氯乙烯 | 560000 | 3900000 |
| 其他氯代烃 | 150000 | 550000 |
| 亚乙基胺类 | 80000 | 130000 |
| 四乙基铅抗震剂混合物 | 73000 | 106000 |
| 总 计 | | 4686000 |

### 6.6.3. 用于制造其他氯代烃

正如在制造方法中所述，乙烷氯化物通过脱氯化氢，再进一步氯代、氯加成、氧氯化反应生产其他乙烷氯化物等含氯烃。例如二氯乙烷脱氯化氢后生成氯乙烯，再与氯化氢反应则生成 1,1-二氯乙烷。1,1,2-三氯乙烷脱氯化氢即生成 1,1-二氯乙烯，再与氯化氢加成则生成 1,1,1-三氯乙烷。四氯乙烷和五氯乙烷则主要是生产三氯乙烯和四氯乙烯的原料。同时当这些氯代烃进行高温氯解反应时，则主要生成四氯化碳及二氯乙烯。

# 7. 乙烯氯化物

见氯乙烯和多氯乙烯；偏（二）氯乙烯及其聚合物。

# 8. 氯代 $C_3$ 烃

$C_3$ 烃的氯取代化合物包括由丙烷及丙烯、丙炔分子中氢原子被氯取代生成的氯代烃。因取代位置、取代个数及空间位置的不同有许多氯代 $C_3$ 烃及同分异构体生成。

其中工业用途较大，产量最大的是氯丙烯（chloropropylene），又名3-氯丙烯（3-chloropropylene）、烯丙基氯（allyl chloride）[107-05-01]（详见烯丙基化合物）。其余氯代$C_3$烃的用途不多，且大多为工业过程的副产品，其一是丙烯高温热氯化生产氯丙烯，其次是丙烯次氯酸化过程生产氯丙醇，由于副反应生成多种氯代$C_3$烃。主要氯代$C_3$烃的名称和主要物理常数见表50[223,224]。

氯代$C_3$烃大多在常温、常压下为无色的液体（如果含有杂质，颜色会加深成浅黄或黄色液体），在同一类化合物中，随着分子中氯原子的增多，其沸点、密度上升，高氯含量的$C_3$烃常温、常压下为固体。它们都有不同程度的刺激性醚及氯仿味，都与水不相溶，但能溶于多种有机溶剂，例如醇、醚、酮、芳烃等，都有较大的毒性，其毒性大小类似于甲烷氯化物和乙烷氯化物。

氯代$C_3$烃化学性质活泼，具有氯代烃的通性，与多种化合物可以起反应，尤其含有双键的氯代$C_3$烃，还具有双键的特性。由于这些性质可以衍生出多种精细化工产品，诸如农药、医药等方面的应用。

氯代$C_3$烃除氯丙烯外，几乎都没有大规模的工业生产。少量需要可以用丙烯、丙烷、丙醇、异丙醇等为原料通过与氯、氯化氢、三氯化磷等反应制造。例如1，2-二氯丙烷可通过丙烯与氯在二氯丙烷液相低温反应得到。1，3-二氯丙烷可由1，3-丙二醇与氯化氢在$ZnCl_2$催化作用下反应得到。氯丙炔则以丙炔醇为原料与三氯化磷反应制得：

$$ClH_2C-C\equiv CH_2OH \xrightarrow[\text{吡啶}]{PCl_3} HC\equiv C-CH_2Cl$$

这些方法均类似于甲烷及乙烷氯化物的制造方法。

**表50　主要氯代$C_3$烃的物性常数**

| 名　　称 | 分　子　式 | 熔　点 ℃ | 沸　点 ℃ | 密　度，g/ml (15～20℃) | 折射率 $n_D$(15～20℃) |
|---|---|---|---|---|---|
| 1-氯丙烷[540-54-5] | $CH_3CH_2CH_2Cl$ | −122.8 | 46.6 | 0.897 | 1.3884 |
| 2-氯丙烷[75-29-6] | $CH_3CHClCH_3$ | −117 | 34.8 | 0.868 | 1.3811 |
| 1,2-二氯丙烷[78-87-5] | $CH_3CHClCH_2Cl$ | −100 | 95～96 | 1.156 | 1.4388 |
| 1,3-二氯丙烷 | $CH_2ClCH_2CH_2Cl$ | −99.5 | 120.4 | 1.1896 | 1.4481 |
| 1,2,3-三氯丙烷[96-18-4] | $CH_2ClCHClCH_2Cl$ | | 158 | 1.417 | |
| 1,1,1-三氯丙烷 | $CCl_3CH_2CH_3$ | | 145～150 | | |
| 1,1,2-三氯丙烷 | $CHCl_2CHClCH_3$ | | 140 | 1.372 | |
| 1,1,3-三氯丙烷 | $CHCl_2CH_2CH_2Cl$ | | 146～148 | 1.362 | |
| 1,2,2-三氯丙烷 | $CH_2ClCCl_2CH_3$ | | 123 | 1.318 | |
| 1,1,1,2-四氯丙烷 | $CCl_3CHClCH_3$ | −65 | 152～153 | 1.473 | 1.4667 |
| 1,1,1,3-四氯丙烷 | $CCl_3CH_2CH_2Cl$ | | 159 | 1.4463 | 1.4794 |
| 1,1,2,2-四氯丙烷 | $CHCl_2CCl_2CH_3$ | | 153 | 1.47 | 1.4850 |
| 1,1,2,3-四氯丙烷 | $CHCl_2CHClCH_2Cl$ | | 179～180 | 1.521 | 1.5037 |
| 1,2,2,3-四氯丙烷 | $CH_2ClCCl_2CH_2Cl$ | | 164 | 1.496 | 1.4940 |
| 1,2,3,3-四氯丙烷 | $CH_2ClCHClCHCl_2$ | | 165 | 1.5274 | 1.5272 |
| 3-氯丙烯[107-05-1] | $CH_2Cl-CH=CH_2$ | −134.5 | 44.96 | 0.9447 | 1.4610 |
| 1-氯丙烯 | $CH_3-CH=CHCl$ | | 32.4(顺式) | | |
| | | | 37.8(反式) | | |
| 2-氯丙烯 | $CH_3-CCl=CH_2$ | | 22.5 | | |
| 1,3-二氯丙烯[542-75-6] | $CH_2Cl-CH=CHCl$ | | 104.3(顺式) | 1.224 | 1.4682 |
| | | | 112(反式) | 1.217 | 1.4730 |
| 1,2-二氯丙烯 | $CH_3-CCl=CHCl$ | | 75(顺式) | | |
| | | | 85(反式) | | |
| 2,3-二氯丙烯 | $CH_2Cl-CCl=CH_2$ | | 93.8 | | |
| 1,1-二氯丙烯 | $CH_3-CH=CCl_2$ | | 76.5 | | |
| 3,3-二氯丙烯 | $CHCl_2-CH=CH_2$ | | 84 | | |
| 3-氯丙炔 | $CH_2Cl-C\equiv CH$ | −78 | 58 | 1.030 | 1.4349 |

工业上有两个过程可以副产大量各种氯代$C_3$烃。这就是丙烯高温氯化制造氯丙烯的过程和丙烯与次氯酸反应生产氯丙醇，前一过程最终产品为环氧氯丙烷，后一过程最终产品为环氧丙烷。

工业生产环氧氯丙烷的过程的第一步是丙烯高温氯化制造氯丙烯，其反应条件为反应温度470～500℃、压力近于常压、停留时间2～4s，丙烯与氯气的摩尔比为4∶1，其主反应为：

$$CH_3-CH=CH_2+Cl_2\longrightarrow CH_2Cl-CH=CH_2+HCl$$

主反应3-氯丙烯的收率为85～90%，此外还得近30种含不同氯原子的氯代$C_3$烃，其主要副反应如下：

丙烯与氯在较低的反应温度下进行加成反应，生成1,2-二氯丙烷：

$$CH_3-CH=CH_2+Cl_2\longrightarrow CH_3-CHCl-CH_2Cl$$

氯在丙烯其他碳原子上发生取代反应生成其他的氯丙烯。

$$CH_3-CH=CH_2+Cl_2\longrightarrow \begin{matrix}CH_3-CH=CHCl\ (顺、反)\\ CH_3-CCl=CH_2\end{matrix}$$

丙烯与氯化氢进行加成反应生成2-氯丙烷：

$$CH_3CH=CH_2+HCl\longrightarrow CH_3-CHCl-CH_3$$

一次反应产品进一步进行氯代、氯加成、氯化氢加成等副反应，生成一系列多氯代$C_3$烃：

$$\begin{matrix}CH_2Cl-CH=CH_2\\ CH_3-CCl=CH_2\\ CH_3-CH=CHCl\end{matrix}+Cl_2\longrightarrow \begin{matrix}CH_2Cl-CH=CHCl\\ CH_2Cl-CCl-CH_2+HCl\\ CHCl_2-CH-CH_2\\ CH_3-CH=CCl_2\\ \vdots\end{matrix}$$

$$\begin{matrix}CH_2Cl-CH_2-CH_3\\ CH_3-CHCl-CH_3\end{matrix}+Cl_2\longrightarrow \begin{matrix}CH_2Cl-CHCl-CH_3\\ CH_2Cl-CH_2-CH_2Cl\\ CHCl_2-CH_2-CH_3\\ CH_3-CCl_2-CH_3\\ CH_2Cl-CHCl-CH_2Cl\\ \vdots\end{matrix}$$

$$\begin{matrix}CH_2Cl-CH=CH_2\\ CH_3-CCl=CH_2\\ CH_3-CH=CHCl\\ \vdots\\ CH_3-CCl=CHCl\\ \vdots\end{matrix}+HCl\longrightarrow \begin{matrix}CH_2Cl-CHCl-CH_2Cl\\ CH_3-CCl_2-CH_3\\ CH_3-CH_2-CHCl_2\\ \vdots\\ CH_3-CCl_2-CH_2Cl\\ \vdots\end{matrix}$$

当然，这些生成的氯代$C_3$饱和烃又可进行氯代及热脱氯化氢反应，从而又生成一系列化合物，甚至不含氯的烃类。总之反应是复杂的，产品也是多种多样的。由于以3-氯丙烯为主要产品，副产品的种类较多，但其量是很少的。仅在分离主产品3-氯丙烯时得到一部分重组分，通过精制可得到1,3-二氯丙烯和1,2-二氯丙烷的混合物，叫作D-D混剂，可直接用来作杀灭地下害虫的农药。其他的氯代$C_3$烃只能作为轻组分或重组分分出，没有进一步分离的必要。

另一副产氯代$C_3$烃的过程为丙烯与次氯酸反应制造氯丙醇，进而生产环氧丙烷的过程。其反应为：

$$Cl_2+H_2O\longrightarrow HOCl+HCl$$

由于在制造次氯酸时必然有一部分氯呈游离态存在于水中，因此在进行丙烯次氯酸化时，必将伴随有丙烯与氯及氯化氢的加成反应，从而生成1,2-二氯丙烷和2-氯丙烷，其量约为十分之一，被作为副产品分出，主要为1,2-二氯丙烷[225～228]。

氯代$C_3$烃除3-氯丙烯用来主要作为进一步生产环氧氯丙烷、甘油的原料外，其余的可用作溶剂、合成农药、医药等精细化工产品的原料，由副产品提取或小规模生产。例如1,2-及1,3-二氯丙烷，1,3-二氯丙烯的混合物称为D-D混剂可直接用作农药，为播前杀灭线虫剂，但由于本品为有害药，使用受到限制。此外1,3-二氯丙烯可用来合成除草剂青燕灵，2,3-二氯丙烯及1,2,3三氯丙烷可用来生产植物生长调节剂矮健素，1,2,3-三氯丙烷还可用来生产燕麦敌1号农药。3-氯丙炔则用于合成药物优降宁、土壤熏蒸剂等。

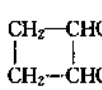
氯代$C_3$烃都有刺激作用，因此要避免直接与皮肤接触，尤其防止溅入眼内及口内，都有较大的毒性，因此使用时要特别加以注意。其生产环境、安全要求、包装、运输等可参照乙烷氯化物。

## 9. 氯代$C_4$烃

$C_4$烃包括烷、烯、二烯、炔烃共计十一种结构，因此其被氯取代而生成的各种$C_4$氯代烃的种类要比$C_3$烃的氯代烃多得多，其中工业上用途较大的是氯丁二烯(chloroprene)或2-氯-1,3-丁二烯(2-chloro-1,3-butadiene)，它是合成氯丁橡胶的单体，因此生产规模和产量均是较大的(详见氯丁二烯)。其次是正丁烷和异丁烷的一氯取代物，主要用作有机合成中的丁基和异丁基化剂，有一定规模生产。其他的氯代$C_4$烃用途不多。主要氯代$C_4$烃的名称、主要物性常数见表51[229,223,224]。

在常温常压下大多氯代$C_4$烃都是有刺激味的液体，和水不互溶，能溶于多种有机溶剂，例如醇、醚、酮等。它们具有氯代烃的通性，可与多种化合物起反应，尤其氯丁二烯，它具有共轭双键，因此具有共轭二烯烃的性质，聚合生成氯丁橡胶及许多有用的共聚物。

表 51　主要氯代 $C_4$ 烃的物性常数

| 名　　称 | 分　子　式 | 熔　点<br>℃ | 沸　点<br>℃ | 密度(15～20℃)<br>g/cm³ | 折射率<br>$n_D$(15～20℃) |
|---|---|---|---|---|---|
| 1-氯丁烷[109-69-3] | $CH_3CH_2CH_2CH_2Cl$ | −123.1 | 78.5 | 0.8862 | 1.4021 |
| 2-氯丁烷[78-86-4] | $CH_3CH_2CHClCH_3$ | −130.3 | 68.25 | 0.8745 | 1.3971 |
| 1-氯异丁烷[513-36-0] | $(CH_3)_2CHCH_2Cl$ | | 68.8 | 0.881 | 1.3984 |
| 叔丁基氯[507-20-0] | $(CH_3)_3CCl$ | −27.1 | 52 | 0.874 | 1.3856 |
| 1-氯-1-丁烯 | $CH_3-CH_2-CH=CHCl$ | | 58.4～58.6 | 0.9107 | 1.4166 |
| 3-氯-1-丁烯[563-52-0] | $CH_3-CHCl-CH=CH_2$ | | 64/766mmHg | 0.8978 | 1.4149 |
| 4-氯-1-丁烯 | $CH_2Cl-CH_2-CH=CH_2$ | | 75/773mmHg | 0.9211 | 1.4233 |
| 1-氯-2-丁烯[591-97-9] | $CH_3-CH=CH-CH_2Cl$ | | | | |
| (顺式) | | | 84.1/758mmHg | 0.9426 | 1.4390 |
| (反式) | | | 84.8/752mmHg | 0.9295 | 1.4350 |
| 2-氯-2-丁烯 | $CH_3-CH=CCl-CH_3$ | | | | |
| (顺式) | | | 66.7～67 | 0.9246 | 1.4250 |
| (反式) | | | 62.4～62.8 | 0.9361 | 1.4217 |
| 3-氯异丁烯[563-47-3] | $ClCH_2(CH_3)C=CH_2$ | | 71～72 | 0.933 | 1.427 |
| 1-氯异丁烯[513-37-1] | $(CH_3)_2C=CHCl$ | −97 | 90 | 1.053 | |
| 2-氯-1,3-丁二烯[126-99-8] | $CH_2=CH-CCl=CH_2$ | −130±2 | 59.4 | 0.9585 | 1.4583 |
| 1-氯-1,3-丁二烯 | $CH_2=CH-CH=CHCl$ | | 66～67 | | 0.954 |
| 1,1-二氯丁烷 | $CH_3CH_2CH_2CHCl_2$ | | 114～115 | | |
| 1,2-二氯丁烷 | $CH_3CH_2CHClCH_2Cl$ | | 125 | | |
| 1,3-二氯丁烷 | $CH_3CHClCH_2CH_2Cl$ | | 134 | 1.1158 | 1.445 |
| 1,4-二氯丁烷 | $CH_2ClCH_2CH_2CH_2Cl$ | | 161～163 | | |
| 2,2-二氯丁烷 | $CH_3CH_2CCl_2CH_3$ | −74 | 103～104 | | 1.4295 |
| 2,3-二氯丁烷 | $CH_3CHClCHClCH_3$ | | 119～120 | 1.126 | |
| 1,1-二氯异丁烷 | $(CH_3)_2CHCHCl_2$ | | 103～105 | | |
| 1,2-二氯异丁烷 | $(CH_3)_2CClCH_2Cl$ | | 106.5 | 1.093 | 1.4370 |
| 1,3-二氯异丁烷 | $CH_3(CH_2Cl)CHCH_2Cl$ | | 136.4 | 1.131 | |
| 1,2-二氯环丁烷 |  | | 133.5～134.5 | 1.213 | |
| 1,1-二氯-1-丁烯 | $CH_3-CH_2-CH=CCl_2$ | | 125～127 | 1.131 | |
| 1,2-二氯-2-丁烯 | $CH_3-CH=CCl-CH_2Cl$ | | | | |
| (顺式) | | | 116～118/765mmHg | 1.1544 | 1.4620 |
| (反式) | | | 125～127 | 1.1601 | 1.459 |
| 1,3-二氯-2-丁烯 | $CH_3-CCl=CH-CH_2Cl$ | | 127～129 | 1.1591 | 1.47239 |
| 1,4-二氯-2-丁烯 | $CH_2Cl-CH=CH-CH_2Cl$ | | 74.5～75.5/40mmHg | 1.1825 | 1.4890 |
| 顺式[1476-11-5] | | | | | |
| 反式[110-57-6] | | | | | |
| 2,3-二氯-2-丁烯 | $CH_3-CCl=CCl-CH_3$ | | | | |
| (顺式) | | | 101.3/758mmHg | 1.1421 | 1.4539 |
| (反式) | | | 124～126/758mmHg | 1.162 | 1.459 |
| 1,1-二氯异丁烯 | $(CH_3)_2C=CCl_2$ | | 108 | 1.1449 | |
| 1,3-二氯异丁烯 | $CH_3(CH_2Cl)C=CHCl$ | | 132 | 1.1726 | |
| 3,3-二氯异丁烯 | $CHCl_2(CH_3)C=CH_2$ | | 30～31/90mmHg | | |
| 1,2-二氯-1,3-丁二烯 | $CH_2=CH-CCl=CHCl$ | | 60～65/105mmHg | 1.207 | 1.5078 |
| 2,3-二氯-1,3-丁二烯 | $CH_2=CCl-CCl=CH_2$ | | 98 | 1.1829 | 1.4890 |
| 1,2,3-三氯丁烷 | $CH_3CHClCHClCH_2Cl$ | | 165～168/725mmHg | | 1.479 |
| 1,2,3,4-四氯丁烷 | $CH_2ClCHClCHClCH_2Cl$ | 73～74 | 130～140/50mmHg | | |

注：1mmHg=133.322Pa。

工业上得到一氯代 $C_4$ 烃主要用相应的醇及烯烃分别进行氢氯化反应及加成反应制得，如果要制造二氯或多氯化物则可以进行进一步氯取代反应。在工业生产氯丁二烯过程中可以生成许多中间体或副产品的氯代 $C_4$ 烃。

在乙炔法生产氯丁二烯的工艺中，首先乙炔在氯化亚铜等催化剂存在下二聚成乙烯基乙炔，后者与氯化氢在 50℃、常压及 HCl 过量的条件下加成即生成氯丁二烯。

$$CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CH + HCl \longrightarrow CH_2{=}CH{-}\underset{\displaystyle Cl}{\overset{\displaystyle |}{C}}{=}CH_2$$

其副反应有 1，4 位加成产物，以及加成产物的进一步加成产物，异构化反应的产物。

$$CH_2{=}CH{-}C{=}CH + HCl \xrightarrow{1,4\text{ 加成}} CH_2{=}\underset{\displaystyle Cl}{\overset{\displaystyle |}{C}}{-}CH{=}CH_2$$

4-氯-1,2-丁二烯

$$CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CH + HCl \longrightarrow CH_2{=}CH{-}CH{=}CHCl$$

1-氯-1,3-丁二烯

$$CH_2{=}\underset{\displaystyle Cl}{\overset{\displaystyle |}{C}}{-}CH{=}CH_2 + HCl \longrightarrow CH_2{=}\underset{\displaystyle Cl}{\overset{\displaystyle |}{C}}{-}CH_2{-}CH_2Cl$$

顺，反-1,3-二氯-2-丁烯

以丁二烯为原料生产氯丁二烯的过程中，同样也得到多种氯代 $C_4$ 烃。首先是丁二烯进行热氯化，其主副反应为：

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + Cl_2$$

1,4 加成 → $H_2C(Cl){-}CH{=}CH{-}CH_2(Cl)$　顺，反-1,4-二氯-2-丁烯

3,4 加成 → $CH_2{=}CH{-}\underset{\displaystyle Cl}{\overset{\displaystyle |}{C}}H{-}CH_2(Cl)$　3,4-二氯-1-丁烯

生成的二氯丁烯再进行氢加成，生成 1，2，3，4-四氯丁烷。反应是在 270～300℃，丁二烯与氯气的摩尔比为 4～5 的条件下进行，以混合二氯丁烯计其选择性为 85～95%。其他的副产品还有丁二烯的一氯取代产物。

这些二氯丁烯产物通过脱氯化氢转化成 3-氯-1，3-丁二烯，也可以作为其他有机合成的原料。

氯代 $C_4$ 烃的饱和烃大部分作为溶剂或有机合成制剂，丁基化剂，例如 1-氯丁烷、1-氯异丁烷氨解可制造正丁胺和异丁胺。1-氯丁烷还是生产月桂酸二丁基铝、丁基纤维素、药品保太松的原料，还可生产驱虫剂等。2-氯丁烷可用于药物、增塑剂、杀虫剂、橡胶、树脂、表面活性剂等生产的原料。

1，4-二氯-2-丁烯可以作为合成己二腈、1，4-丁烯二醇等的原料[229]，与氰化钠反应得 1，4-丁烯二腈，再加氢得己二腈；与氢氧化钠反应得 1，4-丁烯二醇，再加氢即得丁二醇。

$$CH_2Cl{-}CH{=}CH{-}CH_2Cl + 2NaCN \longrightarrow NC{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CN + 2NaCl$$

$$\xrightarrow{+\,H_2} NCCH_2CH_2CH_2CH_2CN$$

（己二腈）

$$CH_2Cl{-}CH{=}CH{-}CH_2Cl + NaOH \longrightarrow HOCH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2OH + NaCl$$

$$\xrightarrow{+\,H_2} HOCH_2CH_2CH_2CH_2OH$$

（丁二醇）

氯代 $C_4$ 烃均有一定毒性，对人体肝、肾及神经均有一定毒害作用。使用中要极力避免与皮肤接触，其规程及注意事项参照氯代 $C_2$ 烃的规程。其包装及运输也同于 $C_2$ 烃的氯代物。

## 10. 氯代 $C_5$ 烃

氯代 $C_5$ 烃包括含五个碳的烷、烯、二烯、链状和环状、正构和异构各种烃的氯取代的氯代烃，由于上述不同结构的 $C_5$ 烃的种类有近 30 种，因此因取代氢的个数、位置的不同衍生出种类繁多的氯代 $C_5$ 烃。但是工业上有用的不多。其中 3-甲基-1-氯-2-丁烯是合成一系列香料的基础原料，用途较广；环戊二烯的氯衍生物用途广泛。主要氯代 $C_5$ 烃的物理常数见表 52[223,224]。

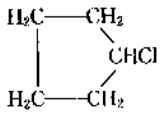
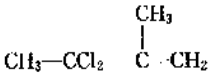
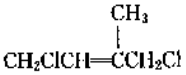
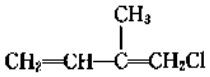
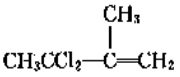
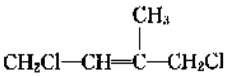
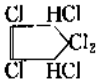
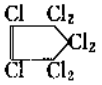
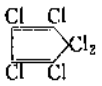
氯代 $C_5$ 烃中含氯少的 $C_5$ 烃易燃，燃烧时可产生剧毒的光气。氯代 $C_5$ 烃都具有醚等刺激味，与水互不相溶，易溶于苯、乙醇、氯仿、乙醚等有机溶剂。具有氯代烃的通性，可以与多种化合物起反应，尤其含有双键的氯代 $C_5$ 烃，性质更为活泼，可以作为许多精细化工产品合成的起始原料。

氯代 $C_5$ 烃可由相应的烃和醇等原料通过氯代、加成、氯化氢加成及脱氯化氢等反应制造。例如 1-氯戊烷可通过戊醇在氯化锌催化作用下与氯化氢反应制成，同样也可用戊烷氯化而成。

异戊二烯在四氯化碳溶液中于－5～－10℃温度下与氯气进行 1，4 位加成生成 1，4-二氯-2-甲基-2-丁烯；与氯化氢加成可以生成 1-氯-3-甲基-2-丁烯；如果继续与氯进行加成则生成四氯或三氯异戊烷[230]。

环戊二烯在四氯化碳溶液中与二个氯分子进行加成

表 52　主要氯代 $C_5$ 烃的物理常数

| 氯代 $C_5$ 烃 | 分子式 | 熔点 ℃ | 沸点 ℃ | 密度(15～25℃) g/ml | 折射率 $n_D^{15\sim25}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 1-氯戊烷[543-59-9] | $CH_3(CH_2)_3CH_2Cl$ | −99 | 108.4 | 0.88657 | 1.4119 |
| 2-氯戊烷 | $CH_3(CH_2)_2CHClCH_3$ | | 95～97 | 0.870 | 1.4060 |
| 3-氯戊烷 | $CH_3CH_2CHClCH_2CH_3$ | | 104～105 | 0.8723 | 1.4082 |
| 2-氯-2-甲基-丁烷 | $CH_3CH_2CCl(CH_3)_2$ | −73 | 86 | 0.8692 | 1.407 |
| 氯代环戊烷 |  | | 114.5～115 | 1.0051 | 1.4510 |
| 3,3-二氯-2-甲基-1-丁烯 |  | | 151～153 | 1.1276 | 1.4737 |
| 1,4-二氯-2-甲基-2-丁烯 |  | | 93/50mmHg | 1.526 | 1.4932 |
| 1,3-二氯正戊烷 | $CH_3CH_2CHClCH_2CH_2Cl$ | | 80.4/60mmHg | 1.0834 | 1.4485 |
| 1,2-二氯正戊烷 | $CH_3CH_2CH_2CHClCH_2Cl$ | | 146/739mmHg | 1.0767 | 1.4448 |
| 1,4-二氯正戊烷 | $CH_3CHClCH_2CH_2CH_2Cl$ | | 88.1/60mmHg | 1.0840 | 1.4503 |
| 1,5-二氯正戊烷 | $CH_2ClCH_2CH_2CH_2CH_2Cl$ | | 179～180 | 1.1028 | 1.4563 |
| 2,2-二氯正戊烷 | $CH_3CH_2CH_2CCl_2CH_3$ | | 128～129 | 1.040 | |
| 2,3-二氯正戊烷 | $CH_3CH_2CHClCHClCH_3$ | | 138～139 | | |
| 2,4-二氯正戊烷 | $CH_3CHClCH_2CHClCH_3$ | | 147～150 | 1.063 | 1.447 |
| 1-氯-2-甲基-1,3-丁二烯 |  | | 107 | 0.9710 | 1.4792 |
| 3,3-二氯-2-甲基-1-丁烯 |  | | 151～153 | 1.1276 | 1.4737 |
| 1,4-二氯-2-甲基-2-丁烯 |  | | 93/50mmHg | 1.1526 | 1.4932 |
| 六氯环戊烯 |  | 39 | 283/760mmHg | | |
| 八氯环戊烯 |  | 38.2 | 285 | 1.816 | $n^{45}$1.5683 |
| 六氯环戊二烯 |  | 11.34 | 239 | 1.710 | 1.5649 |

注：1 mmHg＝133.322Pa。

反应，生成六氯环戊烷。其反应分为两步进行，第一步在40℃温度下反应先生成四氯环戊烷，第二步反应在150℃温度下继续进行氯化反应生成八氯环戊烷。显然第一步反应是加成反应，第二步为取代反应。八氯环戊烷在500℃温度下气相脱氯化氢生成六氯环戊二烯[231,232]。

氯代 $C_5$ 烃一般用作溶剂和有机合成原料，例如 1-氯-3-甲基-1-丁烯，这是一种合成农药、香料、医药等精细化工产品的原料。其起始原料为异戊二烯，与氯化氢进

行加成反应生成3-氯-3-甲基-1-丁烯，转位为1-氯-3-甲基-2-丁烯。后者与丙酮进行脱氯化氢反应生成甲基庚烯酮，甲基庚烯酮与乙炔反应并加氢可得到芳樟醇。由芳樟醇起始可以合成香叶醇、橙花醇、香茅醛、紫罗兰酮……一系列香料[234]。

异戊二烯与氯化氢反应还可生成2，4-二氯-2-甲基丁烷，以其为起始原料可以合成二氯菊酸乙酯，后者是进一步合成二卤代菊酸系列除虫菊酯的关键中间体，可以合成二氯苯醚菊酯、氯氰菊酯、溴氰菊酯等多种拟除虫菊酯。

六氯环戊二烯是农药艾氏剂、狄氏剂、氯丹、七氯等合成的原料，但这些农药由于毒性太大而被禁用。但是以六氯环戊二烯为原料合成的硫丹（endosulfan）由于残毒性小，可加工成乳剂、粉剂和颗粒等目前仍作为农药的大品种而在应用，主要用为广谱杀虫剂和杀螨剂，用以控制水果、蔬菜、水稻等农作物的虫害[233]。

六氯环戊二烯本身是一种反应型阻燃剂，以其为原料还可制得全氯戊环癸烷，为六氯环戊二烯的二聚体，白色结晶粉末，为一种添加型阻燃剂。六氯环戊二烯与1，5-环辛二烯反应可制得1，5-双（氯茵）环辛烷添加型阻燃剂。六氯环戊二烯与顺丁烯二酸酐反应可得到氯茵酸酐，用碱水皂化然后酸化即得到氯茵酸，酐和酸均用于不饱和聚酯树脂的生产，也可用作固化剂。

氯代$C_5$烃大部分均较水重，毒性比较大，尤其环戊二烯的氯化物，在生产、使用过程中要特别加以注意，液体产品的包装、运输、贮存可参考其他氯代烃。固体产品要防止吸水、潮解而引起的变质与腐蚀。

## 11. 氯化石蜡

见氯化石蜡。

## 12. 氯代苯

### 12.1. 概 述

根据苯的氢原子被氯取代的数目可以分为一氯代苯、二氯代苯、三氯代苯及多氯代苯。另外，由于氯在苯环上的相对位置不同，又存在许多同分异构体。

一氯代苯，简称氯苯（monochlorobenzene，chlorobenzene）[108-90-7]，分子式$C_6H_5Cl$。

二氯代苯，有三种异构体。1，2-二氯苯，又名邻二氯苯（1，2-dichlorobenzene，*o*-dichlorobenzene）[95-50-1]；1，3-二氯苯，又名间二氯苯（1，3-dichlorobenzene，*m*-Dichlorobenzene）[541-73-1]；1，4-二氯苯，又名对二氯苯（1，4-dichlorobenzene，*p*-dichlorobenzene）[106-46-7]。二氯代苯的分子式为$C_6H_4Cl_2$。

三氯代苯有三种异构体。1，2，3-三氯苯（1，2，3-trichlorobenzene）[87-61-6]；1，2，4-三氯苯（1，2，4-trichlorobenzene）[120-82-1]；1，3，5-三氯苯（1，3，5-trichlorobenzene）[108-70-3]。三氯代苯的分子式为$C_6H_3Cl_3$。

四氯代苯也有三种异构体。1，2，3，4-四氯苯（1，2，3，4-tetrachlorobenzene）[634-66-2]；1，2，3，5-四氯苯（1，2，3，5-tetrachlorobenzene）[634-90-2]；1，2，4，5-四氯苯（1，2，4，5-tetrachlorobenzene）[95-94-3]。四氯代苯的分子式为$C_6H_2Cl_4$。

五氯苯（pentachlorobenzene）[608-93-5]，分子式$C_6HCl_5$。

六氯苯（hexachlorobenzene）[118-74-1]，分子式$C_6Cl_6$。

氯苯是最早实现大规模工业化生产的有机化工产品之一。1905年，首次报道了由苯直接氯化得到氯代苯[235]。1909年，United Alkali公司在英国建立了第一个生产氯代苯的工厂[236]。1915年，美国的Hooker电化学公司和Dow化学公司也分别开始生产氯代苯。

工业上早期生产的氯苯，主要用于军事方面。在第一次世界大战期间，主要用于生产苦味酸，以进一步制造军用炸药。另一主要用途是生产杀虫剂滴滴涕（DDT，2，2-di（4-chlorophenyl）-1，1，1-trichloro ethane）[237]，它是由氯苯和三氯乙醛合成的。

1920年，Dow化学公司开发了两种使用氯苯合成其他有机产品的技术。一种技术是氯苯和氢氧化铵在铜催化剂存在下水解生成苯胺。另一种技术是氯苯与氢氧化钠在高温和压力下水解生成苯酚[238,239]。这两种技术在工业上使用了几十年，大大地推动了氯苯工业的发展。目前，这两种技术分别被硝基苯还原法制苯胺和异丙苯法制苯酚技术所取代。

氯苯及其他氯代苯在染料、医药、农药、溶剂、助剂等行业具有较大的用途，也部分用作有机合成的中间体。

生产氯代苯常用的催化剂是$FeCl_3$、HCl等Friedel-Crafts催化剂，反应能在较温和的条件下进行。有些氯代苯在合成时可以不使用催化剂，由苯与氯直接氯代得到。除了六氯苯外，其他的氯代苯都能进一步被氯代，因此，氯代产物一般都是多种氯代苯的混合物，需要通过蒸馏或结晶得到纯的化合物。

中国于1952年开始生产氯苯，1975年有十几个工厂生产氯苯[240]。

### 12.2. 物理性质

各种氯代苯的普通物理性质见表53（见47，48页）。

在不同温度下几种氯代苯的表面张力公式为[241]：

$$\sigma_T=\sigma_1\left(\frac{T_C-T}{T_C-T_1}\right)^{11/9}\quad,\quad \mathrm{mN/m}$$

式中$T$的单位为K，其余各参数见表54。

表 53　各种氯代苯的普通物理性质

| 项　目 | 氯　苯 | 1,2-二氯苯 | 1,3-二氯苯 | 1,4-二氯苯 | 1,2,3-三氯苯 | 1,2,4-三氯苯 | 1,3,5-三氯苯 | 1,2,3,4-四氯苯 | 1,2,3,5-四氯苯 | 1,2,4,5-四氯苯 | 五氯苯 | 六氯苯 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 分子量 | 112.56 | 147.005 | 147.005 | 147.005 | 181.45 | 181.45 | 181.45 | 215.90 | 215.90 | 215.90 | 250.35 | 284.80 |
| 熔点，℃ | −45.34 | −16.97 | −24.76 | 54 | 53.5 | 17.15 | 63.5 | 46.0 | 51 | 139.5 | 85 | 228.7 |
| 凝固点，℃ | −45.58 | −17 | −24.8 | 53.08 | 52.4 | 17.2 | 62.6 | | 49.6 | | 83.7 | 228.2 |
| 沸点(在 101.3kPa)，℃ | 132.2 | 180.4 | 173.0 | 174.1 | 218.5 | 213.8 | 208.4 | 254.9 | 246 | 248.0 | 276 | 319.3 |
| 临界温度，℃ | 359.2 | 417.2 | 415.3 | 407.5 | 489.5 | 453.3 | 470.8 | 450 | 526.1 | 489.8 | | 551 |
| 临界压力，MPa | 4.52 | 4.031 | 4.864 | 4.109 | 3.01 | 3.718 | 3.01 | 3.38 | 2.8 | 3.38 | | 2.847 |
| 临界密度，g/cm³ | 0.365 | 0.411 | 0.458 | 0.411 | | 0.447 | | 0.40 | | 0.475 | | 0.518 |
| 液体密度，g/cm³ | | | | | | | | | | | | |
| 20℃ | 1.106 | 1.306 | 1.288 | | | 1.456 | | | | | | |
| 25℃ | 1.101 | 1.30 | 1.282 | 1.504 | | | | 1.70 | | 1.833 | | |
| 30℃ | 1.096 | 1.295 | 1.277 | 1.25(55℃) | | | | | | | | |
| 70℃ | 1.052 | 1.249 | 1.234 | 1.231 | | | | | | | 1.625(85℃) | |
| 100℃ | | | | | 1.381 | 1.358 | 1.356 | 1.539 | 1.523 | 1.454(150℃) | 1.609 | 1.462(306℃) |
| 粘度，mPa·s | | | | | | | | | | | | |
| 20℃ | 0.806 | 1.4 | 1.11 | | | 2.08 | | | | | | |
| 25℃ | 0.756 | 1.3018 | 1.0254 | 0.839(55℃) | 1.68(50℃) | 1.448 | 0.841(70℃) | 3.37 | | | | |
| 100℃ | | | | | 0.91 | 0.74 | 0.642 | | | | | |
| Antoine 常数[1] | | | | | | | | | | | | |
| A | 7.046324 | 7.143024 | 7.072644 | 7.002424 | | 7.136684 | | 7.159274 | | 7.284164 | | 6.66747 |
| B | 1482.156 | 1703.916 | 1629.811 | 1578.149 | | 1790.267 | | 1930.023 | | 2003.495 | | 1654.17 |
| C | 224.115 | 219.352 | 215.821 | 208.84 | | 206.283 | | 196.213 | | 207.038 | | 117.536 |
| 液体比热容 | | | | | | | | | | | | |
| J/(g·K) | 1.339 | 1.159 | 1.159 | 1.188 | | 1.008 | | 1.259 | | 1.142 | | 0.7 |
| 相对于一定蒸气压的温度，℃ | | | | | | | | | | | | |
| 0.13kPa | −13.0 | 20.0 | 12.1 | 16.0 | 40.0 | 38.4 | 37.2 | | | | | |

续表

| 项　目 | 氯　苯 | 1,2-二氯苯 | 1,3-二氯苯 | 1,4-二氯苯 | 1,2,3-三氯苯 | 1,2,4-三氯苯 | 1,3,5-三氯苯 | 1,2,3,4-四氯苯 | 1,2,3,5-四氯苯 | 1,2,4,5-四氯苯 | 五氯苯 | 六氯苯 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 相对于一定蒸气压的温度，℃ | | | | | | | | | | | | |
| 0.67kPa | 10.6 | 46.0 | 39.0 | | 70.0 | 67.3 | 63.8 | 99.6 | 89 | | 129.7 | |
| 1.33kPa | 22.2 | 59.1 | 52.0 | 54.8 | 85.6 | 81.7 | 78.0 | 114.7 | 104.1 | | 144.3 | 174.3 |
| 2.67kPa | 35.3 | 73.4 | 66.2 | 69.2 | 101.8 | 97.2 | 93.7 | 131.2 | 121.6 | | 160.0 | |
| 5.33kPa | 49.7 | 89.4 | 82.0 | 84.8 | 119.8 | 114.8 | 110.8 | 149.2 | 140.0 | 146 | 178.5 | 209.5 |
| 8.0kPa | 58.3 | 99.5 | 92.2 | 95.2 | 131.5 | 125.7 | 221.8 | 160.0 | 152.0 | 157.7 | 190.1 | |
| 13.3kPa | 70.7 | 112.9 | 105.0 | 108.4 | 146.0 | 140.0 | 136.0 | 175.7 | 168.0 | 173.5 | 205.5 | 236.9 |
| 26.7kPa | 89.4 | 133.4 | 125.9 | 128.3 | 168.2 | 162.0 | 157.7 | 198.0 | 193.7 | 196 | 227.0 | |
| 53.3kPa | 110.0 | 155.8 | 149.0 | 150.2 | 193.5 | 187.7 | 183.0 | 225.3 | 220.0 | 220.3 | 251.6 | 290.5 |
| 101.3kPa | 132.2 | 179.0 | 173.0 | 173.9 | 218.5 | 213.5 | 208.4 | 254.0 | 246.0 | 245 | 276.0 | 322.0 |
| 熔化热，J/g | 90.33 | 86.11 | 85.98 | 123.8 | 95.9 | 85.78 | 95.9 | 64.52 | | 112.2 | 70.3 | 89.62 |
| 蒸发热，J/g | 331.1 | 311.0 | 296.8 | 297.4 | 242.4 | 280.0 | 236.1 | 268.9 | 217.9 | 221.8 | | 190.8 |
| 液体的标准生成热，J/g | −95.90 | −125.23 | −145.78 | −284.6(固) | | −263.1 | | | | | | −460(固) |
| 燃烧热(25℃)，kJ/mol | −3100 | −2962 | −2955 | −2934 | | | | | | | | −2372 |
| 液体热导率，W/(m·K) | 0.127 | 0.121 | | 0.105 | | 0.108 | | | | | | |
| 液体折射率 $n_D^t$ | 1.5219 | 1.5492 | 1.54337 | 1.52849 (55℃) | | 1.56933 | | | | | | |
| 表面张力，mN/m | 32.65 | 36.61 | 36.20 | 31.4 | | 38.54 | | 21.6 | | | | |
| 液体介电常数 | 5.621 | 9.93 | 5.04 | 2.41 | | 2.24 | | | | | | |
| 液体膨胀系数，$K^{-1}$ | $95\times10^{-5}$ | $110\times10^{-5}$ | $111\times10^{-5}$ | $116\times10^{-5}$ | | | | | | | | |
| 闪点(闭口杯)，℃ | 28 | 67 | 65 | 65 | 113 | 110 | 107 | | | | | |
| 自燃点，℃ | 590 | 640 | >500 | >500 | >500 | >500 | >500 | | | | | |
| 在水中溶解度，g/100g | | | | | | | | | | | | |
| 20℃ | 0.05 | 0.015 | 0.11 | 0.007 | | | | | | | | 0.00018 |
| 60℃ | | 0.023 | 0.20 | 0.016 | | | | | | | | |
| 在空气中的爆炸极限，%(体积)(g/cm³) | | | | | | | | | | | | |
| 上限 | 11(520) | 12(750) | | 18 | | | | | | | | |
| 下限 | 1.3(60) | 2.2(130) | | | | | | | | | | |

① 多氯苯的蒸气压是温度的函数，用 Antoine 公式校正：$\lg P(\mathrm{kPa})=A-B/(T+C)-0.875097$，式中 $T$ 为℃。

表54　几种氯代苯的表面张力公式中的参数值

| 氯代苯 | $a_1$ | $T_1$,K | $T_C$,K |
|---|---|---|---|
| 氯　苯 | 33.59 | 293.2 | 632.6 |
| 1,2-二氯苯 | 36.61 | 298.2 | 729.0 |
| 1,3-二氯苯 | 36.01 | 293.2 | 679.4 |
| 1,4-二氯苯 | 25.87 | 373.2 | 680.9 |

几种氯代苯在不同温度下的蒸发焓值计算公式为[242]：

$$H_{vap}=H_{vap1}\left(\frac{T_C-T}{T_C-T_1}\right)^{0.38}\quad,\quad \text{kJ/mol}$$

式中各参数见表55。

表55　几种氯代苯在不同温度下蒸发焓计算公式中的参数值

| 化　合　物 | $H_{vap1}$ | $T_1$,K | $T_C$,K |
|---|---|---|---|
| 氯苯 | 36.547 | 405.1 | 632.6 |
| 1,2-二氯苯 | 39.664 | 449.1 | 729.0 |
| 1,3-二氯苯 | 38.618 | 446.2 | 679.4 |
| 1,4-二氯苯 | 38.786 | 447.2 | 680.9 |
| 六氯苯 | 63.593 | 582.6 | 825.8 |

各种氯代苯的其他物理性质分别介绍如下。

(1) 氯苯　氯苯是一种易挥发的、无色透明的液体，具有苯的气味。它是一种优良的溶剂，不溶于水，但能与所有的有机溶剂互溶，能与一些溶剂生成共沸物。部分共沸物组成见表56[240]。

表56　氯苯的共沸物

| 组　分 | 共沸点,℃ | 共沸组成,%氯苯 |
|---|---|---|
| 氯苯-水 | 90.2 | 71.6 |
| 氯苯-正丙醇 | 96.9 | 18 |
| 氯苯-正丁醇 | 115.4 | 46 |
| 氯苯-甲酸 | 93.7 | 41 |
| 氯苯-乙酸 | 114.6 | 41.5 |

氯苯与水、氯化氢形成三元共沸物，共沸温度是96.9℃，共沸组成是：氯苯74.5%，水20.2%，氯化氢5.3%[243]。

在氯苯中加入24%的苯，形成一种熔点为－60.5℃的低共熔点混合物。

1,2-二氯苯和1,3-二氯苯都是无色的、易流动的液体，易溶于普通的有机溶剂，不易燃烧，具有令人愉快的芳香气味。

1,4-二氯苯是白色的、易升华的结晶体，不溶于水，易溶于许多有机溶剂，具有强烈的樟脑气味。1,4-二氯苯以稳定的单斜晶系 $\alpha$-型存在，而在30.8℃时转变为三斜晶系的 $\beta$-型。

86.0%1,2-二氯苯和14.0%1,4-二氯苯形成熔点为－23.7℃的低共熔点混合物。85.3%1,3-二氯苯和14.7%1,4-二氯苯形成熔点为－30.8℃的低共熔点混合物。

(2) 三氯苯　1,2,3-三氯苯是无色片状晶体；1,2,4-三氯苯是无色液体；1,3,5-三氯苯是无色的针状晶体。这三种三氯苯不溶于水，微溶于乙醇，易溶于苯、石油醚、二硫化碳、氯代脂肪烃、氯代芳香烃类溶剂。34%1,2,3-三氯苯和66%1,2,4-三氯苯形成熔点为1.5℃的低共熔点混合物。

(3) 四氯苯　1，2，3，4-四氯苯和1，2，3，5-四氯苯是无色的针状晶体；1，2，4，5-四氯苯是无色的可升华的针状晶体。四氯苯具有强烈的令人不愉快的气味。三种四氯苯都不溶于水，但溶于许多有机溶剂。

(4) 五氯苯　无色的针状晶体，不溶于水。

(5) 六氯苯　无色的、可升华的斜方晶体，不溶于水，但在常温下可溶于苯、氯仿、乙醚等有机溶剂。

## 12.3.　化学性质

氯代苯是中性化合物，具有较强的热稳定性。化学反应可以是苯环上的氢被取代（如卤代、磺化、硝化、烷基化等），也可以是氯原子被取代（如水解、氨解等），以及脱芳环（如氯的加成）。

### 12.3.1.　水　解

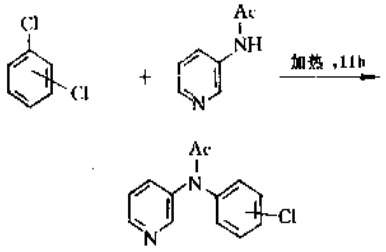
从氯苯到六氯苯都可以发生水解反应生成相应的酚。氯苯在360～390℃、高压条件下，用氢氧化钠水溶液水解，或使用磷酸钙及400～500℃水蒸气水解生成苯酚。二氯苯在碱溶液中，在200℃和压力条件下水解生成一氯苯酚和苯二酚。三氯苯水解生成二氯苯酚。1,2,3-三氯苯在550～580℃、在催化剂作用下用水蒸气水解生成1,2,3-苯三酚。1,2,4-三氯苯在180～190℃与碱反应生成2,5-二氯苯酚。四氯苯在160～180℃以上温度时，在甲醇中与氢氧化钠也可以发生水解反应。1,2,3,5-四氯苯、1,2,4,5-四氯苯与氢氧化钠水溶液在200℃水解分

别生成2,3,5-三氯苯酚和2,4,5-三氯苯酚。五氯苯水解生成2,3,4,5-四氯苯酚和2,3,5,6-四氯苯酚。六氯苯水解生成五氯苯酚。

### 12.3.2. 氨 解

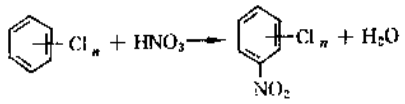
氯代苯中的氯原子在一定的条件下可以被—$NH_2$取代，生成苯胺或氯代苯胺。

二氯苯与3-乙酰氨基吡啶发生反应生成3-(*N*-乙酰基-*N*-氯苯胺基)吡啶[244]。




### 12.3.3. 硝化和磺化

氯代苯与硝酸发生硝化反应生成氯代硝基苯。




$n$ = 1,2,3,4,5

氯代苯也可以发生磺化反应生成氯代苯磺酸。

### 12.3.4. 与甲醇钠反应

氯代苯与甲醇钠反应生成氯代苯酚和氯代苯甲醚。1，2，3，4-四氯苯与甲醇钠于180℃反应生成2，3，6-三氯苯酚和2，3，4-三氯苯甲醚。五氯苯与甲醇钠在180℃反应生成2，3，4，5-及2，3，5，6-四氯苯酚和四氯苯甲醚。六氯苯与甲醇钠于180℃反应生成五氯苯酚和五氯苯甲醚。

### 12.3.5. 氯化与氢化脱氯

氯代苯中除六氯苯外都可以进一步氯化。使用不同的催化剂进一步使氯苯氯化生成不同比例的1,2-、1,3-、1,4-二氯苯。二氯苯在氯化铁等催化剂存在下进一步氯化生成不同比例的1，2，4-、1，2，3-、1，3，5-三氯苯。三氯苯进一步氯化依次得到四氯苯、五氯苯、六氯苯。

氯代苯在NiMo/$\gamma$-$Al_2O_3$催化剂作用下，在325℃发生氢化脱氯反应，直到生成苯。Hagh. Bijan F. 等人对该脱氯反应机理进行了研究[245]。由六氯苯开始的脱氯反应历程见图18。

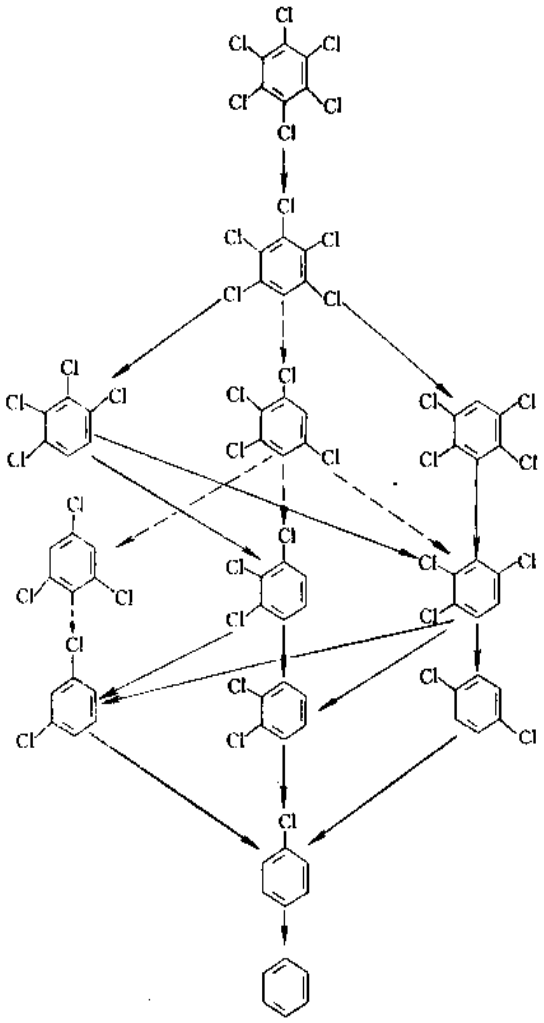
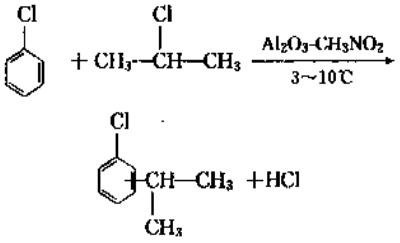


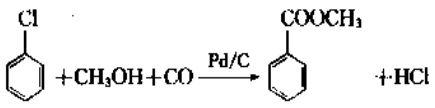
图18 氯代苯脱氯反应历程

### 12.3.6. 烷基化和羰基化

在催化剂作用下，氯代苯与氯代烃发生烷基化反应生成氯代烷基苯[246]。




在钯催化剂作用下，氯代苯与CO及甲醇发生羰基化反应生成相应的甲酯[247]。



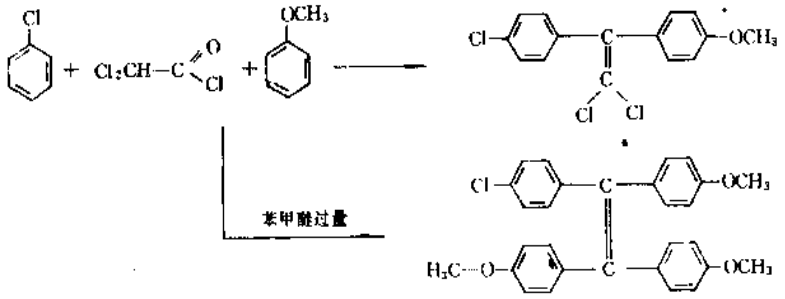
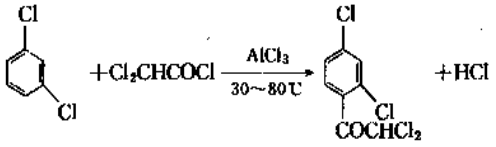



图 19　Friedel-Crafts 反应制氯代苯

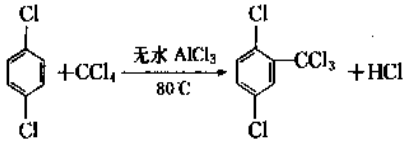
### 12.3.7.　Friedel-Crafts 反应

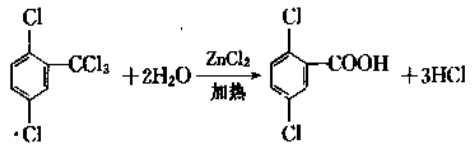
氯苯在无水 $AlCl_3$ 催化剂作用下，与二氯乙酰氯和苯甲醚反应生成 2，2-二氯-1-（4′-氯苯基）-1-（4″-甲氧基苯基）乙烯（见图 19），当苯甲醚过量时则生成1,1,2-三(4″-甲氧基苯基)-1-(4′-氯苯基)乙烯[248]。

1，3-二氯苯在无水 $AlCl_3$ 存在下，与二氯乙酰氯反应生成 2，4-二氯-ω，ω-二氯乙酰苯[249]。




1，4-二氯苯与四氯化碳在无水 $AlCl_3$ 存在下，反应生成 1-三氯甲基-2，5-二氯苯，再进一步水解生成 2，5-二氯苯甲酸[250]。




### 12.3.8.　氧　化

1，2-二氯苯氧化生成顺酐、2-氯顺酐、2，3-二氯顺酐[251]。

## 12.4.　生产方法

### 12.4.1.　苯液相氯化法制氯代苯

在 Friedel-Crafts 催化剂存在下，苯和氯发生氯化反应是工业上生产氯代苯的主要方法。工业生产中主要采用液相氯化法，常用的催化剂是 $FeCl_3$。液体苯与氯在较缓和的温度和压力下生成氯代苯，同时有副产物氯化氢生成。由于每一种氯代苯都可以进一步被氯化直至生成六氯苯，所以氯化产物中一般都含有不同氯化程度的化合物和不同的异构体。但是，由于氯的作用，只有少量的 1，3-二氯苯生成，基本上不生成 1，3，5-三氯苯和 1，2，3，5-四氯苯。各个氯代苯的反应速度与各化合物的结构有关，因此，在整个反应过程中，氯化深度和生成各异构体的比例是随反应条件而变化的。苯的氯化反应是按氯化深度顺序依次进行的，苯首先生成氯苯，再进一步生成二氯苯、三氯苯直至六氯苯。苯环取代上一个氯后，使苯环更活泼，更容易进一步氯化（见氯化中图 7）[236]。

速度常数以 $k_5$ 为 1，其他的为相对 $k_5$ 的值。所有反应中氯的浓度是相同的。

氯化反应是强放热反应，反应热为[252]：

$$C_6H_6+Cl_2\longrightarrow C_6H_5Cl+HCl \quad \Delta H=-131.5kJ/mol$$

$$C_6H_5Cl+Cl_2\longrightarrow C_6H_4Cl_2+HCl \quad \Delta H=-124.4kJ/mol$$

$$C_6H_4Cl_2+Cl_2\longrightarrow C_6H_3Cl_3+HCl \quad \Delta H=-122.7kJ/mol$$

$$C_6H_3Cl_3+Cl_2\longrightarrow C_6H_2Cl_4+HCl \quad \Delta H=-115.1kJ/mol$$

在工业生产中，由冷却的循环液体移出反应热，或在沸点下进行氯化反应，由液体气化带走反应热。

有许多 Friedel-Crafts 催化剂都可以对苯氯代反应起催化作用，如 $FeCl_3$、$AlCl_3$、$SbCl_3$、$MnCl_2$、$MoCl_3$、$SnCl_4$、$TiCl_4$ 等。使用不同的催化剂，得到的产物组成也不同。表 57 给出了 1，2-二氯苯和 1，4-二氯苯生成的比例与不同催化剂的关系。表 58 给出了 1，2，4，5-四氯苯和 1，2，3，4-四氯苯生成的比例与不同催化剂的关系[252]。

表57 催化剂对1，4二氯苯与1，2-二氯苯生成比例的影响

| 催化剂 | 1,4-二氯苯在产物的二氯苯馏分中的比率，% | 1,4-二氯苯：1,2-二氯苯 |
|---|---|---|
| $MnCl_2+H_2O$ | ~50 | 1.03 |
| $SbCl_3$ | | 1.5 |
| $FeCl_3$ 或 Fe | ~59 | 1.49~1.55 |
| 金属硅有机化合物 | 61~74 | 1.56~2.8 |
| $AlCl_3$ $SnCl_4$ | | 2.21 |
| $AlCl_3$-$TiCl_4$ | | 2.25 |
| Fe S PbO | ~70 | |
| $FeCl_3$-二乙醚 | | 2.38 |
| 硅酸铝-1,6-己二胺 | | 2.7 |
| $FeCl_3$-$S_2Cl_2$ | ~76 | |
| $FeCl_3$-二价有机硫化合物 | ~77 | 3.3 |
| L-型沸石 | ~88 | 8.0 |
| $TiCl_4$ | | 20~30 |

表58 催化剂对1，2，4，5-四氯苯与1，2，3，4-四氯苯生成比例的影响

| 催化剂 | 反应物 | 1,2,4,5-四氯苯：1,2,3,4-四氯苯 |
|---|---|---|
| $FeCl_3$ | 1,2,4-三氯苯 | 2.3~2.4 |
| L-酸-二价有机硫化合物 | 1,2,4-三氯苯 | 3 |
| $FeCl_3$-碘代芳烃化合物 | 1,2,4-三氯苯 | 2.7~4.6 |
| $SbCl_3$-$I_2$ | 苯 | 10~17 |

使用不同的催化剂，氯代产物的组成变化见氯化中图5、6。

通过改变反应条件和催化剂，能在一定范围内调节各种氯代产物的比例。最佳反应条件取决于所要求的氯化深度和产物结构。提高反应温度，有利于第二个氯原子在邻位和间位进行取代反应。如果在催化剂中加入适当的助催化剂，在低温条件下进行反应，则有利于在对位进行第二个氯原子的取代。生产氯苯和二氯苯的适宜操作温度为20~80℃，生产六氯苯的反应温度要达到大约250℃。

反应生成各种氯代苯的比例也受原料中苯/氯比的影响，因此，在间歇操作中可以达到较高的选择性。溶剂对氯化反应速度和选择性也有影响。

苯的氯化过程分为间歇氯化法和连续氯化法。

间歇氯化法是早期生产氯苯的一种方法。反应器一般是带有外冷却器或内冷却器的搅拌釜。首先将液体苯加入釜中，氯气由反应器底部通入，搅拌，必须尽可能保证气液良好接触。单位时间内通入的氯气量取决于釜内热量移出速度和氯的消耗速度，并尽可能维持排放气中的氯浓度较低。反应过程要保证无水操作，以防止氯化氢腐蚀设备。

氯化过程进行到反应体系中苯、氯苯和多氯代苯的比例达到要求时，停止通入氯气并把反应物冷却，进行洗涤和中和，然后进行间歇精馏，依次蒸出苯、苯-氯苯混合物、氯苯、氯苯-多氯代苯混合物，釜中残液主要是多氯代苯。若要得到较纯的氯代苯，需进一步精馏分离。由于间歇法生产能力低，已改为连续法生产。

随着生产技术的改进与发展，氯苯的间歇生产首先发展为多台氯化反应器串联操作，向第一台反应器中通入原料苯，并向各台反应器中通入氯气，反应液经过多台反应器后从最后一台反应器流出。通过控制反应温度、物料流量和通入氯气量来控制反应深度。后来又发展为连续单台塔式反应器工艺。

塔式反应器工艺采用在苯的沸腾温度下反应，所以也称为塔式沸腾连续氯化法。生产能力比前者大大提高。50年代前苏联采用的氯化法工艺流程见图20。

氯化过程要求原料不能含水，否则会使催化剂失活和腐蚀设备。氯化前首先对回收的液体苯或含水量不合

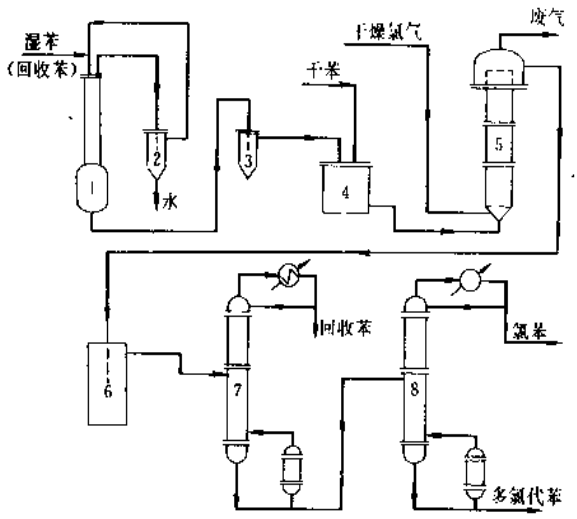



图20 50年代前苏联采用的氯化法制氯苯工艺流程简图

1—蒸发器；2—油水分离器；3 干燥器；4—干苯贮罐；5—反应器；6—中和沉降槽；7—第1蒸馏塔；8—第2蒸馏塔

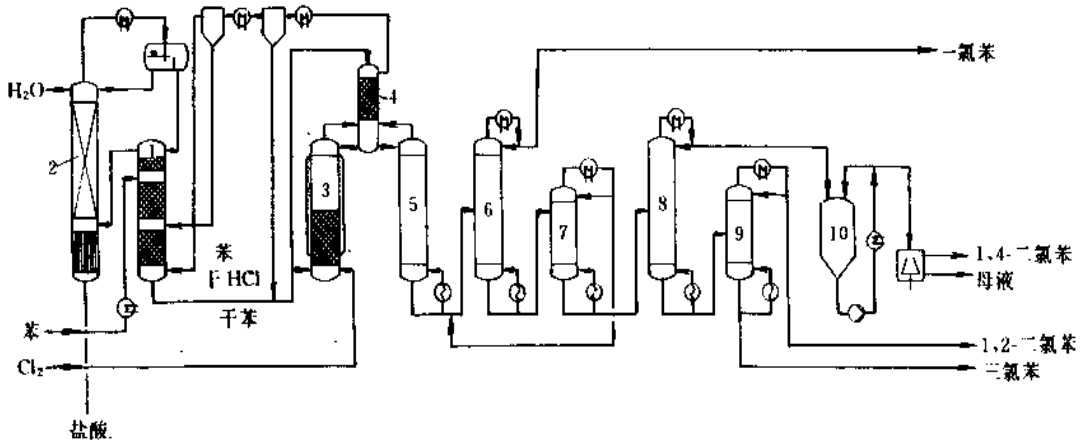



图 21　苯氯化工艺流程图

1—苯干燥塔；2—HCl 吸收塔；3—反应器；4，5—苯和 HCl 分离塔；6—氯苯塔；7—氯苯副塔；8—1，4-二氯苯塔；9—1，2-二氯苯塔；10—结晶器

格的原料苯进行脱水干燥，与经干燥处理的氯气一起进入氯化反应器。反应后的废气中含有苯、氯苯，经冷凝分离回收。液相产物经中和沉降以除去氯化氢和三氯化铁，然后进行第一次蒸馏，由塔顶回收未反应的苯，塔釜液经第二次蒸馏，由塔顶得到氯苯，塔釜得到多氯苯[243]。

近期经改进的氯化工艺流程见图 21[237]。

经过预干燥处理的含水量为 35ppm 的苯与在氯化过程中产生的干燥 HCl 气接触，得到无水苯，再与氯气一起进入氯化反应器。反应进料中氯/苯摩尔比为 0.6，氯化后的粗产物中含有 30%苯、60%氯苯、3% 1,2-二氯苯、7% 1,4-二氯苯。通过调整反应条件可以控制反应深度，甚至可以得到 95%的氯苯。反应得到的粗产物在氯苯塔中常压蒸馏，由塔顶得到氯苯。氯苯塔大约 30 块塔板。塔釜液在氯苯副塔中分离，塔顶得到富含氯苯的馏出物返回回收，塔釜液主要是二氯苯。氯苯副塔大约 12 块塔板，采用真空操作（20kPa）。塔釜液经 1,4-二氯苯塔由塔顶分离出 1,4-二氯苯，塔釜液再经 1,2-二氯苯塔进一步分离得到 1,2-二氯苯和三氯苯。

另一沸腾氯化反应过程见图 22[240]。

经过干燥的苯和氯由氯化器底部进入，在向上流动过程中，部分氯与反应器中的铁环反应生成三氯化铁并溶解在苯中，苯与氯在三氯化铁作用下发生氯化反应，通过调节苯加入量使反应温度控制在 75～80℃。氯化液由反应器上部流出进入液封槽，经石墨冷却器冷却后进入氯化液贮罐。控制氯化液的相对密度为 0.935～0.950（15℃），其组成为：氯苯 25～35%，苯 66～74%，多氯苯<1%。经水洗中和后送往蒸馏工序分离，可以分别得到氯苯、1，2-二氯苯和 1，4-二氯苯，未反应的苯返回重新使用。由氯化反应器顶部流出的苯蒸气和氯化氢气体，由两个石墨冷却器冷却使大部分苯冷凝下来，经分离后返回氯化反应器中重新氯化，其他气体进入吸收系统生产盐酸。

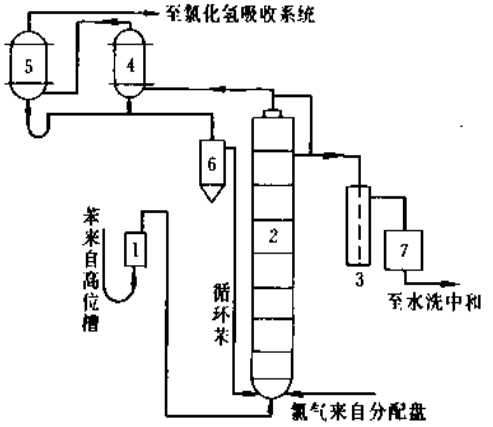



图 22　沸腾氯化法流程

1　转子流量计；2—氯化器；3—液封槽；4，5　管式石墨冷却器；6—酸苯分离器；7—氯化液冷却器

苯氯化反应器的设计必须避免死角，以免深度氯化生成四氯苯或五氯苯。这些化合物在液体中的溶解度较低，会引起设备堵塞。另一个可能的危险性是自燃，如果发生自燃，反应器内的局部温度会急剧升高，在气相中发

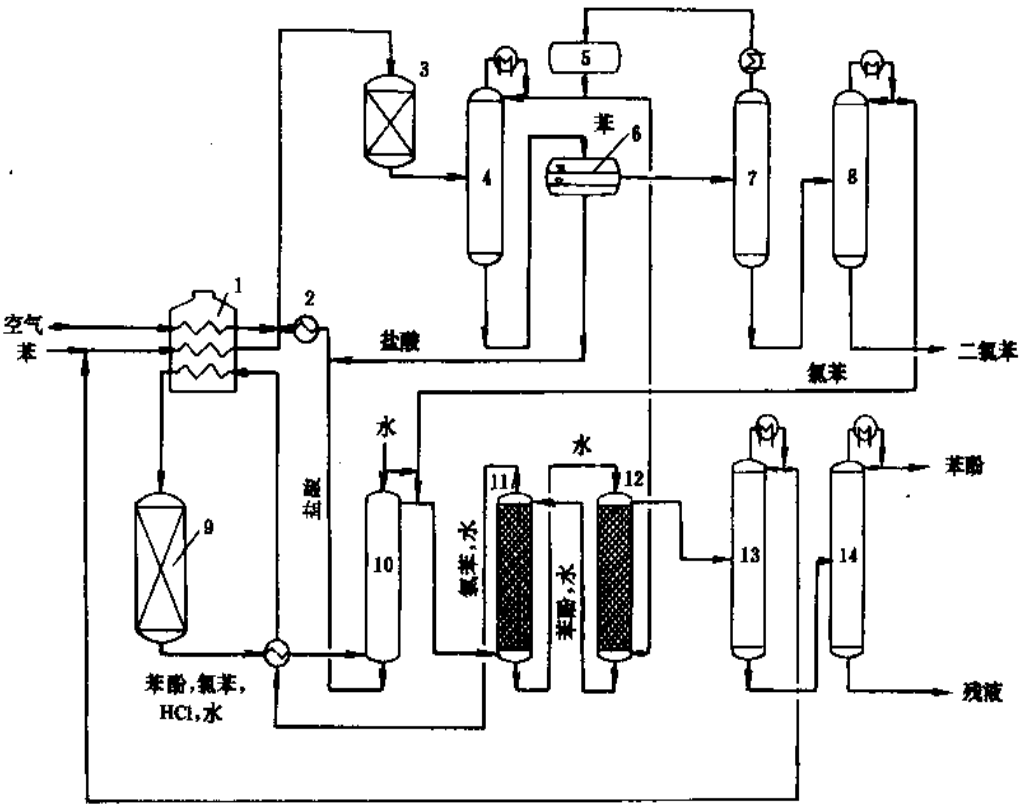



图 23　苯氯化制苯酚工艺流程图

1—蒸发器；2—盐酸蒸发器；3—氧化反应器；4—塔；5—苯贮罐；
6—氯苯分离器；7—苯塔；8—氯苯塔；9—水解反应器；10—盐酸分离器；
11，12—萃取塔；13—苯塔；14—苯酚塔

生 $C_6H_6+3Cl_2 \longrightarrow 6C+6HCl$ 反应，在放热的同时放出大量的 HCl 气。当反应温度超过 280℃时，铁会在氯气中燃烧而急剧放热，使过程失控。即使在正常操作时，如果有水进入反应系统也会造成催化剂失活，从而进一步使氯气浓度增大造成燃烧。

苯氯化设备的材质可以使用铸铁、钢、镍、搪玻璃等。

### 12-4-2.　苯氧氯化法

苯氧氯化生产氯苯是 Rasching 法制苯酚工艺中的一部分。早期此工艺采用的流程见图 23[237,253~257]。

苯蒸气与氯化氢和空气混合后在 $CuCl_2$-$FeCl_3$/$Al_2O_3$ 或 CuO-$C_0O$/$Al_2O_3$ 催化剂作用下，在 240～280℃发生氧氯化反应。

$$2\,C_6H_6+2HCl+\frac{1}{2}O_2 \xrightarrow[275℃]{\text{催化剂}} 2\,C_6H_5Cl+H_2O$$

为抑制多氯代苯生成，生产中加入过量的苯，并控制苯的转化率为 10～15%，以使反应器中温度稳定。如果温度高，会生成二氯苯或发生其他副反应，例如，苯氧化生成二氧化碳和水。此工艺能耗较高，在经济上意义不大。

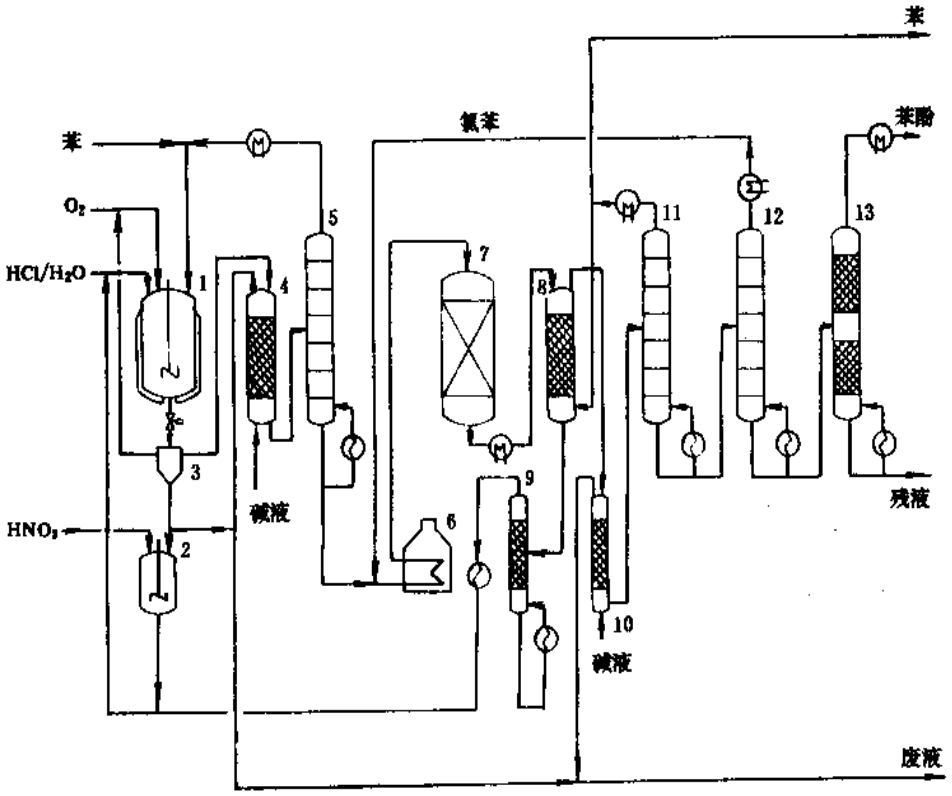



图 24　苯氧氯化法（Gulf 法）制苯酚工艺

1—氧氯化反应器；2—催化剂釜；3—分离器；4—碱洗塔；5—苯精馏塔；6—加热器；7—水解反应器；8—萃取塔；9—HCl 解吸塔；10—碱洗塔；11—苯塔；12—氯苯塔；13—苯酚塔

Gulf 采用硝酸作为催化剂发展了氧氯化工艺[237,258]。Gulf 法流程见图 24。

该法采用液相氧化过程，在加压条件下，液体苯与盐酸水溶液和空气（或氧气）在硝酸作用下，反应生成氯苯。此工艺的优点是，苯的转化速度快，氯苯的选择性好。

### 12.4.3.　苯的其他氯化法

(1) 苯气相氯化法　苯与氯气在 400～500℃进行气相氯化反应，可以得到氯苯或二氯苯[259,260]。此工艺能耗高，已被液相法取代。

(2) 苯与盐酸电解法　苯与盐酸电解，以 95%选择性、94%收率得到氯苯[261,262]。

(3) 含氯化合物的氯代　含氯化合物与苯或氯苯反应比用氯氯代具有更好的选择性，可用于制造一些特殊的氯代苯。常用的含氯化合物有硫酰氯 ($SO_2Cl_2$)[263～265]、氧化氯 ($Cl_2O$)[266]。也可以使用金属氯化物作为氯化试剂，如铁、钛、铜、锑的氯化物。

使用 $SO_2Cl_2$ 在分子筛作用下，得到较好收率的氯苯[263]。氯苯与三氯化铁进行气相氯代，以较高的选择性生成 1，4-二氯苯（1，4-二氯苯：1，2-二氯苯达到 25∶1）。

(4) 氯转移反应　1，2-二氯苯和苯在 400℃，使用 $PdCl_2$-NaCl 催化剂可以得到氯苯[267]。

### 12.4.4.　各种氯代苯的工业生产方法

(1) 氯苯　目前，工业生产氯苯主要采用苯和氯的连续氯化法。选择低的苯转化率，使产物中含有二氯苯的量较少。但也可以采用高转化率，得到含二氯苯量较高的产物。这取决于生产者的需要和生产成本。

(2) 二氯苯　在苯氯代过程中，生成部分 1，2-二氯苯和 1，4-二氯苯。两种二氯苯的比例与氯代反应条

件和所用的催化剂有关。若采用二氧化锰或二氧化钛/沸石催化剂，可以得到较多的1，2-二氯苯。

间歇氯化法可以得到较高收率的二氯苯。在较温和的温度条件下，使用三氯化铁和一氯化硫作为催化剂，1摩尔苯与2摩尔氯反应，生成的产物中二氯苯最大含量可以达到98%。其中大约有75%的1，4-二氯苯，25%的1，2-二氯苯，只有0.2%的1，3-二氯苯及少量的一氯苯和三氯苯[268]。若只用三氯化铁作为催化剂，二氯苯的最大收率约85%。用$Al_2O_3$为催化剂，苯或氯苯在70℃反应8h，1，4-二氯苯的选择性达到75.5%[269]。一种可以得到更多1，4-二氯苯的固体氯化催化剂已经取得专利。该催化剂组成为$K_2O$-$Al_2O_3$-$SiO_2$，使用0.4g催化剂，40g氯苯与$Cl_2$：$N_2$=1：1的气体在70℃反应2h，转化率达到85.5%，1.4-二氯苯选择性为89.2%，1.2-二氯苯选择性为9.7%[270]。用L-型沸石催化剂，氯苯进一步氯化3h，氯苯转化率达到66.9%，1.4-二氯苯选择性为87.8%[271~273]。

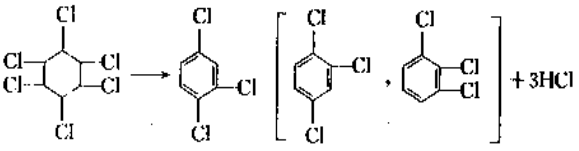
1*2-二氯苯在$AlCl_3$存在下，发生异构化反应生成1,4-二氯苯[274]。1.2-二氯苯、1,4-二氯苯在HCl和$AlCl_3$作用下，在120℃发生异构化得到1.3-二氯苯。1.3-二氯苯也可以由1，3-二硝基苯在200℃氯化得到[275~277]。

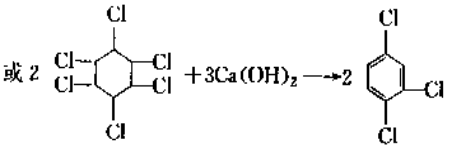
二氯苯异构体混合物经间歇精馏分离，精馏塔至少需60块实际板，回流比大约35：1。由塔顶依次得到氯苯、1，3-二氯苯、1，4-二氯苯、1，2-二氯苯。但由于三种二氯苯的沸点接近，只通过精馏得到的产品纯度低，应进一步结晶提纯。

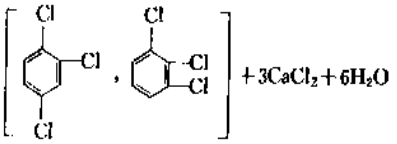
(3) 三氯苯　在生产氯苯和二氯苯过程中，会生成少量的1,2,3-三氯苯和1,2,4-三氯苯。如果提高氯/苯的进料比(摩尔比达到3：1)，则氯化产物中主要是二氯苯。在间歇操作时，当每摩尔苯用2.8摩尔氯在100℃温度下进行氯化，得到的产物组成是：26%1,4-二氯苯、4.8%1,2-二氯苯、18%1,2,4-三氯苯、8%1,2,3-三氯苯、8%1,2,3,4-四氯苯、5.5%1,2,4,5-四氯苯及低于1%的五氯苯。在催化剂中加入硫化物能提高1,2,4-三氯苯的选择性。1,2,4-三氯苯也可以由1,4-二氯苯直接氯化得到。

1,3,5-三氯苯不能由苯氯化得到，但可以通过1,3-二氯苯气相氯化得到，也可以由3,5-二氯硝基苯氯化、1-溴-3，5-二氯苯在300~400℃氯代、3，5-二氯苯胺的Sandmeyer反应等方法制得[278,279]。其他三氯苯在$AlCl_3$作用下发生异构化也能提高1，3，5-三氯苯在三氯苯混合物中的含量[280]。三种三氯苯混合物通过精馏、结晶分离。

另一种生产三氯苯的方法是用六六六(1，2，3，4，5，6-六氯环已烷)的无效体在热解釜中加热热解或与石灰乳共热得到。







上述热解产品经冷却、分离、水洗、干燥得到三氯苯的混合物[281,282]。

(4) 四氯苯　由苯或氯苯、二氯苯、三氯苯经进一步氯化得到1，2，3，4四氯苯和1，2，4，5-四氯苯。三氯化锑-碘是提高1,2,4,5-四氯苯选择性有效的催化剂。由苯直接氯化得不到1，2，3，5-四氯苯，它可以由1，2，3-三氯苯在铝汞齐存在下氯化得到。

(5) 五氯苯　五氯苯在工业应用上没有意义。苯深度氯化得到四氯苯、五氯苯和六氯苯的混合物，通过精馏、结晶，分离出五氯苯。

(6) 六氯苯　苯与过量的氯在$FeCl_3$催化剂存在下，在230℃以上反应温度，进行液相或气相氯化得到六氯苯[283]。在连续生产中，由于六氯苯升华随尾气排出而降低收率，所以用间歇压力釜，使用液氯氯化减少损失。

用六六六为原料，与氯反应得到六氯苯。主要副反应是生成二氯苯，但二氯苯也可以进一步氯化转化为六氯苯而不需分离[284]。

## 12.5. 产品规格及分析方法

目前分析氯代苯使用最广泛的方法是气相色谱法，该方法快速、可靠。一般使用玻璃毛细管或填充柱[252,285]。

工业生产的氯代苯一般都具有较好的纯度。产品质量与生产和分离工艺水平有关。

几种主要工业氯代苯的典型质量规格如下。

### 12.5.1. 氯 苯

氯苯含量 99.5%，苯<0.05%，二氯苯<0.1%。中国的氯苯国家标准见表 59。

表 59 中国氯苯国家标准

| 项 目 | GB 2404—80 | |
|---|---|---|
| 标准级别 | 一级 | 二级 |
| 外观及颜色 | 在 60℃时为无色或微黄色透明液体(其色度不得深于 40 号)，并无可见水 | |
| 苯含量，% | 0.15 | 0.30 |
| 氯苯含量，% | 99.5 | 99.0 |
| 多氯苯，% | 0.7 | |

### 12.5.2. 二 氯 苯

1,2-二氯苯有工业级和纯品级两种商品。工业级：纯度 70～85%，氯苯<0.05%，二氯苯<1.0%，其他异构体<19.0%。纯品级：纯度 98.0%，氯苯<0.05%，1,2,4-三氯苯<0.2%。质量标准见 JIS K4178—75。

1,3-二氯苯：纯度 85～99%，氯苯<0.01%，1,2-二氯苯<0.1%。

1,4-二氯苯：氯苯和二氯苯<0.1%，1,2-和 1,3-二氯苯分别<0.5%。质量标准参见 JIS K4139—63。

### 12.5.3. 1,2,4-三氯苯

纯度 97.0%，氯苯<0.1%，二氯苯<0.5%，四氯苯<0.5%。

### 12.5.4. 1,2,4,5-四氯苯

纯度 97.0%。

## 12.6. 贮存、运输及安全

氯代苯是中性、稳定的化合物，可以用碳钢容器贮存，但不能用铝或铝合金材质的容器。氯苯、1,2-二氯苯、1,2,4-三氯苯在室温下是液体，可以用铁桶、不锈钢罐或槽车运输。1,4-二氯苯、1,2,4,5-四氯苯要用带有加热盘管的槽车运输，在低温地区或寒冷季节，可以以片状或块状的固体装入普通容器运输，例如使用密封不透水的纸袋、纤维编织袋、铁桶等容器。其他多氯代苯都是固体，贮存运输时无特殊困难。

氯代苯贮存时应保证密闭不泄漏，防止日光曝晒，与火源、热源隔离，以免受热、受潮分解。

氯代苯的蒸气、粉尘与人的眼睛、皮肤接触时，有强烈的刺激作用，除了氯苯之外，其他的氯代苯是不易燃物。

## 12.7. 卫生与毒性

氯代苯的毒性比苯低。液体氯代苯与皮肤接触时有轻微或中等程度的刺激作用。固体氯代苯只能引起轻微的刺激。皮肤对氯代苯吸收很慢。身体的局部部位经常短时间与氯代苯接触，未发现氯代苯渗透入体内。

在动物试验中，大多数氯代苯能诱发肝酶、引起紫质症、肥胖和肝的病变。氯代苯也对肾脏造成伤害，引起上呼吸道刺激，损伤粘膜。这些都取决于接触的方式和时间。在常温下与眼睛接触引起疼痛，并可能造成短期的伤害，应立即用大量的水清洗。另外，一、二和三氯苯被认为对中枢神经有抑制作用，引起麻醉。

几种氯代苯的 $LD_{50}$ 示于表 60 中[236,252]。从表中看出氯代苯的经口毒性比较低。

表 60 几种氯代苯的毒性

| 氯 代 苯 | $LD_{50}$(大白鼠经口)，mg/kg | LTV(吸入) ppm(体积比) |
|---|---|---|
| 氯苯 | 2910 | 75 |
| 1,2-二氯苯 | 500 | 50 |
| 1,4-二氯苯 | 500 | 75 |
| 1,2,4-三氯苯 | 756 | |
| 1,2,4,5-四氯苯 | 1500 | |
| 五氯苯 | 1080 | |
| 六氯苯 | 10000 | |

表 60 中也给出了工作场所最高允许浓度(LTV 值)。该值大大低于相应的氯代苯的饱和蒸气压，所以在设计工厂时应注意保证良好的通风。

氯代苯对鱼类有危害。排污和泄漏进入河流和湖泊的氯代苯，由于它们的相对密度比水大，易于沉到河、湖底部并存留较长时间，对水中生物造成一定的伤害。

一氯苯具有中等毒性，对皮肤、粘膜和上呼吸道有刺激作用，具有抑制中枢神经的麻醉作用，对肝、肾及造血系统有不良影响。吸入蒸气会引起中毒，引起头痛、呕吐、丧失意识。慢性中毒会引起头痛、头晕、精神不振、消化不良等症状。

1,2-二氯苯具有较强的刺激性，口服和吸入有中等毒性。皮肤可以吸收，对皮肤有较强烈的刺激性。

1,4-二氯苯具有中等毒性，刺激眼睛和粘膜。

固体氯代苯蒸气和粉尘都对人体有害。

## 12.8. 经济概况

由苯氯化生产氯代苯的工厂一般都依靠有副产氯气的工业装置，既减少了氯气排放处理的困难，又提供了氯资源。苯氯化以生产氯苯为主要产品，只生产少量的多氯代苯。1985年全世界氯苯生产能力为460kt。世界各国的氯苯生产能力见表61。

表61 1985年世界各国氯苯生产能力[337]，kt

| 国 家 | 生产能力 |
|---|---|
| 美 国 | 170 |
| 联邦德国 | 180 |
| 意大利 | 20 |
| 法 国 | 20 |
| 日 本 | 55 |
| 其他国家 | 15 |

美国1985年消耗氯苯110kt。

## 12.9. 用 途

早期氯苯大量用于生产苯酚、苯胺和DDT。但由于生产苯酚和苯胺的原料分别被异丙苯和硝基苯取代，DDT的生产由于生态问题也受到严格限制，使得氯苯在工业生产中的重要性急剧下降。目前在有机合成中，氯苯主要通过硝化生成硝基氯苯，进一步反应生成硝基苯酚、硝基茴香醚、硝基苯乙醚、氯代苯胺等中间体，用于生产染料、医药、对硫磷杀虫剂、除草剂、橡胶助剂等，也用于油漆、快干墨水及干洗剂等方面。此外氯苯主要用途还有用作溶剂。

1,2-二氯苯是一种惰性有机溶剂及有机热载体(150～260℃)。可用于生产防疫药剂、杀虫剂、消毒剂、机器油清洗剂。在染料工业中用于制造还原蓝CLB及CLG等。还用于制取浮选剂、脱脂剂等。

1,3-二氯苯用于生产多种除草剂和杀虫剂，在医药和染料生产中也有重要用途。

1,4-二氯苯用于生产消毒剂、杀菌剂、织物防蛀剂、室内除臭剂、农药中间体等；经硝化得到的2,5-二氯硝基苯，用于生产染料；与硫化钠生产聚苯硫醚(PPS)。

1,2,4-三氯苯用作不易燃溶剂，纺织工业中用作染料载体，在电力工业中用作绝缘和冷却流体的添加剂，工业三氯苯的异构体混合物主要用作油浴、染料溶剂、脱油脂溶剂、介电流体、润滑油添加剂、制取农药、染料的中间体等。

1,2,4,5-四氯苯水解生成2,4,5-三氯苯酚，用于制造杀虫剂，也用于合成2,4,5-苯三甲酸及其酯，生产杀菌剂的原料等。

1,2,3,4-四氯苯用作变压器油的凝固抑制剂及阻燃组分。

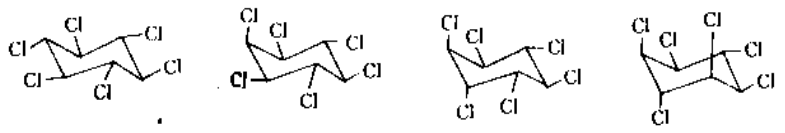
五氯苯用于制造五氯硝基苯。

六氯苯用于制造五氯苯酚。

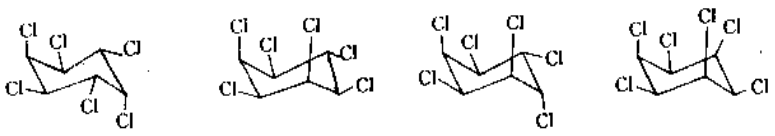
其他氯代苯在工业上用途较少。

## 12.10. 氯代苯的衍生物——六氯环己烷

六氯环己烷[608-73-1]，又名六六六，六氯化苯(benzene hexachloride，1,2,3,4,5,6-hexa chlorocyclohexane)。六氯环己烷分子式为$C_6H_6Cl_6$。分子量为290.8。有八种立体异构体，其结构式如下：



β型[319-85-7] δ型[319-86-8] (+−)α型[319-84-6] γ型[58-89-9]



ε型[6108-10-7] θ型[6108-13-0] η型[6108-12-9] ι型[6108-11-8]

其中 γ 型异构体具有很强的杀虫能力。

六氯环己烷最早由 Michael Faraday 在 1825 年用苯和氯在阳光照射下发生加成反应得到。1940 年，英国 ICI 公司发现它的杀虫作用后，开始工业生产。在随后几十年内进行了大规模生产。但是由于它的生物降解性能差，在食物循环链中不断累积增长，作为杀虫剂已受到严格限制。目前世界上的生产量已经很小。

### 12.10.1. 物理性质

工业六氯环己烷是略带褐色或白色的固体，具有发霉的气味。熔点大约是 63℃。它可以被蒸馏而不发生分解。几种主要异构体的一些物理性质见表 62。

表 62　几种六氯环己烷的一些物理性质

| 异构体 | 工业品中异构体含量，% | 熔点，℃ | 偶极矩 C·m ×10⁻³⁰ | 折射率 $n_D^{20}$ | $\lambda_{max}$ nm |
|---|---|---|---|---|---|
| α | 55～70 | 159.2 | 7.41 | 1.626 | 125.8 |
| β | 5～14 | 311.7 | 0 | 1.633 | 134.6 |
| γ | 10～18 | 112.9 | | 1.644 | 132.2 |
| δ | 6～10 | 140.8 | 7.34 | 1.576～1.674 | 118.1 |
| ε | 3～4 | 218.2 | 0 | 1.635 | 139.6 |

几种异构体在一些有机溶剂中的溶解度见表 63。

表 63　几种六氯环己烷异构体的溶解度

(20℃)，g/100g 溶剂

| 溶　剂 | α | β | γ | δ | ε |
|---|---|---|---|---|---|
| 乙酸乙酯 | 12.7 | 6.9 | 35.7 | 58.5 | |
| 丙　酮 | 13.9 | 10.3 | 43.5 | 71.1 | 33.2 |
| 乙酸 | 4.2 | 1 | 12.8 | 25.6 | |
| 乙醇 | 1.8 | 1.1 | 6.4 | 24.2 | 4.2 |
| 苯 | 9.9 | 1.9 | 28.9 | 41.1 | |
| 氯仿 | 6.3 | 0.3 | 24.0 | 13.7 | 2 |
| 二噁烷 | 33.6 | 7.8 | 31.4 | 58.9 | |
| 乙醚 | 6.2 | 1.8 | 20.8 | 35.4 | 3 |
| 四氯化碳 | 1.8 | 0.3 | 6.7 | 3.6 | 0.5 |
| 甲苯 | 9 | 2.1 | 27.6 | 41.6 | |

工业品的六氯环己烷经过选择结晶得到含 γ 异构体 40～48%的增强型六氯环己烷（FBHC）。FBHC 熔点 78℃，是褐色或白色固体。

纯的 γ-六氯环己烷是白色固体。纯度 99%的 γ 异构体的熔点是 112℃。纯 γ 异构体有三种晶型，一种是斜方晶型，两种是单斜晶型。后两种晶型可以转变成斜方晶型。这些异构体都比较稳定，加热时不易脱除氯化氢。

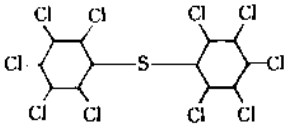
### 12.10.2. 化学性质

(1) 脱 HCl　六氯环己烷在 60℃用碱处理，或在密封管中加热至 200℃都可以生成三氯苯。在酸中用锌处理六氯环己烷脱氯生成苯。

(2) 氯化　用四氯化碳进一步对六氯环己烷进行氯化得到不同取代程度的混合物。用液氯可以得到深度取代的衍生物。

(3) 氧化脱氢　在氧化铝、氯化铜和氯化钾催化剂作用下，六氯环己烷与氧或空气在 470℃生成六氯苯和五氯苯的混合物。

(4) 与硫反应　两个分子的六氯环己烷与一分子的硫在 240～290℃反应，脱除两个氯原子，由硫连接形成 SPC（sulphure de polychlorocyclane）。



### 12.10.3. 生产方法

六氯环己烷的工业生产是在玻璃反应器中，由过量的苯和氯在常压、15～25℃、紫外线照射下发生加成反应得到。反应中要排除氧和有助于取代反应的铁等催化剂。当苯转化率达到 5～8%时，开始出现 β 异构体沉淀物。达到一定的转化率后，在 85～88℃蒸发排除未反应的苯和氯，得到六氯环己烷异构体的混合物。该混合物含 γ 异构体 12～14%，通过部分结晶得到 γ 异构体。其他异构体被分离出来进行热处理或催化脱氯转化成三氯苯或四氯苯，可以进一步反应生产 2,4,5-三氯苯酚。

### 12.10.4. 分析方法

六氯环己烷采用气相色谱法或红外光谱法分析。

### 12.10.5. 安全与毒性

六氯环己烷具有较强的毒性，各种异构体的 $LD_{50}$ 见表 64[236]。

表 64　六氯环己烷的毒性

| 项　目 | γ-六氯环己烷 | 工业六氯环己烷 | α-六氯环己烷 | β-六氯环己烷 |
|---|---|---|---|---|
| $LD_{50}$，mg/kg | 125 | 600 | 500 | >6000 |
| 对鼠无影响的在食物中加入量(2年喂饲试验) | 25～50 | 10 | 10 | <10 |

表 64 中也列出了连续两年在老鼠食物中加入各种化合物而对老鼠没产生影响的加入量。

### 12.10.6. 用 途

γ异构体是使用最早，应用最广的杀虫剂之一，在农业生产中大量应用，并用于防虫、除虫过程。但目前它的使用已受到严格限制。

## 13. 氯代甲苯

### 13.1. 概 述

氯代甲苯是指甲苯苯环上的氢被氯取代而生成的一系列甲苯氯代物。

根据苯环上氢原子被氯原子取代的数目可分为一氯甲苯、二氯甲苯、三氯甲苯、四氯甲苯和五氯甲苯。

一氯甲苯有三种异构体，$C_7H_7Cl$，分子量126.59。三种异构体分别为2-氯甲苯[95-99-87]，又名邻氯甲苯(2-chlorotoluene，*o*-chlorotoluene，1-chloro-2-methylbenzene)；3-氯甲苯[108-41-8]，又名间氯甲苯(3-chlorotoluene，*m*-chlorotoluene，1-chloro-3-methylbenzene)；4-氯甲苯[106-43-4]，又名对氯甲苯(4-chlorotoluene，*p*-chlorotoluene，1-chloro-4-methylbenzene)。

二氯甲苯有6种异构体，$C_7H_6Cl_2$，分子量161.03。6种异构体分别为：2,3-二氯甲苯[32768-54-0](2,3-dichlorotoluene，1,2-dichloro-3-methylbenzene)；2,4-二氯甲苯[95-73-8](2,4-dichlorotoluene，2,4-dichloro-1-methylbenzene)；2,5-二氯甲苯[19398-61-9](2,5-dichlorotoluene，1,4-dichloro-2-methylbenzene)；2,6-二氯甲苯[118-69-4](2,6-dichlorotoluene，1,3-dichloro-2-methylbenzene)；3,4-二氯甲苯[95-75-0](3,4-dichlorotoluene，1,2-dichloro-4-methylbenzene)；3,5-二氯甲苯[25186-47-4](3,5-dichlorotoluene，1,3-dichloro-5-methylbenzene)。

三氯甲苯有6种异构体，$C_7H_5Cl_3$，分子量195.48。6种异构体分别为：2,3,4-三氯甲苯[7359-72-0](2,3,4-trichlorotoluene，1,2,3-trichloro-4-methylbenzene)；2,3,5-三氯甲苯[56961-86-5](2,3,5-trichlorotoluene；1,2,5-trichloro-3-methylbenzene)；2,3,6-三氯甲苯[2077-46-5](2,3,6-trichlorotoluene，1,2,4-trichloro-3-methylbenzene)；2,4,5-三氯甲苯[6639-30-1](2,4,5-trichlorotoluene，1,2,4-trichloro-5-methylbenzene)；2,4,6-三氯甲苯[23749-65-7](2,4,6 trichlorotoluene，1,3,5-trichloro-2-methylbenzene)；3,4,5-三氯甲苯[21472-86-6](3,4,5-trichlorotoluene，1,2,3-trichloro-5-methylbenzene)。

四氯甲苯有三种异构体，$C_7H_4Cl_4$，分子量229.92。三种异构体分别为：2,3,4,5-四氯甲苯[1006-32-2](2,3,4,5-tetrachlorotoluene，1,2,3,4-tetrachloro-5-methylbenzene)；2,3,4,6-四氯甲苯[875-40-1](2,3,4,6-tetrachlorotoluene，1,2,3,5-tetrachloro-4-methylbenzene)；2,3,5,6-四氯甲苯[1006-31-1](2,3,5,6-tetrachlorotoluene，1,2,4,5-tetrachloro-3-methylbenzene)。

五氯甲苯[877-11-2](pentachlorotoluene，pentachloromethylbenzene)，$C_7H_3Cl_5$，分子量264.37。

早在1866年，Beilstein和Geitner曾进行了甲苯氯化反应的研究[286]。在以后的40多年内，许多研究者完成了多种氯代甲苯产物的分离和鉴定。1930年，美国的Hooker电化学公司和Heyden化学公司开始生产氯代甲苯。至今Hooker公司仍是美国主要生产氯代甲苯的厂家。世界上主要生产国家是美国、德国和日本。2-氯甲苯和4-氯甲苯世界年产量大约有数万吨，多氯甲苯年产量仅约100～1000t。

一氯甲苯和二氯甲苯主要用作溶剂和中间体，用于生产农药、染料、医药、过氧化物等。其他多氯甲苯在工业上应用较少。

### 13.2. 物理性质

各种氯代甲苯的物理性质分别在表65～68中列出。

一氯甲苯是中性、易于流动的无色液体，具有可燃性，有类似于氯苯的轻微刺激性气味。有很好的溶解性能，能与许多有机溶剂互溶，如脂肪烃、芳香烃、氯化物溶剂，也能与低碳醇、酮、冰醋酸、二正丙胺等互溶。但一氯甲苯不溶于水、乙二醇、二乙二醇和三乙醇胺。

2-氯甲苯和4-氯甲苯与醇、酸、酯等许多有机溶剂形成二元共沸物[236]。27%4-氯甲苯与73%2-氯甲苯形成低共熔点混合物，凝固点为－49.4℃。22.5%4-氯甲苯与77.5%3-氯甲苯形成凝固点为－65.3℃的低共熔点混合物。

二氯甲苯几种异构体中，3,5-二氯甲苯在室温时是固体，其余二氯甲苯都是液体。能与有机溶剂互溶，但不溶于水。

几种二氯甲苯异构体形成的低共熔混合物如下：

40.5%2,3-二氯甲苯与59.5%3,4-二氯甲苯形成凝固点为－36.5℃的低共熔混合物。

33.5%2,5-二氯甲苯与66.5%2,4-二氯甲苯形成凝固点为－24.2℃的低共熔混合物。

57.0%2,4-二氯甲苯与43.0%2,6-二氯甲苯形成凝固点为－39℃的低共熔混合物。

48.5%2,4-二氯甲苯与51.5%3,4-二氯甲苯形成凝固点为－40℃的低共熔混合物。

三氯甲苯、四氯甲苯都是无色、中性的结晶化合物，可溶于热的普通有机溶剂，不溶于水，71%2,3,6-三氯甲苯与29%2,4,5-三氯甲苯形成凝固点为21.5℃的低共熔混合物。

五氯甲苯是无色针状结晶化合物。

表 65　一氯甲苯的物理性质

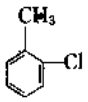
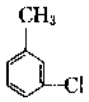
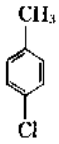
| 项　目 | 2-氯甲苯 | 3-氯甲苯 | 4-氯甲苯 | 项　目 | 2-氯甲苯 | 3-氯甲苯 | 4-氯甲苯 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 结构式 |  |  |  | 燃烧热(在 18.8℃),kJ/mol | −3747 | −3749 | −3754 |
| | | | | 熔融热,J/g | 79.99 | 82.95 | 102.46 |
| | | | | 蒸发热(在沸点),J/g | 299.6 | 327 | 303.5 |
| | | | | 比热容,J/(g·K) | 0.355 | | 0.304 |
| | | | | 温度与蒸气压的关系,℃ | | | |
| 结晶点,℃ | −35.59 | −48.89 | 7.6 | 0.13kPa | 5.4 | 4.8 | 5.5 |
| 熔点,℃ | −36.5 | −47.8 | 7.5 | 1.33kPa | 43.2 | 43.3 | 43.8 |
| 沸点(在 101.3kPa),℃ | 159.3 | 161.6 | 162.3 | 13.3kPa | 94.7 | 96.3 | 96.6 |
| 液体密度,kg/m³ | | | | 101.3kPa | 159.3 | 161.6 | 162.3 |
| 20℃ | 1082.6 | 1072.2 | 1069.7 | 折射率 $n_D^{20}$ | 1.5267 | 1.5224 | 1.5209 |
| 30℃ | 1072.8 | 1062.5 | 1059.6 | 介电常数 | | | |
| 40℃ | 1063.3 | 1053.0 | 1050.3 | 20℃ | 4.45 | 5.55 | 6.08 |
| 50℃ | 1053.2 | 1043.3 | 1040.1 | 58℃ | 4.16 | 5.04 | 5.55 |
| 粘度,mPa·s | | | | 临界温度,℃ | 381.1 | | 385.7 |
| 0℃ | 1.423 | 1.178 | | 闪点,℃ | 49 | 50 | 51 |
| 10℃ | 1.188 | 1.0177 | 1.032 | 燃点,℃ | >500 | >500 | >500 |
| 20℃ | 1.022 | 0.877 | 0.892 | 在空气中的爆炸极限,%(体积) | | | |
| 60℃ | 0.603 | 0.552 | 0.564 | 下限 | 1.0 | | 0.7 |
| 100℃ | 0.439 | 0.392 | 0.397 | 上限 | 12.6 | | 12.2 |

表 66　二氯甲苯的物理性质

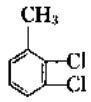
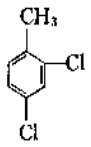
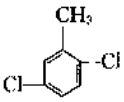
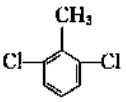
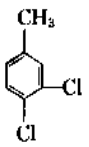
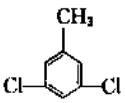
| 项　目 | 2,3-二氯甲苯 | 2,4-二氯甲苯 | 2,5-二氯甲苯 | 2,6-二氯甲苯 | 3,4-二氯甲苯 | 3,5-二氯甲苯 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 结构式 |  |  |  |  |  |  |
| 结晶点,℃ | 5.05 | −13.35 | 3.25 | 2.6 | −14.7 | 25.1 |
| 沸点(在 101.3kPa),℃ | 208.1 | 201.1 | 201.8 | 200.6 | 209.0 | 202.4 |
| 液体密度(在 20℃),kg/m³ | 1266 | 1250 | 1254 | 1266 | 1254 | |
| 温度与蒸气压的关系,℃ | | | | | | |
| 2.7kPa | 91.8 | 88.8 | 88.8 | 87.6 | 93.8 | |
| 8.0kPa | 120.2 | 115.6 | 115.9 | 114.7 | 121.6 | |
| 53.3kPa | 182.3 | 174.9 | 176.1 | 174.4 | 182.9 | |
| 折射率 $n_D^{20}$ | 1.551 | 1.548 | 1.5449 | 1.5517 | 1.549(22℃) | 1.5594 |
| 闪点,℃ | 95 | 86 | 88 | 88 | 95 | |
| 燃点,℃ | >500 | >500 | >500 | >500 | >500 | >500 |
| 在空气中的爆炸极限,%(体积) | | | | | | |
| 下限 | | 1.9 | | | | |
| 上限 | | 4.5 | | | | |

表67 三氯甲苯的物理性质

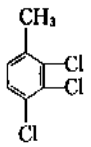
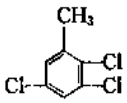
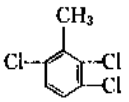
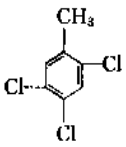
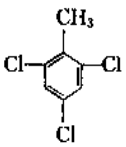
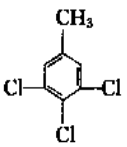
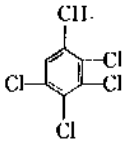
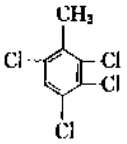
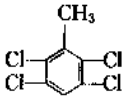
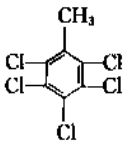
| 项　目 | 2,3,4-三氯甲苯 | 2,3,5-三氯甲苯 | 2,3,6-三氯甲苯 | 2,4,5-三氯甲苯 | 2,4,6-三氯甲苯 | 3,4,5-三氯甲苯 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 结构式 |  |  |  |  |  |  |
| 结晶点,℃ | 42.9 | 44.65 | 42.95 | 79.95 | 32.0 | 44.85 |
| 沸点(在101.3kPa),℃ | 249.3 | 240.4 | 241.8 | 240.5 | 235.4 | 248.3 |
| 液体密度(100℃),kg/m³ | 1337 | 1319 | 1334 | 1319 | 1318 | 1317 |

表68 四氯甲苯和五氯甲苯的物理性质

| 项　目 | 2,3,4,5-四氯甲苯 | 2,3,4,6-四氯甲苯 | 2,3,5,6-四氯甲苯 | 五氯甲苯 |
|---|---|---|---|---|
| 结构式 |  |  |  |  |
| 结晶点,℃ | 96.45 | 91.8 | 94.8 | 223.5 |
| 沸点(在101.3kPa),℃ | 208.9 | 275.6 | 275.9 | 312 |
| 液体密度(100℃),kg/m³ | 1470 | 1483 | 1486 | |

## 13.3. 化学性质

所有氯代甲苯都是中性、稳定的化合物。在中等温度、压力下，氯代甲苯对水蒸气、碱、胺、酸（如盐酸、磷酸）的作用是稳定的。

氯代甲苯发生的化学反应主要分为三类：芳环的反应；甲基的反应；氯的取代反应。

### 13.3.1. 芳环反应

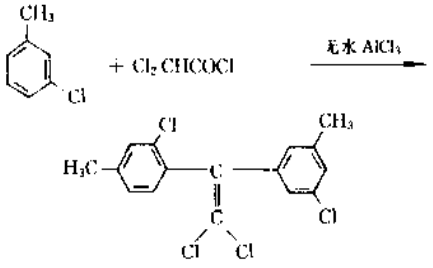
氯代甲苯上的甲基有利于在邻位和对位发生亲电子取代反应，但是氯原子与甲基的共同存在，两种基团共同作用的结果使这种定位取代反应发生重叠而复杂化。如：2-氯甲苯当引入第三个取代基时，除首先在第5-位上取代外，还可能在其他位置上取代而生成另外三种异构体。而4-氯甲苯则首先发生在第2-位上进行取代反应。氯代甲苯的芳环可以发生氯代、硝化、磺化等反应。

氯代反应　2-氯甲苯的芳环上的氢原子可以继续进行氯代反应生成四种二氯甲苯异构体的混合物，其中生成2，5-二氯甲苯的最大量约占异构体混合物的60%[287]。

硝化反应　2-氯甲苯经硝化生成四种不同位置的硝基氯化苯异构体。4-氯甲苯硝化生成66%的4-氯-2-硝基甲苯及34%的4-氯-3-硝基甲苯的混合物。3,4-二氯甲苯硝化生成2，6-二硝基-3，4-二氯甲苯[288]，若改变反应条件可得到6-硝基-3，4-二氯甲苯[289]。

磺化反应　4-氯甲苯用20%的发烟硫酸磺化得到4-氯甲苯-2-磺酸。2-氯甲苯发生氯磺化反应生成2-氯-5-磺酰氯甲苯。

Friedel-Crafts反应　3-氯甲苯与二氯乙酰基氯在无水$AlCl_3$作用下，在60～65℃发生Friedel-Crafts反应[249]。




氯甲基化反应　氯代甲苯可以发生氯甲基化反应，2-氯甲苯发生氯甲基化反应生成3-氯-4-氯甲基甲苯。4-氯甲苯氯甲基化反应生成63%4-氯-2-氯甲基甲苯和37%4-氯-3-氯甲基甲苯。3,4-二氯甲苯在50℃发生氯甲基化生成3，4-二氯-6-（二氯甲基）甲苯[290]。

异构化　氯代甲苯在沸石等L-酸催化剂存在下发生异构化反应。2-氯甲苯可以异构化生成4-氯甲苯及少量的3-氯甲苯，所用的催化剂有ZSM-5[291]、HZSM-

5[292]、P-HZSM-5[293,294]。二氯甲苯在沸石催化剂作用下也能发生异构化反应生成几种异构体的混合物，生成的产物中各异构体比例因催化剂及反应条件不同而发生变化[295~297]。

### 13.3.2. 甲基上的反应

氯代甲苯的甲基可以发生氯代、氧化、氨氧化反应，从而制造具有工业用途的氯代甲苯衍生物。

在较高的温度下，氯代甲苯经历游离基反应，甲基上的三个氢原子可以依次被氯取代，生成氯代苄基氯、亚苄基二氯和次苄基三氯。氯代甲苯液相或气相氧化能生成氯代苯甲醛或氯代苯甲酸。4-氯甲苯与空气在 482℃用 $NaNO_3$ 和 $KNO_3$ 作为催化剂，生成 4-氯苯甲醛[298]。

氯代甲苯与氧和氨在高温下进行催化氨氧化，甲基转化为氰基，生成氯代苯腈。4-氯甲苯与氯化氰在 650~700℃反应以较高的收率生成 4-氯代苯乙腈。

### 13.3.3. 氯的取代反应

氯代甲苯上的氯原子与芳环连接的比较稳定，在一般条件下不容易被取代。一氯甲苯与氢氧化钠在 350~400℃和 30MPa 压力下也可以发生水解反应得到甲酚异构体的混合物。2-氯甲苯在 340℃水解几乎定量地转化为 2-甲酚和 3-甲酚。3-氯甲苯水解生成的 3-甲基苯酚是生产“速灭威”等农药的主要原料。

在贵金属催化剂作用下，氯代甲苯加氢脱氯生成甲苯。

氯代甲苯中的氯也能被氨基取代，如 2-氯甲苯在液氨中，用钠作为催化剂生成 67%2-甲基苯胺和 33%3-甲基苯胺。

## 13.4. 生产方法

氯代甲苯一般采用甲苯液相氯化法生产。甲苯芳环氯代在常压和较低的温度（约 50℃）进行，一氯甲苯的收率为 95%，二氯甲苯 5%。低于 20℃氯化时，反应速度太慢，没有经济应用价值。当反应温度在 20~70℃时，控制不同反应条件和使用不同的催化剂，能得到不同比例的不同氯代深度的各种异构体混合物。

对于大多数催化剂，提高反应温度，有利于邻位和间位取代。降低反应温度，有利于对位取代，并能提高一氯甲苯的总收率。

甲苯被氯取代的反应速度比苯快。如果分别用 $FeCl_3$、$FeCl_3$-S、冰醋酸作为氯代催化剂，甲苯氯代速度分别是苯的 16 倍、200 倍和 345 倍[252]。甲苯氯代反应常用路易斯酸催化剂，包括氯化铝、氯化锡、氯化铁、氯化锑等。

生产中一般不用溶剂稀释甲苯，因为溶剂影响异构体的分布。要求甲苯原料中不能含有石蜡杂质，石蜡能生成高沸物覆盖换热面而影响传热。甲苯中含有少量的水不影响产品组成。

工业上采用间歇法和连续法两种工艺，根据所要求的产品氯代深度选择工艺方法。连续法甲苯转化率低但可得到较高选择性的一氯甲苯。前面介绍的苯氯代连续法和间歇法工艺也适用于甲苯氯代。关于反应器设计、原料要求、移出反应热的方式等也都相似。反应过程中氯化深度可以通过测定相对密度的方法进行控制。

氯化反应生成的混合物经中和处理后通过蒸馏分离，得到较纯的单组分产品。

甲苯气相氯化法生产成本较高，工业上没有采用。

甲苯与盐酸、空气在 150~500℃，使用氯化铜催化剂进行氧氯化反应，得到一氯甲苯、二氯甲苯和少量的侧链氯代产物[299,300]。采用 Gulf 法，甲苯与盐酸、氧气，用硝酸和另一种强酸混合作为催化剂，在 60~150℃、0.35~1MPa 进行液相氧氯化反应，在反应中引入正辛烷，可以使侧链氯代产物减少到 0.7%，提高芳环氯代的选择性。同样，加入三烷基酚也能提高芳环氯代的选择性。

含氯化合物，如硫酰氯、氧化氯等也能使甲苯氯代生成氯代甲苯。

用电化学法使甲苯和盐酸电解，得到一氯甲苯。

氯代甲苯异构体进行异构化反应，可以提高具有工业应用价值的异构体的含量。

### 13.4.1. 一氯甲苯

甲苯氯化生产一氯甲苯可以使用许多不同的氯化剂和催化剂。甲苯氯化一般得到 2-氯甲苯和 4-氯甲苯混合物。调整工艺条件，能使两种异构体的比例在一个较大的范围内变化。催化剂对这两种异构体的生成比例也有很大的影响。用氯化铁催化剂得到的产品含 2-氯甲苯 63%。用铝、锡等金属氯化物催化剂所得产品中含 2-氯甲苯 70%[286]。当用某些金属硫化物或含有某些金属盐、有机硫化物、无机硫化物的助催化剂时，可得到含 4-氯甲苯 45~55%的氯化产品。

在间歇反应过程中，在 50℃，用氯化铁催化剂，甲苯氯化生成 83%的一氯甲苯，其中 2-氯甲苯 52%，3-氯甲苯 2%，4-氯甲苯 28%，其他为二氯甲苯 10%，未反应甲苯占 7%。

以二（4-氯苯）硒化物/路易斯酸为催化剂，甲苯进行亲电子氯代反应，能提高对位产物的生成量。表 69 给出了在不同温度下几种该类催化剂与单独使用路易斯酸进行甲苯氯化得到的产物中 2-/4-位异构体比例的变化[301]。

甲苯与氯气在以 3，4′-二羟基-2*H*-1，6-苯并噻唑-5(6*H*)-酮为助催化剂的 $FeCl_3$ 催化剂作用下，发生氯代反应，甲苯转化率达到 95.7%时，生成的 2-/4-氯甲苯比

表69 甲苯氯代产品中2-/4-位异构体比例

| 温度/℃ | $(ClPh)_2Se/AlCl_3$ | $AlCl_3$ | $(ClPh)_2Se/FeCl_3$ | $FeCl_3$ |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 1.90 | 2.81 | 1.57 | |
| 30 | 1.43 | 2.45 | 1.27 | 3.18 |
| 60 | 1.05 | 2.05 | 1.14 | 2.90 |

| 温度/℃ | $(ClPh)_2Se/SbCl_3$ | $SbCl_3$ | $(ClPh)_2Se/SbF_3$ | $SbF_3$ | $(ClPh)_2Se/SbCl_5$ | $SbCl_5$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| −20 | 1.78 | 1.76 | 2.07 | 1.94 | 2.00 | 3.00 |
| 20 | 1.11 | 2.16 | 1.48 | 1.74 | 1.90 | 2.50 |
| 50 | 1.08 | 2.34 | 1.43 | 1.90 | 1.20 | 2.30 |
| 70 | 0.72 | 3.45 | 1.03 | 3.03 | 1.00 | 1.80 |

例为0.80[302]。以2，8-二甲基氧硫杂蒽为助催化剂的$SbCl_3$催化剂使甲苯氯化生成37%2-氯甲苯，0.4%3-氯甲苯和61.6%4-氯甲苯[303]。用$FeCl_3$催化剂和2，3-二羟基-1，5-苯并噻喽为助催化剂，在50℃用氯气处理甲苯生成的产物主要是一氯甲苯，2-/4-位异构体比例是0.66，只有少量的3-氯甲苯和二氯甲苯[304]。用类似的催化剂，在55℃反应5h，生成的产物中2-/4-位异构体比例为0.75[305]。

用沸石催化剂，在70℃条件下进行甲苯氯代，4-氯甲苯选择性可达到75%[306]。以L-型分子筛（含$Na_2O$ 0.15%，$K_2O$ 15.9%，$SiO_2/Al_2O_3$分子比为6.2）作为催化剂，在70℃甲苯与氯气反应4 h，甲苯转化率达到97.90%，4-氯甲苯选择性为63.92%[307]。

由于4-氯甲苯具有较大的工业应用价值，一些研究成果已经表明，使用一些新型催化剂，控制反应条件进行甲苯定向氯代，能得到较高收率的4-氯甲苯。使用特殊的反应剂，甲苯气化后进行氯代反应，甲苯转化率达到98.4%，4-氯甲苯收率为93.8%[308]。

用$Ca(OCl)_2$作为氯化剂，在丙酮/醋酸溶液中与甲苯反应1h，一氯甲苯收率为50%，其中2-氯甲苯28%，4-氯甲苯72%[309]。

甲酚在$PhPCl_4$作用下能转化为氯代甲苯，3-甲酚转化为3-氯甲苯的收率为42%[310]。

以硝酸为催化剂，甲苯和氯化氢在盐酸水溶液中反应，可达到较高的甲苯转化率和一氯甲苯收率，产物中含61%的2-氯甲苯[311]。甲苯与氧和氯化氢在铜和钯催化剂上进行氧氯化反应生成一氯甲苯，其中含4-氯甲苯60%[312]。

在氯或氯代三（三苯基膦）铑催化剂存在下，对甲苯磺酰氯脱磺酰基生成4-氯甲苯[313,314]。

氯丁基甲苯在硅酸铝存在下，于220～290℃液相脱烷基制得一氯甲苯。

2-氯甲苯和4-氯甲苯混合物通过精馏分离由塔顶得到纯的2-氯甲苯，塔釜4-氯甲苯含量大约98%。3-氯甲苯与4-氯甲苯沸点很接近，通过精馏方法不能将其分离。用沸石在200℃、500kPa条件下，可以把4-氯甲苯从三种一氯甲苯混合物中分离出来[315]。

3-氯甲苯不能由甲苯氯化得到，3-氯甲苯的一种制造方法是用3-甲苯胺与氯化亚铜经过重氮化Sandmeyer反应制得。另一种方法是2-氯甲苯在酸性沸石作用下，在200～400℃、2～4MPa条件下进行异构化得到2-氯甲苯和3-氯甲苯混合物，再通过精馏得到3-氯甲苯[315]。

### 13.4.2. 二氯甲苯

甲苯或一氯甲苯氯化得到二氯甲苯，但不能生成3，5-二氯甲苯。2-氯甲苯用$FeCl_3$催化剂的氯化产品中含大约15%的2，3-二氯甲苯，同时生成2，4-、2，5-和2，6-二氯甲苯。生产2，3-二氯甲苯的最好方法是从3-氨基-2-氯甲苯经Sandmeyer反应得到。

以4-氯甲苯为原料，用三氯化锑或四氯化锆为催化剂进行氯化，得到80～85%的2，4-二氯甲苯，其余的主要是3，4-二氯甲苯及少量的其他二氯甲苯。[316,317]。4-氯甲苯用二茂铁、氯化铝、氯化锌与氯化硫复合催化剂进行氯化得到的产物中含56.3～60.9%的2，4-二氯甲苯和39.1～43.7%的3，4-二氯甲苯，单独用二茂铁和氯化铝催化剂时，生成76.7～81.8%的2，4-二氯甲苯和18.2～23.2%的3，4-二氯甲苯[318]。

用硫化物作为助催化剂，在2-氯甲苯氯化产物中，2，5-二氯甲苯收率达到60%，结晶分离得到99%的纯品[319]。2-氨基-5-氯甲苯或2，5-二氨基甲苯经Sandmeyer反应能得到纯的2，5-二氯甲苯。

2，6-二氯甲苯是从2-氨基-6-氯甲苯经Sandmeyer反应制得，或由4-叔丁基甲苯、3，5-二叔丁基甲苯经氯化再脱烷基得到。对甲苯磺酰氯与氯气在70～100℃、在路易斯酸（如$SbCl_3$）催化剂作用下发生氯化反应，然后加入硫酸并加热到130℃脱磺酰基，并再用$NH_4OH$中和，得到2，6-二氯甲苯[320]。

以金属硫化物或金属卤化物-硫化物为助催化剂，4-氯甲苯氯化以40%收率生成3，4-二氯甲苯。

3，5-二氯甲苯也可由2-或4-氨基-3，5-二氯甲苯重氮化再与醇反应得到。

二氯甲苯异构体在沸石等酸性催化剂存在下，在300～550℃发生异构化反应，可改变各异构体的比例，得到有工业应用价值的产品[296～298,321～324]。

使用沸石、ZSM类分子筛作为吸附剂分离二氯甲苯已经取得了较好的结果[325～329]。

### 13.4.3. 三氯甲苯

1mol甲苯与3mol氯气氯化所得到的三氯甲苯组成见表70。

由4-氯甲苯氯代生成的三氯甲苯馏分中含22%的2，3，4-三氯甲苯。

表70　甲苯氯化生成三氯甲苯异构体的组成，%

| 催化剂 | 2,3,4-三氯甲苯 | 2,3,6-三氯甲苯 | 2,4,5-三氯甲苯 | 2,4,6-三氯甲苯 |
|---|---|---|---|---|
| 三氯化铁 | 15 | 46 | 35 | 4 |
| 三氯化铁/氯化硫 | 11 | 20 | 67 | 2 |

由2-氯甲苯氯化生成60%以上的2,3,6-三氯甲苯。2,3-二氯甲苯或2,6-二氯甲苯氯代得到较高收率的2,3,6-三氯甲苯。

以金属硫化物为催化剂，4-氯甲苯氯化得到75%以上收率的2,4,5-三氯甲苯。

2,4-二氯甲苯在氯化铁作用下进行氯化得到的二氯甲苯馏分中含22%的2,4,6-三氯甲苯。

三氯甲苯的几种异构体可以从相应的胺经Sandmeyer反应制得。

### 13.4.4.　四氯甲苯

甲苯氯化得到四氯甲苯的四种异构比例见表71[252]。

表71　甲苯氯化生成四氯甲苯异构体的比例，%

| 催化剂 | 2,3,4,5-四氯甲苯 | 2,3,4,6-四氯甲苯 | 2,3,5,6四氯甲苯 |
|---|---|---|---|
| 三氯化铁 | 20 | 44 | 36 |
| 三氯化铁/硫化物 | 25 | 45 | 30 |

2,4,5-三氯甲苯进一步氯化得到的四氯甲苯馏分中，2,3,4,5-四氯甲苯比例可以达到49%。

2,4,5-三氯甲苯和2,3,4-三氯甲苯氯化分别得到收率为51%和66%的2,4,5,6-四氯甲苯。

2,3,5,6-四氯甲苯主要由对甲苯磺酰氯完全氯化后再水解脱磺酰基得到。

### 13.4.5.　五氯甲苯

甲苯或氯代甲苯在四氯化碳或六氯丁二烯溶液中用氯化铁催化剂进行完全氯化制得五氯甲苯，收率达到90%。

## 13.5.　产品规格及分析方法

工业上比较重要的几种氯代甲苯都能达到较高的纯度。迄今为止，产品质量尚无统一的标准。下面给出了几种氯代甲苯的产品分析结果。

2-氯甲苯　含量>99%，甲苯<0.1%，4-氯甲苯<0.9%，3-氯甲苯<0.01%。

4-氯甲苯　工业级：含量>98%，3-氯甲苯<1%，2-氯甲苯<0.5%，二氯甲苯<0.5%。纯品级：含量>99.5%，3-氯甲苯<0.2%，2-氯甲苯<0.2%，二氯甲苯<0.1%。

2,4-二氯甲苯　含量>99%，4-氯甲苯<0.2%，2,5-二氯甲苯<0.3%，2,6-二氯甲苯<0.1%，3,4-二氯甲苯<0.4%。

3,4-二氯甲苯　含量>95%，2,4-二氯甲苯<5%，三氯甲苯<0.5%。

氯代甲苯常用的分析方法为气相色谱分析。一氯甲苯分析可以用填充柱。用液晶作为固定相对3-氯甲苯和4-氯甲苯具有好的分离效果。分析高氯代甲苯采用玻璃毛细管柱。

## 13.6.　贮存和运输

一氯甲苯和二氯甲苯是稳定的、中性的液体。它们可以用桶、罐、槽车贮存，经公路或铁路运输。贮运的设备用普通碳钢制造。

## 13.7.　安全与毒性

氯代甲苯属于微毒品。2-氯甲苯对小白鼠经口毒性的$LD_{50}$为3500mg/kg，对大白鼠的$LD_{50}$是3410mg/kg。4-氯甲苯对大白鼠的$LD_{50}$是1920mg/kg。二氯甲苯对于大白鼠的$LD_{50}$大于4640mg/kg。吸入毒性的研究表明，2-氯甲苯的$LC_{50}$是7119ppm。

## 13.8.　用　途

氯代甲苯用作农药、医药、过氧化物、染料和其他工业产品的中间体。一氯甲苯的异构体混合物经水解后用于制造甲酚，也广泛用作反应和溶解特殊产品的溶剂。2-氯甲苯是生产2-氯苄基氯、2-氯次苄基三氯、2-氯苯甲醛、2-氯苯甲酰氯、2-氯苯甲酸的原料，这些化合物用于制造染料、医药、光亮剂、杀菌剂等产品。2-氯甲苯也用于生产3-氯甲苯、二氯甲苯、邻氯苯胺等产品。

4-氯甲苯用于合成杀灭菊酯(S5602)、杀草丹、氟氯灵等高效低毒广谱农药。4-氯甲苯可用来生产对氯三氟甲苯，它是生产除草剂的重要中间体，用于制得带有取代基的二硝基苯胺除草剂，如"三氟乐灵"(α,α,α-三氟-2,6-二硝基-*N*,*N*-二正丙基-对甲苯胺)和"贝尼芬"(用乙基代替前一化合物的正丙基)。4-氯甲苯也部分用于生产4-氯苄基氯(用于制造医药、除草剂和除虫菊酯杀虫剂)、4-氯苯甲醛(用于生产染料、医药)、4-氯苯甲酰氯(用于生产医药和过氧化物)、4-氯苯甲酸(用于生产染料和纤维调节剂)。4-氯甲苯也是合成2,4-、3,4-二氯甲苯的原料。对氯甲苯和联苯-4-酮缩合、氧化及氯化得到联苯基苯甲酰氯，它是一种生产新的多酮聚合物的中间体。

3-氯甲苯是生产染料的中间体。

2,4-二氯甲苯用作生产除草剂的中间体。经侧链氯代得到2,4-二氯苄基氯，用于生产杀菌剂、染料、医药、防腐剂、过氧化物等产品。2,4-二氯甲苯用于制造2,4-二氯苯甲酸，是医药、染料和防腐剂的中间体；也用于生产

2,4-二氯苯甲酰氯。

2,6-二氯甲苯氧化得到2,6-二氯苯甲醛，是生产染料的母体物。2,6-二氯甲苯转化生成2,6-二氯苄腈，用于生产除草剂。

3,4-二氯甲苯用于生产3,4-二氯苄基氯、3,4-二氯苯甲醛、3,4-二氯次苄基二氯和3,4-二氯苯甲酸。

2,3,6-三氯甲苯部分用作生产除草剂的中间体。2,3,6-三氯甲苯和2,4,5-三氯甲苯形成的低共熔混合物用硝酸氧化生成2,3,6-三氯苯甲酸，它是一种生产除草剂的原料。

其他的多氯甲苯只有少量的工业用途。

## 14. 氯代联苯

氯代联苯类化合物由联苯、联三苯、联多苯或它们的混合物氯化制得。它们具有非常好的化学稳定性和热稳定性，具有较高的介电常数。它们在电弧中只生成不燃性气体。这些特点使得它们在工业中具有一些特殊的用途。如作为变压器中的绝缘和冷却流体、电容器的浸渍介质等。

美国在1929年首次在工业上使用多氯代联苯[330]。在1970年以前，在美国等发达国家得到较广泛的应用。在60年代中期，发现这些化合物的生物降解速率很低，在自然界中积聚、污染环境并造成毒害。在一些水源中，甚至在许多动物体内已发现存在这些化合物。此后，世界各国政府都提出限制或禁止生产、销售和使用这类化合物。1976年美国找到了合适的代用品，随后许多厂家都停止生产氯代联苯类产品。

### 14.1. 物理和化学性质

根据氯代程度和相对氯代位置不同，一共有209种可能的氯代联苯。这些异构体中有的是液体、有的是蜡状物或结晶的固体，其物理性质有很大的差别。一氯联苯[27323-18-8](monochlorobiphenyl)和二氯联苯[25512-42-9](dichlorobiphenyl)是无色结晶化合物，纯品熔点在18～149℃之间。工业品是多种异构体的混合物。三氯联苯[25323-68-6](trichlorobiphenyl)、四氯联苯[26914-33-0](tetrachlorobiphenyl)、五氯联苯[25429-29-2](pentachlorobiphenyl)、六氯联苯[26601-64-9](hexachlorobiphenyl)，这些氯代联苯的混合物是粘稠的液体。若再进一步氯代，得到软的或脆的热塑性的蜡状物。

氯代联苯不溶于水、甘油、乙二醇，溶于大多数普通有机溶剂，尤其是加热时更易溶解。氯代联苯具有好的抗氧化性能，深度氯代的产品具有持久的热塑性和较强的抗火性。氯代联苯具有很好的电性能，高介电常数、高体积电阻率和介电强度、低功率因素等。在一般情况下，它能与金属相容，所以被广泛用于电力设备中。

氯代联苯的化学性质是非常稳定的，一般认为是化学惰性的。但在极端的条件下也能与一些物质反应。如在300～400℃、高压条件下与氢氧化钠反应生成酚类化合物，在某些条件下能生成有毒的多氯二苯并呋喃。

### 14.2. 生产方法

氯代联苯采用联苯或三联苯通入氯气氯化得到。一般单独的联苯用于生产液体或软蜡状的非结晶产品。三联苯用于生产在常温下是固体的产品。生产中得到的粗产品经过精制提纯除去氯化氢、氯化铁等杂质，再经脱色后得到产品。

### 14.3. 分析方法

氯代联苯使用气相色谱分析。最常用的方法是气相色谱和质谱联用。气相色谱用填充柱、ECD检测器，质谱用MID检测。高压液相色谱和红外光谱也能用于分析氯代联苯[252]。

### 14.4. 贮存和运输

在常温下，工业使用的氯代联苯是液体或粘稠液体，具有较低的蒸气压。贮存和运输使用钢、铝等材质的设备。贮运过程要服从各国有关该化合物的具体规定。

### 14.5. 安全、卫生和毒性

通过在较高浓度的氯代联苯蒸气中暴露和皮肤直接接触试验，认为氯代联苯的毒性比较低，对人体皮肤略有刺激性，但长期暴露在高温释放出的氯代联苯蒸气中能导致全身中毒。低氯代程度的氯代联苯经动物吸入量研究表明，蒸气的最大安全浓度范围是0.5～1.0mg/m³空气。因此，低氯代联苯在空气中的最大允许浓度是1.0mg/m³空气，高氯代联苯是0.5mg/m³空气。虽然氯代联苯对人的皮肤局部接触不引起中毒，但能脱除皮肤的天然保护油脂和脂肪，使得皮肤易干裂。

随着分析技术的发展，发现少量的氯代联苯在食物链中累积。从前，由于人类不知道氯代联苯在自然界中能长期存在而不能尽快地被生物降解，在许多过程中，如敞开式燃烧或不完全燃烧，油漆、涂料、塑料的蒸发，或由直接排污进入下水和河流，另外，废料的存放及不完善处理过程，都将使其进入自然环境而造成危害。

氯代联苯是脂溶性的，积存在动物的脂肪中，阻碍新陈代谢，并在动物食物链中增浓。氯代联苯中氯含量越高，生物降解越困难。

几种氯代联苯的$LD_{50}$见表72。

限制氯代联苯首先要做的是禁止使用、生产和销售。但目前还不能立即把氯代联苯从自然界中消除。它的降解速度太低，还会存留很长时间。如何处理现仍含有氯代联苯的物质也是很重要的。消毁氯代联苯需要高温(>1100℃)和长时间焚烧，这种焚烧炉要特殊设计，才能

表 72　不同氯含量的氯代联苯的毒性($LD_{50}$)

| 含氯量,% | $LD_{50}$(大白鼠,经口试验),mg/kg |
|---|---|
| 21 | 3980 |
| 32 | 4470 |
| 42 | 8650 |
| 48 | 11000 |
| 62 | 11300 |
| 68 | 10900 |

保证不使残余物扩散到环境中去。

### 14.6. 用　途

由于多氯联苯具有独特的抗火性、热稳定性、抗氧化性，具有优良的电性能、溶解性能和化学惰性，使得它们以前在工业中有着广泛的应用。最主要的用途是用于电器工业，如用作变压器的介电介质、电容器的浸渍介质、电器中用作树脂和塑料的阻燃添加剂等。此外，还用作抗酸、碱的增塑剂，表面涂料的防水剂，防火液压流体，高温稳定的导热流体，真空泵中的惰性填充流体，建筑行业的粉尘控制剂。也用作油漆、涂料、粘合剂、印刷油墨的成分，压敏复写纸的染料载体，热稳定润滑油和齿轮油的成分。但目前由于环境问题，这些用途都已受到限制。

## 15. 氯代萘

1833 年 Laurent 发现萘可与氯反应得到蜡状物质[331]，Aylsworth 在 1909～1913 年首次叙述了氯代萘的工业用途。20 世纪初，氯代萘得到了工业应用[332]。1930～1960 年，在工业中得到了最广泛的应用，尤其是用于电缆和电容器的生产行业，得到了大量的使用。但后来发现氯代萘对人体健康有害，发现一些疾病与氯代萘、尤其是五氯萘和六氯萘在自然界中聚集污染危害环境有关，所以从 1960 年开始减少了氯代萘的生产。到目前为止，已基本停止了氯代萘的生产。在电缆、电容器等工业中已有新的替代物取代了氯代萘。

氯代萘可能有 77 种不同氯代程度或不同氯取代位置的化合物，但只有几种能被合成并分离得到纯品。工业品都是多种氯代萘的混合物。

### 15.1. 物理性质

在室温下，一氯代萘是液体，其余的氯代萘纯品都是无色结晶固体。工业品是不同氯化深度的混合物，其软化温度低于纯品的熔点。相对密度为 1.2～2.0 (25℃)。氯代萘随着氯化程度的加深，形态从液体转化为蜡状直至坚硬的固体。在水中的溶解度和蒸气压也随之下降，而熔点、沸点、相对密度随之升高。一氯和二氯代萘易溶于大多数有机溶剂。多氯代萘溶于氯代烃、石脑油、氯化石蜡、聚异丁烯等。氯代萘有很好的热稳定性和化学稳定性、抗火性、低挥发性，闪点 135～430℃。

一氯萘，分子式 $C_{10}H_7Cl$，分子量 162.62。有两种异构体：1-氯萘[90-13-1](1-chloronaphthalene)，2-氯萘[91-58-7](2-chloronaphthalene)。一氯萘的物理性质见表 73。

表 73　一氯萘的物理性质

| 项　　目 | 1-氯萘 | 2-氯萘 |
|---|---|---|
| 熔点,℃ | -2.3 | 59.5～60 |
| 沸点(101.3kPa),℃ | 260.2 | 258.6 |
| 密度,$kg/m^3$ | | |
| 20℃ | 1194 | 1178 |
| 80℃ | 1144 | 1130 |
| 折射率 $n_D^{20}$ | 1.6326 | |
| 粘度(25℃),mPa·s | 2.94 | |
| 闪点,℃ | 115 | |
| 燃点,℃ | >500 | |

75% 1-氯萘和 25% 2-氯萘形成低共熔混合物，其熔点是 -17.5℃。

二氯萘，分子式 $C_{10}H_6Cl_2$，分子量 197.07。有 10 种异构体。熔点 37～138℃，沸点 285～298℃。结晶体有片状、针状、叶片状等晶形。

多氯萘中，三氯萘主要异构体的熔点是 84～133℃。四氯萘异构体的熔点是 111～198℃。五氯萘熔点是 147～171℃。六氯萘和七氯萘的熔点大约是 194℃。八氯萘熔点是 197.5～198℃。

工业品的氯代萘混合物的物理性质见表 74。

### 15.2. 化学性质

氯代萘能发生的化学反应包括芳环的亲电子取代、氯原子被取代和脱芳构化。

一氯萘是热稳定性好、不易燃烧的化合物，能发生卤代、硝化、磺化、氯甲基化等亲电子取代反应。亲电子取代优先发生在对位上。一氯萘在 260～300℃ 与氢氧化钠水溶液发生水解反应生成 1-萘酚 和 2-萘酚。

2-氯萘在 $Cu/SiO_2$ 催化剂上气相水解生成 2-萘酚。

随着萘环上含氯原子数目的增加，其化学稳定性和热稳定性增强。多氯代萘即使在高温下也能抗酸、碱和氧化剂的作用，但与浓硝酸作用能生成硝基化合物。如八氯萘在 90℃，用浓硝酸作用，氧化生成六氯-1，4-萘醌和四氯邻苯二甲酸。八氯萘在 200℃、有三氯化铁存在时，与氯气反应生成全氯茚满和四氯化碳。

### 15.3. 生产方法

萘比苯和甲苯更容易进行氯代。一般使用搅拌釜生产。工业生产中使用卤代金属催化剂，如三氯化铁、五氯化锑等。将熔融萘在 80℃ 以上温度与氯混合进行氯代反

表74 工业品氯代萘混合物的物理性质

| 化合物 | CAS登录号 | 平均氯化程度% | 熔点,℃ | 沸点,℃ | 蒸气压,kPa | 密度,kg/m³ | 闪点,℃ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 一氯萘 | [22586-43-0] | 22 | −25 | 250~260 | | 1200 | 135 |
| 一氯/二氯萘 | [28699-88-9] | 26 | −33 | 250~290 | | 1220 | 130 |
| 三氯/四氯萘 | [1321-65-9] | 50 | 93 | 304~354 | $8\times10^{-3}$ | 1580 | 200 |
| 四氯萘 | [1335-88-2] | 52 | 115 | 312~360 | $1\times10^{-5}$ | 1650 | 210 |
| 四氯/五氯萘 | [1321-64-8] | 56 | 120 | 327~371 | | 1670 | 230 |
| 五氯/六氯萘 | [1335-87-1] | 62 | 137 | 343~384 | | 1780 | 250 |

应,控制氯化深度得到要求的氯代萘。为了防止放出的氯化氢气体及带走有机物蒸气污染环境,用水吸收生产盐酸。粗品氯代萘用苏打粉或苛性苏打中和处理,然后减压蒸馏并用活性白土精制得到产品。

反应过程中如果不使用催化剂,则发生氯代加成生成1,2-二氯-1,2-二氢萘和1,2,3,4-四氯-1,2,3,4-四氢萘,它们是不稳定的化合物。

在一氯萘生产中,为了减少生成多氯萘,要控制萘的转化率不要达到100%。用三氯化铁为催化剂进行氯化,得到的最好结果是75% 一氯萘和13%多氯萘,一氯萘中含90~94% 1-氯萘,含6~10% 2-氯萘。一氯萘与多氯萘沸点差别较大,通过蒸馏便可将其分离得到较高纯度的产品。

## 15.4. 产品规格及分析方法

一氯萘有粗品和纯品两种规格。粗品是棕色液体,含20~25%多氯萘及5%萘。纯品是无色液体,贮存一段时间后颜色变深。纯品质量为:1-氯萘90~94%,2-氯萘6~10%,二氯萘<0.1%,三氯萘<0.01%,含氯量22%,凝固点−6~ 7℃,密度(20℃)1.19~1.20g/cm³[240,252]。

多氯萘是很洁净的产品,德国拜尔公司产品商品名Nibre Waxes,有三种牌号$D_{88}$、$D_{116}$、$D_{130}$。其主要规格见表75。

表75 德国拜尔公司的多氯萘产品规格

| 项 目 | $D_{88}$ | $D_{116}$ | $D_{130}$ |
|---|---|---|---|
| 含氯量 | 49~50 | 53~54 | 60~61 |
| 密度,g/cm³ | | | |
| 20℃ | 1.57 | 1.66 | 1.77 |
| 150℃ | 1.41 | 1.48 | 1.61 |
| 软化点,℃ | 90 | 113 | 135 |
| 流化点,℃ | 93 | 115 | 136 |
| 滴点,℃ | 94 | 116 | 136 |
| 蒸发损耗(2h,150℃),% | <0.1 | <0.05 | <0.01 |
| 介电常数(800Hz,20℃) | ≥5.0 | ≥4.7 | ≥4.5 |

氯代萘的分析,一般采用湿法分析测定含氯量,也可以用玻璃毛细管柱的气相色谱分析或用高压液相色谱分析[236]。

## 15.5. 贮存和运输

氯代萘是中性、稳定的化合物。液体可以用碳钢或不锈钢罐贮存和运输,若带有加热夹套则便于卸出。固体氯代萘用纤维桶或纸袋包装及运输。

## 15.6. 安全和毒性

1-氯萘和2-氯萘的$LD_{50}$见表76。

表76 一氯萘的毒性($LD_{50}$)

| 名 称 | $LD_{50}$(经口试验),mg/kg |
|---|---|
| 1-氯萘 | 1540(大白鼠) |
| | 1019(小鼠) |
| 2-氯萘 | 2078(大白鼠) |
| | 886(小鼠) |

人体皮肤与氯代萘、尤其是高氯萘的蒸气、烟雾、粉尘接触会在脸部及颈部等处引起皮炎、痤疮。吸入氯代萘蒸气和粉尘能引起肝病。几种氯代萘在空气中的允许浓度见表77。

表77 几种氯代萘在空气中的允许浓度

| 化合物 | 在空气中的允许浓度,mg/m³(空气) |
|---|---|
| 三氯萘 | 5 |
| 四氯萘 | 2 |
| 五氯萘 | 0.5 |
| 六氯萘 | 0.2 |
| 八氯萘 | 0.1 |

工业生产中处理氯代萘要有严格的防护措施,工作环境要有良好通风,设备要密闭,操作人员在工作之后要进行人身清洗并更换工作服,要定期做健康检查。

## 15.7. 用 途

在最近30多年,由于氯代萘对环境和人类健康有不良影响,已大大地减少了使用,除了一些特殊情况之外,

在电容器和电缆方面已不再使用，在润滑剂中的用量也大大下降。美国已禁止用作木材防腐剂。但在一些其他方面仍有一定的用途。除八氯萘外，其他纯的氯代萘在工业上没有应用意义。

一氯萘和一氯萘与二氯萘的混合物用作抗化学侵蚀的仪表油、仪器密封剂、传热流体、高沸点特殊溶剂、颜色分散剂、机器内消除沉积物的添加剂等。一氯萘也用于生产染料、木材防腐剂、杀菌剂、杀虫剂、特种清洁剂等。

二氯萘和多氯萘用作电容器的浸渍剂、电器和汽车中的浸渍密封化合物、陶土制造中的短时间粘合剂、合金的精密制造、电镀的防护涂层、用于防水、防火的纸张涂层等。

八氯萘与氢氧化钠在二甲基亚砜中反应生成七氯-1-萘酚，用作杀菌剂、杀藻剂等；熔融的八氯萘与硫在315~400℃反应得到四氯萘并双二噻唑，用作塑料的黄色着色剂。八氯萘也用作特殊润滑剂的添加组分、阻燃塑料的添加剂、磨轮介质及切割油冷却剂的添加剂。

## 16. 苄基氯、亚苄基二氯、次苄基三氯

### 16.1. 概　述

苄基氯[100-44-7]，又名氯化苄、α-氯代甲苯(benzyl chloride，chloromethyl benzene，α-chlorotoluene)。$C_6H_5CH_2Cl$，分子量126.58。亚苄基二氯[98-87-3]，又名二氯化苄、α，α-二氯甲基苯(benzal chloride，benzyl dichloride，α，α-dichlorotoluene)。$C_6H_5CHCl_2$，分子量161.03。次苄基三氯[98-07-7]，又名三氯化苄、α，α，α-三氯甲苯、三氯甲基苯、苯三氯甲烷(benzotrichloride，α，α，α-trichlorotoluene，trichloromethyl benzene，phenylchloroform)。$C_6H_5CCl_3$，分子量195.48。

甲苯与氯发生氯代反应，如果没有促进芳环氯代的催化剂，则氯代反应优先发生在甲基上，生成甲苯侧链氯代产物，包括苄基氯、亚苄基二氯和次苄基三氯，其中最主要的是亚苄基二氯。整个氯代过程分步进行，通过控制反应条件，可得到以某种产品为主的氯代产品。

早期这些甲苯侧链氯代物并不是以甲苯为原料得到的。苄基氯是由Cannizzaro。在1853年以苯甲醇和盐酸为原料得到。亚苄基二氯是A.Cahours在1848年用苯甲醛与五氯化磷作用得到。次苄基三氯是Schichkoff和Rosing在1858年由苯甲酰氯与五氯化磷作用得到。

甲苯侧链氯代产物的产量虽然不大，但可作为多种精细化工产品合成的原料，其中包括染料、医药、塑料、增塑剂、香料、农药、除草剂、催化剂等等。

### 16.2. 物理性质

苄基氯是一种无色的液体，有较强的刺激性，易溶于氯仿、丙酮、乙醇、乙醚和乙酸酯，不溶于冷水，在热水中能缓慢水解生成苯甲醇。已经报道了含有苄基氯的二元共沸体系36种和三元共沸体系9种[333]。

亚苄基二氯是一种无色的液体，在潮湿的空气中发烟，具有辛辣的芳香气味，易溶于醇、醚、氯仿和四氯化碳，但只微溶于水。已报道有8种含有亚苄基二氯的二元共沸体系[737]。

次苄基三氯是一种无色的、有刺激性的、带有芳香气味的液体，易溶于醇、醚、氯仿等许多有机溶剂，不稳定，在见光及潮湿的空气中易水解。只微溶于水，能与水和醇反应。已经报道了3种含有次苄基三氯的二元共沸体系[333]。

苄基氯、亚苄基二氯、次苄基三氯的主要物理性质见表78[236,252,286]。

表78　苄基氯、亚苄基二氯、次苄基三氯的物理性质

| 项　　目 | 苄基氯 | 亚苄基二氯 | 次苄基三氯 |
|---|---|---|---|
| 熔点，℃ | −39.2 | −16.4 | −4.75 |
| 沸点，℃ | | | |
| 0.13kPa | | 35.4 | |
| 1.33kPa | | 78.7 | |
| 13.3kPa | | 138.3 | |
| 101.3kPa | 179.4 | 205.2 | 220.6 |
| 密度，kg/m³ | | | |
| 0℃ | 1118.8 | 1269.1 | |
| 20℃ | 1100.4 | 1253.6 | 1373.4 |
| 30℃ | 1087.0 | 1241.7 | 1362.4 |
| 50℃ | 1072.0 | | 1342.0 |
| 57℃ | | 1212.2 | |
| 79℃ | | 1187.7 | |
| 87℃ | 1037.0 | | |
| 135℃ | | 1125.7 | |
| 折射率 $n_D^{20}$ | 1.5389 | 1.5503 | 1.5581 |
| 蒸气相对密度(空气=1) | 4.34 | | 6.77 |
| 表面张力，mN/m | | | |
| 15℃ | | 38.43 | |
| 20℃ | 37.80 | 40.1 | 39.3 |
| 30℃ | 36.63 | | |
| 88℃ | 29.15 | | |
| 100℃ | | 31.1 | 30.6 |
| 动力粘度，mPa·s | | | |
| 20℃ | 1.38 | 2.104 | 2.40 |
| 30℃ | 1.175 | | |
| 50℃ | | 1.327 | 1.517 |
| 偶极矩(稀释在苯溶液中) | | | |
| $10^{-30}$C·m | 6.24 | 6.9 | 7.24 |
| 蒸气温度，℃ | | | |
| 0.13kPa | 22.0 | 35.4 | 45.8 |

续表

| 项　目 | 苄基氯 | 亚苄基二氯 | 次苄基三氯 |
|---|---|---|---|
| 0.67kPa | 47.8 | 64.0 | 73.7 |
| 1.33kPa | 60.8 | 78.7 | 87.6 |
| 5.33kPa | 90.7 | 112.1 | 119.8 |
| 13.3kPa | 114.2 | 138.3 | 144.3 |
| 53.3kPa | 155.8 | 187.0 | 189.2 |
| 比热容,J/(mol·K) | | | |
| 0℃ | 178 | | |
| 25℃ | 183 | 222 | 235 |
| 50℃ | 189 | | 248(52℃) |
| 100℃ | 212 | | 250 |
| 蒸发热,kJ/mol | | | |
| 25℃ | 51.1 | | |
| 80℃ | | 50.4(72℃) | 52 |
| 130℃ | | | 47.5 |
| 燃烧热(常压),kJ/mol | 3708.7 | 3852 | 3684 |
| 在空气中的爆炸极限 | | | |
| 下限,%(体积) | 1.1 | 1.1 | 2.1 |
| 上限,%(体积) | 14 | 11 | 6.5 |
| 闪点,℃ | 60 | 93 | 108 |
| 燃点,℃ | 585 | 525 | 420 |
| 电导率(在20℃) S/cm | $1.5\times10^{-8}$ | $3.4\times10^{-9}$ | $6\times10^{-9}$ |
| 在水中溶解度,kg/m³ | | | |
| 5℃ | 0.33(4℃) | 0.05 | 0.05 |
| 20℃ | 0.49 | | |
| 39℃ | | 0.25 | 0.25 |
| 对氯气的溶解度 g(氯气)/100g | | | |
| 30℃ | 8.0 | 6.2 | 5.1 |
| 50℃ | 5.4 | 4.3 | 3.4 |
| 100℃ | 2.1 | 1.5 | 1.3 |

几种典型的共沸混合物见表79。

表79　几种苄基氯、亚苄基二氯、次苄基三氯的共沸混合物

| 组　分 | 共沸点,℃ | 苄基氯化物含量,%(重量) |
|---|---|---|
| 苄基氯-苯甲醛 | 177.9 | 50 |
| 苄基氯-氯乙酸 | 173.5 | 77 |
| 苄基氯-乙二醇 | 166.7 | 76 |
| 苄基氯-丁酸 | 161.8 | 42 |
| 苄基氯-戊酸 | 175.0 | 75 |
| 苄基氯-己酸 | 178.7 | 95 |
| 苄基氯-乳酸异丁酯 | 178.0 | 30 |
| 亚苄基二氯-1-正辛醇 | 195 | 18 |
| 亚苄基二氯-冰片 | 205 | 85 |
| 亚苄基二氯-樟脑 | 209.7 | 25 |
| 亚苄基二氯-氯乙酸 | 189.1 | 3 |
| 亚苄基二氯-己酸 | 200.5 | 65 |
| 亚苄基二氯-庚酸 | 204.0 | 88 |
| 亚苄基二氯-乳酸异丁酯 | 201.5 | 75 |
| 次苄基三氯-1,2-二溴苯 | 219.6 | 28 |
| 次苄基三氯-硝基苯 | 210.7 | 1.5 |
| 次苄基三氯-2-硝基甲苯 | 219.5 | 75.5 |
| 次苄基三氯-水杨酸酯 | 220.7 | 97 |

## 16.3. 化学性质

甲苯侧链氯代物的化学反应可以分成两类，一种是在含有卤素的侧链发生反应，另一种是在芳环上发生反应。

### 16.3.1. 侧链的反应

苄基氯侧链进一步氯代生成亚苄基二氯和次苄基三氯。苄基氯在沸水中缓慢水解，而在一定的压力和较高的温度且存在强碱的条件下，快速水解生成苯甲醇[334]；与氰化钠水溶液反应，生成苯乙腈[335]；在适当的催化剂存在下，与一氧化碳反应生成苯乙酸[336~338]。在氯化季铵盐存在及加热条件下，苄基氯与羧酸钠反应生成苄酯；与醇钠反应生成苄醚；与六亚甲基四胺作用生成苯甲醛；与氨或有机胺反应生成伯、仲、叔胺或季铵盐；与三烷基膦反应生成季鏻盐。苄基氯也能与金属进行反应，例如，在乙醚中与镁作用生成苄基氯化镁（格利雅试剂）。苄基氯的侧链也可以被氧化生成苯甲醛，继续氧化则生成苯甲酸，与环氧乙烷反应生成苄基氯乙醚[339]。在路易斯酸催化剂作用下，苄基氯与苯反应生成二苯基甲烷。在铜粉或钠存在下，苄基氯自偶合生成1，2-二苯基乙烷[340]。与苯酚反应生成邻苄基苯酚和对苄基苯酚。苄基氯自身缩合生成缩合油状或固体聚合物[341]；在$FeCl_3$、$AlCl_3$、$ZnCl_2$等催化剂作用下，生成$(C_7H_6)_n$类的缩聚物。在载于硅胶上的Zn、Ni等金属催化剂存在下，苄基氯与苯反应生成二苯基一氯甲烷[342]。苄基氯与乙酰丙酮在$K_2CO_3$存在下生成3，3-二苄基乙酰丙酮[343]。在相转移催化剂作用下，苄基氯的活泼亚甲基与丙二酸二乙酯、乙酰乙酸乙酯发生烷基化反应分别生成苄基丙二酸二乙酯和苄基乙酰乙酸乙酯[344]。用氯化十二烷基三甲基铵作为催化剂，苄基氯与3-氯-1，2-环氧乙烷反应生成苄基2-氯-1-(氯甲基)乙基醚[345]。苄基氯与碱金属的硫化物、硫氢化物、多硫化物反应分别生成苄硫醇、二苄硫醚和二苄多硫醚。苄基氯在光作用下，加氢脱氯生成甲苯[346]。苄基氯加氢能生成甲苯、二苯乙烯、1，2-二苯乙烷及其他烃类。

亚苄基二氯与氯代剂作用，进一步被氯化生成次苄基三氯。在酸性及碱性条件下，或与水在催化剂作用下，亚苄基二氯水解生成苯甲醛[347]。若以三氯化铁或磷酸锌作为催化剂，与水蒸气水解生成苯甲醛，也可以在100℃与含有机胺的水溶液反应生成苯甲醛[348]。如果有金属钠存在，亚苄基二氯自身偶合生成1，2-二苯乙烯。$AlCl_3$、$FeCl_3$等类似的催化剂能使亚苄基二氯发生聚合。有机

胺作为催化剂，亚苄基二氯与乙酸钾加热生成肉桂酸(2-苯基丙烯酸)[349]。

次苄基三氯在热水中或在浓硫酸、稀碱中水解生成苯甲酸，次苄基三氯与等摩尔的水或等当量的苯甲酸反应生成苯甲酰氯。次苄基三氯与苯缩合生成二苯基甲烷或三苯基甲烷，与苯、苯酚在 $AlCl_3$ 作用下生成4，4′-二氯四苯基甲烷[350]，与无水醇反应生成相应的苯甲酸酯。如果用氟化氢或其他氟化物处理次苄基三氯，侧链上的三个氯都可以被氟取代，生成次苄基三氟。次苄基三氯在含有羟基的溶剂中与间苯二酚反应生成2，4-二羟基苯酰苯[351]；在氢氟酸或醇溶液中，与多种芳香族化合物反应生成二苯甲酮的衍生物。次苄基三氯与3-氯-1，2-环氧丙烷在十二烷基三甲基氯化铵催化剂作用下，生成苯甲酸2-氯-1-（氯甲基）乙酯[345]。

### 16.3.2. 芳环上的反应

苄基氯的芳环可以发生氯代反应，生成氯代苄基氯，用碘作为催化剂则几乎全部转化为邻氯苄基氯和对氯苄基氯的混合物，如用氯化高铁为催化剂，则会同时发生自身的缩合反应。在乙酸酐中，苄基氯与硝酸发生硝化作用，生成邻、间、对三种硝基苄基氯的异构体混合物，其中邻位33%、间位15%、对位52%[352]。

亚苄基二氯的芳环发生氯代反应生成氯代亚苄基二氯，与硝酸发生硝化作用得到邻、间、对三种硝基亚苄基二氯异构体的混合物，其中邻位23%、间位34%、对位43%[236]。

次苄基三氯用氯磺酸或三氧化硫磺化时，以较高的收率得到间氯磺酰苯甲酰氯[353,354]；在环丁砜中用硝基阳离子的盐进行硝化作用，生成68%的间硝基次苄基三氯、13%的邻硝基次苄基三氯和19%的对硝基次苄基三氯[355]；在30℃时用混酸硝化也能得到硝基次苄基三氯。

## 16.4. 生产方法

### 16.4.1. 甲苯法

工业上由甲苯的甲基氯代生产苄基氯、亚苄基二氯和次苄基三氯。甲苯中甲基上的氢和芳环上的氢都能被氯取代，但两种取代反应的机理不同。氯取代甲基上的氢是自由基连锁反应机理，而取代芳环上的氢是亲电取代机理。

甲苯中甲基上的三个氢可以依次被氯取代，其氯代程度取决于原料中氯/甲苯摩尔比。原料比对反应产物中苄基氯、亚苄基二氯、次苄基三氯的影响见图25。

$$C_6H_5CH_3 \xrightarrow[k_1]{Cl_2} C_6H_5CH_2Cl \xrightarrow[k_2]{Cl_2}$$

$$C_6H_5CHCl_2 \xrightarrow[k_3]{Cl_2} C_6H_5CCl_3$$

在动力学研究中，由于无法精确测得溶解在液相中氯的实际浓度，所以得不到甲基氯代反应的绝对反应速度。如果假定氯浓度是常数，可以认为氯代反应是拟一级的。不同的研究者在100℃条件下对速度常数进行了计算，但得到的速率常数比值有所差异。

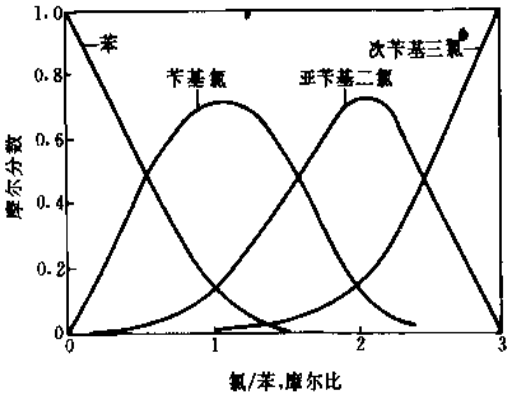



图25　原料比对产物分布的影响

| | | | |
|---|---|---|---|
| $k_1 : k_2$ | 6.0[356] | 9.0[357] | 7.3[358] |
| $k_2 : k_3$ | 5.7[356] | 9.0[357] | 10.7[358] |

甲基氯代反应是一个强放热反应，反应热 $\Delta H_r = -96 \sim -105 kJ/molCl_2$[252]。由于甲基氯代和芳环氯代的机理不同，可以通过控制反应条件、加入自由基引发剂来促进甲基的氯代反应，抑制亲电取代反应，得到单一的甲基氯代产品。

采用以下几种措施能提高甲基氯代程度：

(1) 加入自由基引发剂来加速自由基的生成。如引入2，2′-偶氮二异丁腈、六苯乙烷等。但在反应过程中，这些引发剂将不断被消耗掉，需不断补充，这给工业生产带来不便。在实际工业生产中，采用光辐射（如紫外光、$\beta$-射线）或提高反应温度来激发氯分子产生氯自由基。光辐射一般用汞灯发出的波长为300～500nm范围的光，不同波长范围的光对氯分子激发的影响在一些文献中已进行了报道[356,359~362]。

(2) Friedel-Grafts 催化剂存在，有利于芳环氯代反应。为了得到甲苯侧链氯代产品，必须保证不存在这类化合物。例如：甲苯原料中不能含有溶解的铁盐、铁锈等。因此不能用碳钢、不锈钢材质的反应器，比较好的反应器材质是玻璃、搪瓷、聚四氟乙烯或用它们做衬里。事实上，在反应系统中彻底除去 $FeCl_3$ 类化合物是很困难的，通过加入某些添加剂能抑制金属的不利影响。许多添加剂能与铁离子类金属离子发生络合，以消除其影响。此外，一些添加剂还可以加速侧链反应。添加剂加入量一般为0.1～2%。可使用的添加剂有：吡啶和苯基吡啶[363]、烯化多胺[364]、六亚甲基四胺[365]、磷酰胺[366]、烷基酰胺和二烷基酰胺[367]、脲[368]、氯化磷[369]、膦[370]、磷酸三烷基酯[371]、环硫脲[372]、内酰胺[373]、红磷[374]、氨基乙醇[375]。

(3) 氧是一种自由基接受体，能减少氯的激发。因此，在反应体系中应尽量减少氧含量。例如甲苯原料可以用惰性气体处理以排除氧[357,358,376~378]。

但是若有三氯化磷（1～3%）存在，即使氯中含有2%的氧，对侧链氯代过程也是可接受的[379]。

(4) 反应体系中氯的浓度过高会产生芳环氯代、加成等不利影响[377,380]。在反应过程中，除了保证适当的辐射强度加快反应速度外，在氯气中引入惰性气体进行稀释也是有利的。在连续反应过程中，可以使用几个串联釜式反应器进行，这样有利于甲基氯代反应[361,362,381,382]。

苄基氯、亚苄基二氯、次苄基三氯的生产工艺基本相同，有时可同时生产，通过精馏分离出各组分。

简单的生产苄基氯、亚苄基二氯的设备和流程为：在带有加热器和溢流管的反应釜上安装有填料精馏塔，在精馏塔顶端装有冷凝器和气体放空设备。新鲜的甲苯原料与从冷凝器循环回来的甲苯一起进入反应系统，进料口设置在精馏塔的上部三分之一处，氯气进口设在塔的下部三分之一处。在生产中，根据所要得到的产物不同，控制适当的温度以保证所要得到的产物维持在液相，而甲苯为气相。生成的产物从精馏塔中的氯化反应段向下流入反应釜，夹带的甲苯在釜中蒸发回到氯化段。生成的氯化氢及甲苯蒸气在塔顶排出，经冷凝器冷凝甲苯，返回进料口重复使用。控制适当的反应条件，能得到较高收率的苄基氯[252]。

在甲苯液相氯代中，每摩尔甲苯与1.1摩尔氯反应生成苄基氯的收率达到70%[383]。若在低温氯代，收率为80%[384]。若在气相中进行光催化氯代，苄基氯收率可以达到80～85%[385]。如果使用玻璃环填料的塔式反应器，在120℃进行连续氯化，收率能达到93.6%[386]。

生产亚苄基二氯的方法是在甲苯沸腾时(110℃)，通入氯气进行反应，反应结束后经分馏，收集沸点204～208℃的馏分，得到亚苄基二氯。收率为84%[387]。

在生产次苄基三氯过程中，广泛使用光氯化过程。为了防止过度氯化生成芳环氯化产物，一般使用多台串联反应器（一般为7～10台）进行连续操作。向每台反应器中准确、稳定地通入氯气，使生成的次苄基三氯中只含有少量的亚苄基二氯[361,362]。光学技术的发展，为光氯化提供了方便。使用350～470nm波长的激光照射进行甲苯氯代，反应1h后得到100%的次苄基三氯[388]。在生产次苄基三氯中，通过排除氧、提高流体的雷诺准数（35000～160000）、加大催化剂用量都可以提高次苄基三氯收率和加快反应速度。用二氯化物为溶剂或在反应中引入溴也能加快反应速度和提高收率。

工业生产中采用液相氯代法，一般用塔式反应器，可以连续操作或间歇操作。间歇法使用单个塔式反应器，连续法用串联的塔或管道式反应器。目前，大多数甲苯侧链氯代生产苄基氯、亚苄基二氯、次苄基三氯都采用连续法。

氯化设备过去用银或衬铅的反应器，由于易腐蚀，已被衬玻璃、搪瓷或镍合金的反应器所代替。对于光氯代过程。一般用搪瓷或玻璃反应器[362]。

氯化得到的粗产品用碱中和或经蒸馏除去溶解的氯化氢，用水吸收蒸出的氯化氢可以得到粗盐酸。通过真空精馏分离出纯度较高的苄基氯和亚苄基二氯。亚苄基二氯和次苄基三氯一般不经蒸馏而直接送去水解制苯甲醛和苯甲酸。

### 16.4.2. 其他方法

以硫酰氯（$SOCl_2$）为氯化剂，用沸石为催化剂，甲苯能100%转化为苄基氯[263]。

甲苯氧氯化也是制取苄基氯的一种方法。以三价铬盐为催化剂，在三氯乙酸水溶液中，用碱金属氯化物对甲苯进行氯代，能得到较高收率的苄基氯[389]。

苯经氯甲基化也能得到苄基氯，但此法在工业上无应用意义。

二苄醚是氯化苄水解制苯甲醇的一种副产品。在低于100℃的温度下，使用氯化锌、氯化铁或氯化锑等催化剂，二苄醚分解成苄基氯。

苯甲酸经$SOCl_2$氯化后，再经$NaBH_4$还原及$SOCl_2$氯代也得到苄基氯[390,391]。

苯与二氯碳烯（$CCl_2$：）反应生成亚苄基二氯[392]。

以相应的酮为原料，在碱性相转移催化剂存在下，用$CCl_4$氯化，得到较高收率的亚苄基二氯和次苄基三氯[393]。

## 16.5. 分析方法和质量标准

苄基氯、亚苄基二氯、次苄基三氯常用气相色谱分析，可以用毛细管柱或填充柱。毛细管柱用硅酮树脂作为涂层物质。填充柱中的担体是Chromosorb AW-DMCS，80～100目，固定液含有4%的Silicone Fluid DC 550和4%的Polyphenylether。[252]已报道了几种用气相色谱分析苄基氯化物混合物的方法[394,395]。用质谱、核磁共振、红外光谱分析也已得到了谱图资料[396]。三种氯化物侧链上的氯含量，通过在氢氧化钠甲醇水溶液中水解，然后用硝酸银滴定确定。可以按标准燃烧法测定包括芳环上氯在内的总氯含量[397]。测定折射率也可以对样品进行分析。

国际标准(ISO-3362)规定：使用2m长、内径4.5mm的玻璃管柱，以酸洗硅藻土为担体，担体物性为：比表面1～3.5$m^2/g$，孔容2.78$cm^3/g$。固定相为相对分子量为15000的聚苯甲醚、烃类和正磷酸的混合物组成。配制后组成为78%担体、20%有机组分的固定相、2%正磷酸。用热导检测器，氦气为载气，柱温和检测温度是130℃。各组分流出顺序依次为甲苯、苯甲醛、氯甲苯、苄基氯、

亚苄基二氯、2,4-二氯甲苯。

商品苄基氯有两种规格，一种是不加稳定剂的称为“纯苄基氯”，另一种是加稳定剂的称为“稳定化的苄基氯”。两种苄基氯的纯度都大于98%，主要杂质是亚苄基二氯、甲苯、氯甲苯、氯代苯和氯化氢。

日本的苄基氯工业标准(JIS K425—1977)规定：苄基氯含量≥98.0%，盐酸≤0.03%，密度(20℃)1.103～1.100g/cm³，蒸发后残渣<0.1%。德国 Bayer 公司的“稳定化的苄基氯”质量标准为：外观为无色而有刺激臭味的液体，用 0.05%有机含氮化合物稳定化，纯度>99%，相对密度(20℃)1.10，沸点(101.3kPa)179.4℃，闪点 60℃，凝固点−39.2℃。

商品亚苄基二氯纯度一般>99%，主要杂质是苄基氯和次苄基三氯。

商品次苄基三氯分为工业级和纯品级，含量分别为>95%和98%，主要杂质是氯代甲苯、苄基氯、氯代苄基氯、亚苄基二氯、氯代亚苄基二氯和氯代次苄基三氯。Bayer 公司的质量标准为：工业级和纯品级次苄基三氯含量分别为≥95%和≥98.5%。

## 16.6. 贮存和运输

工业上的两种苄基氯(纯苄基氯和稳定化的苄基氯)都可以贮存在搪瓷、玻璃或衬有耐腐蚀砖、铅、玻璃、镍及稳定的合成树脂衬里的容器中。用衬有聚乙烯的圆桶或厚壁聚乙烯桶运输，也可以用带有铅、镍或特殊合成树脂衬里的槽车运输。

苄基氯稳定化处理主要是加入稳定剂使其与金属离子发生络合及中和氯化氢，以提高苄基氯的稳定性。所用的稳定剂有：*N*，*N*-二甲基苯胺，吡啶和烷基吡啶，喹啉，伯、仲、叔胺，有机膦化合物，脲，硝基烷烃等。经稳定化处理的苄基氯也可以用无衬或漆衬的槽车或罐车运输。

某些金属化合物能促进苄基氯和亚苄基二氯发生 Friedel-Crafts 反应，这一自身缩合反应是放热的，可能会加速在密闭容器中生成氯化氢而使压力增加。所以在贮运过程中应避免存在金属杂质。

亚苄基二氯贮存在搪瓷、玻璃或装有衬里的容器中，一般的衬里材料有砖、铅、纯镍和稳定的合成树脂。贮存过程应密闭干燥。亚苄基二氯可以用内部衬有聚乙烯的圆桶或厚壁的聚乙烯桶，用铅、镍、特殊合成树脂做衬里的罐车或用内层涂漆的罐车运输，也可以用不锈钢或涂有烧结搪瓷的圆桶来运输。

次苄基三氯的贮存没有必要进行稳定化处理，可以用搪瓷、衬铅或不锈钢的容器贮存，用不锈钢罐或涂有烧结搪瓷的圆桶运输。

## 16.7. 安全与毒性

苄基氯为有毒物质，对动物进行毒性试验，经口毒性 $LD_{50}$(大白鼠)为1231mg/kg，(小鼠)为1624mg/kg[398]；用油溶液进行皮下注射 $LD_{50}$(大白鼠)为1000mg/kg[399]。吸入试验对于大白鼠和小鼠的 $LC_{50}$分别是80和150ppm(暴露吸入2h)。暴露在20～200ppm的空气中2h，会引起粘膜和结膜发炎。

苄基氯对大白鼠有致癌性，皮下注射后生成局部肿瘤[400]。在小鼠皮肤上涂敷后，发现皮癌[401]。

苄基氯易通过肺和消化系统吸收。在空气中浓度达到32ppm时，能引起人的眼睛和呼吸系统发炎。在含有16ppm苄基氯的空气中，在1min内对人体都是不可忍受的。苄基氯是一种强催泪剂，对人的眼睛、鼻子和咽喉具有强刺激作用，能引起肺水肿[402]。美国规定工作环境中苄基氯的允许浓度为1ppm(5mg/m³)。

亚苄基二氯的毒性有两组数据，一种为 $LD_{50}$(小鼠)467mg/kg[403]，$LC_{50}$(吸入，大鼠)82ppm[404]；另一组数据为 $LD_{50}$(大鼠)2529mg/kg，$LC_{50}$(雄性大鼠吸入4h)230ppm，(雌性大鼠吸入4h)314ppm[405]。亚苄基二氯是一种口服剧毒物，吸入毒性更剧烈，对皮肤、粘膜、眼睛和呼吸系统有很强的刺激作用。当把亚苄基二氯或溶解在苯中的溶液用在小鼠皮肤上，10个月后发现发炎和角化作用，能引起皮肤溃烂和坏死，并在皮肤和肺上发现肿瘤[401]。但没有证明亚苄基二氯的诱变作用[406]。

对人身来说，亚苄基二氯被划分为催泪物质，对人的皮肤、眼睛和鼻粘膜有刺激性[407]。虽然人们怀疑它可能有致癌作用，但得到的资料尚不能充分证明这一点。

次苄基三氯的毒性为：$LD_{50}$(大白鼠)6000mg/kg[408]。对青蛙的最低致死量2150mg/kg[409]。$LC_{50}$(大白鼠吸入)30ppm[407]。有毒剂量水平(吸入法，大白鼠)是125ppm 4h[410]。

次苄基三氯对人的皮肤和粘膜有强烈刺激作用，据报道，在一些生产氯代芳烃的工厂，肿瘤发病率较高[410,411]。次苄基三氯可能是一种致癌物[401,412]。

在生产过程中，生产设备要保证密闭，消除跑、冒、滴、漏现象。生产车间要通风，用水吸收尾气回收盐酸，以防止有害气体排入大气。操作人员应穿戴劳动保护用具，并定期对接触人员进行正规卫生检查。

## 16.8. 用　途

大部分的苄基氯用于制造邻苯二甲酸丁苄酯，它广泛用作乙烯基地板和其他软制塑料(如食品包装)的增塑剂。另一主要用途是制造苯甲醇，用作香料的溶剂和纺织品染色的助剂[286]。苄基氯的另一用途是生产苄氰，再进一步水解制得苯乙酸，它是合成青霉素的中间体。在小规模生产中，苄基氯用于生产季铵盐(用作消毒剂或相转移催化剂)、苄酯、二苯基甲烷系列染料、二苄基二硫醚、苄基苯酚和苄胺等。

亚苄基二氯几乎全部用于生产苯甲醛，少量的用于

表80 环氯代衍生物的物理性质

| 衍生物 | CAS登录号 | 俗 称 | 熔点,℃ | 沸点,℃ | 折射率 $n_D^t$ | 相对密度 $d_4^t$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1-氯-2-(氯甲基)苯 | [611-19-8] | 邻氯苄基氯 | −17 | 217 | $1.5330^{20}$ | $1.270_4^{20}$ |
| 1-氯-3-(氯甲基)苯 | [621-20-2] | 间氯苄基氯 | | 215～216① | | $1.2695_4^{15}$ |
| 1-氯-4-(氯甲基)苯 | [104-83-6] | 对氯苄基氯 | 31 | 222 | $1.5554^{20}$ | |
| 1-氯-2-(二氯甲基)苯 | [88-66-4] | 邻氯亚苄基二氯 | | 228.5 | $1.5670^{16}$ | $1.399_4^{15}$ |
| 1-氯-3-(二氯甲基)苯 | [15145-69-4] | 间氯亚苄基二氯 | | 235～237 | | |
| 1-氯-4-(二氯甲基)苯 | [13940-94-8] | 对氯亚苄基二氯 | | 236② | | |
| 2,4-二氯-1-(氯甲基)苯 | [94-99-5] | 2,4-二氯苄基氯 | −2.6 | 248 | $1.5761^{20}$ | $1.407_4^{20}$ |
| 1,3-二氯-2-(氯甲基)苯 | [2014-83-7] | 2,6-二氯苄基氯 | 39～40 | 117～119③ | | |
| 1,2-二氯-4-(氯甲基)苯 | [102-47-6] | 3,4-二氯苄基氯 | 37～37.5 | 241 | | $1.412_{4.6}^{25}$ |
| 1-氯-2-(三氯甲基)苯 | [2136-89-2] | 邻氯次苄基三氯 | 29.4 | 264.3 | $1.5836^{20}$ | $1.519_4^{20}$ |
| 1-氯-3-(三氯甲基)苯 | [2136-81-4] | 间氯次苄基三氯 | | 255 | $1.4461^{20}$ | $1.495_4^{14}$ |
| 1-氯-4-(三氯甲基)苯 | [5216-25-1] | 对氯次苄基三氯 | | 245 | $1.4463^{20}$ | $1.495_4^{20}$ |
| 1,3-二氯-2-(二氯甲基)苯 | [81-19-6] | 2,6-二氯亚苄基二氯 | | 250 | | |
| 1,2-二氯-1-(二氯甲基)苯 | [56961-84-3] | 3,4-二氯亚苄基二氯 | | 257 | | $1.518_{22}^{22}$ |
| 2,4-二氯-1-(二氯甲基)苯 | [134-25-8] | 2,4-二氯亚苄基二氯 | 47～48 | 155～159④ | | |
| 1,2-二氯-4-(三氯甲基)苯 | [13014-24-9] | 3,4-二氯次苄基三氯 | 25～28 | 283.1 | $1.5886^{20}$ | $1.591_4^{20}$ |

① 在100.4kPa(753mmHg)。② 在100.7kPa(755mmHg)。③ 在1.87kPa(14mmHg)。④ 在2.67kPa(20mmHg)。

生产肉桂酸，也可以作为芥子气使用。

次苄基三氯大部分用于制造苯甲酰氯，少量的用于制造作为染料中间体的次苄基三氯和作为紫外线稳定剂的羟基二苯酮，以及制造三苯甲烷、氧杂蒽和蒽醌染料。

此外，甲苯侧链氯代物的季铵盐也用于阳离子表面活性剂、杀菌剂和卫生洗涤剂。

### 16.9. 衍生物

苄基氯、亚苄基二氯和次苄基三氯的芳环氯代衍生物通过相应的氯代甲苯的侧链氯代得到。在氯代甲苯不易得到的情况下，也可以由间接的方法制备。

表80给出了一些衍生物的物理性质。

相应的氯代甲苯的侧链氯代，可以制得邻、对氯代、2,4-和3,4-二氯代的苄基氯、亚苄基二氯及次苄基三氯。

邻二氯苯在油溶液中进行氯甲基化，可以制得3,4-二氯代苄基氯和2,3-二氯代苄基氯[413]。2-氯-6-硝基甲苯在160～185℃进行氯代生成2,6-二氯代亚苄基二氯和2,6-二氯代苄基氯的混合物[414]。

用过氧化物催化对甲基磺酰氯或二对甲苯砜的氯代反应，生成氯代次苄基三氯[415]。2,4-二氯代次苄基三氯由2-氯-4-氯磺酰甲基氯代制得[416]。

氯代苄基氯用于制造季铵盐，是生产医药和农药的中间体。邻、对氯代亚苄基二氯用来生产相应的邻、对氯代苯甲醛。邻、对氯代次苄基三氯和2,4-、2,3-二氯代次苄基三氯是生产相应的氯代苯甲酰氯和氯代苯甲酸的原料。氯代次苄基三氯进行氟化反应生成氯代次苄基二氟，用来制造二硝基苯胺和二苯基醚除草剂[417]。2,6-二氯代亚苄基二氯用于制取2,6-二氯苯甲醛和2,6-二氯苯甲腈[418]。

## 17. 二甲苯的氯代物

二甲苯可以发生环氯代和侧链氯代反应，分别生成环氯代二甲苯及侧链氯代二甲苯。

环氯代二甲苯与侧链氯代二甲苯相比，在工业上没有什么重要意义。一般说来，环氯代二甲苯可以采用与前面所述的苯、甲苯环氯代相似的方法制得。

少数二甲苯侧链氯代物能由二甲苯直接氯代得到。与甲苯氯代物相比，它们在工业上也没有太大的实际应用意义。

### 17.1. 物理和化学性质

二甲苯的侧链氯代物有27种，比较重要的是α-一氯、α,α'-二氯和α,α,α,α',α',α'-六氯二甲苯。表81给出了部分侧链氯代二甲苯的物理性质[252]。

它们的化学性质与甲苯侧链氯代物相似。

### 17.2. 生产方法

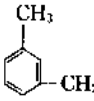
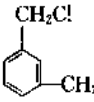
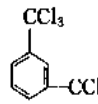
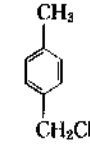
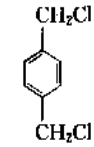
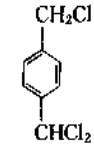
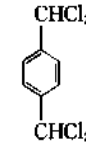
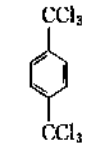
二甲苯侧链氯代方法与甲苯侧链氯代方法基本相同。邻、间、对三种二甲苯部分选择氯代分别制得1-(氯甲基)-2-甲苯、1-(氯甲基)-3-甲苯、1-(氯甲基)-4-甲苯[419,420]。完全氯代则分别得到1,3-二(三氯甲基)苯和1,4-二(三氯甲基)苯。邻二甲苯完全氯代的最终产物是1-二氯甲基-2-三氯甲基苯[421]。

## 17.3. 用 途

在侧链氯代二甲苯中，邻、间六氯二甲苯是最重要的。主要用于生产邻苯二甲酰氯和对苯二甲酰氯，它们是合成聚酯的重要原料。

α，α′-二氯二甲苯与二元胺、乙二醇、二酚或乙醇胺反应用于生产聚酯。

表 81　二甲苯侧链氯代物的物理性质

| 化合物名称 | 习惯命名法的名称 | CAS 登录号 | 结构式 | 分子量 | 熔点，℃ | 沸点，℃ | 密度 kg/m³ | 折射率 $n_D^{20}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1-氯甲基-2-甲基苯 | α-氯-邻二甲苯 | [552-45-4] |  | 140.61 | | 190 | 1683(21℃) | 1.5410 |
| 1,2-二(氯甲基)苯 | α,α′-二氯-邻二甲苯 | [612 12 4] |  | 175.06 | 55 | 241 | 1393 | |
| 1-氯甲基-2-二氯甲基苯 | α,α,α′-三氯-邻二甲苯 | [30293-58-4] |  | 209.51 | | 139～141 | | |
| 1,2-二(二氯甲基)苯 | α,α,α′,α′-四氯-邻二甲苯 | [25641 99-0] |  | 243.96 | 90 | | | |
| 1-二氯甲基-2-三氯甲基苯 | α,α,α,α′,α′-五氯-邻二甲苯 | [2741-57-3] |  | 278.41 | 53.55 | | | |
| 1-氯甲基-3-甲基苯 | α-氯-间二甲苯 | [620-19-9] |  | 140.61 | | 195～197 | | 1.5345 |
| 1,3-二(氯甲基)苯 | α,α′-二氯-间二甲苯 | [626-16-4] |  | 175.06 | 32～34 | 250 | | |
| 1,3-二(三氯甲基)苯 | α,α,α,α′,α′,α′-六氯-间二甲苯 | [881-99-2] |  | 312.86 | 39～40 | 165～169 (1.6kPa) | | |
| 1-氯甲基-4-甲基苯 | α-氯-对二甲苯 | [104-82-5] |  | 140.61 | 5 | 195 | 1051.2 | |
| 1,4-二(氯甲基)苯 | α,α′-二氯-对二甲苯 | [623 25-6] |  | 175.06 | 100.4 | 135 (2.1kPa) | | |
| 1-氯甲基-4-二氯甲基苯 | α,α,α′-三氯-对二甲苯 | [7398 44 9] |  | 209.51 | 72 | 155～158 (3.6kPa) | | |
| 1,4-二(二氯甲基)苯 | α,α,α′,α′-四氯-对二甲苯 | [7398-82-5] |  | 243.96 | 95 | | | |
| 1,4-二(三氯甲基)苯 | α,α,α,α′,α′,α′-六氯-对二甲苯 | [68-36-0] |  | 312.86 | 111 | | | |

## 参考文献


[1] 魏文德主编,《有机化工原料大全》,第一卷,518页,化学工业出版社,北京,1989年。

[2] 氯碱通讯,13,1(1982)。

[3] SIR International CEH. Product Review-Chlorinated Methanes(1988).

[4] "Kirk-Othmer",3rd ed.,vol. 5,1985.

[5] Hirschkind, W., *Ind. Eng. Chem.*, **41** (12), 2749 (1949).

[6] Chiltz,G. et al.,*Chem. Rev.*,**63**,355(1963).

[7] Massaldi,H. T.,*Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*,**10** (3),314(1971).

[8] US 4017551(1977).

[9] Cullinan,H. T.,*Ind. Eng. Chem. Process. Res. Dev.*,**9**, 222(1970).

[10] Leermarkers,J. A.,Dickonson,R. G.,*J. Am. Chem. Soc.*,**54**,3853,4648(1932).

[11] Barton,D. H. R.,*J. Chem. Soc.*,**148**,165(1949).

[12] "Kirk-Othmer",2nd ed.,vol. 5,1970.

[13] 刘冲等编,《石油化工手册》,[3],化学工业出版社,北京,1987年。

[14] Meketta,J. J.,"Encyclopedia of Chemical Processing and Design",vol. 8.,p. 214,Marcel Dekker,Inc.,New York,1978.

[15] Coward,H. F.,Jones,G. W.,*Ind. Eng. Chem.*,**18**,970 (1926).

[16] Semeluk,G. P.,Bernstein,R. B.,*J. Am Chem Soc.*,**76** (14),3793(1954).

[17] Lyons,E. H.,Dickens,D. G.,*J. Am. Chem. Soc.*,**57**, 445(1935).

[18] George,D. V. E.,Thomas,J. H.,*Trans. Farady Soc.*, **58**(470),262(1962).

[19] DE 2214611(1973).

[20] Трофимова,И. В.,Аптариапов,К. А.,Хим. промы.,**41**(6), 468(1955).

[21] GB 1015227(1965).

[22] US 3226408(1965);3226409(1965).

[23] US 3655706(1972).

[24] US 1190659(1916).

[25] Morton, A. A. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 2387 (1937).

[26] Stern,M.,Uhlig,H. H.,*J. Electro chem. Soc.*,**100**,543 (1953).

[27] Lindeizer,E. W.,*Chem. Weekblad*,**46**,571(1950).

[28] *Chem Age*,**63**,6(1950).

[29] Slaudinger,H.,*Z. Angew. Chem.*,**35**,659(1922);**38**, 578(1925).

[30] GB 759969(1954).

[31] Rudge,A. J.,"The Manufacture and Use of Fluorine and Its Compounds",p. 68,Oxford University Press, Inc.,New York,1962.

[32] GB 576189(1944).

[33] US 2443630(1948).

[34] Hardy,D. V. N.,*J. Am. Chem. Soc.*,**67**,81(1948).

[35] DE 233811(1975).

[36] Парфенов,И. В,Родимов П. А.,*Chem. Technol.*,**5**(6), 583(1971).

[37] SU 331062(1972).

[38] Scott,C. B.,Dorsey,W. S.,Huffman,H. C.,*Ind. Eng. Chem.*,**47**(8),876(1955).

[39] Gomberg,M.,*Ber. Deut. Chem. Ges.*,**33**,3144(1900).

[40] Beilstein,F. K.,"Handbuch der organischen Chemie", 4.,Aufl.,Bd. 1,S. 59,Springer-Verlag,Berlin,Ger., 1918.

[41] Lebeau,P.,*Compt. Rend.*,140,1042,1264(1905).

[42] Thomas,Wilford H.,*Ind. Eng. Chem. Res. Dev.*,**2**(1), 120(1982).

[43] *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*,**26**(2),158(1977).

[44] *Chem. Eng.*,**64**(3),160(1975).

[45] Willagrodt,C.,*Ber. Deut. Chem. Ges.*,**14**,2451(1981).

[46] Huntress,E. H.,"Organic Chlorine Compounds",pp. 285～288,John Wiley & Sons.,Inc.,New York,1948.

[47] Mebel,E. T. et al.,*Ind. Eng. Chem.*, **34**,296 (1942). Gorin. E. et al,*Ind. Eng. Chem.*,**40**,2128(1948).

[48] US 2406995(1946).

[49] US 2606867(1952).

[50] US 2792435(1957).

[51] US 3848007(1974).

[52] US 3969178(1976).

[53] US 4010017(1977).

[54] US 4020117(1977).

[55] JP 73—19508 (1973).

[56] JP 74—10929(1974).

[57] JP 76 33885(1976).

[58] BP 688004(1964).

[59] BP 1054539(1967).

[60] BP 1172009(1969).

[61] BP 1356992(1974).

[62] Kukielka,J.,*Przem. Chem.*,**66**(7),335(1987).

[63] CN 87103016(1987).

[64] Komata Mitsnshi et al.,*CA* **112**,101071(1990).

[65] DE 4105921(1992).

[66] DD 841588(1943).

[67] CA 524469(1950).

[68] GB 674900(1952).

[69] US 4654449(1982).

[70] Розанов,v.,Хим. промы.,(7)495;(10),726(1989).

[71] Dufaux, M. et al., *Prepr-Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem.*,**37**(1),275(1992).

[72] Nocetr, Richaites D. et al., *Prepr-Am. Chem. Soc.*, *Div. Pet Chem.*,**37**(1),281(1992).

[73] EP 454557(1991).

[74] Ogura Kotari et al., *J. Mol. Catal.*, **45**(3), 319(1988).
[75] Cabrara, M. I. et al., *Chem. Eng. Commun*, **107**, 95 (1991).
[76] Dow Chem. Co., *Petro. Ref.*, **32**(11), 124(1953); 李大志, 天然气化工, (3), 50(1981)。
[77] GB 513235(1938).
[78] DD 887809(1941).
[79] BE 541591(1955).
[80] BE 541961(1955).
[81] CA 505152(1954).
[82] Riegel, H. et al., "AICHE Meeting", New Orleans, La., Mar. 13, 1973.
[83] *Chem. Eng*, **81**, 114(1974).
[84] McBee, E. T., Devaney L. W., *Ind. Eng. Chem.*, 41, 803(1949).
[85] FR 1031823(1953).
[86] Hoffpauir C. L., Demint R. T., *Text. Res. J.*, **21**, 81 (1951).
[87] Carter S. R., Butler, J. A., *J. Chem. Soc*, **125**(1), 963 (1924).
[88] Hinshelwood, C. N., *J. Chem. Soc.*, (1), 599(1935).
[89] DD 671086(1939).
[90] Косромов, В. И. идр., Хим. промы., (3)246(1976).
[91] 久本勉, 日化協月報, **34**(3), 11(1981).
[92] US 2695918(1952).
[93] DD 237058(1986).
[94] US 4922043(1990).
[95] Сбегланов, Е. В., Хим. промы., (1), 10(1991).
[96] JP 77-36604(1977).
[97] US 3983180(1976).
[98] US 3981938(1976).
[99] GB 1442006(1976).
[100] *Chem. Eng.*, (69), 72(1962).
[101] GB 1230743(1971).
[102] DE 2607505(1977).
[103] Chard, R., Herman. G., "Catalytic Conversion of Synthesis Gas and Alcohols to Chemicals", p. 419, 1984.
[104] JP 77—5702(1977).
[105] JP 76—19704(1976).
[106] JP 76—118707(1976).
[107] Thyagazan, M. S. et al., *Ind. Eng. Chem., P. D. D.*, (3), 209(1966).
[108] Becerra, Abberto, M. et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31** (4), 1040(1992).
[109] JP 81—2922(1981).
[110] JP 82—58325(1982).
[111] *Petrotech*, **11**(9), (1988).
[112] GB 1106812(1968).
[113] US 3429938(1968).
[114] US 3454660(1969).
[115] US 347026(1969).
[116] Miller, S. A., *Chem. Proc. Eng.*, **47**, 272(1966).
[117] Miller, S. A., *Chem. Proc. Eng.*, **48**, 83(1967).
[118] Litwak, A., *Chem. Eng.*, **68**(1), 52(1961).
[119] McBee, E. T. et al., *Ind. Eng. Chem.*, **33**, 181(1941); **35**, 319(1943); **41**, 809(1949).
[120] US 2854491(1958).
[121] JP 87—273924(1987).
[122] Pokosska Zefia, *Przem. Chem.*, **68**(3), 121(1989).
[123] Хим. промы., (9), 643(1989).
[124] DD 252515(1987).
[125] 毛华燕,《主要有机产品各国标准对照手册》,化学工业出版社,北京,1986年。
[126] Dupouy, R., *Chem. News*, **88**, 37(1903).
[127] Sax, N. I., "Dangerous Properties of Industrial Materials", 4th ed., p. 915, Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1975.
[128] 堀口博著, 刘文宗等译, "公害与毒物、危险物"(有机篇), 化学工业出版社, 北京, 1980年。
[129] *Chem. Abstr.*, **97**, 43426m(1982).
[130] Patty F. A., "Industrial Hygiene and Toxicology", vol. I, Interscience Publishers, Inc., New York, 1949.
[131] *Chem. Week*, **18**(14), 17(1976).
[132] 同[4], p. 714.
[133] 同[1], 566页。
[134] SRI International, "$C_2$ Chlorinated Solvents", CEH, 6323000A, Dec., 1988.
[135] *Chem. Mark. Rep.*, Jap. (3), (1989).
[136] 石油化学新報, (2780), 5(1993).
[137] D'Ans, J., Kautzsch, J., *J. Prakt. Chem.*, **80**, 310 (1909).
[138] Villard, P., *Ann. Phys.*, **11**, 384(1897).
[139] Denzel, J., *Ann. Chem. Liebigs*, 195, 189(1879).
[140] Bigelow, L. A., *Chem. Revs.*, 40, 51(1947).
[141] Bayton, D. H. R., Howlett K. E., *J. Chem. Soc.*, 165 (1949).
[142] Heinzelmann, A., Letterer, R., *J. Monatsh Chem.*, **102**, 1750(1971).
[143] Schwabanb, G. M., Noller, H. Z., *Electrochem.*, **58**, 762 (1954).
[144] US 2148304(1939).
[145] US 1870601(1932).
[146] Hill, M. E., *J. Org. Chem.*, **25**, 1115(1960).
[147] Archer, W. L. Simpson E. L., *IEC. R. and D.*, **16**(2), 158(1977).
[148] SU 195445(1976).
[149] Groves, C. E., *J. Chem. Soc.*, **13**, 331(1860).
[150] Hofmann, A. W., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **3**, 109 (1870).
[151] Blan, M., Willard, J. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 330 (1953).
[152] Th. Von Purgold, *Z. Chem. Ind. USSR*, **8**, 669(1968).

[153] Leszczynski, Z. et al., *Przemysl. Chem.*, **44**(6), 330 (1965).
[154] 白庚辛、安静,"胺",《化工百科全书》,第一卷,化学工业出版社,北京,1990年。
[155] Kunichika, S. et al., *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.*, **48**(6), 276(1970).
[156] Sato, T. et al., *Seisan Kenkyu*, **24**(6), 230(1972).
[157] FR 858724(1940).
[158] US 2516638(1947).
[159] Fleer, A. W., Johnson, A. J., *Ind. Eng. Chem.*, **47**, 982 (1955).
[160] US 2140547(1936).
[161] CA 448020(1948).
[162] US 3345421(1961).
[163] Chandhari, R. V., Doraiswamy, L. K., *Chem. Eng. Sci.*, **29**, 349(1974).
[164] SU 1456401(1989).
[165] US 2140927(1936).
[166] CA 464488(1950).
[167] US 2007144(1934).
[168] SU 470512(1975).
[169] SU 1641836(1991).
[170] 朱洪法,化学与粘合,(4),251(1990)。
[171] Трегер, Ю. А. идр., "Основные хлорорганические растворители", М, ХИМИЯ, 192, 1984.
[172] FR 1950996(1979).
[173] GB 1281542(1972).
[174] FR 1950995(1979).
[175] US 4048241(1977).
[176] Трегер, Ю. А., Хим. промы., (12), 714(1981).
[177] 氯碱工业,(2),10(1983)。
[178] Spencer, H. C. et al., *A. M. A. Arch. Ind. Hyg. Occupational Med.*, **4**, 482(1951).
[179] Claria, M. A. et al., *AIChE. J.*, **34**(3), 366(1988).
[180] Barton, D. H. R., Onyon, P. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 988(1950).
[181] Blackford, J. L, "Ethylene Dichloride", Chemical Economics Handbook, 651, 5031A, Stanford Research Institute, Menlo Park, Calif, Nov. 1975.
[182] Crummett, W. B., Stenger, V. A., *Ind. Eng. Chem.*, **48**, 434(1956).
[183] US 3903183(1975).
[184] US 3886221(1975).
[185] GB 1281541(1972).
[186] JP 75—32110(1975).
[187] US 3748243(1973).
[188] US 3580831(1971).
[189] GB 1500136(1978).
[190] JP 92—270231(1992).
[191] Сокоров, А. Б. идр., Хим. промы., (12), 713(1991).
[192] JP 91—236333(1991).
[193] Рожков, В. И. идр., Хим. промы., (1), 3(1992).
[194] JP 93—09137(1993).
[195] EP 471987(1992).
[196] GB 843843(1942).
[197] US 2440731(1948).
[198] US 3488398(1968).
[199] 宫内健,石油学会誌,**20**(7), 76(1977).
[200] Slanffer Chem. Co., *Hydrocarbon Processing*, **48**(11), 248(1969).
[201] DE 3700132(1987).
[202] EP 278922(1988).
[203] DE 4018512(1991).
[204] *Chem. Stosow*, **31**(4), 509(1987).
[205] *CA* 464488(1950).
[206] Terakawa, A. et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **39**, 892 (1966).
[207] GB 505196(1937).
[208] US 2246082(1939).
[209] 同[125],68页。
[210] Lawson, J. I. M., *Br. J. Anaesth*, **37**, 667(1965).
[211] *Chem. Week*, **21**, 6(1978).
[212] 王莹等,《化工职业中毒临床手册》,248页,1982年。
[213] *Chem. Eng. News*, (6) Sept. 25, 1978.
[214] Irish, D. O., in Datty F. A. et al., "Industrial Hygiene and Toxicology", p. 1280, Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, Inc., New York, 1963.
[215] Spencer, H. C. et al., *A. M. A. Arch. Ind. Hyg. Occupational Med.*, **4**, 482(1951).
[216] Smyth, H. F., *Am. Ind. Hyg. Assoc. Quart.*, **56**, 129 (1956).
[217] Lehmann, H. B., Flury, F., "Toxicology and Hygiene of Industrial Solvents", Trans. by F. King and H. F. Smyth, William and Wilkins, Baltimore, 1943.
[218] Yllner, S., *Acta Pharmacol. Toxicol.*, **29**, 499(1971).
[219] 同[84],1296(1949).
[220] 同[88],481(1935).
[221] Fowler, J. S. L., *Br. J. Pharmac.*, **35**, 530(1969).
[222] 石油化学新報,(2780),5(1993).
[223] 景恩规,《精细有机化学品技术手册》,科学出版社,北京,1991年。
[224] I. 海耳布伦原著,中国科学院自然科学名词编订室译,《汉译海氏有机化学辞典》,Ⅰ—Ⅳ卷,科学出版社,北京,1966年。
[225] 同[1],608页。
[226] 堤繁著,"石油化学とその工業",p. 162, 1956.
[227] 高分子学会高分子实验学編集委員会編,"単量体Ⅰ",p. 38～48,共立出版株式会社,1974.
[228] 同[13],396页。
[229] 同[1],625页。
[230] 同[1],411页。

[231] 魏文德主编,《有机化工原料大全》,第三卷,269 页,化学工业出版社,北京,1990 年。
[232] McBee, E. T., Ungnade, H. E., *Chem. Review*, **58**, 249 (1958).
[233] US 2983732(1961).
US 2799685(1957).
US 3251856(1966).
[234] 小倉俊一郎,加工技術,**12**(11),759(1969).
[235] Cohen, J. B., Hartley, P., *J. Chem. Soc.*, **87**, 1360 (1905).
[236] 同[4],pp. 797~848.
[237] Franck, H. G., Stadelhofer, J. W., "Industrial Aromatic Chemistry", pp. 218 ~ 259, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, 1988.
[238] US 1607618(Nov. 23, 1926).
[239] Hale, W. J., Britton, E. C., *Ind. Eng. Chem.*, **20**, 114 (1928).
[240] 同[231],531~555 页。
[241] Yaws, C. L., Yang, H. C. Pan, X., *Chem. Eng*(*N. Y.*), **98**(3), 140~150(1991).
[242] Yaws, C. L., Yang, H. C., Cawley, W. A., *Hydrocarbon Proceesing*, **69**(6), 87~90(1990).
[243] B. F. 贝尔克曼著,王令仪、朱长赢、吕绍杰译,《氯苯的工业合成》,24~58 页,化学工业出版社,北京,1959 年。
[244] Greiner, A., *Synthesis*, (4), 312~313(1989).
[245] Hagh, Bijan F., Allen, D. T., *Chem. Eng. Sci.*, **45**(8), 2695~2701(1990).
[246] Kolb, K. E., Standard, J. M., Field, K. W., *J. Chem. Educ.*, **65**(4), 367(1988).
[247] Ve'ronique Dufaud, Jean Thivolle-Cazat, Basset Jeau-Marie, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (5), 426~427 (1990).
[248] Mahato, S. B., Mandal, N. B., Pal, A. K., *J. Org. Chem.*, **53**(23), 5554~5558(1988).
[249] Mahato, Shashi B., Mandal, Nirup B., Pal, Anil K., Maitra, Swapan K., *Tetrahedron*, **43**(19), 4439~4445 (1987).
[250] 史好新,化学世界,**31**(7),306~307(1990)。
[251] Atalay Suheyda, Alpay, H. E., *Chem. Ing. Tech.*, **59** (2), 176~177(1987).
[252] "Ullmann", 5th ed., vol. A6, pp. 330~398, 1985.
[253] US 1964768(1933).
[254] US 3644542(1972).
[255] DE 1518164(1963).
[256] DE 2232301(1972).
[257] SU 654600(1979).
[258] US 3591644(1975).
[259] GB 388818(1933).
[260] Dorrepaal, W., Louw, R., *Int. J. Chem. Kinet.*, **10**(3), 249~275(1978).
[261] US 3692646(1972).
[262] SU 612923(1978).
[263] Lionel Delaude, Pierre Laszlo, *J. Org. Chem.*, **55**(18), 5260~5269(1990).
[264] Ballester, M., Molinet, C., Castaner, J., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 4254~4258(1960).
[265] Ballester, M., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1966**, 7 ~ 15 (1966).
[266] US 4327036(1982).
[267] Shinoda, Kikyonor, *Chem. Lett.*, (10), 2051 ~ 2052 (1987).
[268] US 1946040(1934).
[269] JP 89--93550(Apr. 12, 1989).
[270] JP 89−246231(Oct. 2, 1989).
[271] EP 231133(Aug. 5, 1987).
[272] JP 87−87536(Apr. 22, 1987).
[273] JP 90−45431(Feb. 15, 1990).
[274] JP 88- 22529(Jan. 30, 1988).
[275] BIOS 986151.
[276] US 2819321(1958).
[277] DE 1020323(1956).
[278] DE 2920173(1979).
[279] US 4368340(1983).
[280] DE 3134726(1981).
[281] 化学工业部科学技术情报所编,《化工产品手册·有机化工原料》,下册,34~36 页,化学工业出版社,北京,1985 年。
[282] 石德中、黄洪周主编,《世界精细化工产品技术经济手册》,852~854 页,化学工业部科学技术情报研究所,北京,1988 年。
[283] US 3274269(1966).
[284] US 2852571(1958).
[285] 宋敬埔,分析测试通报,**6**(3),20~23(1987)。
[286] E. G. 汉考克主编,王杰、白庚辛译,《甲苯、二甲苯及其工业衍生物》,179~194 页,化学工业出版社,北京,1987 年。
[287] JP 84−206322(Nov. 22, 1984).
[288] DE 3104643(Aug. 19, 1983).
[289] JP 81−169651(Dec. 26, 1981).
[290] DE 3726890(Feb. 18, 1988).
[291] 赵振华、林立灿,化学通报,(9),23~24(1987)。
[292] 赵振华、林立灿,催化学报,**8**(4),430~435(1987)。
[293] 赵振华,应用化学,**5**(3),89~91(1988)。
[294] 赵振华,石油化工,**17**(11),718~722(1988)。
[295] JP 89−254633(Oct. 11, 1989).
[296] EP 278729(Aug. 17, 1988).
[297] DE 3334674(Apr. 11, 1985).
[298] US 4885412(Dec. 5, 1989).
[299] JP 73−39449(1973).
[300] JP 73--81822(1973).
[301] Graham, J. C., Fen, Chung Hwa, Margarita, Ortic ochea, Gulam, Ahmed, *J. Org. Chem.*, **55**(13), 4102~4109(1990).

[302] EP 340581(Nov. 8,1989).
[303] DE 3432095(Mar. 6,1986).
[304] EP 442115(Aug. 21,1991).
[305] EP 292824(Nov. 30,1988).
[306] JP 86—172837(Aug. 4,1986).
[307] US 4794201(Dec. 27,1988).
[308] 胡彦,化学世界,**28**(9),397～401(1987)。
[309] Nwaukwa,S. O. ,Keehn,P. M. ,*Synth. Commun.* ,**19**(5～6),799～804(1989).
[310] Bay Elliott;Bak,D. A. ,Timony,P. E. ,*J. Org. Chem.* ,**55**(10),3415～3417(1990).
[311] Selwitz,C. M. ,Notaro,V. A. ,*Prepr. Div. Pet. Chem. ACS*,**17**(4),E 37～46(1972).
[312] JP 73—81822(Nov. 1,1973).
[313] Miller,B. ,*J. Org. Chem.* ,**38**(6),1243(1973).
[314] Blum,J. ,*Tetrahedron Lett.* ,(26),3041(1966).
[315] EP 72008(1982).
[316] US 4006195(Feb. 1,1977).
[317] US 3366698(Jan. 30,1968).
[318] US 4031145(Jun. 21,1977).
[319] US 4031146(Jun. 21,1977).
[320] US 4721822(Jan. 26,1988).
[321] JP 88—93738(Apr. 25,1988).
[322] JP 88—93739(Apr. 25,1988).
[323] JP 89—258633(Oct. 16,1989).
[324] EP 164045(Dec. 11,1985).
[325] US 4922040(May 1,1990).
[326] EP 249883(Dec. 23,1987).
[327] DE 3537910(Apr. 30,1986).
[328] JP 85—13727(Jan. 24,1985).
[329] DE 3637727(May 7,1987).
[330] US 1836180(1929).
[331] Laurent,A. ,*Ann. Chim. Phys.* ,**52**,275(1833).
[332] US 914222(1909),Aylsworth,J. W.
[333] Horsley,L. H. et al. ,"Azeotropic Data Ⅱ,No. 116,in Advances in Chemistry Series", American Chemical Society,Washington,D. C. ,1973.
[334] US 3557222(Jan. 19,1971).
[335] GB 1336883(Nov. 14,1973).
[336] Stille,J. K. ,Wong,P. K. ,*J. Org. Chem.* ,**40**(4),532(1975).
[337] DE 2259072(June 20,1974).
[338] DE 2035902(Feb. 4,1971).
[339] JP 75—67942(May 29,1975).
[340] Ginah,F. O. ,Donovan,T. A. ,Suchan,S. D. ,*J. Org. Chem.* ,**55**(2),584～589(1990).
[341] Haas,H. C. ,Livingston,D. I. ,Saunders,M. ,*J. Polym. Sci.* ,**15**,503(1955).
[342] EP 352878(Jan. 31,1990).
[343] 徐成治、徐泽奇、王锐,化学学报,**44**(5),466～471(1986)。
[344] 曾庆北、邓彦能、黄文芳,化学试剂,**12**(1),58～59(1990)。
[345] Gu Xue-Ping,Ikeda Isao,Okahara,Mitsuo,*Bull. Chem. Soc. Jpn.* ,**60**(1),397～398(1987).
[346] Takemura Takeshi,Fujita Masahisa,*Bull. Chem. Soc. Jpn.* ,**60**(1),399～401(1981).
[347] 同[224],第1卷,391～411页,1964年。
[348] JP 69—12132(June 2,1969).
[349] JP 73—81830(Nov. 30,1973).
[350] JP 89—319432(Dec. 25,1989).
[351] US 3769349(Oct. 30,1973).
[352] Desarlo,F. et al. ,*J. Chem. Soc.* ,B179(1971).
[353] US 3290370(Dec. 12,1966).
[354] US 3322822(May 30,1967).
[355] Grynkiewicz,G. ,Ridd,J. H. ,*J. Chem. Soc.* ,B176(1971).
[356] Haring,H. G. ,Knol,H. W. ,*Chem. Process Eng.* ,(10),560～567(1964);(11),619～623(1964);(12),690～693(1964);(1),38～40(1965).
[357] Benoy,G. ,*Ind. Chim. Belge*,**20**,160～162(1955).
[358] Serguchev,Y. A. et al. ,*Zh. Org. Khim.* ,**19**(5),1020～1023(1983).
[359] Haring,H. G. ,*Chem. Eng. Monog.* ,**15**,193～208,208A(1982).
[360] Yang,J. Y. et al. ,*Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* ,**9**(2),214～223(1970).
[361] Hirschkind,W. ,*Ind Eng. Chem.* ,**41**(12),2749～2752(1949).
[362] DE 1245917(Aug. 3,1967).
[363] DE 2139779(Dec. 07,1972).
[364] US 2844635(July 22,1958).
[365] US 2817632(Dec. 24,1957).
[366] JP 80—113729(Sep. 02,1980).
[367] US 2695873(Nov. 30,1954).
[368] JP 76—08223(Jan. 23,1976).
[369] US 3350467(Oct. 31,1967).
[370] US 3363013(Jan. 09,1968).
[371] US 3580854(May 25,1971).
[372] JP 82—98224(Jun. 18,1982).
[373] JP 82—98225(Jun. 18,1982).
[374] JP 77—111520(Sep. 19,1977).
[375] JP 78—77022(Jul. 8,1978).
[376] Vaughan,W. E. ,Rust,F. F. ,*J. Org. Chem.* ,**5**,449,471,472～503(1940).
[377] Kharasch,M. S. ,Berkman,M. G. ,*J. Org. Chem.* ,**6**,810～817(1941).
[378] Ritchie,M. ,Winning,W. I. H. ,*J. Chem. Soc.* ,**1950**,3579～3583(1950).
[379] US 2446430(Aug. 3,1948).
[380] Averyanov,V. A. et al. ,*Zh. Fiz. Khim*,**56**(5),1136～1140(1982).

[381] DD 8523(1954).
[382] SU 687061(Sep. 25,1979).
[383] Haring, H. G., Knol, H. W., *Chem. Process Eng.*, **45**, 540、619、690(1964); **46**, 38(1965).
[384] Benoy, G., DeMayer, L., "Compt. Rend, 27th Congr. Intern. Chim. Ind.", Brussels, 1954, 2; *Industrie Chim. Belg.*, **20** Spec. no. 160~162(1955).
[385] Asolkar, G. V., Guda, P. C., *J. Indian Chem. Soc.*, **23**, 47(1946).
[386] Scipioni, A., *Ann. Chim(Rome)*, **41**, 491(1951).
[387] 辽宁省石油化工技术情报总站,《有机化工原料及中间体便览》,下册,33 页,辽宁省石油化工总站,1980 年。
[388] JP 86 218536(Sep. 29,1986).
[389] Makhonkov, D. I., Rodkin, M. A., *Zh. Org. Khim.*, **21** (8), 1585~1592(1985).
[390] Costello, A T., Miliner, D. T., *Synth. Commun.*, **16** (10), 1173~1175(1986).
[391] Costello, A. T., Milner, D. J., *Synthesis Comm.*, **16** (10), 1173~1175(1986).
[392] GB 1390394(April 9,1975).
[393] Greswell, M. W., Glass, D. S., *Isr. J. Chem.*, **26**(3), 225~228(1985).
[394] Solomons, D. A., Ratcliffe, J. S., *J. Chromatog.*, **76**, 101(1973).
[395] Ramakrishnan, R., Subramanian, N., *J. Chromatog.*, **114**, 247(1975).
[396] Grasselli, J. G., Rickey, W. M., "Atlas of Spectral Data and Physical Constants for Organic Compounds", 2nd ed., vol. IV, CRC Press Inc., Cleveland, 1975.
[397] Kirsten, W., *Anal. Chem.* **25**, 74(1973).
[398] NIOSH, "Registry of Toxic Effects of Chemical Substances", U. S. Dept. of Health, Education and Welfare, NIOSH, 1983.
[399] *IARC Monogr. Eval. Carcinog. Risk Chem. Man*, **11**, 217~223(1976), Toxbib, 77, 50224.
[400] Druckrey, H. et al., *Z. Krebsforsch.*, **74**, 241(1970).
[401] Fukuda, K. et al., *Gann*, **72**, 655(1981).
[402] American Conference of Governmental Industrial Hygienists Inc. Documentation of the Threshold Limit Values 1980 (With Annual Supplements), 6500 Glenway Bldg. D-S, Cincinnati, OH 45211.
[403] Stankevich, V. V., Osetrov, V. I., *Gigiena i Fisiol. Truda, Proizv. Toksikol., Klinika Prof. Zabolevanii*, 96 (1963).
[404] Mikhailova, T. V., *Gig. Tr. i Prof. Zabol.*, **8**, 14 (1964).
[405] Verordnung über Gefährliche Arbeitsstoffe (Arbstoffv), Fassung vom 11. Februar 1982, (BGBl. I. S. 144).
[406] Yasuo, K. et al., *Mutat. Res.*, **58**, 143(1978).
[407] Monograph on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemical Compounds in the Work Environment; Toxikologisch arbeitsmedizinische Begründung von MAK-Werten, Verlag Chemie, Weinheim, 1984.
[408] Sax, N. I., "Dangerous Properties of Industrial Materials", 4th ed., Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1975.
[409] Christensen, H. E., "Registry of Toxic Effects of Chemical Substances", U. S. Dept. of Health, Education and Welfare, Rockville, Md., 1976.
[410] Sakabe, H. et al., The New York Academy of Sciences, TSCA Sec. 8(e) Submission 8EHQ-0777-0001.
[411] Sakabe, H., Fukuda, K., *Ind. Health*, **15**, 173(1977).
[412] Deutsche Forschungsgemeinschaft: MAK, Verlag Chemie, Weinheim, 1984.
[413] GB 951302(Mar. 4,1964).
[414] DE 1237552(Mar. 30,1967).
[415] JP 75-25534(Mar. 18,1975).
[416] US 3230268(Jan. 18,1966).
[417] Ashton, F. M., Crafts, A. S., "Mode of Action of Herbicides", pp. 10~24, pp. 438~448, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1973.
[418] US 3458560(July29,1969).
[419] US 2994653(Apr. 27,1959).
[420] Clippinger, *ACS Petro. Div. Prep.*, **15**(1), B37(1970).
[421] DE 2535696(Feb. 17,1977).

lüdehanyangsuan jiqi yan

# 氯的含氧酸及其盐　Chlorine Oxygen Acids and Salts

方贤达　福建经济管理干部学院
王世和　福州晨光化工研究所

**1.　概述** …… 84
**2.　一氧化氯、次氯酸及次氯酸盐** …… 84
2.1.　一氧化氯 …… 84
2.1.1.　性质 …… 84
2.1.2.　制备方法 …… 86
2.1.3.　分析方法 …… 86
2.1.4.　应用 …… 86
2.2.　次氯酸 …… 86
2.2.1.　性质 …… 86
2.2.2.　制备方法 …… 87
2.2.3.　分析方法 …… 87
2.2.4.　应用 …… 87
2.3.　次氯酸钠 …… 87
2.3.1.　性质 …… 87
2.3.2.　生产工艺 …… 88
2.3.3.　产品规格与分析方法 …… 90
2.3.4.　安全及防腐 …… 90
2.3.5.　用途 …… 90
2.4.　次氯酸钙 …… 90
2.4.1.　漂白粉 …… 91
2.4.2.　漂粉精 …… 91
2.4.3.　漂白液 …… 92
2.5.　其他金属次氯酸盐 …… 93
2.5.1.　次氯酸镁 …… 93
2.5.2.　次氯酸锶 …… 93
2.6.　非金属次氯酸化合物 …… 94
2.6.1.　次氯酸酯 …… 94
2.6.2.　非金属次氯酸盐 …… 94
2.7.　经济概况 …… 94
**3.　二氧化氯、亚氯酸及亚氯酸盐** …… 95
3.1.　二氧化氯 …… 95
3.1.1.　性质 …… 95
3.1.2.　生产工艺 …… 96
3.1.3.　分析方法 …… 98
3.1.4.　安全及卫生 …… 98
3.1.5.　用途 …… 99
3.2.　亚氯酸 …… 99
3.3.　亚氯酸钠 …… 99
3.3.1.　性质 …… 99
3.3.2.　生产工艺 …… 101
3.3.3.　产品规格与分析方法 …… 102
3.3.4.　包装与贮运 …… 102
3.3.5.　安全及卫生 …… 103
3.3.6.　用途 …… 103
3.4.　亚氯酸钡 …… 103
3.5.　经济概况 …… 103
**4.　六氧化氯、氯酸及氯酸盐** …… 104
4.1.　六氧化氯 …… 104
4.2.　氯酸 …… 104
4.3.　氯酸钠 …… 104
4.3.1.　性质 …… 104
4.3.2.　生产工艺 …… 105
4.3.3.　产品规格与分析方法 …… 109
4.3.4.　安全、防腐、卫生和环境保护 …… 110
4.3.5.　用途 …… 111
4.4.　氯酸钾 …… 111
4.4.1.　性质 …… 111
4.4.2.　生产工艺 …… 112
4.4.3.　产品规格与分析方法 …… 112
4.4.4.　安全及卫生 …… 113
4.4.5.　用途 …… 113
4.5.　氯酸镁 …… 113
4.6.　氯酸钙 …… 113
4.7.　氯酸铵 …… 113
4.8.　氯酸钡 …… 114
4.9.　氯酸银 …… 114
4.10.　其他氯酸盐 …… 114
4.11.　技术经济概况 …… 114
**5.　七氧化氯、高氯酸及高氯酸盐** …… 115
5.1.　七氧化氯 …… 115

5.2. 高氯酸 …… 115
5.2.1. 性质 …… 115
5.2.2. 生产方法 …… 117
5.2.3. 产品规格与分析方法 …… 118
5.2.4. 安全及卫生 …… 118
5.2.5. 用途 …… 118
5.3. 高氯酸钠 …… 118
5.3.1. 性质 …… 118
5.3.2. 生产工艺 …… 119
5.3.3. 分析方法 …… 120
5.3.4. 安全及卫生 …… 120
5.3.5. 用途 …… 120
5.4. 高氯酸铵 …… 120
5.4.1. 性质 …… 120
5.4.2. 生产方法 …… 120
5.4.3. 产品规格与分析方法 …… 121
5.4.4. 用途 …… 121
5.5. 高氯酸钾 …… 121
5.5.1. 性质 …… 121
5.5.2. 生产工艺 …… 122
5.5.3. 产品规格 …… 122
5.5.4. 用途 …… 122
5.6. 其他ⅠA族金属高氯酸盐 …… 122
5.7. ⅠB族金属高氯酸盐 …… 123
5.8. ⅡA族金属高氯酸盐 …… 123
5.9. ⅡB族金属高氯酸盐 …… 124
5.10. ⅢA族金属高氯酸盐 …… 124
5.11. Ⅷ族金属高氯酸盐 …… 125
5.12. 其他金属高氯酸盐 …… 125
5.13. 非金属高氯酸化合物 …… 126
5.13.1. 有机高氯酸化合物 …… 126
5.13.2. 高氯酸肼类 …… 126
5.13.3. 高氯酸羟铵 …… 126
5.13.4. 高氯酸亚硝酰 …… 126
5.13.5. 高氯酸硝酰 …… 127
5.13.6. 高氯酸硫酸化合物 …… 127
5.13.7. 高氯酸氟和高氯酰氟 …… 127
5.14. 技术经济概况 …… 127
**参考文献** …… 128
**基本参考文献** …… 129

## 1. 概 述

氯在其含氧化合物中具有正的氧化值，所有氯的含氧化合物都是强氧化剂。在氯的含氧化合物中，氯的氧化物最不稳定，其次是氯的含氧酸，氯的含氧酸盐最稳定。其主要品种列于表1。

氯的氧化物中，随着氯的氧化值的增加，热稳定性增大、氧化能力降低。被人们研究较多的是$Cl_2O$、$ClO_2$和$Cl_2O_7$，其余的氧化物不稳定、难以制得，故研究较少。$O_3$与$ClO_2$作用可得$Cl_2O_6$，它极不稳定，即使在其熔点(3.5℃)也会分解，与有机物或其他还原剂反应时发生爆炸，与水或碱反应生成氯酸根和高氯酸根离子的混合物。

**表1 氯的含氧化合物**

| 分类 | 分子式 | CAS登录号 | 氧化值 | 稳定性 |
|---|---|---|---|---|
| 氧化物① | $Cl_2O$ | [7791 21 1] | +1 | 25℃时为棕黄色气体，加热或有火花时爆炸 |
| | $Cl_2O_3$ | [17496 59 2] | +3 | 0℃以下可爆炸，暗褐色气体 |
| | $ClO_2$ | [10049-04-4] | +4 | 淡黄色气体，压力大于6.7kPa时爆炸 |
| | $Cl_2O_4$ | [27218-16-2] | +1，+7 | 浅黄色液体，可分解成$Cl_2$，$O_2$，$ClO_2$和$Cl_2O_6$ |
| | $Cl_2O_6$ | [12442-63-6] | +6 | 红色液体，可分解成$ClO_2+O_2$ |
| | $Cl_2O_7$ | [12015-53-1] | +7 | 油状液体，可在减压下蒸馏 |
| 含氧酸 | HClO | [7790-92-3] | +1 | 弱酸，无法浓缩，$K_a=2.9\times10^{-8}$ |
| | $HClO_2$ | [13898-47-0] | +3 | 25℃下迅速分解，$K_a\sim10^{-2}$左右 |
| | $HClO_3$ | [7790-93-4] | +5 | 25℃，浓度40%时缓慢分解 |
| | $HClO_4$ | [7601-90-3] | +7 | 较为稳定，可作商品出售 |
| 含②氧酸盐 | NaClO | [7681-52-9] | +1 | 仅以水溶液出售，15℃以上分解加速 |
| | $NaClO_2$ | [7758-19 2] | +3 | 白色粉末或无色晶体，易潮解，180℃以上开始分解 |
| | $NaClO_3$ | [7775-09-9] | +5 | 白色晶体，300℃以上开始分解 |
| | $NaClO_4$ | [7601-89-0] | +7 | 白色晶体，482℃以上开始分解 |

① 氧化物中还可能有ClO，$ClO_4$等形式的含氧化合物。② 以钠盐为例说明氯的含氧酸盐。

随着氯的氧化值的增加，各种氯的含氧酸的热稳定性增大，氧化性减弱，酸性增强。氯的含氧酸及其盐在酸性溶液中作为氧化剂被还原为氯离子时，它们的氧化性从次氯酸到高氯酸递减。并且，次氯酸、亚氯酸，以及氯酸都容易发生歧化反应。这些可从下列标准电极电位值 $E^\circ$（25℃）看出：

$E^\circ_A$　$ClO_4^-$ $\xrightarrow{+1.23}$ $ClO_3^-$ $\xrightarrow{+1.21}$ $ClO_2H$

$\xrightarrow{+1.64}$ ClOH $\xrightarrow{+1.63}$ $Cl_2$ $\xrightarrow{+1.36}$ $Cl^-$

$E^\circ_B$　$ClO_4^-$ $\xrightarrow{+0.40}$ $ClO_3^-$ $\xrightarrow{+0.33}$ $ClO_2^-$

$\xrightarrow{+0.66}$ $ClO^-$ $\xrightarrow{+0.40}$ $Cl_2$ $\xrightarrow{+1.36}$ $Cl^-$

次氯酸、亚氯酸和氯酸均不能借浓缩获得无水酸，唯高氯酸能分离出无水物。$ClO_4^-$ 离子极难与金属离子形成配合物，这可能是由于氯与氧间有极强的双键性质，负电荷定域在中心氯原子处。

在氯的各种含氧化合物中，除了高氯酸以外，仅含氧酸盐可作为商品出售。其中又以氯酸钠、氯酸钾、亚氯酸钠、次氯酸钠、次氯酸钙（包括漂白粉和漂粉精）、高氯酸铵和高氯酸钾数量较大。氯的含氧酸盐主要用途是作漂白剂、氧化剂和爆炸品类。

在氯的化合物中，最稳定的是氯原子处于最低和最高两种氧化态中。高氯酸和高氯酸盐中的氯原子氧化数值是+7 价，因此高氯酸和高氯酸盐相对比较稳定。

## 2.　一氧化氯、次氯酸及次氯酸盐

### 2.1.　一氧化氯

#### 2.1.1.　性　质

一氧化氯（chlorine monoxide）[7791-21-1]，$Cl_2O$，分子量 86.905，又称氧化二氯（dichlorine oxide），可看成是无水的次氯酸，即次氯酸酐。常温下它是棕黄色气体；在温度 −100～15℃范围内，压力超过其蒸气压时，可被凝缩成红褐色的液体。一氧化氯很容易溶于水，形成橙黄色的次氯酸溶液。一氧化氯的物理性质数据列于表 2。

气态一氧化氯极不稳定，在 3.8℃时即可逐步分解，在光的作用下可促使其加速，并且可由于火花或加热而引起爆炸。液态一氧化氯对撞击敏感，可因撞击而引起爆炸性分解。一氧化氯在热和光作用下，一般分解为 $Cl_2$ 和 $O_2$。很弱的日光下，气态一氧化氯在氧气中的浓度越大，爆炸越猛烈。在温度 23℃，压力 101kPa 时，一氧化氯在氧气中的爆炸极限浓度为 23.5%（摩尔）。浓度在 25～30%（摩尔）范围内时，爆炸比较和缓，但在此浓度范围以上的高浓度情况下，爆炸逐渐转为强烈爆炸。

在化学性质方面，一氧化氯是脱水的次氯酸，这两种化合物很容易相互转化。一氧化氯可以与许多无机物质

表 2　一氧化氯的物理性质

| 项　　目 | 数　值 |
|---|---|
| 沸点，℃ | 2.0 |
| 熔点，℃ | −120.6 |
| 溶解度（−9.4℃），g/100g$H_2O$ | 143.6 |
| 汽液平衡常数 | |
| （3.46℃，$K=\frac{[Cl_2O]_{(g)}}{[Cl_2O]_{(aq)}}$），kPa/(mol/L) | 14.23 |
| 气化潜热（从蒸气压数据计算出），kJ/mol | 25.9 |
| 标准生成热，kJ/mol | 80.3 |
| 标准溶解热，kJ/mol | 36.6 |
| 标准生成自由能，kJ/mol | 97.9 |
| 摩尔熵，J/（mol·K） | 265.9 |
| 摩尔热容，J/（mol·K） | 45.40 |

反应，例如与 $N_2O_5$ 反应是生成 $ClNO_3$ 的一种方便的路线，与 $SO_3$ 和 $AsF_5$ 反应可生成阴离子配合物，与金属卤化物反应生成卤氧化物等。

一氧化氯与一些无机物的反应举例如下：

$$Cl_2O+3F_2 \xrightarrow{CsF,\ -78℃} ClF_3O+ClF_3 \quad (1)$$

$$2Cl_2O+AgF_2 \xrightarrow{65\sim70℃} ClO_2F+AgF+\frac{3}{2}Cl_2 \quad (2)$$

$$Cl_2O+N_2O_5 \xrightarrow{0℃} 2ClNO_3 \quad (3)$$

$$2Cl_2O+P(NCl_2)_3 \longrightarrow PO_2Cl+3NCl_3 \quad (4)$$

$$Cl_2O+TiBr_4 \longrightarrow TiOBr_2+Br_2+Cl_2 \quad (5)$$

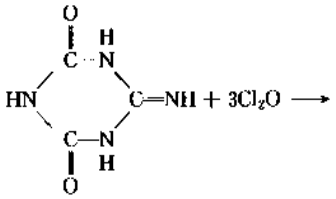
一氧化氯可与某些有机物发生反应：

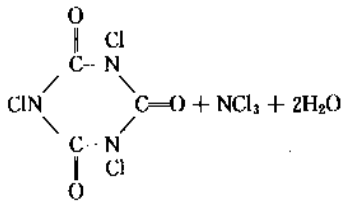
$$F_2CO+Cl_2O+CsF \xrightarrow{-20℃} CF_3OCl+CsOCl \quad (6)$$

$$C_3H_7Cl+Cl_2O \xrightarrow{CCl_4,h\nu} CH_3CH_2CHCl_2$$
$$+CH_3CHClCH_2Cl+ClCH_2CH_2CH_2Cl \quad (7)$$

$$C_6H_5OH+Cl_2O \xrightarrow{CCl_4} ClC_6H_4OH \quad (8)$$

$$C_2H_5NH_2+Cl_2O \longrightarrow C_2H_5NHCl+HOCl \longrightarrow$$
$$C_2H_5NCl_2+H_2O \quad (9)$$





(10)

### 2.1.2. 制备方法

早期制备一氧化氯是将浓次氯酸用无水硝酸钙或五氧化二磷脱水制得；也可用减压蒸馏、空气气提的方法使HClO脱水制得。但大多数是用氯气与氧化汞于300～400℃下在管式反应器内反应制得：

$$2Cl_2+nHgO \longrightarrow HgCl_2\cdot(n-1)HgO+Cl_2O \quad (11)$$

该反应剧烈、放热，副反应还生成氯化汞和氧。为提高产率，反应器须冷却。可以用空气或氮气冲稀氯气，也可以用砂、碎玻璃、浮石、碎砖或者硅藻土掺和氧化汞，以便控制反应。氧化汞事先要经过干燥，用过的氧化汞可以再生回收利用。

如要制取液态的一氧化氯，将上述反应生成的气体通过一个用干冰和氯仿冷却的阱即可。如果用过量的氯气在-78℃低温下与HgO反应，产率较高[1]，其反应式为：

$$2Cl_2+HgO \xrightarrow{Cl_2} Cl_2O+HgCl_2 \quad (12)$$

较大规模制造$Cl_2O$的方法是用$Cl_2$和湿碳酸钠于塔式或旋转管式反应器内反应[2]；或者采用湿空气稀释的$Cl_2$与活化的纯碱反应，产率较前者高[3]。反应式如下：

$$2Cl_2+2Na_2CO_3+H_2O \longrightarrow Cl_2O+2NaHCO_3+2NaCl \quad (13)$$

$$2Cl_2+2NaHCO_3 \longrightarrow Cl_2O+2CO_2+2NaCl+H_2O \rightleftharpoons 2HClO+2CO_2+2NaCl \quad (14)$$

$$Na_2CO_3+CO_2+H_2O \longrightarrow 2NaHCO_3 \quad (15)$$

### 2.1.3. 分析方法

一氧化氯的分析可以用碘量法与氯气一起测定；若需要单独的一氧化氯含量，可从酸的消耗量直接计算出来[4]。反应式为：

$$Cl_2O+4I^-+2H^+ \longrightarrow 2I_2+2Cl^-+H_2O \quad (16)$$

$$Cl_2+2I^- \longrightarrow I_2+2Cl^- \quad (17)$$

采用气相色谱方法也可以分析一氧化氯的含量[11]。

### 2.1.4. 应　用

由于一氧化氯不稳定，难以作为商品出售，不具备大规模工业应用条件。正在探索中的应用是作为制造高效次氯酸钙的中间体，也可作为杀菌剂用于灭菌[5]，或者作为纸浆和织物的漂白剂[6,7]，以及用于制备氯代异氰尿酸[8]。

## 2.2. 次氯酸

### 2.2.1. 性　质

次氯酸(hypochlorous acid)[7790-92-3]，HClO，分子量52.46，是极为活泼的强氧化剂，具有良好的漂白性能，但极不稳定，只能存在于稀的水溶液中[9]。次氯酸的水溶液呈弱酸性，含有少量$Cl_2O$，故呈黄色。0℃时1mol/L次氯酸水溶液在暗处存放，每天大约有0.3%左右的次氯酸发生分解。若是在20℃时，分解率高10倍。

次氯酸的分解有两种方式，并随溶液的浓度、温度、pH值和光线的增强而加快。第一种分解方式最终产物生成$Cl_2$和$O_2$：

$$2HOCl \longrightarrow 2HCl+O_2 \xrightleftharpoons{2HOCl} 2Cl_2+O_2+2H_2O \quad (18)$$

第二种分解方式经中间产物亚氯酸，最终生成盐酸和氯酸：

$$2HOCl \longrightarrow [HClO_2]+HCl \quad (19)$$

$$HOCl+[HClO_2] \longrightarrow HClO_3+HCl \xrightleftharpoons{HOCl} HClO_3+Cl_2+H_2O \quad (20)$$

在有杂质或催化剂存在的情况下，次氯酸水溶液的分解速度加快。

次氯酸水溶液的物理性质见于表3中。

**表3　次氯酸水溶液的物理性质**

| 项　　目 | 数　　值 |
|---|---|
| 离解常数(25℃) | $2.90\times10^{-8}$ |
| 离解能，kJ/mol | 16.3 |
| 中和热，kJ/mol | 15.1 |
| 平衡常数 | |
| (0℃，$2HOCl_{(aq)} \rightleftharpoons Cl_2O_{(aq)}+H_2O_{(l)}$) | $3.55\times10^{-3}$ |
| 生成热，kJ/mol | -120.9 |
| 自由能，kJ/mol | -79.9 |
| 摩尔熵，J/(mol·K) | 142.3 |
| 溶液密度(10℃)，g/cm³ | |
| 1mol/L | 1.02 |
| 2mol/L | 1.05 |
| 4mol/L | 1.09 |
| 6mol/L | 1.14 |
| 酸性溶液中还原标准电位，V | |
| $HOCl+H^++e \rightleftharpoons \frac{1}{2}Cl_2+H_2O$ | 1.63 |
| $HOCl+H^++2e \rightleftharpoons Cl^-+H_2O$ | 1.49 |

次氯酸和次氯酸根离子能氧化许多无机物质，$CN^-$被氧化后经中间产物ClCN并进一步被HOCl氧化成氮和碳酸氢盐，以及少量的$N_2O$和$NCl_3$，可应用于含氰废水的治理：

$$ClO^-+CN^-+H_2O \longrightarrow ClCN+2HO^- \longrightarrow NCO^-+Cl^-+H_2O \xrightarrow{1.5HOCl} 0.5N_2+HCO_3^-+Cl^-+1.5HCl+0.5H_2O \quad (21)$$

次氯酸能与过氧化氢反应，经过中间产物过氧次氯

酸，生成盐酸，放出氧：

$$HOCl+H_2O_2 \longrightarrow H_2O+[HOOCl] \longrightarrow H_2O+HCl+O_2 \quad (22)$$

次氯酸与氨反应生成氯胺，氯胺分解后可再生成次氯酸，此特性可应用于卫生消毒：

$$NH_3+HOCl \longrightarrow NH_2Cl+H_2O \xrightarrow{HOCl}$$

$$NHCl_2+2H_2O \xrightarrow{HOCl} NCl_3+3H_2O \quad (23)$$

$$2NHCl_2+H_2O \longrightarrow N_2+HOCl+3HCl \quad (24)$$

次氯酸及次氯酸根离子能将$Br^-$和$I^-$氧化成含氧酸根离子，也能将氯、硫、氮的低价含氧酸氧化成高价含氧酸。

次氯酸还能将某些有机物（如甲酸、草酸等）完全氧化为无机物（二氧化碳和水）。

次氯酸与有机物的反应有：在碳和氮原子上的氯化、氧化、加成和成酯等。氯气通入水中形成的HClO与烯烃反应，生成氯醇：

$$HClO+\text{C=C} \longrightarrow \text{C(Cl)–C(OH)} \quad (25)$$

这个反应有较大的工业应用意义。该反应的主要副产物是二氯化物和醚。但是纯的次氯酸与烯烃反应速度很慢，在酸和次氯酸根离子存在下，反应可加速进行。

次氯酸与炔反应生成二氯酮：

$$RC{\equiv}CH+2HClO \longrightarrow RC(=O)CHCl_2+H_2O \quad (26)$$

次氯酸和氰尿酸盐反应可得一、二氯代异氰尿酸盐或三氯异氰尿酸。例如，氯气与水反应得到次氯酸，接着与氰尿酸三钠反应制得三氯异氰尿酸：

$$(NaOCN)_3+3Cl_2 \xrightarrow{H_2O} (ClNCO)_3+3NaCl \quad (27)$$

### 2.2.2. 制备方法

将氯气通入水中即可产生次氯酸，反应是可逆的，溶液中的次氯酸与$Cl_2$存在平衡关系[9]。在25℃，101kPa下，0.09mol/L氯的饱和水溶液中，约有33%的氯转化成次氯酸，因此制得的次氯酸溶液含有氯。当氯气通入强碱性溶液中时，先形成次氯酸盐，进一步通氯则水解生成次氯酸。例如，通氯气于氢氧化钠或石灰水溶液中，反应按下列两步进行：

$$Cl_2+2OH^- \longrightarrow ClO^-+Cl^-+H_2O \xrightarrow{Cl_2} 2HClO+2Cl^- \quad (28)$$

若将氯气通入碳酸氢钠弱碱性溶液中，或通入碳酸钙悬浮液中，反应就没有中间步骤次氯酸盐的形成。反应过程中生成的氯离子会促进次氯酸的分解，但由于次氯酸在水溶液中的浓度很低，分解作用在到达一定程度后速度减慢，因而有时用这种方法制得的次氯酸冷溶液仍可应用于某些化学合成反应。

将一氧化氯通入冷水中也可以制得次氯酸溶液：

$$Cl_2O+H_2O \rightleftharpoons 2HClO \quad (29)$$

在0℃时该反应的平衡常数是$3.55\times10^{-3}$。5%次氯酸溶液中含有平衡相的$Cl_2O<0.05\%$，25%次氯酸溶液中含有$Cl_2O<1\%$。由于一氧化氯中含有少量的$Cl_2$和$CO_2$，反应时可同时溶解于溶液中。为除去次氯酸溶液中的$Cl_2$和$CO_2$，可用空气吹出的办法。

如果在四氯化碳中，氯气与氧化汞进行反应，待反应结束后过滤除去氯化汞，得到在四氯化碳中的一氧化氯的稀溶液。这种非水溶液用水萃取可得到不含氯离子和游离氯的次氯酸水溶液，浓度可达5mol/L。欲得到更浓的次氯酸水溶液，则可用液态的一氧化氯来制取。

将氧化铋悬浮于水中，通氯气进行氯化反应，可得不溶于水的氯氧化铋和次氯酸稀溶液。

$$Bi_2O_3+2Cl_2+H_2O \longrightarrow 2BiOCl\downarrow+2HClO \quad (30)$$

此外，使用电渗析的方法，通过半透膜，从氯气或次氯酸盐溶液可制得次氯酸[10]。一些美国专利报道了次氯酸的有机溶液[11~13]，溶液的溶剂可以是酮、腈或酯类等有机化合物。例如，在甲乙酮中的次氯酸有机溶液，可以用于制备$Ca(ClO)_2$[13]。

### 2.2.3. 分析方法

次氯酸的分析方法与分析一氧化氯的方法相似，也可以采用碘量法。低浓度的次氯酸用分光光度法测定[14]，气相中的次氯酸可以用气相色谱法分析。

### 2.2.4. 应　用

一般在使用现场配制的次氯酸用于制造氯代醇（如氯乙醇）和氯代异氰尿酸（例如二氯异氰尿酸盐和三氯异氰尿酸等消毒、漂白用品），也用于水处理和杀菌。

## 2.3. 次氯酸钠

### 2.3.1. 性　质

次氯酸钠（sodium hypochlorite）[7681-52-9]，NaClO，分子量74.442。在15℃以下的温度时，次氯酸钠水溶液较稳定，温度稍高即逐渐分解，温度达70℃以上时分解猛烈，甚至可发生爆炸。溶液pH值对分解速度的影响表现在强酸性溶液（pH 1）时甚小，接近中性（pH 6.7）时最大，而在碱性时又比较小。其他因素，如

浓度、光线、杂质，以及空气中的二氧化碳均会加速次氯酸钠的分解。研究认为[15]，这是由于在次氯酸钠溶液里发生自氧化的歧化过程，使之转化为氯酸钠和氯化钠。次氯酸钠在碱性溶液中分解速度较慢，比较稳定，当溶液中存在2～3%游离碱时，保存期可达10天以上。在次氯酸钠水溶液中添加0.001～1%（重量）芳基磺酰胺时，则可对空气和二氧化碳稳定，延长其在空气中的保存期。若添加砷酸钠，其稳定性也会提高。添加硅酸钠也可以提高次氯酸钠的稳定性，用量约8%左右 [$Na_2SiO_3$/ (NaClO $+Na_2SiO_3$)]。例如，有效氯❶含量135g/L的次氯酸钠溶液，存放15天后，有效氯含量降至45g/L以下。若有铁存在时，次氯酸钠稳定性进一步降低，当+3价铁离子含量为0.55ppm时，存放15天后有效氯含量降为36g/L。而加入8%硅酸钠时，有效氯损失率减至20%左右。次氯酸钠可以有几种水合物，它们的熔点不同（见表4）。

**表4　次氯酸钠的物理性质**

| 项　　目 | 数　值 |
|---|---|
| 熔点，℃ | |
| $NaClO \cdot H_2O$ | 75～80 |
| $NaClO \cdot \frac{5}{2}H_2O$ | 58 |
| $NaClO \cdot 5H_2O$ | 27 |
| $NaClO \cdot 6H_2O$ 和 $NaClO \cdot 7H_2O$ | 18～21 |
| 溶解度（25℃），% | 45 |
| 生成热，kJ/mol | |
| $\Delta H^\circ_{(aq)}$ | −304.0 |
| $\Delta H^\circ_{(c)}$ | −346.0 |

一定量的酸与次氯酸钠作用时，产生次氯酸；若用过量的盐酸与次氯酸钠作用，则产生氯气。次氯酸钠能氧化许多无机物，例如与碘化物在酸性介质中反应放出碘；与过氧化物反应放出氧；它也可以将氧化剂 $MnO_4^{2-}$ 氧化成 $MnO_4^-$。

次氯酸钠与氨或尿素反应生成肼，这是制肼的重要方法之一[16,17]，反应分别为：

$$2NH_3+NaClO \longrightarrow N_2H_4+NaCl+H_2O \quad (31)$$

$$NH_2CONH_2+NaClO+2NaOH \longrightarrow N_2H_4+NaCl+Na_2CO_3+H_2O \quad (32)$$

无水次氯酸盐能被 $Cl_2O$ 氧化成氯酸盐：

$$M(ClO)_n+2nCl_2O \longrightarrow M(ClO_3)_n+2nCl_2 \quad (33)$$

反应式中M为金属阳离子的代号，$n$ 为该金属的价数。次氯酸盐被 $Cl_2O$ 氧化后生成氯酸盐的速度，次氯酸钠最快，其他金属次氯酸盐按以下次序递减：Na>Ba>Sr>Li>Ca。

存在气体 $Cl_2$ 时，无水次氯酸盐与之反应分解，有二种方式：

$$M(ClO)_n+nCl_2 \longrightarrow MCl_n+nCl_2O \quad (34)$$

$$2M(ClO)_n+2nCl_2 \longrightarrow 2MCl_n+2nCl_2O$$

$$M(ClO)_n \longrightarrow 2MCl_n+M(ClO_3)_n \quad (35)$$

次氯酸钠主要按反应式（35）方式反应，而锶、锂、钙的次氯酸盐主要按反应式（34）方式反应；上述反应若有水分存在时，则都有氯酸盐生成。

次氯酸钠与有机物反应，同时具备氧化剂和氯化剂双重功能，应用于以卤仿氧化反应制备羧酸；霍夫曼重排制造胺和肼；炔烃制氯代炔；环戊二烯或茚氯化成全氯环戊二烯或1，1，3-三氯茚；脂肪族肟和伯、仲硝基化合物转化为氯代硝基链烷；对称二烃基肼氧化成偶氮化合物等等。

次氯酸钠可将苯酚氯化成单、双或三取代氯酚，过量次氯酸钠还能使之继续降解成脂肪酸。这种反应被应用于含酚废水处理，可使水中氯酚含量降到0.1ppb，达到循环用水无害化。

### 2.3.2. 生产工艺

（1）化学法　通常用氯气与烧碱溶液在15℃以下反应制造次氯酸钠水溶液，反应放热103.1kJ/mol。

$$2NaOH+Cl_2 \longrightarrow NaClO+NaCl+H_2O \quad (36)$$

加入重铬酸钾（用量占次氯酸钠重量的0.01～0.1%），砷酸钠或芳基磺酰胺等稳定剂可以提高产品稳定性，但会影响产品质量。提高产品碱度可增加其稳定性，商品次氯酸钠溶液应含游离碱1%左右，铁等杂质含量≤0.01%。

为控制反应，对反应溶液的氧化电位进行自动控制调节[18]。溶液的氧化电位与半电池反应 $Cl^-+2HO \rightleftharpoons ClO^-+H_2O+2e$ 有关，数值可由公式 $E=E^\circ-0.0296\times \lg\frac{[ClO^-]}{[HO^-]^2[Cl^-]}$ 计算出来，式中 $E^\circ$ −0.89V，为25℃单位活度浓度下的标准电极电位。氧化电位是pH的函数，可使用电位计测其pH值，采用甘汞或银电极作参考电极，铂为指示电极。

生产时应冷却溶液，充分搅拌减少局部过分氯化，这也是为了减少氧化还原电位计电池反应的滞后现象。这种生产次氯酸钠方法反应混和物NaClO、NaCl、NaOH同时溶于水中，当达到饱和时，首先析出氯化钠结晶（为副产物）。欲想提高产品次氯酸钠溶液浓度，不能采用高

❶ “有效氯”指次氯酸盐中所含具有氧化作用的氯，即用单质氯表示次氯酸盐氧化能力。有效氯含量高，次氯酸盐含量也高。

浓度烧碱溶液通氯，因为高浓(40%)烧碱水溶液粘度大，阻碍副产氯化钠结晶的生长，析出的氯化钠晶体极细，给分离造成困难。另一方面也影响氯气在溶液中的分散，造成局部过氯化。为得含氯化钠低的高浓度次氯酸钠水溶液，先用18～22%烧碱溶液与氯气反应，当氯化率达80%以上时，逐渐添加更高浓度（40～60%）烧碱溶液，使溶液中反应生成的氯化钠结晶析出并分离出去。当溶液中烧碱浓度达18～30%时，停止加入高浓度的烧碱，继续通入氯气反应，直至氯化完全，停止通氯。再次分离析出的氯化钠结晶，即可制得高浓度（有效氯含量达15%以上）的次氯酸钠溶液。

也可以采用纯碱代替烧碱与氯气反应制得次氯酸钠溶液：

$$2Na_2CO_3+Cl_2+H_2O\longrightarrow NaClO+NaCl+2NaHCO_3 \quad (37)$$

反应控制在$CO_2$开始析出以前即停止通氯。此时若继续通氯，反应生成物$NaHCO_3$与$Cl_2$反应放出$CO_2$从NaClO中置换出HClO，游离的HClO继续与NaClO反应生成$NaClO_3$，因而消耗了产物中的NaClO。

间歇生产次氯酸钠的氯化设备很简单，只有一个带有冷却蛇管的氯化反应槽，先将碱液配好盛在槽内，通进氯气鼓泡氯化，用机械搅拌或用空气搅拌。连续生产可以利用水喷射泵使碱液与氯气混合，流到填料塔中最终完成反应。氯化过程也可在一个管式反应器内进行，生成的次氯酸钠放到产品贮槽中。

(2) 电解法　次氯酸钠也可用电化学方法生产，在某些场合下与通常的氯化法比较，具有投资省，操作方便等优点。设备采用无隔膜(少数采用离子交换膜式)电解槽，加入稀的氯化钠溶液进行电解，阳极析出氯与阴极产生的碱由于电解槽无隔膜而相遇，在阳极附近生成游离次氯酸：

$$Cl_2+OH^-\longrightarrow HClO+Cl \quad (38)$$

生成的HClO与$OH^-$在离电极较远处生成次氯酸钠：

$$HClO+OH^-\longrightarrow ClO^-+H_2O \quad (39)$$

总反应式可表示为：

$$NaCl+H_2O\longrightarrow NaClO+H_2 \quad (40)$$

由于$ClO^-$较$Cl^-$容易放电，当$ClO^-$在溶液中的浓度增加到一定程度后，就可能在阳极放电或自氧化成氯酸钠而得不到次氯酸钠产品。因此在阳极方面应尽量控制阻止$ClO^-$和$OH^-$在阳极放电，促使$Cl^-$放电；在阴极方面应防止生成的$ClO^-$还原；在溶液方面应防止HClO和$ClO^-$相互反应转化成为$ClO_3^-$。

电解宜在中性介质中进行，控制较低的温度可使电流效率提高[19]。

早期曾用石墨做阳极，但是石墨破损时落下的残渣使产品污染。此外，石墨阳极在电解后期，次氯酸钠浓度升高时，电流效率会逐渐降低。氯在铂上析出的过电压很低、镀铂黑的铂阳极电位又较光滑的铂阳极低0.6V，理论上采用铂为阳极是理想的。但是实际应用表明，当电解操作温度在5℃以下时，铂也会从阳极表面脱落，损耗也比较明显[20]。使用陶瓷基体二氧化铅阳极，或钛基体二氧化铅阳极有比较理想的效果，阳极制造成本低，便于更换。钛基体金属铱钴氧化物涂层阳极析氧电位较高，耐压，可在较高的电流密度下运行，此种阳极对次氯酸钠有较高的耐腐蚀性能，使用寿命长。在阳极基体上先镀金属钯，然后将它氧化成PdO，与标准甘汞电极比较，电位0.65～1.45V之间，也可用于电解生产次氯酸钠。一些添加剂，如$CrO_4^{2-}$，0.1% $CaCl_2$，土耳其红油，松香或松香油，有防止阴极还原的作用。但是，电解液中加入这些添加剂将造成产品被污染，在使用上受到很大限制。

生产上大多采用铁阴极。有报道称[21,22]，采用KY-2钠型离子交换树脂阴极，可使次氯酸钠的还原损耗降低，电流效率达64%，产品次氯酸钠溶液中NaClO浓度增加1.5～4倍。

在浓氯化钠溶液中，$Cl^-$浓度高，可在低的电位下放电。从减少耗电的角度出发，希望用较高浓度的氯化钠溶液作电解液。但溶液浓度愈大，单位重量次氯酸钠产品所需要加入的原料氯化钠就愈多，使生产成本增高。因此，在实际生产中，只根据所要求的次氯酸钠产品浓度来选择氯化钠溶液的浓度。通常作原料用的氯化钠浓度在184.3g/L以下；制备消毒用的次氯酸钠溶液，产品浓度较低，作原料用的氯化钠的浓度仅30～40g/L，有些近海地区还直接用海水为原料进行电解生产次氯酸钠。

由于生产次氯酸钠所采用的原料氯化钠溶液浓度很低，为了保证有较高的生产效率，必须在高阳极电流密度下操作。阳极电流密度高，$ClO^-$难以接近电极，阻止了阴极还原或阳极过度氧化的发生。同时，电流密度高，氧的超电压比氯的超电压增大得快，使阳极放氧反应减少。通常采用阳极电流密度在1000～1400A/m²之间，若生产次氯酸钠是用于消毒，阳极电流密度为1500～2000A/m²。

生产次氯酸钠的电解槽型式有单极式，也有复极式(双性电极)，内部设有冷却装置，用以保持电解温度在比较低的范围内。根据实际使用的要求，电解槽大多设计紧凑。由于电解原料盐水浓度不大，因此电解液循环量大，这就要求电解槽的生产强度要大。某些含有偶氮染料，蒽醌等有机杂质的废水，可利用它本身所含有的氯化钠或添加些氯化钠后，进入双性电极电解槽进行电解生成次氯酸钠，随即与所含有机物发生反应，废水流出电解槽时即达到脱色处理的效果[23]。次氯酸钠电解槽也有些是隔

膜槽，阳极室产生的氯气和阴极室产生的烧碱立即离开电解槽，在槽上部反应室内进行氯化反应生成次氯酸钠。电解液排出是利用电解过程中产生的气体（$H_2$）上升力，将电解液带出槽外到达上部反应室[23]。有的电解槽结构象一个喷枪，电解制出的次氯酸钠溶液可喷雾洒出，用于现场大面积喷洒消毒和除草[19]。利用海水为原料的电解槽为了克服海水中的镁生成氢氧化镁在阴极沉淀，阴极镀铬，电极间距4mm，阳极电流密度1330A/m²，电解液流速高达4.2～10m³/h，使阴极附近碱的浓度不升高，从而排除了氢氧化镁沉淀的可能性。用于医院污水、工业含氰废水处理和餐具消毒的次氯酸钠电解槽，阳极使用钛基体涂锡-钌-铱-钴等金属氧化物。阳极电流密度1200～1400A/m²，电流负荷20A，电解槽电压3.4～3.6V，电流效率69～70%，进料盐水浓度3～4%，电解完成液含氯7.5～10g/L，盐转化率26～30%。

与化学法比较，电解法生产次氯酸钠仅在某些特殊场合应用，如少量制备（家用消毒），电价便宜地区（电厂循环水杀灭微生物），有廉价氯化钠（有机污水处理）和无法得到氯时。

### 2.3.3. 产品规格与分析方法

商品次氯酸钠无固体产品，仅以水溶液状态出售。按中国化工行业标准HG/T 2498－93规定的质量指标与某些国家质量标准对照列于表5。

次氯酸钠溶液中的次氯酸钠含量通常以有效氯来表示，利用在酸性溶液中次氯酸钠能与碘化钾作用而析出碘，再用硫代硫酸钠标准溶液滴定，从而测出溶液中有效氯的含量。

$$NaClO+H_2SO_4+2KI \longrightarrow I_2+K_2SO_4+NaCl+H_2O \quad (41)$$

$$I_2+2Na_2S_2O_3 \longrightarrow Na_2S_4O_6+2NaI \quad (42)$$

### 2.3.4. 安全及防腐

在次氯酸钠生产过程中，原料湿氯气和成品次氯酸钠溶液都具有强腐蚀性，需要使用耐化学腐蚀的材料来防止金属遭受腐蚀，确保设备的使用寿命和功能。氯化设备可以用有防腐涂层或衬胶的碳钢、塑料等材料制造。玻璃材料不耐碱，聚氯乙烯材料易老化变质不宜使用。奥氏体-铁素体钢，铁镍基础合金钢，镍基础合金钢大多不耐次氯酸盐生产中各种介质的腐蚀，在6%烧碱、氯和次氯酸钠介质中，温度45～50℃，时间2500h下连续考验耐腐蚀性能，年腐蚀速率为0.4～1.15mm。据报道，前苏联某些牌号的镍合金钢、钛和钛合金钢耐腐性能较好，年腐蚀速率在0.003mm以下，有的仅0.0003～0.0006mm[24]。

### 2.3.5. 用　途

次氯酸钠主要作为氧化剂，用来合成其他化工商品。例如用次氯酸钠与氨或尿素反应制肼，进一步生产偶氮二甲酰胺等产品。城市污水含有人粪尿等有机污物，采用次氯酸钠处理，次氯酸钠可与污水中的氨、氨基酸一类物质反应，分解出氮，或生成氯胺化合物，具有消毒作用，从而达到减轻污染、消灭危害目的[25]。有些电厂为了防止循环冷却水系统被贻贝、牡蛎、海藻等海洋生物附生，造成管线堵塞；利用海水作原料，将它直接电解成次氯酸钠溶液，加入循环水系统中，达到杀灭浮游生物的目的。次氯酸钠还应用于染料厂污水脱色处理，含氰废水解毒，医院污水的消毒和杀菌，处理放射性物质，食品包装物的消毒。次氯酸钠可作漂白剂使用，用于纸浆、某些织物和纤维的漂白。少量次氯酸钠用于生产结晶氯化磷酸三钠（一种兼具消毒、漂白作用的洗涤用品），炼油厂脱硫剂等方面。美国曾将它应用于阿波罗登月飞船返回后的消毒。

## 2.4. 次氯酸钙

次氯酸钙（calcium hypochlorite），[7778-54-3]，$Ca(ClO)_2$，分子量142.985，可溶于水，25℃时溶解度21.4%。无水状态下的次氯酸钙很稳定，温度超过250℃时才放出氧气引起爆炸性分解，与有机物质接触时由于氧化发热而导致爆炸。杂质和贮存地湿度会影响其稳定性，含1%水分的次氯酸钙每年分解损失有效氯约1～3%。与水接触时次氯酸钙会水解成不稳定的HClO，并进一步分解出氧或使$Ca(ClO)_2$氧化生成氯酸钙和氯化钙，氯化钙又能与次氯酸钙反应放出氯气[26a]。次氯酸钙有多种形式复盐，常见的列于表6。

次氯酸钙的制造方法主要有三大类型。

（1）一氧化氯法　用一氧化氯与固体消石灰或氯化

表5　次氯酸钠产品质量标准

| 项　　目 | HG/T 2498－93 | | | TOC T 11086－76 | | | DIN 19608－76 | JIS K 1207－85 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Ⅰ型 | Ⅱ型 | Ⅲ型 | A | B | B | | |
| 有效氯含量（以Cl计），% ≥ | 13 | 10 | 5 | 190g/L | 170g/L | 120g/L | 12 | 8.0 |
| 游离碱含量（以NaOH计），% | 0.1～1.0 | | | 10～20g/L | 40～60g/L | 20～90g/L | 1.0 | |
| 铁含量，% ≤ | 0.010 | | | 0.02 | 0.06 | | | |

表6　次氯酸钙及其复盐

| 复　盐 | CAS登录号 | 分子式 | 晶　型 |
|---|---|---|---|
| 中性无水次氯酸钙 | [7778-54-3] | $Ca(ClO)_2$ | 不规则片状及块状 |
| 中性二水次氯酸钙 | [22464 76-2] | $Ca(ClO)_2 \cdot 2H_2O$ | 四方薄片状 |
| 半碱次氯酸钙 | [62974-42-9] | $Ca(ClO)_2 \cdot \frac{1}{2}Ca(OH)_2$ | 尖条形分枝 |
| 二碱次氯酸钙 | [12394-14-8] | $Ca(ClO)_2 \cdot 2Ca(OH)_2$ | 六方薄片状 |
| 四碱氯化次氯酸钙 | [64175-93-5] | $Ca(ClO)_2 \cdot CaCl_2 \cdot 4Ca(OH)_2 \cdot 24H_2O$ | 针状长晶 |
| 次氯酸钙三聚盐 | [64174-46-2] | $Ca(ClO)_3 \cdot NaClO \cdot NaCl \cdot 12H_2O$ | 六方棱柱形 |
| 漂白粉 | [64175-94-6] | $Ca(ClO)_2 \cdot CaCl_2 \cdot Ca(OH)_2 \cdot 2H_2O$ | |

钙反应：

$$Ca(OH)_2+Cl_2O \longrightarrow Ca(ClO)_2 \cdot H_2O \quad (43)$$

$$CaCl_2+2Cl_2O \longrightarrow Ca(ClO)_2+2Cl_2 \quad (44)$$

(2) 石灰氯化法　通常将氯气与消石灰或石灰乳反应生成次氯酸钙和氯化钙：

$$2Ca(OH)_2+2Cl_2 \longrightarrow Ca(ClO)_2+CaCl_2+2H_2O \quad (45)$$

(3) 烧碱石灰法　石灰乳氯化法按反应式(45)进行反应，副产物 $CaCl_2$ 在反应过程中阻碍 $Ca(ClO)_2$ 的生成；而且，$CaCl_2$ 若带入产品中，由于其吸湿性大，造成产品容易吸潮而降低成品的稳定性。因此工业生产上添加一些氢氧化钠或次氯酸钠，使反应生成中间产物次氯酸钙三聚盐，再用氯化的浆液处理，将次氯酸钙三聚盐转化成为 $Ca(ClO)_2$，而 $CaCl_2$ 就变为 NaCl 留在溶液中，经过滤分离除去：

$$Ca(OH)_2 \xrightarrow[-15℃]{NaClO,Cl_2,H_2O} Ca(ClO)_2 \cdot NaClO \cdot NaCl \cdot 12H_2O \xrightarrow{Ca(ClO)_2+CaCl_2} 2Ca(ClO)_2+2NaCl+12H_2O \quad (46)$$

采用这种方法可制得高级次氯酸钙，产品质量好，溶解性能和稳定性好，反应副产物少，但成本较高。

### 2.4.1. 漂白粉

(1) 性质　漂白粉 (bleaching powder) [64175-94-6]是个混合物，虽然早在1798年就知道这个物质，但它的成分长期未有统一的认识，其主要成分可能有 $Ca(OCl)_2$、$Ca(OCl)_2 \cdot 2H_2O$ 和 $CaCl_2 \cdot Ca(OH)_2 \cdot H_2O$ 等物质，经验分子式为 $Ca(OCl)_2 \cdot CaCl_2 \cdot Ca(OH)_2 \cdot 2H_2O$，含有效氯 28～32%。生成热 231.95kJ/mol，溶解热（溶于 400mol 水中）87.236kJ/mol。

商品漂白粉是白色具有次氯酸臭味的粉末，易吸潮，温度 40℃以上或遇水时易分解失去有效成分。

(2) 生产工艺　漂白粉的生产多数采用石灰氯气法，生产时氯气与固相的消石灰粉末直接反应，初期的氯化产物是一碱氯化钙和二碱次氯酸钙，以后才转化成 $Ca(ClO)_2$ 为主要成分，并且含等分子数 $CaCl_2$ 和 $Ca(OH)_2$ 的漂白粉。

该法生产漂白粉成本低，多数厂家采用。先将石灰石在石灰窑中锻烧成生石灰，然后将生石灰加水消化制成消石灰，在氯化装置里通氯气进行氯化反应，然后根据不同流程经过或不经干燥、筛分并包装。

(3) 产品规格　商品漂白粉产品质量按中国化工行业标准 HG/T 2496—93 的规定进行分析，其主要指标与某些其他国家标准比较列于表 7 中。

(4) 包装和贮存　作为商品出售的漂白粉应包装于铁桶中（铁皮厚度不低于 1.0mm）或木箱（木板厚度不低于 12mm，箱内应衬 3 层防潮纸）中，封口要求严密。应保存于干燥、清洁的仓库中，避免日光照晒并远离热源。若发现分解或自燃时，速将其移至 15m 以外的安全地带加以处理。

(5) 用途　漂白粉主要应用于漂白和消毒，例如游泳池和饮用水的消毒；工业冷却水处理，杀灭细菌、藻类、真菌，降低污水中 BOD 指标和气味；家庭和学校、医院、餐馆等公共场所的消毒；禽畜饲养场的卫生消毒；酒厂、罐头食品厂和饮料厂的包装物消毒；房屋、车船的抑制霉菌。漂白粉水溶后生成一些不溶性残渣，这些残渣携带一部分次氯酸钙（漂白粉中的有效成分）增加损失，是其缺点。这个缺点使漂白粉只能应用在一些要求不高的场合，如排水沟消毒和大面积喷洒去污和消除毒气（芥子气）等。在这些场合有些不溶性沉渣妨碍不大。

### 2.4.2. 漂粉精

(1) 性质　漂粉精是一种高有效成分的漂白粉，主要成分是 $Ca(OCl)_2$，含 $CaCl_2$、$Ca(ClO_3)_2$ 和 $Ca(OH)_2$ 等杂质的量比漂白粉少。有效氯含量 65～70%，是漂白粉的 2 倍。溶解性和稳定性也比漂白粉好，常温下贮存 200 天不分解，实为一种高效、优质的漂白粉。因此中国取其商品名“漂粉精”，意为漂白粉之精华。1928 年美国奥林公司 (Olin Corp.) 即生产这种高级次氯酸钙 (high-test hypochlorite)，商品名 HTH。漂粉精成品为白色或微灰色的粉状、粒状或粉粒状固体，有刺激性臭味，易溶于冷水和乙醇中。在热的水和乙醇中分解，放出大量热和初

表7 漂白粉产品质量标准比较

| 项　目 | HG/T 2496 93 | | | MIL C 51407 | TOCT 1692—85 | | | JIS K |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 优等品 | 一等品 | 合格品 | FA--79 | A | Б | B | 8388—85 |
| 有效氯,% ≥ | 35 | 32 | 28 | 30.0～39.0 | 35 | 35 | 32 | 30 |
| 有效氯与总氯量之差,% ≤ | 2 | 3 | 5 | 3.0 | 2 | 10 | | |
| 水分,% ≤ | 4 | 5 | 7 | 25.0 | 2 | 2 | 4 | |
| 热稳定系数, ≤ | 0.75 | | | 总氧化物≤0.50%<br>铁≤0.25% | | | | |

表8 漂粉精产品规格比较

| 项　目 | GB 10666—89 | | | Olin 公司 | | TOCT 13392—73 | | PPG |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 优级品 | 一级品 | 合格品 | 一级 | 二级 | A | Б | 公司 |
| 有效氯含量,% ≥ | 65 | 60 | 55 | 65 | 65 | 55 | 50 | 65 |
| 水分,% ≤ | 3 | 4 | 4 | 5.5～8.5 | 4.0～8.5 | 1 | 1.5 | |
| 稳定性检验有效氯损失,% ≤ | 8 | 10 | 12 | | | | | |
| 过筛率,%（粒状：通过0.355～2mm筛孔，粉状0.4mm） | 90 | | | | | | | |
| 铁,% ≤ | | | | 0.05 | 0.05 | | | |
| 重金属氧化物,% ≤ | | | | 0.5 | 0.5 | | | |
| 无机盐,% ≤ | | | | 26～29 | 26.0～30.5 | | | |

生态氧。有腐蚀性和毒性，具有强氧化性和漂白性。

（2）生产工艺　目前漂粉精生产方法有：一氧化氯法、石灰氯化法和烧碱石灰法3种。

一氧化氯法是美国PPG公司开发的专利技术，生产过程是将含有大约10%$Cl_2$(过量8倍)，$CO_2$和20～30℃下饱和水蒸气的混合气通入一旋转的管式反应器，与逆流而来的$Na_2CO_3 \cdot H_2O$反应。反应后气体含1～2% $Cl_2O$，通入水中生成10～15%的HClO溶液。过量的$Cl_2$和$CO_2$一起循环使用。生成的HClO溶液与消石灰在pH 10～10.5条件下反应生成15～20% $Ca(ClO)_2$溶液，经喷雾干燥制成粉状或粒状产品，也可用压片机制成粒片产品。

石灰氯化法为日本曹达碱公司和中国多数厂家采用，石灰乳与氯气反应，氯化产生二碱次氯酸钙，进一步被氯化后产生$Ca(ClO)_2 \cdot 2H_2O$，过滤、干燥和筛分制得成品。为了降低反应副产物$CaCl_2$的量，该法和一氧化氯法都添加些次氯酸钠溶液。为回收滤液中的$Ca(ClO)_2$，将滤液在40℃下用消石灰处理再回收进行氯化反应。为降低产物次氯酸钙在滤液中的溶解量，可添加些氯化钠。该法生产成本低，但每吨的成品约副产8～10t的漂白液，必须就近找到出路。

烧碱石灰法系美国奥林公司开发，意大利和日本等国也有应用，中国过去很少采用，80年代末才开始引进这项生产技术。该法采用石灰乳和烧碱溶液（或次氯酸钠）与氯气反应，而后冷却到－15℃，得含有效氯80%左右的次氯酸钙三聚盐$Ca(ClO)_2 \cdot NaClO \cdot NaCl \cdot 12H_2O$结晶。16℃以上时$Ca(ClO)_2 \cdot 2H_2O$很难过滤，而三聚盐在低于此温度下是大六方棱柱晶体，很容易用过滤的办法从母液中分离，又能让未反应的消石灰悬浮液通过滤网。滤饼加入到已氯化的石灰浆中，将二聚盐转化成为$Ca(ClO)_2 \cdot 2H_2O$，经干燥得成品。该法制得产品质量好，副产物少，但成本较高。

干燥操作是各法生产漂粉精的关键过程，若用空气干燥时，应注意干燥温度不能超过其分解温度，防止分解。而且空气中的二氧化碳会使产品中的次氯酸钙稳定性降低，分解成碳酸钙，氯酸钙、氯化钙、氧和氯，并有可能生成次氯酸或一氧化氯[26b]，结果产品有效氯降低。

（3）产品规格　商品漂粉精的产品质量应符合中国国家标准GB 10666—89的规定，贮存一年内有效氯降低不得大于5%，其他主要指标与某些其他国家标准比较列于表8中。

（4）包装和贮存　漂粉精遇水或加热会急剧分解引起爆炸，与酸作用能放出$Cl_2$，与有机物接触能起反应而引起燃烧。产品漂粉精应用内衬塑料袋的铁桶包装，桶壁厚不得小于0.5mm，桶的外面涂以保护漆，用嵌有橡皮圈的铁盖盖紧。铁桶必须密封牢固，并用铁箍箍紧，外面应有“氧化剂”标志。贮存于干燥、阴凉通风仓库中，防日光和太阳直接曝晒，隔离火和热源，不得与有机物和还原剂共存。

（5）用途　漂粉精的性能比漂白粉优良，因而多用于一些高档场合的漂白和消毒。例如用于棉、麻、化学纤维、纸浆和淀粉的漂白；医用纱布、生活用品的漂白和消毒；饮水和游泳池、房屋和畜禽舍净化等方面。

### 2.4.3. 漂白液

漂白液（bleach liquor）大多是利用低浓度废氯气副

产的，主要成分是$Ca(ClO)_2$、$CaCl_2$和少量溶于其中的消石灰水溶液。含有效氯8%左右的漂白液相对密度约1.16，比热容3.965J/(kg·K)，生成热756.14kJ/mol。漂白液的漂白能力比次氯酸钠低，但它可利用废氯气生产，因而成本低，一般就地生产就近使用，根据用户的要求，提供有效氯3～8%的产品。

漂白液的生产设备与通氯法生产次氯酸钠类似，甚至二者可以通用。采用石灰乳与氯气在液相中反应制得，总反应见反应式(45)，整个反应是放热的，影响反应速度的因素有：氯气分压、悬浮液中$Ca(OH)_2$浓度和杂质等。

## 2.5. 其他金属次氯酸盐

次氯酸与金属所形成的次氯酸盐比次氯酸稳定，次氯酸钠和次氯酸钾是金属次氯酸盐中稳定性较差的一类，只能存在于溶液中，没有固体的产品，若试图将之析出固体，将导致其分解。较稳定的金属次氯酸盐有次氯酸钙，次氯酸镁，次氯酸锂、次氯酸锶、次氯酸钡等，可有固体商品。铋、锑、锆、银和锌的次氯酸盐也见研究报告，但其应用范围极小。

必须指出的是，有一些氯氧化合物常被误解为次氯酸盐，应加以区别。例如氯氧化锑、氯氧化铋和氯氧化锆等。

### 2.5.1. 次氯酸镁

次氯酸镁(magnesium hypochlorite)[10233-03-1]，工业产品为白色细粉状固体，成分相当复杂。可有两种稳定的碱式盐存在，分子式各表示为$Mg(OH)(ClO)$或$Mg(ClO)_2\cdot 2Mg(OH)_2$，有效氯含量可达52～58%。跟次氯酸钙相比较，次氯酸镁难溶于水，吸潮性低，对湿度表现出高度稳定。24℃时，相对湿度80%环境中，经60天贮存，有效氯损失比较如下：次氯酸镁2%，二碱次氯酸钙6%，无水次氯酸钙100%。次氯酸镁热稳定性好，次氯酸钙大约在265℃放热分解，而次氯酸镁在325℃以上才分解，而且分解反应是吸热的。次氯酸镁杀菌力稳定，漂白力较温和，持续性好，使用性能均优于次氯酸钙，但价格较各种次氯酸钙制品都高。

早在1821年就有人生产次氯酸镁，采用镁盐($MgCl_2$或$MgSO_4$)与漂白粉或次氯酸钠进行复分解反应制得，产率最高可达35%：

$$3Mg^{2+}_{(s)}+4ClO^-+2Cl^-+2H_2O\longrightarrow Mg(ClO)_2\cdot 2Mg(OH)_2+2Cl_2 \qquad (47)$$

通常采用氢氧化镁或氧化镁的悬浮液与氯气进行氯化反应制得，反应温度控制在20～22℃。

日本曾研究电解法制造次氯酸镁[27]，完成电流500A的中间试验。电解槽阳极采用$PbO_2$，阴极采用18-8不锈钢。在阳极电流密度2000A/m²以下电解可保证阳极不发热、损耗轻微，阴极电流密度也应小于2000A/m²，使产品次氯酸镁有效氯含量高。电解过程中电解液碱度降低，必须往溶液中补加碱，加碱量应与电解产生的HCl数量相当，保持电解液碱度在pH 7～7.4之间。加碱太多会产生氢氧化镁混入次氯酸镁沉淀，使产品纯度降低。最终成品含有效氯可达38.4～40.5%。每kg次氯酸镁成品消耗$PbO_2$阳极152.3mg。原料可用苦卤，含氯化镁18%，氯化钠7%，氯化钾2.5%左右。

### 2.5.2. 次氯酸锂

次氯酸锂(lithium hypochlorite)[13840-33-0]，LiClO，分子量58.393，工业品为固体，易溶于水，25℃时溶解度为40%，生成热$\Delta H^\circ_{(aq)}=-383.3$kJ/mol。次氯酸锂漂白能力强，对织物纤维腐蚀性小，漂白效果优于其他次氯酸盐。它有很强的消毒能力，杀灭细菌和孢子的效力很高。次氯酸锂的稳定性比次氯酸钠高，贮存53天后大约失去2%有效氯，而次氯酸钠贮存40天后就要失去30%有效氯。日用品级次氯酸锂含4～8%有效氯，工业品含15%有效氯。

商品次氯酸锂于1964年开发，目前它的应用范围仅在游泳池消毒，家庭或洗衣店漂白衣物和消毒食具。

次氯酸锂的制造也可以采用氯化法，由氢氧化锂与氯气反应制得：

$$2LiOH+Cl_2\longrightarrow LiClO+LiCl+H_2O \qquad (48)$$

反应生成的溶液含次氯酸锂10%左右，蒸发浓缩到25%，然后冷却到20℃以下结晶出产品。母液中的氯化锂用次氯酸钠进行复分解反应，再制LiClO而回收。用这样的方法生产次氯酸锂，产品有效氯含量可高达80%，但是，反应母液需经过处理，增加成本，且产率不高。

用两种氢氧化物(LiOH+NaOH)同时氯化制得次氯酸锂，产品不含氯化锂：

$$LiOH+NaOH+Cl_2\longrightarrow LiClO+NaCl+H_2O \qquad (49)$$

反应温度控制在10～60℃范围，反应终了将溶液真空蒸发浓缩，氯化钠由溶液中结晶析出而过滤分离去。最后将溶液进行喷雾干燥，干燥气体入口温度190～215℃，出口温度99～110℃，得成品次氯酸锂，带有少量氯化钠。

将反应原料浓度提高，甚至超过反应物溶解度，以悬浮液形式进行氯化，可减轻蒸发过程负担。如将NaOH浓度提高至26%，LiOH浓度提高至15.5%，氯化反应后所形成的溶液不需经过蒸发，氯化钠在氯化过程中逐渐析出，滤去氯化钠晶体，制得次氯酸锂溶液经干燥结晶出固体产品，产率98%。但是原料浓度太高时(如NaOH>27%，LiOH>17%)，氯化过程中$LiCl\cdot H_2O$随NaCl

起结晶析出，产率降低。

## 2.6. 非金属次氯酸化合物

### 2.6.1. 次氯酸酯

次氯酸酯 (esters of hypochlorous acid) 是次氯酸有机化合物，其通式为 ROCl 或 RClO。已知的一些次氯酸酯及其沸点和密度列于表 9。

表 9 次氯酸酯的物理性质

| 烃基 R | CAS 登录号 | 沸点，℃ (kPa) | 密度 g/cm³ (℃) |
|---|---|---|---|
| $CH_3$ | [593-78-2] | 12(96.8) | |
| $C_2H_5$ | [624-85-1] | 36(100.3) | 1.013 (−6) |
| $t$-$C_4H_9$ | [507-40-4] | 79.6(100.0<br>31～33<br>(9.1～9.3) | 0.9599 (20) |
| $t$-$C_5H_{11}$ | [24251-12-5] | 76(100.3)<br>部分分解 | 0.8547 (25) |
| $CF_3$ | [22082-78-6] | −47 | |
| $C_2F_5$ | [22675-67-8] | −10 | |
| $i$-$C_3F_7$ | [22675-68-9] | 22 | |

次氯酸酯一般是挥发性液体，带有刺激性气味，能催泪。它们大多数是不稳定的，但次氯酸叔丁酯稳定性好，可由醇的碱溶液氯化制得，溶于大多数有机溶剂，氧化性强，对 *N*-和 *C*-氯化有选择性，常应用于有机合成作为正价氯的来源。它们的闪点小于−10℃，使用时用惰性溶剂可减少火灾的危险性。次氯酸氟烷基酯比其相应的母体化合物热稳定性好，可用 ClF 与适当的羰基化合物反应制得，或者与醇反应制得。

次氯酸酯加热急剧分解，遇光可产生爆炸。但次氯酸叔丁酯在室温下可贮存几个月，仅在强烈日光下缓慢地分解，分解产物是丙酮和氯代甲烷：

$$(CH_3)_3CClO \longrightarrow (CH_3)_2C{=}O + CH_3Cl \qquad (50)$$

次氯酸叔丁酯与链烯反应得烯丙基氯化物；能把甾醇氧化并氯化成甾酮和氯甾酮；对胺的 *N*-氯化反应比次氯酸更为理想；可将硫化物氧化成亚砜，得率很高而且没有砜生成；在室温下能将 2-氨基-1，4-苯醌氯化。

与次氯酸烷基酯对比，次氯酸氟代烷基酯的热稳性相对高些，例如，次氯酸三氟甲酯在 100℃下几天均无分解现象。$C_2F_5ClO$ 的分解产物是 $COF_2$，$CF_3Cl$，$CF_3COF$ 和 ClF。而 $(CF_3)_3CClO$ 分解产物是 $(CF_3)_2CO$，$Cl_2$，$CF_3Cl$ 和 $C_2F_6$。次氯酸氟代烷酯与 CO 和 $SO_2$ 反应生成相应的氯甲酸酯和氯硫酸酯，与烯烃反应得 $\alpha$-氯醚。

次氯酸全氟烷酯与三氯化硼反应得硼酸酯：

$$3R'ClO + BCl_3 \longrightarrow (R'O)_3B + 3Cl_2 \qquad (51)$$

虽然次氯酸全氟酰基酯的热稳定性差，易发生爆炸，但有些品种的溶液还是可以加工应用的。

次氯酸叔丁酯应用于植物油的精炼，制取 $\alpha$-取代的丙烯酸酯和 2-甲基-1，3-丁二烯卤代醇酯，聚合物交联，橡胶表面处理，聚合物胶乳气味抑制。用于制备环氧丙烷，得率高且无副产物。

次氯酸氟代烷酯也应用于聚合反应的引发剂，还可作为氯化剂，杀虫剂和漂白剂使用。

### 2.6.2. 非金属次氯酸盐

非金属次氯酸盐包括 $NO_2ClO$，$ClO_3ClO$，以及 ⅥA 族元素 S，Se，Te 等一羟基含氟氧酸 ($HOSO_2F$，$HOSO_2CF_3$，$HOSF_5$，$HOSeF_5$ 和 $HOTeF_5$) 衍生的次氯酸盐。表 10 中列举一些这类化合物及其物理性质。

表 10 非金属次氯酸盐的物理性质

| 化合物 | CAS 登录号 | 沸点 ℃ | 熔点 ℃ | 密度 g/cm³ (℃) |
|---|---|---|---|---|
| $NO_2ClO$ | [14545-72-3] | 18 | −107 | |
| $ClO_3ClO$ | [27218-16-2] | 44.5 | −117 | 1.75 (21.2) |
| $SO_2FClO$ | [13637-84-8] | 45.1 | −84.3 | 1.711 (20.0) |
| $SO_2CF_3ClO$ | [23213-87-8] | | | |
| $SF_5ClO$ | [22675-70-3] | 8.9 | | |
| $SeF_5ClO$ | [39961-91-6] | 31.5 | −115 | |
| $TeF_5ClO$ | [41524-13-4] | 38.5 | −121 | |

## 2.7. 经济概况

次氯酸盐绝大多数应用在漂白和杀菌两方面。次氯酸锂由于价格高，影响它的应用，美国 1969 年用于游泳池卫生需要仅 726t。1975 年美国对次氯酸钙的需求达 65517t，日本 26121t(其中 60～65%供出口)。表 11 为美国游泳池卫生用药(按需氯量计算)品种分布情况。

表 11 美国游泳池卫生用药品种分布

| 化合物品种 | 用量，% |
|---|---|
| 次氯酸钙 | 34 |
| 次氯酸钠溶液 | 24 |
| 氯气 | 23 |
| 氯代异氰尿酸类 | 15 |
| 其他(二氧化氯、碘、次氯酸锂、臭氧等) | 14 |

各种次氯酸钙制品是产量最大、最主要的漂白剂，世界市场年增长率大约10%。由于出现许多新型高级漂白剂，漂白粉的生产逐渐下降，趋于淘汰。1923年美国漂白粉产量即已高达133.4kt，1955年降为23.6kt。目前多数发达国家已停止生产漂白粉，转向生产其他漂白剂产品，漂粉精在80年代末世界年总生产能力已超过180kt，中国1987年生产能力为15kt以上，现已超过40kt，产品大部分出口。

## 3. 二氧化氯、亚氯酸及亚氯酸盐

### 3.1. 二氧化氯

#### 3.1.1. 性　质

二氧化氯(chlorine dioxide)[10049-04-4]，$ClO_2$，分子量67.452。在常温下是黄绿色至桔黄色气体，有类似氯气般窒息性臭味。当温度在10℃以下时成为液态，呈红褐色。温度低于−59℃时为固态结晶，呈橙黄色。若有结晶水，成为水合结晶($ClO_2 \cdot 8H_2O \pm H_2O$)，呈黄色。$ClO_2$易溶于水，但是其水溶液不稳定，会逐渐分解为$Cl_2$逸出。

表12为二氧化氯的其他物理性质。

表12　二氧化氯的物理性质

| 项　　目 | 数　据 |
|---|---|
| 液态密度(−56℃)，g/ml | 1.765 |
| 气态密度(11℃，101.33kPa)，g/L | 3.09 |
| 水溶液密度，g/ml | |
| 10℃，26.05g/L | 1.0116 |
| 20℃，13.48g/L | 1.0047 |
| 35℃，9.6g/L | 0.9992 |
| 45℃，4.78g/L | 0.9931 |
| 蒸气压，kPa | |
| −80℃ | 约0 |
| −59℃ | 1.3 |
| 0℃ | 65.33 |
| 爆炸极限(在空气中)，% | 10 |
| 熔点，℃ | −59.0 |
| 沸点，℃ | |
| 97.47kPa | 9.9 |
| 101.33kPa | 11.0 |
| 发火点(在空气中$ClO_2$分压13.33～40kPa)，℃ | 130 |
| 蒸发热，kJ/mol | 27.1 |
| 生成热，kJ/mol | −96.14 |
| 水中溶解热，kJ/mol | 28.0 |
| 表面张力(0℃)，N/m | $33.1\times10^{-3}$ |

二氧化氯有毒性，易分解，−40℃以上即有爆炸危险性存在。当受到光线照射，遇高温物体、电火花、氢、碳、二氧化碳、氨、硫、磷、硫化物、铁锈、汞以及有机物时可产生爆炸。由于压力、浓度升高，甚至容器形状、材料等因素也会致使它爆炸[28]。气体二氧化氯在分压10.7kPa时分解伴有轻度爆炸；在17.3kPa，2.75℃时爆速达1m/s；27.6kPa时为2m/s；高于40kPa时产生爆轰。含有$ClO_2$ 53.5%，$O_2$ 46.5%的混合气体爆炸速度为1065m/s；含$ClO_2$ 64.0%，$O_2$ 36.0%的气体为1126m/s。二氧化氯火焰传播速度如图1所示。气体二氧化氯用空气冲稀至10%以下的浓度，水溶液浓度6～10g/L以下较为安全。

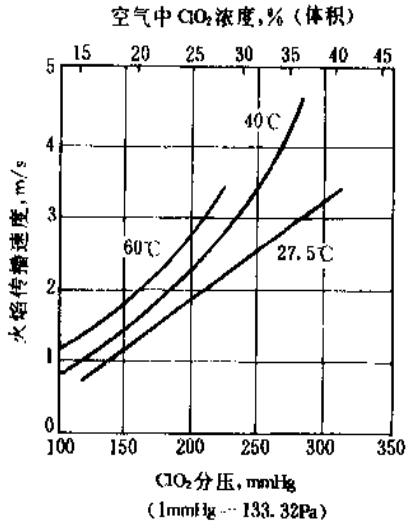



图1　$ClO_2$火焰传播速度

$ClO_2$分子结构呈角形，O—Cl—O角度大约117.5°，Cl—O键长0.147nm，有双键特征，偶极距$5.64\times10^{-30}$ C·m。

当pH值在4～7范围时，二氧化氯在水中的氧化电位为0.95V，在碱性溶液中可被过氧化氢还原：

$$2ClO_2+H_2O_2 \xrightarrow{2NaOH} 2NaClO_2+O_2+2H_2O \quad (52)$$

在中性或碱性条件下，许多还原剂(碘化钾、亚硫酸钠、亚砷酸钠、一氧化铅等)可将二氧化氯转化为亚氯酸盐。硼氢化物、pH为1的碘化物溶液和亚硫酸能将$ClO_2$完全还原成氯离子。

在常温下，$ClO_2$能被卤素还原成氯离子，例如与碘反应：

$$2ClO_2+I_2+2H_2O \longrightarrow 2IO_3^- +2Cl^- +4H^+ \quad (53)$$

在中性介质中，$ClO_2$被$Cl_2$氧化生成氯酸盐：

$$2ClO_2+Cl_2+2H_2O \rightleftharpoons 2ClO_3^- +2Cl^- +4H^+ \quad (54)$$

在酸性介质中，反应式(54)平衡向左移动。

$ClO_2$ 与次氯酸的反应为（25℃时反应平衡常数为 $3.39\times10^{-9}$）：

$$2ClO_2+HClO+H_2O\rightleftharpoons2ClO_3^-+Cl^-+3H^+ \quad (55)$$

$ClO_2$ 水溶液歧化反应很慢，在碱液中则生成氯酸盐和亚氯酸盐：

$$2ClO_2+2OH^-\longrightarrow ClO_3^-+ClO_2^-+H_2O \quad (56)$$

二氧化氯与水生成酸，但不稳定，易受热而分解。在暗处及0℃时，0.155mol/L $ClO_2$ 和 0.011mol/L HCl 的溶液7周内 $ClO_2$ 损失约1%。$ClO_2$ 遇光分解，分解后的产物很复杂[9]，但是干燥状态的 $ClO_2$ 气体分解后的产物比较单纯，一般最终生成氯和氧。

$ClO_2$ 溶于亚氯酸钡水溶液时，形成一种深色的配合物（该配合物会逐步分解）：

$$ClO_2+ClO_2^-\rightleftharpoons Cl_2O_4^- \quad (57)$$

$ClO_2$ 与高锰酸钾和酸性硫酸亚铁的反应为：

$$KMnO_4+3ClO_2+H_2O\longrightarrow MnO_2+KClO_3+2HClO_3 \quad (58)$$

$$10FeSO_4+2ClO_2+5H_2SO_4\longrightarrow 2HCl+5Fe_2(SO_4)_3+4H_2O \quad (59)$$

当 $ClO_2$ 与氢混合时，加热或在火花作用下即爆炸分解生成 HCl 和 $H_2O$：

$$ClO_2+2\frac{1}{2}H_2\longrightarrow HCl+2H_2O \quad (60)$$

$ClO_2$ 水溶液能与锌、镉、铝、镁和镍等金属反应。以锌为例，反应为：

$$2ClO_2+Zn\longrightarrow Zn(ClO_2)_2 \quad (61)$$

二氧化氯对许多有机化合物表现出特有的反应能力，这一特性与普通的氧化剂不同。例如，烯烃与高锰酸盐反应比与 $ClO_2$ 反应快得多，但是三乙胺与 $ClO_2$ 反应比与高锰酸盐反应快10000倍。其他脂肪族叔胺和酚、芳香族胺等同样与 $ClO_2$ 反应较快；醇、羰基化合物和碳水化合物与 $ClO_2$ 反应较慢；硫胺素、硫代硫胺素、硫醇、硫脲和有机二硫化物都能与 $ClO_2$ 反应。4-硝基苯酚能被二氧化氯转化为2,6-二氯-1,4-苯醌，但得率较低。2,4-二硝基苯酚和2,4,6-三硝基苯酚不与 $ClO_2$ 反应。4-羟基苯甲醛在pH 6以下的酸性介质中，可被 $ClO_2$ 氧化成1,4-苯醌，得率21～27%。硫代酚与 $ClO_2$ 反应。能被氧化成二硫化物、二亚砜和磺酸化合物。在稀的水溶液中，二氧化氯与乙醇或2,3-丁二醇在pH 7,80℃的条件下不起反应；但在pH 1的条件下则发生反应。羰基化合物乙醛、丁醛、乙偶姻、二缩醛等有机物质，在pH 1的酸性介质条件下比醇的反应快，甚至在pH 7时反应更快。二缩醛和2,3-丁二醇在pH 1时被 $ClO_2$ 氧化，产物主要是乙酸和 $CO_2$。

### 3.1.2. 生产工艺

由于二氧化氯易爆炸，不便贮存和运输，一般都在使用单位就地制造。少量制备二氧化氯通常在实验室里用亚氯酸盐与氯气、硫酸或盐酸作用制得较纯的二氧化氯：

$$2NaClO_2+Cl_2\longrightarrow 2ClO_2+2NaCl \quad (62)$$

$$5NaClO_2+4HCl\longrightarrow 4ClO_2+5NaCl+2H_2O \quad (63)$$

也可以用氯和次氯酸盐反应制得，或用氯酸盐、高氯酸盐还原制得。

工业上制造 $ClO_2$ 采用氯酸盐还原，还原剂可用氯化钠、盐酸、二氧化硫、二氧化氮等无机物，甲醇、甲醛、草酸、乙醇或糖等有机物。常用的是 NaCl、HCl 和 $SO_2$ 三种。根据所使用的还原剂不同，生产方法可以分为如下几种类型。

3.1.2.1. 盐酸法　盐酸法系以盐酸还原氯酸钠的工艺，其中又分为三种。

（1）凯斯汀（Kesting）法　采用 HCl 直接与 $NaClO_3$ 作用制造 $ClO_2$，反应式为：

$$NaClO_3+2HCl\longrightarrow ClO_2+\frac{1}{2}Cl_2+NaCl+H_2O \quad (64)$$

反应副产物 NaCl 可以回收作为制造 $NaClO_3$ 的原料盐水，副产的 $Cl_2$ 约占气体产物的⅓（体积），需要将它与 $ClO_2$ 分离。采用水分离效果不理想，水用量大时，$Cl_2$ 一同与 $ClO_2$ 溶解在水中；水用量小时，$ClO_2$ 不能完全被水吸收。采用76%硫酸来分离，效果较好，能较多地吸收 $ClO_2$ 而不吸收 $Cl_2$，然后用空气把 $ClO_2$ 从76%硫酸中吹出，分离后使气体产物 $ClO_2$ 与 $Cl_2$ 之比达到18以上。由于增加气体分离操作和多出处理副产物 NaCl 和 $Cl_2$ 的生产设备，使投资费用较大。另外，该方法的收率较低，仅在87%左右[29]。

$ClO_2$ 的生成反应温度高，为多级反应，反应过程不易控制。为防止产生过多 $Cl_2$ 的副反应，可不待 $NaClO_3$ 全部消耗完即停止反应，会使 $ClO_2$ 的产率增加。未反应的 $NaClO_3$ 随母液和 NaCl 一起送去电解，循环使用。使用可溶性硫磺，锰、铂离子或氨基酸作催化剂，能有效地减少 $NaClO_3$ 的损耗[30]。

（2）日曹法　改用氯酸钙代替氯酸钠与盐酸作用，反应原理与凯斯汀法相同。但副产物是 $CaCl_2$ 而不是 NaCl。气相副产物也是 $Cl_2$，与 $ClO_2$ 的分离方法同凯斯汀法。

（3）慕尼黑（Munich）法　该方法系德国赫司特-伍德公司的技术，采用盐酸为还原剂与氯酸钠反应生成 $ClO_2$。气相产物也要将 $Cl_2$ 与 $ClO_2$ 分离。反应后的母液含150g/L NaCl 和3g/L 的 $NaClO_3$，送到无隔膜电解槽

电解制造氯酸钠，副产的氢气和电解制氯酸钠所得之氢气合成盐酸。该法把二氧化氯生产与氯酸钠生产相结合，没有废物丢弃。

若将副产的氯化钠送到隔膜式电解槽电解制取烧碱和氯气，称为升麦蒂（Chemetics）法。

3.1.2.2. 二氧化硫法　二氧化硫法又称为马蒂逊（Mathieson）法，以二氧化硫为还原剂，在硫酸介质中还原氯酸钠生成二氧化氯。反应式为：

$$2NaClO_3+SO_2\xrightarrow{H_2SO_4}2ClO_2+Na_2SO_4 \qquad (65)$$

空气由水环式压缩机送入两个气水分离罐，再经固碱干燥后分成两路，小部分通入吹除塔，回收废酸中残存的二氧化氯，大部分送入二氧化硫-空气混合器与二氧化硫混合均匀。二氧化硫-空气混合气通进主、次两个发生器与氯酸钠反应生成二氧化氯-空气混合气，通过洗涤塔进入凝酸器，除掉酸雾等杂质，得到产品二氧化氯气体。反应时通入的二氧化硫气体太少，反应不完全，$ClO_2$ 与 $Cl_2$ 的比值小；但通入二氧化硫过多也不利，应保持 $ClO_2:Cl_2=10\sim20$ 时所需的二氧化硫量。

硫酸、回收废酸液、水和氯酸钠配成反应液进入主发生器与二氧化硫反应，并溢流至次发生器再行反应，然后经吹除塔、液封管、最后送至废酸处理工序。反应后排出的废酸液中含有 31～32%硫酸，15～18%硫酸钠和 50～53%水，以及少量的氯酸钠和氯化钠。将废液蒸发、冷却结晶出 $NaHSO_4\cdot H_2O$，分离出结晶，废酸液回收利用来配制反应液。发生器内的反应温度约 65℃，操作压力 13.33～53.32kPa[31]。反应液硫酸浓度 8mol/L 左右，硫酸过浓会使主反应和副反应的速度均加快，副产氯气增多；硫酸浓度过低使反应介质酸度不够，影响产品二氧化氯浓度。由于利用回收废酸，反应液中含有部分硫酸钠，若其浓度过高，会造成 $NaHSO_4\cdot H_2O$ 结晶析出，影响操作，并使气体产物中的 $Cl_2$ 增加，一般控制硫酸钠含量在 85g/L 以下。反应液中原料氯酸钠浓度应控制在 260g/L 左右，含量过高时在 10℃以下会析出 $NaClO_3$ 结晶。

该法制得的 $ClO_2$ 比盐酸法纯，副产 $Cl_2$ 少。

3.1.2.3. 氯化钠法　氯化钠法系以氯化钠为还原剂，又可分为三种。

(1) ER2 法　由 Erco 公司开发，采用氯化钠还原氯酸钠，制取二氧化氯。该方法得率较高，生产操作过程简单，设备投资少，但需耗费大量的硫酸，并产生大量废液。废液成分中主要是 $H_2SO_4$ 和 $NaHSO_4$，还有少量的 NaCl 和 $NaClO_3$。总反应式为：

$$2NaClO_3+2NaCl+2H_2SO_4\longrightarrow 2ClO_2+Cl_2+2Na_2SO_4+2H_2O \qquad (66)$$

反应生成的 $ClO_2$ 用吹进空气的方法排出，然后送入吸收塔用冷水吸收。副产的 $Cl_2$（12～13%）用石灰乳吸收制成漂白液出售。含硫酸的废液可回收硫酸钠利用于纸浆生产，析出结晶后的母液循环使用，可使酸耗降低，每 kg $ClO_2$ 消耗 95%硫酸约 1.5kg 左右[32]。

(2) ER3 法　该法系由 Erco 公司于 60 年代末改进 ER2 法而成[33～37]。二氧化氯发生系统使用 2～3 个串联的发生器，第一个发生器具有较高的酸度，最后一个发生器酸度较低[38,39]。$ClO_2$ 产率高达 87.7～99.3%，比 ER2 法或马蒂逊法耗硫酸少，副产物可得到无水硫酸钠。整个反应在沸腾状态，分为 3 步[40]：第一步反应产生含 $ClO_2$，$Cl_2$ 和 $H_2O$ 的气体先通过第二步发生器上的热交换器，供第二步反应加热用，然后再去 $ClO_2$ 回收装置。

$$2NaClO_3+2NaCl+4H_2SO_4\longrightarrow 2ClO_2+Cl_2+4NaHSO_4+2H_2O \qquad (67)$$

第一步反应产生的酸式盐 $NaHSO_4$ 溶液添加 $NaClO_3$ 和 NaCl 后进行第二步反应：

$$NaClO_3+NaCl+4NaHSO_4\longrightarrow ClO_2+\frac{1}{2}Cl_2+2Na_3H(SO_4)_2+H_2O \qquad (68)$$

第二步反应生成的 $Na_3H(SO_4)_2$ 溶液添加 $NaClO_3$ 和 NaCl 后进入第三步反应：

$$NaClO_3+NaCl+2Na_3H(SO_4)_2\longrightarrow ClO_2+\frac{1}{2}Cl_2+4Na_2SO_4+H_2O \qquad (69)$$

改进 ER3 的方法是加入 $SO_2$ 与副产的 $Cl_2$ 反应，再生出 $H_2SO_4$ 和 HCl 可回收利用：

$$SO_2+Cl_2+2H_2O\longrightarrow H_2SO_4+2HCl \qquad (70)$$

(3) SVP 法　60 年代末 Hooker 公司从 ER2 法发展而来，又称单容法（single vessel process）[33～37]。SVP 法使用某些金属离子或五氧化二钒催化剂来提高 $ClO_2$ 产率[41]；将 $ClO_2$ 的发生、废液蒸发和结晶操作归于一个容器[42]。在低酸度下操作，副产硫酸比 ER2 法少，成本相对低 22.5%左右。由于在减压下操作，$ClO_2$ 浓度可达 36%，用含有水蒸汽的气体稀释，缩短停留时间，安装控制装置，使爆炸危险性减少。

3.1.2.4. 其他方法

(1) 甲醇法又称索尔维（Solvay）法，以甲醇为还原剂发生 $ClO_2$（也可用甲醛，草酸等有机物作为还原剂）。该法生产设备简单，操作方便[43]，反应式为：

$$6NaClO_3+CH_3OH+6H_2SO_4\longrightarrow 6ClO_2+CO_2+5H_2O+6NaHSO_4 \qquad (71)$$

副反应是生成的 $ClO_2$ 被还原，或甲醇氧化不完全生成 HCHO，或操作中硫酸过量得不到 $ClO_2$ 而变成 $Cl_2$，因此该方法产率较低。在某些甲醇价格较高地区，生产成本相应较高。为降低成本，可考虑使用含有 $Cl^-$ 的酸液为介质

代替硫酸进行反应[44]。

(2) 使用木炭、沥青、木屑、焦炭、炭黑等含碳材料为还原剂也可以生产 $ClO_2$。由于这些材料价格低，来源广泛，可以降低原料成本。该方法副反应少，反应过程中不发生氯气，制得 $ClO_2$ 气体较纯。但反应物中有炭屑沉积，增加了处理残渣的工序。

(3) 别尔松 (Persson) 法采用 $Cr_2(SO_4)_3$ 为还原剂，+3 价铬氧化成+6 价铬后在另一个反应器中用 $SO_2$ 还原，再生成硫酸铬循环使用。该法所用设备复杂，并有铬污染的危害。

(4) 氯化钠与浓硝酸反应形成 NOCl，再与氯酸盐反应生成二氧化氯[45]。该法优点在于反应不生成游离氯。氯化钠先与氯酸钠进行预混合，或者硝酸与氯酸钠先进行预混合均可，反应生成的二氧化氯产率可达到 96.5～99%。

(5) 采用二氧化硫法与氯化钠法相结合的办法，在马蒂逊法的基础上另加一些 NaCl (一般为原料 $NaClO_3$ 量的 5～20%) 到反应物料中，可使 $ClO_2$ 产率提高到 95～97%，称为新马蒂逊法。

(6) 有人在 $ClO_2$ 反应器上加以改进，反应物料通过分配装置由喷射泵吸入反应器内，每个反应器都附有真空泄气阀，利用它来间断反应物料的加料，从而避免爆炸和利于控制加料[46～48]。

(7) 还有的方法在 65～85℃，一定压力下，反应器内装入 1～2mol/L 硫酸，连续地加入氯酸钠、氯化钠和硫酸反应制得 $ClO_2$ 和 $Cl_2$ 的混合气体从反应器顶部排出，从留在反应器底部的料浆中除去硫酸钠。为使硫酸钠洗涤的更完全，反应器中装有特殊的填充物，以引起涡流[47]。

(8) 另一种对马蒂逊法的改进是大曹法，将硫酸加到废液中去，然后冷却到 0℃，使生成的 $NaHSO_4$ 分离出去。

(9) 利用电渗析和电解原理的电化学方法从氯酸钠制取二氧化氯正在研究之中。电解槽带有渗透膜，但膜的成本较高[49～51]。

上述方法大多尚未在工业上采用。

### 3.1.3. 分析方法

二氧化氯的分析本可采用常规分析氯的碘量法，因为它们的活性相似。然而二氧化氯常和氯酸盐、亚氯酸盐、次氯酸盐，以及氯和氯胺等物共存，使其分析造成困难。

气体 $ClO_2$ 中常有 $Cl_2$ 混入，须将之分别测定出。在中性或微碱性时，这两者分别与碘化钾发生下列反应：

$$2ClO_2 + 2KI \longrightarrow 2KClO_2 + I_2 \quad (72)$$

$$Cl_2 + 2KI \longrightarrow 2KCl + I_2 \quad (73)$$

用标准硫代硫酸钠溶液滴定，即测出 $ClO_2$ 和 $Cl_2$ 总量，然后用醋酸将溶液变成酸性，反应式 (72) 生成的 $KClO_2$ 在酸性条件下又能与 KI 发生如下反应：

$$KClO_2 + 4KI + 4CH_3COOH \longrightarrow KCl + 4CH_3COOK + 2H_2O + 2I_2 \quad (74)$$

利用这个反应即可测定出 $ClO_2$ 并计算出 $Cl_2$。

在水溶液中的 $ClO_2$ 常和 $ClO_2^-$ 共存，使用碘量法分析，两者在强无机酸介质中都可被 KI 还原为氯离子：

$$2ClO_2 + 10KI + 8HCl \longrightarrow 10KCl + 5I_2 + 4H_2O \quad (75)$$

$$ClO_2^- + 4KI + 4HCl \longrightarrow 2I_2 + 4KCl + Cl^- + 2H_2O \quad (76)$$

由于 $ClO_2$ 在 pH 9 时能缓慢歧化，而在 $Na_2CO_3$-$NaHCO_3$ 或磷酸盐缓冲碘化钾溶液中，$ClO_2^-$ 不与碘化物反应，因此可先在 pH 9 时滴定 $ClO_2$，然后在强酸条件下滴定 $ClO_2 + ClO_2^-$ 总量。

在有游离氯、氯胺、二氧化氯和亚氯酸盐共存的溶液中测定 $ClO_2$，采用电流滴定的方法可以分别测出它们的含量[52]。当 $Cl_2$、$ClO_2$、$ClO^-$、HClO、$ClO_2^-$ 共存时，$ClO_2$ 的分析可用分光光度法测定[53]。

应用比色法分析 $ClO_2$，适用于 $ClO_2$ 浓度约 0.5～10mg/L 的 $Cl_2$，$ClO_2$ 和 $ClO_2^-$ 共存水溶液的分析。各种比色分析二氧化氯的方法、所用试剂和颜色变化综合列于表 13 中。

**表 13 二氧化氯各种比色测定方法**

| 测定方法 | 试　剂 | pH | 显色 | 参考文献 |
|---|---|---|---|---|
| OTO | O-联甲苯胺+草酸 | 1.0～2.0 | 黄，400～490nm | [54] |
| ACVK | 酸性铬紫 K | 8.1～8.4 | 无色，550nm | [55] |
| 酪氨酸 | 对羟基苯基丙氨酸 | 4.5～4.6 | 红，490nm | [56] |
| H 酸 | 8-氨基-1-萘酚-3,6-二磺酸 | 4.1～4.3 | 蓝光桃红，525nm | [57] |
| DPD | 二乙基-对苯二胺 | 6.0～6.5 | 红，555nm | [58] |

在各种比色法当中，DPD 法[58]较为可靠，并且操作方便、显色快，红颜色极易观察出来，可持续较长一段时间。

中国研制的 GJ-1 型二氧化氯检测仪用于发生系统连续监测，控制投料，使操作稳定安全[59]。

### 3.1.4. 安全及卫生

$ClO_2$ 气体易分解爆炸，应避光并保持 60℃以下温度。用空气将它稀释到 10%以下的浓度操作较为安全[28]。$ClO_2$ 气体浓度超过 15%时，发生分解性爆鸣，此时应停机，放水冷却发生器，用空气吹除过多的 $ClO_2$ 气

体。生产车间应保持通风，必要时设置保护罩控制$ClO_2$气体蔓延。反应设备应设安全阀，安全阀在58.83kPa的压力下必须动作灵敏。空压机等转动机器应用无油润滑。为使发生的$ClO_2$气体不致突然浓度上升，应严格注意调节还原剂加料。

气体二氧化氯及其水溶液的腐蚀性都很强，对大部分金属，甚至普通不锈钢均能腐蚀。耐二氧化氯腐蚀的材料可选用含钼合金钢、玻璃、铅、陶瓷、聚四氟乙烯塑料、钛及钛合金钢材。

二氧化氯无论在气体状态或水溶液状态下都有毒性。空气中$ClO_2$浓度1ppm时，试验老鼠每天暴露其中5小时，每周5天，连续2个月，没有发生不良后果。空气中$ClO_2$浓度10ppm时，试验老鼠每天暴露其中2小时，连续1个月，有部分老鼠引起支气管炎和白血球升高。空气中$ClO_2$浓度5～17ppm时，人可觉察其气味。短时间接触$ClO_2$气体会对人的呼吸器官、眼、鼻和中枢神经系统产生刺激，刺激性比氯气大，但没有光气那样产生组织变性作用。低浓度下$ClO_2$对人的毒害作用不大，脱离$ClO_2$气氛后刺激作用就消除了。浓度45ppm时对人体的毒害作用增大，150ppm时45分钟内可致死，浓度0.1%时5分钟内立即致死。

生产车间空气中$ClO_2$浓度应在0.1ppm以下。若有人员吸入$ClO_2$气体，要立即移到新鲜空气处，保持周围环境温暖和安静，必要时需吸氧，口服葡萄糖。

试验老鼠的饮水中含0.5mg/L二氧化氯不会使之致病，含5mg/L时体重增加速度明显减少，超过10mg/L时有显著的中毒现象，100mg/L时试验老鼠的死亡率增加。采用二氧化氯进行饮用水的水质处理时，二氧化氯的残留浓度应控制在0.4～0.5mg/L以下。

#### 3.1.5. 用　途

二氧化氯大多就地制取、就地使用，主要用于制造亚氯酸盐和用作漂白剂。二氧化氯比其他漂白剂的漂白性能好。二氧化氯的氧化性能处于氯酸盐和次氯酸盐之间，对碳水化合物作用缓慢，因而对纤维的损伤很小。纸浆、织物的漂白，面粉、油脂和糖等食品的精炼都使用二氧化氯。二氧化氯的有效氯含量是氯气的2.6倍，对面粉的漂白作用比氯气强30倍。

二氧化氯具有杀菌消毒作用，至少有对抗11种病毒的能力，是同等分子氯（I）（HClO或$ClO^-$）效力的10倍左右。二氧化氯能杀死水中各种病原体，杀灭鼠类脊髓灰质炎病毒，对水中肉毒素的毒性能有效地解毒。浓度2ppm的二氧化氯就可在半分钟内百分之百地杀死水中大肠杆菌，而氯气在5分钟内只能杀死90%的大肠杆菌。贮存水果或蔬菜的容器内通入二氧化氯气体可杀死真菌，起防腐烂、保鲜的作用。二氧化氯杀菌的机理是使细菌体蛋白质紊乱，而且它不与有机物产生氯代作用，不会生成致癌的氯代烃。因此二氧化氯应用于水的消毒和去臭比用氯、氯胺及臭氧安全，可杜绝消毒过程中产生的致癌性物质。

二氧化氯属强氧化剂，能氧化废水中的硫化氢、氨、苯酚和硫醇等物质，可消除水中的气味。所以二氧化氯用于制皂厂和食品加工厂排出的废水消毒处理，工业含酚废水处理。还可用于皮革工业作原皮脱毛剂，金属表面处理用的氧化剂等许多方面[60]。

### 3.2. 亚氯酸

亚氯酸（chlorous acid）[13898-47-0]，$HClO_2$，分子量68.46。它只能存在于强酸性（pH<3）的水溶液中，无法单独分离出来。在中性水溶液中，只在低温、暗处能保持相对稳定状态，温度稍高它就分解为$Cl_2$、$ClO_2$和$H_2O$。亚氯酸的一些物理性质列于表14。

表14　亚氯酸的物理性质

| 项　　目 | 数　　值 |
|---|---|
| 生成热（25℃）$\Delta H^\circ$，kJ/mol | −51.9 |
| 自由能（25℃）$\Delta G^\circ$，kJ/mol | 5.9 |
| 离解常数（酸性水溶液） | |
| 18～20℃ | $1.07\times10^{-2}$ |
| 23℃ | $1.01\times10^{-2}$ |
| 25℃ | $1.0\times10^{-2}$ |
| 反应热（从$H_2$，$ClO_2$和$H_2O$生成$HClO_2$），kJ/mol | 368.192±12.552 |

$ClO_2$与$H_2O_2$作用可制得亚氯酸［见反应式（52）］；用亚氯酸钡与等摩尔稀硫酸反应、分离去反应生成的$BaSO_4$可得纯度较高的亚氯酸稀溶液：

$$Ba(ClO_2)_2+H_2SO_4\longrightarrow BaSO_4\downarrow+2HClO_2 \qquad (77)$$

亚氯酸在工业技术上没有实用意义。

### 3.3. 亚氯酸钠

#### 3.3.1. 性　质

亚氯酸钠（sodium chlorite）[7758-19-2]，$NaClO_2$，分子量90.442。在低于37.4℃的温度下从水溶液中可结晶出三水盐$NaClO_2\cdot3H_2O$ [49658-21-1]，高于37.4℃时从水溶液中结晶出来的是无水盐。常温下亚氯酸钠的稳定性高于次氯酸钠，低于氯酸钠。它有轻微的吸潮性能，在固体产品中含有微量$ClO_2$，稍呈黄绿色。

亚氯酸钠可溶于醇中，在水中的溶解度很大，温度60℃时溶解度可达55%（重量）。纯态和工业级亚氯酸钠的溶解度，见图2所示。

亚氯酸钠水溶液的粘度见图3。其他物理性质列于

表15中。

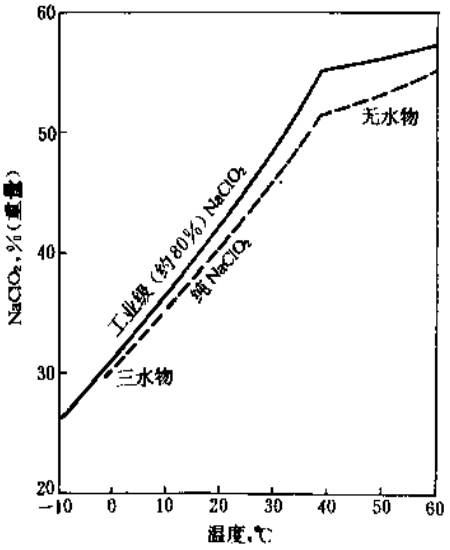



图2　纯态和工业级亚氯酸钠溶解度

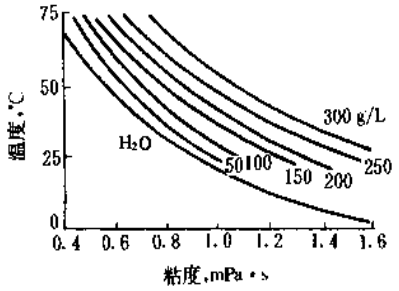



图3　$NaClO_2$水溶液粘度

**表15　亚氯酸钠的物理性质**

| 项　　目 | 数　值 | |
|---|---|---|
| | 分析级 | 工业级 |
| 熔点，℃ | 180～200分解 | 218～219 |
| 外形 | 无色晶体 | 白色粉状结晶体 |
| 晶体密度，g/cm³ | 2.468 | 2.19 |
| 表观密度，g/cm³ | 1.176 | 1.10 |
| 生成热（25℃）$\Delta H^\circ$，kJ/mol | −66.6 | |
| 自由能（25℃）$\Delta G^\circ$，kJ/mol | 17.2 | |
| 溶解热，kJ/mol | | |
| 1mol $NaClO_2$溶于1000mol水中 | 0.837 | |
| 1mol $NaClO_2 \cdot 3H_2O$溶于1000mol水中 | 28.0 | |

无水亚氯酸钠加热至350℃尚不分解，三水亚氯酸钠加热到135℃便分解放出氧，甚至发生爆炸。中性的亚氯酸钠溶液加热至150℃以上时便开始分解。碱性溶液中（pH 11.8以上），亚氯酸钠加热至175℃以上才分解。在酸性溶液中，亚氯酸钠仅受光照就发生爆炸性分解，并且pH值越小分解反应越快。在中性和碱性介质中，亚氯酸钠分解主要产物是氯酸钠和氯化钠，反应为：

$$3NaClO_2 \longrightarrow 2NaClO_3 + NaCl \qquad (78)$$

在中性溶液中有时也有放出氧的分解反应发生：

$$NaClO_2 \longrightarrow NaCl + O_2 \qquad (79)$$

在光线的作用下分解反应产物主要是氧和氯化钠，此外还有些氯酸钠或高氯酸钠生成，并且随介质pH值变化而改变。

$$6ClO_2^- \xrightarrow{光} 2ClO_3^- + 4Cl^- + 3O_2 \quad (pH\ 8.4) \qquad (80)$$

$$10ClO_2 \xrightarrow{光} 2ClO_3^- + 6Cl^- + 3O_2 + 2ClO_4 \quad (pH\ 4) \qquad (81)$$

亚氯酸钠在酸性溶液中分解产物是二氧化氯、氯化钠和氯酸钠，其机理一般认为是亚氯酸的分解。

$$11HClO_2 \longrightarrow 4ClO_2 + 4ClO_3^- + 3Cl^- + 7H^+ + 2H_2O \qquad (82)$$

该反应在工业生产上有重要意义，漂白和生产$ClO_2$都应用到这个原理。氯（Ⅲ）（$HClO_2$或$ClO_2^-$）、氢离子和氯离子的存在都影响这个反应。在反应初期，氯离子量很少，但在反应后期或添加氯离子时，反应改按如下方式进行：

$$5HClO_2 \xrightarrow{Cl^-} 4ClO_2 + H^+ + Cl^- + 2H_2O \qquad (83)$$

这个反应表现出亚氯酸歧化得到$ClO_2$的理论最大值。

纯净的亚氯酸钠晶体对撞击的敏感性不强，唯有与有机物、尘埃、磷、碳、硫、铵或四甲铵亚氯酸盐，以及重金属离子$Hg_2^{2+}$、$Tl^+$、$Pb^{2+}$、$Cu^{2+}$和$Ag^+$等接触时，撞击或加热均可引起爆炸。

亚氯酸钠在中性或碱性溶液中的氧化性比在酸性溶液中低，一般还原剂均可被亚氯酸或亚氯酸钠氧化。在中性或酸性溶液中，亚氯酸钠与过量碘离子反应析出碘：

$$NaClO_2 + 4KI + 2H_2SO_4 \longrightarrow 2K_2SO_4 + NaCl + 2H_2O + 2I_2 \qquad (84)$$

若反应物亚氯酸钠过量，析出的碘可继续被氧化成$IO_3^-$。

硫离子或亚硫酸根离子在酸性溶液中被亚氯酸钠氧化成硫酸根：

$$NaClO_2 + 2H_2SO_3 \longrightarrow 2H_2SO_4 + NaCl \qquad (85)$$

该反应应用于亚氯酸钠漂白工艺，在漂白反应以后，残存的微量$NaClO_2$可用$H_2SO_3$除去。

硫代氯酸根离子可被亚氯酸钠氧化成氯酸根和硫酸根离子。

一些低价金属离子 $V^{3+}$、$Cr^{2+}$、$Fe^{2+}$、$Mn^{2+}$、$Ni^{2+}$、$Co^{2+}$和 $U^{4+}$等可被氧化成高价离子。汞(Ⅱ)与亚氯酸钠反应，生成鲜红色的沉淀，可用此反应辨别亚氯酸盐的存在。

过氧化氢还原亚氯酸钠要在 40～80℃，pH 3.7～9 的条件下进行，在常温下不容易起反应。

次氯酸或次氯酸盐能与亚氯酸钠相互作用，根据反应介质酸碱度的不同而有不同的反应产物：

$$NaClO_2+NaClO \longrightarrow NaClO_3+NaCl \quad (pH\ 11) \quad (86)$$

$$2NaClO_2+NaClO+H_2O \longrightarrow 2ClO_2+NaCl+2NaOH \quad (pH\ 8\sim9) \quad (87)$$

亚氯酸钠与 $Cl_2$，$H_2SO_4$ 或 HCl 作用生成 $ClO_2$ 和 NaCl（见本词条 3.1.2. 二氧化氯生产工艺一节）。

固体亚氯酸钠与大多数有机化合物接触会引起爆炸，可是亚氯酸钠水溶液仅对许多有机化合物起局部、缓慢的氧化作用。醛（包括某些有 CHO 官能团的碳水化合物）在弱酸性和中性介质中可被亚氯酸钠氧化成相应的羧酸：

$$R\text{-}CHO+H^++ClO_2^- \longrightarrow R-COOH+HClO \quad (88)$$

### 3.3.2. 生产工艺

亚氯酸钠和二氧化氯都极容易被还原成氯化钠，或者被氧化成氯酸钠。因此，制造亚氯酸钠比制造其他氯的含氧酸盐困难，不容易用还原 $ClO_2$ 的办法生成亚氯酸钠。因为 $ClO_2$ 和 $NaClO_2$ 这两个化合物还原反应的标准电位分别为＋0.94V 和＋0.76V，稍高一点的负电位都能使 $ClO_2$ 和 $NaClO_2$ 还原成氯化物而得不到 $NaClO_2$。采用还原能力弱的还原剂与 $ClO_2$ 作用时，又易使亚氯酸钠氧化成氯酸钠。也无法从次氯酸钠氧化成亚氯酸钠，因为亚氯酸盐和次氯酸盐一样，氧化还原电位较高，$ClO_2^-$ 和 $ClO^-$都容易被氧化成氯酸盐而得不到亚氯酸盐。再则，$ClO^-$歧化成 $ClO_3^-$ 比歧化成 $ClO_2^-$ 容易，这从如下两个反应的平衡常数即可看出：

$$3ClO^- \rightleftharpoons 2Cl^- + ClO_3^- \quad K=10^{27} \quad (89)$$

$$2ClO^- \rightleftharpoons Cl^- + ClO_2^- \quad K=10^{7} \quad (90)$$

目前制造亚氯酸钠大部分采用氯酸钠还原的方法，先从氯酸钠为原料还原制取二氧化氯，然后在碱性介质中 $ClO_2$ 与还原剂作用制得亚氯酸钠。但是还原剂应选择得当，其还原能力应适中。还原能力太强（如硫化钠），会将 $ClO_2^-$ 或 $ClO_2$ 还原成 Cl⁻；还原能力太弱（如氢氧化钴），又会将部分 $ClO_2$ 转化成 $ClO_3^-$，也得不到亚氯酸钠。若不用还原剂，直接将 $ClO_2$ 与 NaOH 作用制成亚氯酸钠是不经济的，因为其中有一半 $ClO_2$ 生成氯酸钠而消耗了［见反应式（56）］。

（1）过氧化氢法　在碱性条件下，采用过氧化氢作为还原剂与 $ClO_2$ 反应制得 $NaClO_2$［反应式（52）］[61]。该制法较古老，工艺比较成熟，操作简便，不污染环境，可制得高纯度的产品。但以过氧化氢为原料较其他还原剂价格高些。

反应在塑料制的 3 个串联鼓泡吸收器内进行，吸收器内有蛇管冷却器。为安全起见原料 $ClO_2$ 气体用空气稀释至 10%，经过除氯后通入吸收器内。送入烧碱浓度为 160g/L，过氧化氢浓度 30%。反应温度控制在 0～2℃的范围内，维持反应液颜色不变为褐色，以防 $H_2O_2$ 分解。反应温度超过 2℃时，加速 $H_2O_2$ 分解，收率降低。反应温度低于 0℃时，有 $NaClO_2\cdot3H_2O$ 结晶析出，使反应液变为混悬液，影响反应速度，且因冷冻量增加而使生产成本升高。连续测定反应溶液的 pH 值及氧化还原电位，以便调节所用的碱和 $H_2O_2$ 量。当氧化还原电位在－100～－250mV 时，表明碱与 $H_2O_2$ 同时存在；而当电位为 300～500mV 时，说明可能有一种反应原料缺乏。由于 $H_2O_2$ 易分解，配料时应略过量，$H_2O_2$ 过量可防止歧化生成氯酸钠，降低收率。NaOH 稍微过量可维持产品的稳定性，如果碱量不足，溶液中的碳酸盐与 $ClO_2$ 反应有 $CO_2$ 和 $O_2$ 生成。还原反应终了制得的溶液先经过滤，后经真空蒸发，真空度约 13.33kPa，温度 55℃以下。温度太高 $NaClO_2$会发生分解使收率降低。蒸发母液中添加焦磷酸盐或 $H_2O_2$ 可减少 $NaClO_2$ 分解。蒸发至 $NaClO_2$ 浓度为 350～400g/L 时，冷却至－5～－10℃结晶，得三水物的 $NaClO_2$ 晶体。经真空吸滤，母液打回生产系统循环，粗结晶用重结晶的办法去除 $NaClO_3$。重结晶前加入钾盐使氯酸钠转化成难溶的氯酸钾沉淀除去。重结晶时冷却析出的$NaClO_2$在 70℃以下干燥，最终制得成品。

（2）一氧化铅法　PbO-$PbO_2$ 的氧化还原电位为＋0.24V，低于 $ClO_2^-$ 氧化成 $ClO_3^-$ 的电位（＋0.35V），所以 PbO 的还原能力很缓和，可保证 $ClO_2$ 还原完全，不会生成氯化物和氯酸盐。在反应器内装有悬浮 PbO 的烧碱溶液，通入 $ClO_2$ 时，PbO 陆续溶解形成铅（Ⅱ）酸钠：

$$PbO+OH^- \longrightarrow PbO_2H^- \quad (91)$$

并且进一步与 $ClO_2$ 反应生成亚氯酸钠：

$$PbO_2H^- + 2ClO_2 + OH^- \longrightarrow 2ClO_2^- + PbO_2 + H_2O \quad (92)$$

反应液的颜色由黄色逐渐变为棕色、褐色，最终成为黑色。PbO 的溶解度随温度的升高而增大，但温度太高对 $ClO_2$ 的吸收不利，以不超过 45℃为好。PbO 在 0.1mol/L 氢氧化钠中的溶解度比在 1mol/L 氢氧化钠中小得多，但足够保证 $ClO_2$ 还原完全。反应接近终点时，随着反应器中溶液碱度的降低，铅（Ⅱ）酸钠的浓度也急剧下降，此时通入 $ClO_2$ 的速度要相应减小，以保证还原完全，避免生成氯酸钠。碱液消耗速度 0.1～0.2g/（L·min），

氧化铅 0.28～0.56g/(L·min)。操作开始时加入 PbO 的浓度约 145～180g/L，碱为 50g/L 左右。为充分利用 $ClO_2$，使用 2 个反应器串联，第一反应器出来的气体通入第二反应器继续反应。反应终点 pH 8 时停止通 $ClO_2$，把液体放出，过滤去 $PbO_2$，再加入 NaOH 和 PbO 达上述浓度，再次通 $ClO_2$ 反应。溶液经此循环反应 4～5 次，最终 $NaClO_2$ 浓度可达到 300～350g/L，收率 90%。由于烧碱中含有碳酸盐，用以稀释 $ClO_2$ 的空气中 $CO_2$ 也会与碱液反应生成碳酸盐，这些碳酸盐对反应有害，可在反应液循环中加石灰使之形成 $CaCO_3$ 沉淀，过滤除去。制得的 $NaClO_2$ 溶液在碱度 1mol/L，真空度 13.33kPa，温度 52～54℃ 下蒸发，先结晶出 NaCl，以后结晶出 $NaClO_2$。采用喷雾干燥可把蒸发、结晶、干燥、粉碎几个工艺过程合为一道工序完成。

与过氧化氢法相比较，该法还原剂 PbO 常温下稳定不会分解，副产物 $PbO_2$ 沉淀易过滤回收，经 600～620℃ 煅烧又转化成 PbO 循环使用。但是 PbO 相对密度大，须强烈搅拌，操作复杂；还原剂易引起操作人员铅中毒；为洗涤回收 $PbO_2$，产生含 $NaClO_2$ 0.1～0.2g/L 的废水，每 t 亚氯酸钠成品约可产生废水 12t[62]。

(3) 电化学法　使用离子交换膜为隔膜的电解槽，以氯化钠水溶液通以 $ClO_2$ 气体进行电解。电极使用石墨，用聚偏氟乙烯为底膜的磺化苯乙烯强酸性阳离子交换膜 F-101 或 Nafion 膜作为电解槽隔膜[63,64]。

电化学反应机理为：

$$\text{阳极}\quad Na^+ + Cl^- - e \longrightarrow Na^+ + \frac{1}{2}Cl_2 \qquad (93)$$

$$\text{阴极}\quad ClO_2 + e \longrightarrow ClO_2^- \qquad (94)$$

在直流电场作用下，钠离子透过阳离子交换膜进入阴极室并与 $ClO_2^-$ 结合生成 $NaClO_2$。阴极室反应维持微酸性 (pH6.5)，槽电压 2V 左右，电流效率达 81%。电解完成液含 $NaClO_2$ 约 20%，用喷雾干燥法制得固体亚氯酸钠。

该法电解槽结构复杂，电解尾气需处理，易泄漏，操作繁琐。

(4) 其他方法　其他还原剂还有锌、镉、铅等金属，其中以锌粉效果最好。反应先由锌粉与 $ClO_2$ 反应生成亚氯酸锌 [反应式 (61)]，然后与碱进行复分解反应生成 $NaClO_2$，而锌以 $Zn(OH)_2$ 沉淀形式分离除去：

$$Zn(ClO_2)_2 + 2NaOH \longrightarrow Zn(OH)_2 + 2NaClO_2 \qquad (95)$$

该法反应剧烈，易发生爆炸，分离氢氧化锌的操作比较麻烦，并且锌价格较高，资源短缺。

钠汞齐和 $ClO_2$ 水溶液反应也可制 $NaClO_2$：

$$NaHg + ClO_2 \longrightarrow NaClO_2 + Hg \qquad (96)$$

反应时应添加 0.1～5mol/L 硝酸，调节维持溶液 pH 值在 8～9.5。pH>10，副反应生成 $NaClO_3$ 增加；pH<8，副反应生成 NaCl 增加，均对反应不利。副产的汞可回收再制成汞齐使用。在水银电解槽生产氯碱的工厂里，若改用 $ClO_2$ 水溶液解汞，可联产亚氯酸钠，但有汞害污染。

硫磺、亚硫酸盐或次硫酸盐为还原剂，反应产物分离困难，得率仅 32%左右。用氨为还原剂在稀碱水溶液中反应，还原效率高，可使副产氯酸钠还原为亚氯酸钠。碘化钠，氢氧化铬和亚砷酸为还原剂可再生使用，但价格高，也有污染问题。糖、纤维素、过硼酸钠为还原剂，有时收率可达 94～98%，但成本高。木炭等碳质材料为还原剂，收率也达 98%，且价格低，来源广；但用量大且需经过磨细，分离困难；操作还须时常调整反应条件，反应液的碱度必须很稀，致使生成溶液的浓度很低，增加蒸发负担。

### 3.3.3. 产品规格与分析方法

亚氯酸钠产品检验目前按中国专业标准 ZBG 12015—89 的规定执行，主要质量指标列于表 16 中。

**表 16　亚氯酸钠产品质量指标**

| 项　　目 | | ZBG 12015—89 | | 德国 (1973) |
|---|---|---|---|---|
| | | 一等品 | 合格品 | |
| 亚氯酸钠含量,% | ≥ | 82.0 | 80.0 | 79.9 |
| 氯酸钠含量,% | ≤ | 3.5 | 4.0 | 4.9 |
| 氯化钠含量,% | ≤ | 13.5 | 15.0 | 7.67 |
| 水分,% | ≤ | 1.0 | 1.0 | |

亚氯酸钠与二氧化氯共存时的分析可按 3.1.3. 一节所述方法分别测出。

### 3.3.4. 包装与贮运

亚氯酸钠固体产品应包装于有聚乙烯塑料衬里的铁桶里，严密盖好，防止杂质混入。含量 50%的亚氯酸钠水溶液可装在槽车内运输，运输车辆须标明危险品标志。各种亚氯酸钠制品禁止空运，铁路运输和海运应按中国国家标准 GB 190—85《危险货物包装标志》规定，包装物上应涂有“氧化剂”标志。国际贸易运输应按 IMCO《国际危规》规定执行。

为防止亚氯酸钠在贮存期间的分解和附聚作用，可以采用 $Na_2SO_4$，$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$，$CaCl_2 \cdot 2H_2O$ 或 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 等无机盐中任何一种，在生产过程中与 $NaClO_2$ 一起造粒、干燥而掺入。在经过这种方法处理后的亚氯酸钠成品，贮存 5 个月后进行观察，未发现有分解或附聚结块现象发生[65]。

表17　各种氯漂白剂比较

| 项　目 | 漂白粉 | 漂粉精 | 氯　气 | 亚氯酸钠 | 二氧化氯 | 次氯酸钠 | 漂白液 | 氯化磷酸三钠 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 理论有效氯,% | 38.95 | 99.18 | 100 | 156.8 | 210 | 95.25 | 99.18 | 4.66 |
| 产品有效氯,% | 28～35 | 55～65 | 约100 | 130～135 | | 10～13 | 3～8 | 3.65 |
| 杂质 | 石灰、氯化钙 | 石灰、氯化钙 | 无 | 氯化钠、氯酸钠 | 无 | 烧碱、盐 | 石灰、氯化钙 | 磷酸盐、氯化钠 |
| 稳定性 | 较不稳定 | 较稳定 | 稳定 | 稳定 | 不稳定 | 不稳定 | 较不稳定 | 较稳定 |
| 漂白效果 | 效果差,易损纤维,用于低级漂白 | 效果较好,用于中、高级漂白 | 效果一般,用于水处理、造纸 | 白度好,不损纤维,用于高级漂白 | 白度好,不损纤维,特别适合食品业 | 效果一般,但成本低,漂白前要煮炼 | 效果一般,成本低 | 效果一般,但有洗涤功能 |

### 3.3.5.　安全及卫生

亚氯酸钠与酸接触会产生有毒、爆炸性的 $ClO_2$ 气体，与有机物及磷、硫等物质接触会引起爆炸，因此不能与其他化工品放在一起。仓库应禁火，防止日光照射，低温。生产设备及厂房均应有防火防爆设施。若有亚氯酸钠溅落于设备或工作场所时，不论是固体还是溶液，都应用大量水冲洗并擦干净。若遇火灾应用水扑灭，不能用灭火剂。为防火及人身安全起见，生产场所应设有备用水池。

亚氯酸钠成品从容器中取出要用干净、干燥的金属勺，该勺专门使用，不能用于取其他物品。取出亚氯酸钠固体后，应即盖上包装桶盖，以免落入杂质或吸潮结块。搬运要小心，防止滑溜、滚动或从高处落下。用完的空桶应洗干净，不能留有残余亚氯酸钠。

亚氯酸钠对铁、铜等金属的腐蚀性大，钽、钛、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚四氟乙烯、聚乙烯、玻璃、搪瓷、陶瓷能耐亚氯酸钠腐蚀。

亚氯酸钠对热血动物(包括人)的毒性与它是氧化剂的特性有关。其毒性表现在对皮肤粘膜刺激，可经表皮吸收，将血液中血红蛋白氧化成正铁血红蛋白，使红血球输送氧的能力降低。亚氯酸钠对试验老鼠半数致死量 $LD_{50}$ 为140mg/kg。成人口服5～6g即会产生中毒，口服10g以上能致死。因此生产操作时应防止亚氯酸钠溅到衣服或皮肤上，切勿入口。误入眼内或皮肤上应即刻用水冲洗干净。误服亚氯酸钠时，立即喝下温盐水，或用肥皂水催吐，送医院急救。

### 3.3.6.　用　途

亚氯酸钠大量用作漂白剂，部分用于消毒剂和氧化剂，以及工业废水废气处理剂。

次氯酸盐漂白虽然成本低，但对棉纤维共生物的去除能力很弱，漂白前须经煮炼，把纤维上共生物去除一部分，然后再进行漂白操作。因此次氯酸盐漂白工艺过程长，损伤纤维，效果不好。亚氯酸钠漂白过程会散发一些二氧化氯气体，污染环境并腐蚀设备，应用上曾受到限制。但是，由于纺织工业对织物的白度和内在质量提出新的要求，亚氯酸钠漂白又得以发展。亚氯酸钠氧化电位介于次氯酸钠和过氧化氢之间，是一种温和的漂白剂，经它漂白后织物能得到良好的白度，这是其他漂白剂无法相比的。亚氯酸钠漂白基本上只氧化纤维素分子键末端的醛基，而不氧化其羟基，不会造成纤维素大分子的断键，因此经它漂白后的织物仍有较好的强度。亚氯酸钠对棉纤维共生物有选择的去留，能使木质素和果胶质溶解而保留多量的脂蜡，漂白后的织物手感柔软。采用亚氯酸钠漂白可以不经煮炼，缩短了漂白工艺过程。因此，亚氯酸钠适用于纸浆和各种纤维(棉花、醋酸纤维、人造丝、丙纶、涤纶、锦纶等)漂白。各种氯漂白剂比较列于表17。

亚氯酸钠还作为氧化剂，用于消除钢铁厂及合成氨厂废气中一氧化氮污染和一些有恶臭和有毒物质的脱臭解毒，如不饱和醛、硫醇、硫醚、硫化氢和氰化物等物质的处理；作为消毒杀菌剂，用于造纸厂抑制微生物生长，纺织印染厂污水的杀菌、除酚、脱色；它还用于金属表面处理，木材家具表面漂白，皮革原皮脱毛，食品(糖、面粉、淀粉、油脂等)的脱味、漂白精制等等[65]。

## 3.4.　亚氯酸钡

亚氯酸钡(barium chlorite)　[14674-74-9]，$Ba(ClO_2)_2$，分子量272.23。可溶于水，溶解度见表18。

表18　亚氯酸钡在水中的溶解度

| 温度,℃ | 0 | 15 | 35 | 50 | 75 | 100 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 溶解度,% | 30.5 | 31.0 | 31.6 | 33.4 | 38.6 | 44.7 |

亚氯酸钡的制取可在 $H_2O_2$ 存在下，由 $ClO_2$ 与 $Ba(OH)_2$ 作用而成：

$$Ba(OH)_2+H_2O_2+2ClO_2 \longrightarrow Ba(ClO_2)_2+H_2O+O_2 \quad (97)$$

## 3.5.　经济概况

由于二氧化氯大多数自产自用，因此其产量缺少统

计资料。仅知美国1955年二氧化氯产量约7.8kt，1975年即增加10倍，达79.9kt。二氧化氯生产属于"能量密集"型，把氯化钠电解制成氯酸钠是氧化过程，而再把氯酸钠还原才制成二氧化氯。电解电能成本若每kW·h增加1分钱，二氧化氯的生产成本每吨成品将增加110元。

1957年日本亚氯酸钠产量约608t，1976年达4456t，日本曹达是其主要生产厂家。欧共体1977年亚氯酸钠生产能力约18kt，消费约16.8kt，法国PCUK集团是其最大生产厂家。美国主要生产厂家是奥林公司，其亚氯酸钠产品价格1970年平均每kg为0.88美元，80年代初即上涨1倍。

## 4. 六氧化氯、氯酸及氯酸盐

### 4.1. 六氧化氯

六氧化氯 (chlorine hexoxide) [12442-63-6]，$Cl_2O_6$，分子量166.90。又称六氧化二氯 (dichlorine hexoxide)，暗红色液体，有单体 ($ClO_3$) 和二聚体 ($Cl_2O_6$) 两种形式存在，但气态时完全是单体形式。它极不稳定，即使在熔点也会分解成$O_2$和$ClO_2$。与氯的其他氧化物比较，它的爆炸性相对比较小些。但是$Cl_2O_6$是强氧化剂，与任何有机物质或还原剂都起剧烈反应，甚至与水也会发生爆炸性反应。因此，和其他氯的氧化物一样，在高浓度下它是很危险的。其物理性质列于表19。

表19 六氧化氯的物理性质

| 项　　目 | 数　值 |
|---|---|
| 沸点，℃ | 203 |
| 熔点，℃ | 3.5 |
| 密度 (3.5℃)，g/cm³ | 2.023 |

六氧化氯与水或碱反应生成氯酸根和高氯酸根离子，反应剧烈。它可用含二氧化氯的惰性气体和臭氧混合气流进行反应来制备，反应是在气态下进行，故制得的六氧化氯是单体形式 ($ClO_3$)，经过冷凝后才能得二聚体 ($Cl_2O_6$)：

$$ClO_2+O_3 \longrightarrow ClO_3+O_2 \qquad (98)$$

### 4.2. 氯　酸

氯酸 (chloric acid) [7790-93-4]，$HClO_3$，分子量84.459。常温下是浅黄色液体，在浓度30%以下冷的水溶液中相当稳定，用水再度稀释后接近无色。加热至40℃以上时会放出$Cl_2$和$ClO_2$，减压下蒸发浓缩氯酸溶液时浓度可达40%以上，伴随放出$Cl_2$和$O_2$气体，并且有高氯酸生成：

$$8HClO_3 \longrightarrow 4HClO_4+2H_2O+3O_2+2Cl_2 \qquad (99)$$

氯酸带有类似硝酸的刺激性酸臭味。相对密度1.282 (14.2℃)，熔点<−20℃，对光较稳定，腐蚀性强，易溶于水，40.1%氯酸水溶液被视为是7个水的氯酸 ($HClO_3 \cdot 7H_2O$)。

氯酸的化学性质有点象硝酸，氧化性强，是强氧化剂。它的氧化性随其水溶液的pH值和温度的变化而有变化。与有机物质反应时，若浓度高反应剧烈。它能将二氧化硫氧化成硫酸，在稀溶液中它先转化成$Cl_2$，并可进一步参加反应；在浓溶液中则生成$ClO_2$：

$$2HClO_3+5H_2SO_3 \longrightarrow 5H_2SO_4+H_2O+Cl_2 \qquad (100)$$

$$Cl_2+H_2O+H_2SO_3 \longrightarrow H_2SO_4+2HCl \qquad (101)$$

$$2HClO_3+H_2SO_3 \longrightarrow H_2SO_4+H_2O+2ClO_2 \qquad (102)$$

制备氯酸可用氯酸钡溶液与硫酸作用，过滤去副产的硫酸钡沉淀，经真空蒸发，即得一定浓度的纯净氯酸溶液。

氯酸主要作为一些化学反应的氧化剂和分析试剂，但没有商品出售。

### 4.3. 氯酸钠

#### 4.3.1. 性　质

氯酸钠 (sodium chlorate) [7775-09-9]，$NaClO_3$，分子量106.44。通常状态下是无臭、白色等轴晶体，介稳状态下呈立方晶体或斜方晶体。氯酸钠晶体有吸潮性，易溶于水，在水中的溶解度极大，122℃ (溶液沸点) 时可达74.1%。氯酸钠在20℃时与氯化钠的共溶度见表20。氯酸钠尚可溶于乙二胺、乙二醇、乙醇、甘油和液氨中，在丙酮中的溶解度为0.42g/L。

氯酸钠的其他物理性质见表21。

表20 NaCl-$NaClO_3$-$H_2O$溶解度 (20℃)

| NaCl g/100g溶液 | $NaClO_3$ g/100g溶液 | 固　相 |
|---|---|---|
| 26.8 | 0.0 | NaCl |
| 20.0 | 13.0 | NaCl |
| 15.0 | 24.0 | NaCl |
| 13.0 | 29.5 | NaCl+$NaClO_3$ |
| 10.0 | 33.7 | $NaClO_3$ |
| 7.5 | 37.5 | $NaClO_3$ |
| 5.0 | 41.5 | $NaClO_3$ |
| 2.5 | 45.6 | $NaClO_3$ |
| 0.0 | 49.6 | $NaClO_3$ |

表21　氯酸钠的物理性质

| 项　目 | 数　值 |
|---|---|
| 熔点，℃ | 248 |
| 分解点，℃ | 265 |
| 密度（15℃），g/cm³ | 2.49 |
| 折射率 $n_D^{20}$ | 1.515 |
| 生成热，kJ/mol | −359 |
| 溶解热，kJ/mol | −22.1 |
| 熔融热，kJ/mol | 22.8 |
| 比热容，J/（kg·K） | 937 |
| 热导率，W/（m·K） | 0.112 |
| 硬度（20℃），kgf/mm² | 12.3 |
| 晶格常数，nm | 0.657 |

注：1kgf/mm²=9.807MPa。

固体氯酸钠加热至265℃时分解放出氧气：

$$2NaClO_3 \longrightarrow 2NaCl+3O_2 \qquad (103)$$

在酸性溶液中氯酸钠是一强氧化剂，与有机物或磷、硫、碳等无机物接触，只需撞击或摩擦即可发生爆炸。当有吸湿性物质$CaCl_2$，$MgCl_2$以及多硼酸钠或偏硼酸钠存在时，氯酸钠的易爆性和易燃性能降低。

### 4.3.2.　生产工艺

氯酸钠可以用次氯酸钠氯化制得，也可在较高温度下以氢氧化钠溶液与氯气反应制得。在碱性溶液中，次氯酸根离子很容易歧化为氯酸根离子。但是这些方法是不经济的，多数工厂在无隔膜的电解槽内电解氯化钠饱和溶液而制成氯酸钠。

4.3.2.1.　盐水精制　氯化钠用水和部分母液在化盐桶内溶解成饱和溶液，送入钙镁处理槽，加入烧碱和纯碱除去盐水中的钙镁离子。然后泵送到沉降槽，加入助沉剂，使生成碳酸钙、氢氧化镁和污泥一起沉淀除去。沉渣经水洗、过滤，将滤渣送到三废处理站处理，水洗清液回收至化盐桶，用来溶解食盐制饱和盐水。沉降槽上层清盐水送入硫酸根处理槽，先用盐酸将盐水酸化，然后加入氯化钡饱和溶液，使盐水中的硫酸根离子与钡离子生成硫酸钡沉淀除去。硫酸钡废渣去三废处理站回收利用，盐水中含溴化物时增设除溴设备，用离子交换法或空气吹除法除去盐水中的溴离子[67]。最后在调节槽内补加重铬酸钠和盐酸至规定的精盐水操作指标要求，即可送电解工段贮备供电解槽加料用[68]。由于电解技术的发展，新型高负荷无膜电解槽要求精制盐水的镁、钙、铁以及一些其他金属离子含量降低到ppm级，精制盐水工艺有许多新进展，例如活性炭吸附、离子交换树脂分离等均应用于盐水的精制[69]。传统的石灰苏打法净化盐水工艺经进一步完善，也可降低盐水精制成本[70]。

4.3.2.2.　电解生产氯酸钠的理论　电解时，在直流电场的作用下，离子在电极上放电，阴阳两极分别发生下列电极反应：

$$\text{阴极：}\ 2H^+ + 2e \longrightarrow H_2 \qquad (104)$$

$$\text{阳极：}\ 2Cl^- - 2e \longrightarrow Cl_2 \qquad (105)$$

由于电解槽没有隔膜，阳极生成的$Cl_2$可与电解液中的$OH^-$反应，生成次氯酸根［见反应式（28）］。次氯酸根离子在阳极可继续放电氧化成氯酸根：

$$6ClO^- + 3H_2O - 6e \longrightarrow 2ClO_3^- + 6H^+ + 4Cl^- + 1\frac{1}{2}O_2 \qquad (106)$$

在中性溶液中，由NaCl电解生成$NaClO_3$的理论电流效率不超过66.67%。若电解液是微酸性溶液，$Cl_2$与溶液中的$OH^-$反应生成次氯酸根的同时，还有次氯酸分子形成：

$$Cl_2 + OH^- \xrightarrow{H^+} HClO + Cl^- \qquad (107)$$

电解液中同时存在次氯酸和次氯酸钠，它们之间可以不起电化学反应而起化学反应，生成氯酸钠。因为没有副反应，电流效率有可能达到100%：

$$2HClO + ClO^- \longrightarrow ClO_3^- + 2Cl^- + 2H^+ \qquad (108)$$

或

$$HClO + 2ClO^- \longrightarrow ClO_3^- + 2Cl^- + H^+ \qquad (109)$$

当电解液为碱性溶液时，溶液中的$OH^-$离子的浓度较大，易在阳极上放电生成氧，使电能消耗于放氧反应，电流效率降低。

$$4OH^- - 4e \longrightarrow 2H_2O + O_2 \qquad (110)$$

或

$$2H_2O - 4e \longrightarrow 4H^+ + O_2 \qquad (111)$$

$O_2$虽然与$ClO^-$在阳极也能起反应，但只少量生成$ClO_3^-$：

$$ClO^- + O_2 \longrightarrow ClO_3^- \qquad (112)$$

因此，在碱性条件下，溶液中次氯酸根浓度较高，主要按反应式（106）以电化学反应的方式生成氯酸根。由于副反应多，电流效率比在中性介质条件下还要低[71,72]。近来的许多研究认为[73]，电解槽控制在微酸性条件下，电解过程除了按反应式（106）以电化学方式生成氯酸根外，尚有按反应式（109）或（108）以化学反应的方式生成氯酸根。如果能控制电解槽内的反应都按这种化学反应方式生成氯酸根，电流不消耗于析出$O_2$，可达到理想的电流效率。这种理论很有实际意义，可作为选择电解最佳操作条件和电解槽设计的指导思想。

在电解过程中存在许多副反应，这些副反应主要是阴极的还原损耗和阳极的氧化损耗。这些副反应消耗电

能，降低了电流效率，使生产成本升高，应尽力避免。

阴极还原损耗：在电解过程中，阳极氧化后生成的产物 $ClO_3^-$ 和 $ClO^-$ 由于电解槽没有隔膜而向阴极方向移动，可能在阴极被还原：

$$ClO^- + H_2O + 2e \longrightarrow Cl^- + 2OH^- \quad (113)$$

$$ClO_3^- + 3H_2O + 6e \longrightarrow Cl^- + 6OH^- \quad (114)$$

$ClO^-$ 还原在 $E^\circ = 0.86V$ 时开始，$ClO_3^-$ 还原在 $E^\circ = 0.63V$ 时开始，$ClO^-$ 比 $ClO_3^-$ 更容易被还原。阴极还原程度的大小由 $ClO^-$ 和 $ClO_3^-$ 向阴极表面扩散的速度所决定，也随它们浓度的增加而增大，与电流密度的大小成反比，随温度的升高而增大。在电解液中次氯酸钠浓度高的情况下，阴极还原随 NaCl 含量的增加而降低。$NaClO_3$ 浓度增加，溶液的粘度增大，使 $ClO^-$ 向阴极移动的速度变低，从而影响阴极还原。为防止阴极还原，早期的电解槽曾使用隔膜。自发现铬酸盐可以抑制阴极还原以后，在电解液中添加铬酸盐，电解槽就不设置隔膜了。

阳极氧化损耗：在阳极可发生水或 $OH^-$ 的放电副反应，特别是在碱性的电解液中 $OH^-$ 放电的可能性更大。$OH^-$ 放电的结果，使电解电能消耗于 $O_2$ 的析出上。在阳极还有可能发生氯酸根被氧化成高氯酸根，以及次氯酸的放氧反应：

$$ClO_3^- + H_2O \longrightarrow ClO_4^- + 2H^+ + 2e \quad (115)$$

$$HClO + H_2O \longrightarrow O_2 + 3H^+ + Cl^- + 2e \quad (116)$$

如果电解液 pH 值在 6.5 左右，阳极氧化损耗与 pH 值的关系不大。不同的阳极材料对反应式 (115) 的影响程度不同，二氧化锰、二氧化铅等阳极易于将氯酸根进一步氧化成高氯酸根；而石墨和钛阳极则不显著。阳极氧化损耗主要是按反应式 (116) 进行的次氯酸放氧反应，因此阳极损耗与次氯酸根离子的浓度有关。阳极氧化损耗与电流密度成反比，并且随温度的升高而增大。

此外，电解液的酸度过高，易造成氯从溶液中逸出而损失。为防止电解气体产物的爆炸，应控制气体生成物中氯的含量在 0.5% 以下。溶液中形成的次氯酸自身分解 [反应式 (18)] 也造成损耗，在有重金属离子存在或在紫外线的作用下，次氯酸的分解反应会被催化加速。

总的电解反应可表示为：

$$NaCl + 3H_2O \longrightarrow NaClO_3 + 3H_2 \quad (117)$$

#### 4.3.2.3. 影响电解过程的因素

(1) 电解液 pH 值　在酸性条件下电解生成氯酸钠的电流效率最高，中性及碱性条件下电解是不理想的。当电解液 pH>7 时，由于 $ClO^-$ 浓度高，$ClO^-$ 移动到阳极表面的数目增多，按反应式 (106) 电化学反应方式生成 $ClO_3^-$ 的可能性增大，额外的电能消耗于析出 $O_2$。当电解槽采用石墨做阳极时，生成的 $O_2$ 使石墨碳变成 $CO_2$，造成石墨阳极损坏，影响电解过程的正常进行[74]。电解液是微酸性的条件下，溶液中的 $ClO^-$ 浓度较低，它在阳极氧化成氯酸根的速度取决于从 $Cl_2$ 生成次氯酸的速度。溶液中 NaClO 和 HClO 浓度的比值为 1∶2 时，按反应式 (109) 或 (108) 方式生成 $NaClO_3$ 的速度最大，此时溶液的 pH 值约在 6.69 左右 (70℃)，此数值可认为是生产操作最佳的 pH 值。但是倘若溶液中 pH 值过低，酸度过大时，NaClO 和 HClO 的比例被破坏，便会发生如下反应生成氯气从溶液中逸出而损失：

$$NaClO + 2HCl \longrightarrow NaCl + H_2O + Cl_2 \quad (118)$$

逸出氯气对生产设备腐蚀加重，气体爆炸危险性增加。生产上采用 10% 盐酸滴加到电解槽中调节 pH，虽然也可用氯气调节溶液 pH 值，但操作上较繁琐。

(2) 电解液温度　电解液温度升高，增大了反应式 (109) 和 (108) 所示的化学作用生成氯酸钠的反应速度。温度由 40℃ 升高到 70℃ 时，反应速度增大 10 倍。温度由 20℃ 提高到 80℃ 时，反应速度增大 100 倍。同时，温度提高，电解液电导率上升，电阻下降，电解槽电压下降，电解电能消耗降低。在高温下电解，可使电解液水分部分蒸发而浓缩，省去了原先在低温下电解必须中途添加固体氯化钠的操作，简化了蒸发与结晶的操作工序。高温下操作的电解槽不必冷却，使电解槽结构简化。由于高温下电解液中残留次氯酸钠的含量不大，从而减少了电解液去除次氯酸盐的操作设备。但是电解液温度太高，降低了阳极上 $OH^-$ 的过电位，造成 $OH^-$ 放电产生 $O_2$ [反应式 (110) 或 (111)]，$O_2$ 使石墨阳极损耗，降低了电流效率。温度高阴极还原和阳极氧化都增加，也使一部分 $Cl_2$ 从溶液中逸出，增加 $Cl_2$ 的损耗。对于石墨阳极电解槽，电解温度控制在 40℃ 为佳，$PbO_2$ 阳极电解槽，操作温度可达 70～80℃；钛基体涂钌金属阳极电解槽，电解温度可高至近沸腾。但若在沸腾温度下电解，由于电解液内充气增加，电阻增大，电解槽电压上升，电耗增大。

(3) 阳极电流密度　阳极电流密度从 1500A/m² 提高至 3000A/m² 时，电流效率增加 2～3.5%；此时阳极电位高，溶液中 $ClO^-$ 浓度低，可减少析出 $O_2$ 损耗；同时也增加了溶液的扩散层 (溶液得到较好的搅拌)。在高温条件下增加阳极电流密度特别有利，可简化工艺过程，提高劳动生产率；同时车间经费、设备折旧费也降低，设备运转周期延长。但是阳极电流密度过高使阳极电位增加，造成 $OH^-$ 和 $ClO^-$ 放电；同时槽电压升高，电能损耗增加。阳极临界电位值为 1.6V，提高阳极电流密度以不超过这个数值为宜。生产上采用石墨为阳极的电解槽应取低电流密度 (500～600A/m²) 下操作[75]，其他金属阳极的电解槽，阳极电流密度在 1500～4000A/m² 的范围。

(4) 阴极电流密度　增加阴极电流密度就会增加阴极还原的过电位，可减少阴极还原副反应；同时使阴极处

于有效的阴极保护作用之中，降低了阴极腐蚀作用。阴极表面覆盖电流密度达 30A/m² 以上时，阴极就可处于有效保护之中[76]。但过高的阴极电流密度可使槽温、槽电压升高，电耗增加。生产上多采用 300A/m² 左右的阴极电流密度。

(5) 容积电流密度　当容积电流密度增大时，电解液搅拌条件改变，$Cl^-$ 在阳极附近的浓度降低。同时由于 $OH^-$ 放电，析出 $O_2$ 增加，使电流效率降低。但容积电流密度大可使电解槽结构紧凑，降低设备造价，减少占地面积[77]。若是石墨阳极电解槽，生产周期短，溶液 pH 6 时提高容积电流密度至 25A/L，电流效率不会降低。对 Pt，$PbO_2$，$MnO_2$ 和 $RuO_2$ 阳极取 10～25A/L。若电解槽中电解液循环流动时，可提高至 100A/L 以上。

(6) 添加剂　阴极还原的原因被认为是反应生成物 $ClO^-$ 和 $ClO_3^-$ 与阴极附近新生成的氢相遇而被还原成原始反应物。在电解液中添加某些抑制剂可防止阴极还原，如：$MoO_3$，$CaCl_2$，$Na_2WO_4$ 和 $Na_2Cr_2O_7$，以及钒、镁、铈等金属的化合物。电解液中添加 1～10g/L 重铬酸钠，可使阴极还原损耗减少到 1～3%左右。添加入 $Na_2Cr_2O_7$ 后，在阴极表面形成一层+3 价铬盐或铬氧化物的保护“膜”[$Cr(OH)_3$、$Cr_2(CrO_4)_3$ 或 $Cr_2O_3$]，这层“膜”只允许水和某些离子(如 $H^+$)渗透，但 $ClO^-$，$ClO_3^-$ 不能透过它向阴极方向扩散，从而防止了阴极还原的发生。

此外，重铬酸盐在溶液中存在下述平衡：

$$Cr_2O_7^{2-}+H_2O \rightleftharpoons 2CrO_4^{2-}+2H^+ \qquad (119)$$

当电解液酸度过大时，平衡趋向左端，消耗 $H^+$ 生成 $Cr_2O_7^{2-}$；当酸度过低时，平衡移向右边，起到了缓冲调节电解液酸度的作用[78]。

石墨阳极电解槽，电流密度 1000A/m² 时，随铬酸钠浓度增加阳极损耗增加[79]，铬酸钠浓度大于 8g/L 时，电流效率降低，并且污染电解液，使后处理工作量增加。铬酸钠浓度小于 1g/L 时，抑制阴极还原作用降低；小于 0.2g/L 时无法保持溶液 pH 值在 6 左右，此时电解气中氧含量超过 6%，电流效率也降低。

(7) 电解质浓度　氯化钠浓度越高，电解液的电导率越大，电阻越小，电压损失少，电耗低。间歇电解过程中氯化钠在电解液中含量不断降低，降到 100g/L 时电流效率降至 80%。此时溶液中 $OH^-$ 及 $ClO^-$ 离子放电，析出 $O_2$ 增加；溶液电导率降低，电阻增大，槽压升高，电能消耗上升。因此为取得高的电流效率，应保持电解液中较高的 NaCl 浓度。通常用补加固体盐或提高电解温度使电解液逐渐蒸发水分来维持必要的 NaCl 浓度。一般控制电解后期 NaCl 浓度不低于 100g/L (石墨阳极)，或 70g/L (二氧化铅阳极)，或 80g/L (二氧化锰阳极)、以及 50g/L (二氧化钌阳极)。

(8) 电解液的搅拌　搅拌电解液使反应物料分布均匀，减少浓差极化，pH 值稳定，促进化学反应生成氯酸钠。同时，搅拌降低了电解液充气度，气体及时排出提高溶液电导率，降低槽电压。但过度搅拌使 $ClO^-$ 和 $ClO_3^-$ 向阴极移动机会增多，阴极还原增加。

(9) 杂质的影响　镁离子会与电解槽阴极产生的 $OH^-$ 生成氢氧化物沉淀，使电解液起泡沫，增加电解液充气程度，电阻增大，槽压升高，电耗增加。过多的镁、钙离子还会阻碍重铬酸钠在电解液中保护阴极的作用。铜、铁、钴和镍等金属离子对次氯酸的分解起催化作用(分解为盐酸和氧气)，使电流效率降低[80]。$Fe^{2+}$ 在阳极可被氧化成 $Fe^{3+}$，$Fe^{3+}$ 在阴极又可被还原为 $Fe^{2+}$，这种现象可反复进行，造成电能消耗。某些阴离子，$SO_3^{2-}$ 在电解后期氯化钠浓度低时放电生成氧；$Br^-$ 可被电解氧化成溴酸盐，消耗电能。

(10) 电极材料　不同的电极材料，其电化学性能不同，对电解生产过程有很大的影响。即使同一种材料的电极，由于材料的质量，制作技术等差异，其性能也有所不同，对电解过程也会产生一定的影响。质量好的石墨电极灰分少，气孔率低，电阻小。质地不好的石墨电极气孔多，杂质多，机械强度低，电阻大。石墨电极一般在装配前采用干性油或树脂处理，使气孔率降低，延长电极使用寿命。金属材料电极应保持表面光滑无锈、涂层均匀、不沉积污物。

(11) 停电送电　由于停电，电解槽里电解液所含的腐蚀性介质对钢阴极产生腐蚀作用而生锈。当重新通电开车时，阴极还原增加，使电解效率降低，电耗增加。重新通电开车后要有很长一段时间才能稳定，并且停电时间越长，要经过更长一段时间的稳定运行后才能使阴极还原恢复到原有的水平[81]。此外，停电后再送电时，初开车的电解气中 $O_2$ 含量较高，可能超过爆炸极限，对一些电极从上部槽盖插入的电解槽，会产生电解排出气爆炸问题。

(12) 电极间距离　缩小电极间距离是降低溶液电阻、减少电耗的有效措施。但过小的电极间距离会造成电解槽检修和装配的困难，又由于在两电极间溶液的空间缩小，阴极放出的氢气泡充斥溶液之中，使溶液电阻增加。可以用加快电解液循环流动速度的办法解决电解液充气度增加的问题。一般石墨电极电解槽电极间距离为 10mm，金属阳极电解槽电极间距离可缩小至 2mm。

4.3.2.4.　阳极　电解法生产氯酸钠电极材料的性能不仅决定电极过程的动力学、工艺过程和技术经济指标，而且决定了电解槽的结构型式、寿命和维修消耗等诸多方面。阳极材料要有一定的耐反应物腐蚀的性能；能促进氯离子在阳极上放电，即氯在阳极上的超电压最低；并且有良好的导电性和机械强度；易于加工和成本低廉的特点。

(1) 磁铁阳极　用 $Fe_3O_4$ 在电炉中熔融，铸成一端封闭的空心圆柱，内表面电镀一层铜以改善导电性能；或在钛板上镀上一层铁，然后将这种电解铁氧化成 $Fe_3O_4$，即成磁铁阳极。其电阻率约为 $3.96\times10^{-3}\Omega\cdot cm$，对氯的过电压很高，性脆而难以进行机械加工，稳定性差。当 $NaClO_3$ 浓度达 200～250g/L 时会被破坏而开裂，剥落的氧化铁屑污染电解液，使中间产物 NaClO 分解损耗。掺氧化银的磁铁阳极可使氯的氧化率提高到 95%，比纯磁铁阳极提高 20%。掺 6% $SiO_2$ 的磁铁阳极，电解含有 230g/L NaCl 和 70g/L $NaClO_3$ 的溶液，容积电流密度 $250A/m^3$，NaCl 浓度 5 小时内降低到 120g/L，$NaClO_3$ 浓度增加到 360g/L，电解槽电压 3.2～3.4V。钛基体磁铁阳极的制造可参阅文献 [82]。

(2) 石墨阳极　石墨阳极的热稳定性和机械强度比磁铁阳极好，并且成本低，导电性好[83～86]，而且氯在石墨上的过电压低。但石墨阳极易逐渐剥落，从而影响电解生产操作[87]。石墨剥落的原因是 $OH^-$ 在石墨上放电生成氧与石墨碳起氧化反应生成二氧化碳；电解液中的次氯酸也起氧化作用而腐蚀石墨。石墨的腐蚀速度取决于石墨阳极的电极电位，当电压超过 1.6V 时，这种腐蚀现象加剧。电解液成分、温度和电流密度都影响石墨阳极的电极电位。温度越高，石墨体上气孔越多，石墨损耗就越大。采用一些液体浸渍处理石墨可以减少气孔，使石墨损耗降低[88]。例如用 15%亚麻子油的 $CCl_4$ 溶液[89]，15%清漆的 $CCl_4$ 溶液[90]，15%妥尔油的 $CCl_4$ 溶液[91]，以及沥青等[92]。

(3) 二氧化铅阳极　二氧化铅的电阻率为 $4\sim5\times10^{-5}\Omega\cdot cm$，化学稳定性较好，制造成本低，使用寿命比石墨长。阳极电流密度可提高到 1500～2500A/m²，电解温度可达 70℃左右，最终电解完成液的氯化钠浓度可降至 50g/L，电流效率 80～85%，槽电压 3.4～3.6V。可以在钛、石墨、钽或陶瓷基体上电镀一层 3～5mm 厚的 $PbO_2$ 制成阳极。$PbO_2$ 镀层存在微小气孔，电解液会渗入基体和 $PbO_2$ 镀层之间的空隙，影响电极寿命。因此也有无基体的 $PbO_2$ 阳极，或将 $PbO_2$ 粉末与树脂混合压制成阳极，但这种阳极机械强度差[93～97]。$PbO_2$ 阳极析氧过电压较高，因此槽电压高、电耗较高。掺催化性物质铂、铱、钌和钯等金属的氧化物可改善电极反应的选择性，使主反应高效地进行。在 $PbO_2$ 中掺锰、铋、钴氧化物、钨青铜、钴镍尖晶石和钙钛矿后，析氧电位可降低到 1.17V (阳极电流密度 2000A/m²)，但使用一段时间后阳极表面会产生裂痕[98]。

(4) 二氧化锰阳极　二氧化锰阳极制作成本低，当电流密度 500A/m² 时，电解温度可达 80℃，槽电压 3.55V 以下，电耗与使用石墨阳极相近。但就同样的阳极面积来比较，使用 $MnO_2$ 阳极的生产能力比石墨电极提高 9 倍。二氧化锰阳极操作时，电解液 pH 对电极损耗的影响较大，过酸或过碱都影响其寿命[99～102]。

(5) 氧化钌阳极　在钛基体上涂刷氧化钌是目前生产氯酸钠最理想的阳极材料，具有许多优良的性能。当电流密度 3000A/m²，67℃时，氯的放电电位只有 1.4V (石墨阳极 1.63V，二氧化铅阳极 1.85V，氧化钴阳极 1.16V)。可以在高电流密度下操作，而且随电流密度的提高，过电位增加很慢，因而可用它强化电解生产，提高生产效率。电解操作温度可提高至近沸腾，使电解完成液中氯酸钠含量升高，有利于后工序的结晶操作。同时由于电解温度高，电解液中次氯酸钠含量极低，不必设置去除次氯酸钠工序，减少了设备的腐蚀。氧化钌阳极耐腐蚀，使用寿命长，电解过程阴阳两电极间的距离不会改变，槽电压低而稳定，电流效率高，因此电解电耗低。电解产生的氢气较纯，容易利用。此外，使用氧化钌阳极对盐水中硫酸根的含量要求较松，可降低盐水精制费用；并且产品纯度高，没有炭粉等杂质的污染。但由于钌属稀有贵重金属，开发替代氧化钌的其他阳极材料具有重大的意义。采用钛基体涂刷 $RuO_2+TiO_2$ 的阳极，可使钌的用量大大减少，电解过程中氯的放电速度则随钌在这种合金氧化物涂层中的含量的增加而增大[9]。在钌钛合金中再掺入锡，制成 $RuO_2$-$TiO_2-SnO_2$ 为活性涂层的阳极，也可适用于氯酸钠工业生产。

(6) 其他金属阳极　早期工业生产氯酸钠就曾使用过铂阳极，现代在钛基体上镀或涂复上 0.00432mm 厚的铂作为阳极进行生产。最终电解完成液的氯化钠含量应高于 100g/L，以防止由于电解后期 $NaClO_3$ 浓度增加而过度氧化成为高氯酸钠[103,104]。在铂中掺进其他价廉的金属可以少用贵金属，改善电极性能。例如在铂涂层中掺进 40% (重量) 铱、钴氧化物，或者采用镍合金、铑-铱合金、钯-铱-锇合金。有人研究用过渡金属元素的二硅化物和石墨组成的阳极材料作阳极。例如在石墨中含有 40% $TiSi_2$，$ZrSi_2$ 和 $HfSi_2$，或者含 90% $VSi_2$，或者 80% $NbSi_2$ 等等；其电阻率为 $0.23\sim1.87\times10^{-4}\Omega\cdot cm$，在温度 80℃，电流密度 3000A/m² 下电解 300g/L 氯化钠溶液，析氯过电压约 160～180mV，电极活性高于石墨，耐腐蚀性也比石墨好[105]。还有硅与其他金属 Al，Ga，Mn 或 Fe (≤30%) 制成的合金电极，掺 0.1～1.5%B 更为理想[106]。

4.3.2.5.　阴极　氯酸钠生产使用的阴极材料与阳极材料一样要求耐反应物料腐蚀，导电性好，机械强度高并易于加工，制造成本低。还要求阴极对氢的放电电位较低，电解反应生成物在阴极上还原的可能性最小。

(1) 金属阴极　铁阴极多用普通碳素钢，它的价格低、机械强度高、易于机械加工、导电性好，氯在其上面析出的过电压最小。由于具有阴极保护作用，铁阴极耐腐蚀能力强。阴极还原作用与阴极电位有关，而光滑表面的铁阴极比多孔性表面的阴极在阴极还原作用方面弱得

多，故铁阴极应力求表面光滑。使用钛阴极可以不添加重铬酸钠进行电解，但与铁阴极对比，不能在90℃下运行，否则易引起钛金属晶格由于氢脆作用而变形破坏。由于钛阴极放氢电位高于铁阴极，所以使用上受到限制[107]。Cr18Ni12Mo2Ti合金钢做阴极，电解时阴极还原损耗小，仅为1～2%。Cr18Ni9Ti钢作阴极，还原损耗为8%，在其表面镀上一层铬，厚度1mm，可使阴极还原损耗减少。在石墨上镀一层铬、钼、钒、钴或者18%铬和8%镍合金为阴极，氢的析出过电压接近相应这些金属的析氢过电压。

(2) 非金属阴极　氧阴极不放出氢，槽电压低，阴极还原损耗小，可不添加铬盐，污染少，是一种理想的阴极，但它的使用寿命较短，有待进一步改进。在金属材料的外表面涂一层活性层，或者用一种离子交换树脂制成阴极，可降低槽电压或减少阴极还原，从而不必添加铬盐。这些都还处于试验研究阶段。

4.3.2.6.　电解槽　用电化学方法生产氯酸钠的电解槽几乎全是无隔膜的，其结构由于电极材料、电极排列形式、冷却方式、电解液循环方法、槽体材料等的不同而有不同形式的槽型[108,109]。70年代以前电解槽多采用石墨阳极，此后以钛为基体带有金属氧化物涂层的阳极因具有许多优点而逐步取代了石墨阳极，并且导致了电解槽结构上的革命，出现了许多新式高效率的电解槽[110,111]。电解槽在电极排列形式方面，有单极式和双极式之分。石墨阳极电解槽都是单极式的，钛基金属阳极电解槽有单极式、也有双极式的。石墨阳极电解槽由于温度控制在40℃以下，有时设有冷却水管，而钛基金属阳极大多不设冷却装置。

从现代电化学合成氯酸钠过程新的理论观点来看，为获得高电流效率，就必须使电解过程力求按反应式(108)或(109)方式生成氯酸钠；同时必须限制NaClO和HClO的电化学氧化，即限制反应式(116)的发生。将化学反应区移出电解槽内电化学反应区，强制电解液循环的槽型就是根据这一理论基础而设计的[112]。

4.3.2.7.　电解生产氯酸钠工艺流程　早期电解氯化钠饱和溶液生产氯酸钠采用石墨阳极，电解槽检修周期短，属间歇式流程。往电解槽中加入氯化钠水溶液，电解至氯酸钠含量达到一定浓度后停电将电解液放出，再注入新的盐水，再次通电进行电解操作。现代生产已多采用连续电解方法，单极式电解槽由4～7个电解槽串联成一组，排列成阶梯形，每槽之间位差约25cm，盐水从最高一个电解槽流入，溢流进入第二槽，……最后一槽流出电解完成液[113]。为强化生产，在第二槽及时移去一部分产品氯酸钠，补加进氯化钠，可以提高电流效率[114]。外反应式电解槽是高电流密度，高负荷的电解槽，只在一个电解槽内连续加入盐水，电解完成液连续流出。

4.3.2.8.　氯酸钠的结晶

(1) 蒸发结晶法　石墨阳极电解槽生产出来的电解完成液含氯酸钠浓度较低，约在450g/L以下，一般用蒸发的办法将它浓缩至800g/L左右，然后冷却结晶出固体氯酸钠，经干燥成为成品。

(2) 冷却结晶法　金属阳极电解槽可使电解完成液中氯酸钠含量提高至600g/L以上，用冷却结晶法将电解液先经自然冷却至室温，再用冷水冷却至15℃，最后用冷冻盐水继续冷却到－5℃即可结晶析出固体氯酸钠。析出氯酸钠后的母液补加氯化钠后回电解槽循环使用，这种方法每升电解完成液可析出90～120g氯酸钠。

(3) 盐析冷却结晶法　根据$NaClO_3$-NaCl-$H_2O$相图，含量为535g/L $NaClO_3$和100g/L NaCl的电解完成液，温度40℃时NaCl和$NaClO_3$均未达到饱和。此时往该溶液中加入固体NaCl进行盐析，溶液就被NaCl饱和。将这溶液冷却至－5℃时，在$NaClO_3$饱和状态下，每升溶液可析出氯酸钠晶体165g。母液含$NaClO_3$变为370g/L，含NaCl变为160g/L，可送回化盐桶循环使用。此法比单纯冷却法析出氯酸钠晶体多，冷冻能量消耗小，操作费用低[115,116]。

4.3.2.9.　干燥包装　结晶析出的氯酸钠晶体可在固定床或流化床设备中进行干燥，应使用蒸汽加热，不能使用明火、烟道气或者电力来加热，以确保安全。经干燥后的氯酸钠成品先包装于聚乙烯或聚氯乙烯塑料袋中再装于铁桶中。

氯酸钠易发生结块现象，给使用者带来不便，防结块可采取如下措施：

(1) 结晶操作力求结出大颗粒的晶体，包装时筛去太小的晶体。

(2) 应使烘干后的晶体温度下降至室温，让水气充分逸去后进行包装。

(3) 添加一定量的氢氧化钠、长石粉、轻质碳酸镁等物质，可防止氯酸钠晶体颗粒之间接触面积过大而发生的“搭桥”作用。

(4) 添加表面活性物质来改变氯酸钠晶体表面的亲水性。

(5) 装桶时在包装袋内另加一小袋干燥剂，以保持产品干燥不吸潮。

采用外反应式电解槽，盐析冷却法结晶生产氯酸钠的工艺流程示意图见图4。

### 4.3.3.　产品规格与分析方法

工业氯酸钠成品的质量应符合中国国家标准GB 1618－79的要求，各国产品标准主要指标见表22。

俄罗斯等一些国家成品氯酸钠有的以水溶液状态用槽车装运，可节省蒸发结晶工序，运输安全。有的厂家甚至供应用户中间产品——电解完成液，溶液直接取自电

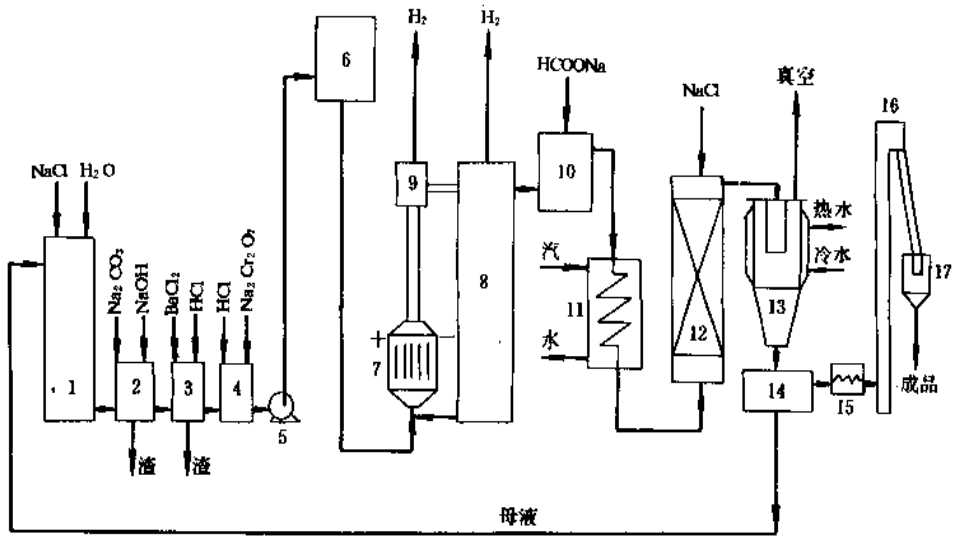



图4　氯酸钠生产工艺流程示意图

1—化盐桶；2—处理镁钙池；3—处理硫酸根池；4—调节池；5—泵；6—高位槽；7—电解槽；8—外反应器；9—气液分离器；10—贮槽；11—加热器；12—盐析器；13—结晶器；14—离心机；15—加热器；16—气流干燥器；17—旋风分离器

表22　中国及某些国家氯酸钠质量指标，%

| 项　　目 | | GB 1618—79 | | ГОСТ 12257—66 | | | BS 4122—67 | | JIS K 1459—61 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 一级 | 二级 | A | Б | 液体 | A | B | |
| 氯酸钠含量（$NaClO_3$计） | ≥ | 99.0 | 98.5 | 99.5 | 99.0 | 45～65 | 99 | 98 | 99 |
| 氯化物（$Cl^-$计） | ≤ | 0.06 | 0.20 | 0.3 | 0.7 | 0.7 | 0.1 | | 0.5 |
| 硫酸盐（$SO_4^{2-}$计） | ≤ | | | 0.1 | 0.3 | 0.3 | $Na_2SO_4$计 0.1 | | |
| 铬酸盐（$CrO_4^{2-}$计） | ≤ | 0.007 | 0.01 | 0.04 | 0.1 | 0.2 | | | |
| 水不溶物 | ≤ | 0.01 | 0.03 | 0.01 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.1 |
| 铁 | ≤ | 0.03 | 0.05 | 0.015 | 0.015 | 0.015 | | | |
| 水分 | ≤ | 0.10 | 0.20 | 0.06 | 3.0 | | 0.1 | | 0.3 |
| 氯酸钾 | ≤ | 0.60 | 1.0 | | | | | | |
| 溴酸盐（$BrO_3^-$计） | ≤ | 0.07 | 0.09 | | | | 0.05 | | |
| 轻质碳酸镁 | ≤ | 0.25 | | | | | | | |

解槽，含NaCl 200g/L（15%），$NaClO_3$ 350g/L（26%），Cr 130ppm，用户使用后将生成的废液（含NaCl）再送回氯酸盐生产工厂循环使用。

在酸性溶液中，氯酸钠和高锰酸钾都能把二价铁氧化成三价铁。用过量的$Fe^{2+}$与$NaClO_3$溶液作用，以后用$KMnO_4$标准溶液滴定剩余的$Fe^{2+}$，即可分析出$NaClO_3$的含量。

在催化剂$OsO_4$存在下，用亚砷酸盐电位滴定的方法可测出$NaClO_3$的含量，还可在同一试样中分别测出共同存在的NaClO和$NaClO_2$含量。

### 4.3.4.　安全、防腐、卫生和环境保护

4.3.4.1.　工业废物处理　氯酸钠生产过程有一定量的废水、废气和废渣产生。随现代化生产技术的发展，它们完全可以治理，做到无废物排出，不污染环境。

（1）污水　含铬污水可以用离子交换剂吸附去除。若改用其他添加剂，或者改用新型阴极材料，可做到不使用铬盐，从根本上消除铬污染源。

（2）废气　采用外反应式新型电解槽，使电解排出的氢气纯度提高、含氯量降低而消除爆炸危险性，并可利用来生产过氧化氢等产品，做到无废气排出。

（3）废渣　改用金属阳极，淘汰石墨阳极，可做到无石墨残渣排出。镁钙废渣及硫酸钡废渣也可以综合利用[81,117,118]。

4.3.4.2.　安全与防护　氯酸钠氧化性强，与可燃性物质混合时，因摩擦、撞击、火花或受热等原因都能引

起爆炸。因此，生产和使用氯酸钠都必须非常重视安全问题，做好防护。

(1) 生产车间建筑构件若用木材或可燃塑料制成，附在其上的氯酸钠微细粉尘极易引起火灾。因此厂房设计要求防火防爆，应有避雷和防静电设备和措施，禁用木材、塑料等有机建筑材料。

(2) 氯酸钠落到离心机、电动机或轴承等转动设备和零件上会因摩擦而起火爆炸。氯酸钠生产的母液虽是水溶液，也要防止溅到工作服或其他可燃物体上。因为溅到物体上的母液干燥后会析出固体氯酸钠，有助燃的危险性。

(3) 车间内严禁烟火，生产操作应避免锤击、摩擦、震动、明火和静电[119]。操作人员应穿戴好安全用具，不得穿有鞋钉的鞋子。消防器材、安全水池等安全设施应当完好无损，并且要经常维护和检查，保证其适用性。

(4) 万一发生火灾，应使用大量水扑灭。由于氯酸钠着火时会分解出氧助燃，因此不能用闷熄的方法灭火。

(5) 商品氯酸钠应用干燥之铁桶或木箱包装，内衬塑料袋，牛皮纸各一层。包装容器应涂刷“危险”、“防火”、“防潮”字样，并有 GB 190—85 规定的“氧化剂”标志和使用说明。运输时小心轻放，严禁撞击，防日晒。不能与有机物、还原剂及易燃易爆物混装运输和贮存。

4.3.4.3. 卫生　氯酸钠对人体有毒性，也能以强血液毒性作用于血红蛋白成正铁血红蛋白，可经人体皮肤、粘膜吸收，口服 10g 以上可致死，应严防误入口中。

氯酸钠生产中，氯气、铬酸盐、氯化钡、氨等物质对人体均有不同程度的毒性，应注意防护。

4.3.4.4. 工艺设施的材质选择　氯酸钠生产原料及产品有强氧化性或强酸性物质，对设备的腐蚀性很强。常用的不锈钢（例如 Cr18Ni9Ti）可耐干燥的晶体氯酸钠腐蚀，但在水溶液中或水分存在下耐腐蚀能力降低，发生应力腐蚀。陶瓷、玻璃、搪瓷设备可以应用于生产氯酸钠。使用碳素钢设备应采用衬里防腐，内壁用瓷砖、辉绿岩铸石材料；低温条件下操作的可使用环氧树脂衬里。

### 4.3.5. 用　途

工业发达国家 70～90%以上的氯酸钠用作漂白剂，在造纸、纺织行业用它发生二氧化氯来漂白纸浆或纤维。此外氯酸钠还用于制造氯酸钾、氯酸镁、亚氯酸钠、高氯酸盐等其他氯的含氧化合物。在农业上氯酸钠做除草剂、棉花脱叶剂和干燥剂。在矿业上用作氧化剂，应用于铀矿加工。化学工业常将氯酸钠做氧化剂使用，例如生产 AC 发泡剂用氯酸钠氧化联二脲制成偶氮二甲酰胺，与采用氯气为氧化剂比较，操作安全，产品质量有保障。氯酸钠还少量应用于皮革、染料、医药、金属制品等行业。由于氯酸钠吸湿性比较大，因此在火药、火柴、焰火等行业上的应用受到限制。

中国 85%的氯酸钠用于制造氯酸钾，生产氯酸钠的工厂也生产氯酸钾和高氯酸盐，氯酸钠仅是其中间产品，只有 3%左右用于制造二氧化氯和亚氯酸钠。与世界上美国、加拿大、俄罗斯等发达国家相比，中国氯酸钠生产发展速度不快，其主要原因是二氧化氯用于纸浆漂白的工作落后。今后随着高档纸生产的增加和环境保护对氯气漂白的限制，必将促进二氧化氯的需求和氯酸钠的生产发展。

## 4.4. 氯酸钾

### 4.4.1. 性　质

氯酸钾 (potassium chlorate) [3811-04-9]，$KClO_3$，分子量 122.55，为无色透明的单斜晶体，无吸湿性。常温下溶解度比氯酸钠小得多，但随温度的升高而急剧增大。其他物理性质列于表 23。

表 23　氯酸钾的物理性质

| 项　　目 | 数　　值 |
|---|---|
| 熔点，℃ | 368.4 |
| 沸点，℃ | 400 (分解) |
| 折射率 $n_D^{20}$ | 1.409 |
| 电导率 (359℃)，S/cm | 4.19 |
| 密度 (20℃)，g/cm³ | 2.3383 |
| 生成热，kJ/mol | 376.56 |
| 溶解热，kJ/mol | 42.55 |
| 结晶热，kJ/mol | 352.5 |
| 比热容 (0℃)，J/ (kg·K) | 799.14 |

纯净的固体氯酸钾被加热至 368.4℃时熔化，至分解点 400℃时开始分解。分解过程首先发生歧化反应，生成高氯酸钾：

$$4KClO_3 \longrightarrow 3KClO_4 + KCl \qquad (120)$$

高氯酸钾分解温度高，加热至 500℃时也只有极少量分解，唯继续加热至 610℃以上时才逐步明显地分解出氧气[120]：

$$KClO_4 \longrightarrow KCl + 2O_2 \qquad (121)$$

当有 $MnO_2$ 存在时，若 $MnO_2$ 含量低于 30%，对氯酸钾的分解无明显的催化作用；若 $MnO_2$ 含量高于 30%时，分解温度降低，分解反应由原来按反应式 (120) 和 (121) 分步歧化和热解的方式，转变为催化热解方式。当有 CuO 存在时，$KClO_3$ 与 CuO 的重量比为 1∶0.2 时，CuO 表现出明显的催化作用，氯酸钾的分解反应在 450℃左右就可结束。氯酸钾与碳、磷、硫、有机物或其他还原性物质混合，只需稍微摩擦即可发生燃烧或爆炸。

在室温下，氯酸钾的中性或碱性溶液没有氧化特性；在酸性溶液中有氧化性，并且有氯酸形成。熔融状态下的氯酸钾则表现出强氧化性能。

### 4.4.2. 生产工艺

氯酸钾生产工艺有下列3种方法。

(1) 氯酸钠-氯化钾复分解法　采用氯酸钠与氯化钾复分解反应制取氯酸钾是最常用的一种工业生产方法，反应式为：

$$NaClO_3+KCl \longrightarrow KClO_3+NaCl \qquad (122)$$

在 $NaClO_3$-KCl-$KClO_3$-NaCl-$H_2O$ 系统中，溶解度最小者是 $KClO_3$，可将 $KClO_3$ 结晶析出，离心分离出粗晶体，经重结晶、烘干、粉碎，最后包装出厂。母液中含有 $KClO_3$ 120g/L，NaCl 285g/L，冷却至0～－8℃左右，又可析出部分 $KClO_3$，最终的母液里氯酸钾的含量可降低至40g/L，送回电解制取氯酸钠工序循环使用。

(2) 氯酸钙-氯化钾复分解法　采用氯酸钙与氯化钾进行复分解反应：

$$Ca(ClO_3)_2+2KCl \longrightarrow 2KClO_3+CaCl_2 \qquad (123)$$

氯酸钙系由氯气与石灰乳反应制得，工艺落后、损耗大、成本高、污染严重，仅在有废氯气的氯碱厂为平衡氯碱产量而偶有采用。

(3) 氯化钾电解法　由于氯酸钾溶解度小，$KClO_3$ 会析出而沉积于电解槽中，给直接使用氯化钾进行电解制取氯酸钾带来困难。早期研究的电解槽为长方形，阴极直接焊在槽体上，阳极采用石墨，用铸铅固定。加料电解液含 KCl 250g/L，$KClO_3$ 50g/L，$K_2Cr_2O_7$ 2g/L，pH为5.5。每升约有5～10g的KCl被转化为 $KClO_3$ 和KClO。电解完成液的pH值变为6.9，将它收集于衬瓷砖的贮槽中，经7小时冷却并除去KClO，析出 $KClO_3$ 晶体，液体循环回电解槽继续电解[121]。由于电解温度低，循环母液量大，生产成本高。

采用氯化钾和氯化钠的混合溶液为原料，提高电解温度，可直接电解KCl-NaCl溶液制得氯酸钾。该法具有流程短、能耗少、成本较低、设备投资少的优点[122~126]。

### 4.4.3. 产品规格与分析方法

氯酸钾生产控制分析方法与氯酸钠相同，成品质量分析按中华人民共和国国家标准GB 752—85的规定进行。对氯酸钾成品要求粒度细，便于用户使用。不同用途对氯酸钾的表观密度要求不同，用于制造火柴时，表观密度要求1.3～1.4；用于制造焰火时，要求1.15～1.5。由于产品比氯酸钠细，因此它比氯酸钠更易于结块，必须采取有效措施防止结块。氯酸钠防结块的办法也可采用，在结晶过程中添加808非离子表面活性剂，或者阴离子和非离子复合型表面活性剂(STSW和GXP)，其分子不进入 $KClO_3$ 晶体的晶格中，晶胞参数不变，仅使晶体的某些晶面生长线速度发生改变，晶体变为棱形细小粒子，在晶体表面活性点上发生吸附，形成包覆膜起防结块作用。添加STSW和GXP复合型表面活性剂，在生产过程中母液能不起泡沫。

各国氯酸钾产品质量指标比较列于表24。

表24　氯酸钾产品质量指标比较，%

| 项　目 | | GB 752—85 | | FOCT 2713—74 | | IS 708—1970 | | JIS K 1429—79 | ETCA 1969 | CSN 708—70 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 一级 | 二级 | A | B | 一级 | 二级 | 一级 | | |
| 氯酸钾 | ≥ | 99.5 | 99.2 | 99.8 | 99.7 | 99.8 | 99.25 | 99.5 | 99.5 | 99.0 |
| 水分 | ≤ | 0.05 | 0.10 | 0.05 | 0.06 | 0.05 | 0.05 | 0.37 | 0.05 | |
| 水不溶物 | ≤ | 0.03 | 0.10 | 0.03 | 0.04 | 0.05 | 0.05 | 0.03 | 0.01 | 0.01 |
| 氯化物 (Cl计) | ≤ | 0.01 | 0.03 | 0.03 | 0.05 | 0.03 | 0.1 | 0.067 | 0.003 | 0.05 |
| 溴酸盐 ($KBrO_3$ 计) | ≤ | 0.08 | 0.12 | 0.008 | 0.025 | 0.04 | 0.15 | 0.032 | | 0.01 |
| 硫酸盐 ($SO_4$ 计) | ≤ | 0.01 | 0.03 | 0.03 | 0.07 | 0.03 | 0.03 | | | 0.01 |
| 铁 | ≤ | 0.003 | 0.005 | 0.002 | 0.004 | 0.02 | | 0.0065 | | 0.001 |
| 碱含量 (CaO计) | ≤ | | | 0.015 | 0.02 | | | | | |
| 筛余物 (120目) | ≤ | 0.5 | 1.0 | | | | | | 99.5 (60目通过) 92.0 (200目通过) 70.0 (325目通过) | |

#### 4.4.4. 安全及卫生

氯酸钾有毒，口服2g就会中毒，毒性与氯酸钠相同。生产和应用氯酸钾的安全措施同氯酸钠。应特别注意的是，氯酸钾对摩擦、撞击的敏感性比氯酸钠大得多，更要多加防范。

#### 4.4.5. 用　途

根据氯酸钾摩擦敏感的特性，主要应用于制造火柴和弹药。过去生产焰火、鞭炮主要用氯酸钾做原料，现在有高氯酸钾和其他代用品出现，将使氯酸钾在这方面的消费减少。极少部分用于医药、染料和氧化剂。

### 4.5. 氯酸镁

氯酸镁（magnesium chlorate）　[10326-21-3]，$Mg(ClO_3)_2 \cdot 6H_2O$，分子量299.3，沸点120℃（分解），密度1.8g/cm³。为长针状白色晶体，属斜方晶系，味苦。熔点35℃，在此温度下六水氯酸镁部分失水转为三水及四水盐。氯酸镁的稳定性相对比其他氯酸盐好，不易爆炸或燃烧。对铁的腐蚀性大。大白鼠试验经口半数致死量$LD_{50}$为5.25g/kg。氯酸镁微溶于乙醇，吸湿性大，在水和丙酮中的溶解度大。在丙酮中的溶解度为508g/L（22℃），438g/L（35℃），375g/L（55℃）。氯酸镁主要用作棉花的化学脱叶剂，还可用作小麦催熟剂、除莠剂、干燥剂，以及医药制剂。

氯酸镁的生产方法如下。

（1）电解法　采用电化学方法将氯化镁水溶液电解，可以制取氯酸镁。但是由于氢氧化镁溶解度小，电解时产生副反应，镁离子与阴极上产生的$OH^-$形成氢氧化镁沉淀，导致电流效率下降。而且氢氧化镁大量沉积在阴极上，将使槽电压上升。使用旋转不锈钢阴极，可使氢氧化镁沉淀降至最少。旋转阴极是不锈钢圆棒固定在旋转部件上，电流经汞杯连接到阴极上。阳极则是涂贵金属氧化物的钛网，围绕着阴极。

电流效率随初始氯化镁浓度增加而升高，以2.0～2.5mol/L时为最佳。氯化镁浓度超过2.5mol/L时，氢氧化镁沉淀加剧，反而使电流效率降低。

在阴极电流密度低时，电解液pH值为6.0，电流效率最高。pH值大于7.0时，氢氧化镁沉淀现象加剧，使电流效率降低。阴极电流密度高时，电解液pH值随电流密度增加而升高，导致氢氧化镁沉淀增加，电流效率降低，最佳阴极电流密度为1400A/m²。阴极电流密度增加电流效率也升高，但是槽电压也随之升高。最佳阳极电流密度为1500A/m²。

高温下氢氧化镁溶解度高，氯酸镁生成速度加快，电流效率随之升高。当温度从40℃升高到70℃时，电流效率从55%升高到79%。

由于电解过程会产生氢氧化镁沉淀，阴极上靠释放出的氢进行自然搅拌已不能满足消除沉淀的需要。使用旋转阴极，电流效率随阴极转动速度增大而升高，阴极转动速度82r/min时为最大值，达80～90%，能耗8700～7300kW·h/t。

（2）氯气法　用$Mg(OH)_2$或MgO，或者$MgCO_3$的水混悬液与$Cl_2$反应可生成$Mg(ClO_3)_2$和$MgCl_2$：

$$6Mg(OH)_2+6Cl_2 \longrightarrow 5MgCl_2+Mg(ClO_3)_2+6H_2O \quad (124)$$

$$6MgCO_3+6Cl_2 \longrightarrow 5MgCl_2+Mg(ClO_3)_2+6CO_2 \quad (125)$$

反应完成液含$Mg(ClO_3)_2$ 70～100g/L，$MgCl_2$ 300～350g/L，用分级结晶或丙酮萃取，析出晶体$Mg(ClO_3)_2$，夹杂10% $MgCl_2$。反应在丙酮中进行收率高，产品纯度高，但成本也高。

（3）复分解法　氯酸钠与镁盐复分解反应，温度100℃，反应结束后冷却到20～25℃，析出氯酸镁晶体得固体产品。反应若在非水溶液中进行，析出氯酸镁不含结晶水，纯度高。反应式为：

$$2NaClO_3+MgCl_2 \longrightarrow Mg(ClO_3)_2+2NaCl \quad (126)$$

### 4.6. 氯酸钙

氯酸钙(calcium chlorate)[10137-74-3]，$Ca(ClO_3)_2$，分子量206.98；常见的是其二水针状结晶体[10035-05-9] $Ca(ClO_3)_2 \cdot 2H_2O$，加热到100℃时熔化脱水，334℃以上时分解。密度2.711g/cm³，18℃饱和水溶液的密度为1.729g/cm³。

氯酸钙易溶于水，18℃时溶解度为64%，饱和水溶液182℃时才沸腾。固体氯酸钙有一定的潮解性。

氯酸钙也易溶于醇和丙酮，在丙酮中的溶解度为339g/L（24.8℃），356g/L（40℃），373g/L（50℃）。

氯酸钙的毒性试验，对大白鼠经口半数致死量$LD_{50}$为4.5g/kg。

在70℃左右将氯气通入石灰乳中反应制得氯酸钙：

$$6Ca(OH)_2+6Cl_2 \longrightarrow Ca(ClO_3)_2+5CaCl_2+6H_2O \quad (127)$$

反应后的溶液先进行净化去除活性氯和杂质，再加入碳酸钠使副产的$CaCl_2$转化为$CaCO_3$沉淀除去，清液含$Ca(ClO_3)_2$约70g/L以上，可直接用于制取氯酸钾。也可将清液蒸发浓缩，结晶出$Ca(ClO_3)_2 \cdot 2H_2O$产品用作除草剂、脱叶剂、杀虫和消毒剂。少量用于照相及焰火方面。用作脱叶剂时，要求$Ca(ClO_3)_2$的含量应大于428g/L，$CaCl_2$小于380g/L，NaCl小于45g/L。

### 4.7. 氯酸铵

氯酸铵（ammonium chlorate）　[10192-29-7]，$NH_4ClO_3$，分子量101.49，白色针状结晶，有氧化性，密

度1.8g/cm³，温度达102℃时发生爆炸性分解。易溶于水，微溶于醇。

生产方法采用氯酸钡与硫酸铵水溶液的复分解反应制得，副产物硫酸钡：

$$Ba(ClO_3)_2+(NH_4)_2SO_4 \longrightarrow 2NH_4ClO_3+BaSO_4\downarrow \quad (128)$$

采用该法制得的氯酸铵产品纯度高，主要应用于纺织等行业作氧化剂和化学试剂用。

## 4.8. 氯酸钡

氯酸钡(barium chlorate)[13477-00-4]，$Ba(ClO_3)_2$，分子量304.23，常见的是其一水合物[10294-38-9]，$Ba(ClO_3)_2\cdot H_2O$，系无色单斜棱柱状结晶或白色粉末。120℃时失去结晶水成为无水盐，250℃时开始分解放出氧，414℃时发生爆炸性分解。氯酸钡毒性较大，有氧化性，遇碳、硫、磷、硫酸和硝酸，以及有机物时，撞击即可起火或爆炸。混入的这些杂质的硬度越大，其混合物对撞击或摩擦的敏感度越大。氯酸钡的密度为3.179g/cm³，微溶于丙酮和乙醇，易溶于水和盐酸。主要应用于分析试剂、焰火、炸药、火柴、染料和媒染剂方面。

小规模制备$Ba(ClO_3)_2\cdot H_2O$采用$KClO_3$与$(NH_4)_2SO_4$进行复分解反应制得$NH_4ClO_3$，再将其与$Ba(OH)_2$进行反应，生成$Ba(ClO_3)_2\cdot H_2O$：

$$2KClO_3+(NH_4)_2SO_4 \longrightarrow 2NH_4ClO_3+K_2SO_4 \quad (129)$$

$$2NH_4ClO_3+Ba(OH)_2\cdot 8H_2O \longrightarrow Ba(ClO_3)_2\cdot H_2O+2NH_3+9H_2O \quad (130)$$

工业规模的制造采用氯化钡与氯酸钠进行复分解反应而得$Ba(ClO_3)_2\cdot H_2O$；或者用铂为阳极，在70～80℃的温度下，直接电解$BaCl_2$水溶液制得氯酸钡；在热的$Ba(OH)_2$水溶液中通入氯气进行氯化反应也可生成氯酸钡。

## 4.9. 氯酸银

氯酸银(silver chlorate)[7783-92-8]，$AgClO_3$，分子量191.32，白色结晶体，密度4.43g/cm³，熔点230℃，在270℃时分解。在光线的作用下，即使在室温也会慢慢分解而变黑。因此应装于深色瓶中避光保存，并且要防止与有机物接触。氯酸银微溶于乙醇，在水中的溶解度为10g/100ml $H_2O$(15℃)，50g/100ml $H_2O$(80℃)。主要用作某些有机化合物(如丁烯酸、异丁烯酸等)的氧化剂，少量用于医药。

生产方法可将氯气通入氧化银或碳酸银的水悬浮液，或者通入氯化银的水溶液中进行氯化反应生成氯酸银。这种方法收率低，成本较高。以氯酸与氧化银或碳酸银作用，或与微细分散的银粉作用也能生成氯酸银，但成本也高。一般采用硝酸银与氯酸钠进行复分解反应制得氯酸银：

$$AgNO_3+NaClO_3 \longrightarrow AgClO_3+NaNO_3 \quad (131)$$

## 4.10. 其他氯酸盐

其他氯酸盐还有氯酸锶[7791-10-8]，$Sr(ClO_3)_2$，为白色结晶性粉末，密度3.152g/cm³，熔点120℃，290℃时分解。与有机物相混时受撞击即产生爆炸。动物试验半数致死量$LD_{50}$为400mg/kg。可溶于水，微溶于醇。主要用于制造红色焰火。制造方法系将氢氧化锶与氯气进行氯化反应而得。

氯酸锌[10361-95-2]，$Zn(ClO_3)_2$，为无色有毒潮解性晶体，熔点60℃，可溶于水、醇、甘油和醚类。主要用作氧化剂。

氯酸铝[15477-33-5]，$Al(ClO_3)_3$，其25%水溶液在医药上应用。

氯酸铜[14721-21-2]，$Cu(ClO_3)_2$，为蓝绿色结晶体粉末，有毒且有潮解性，熔点65℃。溶于水及醇类。主要应用于印染业作媒染剂。

氯酸铅[10294-47-0]，$Pb(ClO_3)_2$，相对密度3.9，无色结晶，230℃时分解。存在一水合物[13510-96-8]，$Pb(ClO_3)_2\cdot H_2O$，对人体的毒性极强。

氯酸镍[13477-94-6]，$Ni(ClO_3)_2\cdot 6H_2O$，为潮解性晶体，相对密度2.07，80℃时开始分解，具有氧化性，易溶于水。主要应用作氧化剂。

## 4.11. 技术经济概况

90年代初，世界氯酸盐年总产量已超过1Mt。美国和加拿大是最大生产国，1988年美国总生产能力达800kt，1987年加拿大产量为430kt。北欧、俄罗斯和日本也是氯酸盐的主要生产国。日本1950年氯酸钾产量1758t，1976年6960t，1972年氯酸盐总产量达49400t。中国1974年氯酸盐(主要是氯酸钾)产量9100t，1986年41278t，90年代初达43kt，其中氯酸钾约36kt。预测90年代世界市场对氯酸盐的需求将继续增长，平均年增长率约4%。

氯酸盐生产耗电能多，属高耗能电化工业，在世界能源紧张情况下，产品价格将随市场需求增加而升高。80年代初氯酸钠价格从每吨345美元升至440美元，90年代升至500美元左右(均为F.O.B.价)。

为降低生产成本，氯酸钠生产已普遍采用金属阳极电解槽，使电流效率提高至93%左右，槽电压降低0.5V左右。中国引进芬兰诺基亚(NOKIA)公司金属阳极外循环式电解槽，电解电耗从6000kW·h/t降为4650左右，极大地降低了生产成本。

各种工艺方法生产氯酸钾技术经济指标列于表25。

表25　各种方法生产氯酸钾的技术经济指标

| 项目 | | 化学法 | 电解法 | | | 引进技术 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 石墨槽 | 金属阳极槽 | 二氧化铅槽 | |
| 产品质量 | 纯度，% ≥ | 99.85～99.94 | 99.91 | 99.85 | 99.86 | 99.92 |
| | 氯化物，% ≤ | 0.0067～0.012 | 0.0045 | 0.0056～0.01 | 0.003～0.007 | 0.0038 |
| | 水分，% ≤ | 0.011～0.042 | 0.011 | 0.01～0.02 | 0.012～0.04 | 0.018 |
| | 水不溶物，% ≤ | 0.011～0.022 | 0.012 | 0.0033 | 0.0033 | |
| | 溴酸盐，% ≤ | 0.00052～0.0007 | 0.013 | 0.012 | 0.0015 | |
| | 硫酸盐，% ≤ | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | |
| | 铁，% ≤ | 0.0012～0.0014 | 0.0011 | 0.0012 | 0.0012 | |
| | 120目筛余物，% ≤ | 0.21～4.6 | 0.15 | 0.10 | 0.063 | |
| 消耗指标 | 氯化钾，kg/t | 770～924 | 612 | 613 | 613 | 630 |
| | 氯化钠，kg/t | 石灰 2000～3094 | 124 | 13 | 10 | 13.5 |
| | | 氯气 2000～2362 | | | | |
| | 电极，kg/t | | 23.48 | 0.63 | 0.8～1 | |
| | 电解电，kW·h/t | | 6698 | 5448 | 5894 | 4698 |
| | 工厂成本，元/t | 1808～2754① | 1452① | 1559① | 1530① | 2737② |

① 1981年价格。② 1992年价格。

关于今后的发展方向，人们已把降低电耗的目标移向阴极。研究结果表明，采用氧阴极、活性阴极或离子交换阴极取代钢阴极，可再降低槽电压0.5V左右，再降低电耗10～16%。

## 5. 七氧化氯、高氯酸及高氯酸盐

### 5.1. 七氧化氯

七氧化氯(chlorine heptoxide)[12015-53-1]，$Cl_2O_7$，分子量182.90，又称七氧化二氯(dichlorine heptoxide)，即高氯酸酐。电子衍射测定其结构是$O_3ClOClO_3$，其Cl—O—Cl角为118.6°。它是无色、挥发性的油状液体，在各种氯的氧化物中最稳定。

七氧化氯的物理性质列于表26。

表26　七氧化氯的物理性质

| 项目 | 数值 |
|---|---|
| 熔点，℃ | −91.5 |
| 沸点，℃ | |
| 101.3kPa | 84.0 |
| 3.2kPa | 0 |
| 密度(20℃)，g/cm³ | 1.82 |

七氧化氯与水和$OH^-$反应生成$ClO_4^-$。与可燃物质或碘接触时，振动即可猛烈爆炸。与硫、磷、溴、木材或纸接触在低温下不发生反应。在0.2～10.7kPa的低压力下，温度达100～120℃可分解为$Cl_2$和$O_2$。七氧化氯的化学活性较低，不溶于$CCl_4$，但溶于水。

在263K下以$P_2O_5$使$HClO_4$脱水，随后真空蒸馏可制得七氧化氯：

$$2HClO_4+P_2O_5\longrightarrow Cl_2O_7+2HPO_3 \qquad (132)$$

以55～73%的$HClO_4$在电压3.1V，冷却的铂阳极、温度0～−55℃的条件进行电解，也可制得七氧化氯，产率几乎可达100%[127,128]：

$$2ClO_4^- - 2e \dashrightarrow Cl_2O_7+\frac{1}{2}O_2 \qquad (133)$$

氯和臭氧在0～−10℃下通过光诱导反应；或者无水$Mg(ClO_4)_2$与$P_2O_5$在真空下共同加热生成气态$Cl_2O_7$，通过接收器冷却至−78℃成为液态$Cl_2O_7$，也可以制取七氧化氯。

### 5.2. 高氯酸

#### 5.2.1. 性　质

高氯酸(perchloric acid)[7601-90-3]，$HClO_4$，分子量100.46，是氯的含氧酸中最稳定的一种，可作为商品出售，浓度为60～62%或70～72%。也有无水高氯酸存在，是无色、透明的液体，在空气中强烈发烟，易吸潮使浓度变稀并且不稳定，在室温下只能稳定3～4天，易分解成$Cl_2O_7$和$HClO_4\cdot H_2O$。72%高氯酸相当于$HClO_4\cdot 2H_2O$的水合物，60～62%高氯酸相当于$2HClO_4\cdot 7H_2O$的水合物。各种水合物物理性质列于表27。

高氯酸在水中离解能力比HCl、$HNO_3$和$H_2SO_4$强，因此它是一种强酸，活泼，容易爆炸。但其浓度低于60%时虽加热也不易分解。二水合物在室温下氧化能力低，但在100℃以上时成为强氧化剂。各种高氯酸的水合物

表27 高氯酸及其水合物的物理性质

| 分子式 | CAS登录号 | $HClO_4$含量%(重量) | 熔点℃ | 沸点℃ | 密度(20℃) g/cm³ | 外观 | 生成热 kJ/mol |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $HClO_4$ | [7601-90-3] | 100 | −112 | 110(爆炸) | 1.7677 | 无色,发烟 | −40.6<br>−129.3(水溶液) |
| $HClO_4 \cdot H_2O$ | [60477-26-1] | 84.8 | 50 | 分解 | 1.7756 | 无色油状液体 | −382.2(晶体) |
| $HClO_4 \cdot 2H_2O$ | [13445-00-6] | 73.6 | −17.5 | 203 | 1.65 | 无色,液体 | −688(液体) |
| $2HClO_4 \cdot 5H_2O$ | [34099-94-0] | 69.1 | −29.8 | | 1.6644(25℃) | | |
| $HClO_4 \cdot 3H_2O$ | [35468-32-7] | 65.0 | −37(α)<br>−43.2(β) | | | | |
| $2HClO_4 \cdot 7H_2O$ | [41371-23-1] | 61.5 | −41.4 | | | | −131.4 |

可看作是镓盐($H_3O^+ClO_4^-$，$H_5O_2^+ClO_4^-$，$H_3O^+ClO_4^- \cdot 3H_2O$ 和 $H_7O_3^+ClO_4^-$ 等)。

热浓状态高氯酸溶液是强氧化剂，与还原性物质起剧烈反应，可以将有机化合物氧化，生成二氧化碳和水。在室温下，含有水分的高氯酸与醋酸酐或冰醋酸混合发生爆炸，这是由于醋酸酐吸水产生无水高氯酸所引起的：

$$2\frac{1}{2}(CH_3CO)_2O+HClO_4 \cdot 2\frac{1}{2}H_2O \longrightarrow 5CH_3COOH+HClO_4+76.99\ kJ \quad (134)$$

如果醋酸酐过量，则成为一种爆炸性很强的混合物，爆炸温度可达2400℃。1g这种混合物瞬间可产生7L的气体：

$$CH_3COOH+HClO_4 \longrightarrow 2CO_2+2H_2O+HCl \quad (135)$$

当65%高氯酸和醋酸酐及水按体积比37∶63∶8混合时，没有爆炸性。但如果在该混合物中添加一些有机物时，就可能引起爆炸。

高氯酸与四氯化碳或氯仿混合时不会发生反应，但经放置后逐渐发生酸分解反应。高氯酸与相应的醇作用，可直接制得高氯酸甲酯或高氯酸乙酯。

无机硫和磷化物可被高氯酸氧化为硫酸和磷酸。碘可被高氯酸氧化，但 $Br_2$，$Cl_2$，HBr，HCl 即使加热下也不发生反应。

高氯酸分解时被分解产物染上黄绿色，此时会自行爆炸。完全分解反应为：

$$HClO_4 \longrightarrow \frac{1}{2}H_2O+\frac{1}{2}Cl_2+1\frac{3}{4}O_2+65.69\ kJ \quad (136)$$

高氯酸不会因撞击、摩擦和起爆药而引起爆炸，但如果其中含有3%以上有机物时即会造成爆炸。无水高氯酸不是完全纯净均一的物质，平衡状态时含有一定数量的 $Cl_2O_7$ 和水，结合成高氯酸的水合物。由于高氯酸酐不稳定，可分解出 $ClO_2$ 和 $O_2$：

$$3HClO_4 \rightleftharpoons Cl_2O_7+HClO_4 \cdot H_2O \quad (137)$$

$$Cl_2O_7 \longrightarrow 2ClO_2+1\frac{1}{2}O_2 \quad (138)$$

生成的氧从 $HClO_4$ 中逸出，如果装高氯酸的容器是密闭的，在容器内造成压力，即可产生爆炸。分解生成的 $ClO_2$ 使高氯酸染色，从淡绿色到淡褐色，最后成暗褐色。高氯酸分解产物能加速 $HClO_4$ 分解，在50℃时几小时内 $HClO_4$ 可全部分解。因此商品高氯酸都是浓度72%以下的水溶液，无水高氯酸因易分解，不作商品出售。

加入一些抑制剂，例如三氯甲烷、四氯化碳、三氯乙酸等，可以提高 $HClO_4$ 的稳定性，添加量2～3%。抑制剂的加入不改变 $HClO_4$ 分解机理，但延长了分解前诱导期的时间。

低浓度 $HClO_4$ 水溶液(70%以下)气相组分以水蒸汽为主，高浓度 $HClO_4$ 溶液气相组分有高氯酸酐。浓度72.4%时形成与水的共沸混合物。图5系不同浓度的 $HClO_4$ 溶液-气相组成。

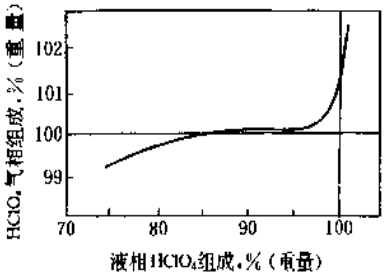



图5 $HClO_4$ 溶液-气相组成

从图5中可以看出，在液相组成达100%$HClO_4$ 时，气相组成的曲线有很大的偏转。这可以理解为存在高氯酸与高氯酸酐，以及一水合物高氯酸之间的平衡，也说明一水合高氯酸的蒸气压不大。

无水高氯酸的其他物理化学数据列于表 28。

表 28　无水 $HClO_4$ 的某些物理化学数据

| 项　　目 | 数　值 |
|---|---|
| 熔融热，kJ/mol | 6.93 |
| 汽化热（沸点下），kJ/mol | 34.0 |
| 溶解热（25℃，1mol $HClO_4$ 溶于 200mol $H_2O$），kJ/mol | −85.4 |
| 摩尔熵（气态，25℃时），kJ/（mol·K） | 2.85 |
| 摩尔热容（1mol $HClO_4$ 溶于 100mol $H_2O$）kJ/（mol·K） | 3.96 |

### 5.2.2.　生产方法

（1）酸取代法　工业生产高氯酸系用盐酸与高氯酸钠反应，取代出高氯酸，是 J. C. Pernert 于 1946 年开发的，工艺成熟的制造方法。反应式为：

$$NaClO_4+HCl\longrightarrow HClO_4+NaCl \qquad (139)$$

原料可直接使用电解生产 $NaClO_4$ 的完成液，加 $CaCl_2$ 除去添加剂氟盐，使之以 $CaF_2$ 形式沉淀除去。原料盐酸浓度 30～35%，以超过理论量 110～120%的配料进行反应。反应停止搅拌后静置 16 小时，用真空吸滤除去氯化钠晶体。滤液含 $HClO_4$ 32%，HCl 8%，NaCl 6%，$H_2O$ 54%，以及未反应的 $NaClO_4$，密度约 1.35g/cm³ 左右。将它进行分步蒸馏，第一级粗馏减压到 21.3～28kPa，馏出液为 30% HCl，回收循环使用；残留液为 40%左右 $HClO_4$ 和部分 $NaClO_4$ 的溶液，冷却结晶析出 $NaClO_4$ 分离去。滤液进行第二级精馏，压力 1.333～2.666kPa，可得到 70%高氯酸成品。

少量的高氯酸可以用 95%硫酸与高氯酸钾制备。

用硝酸和盐酸的混合酸作用于高氯酸铵，也可制得高氯酸，但工业上很少采用。

（2）盐酸电解法　采用稀盐酸在低温下电解制高氯酸：

$$4H_2O+HCl\longrightarrow HClO_4+8H^++8e \qquad (140)$$

氯离子氧化成高氯酸根需要较高的电位（2.8～3V），故阳极用铂、钛或镀铂钛；阴极用银或铜。电流效率取决于 HCl 和 $HClO_4$ 浓度、电解温度和电流密度。当盐酸浓度 0.1mol/L 时，半数 HCl 被氧化成 $Cl_2$，只有一半生成 $HClO_4$；0.5mol/L 时制得高氯酸浓度达 20g/L；0.8～2mol/L时电流效率最高。电解温度低时电流效率高，铂损耗低。18℃，0.5mol/L HCl，电流密度 90A/m²，槽电压 8V，每制造 1kg 60% $HClO_4$ 耗电 28kW·h，电流效率30～40%。该法制得高氯酸纯度高，但出槽溶液很稀，要蒸馏浓缩至 60%出售。

（3）氯气阳极氧化法　用 40% $HClO_4$ 作为电解液，在−5℃下将 $Cl_2$ 通入电解液中溶解成 3g/L 左右的氯-高氯酸水溶液，进入电解槽阳极室进行电解。$Cl_2$ 在阳极室被氧化成 $HClO_4$，阴极上产生 $H_2$，反应式为：

$$Cl_2+8H_2O\longrightarrow 2HClO_4+7H_2 \qquad (141)$$

电解槽为压滤机式，阳极铂片固定在钽架上，阴极用银线。负荷 3.5～5kA，电流密度 2～2.5kA/m²，槽电压 4.4V。电解槽内设有隔膜，隔绝阴阳两极。阳极室的液体连续放出，冷却至−5℃并吸收 $Cl_2$ 后循环回到电解槽，经电解后温度大约上升 8℃，一般控制电解槽操作温度 0℃以下。通过隔膜进入阴极室的电解液在银阴极上放出氢，完成液由阴极室放出，经沉淀去除杂质后进入收集槽。清液含 40%高氯酸，在蒸馏塔内进行浓缩，塔内充填玻璃环，在底部用蒸汽加热蒸馏出 HCl，$Cl_2$ 和 $H_2O$，最终浓缩至 68～72%的 $HClO_4$ 从蒸馏塔底部抽出冷却，收集于成品槽中。

该法可制得很纯的 $HClO_4$，电流效率 60%。电解温度若降到−20℃，电流效率可提高至 80～85%。该法成本比盐酸电解法略低些，但电解操作相对较为繁复[129]。

（4）氯酸盐电解法　电解氯酸钠或次氯酸钠溶液，通过电渗析作用在阳极室氧化氯酸根得到 $HClO_4$ 溶液，浓度约 2mol/L，阴极室得到相应数量的碱。电解槽有 3 个室，用两个隔膜分开，阳极用铂，阴极用铁，隔膜是离子交换膜。电解得到的 $HClO_4$ 需进一步真空蒸馏，浓缩至 70%左右。

（5）无水高氯酸的制备方法　为制取无水 $HClO_4$，可向 72% $HClO_4$ 中加入 15～20%的发烟硫酸，在 50℃和 133～400Pa 的压力下蒸馏而得，产率约 75%，但操作不易控制。蒸馏 $HClO_4$ 产率与温度和物料配比有关，其间关系列于表 29。

表 29　$HClO_4$ 蒸馏产率与温度和配方关系

| 物料配比（$HClO_4$：发烟硫酸） | 产率，% | | 备　注 |
|---|---|---|---|
| | 70℃ | 100℃ | |
| 1∶0.8 | 50 | 60 | 70%$HClO_4$ 和 60%发烟硫酸配比为体积比 |
| 1∶1.2 | | 79 | |
| 1∶1.4 | | 81.5 | |
| 1∶1.7 | 67 | 82 | |

从表 29 中看出，发烟硫酸用量增加，温度升高，$HClO_4$ 脱水充分，无水 $HClO_4$ 产率增加。但温度高于 100℃，得到的 $HClO_4$ 含有氯的低氧化物（因 $HClO_4$ 分解），并有爆炸危险。因此蒸馏温度应低于 100℃。发烟硫酸增加太多会形成 $Cl_2O_7$，也有爆炸危险。蒸馏时加些

脱水剂 $Mg(ClO_4)_2$ 有助于操作。

### 5.2.3. 产品规格与分析方法

高氯酸成品质量检验按中国国家标准 GB 623—92 进行。用于分析试剂，规定含量应在 70.0～72.0%，其他指标规定见该标准。

一般测定高氯酸或高氯酸盐是将它与碳酸钠一起在钛盘上共熔，将氯酸盐或高氯酸盐转化为 NaCl，熔化后的残留物用水或稀硝酸溶解，用通常的容量法或重量法分析出其总氯化物。总氯化物数值减去原先存在样品中的 $NaClO_3$ 和 NaCl 以氯化物形式计的量，其差值即高氯酸根含氯量。

如果测定碱金属高氯酸盐，用氯化铵代替碳酸钠与高氯酸盐试样共熔，过量的氯化铵在熔化后挥发，残留物是碱金属的氯化物。

高氯酸根离子也可用离子选择电极测定。

### 5.2.4. 安全及卫生

高氯酸或高氯酸盐与还原性物质接触时产生猛烈爆炸反应。如果一旦发生这种爆炸或火灾时，只能用大量水扑灭。不能用隔绝氧或空气的方法闷熄扑火，因为高氯酸及其盐氧含量高，即使与外界的氧隔离，它自身也会放出氧助燃。

无水高氯酸仅为实验室研究用而小量制备，不可大批量制造或长期储存。临时贮藏应保持低温、避光、防潮，不允许与还原性物质接触。

72%以下 $HClO_4$ 较稳定，但它是强酸，氧化性强，碰到皮肤会造成永久性灼伤，应避免与衣服、纸张和皮革等日用品接触。它与金属接触发生反应放出氢，氢再被未反应的高氯酸氧化可引起爆炸。需要与这些物质接触时，应在严格控制的条件下小心操作。

高氯酸经口服或皮下注射于试验动物时，表明有特殊的抗甲状腺作用，引起肝、肾、心血管性变态反应和造血机能的变化。但长期接触高氯酸盐的人员，没有发现有高氯酸引起的健康损害。

为除去空气中散布的高氯酸气雾，日本发明一种捕集可溶性气体的装置（也可捕集 $NH_3$ 和 HCl 等气体）。其装置内设一喷嘴，将水由喷嘴喷出形成水雾，吸入装置的 $HClO_4$ 烟雾被水雾吸收，并逐渐凝成大粒雾珠，经过装置内的狭缝挡板和立式挡板时，即附着于挡板上而被捕集。这种装置处理气体能力可达 1560m³/h。

商品高氯酸的包装应符合中国化工部标准 HG 3 119 规定，注明“氧化剂”标志。

### 5.2.5. 用　途

高氯酸可用来制造许多高氯酸盐试剂，只要采用相应的金属与高氯酸反应即可制得纯净的，合乎质量标准的试剂级高氯酸盐产品。但高氯酸铋不能用金属铋与高氯酸反应制取，因为反应过于剧烈以至爆炸，这是金属铋的一种特性。

高氯酸的主要用途是作为分析试剂，用于钢铁样品分析前的溶解；它能使有机物氧化，与其他酸联合使用可在元素分析之前对有机物的结构进行破坏。

50%高氯酸溶液用作丙烯腈等聚合物溶剂；纤维素乙酰化的催化剂；电镀、电沉积时的阴极处理剂；蛋白分离沉淀剂；感光胶片生产的脱水剂。还用于炸药、医药、人造钻石、有机合成等方面，作为溶剂，氧化剂，催化剂用。

## 5.3. 高氯酸钠

### 5.3.1. 性　质

高氯酸钠（sodium perchlorate）[7601-89-0]，$NaClO_4$，分子量 122.44，白色斜方晶体，在 577～586K 时转变为立方晶体。其一水盐为白色六方晶系晶体，从一水盐转化为无水盐的温度为 52.75℃。高氯酸钠具有吸湿性和氧化性，与浓硫酸、有机物等接触能引起爆炸，应避光保存。对人、畜均有毒性。高氯酸钠物理性质见表 30。

表 30　高氯酸钠的物理性质

| 项　　目 | 数　　值 |
|---|---|
| 熔点，℃ | 482（分解） |
| 折射率 $n_D^{20}$ | 1.4617 |
| 密度（20℃），g/cm³ | 2.499 |
| 生成热（25℃），kJ/mol | −385.7 |
| 溶解热（25℃，溶于 400mol 水中），kJ/mol | 14.31 |
| 介电常数 | 4.99 |
| 溶解度（20℃），g/100g $H_2O$ | 170 |
| 水溶液密度，g/cm³ | |
| 15℃，65.63% | 1.663 |
| 25℃，67.82% | 1.683 |
| 38℃，70.38% | 1.713 |
| 55℃，73.94% | 1.756 |
| 75℃，75.01% | 1.757 |
| 100℃，76.75% | 1.758 |

高氯酸钠是氯的含氧酸盐中较稳定的一种，加热至 482℃时才分解：

$$NaClO_4 \longrightarrow NaCl + 2O_2 \qquad (142)$$

高氯酸钠可溶于醇等一些有机溶剂中，但不溶于醚类化合物。

### 5.3.2. 生产工艺

虽然 $ClO_3^-$ 可歧化为 $ClO_4^-$ 和 $Cl^-$，但在水溶液中反应很慢，因而不能用这种方法制取高氯酸盐。早期生产高氯酸钠是在400℃以上高温熔化氯酸钠，使之分解产生高氯酸钠：

$$2NaClO_3 \longrightarrow NaClO_4+NaCl+O_2 \quad (143)$$

然后用分段结晶法分离出 $NaClO_4$，或用烷基磷酸盐溶液或者盐酸提取。

现在工业上绝大多数采用电解 $NaClO_3$ 溶液的方法制造 $NaClO_4$。

5.3.2.1. 电解生产高氯酸钠的理论　氯酸钠电解时阳极氧化总反应为[130]：

$$ClO_3^-+H_2O \longrightarrow ClO_4^-+2H^++2e \quad (144)$$

反应机理为，在阳极先是 $ClO_3^-$ 离子放电并与水反应生成氧和氯酸：

$$2ClO_3^-+H_2O \longrightarrow 2HClO_3+\frac{1}{2}O_2+2e \quad (145)$$

氯酸继续歧化成高氯酸和亚氯酸：

$$2HClO_3 \longrightarrow HClO_4+HClO_2 \quad (146)$$

亚氯酸立即被氧所氧化，结合成氯酸：

$$HClO_2+O \longrightarrow HClO_3 \quad (147)$$

在阴极，水的氢离子放电生成碱和氢气：

$$2H_2O+2e \longrightarrow H_2+2OH^- \quad (148)$$

阴极生成的碱与阳极生成的 $HClO_4$ 和 $HClO_3$ 起中和作用：

$$HClO_4+HClO_3+2OH^- \longrightarrow ClO_4^-+ClO_3^-+2H_2O \quad (149)$$

在高氯酸钠形成机理上有不同看法，有人认为 $NaClO_3$ 先生成中间产物，如二聚体的 $(ClO_3)_2$，然后与水分子按下式反应生成高氯酸盐：

$$(ClO_3)_2+2H_2O \longrightarrow 2ClO_4^-+2H^++H_2 \quad (150)$$

有的人认为高氯酸生成是与氧进行两步反应[131]，而氧是在阳极表面形成的。这样一来，高氯酸形成机理与使用的阳极材料有关系。如铂阳极，表面存在氧化物，其电化学反应机理可表示为：

$$Pt \cdot PtO+ClO_3^- - e \longrightarrow Pt \cdot PtO(ClO_3)(\text{吸附}) \quad (151)$$

$$Pt \cdot PtO(ClO_3)(\text{吸附})+H_2O-e \longrightarrow Pt \cdot PtO+ClO_4^-+2H^+ \quad (152)$$

对于 $PbO_2$ 阳极而言，最初则形成吸附性 OH 基团。

5.3.2.2. 影响电解过程的因素

(1) 电解液 pH 值　电解总反应 [反应式 (144)] 的标准阳极电位 $E^\circ=1.19V$，阳极上水的氧化反应[反应式 (111)]标准阳极电位 $E^\circ=1.288V$，两者相当接近。因此，靠近阳极的水分子或 $OH^-$ 可放电形成 $H^+$ 并放出氧，使近阳极处 pH 值比电解液中 pH 值低。例如电解液中 pH 值为 6.6 时，近阳极区只有 pH 1～2 左右。为减少阳极析氧造成的电流消耗，有人主张用 $HClO_4$ 酸化电解液，每吨 $NaClO_4$ 耗 $HClO_4$ 4.8～6.5kg。一般生产上对 $PbO_2$ 阳极槽控制 pH 值在碱性范围，对铂阳极多数控制在 pH 6.6～6.8 微酸性为好。

(2) 电解液温度　降低电解温度对电解过程有利。若温度从 30℃提高到 60℃时，电流效率从 93%降到 85%，阳极损耗增加。温度高槽电压低，电耗降低是其有利的一面。实际生产中温度多控制在 35～60℃之间，$PbO_2$ 阳极电解温度可适当高些。

(3) 阳极电流密度　电流密度大小对电流效率影响不大，只影响槽电压。使用铂阳极，电流密度从 3.5kA/$m^2$ 提高到 5.5kA/$m^2$ 时，槽电压从 5.75 伏升高至 6.85V[132]。生产上多取 4～5kA/$m^2$。对 $PbO_2$ 阳极，电流密度大，阳极损耗增加，提高生产成本，应取低电流密度为佳（约在 2.5kA/$m^2$ 左右）。

(4) 电极材料　为了使 $ClO_3^-$ 电解氧化成 $ClO_4^-$，采用的阳极材料必须有高的阳极电位。最好的阳极材料是光滑的铂，但它价贵物稀。采用基体钛板镀铂的阳极，电流密度可大至 7000A/$m^2$，铂的消耗每吨 $NaClO_4$ 只 6～10g。用 $PbO_2$ 代替铂可镀在石墨或钛基体上。$\beta$ 型 $PbO_2$ 镀在钛上要防止钛在电解时氧化，造成接触电阻。使用 $PbO_2$ 阳极时电流效率比使用铂阳极低，特别是当 $NaClO_3$ 浓度降低时电流效率急剧下降。因此可考虑先用 $PbO_2$ 阳极电解，到 $NaClO_3$ 浓度降到 250g/L 以下时，改用铂阳极继续电解[132]。

选用阴极材料时应和所采用的阳极材料相对应。若阳极用铂，阴极用铁，要添加重铬酸钠；若阳极用 $PbO_2$ 时，不宜添加铬盐，阴极应采用不锈钢。

(5) 添加剂　为防止阴极还原加入的添加剂有 1～10g/L $Na_2S_2O_8$，5g/L 重铬酸钠或 0.5～2g/L NaF 等。对于 $PbO_2$ 阳极，添加铬酸盐会在 $PbO_2$ 阳极表面形成一薄层黄色沉积物影响电解，降低了阳极电位，改为添加 NaF 可提高 $PbO_2$ 阳极的氧过电压，效果较好。

(6) 电解质浓度　电解过程中 $NaClO_4$ 浓度不断增加，$NaClO_3$ 浓度降低，随着电流效率也降低。当 $NaClO_3$ 浓度降到 50g/L（铂阳极）或 100g/L（$PbO_2$ 阳极）时电流效率降低很多，且阳极损耗显著。电解液中存在 $Cl^-$ 时，会在阳极上放电，引起电能损耗和电解液酸度降低，进而又促进 $OH^-$ 放电。电解液中 $Cl^-$ 是由原料 $NaClO_3$ 带进，或由阴极还原产生。HClO，$HClO_2$，$HClO_3$，$HClO_4$

在电解液中均有少量形成，其副反应也可产生 $Cl^-$。因此应尽量避免氯离子的增加。

5.3.2.3. 电解槽　生产 $NaClO_4$ 的电解槽结构与生产 $NaClO_3$ 的电解槽相似，两者可以通用，甚至也可与生产次氯酸盐通用[133]。

5.3.2.4. 工艺流程　原料 $NaClO_3$ 的饱和溶液加入添加剂后进入电解槽，完成液含 $NaClO_4$ 1000g/L 左右，少量 $NaClO_3$ 混在产品中会使 $NaClO_4$ 稳定性降低，可通入 $SO_2$ 或用盐酸还原之。$NaClO_3$ 除到 5～10g/L 即可，然后再加 $CaCl_2$ 以除去添加剂 NaF。蒸发溶液，在 30℃下结晶析出固体 $NaClO_4$ 产品，于 80℃下干燥得成品。每 t$NaClO_4$ 平均耗电 3500kW·h。

采用石墨基体 $PbO_2$ 阳极直接从氯化钠溶液电解成 $NaClO_4$ 正在研究之中，该法特点在于高氯酸钠生产原料不用 $NaClO_3$ 而用 NaCl，这样省去了氯酸盐生产厂结晶、干燥 $NaClO_3$，而后还要溶解配成电解液的手续。根据印度中心电化研究所的数据表明，其缺点是电流效率较低（50～60%），电耗较高（12～13kW·h/kg）[134]。

### 5.3.3. 分析方法

见 5.2.3.。

### 5.3.4. 安全及卫生

高氯酸钠分子中的氯处于最高价态（+7价），除非受到污染，它是很稳定的，加热至 400℃尚不分解。只在温度达到其分解温度，或与还原性物质混合时有爆炸危险性。所以应当避免在工作场所散落固体 $NaClO_4$ 或 $NaClO_4$ 溶液，防止其沾在木材或其他有机物上。如果沾在有机材料上必须保持湿润状态，并尽快将其去除，或将这些有机材料妥当地处理掉。工作场所不能使用普通石油制润滑油，应改用卤化碳润滑剂。

生产 $NaClO_4$ 的工作人员长期没有发现任何职业病，也没有发现严重损害人体健康的迹象。但应禁止吸入或吞服 $NaClO_4$，因为它被误服时，影响人的甲状腺碘平衡的机能。

高氯酸钠等高氯酸盐对水生动物和微生物的急性毒性很低，鱼、水蛭和蝌蚪在高氯酸盐超过 500mg/L 的水中能生存，水生动物在水中 $NaClO_4$ 含量 1mg/L 时未发现有任何影响。有些细菌可以代谢 $NaClO_4$，例如 *Vibrio dechloraticans* Cuznesove B-1168 有可能利用于净化含有 $NaClO_4$ 的工业污水。

### 5.3.5. 用　途

高氯酸钠主要用于制造其他高氯酸盐，也用作氧气发生器中的氧气来源药剂和焰火、炸药的配方。从盐湖或海盐卤水中提取钾，可以用高氯酸钠作为钾离子沉淀剂。

## 5.4. 高氯酸铵

### 5.4.1. 性　质

高氯酸铵（ammonium perchlorate）[7790-98-9]，$NH_4ClO_4$，分子量 117.49。熔点和沸点均因其易分解，很难测定出来。高氯酸铵在常温下是白色或无色的斜方晶体，240℃时转化为立方晶体。它易溶于丙酮，微溶于乙醇，不溶于乙醚，吸湿性不强，能溶于水中，在氨中的稳定性好。其物理性质见表 31。

表 31　高氯酸铵的物理性质

| 项　　目 | 数　　值 |
|---|---|
| 密度（25℃），g/cm³ | 1.952 |
| 折射率 | 1.4824 |
| 氧含量，% | 54.5 |
| 生成热（25℃），kJ/mol | −290.5 |
| 比热容，J/（g·K） | |
| 斜方晶体（15～240℃） | 1.29 |
| 立方晶体（>240℃） | 1.53 |
| 转化热，kJ/mol | 9.6±0.8 |
| 水中溶解度（20℃），g/L | 208.5 |
| 氨中溶解度（25℃），g/100g $NH_3$ | 138 |
| 离解常数（在氨中） | $5.4\times10^{-3}$ |

高氯酸铵具有氧化性，撞击时可发生爆炸。加热至 200℃以上的温度时开始逐渐分解，同时伴有升华现象：

$$NH_4ClO_4 \longrightarrow NH_3+HClO_4 \qquad (153)$$

温度达 300℃以上时，分解反应为：

$$4NH_4ClO_4 \longrightarrow 2Cl_2+3O_2+8H_2O+2N_2O \qquad (154)$$

温度高达 350℃以上时，分解反应为：

$$10NH_4ClO_4 \longrightarrow 2\frac{1}{2}Cl_2+2N_2O+2\frac{1}{2}NOCl+HClO_4$$
$$+1\frac{1}{2}HCl+18\frac{3}{4}H_2O+1\frac{3}{4}N_2+6\frac{3}{8}O_2 \qquad (155)$$

在氨的气氛中，上述高氯酸铵的分解和升华可被抑制。但温度达 345℃以上时，分解反应剧烈并且带有爆炸现象。这是因为氨可以被分解出来的 $HClO_4$ 或者它的分解产物自动催化氧化，促进高氯酸铵的分解。其他能够抑制高氯酸铵分解的物质还有 $NH_4Cl$，$NH_4F$，$CdF_2$，$ZnF_2$ 和 $PbCl_2$，以及尿素和双氰胺。氯酸盐和铬酸盐也会影响高氯酸铵的分解[135]。

### 5.4.2. 生产方法

实验室中可以用氨与高氯酸水溶液反应制得非常纯

的高氯酸铵。

工业上采用高氯酸钠与氯化铵复分解反应制得。

$$NaClO_4+NH_4Cl \longrightarrow NH_4ClO_4+NaCl \qquad (156)$$

高氯酸铵的溶解度低于$NaClO_4$，也低于NaCl和$NH_4Cl$，复分解反应后可分离出高质量的高氯酸铵[136]。

由于有些用户对产品质量要求非常严格，不能混有杂质，原料$NaClO_4$若直接用电解完成液，必须先用$BaCl_2$和$Na_2CO_3$处理，除去其中的添加剂和重金属，调节浓度到56%左右再送至复分解反应器。$NH_4Cl$则是往反应器内分别加入35% HCl和$NH_3$气，反应分两步，开始加氨量少些，第二步继续加氨反应。由于$NH_4Cl$生成反应产生中和热，可用结晶后的冷母液来调节反应温度在70～80℃，这样就能不使$NH_4ClO_4$结晶出来。反应液pH值在第一步反应时用调节HCl加入量控制，第二步反应时用调节氨通入量来控制。复分解反应后的母液含有31% $NH_4ClO_4$，16% NaCl，再一次加氨可得近40% $NH_4ClO_4$，送去结晶和重结晶。母液回收NaCl后回复分解反应器循环使用。为控制$NH_4ClO_4$晶体大小和质量，在连续结晶器内以调节循环液体速度、温度和晶体层高度来控制；对间歇生产结晶流程则以改变冷却速度来调节。产品晶体外形以圆整形状为好，这样的产品适用于火箭燃料。为防结块，结晶时加些芳氨基乙醇的三磺酸酯来改变晶体性质。成品$NH_4ClO_4$一般干燥至水分0.02%以下，有时产品不经干燥，直接提供给用户含水5%的产品，减少加工费用。

用$NH_4HCO_3$代替$NH_4Cl$与$NaClO_4$复分解反应也可制$NH_4ClO_4$（压力2026kPa）：

$$NaClO_4+NH_4HCO_3 \longrightarrow NH_4ClO_4+NaHCO_3 \qquad (157)$$

副产品$NaHCO_3$可煅烧制纯碱。

采用非水溶液，如在液氨中硫酸铵与$NaClO_4$反应，或$NH_4Cl$与$KClO_4$反应，可得无水$NH_4ClO_4$，但反应过程复杂，难控制。

采用如下反应也可得到高氯酸铵：

$$NaClO_4+H_3PO_4+2NH_3 \longrightarrow NH_4ClO_4+NaNH_4HPO_4 \qquad (158)$$

为了防腐，生产设备采用钛或钛合金钢，搪瓷或者特种合金钢Cr18Ni12Mo2Ti。

### 5.4.3. 产品规格与分析方法

高氯酸铵成品质量按中国企业标准辽大Q32—83，有时可按用户要求而改变。国外对火箭推进剂用的高氯酸铵质量要求大致是：水分0.1%以下，水不溶物0.04%以下，氯化铵0.15%以下，以$Na_2SO_4$计硫酸盐灰分0.3%以下，以$NH_4ClO_3$计氧化剂量0.05%以下，高氯酸铵含量99%以上，水溶液pH 4.3～5.8。

高氯酸铵成品分析可用与甲醛反应放出氢离子，得乌洛托品的方法测定其含量。

### 5.4.4. 用　途

高氯酸铵主要用于火箭和导弹的固体推进剂，作为氧化剂用，少数用于炸药和焰火。钢板连结可用等量的环氧树脂和$NH_4ClO_4$混合物粘合，当需要分开时只要加热到300℃，粘合剂就会燃烧掉，钢板就可无损地被分开。

有人研究用$NH_4ClO_4$作为牛、羊和家禽的饲料添加剂，可促进体重增加。用量2～5mg/kg时，体重可增加3～31%，饲料量减少7～18%，用量增加5～10倍没有发现有害作用。

$NH_4ClO_4$也可用于便携式氧发生器作为固体的氧发生剂，这种氧发生器用于医疗急救和氧治疗，在海底、航天、航空、防弹掩体中作为氧的来源维持正常呼吸所需的氧气。

高氯酸铵作为爆破药使用时，冲击感度91，爆发点试验5秒内发生爆炸所需温度427℃，爆速约3000m/s，爆炸产生热量1.11kJ/g，气体810ml/g。$NH_4ClO_4$爆破炸药配方为：$NH_4ClO_4$ 82，二硝基甲苯13，蓖麻油5（重量比）。

## 5.5. 高氯酸钾

### 5.5.1. 性　质

高氯酸钾（potassium perchlorate）［7778-74-7］，$KClO_4$，分子量138.55，白色斜方晶体，573～579K时转变为立方晶体。高氯酸钾的物理性质列于表32。

表32　高氯酸钾的物理性质

| 项　　目 | 数　　值 |
|---|---|
| 熔点，℃ | 580～610 |
| 沸点，℃ | 653（分解） |
| 转化热（斜方→立方晶体），kJ/mol | 13.77 |
| 折射率$n_D^{20}$ | 1.4717 |
| 介电常数 | 5.9 |
| 溶解度（20℃），g/100g $H_2O$ | 1.8 |
| 密度（25℃），g/cm³ | 2.53 |
| 生成热，kJ/mol | −433.5 |
| 溶解热，kJ/mol | 50.63 |
| 摩尔热容，J/（mol·K） | 112.4 |
| 摩尔熵，kJ/mol | |
| 固体 | 151 |
| 水溶液 | 284.5 |
| 自由能，kJ/mol | |
| 固体 | −304.18 |
| 水溶液 | −293.0 |

高氯酸钾在水中的溶解度不大，不溶于醚、难溶于乙醇。纯 $KClO_4$ 加热至610℃时分解为KCl和$O_2$，分解速度随温度增高而加快。当有催化性物质KCl，KI，Cu，Fe，Co和MgO等存在时，分解反应加快。与有机物接触时，摩擦或振动均能引起分解、爆炸或燃烧。

### 5.5.2. 生产工艺

高氯酸钾是历史上头一个被发现的高氯酸盐，1816年Von Stadion首先制出 $KClO_4$，此后开发的高氯酸钾制造方法，不采用电化学方法直接从氯化钾电解成高氯酸钾。在硫酸介质中，用 $PbO_2$ 氧化氯酸钾而制得高氯酸钾，但这种制造方法成本很高。

在350～450℃下加热氯酸钾可得到高氯酸钾［见反应式（120）］，反应后的产物是流动性熔体，冷却后即凝固，加水将氯化钾溶解，高氯酸钾难溶于水，可将氯化钾与产品高氯酸钾分离。这种方法制造高氯酸钾工艺复杂，不安全，原料氯酸钾一部分消耗于生成副产物氯化钾而不是产品高氯酸钾。过高的反应温度（高于500℃）将造成产物高氯酸钾分解［见反应式（121）］，放出氧气。当存在杂质或催化剂时，促使氯酸钾分解成氯化钾和氧气，使收率降低，成本上升。

大多数工业生产是使用KCl和 $NaClO_4$ 进行复分解反应：

$$NaClO_4+KCl \longrightarrow KClO_4+NaCl \qquad (159)$$

操作时将含量600g/L左右的 $NaClO_4$ 溶液预热至60～80℃送入反应器，同时加入KCl溶液，并动搅拌器。提高温度至100℃，使生成的 $KClO_4$ 溶于反应液中，析出NaCl。滤去NaCl后，溶液冷却至25～30℃，析出 $KClO_4$，经重结晶可制得纯度大于99%的成品。

采用氯酸钾代替氯化钾进行复分解，母液中的 $NaClO_3$ 再进行电解氧化时电流效率较高；电解槽中生成高氯酸钾结晶少，有利于连续电解；母液循环使用可避免去除添加剂，因而物料损失少收率高，产品不含氯化物。该法缺点是产品含氯酸盐高，以氯计可达0.04%[137]。

### 5.5.3. 产品规格

高氯酸钾产品质量应符合中国专业标准ZBG 12005—87的规定，主要指标列于表33。

高氯酸钾产品包装桶上应涂刷GB190—85《危险货物包装标志》规定的“氧化剂”标志，以及GB191—85《包装储运指示标志》中规定的“怕热”，“怕湿”标志。

表33　高氯酸钾质量标准 ZBG 12005－87

| 指标名称 | | 优等品 | 一等品 | 合格品 |
|---|---|---|---|---|
| 高氯酸钾（以 $KClO_4$ 计），% | ≥ | 99.2 | 99.0 | 99.0 |
| 氯化物（以Cl计），% | ≤ | 0.02 | 0.03 | 0.03 |
| 氯酸盐（以Cl计），% | ≤ | 0.02 | 0.03 | 0.03 |
| 次氯酸盐 | | 无 | 无 | 无 |
| 水不溶物，% | ≤ | 0.02 | 0.03 | 0.04 |
| 水分，% | ≤ | 0.02 | 0.03 | 0.04 |
| 筛余物（150μm筛网），% | ≤ | 0.1 | 0.5 | 1.0 |
| pH | | 7±1.5 | 7±1.5 | 7±1.5 |
| 钠（以 $NaClO_4$ 计），% | ≤ | 0.2 | | |
| 溴酸盐（以 $KBrO_3$ 计），% | ≤ | 0.02 | | |
| 钙镁盐（以氧化物计），% | ≤ | 0.20 | | |

### 5.5.4. 用　途

高氯酸钾应用于爆炸物、焰火、摄影药剂、医药、氧化剂、分析试剂、引信和火箭推进剂。在同系列的推进剂中，含高氯酸钾比含高氯酸铵的推进剂燃烧快，燃烧速度可达3～6cm/s。由于高氯酸钾对热的稳定性比氯酸钾高，使用较安全，有可能取代氯酸钾应用于焰火工业，但其价格比氯酸钾高。

## 5.6. 其他IA族金属高氯酸盐

除了前述品种外，IA族金属高氯酸盐还有如下品种。

（1）高氯酸锂（lithium perchlorate）［7791-03-9］，$LiClO_4$，吸湿性强，有氧化性。25℃、相对湿度40%时可吸收水分0.1%，1小时后还会继续吸水成三水物［13453-78-6］，三水高氯酸锂在100℃时可失去2个分子水，236℃时转化为无水盐。相转变温度247℃，密度2.43g/cm³（无水盐），1.84g/cm³（三水盐）。25℃时生成热－384kJ/mol。沸点470℃（分解），熔点236～247（无水盐），95℃（三水盐）。$LiClO_4$ 是唯一有固定熔点的高氯酸盐，其他金属高氯酸盐加热时从斜方晶体转化为立方晶体，而 $LiClO_4$ 加热至247℃时无水盐才真正熔化，但不分解，继续热至400℃以上才慢慢分解。172℃时 $LiClO_4$ 与 $LiNO_3$ 混合生成低温共熔混合物，成分为53.5%（摩尔）$LiClO_4$ 和46.5%（摩尔）$LiNO_3$。

$LiClO_4$ 在甲醇、乙醇、正丁醇、丙酮、乙醚中的溶解性好，在20℃水中的溶解度为37.8g/100g $H_2O$。

用 $HClO_4$ 与氯化锂作用可制得 $LiClO_4$，副产HCl用加热蒸馏法除去。也可用高氯酸铵在150～250℃下与氢氧化锂作用，或在250～300℃下与碳酸锂作用制得。用 $NaClO_4$ 与氯化锂复分解反应也见报道。将 $LiClO_3$ 在20℃以上，电流密度2kA/m²下电解制 $LiClO_4$，电流效率约80%。一步直接电解氯化锂为 $LiClO_4$ 有较高的电流效率，电流密度1500～2500A/m²，阳极用铂或 $PbO_2$，电解温度30～40℃，添加剂为氯化锂。

高氯酸锂应用于化学试剂、焰火、火箭推进剂和制备氧气。它在有机溶剂中溶解性好，可应用于制造胶体

炸药。

(2) 高氯酸铯 (cesium perchlorate) [13454-84-7], $CsClO_4$, 25℃时密度 3.327g/cm³, 生成热为−434.6kJ/mol, 折射率 1.4752 (1.4788, 1.4804), 熔点 224℃ (分解), 沸点 575℃ (分解为 CsCl)。系斜方晶体, 492～497K 时转变为立方晶体。25℃时摩尔热容 107.57J/(mol·K)。在水中的溶解度不大, 20℃时为 1.9g/100g $H_2O$。

(3) 高氯酸铷 (rubidium perchlorate) [13510-42-4], $RbClO_4$, 25℃时密度 2.9g/cm³, 生成热−434.6kJ/mol, 折射率 1.4701, 熔点 281℃, 沸点 606℃ (分解)。属于斜方晶体, 在 551～554K 时转变为立方晶体。在水中的溶解度不大, 25℃时为 1.338g/100g $H_2O$。

## 5.7. IB 族金属高氯酸盐

(1) 高氯酸铜 (copper perchlorates) [40974-00-3], 有高氯酸铜 (Ⅰ) [15061-57-1] $CuClO_4$ 和高氯酸铜 (Ⅱ) [13770-18-8] $Cu(ClO_4)_2$, 各有一系列水合物: $CuClO_4 \cdot H_2O$, $Cu(ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$, $Cu(ClO_4)_2 \cdot 4H_2O$, $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$, 以及 $Cu(ClO_4)_2 \cdot 7H_2O$。各种高氯酸铜的水合物多为蓝色结晶, 有潮解性, 易溶于水、醇、丙酮、醋酸和醋酐, 微溶于乙醚和乙酸乙酯。高氯酸铜 (Ⅰ) 与氨、氨水、吡啶, 以及这些化合物的有机衍生物可形成配合物。

把碱式碳酸铜 (Ⅱ) 溶解于 $HClO_4$ 中, 然后将溶液浓缩, 可得到七水高氯酸铜 (Ⅱ)。再把它在 $P_2O_5$ 上脱水, 制得稳定的产物——六水高氯酸铜 (Ⅱ), 熔点 82.3℃。

将高氯酸与氧化铜 (Ⅰ) 反应, 可制得高氯酸铜 (Ⅰ)。或者将金属铜直接溶解于高氯酸中, 也可以制得高氯酸铜 (Ⅰ)。

高氯酸铜 (Ⅰ) 应用于容量分析, 可代替碘酸钾作标准溶液用。工业上高氯酸铜 (Ⅰ) 作为纤维素乙酰化催化剂, 电子工业用它作为制作电子线路板的试剂。应用在固体火箭推进剂, 是有效的燃烧速度促进剂组分。

(2) 高氯酸银 (silver perchlorate) [7783-93-9], $AgClO_4$, 白色结晶, 相对密度 2.806, 熔点 486℃ (分解)。易溶于水, 25℃时在水中溶解度是 557g/100g $H_2O$。溶于许多有机溶剂: 苯、甲苯、苯胺、氯苯、硝基苯、吡啶、甘油、冰醋酸、醇和乙醚等。在甲苯中溶解度为 101g/100g 甲苯, 但不溶于氯仿、四氯化碳和溶剂油等溶剂。与苯、甲苯、苯胺、吡啶和二噁烷能形成配合物。它很容易吸潮生成一水物 [14242-05-8], 该一水合物在 43℃下即可脱水。无水高氯酸银对光敏感, 但含少量 $HClO_4$ 时则较稳定。高氯酸银加热至 800℃, 或者与有机物接触易发生爆炸。6mol 苯胺, 4mol 吡啶, 1mol 苯, 1mol 甲苯组成的混合物与高氯酸银接触时, 受冲击即可猛烈爆炸。

$AgClO_4$ 对人体皮肤、粘膜有损害, 误服时, 由于其收敛性局部作用于口腔和消化道, 可有刺激、疼痛、呕吐、胃出血等反应而致急性死亡。

将高氯酸加到硝酸银中, 减压下加热至 150℃, 把硝酸和过量的高氯酸除去, 在水中重结晶制得一水高氯酸银, 在 43℃下脱水后得无水高氯酸银。

将氧化银或氢氧化银和高氯酸反应, 然后浓缩、结晶制得成品高氯酸银。

直接用银与 $HClO_4$ 反应, 放出氢气, 得纯净 $AgClO_4$。

高氯酸银用作脱水剂、炸药。制备 $HClO_4$ 时用以脱水。与无机或有机卤化物反应, 可生成其他高氯酸盐或高氯酸酯。

(3) 金有其有机高氯酸盐配合物 $(C_6H_5)_3As \cdot Au(C_6F_5)_2ClO_4$ [42774-61-8]。

## 5.8. ⅡA 族金属高氯酸盐

(1) 高氯酸铍 (beryllium perchlorate) [56044-34-9], $Be(ClO_4)_2$, 通常是以二水物 [39527-87-2] 存在, 熔点<80℃。四水物 [7787-48-6] 在水中溶解度为 59.5g/100g $H_2O$。

高氯酸铍吸湿性强, 对人体可伤害及皮肤、粘膜, 引起结膜炎或角膜炎。慢性中毒症状为食欲不振、咳嗽、呼吸困难、心脏损害及肺叶芽肿。因此规定工作场所其浓度应低于 0.002mg/m³。

制备二水高氯酸铍可在溶液中用 $BeCl_2$ 与 $HClO_4$ 反应, 或者在 60℃下 $BeCl_2$ 与 $HClO_4 \cdot H_2O$ 共热。150℃时则生成含氧或含氢氧基的化合物; 在 190～265℃之间时失去 $HClO_4$, 残留下的固相是 $Be_4O(ClO_4)_6$; 温度热至 290℃时则完全分解成为 BeO。

(2) 高氯酸镁 (magnesium perchlorate) [10034-81-8], $Mg(ClO_4)_2$, 有几种水合物形式: $Mg(ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$ [18716-62-6], $Mg(ClO_4)_2 \cdot 4H_2O$ [22465-13-0], $Mg(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ [13446-19-0] 和 $Mg(ClO_4)_2 \cdot 8H_2O$ [72861-22-4]。无水盐为白色多孔或片状结晶, 易潮解。25℃时密度 2.60g/cm³, 熔点为 251℃ (分解), 25℃时生成热−585.76kJ/mol。氧化性强, 有毒。$Mg(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ 为白色结晶, 易潮解, 密度 1.970g/cm³, 熔点 185℃, 折射率 1.458。在 23℃时, $Mg(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ 上的水蒸气压为 2.79kPa, $Mg(ClO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 上为 1.86kPa, $Mg(ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$ 上为 $10^{-2}$～$10^{-3}$Pa。当 $Mg(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ 加热至 251℃以上时, 发生分解:

$$Mg(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O \longrightarrow 2HClO_4 + Mg(OH)_2 + 4H_2O \quad (160)$$

用硫酸镁与 $NaClO_4$ 浓溶液进行复分解反应可制得高氯酸镁。或将过量氧化镁加到 30% $HClO_4$ 中进行反应生成高氯酸镁, 母液过滤, 滤液用 $HClO_4$ 中和至弱酸性, 经蒸发冷却析出结晶。晶体用少量热水溶解, 再次蒸发析出六水高氯酸镁结晶。干燥脱水分两步, 第一步在 170～

200℃之间进行，第二步在220～240℃之间进行，最后得到无水高氯酸镁。

高氯酸镁对水亲合力很强，吸湿性强，吸收水分可达自身重量的60%，主要用作脱水剂。它也吸收甲醇、乙醇、丙酮、吡啶、乙腈、氨和硝基甲烷蒸气。还可用作气体干燥剂，催化剂，焰火配料组分，干电池中的电解质等。

(3) 高氯酸钙 (calcium perchlorate) [13477-36-6]，$Ca(ClO_4)_2$，25℃时密度2.651g/cm³，生成热－744kJ/mol，熔点270℃ (分解)。易溶于水、乙醇和甲醇中，在25℃水中溶解度188.6g/100g $H_2O$，微溶于乙醚。加热至260℃开始分解。高氯酸钙可形成四水合物 [15627-86-8] 和八水合物 [72861-16-6]。

将硝酸钙或氯化钙与$HClO_4$水溶液反应，把溶液蒸发冷却，得到四水高氯酸钙结晶。将这四水合物在减压下加热脱水，制得无水高氯酸钙。

高氯酸与氢氧化钙作用也可制得纯净的高氯酸钙。

高氯酸钙主要用作乙酸酯化反应催化剂。

(4) 高氯酸锶 (strontium perchlorate) [13450-97-0]，$Sr(ClO_4)_2$，白色结晶，溶于水、甲醇、乙醇，不溶于乙醚。25℃时在水中的溶解度为309.67g/100g $H_2O$，生成热为－836kJ/mol。四水高氯酸锶加热至25℃时转成二水高氯酸锶，加热至37℃时转为$1\frac{1}{2}$水合高氯酸锶。

将$HClO_4$加入锶盐水溶液中，反应后将溶液蒸发、冷却可得四水物结晶，把它减压加热可制得无水高氯酸锶。

加热高氯酸铵和氧化锶或碳酸锶，也能制得高氯酸锶。

$HClO_4$与氧化锶或氢氧化锶进行中和反应也可得高氯酸锶。

高氯酸锶用于焰火，纤维素溶剂。

(5) 高氯酸钡 (barium perchlorate) [13465-95-7]，$Ba(ClO_4)_2$，白色或无色晶体。具有强氧化性，与可燃物质接触，在硝酸或硫酸作用下发生燃烧并会引起爆炸。高氯酸钡有毒。易溶于水、醇、丙酮和乙酸乙酯，不溶于醚。在25℃水中的溶解度为198.33g/100g $H_2O$，或者66.48g/100g溶液。25℃时密度3.2g/cm³，熔点505℃。高氯酸钡的水合物有一水合物[10294-38-9]和三水合物[10294-39-0]。后者为无色晶体，25℃时的密度2.74g/cm³，熔点为400℃ (分解)，折射率1.533。其制造方法主要有：

a. $NaClO_4$与$BaCl_2$进行复分解反应制得。

b. 电解氯酸钡溶液一步生成高氯酸钡。

c. 钡盐与亚硝酰高氯酸盐共热制得。

d. $NH_4ClO_4$与$Ba(OH)_2$或$BaCO_3$加热。

e. $HClO_4$溶液与$BaCO_3$、$BaCl_2$或$Ba(OH)_2$反应，在常温下可结晶出高氯酸钡三水物，把它在减压下加热，温度100～140℃，得无水高氯酸钡。

高氯酸钡主要用于分析试剂，气体干燥剂，氧化剂，脱水剂和焰火方面。

## 5.9. ⅡB族金属高氯酸盐

(1) 高氯酸锌 (zinc perchlorate) [13637-61-1]，$Zn(ClO_4)_2$，存在六水物[10025-64-6]，八水物[72861-15-5]，三水物 [17031-35-5]，均为无色结晶，有潮解性，可溶于水和乙醇。六水物熔点106℃，系用$HClO_4$与锌粉反应，蒸发冷却反应溶液，析出结晶，再用冰水洗涤后进行重结晶，经硫酸干燥后得六水高氯酸锌。用硫酸锌和高氯酸钡进行复分解反应，得到的溶液蒸发浓缩后也得到六水高氯酸锌。高氯酸锌用作纤维素乙酰化催化剂和微型干电池电解质。

(2) 高氯酸镉 (cadmium perchlorate) [13760-37-7]，$Cd(ClO_4)_2$，通常以六水物 [10326-28-0] 存在，系无色六方晶体，熔点129.4℃，可溶于乙醇和水中。将氧化镉溶解于$HClO_4$中，浓缩溶液可得六水高氯酸镉。

(3) 高氯酸汞 (mercuric perchlorate) [7616-83-3]，$Hg(ClO_4)_2$，有三水物[73491-34-6]和六水物[20624-30-0]，均为无色柱状晶体。六水物熔点34℃，有潮解性，溶于水，在乙醇中则被分解。高氯酸亚汞 (mercurous perchlorate) [1392-02-0]，$HgClO_4$，存在二水合物 [14766-90-6]，为无色针状结晶，在空气中稳定，不易脱水，易溶于水，加热至150℃时分解。

将氧化汞或氢氧化汞溶于高氯酸中，溶液在常压下蒸发浓缩制得六水高氯酸汞结晶。将氧化亚汞溶于高氯酸中，溶液蒸发浓缩可制得二水高氯酸亚汞结晶。

高氯酸汞主要应用于发酵工业，高氯酸亚汞主要用作分析试剂和化学试剂。

## 5.10. ⅢA族金属高氯酸盐

(1) 硼的高氯酸盐只有和高氯酸铯形成的复盐$CsB(ClO_4)_4$ [33152-95-3]。

(2) 高氯酸铝 (aluminum perchlorate) [14452-39-2]，$Al(ClO_4)_3$，其无水盐密度2.209g/cm³，可以用它的三水合物[63988-53-4]于温度145～155℃下加热脱水而制得。六水合高氯酸铝 [22993-14-2] 加热至264℃的温度时，分解成氧化铝和残留的一部分没有分解的无水高氯酸铝。九水合高氯酸铝 [81029-06-3] 熔点为85℃，而六水合高氯酸铝的熔点为120.8℃。如果加热这些形式的高氯酸铝水合物，温度达到178℃时，全部都可水解，并且脱水生成碱式盐$Al(OH)(ClO_4)_2$ [67632-67-1]。高氯酸铝能溶于水，在稀的水溶液中可完全离解，也能够溶于硝基甲烷、硝基苯、乙腈和2-乙氧基乙醇等有机溶剂中。

一般常用的无水高氯酸铝，其制造方法有下列几种：

a. 将无水氯化铝加入到无水高氯酸中，然后将过量的酸用氮气流吹出，再在有机溶剂中重结晶而得无水高氯酸铝。

b. 用金属铝或 $Al(OH)_3$ 溶解于高氯酸中制得高氯酸铝溶液，将溶液蒸发，而后结晶得之。

c. 在 $HClO_4$ 中加入过量 $Al(OH)_3$，然后在蒸汽浴上结晶，得到十五水高氯酸铝。经多级脱水干燥，最终可变为无水物。

$$Al(ClO_4)_3 \cdot 15H_2O \xrightarrow[18℃]{浓\ H_2SO_4}$$

$$Al(ClO_4)_3 \cdot 9H_2O \longrightarrow Al(ClO_4)_3 \cdot 6H_2O \xrightarrow[18℃]{P_2O_5}$$

$$Al(ClO_4)_3 \cdot 3H_2O \xrightarrow[150℃真空]{P_2O_5} Al(ClO_4)_3 \qquad (161)$$

d. 无水 $AlCl_3$ 和 $AgClO_4$ 在有机溶剂中反应生成无水 $Al(ClO_4)_3$。

(3) 高氯酸镓 (gallium perchlorate) [19854-31-0]，分子式可表示为配合物形式 $[Ga(H_2O)_6](ClO_4)_3$，为晶状粉末，易潮解，溶于水、乙醇、乙酸。常压下加热至 175℃分解，真空中 155℃就分解。分解产生气体产物和无确定组成的碱式氯酸镓，温度更高时转化为不溶的氧化镓。

将含有过量 $HClO_4$ 的高氯酸镓溶液放在一个装有浓硫酸的真空干燥器中蒸发，可制得很大的八面体形结晶。如果在溶液中不含游离酸，则会产生大的，能潮解的 $9\frac{1}{2}$ 水合物的单斜晶体，被加热至 80℃以上时转化为六水合物。

金属镓几乎在所有强酸中均溶解很慢，唯在 72% $HClO_4$ 中溶解很快，因此可用此法制取高氯酸镓：

$$Ga + HClO_4 \longrightarrow [Ga(H_2O)_6](ClO_4)_3 + Cl_2 \qquad (162)$$

## 5.11. Ⅷ族金属高氯酸盐

(1) 高氯酸亚钴 (cobaltous perchlorate) [13455-31-7]，$Co(ClO_4)_2$，是红色针状结晶，相对密度 3.327，可溶于水、乙醇和丙酮中。存在有六水合物的高氯酸亚钴复盐 $CsCo(ClO_4)_3 \cdot 6H_2O$ [13478-33-6]。无水 $HClO_4$ 与 $CoCl_2$ 在室温下不起反应，但在 $CsClO_4$ 存在下即可生成这种双阳离子的复盐。

(2) 高氯酸铁 (ferric perchlorate) [13537-24-1]，$Fe(ClO_4)_3$，其六水合物 [55144-08-6] 为浅玫瑰色结晶，九水合物 [55144-09-7] 则为淡黄色结晶。吸湿性强，易溶于水和醇，有氧化性。加热至 70℃时颜色变暗，温度达到 210℃以上时开始分解。高氯酸亚铁 (ferrous perchlorate) [13933-23-8]，$Fe(ClO_4)_2$，存在有六水合物 [13520-69-9]，为无色或绿白色结晶，溶于水和乙醇。

高氯酸铁的制造系将氧化铁或氢氧化铁溶于高氯酸中，蒸发结晶后制得六水合或九水合高氯酸铁。

高氯酸亚铁的制造系用铁溶于稀的高氯酸中，或者用高氯酸钡与硫酸亚铁进行复分解反应，所得溶液经结晶即制得六水合高氯酸亚铁。

各种高氯酸铁主要用作氧化剂和分析试剂。

(3) 高氯酸镍 (nickel perchlorate) [13637-71-3]，$Ni(ClO_4)_2$，有二水合物 [38784-45-1] 和六水合物 [13520-61-1]，为蓝色棱形结晶，有潮解性，易溶于水和乙醇。还有些无水配合物，例如 $Ni(CH_3CN)_6(ClO_4)_2$，$Ni(CH_3CN)_4(ClO_4)_2$ 和 $Ni(CH_3CN)_2(ClO_4)_2$。

用氢氧化镍或碱式碳酸镍与 20% 高氯酸反应制得六水合高氯酸镍，在真空和 120℃的条件下煅烧 24 小时只能得到二水合高氯酸镍，无法制得无水物。将六水合高氯酸镍装在石英安瓿样装置里，真空下加热至 220℃脱水可制得无水物[138]。连续不停地加热可能使高氯酸镍分解，因此必须分步升温，停歇几小时后再继续升温至 220℃。

## 5.12. 其他金属高氯酸盐

除上述金属高氯酸盐以外，还有如下品种。

高氯酸铋 (bismuth perchlorate) [14059-45-1]，$Bi(ClO_4)_3$，吸湿性强，在空气中吸水分解后变成一水高氯酸氧铋 [66172-93-8]，$BiOClO_4 \cdot H_2O$。在 80～100℃下加热一水高氯酸氧铋可得到高氯酸铋。高氯酸铋常见的是五水合物 [66172-92-7]，系用三氧化二铋分次加入 40% 的高氯酸中制得。高氯酸浓度超过 70% 时会引发爆炸，但浓度过低时则生成高氯酸氧铋。反应结束后进行真空蒸发，得五水高氯酸铋。将五水高氯酸铋在氯化钙上蒸发，可得三水高氯酸氧铋 [67632-68-2]，继续干燥得到一水高氯酸氧铋。

高氯酸氧钒 (vanadyl perchlorate) [67632-69-3]，$VO(ClO_4)_3$，用作氧气发生剂。它在 −45～20℃下按下式反应制得。

$$VOCl_3 + 3Cl_2O_4 \longrightarrow VO(ClO_4)_3 + 3Cl_2 \qquad (163)$$

高氯酸铬 (chromium perchlorates) 有两种：$Cr(ClO_4)_2$ [13931-95-8] 和 $Cr(ClO_4)_3$ [13527-21-8]。后者有七水合物 [63355-16-8] 和六水合物 [55147-94-9]。六水合物被认为是以 $[Cr(H_2O)_6](ClO_4)_3$ 配位化合物 (盐) 形式存在。常温下为紫红色晶体，有潮解性。在 210℃时失去结晶水和 $HClO_4$，变为氧化铬和氯化铬酰。可将氢氧化铬溶于 $HClO_4$ 而制得高氯酸铬。

无水高氯酸铬酰 (chromyl perchlorate) [60499-74-3]，$CrO_2(ClO_4)_2$，应用于气体发生装置，作为氧气来源。

它是在低温下按下式反应制成：

$$CrO_2Cl_2+2Cl_2O_4 \xrightarrow{-45\sim20℃} 2Cl_2+CrO_2(ClO_4)_2 \quad (164)$$

高氯酸锰（Ⅱ）(manganous perchlorate)[13770-16-6]，$Mn(ClO_4)_2$，有二水合物[67460-77-9]，常见其六水合物[15364-94-0]，为淡红色潮解性结晶，溶于无水乙醇和水，加热至165℃开始分解。将$MnCO_3$或MnO溶于$HClO_4$中，过滤，在真空下将母液蒸发浓缩，冷却后结晶分离得成品高氯酸锰。此外，也存在锰（Ⅲ）的高氯酸盐[13498-03-8]，$Mn(ClO_4)_3$。

高氯酸铅（lead perchlorate）[13637-76-8]，$Pb(ClO_4)_2$，有三水合物[13453-62-8]，为白色或无色结晶，有氧化性，有毒。熔点83～84℃，加热至100℃时分解。溶于水，25℃时其饱和水溶液相对密度为2.733；溶于醇，其甲醇溶液具有爆炸性。制造方法将碳酸铅、硝酸铅等铅盐溶解于高氯酸中，然后将溶液蒸发浓缩，冷却结晶析出三水合高氯酸铅。在有$P_2O_5$干燥剂，65℃的条件下，可制得无水高氯酸铅。如果在$HClO_4$中重结晶，可得优质高纯产品。此外，高氯酸与氧化铅或氢氧化铅作用，也可制得无杂质的高氯酸铅。

四高氯酸钛（titanium tetraperchlorate）[13498-15-2]，$Ti(ClO_4)_4$系由$Cl(ClO_4)$[27218-16-2]和$TiCl_4$在-45～20℃下反应并放出氯而生成的。

## 5.13. 非金属高氯酸化合物

### 5.13.1. 有机高氯酸化合物

高氯酸可以与有机物或其他无机非金属元素生成各种非金属高氯酸化合物，其中含有机基团的高氯酸化合物高氯酸胺、高氯酸重氮化合物、高氯酸氧鎓、高氯酸酯等已见报道。高氯酸胺常温下是晶体，很稳定，加热时挥发或分解爆炸。高氯酸与醛、酮和醚可生成氧鎓或碳鎓盐。高氯酸酯是液体。这些化合物都对撞击敏感，有爆炸性，受湿分解。高氯酸三氯甲酯是用四氯化碳和高氯酸银在少量HCl存在下反应制得的无色液体，与有机物接触或加热即产生爆轰。高氯酸与相应的醇反应可制得高氯酸芳甲基酯，它是一种有色晶体，熔点较高。由高氯酸铯与叠氮甲烷磺酸酯反应制得一水高氯酸叠氮化物[61017-17-2]，应用在火箭推进剂，是一种稳定的氧化剂。

所有的有机高氯酸化合物都是极危险的化学品，因为它们在同一分子内氧化剂和还原剂共存，所以在生产和应用时均应小心。

### 5.13.2. 高氯酸肼类

高氯酸肼（hydrazine perchlorate）[13762-80-6]，$N_2H_4\cdot HClO_4$，白色结晶体，撞击或摩擦极易引起爆炸。它采用肼或水合肼与高氯酸进行中和反应至pH 3.2左右而制得，产品中含有的杂质是0.15～0.4% $HClO_4$。高氯酸肼是一种强力、灵敏的氧化剂，应用时应极度小心。它主要应用于火箭推进剂作为氧化剂，由于生产上很难得到无水产品，并且结晶难以控制，使它在应用上受到一定的限制。

二高氯酸肼（hydrazine diperchlorate）[13812-39-0]，$N_2H_4\cdot 2HClO_4$，制造方法与高氯酸肼类似。原料肼也可用$N_2H_4\cdot HCl$，$N_2H_4\cdot 2HCl$，$NH_2NHCOOH$或者$NH_2NHCOON_2H_5$与过量的72% $HClO_4$在压力133.33Pa下，混合搅拌24小时，所形成的溶液经过滤制得产品，在真空中干燥24小时即制得无水产品，纯度99%，含杂质是0.04～0.22% $HClO_4$。它的应用与高氯酸肼相同。

由1mol $N_2H_4\cdot HCl$与4mol $NH_4ClO_4$（另外过量25%）在无水HF中（10～30倍于反应物量），控制温度15～21℃下进行反应，放出HCl。将制得的溶液进行冷却，即沉淀出四高氯酸二铵肼(diammonium hydrazinium tetraperchlorate)，过滤分离出产品。无水HF可用蒸发的办法从滤液中回收，$NH_4F$作为副产物移去他用。四高氯酸二铵肼也用于火箭推进剂，吸湿性低，比神比常用的推进剂好。

### 5.13.3. 高氯酸羟铵

高氯酸羟铵（hydroxylammonium perchlorate）[15588-62-2]，$NH_3OH\cdot ClO_4$，含氧量59.9%，熔点81℃，分解温度180℃。温度在178～220℃时，分解放热，生成相应的高氯酸铵和氧；此高氯酸铵在313～370℃时继续放热分解。25℃时高氯酸羟铵的密度为2g/cm³，生成热为-278kJ/mol。对撞击或摩擦敏感。可用$NaClO_4$与羟基氨硫酸盐或盐酸盐反应制得，反应生成的$Na_2SO_4$或NaCl被加入低沸点的醇或醚从反应混合物中沉淀出来。也可以从下列反应制得高氯酸羟铵：

$$(NH_3OH)_2SO_4+Ba(ClO_4)_2 \longrightarrow 2NH_3OHClO_4+BaSO_4 \quad (165)$$

### 5.13.4. 高氯酸亚硝酰

高氯酸亚硝酰（nitrosyl perchlorate）[15605-28-4]，$NO\cdot ClO_4$，也可看作亚硝酸高氯酰。系无色、斜方晶体，氧含量61.8%，25℃时密度2.169g/cm³，生成热174.89kJ/mol。吸湿性强，在水中水解成$HClO_4$和氮的氧化物。对热稳定性较差，100℃时即分解：

$$2NOClO_4 \longrightarrow 2ClO_2+N_2O_5+\frac{1}{2}O_2 \quad (166)$$

高氯酸亚硝酰与干燥的醚或伯胺接触起猛烈反应，与有

机物接触有时会自行着火爆炸。

将一氧化氮和二氧化氮的混合物通入53～72% $HClO_4$ 中反应，或者无水 $HClO_4$ 与 $N_2O_3$ 反应可制得高氯酸亚硝酰及其水合物：

$$N_2O_3+3HClO_4 \longrightarrow 2NOClO_4+HClO_4 \cdot H_2O \quad (167)$$

将氧化氮通入 $NaClO_4$ 与 $H_2SO_4$ 水溶液中也可制得高氯酸亚硝酰水合物。制取无水物可先将水合物在氮氧化物气氛中以 $P_2O_5$ 局部脱水，随之以真空干燥而得。

### 5.13.5. 高氯酸硝酰

高氯酸硝酰（nitryl perchlorate）[17495-81-7]，$NO_2ClO_4$，白色单斜晶体，室温下蒸气压低于6.67Pa，吸湿性大，在湿空气中2h后吸水即达25%，同时水解成 $HNO_3$ 和 $HClO_4$：

$$NO_2 \cdot ClO_4+H_2O \longrightarrow HNO_3+HClO_4 \quad (168)$$

高氯酸硝酰氧含量66%，分解温度120℃，热稳定性比 $NOClO_4$ 好。25℃时密度2.22g/cm³，生成热37.2kJ/mol。它溶于无水硝酸，室温下在硝基甲烷中的溶解度为0.08mol/L，在 $CCl_4$ 或氯仿中的溶解度为0.01mol/L。无水 $NO_2ClO_4$ 对撞击或摩擦不敏感，在低温下与大量有机化合物混合即起剧烈反应，伴有自燃和爆炸。因此只能有控制地与一些物品接触，这些物品包括：不锈钢、碳钢、玻璃、聚乙烯、不加增塑剂的聚氯乙烯、聚酯和氟碳树脂。

用无水硝酸与 $HClO_4$ 反应制取高氯酸硝酰，反应产物在无水 $HNO_3$ 或硝基甲烷中分步结晶出来，过滤分离出产品。滤液在真空下加热蒸馏出 $HNO_3$，$HClO_4$ 和硝基甲烷。

$$HNO_3+2HClO_4 \longrightarrow NO_2ClO_4+HClO_4 \cdot H_2O \quad (169)$$

用 $HClO_4$ 与 $N_2O_5$ 作用可制得纯 $NO_2 \cdot ClO_4$：

$$N_2O_5+3HClO_4 \longrightarrow 2NO_2ClO_4+HClO_4 \cdot H_2O \quad (170)$$

$$2N_2O_5+HClO_4 \cdot H_2O \longrightarrow NO_2 \cdot ClO_4+3HNO_3 \quad (171)$$

采用如下反应也可制得 $NO_2 \cdot ClO_4$：

$$2ClO_2+N_2O_4+4O_3 \longrightarrow 2NO_2ClO_4+4O_2 \quad (172)$$

高氯酸硝酰主要应用于火箭燃料。

### 5.13.6. 高氯酸硫酸化合物

二高氯酸根硫酸盐（diperchlorate sulfate）[43059-05-8]，$SO_4(ClO_4)_2$，由 $H_2SO_4$ 和 $HClO_4$ 溶液在低温下电解制得，它是一种强氧化剂，与酮、苯、甲苯、醇和酯类有机化合物在25℃下即可发生反应，反应放热并产生爆炸。它可溶于 $CCl_4$ 和氟利昂中，且与之不起化学反应。

### 5.13.7. 高氯酸氟和高氯酰氟

高氯酸氟（fluorine perchlorate）[37366-48-6]，$FClO_4$，通常是气体状态，熔点－167.5℃，沸点－15.9℃。它的性质极为活泼，稍有冲击或摩擦，或者混入灰尘即可能发生爆炸。对人体可造成呼吸道及肺部的损害，毒性与 $HClO_4$ 和氟化物相近。用氟与60～70% $HClO_4$ 溶液反应可以制得高氯酸氟。

这里应特别指出的是，常被称为氯酸氟（fluorine chlorate）的化合物 $FClO_3$，分子量102.45，实际上是高氯酸的酰基氟——高氯酰氟（perchloryl fluoride）[7616-94-6]。其化学性质较为稳定，常温下为气体状态，氧化性强，与有机物接触时有爆炸危险，但对冲击的敏感性不大。动物试验 $LC_{50}$ 为630ppm（空气中的含量），它进入人体内会形成高铁血红蛋白，引起发绀甚至死亡。其物理性质见表34。

表34　高氯酰氟的物理性质

| 项　　目 | 数　值 |
|---|---|
| 熔点，℃ | －146 |
| 沸点，℃ | －46.8 |
| 生成热，kJ/mol | －21 |
| 汽化热，kJ/mol | 19.2 |
| 比热容，kJ/（kg·K） | |
| 60℃ | 0.9 |
| 50℃ | 1.25 |
| －10℃ | 1.0 |
| 蒸气压，kPa | |
| 0℃ | 594.7 |
| 25℃ | 1213.0 |
| 50℃ | 2220.0 |

电解 $NaClO_4$ 溶在无水HF中的饱和溶液可制取高氯酰氟。也可在40～50℃下加热 $KClO_4$、HF和 $SbF_5$ 混合物而得，产率85～90%。它应用于火箭燃料作氧化剂，在变压器中作气态电介质。

## 5.14. 技术经济概况

由于世界各国都把高氯酸盐列为战略物资，有关的经济统计数据大多保密，不予公开发表。因此对氯的含氧酸盐，特别是高氯酸盐生产方面的技术经济问题研究较少，仅见A. Legendre的报告[139]。氯酸盐和高氯酸盐多采用电解法生产，从单位成本构成分析看出，影响成本的因素主要在电耗。当前电化学法生产技术发展趋势是提

高电流密度以强化生产。电流密度增加，每个电极表面单位电化合成得到的产品数量增加，只要电流效率不降低，就可以提高电解产品的产率。但是提高电极电流密度就伴随有电解槽的电压升高，因而电能消耗增加，产品成本增加。所以，提高电流密度必须从设备折旧费用和原材料消耗的降低和电费的提高这两个相反的因素来分析其得失。通过技术经济分析可以确认，高氯酸钠生产成本主要在电耗，并且与电流密度的关系很大。$PbO_2$ 阳极比铂阳极的生产成本低，其最佳电流密度为 2000A/m²，而铂阳极为 4000～5000A/m²。

## 参考文献


[1] Schack, C. J., Lindahl, C. B., *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **3**, 387(1967).

[2] US 2157525(1939), Cady, G. H. (Pittsburgh Plate Glass Co.).

[3] CA 952258 (1975), Mueller, W. A. (Pulp and Paper Research Institute of Canada).

[4] Spinks, J. W. T., *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 3015(1931).

[5] Lidwell, O. M., Lovelock, J. E., *Med. Res. Counc. Spec. Rep. Ser.*, **262**, 68(1948).

[6] Bolker, H. I., Liebergott, N., *Pulp. Pap. Mag, Can.*, **73**, 7332(1972).

[7] US 3619349(1971), Liebergott, N., Bolker, H. I. (Pulp and Paper Institute of Canada).

[8] SU 181068(1966), Gallak, V. M., Bellinskaya, N. I..

[9] Сулейманов, А. С., Электрохимия, **27**(1), 50(1991).

[10] US 3616385(1971), Kioss, R. K., Claybaugh, G. W..

[11] US 3578400 (1971), Wojtowicz, J. A., Lapkin, M., Puar, M. S. (Olin Corp.).

[12] US 3845145 (1974), Wojtowicz, J. A., Lapkin, M., Puar, M. S. (Olin Corp.).

[13] US 3578393 (1971), Wojtowicz, J. A., Lapkin, M., Puar, M. S. (Olin Corp.).

[14] Awtry, A. W., Connick, R. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 1842(1951).

[15] Флис, И. Е., Быняев, М. К., ЖПХ, **30**(3), 339(1957).

[16] 方贤达、阮逢亮，化学世界，(4)，30(1982)。

[17] 方贤达、阮逢亮，福建化工，(2)，18(1981)。

[18] Никольский, Б. П., Флис, И. Е., ЖОХ, **22** (8), 1298 (1952).

[19] 方贤达，无机盐工业，(4)，37(1979)。

[20] Marshall, C., Millington, J., *J. Appl. Chem.*, **19**(10), 298(1969).

[21] Вревский, Б. М., Юркевич, Б. Д., Авт. свид. СССР, 257, 465(1967); Бюлл. изобр., (36), 22(1969).

[22] Вревский, Б. М., Юркевич, Б. Д., Изв. высш. хим. и хим-технол., **13**, 1493(1970).

[23] Фиошин, М. Я., "Успехи в области электросинтеза неорганических соединений", стр. 9, Химия, Москва, 1974.

[24] Сысолин, В. В., Хим. пром., (6), 44(1990).

[25] *Chem. Eng.*, **73**(10), 98(1966).

[26a] Прокопчик, А. К., ЖФХ, **29**, (6), 1020(1955).

[26b] US 3572989 (1971), Tatara, S. et al. (Nippon Sod. Co., Ltd.).

[27] 深沢旭，"東京工業試験所報告"，第 57 回第 3 号，p. 111，1962.

[28] Жарова, Н. Н. и др., Хим. пром., (12), 727(1979).

[29] 天津化工研究院等编，《无机盐工业手册》，上册，511 页，化学工业出版社，北京，1979 年。

[30] GB 2155459(1985), Kissel, C. L., Preus, M. W. (Magna Corp.).

[31] US 3933988(1976), Rosen, H. J. (Hooker Chemical and Plastics Corp.).

[32] 张锦芳，化学世界，(2)，67(1966)。

[33] US 3733395(1973), Fuller, W. A. (Hooker Chemical).

[34] US 3563702(1971), Partridge, H. D. et al. (Hooker Chemical).

[35] CA 825084 (1969), Rapson, W. H. (Electric Reduction Co. of Canada).

[36] US 3933987(1976), Schulz, A. C. (Hooker Chemical and Plastics).

[37] CA 826577(1969), Winfield, J. D. et al. (Electric Reduction Co. of Canada).

[38] US 3793439 (1974), Rapson, W. H. (Erco Industries Ltd.).

[39] US 3789108 (1974), Rapson, W. H. (Erco Industries Ltd.).

[40] CA 951085 (1974), Rapson, W. H. (Erco Industries Ltd.).

[41] US 3816077(1974), Fuller, W. A. et al. (Hooker Chemical).

[42] US 3933988(1976), Rosen, H. J. (Hooker Chemical and Plastics).

[43] Качалов, А. И. и др., Хим. пром., (2), 164(1960).

[44] JP—Kokai 77—114492(1977), (Erco Industries Ltd.).

[45] US 3754079(1970), Callerame, J. (Chemical Generators Inc.).

[46] DE- OS 2343171(1975), Milanato Franco.

[47] FR (Demande) 2426016 (1978), Lai Peter (Hooker Chemical and Plastics Corp.).

[48] US 4247531(1981), Hicks, B. (Rio Linda Chemical).

[49] US 2616783(1952), Wagner, E. (Degussa).

[50] US 3904496(1975), Harke, C. J. et al. (Hooker Chemical and Plastics).

[51] US 3904495(1975), Eng, J. D. et al. (Hooker Chemical and Plastics).

[52] Haller, J. F., Listek, S. S., *Anal. Chem.*, **20**, 639(1948).

[53] Kieffer, R. G., Gordon, G., *Inorg. Chem.*, **7**, 235(1967).

[54] McCarthy, J. A., *J. N. Engl. Water Works Assoc.*, **59**,

252(1945).
[55] Myhrstad, J. A., Samdal, J. E., *J. Am. Water Works Assoc.*, **61**, 205(1969).
[56] Hodgden, A. W., Ingols, R. S., *Anal. Chem.*, **26**, 1224(1954).
[57] Post, M. A., Moore, W. A., *Anal. Chem.*, **31**, 1872(1959).
[58] Palin, A. T., *J. Inst. Water Eng. Engl.*, **21**, 587(1967).
[59] 天津化工研究院,无机盐工业,(2),24(1980)。
[60] 郑长纬,无机盐工业,(5),10(1987)。
[61] Качалов, А. И. и др., Хим. пром., (4), 336(1960).
[62] 陈素燕、孙鸣皋,化学世界,(7),331(1959)。
[63] 天津化工研究院,无机盐工业,(1),1(1979)。
[64] Neilson, G., *Du Pont Mag.*, **67**(3), 22(1973).
[65] DE 1567465(1974), Paetsch, R., Blum, W. (Deutsche Goldund Silber Scheideanstalt Vorm. Roessler).
[66] Чернышев, А. С. и др., У спехи химии, **25**(1), 91(1956).
[67] 谭秉彝,无机盐工业,(1),26(1983)。
[68] 罗亚驹,无机盐工业,(9),33(1985)。
[69] Сиренко, И. И. и др., Хим. пром., (1), 37(1975).
[70] Булатов, М. А. и др., Хим. пром., (5), 75(1989).
[71] Шляпников, В. А., ЖПХ, (10), 2182(1969).
[72] Шляпников, В. А. и др., Электрохимия, **2** (11), 1273(1966).
[73] 方贤达,福建化工,(4),26(1982)。
[74] Агапова, Р. А., Елина, Л. М., ЖПХ, **44**(6), 1302(1971).
[75] Эбериль, В. И., Филиппов, Т. С., ЖПХ, **40** (11), 2482(1967).
[76] Гинзбург, В. И. и др., Хим. пром., (6), 449(1971).
[77] Шляпников, В. А., ЖПХ, **50**(9), 2007(1977).
[78] Шляпников, В. А., Электрохимия, **5**(3), 866(1969).
[79] Филиппов, Т. С. и др., ЖПХ, **40**(11), 2488(1967).
[80] Cezner, V. et al., *Chem. Biochem. Eng.*, **Q4**(2), 83(1990).
[81] 方贤达,福建化工,(2),12,(1985)。
[82] Любушкин, В. И., ЖПХ, **53**(10), 2224(1980).
[83] Кацен, И. С. и др., ЖПХ, **5**(8), 916(1932).
[84] Эбериль, В. И. и др., Электрохимия, **6**(6), 782(1970).
[85] Эбериль, В. И. и др., Электрохимия, **6**(7), 1010(1970).
[86] Эбериль, В. И. и др., Электрохимия, **6**(3), 332(1970).
[87] Эбериль, В. И. и др., Электрохимия, **5**(3), 336(1969).
[88] Мулина, Ф. И. и др., ЖПХ, **39**(6), 1338(1966).
[89] Агапова, Р. А. и др., ЖПХ, **44**(7), 1514(1971).
[90] Мулина, Ф. И. и др., ЖПХ, **38**(12), 2819(1965).
[91] Мулина, Ф. И. и др., Хим. пром., (8), 42(1975).
[92] Entwisle, J. H., *J. Appl. Electrochem.*, **4** (4), 293(1974).
[93] Изидинов, С. О. и др., Электрохимия, **6**(11), 1621(1970).
[94] 邓景发,化学世界,(6),25(1962)。
[95] 黄永昌,无机盐工业,(2),14(1980)。
[96] 天津化工研究院,无机盐工业,(3),11(1980)。
[97] Якименко, Л. М. и др., Хим. пром., (10), 9(1972).
[98] 天津化工研究院,无机盐工业,(3),13(1985)。
[99] Дрозрецкая, Е. П. и др., Хим. пром., (4), 226(1984).
[100] Кохапов, Г. Н. и др., Хим. пром., (3), 39(1975).
[101] 方贤达、姜继,福州科技,(3),1(1983)。
[102] 曹大为、南峰、方贤达,福州大学学报,(2),89(1984)。
[103] Newberry, I. et al., *J. Electrochem. Soc.*, (1), 114(1969).
[104] Яковлева, Е. И., ЖФХ, **30**(4), 937(1956).
[105] Матвейко, Н. Н. и др., Хим. пром., (3), 42(1989).
[106] DE—OS 2362705(1974), Hoekje, H. H., Raetzsch, C. W. (PPG Industries Inc.).
[107] Елина, Л. М. и др., ЖПХ, **47**(7), 1655(1974).
[108] 刘佩珠,无机盐工业,(5),24(1989)。
[109] 关延清,无机盐工业,(3),36(1990)。
[110] 谭秉彝,无机盐工业,(6),31(1988)。
[111] 陆俊良,无机盐工业,(1),29(1988)。
[112] Добров, Ю. В. и др., Электрохимия, **10**(8), 1174(1974).
[113] Шляпников, В. А. и др., ЖПХ, (3), 514(1968).
[114] Шляпников, В. А. и др., Хим. пром., (7), 2(1972).
[115] 方贤达,无机盐工业,(5),30(1983)。
[116] 方贤达,福建化工,(2),10(1991)。
[117] 方贤达,无机盐工业,(1),35(1985)。
[118] 方贤达,无机盐工业,(1),55(1979)。
[119] 叶绪荤等,无机盐工业,(2),16(1990)。
[120] 王立身,化学世界,(3),106(1991)。
[121] White, N. C., *Trans. Electrochem. Soc.*, **92**, 15(1947).
[122] Турецкая, А. Ф., Лепешков, И. Н., ЖНХ, **10**(9), 2162(1965).
[123] 卢芳仪、蒋柏泉,无机盐工业,(2),10(1988)。
[124] Шляпников, В. А. и др., ЖПХ, **49**(11), 2413(1976).
[125] Шляпников, В. А. и др., ЖПХ, **49**(10), 2247(1976).
[126] Шляпников, В. А. и др., Хим. пром., (10), 46(1978).
[127] Касаткин, З. В. и др., Электрохимия, **3**(2), 1034(1967).
[128] Касаткин, З. В. и др., Электрохимия, **5**(2), 139(1969).
[129] Красилова, Т. Я. и др., Электрохимия, **5**(1), 44(1969).
[130] De Nora, O. et al., *J. Electrochem. Soc.*, **116** (1), 146(1969).
[131] Ильин, К. Г. и др., Известия высших учебных заведений СССР, 《Химия и Химическая Технология》, (4), 572(1964).
[132] JP 3—197(1974).
[133] 衣宝廉,无机盐工业,(2),22(1985)。
[134] US 3493478(1970), Udupa, H. V. et al. (Central Electro chemical Research Institute, Karaikudi, S. Rly. India).
[135] Хаиретдинов, Е. Ф. и др., Известия сибирь. отделения Академии Наук СССР, 《Серия Химическая Наука》, (1), 65(1977).
[136] *Chem. Eng.*, **62**(12), 334(1955).
[137] 唐重成、刘其曙,无机盐工业,(2),20(1988)。

[138] Шорманов, В. А., и др., Химия и Хим-технология, **21**(1), 18(1978).

[139] Legendre, A., *Chem.-Ing.-Techn.*, **34**, 379(1962).

## 基本参考文献

1. 方贤达编著,《氯酸盐生产工艺》,化学工业出版社,北京,1988年。

2. Фиошин, И. Я., "Успехи в области Электросинтеза неорганических соединений", стр. 8～64, Издательство《Химия》, Москва, 1974.

3. Якименко, Л. М., "Производство хлора, каустической соды и неорганических хлорпродуктов", стр. 366 ～ 411, Химия, Москва, 1974.

lüdingerxi

# 氯丁二烯 Chloroprene

钱有芳　化学工业部西南化工研究院


1. **概述** …… 131
2. **物理性质** …… 133
3. **化学性质** …… 133
3.1. 聚合反应 …… 133
3.2. 加成反应 …… 133
3.2.1. 氯丁二烯与氧、硫、二氧化硫和氧化氮的反应 …… 134
3.2.2. 氯丁二烯与卤素、卤化氢、次卤酸及其酯类的反应 …… 134
3.3. Diels-Alder 加成和二聚反应 …… 135
3.3.1. Diels-Alder 加成反应 …… 135
3.3.2. 二聚反应 …… 136
4. **生产方法** …… 136
4.1. 乙炔法 …… 136
4.1.1. 乙烯基乙炔的合成 …… 136
4.1.2. 氯丁二烯的合成 …… 138
4.2. 丁二烯法 …… 139
4.3. 技术发展趋势 …… 141
5. **异构体和同系物** …… 141
5.1. 异构体 …… 141
5.1.1. 1-氯-1,3-丁二烯（α-氯丁二烯） …… 141
5.1.2. 4-氯-1,2-丁二烯（异氯丁二烯） …… 142
5.2. 二氯丁二烯 …… 142
5.2.1. 2,3-二氯-1,3-丁二烯 …… 142
5.3. 二氯丁烯和三氯丁烯 …… 142
5.3.1. 1,4-二氯-2-丁烯 …… 142
5.3.2. 3,4-二氯-1-丁烯 …… 143
5.3.3. 2,3,4-三氯-1-丁烯 …… 143
6. **产品规格及分析测试方法** …… 143
6.1. 产品规格 …… 143
6.2. 分析测试方法 …… 143
7. **毒性与保健** …… 144
8. **包装、贮存和运输** …… 144
9. **经济概况** …… 145
10. **用途** …… 146
**参考文献** …… 146
**基本参考文献** …… 149


## 1. 概　述

氯丁二烯 [126-99-8]，学名 2-氯-1,3-丁二烯 (2-chloro-1,3-butadiene)或β-氯丁二烯(β-chloroprene)，结构式 $H_2C{=}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}{-}CH{=}CH_2$，分子式 $C_4H_5Cl$，分子量 88.54，为无色、易挥发、有辛辣气味的可燃液体。蒸气有毒，与空气形成爆炸性混合物，长期接触会使毛发脱落。其化学性质很活泼，易氧化生成过氧化物，易与卤素化合物等发生加成反应，特别易发生自由基聚合反应生成高分子弹性聚合物，因此是氯丁橡胶的专用单体及有机合成的中间体。

1921 年美国 Notre Dane 大学 Nieuwland，用高浓度氯化亚铜水溶液进行乙炔二聚时，首先制得了乙烯基乙炔。1925 年 Du Pont 公司 W.H.Carothers 和 A.M.Collins 继续该项研究，于 1930 年用乙烯基乙炔和氯化氢合成了氯丁二烯[1,2]。1931 年美国 Du Pont 公司在肯塔基 (Kentucky) 州 Louisville 建立试验装置，采用电石乙炔生产氯丁二烯，再经本体聚合制得氯丁橡胶，这是氯丁二烯最早的工业生产方法——乙炔法，产品命名 "Duprene"。该橡胶性能不够好，加工困难；后改用乳液聚合，产品质量较好，名为 "Neoprene"，从而为乙炔法生产氯丁橡胶路线确立了完整的生产工艺。此后，Du Pont 公司在密执安 (Michigan) 州 Montagne、英国北爱尔兰 (North Ireland) Londondery 等地建厂。1965 年前工业上制备氯丁二烯全部采用乙炔法，该法电石原料易得、生产工艺成熟；但有建设投资费用高、能耗大、成本

较高、操作安全性较差的缺点。几十年来工业上制造乙炔的原料经历了电石乙炔、天然气乙炔和石油乙炔的变革，但由于美国 Du Pont 公司垄断着氯丁二烯的生产技术，至今生产技术改进不多。

美国 Shell 公司在 40 年代对丁二烯氯化和脱氯化氢进行了研究。60 年代基于安全、经济等方面的综合评价，美国 Distiller 公司经过 16 年研究，开发成功丁二烯法制氯丁二烯的技术，以丁二烯为原料，经氯化、异构化、脱氯化氢制得氯丁二烯。1966 年法国 Distugil 公司在 Champagnier 建成第一套丁二烯氯化法制氯丁二烯 20kt/a 装置。其后丁二烯法在各国普遍推广而取代了乙炔法。主要原因是电石价格不断上涨以及乙炔法容易发生爆炸事故；其次是随着石油化工的发展，有足量的廉价丁二烯可作原料。而且丁二烯法操作安全、稳定，工艺流程较简单，因此经济上有明显优点。

目前世界氯丁二烯生产能力总计 600 余 kt，继续生产的乙炔法工厂生产能力约为 100kt，只占 15%左右[3]，分布于中国、日本及前苏联等。

1950 年，中国科学院开始研究氯丁橡胶合成工艺。1958 年四川长寿化工厂建成 2000t/a 氯丁橡胶生产装置，以电石为原料，1965 年扩大到 5000t/a。1966 年山西大同、山东青岛的 2500t/a 氯丁橡胶装置建成，后亦扩大到 5000t/a。现长寿化工厂已改用天然气乙炔为原料，其余两厂的原料仍为电石。1987 年从美国 Du Pont 公司引进 3 套 10kt/a 规模的氯丁橡胶后处理设备，生产橡胶装置也经过多次技术改造，至 1991 年中国生产能力达到 30kt/a、产量超过 20kt/a，约占全国合成橡胶总产量的 6.5%[4]。

氯丁二烯主要用于生产氯丁橡胶。氯丁橡胶具有抗燃烧、抗臭氧、抗老化、耐磨和耐化学腐蚀的特殊优点。1991 年世界氯丁橡胶生产能力为 665kt，占合成橡胶总生产能力的 4.8%，为世界上现有七大类合成橡胶之一[5]。氯丁橡胶虽然生产成本较以后迅速发展起来的品种如丁苯、顺丁、乙丙、聚异戊二烯橡胶的价格高，但其综合性能好，是广泛使用的特种橡胶。近年来氯丁橡胶应用范围不断扩大，如电线、电缆、胶管、运输传动胶带、胶板、胶布、建筑材料及化工设备衬里等方面用量逐年增加，因此 70 年代至今仍缓慢地增长而具有广阔的前景。

表 1　氯丁二烯的物理性质

| 项　　目 | 数　　值 | 项　　目 | 数　　值 |
|---|---|---|---|
| 熔点，℃ | −130±2 | 0 ℃ | 332.85 |
| 沸点(101.3kPa)，℃ | 59.4 | 20℃ | 324.48 |
| 自燃温度，℃ | 320 | 40℃ | 314.01 |
| 闪点(ASTM 开杯试验)，℃ | −20 | 60℃ | 302.70 |
| 相对密度 $d_4^{20}$ | 0.9583 | 比热容，J/(g·K) | |
| 折射率 $n_D^{20}$ | 1.4583 | 液体 | |
| 粘度(25℃)，mPa·s | 0.394 | −20℃ | 1.256 |
| 临界常数 | | 0 ℃ | 1.290 |
| 温度，℃ | 261.7 | 20℃ | 1.315 |
| 压力，kPa | 4255.65 | 40℃ | 1.361 |
| 体积，ml/mol | 3.177 | 气体 | |
| 密度，g/cm³ | 0.341 | 0 ℃ | 0.783 |
| 压缩系数 | 0.269 | 50℃ | 0.942 |
| 偏心因子 | 0.19 | 100℃ | 1.038 |
| Riedel 常数 | 6.65 | 导热系数(气体，$t$ 为℃)，mW/(m·K) | $2.410\times10^{-5}+0.16\times10^{-5}\times t$ |
| 表面张力，N/m | | 偶极矩(苯中)，C·m | $4.74\times10^{-30}$ |
| 20℃ | $2.22\times10^{-2}$ | 介电常数(27℃) | 4.9 |
| 30℃ | $2.10\times10^{-2}$ | 电离电位，V | 8.79 |
| 反应焓(3,4-二氯-1-丁烯→氯丁二烯)，kJ/mol | −83.7 | 平均体积膨胀系数(20～61℃)，$K^{-1}$ | 0.001235 |
| 聚合热，kJ/mol | 88.3±6.7[10] | 分子间距离(平面)，$10^{-10}$m | |
| 氯丁二烯(未抑制的)反应焓 J/g | −900 | $r_{C-C}$ | 1.36 |
| 燃烧热，kJ/mol | 2271.49 | $r_{C=C}$ | 1.46±0.04 |
| 蒸气压，kPa | $\lg P=6.652-\frac{1545}{T}$，$T$ 单位为 K | $r_{C-Cl}$ | 1.70±0.04 |
| 恶臭极限值，mg/L | 1 | 分子间角度(平面)，rad | |
| 蒸发热，J/g | | $C_1C_2C_1$ | 2.129 |
| −40℃ | 355.88 | $C_1C_2C_3$ | 2.129 |
| −20℃ | 343.32 | $C_2C_3C_4$ | 2.217±0.052 |
| | | 可燃性极限(空气中)，%(体积) | 2.1～11.5 |
| | | MAK 值(空气中最大允许浓度)，ppm | 10(36mg/m³) |

## 2. 物理性质

氯丁二烯主要物理性质列于表 1[1,6~10]。

能溶于大多数有机溶剂，如苯、二甲苯、醇、醚等，微溶于水，25℃水中溶解度为 250ppm[6,11]。

氯丁二烯在不同压力下的沸点见表 2[12]。

表 2　不同压力下氯丁二烯的沸点

| 压力,kPa | 13.3 | 39.9 | 53.2 | 66.5 | 99.1 | 101.3 | 182.2 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 沸点,℃ | 6.4 | 32.8 | 40.5 | 46.9 | 58.7 | 59.4 | 80.0 |

液体氯丁二烯的密度与温度的关系如下式[13]：

$$d=0.9792-0.00113t$$

式中　$d$——密度，g/cm³；

$t$——温度，℃。

氯丁二烯在不同温度下的蒸气压力见表 3[6]。

表 3　氯丁二烯的蒸气压力

| 温度,℃ | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 59.4 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 压力,kPa | 10.4 | 16.3 | 25.0 | 37.3 | 53.3 | 73.9 | 101.3 |

## 3. 化学性质

氯丁二烯分子结构中有比较活泼的 C═C　C═C 共轭双键和氯原子功能团，其化学性质由此决定。

### 3.1. 聚合反应

氯丁二烯分子中的氯原子增强了其分子自由基的活性，降低了其离子反应和 Diels-Alder 反应中的活性。因此，氯丁二烯比丁二烯、异戊二烯更易于聚合，在室温下即发生反应，聚合速率比丁二烯大 1000 倍，比异戊二烯大 700 倍。氯丁二烯的聚合历程按照有规则的 1，4 位加成首尾连接而成，可用以下通式表示：

$$n\left(CH_2=\underset{\displaystyle Cl}{\overset{|}{C}}-CH=CH_2\right)\xrightarrow{\text{聚合}}\left(CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\overset{|}{C}}=CH-CH_2\right)_n$$

式中 $n$ 为发生聚合的分子数。但是，在不同条件下所得聚合物并不相同。一般有以下几种聚合体[1,12,14]。

(1) $\alpha$-聚合体　系直链线形聚合物，柔软有可塑性，可溶于苯，硫化后具有良好的橡胶性能，是氯丁橡胶生产所要求的产物。加热 $\alpha$-聚合体或室温放置 1～2d（无稳定剂时），则会自发转变为 $\mu$-聚合体，从而影响其原始性能。

(2) $\mu$-聚合体　是具有交联结构的聚合物，有弹性，类似于硫化胶，不溶于一般有机溶剂，无实际应用价值。未加阻聚剂的氯丁二烯，存放数天后会产生 $\mu$-聚合体。生产中应注意防止其生成。

(3) $\beta$-聚合体　是氯丁二烯环状二聚体，呈液态。氯丁二烯在较高温度下或放置时间过长，均会产生这种聚合体。生产中应尽量防止。

(4) $\omega$-聚合体　是颗粒状不溶性聚合物，具有高度交联的体形结构。在很多情况下，特别是在光线和空气作用下，会促使 $\omega$-聚合体种子的产生。如一旦产生了 $\omega$-聚合体种子，则能引发链式反应，从气相和液相中吸取氯丁二烯继续聚合，从而使聚合体迅速增大形成块状固体，致使设备和管道堵塞，甚至有胀裂的危险。$\omega$-聚合体暴露在日光下，易发生自燃；如存在于最后的橡胶产品中，会严重影响产品质量。因此，为了抑制氯丁二烯自动聚合，必须用惰性气体保护，并加入一定量的阻聚剂，已生成的 $\omega$-聚合体则应及时除去。

适用于氯丁二烯的阻聚剂品种颇多，如对 $\alpha$-聚合体可用吩噻嗪或叔丁基邻苯二酚等[1,15]；对 $\omega$-聚合体可采用氧化氮，$N$-亚硝基二苯胺，$N$-亚硝基胺，及其他亚硝基化合物等[16~20]。目前多选用木焦油、吩噻嗪和 $N$-亚硝基二苯胺；前者是苯二酚为主体的多种酚类化合物，具有阻聚和抗氧作用；后两者分别用于氯丁二烯液相、气相中，阻聚效果显著。贮存时，采用吩噻嗪和 $N$-亚硝基二苯胺混合物阻聚效果较好[21]。

氯丁二烯常温下容易自聚，其自聚性质如表 4 所示[14]。

表 4　氯丁二烯的自聚性质

| 时间,d | 聚合物含量,% | 密度,g/cm³ | 粘度,mPa·s |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 0.952 | 0.4 |
| 1 | 4 | | 6.0 |
| 2 | 14 | 0.98 | 550.0 |
| 4 | 45 | 1.06 | 粥状液体 |
| 10 | 99 | 1.23 | 弹性体 |

在一定条件下，氯丁二烯可与其他烯烃如苯乙烯、丙烯腈、异戊二烯、甲基丙烯酸或其酯类、2，3-二氯-1，3-丁二烯等进行共聚反应，得到一系列性能优异的共聚物，可以改进聚氯丁二烯的某些使用性能，如耐油性、耐寒性和加工性能等。氯丁二烯与各种单体的竞聚率如表 5 所示[9,12,22~24]。竞聚率 $r_1$、$r_2$ 两值越相近，说明越易共聚。

### 3.2. 加成反应

氯丁二烯可以发生 1，2 位双键加成，也可以发生

表5 氯丁二烯（$M_1$）与第二单体（$M_2$）共聚反应的竞聚率

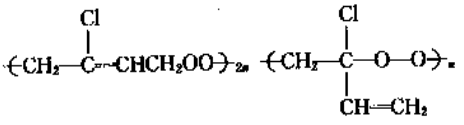
| 共聚单体($M_2$) | $r_1$ | $r_2$ | 反应温度℃ | 共聚单体($M_2$) | $r_1$ | $r_2$ | 反应温度℃ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 丁二烯 | 3.41±0.07 | 0.059±0.014 | 50 | 2,3 二氯-1,3 丁二烯 | 0.355±0.055 | 2.15±0.25 | 40① |
| 丁二烯 | 2.86 | 0.0 | 50① | 2-氯-1,3-丁二烯 | 3.70 | 0.22 | |
| 异戊二烯 | 3.65±0.11 | 0.133±0.025 | 50 | 六氯丁二烯 | 5.47 | 0.10 | 40 |
| 异戊二烯 | 2.82±0.22 | 0.063±0.051 | 50① | 六氯丁二烯 | 5.52 | 0.10 | 40① |
| 苯乙烯 | 6.3±0.1 | 0.00 | 50 | 反式-2,3,4,5-四氯-1,3,5-己三烯 | 3.6±0.17 | 0.2±0.07 | 70 |
| 苯乙烯 | 5.22±0.64 | 0.00 | 50① | 乙烯基甲酯 | 30 | 0.01 | 65 |
| 苯乙烯 | 8.11±0.34 | 0.052±0.07 | 60 | 乙酸乙烯酯 | 50 | 0.01 | 65 |
| 丙烯腈 | 6.07±0.53 | 0.005±0.011 | 50 | 乙烯基丙酯 | 70 | 0.05 | 65 |
| 丙烯腈 | 6.93±0.23 | 0.034 | 50① | 乙烯基丁酯 | 90 | 0.02 | 65 |
| 丙烯腈 | 5.35±0.20 | 0.045±0.004 | 60 | 2-乙烯基吡啶 | 5.19±0.03 | 0.06±0.01 | 60 |
| 甲基丙烯酸 | 2.68 | 0.15 | 40① | 2-乙烯基喹啉 | 2.10±0.13 | 0.38±0.03 | 60 |
| 甲基丙烯酸甲酯 | 6.12±0.2 | 0.080±0.007 | 60 | 二乙烯基富马酸酯 | 6.65±0.37 | 0.027±0.010 | 60 |
| 甲基异丙烯基甲酮 | 3.6 | 0.1 | 40① | 1,1-二苯基乙烯 | 2.17±0.16 | 0.00±0.05 | 60 |
| 异丙基乙烯基醚 | 11.45±0.54 | 0.164±0.043 | 40① | | | | |

① 乳液聚合。

1,4 位双键加成。因氯原子的影响，一般 1,4 位双键加成的可能性要大得多。

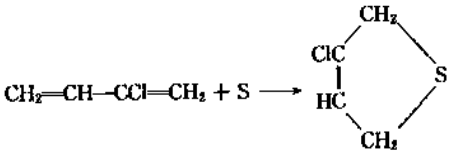
### 3.2.1. 氯丁二烯与氧、硫、二氧化硫和氧化氮的反应

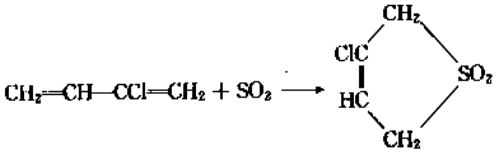
(1) 与氧的加成反应　氯丁二烯很易氧化，甚至在低温下亦能与氧反应生成 1,4-和 1,2-加成的过氧化物的聚合物[15]。



氧化是自动催化反应，自动氧化增长反应活化能为 40.19kJ/mol。温度高于 0℃时，氯丁二烯与氧的共聚物易发生分解，并诱发氯丁二烯的自聚反应。光、过氧化物及氯化氢有催化作用；防老剂如苯基-β-萘胺、对苯二酚等能抑制反应；在无光线或惰性气体保护下，实际上不发生上述反应。氯丁二烯中过氧化物含量过高时，在一定条件下会发生爆聚，使聚合过程控制困难。此外，过氧化物会活化分解成自由基，参与引发聚合，相应增加了引发剂的浓度，结果造成平均聚合度的下降，这也是导致氯丁二烯聚合物分子量偏低，且低分子级分的分布较宽的原因之一[11]。

(2) 与硫、二氧化硫的加成反应　氯丁二烯与硫于 445℃进行气相反应时，获得 3-氯-噻吩[25]。氯丁二烯与二氧化硫反应得到氯丁砜如 3-氯-2,5-二氢噻吩-1,1-二氧化物[26]。





(3) 与氧化氮的加成反应

氯丁二烯与 $N_2O_4$ 反应生成两种异构化的加成物：2-氯-1，4-二硝基-2-丁烯和 3-氯-1，2-二硝基-3-丁烯的混合物。它是聚合反应的抑制剂，对抑制氯丁二烯 ω-聚合体的生成和增长特别有效[27]。

$$2CH_2{=}CH{-}CCl{=}CH_2 + 2N_2O_4 \longrightarrow$$
$$CH_2NO_2{-}CH{=}CCl{-}CH_2NO_2$$
$$+\ CH_2{=}CCl{-}CHNO_2{-}CH_2NO_2$$

### 3.2.2. 氯丁二烯与卤素、卤化氢、次卤酸及其酯类的反应

(1) 与卤素的加成反应

氯丁二烯与氯在氯仿介质中，温度 −10℃易起加成反应，获得产率约 80%的 1，4 加成物 1,2,4-三氯-2-丁烯和少量 3,4 加成物 2,3,4-三氯-1-丁烯[28,29]。

$$2CH_2{=}CH{-}CCl{=}CH_2 + 2Cl_2 \longrightarrow$$
$$CH_2Cl{-}CH{=}CCl{-}CH_2Cl + CH_2Cl{-}CHCl{-}CCl{=}CH_2$$

在类似条件下还可与溴起加成反应，但仅限于1,4位；与碘的加成反应却可获得3,4加成物[29,30]。

(2) 与卤化氢的加成[31]　在氯化亚铜和氯化铵存在下，氯丁二烯与浓盐酸反应，生成1,4加成物1,3-二氯-2-丁烯。

$$CH_2{=}CH{-}CCl{=}CH_2 + HCl \longrightarrow CH_3{-}CCl{=}CH{-}CH_2Cl$$

在−5℃和冰醋酸存在下，氯丁二烯与溴化氢加成反应，生成1-溴-3-氯-2-丁烯。

$$CH_2{=}CH{-}CCl{=}CH_2 + HBr \longrightarrow CH_3{-}CCl{=}CH{-}CH_2Br$$

(3) 与次卤酸及其酯类的加成　氯丁二烯与次氯酸及其酯主要在1,4位起加成反应；与次溴酸和次碘酸及其酯类，主要在3,4位起加成反应[32]。

$$CH_2{=}CH{-}CCl{=}CH_2 + HOBr \longrightarrow CH_2Br{-}CH(OH){-}CCl{=}CH_2$$

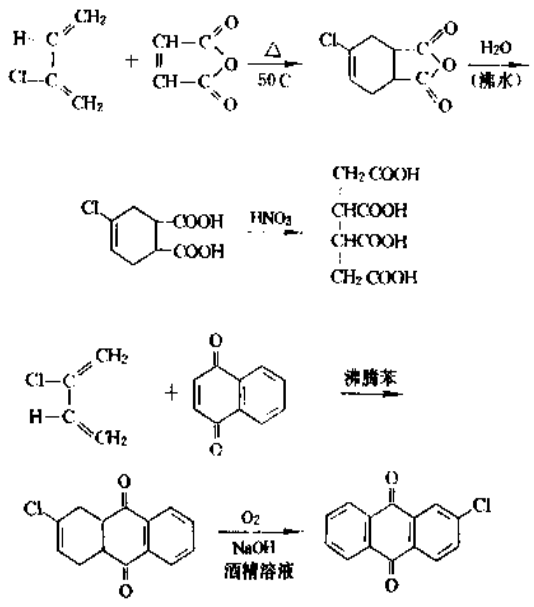
上述1-溴-3-氯-3-丁烯-2-醇再溴化，并在130℃以KOH溶液处理，可得到氯丁二烯α-氧化物[30,32]。

## 3.3. Diels-Alder加成和二聚反应

### 3.3.1. Diels-Alder加成反应

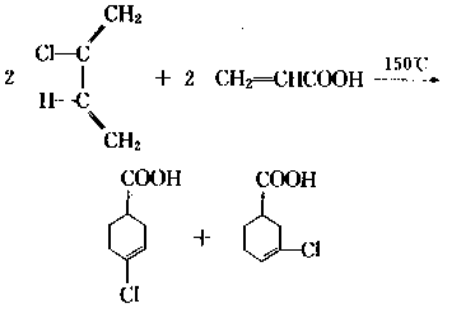
Diels-Alder加成反应中，氯丁二烯发生1,4-加成，而一般的烯键和炔键化合物是1,2-加成反应；氯丁二烯的反应活性较异戊二烯、丁二烯为低。加成反应只需光或热的作用，反应收率一般都高。通常都加入少量阻聚剂如对苯二酚、邻苯三酚、苦味酸等。

(1) 与马来酐或1,4-萘醌的Diels-Alder反应　可以鉴定氯丁二烯。

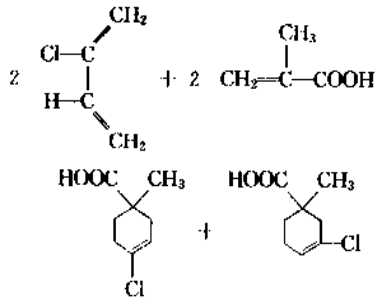



氯丁二烯与马来酐一起加热(50℃)，然后在沸水中水解得到约77%产率的4-氯-4-环己烯-1,2-二羧酸(熔点173～175℃)，接着用70%热硝酸氧化反应，获得1,2,3,4-四羧基丁酸(熔点192～193℃)[5]。氯丁二烯与1,4-萘醌在沸腾苯中加成反应，获得2-氯-1,4,4a,9a-四氢-9,10-蒽醌，然后在氢氧化钠的酒精溶液中与空气氧化反应，可得到重要的染料中间体2-氯蒽醌(熔点209.5℃)[1]。

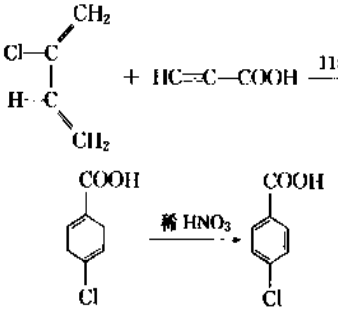
(2) 与丙烯酸的Diels-Alder反应　温度150℃时，氯丁二烯与丙烯酸反应，获得产率为83%、对位和间位比率为9.3∶1的加成混合物4-和3-氯-3-环己烯-1-羧酸。



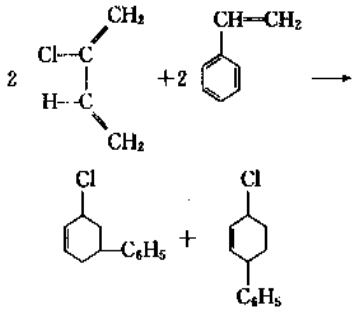

当冷凝的氯丁二烯与甲基或乙基丙烯酸盐、丙烯酰氯、丙烯腈或丙烯胺反应，然后水解或为丙烯醛氧化均可得到相同的酸[33～35]。但上述甲基丙烯酸衍生物参加加成反应时，其产率约减少1/3，必须将温度提高40～60℃，以取得最大产率。例如氯丁二烯与甲基丙烯酸反应，只获得产率为30.7%的4和3-氯-1-甲基-3-环己烯-1-羧酸混合物[34～36]。



(3) 氯丁二烯与丙炔酸Diels-Alder加成反应　先生成4-氯-2,5-二氢苯甲酸，然后经稀硝酸氧化，获得重要的有机合成中间体对氯苯甲酸[37]。



(4) 氯丁二烯与苯乙烯的加成反应　在温度150℃和对苯二酚阻聚剂存在下，氯丁二烯与苯乙烯加成反应，获得20%产率，比率为14.4∶1的4-和3-苯基-1-氯-5-环己烯混合物[43]。



### 3.3.2. 二聚反应

近年来，许多学者已阐明氯丁二烯二聚反应的化学性质和形成多元混合物的过程，并提出氯丁二烯二聚体是标准的Diels-Alder反应的结果，二聚反应不受自由基催化剂与阻聚剂的影响而自发少量进行生成β-二聚体[38~42]。在室温下发生的二聚反应，形成下列混合物[6]：

(1) 1,2-二氯-1,2-二乙烯基环丁烷（顺式 [33817-64-0]，反式 [33817-63-9]）；

(2) 1,4-二氯-4-乙烯基环己烯 [65122-21-6]；

(3) 1-氯-4-（1-氯乙烯基）环己烯 [13547-06-3]；

(4) 2-氯-4-（1-氯乙烯基）环己烯 [28933-81-5]。

当温度升高时，顺式环丁烷异构体经过重排形成1,6-二氯-1,5-环辛二烯 [29480-42-0]。

室温下，氯丁二烯二聚反应的初速约为0.35%/d，但在氯丁二烯沸点温度下，约为1%/h。因此少量β-二聚体在聚氯丁二烯中是普遍存在的。在有阻聚剂、温度15~80℃、超过贮存周期的条件下，氯丁二烯进行1,4-二聚反应，得到具有萜烯气味的β-二聚体。生产中应防止此聚合体的生成[1,43]。

## 4. 生产方法

氯丁二烯的工业生产方法，主要有乙炔法和丁二烯法两种。

### 4.1. 乙炔法

乙炔法包括乙烯基乙炔合成和氯丁二烯合成两个基本工序。

#### 4.1.1. 乙烯基乙炔的合成

乙烯基乙炔(monovinylacetylene)简称MVA，是一种无色低粘度液体，具有清晰的芳香气味。MVA在101.3kPa时沸点5.5℃，密度（0℃）0.7095g/cm³，折射率$n_D^{20}$ 1.4161，在低温下能形成水合物$C_4H_4 \cdot 2H_2O$[44]。

(1) 基本原理　在氯化亚铜(含水或无水)和一种碱金属盐或铵盐组成的催化剂溶液存在下，乙炔进行二聚反应（放热反应），反应过程中除生成乙烯基乙炔外，尚有多种副反应，副产物有二乙烯基乙炔(DVA)、乙炔基丁二烯、己二炔、甲基二乙炔基甲烷、1,5,7-辛三烯-3-炔、甲基乙烯基酮、乙醛、氯乙烯等[45]，其反应式如下：

主反应

$$CH{\equiv}CH + CH{\equiv}CH \xrightarrow[70℃]{Cu_2Cl_2/NH_4Cl} CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CH$$

乙烯基乙炔

副反应

$$CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CH + CH{\equiv}CH \longrightarrow CH_2{=}CH{-}C{\equiv}C{-}CH{=}CH_2$$

二乙烯基乙炔

$$CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CH + CH{\equiv}CH \longrightarrow CH_2{=}CH{-}CH{=}CH{-}C{\equiv}CH$$

乙炔基丁二烯

$$CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CH + CH{\equiv}CH \longrightarrow CH{\equiv}C{-}CH_2{-}CH_2{-}C{\equiv}CH$$

己二炔

$$CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CH + CH{\equiv}CH \longrightarrow CH{\equiv}C{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}{-}C{\equiv}CH$$

甲基二乙炔基甲烷

$$CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CH + CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CH \longrightarrow CH_2{=}CH{-}C{\equiv}C{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH_2$$

1,5,7-辛三烯-3-炔

$$CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CH + H_2O \longrightarrow CH_2{=}CH{-}\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}{-}CH_3$$

甲基乙烯基酮

$$CH{\equiv}CH + H_2O \longrightarrow CH_3CHO$$

乙醛

$$CH{\equiv}CH + HCl \longrightarrow CH_2{=}CHCl$$

氯乙烯

副产物二乙烯基乙炔（沸点85℃，密度（20℃）=0.7759g/cm³，折射率$n_D^{20}$=1.5047）与空气接触会生成易爆炸的过氧化物，因此分离操作时需小心。

各国学者对乙炔二聚反应机理有3种见解：(a)活化

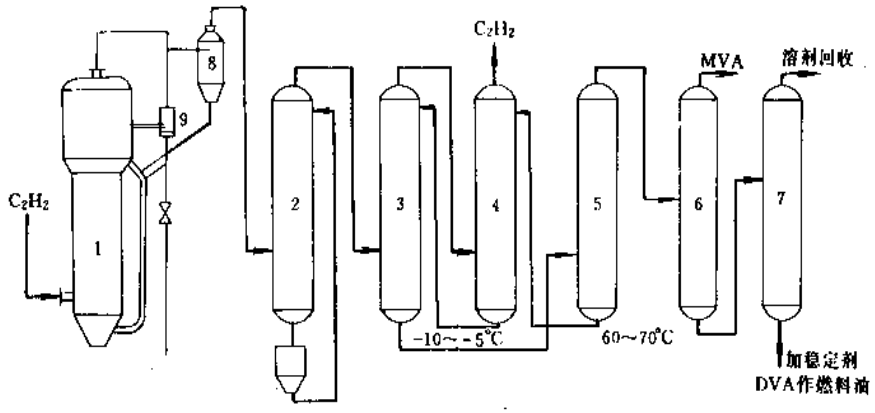



图1　乙烯基乙炔生产工艺流程

1—乙炔二聚反应塔；2—水冷却塔；3　第一吸收塔；4—第二吸收塔；5—解吸塔；6—脱低沸物塔；7—脱高沸物塔；8—旋风分离器；9　旋液分离器

乙炔理论假说；(b) 电离理论；(c) 络合物理论[14]。其中后两者能互为补充，可解释许多实践中发生的现象，并为实验所证实。

(2) 生产工艺流程　乙烯基乙炔的合成、精制及回收未反应乙炔，脱除二乙烯基乙炔、乙醛和氧化副产物的工艺流程如图1所示。

新鲜乙炔与循环乙炔混合后经压缩机送入预热器，用直接蒸汽加热增湿后，进入装有微酸性催化剂溶液的反应塔圆筒下部，在压力0.1～0.2MPa、温度60～80℃下反应。塔体有热水夹套保温，反应后气体的组成为乙烯基乙炔6～8%、乙炔约90%，二乙烯基乙炔0.5～2%及少量其他副产物。反应塔扩径部分有一管与旋液分离器相连接，用以分离高聚物。反应气出反应塔后经旋风分离器除去夹带的催化剂，气体经水冷却塔冷却，再经二级吸收塔。生产上常采用穿流式吸收塔，并设有冷却蛇管以增强吸收效果。吸收剂为水溶性低沸点有机溶剂如甲醇、丙酮等[46]，吸收剂循环量是乙烯基乙炔产量的10～20倍，吸收温度为－10～－5℃。解吸塔釜温为60～70℃。未反应乙炔返回二聚反应塔重复使用。吸收液经解吸，送低沸物精馏塔精馏得到精制的乙烯基乙炔。高沸点物在高沸物精馏塔蒸出溶剂循环使用，残液为接近纯净的二乙烯基乙炔，送焚烧炉处理，副产压力为1.77MPa的蒸汽或制成二乙烯基乙炔防腐清漆。

(3) 影响乙烯基乙炔收率的主要因素　有催化剂组成、用量和活性，反应温度，反应压力，反应接触时间及原料纯度等。主要工艺条件和技术效果如下：

反应温度　60～80℃；

反应压力　0.1～0.2MPa（进口表压）；

空速　350～500 $m^3 C_2H_2/(m^3$ 催化剂·h)；

单程转化率　15～20%；

收率（以MVA计）　75～95%[45]。

早在1928年就有氯化亚铜催化剂[44,47～50]专利权申请，后为美国Du Pont公司所收买。此后1931年Nieuwland详细研究了乙炔二聚的反应条件及机理，并确定了工业生产用的催化剂 $Cu_2Cl_2$-$NH_4Cl$-HCl-$H_2O$ 溶液，即由氯化亚铜、水、碱金属或碱土金属的氯化物及盐酸组成的酸性水溶液。其中起催化作用的是氯化亚铜，加入 $NH_4Cl$ 或KCl在于提高 $Cu_2Cl_2$ 在水中的溶解度，盐酸的作用为控制催化剂介质的酸度。一般催化剂中 $Cu_2Cl_2$：$NH_4Cl$（摩尔比）为1：2，浓度为50～60%，水含量为25～50%，HCl为0.3～0.75%（重量），以0.2～0.4%较合适，也可用钾盐及胺代替铵盐。生产过程中可间歇或连续补充因反应或蒸发损失的部分催化剂。该催化剂有严重的缺点：生成高聚物（DVA、乙炔高聚物等）较多，从而使反应中催化剂活性逐步下降，使乙烯基乙炔收率降低；且高聚物不溶于催化剂溶液，逐渐粘附于反应器及管道壁，造成堵塞；大量焦油状高聚物悬浮在催化剂溶液中，给催化剂再生增加极大的困难；高聚物在空气中易氧化形成爆炸性过氧化物从而带来危险。为克服上述催化剂的缺点进行了种种改进，例如在氯化亚铜水溶液中加入有机溶剂二甘醇醚、煤油等作为第二相，悬浮于催化剂水溶液中，反应生成的高聚物溶解在有机溶剂中，可以间歇或连续取出部分催化剂溶液，分离出高聚物。另一重要改进为采用无水氯化亚铜，如以羧酸酰胺类等代替水，以烷基醚类、芳香族醚类和烷烃等作稀释剂，这样可降低二乙烯基乙炔等高聚物生成量，消除乙炔、乙烯基乙炔的水合副产物如乙醛、甲基乙烯基酮的生成，避免催化剂络合物的水解析出结晶堵塞管道，从而则提高了MVA的收率。

(4) 原料规格　目前工业上乙炔来自两方面：(a) 电石水解，乙炔浓度高，但杂质多，须净化；(b) 天然气部分氧化，乙炔浓度低，需提浓。一般要求乙炔含量>

99.6%，无硫化物和磷化物，氧含量<0.5%。循环乙炔中，乙烯基乙炔和高聚物含量<1%。

(5) 主要设备和材质　乙炔二聚反应塔以前采用搅拌式反应塔、鼓泡式反应塔，由于难以保持各层催化剂溶液中均匀的乙炔浓度，同时不能提高操作空速，催化剂无法不断更新，因此生产效率较低。目前工业上采用的反应塔如图1所示，能保证短的接触时间，产品能迅速离开催化剂溶液。塔体由两部分组成，下部为圆筒，上部为扩径部分，用普通碳钢制作，内衬瓷砖、法奥里特（酚醛树脂片）等耐酸材料。乙炔气体在催化剂溶液中形成湍流，加速传质，接触面积大，使催化剂效率提高。焦油状高聚物萃集于塔上部，通过旋液分离器可不断引出分离，使催化剂不断得到更新，提高MVA收率。塔体附有外循环管，能保证催化剂的良好混合效果。一台直径2500mm/4000mm反应塔的生产能力可满足年产10kt氯丁橡胶所需的乙烯基乙炔。

### 4.1.2. 氯丁二烯的合成

(1) 基本原理　在催化剂氯化亚铜盐酸溶液的作用下，乙烯基乙炔与氯化氢进行1,4位加成，生成4-氯-1,2-丁二烯；其中的氯原子很活泼，在$Cu_2Cl_2$催化剂溶液中进行重排生成2-氯-1,3-丁二烯；副产物有顺、反1,3-二氯-2-丁烯、甲基乙烯基酮、1-氯-1,3-丁二烯、4-氯-1,2-丁二烯及氯丁二烯聚合物等，反应式如下：

主反应

$$CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CH + HCl \longrightarrow CH_2{=}C{=}CH{-}CH_2Cl$$

4-氯-1,2-丁二烯

$$CH_2{=}C{=}CH{-}CH_2Cl \xrightarrow[60\sim70℃]{Cu^+} CH_2{=}CCl{-}CH{=}CH_2$$

2-氯-1,3-丁二烯

副反应

$$CH_2{=}C{=}CH{-}CH_2Cl + HCl \longrightarrow CH_2Cl{-}CH{=}CCl{-}CH_3$$

顺式1,3-二氯-2-丁烯

$$CH_2{=}CCl{-}CH{=}CH_2 + HCl \longrightarrow CH_2Cl{-}CH{=}CCl{-}CH_3$$

反式1,3-二氯-2-丁烯

$$CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CH + H_2O \longrightarrow CH_3COCHCH_2$$

甲基乙烯基酮

$$CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CH + HCl \longrightarrow CHCl{=}CH{-}CH{=}CH_2$$

1-氯-1,3-丁二烯

$$CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CH + HCl \longrightarrow CH_2{=}C{=}CH{-}CH_2Cl$$

4-氯-1,2-丁二烯

$$n(CH_2{=}CCl{-}CH{=}CH_2) \longrightarrow \{CH_2{-}CCl{=}CH{-}CH_2\}_n$$

氯丁二烯聚合物

(2) 生产工艺流程　乙烯基乙炔合成氯丁二烯的工艺流程如图2所示。经过精制的气体乙烯基乙炔和氯化氢在进料管中进行定分子比预混合，然后一起进入氯丁二烯合成塔的下部，这样避免了反应区内局部过热，减少了副产物的生成量。合成产物经过雾沫分离器进入粗馏塔、干燥器、蒸馏塔，回收大部分未反应的乙烯基乙炔，循环返回合成塔。粗产品经冷却精制得到聚合级氯丁二烯。蒸馏残液送二氯丁烯精制回收系统获得1,3-二氯-2-丁烯，其生成量相当于氯丁二烯的4～5%，可用作有机溶剂、除锈剂、增塑剂和共聚单体等；也可将二氯丁烯先氯化得三氯丁烯，然后脱氯化氢制得2,3-二氯-1,3-丁二烯用作共聚单体制备耐寒型氯丁橡胶；也可由二氯丁烯脱氯化氢制备氯丁二烯或乙烯基乙炔。二氯丁烯制备氯丁二烯的方法有：(a) 将二氯丁烯与溶剂（如甲苯、二甲苯等）混合气化，在450～500℃下经热裂解（停留时间1～10s）得到氯丁二烯，并放出HCl气体；(b) 二氯丁烯与二甲胺在碱性溶液中反应，脱氯化氢得到氯丁二烯和乙烯基乙炔。

(3) 主要工艺条件和技术效果

反应温度　50±10℃；

反应压力　常压；

原料摩尔配比　$HCl:C_4H_4=0.2\sim0.3:1$；

转化率　15～25%；

收率（以氯丁二烯计）　90～95%。

(4) 催化剂[50]　汞、镁、钙、金和铜的氯化物和氯化铵、溴化铵、吡啶锑氯化物，均可用作合成氯丁二烯的催化剂。常用的催化剂水溶液组成为：氯化亚铜18～22%、盐酸<20%，并含适量氯化物如氯化铵等，盐酸是氯化亚铜的主要溶剂，能提高氯化亚铜的溶解度，氯化物可提高催化活性。催化剂液在生产过程中不需要再生。

(5) 原料规格　乙烯基乙炔≥99.9%；二乙烯基乙炔<0.01%；乙醛<0.1%。氯化氢要求≥95%，无游离氯和氧，因氯和氧的存在会与氯化亚铜反应生成无活性的氯化铜和氧化亚铜（$Cl_2+2CuCl\longrightarrow 2CuCl_2$；$8CuCl+O_2\longrightarrow 4CuCl_3+2Cu_2O$），破坏了催化剂的活性。惰性杂质如氮、氢应尽量除尽，以减少随废气排出的乙烯基乙炔的量。

(6) 主要设备和材质　合成塔如图2所示。合成塔外形和结构与乙炔二聚反应塔相似，塔体由两部分组成，下部为圆筒，上部为扩径部分。合成塔出口接雾沫分离器，用以分离反应气夹带的催化剂，合成塔扩径部分有一循环管与旋液分离器相连接，用以分离高聚物。塔身材料为普通碳钢，内衬耐酸材料和瓷砖、法奥里特等。

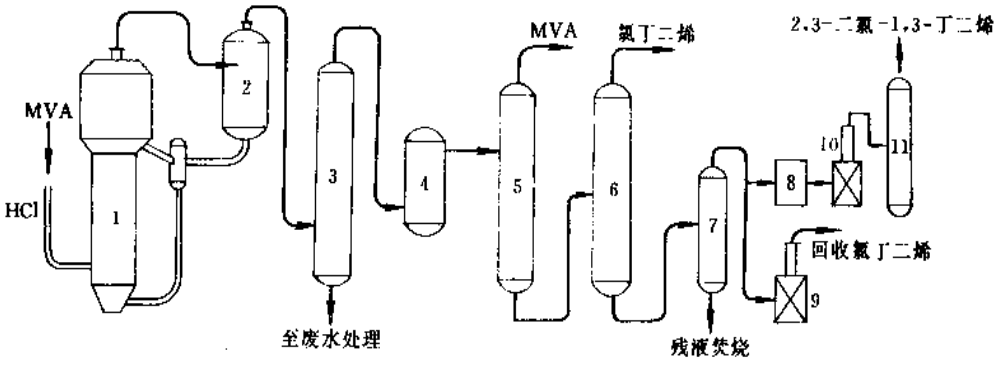



图 2　乙烯基乙炔合成氯丁二烯的工艺流程

1—合成塔；2—雾沫分离器；3—粗馏塔；4—干燥器；5,6—蒸馏塔；7—二氯丁烯精制塔；8—氯化反应器；9—热解炉；10—脱氯化氢反应器；11—精馏塔

## 4.2.　丁二烯法[6,7,9,12,22,23]

(1) 基本原理　丁二烯法生产氯丁二烯包括有丁二烯氯化、异构化、脱氯化氢 3 个主要步骤。

(a) 丁二烯氯化　氯在丁二烯两个双键上很容易进行 3,4 位或 1,4 位的加成，生成 3,4-二氯-1-丁烯和顺、反 1,4-二氯-2-丁烯，同时还会发生深度加成、取代、聚合等副反应，从而生成多种氯化副产物。低沸物主要是 1-氯-1,3-丁二烯、2-氯-1,3-丁二烯和其他沸点低于 3,4-二氯-1-丁烯的全部有机物；高沸物主要是沸点高于反式 1,4-二氯-2-丁烯的各种高氯化物、焦油和炭黑。因此，应有效地控制反应过程，减少副产物以提高二氯丁烯类物质的产率。

丁二烯与氯气在丁二烯过量和温度>250℃时反应生成二氯丁烯，该反应是游离基反应，其反应式如下：

主反应

$$2CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + 2Cl_2 \longrightarrow CH_2{=}CH{-}CHCl{-}CH_2Cl + CH_2Cl{-}CH{=}CH{-}CH_2Cl$$

3,4-二氯-1-丁烯　　顺式和反式 1,4-二氯-2-丁烯

副反应

$$CH_2Cl{-}CH{=}CH{-}CH_2Cl + Cl_2 \longrightarrow CH_2Cl{-}CHCl{-}CHCl{-}CH_2Cl$$

1,2,3,4-四氯丁烷

$$CH_2{=}CH{-}CHCl{-}CH_2Cl + Cl_2 \longrightarrow CH_2Cl{-}CHCl{-}CHCl{-}CH_2Cl$$

1,2,3,4-四氯丁烷

丁二烯气相氯化反应系放热反应（$\Delta H_{298} = -163.30$kJ/mol），丁二烯与氯反应极为迅速，实践证明在过量丁二烯存在和常温下可在 0.1s 内将氯耗净。反应方向及速度随温度不同有明显变化，低温时反应速度较低，多氯化物高沸物迅速增加；高温时反应速度提高，脱 HCl 反应加剧，低沸物和焦炭相应增加。

丁二烯氯化有气相热氯化、液相热氯化、催化氯化、熔融盐氯化和氧氯化等。气相热氯化法无需催化剂，反应速度快，选择性高，设备紧凑，工业上多采用气相热氯化法。

(b) 异构化[52~54]　1,4-二氯-2-丁烯在催化剂存在下异构化为 3,4-二氯-1-丁烯。其反应式如下：

主反应

$$CH_2Cl{-}CH{=}CH{-}CH_2Cl \xrightarrow[60\sim120℃]{\text{催化剂}}$$

顺式和反式 1,4-二氯-2-丁烯

$CH_2{=}CH{-}CHCl{-}CH_2Cl$

3,4-二氯-1-丁烯

副反应

$$CH_2Cl{-}CH{=}CH{-}CH_2Cl \longrightarrow CH_2{-}C{=}CH{-}CH_2Cl + HCl$$

4-氯-1,2-丁二烯

(c) 二氯丁烯脱氯化氢二氯丁烯脱氯化氢主要有碱脱与醇碱混合水溶液脱氯化氢两种方法[55~59]。碱脱氯化氢是在阻聚剂存在下，3,4-二氯-1-丁烯与 10%氢氧化钠水溶液反应，生成 2-氯-1，3-丁二烯，副产品为 1-氯-1，3-丁二烯，其反应式如下：

主反应

$$CH_2{=}CH{-}CHCl{-}CH_2Cl + NaOH \longrightarrow CH_2{=}CH{-}CCl{=}CH_2 + NaCl + H_2O$$

2-氯-1,3-丁二烯

副反应

$$CH_2{=}CH{-}CHCl{-}CH_2Cl \longrightarrow CHCl{=}CH{-}CH{=}CH_2 + HCl$$

1-氯-1,3-丁二烯

上述反应在温度 40～80℃，加速反应的相转移催化剂如 4 价鳞或铵的化合物存在下进行，30min 后可获得 99%的收率[60~62]。为降低消耗，可将副产的盐(NaCl)回收用作氯碱厂的原料[63,64]。

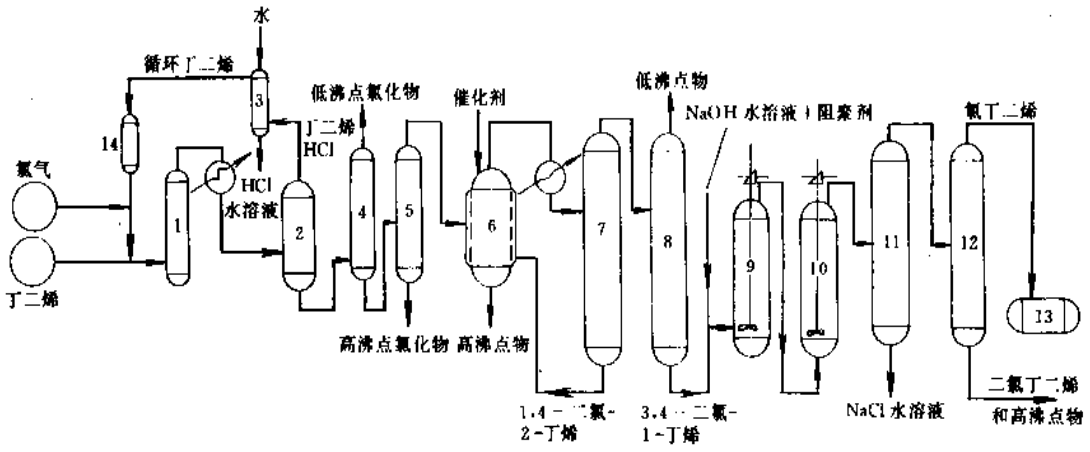



图3　丁二烯法生产氯丁二烯流程

1—氯化反应器；2—脱氯塔；3—HCl洗涤塔；4，5—精馏塔；6—异构化反应器；7，11—蒸出塔；9，10—脱氯化氢反应器；8，12—精馏塔；13—氯丁二烯贮槽；14—干燥器

(2) 生产工艺流程　按丁二烯循环的方式，丁二烯气相热氯化流程有干法和湿法之分。湿法流程是用水洗去反应生成的HCl，然后过量丁二烯经干燥后循环使用；干法流程则用氯化液吸收过量丁二烯使反应生成的HCl排空，然后加热吸收液，解吸放出的丁二烯无需干燥，通过压缩机即可返回反应系统。工业化装置大部分采用湿法流程，以British Petroleum Chemicals公司为代表，其典型工艺流程如图3所示。

丁二烯氯化于温度不超过250℃、压力0.1～0.7MPa条件下进行，为控制氯化反应温度可用过量丁二烯进行调节。为避免反应器中氯气局部过浓结炭，可采用丁二烯与氯气在管道中快速充分混合后进入反应器。反应生成物主要有二氯丁烯及高度氯化的$C_4$～$C_{12}$类物质，其中3,4-二氯-1-丁烯，顺式和反式-1,4-二氯-2-丁烯混合物的摩尔比约为30∶17∶45，其余低沸物约2%，高沸物约6%。反应物经迅速骤冷以防止生成副产物，然后送脱气塔，未反应的丁二烯和副产氯化氢等用水洗涤分离HCl，丁二烯经干燥循环使用。反应生成的二氯丁烯的混合物经精馏除去副产的低、高沸点物。低沸点物、3,4-二氯-1-丁烯、1,4-二氯-2-丁烯和高沸点物，在大气压下其沸点范围分别是60～70℃，115～125℃，150～160℃和大于160℃。工业上精制是在减压下进行，使高沸点馏分的分解为最小。异构化反应是采用铜基液相催化剂，反应温度为60～120℃，1,4-二氯-2-丁烯进行液相反应转化为3,4-二氯-1-丁烯，反应按顺式1,4⇌反式1,4⇌3,4-二氯-1-丁烯进行。当3,4异构体/1,4异构体摩尔比为1/3时，反应达平衡。为使反应向3,4异构体方向进行，故在异构化反应器—蒸出塔中同时完成异构化和蒸馏分离。由于异构化生成的3,4-二氯-1-丁烯的沸点低于1,4-二氯-2-丁烯，后者由蒸出塔釜返回异构化反应器，前者连续自塔顶蒸出，再送入另一蒸馏塔精制。由塔顶分出低沸点物，3,4-二氯-1-丁烯自塔底流进脱氯化氢反应器，在40～80℃温度下使其与10% NaOH水溶液及阻聚剂相接触，脱氯化氢反应中生成的氯化钠水溶液由蒸出塔底部排出。粗氯丁二烯经蒸馏分离未反应的二氯丁烯循环返回脱氯化氢反应器。最后粗氯丁二烯经精馏塔除去1-氯-1,3-丁二烯等杂质，制得聚合级氯丁二烯。氯丁二烯可用冷冻法干燥，将含水的氯丁二烯冷却到小于温度0℃，氯丁二烯产品中水含量小于150ppm[65]。

(3) 工艺条件和技术效果

(a) 丁二烯氯化

原料净化　为使最初氯化阶段的副产高沸物低沸物减到最小，原料丁二烯和氯必须干燥和无氧。干燥的丁二烯纯度＞99.5%，其中水含量小于30ppm；液氯＞99.5%，水含量小于0.06%；

原料配比[66]　丁二烯氯化系放热反应（$\Delta H_{298}$=−163.3kJ/mol），过量丁二烯有利于控制反应温度，但丁二烯与氯的比值过高，势必增加丁二烯的循环量，带来冷量或动力费用的增加，经济上不利；降低其比值，又受到绝热温升的限制，一般采用丁二烯/氯摩尔比为5∶1～50∶1；

氯化反应温度≤250℃。如果采用高的反应温度（280～400℃）则须保证过量的丁二烯及短的停留时间[6,67,68]；

氯化反应压力　0.1～0.7MPa；

二氯丁烯收率　90%左右。

(b) 二氯丁烯异构化

反应温度　60～120℃；

催化剂　可采用环烷酸铜[52]、$PdCl_2$-苯腈或CuCl-已二腈络合物[53]或采用氯化亚铜和有机溶剂、季铵氯化

物组成的均相复合催化剂[54]。过量胺类如仲环胺类、四氢吡咯和哌啶及偶极溶剂可增加收率[69]。由于异构化过程中，伴生少量聚合物，随着聚合物逐渐积累，反应液变稠，析出的固体炭状物沾污传热面，造成堵塞，并且残液量增加。因此解决聚合结焦问题是该工序的关键。阻聚剂可采用腈类[70,71]、硫醇类[72]、酰胺类、亚砜类和膦类等[73]；

收率（以3，4-二氯-1-丁烯计）95～99%。

(c) 二氯丁烯脱氯化氢

反应温度　40～80℃；

反应压力　常压；

原料摩尔配比　NaOH/二氯丁烯＝1.2～2.0；

催化剂　工业上一般采用5～15氢氧化钠水溶液。为了提高反应的选择性，采用较高的氢氧化钠浓度或采用醇碱混合水溶液[74]；

收率（以氯丁二烯计）　95%。

日本ネオプレン株式会社和東洋曹達工業株式会社所采用的丁二烯法制氯丁二烯的工艺条件如表6所示。

表6　丁二烯法制氯丁二烯的工艺条件

| 反应过程 | 工艺条件 | 日本ネオプレン株式会社 | 日本東洋曹達工業株式会社 |
|---|---|---|---|
| 丁二烯氯化反应 | 反应气预热温度，℃ | 150 | |
| | 反应温度，℃ | 290～330 | 300 |
| | 反应停留时间，s | | <20 |
| | 反应产物组成 | | |
| | 二氯丁烯含量，% | 85～95 | |
| | 3,4-DCB/1,4-DCB① | 67/33 (或70/30) | 38/62 |
| 异构化反应 | 催化剂 | $Cu_2Cl_2$ | Cu盐 |
| | 反应温度，℃ | 100 | 130～145 |
| | 收率，% | 100 | |
| 脱氯化氢反应 | NaOH浓度，% | 10 | |
| | 反应温度，℃ | 90 | 80 |
| | 反应压力，kPa | 273 | |
| | 收率，% | 90 | |

① 3,4-二氯-1-丁烯/1,4-二氯-2-丁烯。

(4) 主要设备和材质　工业上，氯化反应器一般采用绝热式气相反应器，用不锈钢或镍合金钢制作。为保证丁二烯、氯气达到瞬间完全混合，常采用双喷嘴混合器。丁二烯与氯气分别由外管、内管引入混合器，反应放出的热量由过量丁二烯带走。异构化反应器采用不锈钢或抗氯腐蚀的材质制作。脱氯化氢反应器采用镍钼合金如Hastelloy B或Corronel 210，220加工或衬里[75,76]。

## 4.3. 技术发展趋势

为改进乙炔法二聚液相催化剂，中国青岛化工厂采用南开大学和山西化工厂研制的新型乙炔二聚NS-02催化剂，在Niewland催化剂中加入3～7%(质量)的NS-02有机化合物，可使乙炔转化率、乙烯基乙炔收率和选择性分别提高25%、30%和7%以上，取得了增产降耗的效果[5,77]。NS-02既具有助催化剂作用又有第二相作用，可以溶萃高聚物，使催化剂能保持长时间的高活性。NS-02催化剂活性比原催化剂提高20%以上，乙烯基乙炔产量可提高15～20%。采用氯化亚铜无水催化剂，以二甲基甲酰胺为溶剂 $Me_2NH \cdot HCl$ 为助溶剂的催化剂研究也取得良好的效果[77]，与Niewland催化剂相比，乙炔转化率提高176.3%，乙烯基乙炔收率提高9.53%。

世界上最大的聚氯丁二烯生产者，美国Du Pont公司在Louisiana的Pontchartrain工厂投资20百万美元建立一套采用丁二烯液相氯化工艺生产氯丁二烯的装置，第一次突破30年来采用的丁二烯气相氯化工艺，使有机物和废水将减少60%。据报道，该公司装置将于1993年6月投入运转[78]。

# 5. 异构体和同系物

氯丁二烯有三种异构体：即顺式1-氯-1,3-丁二烯[10033-99-5]、反式1-氯-1,3-丁二烯[16503-25-6]和4-氯-1,2-丁二烯[25790-55-0]。氯丁二烯同系物有二氯丁二烯和二氯丁烯、三氯丁烯。

## 5.1. 异构体

### 5.1.1. 1-氯-1,3-丁二烯（α-氯丁二烯）

结构式 $CH_2=CH-CH=CHCl$，分子量88.54，无色易挥发流动液体；沸点68℃，密度(20℃)0.954g/cm³，折射率 $n_D^{20}$ 1.4712。

化学性质类似氯丁二烯，在自由基引发剂作用下，可聚合生成类似橡胶的物质；可参与Diels-Alder反应，如与马来酸酐反应，生成相应的加成物；在甲醇中，加入氧化汞、碘，生成加成物1-氯-4-碘-3-甲氧基-1-丁烯[79]。

$$CH_2=CH-CH=CHCl + CH_3OH \xrightarrow{\text{氧化汞，碘}} CH_2I-\underset{\displaystyle CH_2OH}{\underset{|}{CH}}-CH=CHCl$$

1-氯-4-碘-3-甲氧基-1-丁烯

制备方法：

(1) 1，4-二氯-2-丁烯或1，2-二氯-3-丁烯与过量KOH共热到90℃时相互作用得到α-氯丁二烯。

$$CH_2Cl-CH=CH-CH_2Cl + KOH \xrightarrow{\Delta} CHCl=CH-CH=CH_2 + KCl + H_2O$$

1-氯-1,3-丁二烯

(2) 1,1,2,3,4-五氯丁烷在碱介质中与锌粉反应脱

氯生成α-氯丁二烯。

$$CHCl_2CHClCHClCH_2Cl + 2Zn \longrightarrow CHCl{=}CH{-}CH{=}CH_2 + 2ZnCl_2$$

1-氯-1,3-丁二烯

### 5.1.2. 4-氯-1,2-丁二烯（异氯丁二烯）

结构式 $CH_2{=}C{=}CH{-}CH_2Cl$，分子量88.54，为一种挥发性易流动液体；沸点（101.3kPa）88℃，密度（20℃）0.9891g/cm³，折射率 $n_D^{20}$ 1.4775。

化学性质：异氯丁二烯具有烯丙基氯和两个聚能双键，因此很活泼；卤化作用时，氯原子能打开双键生成五氯丁烷；与溴化钠或碘化钠反应，溴或碘原子可取代氯原子；与碳酸钠溶液共沸可生成4-羟基-1，2-丁二烯。文献[8]还有一些异氯丁二烯的化学性质。

生产方法：乙烯基乙炔加入催化剂 $AlCl_3$ 或 $ZnCl_2$ 与氯化氢反应得到异氯丁二烯。

$$CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CH + HCl \longrightarrow CH_2{=}C{=}CH{-}CH_2Cl$$

4-氯-1,2-丁二烯

## 5.2. 二氯丁二烯

### 5.2.1. 2,3-二氯-1,3-丁二烯

结构式 $CH_2{=}CCl{-}CCl{=}CH_2$ [1653-19-6]，分子量122.92，无色易燃液体，有毒并具有特殊气味，是氯丁二烯生产过程中的副产物。沸点（101.3kPa）98℃，密度（20℃）1.1829g/cm³，折射率 $n_D^{20}$ 1.4890。

化学性质：2,3-二氯-1,3-丁二烯较氯丁二烯更活泼，可用含0.1%（体积）氧化氮惰性气体阻聚[80]。

生产方法：

(1) 1,4-二氯-2-丁烯或1,3-二氯-2-丁烯氯化，然后再脱氯化氢制取2,3-二氯-1,3-丁二烯[81~88]。

$$CH_2Cl{-}CH{=}CH{-}CH_2Cl \xrightarrow{Cl_2} CH_2Cl{-}CCl{-}CH{-}CH_2Cl + HCl$$

1,3,4-三氯-2-丁烯

$$CH_2Cl{-}CH{=}CCl{-}CH_3 \xrightarrow{Cl_2} CH_2{=}CCl{-}CHCl{-}CH_2Cl + HCl$$

2,3,4-三氯-1-丁烯

$$CH_2{=}CCl{-}CHCl{-}CH_2Cl \xrightarrow{NaOH} (\text{或 } CH_2Cl{-}CCl{=}CH{-}CH_2Cl)$$

$$CH_2{=}CCl{-}CCl{=}CH_2 + NaCl + H_2O$$

2,3-二氯-1,3-丁二烯

(2) 丁二烯氯化过程中生成的1，2，3，4-四氯丁烷脱氯化氢以制取2,3-二氯-1,3-丁二烯[82~88]。

$$CH_2Cl{-}CHCl{-}CHCl{-}CH_2Cl + 2NaOH \longrightarrow CH_2{=}CCl{-}CCl{=}CH_2 + 2NaCl + 2H_2O$$

2,3-二氯-1,3-丁二烯

(3) 1,4-丁炔二醇与光气反应，然后将中间产物1,4-二氯-1-丁炔在氯化亚铜和胺类催化剂作用下异构化以制取2,3-二氯-1,3-丁二烯[89~91]。

$$HOCH_2C{\equiv}CCH_2OH + CCl_2O \longrightarrow CH_2Cl{-}CH_2{-}C{\equiv}CCl + CO_2 + H_2O$$

1,4-二氯-1-丁炔

$$CH_2Cl{-}CH_2{-}C{\equiv}CCl \xrightarrow{\text{异构化}} CH_2{=}CCl{-}CCl{=}CH_2$$

2,3-二氯-1,3-丁二烯

用途：2,3-二氯-1,3-丁二烯是一种重要的共聚单体，在一定条件下与氯丁二烯共聚，以改进聚氯丁二烯的抗结晶性、耐寒性及加工性能；可广泛应用于汽车密封件、低温制品、防腐衬里、电缆电线、工业橡胶杂件、乳胶薄膜等制品工业。

其他的二氯丁二烯有1,1-二氯-1,3-丁二烯 [6061-06-9] 和1,3-二氯-1,3-丁二烯 [41601-60-9]，可用1-氯-1，3-丁二烯氯化，随后脱氯化氢而制取[92,93]。前者亦可用 $NaBH_4$ 还原4,4-二氯-3-丁烯-2酮，然后用 $Al_2O_3$ 脱氢制取，它是一种共聚单体，并可作为杀虫剂[94]。

## 5.3. 二氯丁烯和三氯丁烯

### 5.3.1 1,4-二氯-2-丁烯

结构式 $CH_2Cl{-}CH{=}CH{-}CH_2Cl$，有顺式、反式两种异构体，其物理性质如表7。

表7 1,4-二氯-2-丁烯的物理性质

| 项　目 | 顺式1,4-二氯-2-丁烯 [1476-11-5] | 反式1,4-二氯-2-丁烯 [110-57-6] |
|---|---|---|
| 熔点，℃ | −48 | +1 |
| 沸点(101.3kPa)，℃ | 154.3 | 156.8 |
| 密度(25℃)，g/cm³ | 1.188 | 1.183 |
| 折射率 $n_D^{25}$ | 1.4887 | 1.4861 |
| 蒸气压(20℃)，kPa | 0.44 | 0.31 |

在室温下，1,4-二氯-2-丁烯是稳定的，为延长其贮存稳定性，可在氮气保护下贮存。在催化剂存在下与氢氧化钠混合，脱氯化氢得到1-氯-1,3-丁二烯。

生产方法　有如下几种。

(1) 丁二烯气相热氯化（300~350℃），可获得93%

收率的1,4-二氯-2-丁烯[67,68]。在较低温度，约有40%的产品为3,4-二氯-1-丁烯，并有高沸点物生成[66,95~98]。

(2) 3,4-二氯-1-丁烯在$Cu_2Cl_2$和/或磷酸锆存在下，异构化转变为1，4-二氯-2-丁烯[100~102]。

(3) 含丁二烯和异丁烯的$C_4$馏分，氧氯化可获得1,4-二氯-2-丁烯和3,4-二氯-1-丁烯两种异构体[103~107]。

工业上用于生产氯丁二烯、己二腈、1,4-丁二醇、四氢呋喃[108]和四氯丁烷[109]的原料。日本東洋曹達公司生产氯丁二烯，并联产6000t/a 1,4-丁二醇和3000t/a四氢呋喃，其反应式如下：

$$CH_2Cl—CH═CH—CH_2Cl + 2NaOH \longrightarrow CH_2OHCH═CH—CH_2OH + 2NaCl$$

1,4-丁烯二醇

$$CH_2OHCH═CH—CH_2OH \xrightarrow{H_2} HO(CH_2)_4OH$$

1,4-丁二醇

$$HO(CH_2)_4OH \xrightarrow{脱水} H_2C\!\!-\!\!CH_2 + H_2O$$

四氢呋喃

1，4-丁烯二醇是医药、农药等有机化工产品的重要中间体，可直接制得维生素$B_6$。1，4-丁二醇主要用于生产四氢呋喃、γ-丁内酯、对苯二酸、聚丁烯树脂、聚脲烷等。四氢呋喃是优良的工业溶剂，素有"万能溶剂"之称，它是农药、有机合成、高分子材料的重要原料，由它可制得性能优良的聚氨酯树脂。

#### 5.3.2. 3,4-二氯-1-丁烯

结构式$CH_2Cl—CHCl—CH═CH_2$ [760-23-6]，分子量124.9，沸点（101.3kPa）118.6℃，密度（25℃）1.153g/cm³，折射率$n_D^{20}$ 1.4630，蒸气压(20℃)1.74kPa。

室温下，3,4-二氯-1-丁烯是稳定的，在玻璃或金属存在下，升高温度可异构化为1,4-二氯-2-丁烯。

丁二烯氯化生成3,4-二氯-1-丁烯和1,4-二氯-2-丁烯，其比率为40：60[67,68,95~99]。亦可用1,4-二氯-2-丁烯在催化剂作用下异构化为3,4-二氯-2-丁烯（见4.2.）。

工业上用于生产氯丁二烯。

表8　2,3,4-三氯-1-丁烯的物理性质

| 项　目 | 数值 | 项　目 | 数值 |
|---|---|---|---|
| 沸点(101.3kPa)，℃ | 155 | 蒸气压(20℃)，kPa | 0.25 |
| 密度(20℃)，g/cm³ | 1.3430 | 闪点，℃ | 63 |
| 折射率$n_D^{20}$ | 1.4944 | 比热容(20℃)，J/(g·K) | 1.088 |

#### 5.3.3. 2,3,4-三氯-1-丁烯

结构式$CH_2Cl—CHCl—CHCl═CH_2$ [2431-50-7]，分子量159.44，物理性质见表8。室温下，2,3,4-三氯-1-丁烯为无色、稳定的液体。在相转移催化剂存在下，用苛性钠溶液脱去其中氯化氢制取2,3-二氯-1,3-丁二烯。

乙烯基乙炔或氯丁二烯，在CuCl复合物存在下，与过量氯化氢加成，然后将中间产物1,3-二氯-2-丁烯（顺式[10075-38-4]，反式[7415-31-8]）氯化制取2,3,4-三氯-1-丁烯[1,110~114]。

用途[81~85]：2,3,4-三氯-1-丁烯仅用于生产2,3-二氯-1,3-丁二烯。

## 6. 产品规格及分析测试方法

### 6.1. 产品规格

国际上氯丁二烯产品都是高纯度的聚合级品，含量在98.5%以上。聚合级氯丁二烯为无色透明或带苍绿色的液体（由加入阻聚剂的类型和浓度而定）。阻聚剂在氯丁二烯精馏过程中加入，一般加入量为氯丁二烯量的0.1～0.3%。氯丁二烯中残留的阻聚剂，在聚合前须通过蒸馏予以除去。

氯丁二烯产品的质量标准，各生产厂略有不同。乙炔法生产的氯丁二烯中含有害杂质如乙烯基乙炔、二乙烯基乙炔、甲基乙烯基酮、乙醛等对聚合有影响，使聚合物分子量及物性难以控制。表9列出不同工艺所生产氯丁二烯的典型规格数据。

表9　氯丁二烯产品规格[115]

| 丁二烯法 | | 乙炔法 | |
|---|---|---|---|
| 2-氯-1,3-丁二烯 | ≥98.5% | 2-氯-1,3-丁二烯 | ≥98.5% |
| 1-氯-1,3-丁二烯 | <1.0% | 1-氯-1,3-丁二烯 | ≤1.0% |
| 3,4-二氯-1-丁烯 | <0.01% | 1,3-二氯-2-丁烯 | ≤0.2% |
| 醛(以乙醛计) | <0.2% | 乙醛 | <0.2% |
| 二聚体 | <0.01% | 乙烯基乙炔 | ≤0.01% |
| 过氧化物 | <1ppm | 过氧化物 | <1ppm |
| 聚合体 | 不显示 | 二乙烯基乙炔 | 不显示 |
| 酮类 | 不显示 | 酮类化合物 | 不显示 |
| 乙烯基乙炔 | 不显示 | | |

### 6.2. 分析测试方法

氯丁二烯及所含杂质，工业上通常用气相色谱法和普通化学分析法加以分析测试。一般用装填物为氟化聚硅氧烷：环氧树脂：6201载体=20：0.8：100的色谱柱（直径4mm、长5m），柱温85℃的条件下进行产品氯丁二烯色谱分析[116]。精氯丁二烯中MVA、二氯丁烯、乙

醛等杂质在氟化聚硅氧烷柱上分离成各组分后，通过热导池检测器的检测，在记录器上得到各组分的色谱峰，以峰高定量。过氧化物是通过与过量硫酸亚铁反应，三氯化钛反滴定测定的。溶解聚合物可用乙醇沉淀来测定，但如掺杂二聚物则测定结果不可能精确。

## 7. 毒性与保健

氯丁二烯是强烈的挥发性麻醉剂，能刺激人体呼吸道和降低中枢神经系统机能，危害人体器官，特别是对肝、肾有损害。

氯丁二烯的毒性较强，鼠的口服半数致死剂量 $LD_{50}$ 为 250mg/kg[117]。氯丁二烯浓度小于 100ppm 能引起试验动物肝肾损害、血压下降、毛发脱落，并能损害生殖细胞[118]。人由于吸入、咽入或皮肤吸收氯丁二烯，早期中毒症状：头痛、全身无力、嗜睡或失眠、记忆力衰退、低血压、食欲下降、消化不良、不消化性腹泻、大便泌结及尿中有胆色素并引起皮肤炎、结膜炎和肝、肾功能损伤。氯丁二烯二聚体在空气中能氧化，由无色变为黄色或暗褐色，对人能引起头痛、眩晕、全身无力、恶心，对眼鼻粘膜有刺激、流泪、毛发暂时脱落，对妇女有生理毒害作用。

氯丁二烯生产装置主要原料、副产物和产品均属易燃、易爆、有毒品，其安全技术数据如表 10 所示。从表 10 可知乙炔与空气可形成爆炸性混合物；MVA、DVA 与空气接触会形成过氧化物，震动、摩擦、受热、干燥即可燃烧或爆炸；丁二烯、氯丁二烯自聚的 ω-聚合体与空气接触形成过氧化物亦可自燃；气体丁二烯比空气重，一旦泄出易在地面及低洼处积聚与空气形成爆炸混合物；氯气与乙炔在光作用下可爆炸；乙炔与铜等能形成乙炔铜而爆炸。另外，乙炔、HCl、MVA、DVA 等均能使人中毒。少量的氯丁二烯、二氯丁烯能引起脱发、肝病、神经衰弱、低血压及指甲变黑。其中二氯丁烯和氯丁二烯二聚体毒性尤其大。从安全和保健的观点考虑，生产现场需有良好的通风设备和工业卫生措施，如美国政府工业卫生会议（ACGIH）建议职业环境空气中氯丁二烯阈限值（TLV）为 10ppm；美国法规（皮肤吸收）为 25ppm；前苏联法规为 0.05mg/m³；中国标准（TJ₃₆—79）居住区大气中最高允许浓度为 0.1mg/m³，车间空气中最高允许浓度为 2mg/m³，环境数据：空气中嗅觉阈浓度 0.11ppm[119]。为避免与眼睛、皮肤和衣服相接触，推荐采用防护工作服和护目镜或防毒面具。在偶然接触中，皮肤应用肥皂和水洗涤。眼睛需用大量水冲洗并进行医治，误服时立即漱口急送医院诊治。

## 8. 包装、贮存和运输

氯丁二烯是一级易燃的液体，贮存、运输时都应考虑安全措施。氯丁二烯通常贮存在夹套保冷设备或罐中，或采用不含铜的钢瓶包装，并加入阻聚剂，低温贮存。包装标志（I）类易燃液体[118]。氯丁二烯装于贮槽时，要特别注意安全，因为氯丁二烯闪点为 -20℃，蒸气在空气中的爆炸极限为 4～20%（体积），遇高热、明火、氧化剂有引起燃烧的危险，受高热分解释出有毒的氯化物气体。此外贮槽如不密封，漏入空气，氯丁二烯能迅速与空气中的氧反应生成带恶臭的二聚体、易爆炸的过氧化物，并产生 ω-聚合体，从而使贮槽破裂。氯丁二烯自聚形成的 ω-聚合体与空气接触亦能形成自燃的过氧化物。因此陈化的氯丁二烯由于含有或附有危险数量的过氧化物，须小心移到其他地方处理，以免引起危险，同时须远离热源、火花、火焰等。通常贮槽须有氮气（$O_2$<10ppm）保护、添加适量阻聚剂、低温（<－15℃）下长期贮存；低温下短期贮存可用氮保护。氯丁二烯可采用保冷的管道输送到相邻车间。大量氯丁二烯可采用保冷的槽车或带罐的汽车运输。商品氯丁二烯应添加少量阻聚剂以防聚合，并贮存于阴凉通风的库房内，远离火种、热源，防止阳光直射。贮存期不宜过长。与酸类、氧化剂应隔离贮运，搬运时轻装轻卸，保证包装完整。

表 10 氯丁二烯生产原料、副产物及产品的安全技术数据

| 化合物 | 沸点，℃ | 闪点，℃ | 爆炸范围（与空气的混合物），%（体积） | 毒性及最高允许浓度 | 特性 |
|---|---|---|---|---|---|
| 乙炔 | －84（升华） | | 常压下，23～81，其中7～16最具爆炸性 | 有毒，空气中为0.5mg/cm³ | 无色气体，易与金属铜、银、汞反应，生成极易爆炸的乙炔铜、乙炔银、乙炔汞 |
| 乙烯基乙炔 | 5 | | 1.17～73.3 | 0.01mg/cm³ | 极易与氧反应，生成过氧化物，具有强烈的爆炸性 |
| 二乙烯基乙炔 | 83.5 | | 1.5 | 0.01mg/cm³ | 易与氧反应，生成极易爆炸的过氧化物 |
| 丁二烯 | －4.4 | <－6 | 2～11.5 | 不超过10mg/m³ | 易生成过氧化物及苞米花状聚合物，均为爆炸性化合物 |
| 2-氯-1,3-丁二烯 | 59.4 | －20 | 4～20 | 10ppm[6,119] | 易燃、有毒 |
| 氯气 | | | | 0.001mg/cm³ | 黄绿色，有刺激性气味 |
| 氯化氢 | | | | 5～7mg/m³ | 带黄色发烟液体，挥发出HCl气体，对呼吸道有刺激性 |

表11　世界氯丁二烯生产装置

| 国　别 | 公司名称 | 厂　址 | 生产能力 kt/a | 投产日期 年 | 技术路线 | 备　注 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 美　国 | Du Pont 公司 | Louisville-ky | 134 | 1932 | 丁二烯法 | 1972年前为乙炔法 |
| | | Laplace·LA | 45 | 1970 | 丁二烯法 | |
| | Denka Chemical 公司 | Houston-Tex | 34 | 1970 | 丁二烯法 | 原属 Petro-Tex 公司 |
| 日　本 | Denka Kagaku Kogyo 公司 | 青海 | 45 | 1962 | 电石乙炔法 | (电气化学工业株式会社) |
| | Showa Neoprene 公司 | 川崎 | 20 | 1963 | 丁二烯法 | |
| | Toyo Soda Manufacturing 公司 | 德山 | 20 | 1971 | 丁二烯法 | |
| 英　国 | Du Pont 公司 | Londondery | 42 | 1960 | 丁二烯法 | |
| 法　国 | Distugil 公司 | Champagnier | 40 | 1966 | 丁二烯法 | |
| 德　国 | Bayer 公司 | Dormagen | 60 | 1958 | 丁二烯法 | 1970年前为电石乙炔法 |
| 前捷克斯洛伐克 | DWSIO 公司 | Sala | 25 | | 电石乙炔法 | 1971年爆炸停产 |
| 波　兰 | | Oswiecim | 26 | | | |
| 前苏联 | 埃里温合成橡胶厂 | 亚美尼亚 | | 1940 | 天然气乙炔法 | |
| | | 亚美尼亚 | 75 | 1979 | 丁二烯法 | 英国 B.P. 公司技术 |
| | 捷未尔塔乌合成橡胶厂 | 卡拉干达 | 30 | 1974 | 乙炔法 | |
| | 乌索尔合成橡胶厂 | 伊尔库茨克 | | 1968 | | |
| | 鄂木斯克合成橡胶厂 | 俄罗斯联邦 | 50 | | | |
| 中　国 | 长寿化工总厂 | 四川长寿 | 10 | 1958 | 电石乙炔法 | |
| | 青岛化工厂 | 山东青岛 | 10 | 1966 | 电石乙炔法 | |
| | 山西省化工厂 | 山西大同 | 10 | 1966 | 电石乙炔法 | |

## 9. 经济概况

氯丁二烯是生产氯丁橡胶及氯丁二烯系共聚橡胶的专用单体，目前世界氯丁二烯生产能力总计60余万吨，见表11。1991年世界氯丁橡胶生产能力为665kt，占合成橡胶总生产能力的4.8%，见表12。

表12　世界氯丁橡胶的生产能力

| 年　份 | 1985 | 1987 | 1989 | 1991 |
|---|---|---|---|---|
| 生产能力，kt | 683 | 571 | 601 | 665 |
| 占合成橡胶，% | 5.30 | 4.60 | 4.60 | 4.84 |

表13　世界聚氯丁二烯消费量(除前苏联外)

| 年　份 | 1935 | 1940 | 1945 | 1950 | 1955 | 1960 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 消耗量，kt | 0.14 | 2.6 | 46.0 | 51.0 | 95.0 | 135.0 |
| 年平均增长率，% | | 79.00 | 77.60 | 2.10 | 13.20 | 7.23 |
| 年　份 | 1965 | 1970 | 1975 | 1980 | 1983 | 1992 |
| 消耗量，kt | 199.0 | 254.0 | 280.0 | 296.0 | 337.0 | 400 |
| 年平均增长率，% | 8.07 | 5.00 | 2.00 | 1.12 | 4.40 | 2.0 |

表14　中国氯丁橡胶产量

| 年　份 | 1980 | 1981 | 1982 | 1983 | 1984 | 1985 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 产量，kt | 7.8 | 9.0 | 10.6 | 13.3 | 15.0 | 17.0 |
| 占合成橡胶，% | 6.3 | 7.2 | 7.8 | 7.9 | 8.5 | 9.4 |
| 年　份 | 1986 | 1987 | 1988 | 1989 | 1990 | 1991 |
| 产量，kt | 18.4 | 16.7 | 15.0 | 15.4 | 19.1 | 21.4 |
| 占合成橡胶，% | 9.8 | 7.6 | 5.8 | 5.2 | 6.0 | 6.5 |

世界氯丁橡胶消费量1992年为400kt/a，年平均增长率为2.0%，见表13。中国氯丁橡胶生产能力达到30kt/a、产量超过20kt/a，占全国合成橡胶总产量的6.5%，见表14[7,120,121]。

1972年日本电化公司曾以年产10kt氯丁橡胶为计算基准，对乙炔法和丁二烯法两种工艺所用原料、动力消耗、投资、成本及能耗作过比较，详见表15～表17。

从表15、表17可知，丁二烯法工艺的动力消耗远较乙炔法低，电力消耗仅为乙炔法的一半，冷冻量消耗为60%，总能耗约为乙炔法的60%左右。从表16可知，由于乙炔法要为处理副产物如DVA、乙醛等增加一系列设备，故建厂投资也较大，丁二烯法的投资比乙炔法要少1/3。丁二烯法成本比乙炔法低20～25%。因此，发展

表15 乙炔法和丁二烯法氯丁橡胶消耗定额对比[7]

| 项目名称 | 单 位 | 乙炔法 | 丁二烯法 | 项目名称 | 单 位 | 乙炔法 | 丁二烯法 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 丁二烯(100%) | t | | 0.77 | 冷却水,30℃ | t | 1200 | 840 |
| 液氯(100%) | t | | 1.10 | 电 | kW·h | 1500 | 790 |
| NaOH(100%) | t | | 0.60 | 蒸汽(8kgf/cm²)① | t | 13 | 11.50 |
| 乙炔(100%) | t | 0.75 | | 氮 | m³ | 250 | 230 |
| 电石(280L/kg) | t | 2.40 | | 冷冻(−20℃) | kJ | $12.56\times10^6$ | $7.54\times10^6$ |
| HCl(100%) | t | 0.45 | | (−24℃) | (kcal) | $(3\times10^6)$ | $(1.8\times10^6)$ |
| 冷却水,15℃ | t | 290 | 120 | | | | |

① $1kgf/cm^2=98.0665kPa$。

表16 乙炔法和丁二烯法氯丁橡胶投资、成本估算[7]

(规模20kt/a),美分/lb

| 工艺方法 | 乙炔法 | 丁二烯法 |
|---|---|---|
| 装置投资,万美元 | 2200 | 1400 |
| 生产成本 | | |
| 原料费 | 7.20 | 6.60 |
| 劳动工资及公用工程费 | 2.50 | 2.50 |
| 其他费用 | 16.10 | 10.30 |
| 合　计 | 25.80 | 19.40 |

表17 乙炔法和丁二烯法氯丁二烯能耗比较[9],MJ/kg

| 工艺方法 | 乙炔法 | 丁二烯法 |
|---|---|---|
| 工艺过程的能耗 | 27.70 | 22.0 |
| 总能耗① | 230 | 141 |

① 包括乙炔或丁二烯原料制造的能耗在内。

丁二烯法制取氯丁二烯代替乙炔法是必然的趋势。

## 10. 用　途

氯丁二烯的主要用途是作为氯丁橡胶的专用单体及有机合成中间体。

(1) 合成氯丁橡胶　氯丁橡胶是氯丁二烯的均聚物或氯丁二烯与其他单体的共聚物,有干胶和胶乳两大类。两者不同点在于后者是氯丁二烯经乳液聚合形成聚氯丁二烯微粒分散于水中形成胶体乳液,可直接供表面涂层,制造薄膜和粘合剂等。氯丁橡胶是一种通用的特种合成橡胶,除具有一般橡胶的优良物性外,还具有优异的耐燃烧、耐臭氧、耐气候、耐老化、耐磨和耐化学腐蚀性。它的耐气候性、耐臭氧及耐火性虽不如乙丙橡胶和氯磺化聚乙烯,但优于天然橡胶和其他合成橡胶;耐油性仅次于丁腈橡胶;气密性仅次于丁基橡胶。氯丁橡胶密度较大,售价较高,不宜用于制作轮胎,故主要用于非轮胎橡胶工业制品,如汽车部件、电线电缆被覆层、胶管、运输带、密封剂、胶粘剂、防火垫、接触腐蚀性介质的密封垫圈等。1992年全世界氯丁橡胶消费量为400kt,其用途分配是:工业品(运输带、胶管、地板材料等)30%,机械制品30%,电线电缆8%,胶粘剂12%,胶乳10%,海绵胶4%,其他6%。1989年日本氯丁橡胶产量达到91kt,其用途分配是:工业品(包括汽车工业)72.72%,胶粘剂13.69%,电线电缆4.29%,其他(纤维处理、建筑等)9.3%[120,121]。

氯丁胶乳在合成胶乳中占重要地位,其产量与消费量仅次于丁苯胶乳,居第二位。用途十分广泛,除直接用于制造各种乳胶制品外,还用于涂料、胶粘剂、纸处理、涂覆织物、耐油海绵以及弹性水泥、沥青改性等。另外,氯丁胶乳还用于制作探空气球,可提高其升空高度和升空速度。

(2) 液体氯丁橡胶　美国Du Pont公司和日本电气化学公司开发的液体氯丁橡胶,其商品牌号分别为Neoprene FB、FC、FM和Denka LCR CE-050、LCKH-050、LCRXA-100,前者为氯丁二烯低分子调聚物,末端无官能团又称氯丁调聚物,后者为聚合物两端有官能团又称遥爪型液体氯丁橡胶。液体氯丁橡胶在常温、空气中加入硬化剂便可成固体弹性体,并且有固体氯丁橡胶同样的物理机械性能,因此它应用广泛,主要用于各种腐蚀设备衬里和作密封剂。

(3) 作为有机合成中间体　1,4-二氯-2-丁烯中间产物用于生产己二腈、1,4-丁二醇、四氢呋喃、2,3-二氯-1,3-丁二烯等重要的有机合成产品与合成材料[23]。

## 参考文献


[1] Carothers, W. H. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 53(11), 4203~4225(1931).

[2] US 1950431(1934), Carothers, W. H., Collins, A. M. (E. I. Du Pont de Nemours Co.).

[3] 中国石油化工总公司科学技术情报研究所,《国外石油化学工业统计》,1985年9月(内部资料)。

[4] 中华人民共和国化学工业部主办,《世界化学工业年鉴》,135页,中国化工信息中心,1992/1993年。

[5] 中华人民共和国化学工业部主办,《世界化学工业年鉴》,516页,122页,化学工业部科学技术情报研究所,1988年。

[6] "Ullmann",5th ed.,vol. A6,pp. 314～319,1986.
[7] 钱有芳,"氯丁二烯",载于《有机化工原料大全》(魏文德主编),第一卷,617～636页,化学工业出版社,北京,1989年。
[8] "Kirk-Othmer",2nd ed.,vol. 5,pp. 215～231,1964.
[9] "Kirk-Othmer",3rd ed.,vol. 5,pp. 773～785,1979.
[10] 神原周等(高分子学会高分子实验学编集委员会编),"单量体 I",p. 166～172,共立出版株式会社,1975.
[11] 胡金生等,《高分子化学丛书·乳液聚合》,292页,化学工业出版社,北京,1991年6月。
[12] Leonard,E. C. (ed.),"Vinyl and Diene Monomers",part 2,pp. 1149～1183,Wiley-Interscience,New York,1971.
[13] 化学工业部第八设计院,《氯丁橡胶生产物料的物理化学常数手册》,1967年(内部资料)。
[14] 四川长寿化工厂,《氯丁橡胶生产》,石油化学工业出版社,北京,1977年。
[15] Kern, W., Jockusch H., Wolfram, A., *Makromol. Chem.*, **3**,223～226(1949); **4**,213～221(1950).
[16] DE 1148230(1959),Vogt,W.,Weiden,H.,Gehrmann,K. (Knapsack.).
[17] US 2926205(1960),Bellringer,F. J. (Distillers Co.,Ltd.).
[18] Ham,G. E.,"High Polymers",vol. XVIII,p. 720,Interscience,New York,1964.
[19] US 2395649(1946),Wagner,F. C. (Du Pont).
[20] GB 858444(1961),Heinz,A. R.,Graulich,W. (Bayer).
[21] 合成橡胶工业,**1**(3),24～30(1978)。
[22] Johnson,P. R.,*Rubb. Chem. Technol.*,**49**(3),650～702(1976).
[23] *Chem. Eng.*,(Feb. 18),49(1980); *Chem. Week*,(May 12),32(1971).
[24] 木佐木尚,高分子,**19**(218),399～402(1970).
[25] US 2410401(1946),Coffman,D. D. (Du Pont); US2349232(1941).
[26] Backer,H. J.,Blaas,Th. A. H.,*Rec. Trav. Chim.*,**61**,785～801(1942).
[27] Николинский,П. И.,Младенов,И. В.,Годичник химико-технологического института,**4**(1),69～79,81～94(1957); *CA*,**55**,18156(1961).
[28] Carothers,W. H.,Berchet,G. J.,*J. Am. Chem. Soc.*,**55**,1628～1631(1933).
[29] Petrov,A. A.,*J. Gen. Chem. USSR*,**13**,102～112,155～158(1943); *CA*,**38**,1466.
[30] Petrov,A. A.,*J. Gen. Chem. USSR* (*Engl. Transl.*),**22**,1557～1567(1952); **9**,2232(1939); **10**,819～825(1940); *CA*,**34**,5050(1940); *CA*,**35**,2113(1941).
[31] Carothers,W. H.,Berchet,G. J.,Collins,A. M.,*J. Am. Chem. Soc.*,**54**,4066～4070(1932).
[32] Петров,А. А.,Доклады академий наук СССР,**78**,63～66(1951); *CA*,**46**,881(1952).
[33] Titov,Yu. A.,Kuznetsova,A. I.,*Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.* (*Engl. Transl.*),1687～1691(1960).
[34] Gillois-Doucet,J. G.,*Ann. Chimie* (*Paris*),**10**(12),497～539(1955).
[35] Doucet,J.,Rumpf,P.,*Bull. Soc. Chim. France*,610～613(1954).
[36] Petov,A. A.,Sopov,N. P.,*J. Gen. Chem. USSR*,**18**,1781～1788(1948); *CA*,**43**,3373(1949).
[37] Petrov,A. A.,Rall,K. B,*J. Gen. Chem. USSR* (*Engl. Transl.*),**26**,1779～1783(1956).
[38] Coke,A. C.,Schmitz,W. R.,*J. Am, Chem. Soc.*,**77**,3056(1950).
[39] Назаров,Л. Н.,Кузнетсова,А. И.,Журнал общей химии,**30**,139(1960).
[40] Hrubak,F.,Webr,J.,*Makromol. Chem.*,**104**,275(1967).
[41] Billingham,N. C. et al.,*Nature* (*London*),**213**,494(1967).
[42] Stewart,C. A.,Jr.,*J. Am. Chem. Soc.*,**93**,4815(1971); **94**,635(1972).
[43] Nazarov,I. N.,Kuznetsova,A. I.,*J. Gen. Chem. USSR* (*Engl. Transl.*),**30**,143～147(1960).
[44] US 1811959(1931); 1926056(1933),Nieuwland,J. A. (Du Pont); *J. Am. Chem. Soc.*,**53**(11),4197～4202(1931).
[45] DE 588283,589561(1931),(Du Pont).
[46] *Chem. Abstr.*,640262(1962).
[47] US 3409694(1968); 3142711(1964); 2934575(1960); 2934576(1960); 2934577(1960); 2924631(1960); 2914578(1960); 2875435(1959); 2868327(1959); 2914587(1957); 2924631(1957); 2875258(1956).
[48] Vorkuv,M. G.,*J. Polym. Sci.*,**18**,45(1980).
[49] Reith,J.,*Chem. Eng.*,**15**,1559(1970); **27**,449(1972).
[50] GB 1032898(1963); 940662(1962); 913997(1959); 846234(1959); 810761(1957); 793748(1956).
[51] US 2207784(1937); 2221941(1937),(Du Pont).
[52] GB 1296482,1296483(1972),Brown,P. J. N.,Capp,C. W. (BP Chemicals Ltd.).
[53] US 1918067(1968),Wild,D. D. (Du Pont).
[54] DE-OS 2248668(1972),Nakata,B. T.,Wilhoit,E. D. (Du Pont).
[55] DE 1222912(1963),Tadworth,D. A.,Sutton,A. B.,Foord,A.,Luxon,E. S. (Distillers Co.,Ltd.).
[56] DE 2139729(1971),Ghrodnik,A.,Dettmeier,U.,Gehrmann,K.,Berns,H. J. (Knapsack AG).
[57] DE 2310744(1973),Wenzel,R.,Scharfe,G. (Bayer).
[58] DE 2460912(1974); 2533429(1975),Scharfe,G.,Wenzel,R. (Bayer).
[59] DE 2707073(1976),Hall,A. H. P.,Merle,J. P. (BP Chem. Ltd.).

[60] DE 1618790 (1967), Campbell, J. B., Tarney, R. E. (DuPont).
[61] DE 1909952(1969), Campbell, J. B., Crary, J. W., Piaseczynski, C. A., Stanley, J. (Du Pont).
[62] US 4132741(1965), Besozzi, A. J. (Denka Chem. Corp.).
[63] US 4418232(1982), Maurin, J. L. (Du Pont).
[64] US 4215078(1979), Hargreaves, C. A., Harris, A. T., Schulze R. A. (Du Pont).
[65] DE 529387(1975), Beilstein, G., Ehrig, B., Grenner, D., Nothen, K. (Bayer).
[66] DE—OS 2046007(1970), Wayne, O. K., Hatten, J. L. (DuPont).
[67] Tylor, R. F., Morsey, G. H., *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 432 (1948).
[68] DE 1090652 (1957), Capp, C. W., Croker, H. P., Bellinger, F. J. (Distillers Co.).
[69] *Chem. Abstr.*, **112**, 35243q(1990).
[70] GB 1260691(1969), Wild, D. D. (Du Pont).
[71] DE—OS 2107467, 2107468, 2107469 (1971), Capp, C. W. E., Brown, P. J. N. (BP Chemicals Ltd.).
[72] GB 877586(1958), (Distillers Co., Ltd.).
[73] JP 68-09729 (1967), (Electrochemical Ind.); JP 69-20330(1968), (Toyo Soda Ind.).
[74] US 3876716(1975), 3755476(1973), 3754044(1973), 3639493(1972), 3639492(1972), 3622641(1971), *CA*, **91**, 92767k(1979).
[75] "Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie", 4., Aufl., Bad. 9, S. 538～541, Verlag Chemie, Weinheim, 1975.
[76] GB 985289(1965).
[77] 邓国才等，合成橡胶工业，**12**(1)，11～15(1988)；**14**(2)，106～108(1991)。
[78] *Chem. Mark. Rep.*, **242**(13), 97(1992); *Chem. Week*, **151**(12), 65(1992); *Chemical Industy Notes*, 41 41466h; 41—41467j(1992).
[79] Petrov, A. A., Sopov, N. P., *J. Gen. Chem. USSR*, **15**, 981～987(1945); *CA*, **40**, 6406(1946).
[80] JP 75-25048(1975), Kisaki, H., Tsuzuki, K., Shimizu (Toyo, Soda, Mfg, Co., Ltd.).
[81] DE 3208796(1982), Heinrich, J., Casper, R., Beck, M. (Bayer).
[82] US 1965369(1934), (Du Pont).
[83] DE 1149001(1961), Knapsack..
[84] DE 2545341(1975), Pettelkau, H. J. (Bayer).
[85] DE 2717672(1977), Scharfe, G., Wenzel, R., Rauleder, G. (Bayer).
[86] JP 80-166970 (1980), Okuda, A., Totake, Y., Matsumura, H. (Denki, Kagaku, Kogyo).
[87] JP 77-00926(1977), Kadowaki, T., Iwasaki, T., Matsumura, H. (Denki, Kagaku, Kogyo).
[88] JP 74-26207(1974), Ootsuki, S., Ookado, H., Tamai, Y., Fujii, T. (Toyo, Soda, Mfg, Co., Ltd.).
[89] GB 880077(1959), (Du Pont).
[90] GB 825609 (1957), Crocker, H. P. (Distillers, Co., Ltd.).
[91] *Chem. Eng. News*, **41**, 38(1963).
[92] Mkryan, G. M., Airapetyan, R. K. et al., *Arm. Khim. Zh.*, **34**, 242～246(1981).
[93] FR2148586(1973), Capp, C. W., Brown, P. J. N. (BP Chemicals Ind. Ltd.).
[94] DE 2642006(1976); DE 2655007(1976), Lantzsch, R., Kysela, E. (Bayer).
[95] FR 1504112 (1967), Hatten, J. L., Otto, K. W, (Du Pont).
[96] DE OS 241312(1973), Gehmann, K., Ghorodnik, A., Dettmeier, U., Berns, H. J. (Knapsack).
[97] GB 1119862(1966), Heath, R. L. (ICI).
[98] DE 1118189 (1960), Luft, N. W., Esser, K., Waider, H., Zimmer, H. J. (Verfahrenstechnik).
[99] DE—AS 1961721(1969), (Sumitomo Chem. Co.).
[100] DD 14502(1958), Stemmler, H. S. et al..
[101] JP 67-7108281(1967), Showa, K. K.
[102] US 2242084 (1938), Farben, I. G., Nicodemus, O., Schmidt W..
[103] JP 76-01682(1976), Ogawa, Masaro, Yoshinaga, Yasuo (Showa Denko K. K.).
[104] JP 72-27906 (1972); JP 73 34570 (1973), (Agency of Ind. Science and Technology).
[105] FR 1326120(1962), (Monsanto Chem. Co.).
[106] GB 1007077(1964), (Shell Intern. Res.).
[107] DE 1115236(1961), Minsinger, M. (BASF).
[108] Weissermel, K., Arpe, H. J., "Ind. Org. Chemistry", p. 98, Verlag Chemie, Weinheim, 1978.
[109] US 294987(1972), Richards, J. H., Stewart, C. A. (Du Pont); Hatch, L. F., Ballin, S. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 1039(1949).
[110] US 1950431(1934); 1950432(1934); 2102611(1937); 2178737(1937), (Du Pont).
[111] DE 1193936(1963), (Distillers Co., Ltd.).
[112] DE 2318115(1973), Hagedorn, F., Mayer-Mader, R., Wedemeyer, K. F. (Bayer).
[113] Beschet, G. J., Carothers, W. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 2004(1933).
[114] Hatch, L. F., Ballin, S. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 1039 (1949).
[115] 化学工业部科学技术情报研究所，《世界合成橡胶工业》，1982年(内部资料)。
[116] 兰州化学工业公司合成橡胶厂编，《合成橡胶生产分析》，70～101页，石油化学工业出版社，北京，1975年；合成橡胶工业，**3**(6)，371～374(1981)。

[117] Torkelson, T. R., Rowe, V. K. et al., "Patty's, Industrial Hygiene and Toxicology", 3rd ed., vol. 2B, pp. 3433～3601, Wiley-Interscience, New, York, 1981.

[118] 上海市化工轻工供应公司编,《化学危险品实用手册》,247页,化学工业出版社,北京,1992年。

[119] 国家环境保护局有毒化学品管理办公室、化学工业部北京化工研究院环境保护研究所编,《化学品毒性法规、环境数据手册》,92～94页,中国环境科学出版社,北京,1992年10月。

[120] 杨子江主编,《美国化工商品手册》,123页,天津科技翻译出版公司,天津,1992年3月。

[121] 《石油化工规划参考资料·合成橡胶》,152页,中国石油化工总公司发展部,1992年4月。

## 基本参考文献

1. Leonard, E. C. (ed.), "Vinyl and Diene Monomers", Part 2, pp. 1149～1183, Wiley-Interscience, New, York, 1971.
2. 神原周等,(高分子学会高分子实验学编集委员会编),"单量体1",p. 166～172,共立出版株式会社,1975.
3. 兰州化学工业公司组织编著(刘大华主编),《合成橡胶工业手册》,283～296页,化学工业出版社,北京,1991年12月。
4. 钱有芳,"氯丁二烯",载于《有机化工原料大全》(魏文德主编),第一卷,617～636页,化学工业出版社,北京,1989年。

lüdingxiangjiao

# 氯丁橡胶 Chloroprene Rubbers

见橡胶 2. 合成橡胶。

lüfen
# 氯　酚　Chlorophenols

陈大义　吉林化学工业公司研究院


1. 概述…… 151
2. 物理性质…… 151
3. 制造方法和合成研究…… 151
3.1. 单氯酚…… 151
3.1.1. 制造方法…… 151
3.1.2. 合成研究…… 151
3.2. 二氯酚…… 153
3.2.1. 2,4-二氯酚…… 153
3.2.2. 2,3-二氯酚…… 153
3.2.3. 2,5-二氯酚…… 153
3.2.4. 2,6-二氯酚…… 153
3.2.5. 3,5-二氯酚…… 153
3.2.6. 3,4-二氯酚…… 153
3.3. 五氯酚…… 153
3.4. 其他的多氯酚…… 153
3.4.1. 2,4,5-三氯酚…… 153
3.4.2. 2,4,6-三氯酚…… 153
4. 用途…… 153
4.1. 除草剂及植物生长调节剂…… 153
4.2. 农药用杀菌剂…… 154
4.3. 防腐剂和防霉剂…… 154
4.4. 农药杀虫剂…… 154
4.5. 用做医药和染料中间体…… 154
5. 毒性和在环境中的稳定性…… 155
参考文献…… 155


## 1. 概　述

氯酚，即氯代苯酚 (chlorophenols)，是一类化合物，因苯核上有一个羟基和1～5个氯原子，可能存在的各种氯酚异构物共有19个。其中一氯酚3个，二氯酚6个，三氯酚6个，四氯酚3个，五氯酚1个。这些化合物中最为重要的是2,4-二氯酚和五氯酚，其次是邻位和对位一氯酚、2,4,5-三氯酚等。工业上这些氯酚都可以得到，但大规模生产的只有几种重要的品种。例如，五氯酚，美国有孟山都、道等4家公司进行生产，规模都在万吨左右。氯酚的主要用途是做农药除草剂、杀菌剂、防霉剂、木材防腐剂、染料、药物等。

## 2. 物理性质[1~3]

氯酚类化合物都是浅色晶体（只有2-氯酚为液体除外），大多带有类似苯酚的气味或特殊臭味。有一定毒性，以五氯酚为最大。难溶于水或微溶于水，易溶于多种有机溶剂。

现将氯酚的各种物理性质列于表1～表2中。

## 3. 制造方法和合成研究

### 3.1. 单氯酚

#### 3.1.1. 制造方法

单氯酚有邻位、间位和对位3种异构体，通常它们是由苯酚氯化而制备的，即在苯中加入苯酚，然后于26℃下直接通入氯气进行反应，反应结果主要得到邻位和对位单氯酚。

也可以将苯酚先做成钠盐，以它为原料与次氯酸钠在20℃下进行反应，结果得到单氯酚的3种异构体的混合物，再进一步分离即成单一产物。

对于间氯酚和对氯酚，可以分别由相应的氯代苯胺在低温下进行重氮化反应并进一步水解而制得[2]。

#### 3.1.2. 合成研究

为了想要有选择地获得某种单氯酚，曾有研究指出，将苯酚在Fe、$FeCl_3$或$ZnCl_2$的存在下，用$SO_2Cl_2$处理而进行氯化，其结果主要得到对位单氯酚产物[4]。将苯

表1 氯酚的物理性质一览表

| 化合物 | 外观 | 熔点,℃ | 沸点,℃ | 25℃下的解离常数 $K_a$ | CAS登录号 |
|---|---|---|---|---|---|
| 2-氯酚 | 无色至黄棕色液体,有酚的气味 | 8.7 | 175 | $3.2\times10^{-9}$ | [95-57-8] |
| 3-氯酚 | 白色针状结晶,有不愉快的臭味 | 32.8 | 217 | $1.4\times10^{-9}$ | [108 43 0] |
| 4-氯酚 | 白色针状结晶,有不愉快的臭味 | 41 | 219 | $6.6\times10^{-10}$ | [106-48-9] |
| 2,3-二氯酚 | 可从石油醚中得到结晶 | 58 | 206 | $3.6\times10^{-7}$ | [576-24-9] |
| 2,4-二氯酚 | 白色针状结晶 | 43 | 210 | $2.1\times10^{-8}$ | [120-83-2] |
| 2,5-二氯酚 | 白色针状结晶,有特殊臭味 | 58 | 213 | $4.5\times10^{-7}$ | [583-78-8] |
| 2,6-二氯酚 | 白色针状结晶,有特殊臭味 | 67 | 220 | $1.6\times10^{-7}$ | [87-65-0] |
| 3,4-二氯酚 | 结晶体 | 65 | 253 | $4.1\times10^{-8}$ | [95 77 2] |
| 3,5-二氯酚 | 结晶体 | 68 | 233 | $1.2\times10^{-7}$ | [591 35 5] |
| 2,3,4-三氯酚 | 从石油醚中得针状体 | 83.5 | | $2.2\times10^{-8}$ | [15950 66 0] |
| 2,3,5-三氯酚 | 结晶,吸湿性很强 | 62 | 255 | $4.3\times10^{-8}$ | [933-78 8] |
| 2,3,6-三氯酚 | 从石油醚中得针状体 | 101 | 272 | $7.4\times10^{-8}$ | [933-75 5] |
| 2,4,5-三氯酚 | 灰白色针状结晶,有强烈的酚气味 | 68(升华) | 246 | $3.7\times10^{-8}$ | [95 95 4] |
| 2,4,6-三氯酚 | 浅黄色片状结晶,有强烈的酚气味 | 69 | 250 | $3.8\times10^{-8}$ | [88-06-2] |
| 3,4,5-三氯酚 | 从石油醚中得针状体 | 101 | 275 | $1.8\times10^{-8}$ | [609-19-8] |
| 2,3,4,5-四氯酚 | 从石油醚中得针状体 | 117 | | $1.1\times10^{-7}$ | [4901-51-3] |
| 2,3,4,6-四氯酚 | 从石油醚中得针状体 | 70 | 64(3.0kPa) | $4.2\times10^{-6}$ | [58-90-2] |
| 2,3,5,6-四氯酚 | 从石油醚中得针状体 | 115 | | $3.3\times10^{-6}$ | [935-95-5] |
| 五氯酚 | 白色结晶,有酚的气味 | 190 | 310(分解) | $1.2\times10^{-5}$ | [87-86-5] |

表2 部分氯酚的密度和溶解性能

| 化合物 | 密度,g/cm³ | 折射率 | 溶解性 |
|---|---|---|---|
| 2-氯酚 | 1.265(15.5℃) | 1.5473(40℃) | 微溶于水,可溶于乙醇、乙醚等 |
| 3-氯酚 | 1.245(45/4℃) | 1.5571(40℃) | 微溶于水,易溶于乙醇、乙醚等 |
| 4-氯酚 | 1.227 | 1.5571(40℃) | 微溶于水,易溶于乙醇、乙醚等 |
| 2,4-二氯酚 | 1.388(60/25℃) | | 难溶于水,易溶于乙醇、乙醚、氯仿、苯等 |
| 2,3-二氯酚 | | | 溶于乙醇、乙醚 |
| 2,5-二氯酚 | | | 溶于乙醇、乙醚、苯,微溶于水 |
| 2,6-二氯酚 | | | 溶于乙醇、乙醚 |
| 2,4,5-三氯酚 | 1.678(25/4℃) | | 微溶于水,溶于乙醇、乙醚、丙酮、苯 |
| 2,4,6-三氯酚 | 1.675(25/4℃) | | 难溶于水,溶于乙醇、乙醚、丙酮、苯 |
| 2,3,4,6-四氯酚 | | | 微溶于水,溶于乙醇、氯仿、苯、二硫化碳 |
| 五氯酚 | 1.978(20/4℃) | | 难溶于水,溶于乙醇、乙醚、丙酮、苯,可溶于稀碱液 |

酚在含有微量(100ppm)$HN(CHMe_2)_2$的四氯乙烯中于110～120℃下通入氯气30min,反应结果是未反应的苯酚为10%,邻位单氯酚收率为93.5%[5]。如用叔丁基次氯酸化物和氯气进行苯酚氯化,反应时采用较高的浓度和温度也有利于邻位异构体的形成。某些溶剂如乙腈、硝基甲烷等由于其空间位阻和能与苯酚形成稳定的六元氢键络合物而影响苯酚氯化反应,可使邻位单氯酚的生成减至最少[1]。

为了得到间位单氯酚,可将邻、对位单氯酚通过沸石催化剂进行气相异构化[6],反应在常压和300～500℃下进行,间位异构体的选择性为70.6%。

据报道[7,10],将对羟基苯磺酸钠和磷酸苯酯分别进行氧化,反应完成后再将前者脱磺酸基得到了邻位单氯酚,而后者再在酸或碱中水解则得到了对位单氯酚,收率90%。如将邻位或对位氯化异丙苯进行氧化而形成相应的过氧化物,然后将它分解而进一步转变,也可得到相应的单氯酚。间位单氯酚可由对氯苯甲酸用化学计量的氧化铜作为氧化剂进行氧化而制得[11]。

多氯苯水解也能得到单氯酚[8]。例如,将1,2-、1,3-、和1,4-二氯苯分别用KOH(或NaOH)、铜盐和羟胺进行水解,可以得到相应地2-、3-、和4-氯酚。又如1,2,4-三氯苯可在370～500℃下通过磷酸盐催化剂进行气相水解而制得间位单氯酚。多氯酚脱氯也可得到混合的单氯酚[9]。

### 3.2. 二氯酚

#### 3.2.1. 2,4-二氯酚

2,4-二氯酚是工业生产的一种重要的化合物，因为它是2,4-滴（2,4-二氯苯氧基乙酸）除草剂的主要原料。通常它的制法是在铁催化剂存在下于60～70℃由苯酚氯化而成[3]。

有专利介绍[1]，将苯酚溶于液态二氧化硫中，通入冷的氯气进行作用，则可得纯度为98%的2,4-二氯酚。此法如用2-氯酚为原料，则产品中有10%的2,6-二氯酚。

将2,4,6-三氯酚在$CuCl/Al_2O_3$存在下于350～550℃进行脱氯，也能得到2,4-二氯酚[3]。

#### 3.2.2. 2,3-二氯酚[3]

中国某药厂生产2,3-二氯酚，其制造过程是采用2,6-二氯苯胺为原料，先经重氮化反应，再用氯化亚铜进行置换，得到三氯苯；然后将连三氯苯用硫酸进行磺化，再用NaOH进行高压水解和用硫酸进行酸解脱磺酸基，最终得到2,3-二氯酚产物。

#### 3.2.3. 2,5-二氯酚

2,5-二氯酚可以通过1,2,4-三氯苯常压水解而制备，即将1,2,4-三氯苯在140～180℃下和乙二醇钠作用，得到2,5-二氯苯氧基乙醇，将它再与NaOH反应，最后得到所需的产物。也可采用加甲醇和固碱的办法并在高压下操作来改进上述方法[3]。

#### 3.2.4. 2,6-二氯酚

将对羟基苯甲酸乙酯与$SO_2Cl_2$进行反应，用KOH使酯皂化，加盐酸酸化，再加热脱羧，即可制得2,6-二氯酚[3]。

#### 3.2.5. 3,5-二氯酚

据专利报道[12,13]，在180℃和Pd-$AlCl_3$混合物存在下，将五氯酚与氢气相接触，进行脱氯反应，可以得到3,5-二氯酚及少量3-氯酚。或者在含有$AlCl_3$的邻二氯苯中，将五氯酚用HI进行脱氯反应，也可以得到3,5-二氯酚。

将1,3,5-三氯苯用甲醇钠处理，同样可得到3,5-二氯酚。

#### 3.2.6. 3,4-二氯酚

将邻二氯苯用丙烯进行烷基化，可得3,4-二氯异丙苯。将此产物再进行氧化，然后用硫酸处理，即可得到3,4-二氯酚[14]。

### 3.3. 五氯酚[1,3]

五氯酚由于其用途广泛而大规模地生产。通常它是以苯酚为原料，可采用各种催化剂进行氯化而生产的。反应起始温度为65～130℃，最好是105℃，随着氯化反应的深入进行，当苯酚环上已有3～4个氯原子时，反应温度可上升到180℃，并维持在比反应混合物的熔点高约10℃的温度上。应用的催化剂有$AlCl_3$、$FeCl_3$、活性炭和喹啉、碲和某些碲盐，但实际上仅用$AlCl_3$做催化剂。催化剂浓度约为0.0075mol/mol苯酚，这是很关键的临界值。反应时间为5～15h。从主反应器出来的HCl和氯气可进一步与苯酚作用，以形成纯净的HCl气和氯化的苯酚的混合物。HCl气被氧化成氯气并进行循环使用，氯化的苯酚一部分送去分离，一部分进行循环。粗五氯酚用减压蒸馏并在有0.05～2%（重量）的胺或烷醇胺存在下进行精制。

中国五氯酚的生产则是利用六六六的无效体为原料，通过在碱性溶液中进行高压水解而实现的。

### 3.4. 其他的多氯酚

#### 3.4.1. 2,4,5-三氯酚[1,3]

2,4,5-三氯酚是生产2,4,5-涕除草剂等的重要中间体，美国道化学公司在大量生产。其生产方法是先将苯氯化形成1,2,4,5-四氯苯，然后再将四氯苯在碱中水解即成。

中国也采用四氯苯水解法生产2,4,5-三氯酚，其法是在135～150℃及0.5～1.37MPa下，用甲醇和NaOH将1,2,4,5-四氯苯进行水解而成的。

将3,4-二氯酚进行氯化时，主产品为2,4,5-三氯酚。

#### 3.4.2. 2,4,6-三氯酚[1]

美国道化学公司是用苯酚氯化法生产2,4,6-三氯酚的。

据报道，将氯气喷入熔融苯酚中可以得到收率为97.5%的2,4,6-三氯酚。

## 4. 用途

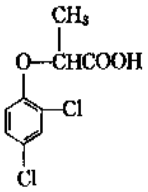
氯酚化合物主要用于农药除草剂、杀菌剂、医用消毒剂、各种防腐剂、染料中间体等。

### 4.1. 除草剂及植物生长调节剂[2,15]

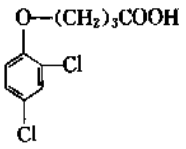
由2,4-二氯酚和一氯醋酸反应而制得的2,4-二氯苯氧基乙酸，简称2,4-滴（2,4-D），它是一种常用的除草剂，可用于麦、稻、玉米、高粱、牧草等田里除去一年生和多年生杂草。同样地，由2,4,5-三氯酚和一氯醋酸

反应而得到的2,4,5-三氯苯氧基乙酸，简称2,4,5-涕(2,4,5-T)，也是和2,4-滴相似的除草剂。它们同时还是植物生长调节剂，对某些植物有增大其果实、减少落果或延长贮存期的效果。

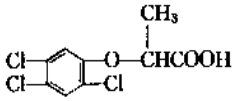
类似地还有4-氯苯氧基乙酸、2,4-滴丙酸(2,4-DP)(1)、2,4-滴丁酸(2,4-DB)(2)、2,4,5-涕丙酸(silvex)(2,4,5-TP)(3)、2,4,5-涕丁酸(2,4,5-TB)(4)和抑草蓬(erbon)(5)等。



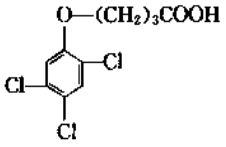
(1)



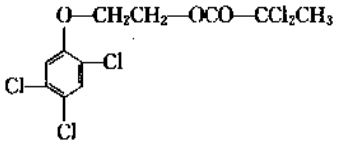
(2)



(3)



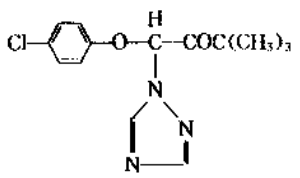
(4)



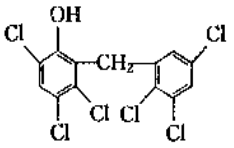
(5)

## 4.2. 农药用杀菌剂[15,16]

由对氯酚钠与α-溴代频那酮反应，再将反应产物溴化，并与三唑缩后，可得三唑酮(triadimefon)(6)，它是一种广谱高效内吸性杀菌剂，可以防治麦类的黑穗病与白粉病、水果蔬菜的锈病与白粉病等，系联邦德国拜耳化学公司于70年代开发出来的。由2,4,5-三氯酚与甲醛缩合而得的毒菌酚(hexachlorophene)(7)也是一种很好的杀菌剂，对植物的细菌性和真菌性病害有较好的防治作用。



(6)



(7)

由五氯酚制得的稻丰宁(Rabkon)(醋酸五氯苯酯)和五氯酚钡是保护性杀菌剂，对水稻稻瘟病有效。

## 4.3. 防腐剂和防霉剂[1~3,15]

2,4,5-三氯酚及其钠盐和五氯酚及其钠盐都是杀菌剂，它们具有杀微生物、真菌或霉菌的作用，因而被广泛地用于各种领域中。例如，五氯酚的最重要的用途是在木材工业中作为防腐剂，如对建筑用的柱、杆、木板等它能控制白蚁及真菌的生长；其次，在建筑工业中，它能控制惰性表面如瓦屋顶、水泥板上霉菌的出现；在皮革工业中它能赋予鞋用皮革具有抗霉性；在油漆工业中它能保护以蛋白质为基料的乳胶漆。又如，五氯酚钠盐可用于以淀粉和蛋白质为基料的粘合剂对微生物的防护；可控制建筑材料惰性表面上霉菌的生长；能防止生皮的腐败变质；可对以蛋白质为基料的乳胶漆进行防护；可进行纸浆与纸张的防腐与防霉；可用于织物整理防护和贮放时的防霉；在水处理过程中可控制循环水中藻类和菌类产生的污泥等等。五氯酚可以直接加入配方中应用，或将它溶于适当的有机溶剂中而进行应用；五氯酚钠则主要以水溶液的形式加以利用。

由五氯酚和月桂酸直接进行酯化反应所得的月桂酸五氯苯酯也是浸涂木材的防腐剂，用于枕木、坑木、电杆、建材等的防腐。此外，由2,4-二氯酚和2,5-二氯硝基苯为原料可得5-氯-2-(2,4-二氯苯氧基)苯酚，它可用于化妆品、各种乳剂和树脂中作为防腐剂和防霉剂。也可制成消毒肥皂。

## 4.4. 农药杀虫剂[3,15]

由2,4,5-三氯酚可以合成皮蝇磷(fenchlorphos或Dow Et-57)及毒壤磷(trichloronate)，前者为内吸性杀虫剂，由道化学公司开发，主要防治蝇类和其他卫生害虫；后者为非内吸性杀虫剂，由拜尔公司开发，主要防治根蛆和其他土壤害虫。由2,4-二氯酚可以得到伊比磷(EPBP)，它也是拜尔公司开发出来的杀虫剂，主要防治蚜虫和螨虫。

五氯酚也可用做杀虫剂，它对白蚁和血吸虫的中间宿主钉螺有很强的歼灭作用。

## 4.5. 用做医药和染料中间体[1,3,15]

对氯苯酚和苯酐反应可以合成1,4-二羟基蒽醌，这是非常重要的染料中间体，十分有用。

对氯酚还可用来制备消毒剂克罗诺吩(clorophene)，即2-苄基-4-氯酚。由2,4,5-三氯酚与甲醛合成的毒菌酚也可作外科消毒剂，并可做成杀菌皂。

2,3-二氯酚在医药工业中可用于制备利尿酸。2,4-二氯酚、邻氯酚等也都是医药的中间体。

## 5. 毒性和在环境中的稳定性[1~3,17,18]

所有的氯酚对人的皮肤和眼睛都有刺激性，其尘粒对人的呼吸系统也有刺激性。大多数氯酚都为较低毒性的物质，但五氯酚毒性较大，它们都容易通过皮肤被吸收而使人中毒。各种氯酚对老鼠的毒性的降低顺序为[18]：五氯酚>四氯酚>单氯酚>三氯酚>二氯酚。表3列出氯酚的毒性大小。

表3　氯酚对老鼠的毒性[1,17]

| 化　合　物 | 急性口服 $LD_{50}$(对老鼠)，g/kg |
|---|---|
| 2-氯苯酚 | 0.67 |
| 3-氯苯酚 | 0.57 |
| 4-氯苯酚 | 0.67 |
| 2,4-二氯酚 | 0.58 |
| 2,4,5-三氯酚 | 2.83 |
| 2,4,6-三氯酚 | 0.82 |
| 四氯酚 | 0.14 |
| 五氯酚 | 0.017～0.177 |

表4　氯酚的环境数据[1]

| 化合物 | 溶解度 g/100g 水 | 分配系数 水-辛醇 | 土壤中被微生物分解毒物消失需要的时间，d (以 Dunkirk 土壤为例) |
|---|---|---|---|
| 苯酚 | 6.6 | 1.46 | 2 |
| 2-氯苯酚 | <0.1 | 2.15 | 14 |
| 3-氯苯酚 | 0.26 | 2.50 | >72 |
| 4-氯苯酚 | 2.71 | 2.39 | 9 |
| 2,4-二氯酚 | 0.45 | 3.06 | 9 |
| 2,5-二氯酚 | 微溶 | 3.20 | >72 |
| 2,4,5-三氯酚 | 0.12 | 3.72 | >72 |
| 2,4,6-三氯酚 | 0.09 | 3.62 | 5 |
| 2,3,4,6-四氯酚 | 0.10 | 4.10 | >72 |
| 五氯酚 | 14～19ppm | | >72 |

关于氯酚在环境中的稳定性，大致有以下几点通则：(1) 氯代酚比起未取代的母体苯酚来其环境中的稳定性要高得多；(2) 随着氯原子数目增加，其分解速率降低；(3) 在羟基的间位上含有氯原子的化合物比缺乏间位氯原子的化合物要稳定持久。

表4列出有关氯酚的环境数据。

由表4大致可以看出，随着苯酚环上氯原子增加，水溶性降低，而分配系数则增加。高级氯酚在环境中的持久性比低级氯酚要长久。

## 参考文献


[1] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 5, pp. 864～872, 1979.

[2] 王箴主编，《化工辞典》，第二版，18页，60页，163页，280页，501页，749页，化学工业出版社，北京，1979年。

[3] 辽宁省石化情报总站，《有机化工原料及中间体便览》，403～408页，1989年。

[4] JP 67 17808(1967), Shindo, N., Ura, Y. et al. (Nissan).

[5] DE--OS 3318791(1983), Istvan Szekely(Ciba-Geigy).

[6] DE--OS 3340997 (1985), Herbert Baltes, Ernst Ingo Leupold(Hoechst).

[7] NL－A 6609527(1967), (Sumitomo).

[8] JP 69-17372 (1969), Yosei, T., Noboru, O. et al. (Asahi).

[9] GB 793426(1958), (Dow).

[10] *Chem. Abster.*, **63**, 4195e(1965).

[11] US 2852567 (1958), Barnard, R. D., Meyer, R. H. (Dow).

[12] EP － A 118377 (1984), Georges Cordier (Rhoone-Poulenc).

[13] EP 55196～55198, Georges Cordier; *CA*, **97**, 197976～197978.

[14] US 2854448(1958), Widiger, A. H., Jr. (Dow).

[15] 化学工业部农药情报中心站，《国外农药品种手册》，(一)～(三)，1980年。

[16] 化学工业部科学技术情报研究所，《世界精细化工手册续编》，北京，1986年。

[17] *Chem. Abster.*, **104**, 83332(1986).

[18] *Chem. Abster.*, **103**, 99827(1985).

lühua

# 氯　化　Chlorination

王泰海　化学工业部西南化工研究院南通长江化学有限公司


1. **概述**…… 157
2. **取代氯化**…… 157
2.1. 原理…… 159
2.1.1. 脂肪烃的取代氯化…… 159
2.1.2. 芳烃的环上取代氯化…… 159
2.1.3. 芳烃的侧链取代氯化…… 160
2.2. 应用…… 160
2.2.1. 由甲烷生产氯代甲烷…… 160
2.2.2. 由苯生产氯苯…… 161
3. **加成氯化**…… 162
3.1. 原理…… 162
3.2. 应用…… 163
3.2.1. 由乙烯生产二氯乙烷…… 163
3.2.2. 由丁二烯生产二氯丁烯…… 163
4. **氢氯化**…… 164
4.1. 原理…… 164
4.1.1. 烯烃的氢氯化…… 164
4.1.2. 炔烃的氢氯化…… 164
4.1.3. 醇类的氢氯化…… 165
4.2. 应用…… 165
4.2.1. 由乙烯生产氯乙烷…… 165
4.2.2. 由乙炔生产氯乙烯…… 165
4.2.3. 由甲醇生产一氯甲烷…… 166
5. **脱氯化氢反应**…… 166
5.1. 原理…… 166
5.2. 应用…… 166
5.2.1. 由二氯乙烷生产氯乙烯…… 166
5.2.2. 由1,1,2-三氯乙烯生产偏二氯乙烯 …… 167
6. **氧氯化**…… 167
6.1. 原理…… 167
6.2. 应用…… 168
6.2.1. 由乙烯生产二氯乙烷…… 168
6.2.2. 由苯生产氯苯…… 170
6.2.3. 甲烷、乙烷的氧氯化…… 170
7. **氯解**…… 171
7.1. 原理…… 171
7.2. 应用…… 171
**参考文献**…… 171


## 1. 概　述

在有机化合物分子中引入一个或几个氯原子的过程称为氯化。凡是能提供氯原子的物质称为氯化剂，它们包括氯气、氯化氢和许多无机或有机的氯化物，像HOCl、$COCl_2$、$SO_2Cl_2$、$PCl_3$、$PCl_5$和BuOCl等。工业上最常用的氯化剂是氯气和氯化氢。二氯硫酰是在芳烃中引入氯的高活性氯化剂。一般使用热、光或催化剂以促进反应。可被氯化的有机化合物包括各种饱和及不饱和的脂肪烃、芳烃、醇类及酸类等。

有机化合物通过氯化可以合成多种含氯衍生物。它们在化学工业中占有重要的地位，其中有的是优良的不燃性溶剂，有的是重要高分子聚合物的单体，它们还是许多有机合成的中间体，用作合成其他各类有机产品的重要原料。图1是以甲烷、乙烯、丙烯、乙炔、丁二烯和苯为原料的重要氯化产品及其用途[1]。图2是氯代脂肪烃的重要反应及其产物[2]。

氯化反应主要包括取代氯化、加成氯化、氢氯化、氧氯化和氯解反应等五类。但从广义来说，凡是制备有机氯化物的过程都可称为氯化，有时为生产某些不饱和脂肪烃的氯化物，往往需要将氯化反应和脱氯化氢反应结合在一起，所以脱氯化氢反应亦包括在本条目之内加以叙述。

## 2. 取代氯化

以氯原子取代烃分子中的一个或几个氢原子的反应

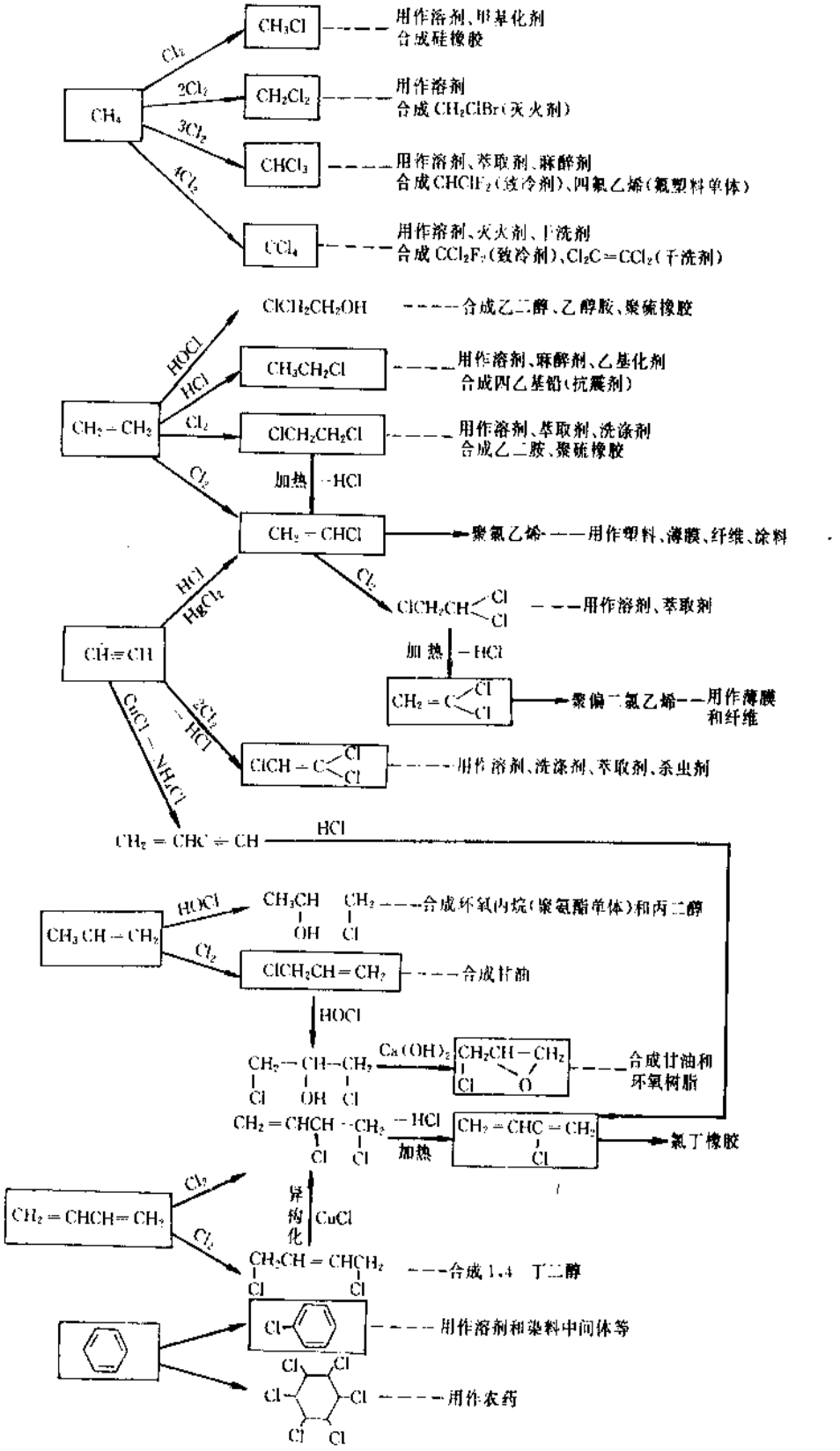



图1 几种烃类的主要氯化产品及其用途

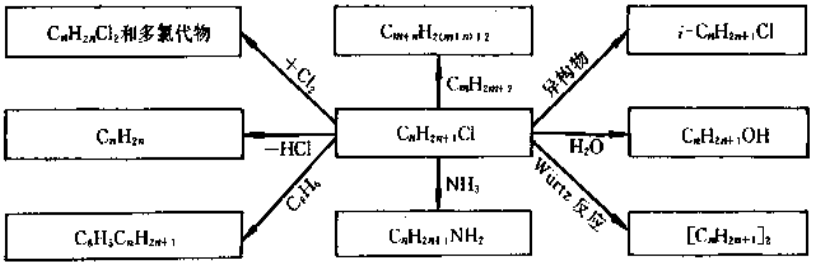



图 2　氯代脂肪烃的重要反应及其产物

称为取代氯化。它是最重要的工业氯化过程。

## 2.1.　原　理

取代氯化反应具有逐级取代反应的特点，常常在生成单氯化物时也生成一些多氯取代产物。反应产物的组成主要决定于原料配比［氯/烃（摩尔比）］和各级反应的速度常数。例如甲烷氯化时，同时得到一氯甲烷、二氯甲烷、三氯甲烷和四氯化碳；苯氯化时，除生成一氯苯外，还有二氯苯和三氯苯生成；甲苯侧链氯化制取苯基氯甲烷时，亦会生成苯基二氯甲烷和苯基三氯甲烷。取代氯化的机理与被氯化的有机化合物、氯化剂或催化剂等有关。

### 2.1.1.　脂肪烃的取代氯化

脂肪烃的取代氯化几乎都按自由基链锁反应机理进行[3~5]，见反应式（1）～（4）。

链引发　$Cl_2 \xrightarrow{热、光或催化剂} 2Cl\cdot$　　(1)

链传递　$Cl\cdot + RH \longrightarrow R\cdot + HCl$　　(2)

$R\cdot + Cl_2 \longrightarrow RCl + Cl\cdot$　　(3)

链终止

$2R\cdot \longrightarrow R-R$

$R\cdot + Cl\cdot \longrightarrow RCl$

$2Cl\cdot \longrightarrow Cl_2$　　(4)

$R\cdot +$器壁$\longrightarrow$非自由基产物

反应（1）是起始步骤，热、光或催化剂能引发生成自由基。反应（2）和（3）组成链传递步骤，在该步骤中，氯自由基先被消耗掉，然后又被再生。链终止步骤由反应式（4）表示，反应器器壁和原料中氧等杂质都可以促进链的终止。

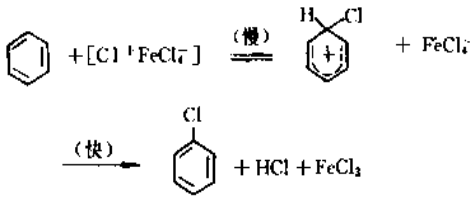
脂肪烃的取代氯化是强放热反应，反应热受碳链结构和被取代氢原子位置的影响较小，反应热约为 100～110kJ/mol$Cl_2$[6]。

取代氯化可在气相或液相中进行。可采用热氯化法、光氯化法或催化氯化法实现。在热氯化法中，反应是由氯分子被加热或与反应器的热壁相撞获得能量形成氯原子，以引发链锁反应；光氯化时，氯分子吸收光量子后分解为二个氯自由基而引发反应；使氯分子活化的有效光波长度是 300～500nm，光源一般使用石英灯、水银灯及日光等。催化氯化时使用某些金属（如铜、铁、铝、铅等）的氯化物、活性炭及硅胶等作催化剂，以降低反应温度或提高某一氯衍生物的选择性。

### 2.1.2.　芳烃的环上取代氯化[7]

（1）催化剂存在下用氯气氯化　芳烃在路易斯酸（如三氯化铁、氯化铝、氯化锡等）存在下用氯气可进行苯环上的取代氯化。反应历程可能是催化剂（如三氯化铁）使氯分子极化离解成亲电试剂氯正离子，它对芳核发生亲电进攻，生成 $\sigma$ 中间络合物，再脱去质子而得到环上取代的氯化产物，反应式如下：

$$Cl_2 + FeCl_3 \rightleftharpoons [Cl^+FeCl_4^-]$$




三氯化铁浓度达到 0.01%已可满足氯化反应要求。它能完全溶解在苯中，因此反应属均相催化反应。

芳烃的取代氯化催化剂还可用硫酸或碘，这些催化剂也能使氯分子转化为氯正离子，见下式：

$$H_2SO_4 \rightleftharpoons H^+ + HSO_4^-$$
$$H^+ + Cl_2 \rightleftharpoons HCl + Cl^+$$
$$I_2 + Cl_2 \rightleftharpoons 2ICl$$
$$ICl \rightleftharpoons I^+ + Cl^-$$
$$I^+ + Cl_2 \rightleftharpoons ICl + Cl^+$$

二氯硫酰也能提供氯正离子而具有催化作用，见下式：

$$SO_2Cl_2 \rightleftharpoons ClSO_2^- + Cl^+$$
$$\| \quad\quad\quad\quad\quad\quad$$
$$Cl^- + SO_2\uparrow$$

(2) 酸催化下用次氯酸氯化　次氯酸是一种比分子态氯更不活泼的氯化剂，不易离解成氯正离子，但在强酸存在下它会生成高度极化的络合物 $H_2O^+Cl$，进一步形成氯化反应的反应剂 $Cl^+$ 而使芳烃氯化。该反应可在水解质中进行，其氯化历程如下式：

$$HOCl \overset{H^+}{\rightleftharpoons} H_2O^+Cl \overset{-H_2O}{\rightleftharpoons} Cl^+ \overset{ArH}{\rightleftharpoons} \left[ Ar\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix} \right]^+ \xrightarrow{-H^+} ArCl$$

当酸度超过 1mol/L 时，反应速度随酸度的增大而迅速加快。用次氯酸氯化的最大特点是具有较小的空间阻碍，产品中邻位取代物含量较多。

### 2.1.3. 芳烃的侧链取代氯化[9]

和脂肪烃取代氯化相似，芳烃的侧链取代氯化亦按自由基链锁反应机理进行，包括链引发、链传递和链终止三个过程。链引发可以借助光活化或加入引发剂来实现，常用的引发剂为过氧化苯甲酰、偶氮二异丁腈和三氯乙醛的 $\alpha$，$\alpha$-二羟基过氧化物的二乙酰基衍生物 $[Cl_3CCH(OOCOCH_3)_2]$等。

它们引发生成氯自由基的过程如下式：

$$C_6H_5CO-O-O-OCC_6H_5 \xrightarrow{60\sim90℃} 2C_6H_5\cdot + 2CO_2$$

$$C_6H_5\cdot + Cl_2 \longrightarrow C_6H_5Cl + Cl\cdot$$

$$H_3C-\overset{CH_3}{\underset{CN}{C}}-N=N-\overset{CH_3}{\underset{CN}{C}}-CH_3 \xrightarrow{60\sim70℃} H_3C-\overset{CH_3}{\underset{CN}{C}}\cdot + \cdot N=N-\overset{CH_3}{\underset{CN}{C}}-CH_3$$

$$H_3C-\overset{CH_3}{\underset{CN}{C}}\cdot + Cl_2 \longrightarrow H_3C-\overset{CH_3}{\underset{CN}{C}}-Cl + Cl\cdot$$

乙苯、异丙苯和碳链更长的烷基苯类，在高温下也可发生侧链氯化，取代反应首先在 $\alpha$ 碳原子上发生。

## 2.2. 应　用

### 2.2.1. 由甲烷生产氯代甲烷

甲烷氯化（另见氯代烃）是典型的逐级取代反应，反应过程中四种甲烷氯化物同时生成，所以甲烷直接氯化不可能得到单一的产品，反应产物总是四种氯代甲烷的混合物，其反应方程式如下：

$$CH_4 + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + HCl + 100.0kJ$$
$$CH_3Cl + Cl_2 \longrightarrow CH_2Cl_2 + HCl + 99.2kJ$$
$$CH_2Cl_2 + Cl_2 \longrightarrow CHCl_3 + HCl + 100.4kJ$$
$$CHCl_3 + Cl_2 \longrightarrow CCl_4 + HCl + 102.1kJ$$

甲烷氯化产物的组成主要取决于氯与甲烷的摩尔比。早期 McBee 及 Hass 等对甲烷氯化的研究是烃类氯化的经典文献之一[9]，图 3 是他们在实验室进行甲烷分段氯化试验时（接近活塞流型情况下），在各种 $Cl_2/CH_4$ 进料摩尔比下，甲烷氯化产物的分布。Hirschkind 根据美国道（Dow）化学公司的生产数据证实了他们的结果。现在已可以根据逐级取代反应各步的相对反应速度常数，通过数学推导，得出在活塞流型和返混型二种反应型式中，于不同配比下各种组分含量的计算公式和计算程序[10,11]。

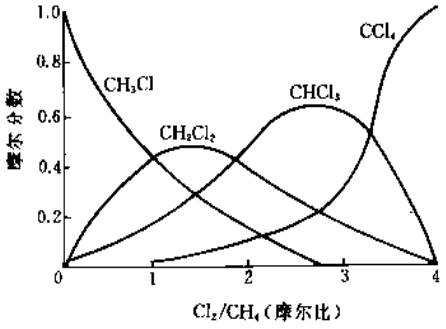



图 3　$Cl_2/CH_4$ 摩尔比与甲烷氯化产物组成的关系

甲烷氯化是强放热反应，一旦氯化反应开始就进行得非常快，在零点几秒内就可放出很多热量，所以温度控制十分重要，也较困难。在氯气局部过浓或当温度高于 500℃时，反应进行极为猛烈，甚至发生爆炸反应如下式：

$$CH_4 + 2Cl_2 \longrightarrow C + 4HCl$$

多年来在甲烷热氯化工业装置设计方面已提出很多专利以解决此问题[12~15]。工业上已成功采用的有：(1) 大量循环甲烷或产生的氯代甲烷，或者使用串联的多级反应器，以保证足够低的 $Cl_2/CH_4$ 进料比；(2) 采用雾化四氯化碳和/或较低的氯代甲烷为热载体；(3) 采用流化床反应器。

早期的甲烷热氯化以德国 I.G.-Hoechst 公司二氯甲烷的生产为代表[20,21]，其流程见图 4。反应器采用内循环式反应器。中国生产甲烷氯化物的工厂均采用此类型的反应器。但其缺点是高温热氯化有少量炭黑形成，而且生成多氯化物较多。国外已开发了在低温下使用光氯化

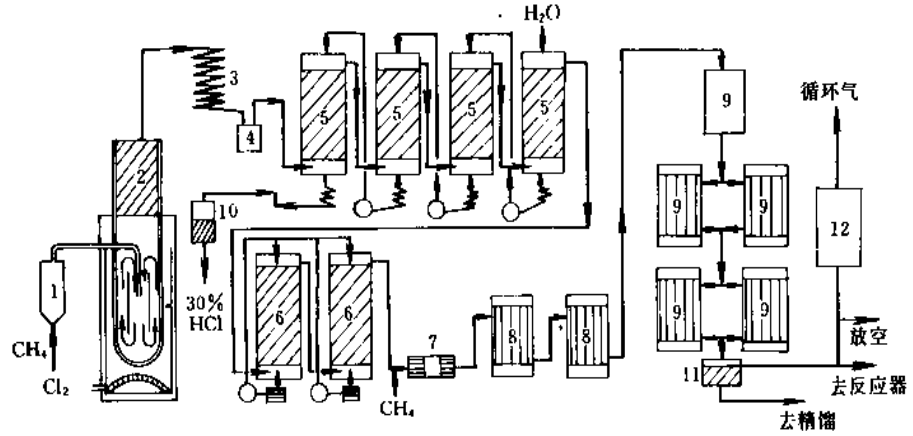



图 4　德国 I. G. Hoechst 公司二氯乙烷生产流程

1—混合器；2—反应器；3—空气冷却器；4—炭黑分离器；5—HCl 吸收塔；6—中和塔；7—鼓风机；8—气体冷却器；9—冷凝器；10—HCl 贮槽；11—气液分离器；12—循环气热交换器

或催化氯化的方法实现甲烷或一氯甲烷的氯化，以减少多氯化物、不饱和聚合物、焦油和炭黑的生成，提高氯的利用率。前者如法国 ATO 公司用光氯化法生产甲烷氯化物，并抽出部分反应液进行外循环，以液-液热交换导出反应热；后者如日本德山曹達株式会社甲烷氯化物的生产，它将冷却水通到反应器内的冷却管中以保持反应温度，导出反应热[22,23]。

### 2.2.2.　由苯生产氯苯[24,25]

苯的氯化（另见氯苯和多氯苯）亦是逐级取代反应，其反应式为：

$$C_6H_6+Cl_2 \longrightarrow C_6H_5Cl+HCl+131.5kJ/mol$$
$$C_6H_5Cl+Cl_2 \longrightarrow C_6H_4Cl_2+HCl+124.4kJ/mol$$
$$C_6H_4Cl_2+Cl_2 \longrightarrow C_6H_3Cl_3+HCl+122.7kJ/mol$$
$$C_6H_3Cl_3+Cl_2 \longrightarrow C_6H_2Cl_4+HCl+115.1kJ/mol$$

反应产物分布主要取决于原料中氯气与苯的摩尔比，但催化剂和操作方式等也有一定影响。图 5 和图 6 是用不同催化剂时，氯/苯（摩尔比）对反应产物组成的影响。

当氯气局部过浓（尤其当系统中进入一些水使催化剂失活）时，会产生分解反应放出大量热量而使反应失控，分解反应式如下：

$$C_6H_6+3Cl_2 \longrightarrow 6C+6HCl$$

水使催化剂失活的原因是当苯中含有的水超过 0.2% 时，水会与反应生成的氯化氢形成盐酸，三氯化铁在盐酸中的溶解度比在苯中大得多，因而会使催化剂离开反应区。

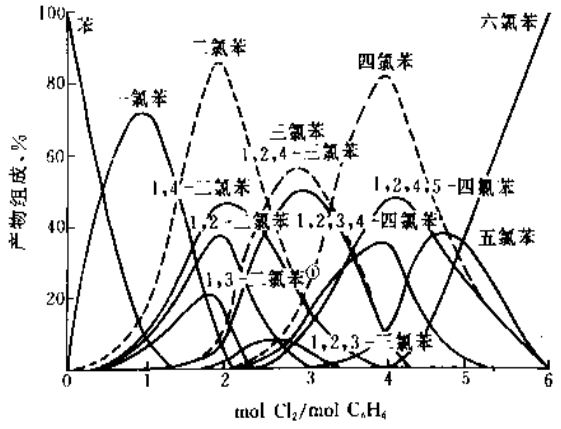



图 5　$Cl_2/C_6H_6$ 摩尔比与产物组成的关系

（$FeCl_3$ 催化剂，①曲线放大 10 倍）

氯化反应速度（$V$）与苯浓度的一次方及氯气浓度的 $n$ 次方（$n=1\sim2$）成正比，即：

$$V=K\,[C_6H_6]\,[Cl_2]^n$$

苯氯化的可能反应及其相对速率如图 7 所示（虚线表示有可能进行的反应，但即使能进行，产物量也极微），图中列出的各速度常数（$k$）是以 $k_5$ 为 1 时的相对值。

氯苯的工业生产都采用均相催化法，以三氯化铁为催化剂，有间歇法和连续法二种。最早使用低温间歇法生产（反应温度约35～40℃），即向新鲜的苯中通入氯气

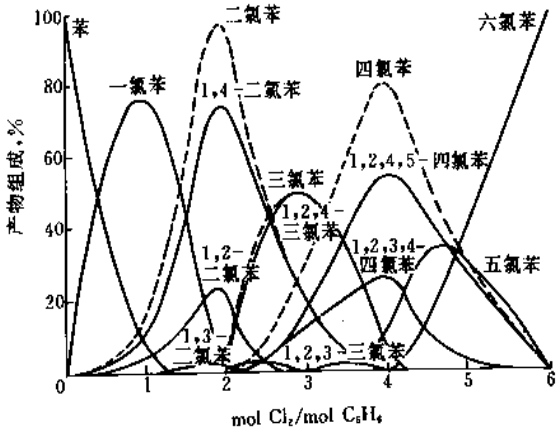



图 6　$Cl_2/C_6H_6$ 摩尔比与产物组成的关系
($FeCl_3/S_2Cl_2$ 催化剂)

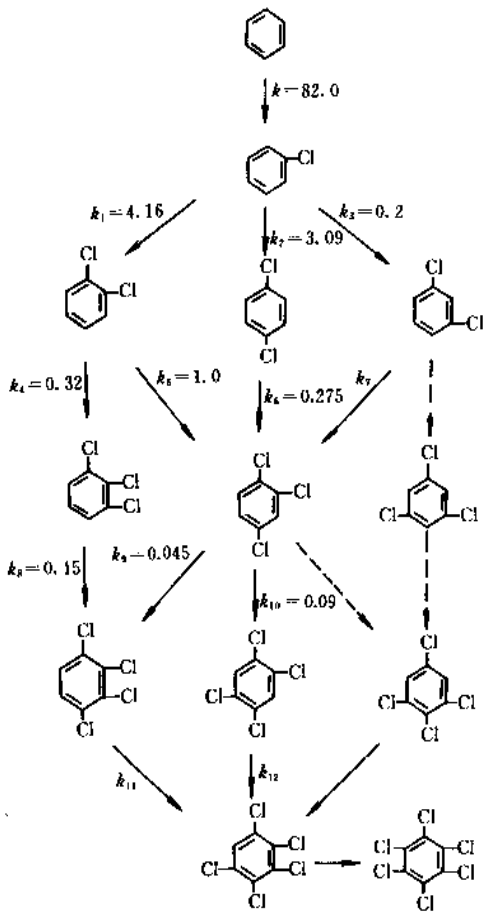



图 7　苯的氯化反应及其相对速率

至规定的反应深度。以后出现了槽式多段连续氯化法，即将几个氯化器串联起来，向第一台反应器中连续加苯，向每台反应器中分别通氯，反应液从最后一台反应器中流出，通过控制物料流速和通氯气量以实现连续生产，从而提高了生产能力。后来又出现了塔式沸腾连续氯化法，使苯在沸腾温度下进行反应，生产能力又比槽式连续法提高了 8～10 倍；同时由于采用塔式连续氯化，减少了返混现象，使产物中氯苯和二氯苯的比值大大增加。三种不同方式对产物组成的影响见表 1。

表 1　不同氯化方式对产物组成的影响

| 氯化方式 | 未反应苯 %(重量) | 氯　苯 %(重量) | 二氯苯 %(重量) | 氯苯/二氯苯 (重量比) |
|---|---|---|---|---|
| 间歇式 | 63.2 | 35.2～35.4 | 1.4～1.6 | 22～25 |
| 多级槽式连续 | 63.2 | 34.4 | 2.4 | 14.3 |
| 塔式沸腾连续 | 63～66 | 32.9～35.6 | 1.1～1.4 | 25～30 |

苯连续氯化流程见图 8。经过干燥的苯和氯气按规定流量由氯化器底部进料，部分氯气与铁环反应生成必要量的三氯化铁并溶于苯中，氯化过程中温度控制在 75～80℃，并控制出口氯化液(反应物)相对密度(15℃)在 0.935～0.950，其组成约为氯苯 21～30%，苯 66～74%，多氯苯小于 1%。反应产物经水洗、中和及精馏可得到成品，蒸出的苯可循环使用。混合二氯苯可进一步分离成纯品。反应器顶部流出的苯蒸气和氯化氢经冷凝，回收的苯可返回到氯化器中再氯化，不冷凝的氯化氢用水吸收得到副产盐酸。

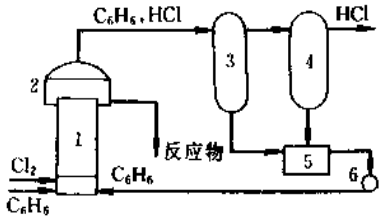



图 8　苯连续氯化流程示意图
1—氯化器；2—离析扩大区；3，4—冷却器；
5—苯贮槽；6—泵

## 3. 加成氯化

在加成氯化中，氯分子加到不饱和键(双键或叁键)上产生二氯化物。它亦是制取氯代脂肪烃的重要过程。由于和大多数取代氯化一样使用氯气作氯化剂，所以取代氯化和加成氯化常常称作直接氯化。

### 3.1. 原　理

在催化剂存在下烯烃的加成氯化可在气相或液相中

进行。气相反应时，会同时发生取代氯化和加成氯化，二者的比例决定于烯烃结构和操作条件。对异丁烯等双键上带有支链的异构烯烃，在通常条件下往往只发生取代氯化而不发生加成氯化；对于正构烯烃，在常温或稍高温度时发生加成氯化，而高温则有利于取代氯化。这是由于加成反应的位阻因素比取代反应小，活化能比取代反应低的原因。对每个正构烯烃，随着反应温度上升都有各自的由加成氯化过渡到取代氯化的温度范围，如表 2 所示[26]。

表 2　烯烃由加成氯化转入取代氯化的温度范围

| 烯　　烃 | 过渡温度范围，℃ |
|---|---|
| 异丁烯及其他叔烯 | −40 以下 |
| 2-戊烯 | 125～200 |
| 2-丁烯 | 150～225 |
| 丙烯 | 200～350 |
| 乙烯 | 250～350 |

增加原料中氯/烯烃的比例有利于加成氯化。加成氯化比取代氯化容易进行，大多数加成氯化反应可以在低温（甚至在室温）、液相下进行，氯原子对称地加成到两个相邻的碳原子上。

对加成氯化已提出自由基反应和亲电离子反应二种历程。

（1）自由基反应历程　乙烯气相加成氯化是典型的自由基反应[5]，其反应式如下：

$$Cl_2 \longrightarrow 2Cl\cdot \qquad (5)$$

$$Cl\cdot + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow ClCH_2CH_2\cdot \qquad (6)$$

$$ClCH_2CH_2\cdot + Cl_2 \longrightarrow ClCH_2CH_2Cl + Cl\cdot \qquad (7)$$

$$\left.\begin{array}{l} 2R\cdot \longrightarrow \\ R\cdot + Cl\cdot \longrightarrow \\ 2Cl\cdot \longrightarrow \\ R\cdot + 器壁 \longrightarrow \end{array}\right\} 非自由基产物 \qquad (8)$$

在反应（5）中氯分子通过热或光化学作用引发生成氯自由基；反应（6）和（7）构成自由基链锁反应，并生成二氯乙烷产物；反应（8）表示链终止步骤。

（2）亲电离子反应机理　$FeCl_3$、$CuCl_2$ 或 $SbCl_3$ 等路易斯酸作催化剂时，乙烯的液相加成氯化按此机理进行。氯分子在催化剂作用下离解成氯正负离子，氯正离子首先和乙烯分子中 π 键结合，经过活化，络合物再和负离子结合成二氯乙烷[27a]：

$$Cl_2 + FeCl_3 \rightleftharpoons FeCl_4^- + Cl^+$$

$$CH_2{=}CH_2 + Cl^+ \overset{+FeCl_4^-}{\rightleftharpoons} CH_2{-}CH_2{}^+ + FeCl_4^-$$

$$\begin{array}{c} \\ Cl \end{array}$$

$$CH_2{-}CH_2{}^+ + FeCl_4^- \rightleftharpoons CH_2{-}CH_2 + FeCl_3$$

$$Cl \qquad\qquad Cl\quad Cl$$

## 3.2. 应　用

### 3.2.1. 由乙烯生产二氯乙烷

乙烯的加成氯化（另见氯代烃；氯乙烯和多氯乙烯）是放热反应，其反应式如下：

$$C_2H_4 + Cl_2 \longrightarrow CH_2ClCH_2Cl + 200.96kJ$$

副反应如下：

$$CH_2{=}CH_2 + Cl_2 \longrightarrow CH_2{=}CHCl + HCl$$

$$CH_2ClCH_2Cl + Cl_2 \longrightarrow CH_2ClCHCl_2 + HCl$$

$$CH_2{=}CH_2 + HCl \longrightarrow CH_3CH_2Cl$$

$$CH_2{=}CHCl + Cl_2 \longrightarrow CH_2{=}CCl_2 + HCl$$

$$CH_2ClCHCl_2 + Cl_2 \longrightarrow CHCl_2CHCl_2 + HCl$$

反应可在气相或液相进行，气相反应温度为 90～130℃；液相反应温度为 40～70℃。液相反应一般在鼓泡塔式反应器中进行，以反应产物 1,2-二氯乙烷为反应介质，其中溶有 $FeCl_3$、$CuCl_2$ 或 $SbCl_3$ 作催化剂（氯化液中 $FeCl_3$ 的浓度维持在 250～300ppm），在氯化过程中若通入 5%空气，可防止取代反应发生[27b]。

1,2-二氯乙烷是生产氯乙烯的重要原料。乙烯液相氯化制取 1,2-二氯乙烷合成部分的工艺流程如图 9 所示[26]。

氯化塔内设有套筒，套筒内充以铁环和氯化液，乙烯和氯气从塔底经喷射引入后，在套筒内发生氯化反应。反应液溢流到套筒外的环形间隙，用泵从下部引出，经过滤，一部分经循环冷却器用水冷却，移除反应热后，再从反应塔底部用喷射方式与氯气和乙烯混合，循环进入反应塔反应。其余部分反应液送至两套串联的洗涤器，用水洗涤，除去夹带的少量三氯化铁和氯化氢后，作为粗二氯乙烷送去精制工序。用汽提方法回收洗涤水中的二氯乙烷。氯化塔顶部排出的反应尾气经两次冷凝回收二氯乙烷后送焚烧系统处理。补充的催化剂三氯化铁用循环液溶解后从氯化塔上部加入。

### 3.2.2. 由丁二烯生产二氯丁烯

工业生产中丁二烯的气相热氯化在约 300℃下按自由基反应历程进行，产生顺式和反式 1,4-二氯-2-丁烯和

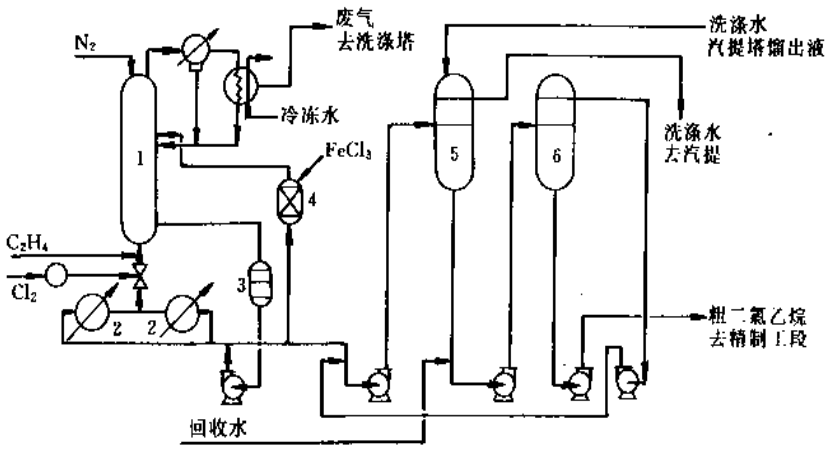
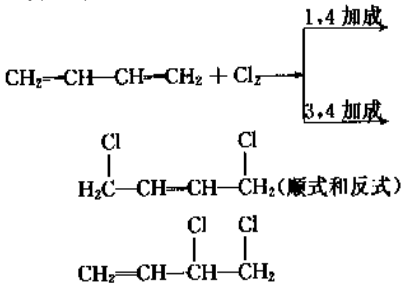



图 9　乙烯直接氯化制二氯乙烷工艺流程图

1—液相氯化反应器；2—循环冷却器；3—过滤器；4—催化剂溶解罐；5，6—洗涤分层器

3,4-二氯-1-丁烯的混合物，如下式：




副反应有深度加成、取代、聚合和裂解等反应，生成物种类较多，基本可分成低沸点物（主要是 1-氯-1,3-丁二烯和 2-氯-1,3-丁二烯等）和高沸点物（各种多氯化物及焦油等）二种。原料中丁二烯与氯气的摩尔比约为 4～5∶1，采用过量丁二烯是为了带出反应热和抑制多氯化反应。该反应一般在 0.1s 内即可完成。转化率以丁二烯计为 10～25%，以氯气计为 90～100%。反应温度对副反应影响较大，低温时高沸点物迅速增加，高温时则低沸点物相应增加。以混合二氯丁烯计，选择性约为 85～95%[28a~31]。

二氯丁烯混合物经异构化和脱氯化氢反应即可制得氯丁橡胶单体——氯丁二烯，该工艺的投资和生产成本均较乙炔二聚法生产氯丁二烯为低，已成为生产氯丁二烯的主要路线。

## 4. 氢氯化[32~34]

氢氯化反应包括二种类型，一种是氯化氢在不饱和键上发生的加成反应，另一种是醇分子中的羟基被氯化氢分子中的氯取代的反应。

### 4.1. 原　理

#### 4.1.1. 烯烃的氢氯化

烯烃在铝、锌、铁、铜等金属催化剂存在下的氢氯化反应按亲电离子反应机理进行。例如乙烯在三氯化铝催化剂存在下和氯化氢的加成反应生成氯乙烷的过程即是。氯化氢在催化剂三氯化铝作用下分解成氢正离子和氯负离子，氢正离子首先和乙烯分子中 $\pi$ 键结合，形成碳正离子的中间物，再和负离子化合成氯乙烷。反应式如下：

$$AlCl_3 + HCl \rightleftharpoons [AlCl_4]^-H^+$$

$$H_2C=CH_2 + [AlCl_4]^-H^+ \longrightarrow CH_3CH_2Cl + AlCl_3$$

不对称烯烃双键上的 HCl 加成反应符合马尔可夫尼可夫（Markovnikoff）规则。

烯烃的氢氯化反应是弱放热反应，反应可在气相或液相进行，气相反应时，增加压力能促进反应。烯烃氢氯化反应的选择性很高，产生的副产物很少。

#### 4.1.2. 炔烃的氢氯化

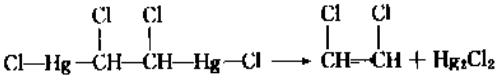
（1）乙炔的氢氯化　在氯化汞催化剂存在下，乙炔与氯化氢气相反应生成氯乙烯（另见氯乙烯和多氯乙烯），其机理可能是乙炔先与氯化汞加成，生成中间加成物氯乙烯氯汞，它并不稳定，和氯化氢反应便生成氯乙烯，如下式：

$$CH\equiv CH + HgCl_2 \longrightarrow ClCH=CH-HgCl$$

$$ClCH=CH-HgCl + HCl \longrightarrow CH_2=CHCl + HgCl_2$$

如果进料中 $HCl/C_2H_2$ 摩尔比较小时，氯乙烯氯汞有可能再与一分子 $HgCl_2$ 加成，然后分解出一分子 $Hg_2Cl_2$ 而生成副产物二氯乙烯，如下式：

$$ClCH=CH-HgCl + HgCl_2 \longrightarrow$$



(2) 乙烯基乙炔的氢氯化　在氯化亚铜盐酸溶液催化下，乙烯基乙炔和氯化氢的氢氯化反应是制造氯丁二烯的主要方法之一。有两个反应过程同时存在，一种反应是催化剂中存在有 $H^+$ 和 $CuCl_2^-$ 离子，它们使乙烯基乙炔极化生成[ $CH_2=CH-C\equiv CH \cdots CuCl_2 \cdot HCl]^-$ 络合离子，然后经异构化、离子化便得到2-氯-1,3-丁二烯，如下式：

$$[CH_2=CH-C\equiv CH \cdots CuCl_2 \cdot HCl]^- \xrightarrow{\text{异构化}}$$

$$[CH_2=CH-\underset{Cl}{\underset{|}{C}}=CH \cdots CuCl_2H]^- \xrightarrow{\text{离子化}}$$

$$CH_2=\underset{Cl}{\underset{|}{C}}-CH=CH_2 + CuCl_2^-$$

另一种反应是乙烯基乙炔与氯化氢发生1,4加成得到中间产物4-氯-1,2-丁二烯，它在氯化亚铜催化剂作用下发生异构化反应得到2-氯-1,3-丁二烯，如下式：

$$CH_2=CH-C\equiv CH + HCl \xrightarrow{\text{1,4 加成}}$$

$$CH_2=C=CH-CH_2Cl \xrightarrow{\text{异构化}} CH_2=\underset{Cl}{\underset{|}{C}}-CH=CH_2$$

### 4.1.3. 醇类的氢氯化

最常见的醇类氢氯化反应是从甲醇生产一氯甲烷和从乙醇生产氯乙烷，其反应式如下：

$$CH_3OH + HCl \longrightarrow CH_3Cl + H_2O$$
$$C_2H_5OH + HCl \longrightarrow C_2H_5Cl + H_2O$$

一般使用氯化锌、三氯化铁和氯化铜等金属氯化物为催化剂，反应选择性较好。另一例子是十二烷醇氢氯化生产十二烷基氯，它已用于十二烷基硫醇的生产。

## 4.2. 应　用

### 4.2.1. 由乙烯生产氯乙烷

在美国约有90～95%的氯乙烷用乙烯氢氯化法生产。可以分为液相法和气相法两种（另见氯代烃）。液相法以氯乙烷或二氯乙烷为溶剂，三氯化铝为催化剂，一般使用纯度为90～95%的乙烯和无水氯化氢为原料，它们以等摩尔比混合后送入有冷却盘管的反应塔内，反应温度30～40℃，压力253～303kPa，塔内装以溶解有三氯化铝的氯乙烷液体，从塔顶溢流出的反应液经加热后进入闪蒸塔，闪蒸出的气体经水洗、碱洗和气液分离后，再经两次精馏可得到纯度为99%的氯乙烷产品，其流程见氯代烃图15[32]。

气相法反应在130～250℃下进行，以三氯化铝、氯化铵及硅胶等为催化剂，该法的优点是可采用乙烯和乙烷的混合物为原料[35]。

### 4.2.2. 由乙炔生产氯乙烯[36～38]

乙炔氢氯化制氯乙烯是一放热反应，一般以浸渍氯化汞的活性炭为催化剂，反应式如下：

$$CH\equiv CH + HCl \xrightarrow{HgCl_2/C} CH_2=CHCl + 124.8kJ$$

副反应：
$$CH\equiv CH + H_2O \longrightarrow CH_3CHO$$
$$CH\equiv CH + 2HgCl_2 \longrightarrow ClCH=CHCl + Hg_2Cl_2$$
$$CH_2=CHCl + HCl \longrightarrow CH_3CHCl_2$$

反应在气相进行，采用列管式固定床反应器，其流程如图10所示。

乙炔和氯化氢以1∶1.05～1.1的摩尔比混合后进入固定床反应器进行加成反应。反应温度为130～180℃，放出的反应热由列管外循环的冷却水带走，乙炔转化率可达99%，副产物为1%左右的二氯乙烷和少量

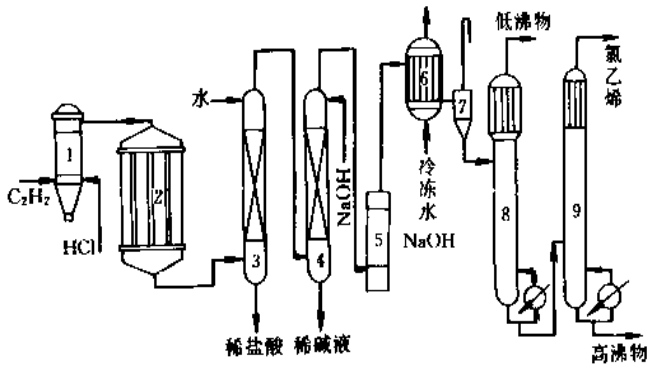



图10　乙炔加氯化氢制氯乙烯工艺流程图

1—混合器；2—反应器；3—水洗塔；4—碱洗塔；5—干燥器；6—冷凝器；7—气液分离器；8—低沸物塔；9—氯乙烯塔

的乙醛。反应气经水洗、碱洗除去过量的氯化氢后，经干燥、压缩冷凝成粗氯乙烯，再经二塔精馏除去低沸点物和高沸点物后即得成品。

此法技术成熟、工艺设备简单、投资少、产品纯度高。但如果用电石乙炔，有耗电量大、原料成本高、有汞污染等缺点，故已逐渐被以石油乙烯为原料的各种方法代替（见氯乙烯和多氯乙烯）。

#### 4.2.3. 由甲醇生产一氯甲烷[34,39~42]

甲醇氢氯化生产一氯甲烷的反应可在液相或气相进行，其反应式见本文4.1.3.。主要的副反应是甲醇脱水生成二甲醚，反应式如下：

$$2CH_3OH \longrightarrow CH_3OCH_3 + H_2O$$

液相反应时，以氯化锌或三氯化铁等金属氯化物的水溶液为催化剂，反应温度130～150℃，这样可防止因反应中生成的水冷凝或催化剂溶液中水分被反应气体带走而引起催化剂浓度变化。反应气中除生成的水外，还有未反应的甲醇、氯化氢和副产物二甲醚。甲醇经冷凝、水洗和蒸馏后回收使用。氯化氢经水洗、碱洗除去。最后，一氯甲烷用浓硫酸洗涤除去二甲醚并干燥后，在压力下液化得到产品。液相反应生产能力较低。

气相反应一般使用列管式固定床反应器，反应温度300～350℃。催化剂活性组分为氯化锌、氯化铜和磷酸等，载体为活性炭、氧化铝、硅胶和浮石等。工业生产中也有直接用氧化铝为催化剂者。反应物后处理和液相法相同。通常甲醇氢氯化装置与一氯甲烷的取代氯化装置结合在一个联合过程中以生产多氯代甲烷，这样由取代氯化生成的副产盐酸能在氢氯化反应中利用。它已成为生产甲烷氯化物较经济和主要的方法。

## 5. 脱氯化氢反应

通过该反应可从饱和氯代烃中脱去氯化氢，提供一个生产氯代烯烃的方法。

### 5.1. 原 理

饱和氯代烃的脱氯化氢反应通过自由基链锁反应机理进行，以1，2-二氯乙烷脱氯化氢生成氯乙烯为例，其反应历程如下[43,44]：

$$CH_2ClCH_2Cl \longrightarrow CH_2ClCH_2\cdot + Cl\cdot$$
$$CH_2ClCH_2Cl + Cl\cdot \longrightarrow CH_2ClCHCl\cdot + HCl$$
$$CH_2ClCHCl\cdot \longrightarrow CH_2{=}CHCl + Cl\cdot$$
$$CH_2ClCH_2\cdot + Cl\cdot \longrightarrow CH_2{=}CHCl + HCl$$

第一步为产生自由基的反应，是整个反应速度的控制步骤。第二、第三步为主要反应，循环不已地生成氯乙烯和氯化氢，但自由基数目不变，第四步为自由基终止反应。

脱氯化氢反应是吸热反应，热力学计算表明温度在250℃以上对反应是有利的。通过加热或使用金属氯化物、无机碱等催化剂能促进反应。反应条件会影响产物组成，如1,1,2-三氯乙烷与氢氧化钙水溶液一起回流时产物为1,1-二氯乙烯，在500℃下用铜催化剂时，产物为1,2-二氯乙烯及1,1-二氯乙烯的混合物[45]。

### 5.2. 应 用

#### 5.2.1. 由二氯乙烷生产氯乙烯[46]

二氯乙烷在高温下裂解脱去氯化氢生成氯乙烯，其

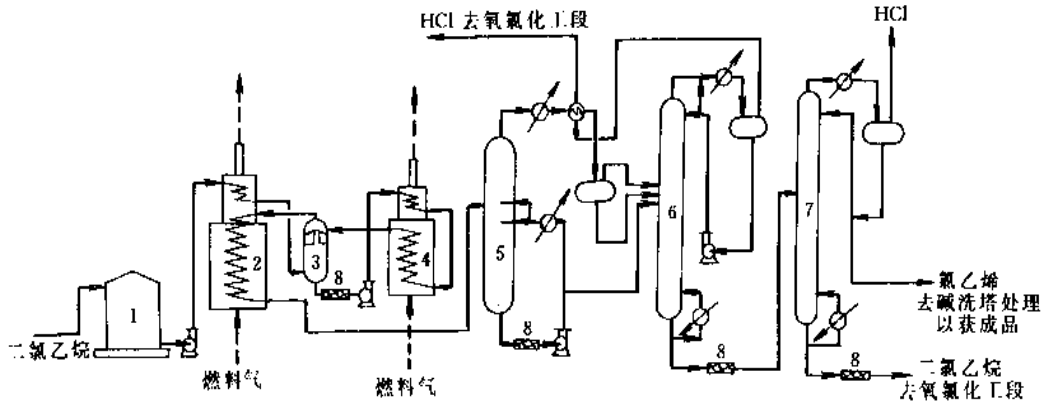



图11 二氯乙烷裂解制氯乙烯工艺流程图

1—二氯乙烷贮罐；2—裂解反应炉；3—气液分离器；4—二氯乙烷蒸发器；5—骤冷塔；6—脱HCl塔；7—氯乙烯塔；8—过滤器

反应式为：

主反应：

$$CH_2ClCH_2Cl \xrightarrow{470\sim540℃} CH_2{=}CHCl + HCl - 79.5kJ$$

副反应：

$$2CH_2ClCH_2Cl \longrightarrow 2CH_3Cl + CHCl{=}CHCl$$

$$CH_2ClCH_2Cl \longrightarrow CH{\equiv}CH + 2HCl$$

$$CH{\equiv}CH \longrightarrow 2C + H_2$$

虽可在液相用碱将 1,2-二氯乙烷转化为氯乙烯，但都采用气相脱氯化氢方法，反应温度为 500～550℃，压力为 2030～2530kPa，二氯乙烷转化率为 50～60%，生产流程见图 11。

二氯乙烷裂解在管式裂解炉中进行，炉体由对流段（设置原料二氯乙烷预热管）和辐射段（设置裂解反应管）组成。精二氯乙烷用计量泵送入裂解炉预热、蒸发后进入裂解炉的反应管裂解，得到氯乙烯和氯化氢，然后进入用二氯乙烷喷淋的骤冷塔骤冷和除去炭黑。裂解气、冷凝液及部分骤冷液进入脱氯化氢塔，塔顶得到 99.8%的氯化氢用作氧氯化反应的原料，釜液进入氯乙烯精馏塔精馏，塔顶得到含少量氯化氢的氯乙烯，经再次汽提除去氯化氢后，再经碱洗、中和得到高纯度的氯乙烯成品。釜液为二氯乙烷，再去蒸馏精制。

#### 5.2.2. 由 1,1,2-三氯乙烯生产偏二氯乙烯[47]

1,1,2-三氯乙烷脱氯化氢可以得到偏二氯乙烯，反应式如下：

$$2CHCl_2CH_2Cl + Ca(OH)_2 \longrightarrow 2CCl_2{=}CH_2 + CaCl_2 + 2H_2O$$

工业生产是将 1,1,2-三氯乙烷滴入装有消石灰乳液的釜中，反应温度为 70～90℃，生成的偏二氯乙烯呈气体逸出，将其冷凝收集后，在氮气保护下蒸馏即得到产品。

## 6. 氧氯化

该过程使用氯化氢与氧（或空气）和催化剂一起用作氯的来源。氧氯化反应是 60 年代以来得到极大关注并可与直接氯化（取代氯化和加成氯化）相竞争的一种氯化类型。由于氯化氢过剩，价格又比氯气低得多，故在制造氯代烃的生产中氧氯化的应用已与日俱增（另见氯代烃）。60 年代以来很多氧氯化过程已工业化。工业生产中应用最广的是乙烯氧氯化制二氯乙烷，苯及甲苯等芳香烃的氧氯化和乙烷及甲烷的氧氯化。

### 6.1. 原　理

乙烯氧氯化制二氯乙烷是氧氯化用于加成氯化的典型，其反应式为：

$$C_2H_4 + 2HCl + \tfrac{1}{2}O_2 \xrightarrow{CuCl_2} C_2H_4Cl_2 + H_2O$$

氧氯化用于烃类（包括苯、甲苯等芳香烃及乙烷、甲烷等饱和脂肪烃）取代氯化的反应通式可表示为：

$$RH + HCl + \tfrac{1}{2}O_2 \xrightarrow{CuCl_2} RCl + H_2O$$

（1）乙烯氧氯化机理　关于乙烯氧氯化反应的机理尽管在国内外已作了许多研究工作，但目前仍未有定论，主要有以下两种机理。

a. 氧化还原机理[48～50]日本学者藤堂、宫内健等认为反应分以下三步进行：

$$C_2H_4 + 2CuCl_2 \longrightarrow C_2H_4Cl_2 + Cu_2Cl_2$$

$$Cu_2Cl_2 + \tfrac{1}{2}O_2 \longrightarrow CuCl_2 \cdot CuO$$

$$CuCl_2 \cdot CuO + 2HCl \longrightarrow 2CuCl_2 + H_2O$$

第一步是吸附的乙烯与氯化铜反应生成二氯乙烷并使氯化铜还原为氯化亚铜，该步是反应的控制步骤。第二步是氯化亚铜被氧氧化为氯化铜（Ⅱ）和氧化铜（Ⅱ）的络合物。第三步是络合物与氯化氢作用，分解为氯化铜和水。

提出此机理的依据是：(a)乙烯单独通过氯化铜催化剂时有二氯乙烷和氯化亚铜生成；(b) 将空气或氧气通过被还原的氯化亚铜时可将其全部转变为氯化铜；(c)乙烯浓度对反应速度影响最大。

b. 乙烯氧化机理（亦称环氧乙烷式机理）美国学者 R. V. Carrubba[51]根据氧氯化反应速度随乙烯和氧的分压增大而加快，而与氯化氢的分压无关的事实提出如下的机理：

$$HCl + a \rightleftharpoons HCl(a)$$

$$\tfrac{1}{2}O_2 + a \rightleftharpoons O(a)$$

$$C_2H_4 + a \rightleftharpoons C_2H_4(a)$$

$$C_2H_4(a) + O(a) \rightleftharpoons C_2H_4O(a) + a$$

$$C_2H_4O(a) + 2HCl(a) \rightleftharpoons C_2H_4Cl_2 + H_2O(a) + 2a$$

$$H_2O(a) \rightleftharpoons H_2O + a$$

式中 a 为催化剂表面的吸附中心；HCl (a)、O (a)、$C_2H_4$ (a) 分别是吸附在吸附中心的 HCl、O、$C_2H_4$。反应的控制步骤是吸附乙烯和吸附氧的反应。

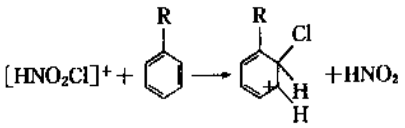
此外，J. A. Allen 认为该反应属于迪肯（Deacon）机理，并认为氯化氢先被氧化成氯，然后氯与乙烯加成[52]。中国学者谢有畅等提出络合-还原-氧化机理[53]。

（2）芳烃（苯、甲苯、二甲苯、联苯、乙苯等）氧氯化机理　30 年代由拉西（Raschig）开发的苯气相氧氯化制取氯苯是最早得到工业应用的氧氯化方法，首先应用于苯酚的生产[54]。后来开发的 Gulf 过程为芳香族化合

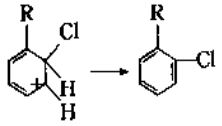
物液相氧氯化过程[55,56]，使用稀盐酸、氧（或空气）和硝酸为催化剂，其转化率和选择性都较气相氧氯化法高，反应历程如下：

$$HNO_3+HCl \rightleftharpoons H_2O+NO_2Cl \quad (9)$$

$$NO_2Cl+H^+ \rightleftharpoons [HNO_2Cl]^+ \quad (10)$$



(11)



(12)

$$2HNO_2 \longrightarrow NO_2+NO+H_2O \quad (13)$$

$$2NO+O_2 \longrightarrow 2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4 \quad (14)$$

$$N_2O_4+H_2O \rightleftharpoons HNO_3+HNO_2 \quad (15)$$

硝酸和盐酸首先按方程式（9）反应形成硝酰氯，在酸性环境下它被质子化[式（10）]。质子化的硝酰氯接着与芳香族化合物反应并副产亚硝酸[式（11）及（12）]。亚硝酸按式（13）、（14）、（15）发生氧化反应又生成硝酸而循环使用。

（3）低级脂肪烃（甲烷、乙烷）的氧氯化反应　甲烷、乙烷的氧氯化反应按氧化还原机理进行，见下式：

$$RH+2CuCl_2 \longrightarrow RCl+Cu_2Cl_2+HCl$$

$$Cu_2Cl_2+\tfrac{1}{2}O_2 \longrightarrow CuO \cdot CuCl_2$$

$$CuO \cdot CuCl_2+2HCl \longrightarrow 2CuCl_2+H_2O$$

总反应式见本条 6-1-。

## 6.2. 应　用

### 6.2.1. 由乙烯生产二氯乙烷

乙烯在铜催化剂存在下与氯化氢在气相进行氧氯化反应生成二氯乙烷（另见氯代烃），其反应式如下：

主反应：$CH_2=CH_2+2HCl+\tfrac{1}{2}O_2 \xrightarrow[\text{铜催化剂}]{220\sim240℃} C_2H_4Cl_2+H_2O+236.5kJ$

副反应：$CH_2=CH_2+2O_2 \longrightarrow 2CO+2H_2O$ (16)

$$CH_2=CH_2+3O_2 \longrightarrow 2CO_2+2H_2O \quad (17)$$

$$CH_2=CH_2+3HCl+O_2 \longrightarrow C_2H_3Cl_3+2H_2O \quad (18)$$

$$CH_2=CH_2+HCl+\tfrac{1}{2}O_2 \longrightarrow CH_2=CHCl+H_2O \quad (19)$$

$$CH_2=CHCl+2HCl+\tfrac{1}{2}O_2 \longrightarrow C_2H_3Cl_3+H_2O \quad (20)$$

$$CH_2=CH_2+2HCl+O_2 \longrightarrow \underset{\text{顺式和反式}}{CHCl=CHCl}+2H_2O \quad (21)$$

$$CH_2=CH_2+6HCl+2O_2 \longrightarrow 2CHCl_3+4H_2O \quad (22)$$

$$CH_2=CH_2+8HCl+3O_2 \longrightarrow 2CCl_4+6H_2O \quad (23)$$

乙烯在催化剂作用下发生燃烧反应[式（16）和（17）]生成气体副产物一氧化碳和二氧化碳，极易和液体产物分离，不会影响二氯乙烷质量。二氯乙烷产品中所含主要副产物是1,1,2-三氯乙烷，它是按式（18）～（20）产生的。式（21）～（23）表示了顺式和反式1,2-二氯乙烯、三氯甲烷和四氯化碳等其他氯衍生物的生成过程，但它们的总生成量很少，还不到二氯乙烷总量的1%。

自从美国道（Dow）化学公司、B. F. Goodrich公司等首先于60年代将乙烯氧氯化法用于工业生产后，70年代以来用氧氯化法生产氯乙烯的工艺路线已占压倒优势。由于该反应是强放热反应，生产中必须严格控制反应温度，以避免过热以及过度氯化和乙烯完全燃烧为二氧化碳。世界上各公司生产方法的主要差别在于移出大量反应热的方法，如B. F. Goodrich、ICI、孟山都、三井东压株式会社等采用流化床反应器，而其他公司则采用固定床反应器[57]，或用惰性物质将催化剂稀释以限制局部过热。国外一些公司氧氯化生产二氯乙烷的技术概况如表3所示[58]。

除气相氧氯化法外，美国凯洛格公司开发了液相氧氯化法，反应在用盐酸酸化的氯化铜水溶液中进行。反应温度为170～185℃，压力为1.2～1.8MPa（12～18bar）。乙烯氧氯化成二氯乙烷的转化率为7～25%，选择性为96%。此法优点在于利用溶液中的水蒸发移出反应热，但热的稀盐酸腐蚀较严重[57]。

常用的氧氯化催化剂是金属氯化物，其中以氯化铜的活性最好。根据氯化铜催化剂的组成分成三类。（1）单组分催化剂：以γ-三氧化二铝为载体，即$CuCl_2/\gamma\text{-}Al_2O_3$催化剂，又称单铜催化剂，一般铜含量大于5%；（2）双组分催化剂：添加有第二组分，其目的是为了改善单铜催化剂的热稳定性和使用寿命。常用的第二组分是碱金属或碱土金属的氯化物，主要是氯化钾。由于氯化钾和氯化铜能形成不易挥发的复盐或低温共熔混合物，故可防止氯化铜的流失并增加催化剂的热稳定性。加入氯化钾后，催化剂活性降低，但选择性没有变化；（3）多组分催化剂：为了提高热稳定性较好的双组分催化剂的活性，又加入了第三组分。该类催化剂一般为氯化铜-碱金属氯化物-稀土金属氯化物类型[59]。

表3　国外主要公司氧氯化法技术概况

| 公司名称 | 固定床工艺 | | | 流化床工艺 | | 串联工艺 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 東洋曹達 | Stauffer 工艺 | 住友 | PPG① | ICI | 德山曹達 |
| 工艺条件 | $t$=280℃<br>$P$=202.6kPa<br>$C_2H_4$ ∶ HCl ∶ 空气=1 ∶ 2 ∶ 3（摩尔比） | $t$=240～265℃<br>$P$=476.11kPa<br>$C_2H_4$ ∶ HCl ∶ 空气=1 ∶ 1.8 ∶ 2（摩尔比） | $t$=240～270℃<br>$P$=486.24kPa<br>$C_2H_4$ ∶ HCl ∶ 空气=1 ∶ 1.8 ∶ 2（摩尔比） | $t$=290℃<br>$P$=202.6kPa<br>$C_2H_4$ ∶ HCl ∶ 空气=1.0∶1.89∶2.6（摩尔比） | $t$=256℃<br>$P$≤607.8kPa<br>$C_2H_4$ ∶ HCl ∶ 空气=1 ∶ 2.0 ∶ 2.4（摩尔比） | 流化床 $t$=250℃<br>固定床 $t$=285℃ |
| 催化剂 | 活性组分：Cu 4.86%<br>载体 $Al_2O_3$ | 含 $CuCl_2$ 15%<br>载体 $Al_2O_3$ | 多组分：$CuCl_2$、KCl<br>载体 $Al_2O_3$ | 含 Cu7.5%、K5.5% | 组成不详，据称为铂族金属元素催化剂 | 流化床：$Al_2O_3$ 为载体，含 $CuCl_2$ 10～30%，同时加入 $FeCl_3$、$MgCl_2$、NaCl、KCl<br>固定床：含 $CuCl_2$ 15%，KCl 5%，载体为 $Al_2O_3$ |
| 反应器 | 立式列管反应器 | 四台列管反应器串联 | 固定床4台 | 流化床 | 流化床 | 流化床和固定床串联（流化床在前） |
| 反应结果 | 乙烯单程转化率 98.5%<br>氯化氢单程转化率 98.6%<br>二氯乙烷选择性>98% | 乙烯单程转化率 95%<br>氯化氢单程转化率 97% | 氯化氢单程转化率 99.8% | 乙烯选择性 81.8%<br>氯化氢选择性 90.5% | | 氯化氢单程转化率 100%<br>二氯乙烷选择性 97.1% |
| 主要技术数据 | 空速：120$h^{-1}$，催化剂寿命（50kt/a）可用2年<br>用载热体移出反应热，副产蒸汽压力低 | 空速：1000$h^{-1}$，催化剂寿命：第一台反应器6个月，第二、三台反应器1年，第四台反应器为2年<br>空速高，生产能力大，设备寿命长，催化剂更换复杂 | 催化剂寿命：第一台反应器6个月，第二、三台反应器1年，第四台反应器2年 | 空速：301$h^{-1}$ | 空速：0.705$m^3$/(kg·h)，1t 二氯乙烷耗氯化氢 0.72t，乙烯 0.32t | 空速：350$h^{-1}$<br>空速、转化率均高，工艺复杂，设备投资大 |

① 匹兹堡玻璃板工业公司（PPG Industries Inc.）。

B. F. Goodrich 公司空气法乙烯氧氯化装置工艺流程如图12所示。

氧氯化反应器中使用铜含量为5%左右的 $CuCl_2/Al_2O_3$ 微球催化剂。来自二氯乙烷裂解系统的氯化氢气体经加氢反应器除去乙炔，与乙烯混合后进入反应器，空气从反应器底部进入，在分布器与乙烯、氯化氢混合后进入流化床，在200～225℃、304～405kPa 压力下反应，未反应的原料气及产物经骤冷塔用水喷淋吸收氯化氢后，

送二氯乙烷第一回收塔将二氯乙烷分离，得到的粗二氯乙烷经碱洗、水洗进一步除去氯化氢后进入粗二氯乙烷贮槽(图12中省略)。不凝气体进入以煤油作溶剂的吸收塔进一步回收二氯乙烷，未吸收气体(二氧化碳、一氧化碳等)由塔顶放空。吸收二氯乙烷的煤油在二氯乙烷第二回收塔分离；回收二氯乙烷，并经热交换后循环到吸收塔。回收的二氯乙烷和骤冷冷凝得到的粗二氯乙烷合并。骤冷塔含氯化氢的废水经汽提回收二氯乙烷后(图12中省略)送废水处理工序。

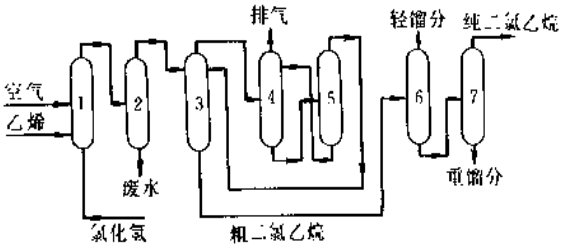



图12 B. F. Goodrich 氧氯化法生产二氯乙烷流程图
1—氧氯化反应器；2—骤冷塔；3—二氯乙烷第一回收塔；4—溶剂吸收塔；5—二氯乙烷第二回收塔；6—脱轻馏分塔；7—脱重馏分塔

二氯乙烷精制用二个精馏塔完成，先通过脱轻馏分塔除去溶解的惰性气体、水和低沸物，釜液再经脱重馏分塔除去高沸物后，由塔顶得到精二氯乙烷产品，塔底含二氯乙烷的高沸物经真空塔回收二氯乙烷后，残液送焚烧单元处理。

### 6.2.2. 由苯生产氯苯

由苯生产氯苯可用以下方法(另见氯苯和多氯苯)。

(1) 气相法——拉西(Raschig)法[54] 此法是Raschig-Hooker法生产苯酚的一部分(另见苯酚)，苯氧氯化生产氯苯，氯苯水解即得苯酚，并放出氯化氢。氯化氢可循环使用。苯氧氯化的反应式如下：

$$C_6H_6+HCl+\tfrac{1}{2}O_2 \longrightarrow C_6H_5Cl+H_2O$$

此法由德国Ludwigshaven公司的F. Raschig研究成功并于1940年实现工业化。生产中采用固定床反应器。催化剂为载于氧化铝上的氯化铜-氯化铁，反应温度275℃左右。为了控制固定床催化剂床层的热量和减少二氯苯的生成，苯的转化率一般控制在10～15%(即苯大量过量)。此时氯化氢几乎能全部参于反应。氧氯化法中二氯苯的生成量为6～10%，稍高于传统的氯化法。氧氯化法基本上是迪康(Deacon)过程，氯化氢被空气氧化为氯气，苯再和氯气作用生成氯苯。氧氯化法后处理基本上和苯氯化法相同。由于投资较高、能耗大，以及腐蚀严重使生产成本增加，有些工业化装置已停产。

(2) 液相法——Gulf过程[55,56] Gulf过程使用稀盐酸、氧(或空气)和硝酸为催化剂，反应在液相进行。反应温度为80～130℃，压力为700～1200kPa。苯转化率为80%，选择性为95%，均较气相氧氯化法为高。

### 6.2.3. 甲烷、乙烷的氧氯化[60～62]

由Lummus公司和Armstrong Cork公司共同开发的甲烷、乙烷氧氯化过程名为Transcat工艺。采用$Cu_2Cl_2$-$CuCl_2$-KCl的熔盐为催化剂。整个工艺过程由四部分组成，即裂解反应部分、氧化反应部分、氧氯化反应部分和分离蒸馏部分，见氯代烃图7。

裂解反应工序是将分离蒸馏部分的含氯残液或其他过程来的废氯代烃在裂解反应器1中转化为氯化氢、氯、二氧化碳和水。反应在1050℃和600kPa压力下操作，这样既可提高氯的利用率，又可避免废氯代烃的污染。

氧化反应工序是将来自裂解反应器1的含氯气体通入氧化反应器2中部，与底部通入的空气一并向上流动，在氧化反应器顶部通入氯化亚铜-氯化铜和氯化钾的熔盐催化剂，在反应器中氯化亚铜和混合气体进行三个反应：氧化成氧氯化铜$CuO\cdot CuCl_2$；氯化生成氯化铜和与氯化氢及氧反应生成氯化铜和水。

$$2Cu_2Cl_2+O_2 \longrightarrow 2CuO\cdot CuCl_2$$
$$Cl_2+Cu_2Cl_2 \longrightarrow 2CuCl_2$$
$$4HCl+O_2+2Cu_2Cl_2 \longrightarrow 4CuCl_2+2H_2O$$

这些反应为下一步氧氯化反应提供了含有足够的氧和部分氯的熔盐混合物。

氧氯化反应工序是将含有氧和氯的熔盐催化剂由氧氯化反应器3的顶部引入，原料气、氯、氯化氢和循环返回的中间产物由底部引入，当两股流体接触时发生氯化反应，温度为370～450℃。反应时熔盐中氯化铜重新转化成氯化亚铜，从底部排出后再被提升回氧化反应器。因为氧不和原料烃直接接触，操作安全。熔盐的连续循环是该工艺的关键，循环熔盐起着传递反应所需氧和氯的媒介作用，同时也借以导出反应热。

分离蒸馏工序是将氧氯化反应器顶部排出的氯化产物和水蒸气捕集并冷凝后，经脱水、精馏得到各种氯代产物。未反应的原料、生成的氯化氢和其他中间产物再循环回氧氯化反应器，精馏系统排出的含氯废烃送回到裂解反应器，使氯得到再次回收。

该过程氯的总利用率可达到99%。用甲烷为原料时以甲烷计，利用率为75～90%；用乙烷为原料时，如以氯乙烯为产品，收率为80%，如联产三氯乙烯和全氯乙烯，收率可达90%。

## 7. 氯 解[63,64]

烃或氯代烃于高温（400～700℃）下与过量氯反应时，可导致C—C键的破坏，得到链长较短的完全氯化的烃类，该过程最早被E. T，McBee称为氯解，它和全氯化是同义词。该反应大量应用在四氯化碳和四氯乙烯的生产中（另见氯代烃）。

### 7.1. 原 理

脂肪烃在常压和450～500℃条件下氯解，主要生成四氯化碳、四氯乙烯、六氯乙烷、六氯丁二烯、六氯环戊二烯和六氯苯等化合物。而苯和烷基苯则主要转化成六氯苯；苯环的C—C键要在较激烈的条件下才断裂。

烃类和它们的氯代衍生物的氯解是放热反应，反应式及有关数据如下：

| | $-\Delta H_{298K,气}$ kJ/mol | kJ/kg |
|---|---|---|
| $CH_4+4Cl_2 \longrightarrow CCl_4+4HCl$ | 397 | 24771 |
| $CH_2ClCH_2Cl+5Cl_2 \longrightarrow 2CCl_4+4HCl$ | 445 | 4500 |
| $CH_2ClCHCl_2+4Cl_2 \longrightarrow 2CCl_4+3HCl$ | 341 | 2554 |
| $CCl_3CCl_3+Cl_2 \longrightarrow 2CCl_4$ | 64 | 270 |
| $CH_2ClCHClCH_3+8Cl_2 \longrightarrow 3CCl_4+6HCl$ | 697 | 6168 |
| $CH_2ClCH=CHCH_2Cl+10Cl_2 \longrightarrow 4CCl_4+6HCl$ | 921 | 7364 |
| $CCl_2=CClCCl=CCl_2+5Cl_2 \longrightarrow 4CCl_4$ | 402 | 1540 |
| $C_6H_6+15Cl_2 \longrightarrow 6CCl_4+6HCl$ | 1254 | 16058 |
| $C_6Cl_6+9Cl_2 \longrightarrow 6CCl_4$ | 584 | 2050 |

含氧有机化合物如醇、醛、酮、羧酸、酸酐、酯、醚、环氧化合物、酚和醌等也可以进行氯解反应。此时除生成四氯化碳和氯化氢外，还会生成光气和极少量的二氧化碳。例如三氯乙醛进行氯解的反应为：

$$CCl_3CHO+2Cl_2 \longrightarrow CCl_4+COCl_2+HCl$$

氯解过程除能用上述原料外，在制造氯代烃和氯乙烯单体过程中的残渣、残液都可作为原料，这就提高了这一过程在经济方面的竞争力。在用这些废料作原料生产四氯化碳时，在氯代烃混合物氯解的反应方程式中，原料中碳和氢的含量分别乘以0.12807和0.36173便得到产生的四氯化碳和氯化氢的量（数据以重量为单位）[65]。需要的氯可根据物料衡算得到。例如氯乙烯单体生产过程中残液（VCMR）内含有27.9%碳、3.3%氢和68.7%氯，则可按下式定量地进行氯解。

$$VCMR+3.768Cl_2 \longrightarrow 3.573CCl_4+1.19HCl$$

氯解反应的主要产物是四氯化碳和四氯乙烯。由于它们间存在着如下的平衡，可以改变操作条件（温度和压力）使其中一种产物成为主产物。

$$2CCl_4 \rightleftharpoons C_2Cl_4+2Cl_2$$

在高压氯解过程中由于涉及到键的断裂，因此生成的副产氯化氢比取代氯化少，氯的利用率高。

### 7.2. 应 用

烃类及其氯衍生物高压氯解生产四氯化碳由德国Hoechst公司开发[65～71]，年产50kt四氯化碳的工业装置于1976年投产，其流程见氯代烃图13。

液氯经加压、预热、与原料（氯代烃废料，例如$C_4H_7Cl_3$废料）混合后进入高温、高压的氯解反应器，反应温度620℃，反应压力23～25MPa（230～250kgf/cm²）。反应产物用冷四氯化碳淬冷，氯解产物主要有氯化氢、氯、四氯化碳、四氯乙烯及六氯乙烷等，当原料中有含氧、含溴化合物时，可能还会有二氧化碳、光气和溴。反应混合物经节流膨胀后，在四个塔中分离。

在高沸点产品塔中，釜底含高浓度六氯乙烷及六氯苯的四氯化碳溶液循环回反应器，其余组分入粗四氯化碳塔。塔顶得到含氯化氢、二氧化碳、氯及光气的混合物，进入氯化氢塔再进行分离，在塔顶得到含少量二氧化碳的干燥氯化氢，塔釜得到含少量光气的氯气。

纯四氯化碳塔釜得到的四氯化碳在常压下从侧线引出纯四氯化碳产品，底部产物用作淬冷液。如果少量产物有溴，可经苛性钠洗涤，再经分离干燥后，循环到纯四氯化碳塔的进料中，无溴时，低沸点物可与塔底部产物合并。

## 参考文献


[1] 吴指南主编，《基本有机化工工艺学》，352页，化学工业出版社，北京，1981年。

[2] 魏文德主编，《有机化工原料大全》，第一卷，519页，化学工业出版社，北京，1989年。

[3] Chiltz, G. et al., *Chem. Rev.*, **63**, 355(1963).

[4] Huyser, E. S., "Methods in Free-Radical Chemistry", vol. 1, Dekker, New York, 1969.

[5] Poutsma, M. L., *Science*, 157, 997(1967).

[6] Cullinan, H. T., *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, **9**, 222(1970).

[7] 张铸勇著，《精细有机合成单元反应》，161～164页，华东化工学院出版社，上海，1993年。

[8] 同[7]，174～176页。

[9] McBee, E. T. et al., *Ind. Eng. Chem.*, **34**, 296(1942).

[10] Kurtz, B. E., *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, **11**, 332～338(1972).

[11] Murthy, A. K. S., *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, **13**, 347～350(1974).

[12] US 3126419(1964),Burks,W. M. et al..
[13] DE 1125897 (1962), (VEB Leunawerke "Walter Ulbricht").
[14] GB 789314(1958),(Farbwerke Hoechst A-G).
[15] US 2792435(1957),Lukes,J. J. et al..
[16] GB 1005062(1965),(Stauffer Chemical Co.).
[17] US 2829180(1958), Montgomery, R. N. et al. (Diamond Alkali Co.).
[18] GB 713179(1954),Foster,R. T. et al..
[19] BE 537777(1955),Lukes,J. J. et al..
[20] Shaw,H. et al.,"BIOS Final Report,No. 851",1949.
[21] "FIAT Final Report,No. 1299",1948.
[22] JP-Kokai 02922(1981),(德山曹達株式会社).
[23] 久木 勉,日化協月報,34(3),11(1981).
[24] 魏文德主编,《有机化工原料大全》,第三卷,534～536页,化学工业出版社,北京,1990年.
[25] 同[7],167～170页.
[26] 同[1],354～358页.
[27a] 同[2],581页.
[27b] 同[2],572页.
[28a] 同[2],630页.
[28b] 青岛化工厂、上海化工学院,合成橡胶工业,(6),14～22(1979).
[29] Colling,P. M., "The Vapor Phase Chlorination of 1,3-Butadiene", Dissertation, University of Texas, Austin, Tex., June,1963.
[30] Taylor,R. F. et al., *Ind. Eng. Chem.*, **40**,432(1948).
[31] DE 1090652(1957),Capp,C. W. et al..
[32] 同[2],567～568页,589～590页,625页.
[33] Asinger, F., "Mono-Olefins-Chemistry and Technology", Pergamon. London,1968.
[34] Considine, D. M., "Chemical and Process Technology Encyclopedia",p. 57,McGraw-Hill,New York,1974.
[35] Fleer,A. W. et al., *Ind. Eng. Chem.*, **47**,982(1955).
[36] 同[1]359～360页.
[37] R. 韦瑟麦尔、H. J. 阿普著,白凤娥等译,《工业有机化学主要原料和中间体》,138～139页,化学工业出版社,北京,1986年.
[38] Faith,W. L. et al.,"Industrial Chemicals", Wiley, New York,1965.
[39] Carter,S. R. et al., *J. Chem. Soc.*, **125**(1),936(1924).
[40] US 2421441(1947).
[41] *Hydrocarbon Process.*, **52**(11),113(1973).
[42] *Hydrocarbon Process.*, **52**(11),151(1973).
[43] Mochida,I. et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **44**(12), 3305～3310(1971).
[44] Howlett,K. E., *Trans. Faraday Soc.*, **48**,25(1952).
[45] Sherwood,P. W., *Ind. Eng. Chem.*, **54**,29(1962).
[46] 同[1],369～371页.
[47] 同[2],598页.
[48] 藤堂尚之,工業化学雑誌,**69**(8),1463(1966).
[49] 藤堂尚之,触媒,7,367(1965).
[50] 宮内健等,工業化学雑誌,**71**(5),695(1968).
[51] Carrubba,R. V., *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, **9**(3),414(1970).
[52] Allen,J. A., *J. Appl. Chem.*, **12**(9),406(1962).
[53] 谢有畅等,中国科学,4,342(1980).
[54] Prahl,W. H., *Chem. Eng.*, **42**(181),199～201(1964).
[55] Seltzer,R. J., *Chem. Eng. News*, **53**,41(May 19,1975).
[56] Selwitz, C. M., Notaro, V. A., "The Liquid Phase Oxychlorination of Aromatic Compounds", Paper Presented at American Chemical Society Meeting, New York, August,1972.
[57] 同[37],139～140页.
[58] 同[2],583～587页.
[59] 同[1],362～364页.
[60] 同[2],556～557页.
[61] US 3937744(1976),Riegel,H. (Lummus Co.).
[62] US 3992460(1976),Tsao,U. (Lummus Co.).
[63] McBee, E. T. et al., *Ind. Eng. Chem.* **33**, 176～181(1941).
[64] 同[2],557～561页.
[65] Rebhahn,D., *Encycl. Chem. Process Des.*, **8**, 206～214(1979).
[66] Krekeler, H. et al., *Chem. Ing. Tech.*, **45**, 1019～1021(1973).
[67] DE 1668030(1967),Krekeler,H.,Meidert,H.,Riemenschneider,W.,Hörnig,L. (Hoechst).
[68] DE 1918270(1969),Krekeler,H.,Meidert,H.,Riemenschneider,W.,Hörnig,L. (Hoechst).
[69] DE 2218414 (1972), Gerstenberg, H., Krekeler, H., Osterbrink,H.,Riemenschneider,W. (Hoechst).
[70] DE 1668074(1968), Hörnig, L., Meidert, H., Riemenschneider,W. (Hoechst).
[71] DE 3040851(1980),Rebhan,D.,Schmitz,H. (Hoechst).

lühuaan

## 氯化铵 Ammonium Chloride

见肥料;铵化合物。

lǜhuajia
## 氯化钾 Potassium Chloride 见钾化合物。

lǜhuana
## 氯化钠 Sodium Chloride 见钠化合物。

lühuaqing he yansuan

# 氯化氢和盐酸　Hydrogen Chloride and Hydrochloric Acid

祝道惠　上海氯碱化工股份有限公司电化厂


1. **概述**…… 175
2. **物理性质**…… 176
3. **化学性质**…… 177
3.1. 氯化氢…… 177
3.2. 盐酸…… 177
4. **生产方法**…… 177
4.1. 直接合成法…… 177
4.1.1. 工艺原理…… 177
4.1.2. 传统工艺流程和主要设备…… 178
4.1.3. 组合式合成盐酸装置…… 180
4.1.4. 工艺条件…… 181
4.2. 副产回收法…… 182
4.2.1. 与主产物分离…… 182
4.2.2. 提纯和精制…… 182
4.3. 从氯烃废料回收…… 183
4.3.1. “氯解”生产四氯化碳和氯化氢…… 183
4.3.2. 制氯化氢并回收热能…… 184
4.4. 硫酸分解碱金属氯化物法…… 184
5. **生产和贮存设备用的材料**…… 184
6. **安全和工业卫生**…… 184
6.1. 安全…… 184
6.2. 工业卫生…… 184
7. **产品规格和分析方法**…… 185
7.1. 中国工业用合成盐酸的国家标准…… 185
7.2. 分析方法…… 185
8. **经济概况**…… 185
9. **用途**…… 186
9.1. 氯化氢…… 186
9.2. 盐酸…… 186
**参考文献**…… 187


## 1. 概　述

氯化氢(HCl)[7647-01-0]，在某些火山喷出的气体中曾大量发现。盐酸是氯化氢的水溶液，是强酸，具有酸的通性，在哺乳动物的胃液中亦有微量存在。据推测，在地球的原始大气中含有 20∶3∶1 比例的 $H_2O$、$CO_2$ 和 HCl，因此原始海洋亦含有相当浓度的氯化氢，它溶解一些矿物成为今天海洋的盐分。在金星的大气中亦检测到氯化氢。

15 世纪的意大利手稿中记载有 Basilius Valentinus 制成盐酸，但这种水溶液在此前就为炼金术士所使用，那是将食盐和硫酸铁共同蒸馏发生的气体溶解于水而成。1650 年前后 Glauber 开发用硫酸分解食盐的制法。1772 年 Priestley 最先捕集到氯化氢气体制得纯盐酸并试验其性质。1810 年 Davy 证明其为氢与氯的化合物。

1791 年法国的 Nicolas Leblanc 获得路布兰制碱法的专利，并建设日产纯碱 250～300kg 的工厂。该法用硫酸钠、石灰石和煤制造纯碱。但欧洲缺乏天然的硫酸钠矿，因此用硫酸和食盐为原料制造硫酸钠并副产盐酸。由于法国革命，工厂在 1793 年关闭。爱尔兰人 James Muspratt 乘英国政府取消重盐税之机会采用路布兰法于 1823 年在英国设厂。开始时副产的氯化氢气体用 150m 高的烟囱排放空中，但因其相对密度较大，易构成雾幕下降，对植物造成严重损害。1836 年 William Gossage 采用焦炭为填料的洗涤塔用水吸收此气体以减少工厂对周围的影响。1863 年英国政府颁布了世界上第一个有关环境保护法的碱工业法令，限各工厂必须将产生的氯化氢气体回收 95%以上，并规定排出气体中氯化氢含量不得超过 0.454g/m³ (0.2grains/ft³)。

早期盐酸的用途不大，市场需求量很少。由于纺织工业的发展需用大量的漂粉，许多盐酸便被二氧化锰氧化用来制造氯气，作为漂粉的原料。

$$MnO_2+4HCl \longrightarrow MnCl_2+Cl_2+2H_2O$$

这不仅有一半氯化氢气未加利用，而且二氯化锰没有工业用途，致使漂粉成本很高。后来通过 1866 年的 Weldon

法和1870年的Deacon法提高了氯气回收率和原料的利用率，大大降低了成本，正适应英国纺织工业发展的需要。

自1895年食盐溶液电解法制氯和烧碱工业化以来，盐酸可以用电解产生的氯和氢直接合成。第一次世界大战（1914～1918年）后各国纷纷调整其工业结构。1923年英国最后一个路布兰制碱法的工厂关闭，盐酸的生产逐渐为直接合成法所代替。

第二次世界大战以后，石油化工和塑料等聚合物工业的迅速发展，使氯化氢和盐酸生产路线又起了变化。总的来说，副产氯化氢和盐酸产量的比重增大，而合成盐酸的比重下降。从70年代后期以来，由于越来越多的国家对氟氯烃等产品的生产陆续加以限制，副产氯化氢产量的比例持续下降，而合成氯化氢的产量则有所上升。

## 2. 物理性质

氯化氢分子量36.461。在常温常压下是无色气体，有刺鼻的气味并强烈刺激呼吸系统的粘膜。其主要物理和热力学性质如下：

| | |
|---|---|
| 熔点，℃ | −114.22 |
| 沸点，℃ | −85.05 |
| −114.22℃时的熔化热，kJ/mol | 1.9924 |
| −85.05℃时的气化热，kJ/mol | 16.1421 |
| 临界温度（$T_c$），℃ | 51.54 |
| 临界压力（$P_c$），MPa | 8.316 |
| 临界密度，g/cm³ | 0.41 |
| 临界压缩系数（$Z_c$） | 0.117 |
| 气体密度（0℃，101.3kPa），g/L | 1.639 |
| 液体密度（−85.0℃），g/cm³ | 1.187 |
| 生成焓，$\Delta H_f^\circ$（298.15K），kJ/mol | −92.31 |
| 熵 $S^\circ$（298.15K），J/(mol·K) | 186.78 |
| 焓 $H^\circ(298.15K)-H^\circ(0)$，kJ/mol | 8.64 |
| 摩尔热容 $C_p$(298.15K)，J/(mol·K) | 29.12 |
| 生成热 $\Delta G^\circ$(298.15K)，kJ/mol | −95.25 |

氯化氢极易溶于水，在常压下不同温度时的溶解度见表1。

含氯化氢的水溶液在不同温压下沸腾时，形成各种气液相组成不变的共沸物，在不同压力时多种恒沸液的特性见表2。

氯化氢能溶于多种有机溶剂，其溶解度见表3。

表1 101.3kPa（1atm）下氯化氢在水中的溶解度

| 温度，℃ | 溶解度，g HCl/100g 溶液 | 蒸气中 $H_2O$，%（摩尔） |
|---|---|---|
| −18.3 | 48.98 | |
| −15 | 48.27 | |
| −10 | 47.31 | 0.0070 |
| 0 | 45.15 | 0.0178 |
| 10 | 44.04 | 0.0460 |
| 20 | 42.02 | 0.1230 |
| 30 | 40.22 | 0.2850 |
| 40 | 38.68 | 0.6350 |
| 50 | 37.34 | |
| 60 | 35.94 | |

表2 盐酸恒沸液的特性

| 压力，kPa | 沸点，℃ | 密度（25℃）g/cm³ | HCl，%（重量） |
|---|---|---|---|
| 6.7 | 48.724 | 1.1118 | 23.42 |
| 33 | 81.205 | 1.1042 | 21.883 |
| 66 | 97.578 | 1.0993 | 20.916 |
| 93 | 106.424 | 1.0966 | 20.360 |
| 97 | | 1.0963 | 20.293 |
| 101 | 108.584 | 1.0959 | 20.222 |
| 104 | | | 20.173 |
| 106 | 110.007 | 1.0955 | 20.155 |
| 133 | 116.185 | 1.0933 | 19.734 |

表3 分压为101.3kPa时HCl在有机液体中的溶解度

| 溶剂 | 温度，℃ | HCl溶解量，g/kg溶剂 |
|---|---|---|
| 正己烷 | | 7.1 |
| 正十六烷 | 27 | 3.9 |
| | 102 | 2.2 |
| | 177 | 1.6 |
| 苯 | 20 | 20 |
| | 40 | 12.5 |
| 甲苯 | 20 | 21.3 |
| 甲醇 | 0 | 1092 |
| | 20 | 877 |
| | 40 | 688 |
| 乙醇 | 0 | 838 |
| | 10 | 756 |
| | 20 | 681 |
| | 30 | 610 |
| 异丙醚 | 10 | 349 |
| 丁醚 | 10 | 250 |
| 二氧杂环己烷 | 10 | 433 |
| 四氢呋喃 | 10 | 584 |
| 三氯甲烷 | 15 | 8.5 |
| | 25 | 6.9 |
| 四氯化碳 | 20 | 6.0 |
| | 50 | 3.9 |

## 3. 化学性质

### 3.1. 氯化氢

(1) 与周期表中ⅤA族元素氢化物 [$MH_3$ (M=N, P, As)] 反应

$$MH_3+HCl \longrightarrow [MH_4]^+ + Cl^-$$

(2) 与金属的氮化物、硼化物、硅化物、锗化物、碳化物和硫化物反应　在较高温度时 (650℃以上) 这些反应加快。其产物为金属氯化物和相应的氢化物。这些反应研究最多的是铝、镁、钙、钛的氮化物，除生成相应的金属氯化物外同时生成氨。

(3) 与硅、锗和硼的氢化物反应

$$MH_4+HCl \longrightarrow MH_3Cl+H_2$$
$$MH_3Cl+HCl \longrightarrow MH_2Cl_2+H_2$$

此反应用三氯化铝作为催化剂可以生产用氯取代的硅烷和锗烷。

(4) 与金属氧化物反应　在高温时氯化氢作用于某些金属氧化物如 $Fe_2O_3$, $Sb_2O_3$, BeO, $Al_2O_3$ 和 $TiO_2$ 等产出氯化物和氧氯化物。

(5) 与金属反应

$$M+nHCl \longrightarrow MCl_n+\frac{n}{2}H_2$$

大多数金属在温度较低时与氯化氢反应很慢，但在较高温度时均能与氯化氢反应。

(6) 与氧化剂反应　氯化氢与氧在适宜的催化剂如氯化铜的作用下按下式气相反应而产生氯：

$$4HCl+O_2 \rightleftharpoons 2Cl_2+2H_2O$$

此即 Deacon 反应。其反应的平衡常数与温度的关系如下式：

$$\lg K_p=5500/T-4.31\lg T+0.0015T+5.18$$

除元素氧外，氧化剂亦可进行此反应，如在 Weldon-Pechiney 法制氯中就用 $MnO_2$ 作氧化剂。

(7) 与无机酸酐反应　氯化氢能直接与 $SO_3$ 反应生成液状氯磺酸。

$$HCl+SO_3 \longrightarrow ClSO_3H$$

(8) 烯烃和炔烃的加成作用　氯化氢与大多数含双键和三键碳—碳有机化合物起加成反应。在共轭双键时形成 1,2-和 1,4-的加成反应。

(9) 脂肪族羟基的氯取代反应

$$ROH+HCl \longrightarrow RCl+H_2O$$

当与高碳醇反应时可用氯化锌为催化剂在液相进行。而低碳醇用液体或固体催化剂均可。

### 3.2. 盐　酸

(1) 与金属反应　盐酸对大多数金属和合金均起腐蚀作用如下式：

$$M+nH_3O^+ \longrightarrow M^{n+}+nH_2O+\frac{n}{2}H_2$$

其反应速度与温度、酸浓度有关，并受氧化剂、还原剂、杂质、阻蚀剂等在金属表面形成化合膜的影响。

(2) 与氧化物和氢氧化物反应　盐酸与碱金属和碱土金属氢氧化物在水溶液中的反应是一种简单的离子反应，产生相应的正盐。而和其他低溶或不溶于水的金属氧化物和氢氧化物的反应比较复杂。

(3) 与氧化剂反应　许多氧化剂均可将盐酸氧化成氯和水，其反应和无水氯化氢类似。

(4) 电解反应　盐酸可电解为元素氯和氢。

## 4. 生产方法

工业生产方法有直接合成法和其他多种方法。

### 4.1. 直接合成法

#### 4.1.1. 工艺原理

氯和氢的合成反应和温度、水分、催化剂、氯氢的分子比等等因素关系极大。在常温和散射光线下反应进行得很慢，但在强光 (直射的阳光或镁焰等) 照射或高温下则反应非常迅速剧烈，以致发生爆炸。氯和氢在光线照射下所起的反应是由许多个别阶段构成。这种反应称"链式反应"[1]。

(1) 反应机理　加热的氯氢混合气体在明亮的光线照射及催化剂的影响下能迅速化合，甚至发生爆炸，这种链式反应的反应式如下：

$Cl_2+h\nu$ (代表"光量子") $\longrightarrow 2Cl\cdot$ [活性氯原子]

$Cl\cdot+H_2 \longrightarrow HCl+H\cdot$ [活性氢原子]

$H\cdot+Cl_2 \longrightarrow HCl+Cl\cdot$

……

如此下去，一个光量子可使大量分子迅速化合，反应速度很快增加，甚至引起爆炸，其总反应式：

$$H_2+Cl_2 \longrightarrow 2HCl+184.096kJ$$

(2) 氯化氢链式反应中断的原因　如果具有下列外来因素使活性原子消失，则会中断氯化氢的链式反应。

① 合成炉中，在氧气的存在下，可以破坏 $H\cdot$ 的活性而使链式反应中断。如：

$$H\cdot+O_2 \longrightarrow HO_2$$
$$Cl\cdot+O_2 \longrightarrow ClO_2$$

② 在反应过程中，活性原子自身结合，可以使链终止。如：

$$H^{\cdot}+H^{\cdot}\longrightarrow H_2$$

$$Cl^{\cdot}+Cl^{\cdot}\longrightarrow Cl_2$$

$$H^{\cdot}+Cl^{\cdot}\longrightarrow HCl$$

③ 在反应过程中，活性氢原子或活性氯原子与设备内壁碰撞，或与设备内的惰性物质的分子碰撞，使活化的氯、氢失去过剩的能量而变成非活化分子，这就使链中断。

④ 在反应系统中，无论是作用物本身的浓度变化，或是其他气体浓度发生变化，都对链式反应有很大的影响。

⑤ 在链式反应中负催化剂的作用可以使链中断。

总之，每一次链的中断，都减少了反应继续发展的可能性，并且在最不利条件下，还可以使反应完全停止。

(3) 影响合成的条件

① 温度　氯气和氢气在常温常压和无光的条件下反应进行很慢，在440℃以上即能迅速化合。当有催化剂存在时，150℃就能剧烈化合，甚至发生爆炸。在温度高的情况下反应完全，但在温度高于1500℃时有显著的热解现象。根据Arrhenius方程式（$\ln K=\frac{A}{T}+B$），在氯化氢的合成过程不仅需要一定的温度，而且速度常数的对数值（$\lg K$ 或 $\ln K$）是和温度的倒数（$1/T$）成直线关系（$A$，$B$ 为常数）。

② 水分　绝对干燥的氯气和氢气是很难起反应的。当微量水分存在时可以增进反应速度，水分是促进氢与氢化合的媒介。据资料介绍，如果氯和氢的水分含量超过0.005%对反应速度就不再产生显著影响。

③ 催化剂　由于离子偶极的相互作用或由于生成氢键质点可以极化，因而它的反应能力也起了变化。当有海绵状铂、木炭等多孔物质和石英、泥土等矿物质存在时能起催化作用，促使反应速度提高。

④ 氯和氢的分子比　氯和氢按1∶1的摩尔比化合。但在实际操作时都是控制氢过量，过剩量一般在5%以下，最多不超过10%。在氢过量太多时，若有气体漏出或空气吸入会发生燃烧、爆炸的不安全因素。氯过剩会影响氯化氢的质量。

### 4.1.2. 传统工艺流程和主要设备

直接合成法盐酸的传统流程见图1。

氢气和氯气在燃烧喷嘴处混合，在反应生成的火焰中完成氯化氢的合成反应。火焰温度一般为700～900℃。出合成炉气体温度在400℃左右。再经空气冷却器冷却，在装有填料的吸收塔内与水逆流吸收得到成品盐酸。微量氯化氢和不溶性气体在尾气吸收塔经水洗涤，被鼓风机抽出排空。洗涤水经处理后排放。

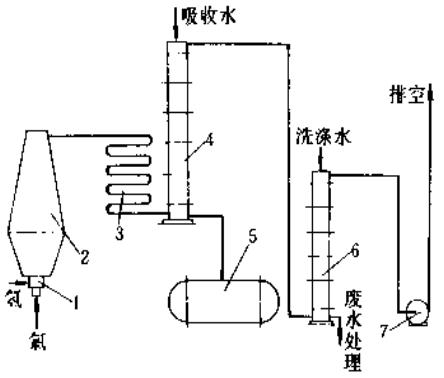



图1　合成盐酸流程图

1—喷嘴；2—合成炉；3—冷却器；4—吸收塔；5—贮槽；6—尾气吸收塔；7—鼓风机

(1) 氯化氢的合成　作原料用的由电解产生的氯气和氢气可以经过干燥或不经干燥处理。为了避免输送气体管材的腐蚀，大多数工厂均采用干燥氯气，而对氢气仅用简单的水洗除去碱雾并同时冷却，而不作干燥处理。

为了安全起见，氢气在进入合成炉前必须设置阻火器，以和前面工序隔离，防止因局部的燃烧或爆炸影响整个系统。

燃烧喷嘴为钢制同心套管或半透明石英制套管。石英套管的内管封顶，上部近似方形，四面开有狭长斜孔20个左右，根据生产负荷决定管径和开孔大小。外管为圆柱形短管，装配时应比内管稍长。内管通氯气，外管通氢气。由于氯气分成若干小气流喷入氢气内，且因斜孔起搅拌作用，使氢气和氯气在套管内迅速均匀燃烧。石英材质传热较慢，套管口积蓄的热量不易散失，能经常保持在反应所需温度以上，因此火焰稳定，在负荷变动较大时仍能正常运转。采用钢制同心套管时，气体的混合、扩散、反应均在管口外的燃烧室内进行，在低负荷运转时，混合得不好，需要换成小型喷嘴。而且这种形式的喷嘴是利用喷嘴上方的火焰来维持反应温度，气流速度快，火焰不易保持稳定，瞬间波动会造成熄火，须待混合气体碰到高温的燃烧室壁时发生爆发性燃烧，再次形成火焰。当压力变动较大时，有可能冲破合成炉的防爆膜。

合成炉外形有圆柱形、双圆锥形或中间为圆柱上下两端为圆锥形等。要求材料能耐高温又能耐氯化氢的腐蚀，根据所用材料选用不同形状。过去工业装置一般用石英制作，能耐高温和腐蚀，但不耐碰撞和震动，易碎，且受制作工艺的限制，设备的生产能力很小，不能满足大生产要求。当使用碳钢时，单台设备能力大为提高，但设计要求任何区域的炉壁温度必须维持在 $HCl\text{-}H_2O$ 体系的

露点（108.65℃）以上，最高壁温不超过 300℃，最好在 250℃以下，这样使高热的氯化氢气体对碳钢的腐蚀速度得以保持在允许范围内，以延长设备的寿命。由于碳钢设备制作方便，价格便宜，初建投资较低，维修费用亦比其他材料的设备低，因此采用的较多。不透性石墨对盐酸有优良的耐蚀能力，工作温度亦可高达 185℃，随着不透性石墨设备制作技术的进步，采用水冷保护措施后亦可用它制作氯化氢合成炉，最大氯化氢生产能力已可达 120t/d，但投资较大是其缺点。

（2）气体的冷却　出合成炉的气体温度可高达 400～450℃。为减轻吸收塔负荷需加以冷却。冷却器的制作材料过去用石英或铸铁，目前大多采用不透性石墨。如果采用铸铁等金属材料时，必须注意保持冷却器表面最低温度在湿氯化氢的露点以上，避免局部腐蚀。当氯化氢作为原料使用时，冷却后气体即可经干燥工序脱水送往使用部门。如果产品为盐酸，则将冷却后气体通入吸收塔用水吸收。

当氯化氢用水等温吸收时，气体的冷却和吸收的冷却可以在同一设备内进行，一般可不单独设置气体冷却器。

（3）用水吸收氯化氢[2]　由于氯化氢在水中的溶解特性，盐酸临界浓度时密度为 1.101，含有 20.71%氯化氢，常压时其沸点为 108.65℃，从气-液平衡曲线（图 2）上可以很清楚地看到在此浓度以下的盐酸可以容易的用水洗法制得。要制得比这个浓度高的盐酸则需要较低的温度或浓度较大的氯化氢气体。虽然氯化氢在水中的溶解热较大［1464.4kJ/kg（350kcal/kg）］，当气体中氯化氢的含量在平衡曲线以上时，氯化氢仍能被沸腾的酸液吸收直到平衡为止，而溶解热则为蒸发的水分所带走达到热量平衡。

图 2 中曲线Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ系绝热和 50℃，30℃等温条件时氯化氢的气-液平衡曲线，$0A$，$0B$，$0C$，$0D$ 系不同含量氯化氢气体生产 31%氯化氢的盐酸操作线。当绝热条件时，气相氯化氢的含量必须在～79%以上，而在 50℃等温吸收时可允许气相浓度在 15%以下，当 30℃时只要不到 5%的气相浓度就可生产出 31%氯化氢的盐酸。理论上纯氯化氢在绝热情况下用水逆流吸收可以制得 36%氯化氢的盐酸（但实际上氯化氢的浓度最高只能达到 34%）。工业上生产 31%商品盐酸，被吸收的气体中氯化氢含量较低时（如副产氯化氢）采用冷却（等温）吸收法，而在氯化氢含量较高时（如合成氯化氢）可采用绝热吸收法。

氯化氢的冷却吸收器过去使用 S 形石英管或陶管，现在都已采用传热较好的不透性石墨冷却吸收器。气体中大部分氯化氢被水吸收（70～90%），所余气体在尾气吸收塔内用水洗涤，所得稀酸再送入冷却吸收器内制得合乎商品浓度的盐酸。二者的总吸收效率在 99%以上。

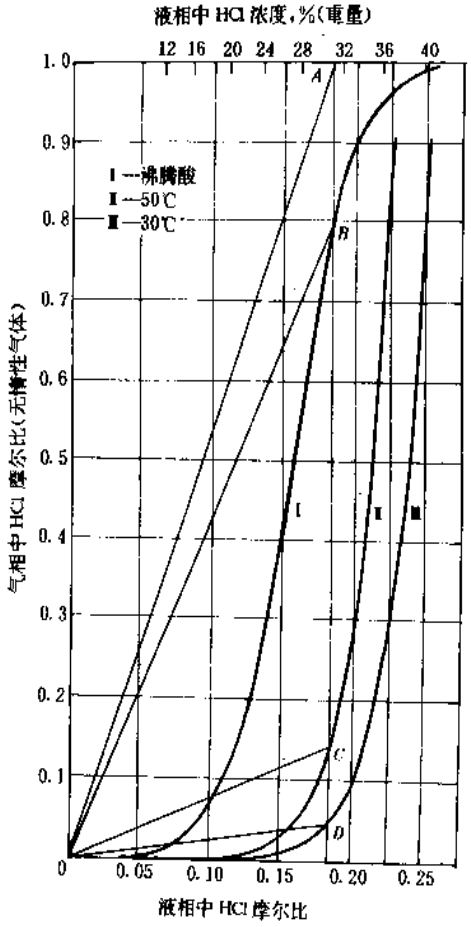



图 2　盐酸的气-液平衡曲线

氯化氢的绝热吸收采用填料塔。塔身为钢制衬硬橡胶或搪玻璃，以避免盐酸的腐蚀。当填料高度足够时，一座塔就能达到 99%以上的吸收率。尾气中所含微量氯化氢用水洗以减少废气对周围大气的影响。洗水经处理后排放。

（4）废气排放　废气用鼓风机或水喷射泵抽除，并使整个系统处于微负压情况下，以免有毒和腐蚀性气体泄漏，并保证内含剩余氢气的气体不致漏出引起火灾或爆炸（在以氯化氢气体作为原料使用时，为了克服干燥设备的阻力，通常合成炉亦可在低的正压下操作）。

一般排空管出口均高于附近的装置和建筑物。由于废气含有剩余的氢气和大量水蒸汽，温度又高于大气温度，出管口后受空气冷却形成比较高的雾柱，在雷击地区很易受电击引起燃烧。为避免燃烧对设备和系统的影响，应在排空管出口处装设阻火器。

（5）反应热的回收[3,4]　当氯和氢化合时产生大量的热［每生成 1kg 氯化氢气体约有 2510.4kJ（600kcal）］。这些热量可使生成的氯化氢气体温度达到 2000℃，如不予以利用反而会造成对环境的热污染。因此

有工厂已采用水夹套方式回收温水，有的工厂采用废热锅炉方式回收蒸汽。据有关报道，每吨盐酸可副产392kPa（4kgf/cm²）表压蒸汽0.2～0.3t，并能提高合成炉能力30～50%。亦有工厂用以副产981kPa（10kgf/cm²）表压蒸汽。

### 4.1.3. 组合式合成盐酸装置[5,6]

中国生产盐酸采用组合式合成盐酸装置（主体设备即三合一式合成炉）是1966年试制成功的，到现在已有近30年的历史。其工艺流程和设备制作在实践中不断得到完善。通过使用证明这种工艺设备结构紧凑、传热效率高、拆装检修方便、设备选材适宜、使用寿命长，且操作简单易行。

组合式合成盐酸流程简图见图3。同类型的一种主体设备构造见图4。

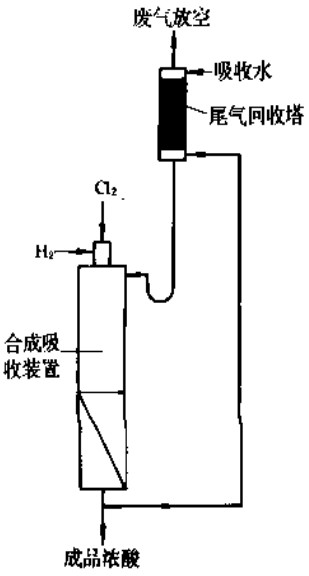



图3 组合式合成盐酸流程

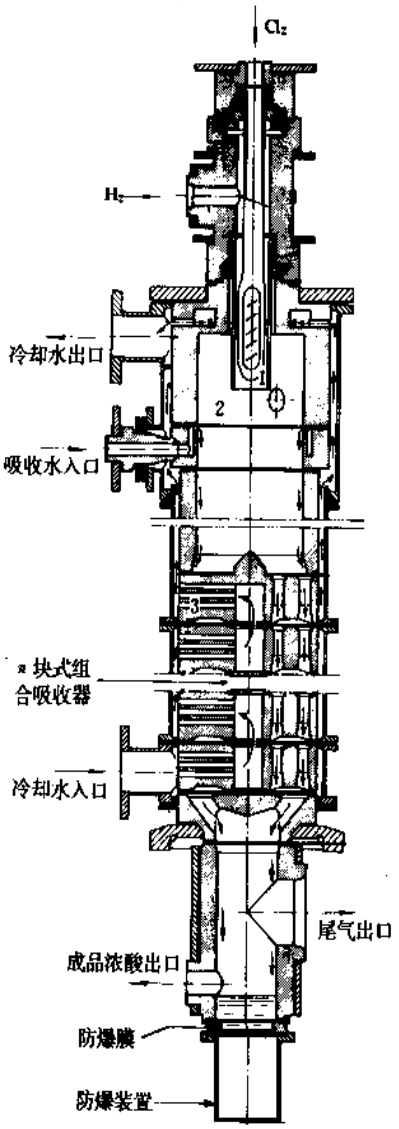



图4 组合式合成盐酸主体设备构造
1—燃烧喷嘴；2—燃烧室；3—膜式吸收冷却塔

全套装置的主体部分是由燃烧喷嘴、燃烧室和膜式吸收塔所构成的上下为一整体的设备。原料气体由上部送入，下向燃烧。生成的氯化氢气体在下部的膜式吸收塔被水顺流吸收。成品盐酸从底部排出。经膜式吸收塔未被吸收的氯化氢尾气离开主体设备后在另行设置的填料回收塔中进行逆流高效吸收。惰性气体等废气由回收塔上部排入大气或再经碱液洗涤后排空。当氯化氢气被直接作为原料使用时，亦可不向吸收塔送吸收用水。如果要求提供高纯度产品，则可增添脱吸设备，就能生产纯度＞99%的氯化氢气体。

此工艺装置的特点：

（1）燃烧喷嘴 其主要部分是透明石英制的套管，位于燃烧室最上部的不透性石墨支架内，喷口朝下。内管通入氯气，外管通入氢气，采用下向燃烧方式。由于氯气和氢气是在套管内混合燃烧所以不论负荷大小都能保持火焰处于稳定状态，不须随负荷变化更换喷嘴。

（2）燃烧室 本体是耐热不透性石墨制圆筒，外侧覆以钢壳。在石墨圆筒和钢壳之间通以冷却水，强制冷却燃烧室。其上部设有分水器，使回收塔来的吸收水沿燃烧室内壁均匀下流，在吸收氯化氢的同时保护内壁免受高温气体的热侵袭。

（3）膜式吸收冷却塔 系不透性石墨制多管式构造。吸收水从安装在吸收管最上端的V形切口流入，沿管内壁形成液膜流下，同氯化氢气体顺流通过进行吸收冷却。早期的装置是一段吸收，在低负荷时沿吸收管流动的吸收水量一少就会产生液膜断裂，甚至有的吸收管断流，以致吸收效率大大地下降，当负荷降至原有能力的40%左右时就不能得到浓度稳定的盐酸。为了消除上述

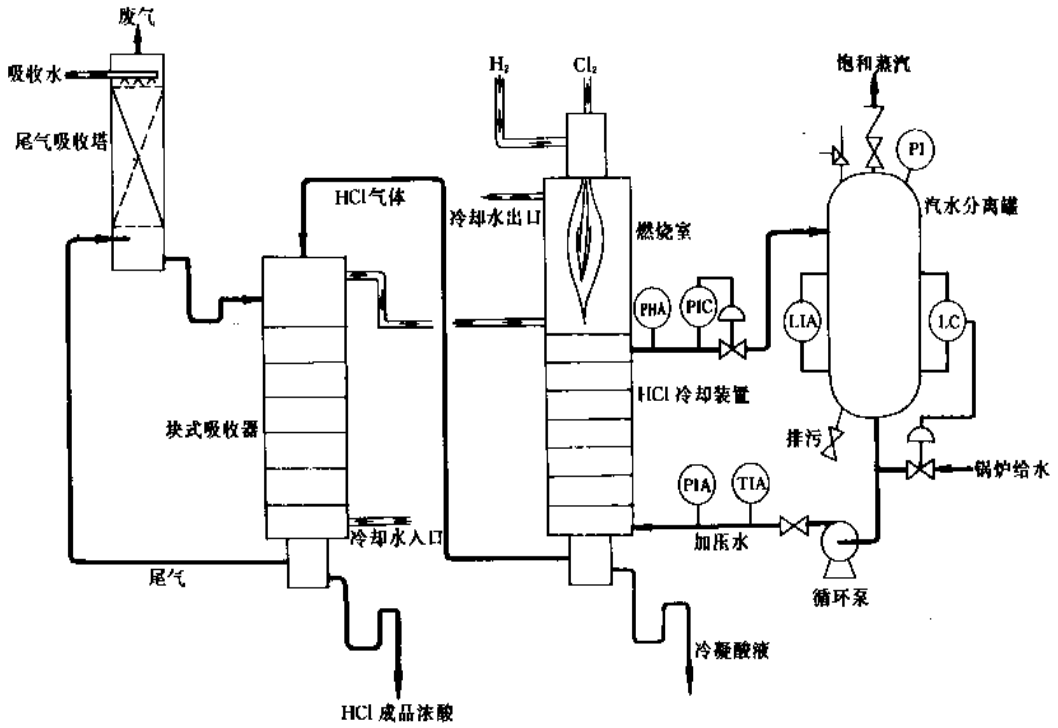



图5　组合式合成盐酸蒸汽回收流程

PHA—脉冲高度分析器；PIC—压力指示控制；PIA—压力报警；PI—压力指示；TIA—温度报警指示；LIA—液面记录报警；LC—液位控制

现象，现在的装置使用比较短的石墨吸收管，二段至多段串联以提高吸收率。除能吸收90%左右的氯化氢外，在低负荷运转时也很稳定，其操作范围很广，负荷能减小到最大能力的15%以下。

(4) 回收塔　它是不透性石墨制的逆流填充式（充填石墨制拉西环）冷却吸收塔。通过膜式吸收塔未被吸收的氯化氢尾气在此回收氯化氢，使总的吸收效率达到99%以上，尾气含氯化氢量达到排放标准以下（含氯化氢<10ppm）。由于膜式吸收塔的吸收效率非常高，所以回收塔的负荷小，温升也低，因而也可采用玻璃钢等材质制作，使回收塔轻量化。

(5) 整套装置占地面积小　由于燃烧室和膜式吸收塔上下连成一体，占地面积只有过去工艺系统的三分之一左右。

(6) 热量得到回收和利用，节能效果好　虽然燃烧室是用耐热不透性石墨制造，但为强化生产，保护燃烧室不致过热，必须用水夹套予以冷却，可以温水状态回收热量。在解决了耐高温材料之后，组合式合成盐酸装置系统亦能回收蒸汽，每生产一吨氯化氢气体可回收压力为400kPa（表压）的蒸汽750kg。当日产氯化氢（100%）超过15t时增添的蒸汽回收设施费用可在18个月内回收。改进的流程见图5。

#### 4.1.4.　工艺条件

中国某工厂采用类似4.1.3.所述流程，工艺指标如下：

原料　氢气——纯度≥98%；含氧≤0.4%；表压19.6～58.8kPa（0.2～0.6kgf/cm²）。

氯气——纯度≥80%；含氢≤2.0%；表压39.2～78.5kPa（0.4～0.8kgf/cm²）。

氯：氢（摩尔比）=1：1.05

吸收塔出口尾气管负压　1333～2000Pa（10～15mmHg）。

回收塔负压　1333～2000Pa（10～15mmHg）。

排放水含酸　0～微量。

回收塔稀酸浓度　<25%。

吸收塔稀酸进口温度　<55℃。

浓酸浓度　>31%氯化氢（可在<38%以下任选）。

浓酸出口温度　<55℃。

浓酸中含游离氯　0。

工业水压力　245kPa（2.5kgf/cm²）左右。

## 4.2. 副产回收法[7]

石油化学工业发达国家的氯化氢大多是从生产各种有机化合物中副产得到。以美国为例，1978年副产所得占总产量的90%，其中制取氯乙烯所得占30%；乙烷和乙烯氯化物占15%；氟烃占14%；其他有机氯化物占14%；异氰酸酯占10%。

从上述各种工艺产生的粗氯化氢中带有各种杂质。其中有：未反应的氯和有机物；有机氯化物；各种反应物带入的杂质以及夹带的催化剂固体颗粒等。为了获得符合使用要求的氯化氢，有各种各样分离和提纯的工艺方法。

由于氯化氢的生产和耗用量非常大，许多装置的能力达到$10^4m^3/h$ (16t/h或140kt/a)以上，生产的氯化氢直接送往需用装置或其他工厂作为原料，中间不设贮存设备，没有缓冲余地，因此设计和操作控制必须注意产和用两方面的平衡。

### 4.2.1. 与主产物分离

(1) 氯烃的冷凝　当回收的氯化氢稍含残余的氯烃或其他杂质并不妨碍其应用时，简单的方法是将气态反应产物冷凝除去大部分液态有机物而氯化氢仍以气态供作原料。如在一氯甲烷氯化制造二氯甲烷过程中，冷凝分离了二氯甲烷的氯化氢即使含少量的杂质并不影响其与甲醇反应生产一氯甲烷。

(2) 分馏　在需要较纯的氯化氢时可将全部气体液化然后以分馏方法分离。如二氯乙烷热裂解物经冷凝液化分馏出氯乙烯和氯化氢。要使这些气体在常压下冷凝需要很不经济的超低温冷却，因此通常冷凝和分馏过程均在较高压力下进行。这一分离方法有个有利处，就是所产出的氯化氢气体具有足够的压力(通常为1～2MPa)，送往后续过程不必在中间设置气体压缩机。

(3) 氯化氢的水吸收　由于大多数有机氯化物不溶或难溶于水。反应所得混合气体用水或20%左右的恒沸盐酸吸收氯化氢制得30～35%的盐酸。必要时所得粗盐酸可先进行精制然后解吸得到气体氯化氢和恒沸酸。氯化氢经干燥送往用户，而恒沸酸循环回吸收段。简单的工艺流程见图6。

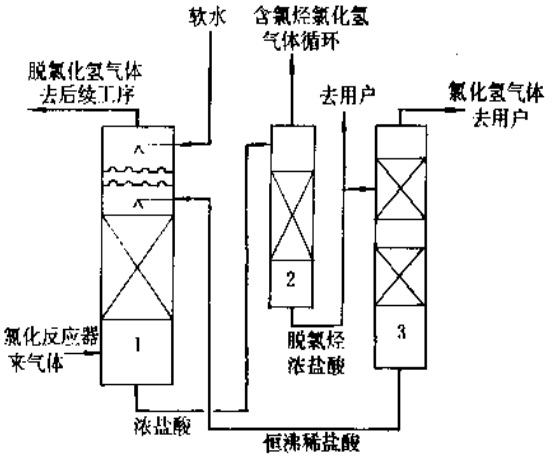



图6　副产氯化氢的水吸收分离流程
1—氯化氢吸收塔；2—氯烃汽提塔；3—氯化氢解吸塔

### 4.2.2. 提纯和精制

(1) 脱除水分

① 粗氯化氢含少量水时，用硫酸干燥可使水分降到0.02%以下。并能除去氯乙酸等有机物。

② 粗氯化氢含水分较多时，先用冷凝法以浓盐酸方式除去大量水，然后再用硫酸干燥。

③ 要求含水量低的氯化氢时，在干燥用的硫酸中加入氯磺酸，可以使氯化氢的含水降低到10ppm以下。这种混合干燥剂还能除去乙炔和氯乙烯等不饱和化合物。

(2) 除氯　在许多氯化反应过程中使用过量的氯以获得较高的产品得率，因此粗氯化氢含有氯。杂质氯的除去可采用以下方法。

① 用活性炭吸附。将氢和吸附在活性炭上的氯反应产生氯化氢的方法再生活性炭。

② 用乙烯等化合物和氯反应除去氯。

③ 用液体石蜡在高温下处理粗氯化氢，可使含氯量低于0.01%。

(3) 脱除有机化合物　副产氯化氢绝大部分是从有机化学反应中得到，因此都含有一些有机杂质。除前述精制方法能同时除去某些有机杂质外，还可以采用以下方法。

① 粗氯化氢通过固体吸附剂除去所含有机杂质，例如可用聚苯乙烯泡沫除芳烃化合物，合成沸石除甲苯和氯硅烷，活性炭除乙炔。

② 低沸的有机物可以用同类的高沸有机物洗涤除去。

③ 不饱和低沸有机物(如乙烯和苯乙烯)可以在$AlCl_3$催化下和氯化氢反应转化成饱和的高沸物，然后用活性炭吸附除去。

④ 粗氯化氢含有氯和氯烃时，两段溶剂洗涤工艺可以提纯，但溶剂要选择不易氯化的化合物，如四氯化碳等。

(4) 脱除氟化氢　在氯烃和氟化氢制取氟氯烃时，所产生的粗氯化氢中含有氟化氢等杂质，除一般分离方法外，还有许多提纯方法已获专利。

① 磷酸吸收法[8]　磷酸是氯化氢的优良吸收剂，而且基本上不吸收烯烃和氟化氢之外的卤化氢。吸收剂的

再生温度可低到90℃，只要用低压蒸汽加热即可。

② 氟磺酸吸收法[9]　氟磺酸不溶解氯化氢以外的卤化氢和含氧氯烃。在常温常压下，氟磺酸和粗氯化氢在普通的气液装置上逆流接触。可通过加热或减压来回收所吸收的氯化氢。该吸收和回收操作均在无水条件下进行。装置可用碳钢制造，不必采用特别的耐蚀材料。

③ 氟化钠吸附法[10]　由于氟氢化钠 NaF·HF 具有很低的蒸汽压，并具有中等的分解温度，所以常选用氟化钠作为氯化氢的吸附剂。在低于100℃时，按下式进行反应：

$$NaF+HF \longrightarrow NaF \cdot HF$$

加热到300℃时氟氢化钠分解得到的氯化氢可回收使用，氟化钠再生后重新具有吸附能力。

④ 氯化钙吸附法[11]　氯化钙吸附氯化氢是基于下列反应：

$$2HF+CaCl_2 \longrightarrow CaF_2+2HCl$$

例如用4～20目的无水氯化钙颗粒处理重量比为69%的氟氯烃、1.25%的氯化氢和其余为氯化氢的气体，处理后的氯化氢中氟化氢的含量＜100ppm（通常为5～80ppm）。进一步可用分馏方法从氟氯烃中分离得到无水氯化氢，或者用水吸收制成高质量的浓盐酸。生成的氟化钙可作副产物利用。

(5) 氯化氢用水吸收解吸精制　氯化氢和一般有机组分在水中的溶解度相差很大，可以用水吸收的方法使氯化氢和其他组分分离。当吸收温度在50℃左右时，可以得到32～35%氯化氢的盐酸。用部分汽提的方法解吸浓盐酸得到气体氯化氢。汽提塔的操作压力一般为101.3～202.6kPa(1～2atm)。塔顶气体组成是97%的氯化氢和3%的水。气体所含的水可以用硫酸干燥或冷冻后再用硫酸干燥。

当氯化氢中含有超过指标的空气或其他不凝性气体时大多采用上述方法来提高氯化氢气体的纯度，一般可以达到99.9%以上。

(6) 盐酸的精制　粗盐酸中的挥发性有机物和氯气亦可以先用凝结和倾析的方法除去悬浮的有机物，再用空气或精制过的氯化氢吹出氯和残留的有机物。采用逆向操作以减少氯化氢的损失。其中残留的微量有机物和氯可以通过活性炭吸附除去。利用液体石蜡萃取可去除盐酸中的芳烃杂质。

## 4.3. 从氯烃废料回收[12]

氯烃是一类产量巨大的化工产品，这些产品除了本身在商品市场上占有重要地位外，还是许多其他化工产品的重要中间体。在氯溶剂或含氯单体的制造中，废料的数量往往多达主产品的5%。世界各地有机氯废料的大致数量分别为：西欧300～350kt/a，美国260～300kt/a，日本120～150kt/a。其特征如表4。过去通行的处理方法包括深井排放，在专用焚烧炉中焚烧及在海上燃烧等。工业发达国家的政府已禁止把这些废料直接排入江河或湖泊中。尽管有的工厂将这种废料装上带焚烧炉的船，运往海上焚烧，但在海上焚烧既不能回收废料中任何有价值的组分循环利用，也不能利用燃烧这些废料产生的大量热能。针对这一矛盾，西欧国家开发了一些综合利用技术，将其中的氯以氯化氢形式回收。

### 4.3.1. “氯解”生产四氯化碳和氯化氢

经过试验表明，在高温高压下氯化反应可使碳—碳键破裂，因此从氯化脂肪族烃或芳烃可以生产四氯化碳和氯化氢。这种工艺被 Hoechst 公司命名为“氯解”。它在处理多种氯烃废料方面有很高的经济价值。

氯解是在20.265～25.33MPa（200～250atm）或更高的压力和600～620℃的条件下进行反应。来自反应器的混合物进入高沸塔，将低沸物氯化氢、四氯化碳、氯和光气（如果存在的话）从高沸物中分离出来。高沸物循环回反应器。氯化氢在氯化氢塔中作为顶流从氯中分离并加以回收。回收的氯化氢纯而干燥，可以直接用于氧氯化过程或其他生产过程。氯循环回反应器。含氯的光气可作为原料使用或用次氯酸钠处理。

表4　主要有机氯产品生产的废料及其特征

| 产品 | 有机氯废料量 kg/t 产品 | 废料中的含氯量 % | 废料组成，% | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 甲烷的氯衍生物 | $C_2$～$C_4$ 氯代烃 | 重氯代烃 | 氯代芳族化合物 | 氯氧烃 |
| 二氯甲烷和三氯甲烷 | 90～100 | 88～90 | 70～85 | 10～15 | 2.2～4.7 | | |
| 用平衡法生产氯乙烯 | 25～35 | 70～75 | 6.8～7.6 | 72～76 | 10～15 | | |
| 经氯乙烯生产偏氯乙烯 | 150～200 | 74～75 | | 98～99 | 1～2 | | |
| 二氯乙烷 | 10～30 | 75～76 | | 90～94 | 6～10 | | |
| 三氯乙烯 | 18～20 | 84～85 | | 94～95 | 5～6 | | |
| 环氧氯丙烷 | 200～210 | 62～65 | | 55～60 | 18～20 | | 20～23 |
| 氯丁橡胶 | 250～260 | 38～40 | | 60～62 | 38～40 | 1.5～2 | |

#### 4.3.2. 制氯化氢并回收热能[13]

法国 Chloe Chimie 和 Pechiney, St. Gobain, Progil, Rhône-Poulenc 等几家公司的科学家们在 Saint Auban 工厂开发了 VRC（氯化残液利用的法文缩写）工艺。在1972～1974年建设的一套装置，每年可焚烧16000t氯化废液。该装置能燃烧含氯高达74%的废液而无需外加燃料，并按化学计量产生相应数量的氯化氢和蒸汽。此装置开车以来除停电外一直连续运转，而且满负荷操作。该工艺已为美、德、前苏联、西班牙等国公司所采用。

在VRC工艺中，废料的热能用于产生蒸汽。回收热能达70～75%。废热锅炉产出压力为2MPa (280lb/in²)、温度为220℃的蒸汽。

燃烧气在离开废热锅炉时就已冷却至350℃，在淬冷塔中再以氯化氢的水溶液作进一步冷却，用等温吸收法生产含氯化氢33%的盐酸。此装置以氯化氢形式回收废料中含氯的99～99.5%。为得到气态氯化氢，可在专用的塔中把33%氯化氢的盐酸进行解吸，用于氧氯化之类的合成反应中。

### 4.4. 硫酸分解碱金属氯化物法

1978年美国用食盐-硫酸法生产的氯化氢仅占总产量的4%，这种历史悠久的古老方法仍能存在的原因是部分造纸和玻璃工厂需要该工艺的另一产品——硫酸钠。

食盐和硫酸的化学反应可分两段进行：

$$NaCl+H_2SO_4 \longrightarrow NaHSO_4+HCl\uparrow$$

$$NaCl+NaHSO_4 \longrightarrow Na_2SO_4+HCl\uparrow$$

理论上前一式为低温时的反应，后一式为高温时的反应。但在工业操作上并无确切的界限。通常在制造装置内先以比较低的温度完成全部反应的65～70%，然后将物料移至高温炉（450～500℃）中结束反应。生成的氯化氢气体的浓度为25～50%，温度在500℃左右。

## 5. 生产和贮存设备用的材料

（1）金属　常温常压下干燥纯净的氯化氢对金属和非金属材料都无腐蚀作用。在较高温度时其腐蚀速度亦很缓慢。以碳钢而言，在300℃时其腐蚀速度为0.25cm/a。盐酸则对大多数金属和合金均有腐蚀作用。当金属表面尚未生成液膜前，含水汽的氯化氢亦无腐蚀作用，因此氯化氢气体和水汽的混合物在常压下保持露点以上（108.45℃）就能防止对金属的腐蚀。一般在设计和运转时采用130℃以上的温度以保证减少腐蚀。由于碳钢材料价格低、市场供应方便、加工容易，许多工厂均用于合成炉的制造。碳钢材料并可用于干燥氯化氢的输送管道、阀门、管件、压缩机和液体氯化氢的加压贮槽。

虽然温度高达100℃浓度为40%的盐酸对钽和锆的腐蚀仅有50μm/a。但由于价格高、加工不便，在工厂中很少采用。

（2）塑料和橡胶　大多数通用的塑料和橡胶在其正常使用的温度下对盐酸都有很强的抗蚀能力。天然橡胶长期来都应用在盐酸贮槽和吸收塔的衬里，其使用温度可以到60℃。目前使用最多的是用玻璃纤维布环氧树脂增强的聚氯乙烯贮槽，在公路和铁路运输上均有应用，还可用于管道、管件和输送泵。含氟塑料对盐酸有特强的耐蚀力并有较高的使用温度极限，但价格较高、加工不便限制了它的应用。

（3）石墨　在盐酸的使用材料中不透性石墨是主要品种之一。人造石墨是以石油焦等炭素材料和煤沥青为原料经烘焙、煅烧和石墨化制成的多孔性材料。为弥合其多孔性的缺陷，必须渗入10～15%的酚醛、环氧或呋喃树脂以使其呈现不透性。这种经树脂浸渍过的石墨大量用于盐酸的换热器和输送泵，可应用在170℃以下。据有的制造公司称，用聚四氟乙烯浸渍的不透性石墨可以使用到230℃。在表面用盐酸或水冷却保护下它已被用于制作氯化氢合成的燃烧室。

（4）玻璃和陶瓷　搪玻璃设备广泛应用于接触盐酸的反应器、贮槽、管道、泵等。通常所搪玻璃仪厚0.5～1.0mm，并可用各种金属作基材。

过去石英制品曾广泛用于盐酸制造，但目前除尚有工厂采用为燃烧喷嘴外已很少应用。

陶瓷制品曾大量用作容器，但由于不耐碰撞和温度剧变，已为塑料制品替代。

## 6. 安全和工业卫生

### 6.1. 安　全

氢是易燃易爆气体，因此在生产过程中应特别重视它的安全处理。绝大多数的火灾和爆炸都是因为氢气处理不当而造成。在不同组分混合气体中氢含量的爆炸范围分别为：空气中4.1～74.2%（体积），氧中4.5～95%，氯中3.5～97%。混合气体的燃点：空气为510℃，氧为450℃，而当温度超过250℃时氢与氯将爆炸性地反应生成氯化氢。为了安全起见，空气中氢的含量不得超过4%。在1体积氢和空气组成的易爆混合气中加入16.5体积氮或10.3体积的二氧化碳就可以防止爆炸。因此在直接法合成氯化氢开车点火前，管道设备必须用氮气冲洗以达到安全限度，防止灾害的发生。

盐酸和液体氯化氢在运输时必须按照国际危险品运输规则使用特种标志。

### 6.2. 工业卫生

氯化氢能刺激眼睛和呼吸道粘膜。当空气中含量达到1～5ppm时即能嗅觉，达到5～10ppm就会令人很不

愉快。

(1) 居住区大气中有害物质最高容许浓度规定：氯化氢最高允许浓度一次为 0.05mg/m³，日平均为 0.015mg/m³。

氯化氢的工作场所最高允许浓度：15mg/m³[14]。

(2) 根据中国《工业"三废"排放试行标准》GBJ 4—73 中化工冶金企业氯化氢的排放规定见表 5。

表 5　化工冶金企业氯化氢的排放规定

| 排气筒高度，m | 20 | 30 | 50 | 80 | 100 |
|---|---|---|---|---|---|
| 排放量，kg/h | 1.4 | 2.5 | 5.9 | 14 | 20 |

若每天排放一次而又小于 1 小时，排放量可为上表的 3 倍。

(3) 氯化氢对人体的作用见表 6[15]。

表 6　空气中不同浓度氯化氢对人体的作用

| 浓度 | | 作用 |
|---|---|---|
| mg/m³ | ppm | |
| 13 | 9 | 虽出现障碍，但可忍耐 6h |
| 15～75 | 10～50 | 可以工作，如果长时间吸入就无法工作 |
| 60～130 | 40～90 | 可以忍耐 0.5～1h，事后并不出现障碍 |
| 1500～2000 | 1000～1350 | 在 0.5～1h 内就有危险 |
| 1840～2600 | 1250～1750 | 在 0.5～1h 内死亡或 1h 后死亡 |

与氯化氢或盐酸接触操作时应穿着防护服、橡胶手套和橡胶靴。在眼睛或皮肤接触到盐酸或氯化氢时应立刻彻底用大量水冲洗。沾污衣服亦必须同样用水浸泡或用碱性清洁剂清洗。在进行高压的氯化氢操作时必须配备全防护工作服和独立供应清洁空气的呼吸面具。

## 7. 产品规格和分析方法

### 7.1. 中国工业用合成盐酸的国家标准

国标　GB 320 · 93

外观　无色或浅黄色透明液体

| 指标名称 | 优级品 | 一级品 | 合格品 |
|---|---|---|---|
| 总酸度 (以 HCl 计)，% ≥ | 31.0 | 31.0 | 31.0 |
| 铁，% ≤ | 0.006 | 0.008 | 0.01 |
| 硫酸盐 (以 $SO_4$ 计)，% ≤ | 0.005 | 0.03 | |
| 砷，% ≤ | 0.0001 | 0.0001 | 0.0001 |
| 灼烧残渣，% ≤ | 0.08 | 0.10 | 0.15 |
| 氯化物 (以 Cl 计)，% ≤ | 0.005 | 0.008 | 0.010 |

### 7.2. 分析方法

(1) 氯化氢溶液的定量分析　根据标准手册中所列的盐酸比重表来测定盐酸中所含氯化氢浓度已足够满足大多数工业要求。定量分析可用容量分析法以标准碱液来滴定。

(2) 大气中氯化氢的测定　美国航空航天局 (NASA) 曾发展用氮系列化合物作指示剂检测大气中微量的氯化氢。锌箔氮化物可检测出 97ppb～250ppm 的浓度。用刚果红为指示剂以比色法测定大气中氯化氢的浓度可测出 5ppm 之量。

(3) 盐酸中杂质的测定　由于大量的盐酸是从有机氯化物的制造过程中产生，因此有机杂质的检测特别重要。含氯有机化合物可利用在碱溶液中 $KMnO_4$ 还原成 $MnO_2$ 来测定杂质含量到 ppm 水平。芳族化合物杂质可以用冷的石油醚萃取经色谱分析杂质含量在 5～10ppm 范围。

盐酸中金属杂质用光谱分析法可检测出 $10^{-6}$～$10^{-7}$% 的微量。

## 8. 经济概况

盐酸是化学工业基础原料之一，有广泛的用途。

中国氯碱工业生产的氯每年有 1/3 以上通过合成氯化氢制成氯代烃和商品盐酸，近年商品盐酸产量均以百万吨计，成为各行各业的重要原料。中国近年盐酸产量如表 7。

表 7　中国近年盐酸产量 (商品量)，$10^4$t

| 年份 | 1970 | 1980 | 1985 | 1990 | 1992 |
|---|---|---|---|---|---|
| 产量 | 47.1 | 117.7 | 185.6 | 262 | 303 |

某些工业国近年盐酸产量如表 8。

表 8　某些工业国近年盐酸产量 (以 100% HCl 计)，$10^4$t

| 国别 | 1980 | 1985 | 1990 | 1992 |
|---|---|---|---|---|
| 美国 | 255.1 | 280.7 | 284.9 | 273.9 |
| 联邦德国 | 89.1 | 94.5 | 90.1 | 84.23 |
| 法国 | 67.6 | 65.6 | 67.6 | 59.1 |
| 日本 | 57.0 | 54.9 | 63.7 | 70.6 |
| 英国 | 14.3 | 15.3 | 16.3 | 14.9 |

在氯碱生产中，氯和碱成比例定量产生，但市场对氯、碱的需求既不可能同样按此比例，而且各种氯产品的耗用量还有淡旺季节之分。因此氯碱工厂必须建设有富裕的氯产品生产能力随时准备吃掉多余的氯气，从而保

证电解装置的稳定均衡生产，以提高效率，降低生产成本。盐酸和氯化氢不仅用途广阔，和其他氯产品比较尚有一些其他优势：

(1) 生产装置的投资费用低。

(2) 工艺简单，控制方便。原料都是电解产物，需要时可以立即供应。

(3) 开停车快，短时间即可达到满负荷。

(4) 单系列装置允许有较大幅度的负荷变动。

(5) 设备在备用时的维护费用低。

因此几乎所有氯碱厂均建有合成氯化氢盐酸装置，而且其能力大多超过市场实际需要。当氯碱销售不平衡时，增产盐酸是优先考虑的措施之一。

## 9. 用 途

### 9.1. 氯化氢

由于气体氯化氢体积庞大，贮存和远途运输不便，而液化氯化氢又不经济，因此氯化氢的大用户不是建设在氯碱工厂内就是在其附近设厂。即使距离稍远，干燥氯化氢用钢管输送亦不存在困难。

(1) 用于无机物的制造

① 氯磺酸 在有机合成中用途广泛，其生产方法是用干的氯化氢与三氧化硫在液相或气相直接合成（见氯磺酸）。

② 三氯氢硅 是制造多晶硅的主要原料。其主要生产方法是采用氯化氢气体作用于硅粉制得（见硅化合物 2. 有机硅化合物）。

③ 与氧反应制氯 伴随着石油化工的迅猛发展，一方面需要大量的氯作为氯化反应的原料，另一方面氯化反应生成的氯化氢又没有足够大的市场来容纳，迫使一些大型石油化工企业在这种已经淘汰半个世纪的古老工艺（Deacon 法）上做文章，改进成功了今日的 Kel-Chlor 工艺（见氯）。

(2) 用于烯烃、炔烃的加成反应 氯化氢和烯烃或炔烃很容易在液相或在催化剂作用下于气相中完成反应，制得相应的氯产品，如氯乙烷、氯乙烯、氯丁二烯等。采用这条路线生产后两种产品在发达国家已被淘汰，但在中国仍占重要地位（见氯乙烯和多氯乙烯；氯丁二烯）。

(3) 用于烃类的氧氯化反应 氧氯化反应是氯化氢和烃类在氧的作用下反应生成氯烃和水气。工业上最重要的氧氯化反应是由乙烯生产二氯乙烷。在氯乙烯制造工厂内使用的氯化氢是二氯乙烷热裂解制造氯乙烯时产生，生产和使用的氯化氢数量都很大，但因是内部循环，一般都不列入公开统计产量内（见氯化；氯乙烯和多氯乙烯）。

氧氯化反应也可应用于生产其他氯烃产品如：氯苯、二氯乙烯、四氯乙烯和四氯化碳等（见氯化；氯代烃）。

(4) 与醇反应制氯代烃 各种直链烃的氯代物可以由相应的醇与氯化氢反应制成，例如氯甲烷、氯乙烷、氯丙烷可以由相应的醇和氯化氢在 200～300℃用含 $Na_2O$ 0.01～1%的氧化铝-氧化硅为催化剂气相反应制成。

氯甲烷亦可用氯化锌为催化剂与甲醇在气相或液相反应制成。

### 9.2. 盐 酸

(1) 用于金属清洗[16] 国外盐酸的最大用途是作钢铁清洗液。钢材热轧时，与空气中的氧反应，表面生成氧化铁皮，在拉管、抽丝、冷轧、电镀、油漆、镀锡等进一步加工前，必须将氧化铁皮以酸洗方法清除干净。盐酸酸洗比硫酸具有很多的优点，如：酸洗质量好；酸洗速度比硫酸约快 3 倍；酸洗成本低 18%；铁损失低 30%。因此 60 年代以来，用盐酸酸洗钢材在世界范围内已广泛应用。尤其在日本和加拿大，用盐酸酸洗的比例高达 75% 以上。

(2) 用于油井的酸化[17] 有些储油构造是由石灰岩组成。石灰岩组织的渗油率较低。在采油过程中，利用盐酸能和这种岩石起化学反应，把盐酸注入油井已经压裂的地下岩层结构中，扩大岩层裂缝以疏通储油构造之间的通道，使油易于汇集，提高油的流动性和渗透率，从而增加油井的产量。一般每口井每次酸化用 12%盐酸30～50$m^3$。油田的地质结构和油井采油状况决定油井是否需要酸化。中国 70 年代已经采用油、气井注酸工艺。但石灰岩地层的油气井数目目前保持稳定，并有日趋减少之势。

(3) 用于矿物的湿法加工

① 含铝矿物的加工

a. 生产聚氯化铝 它是一种无机高分子混凝剂，有优越的净水能力。含铝原料与盐酸作用后采取中和、电解、电渗析等方法制造聚氯化铝[18]。

b. 生产氧化铝 由于优质铝土矿资源逐年减少，从低含铝矿物如粘土、高岭土和煤矸石中提取氧化铝已越来越被重视，成为工业发达国家研究的课题。研究人员将高岭土经焙烧处理、盐酸酸溶、去渣、浓缩、热分解后得到了比 Bayer 法要纯的氧化铝粉。回收的氯化氢可循环使用。

② 制取人造金红石[19] 金红石是制金属钛和颜料钛白粉的重要原料。但天然金红石资源有限，不敷应用。以前大都采用硫酸处理钛铁矿，除去其中所含大部铁分，富集了矿石中的钛含量，制取人造金红石。后来美、日等国发展了更先进的盐酸法。在中国为了更好地利用藏量十分丰富的攀枝花钛铁矿资源，许多单位进行了长期的研究，并于 80 年代实现了盐酸法人造金红石的工业化生产。

③ 制取磷酸和沉淀磷酸钙　用盐酸代替硫酸分解磷矿石，得到磷酸和氯化钙，经过分离可得纯磷酸，称为IMI法[20]。未经分离的混合清液加石灰乳作用可制得沉淀磷酸钙，按其不同纯度分别用于医药、食品、饲料和肥料。

④ 制取硼酸　用盐酸处理硼镁矿（或硼砂）可制得硼酸。

(4) 制造金属氯化物　利用廉价的金属氧化物、硫化物或碳酸盐，甚至用原矿石为原料加盐酸来制取，成本较低。如氯化锌就可以用氧化锌或含锌废料溶于盐酸而制得。

(5) 其他用途　氯化氢和盐酸在其他无机或有机化学工业方面的应用亦很广。例如：

膨润土的活化；

从结晶沸石溶出氧化铝，以增加沸石的吸附能力；

氯酸钠加盐酸制取二氧化氯；

副产盐酸可采用电解方法制取氯气；

浓盐酸可以使木质纤维素转化为己糖和戊糖。

## 参考文献


[1] 林国忠，氯碱工业，(2)，31～34(1982)。

[2] Kantyka, *Tran. Inst. Chem. Engrs.*, **32**, 236～243(1954).

[3] 杨宜欣，氯碱工业，(5)，35～38(1982)。

[4] 上海天原化工厂，中国氯碱通讯，(12)，15～19(1986)。

[5] 藤井知基、久本明著，王自升译，氯碱工业，(5)，42～46(1987)。

[6] 王自升，氯碱工业，(6)，19～31(1987)。

[7] 王纪明，中国氯碱通讯，(15)，24～28(1985)。

[8] US 3553938(1971).

[9] 特許公報　昭42—24646(1967).

[10] 日本公告 7597594(1975).

[11] US 4128626(1978).

[12] Мазанко, А. Ф., Антипов, В. Н., Рожков, В. И., Хим. пром., (5), 16～18(1986).

[13] 黄云翔译，氯碱工业(译文集)，(4)，60～62(1984)。

[14] 《工业企业设计卫生标准》(TJ 36—39)，1980。

[15] 堀口博著，安家驹译，《公害与毒物、危险物·无机篇》，349页，化学工业出版社，北京，1982年。

[16] 王韵秋，中国氯碱通讯，(专辑7)，1～9(1984)。

[17] 王养洪，氯碱通讯，(专辑5)，67～68(1982)。

[18] 薛建，中国氯碱通讯，(15)，1～9(1985)。

[19] 邓有贵，氯碱工业，(2)，24～27(1982)。

[20] 陈松年编译，中国氯碱通讯，(15)，20～23(1985)。

lühuashila

# 氯化石蜡　Chlorinated Paraffins

钱有芳　化学工业部西南化工研究院


1. **概述**…… 189
2. **物理性质**…… 192
3. **化学性质**…… 193
4. **生产方法**…… 195
4.1. 基本原理…… 195
4.2. 生产工艺流程…… 196
4.3. 原料…… 197
4.4. 主要设备和材质…… 198
4.5. 主要工艺条件…… 198
4.6. 催化剂、热稳定剂及添加剂…… 198
5. **经济概况**…… 199
6. **产品规格及分析测试方法**…… 200
7. **安全、卫生、贮存及运输**…… 200
8. **用途**…… 200
**参考文献**…… 205


## 1. 概　述

氯化石蜡[61788-76-9]，是石蜡烃的氯化衍生物，通用分子式 $C_nH_{2n-m+2}Cl_m$，式中 $n$ 表示石蜡烃的平均碳原子数，为10～30；$m$ 表示氯化石蜡分子中平均氯原子数，为1～17。工业生产的氯化石蜡氯含量在20～74%（重量），大部分工业产品为40～70%（重量）；是一系列 $C_{10}$～$C_{30}$ 正构烷烃不同氯化深度产物的总称，常以其氯含量命名，如氯化石蜡42、52、70等。长链烯烃氯化也可制得氯化石蜡，但工业上广泛采用价廉的石蜡为原料进行氯化。氯化石蜡具有粘滞、不燃、无毒以及与增塑剂的可溶性等特性，是性能优良的助剂，广泛用作聚氯乙烯、合成橡胶和醇酸树脂等的辅助增塑剂、阻燃添加剂，以及润滑油添加剂，弹性密封剂助剂和防水剂、防腐蚀剂等。

1840年杜马斯(J. B. A. Dumas)对石蜡进行氯化试验，首先提出光能促进卤素的取代反应[1]。1858年P. A. Bolley第一次对石蜡进行系统研究、制得氯含量36～61%的液态氯化石蜡。由于产品粘度随氯含量提高而增加，未能制得大于61%的氯化石蜡[2]。1910年Böttringer取得了用四氯化碳为溶剂进行高级烷烃氯化的专利权[3]。第一次世界大战期间，开始使用氯化石蜡油(chlorcosane)作为制备消毒剂溶液——二氯胺-T的一种溶剂，因氯化石蜡能溶解消毒剂，且有挥发性低、无毒、无臭、无刺激性等优点[4,5]。

1930年起出现了间歇操作的热氯化或光氯化法路线生产氯化石蜡的工业装置，氯化石蜡开始在市场上作为化工商品、用作阻燃剂、防腐剂的用量日增。第二次世界大战期间，为了战争需要大幅度增加塑料生产的增塑剂和具有阻燃、防水、防腐蚀、抗老化的纺织品如帐篷等，氯化石蜡产量更有所增加，战后下降[6]。1942年Asinger对氯含量较低的氯化石蜡性能的改善进行了研究[7]。1949年Siniramed和Girelli对影响氯化石蜡性能的制备条件进行了研究[8]。60年代起，由于聚氯乙烯工业生产的发展对增塑剂增加了需求，各国开始研究开发氯化石蜡的连续合成工艺，1971年联邦德国Wintershall公司研究成功连续氯化的生产过程[9]。现氯化石蜡工业生产工艺有热氯化法，光氯化法及催化氯化法。热氯化法操作平稳，在工业上广泛采用。催化氯化可提高反应速度，缩短反应时间，提高产品质量，简化工艺，降低物耗和能耗，减少污染，是有发展前途的方法。

目前世界氯化石蜡总生产能力在350kt/a左右，产量300kt/a左右[10]。美国是氯化石蜡最大生产国，生产能力91kt/a，产量60kt/a左右[11]。氯化石蜡生产企业主要有美国的Diamond Shamrock、Keil Chemical、Dover Chemical、Neville及Pearsall公司，英国的ICI公司，联邦德国的Hoechst、Hüls、Dynamit Nobel、Wintershall公司，日本的东洋曹达工业公司、味之素公司等。各公司的产品根据氯含量与碳原子数而有很多牌号，以适应各种不同的用途。

表1 氯化石蜡的商品名称及其平均化学组成

| 原料 | | 氯化石蜡 | | | 生产厂家 | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 平均分子式 | 平均分子量 | 氯含量% | 平均分子式 | 平均分子量 | Diamond Shamrock公司 | Keil Chemical公司 | Dover Chemical公司 | Plastifax公司 | ICI工业公司 | Neville公司 | Pearsall公司 |
| 固体蜡 | | | | | | | | | | | |
| $C_{25}H_{52}$ | 350 | 42 | $C_{25}H_{45}Cl_7$ | 594 | Chlorowax 40 | | | | Cereclor S42 | | |
| $C_{24}H_{50}$ | 340 | 40～42 | $C_{24}H_{44}Cl_6$ | 545 | Chlorowax 40 | CW-170 | Paroil 140 | Plastichlor 40-170 | Cereclor 42 | Unichlor 40-170 | CPF-0004 |
| $C_{23}H_{48}$ | 320 | 40 | $C_{23}H_{42}Cl_6$ | 535 | | | | | Cereclor 42 | | |
| $C_{20}H_{42}$ | 280 | 40 | $C_{20}H_{37}Cl_5$ | 455 | | | | | | | |
| 液体重蜡 | | | | | | | | | | | |
| $C_{14}H_{30}$ | 200 | 40 | $C_{14}H_{26}Cl_4$ | 405 | | | | | | | |
| 固体蜡 | | | | | | | | | | | |
| $C_{24}H_{50}$ | 340 | 48～54 | $C_{24}H_{42}Cl_8$ | 620 | Chlorowax 50 | CW-220-50 | Paroil 150S | Plastichlor 50-220 | Cereclor 48 | Unichlor 50-450 | CPF-0020 |
| $C_{23}H_{48}$ | 320 | 48～54 | $C_{23}H_{42}Cl_6$ | 535 | | | | | Cereclor 48 | | |
| $C_{20}H_{42}$ | 280 | 48～54 | $C_{20}H_{34}Cl_8$ | 560 | | | | | Cereclor 54 | | |
| 液体重蜡 | | | | | | | | | | | |
| $C_{14}H_{30}$ | 200 | 48～54 | $C_{14}H_{24}Cl_8$ | 405 | | | | | CereclorP 50 | | |
| $C_{15}H_{32}$ | 210 | 50～52 | $C_{15}H_{26}Cl_6$ | 420 | Chlorowax 50 | | Paroil 1048 | | CereclorS 52 | | FLX-0008 |
| 液体轻蜡 | | | | | | | | | | | |
| $C_{12}H_{26}$ | 170 | 60～65 | $C_{12}H_{19}Cl_7$ | 415 | Chlorowax 500C | CW-85-60 | Paroil 160 | Plastichlor P-59,P-65 | Cereclor 60L | Unichlor 60L-60 | FLX-0012 |
| $C_{11}H_{24}$ | 160 | 60～65 | $C_{11}H_{19}Cl_5$ ～$C_{11}H_{16}Cl_8$ | 430 | | | | | | | |
| 固体蜡 | | | | | | | | | | | |
| $C_{25}H_{52}$ | 350 | 70 | $C_{25}H_{30}Cl_{22}$ | 1060～1100 | | | | | | | |
| $C_{24}H_{50}$ | 340 | 70 | $C_{24}H_{29}Cl_{21}$ | 1060 | Chlorowax 70 | | Chlorez-700 | | Cereclor S70,70 | Unichlor 70AX | FLX-70 |
| $C_{23}H_{48}$ | 320 | 70 | $C_{23}H_{26}Cl_{22}$ | 1070 | | | | | Cereclor 70 | | |
| 液体轻蜡 | | | | | | | | | | | |
| $C_{12}H_{26}$ | 170 | 70 | $C_{12}H_{15}Cl_{11}$ | 550 | Chlorowax 70L | CW-200-70 | Paroil 170HV | Plastichlor P-70 | Cereclor 70L | | |
| $C_{11}H_{24}$ | 160 | 70 | $C_{11}H_{14}Cl_{10}$ | 500 | | | | | | | |

续表

| 原料 | | 氯化石蜡 | | | 生产厂家 | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 平均分子式 | 平均分子量 | 氯含量% | 平均分子式 | 平均分子量 | Diamond Alkali公司 | Hercules Powder公司 | Hoechst公司 | Hüls公司 | Witten化学公司 | 日本味之素公司 | 日本东洋曹达工业公司 | 中国上海电化厂等① |
| 固体蜡 | | | | | | | | | | | | |
| $C_{25}H_{52}$ | 350 | 42 | $C_{25}H_{45}Cl_7$ | 594 | | | | | | エソパラ 40 | A40 | RCl-42 |
| $C_{24}H_{50}$ | 340 | 40～42 | $C_{24}H_{44}Cl_6$ | 545 | | | | | | | | |
| $C_{23}H_{48}$ | 320 | 40 | $C_{23}H_{42}Cl_6$ | 535 | Chlorowax 40 | Chlorafin 42 | Chlorparaffin 40 | | | | | |
| $C_{20}H_{42}$ | 280 | 40 | $C_{20}H_{37}Cl_5$ | 455 | Chlorowax LV | | | | | | | |
| 液体重蜡 | | | | | | | | | | | | |
| $C_{14}H_{30}$ | 200 | 40 | $C_{14}H_{26}Cl_4$ | 405 | | | | Chlorparaffin 40 | | | | |
| 固体蜡 | | | | | | | | | | | | |
| $C_{24}H_{50}$ | 340 | 48～54 | $C_{24}H_{42}Cl_8$ | 620 | | | | | | | | |
| $C_{23}H_{48}$ | 320 | 48～54 | $C_{23}H_{42}Cl_6$ | 535 | | | | | | | | |
| $C_{20}H_{42}$ | 280 | 48～54 | $C_{20}H_{34}Cl_8$ | 560 | Chlorowax 50 | | | | | | | |
| 液体重蜡 | | | | | | | | | | | | |
| $C_{14}H_{30}$ | 200 | 48～54 | $C_{14}H_{24}Cl_6$ | 405 | | | Chlorparaffin 50 | Chlorparaffin 52 | Chlorparaffin K 53 | | | RCl-52 |
| $C_{15}H_{32}$ | 210 | 50～52 | $C_{15}H_{26}Cl_6$ | 420 | | | | | | エソパラ 50 | A50 | RCl-52 |
| 液体轻蜡 | | | | | | | | | | | | |
| $C_{12}H_{26}$ | 170 | 60～65 | $C_{12}H_{19}Cl_7$ | 415 | | | | | | | | |
| $C_{11}H_{24}$ | 160 | 60～65 | $C_{11}H_{18}Cl_5$ ～$C_{11}H_{16}Cl_8$ | 430 | | | Chlorparaffin 64 | Chlorparaffin 60 | | | | |
| 固体蜡 | | | | | | | | | | | | |
| $C_{25}H_{52}$ | 350 | 70 | $C_{25}H_{30}Cl_{22}$ | 1060～1100 | | | | | | | | RCl-70② |
| $C_{24}H_{50}$ | 340 | 70 | $C_{24}H_{29}Cl_{21}$ | 1060 | | | | | | エソパラ 70 | A70 | RCl-70 |
| $C_{23}H_{48}$ | 320 | 70 | $C_{23}H_{26}Cl_{22}$ | 1070 | Chlorowax 70 和 70-S | | Chlorparaffin 70 | | Chlorparaffin 70 | | | |
| 液体轻蜡 | | | | | | | | | | | | |
| $C_{12}H_{26}$ | 170 | 70 | $C_{12}H_{15}Cl_{11}$ | 550 | | | | | | | | |
| $C_{11}H_{24}$ | 160 | 70 | $C_{11}H_{14}Cl_{10}$ | 500 | | | Chlorparaffin 70 | | ChlorparaffinK 71 | | | |

① 上海电化厂、沈阳化工厂、葛化工业集团公司等。

② 沈阳化工厂、济宁电化厂、蚌埠前进化工厂。

近年来，各公司着重开发特高氯含量的新产品，如日本味之素公司开发的FR-730氯含量73%，具有良好的耐热性、阻燃性、相容性也很好；美国Dover Chemical公司开发的Chlorez 760是高熔点的氯化石蜡、氯含量74%、软化点160℃、热稳定性很好。此外，美国Dover、Keil、Pearsall等公司又相继开发了含溴的氯化石蜡系列产品，具有优良的阻燃性，比其他阻燃剂在同样效果下价格最低廉，与无机阻燃剂共用协同效果好等优良性能，已应用在各种塑料及橡胶制品；美国Dover公司开发的DD-8207溴氯烃氯含量27%，溴含量32%，特适用于刚性聚氨酯泡沫塑料。

中国氯化石蜡产品于20世纪50年代后期开始工业化生产、80年代飞跃发展，现总生产能力约60kt/a，产量在1000t/a以上的生产企业有10余家。主要为氯化石蜡-42、-52（RCl-42、-52）占氯化石蜡总产量的80%以上，氯化石蜡-52生产能力为总量的60%以上。此外尚有氯化石蜡-46、-60、-70等。溴氯烃也有少量试制如LBC-405产品氯含量27～33%、溴含量27～33%，LBC-330产品氯含量15～20%、溴含量36～40%等已在有关行业使用[12~15]。氯化石蜡生产用原料、初期为固体石蜡。生产方法，液体氯化石蜡产品均用间歇热氯化工艺生产，传热方式有夹套冷却和外循环冷却。例如以$C_{23}$左右的石蜡为原料，用间歇热氯化法生产氯化石蜡-42产品，主要用于PVC软制品如PVC电缆料、地板料、板材、软管及塑料鞋等作辅助增塑剂。60年代开始以液体轻蜡$C_{12}H_{26}$或液体重蜡$C_{15}H_{32}$为原料，间歇热氯化法生产氯化石蜡-52，因产品对PVC的相容性优于氯化石蜡-42，正逐步取代氯化石蜡-42用作PVC软制品的辅助增塑剂，也用作润滑油添加剂。80年代开发的高氯化产品氯化石蜡-70，为性能优良的橡塑制品、纺织物、油漆涂料和有机建筑材料的防火阻燃剂。合成方法有四氯化碳溶剂法、水相悬浮法和无溶剂热氯化法，均为间歇操作、少量试生产阶段。

## 2. 物理性质

氯化石蜡是$C_{10}$～$C_{30}$石蜡烃不同氯化深度衍生物的统称，每种产品都是混合物而不是纯化学品，因此其结构式和分子量是一个平均值。市售氯化石蜡大致分氯含量40%、48～54%、60～65%、70%4种类型。通常商品名称以氯含量和碳含量为区别。表1为氯化石蜡生产企业的商品名称及其化学组成[3,14,16]。中国氯化石蜡，以平均组成$C_{25}H_{52}$的固体石蜡氯化获得的产品平均分子式为$C_{25}H_{45}Cl_7$，平均分子量594、氯含量42%左右，黄色或橙黄色粘稠液体；以平均组成$C_{15}H_{32}$的液体重蜡氯化制得的产品为$C_{15}H_{26}Cl_6$，平均分子量420、氯含量52%左右，水白色或黄色粘稠状液态产品；以固体石蜡为原料深度氯化制得的产品$C_{24}H_{29}Cl_{21}$，平均分子量1060、氯含量70%左右，白色至浅黄色的粉状固体。氯化石蜡的性质决定于原料石蜡的组成、氯化深度、制备条件（特别是氯化温度）。通过控制后两个条件，可改变许多氯化产品的性质。

氯化石蜡无臭、无毒、无腐蚀性、不燃、不爆炸、挥发性小、电绝缘性好。能溶于许多有机溶剂，如氯化脂肪族和芳香族烃；氢化的萘；醚、酮、酯及矿物油、润滑油、植物油等。对未氯化的脂肪族和芳香族烃仅为中等程度的溶解度。不溶于水、低级醇、甘油和乙二醇，但对高级醇具有一定程度的溶解性。不同牌号的氯化石蜡，可以互相混合。在适宜乳化剂存在下，易和水形成乳浊液。它与天然橡胶、氯化橡胶、合成橡胶、聚酯及醋酸类树脂、许多醇酸树脂及含氯聚合物相容，与二辛基或二丁基邻苯二甲酸酯及磷酸二甲酯等增塑剂可以混用，而与磷酸三苯酯并不相混合。醋酸乙烯树脂只与氯含量70%的氯化石蜡相混合，低聚合度的醋酸乙烯和硝化纤维素仅与氯含量40%的氯化石蜡相混合[17]。氯化石蜡的物理性质见表2[3]。

表2 氯化石蜡的物理性质

| 原料 | 固体石蜡 | | | | 液体重蜡 $C_{13}$～$C_{17}$ | 液体轻蜡 $C_{10\sim13}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 氯含量，% | 39 | 42 | 48 | 70 | 52 | 60 |
| 密度(25℃) g/ml | 1.12 | 1.17 | 1.23 | 1.65 | 1.25 | 1.36 |
| 粘度(25℃) Pa·s | 0.7 | 3.0 | 12.5 | 固体 | 1.6 | 3.5 |
| 颜色(Gardner) | 2 | 2 | 2 | 白色 | 1 | 1 |
| 折射率 | 1.5010 | 1.5050 | 1.5160 | | 1.5100 | 1.5160 |
| 闪点，℃> | 200 | 200 | 200 | | 200 | 200 |
| 倾点，℃ | −20 | 0 | 10 | | −10 | −10 |
| 热稳定性（175℃加热4h后放出HCl%） | 0.2 | 0.2 | 0.25 | 0.15 | 0.1 | 0.1 |

为氯化石蜡的挥发性、电绝缘性能分别列于表3、表4[18]。从表3可知氯化石蜡的挥发性远小于DBP、与DOP相近。表4可看出使用氯化石蜡其体积电阻率比单独使用DOP时要高2～3倍。表5为氯化石蜡粘度与温度的关系[3]。氯化石蜡氯含量与粘度、密度、温度及不同原料的关系见图1、图2[6,19]。表6、表7分别为英国ICI公司、联邦德国Dynamit Nobel公司氯化石蜡产品的特性表[16]，从表6、表7可看出氯化石蜡氯含量仅差1～2%，而粘度变化很大，因此企业生产有许多品种牌号以满足不同的使用需求。

如上所述，以相同链长度的原料石蜡制得的各种氯

化石蜡，其密度、粘度、热稳定性及抗水解能力，随氯含量提高而增加；同样，也随链长增加而提高。相反，挥发性随碳链长度和氯含量的增加而减小[5]。氯化石蜡加热到120℃以上，会自行分解放出氯化氢气体，并使产品变化性能劣化，影响使用。氯化石蜡的重要物理特性，常用175℃、加热4h分解出来的HCl%来表示其热稳定性。

表3　氯化石蜡的挥发性

（以4h内减重计）

| 增塑剂品种 | | DBP | DOP | DIOP | DIDP | 氯化石蜡52 | 氯化石蜡-42 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 挥发性减量，% | 150℃ | 2.6 | 0.3 | 0.4 | 0.3 | 0.5 | 0.1 |
| | 180℃ | 11.2 | 1.9 | 0.8 | 1.1 | 1.4 | 0.4 |

注：DBP—邻苯二甲酸二丁酯；DOP—邻苯二甲酸二辛酯；DIOP—邻苯二甲酸二异辛酯；DIDP—邻苯二甲酸二异癸酯。

表4　氯化石蜡电绝缘性能

| 增塑剂品种 | 体积电阻率 $\rho_v$（20℃），Ω·cm | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 增塑剂用量，% | | | | |
| | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 |
| DOP | $1.2\times10^{15}$ | $2.6\times10^{14}$ | $2.0\times10^{13}$ | $4.9\times10^{12}$ | $1.3\times10^{12}$ |
| 氯化石蜡-52 | $2.8\times10^{15}$ | $1.1\times10^{15}$ | $9.8\times10^{14}$ | $8.3\times10^{14}$ | $6.3\times10^{14}$ |
| 氯化石蜡-42 | $1.9\times10^{15}$ | $1.8\times10^{15}$ | $1.5\times10^{15}$ | $1.0\times10^{15}$ | $3.3\times10^{14}$ |

表5　氯化石蜡的粘度与温度的关系

| 氯含量% | 粘度，Pa·s | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 0℃ | 25℃ | 38℃ | 60℃ | 72℃ |
| 40 | 27.2 | 2.0 | 0.65 | 0.15 | 0.07 |
| 43 | 28.0 | 3.0 | 1.10 | 0.35 | 0.066 |
| 48 | 120.0 | 10.0 | 3.30 | 0.90 | 0.25 |

## 3. 化学性质

低级烷烃氯化物的氯原子很易被其他官能团取代，系重要的有机合成中间体，但高级烷烃（石蜡烃）的氯化物并不活泼、只在一定条件下才与某些化合物反应。如被羟基（—OH）取代或被水解而转化为醇；与氨基化合物反应生成胺盐；与硫酸反应而氯原子被取代；以及与硫化物反应生成硫醇等。在室温及一般应用条件下，氯化石蜡是化学稳定的惰性物质，因此可以广泛应用于各种橡塑物料与制品中。

每种氯化石蜡产品都是复杂的混合物，含有许多种分子结构。除含有多种不同链长度、不同氯原子数的正烷烃氯化物分子及少量未反应的正烷烃分子外，原料石蜡中难免含有少量或微量异构烷烃、芳烃，在氯化过程中同样转化为各种氯化物分子。氯原子在不同的分子结构上的化学稳定性不同：链端的伯碳原子最难被氯化，但生成的氯化物最稳定；带支链的叔碳原子最活泼，最易被氯化，但生成的氯化物最不稳定。因此，氯化石蜡的氯原子绝大多数分布在碳链内的仲碳原子上，而且据测定氯原子分散分布在不同的碳原子上，极少有两个氯原子共存

表6　英国ICI公司Cereclor系列产品特性表

| 商品名称 | 外观 | 氯含量，% | 密度，g/L | 粘度（25℃）Pa·s | 挥发度（180℃） | 热稳定性 g HCl/100g |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Cereclor 42 | 透明浅黄色液体 | 42 | 1.16 | 2.5 | 0.4 | 0.15 |
| Cereclor 49 | 透明黄色液体 | 49 | 1.25 | 25.0 | 0.25 | 0.25 |
| Cereclor 70 | 白色粉末 | 70 | 1.63 | | | 0.20 |
| Cereclor S45 | 透明水白色液体 | 45 | 1.16 | 0.3 | 2.8 | 0.15 |
| Cereclor S52 | 透明水白色液体 | 52 | 1.25 | 1.3 | 1.4 | 0.15 |
| Cereclor S58 | 透明浅黄色液体 | 58 | 1.35 | 40.0 | 0.8 | 0.20 |
| Cereclor 50L | 透明水白色液体 | 49 | 1.19 | 0.09 | 16.1 | 0.15 |
| Cereclor 56L | 透明浅黄色液体 | 56 | 1.30 | 0.8 | 7.0 | 0.20 |
| Cereclor 60L | 透明浅黄色液体 | 60 | 1.37 | 4.0 | | 0.20 |
| Cereclor 63L | 透明浅黄色液体 | 62 | 1.41 | 11.0 | | 0.05 |
| Cereclor 65L | 透明浅黄色液体 | 64 | 1.45 | 35.0 | 2.5 | 0.20 |
| Cereclor 70L | 透明浅黄色液体 | 70 | 1.55 | 2000 | 1.0 | 0.20 |

表7 联邦德国 Dynamit Nobel 公司 Witaclor 系列产品特性表

| 商品名称 | 烷烃 | 氯含量,% | 粘度(20℃) Pa·s |
|---|---|---|---|
| Witaclor 149 | $C_{10}$~$C_{13}$ | 49 | 0.12 |
| Witaclor 156 | $C_{10}$~$C_{13}$ | 56 | 1.20 |
| Witaclor 157 | $C_{10}$~$C_{13}$ | 57 | 1.75 |
| Witaclor 159 | $C_{10}$~$C_{13}$ | 59 | 3.75 |
| Witaclor 160 | $C_{10}$~$C_{13}$ | 60 | 9.00 |
| Witaclor 161 | $C_{10}$~$C_{13}$ | 61 | 20.00 |
| Witaclor 162 | $C_{10}$~$C_{13}$ | 62 | 33.00 |
| Witaclor 163 | $C_{10}$~$C_{13}$ | 63 | 52.50 |
| Witaclor 171 | $C_{10}$~$C_{13}$ | 71 | >100 |
| Witaclor 340 | $C_{14}$~$C_{17}$ | 40 | 0.11 |
| Witaclor 345 | $C_{14}$~$C_{17}$ | 45 | 0.23 |
| Witaclor 350 | $C_{14}$~$C_{17}$ | 50 | 1.25 |
| Witaclor 352 | $C_{14}$~$C_{17}$ | 52 | 2.25 |
| Witaclor 356 | $C_{14}$~$C_{17}$ | 56 | 22.50 |
| Witaclor 358 | $C_{14}$~$C_{17}$ | 58 | 100 |
| Witaclor 520 | $C_{20}$~$C_{28}$ | 20 | 0.12 |
| Witaclor 540 | $C_{20}$~$C_{28}$ | 40 | 0.75 |
| Witaclor 544 | $C_{20}$~$C_{28}$ | 44 | 2.25 |
| Witaclor 545 | $C_{20}$~$C_{28}$ | 45 | 4.25 |
| Witaclor 547 | $C_{20}$~$C_{28}$ | 47 | 10.00 |
| Witaclor 549 | $C_{20}$~$C_{28}$ | 49 | 22.50 |

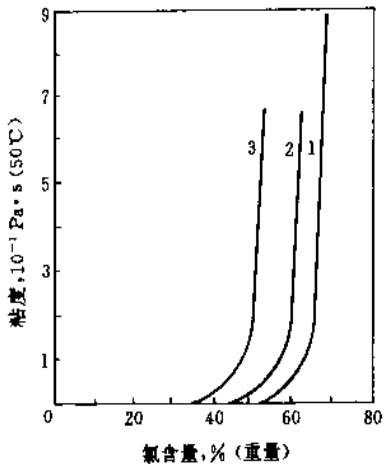



图1 氯化石蜡氯含量与粘度及不同原料的关系
1—原料为 $C_{10}$~$C_{13}$,平均碳数 11.6 的正烷烃;
2—原料为 $C_{14}$~$C_{17}$,平均碳数 15.2 的正烷烃;
3—原料为 $C_{18}$~$C_{27}$,平均碳数 21.9 的正烷烃

于一个碳原子上[16,20]。可能正是此种分子结构,使氯化石蜡呈现为稳定与化学惰性。但由于同时存在有少量或微量叔碳原子上不稳定氯原子,当温度升高或有日光照射、

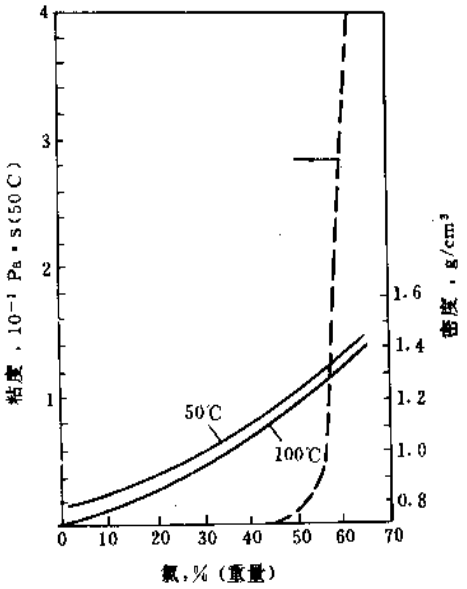
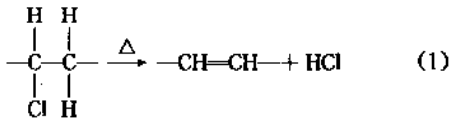



图2 氯化石蜡氯含量与粘度、温度及密度的关系
原料为 $C_{14}$~$C_{17}$,平均碳数 15.2 的正烷烃

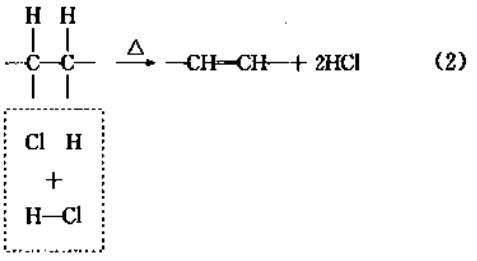
特别有催化作用时,此类不稳定的氯原子会自行与相邻的氢原子同时脱离碳链、释出 HCl,碳链上形成共轭双键。HCl 又能进一步促进氯化氢分子的释出,而双键的化学性活泼,能进一步诱发其他反应使产品变色、降解,这是氯化石蜡在长期贮存与加工、使用过程中会出现颜色变深,性能劣化缺点的原因。其反应式如下[21]。

(1) 氯化石蜡热解脱 HCl　氯化石蜡加热到>120℃温度,氯化石蜡热解脱 HCl,如式 (1) 所示。



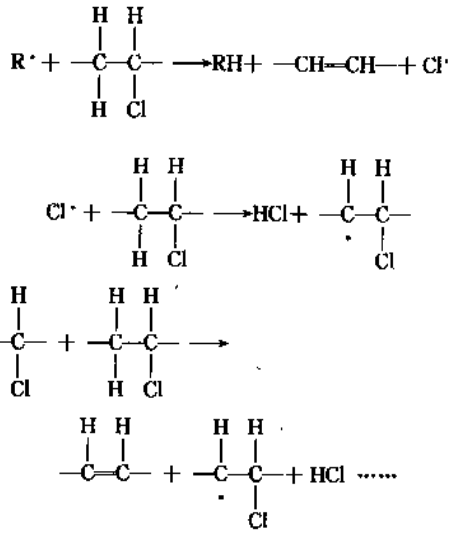

(1)

(2) 氯化石蜡加热分解催化作用　氯化石蜡加热分解放出的 HCl 反过来又对氯化石蜡的分解起催化作用,如式 (2) 所示。




(2)

(3) 自由基起催化作用　石蜡氯化过程或热裂解过程中产生的自由基对氯化石蜡的分解也起催化作用,如式 (3) 所示。

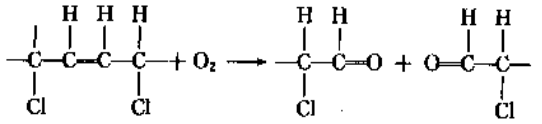


(3)

(4) 氧化降解作用　氯化石蜡生产过程中用吹入空气脱除残留酸(HCl)时，温度过高空气中的氧会与氯化石蜡发生氧化降解反应、使产物带有—CHO生色基团。当然既有光更有氧时反应会加速进行。如式(4)、式(5)所示。

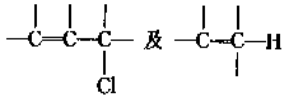


(4)



(5)

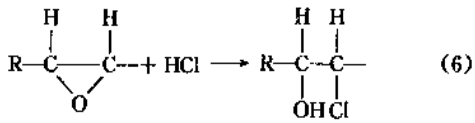
(5) 光分解作用　波长为355～385nm的光，照射能量为389.37kJ/mol，而氯化石蜡分子含有双键的结构



其中C—Cl和C—H键的键能分别为242.83和322.38kJ/mol，因此光有分解脱氯化氢作用。如有氧的存在，只需125.60～188.41kJ/mol能量即可使氯化石蜡分子中双键处被氧化生成着色基团醛基而使产品变色。

生产过程中加入热稳定剂以提高氯化石蜡热稳定性的原理及反应式如下。

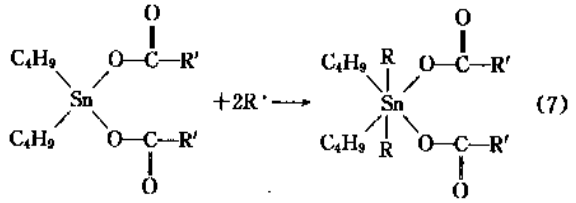
a. 环氧树脂能稳定氯化石蜡　这是由于环氧基团能和HCl反应吸收游离的HCl、中止其催化作用。如式(6)所示。



(6)

环氧树脂加入量约为1.5～2.0%，热分解温度可提高几十倍。

b. 有机锡能吸收自由基　以月桂酸丁基锡为例，其金属原子的电子空轨道可与自由基形成共价键，如式(7)所示。



(7)

有机锡稳定剂加入量为50～100ppm，应先中和氯化石蜡产品中的HCl，以免HCl与其反应生成盐酸盐。如与环氧类稳定剂配合使用可使氯化石蜡的分解温度提高到160℃左右。

此外，百里酚、尿素、缩水甘油醚、乙腈、有机亚磷酸盐等也能吸收或中和游离的HCl[6]。针对光分解、氧的氧化降解作用，在产品中加入紫外线吸收剂、抗氧剂会收到一定效果，如在氯化石蜡中加入几ppm的紫外线吸收剂，其贮存变色时间可以延长3～5个月[21]。当然避免铁、锌、铝等金属离子的催化作用也很重要。

对氯化石蜡采用改性措施，在其分子结构中引入—OH、—CN、—SH、—$NH_2$等极性基团也可提高产品热稳定性，但这种内稳定法使用不多[22]。

## 4. 生产方法

氯化石蜡生产工艺过程分为间歇法和连续法；生产方法有热氯化、光氯化和催化氯化法等。热氯化法是目前工业上广泛采用的方法[1]，气态氯连续导入熔融石蜡或热的液蜡即可制得氯化石蜡，具有生产流程短、设备较简单、投资少、操作较方便等优点。缺点是对原料纯度要求较高、液体石蜡必须精制，反应周期长、劳动生产率低、能耗及成本较高。使用不同的原料与工艺条件可以制得各种产品牌号。

为了加速反应、提高效率常用光波照射反应物的方法为光氯化法；在反应物中再加入催化剂的方法为催化氯化法；亦有用X射线照射的方法为辐射氯化法，对改进生产过程均有一定的效果。有时一个生产流程中同时兼用两种以上方法。

生产高粘度的高氯含量产品时，需加入液体稀释反应物，如用水稀释称为水相(悬浮)法，用四氯化碳稀释则称为溶剂法。

生产企业根据各自的需要与条件、开发了各种各样的生产工艺流程，但基本原则是相同的。

### 4.1. 基本原理

石蜡氯化是自由基取代反应为放热过程[6]，反应历

程与反应总式（8）如下。

反应历程

$$Cl_2 \xrightarrow{+2e} 2Cl^{\cdot}$$

$$C_nH_{2n+2}+Cl^{\cdot} \longrightarrow [C_nH_{2n+1}]^{\cdot}+HCl$$

$$[C_nH_{2n+1}]^{\cdot}+Cl_2 \longrightarrow C_nH_{2n+1}Cl+Cl^{\cdot}$$

$$C_nH_{2n+1}Cl+Cl^{\cdot} \longrightarrow [C_nH_{2n}Cl]^{\cdot}+HCl$$

$$[C_nH_{2n}Cl]^{\cdot}+Cl_2 \longrightarrow C_nH_{2n}Cl_2+Cl^{\cdot}$$

$$C_nH_{2n}Cl_2+Cl^{\cdot} \longrightarrow [C_nH_{2n-1}Cl_2]^{\cdot}+HCl$$

$$[C_nH_{2n-1}Cl_2]^{\cdot}+Cl_2 \longrightarrow C_nH_{2n-1}Cl_3+Cl^{\cdot}$$

…… 依次类推即得

氯化反应总式：

$$\underset{\text{石蜡}}{C_nH_{2n+2}}+mCl_2 \longrightarrow \underset{\text{氯化石蜡}}{C_nH_{(2n-m+2)}Cl_m}+mHCl+150kJ/mol \quad (8)$$

生产氯化石蜡-42：

$$C_{25}H_{52}+7Cl_2 \longrightarrow C_{25}H_{45}Cl_7+7HCl$$

生产氯化石蜡-52：

$$C_{15}H_{32}+6Cl_2 \longrightarrow C_{15}H_{26}Cl_6+6HCl$$

生产氯化石蜡-70：

$$C_{24}H_{50}+21Cl_2 \longrightarrow C_{24}H_{29}Cl_{21}+21HCl$$

$$C_{25}H_{52}+22Cl_2 \longrightarrow C_{25}H_{30}Cl_{22}+22HCl$$

当氯气被石蜡吸附，吸收了一定能量转化为自由基$Cl^{\cdot}$，由于$Cl^{\cdot}$自由基的存在立即开始链式反应。氯分子离解为自由基需要的能量为238kJ/mol，因此自由基($Cl^{\cdot}$)的产生需要通过外界施加某种能量，如一定波长的光照(或辐射）或加热等。激发状态的原子$Cl^{\cdot}$、原子团$[C_nH_{2n+1}]^{\cdot}$进行增殖传播，取代原料烃中的氢原子生成HCl，从而生成一氯、二氯、三氯及多氯衍生物产品，为典型的不分支自由基链锁反应。链增殖反应和链终止过程的相持相争现象，导致一些原子和原子团进一步受到撞击而进入链的终止阶段。氯化反应速度取决于吸附过程的速度，即由动力扩散速度所决定，而影响动力扩散速度的因素包括通氯量、温度、压力、时间、催化剂、分散剂、光源的照度、光波的长短、反应设备的型式结构与材质，因此必须注意改善氯化石蜡生产过程中的传质、传热过程，特别是反应过程有大量热能释出，而反应产物的性能与温度密切有关，因此迅速移走反应放出的热量，使温度保持在限定范围十分重要。

## 4.2. 生产工艺流程

氯化石蜡生产过程包括下列几部分：(a) 原料精制(如用精制石蜡时，可不必再精制)；(b) 氯化；(c) HCl回收和废气处理；(d) 粗产品精制；(e) 包装。传统采用釜式反应器进行间歇氯化，易于控制更有利于生产多种牌号产品。近年来已出现连续操作流程，生产效率与经济效益都较好。

(1) 联邦德国Hüls公司，热氯化间歇法　其生产流程如图3所示[1]。

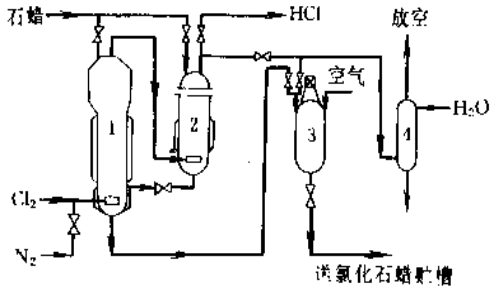



图3　Hüls公司氯化石蜡生产流程[1]

1，2—反应釜；3—精制釜；4—尾气吸收塔

Hüls公司采用间歇法生产氯化石蜡。原料精蜡以液态引入清洁干燥的反应釜中，温度保持高于其熔点15～20℃，缓慢通入氯气、调节夹套冷水和进氯速度以控制反应温度在90～120℃。反应气体进入第二反应器与约120℃的石蜡对流洗涤，获得约99.8% HCl。通过测定产品的密度与氯含量控制氯化反应的终点，可以生产不同粘度、颜色和氯含量的产品[8]。生产高氯含量（>50% $Cl_2$）产品时，一般需加入惰性溶剂如四氯化碳等溶解石蜡[23~25]。氯化反应完成后，通干燥空气或$N_2$吹净残留氯化氢和游离氯、溶剂等，加入稳定剂后送产品贮槽。通过洗涤和汽提操作回收四氯化碳，四氯化碳经干燥返回循环使用。

(2) 联邦德国Wintershall公司热氯化连续法　其生产流程如图4所示[9,26]。

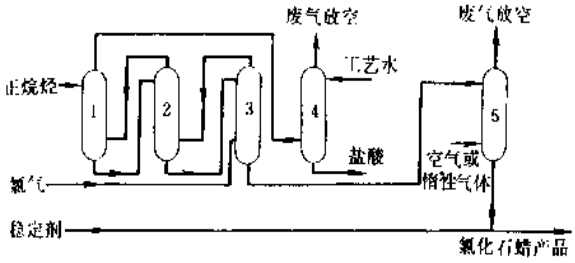



图4　Wintershall公司氯化石蜡生产流程

1，2，3—反应器；4—HCl吸收塔；5—脱气塔

Wintershall公司采用气液逆流连续氯化的工艺。以$C_{10}$～$C_{30}$精石蜡为原料，氯化反应在3个串联鼓泡式反应器内、微压(0.13～0.15MPa)、90～100℃温度条件下进

行，氯转化率约 100%。新鲜氯气（99%）进入第三反应器与预氯化的石蜡反应，反应器排出气体进入第二反应器底部，与由第一反应器来的低氯化的石蜡反应。第二反应器排出的气体进入第一反应器底部、与新鲜精蜡反应。第一反应器排出的气体为 HCl、少量游离氯（约 0.3% $Cl_2$），可直接供其他生产过程应用或送入 HCl 吸收塔制成约 30%盐酸。第三反应器底部的物料送脱气塔，通入空气或 $N_2$ 吹净残留 HCl 和游离氯，然后加入一定量的稳定剂送产品包装。

（3）英国 ICI 公司生产氯化石蜡-70、溶剂法催化氯化法　其生产流程类似联邦德国 Wintershall 公司流程、连续操作[27]。在无水条件下，连续制备高氯含量（66.9～70.1%）氯化石蜡。以平均分子量为 530，氯含量 41～43%氯化石蜡为原料，在有偶氮二异丁腈为催化剂的四氯化碳溶液中、70～75℃温度，用 $Cl_2$-HCl 气逆流接触 3～10h。氯化石蜡-42（含 0.5%偶氮二异丁腈）为 25%的四氯化碳溶液，在第一反应器、70℃温度，连续用 $Cl_2$-HCl 气逆流接触 1.5h，然后在第二反应器、70℃温度，用氯气逆流接触 1.5h 制得氯含量 70.1%的氯化石蜡，氯转化率 84.1%（摩尔）。

本法特点：可明显提高反应速度、缩短生产周期、简化工艺过程、提高氯的转化率、降低能耗及原料单耗，但需用溶剂 $CCl_4$ 等、污染环境，因此四氯化碳回收工作特别重要。

（4）中国企业主要生产氯化石蜡-42、-52、采用热氯化间歇法　其生产流程如图 5 所示[18]。

a. 氯化石蜡-42（RCl-42）　以固体蜡（$C_{25}$）为原料，经熔融精制后，在温度 80～90℃通入氯气进行氯化，当反应物料的密度达到终点后，用干燥空气或 $N_2$ 吹出其溶解的氯化氢和游离氯以进行精制，然后加入少量饱和纯碱溶液即得成品 RCl-42，用 200kg，镀锌铁桶包装（尾气处理与 RCl-52 相同）。

b. 氯化石蜡-52（RCl-52）　以液体重蜡（$C_{15}$）为原料经过滤精制（活性白土）后用齿轮泵打入氯化釜加热到 85℃，氯气经氯气过滤罐进入氯化釜与蜡反应，温度控制在 100℃左右，当反应物密度（25℃）增到 1.24g/cm³ 时停止通氯。将反应物放入精制槽内，吹入干燥空气脱除物料中溶解的 HCl 气体和游离氯气、通过尾气洗涤塔用水洗涤后排入大气。氯化釜排出的废气可直接送往盐酸合成炉制成盐酸等。反应物料按其酸值大小加入一定量的饱和纯碱溶液（达到酸值要求）、及稳定剂提高其热稳定性。RCl-52 成品用磅称计量，用 200kg 镀锌铁桶包装。

中国对高氯含量（>60%）氯化石蜡的研究开发十分活跃，例如湖北葛店化工厂采用水相氯化流程，沈阳化工厂、上海电化厂及重庆天原化工厂采用四氯化碳溶剂、催化氯化流程，河南焦作化工二厂采用四氯化碳溶剂、光氯化流程，都有小规模生产，但设备严重腐蚀问题尚待解决[28]。

## 4.3. 原　料

（1）氯气　一般采用工业液氯，要求液氯气化后氯含量≥99.5%（体积）、$H_2O$≤0.06%（重量），可以保证产品质量、色泽及氯化反应速度。也可采用干燥的电解氯气，其纯度>95%，$H_2O$<0.05%，一般用硅胶干燥脱水同时滤去铁锈等杂质。

（2）石蜡　石蜡是石油炼制工业产品石油蜡（petroleum wax）的一种、占市场商品蜡的 90%（其余少量为动植物蜡，高级脂肪酸的酯类）。石油蒸馏所得润滑油馏分（>360℃）中含有石蜡成分，在用溶剂脱蜡法精制油料时分出（也有用冷冻结晶、压榨脱蜡法分出油中

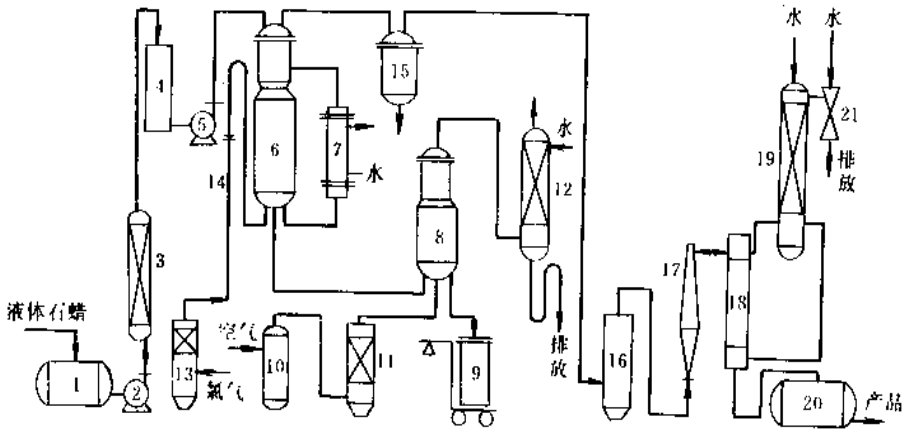



图 5　氯化石蜡-52 生产流程图

1—液蜡贮槽；2，5—泵；3—硅胶吸附塔；4—液蜡高位槽；6　氯化釜；7—石墨冷却器；8—精制槽；9—磅秤；10—压缩空气贮槽；11—空气过滤器；12—尾气洗涤塔；13—氯气过滤器；14—孔板流量计；15—尾气缓冲罐；16　尾气分离罐；17—盐酸合成炉；18—降膜吸收塔；19—填料塔；20—盐酸贮槽；21—水力喷射器

石蜡成分)。炼油所产的石油沥青也含有石蜡,采用丙烷脱沥青并分离油与蜡。上述两种蜡膏含油多、并有稠环芳烃、烯烃及硫、氮、氧的化合物等杂质。早期用发汗脱油或加硫酸及碱或用白土等方法精制,现多采用溶剂脱油(与上述溶剂脱蜡工艺同样用丙酮-苯类溶剂),然后加氢精制、制得含油≤0.5%片状或针状结晶的精白蜡,成型为商品,主要成分为$C_{18}$~$C_{30}$正构烷烃,含少量带个别支链的烷烃,带长侧链的环烷烃,以及上述未分离完的微量杂质,按精制程度不同而有不同的牌号品种,固体精白蜡,凝固点52~60℃是制造氯化石蜡-42、-70较适宜的原料。液体石蜡是原油蒸馏所得的煤油馏分(210~260℃)与轻柴油馏分(260~330℃)在尿素(或分子筛)脱蜡精制过程中的副产品。脱蜡后的油分作航空用油,副产的液体石蜡凝固点<27℃,平均碳原子数10~18,可作氯化石蜡原料。

生产氯化石蜡的原料石蜡要求正构烷烃≥98%、芳烃<0.2%、碱性氮化合物<5ppm、色泽洁白、铁锌等金属污染物含量低。平均分子量150(液体石蜡)~350(固体石蜡),分为(a)液体精轻蜡$C_{12}$馏分、含$C_{10}$~$C_{13}$烃,(b)液体精重蜡$C_{15}$馏分,含$C_{14}$~$C_{17}$烃,(c)固体精白蜡$C_{24}$馏分,含$C_{20}$~$C_{30}$烃[5]。石蜡中所含芳烃(如甲苯、乙苯)在氯化过程中反应生成氯代芳烃如下:

$C_6H_5CCl_3$、$C_6H_5CHCl_2$、$C_6H_5CH_2Cl$、
$C_6H_5CHClCH_3$、$C_6H_5CCl_2CH_3$

在长时间反应过程中极易产生热解缩合,生成含生色基团 —CH=CH— 结构的氯化物使产品带色;$FeCl_3$对苯环上氢的氯取代有催化作用,一般铁含量超过3ppm时氯化石蜡就会变黑;碱性氮化合物(吡啶、喹啉类化合物)是氯化石蜡脱HCl的催化剂,能促使其热解而着色[21,29]。为了保证产品质量,如原料中杂质含量超标时需进行原料精制处理,常用活性白土及硅胶法。

## 4.4. 主要设备和材质

主要设备是氯化反应器,工业上常用鼓泡反应塔或搅拌釜。反应热的有效导出直接与产品质量有关,传统用夹套水冷却,外循环冷却效果较好,即将反应物移出在石墨冷却器中水冷后循环返回反应釜(可为自然循环或用泵强制循环),已为多数企业采用[14]。原料氯与反应生成的氯化物对金属均有强腐蚀性,反应器、泵、管道、各种容器均采用耐蚀材料如蒙乃尔(Monel)合金、玻璃、搪玻璃、石墨、聚氯乙烯等。铁的氯化物会促进产品热解颜色变深,故不能接触铁质表面。

## 4.5. 主要工艺条件

(1)反应温度和时间 热氯化反应温度保持在90~100℃,温度过高影响产品质量,釜式反应器反应时间30~35h[30,31]。日本碳化物工业公司用HCl预处理石蜡反应时间缩短到7h左右[27,32~34]。也有在反应初期用光照射加速引发反应,以后当反应已开始、光源的强度可减小或停止光照[6]。

光氯化反应温度较低,80℃左右。生产氯化石蜡-70(以固蜡为原料)反应时间25h左右[35]。

催化氯化反应温度亦较低,60~75℃。生产氯化石蜡-70(以RCl-42为原料)反应时间3~10h[27]。

(2)反应压力 常压或微加压(0.13~0.15MPa)[9]。

(3)氯流量 石蜡氯化属气液相反应,氯气进入气体分布器,在小孔内生成的气泡有单气泡、链珠泡和喷射泡3种形式。单气泡、十分类似传统釜式反应器,气液接触差、反应速度慢、氯化时间长;链珠泡能延长$Cl_2$与石蜡接触时间,此时液层持气量较大、体积明显膨胀对反应有利;喷射泡使气液充分混合呈乳化状态,体积迅速膨胀,此时传质面积和传质系数达到最大值有利于氯化反应。如果$Cl_2$空速太大就会破坏乳化状态有冲料的危险。在正常条件下空速以0.36~0.6 $m^3$ $Cl_2$/($m^3$ 石蜡·h)为宜[36],反应后期氯化液粘度增大,可相应降低$Cl_2$气空速。

(4)光源[10,35] 氯分子的离解能为314.01kJ/mol。氯气吸收300~390nm光波,光照强度约1W/$dm^3$,其能量可以增加到376.81kJ/mol,足以使氯解离成活化离子。常用的光源为日光灯(荧光灯)、钨丝灯、水银灯。光源波长的长短影响氯化反应速度。当光源波长较短时,产品颜色较深、很可能是烷烃碳化引起的,而波长较长时,光催化效果显著降低,影响反应速度的提高。工业生产中,对低于400nm的光波先用选择性溶液进行吸收(滤光器)后残余光线照射下氯化比较适宜。可采用重铬酸盐或铬酸盐,浓度20ppm,10%(重量);或乙二胺四乙酸铜络合物水溶液,浓度1~15%(重量);或上述二物的混合物。光源可直接放置在反应器内,也可将反应物移出反应器、光波通过外循环管的玻璃壁照射。

(5)溶剂[35] 生产高氯含量(>50%)产品时,一般需加入惰性溶剂以减低反应物的粘度,有利氯化反应的进行。常用的惰性溶剂为卤代$C_1$及$C_2$烃,如四氯化碳、四氯乙烯、三氯乙烷、氯仿、五氯乙烷、全氯乙烯、1,1,1-三氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷和二氯乙烯等,其中最理想的溶剂是四氯化碳,其浓度对$C_{20}$~$C_{25}$石蜡烃而言,以20~25%(重量)为最佳。

## 4.6. 催化剂、热稳定剂及添加剂

(1)催化剂 偶氮二异丁腈为通用的催化剂,用量约为0.5%[27]。据报道中国湖南大学曾采用醇类有机过氧物为主的PC-05催化剂合成RCl-70试验,其浓度为0.03~0.06%(占原料RCl-42重量比),反应时间小于

1.5h[30]。

(2) 热稳定剂　环氧树脂类为通用的热稳定剂，用量为 1.5～2.0%；也常用有机锡化合物用量为 50～100ppm[21]。据报道 HFW-1 复合热稳定剂也有良好效果[37]。

(3) 添加剂[35]　光氯化反应时，为了抑制生成影响透光率，从而阻止氯化反应速度的杂质（常由微量铁引起），需加入水或盐酸中溶解度大的 I 族、II 族金属元素的亚铁氰酸盐、铁氰酸盐，如亚铁氰化钾[$K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$]、亚铁氰化钠[$Na_4Fe(CN)_6 \cdot 10H_2O$]、亚铁氰化钙[$Ca_2Fe(CN)_6 \cdot 12H_2O$]、亚铁氰化镁[$Mg_2Fe(CN)_6 \cdot 12H_2O$]、及亚铁氰化钡[$Ba_2Fe(CN)_6 \cdot 6H_2O$]。添加剂加入量约为 3～5mol/1000gFe 或约为（石蜡＋溶剂）量的 0.1～25ppm。可分批加入，第一次在氯化反应刚开始时加入，第二次可在反应进行的 1/3 时加入。

## 5. 经济概况

不同生产厂家、工业氯化石蜡商品名如表 8 所示。1993 年美国氯化石蜡生产能力在 87.1kt 左右，其用途分配：润滑油添加剂 45%；塑料 20%；橡胶 12%；涂料 10%；胶粘剂、嵌缝材料和密封胶 10%；其他 3%[38]。中国氯化石蜡产量及主要氯化石蜡生产厂家见表 9、表 10。氯化石蜡的技术经济指标见表 11。从表 11 可知，氯化石蜡是耗氯量较大的用户，产品耗氯量为 1～1.5t/t，是氯碱厂平衡氯气的理想产品。

表 8　不同生产厂家、工业氯化石蜡商品名[6]

| 生产厂家 | 国　家 | 商　品　名 |
|---|---|---|
| Caffaro | 意大利 | Cloparin |
| Dynamit Nobel | 联邦德国 | Witaclor |
| Hoechst | 联邦德国 | Chlorparaffin |
| | | Hordaflub |
| | | Hordaflex |
| Hüls | 联邦德国 | Chlorparaffin |
| ICI | 英国 | Cereclor |
| Rhone Poulenc | 法国 | Alaiflex |
| Ugine Kuhlmann | 法国 | Electrofine |
| VEB Schwarzheide | 联邦德国 | Chlorparaffine WP |
| Ice, Dover | 美国 | Paroil |
| | | Chloroflo |
| Diamond Shamrock | 美国 | Chlorowax |
| Ferro Corp., Keil | 美国 | Chlorowax CW |
| Neville | 美国 | Unichlor |
| | | Nevchlor |
| Plastifax | 美国 | Plastichlor |
| Hercules | 美国 | Chlorafin |
| Witco, Pearsall | 美国 | CPF |
| Toyo Soda | 日本 | Toyoparax |
| Ajimoto | 日本 | Empara |
| Asahi Denka | 日本 | Adeka Cizer |
| 沈阳化工厂、上海电化厂等 | 中国 | RCl |

表 9　中国氯化石蜡的产量[39]

| 年　份 | 产量,t | 年　份 | 产量,t |
|---|---|---|---|
| 1981 | 18050 | 1987 | 31113 |
| 1982 | 16995 | 1988 | 29108 |
| 1983 | 20839 | 1989 | 30068 |
| 1984 | 14763 | 1990 | 30063 |
| 1985 | 23687 | 1991 | 40493 |
| 1986 | 27320 | 1993 | 53000① |

① 摘自：增塑剂，(2)，(1994)。

表 10　中国主要氯化石蜡生产厂家[13]

| 序号 | 生产厂家 | 品　种 | 生产能力 t/a | 产　量，t/a | | 备　注 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | 1989 年 | 1991 年 | |
| 1 | 沈阳化工厂 | 氯化石蜡-(13、42、45、52、70) | 15000 | 9073 | 7123 | |
| 2 | 上海电化厂 | 氯化石蜡-(42、52、70) | 8000 | 7250 | 6600 | |
| 3 | 葛化工业集团公司 | 氯化石蜡-(42、52、70) | 8000 | 7187 | 7424 | |
| 4 | 济宁电化厂 | 氯化石蜡-(52、70) | 3000 | 1890 | | |
| 5 | 武义有机化工厂 | 氯化石蜡-(52、60) | 2500 | 2800 | | |
| 6 | 徐州电化厂 | 氯化石蜡-52 | 3000 | 1142 | | |
| 7 | 蚌埠前进化工厂 | 氯化石蜡-(52、70) | 1100 | 700 | | |
| 8 | 广州助剂厂 | 氯化石蜡-(42、52) | 2000 | 1967 | | |
| 9 | 常熟化工厂 | 氯化石蜡-(42、52) | 1000 | 800 | | |
| 10 | 梧州第二化工厂 | 氯化石蜡-42 | | 1000(1986 年) | | |
| 11 | 丹东化工二厂 | 氯化石蜡-52 | | 1000(1987 年) | | |
| 12 | 南昌农药厂 | 氯化石蜡-52 | | 1000(1986 年) | | |
| 13 | 厦门电化厂 | 氯化石蜡-(42、52) | 2000 | | | 1987 年 9 月投产 |
| 14 | 歙县树脂厂 | 氯化石蜡 | 1000 | | | 1987 年 8 月投产 |
| 15 | 海安县石油化工厂 | 氯化石蜡-42 | 1000 | | | 1986 年 6 月投产 |

表11 氯化石蜡的技术经济指标[13,16,40]　　(单位:以1t氯化石蜡计)

| 项目名称 | 美国 | | | 中国 | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Diamond Shamrock公司 | | | 沈阳化工厂① | | | 上海电化厂② | |
| | Chlorowax -40 | Chlorowax -500C | Chlorowax -70 | RCl 42 | RCl-52 | RCl-60 | RCl-42 | RCl-52 |
| 石蜡,t | 0.58～0.61 | 0.42～0.43 | 0.32 | 0.59 | 0.50 | 0.54 | 0.63 | 0.54 |
| 液氯,t | 0.89～0.95 | 1.25～1.29 | 1.44 | 0.88 | 1.14 | 1.5 | 0.88 | 1.15 |
| NaOH,t | | | 0.016 | | | | | |
| $CCl_4$,t | | | 0.022 | | | | | |
| 水,t | 5(工艺水)<br>178(冷却水) | | 10(工艺水)<br>370(冷却水) | 31.20 | 42.00 | 100.00 | | 110 |
| 电,kW·h | 135.00 | | 250 | 7.80 | 9.00 | 60.00 | | 15 |
| 蒸汽,t | 300kg | | 2.77 | 0.60 | 0.66 | | | 1.70 |
| 压缩空气,$m^3$ | 77.00 | | 90.00 | | | | | |
| 副产盐酸[28°Bé(湿基)],t | 1.30～1.40 | 1.84～1.88 | 2.30 | | | | | |
| 未反应湿$Cl_2$气(干基),t | 0.062～0.066 | 0.088～0.090 | | | | | | |
| 成本,元 | | | | | | | 3400 | 3600 |
| 出厂价,元 | | | | | | | 4600 | |

① 为1989年数据。

② 为1994年9月数据。

## 6. 产品规格及分析测试方法

氯化石蜡产品质量标准、各生产厂因采用不同质量的原料而略有不同，表12为氯化石蜡产品规格[14,16,18,28,41～45]。中国生产的RCl-42、RCl-52分别采用中华人民共和国化工行业标准HG 2091—91、HG 2092—91。

## 7. 安全、卫生、贮存及运输

工业氯化石蜡具有不燃、无毒、无臭和无腐蚀性。某些低分子量石蜡制成的低粘度产品，使接触者患轻度皮炎，而氯含量较高（如70%）氯化石蜡，由于在生产工艺中采用了四氯化碳溶剂而残留于产品中，在使用时应备有良好的通风装置使四氯化碳排入大气。氯化石蜡生产原料为氯气、石蜡，生产时尾气中的HCl和$Cl_2$及副产盐酸，在安全上要注意防火及$Cl_2$、HCl中毒，避免地面水和环境的污染、预防一些偶然或其他事故的发生。

液体氯化石蜡可用内涂环氧树脂铁桶或白铁桶包装、每桶200kg，或用油槽车运输[16]。槽车和贮槽应附有加热装置，用于物料的装卸（尤其是冬季）。一般采用热水加热、温度不宜超过65℃，并尽量避免在该温度下时间过长，引起氯化石蜡的分解。氯化石蜡的贮存温度尽量勿超过30℃。欧洲一些国家，贮存氯化石蜡油槽车的容积过13500L，底部配有直径为100mm的卸料口。贮槽排气管线上装有干燥器，防止吸入湿气。贮槽用6.35或9.53mm低碳钢制作，内部涂聚酯或其他涂料如喷以酚醛树脂等，防止由于铁污染降低产品质量；也可采用不锈钢、镍、玻璃、玻璃钢等材质。容量1.0～1.5$m^3$不锈钢贮槽是易于运送氯化石蜡物料的。固体氯化石蜡用聚乙烯袋衬里的纤维桶包装，每袋净重25kg、50kg。应贮存于通风、干燥库房，运输时应防晒、防潮，小心堆放。

## 8. 用途[6,13]

氯化石蜡一般用作增塑剂，润滑油添加剂，塑料、橡胶和纺织品的阻燃剂，耐火、防腐涂料、油漆、粘结剂、油墨、皮革加脂材料等。

(1) 增塑剂　液体氯化石蜡在生产PVC树脂所制造的不同软件制品中，广泛用作辅助增塑剂，其用量：氯化石蜡-42、氯化石蜡-52和氯化石蜡-60分别不应超过增塑剂总用量的25、30和35%[18]。氯化石蜡用作塑料的辅助增塑剂，不仅降低了塑料制品的成本，提高制品的机械强度和使用寿命，而且使制品具有阻燃性、电绝缘性、憎水性、耐化学品性及抗老化性能，提高对热和光的稳定性和对树脂良好的混溶性。例如氯化石蜡-52在PVC中用量可达15～25份、约占增塑剂总量的1/3～1/2，能使塑料制品的成本降低10～20%，广泛用于电缆、水管、地板、薄膜、软管、压延板材、塑料鞋、人造革塑料制品和日用塑料制品等。

(2) 润滑油添加剂　各种氯化石蜡产品都可以用来改进工艺润滑油，例如切削油、压延油和轴承油等的性

表 12 氯化石蜡产品规格(一)

| 项目 | 联邦德国 Hüls 公司 | | | | | | 美国军用标准 MIL-C-429C | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 分析方法 | 氯烃-40N | 氯烃-40G | 氯烃-52G | 氯烃-60 | 氯烃-70 | 分析方法 | 氯烃-42 | 氯烃-70 |
| 平均分子式 | | $C_{21.5}H_{39.5}Cl_{8.3}$ | $C_{21.2}H_{28.4}Cl_{5.2}$ | $C_{15.2}H_{26}Cl_{8.4}$ | $C_{11.8}H_{15.5}Cl_{6.7}$ | $C_{11.8}H_{15.0}Cl_{10.2}$ | | | |
| 平均分子量 | | 526 | 353 | 436 | 396 | 516 | | | |
| 色泽(碘值,mg/100ml)≤ | DIN 53403 | 3 | 2 | 3 | 2 | 2 | ASTM D 1544 (Gardner 标度) | ≤5 | |
| 氯含量,% | R. Wickbold 燃烧法 | 41～43 | 39.5～40.5 | 51.5～52.5 | 59.5～60.5 | 69.5～70.5 | ASTM D 1638B | 41.0～43.0 | 68.8～73.6 |
| 密度(50℃),g/cm³ | DIN 51757 | 1.13～1.15 | 1.08～1.10 | 1.23～1.25 | 1.33～1.36 | 1.53～1.58 | ASTM 71 | | ≥1.6 (25/15.6℃) |
| 粘度(50℃),mPa·s | DIN 53015 | 150～200 | 18～21 | 150～250 | 150～350 | 8000～180000 | | | |
| 折射率 $n_D^{20}$ | DIN 53491 | 1.501～1.506 | 1.486～1.489 | 1.510～1.513 | 1.518～1.523 | 1.545～1.551 | | | |
| 凝固点,℃ | DIN 51583 | −20～−30 | −50 | −10～−20 | −2～−12 | +20～+30 | | | |
| 挥发度(130℃,2h),% ≤ | 英国标准 1995:1953 | 0.2 | 1 | 0.3 | 0.5 | 0.2 | 挥发物, g/100ml 本标准 4.2.4.7 | | ≤0.5 |
| 着火点(Pensky-Martens),℃ | DIN 51758 | | 200 | 255 | 235 | | | | |
| 软化点,℃ | | | | | | | ASTM D $E_{28}$ | | ≥85 |
| 粒度 | | | | | | | 本标准 4.2.4.11 | | ≥98% 通过 50 目筛 |
| 盐酸,mg/20ml | | | | | | | 本标准 4.2.4.2 | ≤1.0 | |
| 酸度 | | | | | | | 本标准 4.2.4.9 | | ≤0.5 |
| 水分,%(重量) | | | | | | | ASTM D 1744 | ≤0.1 | ≤0.5 |
| 铁,%(重量) | | | | | | | 本标准 4.2.4.6 | ≤0.01 | ≤0.01 |
| 热稳定性(175℃,4h),HCl% | | | | | | | | | |

续表

| 项　　目 | 美国 Diamond Shamrock | | | 英国 ICI 公司 | | | 日本昭之素公司 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Chlorowax 40 | Chlorowax 500C | Chlorowax 70 | $S_{45}$ | $S_{52}$ | $S_{70}$ | エンパラ 40 | エンパラ 50 |
| 平均分子式 | | | $C_{24}H_{29}Cl_{21}$ | | | | | |
| 平均分子量 | | | 1060 | | 400 | 1000 | | |
| 色泽(碘值,mg/100ml)≤ | 2① | 1① | 2① | | | | 120② | 100② |
| 氯含量,% | 43.0 | 59.0 | 70.0 | 43～46 | 50～52 | 70 | 40.0～40.5 | 50～52 |
| 密度(50℃),g/cm³ | 1.17 | 1.35 | 1.66 | 1.15～1.18 (25℃) | 1.23～1.26 (25℃) | 1.63(25℃) | 1.15～1.17($d_4^{25}$) | 1.23～1.26($d_4^{25}$) |
| 粘度(50℃),mPa·s | 3100 | 2000 | | 150～400 (25℃) | 900～1900 (25℃) | | 1900～2500 (25℃) | 700～1500 (25℃) |
| 折射率 $n_D^{50}$ | | | | | 1.5106 | | | |
| 凝固点,℃ | | | | | −14 | | | |
| 挥发度(130℃,2h),% ≤ | | | | | | | 0.2(加热减量) | 0.3(加热减量) |
| 着火点(Pensky-Martens),℃ | | | | | | | | |
| 软化点,℃ | | | 102 | | | 85～95 | | |
| 粒度 | | | 100%通过 20 目筛 | | | | | |
| 盐酸,mg/20ml | | | | | | <0.5% | | |
| 酸度 | | | | | | | <0.05(mg KOH/g) | <0.05(mg KOH/g) |
| 水分,%(重量) | | | | | | <0.5 | | |
| 铁,%(重量) | | | | | | | | |
| 热稳定性(175℃,4h),HCl % | 0.3 | 0.15 | 0.12 | | 0.16 | 0.2 | 0.1 | 0.1 |

① 加纳尔色泽标准[40%(重量)甲苯溶液]。
② APHA。

表 12　氯化石蜡产品规格(二)

| 项　目 | 分析方法 | 中国沈阳化工厂、上海电化厂等② | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | RCl-42 质量标准(HG 2091—91) | | | RCl-52 质量标准(HG 2092—91) | | | RCl-60 企业标准 | RCl-70 企业标准 | | |
| | | 优等品 | 一等品 | 合格品 | 优等品 | 一等品 | 合格品 | 上海电化厂企业标准 Q/GHBA 5—94 | 沈阳化工厂企业标准 | 上海电化厂企业标准 | 浙江省地方质量标准 Q/HG 139—86 |
| 平均分子式 | | $C_{25}H_{45}Cl_7$ | | | $C_{14}H_{24}Cl_8$ 或 $C_{15}H_{28}Cl_6$ | | | | $C_{25}H_{30}Cl_{22}$ | $C_{20}H_{24}Cl_{18}$～$C_{24}H_{29}Cl_{21}$ | $C_{20}H_{24}Cl_{18}$～$C_{24}H_{29}Cl_{21}$ |
| 平均分子量 | | 594 | | | | 420 | | | 1060～1100 | 约 1060 | 900～1060 |
| 外观 | 目测 | 黄色或橙黄色粘稠液体 | | | 水白色或黄色粘稠液体 | | | 浅黄色至黄色粘稠液体 | 白色至淡黄色粉末 | 白色粉末 | 白色粉末 |
| 色泽 (碘),号≤ | GB 1673 碘比色法 | 3 | 15 | 30 | | | | | | | |
| 色泽 (铂-钴),号≤ | GB 1664钴-钼比色法 | | | | 100 | 250 | 600 | 700 | | 250 | |
| 氯含量,% | GB 1679 汞量法 | 41～43 | 40～44 | 40～44 | 51～53 | 50～54 | 50～54 | 58～62 | 70±2 | 70 | 70±2 |
| 密度(50℃),g/cm³ | GB 1667,比重瓶法 | 1.13～1.16 | 1.13～1.17 | 1.13～1.18 | 1.23～1.25 | 1.23～1.27 | 1.22～1.27 | | 1.65～1.70 ($d^{35}$) | ≤1.70 | 1.60～1.70 ($d_4^{35}$) |
| 粘度(50℃),mPa·s | GB 1660,品氏法 | 140～450 | ≤500 | ≤650 | 150～250 | ≤300 | | | | | |
| 折射率 $n_D^{20}$ | GB 1657 | 1.500～1.508 | 1.500～1.508 | | 1.510～1.513 | 1.505～1.513 | | | 1.56～1.58 (25℃) | 1.54～1.55 (105℃) | 1.54～1.58 |
| 加热减量 (130℃,2h),%≤ | GB 1669 | 0.3 | 0.3 | | 0.3 | 0.5 | 0.8 | | | | |
| 热稳定指数① (175℃,4h,$N_2$ 10L/h),HCl% ≤ | GB 1680 | 0.2 | 0.2 | 0.3 | 0.10 | 0.15 | 0.2 | | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| 软化点,℃≥ | 环球法 SY 2806-66 | | | | | | | | 95 | ≤120 | 90 |
| 粒度 | HG 396-76 | | | | | | | | 全通过 20 目 | 95%通过 50 目 | 全通过 20 目 |
| 水分,%≤ | GB 1600—79 | | | | | | | | 1.0 | | |
| 酸值,mg KOH/g≤ | GB 1674 | | | | | | | 0.3 | | | |

① 至少半年检验一次。

② 液体化工产品采样按 GB 6680 标准。

能。润滑油（脂）中添加百分之零点几的氯化石蜡、可降低润滑油（脂）的凝固点10～15℃，同时由于金属加工过程中，热金属表面形成少量金属氯化物，这种微薄、坚固的润滑膜可增大油膜强度，提高其耐压能力和耐腐蚀性，从而降低金属磨损，改进工业润滑油耐极压抗磨损特性，如切削、冷拔、冷轧、冲压等冷加工中用作润滑油抗磨添加剂。此外，氯化石蜡与芳香族化合物的缩合物也可用作润滑油添加剂，某些$C_{20}$～$C_{25}$的氯化石蜡与苯、甲苯或二甲苯的缩合产品是一种优良的润滑剂。如美国Lubrizol公司在润滑油中添加氯化石蜡（氯含量40%，分子量560）和含磷化合物的混合物制备的金属加工润滑油，改进了润滑油的防锈性和极压性[46]。用4∶1的氯化石蜡-70-二烷基磷酸酯混合物50，异丁烯-丁烯共聚物（分子量2400）17，动物和植物油混合物33和硬脂酸钙10份（重量）掺混制备稳定的不锈钢管冷轧润滑油，润滑油可在冷轧工具表面形成膜，最大轧压负荷为4.2t[47]。切削润滑油中添加氯化石蜡（C>25，氯含量40%）20%、二硫化四甲基秋兰姆2%，增进了钢切割过程中的冷却，并显示减少龟裂和降低磨损[48]。

（3）塑料、橡胶和纺织品的阻燃剂　高氯含量（70%）氯化石蜡可用作塑料、橡胶和纺织品的阻燃剂，它与含锑（$Sb_2O_3$）或磷（磷酸酯类）增效剂形成高效阻燃剂，以提高塑料、橡胶和纺织品的耐火性能。聚烯烃树脂、聚酯、环氧化合物、聚氨酯及天然橡胶、合成橡胶等均可添加制成阻燃材料。如中国上海胶带厂等使用氯化石蜡-70作为矿用难燃运输带盖胶阻燃剂[49]。平顶山树脂厂用氯化石蜡和$Sb_2O_3$作阻燃剂生产PVC阻燃、抗静电矿用风筒布用于制作矿用导风筒[50]，天津橡胶三厂用氯化石蜡-70和$Sb_2O_3$用PVC膜的阻燃剂、制作改性PVC织物抗静电阻燃管及阻燃电缆料等[51]。澳大利亚Henderson工业公司用氯化石蜡Cereclor 70L和$Sb_2O_3$等制作车座高回弹阻燃半硬泡沫。美国Sentinel Foam Products公司将氯化石蜡-64和$Sb_2O_3$、聚乙烯（Norchem）及硅酸盐成核剂、黑颜料混合，并同发泡剂一起压延用于生产家具填料、热绝缘体的阻燃泡沫。日本横滨橡胶公司用天然橡胶40、SBR30、丁二烯橡胶30、氯化石蜡-70 25、环烷酸钴3和端羧基异戊二烯胶液5份（重量）混合制备金属束带车胎、皮革和增进强软管的混胶混合物，具有良好的金属粘结性、阻燃耐氧化[52]。日本Daiden公司用聚乙烯100、氯化聚烯烃（Cl 40%）50、氯化石蜡-70 25、$Sb_2O_3$ 20和其他添加剂6份（重量）的混合物制备聚乙烯基电缆料[53]。

以氯化石蜡为基础的溶液浸渍织物、纸张、帆布、聚合薄膜等，可使制品具有耐火、憎水、防腐蚀和耐老化性。如中国天津消防科学研究所采用氯化石蜡-70和$Sb_2O_3$制备以羧基氯丁胶乳为基料的织物阻燃剂[54]，经该阻燃剂处理后织物具有阻燃、防水、耐油和防霉烂的性能，可用于篷盖布、帐篷和消防、冶金、石油部门的工作服装。在PVC双面涂塑面料中添加氯化石蜡-70和$Sb_2O_3$可生产各种盖布，如粮食苫布、汽车盖布、航运盖布、各类彩色遮阳篷等。英国ICI公司采用Cereclor 70 24、$Sb_2O_3$和乳化剂217W 5份的400ml水和100ml甲苯的悬浮物处理聚丙烯芯和聚乙烯护皮的皮-芯两组分纤维制的140g/m² 无纺织纤维，得到阻燃纤维[55]。澳大利亚Rhreem Australia公司采用Cereclor 70 100、氯化钙5、Teric 18M10 5和EVA 50份（重量）的混合物涂布聚烯烃织布，得到阻燃、抗静电织物。美国Kellwood公司用含Chlorowax 40 5～23、Chlorowax 70 20～40、乙烯-醋酸乙烯共聚物4～12、阻燃剂3～18和有机溶剂≤15%（重量）的混合物涂布纤维得到阻燃、防水纤维织物。联邦德国用含氯化橡胶15、固体和液体氯化石蜡各5、溶剂68、$Sb_2O_3$ 2和着色剂5份的浸渍液处理纸、木头、织物等制备不燃或难燃制品[56]。氯化石蜡用于布类、纸制品的防潮、防水蒸汽用添加剂，可改善纸制品的可挠性。如氯化石蜡大量代替多氯联苯用于生产无碳复制（carbonless copies）纸，作为颜料沉淀的溶剂[51]。

（4）耐火、防腐涂料、油漆　氯化石蜡广泛应用于以过氯乙烯树脂、氯化橡胶和其他聚合物为基础、制造的化学性能稳定、耐水耐火的漆能改善油漆的成膜性，防止漆膜干后龟裂。含氯化石蜡的涂料、油漆，因具有抗紫外线辐射、抗水解与树脂杰出的相容性，广泛用作路标漆、外用漆、船舶漆、防潮密封料、耐反射热涂料、防腐漆、游泳池漆等。用作防火涂料，可作船舶、车辆、建筑物的难燃性油漆的载色剂，可弥补无机难燃物质涂敷脆弱、粘着力差等缺点；作为地板涂漆的载色剂，具有附着性好、耐磨、耐酸碱等特点。如中国上海开林制漆厂将氯化石蜡-70用于海洋船舶氯化橡胶和集装箱氯化橡胶及丙烯酸树脂漆中。英国British Petroleum有限公司采用氯化橡胶、氯化石蜡Cereclor 70、Cereclor 42、$Sb_2O_3$、二甲苯和汽油及由≤200μm无机氧化物颗粒组成的缓蚀剂制备用于造船和近海石油及天然气钻探平台的防腐涂料。一种水下应用的防污涂料，是由氯化石蜡（包括氯化石蜡700-x、氯化石蜡-70L、氯化石蜡500-C和氯化石蜡100），生物杀伤剂和煅制氧化硅组成[57]。一种水下杀生物蜡防污、防腐蚀涂料，是由60～90%的矿脂、氯化石蜡（包括氯化石蜡-70L、氯化石蜡-40、氯化石蜡-500、氯化石蜡-100）和微晶石蜡的基质成分和10～40%的溶剂、杀生物剂、聚乙烯、聚丙烯和（或）EVA的凝胶成分组成[58]。一种公路或车库混凝土地板表面涂料是由15%氯化异戊二烯橡胶（氯含量64～65%、20% PhMe中粘度为9～14mPa·s）、12%固体氯化石蜡-70、3%液体氯化石蜡-40（25℃的粘度为2.6～2.9 Pa·s）、35%二甲苯、25% $CH_2Cl_2$和10%粉状非晶形二氧化硅水合物组成，这种涂料具有优异的耐磨损性和憎水性[59]。

(5) 粘合剂、油墨及其他　氯化石蜡产品用于粘结剂、油墨、皮革加工等。粘合剂的改性，可改进各种溶剂型粘合剂的耐化学性及憎水性，提高粘合性和硬度。氯化石蜡加入油墨连结料的树脂中，可改善油墨的光泽和耐磨性能。氯含量35～45%的氯化石蜡具有优良的加脂性能，广泛用作皮革的加脂材料[5,60]，可用于加脂植鞣革、铬植结合鞣革、铬鞣轻革等。因氯化石蜡具有极性、与皮革表面的氨基化合物反应可降低皮革的透水性，相应使皮革的湿含量降低，增加了皮革的抗水性，同时也增加了它的挠曲性，因此用氯化石蜡处理后的皮革柔软、丰满、色泽浅淡不显油腻感、与皮纤维结合力强，具有一定的耐光性、憎水性。如美国Cook涂料油漆公司生产的由5～25%热发泡聚苯乙烯粒料和75～95%丙烯酸或乙烯聚合物乳液粘结剂组成的绝热混合料，丙烯酸或乙烯聚合物乳液粘结剂中含5～10%氯化石蜡-70阻燃剂[61]。日本电子公司制备含氯化石蜡的油墨，具有良好的贮存期和高的记录敏感性[62]。在擦光糊中加入5～8%(重量)氯化石蜡，可以改善擦光糊的技术性能并减少擦光时间[63]。用邻苯二甲酸二甲酯100、氯化石蜡-40 80和氯化石蜡-70 150份(重量)可制得折射率1.5150，色散系数45.5和运动粘度85mm²/s (85cSt)，的耐老化、抗腐蚀的显微浸油[64]。氯化石蜡还可用于制备阻燃油灰，由于具有优异的变形性，可用于光导纤维、密封接头或包装材料等的弹性垫料[65]等。

## 参考文献


[1] "Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie", 4., Aufl., Bd. 9, S. 476～481, Verlag Chemie GmbH, Weinhein, 1975.

[2] Bolley, P. A., Justus Liebigs, *Ann. Chem.*, **106**, 230 (1858).

[3] "Kirk-Othmer", 2nd ed., vol. 5, pp. 231～239, 1964; 3rd ed., vol. 5, pp. 786～791, 1979.

[4] Scheer, W. E., *Chem. Inds.*, **54**, 203～205 (1944).

[5] "Kirk-Othmer", 1st ed., vol. 3, pp. 781～786, 1949.

[6] "Ullmann", 5th ed., vol. A6, pp. 233～398, 1986.

[7] Asinger, F., *Ber. Deut. Chem. Ges.*, **75**, 668 (1942).

[8] Girelli, A., Siniramed, C., *Riv. Combustibili*, **3**, 311 (1949).

[9] DE 1962894 (1971), Erlenbach, Lutz; Conrad, Cuno; Hermann, Rudolf (Wintershall).

[10] 常世伦等，氯碱工业，(12)，1～9(1990)。

[11] 河南化工，(5)，6～8(1994)。

[12] 安徽化工，(1)，50(1991)。

[13] 刘仁国等，武汉化工，(3)，37～46(1992)。

[14] 杨葆生，中国氯碱，(3)，34～38(1990)。

[15] 化学工业部科学技术情报研究所、化学工业部科学技术司、中国城市化工联合会组织编辑，《全国化工新产品手册》，266～267页，化学工业部科学技术情报研究所，北京，1992年。

[16] 钱有芳，"氯化石蜡"，载于魏文德主编，《有机化工原料大全》，第一卷，637～647页，化学工业出版社，北京，1989年。

[17] "83 829の化学商品"，化学工業日報社，p. 608，1983.

[18] 李民权，氯碱工业，(9)，22～32(1987)。

[19] "Unveröffentlichte Versuche Von D. Witzel", Chemische Werke Hüls AG.

[20] 增塑剂，(1)，59～69(1987)。

[21] 杨葆生，中国氯碱，(4)，28～29(1989)；氯碱工业，(11)，37～39(1988)。

[22] FR 1537013 (1968).

[23] DE 816694 (1947), Gison, A., Quiquerez, J. (Comp. Francaise de Raff.).

[24] AT 182707 (1955), Müller, H. E., Müller, A..

[25] "Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie", 3., Aufl., Bd. 5, S. 447, Urban & Schwarzenberg, München-Berlin, 1954.

[26] *European Chem. News*, **21** (532), 26 (1972); *HCP*, **56**(11), 141(1977); *HCP*, **54**(11), 128(1975).

[27] DE 2150599 (1972), McConnell, George Goodwin, Arthur, D. J. (ICI Co.).

[28] *杨葆生，中国氯碱，(7)，15～16(1993)。*

[29] 时敏江，氯碱工业，(6)，6～9(1994)。

[30] 曹声春等，石油化工，**15**(3)，137～140(1986)。

[31] 许际清，河南化工，(2)，12(1993)。

[32] JP 72-05922 (1972), (Nippon Carbide Industies Co., Ltd.).

[33] DE 1593716 (1973), (Wintershall AG).

[34] US 3567610 (1971).

[35] 张秀莲等，氯碱工业，(12)，29～31(1987)。

[36] 黄恩才等，河南化工，(5)，6～9(1991)。

[37] 乐道进等，湖北化工，(3)，36～38(1992)。

[38] *Chem. Mark. Pep.*, **243**(24), 49 (June 14, 1993).

[39] 中华人民共和国化学工业部主办，《世界化学工业年鉴》，144页，中国化工信息中心，北京，1992/1993年。

[40] 增塑剂，(2)，41～49(1986)。

[41] 任友直等编，《涂料工业用原材料技术标准手册》，767页，化学工业出版社，北京，1992年。

[42] 中国化工商品大全编委会，《中国化工商品大全》，689～690页，1036页，1050页，中国物资出版社，北京，1989年6月。

[43] 浙江省石油化工厅化工技术情报中心站、浙江省石油化学公司合编，《浙江省化工产品指南》，611～612页，浙江省石油化工厅化工技术情报中心站，杭州，1991年。

[44] 李宾，辽宁化工，(1)，27(1986)。

[45] 宁夏化工，(2)，47～48(1992)。

[46] US 4358509 (1982), (Lubrizol Corp.).

[47] JP 6284192 (1987), Kobori, Takeshi et al. (Kobe Steel, Ltd.; Nihon kousakuyu Co., Ltd.).

[48] CS 200003 (1983), Kolar, Jan, Kubista, Premysl, Vintner, Frantisek.

[49] 氯碱工业,(5),32(1990)。
[50] 聚氯乙烯,(4),48(1990)。
[51] CN 87 103188.
[52] JP 86-33242(1986),(Yokohams Rubber Co.).
[53] JP 82-102216(1982),(Daiden Co.,Ltd.).
[54] CN 85 105928.
[55] GB 2077310(1981),Fisher,Ian Stuart,Munks,Stephen Robert(ICI Co.).
[56] DE 3316197(1984),Stoeckert,Edgar.
[57] US 4410363 (1983), Supcoe, Robert F., Radakorich, Thomas, Rodgers, Stephen D. (United States Dept. of the Navy).
[58] US 4631302 (1986), Supcoe, Robert F., Radakorich, Thomas(United States Dept. of the Army).
[59] US 4371633(1983),Soltysyk,Alex N..
[60] 徐以俊、吕启东主编,《石油化工关联工业概览——精细化学品(一)》,35页,上海科学普及出版社出版,上海,1992年6月。
[61] US 4379857 (1983), Hansen, Douglas E. et al. (Cook paintand Varnish Co.).
[62] JP 83-162 678(1983),(Nippon Electric Co.,Ltd.).
[63] SU 1052530 (1983), Popova, S. D., Yurik, E. Z., Teleguz, L. N., Leiviman, A. L., Drobot, Yu. G., Salyuk,V. P..
[64] EP 274731 (1988), Tanaka, Toshiak (Idemitsu Petrochemical Co.,Ltd.).
[65] JP 85—173053 (1985), Kumasaka Sadao, Tada Satomi, Horikoshi Shigeo (Human Industry Corp.).

lühuanghua

# 氯磺化 Chlorosulfonation；Sulfochlorination

潘　鑫　大连理工大学化工学院


1. 概述…… 207
2. 反应机理…… 208
2.1. 芳烃用氯磺酸氯磺化机理…… 208
2.2. 烷烃氯磺化机理…… 208
3. 氯磺化方法…… 209
3.1. 芳烃类氯磺化方法…… 209
3.1.1. 过量氯磺酸法…… 209
3.1.2. 等量氯磺酸和硫酰氯法…… 210
3.1.3. 芳磺酸盐与五氯化磷或氧氯化磷反应…… 210
3.1.4. 芳烃重氮基的转换…… 211
3.1.5. 其他方法…… 211
3.2. 烷烃氯磺化方法…… 211
3.2.1. 光照氯磺化法…… 211
3.2.2. γ辐射氯磺化反应…… 212
3.2.3. 自由基引发的氯磺化…… 212
4. 氯磺化工艺流程及设备…… 212
4.1. 芳烃氯磺化工艺流程…… 212
4.1.1. 间歇式工艺流程…… 212
4.1.2. 连续法工艺流程…… 212
4.1.3. 芳烃氯磺化反应器…… 213
4.2. 烷烃类氯磺化设备及工艺流程…… 213
4.2.1. 光照氯磺化设备及工艺流程…… 213
4.2.2. 辐射氯磺化设备及流程…… 214
5. 磺酰氯的应用…… 214
5.1. 生成磺酸盐…… 214
5.2. 生成磺酰酚酯…… 214
5.3. 生成磺酰胺…… 215
5.4. 生成硫酚及二硫化物…… 215
5.5. 生成亚磺酸及砜…… 215
参考文献…… 215
基本参考文献…… 216


## 1. 概　述

在有机化合物的碳原子上引入磺酰氯基（—$SO_2Cl$）的反应称为氯磺化反应。

早在制得氯磺酸以前，1852年Gerhardt和Chancel就用苯磺酸钠与氧氯化磷反应制得苯磺酰氯[1]。Gerhardt和Chiozza用五氯化磷作用于苯磺酸或其盐也得到了苯磺酰氯[2]。

1854年A. W. Williamson叙述了氯磺酸的制法及性质[3]。1869年Knapp[4]和1871年Armstrong[5]将苯与氯磺酸反应得到了苯磺酰氯，并伴随着苯磺酸及二苯砜副产。1870年А. Ф. Волкова[6]用氯磺酸与甲苯作用，得到了甲苯的邻位及对位磺酰氯的异构混合物，并用冷冻法将对甲苯磺酰氯分出，留下的液态磺酰氯用真空蒸馏分出邻位异构体。此后，用过量的氯磺酸作用于芳烃及其衍生物遂成为制取芳烃及芳杂环磺酰氯的基本方法。

直至20世纪30年代氯磺酸的年产量一直是很小的，氯磺化反应研究得也较少。第二次世界大战时，氯磺化反应用于磺胺药物中间体的生产。战后，它在药物、合成甜味剂、染料、颜料及农药等有机合成领域中得到广泛应用。

1933年C. F. Reed[7]用二氧化硫和氯气的混合物在光照下作用于烷烃得到烷烃磺酰氯，这种方法称为“Reed过程”。1936年后这种方法逐渐发展起来。当时在美国它只得到有限的应用。但在二次大战期间德国将它用于生产烷基磺酸盐。也可以用硫酰氯（$SO_2Cl_2$）代替二氧化硫和氯气的混合物进行烷烃类氯磺化[8]。

除了光照引发这个自由基反应过程外，有用自由基引发剂诸如有机过氧化物及AIBN（偶氮双异丁腈[78-67-1]）来引发这个过程。也可以通过辐射分解来生成烷基自由基[9,10]。这种氯磺化方法在烷烃类磺酰氯及其衍生物的制造和各类聚烯烃的改性上有诸多应用。

## 2. 反应机理

### 2.1. 芳烃用氯磺酸氯磺化机理

1882年K. Heumann[11]提出氯磺化时首先生成磺酸，在过量的氯磺酸作用下磺酸进一步转变成磺酰氯。1921年L. Harding[12]根据甲苯与氯磺酸在不同反应条件下的实验结果也认为首先按下式生成磺酸。

$$CH_3C_6H_5+ClSO_3H\longrightarrow CH_3C_6H_4SO_3H+HCl$$

当用当量的氯磺酸反应时，反应停止在这一步。反应物中有过量氯磺酸时主要产物是磺酰氯，即所生成的磺酸按下式转变为磺酰氯。

$$CH_3C_6H_4SO_3H+ClSO_3H\longrightarrow CH_3C_6H_4SO_2Cl+H_2SO_4$$

因此，在产物分离前保持足够长的时间来完成这一过程对于获得磺酰氯的好收率是重要的。

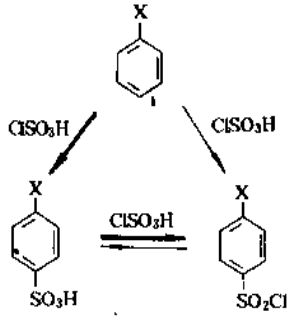
1949年Л. С. Солодарь和З. Н. Шевченко在研究乙酰苯胺的氯磺化机理时认为：乙酰苯胺在50℃与过量氯磺酸作用时首先生成磺酰氯和磺酸；磺酸在反应的第二阶段转变成磺酰氯，即在此阶段反应物中磺酸含量的下降量等于磺酰氯含量的上升量，最后达到各自含量不变[13]。

1951年A. А. Сирысков和Ю. Л. Кузьмина在研究对甲苯磺酰氯溶于由氯磺酸和硫酸组成的混合物时，发现磺酰氯逐渐部分地转变成磺酸，直至建立起平衡时止。测定了0℃时不同组成的硫酸与氯磺酸的混合物中达到平衡时的磺酰氯的量，求得了0℃时的平衡常数，计算了平衡时的组成。其计算值与测定值间的误差为±5%[14]。此后两位作者又测定了一系列磺酰氯在硫酸和氯磺酸的混合物中与各自的磺酸在不同温度下的平衡常数[15,16]。他们的研究表明，确实存在着下面的逆反应：

$$ArSO_2Cl+H_2SO_4\rightleftharpoons ArSO_3H+ClSO_3H$$

并在一定的温度和时间达到平衡。

1953年Б. Ю. Ясницкий通过对9个芳香族化合物与氯磺酸反应的热力学计算及实验研究得出如下的表示式：




其中X是第一类定位基。粗箭头表示反应的优势方向。作者指出，多数芳香族化合物与氯磺酸最初的快速反应阶段主要生成磺酸及少量磺酰氯。

$$ArH+ClSO_3H\longrightarrow ArSO_3H+HCl \quad (1)$$

在过程的第二阶段——慢的阶段，发生磺酸在过量的氯磺酸作用下变成磺酰氯同时生成硫酸。

$$ArSO_3H+ClSO_3H\rightleftharpoons ArSO_2Cl+H_2SO_4 \quad (2)$$

并指出这过程在低温下是可逆的，而高温下是不可逆的。因为高温下逆反应时分解成$SO_3$及HCl，后者由反应区内逸出。即除上述反应外，还存在如下反应[17,18]：

$$ArSO_2Cl+H_2SO_4\longrightarrow ArSO_3H+SO_3+HCl\uparrow \quad (3)$$

Б. Ю. Ясницкий特别指出硫酸的存在在氯磺化过程中起着重要的作用，它一方面降低了氯磺酸的浓度；另一方面又与磺酰氯反应使之变成磺酸，它的存在决定了氯磺化在该条件下的收率。

因此，芳烃氯磺化的机理基本上可以反应式(1)和(2)来表示。但热力学计算表明由于不同化合物和不同反应条件，不排除在反应初期存在着直接生成少量磺酰氯的可能[17]。

F. Cavagna等用$^{13}C$-NMR研究了乙酰苯胺与过量氯磺酸反应，所得的结果也支持上述机理[19]。

### 2.2. 烷烃氯磺化机理

烷烃与二氧化硫及氯气在光照下反应得到烷基磺酰氯[7]。反应必须通过光照、γ射线或化学自由基引发剂引发，产物主要是单磺酰氯，还有少量的二磺酰氯和多磺酰氯。此外，通过烷烃分子直接氯化形成副产烷烃氯化物。

用光引发的氯磺化时的基元反应如下[9]：

| | | $\Delta H$, kJ/mol |
|---|---|---|
| 链引发 | $Cl_2\xrightarrow{h\nu}2Cl\cdot$ | +249.5 (4) |
| 链增长 | $RH+Cl\cdot\longrightarrow R\cdot+HCl$ | −35.5 (5) |
| | $R\cdot+SO_2\rightleftharpoons R\dot{S}O_2$ | −127.5 (6) |
| | $R\dot{S}O_2+Cl_2\longrightarrow RSO_2Cl+Cl\cdot$ | (7) |
| 链中止 | $Cl\cdot+Cl\cdot\longrightarrow Cl_2$ | −249.5 (8) |
| 链反应总和 | $RH+Cl_2+SO_2\longrightarrow RSO_2Cl+HCl$ | −163±2 |
| 副反应 | $R\cdot+Cl_2\longrightarrow RCl+Cl\cdot$ | −104.9 (9) |
| | $R\cdot+O_2\longrightarrow ROO\cdot$ | (10) |
| | $RSO_2Cl\xrightarrow{h\nu}RCl+SO_2$ | −15.0 (11) |
| | $RSO_2Cl\xrightarrow{\triangle}RCl+SO_2$ | (12) |

上面所示氯磺化反应是由光引发的，链引发的裂解能至少要59.7kcal/mol (1kcal=4.1840kJ，下同)，相当

于波长为478.5nm的光所投入的能量。

也可用过氧化物、四乙基铅、AIBN及其他的自由基引发剂，产生烷烃类自由基[9]，然后发生链反应。例如：

$$R'OOR' \longrightarrow 2R'O\cdot$$

$$R'O\cdot + RH \longrightarrow R\cdot + HOR'$$

γ射线在反应溶液中引起自由基。它不同于在光反应中是起源于氯分子，而是由溶剂分子或直接由烃分子RH引起的[20]。例如：

$$RH \xrightarrow{\gamma} R\cdot + H\cdot$$

或由溶剂四氯化碳出发，随后开始反应[9]。

$$CCl_4 \xrightarrow{\gamma} Cl\cdot + \cdot CCl_3$$

链增长阶段总共放热39.0kcal/mol，与反应开始的方法无关。由光照法或γ射线法所产生的氯原子在反应(5)中与烷烃分子生成烃自由基及盐酸。由上述三种方法所形成的烷烃自由基在反应(6)中主要与二氧化硫反应。在反应(7)中生成磺酰氯及新的氯原子，后者进一步产生链反应。

当2个自由基再结合时，链发生中断。对于很纯的烷烃在四氯化碳中用光引发的氯磺化，由动力学测定可知，链中断是通过氯原子的再结合，即反应(8)而发生的[21]。另外的结合在很大程度上是不可能的。对于由γ射线引发的反应发生链中断是通过下式完成的[22]。

$$R\dot{S}O_2 + Cl\cdot \longrightarrow RSO_2Cl$$

副反应(9)的出现，对链反应本身并不成为负担，因为它也产生一个新的氯原子，但导致生成氯化产物。

氧阻止氯磺化反应进行，发生反应(10)。醇、吡啶、喹啉及其他物质也起抑止作用。磺酰氯对光的作用敏感，当同时存在氯时，发生反应(11)。它对热也不稳定，如反应(12)所示。由于(11)及(12)二个反应，氯磺化收率降低，氯化副产增加。

F. Asinger等[23~26]研究了在光存在下氯磺化反应的产物分布：丙烷一半为端部，一半中部取代[23]；正丁烷33%端部，67%中部取代[24]。在其他同类的自由基反应中伯与仲C—H键的反应性比例约1:3。十二碳烷也主要是仲碳原子被取代[27]。

曾提出异丁烷仅仅在端部取代，叔碳氢键不氯磺化，仅仅被氯化[25,26]。

F. D. Kopinke等[28]研究发现异丁烷在－20～10℃下氯磺化得到一个含20～25%叔丁基磺酰氯及75～80%异丁基磺酰氯的混合物。叔丁基磺酰氯在35℃以上以显著的速度脱去磺酰基。

比较稳定的能量低的自由基，如苄基自由基在甲苯的甲基氯磺化时，仅仅被氯化。这可能是由于一个稳定的自由基使反应(6)的平衡向左移动[9]。

在气相中氯磺化大部分生成氯化产物。所以气态烃类要在溶液中进行反应，如以四氯化碳为溶剂。甲烷气相反应效果不好，即使在加压下也仅仅生成少量的甲磺酰氯[9]。

M. S. Kharasch等叙述用硫酰氯($SO_2Cl_2$)通过光引发氯磺化。其实反应由组分二氧化硫及氯气借助于催化剂(如吡啶)进行的，得到磺酰氯。烷烃与硫酰氯当它们与过氧化物一起反应时，仅仅得到氯化产物[8]。

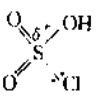
## 3. 氯磺化方法

### 3.1. 芳烃类氯磺化方法

芳烃及其衍生物氯磺化方法可分为芳烃类与过量氯磺酸一步反应法、先用氯磺酸生成磺酸然后用氯化酰化剂进一步转变成磺酰氯的两步法以及重氮基转换等其他方法。

#### 3.1.1. 过量氯磺酸法

芳烃类与过量氯磺酸(一般摩尔比为1:4～5)进行反应得到芳磺酰氯仍是目前常用的方法。



由于氯磺酸中氯原子的电负性较大，硫原子上带有较大的部分正电荷，所以磺化能力很强。过量的氯磺酸既作氯化剂，将磺酸转变为磺酰氯，又作为溶剂，使反应能在均相条件下进行。

有供电基的芳烃氯磺化反应容易进行，反应温度低，其定位规律也是进入邻对位。如乙酰苯胺在20～60℃反应，可得对乙酰氨基苯磺酰氯。甲苯在20℃以下采用不同的加料方式与过量的氯磺酸反应可得不同比例的邻、对位甲苯磺酰氯[29]。有吸电基的芳烃反应所需的温度较高，磺酰氯基进入间位。如硝基苯在90～105℃得到间硝基苯磺酰氯。分子中要引入两个磺酰氯基，则需较高的反应温度(120℃以上)。

氯磺酸的质量对反应收率有较大的影响，含有少量硫酸将显著地降低收率。新蒸馏过的氯磺酸中含有少量硫酰氯($SO_2Cl_2$)和焦硫酰氯($S_2O_5Cl_2$)，它们可以提高反应收率。五氧化二磷是强脱水剂，能与氯磺酸生成焦硫酰氯。后者与磺酸反应生成磺酰氯和氯磺酸[30,31]。

$$ArSO_3H + S_2O_5Cl_2 \longrightarrow ArSO_2Cl + ClSO_3H$$

因此有用氯磺酸中添加五氧化二磷来提高收率的。如乙酰苯胺氯磺化时，用4mol氯磺酸加0.5mol五氧化二磷，则磺酰氯收率可由80%提高到90%。

也有在氯磺酸中加五氯化磷使多氯磺化时获得高质量的产品[31,32]。

有时在氯磺化反应后期加入氯化亚砜，如铜酞菁氯磺化时，可提高分子中多磺酰氯的转化率，并提高产物水洗时的稳定性。这对于含有供电基的芳烃氯磺化时都是

可考虑选择的。

反应一般采用将芳烃或其衍生物在搅拌下加到有外部冷却的盛有氯磺酸的反应釜中，然后加热升温到各自适宜的温度，保温一段时间完成反应。放出的氯化氢气体在吸收塔内用水吸收。

生成的磺酰氯不溶于较低浓度的硫酸。可采用将反应物稀释的办法来分解过量的氯磺酸。为防止磺酰氯在酸性高温下的水解，一般都在低温下进行。

最常用的方法是使反应液流入冰水混合物中以分解过量的氯磺酸并析出产物。也有用在分解器中反应液呈细流流下与切线方向泵入的冰水接触进行连续分解的方法来析出产品，如铜酞菁多磺酰氯。

冰水析出的方法带来大量不能利用的废水。有采用一定浓度的稀硫酸去稀释反应物。如*N*-苯氨基甲酸甲酯[2603-10-3]与5.43mol的氯磺酸反应，生成的磺酰氯用40～50%硫酸在15～20℃分解过量的氯磺酸，所得的悬浮液快速过滤，滤饼用水洗至pH 6.5～7.0，在空气中干燥。按原料计收率为88.2%，含量可达99.2%。分解的母液含硫酸56.9%，其总量的70%在稀释到浓度为45～50%再用于下一批分解。这样的方法每吨对*N*-苯氨基甲酸甲酯磺酰氯[69812-51-7]产生150～200kg 100%氯化氢、3t 55～60%硫酸[33]。这种由一定浓度的硫酸中析出的磺酰氯其产品质量较高。

也曾对此产品提出将反应物流入预先冷却到-10～-15℃的15%盐酸中的办法来析出产物，利用放出氯化氢气体来维持温度不超过30～60℃，这样就不需在析出产物时进行外部冷却[34]。这种方法对于氯磺酸过量较少的反应是可以考虑的。

间硝基苯磺酰氯由于它们较为稳定，可采用冰盐水夹套冷却，向反应物中直接喷入定量的冰水雾的方法析出产品，保持温度不超过22℃；在过滤除去浓硫酸后(87%)，滤饼再转移到冰水中打浆、过滤、水洗。这样可以得到高质量的磺酰氯和高浓度的废酸，所用洗水也较少，有利于废液的处理。

苯磺酰氯常温下为液体(溶点13～14℃)，在用冰水分解后，用四氯化碳萃取苯磺酰氯，分层分离后，干燥，真空蒸馏，蒸出产品(113～115℃/10mm)[35]。

上述方法其主要缺点是废酸多，收率一般在75～85%。进一步提高收率，降低氯磺酸的用量，是人们关注的目标。

如利用卤烷烃二氯乙烷作溶剂，在无机盐或无机酸的铵盐存在下相应地减少氯磺酸用量来制取磺酰氯。1mol氯苯在3h内于55～60℃滴加到含17.5g氯化钠、349g(3mol)氯磺酸、250g 1,2-二氯乙烷的悬浮液中去，混合物在此温度下保温反应5h，倾入冰水中，分出有机层，蒸去溶剂，得到无水的对氯苯磺酰氯，收率91.2%[36]。

二苯硫醚与6mol氯磺酸在0.35～0.75mol氯化钾存在下在30～32℃反应2h，可获得90%收率的4,4′-二苯硫醚二磺酰氯，比不加KCl提高收率20%[37]。

采用在过量氯磺酸少量氯化钠存在下加入原料芳烃的0.1～3%的添加剂(具有表面活性的季铵盐——溴化十六烷基三甲基铵等)，收率可提高5%，杂质砜的含量降低，并降低产物中的含水量，强化了反应过程[38]。

用聚乙二胺$H_2N(CH_2CH_2NH)_nH$为催化剂，$n=1$～3，用量为原料芳烃的0.1～4%，反应2～4h，收率85～95%(4～10h，74～85%)[39]。

添加需氯磺化的芳烃的磺酸盐、酰胺、酐或酯来提高其磺酰氯的收率。如甲苯添加对甲苯磺酸的衍生物，在15～25℃反应，产物倒入20～30%的硫酸中去分解氯磺酸，析出产品，收率由88～90提高到97%，砜含量由5～6%降到1.2%[40]。

使用DMF来缩短反应时间。将3mol氯磺酸滴入含有0.05molDMF的35～40℃乙苯中，在此温度下继续搅拌反应1h，得到收率86.6%的乙苯磺酰氯，含90.4%的对位异构体[41]。

近年来各国都注意改善生态环境，过去大量酸性废水排放，恶化了环境。因此从氯磺化机理出发，先用近当量的氯磺酸磺化，再在催化剂存在下用氯化亚砜将磺酸转变为磺酰氯，最后再蒸出过量的氯化亚砜。氯化亚砜沸点较低，回收方便。例如：在*N*-苯氨基甲酸甲酯氯磺化中采用$ArH:ClSO_3H:SOCl_2:DMF=1:1.05:4.3:0.06$～0.1的摩尔比，在20～25℃将氯磺酸滴加到苯氨基甲酸甲酯与氯化亚砜混合物中去，在此温度下保持15min，添加DMF，再升温到75～85℃，加热反应30min，真空蒸出$SOCl_2$，把熔融物倒入结晶器，即可得到产品，收率98%[42]。

类似的思想也有用于3,3′-二苯砜二磺氯的制备中，废液进行循环套用[43]。

欧洲专利提出用氨基磺酸代替DMF作为助剂，对于易反应的液体芳烃类也使用少过量的氯磺酸及氯化亚砜。对氯苯等12个化合物进行了添加氨基磺酸的对比，比不加助剂的可相应地提高收率5～18%不等，所用的氨基磺酸仅为原料量的0.8～1.5%[44]。

### 3.1.2. 等量氯磺酸和硫酰氯法

美国专利介绍一种大分子量的烷基苯用1:1等摩尔比的氯磺酸和硫酰氯在溶剂($C_6$～$C_{10}$的烷烃)中反应的方法。此法不生成硫酸，也不发生烷基苯的氯化。产生的$SO_3$及HCl用碱吸收[45]。

$$ArH+ClSO_3H+SO_2Cl_2\longrightarrow ArSO_2Cl+SO_3\uparrow+HCl\uparrow$$

### 3.1.3. 芳磺酸盐与五氯化磷或氯氧化磷反应

将芳磺酸钠与五氯化磷共热后，加入冰水使之分离，

再提纯之[46]。此法常常用来鉴定芳磺酸，因为芳磺酰氯具有固定的熔点。

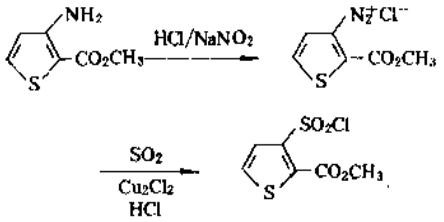
$$3ArSO_3Na+PCl_5\longrightarrow 3ArSO_2Cl+2NaCl+NaPO_3$$

将磺酸钠与过量的氧氯化磷一起共热，然后用冰水分解分离后提纯[46]。

$$2ArSO_3Na+POCl_3\longrightarrow 2ArSO_2Cl+NaCl+NaPO_3$$

### 3.1.4. 芳烃重氮基的转换

利用一些易于获得的芳胺，将其氨基通过重氮化转变成相应的重氮盐，并在氯化亚铜或氯化铜的存在下与二氧化硫反应得到相应的芳磺酰氯[47]。




以制备3-氯磺酰基噻吩-2-羧酸甲酯为例，向含有385g 36%的浓盐酸及120ml冰醋酸的混合物中（维持内温为0～7℃）加入133g 92.4%的纯3-氨基-2-羧酸甲酯。向此浆状物中在0～7℃慢慢加入58g亚硝酸钠溶于77ml水中的溶液。将这样得到的重氮盐溶液逐渐转移到第二个容器中去，其中盛有310ml冰醋酸，30g 36%浓盐酸，4.8g氯化亚铜及90g二氧化硫，维持温度在15～17℃。在重氮盐转移过程中，向第二个容器内慢慢地从液面下添加另外的60g二氧化硫。其后，反应混合物的温度允许逐渐升至21℃。混合物在室温搅拌到氮气释放完全。加660ml水使磺酰氯析出。过滤、水洗，在40℃真空干燥。粗产物为179.28g，经高压液相色谱分析含164.94g纯的磺酰氯，收率85.6%。粗产物含有少于0.5%的副产。此专利强调在重氮盐转变过程中的助促进剂的作用，借以减少副产，并提高收率。

重氮基转换法在获得某些结构时有一定实用价值。

### 3.1.5. 其他方法

如用丙二酰胺-*N*,*N*′-二磺酰氯与芳烃进行氯磺化的方法[48]，由于收率很低，尚无工业化的意义。

## 3.2. 烷烃氯磺化方法

### 3.2.1. 光照氯磺化法

烷烃氯磺化一般是液相反应，在−10～80℃之间进行。工业上一般于20～30℃在光照下将$SO_2$和$Cl_2$通入要反应的烃类。气态的烃类往往在溶剂中进行。工业上主要是不带支链的烷烃氯磺化，这样可得到链氯化副产较少的高收率的产品。带支链的烷烃更易于氯化。

由于$SO_2$和$Cl_2$与烃自由基之间存在着竞争，也就存在选择性问题。选择性SE可定义为氯磺化产物与全部转化的产物之比。

$$SE=\frac{\text{磺酰氯的氯}}{\text{总　氯}}=\frac{RSO_2Cl}{RSO_2Cl+RCl} \tag{13}$$

SE在0与1之间变化。

当反应(6)是可逆的，反应(11)和(12)除外，则：

$$\frac{RSO_2Cl}{RCl}=\frac{k_3k_4[SO_2]}{k_6k_{-3}+k_4[Cl_2]} \tag{14}$$

$k_3$与$k_{-3}$是反应(6)的正反应与逆反应速度常数。由于$k_{-3}$与$k_4$相比是很小的，因此(14)可简化为：

$$\frac{RSO_2Cl}{RCl}=\frac{k_3[SO_2]}{k_6[Cl_2]} \tag{15}$$

H. J. Schumacher和J. Stauff在其动力学测定中发现，在$Cl_2$与$SO_2$以等数量级完全溶解时，$k_3/k_6$值至少有100[21]。

没有溶剂的工业氯磺化时一般要生成10～20%链氯化产物。1mol $Cl_2$也仅能产生0.8～0.9mol的磺酰氯。其选择性在0.8～0.9之间。如合成汽油$C_{10}$～$C_{13}$，$Cl_2$溶于烃约3倍于$SO_2$，即$[SO_2]/[Cl_2]=1/3$。因此按式(13)和(15)计算，则$k_3/k_6$下降到接近12～27。

高温反应时选择性下降，不仅是由于磺酰氯的热稳定性差引起的，而且由于反应(6)的平衡常数随温度上升而变小，对于生成$RSO_2$不利。

G. H. Weinreich和Z. Ferenczy将环己烷在液态$SO_2$的悬浮液中于−15℃进行氯磺化，发现无氯化产物[49]。

虽然分解氯分子的解离能与波长478.5nm的光所提供的能量相当，但$Cl_2$对此波长的吸收系数很小。H. I. Joschek的工作发现，选择性在误差范围内不取决于发射光的波长。有光化性的灯发出300～400nm的射线所产生的选择性与400～500nm的光其选择性相同。但是低压汞灯基本上相当于253.7nm的光所给出的能量，此波长由于$SO_2$的滤波作用，仅有少量氯分子被激发，选择性很低[9]。

对纯的烃类氯磺化时需要5～50W·h/kg磺酰氯[9]。H. I. Joschek用他们设计的反应器反应时确定，对有光化性的灯，其所需能量的最佳值为15W·h/kg $C_{15}$烷烃磺酰氯。低于此值，则选择性下降。

选择性与光量$I_a$的关系为选择性随吸收的光量的减小而降低。在吸收光量足够高时，选择性在0.8左右。

在足够高的光强度下，反应溶液中只存在很少的氯分子（溶液不显绿色），因为在气体出口处它们就反应掉了。在气体出口的界面处，自由基浓度较高，烃类自由基也比溶液中的多，与由气相来的$SO_2$反应。由于此时不是由在烃类中溶解度不同的$Cl_2$和$SO_2$的扩散提供反应物，所以反应选择性好。如果$Cl_2$和$SO_2$分别引入反应器，则

选择性明显下降。

H. I. Joschek 介绍了一种进行烷烃光化氯磺化的反应器（图1）及其实验方法[9]。

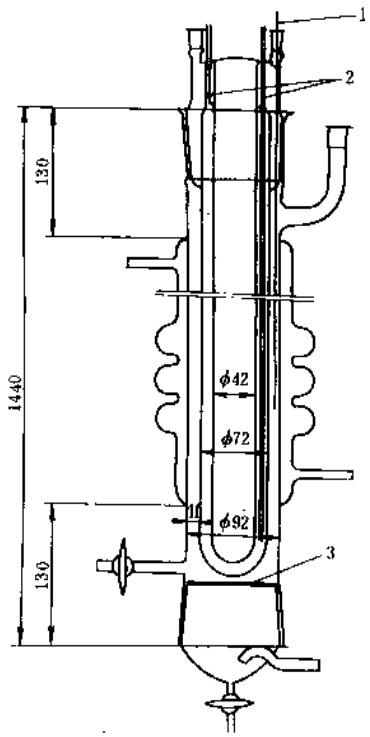



图 1 光化氯磺化反应器

1—电阻温度计；2—接冷却水；3—烧结滤板

它由许多同轴、长1.20m左右的玻璃管组成。在反应器中心装上光源，光源与反应空间之间有一个冷却夹套，其中充满滤液，整个反应器外还有第二个水夹套。反应空间是一个环状缝隙。$Cl_2$和$SO_2$从下面经过一个烧结滤板引入。整个反应器用铝泊包严，以隔离外界的光或射线。对反应器的照射强度约为20mW/cm²。

反应前反应物用纯氮鼓1h。正常情况下反应器中放入2.5kg $C_{13}$～$C_{17}$烷烃，每小时通入69.5L $SO_2$（过量10%）和63L $Cl_2$，在室温和－0.017MPa（130mmHg）下进行反应。反应结束转化率为25%，含总氯量约为3.3%。

### 3.2.2. γ辐射氯磺化反应

γ射线引发的氯磺化反应与光化学反应的情况非常相似。射线强度在30～40γ/min之下时，反应速度与射线强度的平方根成正比，在160～400γ/min之上时反应速度与射线强度无关。反应速度可由$Cl_2$及$SO_2$通入速度决定。在四氯化碳溶液中进行时，链反应由下式引发：

$$CCl_4 \xrightarrow{\gamma} CCl_3\cdot + Cl\cdot$$

无溶剂时，则：

链引发

$$RH \xrightarrow{\gamma} RH^{\dagger} + e$$

$$RH + RH^{\dagger} \longrightarrow RH_2^{+} + R\cdot$$

$$Cl_2 \xrightarrow{\gamma} Cl\cdot + Cl\cdot$$

按通常的链反应进行氯磺化[20]。其链的中止Cl·与$RSO_2$的结合是主要的。

$$RSO_2 + Cl\cdot \longrightarrow RSO_2Cl$$

也有用γ射线与AIBN一起作用的[50]。

$$Me_2C(CN)-N=N-C(CN)Me_2 \xrightarrow[\text{或}>60^\circ]{\gamma} 2Me_2C(CN)\cdot + N_2$$

$$Me_2C(CN)\cdot + Cl_2 \longrightarrow Me_2C(CN)-Cl + Cl\cdot$$

由AIBN与γ辐射联合引发辐射氯磺化反应，不仅转化率高于AIBN或γ辐射任何一种单一引发效果，且也高于AIBN与γ辐射两种单一引发结果的简单加和。说明AIBN不仅有引发作用，而且对氯磺化反应有敏化作用。

### 3.2.3. 自由基引发的氯磺化

用自由基引发剂产生的自由基所引发的氯磺化反应，只要体系中保持高的自由基浓度，反应便能高速进行。引发剂的量要使在一定温度下的每一时刻都有足够量的自由基生成，使所有的氯都发生反应。但选择性不及光化学反应。

## 4. 氯磺化工艺流程及设备

### 4.1. 芳烃氯磺化工艺流程

#### 4.1.1. 间歇式工艺流程

芳烃氯磺化就其单个品种来说，产量不是很大，因而大都采用单锅间歇式操作。

如制造农药三氯杀螨砜（2,4,5,4'-四氯二苯砜）时的中间体2,4,5-三氯苯磺酰氯，是由1,2,4-三氯苯与过量氯磺酸氯磺化而得[51]，反应流程见图2。其间歇法的流程适合大部分氯磺化反应。

#### 4.1.2. 连续法工艺流程

连续过程有利于大批量生产。G. Iliescu 等[52]提出一种能用于液体及固体芳烃连续氯磺化的装置，并把它用于苯的氯磺化。94% 的氯磺酸及98% 的苯各自以9.2kg/h及1.91kg/h的流速同向进入反应器。停留时间为60～80min，反应温度38～40℃。粗产物连续分散于冷水中来分解过量的氯磺酸和分离产物。得苯磺酰氯的粗收率为71%。工艺流程见图3。

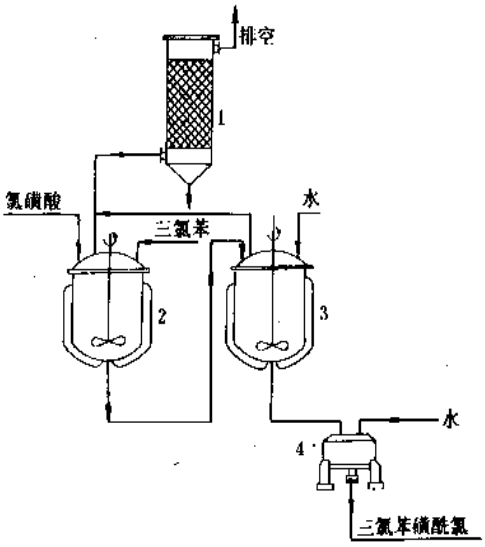



图 2　三氯苯磺酰氯生产工艺流程

1—盐酸吸收塔；2—氯磺化釜；3—水析釜；4—离心机

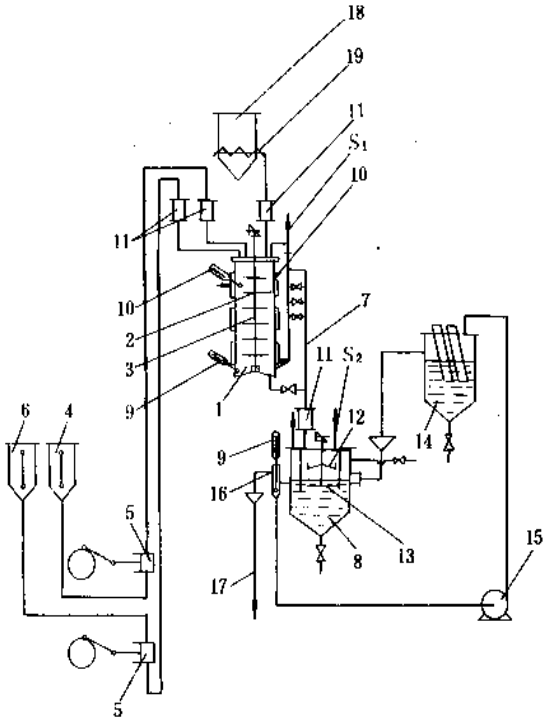



图 3　连续法氯磺化工艺流程

1—反应器；2—搅拌桨；3—轴；4—氯磺酸计量槽；5—给料泵；6—苯计量槽；7—虹吸管；8—分解器；9—温度计；10—加热夹套；11—视镜；12—旋转分布盘；13—搅拌桨；14—接受器；15—泵；16—预分离器；17—导流管；18—高位储槽；19—定量给料器；$S_1$，$S_2$—至氯化氢吸收系统

#### 4.1.3.　芳烃氯磺化反应器

波兰专利介绍了一种自循环管式反应器，用于苯磺酰氯的制造[53]。J. Dieter 等提出一种适合于芳烃磺化、氯磺化及硝化的卧式液相连续反应器[54]。

间歇式氯磺化反应一般在表面搪瓷的钢质反应器内进行。这种反应器有良好的耐酸性腐蚀性能。但如果反应器内壁表层的搪瓷受到破坏，钢质锅体将受到酸的腐蚀，是很危险的，必须及时发现并进行修补。有文献报道，在二氯噻叠氮 (dichlorothiazide [32586-75-7]) 生产中，间氯苯胺用氯磺酸及氯化亚砜进行二氯磺化时，加入1～2%的甲醛作为降低酸性母液对碳钢-20腐蚀活性的抑制剂，而不影响产物的质量和收率。在生产该产品的氯磺化过程中，搪瓷设备表面遭破坏后，该设备迅速被腐蚀的危险性可以大大降低[55]。

### 4.2.　烷烃类氯磺化设备及工艺流程

#### 4.2.1.　光照氯磺化设备及工艺流程

H. G. Boynton 等详细介绍了一种高压光化反应器 (图4)。它有利于气液两相的接触和反应热的移去，并易于放大到商业规模[56]。他们还提供了中试规模的反应流程 (图5)。

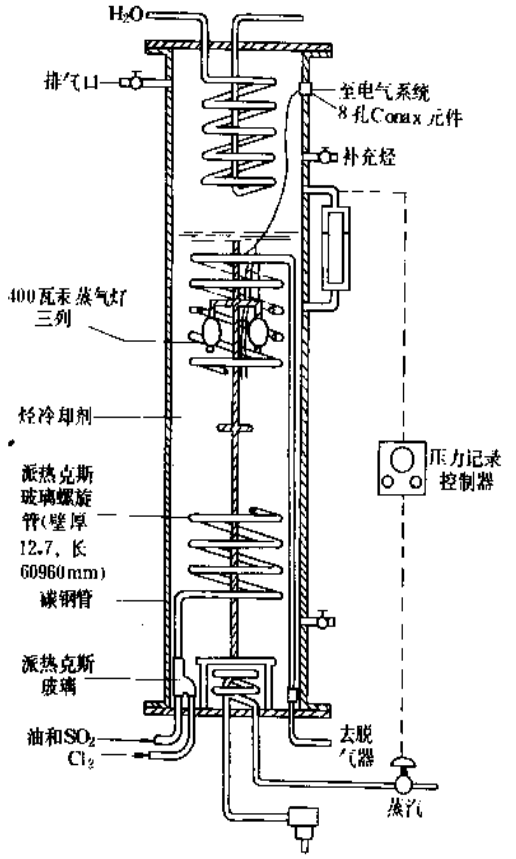



图 4　高压光化反应器

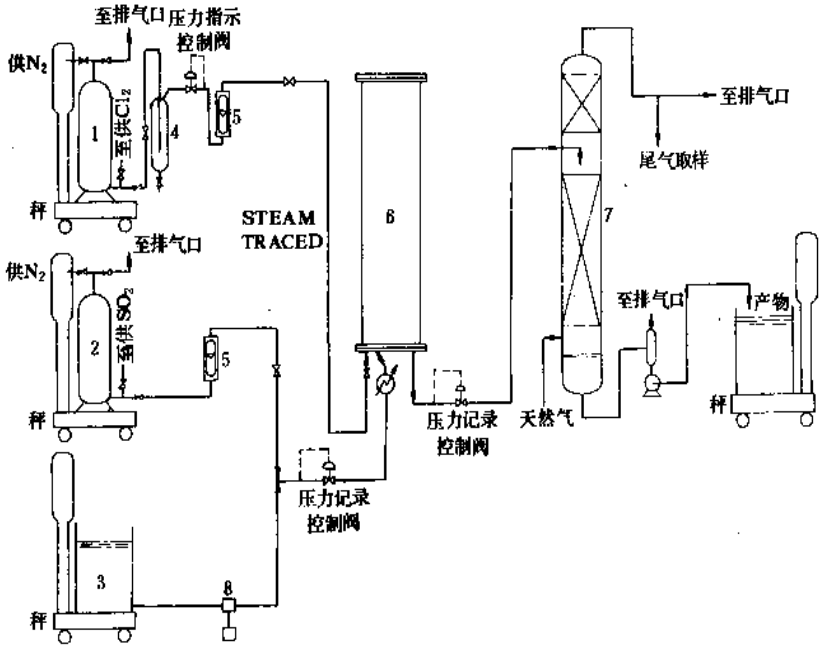



图5 光化学中试厂示意图

1—氯气贮罐；2—二氧化硫贮罐；3—原料油贮槽；4—蒸汽夹套汽化器；5—流量计；6—反应器；7—脱气器；8—配比泵

#### 4.2.2. 辐射氯磺化设备及流程

A. Schneider 等介绍了用于环己烷辐射氯磺化的生产流程（图6）和进行氯磺化研究的设备[10]。辐射源可用$^{60}Co$或$^{137}Cs$[57]。

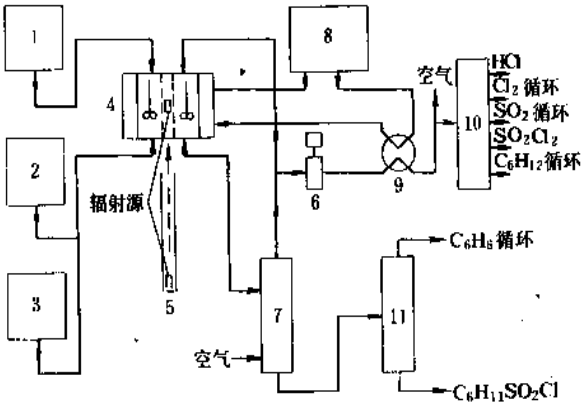



图6 环己烷辐射氯磺化流程

1—$C_6H_{12}$贮罐；2—液$Cl_2$贮罐；3—液$SO_2$贮罐；4—反应器；5—水井（辐射源用）；6—压缩机；7—汽提塔；8—冷冻系统；9—冷凝器；10—分馏塔；11—真空蒸馏塔

## 5. 磺酰氯的应用

磺酰氯的直接用途较少，大部分都是作为中间体用于精细化工产品的合成中。

### 5.1. 生成磺酸盐

$C_{10}$～$C_{20}$烷烃经氯磺化后用氢氧化钠皂化生成烷基磺酸钠盐，作为表面活性剂[58]。

含芳烃的聚醚砜、聚砜化合物经氯磺酸氯磺化，再水解成磺酸钠，它们用于逆渗析、超滤、离子交换、电渗析等的成膜材料[59,60]。用聚乙烯中空纤维经光照氯磺化，再用氢氧化钠水解成磺酸钠，用于制作离子交换膜，对醇-水混合物具有特异的分离效能[61]。

聚乙烯经氯磺化、皂化进行表面处理，可赋予它抗静电、防雾、可染色、可粘接等性能[62]。此外大量的各类聚烯烃及其共聚物通过氯磺化进行改性，使之具有各种性质，如好的抗油性[63]、优异的冷易弯性[64]及改进其机械性能[65]。对废塑料聚乙烯也可进行氯磺化加工改性[66]。

烷烃的脂肪酸酯经氯化及光照氯磺化后再用氢氧化钠皂化及中和，产物为一稳定的乳液，可作皮革及毛皮用的油剂[67,68]。

### 5.2. 生成磺酰酚酯

磺酰氯可以与酚类化合物生成磺酰酚酯，一些弱酸性染料中就具有这种结构。如酸性黄-76 (C. I. 18850) [6359-88-2]，酸性黄-40 (C. I. 18950) [6372-96-9]，酸性橙-63 (C. I. 22870) [15792-50-4]，酸性红-111 (C. I. 23266) [6358-57-2]。它们都是对甲苯磺酰氯与母体染

料的苯酚羟基反应而得[69]。

## 5.3. 生成磺酰胺

磺酰氯与氨及胺类反应生成磺酰胺。其中最为重要的是用于磺胺类药物的合成。如用于治疗流脑的磺胺嘧啶 (sulfadiazine) [68-35-9]，适于治疗尿路感染、呼吸道感染的新诺明 (sulfamethoxazole) [723-46-6]，治疗肾盂肾炎、膀胱炎、扁桃体炎等的磺胺对甲氧嘧啶 (sulfamethoxydiazine) [651-06-9]，以及利尿药氢氯噻嗪 (hydrochlorothiazide) [58-93-5] 等都具有磺酰胺结构[70]。

## 5.4. 生成硫酚及二硫化物

硫酚常用于药物、农药、感光材料等精细化工产品的合成中。如对氯苯磺酰氯可用铁粉硫酸和硫酸还原成对氯苯硫酚，用于合成安眠类药物泰尔登 (taractan) [113-59-7][71]。由对甲苯磺酰氯还原成对甲苯硫酚，用于晒图纸高速重氮感光剂中间体——2,5-二乙氧基-4-(4′-甲苯基硫代)苯胺[68400-48-6]的合成[72]。间硝基苯磺酰氯可用催化剂量的碘氢酸和焦亚硫酸钠还原成二硫化物，再用硫化钠还原成间氨基苯硫酚，用于活性蓝-19 (C. I. 61200) [2580-78-1] 的合成[73]。

## 5.5. 生成亚磺酸及砜

磺酰氯可以方便地用亚硫酸钠还原成亚磺酸。它可进一步与卤烷或环氧乙烷反应生成砜基化合物。如对乙酰氨基苯磺酰氯可以还原成对乙酰氨基苯亚磺酸，再与氯乙醇或环氧乙烷反应生成对乙酰氨基苯-β-羟乙基砜，经乙酰基水解和硫酸酯化生成对氨基苯-β-羟乙基砜硫酸酯 [2494-89-5]。类似地由间硝基苯磺酰氯可生成间氨基苯-β-羟乙基砜硫酸酯 [2494-88-4]。它们都是活性染料的重要中间体。含羟乙基砜硫酸酯基的染料如活性黄-17 (C. I. 18852) [20317-19-5]，活性蓝-19等都涉及氯磺化反应。

2,4,5-三氯苯磺酰氯用于农药杀螨砜 [116-29-0] 的合成[51]。一些聚芳砜高分子化合物是耐高温的成膜材料[50]。

## 参考文献


[1] Gerhardt, Chancel, *Jahresber. Fortschr. Chem.*, **1852**, 433.

[2] Gerhardt, Chiozza, *Liebig. Ann. Chem.*, **87**, 299(1853).

[3] Williamson, A. W., *Proc. R. Soc. London*, **7**, 11(1854).

[4] Knapp, *Chem. Zentralbl.*, **1869**, 41.

[5] Armstrong, *J. Chem. Soc.*, **29**, 173～176(1871).

[6] Волкова, А. Ф., *Zh. Russ. Fiz.-Khim. Ova.*, **2**, 161 (1870).

[7] US 2046090(1986), Reed, C. F..

[8] Kharasch, M. S., Read, A. T., *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 3089(1939); Kharasch, M. S., Chao, T.-H., Brown, H. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 2393(1940).

[9] Joschek, H. I., *Chem.-Ztg., Chem. Appar.*, **93**, 655～664 (1969).

[10] Schneider, A., Chu, Ju-Chin, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **3**, 164(1964); Schneider, A., Chu, Ju-Chin, *A. I. Ch. E. Journal*, **10**, 930(1964).

[11] Heumann, K., Köchlin, P., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **15**, 1118(1882).

[12] Harding, L., *J. Chem. Soc.*, **119**, 1261(1921).

[13] Солодарь, Л. С., Шевченко, З. Н., *Ж. прикл. хим.*, **22**, 508, 874(1949).

[14] Спрыскоп, А. А., Кузьмина, Ю. Л., *Ж. общ. хим.*, **21**, 714 (1951).

[15] Спрыскоп, А. А., Кузьмина, Ю. Л., *Ж. общ. хим.*, **21**, 1887 (1951).

[16] Спрыскоп, А. А., Кузьмина, Ю. Л., *Ж. общ. хим.*, **23**, 1536 (1953).

[17] Ясницкий, Б. Ю., *Ж. общ. хим.*, **23**, 107(1953).

[18] Ясницкий, Б. Г., *Ж. общ. хим.*, **23**, 1953(1953).

[19] Cavagna, F., Grewer, T., Jaenicke, O., Zeiniger, H., *Chem. Ing. Tech.*, **50**, 51(1978).

[20] 穆拉提等，辐射研究与辐射工艺学报，**9**, 69(1991)。

[21] Schumacher, H. J., Stauff, J., *Angew. Chem.*, **55**, 341 (1942).

[22] 穆拉提、刘钧臣、刘松青、王凤菊、赵军，辐射研究与辐射工艺学报，**9**, 69(1991)。

[23] Asinger, F., Schmidt, W., Ebeneder, F., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **75**, 34(1942).

[24] Asinger, F., Ebeneder, F., Böck, E., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **75**, 42(1942).

[25] Asinger, F., Ebeneder, F., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **75**, 344(1942).

[26] Asinger, F., Geiseler, G., Hoppe, M., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **91**, 2130(1958).

[27] Asinger, F., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **77**, 191(1944).

[28] Kopinke, F. D., Kröckel, W., Pritzkow, W., *J. Prakt. Chem.*, **321**, 107(1979).

[29] SU1330131(1987), Попкова, И. А., Козлов, В. А..

[30] Спрыскоп, А. А., *Ж. Общ. хим.*, **21**, 2022(1951); **22**, 661 (1952).

[31] Прошечкина, Т. И., Шишкина, В. И., Негодяев, Н. Д., Новикова, Г. М., Изв. Высш. Учебн. Завод., Хим. и Хим. Технол., **12**, 903(1969).

[32] Новикова, Г. М., Шишкина, В. И., Ионина, Н. Т., Изв. Высш. Учебн. Завод. Хим. и Хим. Технол., **17**, 1360 (1974).

[33] Андосон, В. В., Ерохина, Е. В., Шемерянкин, Б. В., Шумов, В. Н., Франгулян, Г. А., Тимошкова, И. Ф., Силкина, А. В., Бахарева, А. А., Дергачев, В. К., Хим.-Фарм. Ж., **12**, 127(1978).

[34] SU 228677(1968), Строгин, Г. М., Шишкина, А. И., Левина, П. Г..
[35] Clarke, H. T., Babcock, G. S., Murray, T. F., in Blatt, A. H. (ed.), "Organic Syntheses", 2nd ed., coll. vol. 9, pp. 85～87, New York, 1951.
[36] DE—OS 3306597(1984), Yamaguchi, A., Yamaguchi, K., Sugimoto, K., Tanabe, Y..
[37] SU 706409(1979), Москвичев, Ю. А., Сапунов, В. А., Миронов, Г. С., Мирская, А. Н., Воронков, М. Г., Синева, Л. И., Салазкин, С. Н., Егоров, А. Е..
[38] SU 958414(1982), Бурмистров, С. И., Лимаренко, Л. И., Цедал, В. Н., Песконский, В. А., Самодригина, М. В., Березин, В. А., Тарасевич, А. В., Кашин, С. В..
[39] SU 1490112(1989), Антипанова, В. Е., Магид, А. Б..
[40] SU 1622367(1991), Попкова, И. А., Козлов, В. А..
[41] 公開特許公報 FZ—204476(1990), 宗形幹雄, 石井忠男.
[42] SU 1684278(1991), Лаврова, О. Б., Ширяев, А. К..
[43] SU 1685930(1991), Колотило, М. В., Есипов, Г. В., Онищенко, Н. А., Пилипенко, Н. Ю..
[44] EP—A 0403947(1990), Michael, M., Wolfgang, T..
[45] US 3772373(1969), Lee, R. J..
[46] Adams, R., Marvel, C. S., in Blatt, A. H. (ed.), "Organic Syntheses", 2nd ed., coll. vol. 9, pp. 84～85, New York, 1951.
[47] GB 2159156(1985), Levitt, G., Pater, R. V..
[48] Wittmann, H., Sroka, P., Sterk, H., Ziegler, E., *Monatsh. Chem.*, **100**, 734(1969).
[49] Weinreich, G. H., Ferenczy, Z., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2715(1966).
[50] 李崔、刘钧臣、刘松青、王凤菊、穆拉提、韩金萍, 辐射研究与辐射工艺学报, **9**, 134(1991)。
[51] 化学工业出版社组织编写,《化工生产流程图册》, 增订二版, 上册, 411页, 化学工业出版社, 北京, 1984年。
[52] RO 50482(1968), Iliescu, G., Andreescu, G., Zlota, A..
[53] PL 119245 (1983), Ozimkiewicz, Z., Paprocki, T., Życzyński, J., Maczeński, S..
[54] DD 103390(1974), Dieter, J., Todor, K., Gerhard, W..
[55] Горячев, Н. Т., Шаронарникова, Л. А., Ильичев, Ю. Е., Воронин, В. Г., Хим-Фарм. Ж., **24**, 74(1990).
[56] Boynton, H. G., Lewis, E. W., Watson, A. T., *Ind. Eng. Chem.*, **51**(3), 267(1959).
[57] Wuckel, L., *Chem. Techn.* (*Leipzig*), **20**, 1(1968).
[58] DD 290775(1991), Horst, B., Bernd, H., Guenter, L., Reiner, R., Dieter, W..
[59] US 4508852(1985), Bikson, B., Coplan, M. J., Götz, G..
[60] 北京科学院环境化学研究所治理室, 环境科学, (1), 75(1979)。
[61] 薛碧华、李文俊, 功能高分子学报, 2(4), 275(1989)。
[62] EP 67571(1982), Chaim, F., Rami, M..
[63] 公開特許公報 昭63—57607(1988), 中川辰司, 石田良昭, 金坂順一郎, 兼重洋右.
[64] DE—OS 3326157(1984), Nakagawa, T., Narui, M., Sakanaka, Y..
[65] 公開特許公報 昭 59—15406(1984), 鳴井卫, 中川辰司, 坂中靖弘.
[66] CN GK 1036017(1989), 王利生。
[67] DE—OS 3238741 (1984), Wolf-Dieter, W., Manfred, B., Horst, B., Hans Herbert, F., Friedrich, P..
[68] DE—OS 3335845(1985), Wolf Dieter, W., Friedrich, P..
[69] 周春隆编著,《酸性染料及酸性媒介染料》, 122页, 131页, 化学工业出版社, 北京, 1989年。
[70] 中华人民共和国卫生部药典委员会编,《药典注释》, 中华人民共和国药典1990年版, 948页, 941页, 429页, 945页, 化学工业出版社, 北京, 1993年。
[71] 奚若明、张明国主编,《中国化工医药产品大全》, 第二卷, 268页, 科学出版社, 北京, 1990年。
[72] 穆宝菡, 化学通报, (7), 403(1980)。
[73] CN—SD 1017805B(1992), 潘鑫。

## 基本参考文献

1. Ворожцов, Н. Н., "Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей", 4—ое из., С. 88～91, С. 105～107, Москва, 1955.
2. Mark, H. F., "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", vol. 6, pp. 442～449, New York, 1967.

lühuanghua juyixi xiangjiao

## 氯磺化聚乙烯橡胶 Chlorosulfonated Polyethylene Rubbers

见橡胶 2. 合成橡胶。

lühuangsuan jiqi yanshengwu

# 氯磺酸及其衍生物　Chlorosulfonic Acid and Its Derivatives

赵季芝　太原化工厂
汪金锡　太原化工厂

1. **概述**…… 217
2. **性质**…… 217
2.1. 物理性质…… 217
2.2. 化学性质…… 217
3. **生产方法**…… 218
3.1. 气相合成法…… 218
3.2. 气-液相合成法 …… 219
3.3. 技术进展…… 219
4. **经济概况**…… 219
4.1. 国内外生产现状…… 219
4.2. 技术经济状况…… 220
4.2.1. 消耗定额…… 220
4.2.2. 消费构成…… 220
5. **产品规格和分析方法**…… 221
5.1. 产品规格…… 221
5.2. 分析…… 221
6. **安全与环保**…… 221
7. **用途**…… 222
8. **重要衍生物**…… 222
8.1. 苯磺酰氯…… 222
8.2. 甲苯磺酰氯…… 223
8.3. 对氯苯磺酰氯…… 223
8.4. 对乙酰氨基苯磺酰氯…… 223
**参考文献**…… 223

## 1. 概　述

氯磺酸 [7790-94-5]，分子式 $HSO_3Cl$，分子量116.531，结构式 $HOSO_2Cl$。氯磺酸是一种无机酸，但它是一种"特殊"的酸。所谓特殊，是指它在实际应用中不是利用它的酸的性质，而是用它作磺化剂、磺酰氯化剂（氯磺化剂）及硫酸酯化剂。由于这种特殊性，使它的应用范围远远小于其他无机酸，其产量也比无机酸小得多。

氯磺酸是在1854年由A. W. Williamson制得的[1]。但其结构经过多年的争论直到1941年，Dharmatti[2]采用磁化系数测定法证明氯原子是直接结合在硫原子上的，和由Gerding[3]、Gillespie、Robinson[4]用拉曼光谱对其做出了进一步的证实，这才确定了氯磺酸的结构为一个氯原子取代了硫酸的一个羟基，可看成是一氯代硫酸。

在30年代以前，氯磺酸的产量还很小。第二次世界大战促使其产量迅速增长。当时氯磺酸主要用于军用烟幕弹和磺胺类药物的中间体。随着合成洗涤剂工业的兴起和其他工业的发展，给氯磺酸提供了广阔的市场。作为生产洗涤剂、医药、染料和农药等产品的中间体和原料，需求量持续增长[5]。

## 2. 性　质

### 2.1. 物理性质[6~8]

氯磺酸是无色或淡黄色油状液体。有强腐蚀性和吸水性。加热到沸点以上分解成二氧化硫、氯和水。氯磺酸可与三氧化硫、纯硫酸和焦硫酰氯以任何比例混合，且可溶解在二氯甲烷、氯仿、1,1,2,2-四氯乙烷、1,2-二氯乙烷、乙酸、乙酸酐、三氟乙酸、三氯乙酸酐、氯化硫酰和液体二氧化硫中，难溶于二硫化碳、四氯化碳。氯磺酸可与醇类、酮类起反应。氯化氢在氯磺酸中溶解度（20℃）为0.5%（重量），且随着温度的升高溶解度急剧下降。物理性质见表1。

### 2.2. 化学性质[9,10]

正常条件下氯磺酸是稳定的强酸。在其四面体结构的分子中含有一个较弱的S　Cl键。具有很高的活性。

氯磺酸的主要化学性质如下：

(1) 几乎腐蚀所有的金属，并产生氢气。

表1 氯磺酸的物理性质

| 性质 | 数值 |
|---|---|
| 凝固点,℃ | -80～81 |
| 沸点(伴有分解),℃ | 151～152 |
| 蒸气压($P$以Pa,$T$以K表示) | $\lg P=11.495-\frac{2752}{T}$ |
| 密度①,kg/m³ | |
| 20℃ | 1753 |
| -70℃ | 1900 |
| -10℃ | 1800 |
| $t$(0～100℃) | $d_4^t=1784.7-1.616$ $+1.21t^2\times10^{-3}$ $-4.1t^3\times10^{-6}$ |
| 比热容(15～80℃)J/(kg·K) | $1.18\times10^3$ |
| 汽化热(沸点),J/mol | $53.6\times10^3$ |
| 水中溶解热(18℃),J/mol | $168.7\times10^3$ |
| 生成热(由元素,25℃)J/mol | $-597.5\times10^3$ |
| 粘度,mPa·s | |
| -31.6℃ | 10 |
| -17.8℃ | 6.4 |
| 15.6℃ | 3.0 |
| 49℃ | 1.7 |
| 折射率 $n_D^{15}$ | 1.473 |
| 介电常数(15℃) | 60±10 |
| 电导率(25℃),S/cm | $0.2\sim0.3\times10^{-3}$ |

① 因氯磺酸在沸点下会分解,其蒸气密度不能精确测定。

(2) 氯磺酸在汞盐或其他催化剂存在下,加热分解成氯化硫酰和硫酸[11]。长时间加热或蒸馏,尤其在真空中,氯磺酸分解为氯化氢、三氧化硫、氯、氯化焦硫酰($S_2O_5Cl_2$)、氯化硫酰($SO_2Cl_2$)和硫酸[12]。

(3) 有很强的吸湿性。遇水激烈反应,可形成爆炸,并放出大量白色烟雾。

$$HSO_3Cl+H_2O\longrightarrow HCl+H_2SO_4$$

(4) 与强脱水剂三氧化硫或五氧化二磷作用均可生成焦硫酰氯。

$$2HSO_3Cl\xrightarrow{P_2O_5}S_2O_5Cl_2+H_2O$$

(5) 氯磺酸可与芳烃、醇、酚、胺等反应[13]。与等摩尔的芳烃在温和条件下可生成磺酸[14],反应通常不受分子中其他取代基的影响。当有过量氯磺酸存在时则可生成磺酰氯[15]。

$$ArH+HSO_3Cl\longrightarrow ArSO_3H+HCl$$

$$ArSO_3H+HSO_3Cl\longrightarrow ArSO_2Cl+H_2SO_4$$

醇、酚等与氯磺酸反应生成硫酸酯。

$$ROH+HSO_3Cl\longrightarrow ROSO_3H+HCl$$

氯磺酸同没有双键或其他活性基团的烷烃反应比较缓慢。所以长键饱和脂肪醇同氯磺酸反应可生成相应没有断链、不需脱色的硫酸酯[16]。

(6) 氯磺酸可作为聚合反应、脂肪酸酯化反应、烯烃的烷基化反应用的催化剂[17,18]。也可用于氯乙酸反应的催化剂[19]。

## 3. 生产方法

工业上制取氯磺酸,主要基于氯化氢与三氧化硫的反应[20,21]:

$$HCl+SO_3\longrightarrow HSO_3Cl$$

原料三氧化硫可以来自发烟硫酸[22],或使用接触法硫酸装置产生的含三氧化硫的接触气。氯化氢是由氯气和氢气直接合成。也有用浓盐酸、浓硫酸与食盐制得。工业上使用的氯化氢都由合成法提供。

氯磺酸的工业化生产方法可分为气相法、气-液相法和液相合成法。国外多以气相合成法为主,国内氯磺酸生产大多采用气-液相合成法。以粗氯磺酸作母液,循环吸收$SO_3$和HCl制备氯磺酸的液相合成工艺[23],由于工艺流程长,对设备腐蚀性大,环境污染严重,现已基本淘汰。

### 3.1. 气相合成法

气相合成法是原料$SO_3$气体与经硫酸脱水干燥、含量达85%以上的干燥HCl气体直接进入合成塔合成。生产工艺为自发连续过程。$SO_3$和HCl按摩尔比反应。HCl一般过量3～5%,甚至10%。在150～230℃下进行气相反应,生成氯磺酸气体,然后进行冷却、分离等工艺过程,得到液体氯磺酸。

气相法合成氯磺酸典型的工艺流程图见图1。由

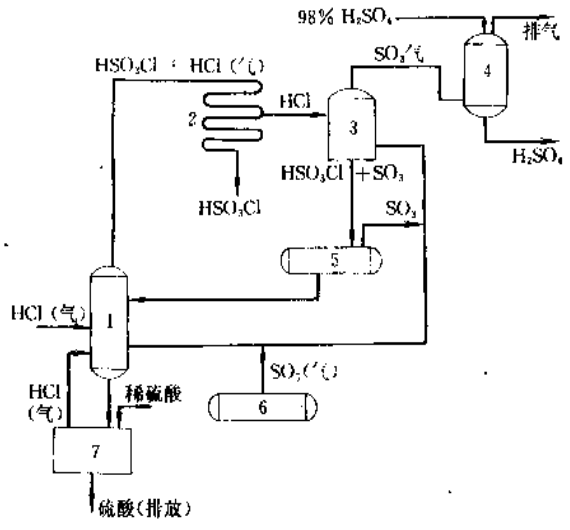



图1 气相法合成氯磺酸工艺流程

1—一次反应塔;2—冷凝器;3—二次反应塔;4—吸收塔;5—加热器;6—$SO_3$发生器;7—回收槽

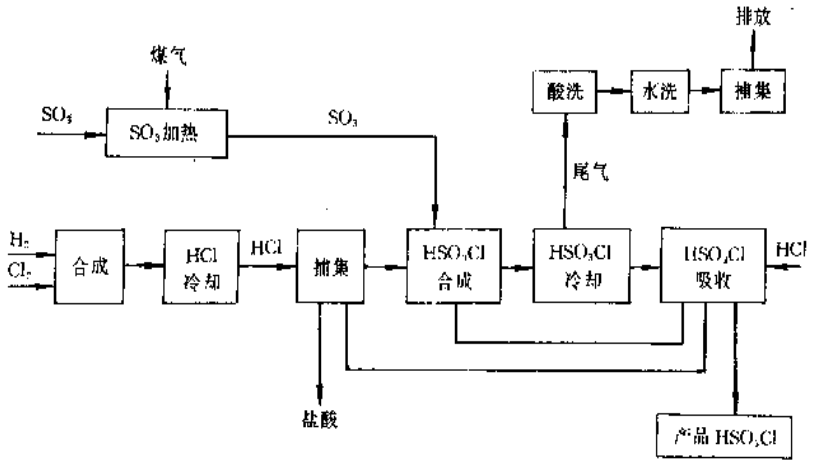



图 2　气-液相法合成氯磺酸工艺流程

次反应塔下部送入 HCl 气和 $SO_3$ 气。由于反应热使氯磺酸保持在其沸点 152℃以上。由塔顶得到的氯磺酸和未反应的 HCl 混合气体进入冷凝器，冷却至约 60℃，即可得到含量 99.6%的氯磺酸。

冷凝器中未冷凝的 HCl 气体送入二次反应塔，使其和从加热器来的 $SO_3$ 反应。反应温度 45℃左右，由于反应温度低，生成的氯磺酸全部冷凝。$SO_3$ 气体从塔顶出来进入吸收塔，用 98%硫酸吸收，以回收 $SO_3$。从二次反应塔底部流出的液体是溶解了 $SO_3$ 的氯磺酸，将其送入加热器加热至约 130℃，溶解的 $SO_3$ 大部分被赶出，可循环使用。

含有一定 $SO_3$ 的氯磺酸送入一次反应塔，由于反应塔有分离作用，所以得到纯度很高的氯磺酸。从一次反应塔底部出来的液体是含有硫酸的氯磺酸，在分解回收槽用稀硫酸分解回收 HCl 气，HCl 气返回一次反应塔。

用此法可得到纯度为 99.6%的氯磺酸，游离 HCl 0.2%，游离 $H_2SO_4$ 为 0.08%[24]。

### 3.2.　气-液相合成法

气-液相合成法实际上是改进的气相法。中国大部分氯磺酸生产厂采用这种生产工艺。

气-液相合成法第一步是以氢气和氯气合成氯化氢气体，然后与三氧化硫气体混合，合成氯磺酸气体，再经冷凝后得到粗氯磺酸（含量 90%左右）。由于得到的液体氯磺酸中含有一定量 $SO_3$ 及少量焦硫酰氯等杂质，所以再将粗氯磺酸送入辅吸塔中，通入 HCl 气体，以吸收其中未反应的 $SO_3$，得到含量较高的氯磺酸。

氯磺酸冷凝过程中排出的不凝气体（尾气）经酸洗、水洗、捕集后排入大气。

气-液相合成法工艺流程示意图见图 2。

此法由于反应塔没有分离功能，副反应中生成的少量硫酸没有被分离而进入产品，故所产氯磺酸纯度不够高。

### 3.3.　技术进展

近年来，开发了一些氯磺酸合成新技术。其中有将反应器分成两个反应室，以减少能耗和提高产率[25,26]。在一改进工艺中，一次反应器中氯磺酸含有少量 $SO_3$，冷却后在泡罩塔内用 HCl 饱和[27]，可制得高纯度氯磺酸。有些专利介绍了 $SO_3$ 和 HCl 的循环回收[28]；以及将氯磺酸的反应热用来蒸发低浓度发烟硫酸中的 $SO_3$，$SO_3$ 再与低于大气压的 HCl 反应制氯磺酸[29]。将 HCl 分别通入一次、二次反应器，$SO_3$ 液体进入一次反应器，二次反应器后冷凝器上气体又循环回一次反应器的工艺，可使 $SO_3$ 和 HCl 的转化率分别达到 98.6%和 100%，氯磺酸含量 99.2%，并使能耗降低[30]。还有用高纯度 $SO_3$ 与过量 HCl 反应制得用于洗发剂、洗涤剂制备的高纯氯磺酸和用 70%发烟硫酸与二氯乙烷一步反应制得氯磺酸[31,32]，以氯化钠和硫酸为原料，同时生产氯磺酸和硫酸钠[33]的工艺也都是近年来开发的新技术。

氯磺酸生产中设备的腐蚀非常严重。近年来采用特殊钢材和聚四氟乙烯衬里或衬玻璃、玻璃钢、石墨等耐腐蚀材料的设备，从而延长了设备的使用寿命，并且提高了产品质量，使铁含量降至 1ppm 以下[34]。

## 4.　经济概况

### 4.1.　国内外生产现状

世界氯磺酸主要生产厂，包括美国、欧洲、日本及前苏联等有 20 多个（见表 2、表 3、表 4）[35,36]。其中美国的产量最大。美国以杜邦公司和孟山都公司为主。杜邦公司装置能力在 100kt/a 左右。1990 年底，美国 Gakriel 公司在 Geismar 市新建一套年产 13.6kt 的氯磺酸装置[37]。1992 年至 1993 年美国氯磺酸售价为 350～385 美元/t。

表2 世界氯磺酸主要生产公司

| 国家和地区 | 主要生产公司 |
|---|---|
| 西欧 | ICI, Rhône-Poulenc, UCB, AKZO, Säurefabrik Schweizerhall, Eni Chimica Secondaria, Dr. Baslini, BASF, Bayer, Hoechst |
| 亚洲 | Sulfur India |
| 美国 | Cities Serice, Monsanto, Du Pont |
| 日本 | 日産化学，三菱化成，日本曹達，東洋化学薬品 |

表3 世界一些国家和地区氯磺酸产量

| 国家和地区 | 产量，kt/a |
|---|---|
| 美国 | 100 |
| 西欧 | 120 |
| 日本 | 50 |
| 印度 | 10 |

表4 日本氯磺酸主要生产厂

| 厂 名 | 厂 址 | 生产能力 t/a |
|---|---|---|
| 日産化学 | 王子 | 7200 |
| 日産化学 | 名古屋 | 2500 |
| 三菱化成 | 黒崎 | 14000 |
| 日本曹達 | 高岡 | 9000 |
| 東洋化学薬品 | 王子 | 2400 |

表5 中国氯磺酸生产厂及生产能力

| 厂 名 | 生产能力，kt/a |
|---|---|
| 上海吴泾化工总厂 | 20 |
| 浙江衢州合成氨厂 | 20 |
| 太原化工厂 | 20 |
| 青岛红星化工集团 | 15 |
| 天津硫酸厂 | 10 |
| 保定电化厂 | 5 |
| 吉林四平联合化工厂 | 10 |
| 湖北宜城大雁化工厂 | 5 |
| 江西电化厂 | 10 |
| 山东宁阳魁星化工公司 | 5 |
| 湖南株洲化工厂 | 2 |
| 广州硫酸厂 | 3 |
| 四川长寿化工总厂 | 6 |
| 无锡硫酸厂 | 5（新建） |
| 开封化工总厂 | 5（新建） |
| 苏州硫酸厂 | 4（新建） |
| 抚顺三联化工厂 | 1（新建） |
| 辽宁本溪草河口化工厂 | |

中国氯磺酸生产在1949年以前就已实现工业化，但产量一直很小。随着国民经济的发展，氯磺酸产量迅速增长；工艺技术亦日趋完善，已成为世界上氯磺酸产量较大的国家之一。目前中国氯磺酸产量约占无机氯产品产量的2%，耗氯量占氯产品的0.7%，耗氯比例占0.8%以上。中国氯磺酸实际生产能力已达150kt/a，产量已达100kt/a。中国氯磺酸生产厂家及能力见表5[38,39]。1992年氯磺酸产量（主要生产厂）为90.4kt。

## 4.2. 技术经济状况

### 4.2.1. 消耗定额

(1) 气相法（日本）[40] 见表6。

表6 气相法消耗定额

| 项 目 | 消耗定额，t/t |
|---|---|
| 三氧化硫（来自发烟硫酸） | 0.885 |
| 氯化氢 | 0.33 |
| 水 | 100 |
| 电 | 1200kW·h/t |
| 蒸汽 | 1.2 |
| 成本：750日元/kg（1987年） | |

(2) 气-液相合成法（中国） 见表7。

表7 气-液相合成法消耗定额

| 项 目 | 消耗定额，t/t |
|---|---|
| 氯（100%） | 0.340 |
| 氢（100%） | 0.012 |
| 三氧化硫（100%） | 0.816 |
| 水 | 50~60 |
| 电 | 60kW·h/t |

### 4.2.2. 消费构成

美国、西欧等国家氯磺酸主要应用于医药、染料和洗涤剂等工业。日本主要用于制糖精和医药等工业。近年来国外用于洗涤剂方面的需求量超过其他用途。国外氯磺酸消费构成见表8[41]。

表8 国外氯磺酸消费构成

| 项 目 | 比 例，% |
|---|---|
| 洗涤剂 | 40 |
| 医药 | 20 |
| 染料 | 15 |
| 农药 | 10 |
| 离子交换树脂 | |
| 塑料和其他 | 15 |

中国氯磺酸消费量随着染料工业及其他相关工业的发展而不断增长，生产的氯磺酸全部供国内市场消费。消费量的增长变化与产量基本相同。消费市场主要是染料和医药。近年来中国氯磺酸消费构成见表 9。

表 9　中国氯磺酸消费构成

| 项　　目 | 比　例，% |
|---|---|
| 染料工业 | 66.7 |
| 医药 | 13.3 |
| 化工 | 11.1 |
| 其他 | 8.9 |

## 5. 产品规格和分析方法

### 5.1. 产品规格

（1）美国氯磺酸质量标准[42]　见表 10。

表 10　美国氯磺酸质量标准

| 项　　目 | | 指　标 |
|---|---|---|
| 外观 | | 流动液体 |
| 色度（APHA） | ≤ | 200 |
| 浊度（APHA） | ≤ | 16 |
| $HSO_3Cl$ 含量，%（重量） | ≥ | 98.5 |
| 铁，ppm | ≤ | 5 |
| 游离 $SO_3$，% | ≤ | 0.7 |

（2）日本氯磺酸标准[43]　见表 11。

表 11　日本氯磺酸质量标准

| 项　　目 | 一级品 | 二级品 |
|---|---|---|
| 相对密度 $d_4^{15}$ | 1.755～1.765 | 1.755～1.775 |
| 氯磺酸，% | 98% | ≥95% |
| 灰分，% ≤ | 0.02 | 0.1 |
| 铁，% ≤ | 0.01 | 0.05 |

### 5.2. 分　析

氯磺酸的分析方法可按照国内企业标准测定。也可参照 ISO 标准进行测定。原料氯化氢和二氧化硫的分析可按一般常规分析。

（1）取样方法　［美国 ASTM（E-200-72）29］以 24h 产量为一批。随机取样。

（2）标准溶液配制　［ASTM（E-200-75）30；GB 605－77］进行配制。

（3）色度　［ISO 2211－1973；ASTM（D1544-2968）；GB 605—77］采用哈森标准溶液进行比色。

（4）浊度　可用比浊法或用仪器测定。

（5）铁　（参考法国 RP 88－291－11）。

（6）氯磺酸含量　容量法，用 0.1mol/L 硝酸银进行反滴定，测出总酸量与氯含量，再进行数据处理计算得出。

（7）游离三氧化硫　容量法分析（参考天原化工厂 CF-3-2）。

（8）硫酸　容量法（参考天原化工厂 CF-3-2）。

## 6. 安全与环保

氯磺酸是强酸，具有强腐蚀性，遇水和湿气猛烈反应，分解成氯化氢和硫酸烟雾。因此，所有的贮罐、管道等必须干燥，必须防止渗漏。偶而溢出的少量氯磺酸必须用水冲洗掉。溢出物料应顺风处理，先引出操作区，再用碳酸钠、碳酸氢钠或石灰中和。

虽然氯磺酸本身不易燃，但它能引起易燃材料着火。氯磺酸与金属作用放出氢气，所以必须避免在贮罐、管道附近使用明火。如果需要进行焊接，必须按照有关氢气的安全防护来监护。

操作人员必须穿戴防酸工作服、护目镜、手套和靴等劳动保护用品。呼吸保护用具最好使用压缩空气充气面具。

贮存氯磺酸的容器处理要小心，不可跌落，否则容易引起压力增加。开启盖子用扳手，不可用锤子和凿子。容器排空用吸管抽，不可用压缩空气。每次取用后容器必须密闭。

在有可能的条件下氯磺酸最好由铁路运输。铁路槽车和汽车运输的贮罐用低碳钢或不锈钢，也可以用搪瓷设备。铁路和公路不宜超常距离运输，通常铁路不超过 1500km，公路 200km。

氯磺酸是一种强酸和脱水剂，与皮肤接触可致严重灼伤。在湿空气中形成的酸雾强烈刺激呼吸系统和眼睛。因此在任何情况下都必须避免与皮肤接触或吸入其烟雾。若一旦与皮肤或眼睛接触，立即用大量水冲洗，必要时送医院治疗。

劳动部规定，HCl 在空气中允许浓度为 5ppm（7mg/m³），$H_2SO_4$ 雾在空气中允许浓度平均值为 1mg/m³。

气相法和气-液相法在生产过程中排放的尾气中含有 HCl，$SO_3$，$SO_2$，$Cl_2$ 等有害物质，一般需经处理后达标排放。目前采用的尾气处理工艺过程为：酸洗——水洗——碱洗——水洗——排放。

氯磺酸尾气经酸洗塔用浓 $H_2SO_4$ 吸收尾气中的 $SO_3$，回收 98%以上的浓 $H_2SO_4$（$SO_3$ 吸收率可达 96%）。

剩余气经水洗，经喷淋吸收气体中HCl和部分$SO_3$雾滴及$SO_2$。然后用10%废氨水碱洗吸收酸性气体成铵盐溶液。最后用水洗除去夹带的铵盐，尾气达到排放标准排放。此工艺$SO_2$，HCl和$SO_3$的脱除率分别可达97%，94%和98%以上[44]。

## 7. 用 途

氯磺酸广泛用于有机合成中。其主要用途有以下几个方面。

(1) 染料、染料中间体及颜料 氯磺酸在染料工业中用于制备中性、分散、活性、可溶性还原染料，以及阳离子、硫化、偶氮染料等10多类，30多种染料中间体和染料，广泛用于棉、毛、化纤织物等的染色。如芳烃与氯磺酸制得的邻、对甲苯磺酰氯，用于生产分散红等分散染料、冰染染料和酸性染料。α-萘酚用氯磺酸磺化、胺化后制得吐氏酸，用于生产直接耐晒、活性染料等多种染料。氯磺酸与苯、甲醇经氯磺化、酯化制得苯磺酸甲酯用于生产染料艳绿FFB。

氯磺酸可制备用于油墨、油漆、橡胶、塑料、化妆品、纺织印花用的偶氮、酞菁、氰基颜料[45]。对甲苯磺酰胺就是用于制备印刷油墨的颜料。

此外，氯磺酸还用作聚乙烯和聚酯纤维等染色的前处理剂。

(2) 制药工业 氯磺酸在医药工业上，主要用于生产中间体——磺酰氯、磺酰胺，进一步用来生产磺胺类、噻嗪类等多种药物。如抗菌药磺胺噻唑、磺胺嘧啶等；利尿药甲苯噻唑磺胺；利尿、抗高血压药一氯磺水杨酸、氢氯噻嗪、苄氟噻嗪等以及缓泻药一吡苯氧磺钠，和制备抗肿瘤药一氟脲嘧啶、抗炎药氟哌酸的中间体一硫酸二乙酯等。制药工业上还用于制合成血浆中的抗凝血剂[46]。

(3) 表面活性剂 氯磺酸同长链饱和脂肪醇反应，可以生成相应的硫酸酯，尤其是十二烷基硫酸酯是重要的表面活性剂，其钠盐用于日化工业。不饱和烃聚氧丙烯硫酸酯、烷基苯醚乙基硫酸酯、烷基聚氧乙烯硫酸盐[47]，以及近年来开发的烷基酯硫酸乙醇胺盐也都是性能优良的表面活性剂。广泛应用于日用化工和石油化工等生产领域。烷基酯硫酸乙醇胺，如十二烷基酯硫酸二乙醇胺盐及三乙醇胺盐是新型的表面活性剂、起泡力，洗涤能力均优于十二烷基苯磺酸钠[48]。日本新近开发的磺酰苷也是以氯磺酸为原料制得的一种新表面活性剂[49]。

氯磺酸可与乙氧基脂肪醇等合成性能稳定的洗涤剂[50]。与脱去芳烃的煤油馏分反应以制得合成洗涤剂[51]和阳离子表面活性剂[52]。

(4) 离子交换树脂 氯磺酸作为磺化剂可用于制备离子交换树脂。苯乙烯与二乙烯苯共聚物经氯磺酸作用后得到的离子交换树脂[53]用于制纯水，稀有元素分离，抗菌素提纯和有机催化等方面。氯磺酸与间苯二酚-甲醛树脂作用制得性能优良的阳离子交换树脂[54]。邻苯二甲酸乙二醇酯树脂或氯化苄-甲醛树脂用氯磺酸磺化生成水溶性树脂。

(5) 催化剂 氯磺酸对下列反应有催化作用：脂肪酸在液相或气相进行的酯化反应；烯烃的烷基化；烯烃与脂肪酸酐制不饱和酮等。高级脂肪酸单甘油酯的制备可用氯磺酸作催化剂[55]；对热固性树脂的制备反应也有催化作用[56]；吲哚与甲醛在氯磺酸催化下可制热固性树脂[57]。

(6) 农药 氯磺酸可用于制备农药和农药中间体。如用于防治螨虫的农药——三氯杀螨砜，是一种接触性杀螨剂，可防治果树、棉花、蔬菜上的螨虫[58]。杀螨剂——三硫磷[59]、螨卵酯等都是由氯磺酸及其衍生物制得的有机磷杀虫剂，用于水稻、棉花、果树等作物防治红蜘蛛、蚜虫等多种害虫。农药中间体甲磺隆可用于制备磺酰脲类除草剂[60]；邻甲苯磺酰胺、对氯苯硫酚等也是用于生产农药的中间体[61,62]。

(7) 塑料工业 氯磺酸在塑料工业中最主要的用途是生产工程塑料聚砜的单体——4,4′-二氯二苯砜。聚砜及聚砜醚工程塑料用于电器、电子、机械、仪表、汽车、飞机等部门制造各种元器件、部件等[63]。

氯磺酸还用于制造塑料、橡胶的脱模剂、增塑剂、发泡剂以及防粘剂、稳定剂、凝聚剂等。如对甲苯磺酰胺，是一种性能优良的固相增塑剂，可以改善树脂的加工性能，制得硬度均匀、且有良好光泽的制品[64]。

(8) 其他 氯磺酸在空气中产生烟雾，因此常与发烟硫酸混合（50～60% $HSO_3Cl$：35～50% $SO_3$），军事上用作烟雾剂。

氯磺酸用于制氯碳化合物、特种纸张等。在其他领域的应用已开发了许多，有些还在开发之中[65～67]。

## 8. 重要衍生物

### 8.1. 苯磺酰氯

苯磺酰氯（benzene sulfonyl chloride）[98-09-9]，$C_6H_5SO_2Cl$，分子量176.62。相对密度(15/15℃)1.3842，熔点14.5℃，沸点251.5℃。为无色透明油状液体。不溶于冷水，可溶于醇、醚。

苯磺酰氯是合成染料、农药、医药中间体的重要原料。用于制备磺酸、磺酰氯、磺酰胺、磺酰肼、磺酸酯、亚磺酸、砜等。

苯磺酰氯胺化可得苯磺酰胺，主要用于制磺胺类药物和用于制抗菌消炎、利尿、驱虫药，并用于制消毒杀菌剂氯胺-B和二氯胺-B（用于餐具、养蚕、养鱼等消毒）[68,69]。

苯磺酰氯可用于制苯亚磺酸钠——电镀镍铁合金的光亮剂，摄影胶片光敏剂等。苯磺酰氯与甲醇或乙醇反应

可得苯磺酸甲酯或乙酯，用作烷基化剂；与甲胺或乙胺反应可得 *N*-甲基苯磺酰胺或 *N*-乙基苯磺酰胺，用作增塑剂。

苯磺酰氯用于制备偶氮染料中间体——吐氏酸、J酸、γ酸、色酚AS、有机紫红、立索红等，并用于合成冰染染料色基RL、红色基B，以及活性艳蓝——活性染料二原色基本蓝。

欧洲、美国、日本和中国都有苯磺酰氯工业生产装置。美国、日本主要用于制染料中间体和苯磺酸、磺胺、磺酸酯[70]。

中国苯磺酰氯主要用于染料工业，约占总消费量的70%，用于制药工业约占15%，其他用途约15%。

苯磺酰氯是由苯与氯磺酸以1∶3摩尔比加入带搅拌的搪瓷釜中，在25～30℃下进行氯磺化反应。控制反应温度不超过50～80℃，反应2h，得粗品苯磺酰氯。冷却后放入加了水的容器中，将苯磺酰氯从水中分离出来，水洗两次，进行减压蒸馏得产品。收率约75%。

每t苯磺酰氯耗氯磺酸约2.8t[71]。

## 8.2. 甲苯磺酰氯

包括对甲苯磺酰氯与邻甲苯磺酰氯。

(1) 对甲苯磺酰氯 (*p*-toluene sulfonyl chloride)，[98-59-9]，$C_7H_7ClO_2S$，分子量190.65，熔点69～71℃，沸点146℃ (在20kPa下)。不溶于水，溶于醇、苯和醚。

对甲苯磺酰氯不仅用于制备染料，如冰染染料的色基，红色基GL，分散红HGLN和制备有机颜料甲苯胺红、汗黄G的中间体，而且还广泛用于制药工业。对甲苯磺酰氯是氟氢可得松、确炎舒松A、倍他美松、肤轻松、磺胺灭脓等10多种抗菌、消炎药的中间体；合成甲苯磺丁脲——治糖尿病药中间体。

对甲苯磺酰氯经胺化得对甲苯磺酰胺，是农药杀螨剂的中间体，也可用于制备塑料增塑剂。

此外，对甲苯磺酰氯还应用于树脂、涂料、木材的光亮剂、橡胶发泡剂、感光材料中间体等。

(2) 邻甲苯磺酰氯 (*o*-toluene sulfonyl chloride)，[133-59-5]，$C_7H_7ClO_2S$，分子量190.65。密度1.344g/cm³ (在17℃下)，熔点10℃，沸点126℃ (在1.3kPa下)。油状液体，溶于热醇、醚和苯，不溶于水。

邻甲苯磺酰氯在有机合成中可用于合成糖精；生产药物甲磺灭隆。制染料，如分散紫、弱酸大红等。邻甲苯磺酰氯胺化制得邻甲苯磺酰胺，用于制塑料加工助剂、胶粘剂、制药及农药中间体。

甲苯与氯磺酸反应，制得甲苯磺酰氯，主要是邻、对位体的混合物。然后采用分步结晶，分离得到邻、对位甲苯磺酰氯。

目前采用的是定向氯化法，即反应产物主要是对位体，因此不需要分离邻位体。使生产工艺大为简化，产品质量提高。

## 8.3. 对氯苯磺酰氯

对氯苯磺酰氯 (4-chlorobenzene sulfonyl chloride) [98-60-2]，$C_6H_4Cl_2O_2S$，分子量211.01。白色棱状结晶。熔点52～54℃，沸点141℃ (在20kPa下)，闪点107℃。易吸潮，溶于乙醇。

对氯苯磺酰氯是农药、医药的中间体，工程塑料聚砜、聚砜醚的原料。用于制备农药杀螨剂——螨卵酯和医药泰尔登。对氯苯磺酰氯经胺化制得的对氯苯磺酰胺用于胺的鉴定试剂。

对氯苯磺酰氯是由氯苯与氯磺酸反应制得的。将氯磺酸与发烟硫酸混合后冷至20℃以下，在强烈搅拌下加入氯苯，于23～25℃反应2～3h，再升温至60℃反应2h，冷却、过滤、洗去酸性物，得到产品。

也可由氯苯滴加到氯磺酸中，发生对位氯磺化制得。

每t对氯苯磺酰氯耗氯磺酸2.5t。

## 8.4. 对乙酰氨基苯磺酰氯

对乙酰氨基苯磺酰氯 (*N*-acetyl sulfonyl chloride)，[121-60-8]，$CH_3CONHC_6H_4SO_2Cl$，分子量233.0。

浅褐色至褐色粉末或细结晶。熔点149℃。易溶于乙醇、乙醚、苯及氯仿，在水中分解。

对乙酰氨基苯磺酰氯是生产医药和染料的中间体。主要用于制磺胺类药物，如对氨基苯磺酰胺 (S. N)；磺胺噻唑；磺胺异噁唑；磺胺甲基异噁唑；磺胺二甲基异噁唑 (SMI)；磺胺苯吡唑；磺胺二甲基异嘧啶等。

对乙酰氨基苯磺酰氯的制法是在20℃以下，将乙酰苯胺与氯磺酸以1∶5.26的比例混合。在50±2℃下反应3h，放置8h后，在20℃以下加水分解过量的氯磺酸，并使温度不超过28℃。稍冷、过滤，洗涤滤饼至pH 3～4，得乙酰氨基苯磺酰氯，收率83%[58]。

每t对乙酰氨基苯磺酰氯耗氯磺酸2.9t。

## 参考文献


[1] Williamson, A. W., *Proc. Royal Soc.* (*London*), **11**, 7 (1854).

[2] Dharmatti, S. S., "Proc. Indian Acad. Sci.", sect. A13, p. 359, 1941.

[3] Gerding, H., *J. Chem. Phys.*, **46**, 118 (1948).

[4] Gillespie, R. J., Robinson, E. A., *Can. J. Chem.*, **40**, 644 (1962).

[5] 水本彷，硫酸，**21**(11)，299(1968).

[6] 魏文德主编，《有机化工原料大全》，第三卷，213页，化学工业出版社，北京，1990年。

[7] "Ullmann", 5th ed., vol. A7, p. 17, 1985.

[8] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 5, p. 874, 1980.

[9] 同[8]，p. 875.

[10] 同[5],p. 299.
[11] 同[7],p. 18.
[12] 同[6],214页。
[13] 同[5],p. 300.
[14] 同[6],214页。
[15] 同[7],p. 18.
[16] US 4987249(1991), Sandler, Stanley R. (Ato Chem. North America, Inc.).
[17] 同[7],p. 18.
[18] JP 02—204476(1990), Munakata, Mikio, Ishii, Tado (CMeiji Seika kaisha, Ltd., Fuji Amide Chemical Co., Ltd.).
[19] PL 63908(1968), Antoni Kowalski.
[20] 同[7],p. 19.
[21] DE 4006666(1991), Meier, Michael; Wagner, Reinhar (Hoechst A.—G).
[22] FR 2514742(1983), Matros, Yu. Sh. et al. (Institute of Catatysis, Novosibirsk).
[23] JP 57—203055(1982), (Tokuyama Soda Co., Ltd.).
[24] 同[5],p. 301.
[25] SU 652958(1979), Zagulyaer, G. A. et al. (Ufa Chemical Plant).
[26] SU 865780(1981), Ryadneva, L. P. et al..
[27] DE 2730011(1977), Borger, R. et al. (Hoechst).
[28] CH 597094(1978)Buerli, M. et al. (Ciba-Geigy).
[29] DE 3129976(1983), Schultz, K. H. et al. (Bayer).
[30] JP 58-55313(1983), (Nippon Soda Co., Ltd).
[31] US 4891196(1990), Garlson et al. (Du Pont de Nemours, E. I. & Co.).
[32] Saljoughian, M. et al., *Synth. Commum.*, **15**(13), 1213(1985).
[33] HU 35213(1985), Jeney, Gyula et al..
[34] JP 57—203055(1982), (Tokuyama Soda Co., Ltd.).
[35] 同[7],p. 20.
[36] 同[5],p. 300.
[37] 《世界化学工业年鉴》,340页,中国化工信息中心,北京,1992/1993年。
[38] 《中国化工商品大全》,22页,中国物资出版社,北京,1989年。
[39] 《中国化工产品目录》,12页,中国化工信息中心,北京,1992年。
[40] 石得中、黄洪周主编,《世界精细化工产品技术经济手册》,86页,化学工业部科学技术情报研究所,北京,1988年。
[41] 同[7],p. 20.
[42] 同[8],p. 875.
[43] JIS K1411—60(85).
[44] 周启云,《氯碱工业专辑》,(2),50页,1993年。
[45] JP 04-29966(1992), (Taoka Chemical Co., Ltd.).
[46] EP 451675(1991), Meneghim, Mariano (Zambon Group S. p. A.).
[47] PL 152639(1991), Linkiemicz, Kazimieiz et al. (Instytut Ciezkiej Syntezy "Blachownia").
[48] US 5034555(1991), O'Lenic, Anthony, J., Jr. (LCE Partnership).
[49] JP 04—05297(1992), Fujio, Akira et al. (Kao Corp.).
[50] *Chem. Abstr.*, **114**, 8576k(1990).
[51] Mohammed, Mahdi, S. et al., *Hung. J. Ind. Chem.*, **20**(1), 21~4(1992).
[52] Mokhtar, Wasfy, M. et al., *Tenside, Surfactants, Deterg.*, **29**(2), 135(1992).
[53] JP 03—152108(1991), Yonezawa, Manami; Kamiguchi, Taiji..
[54] *Chem. Abstr.*, **117**, 71118q(1992).
[55] US 4950440(1990), Ahmed, Fahimu. (Colgate-Palmolive Co.).
[56] 同[6],216页。
[57] 同[8],p. 876.
[58] 章思规主编,《精细有机化学品技术手册》,36页,科学出版社,北京,1991年。
[59] 同[58],419页。
[60] 同[58],1621页。
[61] 同[58],1328页。
[62] 同[58],509页。
[63] 《化工生产流程图解》,446页,化学工业出版社,北京,1984年。
[64] 王吉云,辽宁化工,(3),21(1991)。
[65] JP 02—258773(1990), Orilani, Takayuki et al. (Kuraray Co., Ltd.).
[66] JP 03—6433(1991), Mori, Kazutomi, Kasatani, Hideo (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.).
[67] DE 3912263(1990), Hagemann, Hermann, Schnalke, Karl Erwin(Bayer AG).
[68] 同[7],vol. A3,p. 514,1985.
[69] GB 2246352(1992), Crowley, Patrick Jelf et al. (Imperial Chemical Industries PLC).
[70] 同[7],vol. A3,p. 517.
[71] 同[7],vol. A3,pp. 513~514.

lǜjiasuanzhi

# 氯甲酸酯　Chloroformic Esters

沈颂周　上海吴淞化工厂
孙堃镕　上海吴淞化工厂

1.　概述…… 225
2.　物理性质…… 225
3.　化学性质…… 225
3.1.　稳定性…… 225
3.2.　与羟基化合物的反应…… 227
3.3.　与羧酸的反应…… 227
3.4.　与含氮化合物的反应…… 227
3.5.　其他反应…… 228
4.　生产方法…… 228
5.　产品规格及分析方法…… 228
6.　毒性、安全和贮运…… 229
7.　用途…… 229
参考文献…… 230

## 1.　概　述

氯甲酸酯又名氯碳酸酯（chlorocarbonates，chlorocarbonic esters）。在1972年以前，氯甲酸酯在美国化学文摘（CA）第八期总索引中称甲酸氯代酯（formic acid chloroesters），而在第九期总索引中称碳氯酸酯（carbonochloric acid esters；chlorocarbonates）。氯甲酸是假设的氯甲酸（chloroformic acid）ClCOOH的酯，其通式为ClCOOR，其中R代表烃基或芳基[1,2]。

各种氯甲酸酯的通用名，化学结构式及CAS登录号见表1。

Dumas在1833年首先合成了此类氯甲酸酯产品[3]，它是一种高活性化合物，1950年左右在有机合成领域中起了重要作用[4]。

## 2.　物理性质

氯甲酸酯为无色液体，低凝固点，高沸点；其沸点略高于同类醇的酯。低沸点醇的酯类有刺激性气味，易挥发，例如，氯甲酸甲酯沸点为71℃，暴露在空气中易挥发，产生强烈的刺激气味并使人流泪。与水不易混和或略混，但会逐渐水解；易与惰性溶剂混合。由于有酰氯及酯二类基团，因此一般的塑料如聚氯乙烯，聚酯等不能用来作为输送或贮存材料。氯甲酸酯的相对密度一般大于1.00，其物理性质见表2。

## 3.　化学性质

氯甲酸酯是一种有机中间体。它兼有酸、氯化物和酯的性质。尤其与酸性氯化物化学性质相似，但反应速度较慢[5]。当有碱性氢氧化物或叔胺存在时，由于这些碱性物质能与生成的氯化氢反应，可作为化学计量的酸的受体，因此可使反应速度加快，并使反应有较好的收率。

### 3.1.　稳 定 性

不同的氯甲酸酯热稳定性不同，其热稳定性按下列顺序排列：

芳基＞伯烷基＞仲烷基＞叔烷基

苯酯在其沸点189℃时略有分解；而叔丁酯在10℃就开始分解。有金属杂质（铁、铝、铜、钴、镁和镍）或叔胺（如吡啶、喹啉等）存在时会催化加速反应。由于工业级氯甲酸酯中含有游离酸，它会与铁反应生成具有催化活性的铁盐，因此氯甲酸酯不能用铁制容器包装或贮存，一般采用衬聚乙烯铁桶包装。

热分解可以两种方式进行，产生二组不同的气体产物，因而在密闭容器中会使压力增高。

$$ClCOOCH_2CH_2R \rightarrow CH_2{=}CHR + HCl + CO_2$$
$$ClCOOCH_2CH_2R \rightarrow ClCH_2{-}CH_2R + CO_2$$

（式中R为烷基或芳基）

表1 氯甲酸酯的通用名、化学结构式和CAS登录号

| 通用名(英文名) | 化学结构式 | CAS登录号 |
|---|---|---|
| 甲酯(methyl) | $ClCOOCH_3$ | [79-22-1] |
| 氯甲酯(chloromethyl) | $ClCOOCH_2Cl$ | [22128-62-7] |
| 二氯甲酯(dichloromethyl) | $ClCOOCHCl_2$ | [22128-63-8] |
| 乙酯(ethyl) | $ClCOOCH_2CH_3$ | [541-41-3] |
| α-氯乙酯(α-chloroethyl) | $ClCOOCH_2CH_2Cl$ | [627-11-2] |
| 乙烯酯(vinyl) | $ClCOOCH{=}CH_2$ | [5130-24-5] |
| 异丙酯(isopropyl) | $ClCOOCH(CH_3)_2$ | [108-23-6] |
| 正丙酯(n-propyl) | $ClCOOCH_2CH_2CH_3$ | [109-61-5] |
| 烯丙酯(allyl) | $ClCOOCH_2CH{=}CH_2$ | [2937-50-0] |
| 甲基烯丙酯(methallgl) | $ClCOOCH_2C(CH_3){=}CH_2$ | [42068-70-2] |
| 正丁酯(n-butyl) | $ClCOOCH_2CH_2CH_2CH_3$ | [592-34-7] |
| 仲丁酯(sec-butyl) | $ClCOOCH(CH_3)CH_2CH_3$ | [17462-58-7] |
| 异丁酯(i-butyl) | $ClCOOCH_2CH(CH_3)_2$ | [543-27-1] |
| 正戊酯(n-amyl) | $ClCOOC_5H_{11}$ | [638-41-5] |
| 异戊酯(i-amyl) | $ClCOOCH_2CH_2CH(CH_3)_2$ | [628-50-2] |
| 新戊酯(neopentyl) | $ClCOOCH_2C(CH_3)_3$ | [20412-38-8] |
| 2-乙基己酯(2-etylhexyl) | $ClCOOCH_2CH(C_2H_5)(CH_2)_3CH_3$ | [24468-13-1] |
| 正辛酯(n-octyl) | $ClCOOCH_2(CH_2)_6CH_3$ | [15586-11-5] |
| 正癸酯(n-decyl) | $ClCOOCH_2(CH_2)_8CH_3$ | [55488-51-2] |
| 十二酯(dodecyl) | $ClCOOCH_2(CH_2)_{10}CH_3$ | [24460-74-0] |
| 十八酯(octadecyl) | $ClCOOCH_2(CH_2)_{16}CH_3$ | [51637-93-5] |
| 苯酯(phenyl) | $ClCOOC_6H_5$ | [1885-14-9] |
| 苄酯(benzyl) | $ClCOOCH_2C_6H_5$ | [501-53-1] |
| 1-萘酯(1-naphthyl) | $ClCOOC_{10}H_7$ | [3759-61-3] |
| 2-萘酯(2-naphthyl) | $ClCOOC_{10}H_7$ | [7693-50-7] |
| 双氯甲酸亚乙基酯(ethylene bischlorocarbonate) | $ClCOOCH_2CH_2OOCCl$ | [124-05-0] |
| 双氯二乙甲酸二醇酯(diethylene glycol bischloro-carbonate) | $ClCOOCH_2CH_2OCH_2CH_2OOCCl$ | [106-75-2] |

表2 一些氯甲酸酯的物理性质

| 名　称 | 分子量 | 密度 g/cm³ | 折射率 $n_D^{20}$ | 沸点,℃ | | | 闪点,℃ | | 粘度 mPa·s | 自燃点 ℃ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | 2.67kPa | 13.3kPa | 101.3kPa | 开杯法 | 闭杯法 | | |
| 甲酯 | 94.5 | 1.250 | 1.3864 | | | 71 | 24.4 | 17.8 | | 510 |
| 乙酯 | 108.53 | 1.1403 | 1.3947 | | | 94 | 27.8 | 18.3 | | 500 |
| 烯丙酯 | 120.54 | 1.1360 | 1.4223 | 25 | 57 | | 27.8 | 31.1 | 0.71 | |
| 正丙酯 | 122.55 | 1.0920 | 1.4034 | 25.3 | 57.5 | 112.4 | 34.4 | | 0.80 | |
| 异丙酯 | 122.55 | 1.0777 | 1.3996 | | 47 | 105(分解) | 27.8 | 23.3 | 0.65 | 535 |
| 正丁酯 | 136.58 | | | 44 | 77.6 | | 52.2 | 46.0 | 0.888 | 435 |
| 仲丁酯 | 136.58 | 1.0493 | 1.4560 | 36 | 69 | | 35.6 | 38.0 | 0.897 | |
| 异丁酯 | 136.58 | 1.0477 | 1.4079 | 39 | 71 | | 39.5 | 34.4 | 0.88 | |
| 苯酯 | 156.57 | 1.2350 | 1.5160 | 83.5 | 121 | 185 | | 77.0 | 1.882 | 500 |
| 苄酯 | 170.6 | 1.2166 | 1.5175 | 103 | 123 | 152 | 80.0 | 107.9 | 2.57 | |
| 2-乙基己酯 | 192.69 | 0.9840 | 1.4330 | | | 183(分解) | 74 | | | 235 |
| 正癸酯 | 220.7 | 0.9732 | 1.4400 | 122 | 159 | | 118.3 | 120.2 | 3.00 | |
| (双)亚乙酯 | 186.98 | 1.4704 | 1.4512 | 108 | 137 | | 134.0 | 126.0 | 4.78 | |
| (双)二乙二醇酯 | 231.03 | 1.3880 | 1.4536 | 148 | 180 | | 160.0 | 182.2 | 8.76 | |

### 3.2. 与羟基化合物的反应

(1) 与水反应　氯甲酸酯可与水反应生成醇、氯化氢和二氧化碳，醇与氯甲酸酯进一步反应生成对称的碳酸酯。

$$ClCOOR+H_2O\longrightarrow ROH+CO_2+HCl$$

$$ClCOOR+ROH\longrightarrow HCl+RO\overset{\overset{O}{\|}}{C}OR$$

(2)与碱反应　少于化学计量碱的加入，其反应类似于与水反应生成醇、盐和二氧化碳。

$$ClCOOR+NaOH\longrightarrow NaCl+ROH+CO_2$$

当加入化学计量的碱，生成对应的对称碳酸酯[6]。

$$2ClCOOR+4NaOH\longrightarrow ROC(=O)OR+Na_2CO_3+2NaCl+2H_2O$$

(3) 与醇或硫醇反应　与脂肪醇反应生成碳酸酯和氯化氢。此反应一般在室温下无催化剂或氯化氢受体就能进行。当有碱金属或其氢氧化物或叔胺存在时，反应会加速且有更好的收率。与硫醇反应生成一硫代碳酸酯[7,8]。

$$ClCOOR+R'OH\longrightarrow HCl+ROC(=O)OR'$$

$$ClCOOR+R'SH\longrightarrow HCl+ROC(=O)SR'$$

(4)与酚反应　氯甲酸酯室温时与酚无反应，提高温度其碳酸酯收率也小于 10%。在碱性条件下，方可获得较高的收率。活性炭、硅藻土、矾土等试剂的加入可防止副反应[9]。

$$ArOH+NaOH+ClCOOR\longrightarrow ArOC(=O)R+NaCl+H_2O$$

氯甲酸酯与杂环醇反应也生成碳酸酯。由呋喃和四氢呋喃衍生而成的醇与氯甲酸酯反应生成碳酸酯的收率为 75%[10]。无机碱和叔胺可增加反应活性和收率。

### 3.3. 与羧酸的反应

氯甲酸酯与羧酸反应的主要产物是酯。中间产物混合羧酐是非常活泼的酰化试剂，并能被离析出来[11~13]。

$$ROC(=O)Cl+R'COOH\longrightarrow\left[ROCOCOR'\right]+HCl$$

$$\left[ROCOCOR'\right]\longrightarrow ROC(=O)R'+CO_2$$

焦性碳酸酯(pyrocarbonates)亦称碳酸酐(anhydrides of carbonic acid)，制取方法如下[14]。

$$2ClCOOR+2KOR+CO_2\longrightarrow ROCOCOR+ROC(=O)OR+2KCl$$

$$ClCOOR+ROC(=O)ONa\longrightarrow ROCOCOR+NaCl$$

$$ClCOOR+ROC(=O)OK\longrightarrow ROCOCOR+KCl$$

### 3.4. 与含氮化合物的反应

(1) 与氨反应　氯甲酸酯与氨的反应是经典的制取氨基甲酸酯的方法，过量的氨可与生成的氯化氢反应。

$$ClCOOR+2NH_3\longrightarrow ROC(=O)NH_2+NH_4Cl$$

(2) 与胺反应　在过量的胺或无机碱存在的情况下，氯甲酸酯与伯胺或仲胺反应也生成氨基甲酸酯。

$$ClCOOR+2R'NH_2\longrightarrow ROC(=O)NHR'+R'NH_2\cdot HCl$$

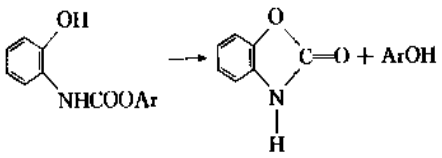
芳香伯胺或仲胺或杂环胺也有类似反应，但反应速度较慢。与叔胺反应生成季铵化合物[15]。

$$ClCOOR+R_1R_2R_3N\longrightarrow\left[ROC(=O)-NR_1R_2R_3\right]^+Cl^-$$

(3) 与氨基醇反应　氨基醇的氨基比羟基反应更迅速[16]。得到的羟基氨基酸酯在碱存在时会环化生成 2-噁唑烷酮(2-oxazolidones)[16]。非离子型清净剂可由聚乙二醇双（氯甲酸甲酯）与长链叔氨基醇反应制得[16]。

(4) 与氨基酚反应　与氨基醇一样，氨基酚中的氨基比羟基更活泼。氯甲酸酯与邻氨基苯酚反应生成的氨基甲酸酯中间体可进一步环化成苯并噁唑酮 (benzoxazolone)。

$$ArOC(=O)Cl+\text{邻氨基苯酚}\longrightarrow\text{苯并噁唑酮}+HCl$$



(5)与氨基酸反应 在肽的合成过程中,氯甲酸酯如氯甲酸苄酯常用来保护氨基酸中的氨基,在羧基进一步反应后,被保护的氨基酸通过加氢还原成游离氨基[18,19]。

### 3.5. 其他反应

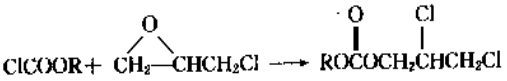
(1) 酰化反应 氯甲酸芳香酯是良好的酰化试剂。应用Friedel-Crafts反应与芳烃可生成期望的芳香酸的芳香酯[20]。

$$ClCOOAr+Ar'H \xrightarrow{AlCl_3} Ar'COOAr+HCl$$

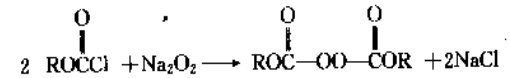
但脂肪族氯甲酸酯在同样条件下将产生烃化反应[21]。

$$ROOCCl+ArH \xrightarrow{AlCl_3} R-Ar+CO_2+HCl$$

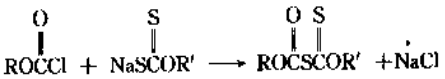
(2) 与环氧化合物反应 氯甲酸酯与环氧化合物反应可生成氯代碳酸酯[22]。



(3) 与过氧化物反应 氯甲酸酯与金属的过氧化物或过氧化氢和碱反应生成过氧碳酸酯[23,24]。



(4) 与黄原酸钠反应 氯甲酸酯与黄原酸钠(sodium xanthate)反应生成黄原酸甲酸酯(alkyl xanthogen formates),后者用来浮选矿石[25]。



(5) 生成聚合物反应 氯甲酸酯与乙二醇或二羟基酚(dihydric phenols)反应生成双氯甲酸酯(bischloroformic esters),后者进一步与二元醇反应可生成聚碳酸酯,与二元羧酸可生成聚酯,与氨基化合物则产生聚氨酯[1]。它们与腈反应则成酰胺[26]。

## 4. 生产方法

生产氯甲酸酯的最主要方法是光气与无水醇反应。

$$ROH+COCl_2 \longrightarrow ClCOOR+HCl$$

对于脂肪醇而言,此反应不需要催化剂或氯化氢受体就能进行。而对于酚,由于反应缓慢,就需加催化剂如碱性盐[27]、叔胺或季铵盐[28]、二甲基甲酰胺(DMF)或*N*-甲基吡咯烷酮[29](*N*-methylpyrrolidone),有机膦如三苯基膦(triphenylphosphine)、三苯基氧化膦(triphenyl phosphine oxide)[30],同时反应需要较高的温度。由于氯甲酸酯能与醇或酚进一步反应生成碳酸酯,为抑制此反应,反应热应及时移出,反应区内光气应保持过量。同时生成碳酸酯的反应还取决于所用催化剂的特性,使用碱性盐就比有机膦生成更多的碳酸酯。

脂肪族氯甲酸酯,工业上常采用连续方法来生产,由于光气毒性大,液态光气更危险,所以现在都采用气态光气与醇直接反应的方式。如中国上海吴淞化工厂就采用鼓泡塔生产氯甲酸甲酯,鼓泡塔材质为耐酸搪瓷,外壁为冷却夹套,塔径200mm,塔中部反应温度为20~25℃,光气与甲醇配比为1.05∶1(摩尔),由塔底并流通入塔内,氯甲酸酯由塔上部流出,含量为90~95%。国外采用并流反应器的型式很多,有循环反应器,串联反应器[31],喷嘴雾化反应器[32],或气相反应器[33,34],也有采用逆流方式设备用填料塔[35,36],反应中产生的氯化氢与过量光气一起从塔顶排出,氯甲酸酯从底部流出。生产氯甲酸甲酯反应温度为10℃,氯甲酸乙酯反应温度为20℃,此时酯的纯度均可达99%[36]。对于链长为$C_3$~$C_8$的伯醇,反应温度相应为30~70℃,产品纯度为97~99%,收率大于90%,对于仲醇或叔醇,由于生成的酯不稳定,收率仅为70~80%。

应该指出,光气与醇直接反应所得氯甲酸酯纯度虽高达95%以上甚至99%,但不可避免地产品中仍含有一定量的光气,由于光气的毒性,所以这种氯甲酸酯只能在厂区内就地使用而不宜作为商品出售。同时,如果氯甲酸酯中还含有一定量的未反应的醇,这类氯甲酸酯不能密闭贮存,由于醇与氯甲酸酯会进一步反应生成碳酸酯,反应放热且产生氯化氢,使压力增高而涨破贮存容器,造成危害。因此,商品氯甲酸酯必须用冰水洗涤后再蒸馏,以除去光气、氯化氢和醇,且蒸馏后氯甲酸酯中水含量应小于0.5%。除冰水外,也可用氯化钠水溶液来洗涤氯甲酸酯,以减少铁的含量[37],也有用氢氧化钠水溶液来中和氯化氢和减少铁含量以避免蒸馏时氯甲酸酯的分解。

一氧化碳、氯气与醇在加压下反应也能获得氯甲酸酯[38]。制备氯甲酸酯的方法还有:甲酸酯或硫代酯的氯化;光气与醛反应;五氯化磷与环状碳酸酯反应;光气与环氧化物反应可生成带β-氯原子的氯甲酸酯;三氯乙酰氯化物与醇反应等等。

## 5. 产品规格及分析方法

氯甲酸酯商品的含量一般为97~99%,含有少量的

二氧化碳、氯化氢、光气与氯代烃；其中最主要的杂质为碳酸酯。其规格见表 3。

表 3　商品氯甲酸酯规格[39]

| 项　　目 | | 指　　标 |
|---|---|---|
| 纯度，% | | 95～98 |
| 光气，% | < | 1 |
| 铁，ppm | < | 10 |
| 酸度（以 HCl 计），% | < | 1 |
| 醇或酚，% | < | 2 |

中国上海吴淞化工厂生产的工业级氯甲酸甲酯，氯甲酸乙酯的规格如下：

外观：无色透明或微黄色

| | |
|---|---|
| 氯甲酸酯含量 | ≥95% |
| 酸度（以 HCl 计） | <1% |
| 碳酸酯 | <2% |

由于不同的氯甲酸酯稳定性不同，因此随着贮存时间增加，二氧化碳、氯化氢及氯代烃的含量也会增加。一般而言，97%纯度的氯甲酸酯已能满足需要，如要高纯的氯甲酸酯则要通过蒸馏获得。氯甲酸甲酯可在常压下蒸馏，而氯甲酸乙酯则要真空连续蒸馏；而仲醇、叔醇的氯甲酸酯由于不稳定不能用蒸馏方法精制，只能用冰水洗涤，然后用无水氯化钙干燥，此类酯不能长久贮存，即使贮存也需要低温。

氯甲酸酯的分析方法有：滴定法、气相色谱法、高性能液相色谱（HPLC）。高沸点或热变性的氯甲酸酯用滴定法定量测定。测定方法如下：被测定的氯甲酸酯加入到甲醇苯胺溶液中，释放的氯化氢用标准氢氧化钠溶液滴定。也可以用过量的二丁胺氯苯溶液处理被测定的氯甲酸酯，过量部分的胺则用盐酸来回滴。低沸点的酯则可用气相色谱法测定，简便、快速；如条件不备，则可采用间接方法来测定，将氯甲酸酯水解，然后用 Volhard 法测定氯的含量，从而换算成氯甲酸酯的含量。

二价氯甲酸酯的测定方法：用苯胺衍生物，例如甲基苯胺与被测定的氯甲酸酯反应，然后用 HPLC 来测定生成的二氨基甲酸酯。

## 6.　毒性、安全和贮运

氯甲酸酯的生产过程中，使用光气及相应的醇，由于光气极毒，其生产安全、保护参见光气和双光气条目。

氯甲酸酯本身也具有毒性，且具有催泪作用。自呼吸道引入后，会损伤呼吸系统及其粘膜，造成炎症，此时处置不当，就会引起肺炎，甚至导致死亡。氯甲酸酯被皮肤也能吸收，会造成皮肤糜烂，以致留下较深的棕色瘢痕[40]。应该指出的是短链的氯甲酸酯如氯甲酸甲酯、乙酯毒性较大[41]，而随着碳链的增加，其毒性随之减小。不同的氯甲酸酯其毒性见表 4。

表 4　氯甲酸酯的毒性[42～46]

| 氯甲酸酯 | 经口 $LD_{50}$ mg/kg | 经皮 $LD_{50}$ mg/kg | 吸入 $LD_{50}$ mg/L① |
|---|---|---|---|
| 甲酯 | 220 | >2 | <2.84 |
| 乙酯 | 411 | >2 | <1.62② |
| 正丙酯 | 650 | >10.2 | 319ppm |
| 异丙酯 | 177.8 | 12.1 | 299ppm |
| 烯丙酯 | 178 | 1470 | |
| 苯酯 | 1581 | | |
| 苄酯 | | | <200 |
| 双亚乙酯 | 1.1g | 2000 | 5659ppm |
| 双乙二醇酯 | 813 | 3400 | 169ppm |

① 放置 1h（mg/L 空气）。

② 属于高毒类。

鉴于氯甲酸酯的毒性，在生产、使用、搬运时，必须穿戴好必要的防护用品，如橡皮手套，防护眼镜及保护服。当空气中弥漫有氯甲酸酯时，为避免吸入中毒，更应佩戴防毒面具甚至呼吸口罩。身体任何部位溅有氯甲酸酯时必须立即用水清洗；沾有氯甲酸酯的衣服要立即更换处理。氯甲酸酯不能曝露于空气之中，以免产生毒害和吸水潮解，装有氯甲酸酯的容器要控制与水接触，如氯甲酸酯外溢或渗漏时，可用碱性物质来处理（如烧碱、石灰等）。

大部分的氯甲酸酯易燃，与空气充分混合后会发生爆炸，因此要防止静电火花的产生。

氯甲酸酯的热稳定性对贮存和运输是很重要的。伯醇和酚的酯在无水和无金属盐存在下是稳定的，而仲醇、叔醇的酯则不稳定；因此不宜久贮。如氯甲酸酯必须贮存，则不宜超过 10℃。

中国交通部对氯甲酸酯的运输也有规定[47]，把其归为易燃液体及毒害品。对氯甲酸甲酯、氯甲酸乙酯的玻璃瓶包装规定每瓶不得超过 1kg，每箱不得超过 20kg。且要有易燃、毒害品标记。在美国，氯甲酸甲酯、氯甲酸乙酯也列入危险货物运输规定。装氯甲酸酯的容器必须有腐蚀、毒害及易燃标志（一级标志）而且根据危险物品条例搬运条例规定要有危险品标志（R 和 S 标志）。

氯甲酸酯也可用衬聚乙烯铁桶包装，容积为 55 加仑或每桶 200kg，如用槽车运输，贮槽为衬铅钢槽，运输过程中要防潮及防晒。

## 7.　用　途

氯甲酸酯具有很高的活性，它是很多化合物合成的中间体。它主要用于塑料、农药、医药、染料等行业。

(1) 塑料 脂肪族或芳香族的双氯甲酸酯用于制造聚碳酸酯(Makrolon)[48,49]；高耐热性聚氨酯[50]；不对称聚碳酸酯，如二乙二醇双氯甲酸酯是制造防碎光学镜头的材料。CR-39单体即二乙二醇双(丙烯)碳酸酯的起始原料[51]，它可以用二乙二醇双氯甲酯与丙烯醇反应制取；也可以从氯甲酸丙烯酸与二乙二醇反应制得[52]。生产泡沫橡胶、聚乙烯、聚氯乙烯的发泡剂可由卤化甲酸酯与水合肼、碱反应制得。由氯甲酸异丙酯来制取二异丙基偶氮二甲酯[53]。氯甲酸酯也被用来合成不饱和单体的聚合引发剂过碳酸酯。较广泛使用的过碳酸酯如下：

| 过碳酸酯 | CAS登录号 |
|---|---|
| 二乙酯 | [14666-78-5] |
| 二异丙酯 | [105-64-6] |
| 二正丁酯 | [16215-49-9] |
| 二仲丁酯 | [19910-65-7] |
| 二环己酯 | [1561-49-5] |
| 二(4-叔丁基环己)酯 | [26523-73-9] |
| 二正癸酯 | [26322-14-5] |

(2) 农药 氯甲酸酯是氨基甲酸酯类农药的重要原料。杀菌剂多菌灵由氯甲酸甲酯、石灰氮($CaCN_2$)与邻苯二胺反应制得。杀虫剂西维因(Sevin)由氯甲酸萘酯与一甲胺反应制得，除草剂IPC、异丙基-*N*-苯基氨基甲酸酯(isopropyl-*N*-phenyl carbamate) [122-42-9]由氯甲酸异丙酯制取。另外还有除草剂betanal[13684-63-4]，betanex [13684-56-5]。

(3) 医药 氯甲酸酯是医药及兽药的中间体之一。如镇静剂meprobamate[57-53-4]，2-甲基-2-丙基-1,3-丙二醇二(氨基甲酸酯)；苯并咪唑类兽药丙硫苯咪唑[54~56](albendazole, Monil, Intal, Valbazen)，5-丙硫基-苯并咪唑-2-氨基甲酸酯(methyl 5-propyltnio-2-benzimidazole-carbamate)，苯硫苯咪唑(Fenbendazole, Axilur, Panacur)，5-苯硫基-苯并咪唑-2-氨基甲酸酯(methyl 5-phenylthio-2-benzimidazole-carbarmate)[57~59]，另外的兽药有苯硫胍[60~62](Rintal, Febantel, Bayvern, Bayrh5757) [58306-30-2] *N*-[2-[2,3-双-(甲氧基羰基)胍基]-5-(苯硫基)苯基]-2-甲氧基乙酰胺，*N*-[2-[2,3-bis-(methoxy-carbonyl) guanidino]-5-(phenylthio) phenyl]-2-methoxyacetanide和Furazalidone [67-45-8]。

在肽的合成过程中，氯甲酸苄酯常用来保护氨基酸中的氨基官能团[63]，亦可以保护羟基[64]、肼基[65]。在合成完成后，保护基团在催化剂作用下极易氢解除去[66]。

(4) 其他 氯甲酸甲酯、氯甲酸乙酯在照相工业中可用作溶剂，也可用于氨基甲酸酯的生产进一步合成染料如分散染料；氯甲酸苯酯也可用来生产直接染料[67]；氯甲酸乙酯与乙基黄原酸[140-90-9]反应生成二乙基黄原酸甲酯[3278-35-1](diethylxanthogen formate)和二乙基黄原酸酐[2905-52-4](diethylxanthic ankydride)，可以用来浮选矿石[68]。氯甲酸乙酯可用于聚氯乙烯的稳定剂和改进的青霉素的生产中，如binotal[69-53-4]。它也可用于由羧酸生产羧酐[69]；由叔胺生产仲胺[70]；由酰胺生产腈[71]和生产杂环化合物[72]。

氯甲酸酯的生产规模一般都不大，其主要作用是作为有机合成的中间体。在中国，自70年代氨基甲酸酯农药开发以来，氯甲酸甲酯、氯甲酸乙酯的产量也不断增长，生产能力达1000t/a以上的厂家有上海吴淞化工厂、江阴农药厂等。在国外较大的生产厂家有BASF、Hoechst, Bayer和Société Nationale des Poudres et Explosifs，在美国有Chemetron Corp., Essex Chem. Corp., Minerec Corp., PPG Indnstries。在日本有Hodogaya，匈牙利有Chemolimpex。西欧的生产能力约为20~25kt/a。

## 参考文献


[1] Matzner, M., Kurkjy, P., Cotter, J., *Chem. Rev.*, **64** (6), 645~687(1964); *CA*, **62**, 1525a(1965).

[2] Houben-Weyl, 8, 101~105; Houben-Weyl, E4, 15~28.

[3] Dumas, J., *Ann. Chim. Phys.*, **2**(54), 225~247(1833).

[4] Concez, R. D., *Inf. Chem.*, **106**, 139(1972).

[5] Hall, H. K., Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 5993(1955).

[6] Carpenter, F. H., Gish, D. T., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 3818(1952).

[7] DE 1080546(Apr. 28, 1960), Nagel K., Korn, F..

[8] Reynolds, D. D. et al., *J. Org. Chem.*, **26**, 5119(1961).

[9] DE 857806(Dec. 1, 1952), (I. G. Farbenindustrie A G).

[10] Williams, J. L. R. et al., *J. Org. Chem.*, **24**, 64(1959).

[11] DE 1133727(July 26, 1962), Boellert, V., Fritz, G., SCHnell, H..

[12] Tarbell, D. S., Leister, N. A., *J. Org. Chem.*, **23**, 1149(1958).

[13] Windholz, T. B., *J. Org. Chem.*, **23**, 2044(1958).

[14] Degering, E. F., Jenkins, G. L., Sanders, B. E., *J. Am. Pharm. Assoc.*, **39**, 824(1950).

[15] Hopkins, T., *J. Chem. Soc.*, **117**, 278(1920).

[16] US 2649473(Aug. 18, 1953), Chenicek, J. A..

[17] Raiford, L. C., Inman, G. O., *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 1586(1934).

[18] Bergmann, M., Zerra, L., *Berichte*, **B65**, 1192(1932).

[19] Fieser, L. F., Fieser, M., "Adranced Organic Chemistry", pp. 1040 ~ 1041, Reinhold Publishing Corp., New York, 1961.

[20] Coppock, W. H., *J. Org. Chem.*, **22**, 325(1957).

[21] Yura, S., Ono, T., *J. Soc. Chem. Ind., Japan*, **48**, 30(1945).

[22] US 2518058(Ang. 8, 1950), Pechukas, A..

[23] Strain, F. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 1254(1950).

[24] US 2370588(Feb. 27, 1945), Strain, F..

[25] US 2608572; US 2608573 (Aug. 26, 1952), Fischer, A. H..
[26] Sams, C. K., Cotter, R. J., *J. Org. Chem.*, 26 (1961).
[27] DE 1117598 (1960), Altner, W., Meisert, E., Rockstroh, G..
[28] US 3255230 (1966), Kurkjy, R. P., Matzner, M., Cotter, R. J., Monralova, J., Hajicek, J., Trojanek, J.; CS202454 (1983).
[29] DE 2131555 (1971), Semler, G., Schaeffer, G.; DE2213408 (1972), Semler, G., Schaeffer, G..
[30] DE 3019526 (1980), Rauchschwalbe, G., Blank, H. U..
[31] DE 2251206 (1972), Merkel, G., Datow, J.; DE 2704262 (1977), Bell, F. S., Crozier, R. D., Strow. L. E.; CS 190921 (1981), Frantisek, F., Skalicky, L., Pscheidt, J..
[32] DE 2453284 (1974), Neumayr, F., Decker, M., Paetsch, J.; DE 2847484 (1980), Schutte-Huermann, W., Jchellmann, E..
[33] 公開特許公報　昭 51-43719 (1976); 公開特許公報　昭 51-43721 (1976).
[34] DE 2159967 (1971), Rosza, L., Meszaros, L., Mogyorodi, F..
[35] FR 1336606 (1961).
[36] DE 3135947 (1983), Bauer, D., Dohm, H..
[37] US 3576838 (Apr. 27, 1971), Urness, J. L., Filius, L. L..
[38] 公開特許公報　昭 54—61121 (1979).
[39] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 4, p. 764, 1981.
[40] Krauch, G, "Fraunhofer Institut fiir Toxikologie und Aerosolforschung", Bericht vom. 29, 10, 1980.
[41] Hey, W. et al., *Arch. Toxikol.*, **23**, 186 (1968).
[42] Lewis, R. J. Sr., Tatken, R. L. (eds), "Registry of Toxic Effects of Chemical Substances" 1981～1982, NIOSH, Cincinnati, Ohio, 1983.
[43] 同[39], p. 765.
[44] Safety data Sheet Bayer AG, Leverkusen.
[45] Toxicological Institute, Bayer AG, report No. 9741, 1981.
[46] *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, **30**, 470 (1969).
[47] 人民交通出版社,《危险货物运输规则》, 1971 年。
[48] DE 971790 (1953), Schnell, H., Bottenbruch, L., Krimm, H..
[49] Johnson, K, "Polycarbonates Recent Developments Chemical Process Review", No. 47, Noyes Data Corp., Parkbidge, N. J., 1970.
[50] DE 1720761 (1967), Krimm, H., Lenz, G., Schnell, H..
[51] US 2370565; US 2370566 (Feb. 27, 1945), Muskat, I. E..
[52] US 2708617 (May 17, 1955), Magat, E. E., Strachan, D. R..
[53] US 3488342 (Jan. 6, 1970), Sheppard, C. S..
[54] Marriner, S. E., *Amer. J. Vet. Res.*, **41** (7), 1126～1129 (1980).
[55] Himonas, C. A., *Vet. Rec.*, **107** (12), 288～289 (1980).
[56] Stromberg, B. E. *Vet. Rec.*, **45** (1), 80～81 (1984).
[57] Corba, J., *Brit. Vet. J.*, **135** (4), 318～323 (1979).
[58] Crowley, J. W., *Amer. J. Vet. Res.*, **38**, 689 (1977).
[59] US 4156006 (1979).
[60] Corwin, R. M., *Amer. J. Vet. Res.*, **45** (1), 154～155 (1984).
[61] *CA*, **95**, 175827 (1981).
[62] *CA*, **95**, 109, 654 (1981).
[63] Farthing, A. C., *J. Chem. Soc.*, 3213 (1950).
[64] Hough, L., Pridde, J. E., *J. Chem. Soc.*, 3178 (1961).
[65] Niedrich, H. *J. Prakt. Chem.*, **17** (263), 273 (1962).
[66] Boisonnes, R. A., *Helv. Chim. Acta*, **36**, 875 (1953).
[67] "Ulmanns Encyklopädie der technischen Chemie", 3., Aufl., Bd. 4, S. 105, 108, 109, Verlag Chemie, Weinheim.
[68] US 4454051 (1984).
[69] Schipper, E., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 5714 (1958).
[70] BE 615026 (1962), (Ciba Geigy).
[71] Sams, C. K., Cotter, R. J., *J. Org. Chem.*, **26**, 6 (1961).
[72] Kranch, H., "Peaktionen der Org. Chemie, HiithigVerlag.", 4th ed., p. 596, Heidelberg, 1969.

lümeisu

## 氯霉素 Chloramphenicol

见抗生素。

lüyixi he duolüyixi

# 氯乙烯和多氯乙烯　Vinyl Chloride and Polychloroethylenes

钱明生　上海天原化工厂（1.）
王　勤　上海氯碱化工股份有限公司（2.，3.，4.）

**1.　氯乙烯** …… 234
1.1.　概述 …… 234
1.2.　物理性质 …… 234
1.3.　化学性质 …… 235
1.4.　生产方法 …… 235
1.4.1.　乙炔法 …… 236
1.4.2.　乙烯氧氯化法 …… 239
1.4.3.　联合平衡法 …… 242
1.4.4.　1,2-二氯乙烷热裂解法 …… 243
1.4.5.　并用法 …… 245
1.4.6.　混合气体法 …… 245
1.4.7.　其他方法 …… 247
1.5.　规格标准与分析方法 …… 247
1.5.1.　规格标准 …… 247
1.5.2.　分析方法 …… 248
1.6.　贮存和运输 …… 248
1.7.　毒性和安全 …… 248
1.8.　技术发展趋势 …… 249
1.9.　经济概况 …… 250
1.10.　用途 …… 253
**2.　二氯乙烯** …… 253
2.1.　1,2-二氯乙烯 …… 253
2.1.1.　物理性质 …… 253
2.1.2.　化学性质 …… 253
2.1.3.　生产方法 …… 255
2.1.4.　分析方法 …… 256
2.1.5.　安全与贮存 …… 256
2.1.6.　用途 …… 256
2.2.　1,1-二氯乙烯 …… 256
**3.　三氯乙烯** …… 256
3.1.　物理性质 …… 256
3.2.　化学性质 …… 257
3.3.　生产方法 …… 258
3.3.1.　乙炔法 …… 258
3.3.2.　乙烯氯化及脱氯化氢法 …… 259
3.3.3.　维尼克伦（Vinyclene）法 …… 259
3.3.4.　高温氯化 $C_2$ 氯代烃法 …… 260
3.3.5.　乙烯或 $C_2$ 氯代烃的氧氯化法 …… 261
3.4.　规格标准 …… 262
3.5.　分析方法 …… 263
3.6.　安全与贮存 …… 263
3.7.　用途与经济概况 …… 263
**4.　四氯乙烯** …… 264
4.1.　物理性质 …… 264
4.2.　化学性质 …… 265
4.3.　生产方法 …… 266
4.3.1.　乙炔法 …… 266
4.3.2.　氯代烃制四氯乙烯并联产四氯化碳 …… 266
4.3.3.　$C_2$ 烃的氧氯化法 …… 267
4.3.4.　$C_1$～$C_3$ 氯代烃的氯解 …… 267
4.4.　规格标准 …… 267
4.5.　分析方法 …… 268
4.6.　安全与贮存 …… 268
4.7.　用途与经济概况 …… 268
**参考文献** …… 269

# 1. 氯乙烯

## 1.1. 概 述

氯乙烯 (vinyl chloride) [75-01-4] $CH_2$═CHCl，沸点—13.4℃，正常状态下是纯净无色的气体，微溶于水，易液化，一般以液体状态贮存和运输，常温下长时间贮藏要加入对苯二酚阻聚剂防止自聚。

氯乙烯与空气形成爆炸性混合物，爆炸极限4～22%(体积)。氯乙烯是制备聚氯乙烯及其共聚物的单体，所以，也常称为氯乙烯单体 (vinyl chloride monomer，VCM)，在世界上是与乙烯和氢氧化钠等并列的最重要的化工产品之一。氯气产量的四分之一用于制备氯乙烯，1990年世界年产量为19000kt，世界规模最大的生产装置为635kt/a，于1991年建成投产。

氯乙烯的合成始于1835年，Regnault用氢氧化钾的乙醇溶液将二氯乙烷脱氯化氢制得。3年后，他发现密封在玻璃管中的氯乙烯在日光的照射下会生成白色粉末。1902年，Biltz将1,2-二氯乙烷进行热分解也制得氯乙烯，但当时由于聚合物的科学和生产技术尚不够成熟，他的发现没有导致工业生产的结果。Klatte于1912年通过乙炔与氯化氢的催化加成反应制得了氯乙烯，成为工业上氯乙烯合成的最初的工艺，但在沿用将近30多年后，由于乙炔生产的高能耗而逐渐趋于淘汰。

从1940年起，氯乙烯的生产原料，乙炔开始被乙烯部分取代，首先将乙烯直接氯化成1,2-二氯乙烷(EDC)，再加以热裂解制得氯乙烯，裂解产生的氯化氢仍被用在乙炔-氯化氢法中。

混合气体法制备氯乙烯采用石脑油作原料，将石脑油用燃烧气体裂解后，制成含乙炔和乙烯的混合气体，该混合气体先后与氯化氢和氯气反应，制成易分离的氯乙烯和1,2-二氯乙烷，后者再经热裂解制成氯乙烯，日本吴羽化学公司曾将其工业化生产。将该法中的原料从石脑油换成原油，则成为原油裂解法，可得到高浓度的乙炔、乙烯的混合气体，而且可从副产的芳香族的焦油沥青等物质中制造热媒油或碳纤维等物质，具有综合的经济效益。

1955～1958年美国道化学公司研究的大规模乙烯氧氯化法制备1,2-二氯乙烷取得成功。自此之后，乙烯全部取代乙炔成为制备氯乙烯的原料。至目前为止，大多数工厂都采用乙烯直接氯化 (DC) 和乙烯氧氯化(OXY)制备1,2-二氯乙烷 (EDC)，再将EDC加以热裂解制得氯乙烯单体 (VCM) 的联合且平衡的DC-EDC-OXY-EDC-VCM法来制备氯乙烯。联合平衡法充分利用廉价的原料，基本上不生成副产物，目前西方世界90%以上的氯乙烯产量是用该法生产的。

氯乙烯除了少量用作三氯乙烷 (1,1,1-和1,1,2-三氯乙烷)的中间体外，95%以上的氯乙烯用来制备聚氯乙烯。聚氯乙烯尽管是最老的塑料品种之一，由于能大量生产、价廉易得、用途广泛仍倍受青睐，因此氯乙烯的生产继续保持上扬势头。由于原料和市场形势，新的氯乙烯厂将主要建在产油国和发展中国家。

## 1.2. 物理性质[1.1,1.2]

在环境温度下，氯乙烯是无色、可燃气体，具有微甜气味，微溶于水，溶于烃类、油、氯化溶剂、醇、醚、丙酮等大多数普通有机溶剂中。其物理性质见表1。

表1 氯乙烯的物理性质

| 性 质 | 数 据 |
|---|---|
| 分子量 | 62.5 |
| 熔点，℃ | —153.8 |
| 沸点(101.325kPa)，℃ | —13.4 |
| 密度，g/cm³ | |
| —14.2℃ | 0.969 |
| 20℃ | 0.910 |
| 25℃ | 0.901 |
| 折射率 $n_D^{20}$ | 1.445 |
| 蒸气压，kPa | |
| —30℃ | 50.7 |
| —20℃ | 78.0 |
| —10℃ | 115 |
| 0℃ | 164 |
| 10℃ | 243 |
| 20℃ | 333 |
| 30℃ | 451 |
| 40℃ | 600 |
| 50℃ | 756 |
| 比热容(20℃时)，kJ/(kg·K) | |
| 液体 | 1.352 |
| 蒸气 | 0.86 |
| 蒸发潜热，kJ/kg | 330 |
| 熔化潜热，kJ/kg | 75.9 |
| 临界温度，℃ | 156.6 |
| 临界压力，kPa | 5600 |
| 临界体积，cm³/mol | 169 |
| 压缩因子 | 0.265 |
| Pitzer's 无中心因子 | 0.122 |
| 偶极矩，C·m | $5.0\times10^{-30}$ |
| 标准生成热，kJ/mol | 35.18 |
| 标准生成吉布斯能，kJ/mol | 51.5 |
| 粘度，mPa·s | |
| —40℃ | 0.34 |
| —30℃ | 0.30 |
| —20℃ | 0.27 |
| —10℃ | 0.25 |
| 20℃ | 0.19 |

续表

| 性　质 | 数　据 |
|---|---|
| 介电常数(17.2℃) | 6.26 |
| 闪点,℃ | |
| 开杯 | −78 |
| 闭杯 | −61.1 |
| 自燃温度,℃ | 472 |
| 空气中爆炸极限,%(体积) | 4～22 |
| 水中溶解度(25℃),%(重量) | 0.11 |
| 水在氯乙烯中溶解度(−15℃) | 0.03g/100g 氯乙烯 |

## 1.3. 化学性质[1.1.1.2]

氯乙烯分子有两个重要组成部分,即氯原子和双键,分子中的氯原子不太活泼,但近来的研究表明,在钯和其他过渡金属的存在下,可将氯迅速交换。氯乙烯具有双键,在自由基引发剂的存在下易进行聚合和共聚合反应,生成聚氯乙烯和氯乙烯共聚物,这也是氯乙烯最重要的反应。

(1) 聚合和共聚反应

a. 自行聚合,即均聚反应,生成聚氯乙烯。

$$n\mathrm{CH_2{=}CHCl} \longrightarrow \left[\mathrm{CH_2{-}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}}\right]_n$$

b. 与醋酸乙烯酯聚合,即共聚反应,生成氯乙烯-醋酸乙烯酯共聚物。

$$m\mathrm{CH_2{=}CHCl} + n\mathrm{CH_2{=}\underset{\displaystyle O{-}C{=}O}{\underset{|}{CH}}} \longrightarrow \left[\mathrm{CH_2{-}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}}\right]_m \left[\mathrm{CH_2{-}\underset{\displaystyle O{-}C{=}O}{\underset{|}{CH}}}\right]_n$$

$\mathrm{CH_3}$

c. 与偏氯乙烯共聚,生成氯乙烯-偏氯乙烯共聚物。

$$m\mathrm{CH_2{=}CHCl} + n\mathrm{CH_2{=}CCl_2} \longrightarrow \left[\mathrm{CH_2{-}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}}\right]_m \left[\mathrm{CH_2{-}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{\overset{\displaystyle Cl}{\overset{|}{C}}}}}\right]_n$$

除了二元共聚外,还可以有 3 种单体进行共聚,生成三元共聚物,氯乙烯共聚物总共有几百种之多。

(2) 加成反应　双键的加成反应是氯乙烯的另一重要反应,可加成的物质很多。

a. 与 $Cl_2$ 加成。在液相和暗处,用金属催化剂($FeCl_3$),与氯气通过离子加成反应生成 1,1,2-三氯乙烷。

$$\mathrm{CH_2{=}CHCl + Cl_2 \longrightarrow CH_2Cl{-}CHCl_2}$$

在温度 250℃以下的自由基加成反应和光化学激发的氯化反应中也都生成三氯乙烷。与溴加成生成 1-氯-1,2-二溴乙烷($CH_2Br \cdot CHClBr$)。

b. 与 HCl 加成。用金属氯化物($ZnCl_2$、$FeCl_3$、$HgCl_2$)作催化剂,硅藻土作载体,通过气相将氯化氢加成到氯乙烯中,生成 1,1-二氯乙烷。

$$\mathrm{CH_2{=}CHCl + HCl \xrightarrow{ZnCl_2} CH_3{-}CHCl_2}$$

加成反应的机理是离子反应。与溴化氢加成的产物是 1,1-二溴乙烷。

(3) 氧化反应　氯乙烯的氧化在气相中产生 74%(体积)ClCHO 和 25%(体积)CO,转化率为 30～32%。在超过 250℃的气相中,氯乙烯与氧作用的主要产物是 CO、HCl、HCOOH 和 ClCHO,不产生 $C_2$ 羰基物质,这在氯化烯烃化合物中绝无仅有。在 −15～−20℃氯乙烯与氧气反应,用紫外线激发,形成$\left[\mathrm{OCH_2CHClO}\right]_n$的过氧化物,加热至 35℃时,过氧化物分解为乙醛、CO 和 HCl。在 pH=10 的水溶液里,用 $KMnO_4$ 氧化氯乙烯成为 $CO_2$,该反应可用于废水处理。氯乙烯与次氯酸的反应生成氯乙醛。

$$\mathrm{CH_2{=}CHCl + HClO \longrightarrow CH_2Cl{-}CHO + HCl}$$

(4) 热解和水解反应　氯乙烯比饱和氯烃热解困难,鉴于此,氯乙烯生产的一个基本反应乃是 1,2-二氯乙烷的热脱氯化氢反应。在 450℃以上,氯乙烯发生部分分解,形成乙炔和氯化氢。在缺氧中燃烧,可形成少量光气。在 450℃以下,氯乙烯不会分解。隔绝氧和空气,干燥纯净的氯乙烯非常稳定,但有水存在时,能形成盐酸,腐蚀大多数金属和合金,水解作用由于过氧化物中间体的存在而加速。

氯乙烯可与空气和氧气形成具有爆炸力的过氧化物。

## 1.4. 生产方法

50 年代以前,氯乙烯主要采用电石乙炔和氯化氢制造,以后由于电力和焦炭提价,电石价格大幅度提高,严重影响到氯乙烯的生产。后来产生了联合法和烯炔法,出现了原料的部分转换。联合法以 1,2-二氯乙烷(EDC)裂解制取氯乙烯并副产氯化氢,然后以氯化氢与电石乙炔再合成氯乙烯,两种粗氯乙烯经精制后得到纯氯乙烯。此法优点在于能够利用现有电石资源及合成装置迅速提高生产能力,缺点是仍需利用大量高价电石,因此不能持久。EDC 在 20 年代只是氯乙醇法制备环氧乙烷的副产物,当初用作溶剂和防震液,随着热裂解制造 VCM 的发展,逐渐成为生产 VCM 的中间体。美国联合碳化物公司于 1936 年将 EDC 作为原料制造 PVC。二次世界大战后,美国的石油化学工业迅速发展,以天然气为原料获得廉价乙烯,将乙烯与氯气用液相反应制得 EDC,然后对其进行热裂解制得氯乙烯。裂解产生的副产物 HCl 在原

料转换的初期曾用于电石乙炔法中，构成了联合法的基础。烯炔法是以石脑油裂解得到乙烯、乙炔裂解气，不经分离即直接制取氯乙烯，以后又研究出用原油作裂解气的原料。比较起来烯炔法投资较大，工艺复杂，成本也较高，到1971年停止了运转。

1964年美国采用固特里奇（Goodrich）工艺于肯塔基州建成第一套乙烯氧氯化装置，由于此工艺成本较低、生产能力大，得以迅速推广。乙烯氧氯化法是从1930年开发成功的苯的氧氯化法中受到启发，在苯酚的制造中，采用了苯的氧氯化作用生成氯化苯的方法。

$$C_6H_6+HCl+\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow C_6H_5Cl+H_2O$$

$$C_6H_5Cl+H_2O \longrightarrow C_6H_5OH+HCl$$

有足够活性和选择性的催化剂以及除去大量反应热使催化剂层的温度得以控制的反应器的研究成功，使乙烯氧氯化法的实现成为可能。当时出现的乙烯氧氯化工艺，主要是固特里奇的沸腾床和斯托弗(Stauffer)的固定床法。氧氯化法的成功，不仅使制造VCM的碳源从乙炔完全转变为乙烯，而且为联合平衡法制造VCM打下了基础。联合平衡法是将乙烯直接氯化、乙烯氧氯化和EDC的热裂解3个主反应结合起来的。美国的氯乙烯原料从乙炔转向乙烯的工作到1969年基本完成，近几年中美国的VCM生产量几乎增加了一倍。日本的原料变换开始于1965年，1972年电石乙炔法基本上停止生产。目前世界上有90%的VCM产量是用联合平衡法生产的。日本1969年至1972年在300kt乙烯厂的相继建设中，分建大型VCM装置，为消耗乙烯、发展PVC起到了重大作用。在同一时期，为保证氯气供应的大量需求，在烧碱的制法上，完成了氨碱法向食盐电解法的转换。此后，出现了纯氧为原料的氧氯化法，如日本三井东压技术。在沸点下于EDC液相中直接将乙烯氯化，生成的EDC以气相排出，简化了分离、洗涤工艺，热能得以充分利用。氧氯化法以纯氧为原料，较之以空气为原料的生产装置，伸缩性大，成本比较低，效率比较高，同时向大气排放的气体总量也大大减少，目前一些以空气为原料的厂正在向以纯氧为原料转换。

乙烷的一步氧氯化制取氯乙烯的工艺已在美国进行了工业性试验。乙烷价格比较低，来源比较丰富，报道的成本比乙烯氧氯化法还要低，被认为是有广阔前途的工艺，但迄今为止，还未见有大型生产装置建成投产的报道。

表2是氯乙烯制造方法的汇总。

表2 氯乙烯的制造方法

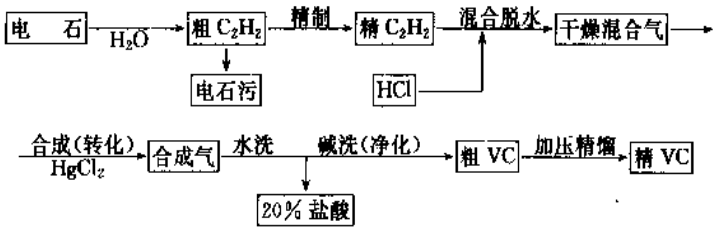
| | |
|---|---|
| 乙炔法 | $C_2H_2+HCl \xrightarrow[\text{活性炭-氯化汞}]{100\sim250℃} C_2H_3Cl$ |
| 1,2-二氯乙烷裂解法 | $C_2H_4+Cl_2 \xrightarrow[\text{氯化铁（Ⅲ）}]{60℃} C_2H_4Cl_2$<br>$C_2H_4Cl_2 \xrightarrow[400\sim500kPa]{480\sim510℃} C_2H_3Cl+HCl$<br>或 $C_2H_4Cl_2 \xrightarrow[2\sim3.5MPa]{450\sim550℃} C_2H_3Cl+HCl$ |
| 混合气体法 | 石脑油 $\xrightarrow[\text{用燃烧气体}]{\text{热裂解}}$ 裂解产物 → 除去芳香族化合物及高级烃 → 混合气体%（体积）（$C_2H_2$ 9，$C_2H_4$ 11，$CO+CO_2$ 35，$CH_4$ 11，$H_2$ 30，其他 4）<br>混合气体 $+HCl \xrightarrow{\text{加成到乙炔上}} C_2H_3Cl$ + 混合气体<br>混合气体 $+Cl_2 \xrightarrow{\text{加成到乙烯上}} C_2H_4Cl_2$ + 混合气体 → 燃料<br>$C_2H_4Cl_2 \xrightarrow{\text{热裂解}} C_2H_3Cl+HCl$ |
| 原油分解法 | 原油 $\xrightarrow[\text{用水蒸气}]{\text{热裂解}}$ 裂解产物 → 除去焦油、沥青和芳香族化合物等 → 混合气体%（体积）（$C_2H_2$ 13，$C_2H_4$ 12，$CO+CO_2$ 8，$CH_4$ 15，$H_2$ 50，其他 2）<br>以下与混合气体法相同 |
| 联合平衡法 | $2C_2H_4+2Cl_2 \longrightarrow 2C_2H_4Cl_2$<br>$4C_2H_4Cl_2 \longrightarrow 4C_2H_3Cl+4HCl$<br>$2C_2H_4+4HCl+O_2 \xrightarrow[CuCl_2]{200\sim350℃} 2C_2H_4Cl_2+2H_2O$ |

### 1.4.1. 乙炔法[1,3]

1930年，德国法本、美国固特里奇等公司将乙炔法制造氯乙烯工业化。乙炔与氯化氢加成的催化反应在气相或液相中均可进行，但气相法是主要工业方法，其反应为：

$$CH{\equiv}CH+HCl \xrightarrow[\text{氯化高汞}]{100\sim250℃} CH_2{=}CHCl$$

电石乙炔法其工艺流程如下：



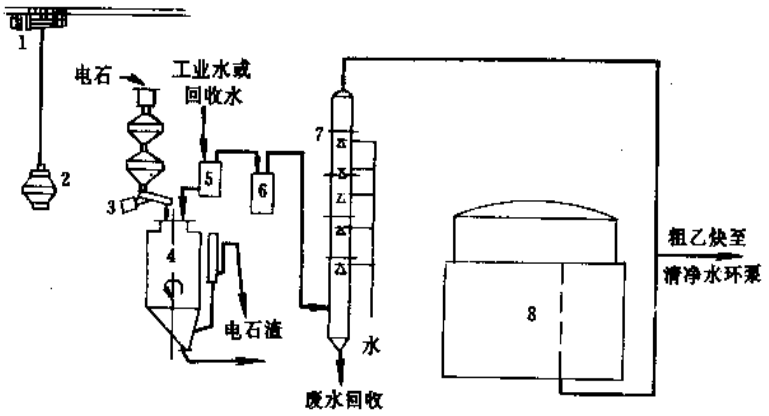



图1　乙炔发生工艺流程

1—电动葫芦；2—吊斗；3—电磁加料器；4—发生器；5—喷淋预冷器；6—正水封；7—喷淋冷却塔；8—气柜

(1) 乙炔气体的制备　经破碎的小颗粒电石，由电磁振动加料器连续地加入乙炔发生器内，电石遇器内的水后发生水解反应生成粗乙炔气体，从发生器顶部逸出，经喷淋预冷器和正水封进入喷淋冷却塔及气柜中，由此制得粗乙炔气体。水解反应的副产物电石渣浆从溢流管不断流出，较浓的渣浆及杂质定期从搅拌器内排放掉。图1为乙炔发生工艺流程。

乙炔发生器除上述的湿式发生器外，还有采用小块电石为原料的干式反应器，喷入稍大于理论量的水，除了获得乙炔气体以外，还获得含水量低于10%的副产物$Ca(OH)_2$，后者以干粉状排出，可直接焙烧成CaO，作为电石炉的原料。

粗乙炔气体经水环泵压缩后进入两台串联的净化塔，与含有效氯0.08～0.12%的次氯酸钠溶液直接接触，经反应后脱除能使催化剂中毒的杂质磷和硫等，然后进入中和塔，使净化塔内的反应产物磷酸、硫酸等物质与塔顶喷入的10～15%碱液起中和反应。气体经冷却器除去气相中过饱和水分，纯度为98.5%以上的精乙炔气体送至氯乙烯合成工序。乙炔清净的工艺流程见图2。

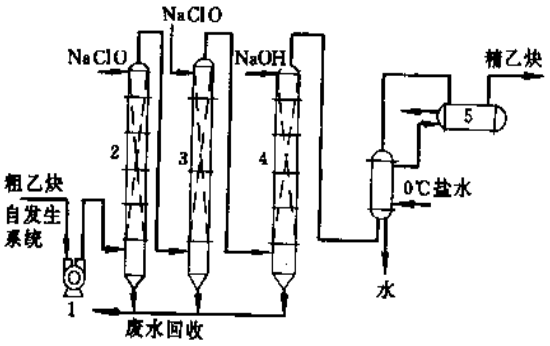



图2　乙炔清净工艺流程

1—水环泵；2—第Ⅰ清净塔；3—第Ⅱ清净塔；4—中和塔；5—冷却器

(2) 粗氯乙烯的制备　经混合脱水和合成系统制备出粗氯乙烯，其工艺流程见图3。

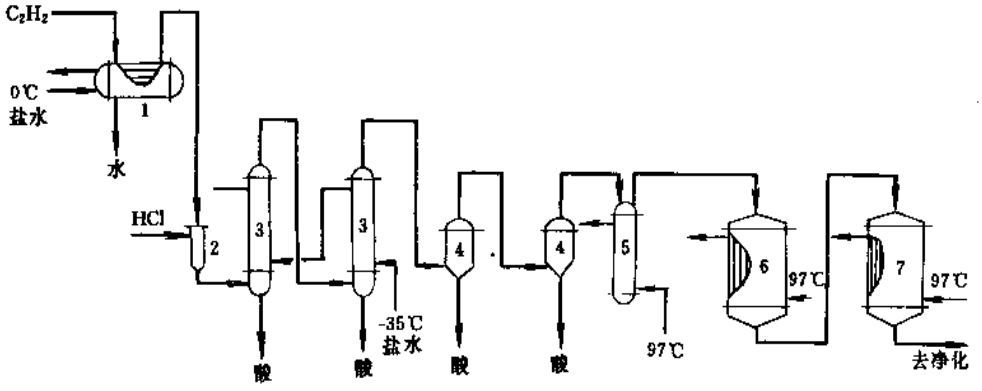



图3　混合脱水和合成系统工艺流程

1—乙炔预冷器；2—混合器；3—石墨冷凝器；4—酸雾过滤器；5—预热器；6—第Ⅰ组转化器；7—第Ⅱ组转化器

由乙炔装置送来的精制乙炔气，经阻火器和乙炔预冷器冷却至5℃左右，与氯化氢装置送来的氯化氢气体，借流量计分别控制流量于混合器中充分混合后进入串联的石墨冷却器，用-35℃盐水间接冷却，混合气被冷却至-14℃，使气体中极大部分水分以40%盐酸雾进入串联的酸雾过滤器中，由硅油玻璃棉捕集分离并从底部排出。干燥的混合气经预热器预热以降低相对湿度，由流量计控制进入串联的第Ⅰ组转化器（可由数台并联操作），借列管中填装的氯化高汞-活性炭催化剂使乙炔和氯化氢合成并转化为氯乙烯气体。第Ⅰ组转化器出口气体中尚含有20～30%未转化的乙炔气，随转化的氯乙烯再进入第Ⅱ组转化器继续反应，使出口处未转化的乙炔控制在1～3%以下。第Ⅱ组转化器也可由数台并联操作，填装的是活性较高的新催化剂，而第Ⅰ组转化器则填装的是第Ⅱ组更换下来的活性较低的催化剂。氯化高汞的挥发是影响转化器操作和产率的一个重要因素。由于以氯化高汞为基础的催化剂活性高和热效应大，因此有效排除反应区的热量就显得很重要。催化剂床内的温度应保持在90～140℃。

氯乙烯气体经合成后，需经过净化和压缩处理，其流程见图4。

从第Ⅱ组转化器排出的氯乙烯气体含有因高温下升华的数量可观的氯化高汞化合物，需先经汞吸附器，然后由石墨冷却器将气体冷却至15℃以下，进入泡沫塔将合成气中过量的氯化氢借水吸收制得稀盐酸回收。该塔顶是以高位槽低温水（5～10℃）喷淋，自上而下在4～6块筛板上与合成气逆流接触，一次连续吸收后制得20%左右盐酸，由塔底借位差流入盐酸贮槽。泡沫塔顶排出的气

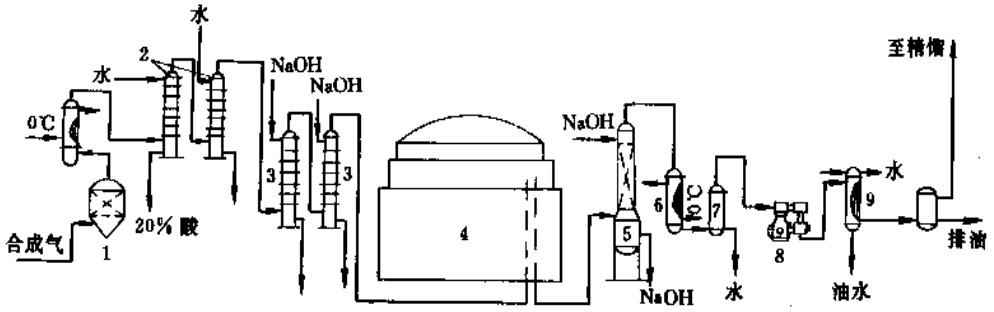



图4 氯乙烯的净化压缩工艺流程

1--汞吸附器；2—水洗泡沫塔；3—碱洗泡沫塔；4—气柜；5—冷碱塔；6—机前预冷器；7—水分离器；8—氯乙烯压缩机；9—机后冷却器

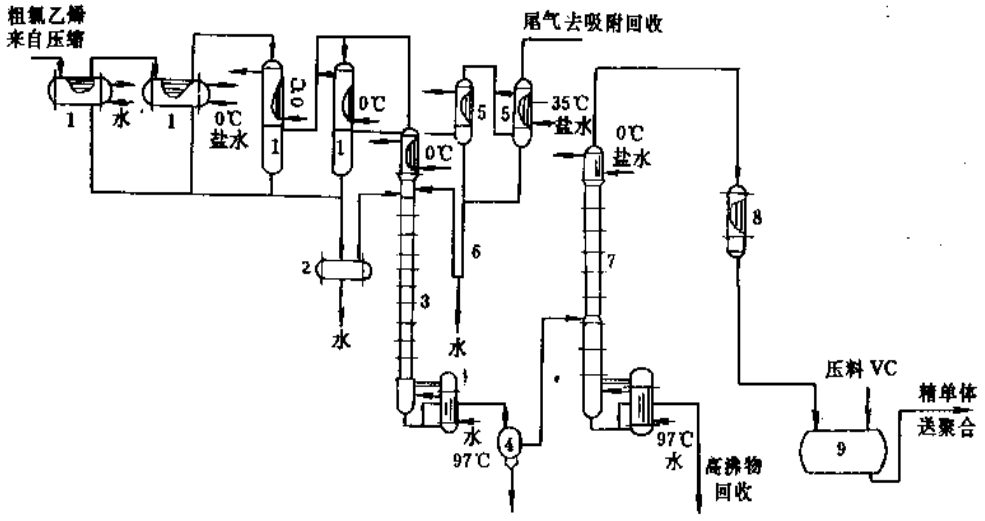



图5 氯乙烯精馏工艺流程图

1—全凝器；2—水分离器；3—低沸塔；4—中间槽；5—尾气冷凝器；6—水分离器；7—高沸塔；8—成品冷凝器；9—贮槽

体再经碱洗泡沫塔除去残余的微量氯化氢后，送至氯乙烯气柜缓冲贮存，气柜中氯乙烯经冷碱塔处理后，由机前冷却器和水分离器分离出部分冷凝水，借往复式压缩机压缩至0.49～0.59MPa（5～6kgf/cm²），并经机后油分离器、冷却器进一步除去油及水后送精馏系统。

(3) 氯乙烯精馏　氯乙烯精馏工艺流程见图5。

自压缩机送来的0.49～0.59MPa的粗氯乙烯，先进入全凝器，借工业水或0℃冷冻盐水进行间接冷却，使大部分氯乙烯气体冷凝液化。液体氯乙烯借位差进入水分离器，借密度差连续分层，除水后进入低沸塔。全凝器中未冷凝气体（主要为惰性气体）进入尾气冷凝器，其冷凝液主要含有氯乙烯及乙炔组分，作为回流液返入低沸塔顶部。低沸塔底部的加热釜借转化器循环热水来进行间接加热，用以将沿塔板下流的液相中的低沸物蒸出。气相沿塔板向上流动并与塔板上液相进行热量及质量的交换，最后经塔顶冷凝器以0℃冷冻盐水将其冷凝作为塔顶回流液，不冷凝的气体亦由塔顶经全凝器通入尾气冷凝器处理。低沸塔底脱除低沸物的氯乙烯借位差进入中间槽。

尾气冷凝器(用－35℃冷冻盐水冷却)排出的不冷凝气体，经尾气吸附装置回收其中氯乙烯组分后，惰性气体经压力自控的减压阀排空。

**表3　电石乙炔法的原料及中间体规格**

| 原　料 | 控制项目 | 规　　格 |
|---|---|---|
| 氯化氢 | 纯度，% | ≥93 |
| | 水分，% | ≤0.06 |
| | 游离氯 | 0 |
| | 氧，% | ≤0.5 |
| 活性炭 | 吸苯率，% | >30 |
| | 机械强度，% | >90 |
| | 粒度，mm | >φ3×6 |
| 氯化高汞 | 纯度，% | >95（工业品）<br>>99（化学纯） |
| 液碱 | | 30%工业品 |
| 乙炔 | 纯度，% | ≥98.5<br>不含硫、磷、砷等杂质<br>($AgNO_3$试纸不变色) |
| 氮气 | 含氧，% | <3 |
| 汞催化剂 | 氯化高汞，% | 8～10 |
| | 水分，% | <0.3 |

中间槽的粗氯乙烯借阀门减压后连续加入高沸塔，向下流的液相经塔底的加热釜将氯乙烯组分蒸出，上升的蒸气与塔板上液相进行交换，从塔顶排出的精氯乙烯气相，经塔顶冷凝器以0℃冷冻盐水将其冷凝作为塔顶回流，大部分气相则进入成品冷凝器，用工业水或0℃冷冻盐水间接冷却使氯乙烯全部冷凝，借位差流入贮槽中。根据聚合装置需要，借氯乙烯气化槽中单体气化压力，将成品单体间歇压送至聚合釜供制备聚氯乙烯之用。

电石乙炔法的原料及中间体规格见表3。

### 1.4.2.　乙烯氧氯化法[1.1~1.4]

氧氯化法中，乙烯与干燥氯化氢和氧气（或空气）起反应，生成1,2-二氯乙烷（EDC）和水。不同的氯乙烯生产厂开发的氧氯化法不尽相同。一般氧氯化法的收率比较低，为96～98%，该法运转是否顺利与经济效益有很大关系。乙烯的氧氯化反应在气相，含改进型Deacon催化剂的固定床或流化床反应器中进行。催化剂主要是氯化铜和氯化亚铜的混合物，还含氯化钾或氯化钠等碱金属盐。氧化铝、氧化硅和其他多孔固体材料用作催化剂的载体。氯化铜被视为活性氯化剂。氯化钾等碱金属盐的加入使混合盐的熔点下降到150～200℃，并降低氯化铜熔融物的蒸气压，抑制其升华，维持催化剂寿命。催化反应温度220～350℃，反应机理如下：

$$CH_2{=}CH_2+2CuCl_2 \longrightarrow 2CuCl+ClCH_2CH_2Cl$$

$$2CuCl+\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CuO\cdot CuCl_2$$

$$2HCl+CuO\cdot CuCl_2 \longrightarrow 2CuCl_2+H_2O$$

乙烯的氧氯化反应是强放热反应，温度控制很重要，高温会使氯化物等副产物的形成增加，促进乙烯的燃烧，使收率急剧下降。另外，氯化铜的升华和结焦现象增加，使催化剂过早失去活性。

反应器的型式有流化床和固定床两种。流化床由固特里奇、三井东压和德山曹达等开发成功。流化床反应器一般是有内冷却螺管的圆柱形容器，器内或器外附设的旋风分离器用于减少催化剂的逸出损失。进料气体使催化剂粒子在反应器内均匀分散开来，催化剂的流态化为反应气体和催化剂的密切接触提供了条件。由于有良好的传热表面，器内的温度分布很均匀。反应的热量通过冷却螺管内蒸汽的产生移除。反应器典型的操作温度为220～235℃，压力为150～500kPa，壳体采用碳钢，内构件采用耐蚀合金。

固定床由斯托弗、东洋曹达公司开发成功，固定床反应器类似于列管式热交换器，竖管内填充催化剂，均匀的填充可保证通过每根管子的流量、压降和停留时间的均衡。管壳间产生的蒸汽将反应热移除。因为管内局部地方往往产生热点，所以固定床反应器的温度控制比流化床困难。为抑制热点的产生，将活性催化剂和惰性稀释剂（α-氧化铝或石墨）以一定比例混合后填充在管内，使催化剂的活性在进口处最低，以后逐步增加，至出口处最高。另一方法是使催化剂中氯化铜的含量逐步提高，沿着管子的长径方向产生活性梯度。也有采用多级固定床反

应器，通过氧化剂（空气或氧气）分流来控制热量的释放速度。较之流化床反应器，固定床的作业温度较高（230～300℃），压力也较大（150～1400kPa），因此相应地需用耐腐蚀合金制作反应器的管子，用钢体包镍制作管板和上下端部，用碳钢制作壳体。

（1）以空气为原料的氧氯化法　以空气为原料的氧氯化法见图6。往固定床或流化床加入的乙烯和空气量比化学计算量稍高，以确保HCl有高的转化率，减少产品冷凝后尾气中乙烯的损失，空气中的氮气起到稀释作用，避开了爆炸范围。反应是单程进行的，典型的原料转化率为：乙烯94～99%，HCl 96～99%。EDC的产品纯度为93～96%。产品的回收包括将反应器的出口气体进行急冷或用热交换器冷却，并将二氯乙烷和水的冷凝液通过倾析器加以分离。排气中含1～5%（体积）的EDC用溶剂吸收或深冷分离法回收。在乙烯转化率高的空气氧氯化法，尾气中的稀乙炔气体用焚烧消除，转化率低时，首先考虑将未转化的乙炔通过直接氯化成EDC的办法加以回收，为此需要设置氯化反应器。

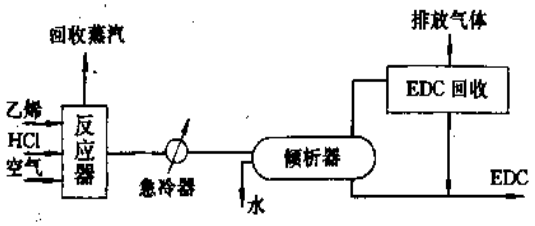



图6　以空气为原料的氧氯化法

以空气为原料的氧氯化法每生产1kg EDC，约有0.7～1.0kg的气体放出，因而产生大量经焚烧和洗涤的气体。年产450kt氯乙烯的厂，释放到大气的总气体量可达7～10m³/s。尾气的主要成分是氮气，其次是氧和少量碳氧化物，根据采用的氧氯化法的类型，尾气中还含有乙烯、氯代烃和其他杂质。

（2）以氧气为原料的氧氯化法　以氧气为原料的氧氯化法见图7。该法的效率比空气法高，其经济性与氧的价格有很大关系。由于不含氮气而极大减少了排放的气体量。采用纯氧后，固定床和流化床的操作温度降低。乙烯的进料量比化学计算量稍大，未反应的乙烯向反应器的入口返回，避开了乙烯过剩引起的爆炸范围。为防止氧氯化反应中形成和进料物质带入的杂质，如碳氧化物、氮、氩和未反应烃等气体积聚起来，一般将1～5%（体积）的反应器排气连续从系统中抽出，直接送往氯化单元。

目前大多数的氧氯化工艺采用空气法。氧气法由PPG、三井东压开发。斯托弗开发了将固定床空气法的设备转换成氧气法的技术，被一些工厂采纳，转换后生产能力提高了50%。

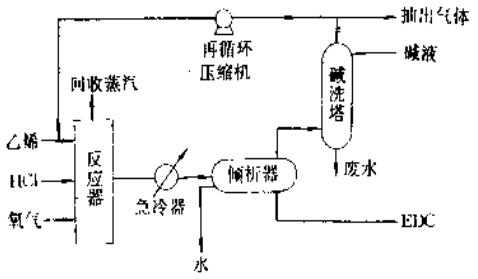



图7　以氧气为原料的氧氯化法

乙烯氧氯化法的氯化副产物很多，一般有1,1,2-三氯乙烷、氯醛、1,1-二氯乙烷、顺式和反式1,2-二氯乙烯、氯乙烷、偏氯乙烯、氯甲烷及高沸物。为降低原料成本，减少二氯乙烷精制和副产物处理上的困难，防止裂解炉的结焦，要求尽量减少这些杂质，尤其是氯醛，它在强酸存在下形成硬块发生堵塞。EDC裂解产生的HCl中存在少量乙炔，会形成氯化度高的副产物和焦油，因此常常选择性地将乙炔氢化成乙烯和乙烷。

美国固特里奇氧氯化单元工艺流程见图8（a、b、c）。

来自VCM精馏单元的氯化氢被预热，并在加氢反应器内进行加$H_2$以除去HCl中的乙炔。然后HCl和预热后的乙烯混合后一起进入氧氯化反应器，并首先和工艺空气进行混合，然后到氧氯化沸腾层内在催化剂的作用下，反应生成EDC。

沸腾床反应器要严格控制反应温度为226℃，反应器的径向温度几乎恒定不变，而轴向温差在4℃范围之内。反应器顶部压力控制在3.2MPa。HCl和$C_2H_4$转化率分别为99.7%和96.7%。EDC的产率以乙烯计为93.5%，以HCl计为98.6%。反应热用于发生11MPa的蒸汽，也可以用于本装置。反应气中的催化剂被反应器内的三级旋风分离后，气体进骤冷塔，被水冷却到100℃以下，反应生成的水蒸气也被部分冷凝，未反应的微量HCl和20μm以下的细催化剂也一起被冷却水洗涤和带出。反应气离开骤冷塔后，在水冷凝器中进行冷却，85%的EDC和$H_2O$均被冷凝。冷凝后的EDC和水被收集到倾析器中，用泵经碱洗罐碱洗和水洗罐水洗后，EDC的纯度为99.1%，并被送EDC贮罐作中间产品。倾析塔中的水用泵送骤冷塔作为洗涤水，骤冷塔含有催化剂的酸性下水被收集在中和罐内与碱洗罐来的碱性水进行中和，控制pH=7～9去汽提塔进行汽提，EDC经冷凝器冷凝后被收集在贮罐中，再用泵送到倾析器，经汽提后的废水含EDC小于10ppm，送废水汽提单元。

离开倾析器的反应气体进入深冷器进一步冷却，经分离器分离，EDC返回倾析器，反应气体进吸收塔，经溶剂吸收后的尾气中含EDC小于100ppm，再放空。

吸收塔塔底含有EDC的溶剂靠自身压力经过热交

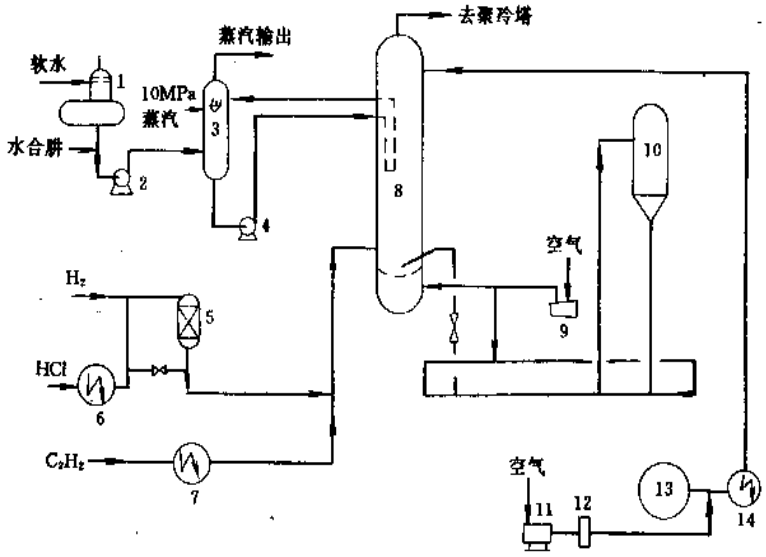



图 8a　氧氯化单元工艺流程

1—脱氧器；2，4—泵；3—汽水分离器；5—加氢反应器；6，7，14—加热器；8—反应器；9，11—压缩机；10—催化剂贮罐；12　干燥器；13—仪表空气罐

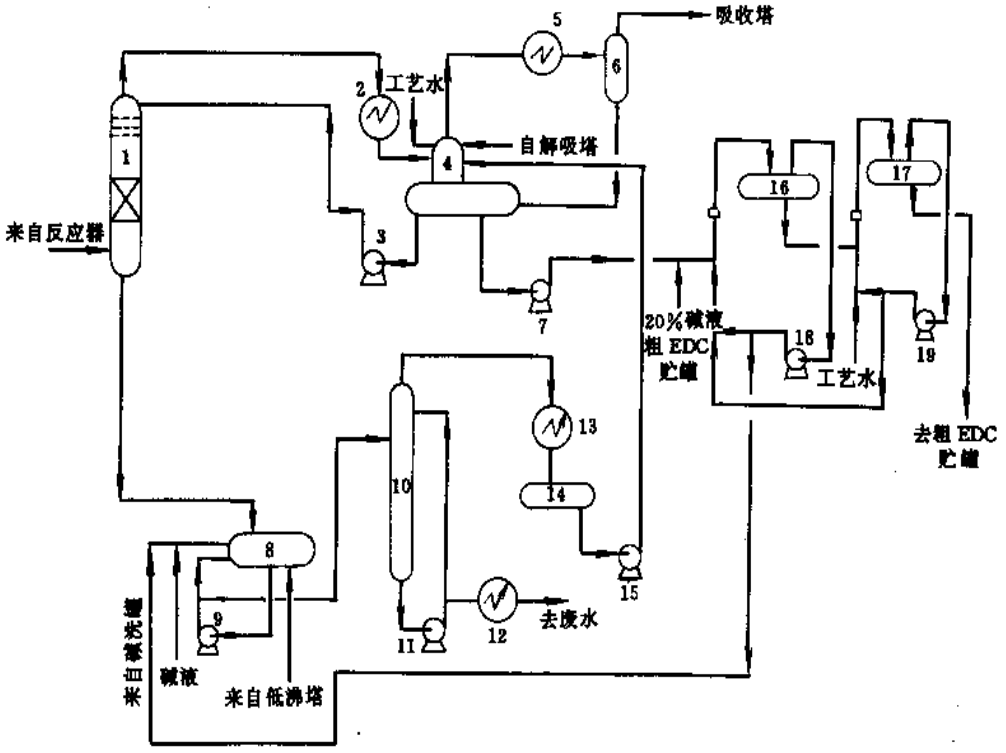



图 8b　氧氯化单元工艺流程

1—聚冷塔；2，12，13—冷凝器；3—水泵；4—倾析器；5—深冷器；6—分离器；7，9，11，15，18，19—泵；8—中和罐；10—汽提塔；14—贮罐；16—碱洗罐；17—水洗罐

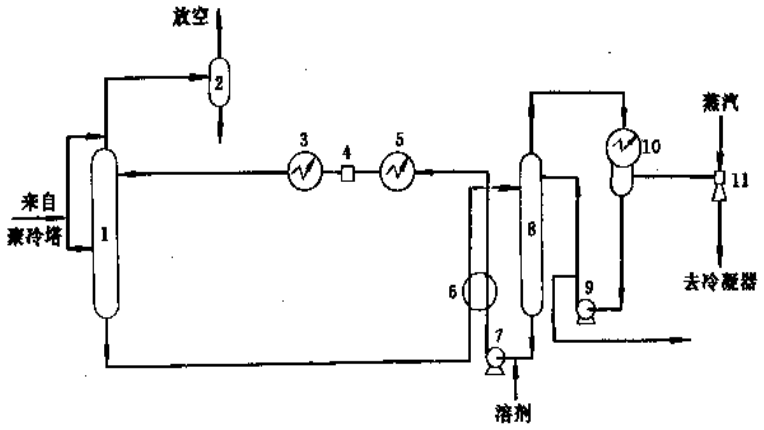



图 8c 氧氯化单元工艺流程

1—吸收塔；2—分离器；3—深冷器；4—过滤器；5—水冷器；6—热交换器；7，9—泵；8—解吸塔；10—水冷凝器；11—喷射器

换器与解吸塔来的170℃热溶剂进行换热，然后进解吸塔解吸。解吸后的热溶剂经过水冷却和深冷后温度控制到13℃，再进吸收塔循环使用。

解吸塔顶解吸的EDC气体为水冷凝器冷凝后用泵送倾析器。

反应器内系放热反应，为了防止反应器内冷却管的腐蚀，所需循环冷却水不仅需要用脱氧器脱氧，而且还要连续定量地向水内补加水合肼，以除掉微量氧。

表4为以空气为原料的平衡氧氯化法的典型物料平衡。

### 1.4.3. 联合平衡法

目前世界氯乙烯产量的90%是用联合平衡法生产的。下面3个主反应组成了这个联合且平衡的方法：

(1) 乙烯直接氯化生成1,2-二氯乙烷（EDC）

$$CH_2{=}CH_2+Cl_2 \longrightarrow CH_2Cl{-}CH_2Cl$$

(2) EDC的热裂解生成VCM和HCl

$$CH_2Cl{-}CH_2Cl \longrightarrow CH_2{=}CHCl+HCl$$

(3) 乙烯的氧氯化生成EDC和$H_2O$

$$CH_2{=}CH_2+2HCl+\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CH_2Cl{-}CH_2Cl+H_2O$$

将上述3个反应结合起来，构成了平衡的总反应：

表4 以空气为原料的平衡氧氯化法的典型物料平衡[1,5]

| 成分 kg/kg氯乙烯 | 原料 | 中间体 | 副产物 | 水溶液 | 排气 | | | 产品 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | 直接氯化① | 氧氯化 | 蒸馏塔 | |
| $C_2H_4$ | 0.4656 | | | | 0.0025 | | | |
| $Cl_2$ | 0.5871 | | | | 0.0001 | | 0.0001 | |
| $N_2$ | 0.5782 | | | | | 0.5779 | 0.0003 | |
| $O_2$ | 0.1537 | | | | | 0.0214 | | |
| $CO_2$ | 0.0003 | | | | | 0.0116 | | |
| CO | | | | | | 0.0032 | | |
| $ClCH_2CH_2Cl$ | | 1.6370② | 0.0029 | | 0.0016 | 0.0017 | 0.0045 | |
| HCl | | 0.6036 | | | | | | |
| $H_2O$ | 0.0171 | | 0.1438 | 0.1196 | | 0.0413 | | |
| NaOH | | | | 0.0008 | | | | |
| NaCl | | | | 0.0014 | | | | |
| 轻组分 | | | 0.0029 | | 0.0003 | 0.0025 | | |
| 重组分 | | | 0.0023 | | | | | |
| $CH_2{=}CHCl$ | | | 0.0008 | | 0.0001 | 0.0012 | 0.0024 | 1.0000 |
| 总量 | 1.8020 | 2.2406 | 0.1527 | 0.1218 | 0.0046 | 0.6608 | 0.0073 | 1.0000 |

① 进料氯气中的惰性气体不计在内。

② 经化学计算平衡后的EDC需要量，包括转化成副产物的量，但未包括循环的EDC用量。

$$2CH_2{=}CH_2+Cl_2+\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow 2CH_2{=}CHCl+H_2O$$

从反应式可知，EDC裂解产生的HCl已被反应(3)消解，因此联合且平衡的方法所需原料仅为乙烯、氯气和氧气。

乙烯和氯气在直接氯化装置中反应生成EDC，氧氯化法生成另一部分EDC，二股EDC汇合后进入裂解炉，获得氯乙烯和氯化氢。氯化氢气体再送往氧氯化法单元被消耗掉，因此，联合平衡法的氯化氢得到平衡。该法能耗低，耗能的步骤可与放热反应产生的能量结合起来，可根据生产现场的氯气来源作出调整。图9为联合平衡法生产流程。联合平衡法的单耗和副产物比例见表5。

**表5　联合平衡法的单耗和副产物比例**

(氧氯化法以空气为主)

| 成　　分 | 单元比，kg/kg VCM |
|---|---|
| 原料 | |
| 乙烯 | 0.4656 |
| 氯气 | 0.5871 |
| 空气 | 0.7322 |
| 水 | 0.0171 |
| 副产物 | |
| 轻组分 | 0.0029 |
| 重组分 | 0.0023 |
| 排放气 | 0.6727 |
| | (其中0.5779是$N_2$) |
| 含水物流 | 0.1218 |

联合平衡法中3个主反应中的1,2-二氯乙烷(EDC)，必须通过精制使之纯度大于99.5%（重量）才能进入裂解炉，因杂质对裂解起抑制作用，加剧裂解炉的结焦，此外EDC还需干燥脱水，使之不存在分离的水相，总溶解水量不大于10ppm，以避免对裂解设备的腐蚀。

直接氯化一般产生纯度大于99.5%(重量)的EDC，除需除去$FeCl_3$外，只需稍作净化就能进入裂解炉。

氧氯化单元生成的EDC的纯度没有直接氯化法高，生成的EDC含有水分、少量盐酸和副产氯化物，经用水、碱洗净后，通过蒸馏使之得到净化后进入裂解炉。

裂解炉出来的未反应的EDC含杂质较多，其中的三氯乙烯和氯丁二烯不易通过蒸馏除去。氯丁二烯如不用化学方法加以转变，则集中在轻馏分蒸馏塔里聚合成硬块或胶状物，使塔结焦。三氯乙烯与EDC形成沸点与EDC接近的共沸混合物，如积聚起来则会抑制裂解反应，增加结焦的速率，通过使循环EDC在蒸馏前先行氯化的办法将这两种物质除去。

### 1.4.4.　1,2-二氯乙烷热裂解法[1,4]

1,2-二氯乙烷(EDC)脱氯化氢制备氯乙烯的方法有气相法和液相法两种，工业上采用气相法。气相法分为非催化的热裂解法和催化裂解法。由于非催化裂解法的氯乙烯转化率和收率基本上和催化裂解法一样，同时反应器十分简单，又不需要催化剂，因此受到普遍欢迎。

EDC的热裂解是在箱式裂解炉中进行，炉壁中有燃烧器的开口，箱内有U型管排列的裂解管，以天然气、煤气或氯碱厂现产的氢气为燃料，燃料气体燃烧时的热量迅速均匀地通过管壁传给管内物料，使之发生裂解反应：

$$C_2H_4Cl_2 \xrightarrow[\triangle]{} C_2H_3Cl+HCl+67.93kJ/mol$$

裂解条件高压法1.5～4.0MPa，中压法0.7～1.2MPa，温度500～550℃，EDC通过裂解炉的单程转化率为50～60%，气体在裂解管内的停留时间2～30s，氯

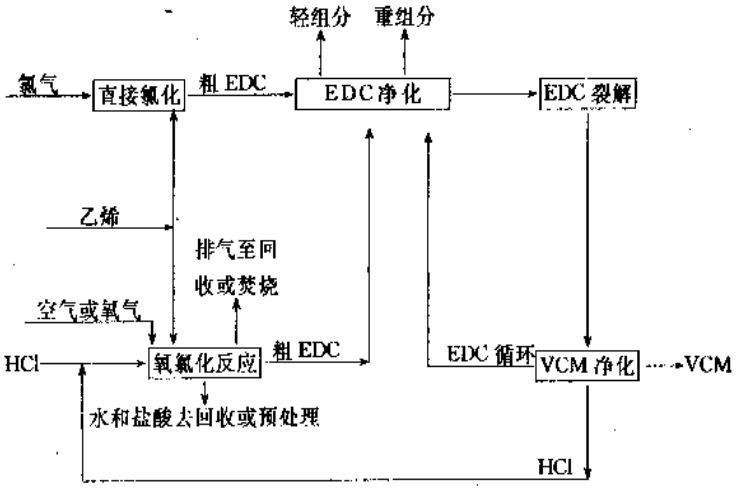



图9　联合平衡法生产流程

乙烯的总收率为96～99%以上。高压法裂解管的内径为2.54～8.51cm（1.0～3.35in），长度102.1～295.7m（335～970ft）；中压法的内径为12.7～15.2cm（5～6in），长为1219.2m（4000ft）。高压法裂解炉小，改善了传热条件，使得下行物料由于沸点增高分离方便，通过分馏使HCl易从氯乙烯中分出。

图10为固特里奇公司高压热裂解法所用的箱式炉[5]。裂解管的前两部分U形管用于汽化，处于炉子较冷的对流段，最适宜的操作压力为2.35～2.45MPa，这部分还用于预热进入的EDC。真正的热裂解主要发生在位于炉子辐射段最末位的3个U形管内，管子的温度范围大约470～540℃，用气体燃烧器加热管子，将汽化和裂解放在同一炉内是为了达到燃料气体的最佳利用效果。每根裂解管能生产30～50kt/a氯乙烯。在管壁上明显地形成焦油和焦炭层，但形成速度很慢，通过每隔一段时间向管内吹入一次空气，使其燃烧而清除。裂解管采用高镍合金钢，例如因康镍合金Inconel。

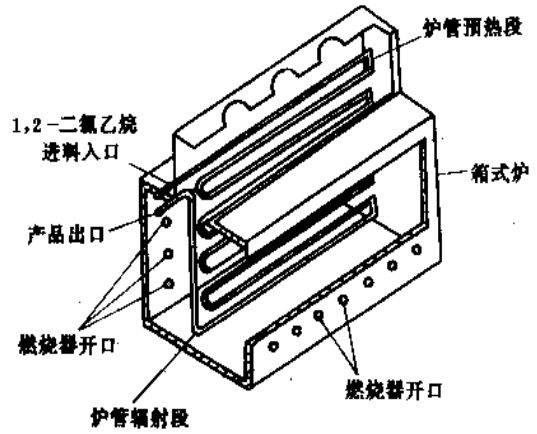


图10 二氯乙烷高压热裂解用的箱式炉

固特里奇公司EDC裂解装置工艺流程如图11所示[1,3]。精EDC用泵送至裂解炉预热段预热到200℃后进分离器，液体用循环泵以65m³/h的流量送至蒸发炉进行循环和部分蒸发。气体EDC经分离器分离后进裂解炉裂解段加以裂解，裂解温度为500℃，压力为2.5MPa，控制转化率50%，裂解气进骤冷塔用EDC加以喷淋进行直接冷却，大部分EDC发生冷凝，并继续用循环泵经冷却器间接冷却后循环使用，小部分输出至HCl塔。骤冷塔顶部气体经冷却器分别冷却后在分离器内分离，气体进HCl塔第33板，液体进27板。

非催化的气相热裂解反应，按一级自由基链式反应的机理分为以下4步进行：

引发 $ClCH_2CH_2Cl \longrightarrow \dot{C}lCH_2\dot{C}H_2+Cl\cdot$

增长 $Cl\cdot+ClCH_2CH_2Cl \longrightarrow \dot{C}lCH_2CHCl+HCl$

$\dot{C}lCH_2CHCl \longrightarrow CH_2=CHCl+Cl\cdot$

终止 $Cl\cdot+\dot{C}lCH_2\dot{C}H_2 \longrightarrow CH_2=CHCl+HCl$

反应终止的方式有两种，即构成引发反应逆反应的重新组合和通过与器壁的碰撞使反应终止。

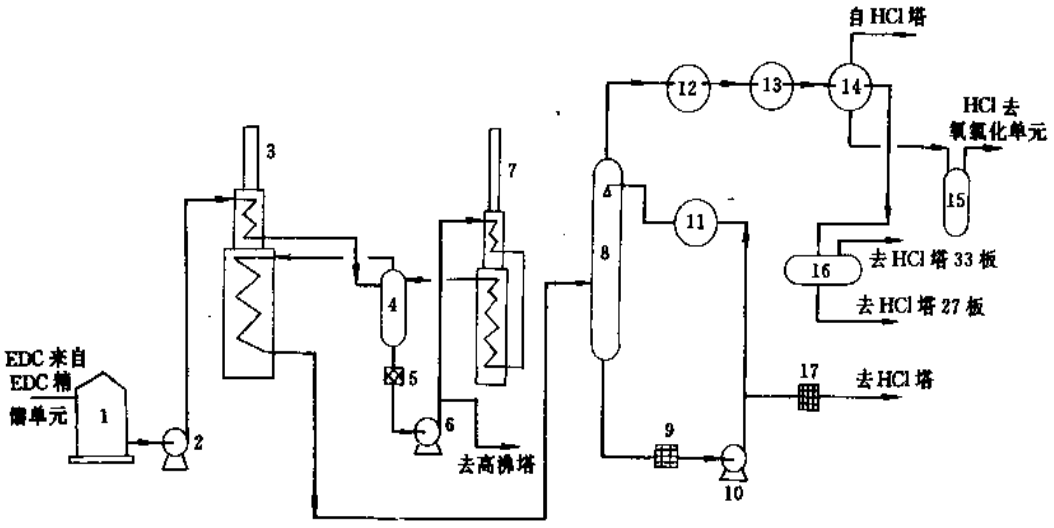


图11 裂解装置工艺流程

1—精EDC贮罐；2—泵；3—裂解炉；4—分离器；5、9、17—过滤器；6、10—循环泵；7—蒸发炉；8 骤冷塔；11、12、13—水冷器；14 HCl冷却器；15—缓冲器；16—分离器

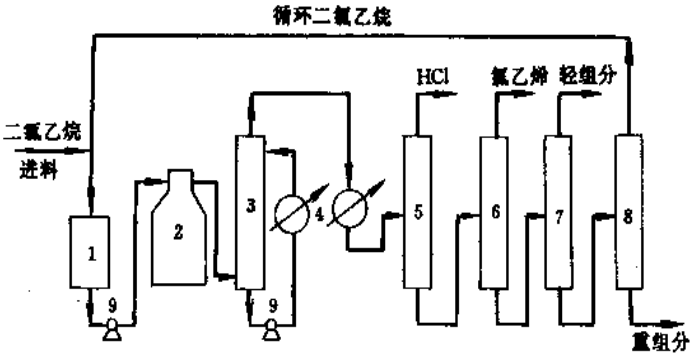



图12　二氯乙烷高压热裂解装置示意图

1—贮槽；2—热解炉；3—骤冷塔；4—热交换器；5—第一蒸馏塔；6—第二蒸馏塔；7—第三蒸馏塔；8—第四蒸馏塔；9—泵

出裂解炉的裂解气必须迅速冷却以避免形成重质副产物造成产率损失。在骤冷塔里用冷的EDC直接喷淋冷却，也可将裂解气进行双段冷却，先用间接冷却(管道热交换器)，再进行直接冷却，这样可以大量回收热量。

图12为二氯乙烷高压热裂解装置示意图。热交换器用来冷却从裂解炉出来的产品。冷凝的液体在约1.2MPa下进第一蒸馏塔，纯度较高的氯化氢是这个塔的塔顶产品。第二蒸馏塔约在0.48MPa下操作，氯乙烯作为初馏物馏出，用稀碱液洗涤，除去最后留下的少量氯化氢和EDC，送往PVC工厂。第三蒸馏塔分离出EDC中的轻组分，第四蒸馏塔分离出重组分，轻重组分作进一步处理或焚烧，净化的EDC从第四蒸馏塔塔顶出来后循环至贮槽，重新进入裂解炉。

催化裂解法是把浸渍氯化盐类的球状或粒状的活性炭填装在裂解管中，以此来降低裂解的温度和压力。反应温度是缓慢提高的，这是由于反应过程中生成的炭和焦油会在催化剂表面上积聚起来，随着时间的延长使催化剂钝化。催化剂纯化后需要更换，每批催化剂大约可用一年。虽然催化热裂解法反应温度较低是一个优点，但催化剂的费用和停车更换造成的损失，使得催化裂解法缺少吸引力。

近来，将热催化气相反应与光化学后反应结合起来，可使转化率和产物质量获得很大提高。将汞灯、钕灯或钨灯发出的多色光，或者最好是将适用激光器发出的单色光作为1,2-二氯乙烷受激的光源，受激分子释放出氯原子，使自由基链式反应开始起动。

$$C_2H_4Cl_2+h\gamma \longrightarrow (C_2H_4Cl_2)^* \quad 受激态$$

$$(C_2H_4Cl_2)^* \longrightarrow C_2H_4Cl\cdot + Cl\cdot$$

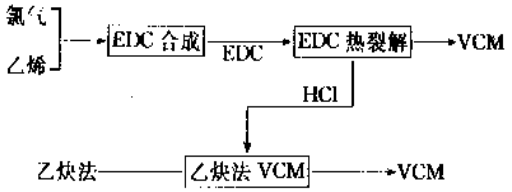
$$Cl\cdot + C_2H_4Cl_2 \longrightarrow C_2H_3Cl_2\cdot + HCl$$

$$C_2H_3Cl_2\cdot \longrightarrow C_2H_3Cl + Cl\cdot$$

光化学后反应使现有的热解反应更趋完善、转化率提高、纯度增加、能耗降低，但到目前为止，还未有该方法工业化的报道。

### 1.4.5. 并用法

60年代，PVC的需求增加，但受电力的限制，乙炔的供应受到影响。另一方面，石油化工的发展使廉价乙烯的获得成为可能，通过乙烯的氯化可获得EDC。在此背景下，PVC厂往往增设EDC裂解装置，将购入的EDC裂解，得到VCM，同时将裂解的副产物HCl输往乙炔法VCM厂，这种方法称之为并用法，其流程如下：




但该法碳源的半数还得依赖电石乙炔，不能完全摆脱乙炔来源的制约。为此将石脑油或原油的高温热裂解、氯化氢与乙炔的加成、EDC的合成和热裂解等工艺组合起来，在1966年和1967年分别由吴羽化学工业公司和日本杰昂公司实施工业化生产，详见混合气体法。

### 1.4.6. 混合气体法[1-6]

以石脑油为原料，在内热式分解炉中用温度2000℃的燃烧气体进行高温热裂解，从分解产物中除去芳香族化合物和高级烃之后，获得含乙炔和乙烯等成分的混合气体，混合气体先与氯化氢反应，其中的乙炔与氯化氢进行加成，生成氯乙烯气体，将其分离后，几乎耗尽乙炔的混合气体再与氯气反应，进行乙烯的直接氯化生成1,2-二氯乙烷(EDC)，然后进行热裂解生成氯乙烯和HCl。该

法的优点是不需进行乙炔-乙烯混合气体的分离。1966年日本的吴羽化学公司首先实现了工业化生产。

1970年将原料由石脑油换成原油，成为原油分解的混合气体法。该法将高达2000℃的高温水蒸气用于原油的分解。分解产物送至分离塔，分离出萘、焦油和沥青等物质并加以回收，分别制成产品。另外，将含更高浓度的乙炔、乙烯等的混合气体作为制造氯乙烯的原料。原油分解的混合气体法见图13。

日本杰昂开发的工艺称GPA法，流程基本上与混合气体法相同，只是用二甲基甲酰胺(DMF)作溶剂，从分解气体中吸收分离出乙炔之后，再与氯化氢起加成反应。

混合气体法和GPA法的优点是摆脱对乙烯的依赖独立建设VCM厂。但从石脑油中获得的乙烯、乙炔的收率很低，随着70年代石油价格的高涨已丧失经济性而停止运转。

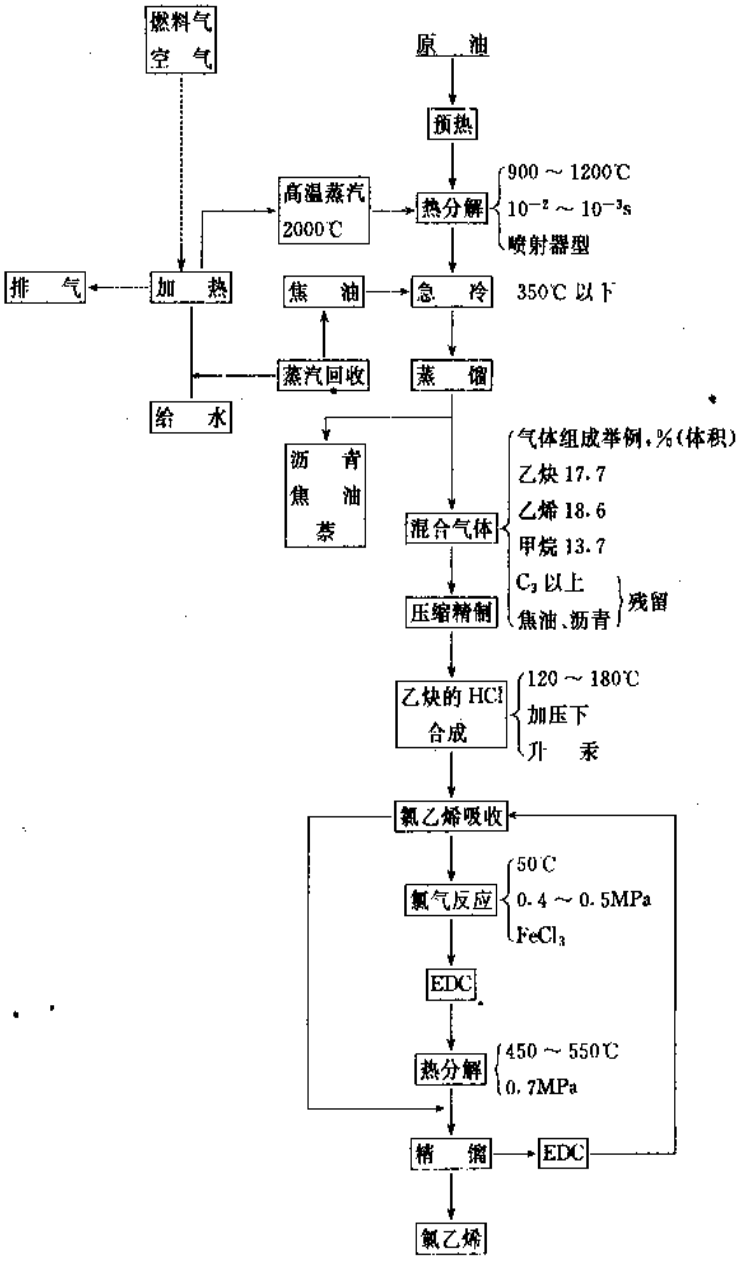



图13 原油分解的混合气体法制造氯乙烯

#### 1.4.7. 其他方法

(1) 乙烯直接高温法　乙烯的氯化和氧氯化反应都放出大量热量，而EDC的热裂解却需要吸收大量热量，若将两者结合起来就能使热量得到合理的利用。近来，将乙烯和氯与氯化氢在300～600℃温度间进行高温氯化和氧氯化，中间产物不予分离就直接制备氯乙烯提出了很多方法。

各种直接高温法的相同之处是操作和控制很困难，副产品多，产品纯度差。在温度升高情况下，乙烯、氯乙烯、氯气和氯化氢都经历了许多加成反应和消去反应，典型产物是二氯乙烯、三氯乙烯和四氯乙烯。氯乙烯的产率低是限制该法实施的根本原因。法国阿托化学公司具有年产150kt氯乙烯的装置，该套装置还副产大量的各种氯代烃。

(2) 乙烷制备氯乙烯　乙烷可作为乙烯裂解炉的原料，价格有时比乙烯便宜，将乙烷直接转化成氯乙烯具有重大意义。现有以下3条路线：

a. 高温氯化

$$C_2H_6+2Cl_2 \longrightarrow C_2H_3Cl+3HCl$$

b. 高温氧氯化

$$C_2H_6+HCl+O_2 \longrightarrow C_2H_3Cl+2H_2O$$

c. 高温氧化加氯化（上述两个反应相加）

$$2C_2H_6+\frac{3}{2}O_2+Cl_2 \longrightarrow C_2H_3Cl+3H_2O$$

用乙烷作原料的缺点是乙烷分子的反应能力弱，乙烷在发生取代反应的同时，发生一系列的副反应，产生许多副产物，使氯乙烯的产率低。

(3) 本森法　以甲烷为原料制取乙烯、乙炔，同时联产氯乙烯，其反应式如下：

$$CH_4+Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl+HCl$$

$$2CH_3Cl \xrightarrow[\triangle]{} C_2H_4+2HCl$$

$$C_2H_2+HCl \longrightarrow C_2H_3Cl$$

### 1.5. 规格标准与分析方法

#### 1.5.1. 规格标准

中国企业对生产悬浮法、微悬浮法、乳液法聚氯乙烯树脂，氯偏共聚乳浆用的氯乙烯的中控指标见表6，用于制药生产等灌装氯乙烯单体的技术指标见表7。美国糊用氯乙烯的规格见表8。日本糊用氯乙烯的规格见表9。固特里奇公司对工业级氯乙烯中杂质含量的规定见表10。

表6　中国聚合用氯乙烯

| 项　　目 | | 指　　标 |
|---|---|---|
| 氯乙烯纯度，%（重量） | ≥ | 99.95 |
| 乙炔（色谱法），ppm | ≤ | 10 |
| 酸（以HCl计），ppm | ≤ | 5 |
| 水，ppm | ≤ | 300 |
| 铁，ppm | ≤ | 5 |
| 总有机不纯物（色谱法），ppm | ≤ | 500 |

表7　药用氯乙烯

| 项　　目 | | 指　　标 |
|---|---|---|
| 氯乙烯纯度，%（重量） | ≥ | 99.0 |
| 乙炔含量，%（重量） | ≤ | 0.01 |
| 其他杂质，% | | 余量 |

表8　美国糊用氯乙烯的规格

| 项　　目 | | 指　　标 |
|---|---|---|
| 纯度，% | ≥ | 99.98 |
| 外观 | | 透明无游离悬浮物 |
| 不饱和化合物含量，ppm | ≤ | |
| 乙炔 | | 2 |
| 乙烯 | | 2 |
| 丙烯 | | 4 |
| 丁烯 | | 1 |
| 丁烷 | | 1 |
| 丁二烯 | | 7 |
| 乙烯基乙炔 | | 1 |
| 氯甲烷，ppm | ≤ | 80 |
| 氯乙烷，ppm | ≤ | 20 |
| 二氯化物，ppm | ≤ | 15 |
| 醛（以乙醛计），ppm | ≤ | 3 |
| 水，ppm | ≤ | 100 |
| 酸（以HCl计），ppm | ≤ | 1 |
| 铁，ppm | ≤ | 0.5 |
| 不挥发物，ppm | ≤ | 50 |

表9　日本糊用氯乙烯的规格

| 项　　目 | | 指　　标 |
|---|---|---|
| 外观 | | 无色透明液体，无悬浮物 |
| 纯度，% | ≥ | 99.95 |
| 酸度（以HCl计），ppm | ≤ | 5 |
| 水，ppm | ≤ | 300 |
| 铁（色谱法），ppm | ≤ | 5 |
| 总有机杂质（色谱法），ppm | ≤ | 500 |

表10 固特里奇公司对工业级氯乙烯中杂质含量的规定

| 杂　质 | 最大含量，ppm |
|---|---|
| 乙炔 | 2.0 |
| 酸（以HCl计） | 0.5 |
| 乙醛 | 0.0 |
| 碱度（以NaOH计） | 0.3 |
| 丁二烯 | 6.0 |
| 1-丁烯 | 3.0 |
| 2-丁烯 | 0.5 |
| 二氯乙烷（EDC） | 10.0 |
| 非挥发物 | 150.0 |
| 丙烯 | 8.0 |
| 水 | 200.0 |
| 铁 | 0.25 |

### 1.5.2. 分析方法

氯乙烯中氯乙烯和乙炔及其杂质含量的分析：一般用氢火焰离子检测器的气相层析仪测定。铁含量分析：利用氯乙烯和氯化铁沸点相差较大的性质，先将氯乙烯置通风橱内室温挥发后，再把残留物用硝酸氧化，然后和硫氰酸铵反应生成红色的硫氰酸铁沉淀，进行比色测定。氯化氢含量分析：将称过重的样品加热蒸发，气流经过水洗再用标准氢氧化钠溶液滴定其中吸收的酸。

## 1.6. 贮存和运输

成品氯乙烯单体以液体状态贮存于加压容器内，该容器通常埋在地下，这时温度和压力波动小，比较安全。用一般的液体输送泵可从这类容器中将氯乙烯输出。输送管线采用不锈钢，以避免微酸性的氯乙烯对管线的腐蚀。单体的计量可用计量仪表，为了获得更精确的结果有时采用称重贮罐，称重罐上刻有刻度，安全阀后接一泄压阀，防止安全阀一旦失灵，使整个罐内物料都跑光，加上泄压阀后，只有超压部分被排放掉。

氯乙烯可用耐压槽车运输，也可以灌装在专用钢瓶内运输，对灌装氯乙烯的钢瓶应注意：(1)钢瓶应按国家劳动总局制订的"气瓶安全监察规程"进行耐压试验，并用钢印标出使用年限，每2年检验一次。每批出厂的产品都应附有化验报告单。(2)氯乙烯钢瓶系专用，不能充装其他物质。钢瓶的设计压力为1.6MPa，钢瓶容积为832L，每只钢瓶灌装氯乙烯单体500kg。钢瓶应附有钢瓶帽和避震环。(3)灌装的氯乙烯钢瓶应严格遵守其使用及保管安全规程，避免曝晒、受热和撞击，以免引起爆炸。(4)氯乙烯钢瓶应卧放，防止滚动，在附近安放防毒用具和灭火器材。钢瓶应贮放在符合TJ 16—74"建筑设计防火规范"要求的仓库内。库房阴凉、通风，不宜超过30℃，远离火种、热源，防止阳光直射，应与氧气、压缩空气、氧化剂等分开存放。

## 1.7. 毒性和安全

氯乙烯是易燃易爆物质，与空气混合能形成爆炸性混合物，遇明火、高热能引起燃烧爆炸。其蒸气比空气重，能在地面上扩散，遇火源引着回燃。燃烧分解的产物为一氧化碳、二氧化碳和氯化氢等。

在氯乙烯与空气混合物中充入氮气或二氧化碳可缩小其浓度范围，减少爆炸危险。氯乙烯的爆炸范围见表11。

表11 氯乙烯爆炸范围

| 充入气体，% | 氮　气 | | 二氧化碳 | |
|---|---|---|---|---|
| | 20 | 40 | 20 | 30 |
| 氯乙烯爆炸范围，% | 4.2～17.1 | 4.7～8.2 | 4.5～11.8 | 5～8.2 |

当空气-氯乙烯中加入惰性气体时，临界点为：加入氮气——氮气45.9%，氯乙烯6%，空气48.1%；加入二氧化碳——二氧化碳34.2%，氯乙烯6%，空气59.8%。而当氮气>48.8%和二氧化碳>36.4%时，不会产生氯乙烯-空气爆炸混合物。对于氯乙烯和乙炔两种气体混合物的爆炸范围，则依两者混合比（氯乙烯：乙炔）的缩小而扩大，如图14所示。

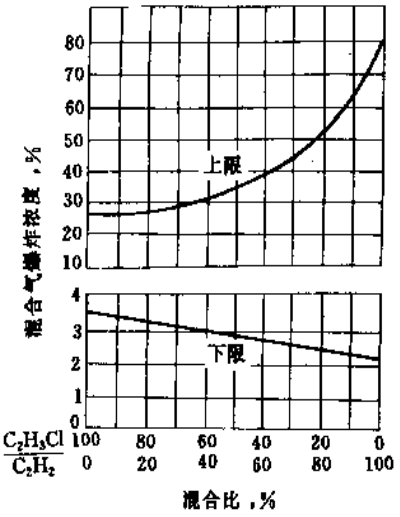



图14 氯乙烯与乙炔混合气的爆炸范围

人对氯乙烯嗅觉感知浓度为2.4g/m³，在10.4g/m³浓度下5min无任何异样，引起中枢神经系统症状的浓度为20.5～25.6g/m³，麻醉阈浓度为182g/m³，人体1h致

死浓度为 256g/m³。卫生标准的允许浓度为 30mg/m³。由于嗅觉感知到的浓度已超过卫生标准的 80 倍，因此光凭嗅觉进行检查是不可靠的。美国环境保护局规定，乙烯氧氯化法装置每产出百份重量的 EDC，逸出的氯乙烯不得大于 0.02 份；从所有源头逸出的氯乙烯浓度不得大于 10ppm。欧洲经济共同体规定工作场所的年平均限度为 3ppm，1h 警告极值为 15ppm，20min 测定值为 20ppm，1min 测定值为 30ppm。各国允许的氯乙烯最大浓度见表 12。

表 12　各国氯乙烯的允许值

| 国　家 | 周围空气中 ppm | 食品包装中 ppm |
|---|---|---|
| 英国 | 3 | 1 |
| 意大利 | | 0.005 |
| 印度 | 5 | 1 |
| 美国 | 1 | 0.1 |
| 德国 | 2 | 1 |
| 瑞典 | | 1 |

氯乙烯通常由呼吸道进入人体，氯乙烯进入人体后会引起急性或慢性中毒。

(1) 急性中毒　中毒轻时，发生眩晕、头痛、恶心、胸闷、嗜睡、步履蹒跚等，呈现麻醉前期症状。中毒严重时，神志不清或呈昏睡状，甚至死亡。皮肤接触氯乙烯液体会引起局部麻木，出现红斑、浮肿以至局部坏死，眼部接触则刺激症状强烈。

(2) 慢性中毒　国内外研究表明，长时间接触较高浓度的氯乙烯气体，会产生如下症状：

神经系统：如头痛、乏力、失眠、多梦、惊醒、记忆力减退、神经衰弱等。有时呈现头部沉重、方向能力丧失，手掌多汗，手指和眼睑发生震颤等。

消化系统：如食欲减退、恶心、便秘、肝功能异常。

皮肤组织：如皮肤干燥、手掌角质化、指甲变薄、秃发和长粉刺等。

肢端溶骨症：多见于清釜工人，初期手指发麻，指尖有刺感、酸痛或压痛感，后期出现杵状指，指端较粗、较短，形似鼓锤。X 光检查显示末节指骨的粗隆边沿有半月形缺损，甚至骨干有溶骨性缺损。早期脱离接触氯乙烯，1～2a 内便可逐渐恢复。

在聚氯乙烯清釜工中可发生肝血管肉瘤。国际癌症研究中心已确认氯乙烯为致癌物。

## 1.8.　技术发展趋势

近 20 多年来，以乙烯为原料生产氯乙烯的联合平衡法得到广泛应用，技术上的最新进展包括将沸腾液相反应器用于直接氯化，将氧气用于氧氯化法以及改进 EDC 热裂解技术。液相沸腾的反应器能够节能并减少产物的净化要求，较传统的低温操作法有进步。将纯氧代替空气用于氧氯化法具有产率高，对二次回收乙烯和 EDC 的设备要求降低，泄漏点和排放气量减少等一系列优点，因此今后采用纯氧法的厂将越来越多。在 EDC 裂解方面，裂解技术只能使 EDC 的转化率达到 50～60%，因此，需要在裂解促进剂、副产物抑制剂和改进原料净化技术上作进一步的努力。由激光引发的 EDC 裂解技术也引起人们很大兴趣。

氯乙烯生产的乙炔法和乙炔-乙烯混合气体法受到原料和相对成本高的限制。近年来致力于开发低乙炔成本的技术路线，例如，开发新的原油裂解方法，包括将高温的蒸汽用作传热载体，产生高产率的乙炔和乙烯，也包括将高温石脑油裂解，产生大量的乙炔和乙烯。在控制技术方面，氯乙烯的合成和蒸馏实现了微机控制。氯乙烯合成转化器也从圆形改造成方形，大大节省了占地面积，对氯乙烯转化用触媒的研究也方兴未艾。

由美国孟山都公司与凯洛格公司共同开发的用乙烯路线生产氯乙烯单体的新工艺已于 90 年代初开发成功。它是把直接氯化、热裂解和提纯的专利技术与 HCl 氧化生成 $Cl_2$ 的专利技术结合起来，取消了联合平衡法中的氧氯化这一工艺过程，新工艺流程见图 15。

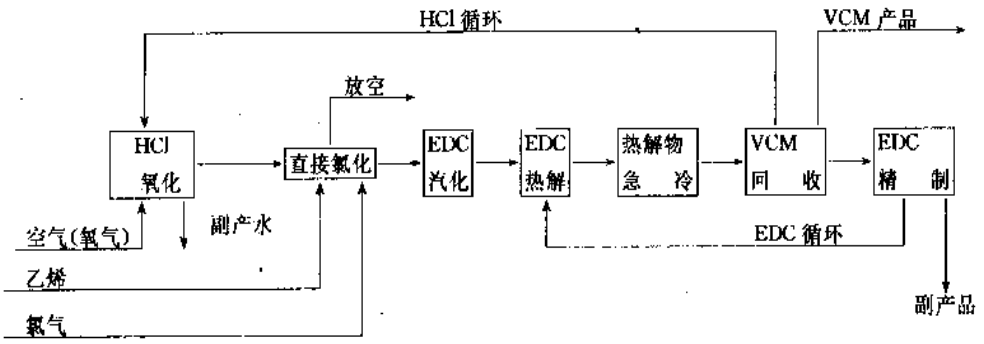



图 15　氯乙烯生产的新工艺流程

新工艺中，所有EDC都是由乙烯直接氯化制得。EDC热裂解生成氯乙烯和HCl，HCl经空气或氧气氧化成$Cl_2$，从而做到既不净产HCl，也不消耗HCl。新工艺主要分为5步：

(1) 乙烯直接氯化生成EDC　来自装置以外的乙烯、氯气以及从HCl氧化工段回收的氯气，在存在液态EDC的喷射反应釜内进行反应，液态EDC起反应溶剂和冷却剂的双重作用，反应热由循环冷却器排出。EDC中有微量三氯化铁，既能起到催化氯化反应的作用，又可使副产物生成量降低。

EDC产品的纯度达99.8%，故不需要碱性洗涤或精制就可进行热裂解。EDC产品生产时不用水，解决了操作和环境的污染问题。

(2) EDC热解和HCl回收　直接氯化反应生成的EDC，连同EDC精制工段的循环EDC一起被汽化，然后送入停留时间短、效率高的热解炉内，生成氯乙烯和HCl。

(3) 氯乙烯产品的精制和EDC的回收　含有未转化EDC的粗VCM送入具有两台塔的蒸馏系统内。从第一台塔的顶部得到的是高纯度的VCM，塔底部分的二氯乙烯、氯丁二烯等中间体和未反应的EDC被送入第二台塔加以处理，部分EDC返回到EDC精制工段。

(4) EDC精制和除去重馏分　来自VCM精制工段的粗EDC送入双塔蒸馏系统进行精制，去除粗制EDC中的重馏分，精制过的EDC返回热解工段。副产物中含有氯气，送焚烧炉焚烧，用水洗涤，将HCl水溶液回收返回HCl氧化工段生成氯气。

(5) HCl氧化生成氯气　在EDC热解阶段生成的HCl，使用一项专利技术氧化成氯气。

由于所有EDC都是在产率很高的直接氯化反应釜内生成，因此总产率很高，并可最大限度地从副产物中回收氯气。新工艺技术与联合平衡法技术比较见表13。

**表13　孟山都-凯洛格VCM技术与联合平衡法技术比较**

| 项　目 | 孟山都-凯洛格技术 | 联合平衡法 |
|---|---|---|
| 收率 | 收率较高 | 收率较低 |
| 能耗情况 | 差，能耗较高 | 好，能耗稍低 |
| 投资费用 | 好，费用低10% | 差，费用较高 |
| 操作难易程度 | 好，容易操作，低腐蚀 | 差，工艺较复杂 |
| 安全性 | 好，无$O_2$及烃类混合 | 差，$O_2$与$H_2$混合 |
| 环境 | 好，无有机废物及污水 | 差，有机废物及废水多 |

## 1.9. 经济概况

自采用氧氯化法工艺以来，氯乙烯生产工艺自身的变化不大，围绕着氯乙烯工业的环境发生了很大变化。首先，1973年和1979年经历了两次石油冲击的危机，各公司被迫采取大幅度节能的措施。其次，原辅材料和投资成本的增加，通货膨胀以及环保的日趋严格，使氯乙烯的制造成本大大增加。有人推算出美国采用联合平衡法的典型氯乙烯厂的成本项的比率为：乙烯38.8，氯16.2，催化剂和化学品1.8，公用工程6.5，劳动力5.4，资金成本包括折旧为26.8，其他4.5，总计100。原辅材料的成本占制造成本的一半以上。将乙炔用作反应物的成本比用乙烯高得多。近年来由于环保的从严要求，工厂需要建造焚烧氯乙烯尾气的设备，配备HCl的洗涤、中和、回收装置，将生产下水和废水系统以及取样分析系统闭路化，对泵和搅拌器加以双密封，建立和健全检漏系统，这些措施有效地防止了氯乙烯向环境的逸出，但也使工厂的投资和成本大大增加。

1989年世界氯乙烯的生产能力为17.7Mt/a，详见表14，一半以上的生产能力(57%)集中在西欧和北美。年增长率与经济形势有关。世界每年VCM的生产和消费从1984～1988年平均增长为5%，但增长率在1989年减慢到2.5%。其长期的增长将取决于PVC的增长，一般估计1994年前PVC每年增长3%。

产量的平均数约占生产能力的90%。近年来的扩建和规划之中的能力增长将使开工率在1990年初下降到87～88%(在某些地区开工率更低)，在1990年年中，开工率预期回升到90%。

尽管VCM1989～1994年预期会有2.5～3%的增长率，但按地区所占的份额将发生重大的变化。PVC的成熟市场和环境的紧张状态是影响这些变化的主要因素。西欧很少有VCM的扩建计划，因此该地区预期在1994年所占份额将大跌，东欧、日本所占份额亦将下跌。至1994年北美将成为主要生产区，但最大的百分增长率将出现在亚洲、南美和中东。表15为按地区分类的氯乙烯生产能力所占份额。表16～20为美国、西欧、墨西哥、日本、加拿大氯乙烯制造公司的厂址及年生产能力(1990年1月统计)。表21为西欧氯乙烯单体的价格。

氯乙烯是制造聚氯乙烯的单体，目前中国的氯乙烯生产能力约1440kt，其中以乙烯为原料的氧氯化法480kt，占总生产能力的三分之一，以电石乙炔为原料的约960kt，占总生产能力的三分之二。中国制造氯乙烯的生产企业有70多家，生产能力在50kt/a以上的有7家，在10～50kt/a的有42家，生产规模普遍都比较小。中国生产氯乙烯的主要企业见表22。

表 14　1989 年世界 VCM 的供应和需要量，kt

| 地　区 | 生产能力 | 产量 | 进口 | 出口 | 消耗 |
|---|---|---|---|---|---|
| 北美 | | | | | |
| 加拿大 | 500 | 474 | 0 | 140 | 334 |
| 墨西哥 | 270 | 200 | 122 | 0 | 322 |
| 美国 | 4660 | 4362 | 137 | 517 | 3982 |
| 西欧 | | | | | |
| 欧共体 | 5245 | 5150 | 692 | 1016 | 4826 |
| 非欧共体 | 585 | 480 | 182 | 288 | 374 |
| 东欧① | 2420 | 1945 | 74 | 73 | 1946 |
| 日本 | 2345 | 2128 | 40 | 35 | 2133 |
| 中南美 | 870 | 656 | 177 | 70 | 763 |
| 其他② | 2900 | 2273 | 824 | 109 | 2988 |
| 总计 | 19855 | 17668 | 2248 | 2248 | 17668 |

① 包括保加利亚、前捷克斯洛伐克、前民主德国、匈牙利、罗马尼亚、前苏联和前南斯拉夫。

② 包括非洲、亚洲（除日本）、澳大利亚和中东。

表 15　氯乙烯单体生产能力按地区分所占份额，%

| 地　区 | 1989 年 | 1994 年 |
|---|---|---|
| 北美 | 27 | 28 |
| 西欧 | 30 | 26 |
| 东欧 | 12 | 11 |
| 日本 | 12 | 11 |
| 其他 | 19 | 24 |
| 总计 | 100 | 100 |

表 16　美国氯乙烯制造公司

| 公　司　和　厂　址 | 生产能力 | |
|---|---|---|
| | Mlb/a | kt/a |
| Borden Chemicals and Plastics Partnership | | |
| Geismar, LA | 800 | 362.8 |
| Dow Chemical U. S. A. | | |
| Oyster Creek, TX | 900 | 408.2 |
| Plaquemine, LA | 1300 | 589.7 |
| Formosa Plastics Corporation U. S. A. | | |
| Baton Rouge, TX | 400 | 181.4 |
| Point Comfort, TX | 900 | 408.2 |
| Georgia Gulf Corporation | | |
| Plaquemine, LA | 1200 | 544.2 |
| The BFGoodrich Company | | |
| Geon Vinyl Division | | |
| La Porte, TX | 1300 | 589.7 |
| Occidental Petroleum Corporation | | |
| Occidental Chemical Corporation, subsidiary | | |
| Plastics & Polymers Group | | |
| Vinyl Division | | |
| Deer Park, TX | 1100 | 499.0 |
| Oxymar | | |
| (joint venture between Occidental Chemical Corp. and Marubeni Corporation [Japan]) | | |
| Ingleside, TX | | |

续表

| 公　司　和　厂　址 | 生产能力 | |
|---|---|---|
| | Mlb/a | kt/a |
| PPG Industries | | |
| Chemicals Group | | |
| Lake Charles, LA | 730 | 331.1 |
| Vista Chemical Company | | |
| Lake Charles, LA | 825 | 374.2 |
| Westlake Polymers Corporation | | |
| Calvert City, KY | 1000 | 453.6 |
| 总　计 | 10455 | 4752.1 |

表 17　西欧氯乙烯制造公司

| 公　司　和　厂　址 | 生产能力 kt/a |
|---|---|
| 比利时 | |
| BASF Antwerpen n. v. | |
| Antwerpen | 160 |
| Societe Limbourgeoise du Vinyle nv—LVM | |
| Tessenderlo | 450 |
| Solvic & Cie. snc | |
| Jemeppe sur Sambre | 220 |
| 法国 | |
| ATOCHEMSA | |
| Lavera | 400 |
| Saint Auban | 120 |
| Societe du Chlorure de Vinyle de Fos | |
| Fos sur Mer | 210 |
| Solvay & Cie SA | |
| Tavaux | 240 |
| 德国 | |
| BASF Aktiengesellschaft | |
| Ludwigshafen | 100 |
| Deutsche Solvay-Werke GmbH | |
| Rheinberg | 235 |
| Hoechst AG | |
| Gendorf | 160 |
| Knapsack | 100 |
| Huels Aktiengesellschaft | |
| Marl | 360 |
| ICI Wilhelmshaven GmbH & Co. | |
| Wilhelmshaven | 300 |
| Wacker-Chemie GmbH | |
| Burghausen | 225 |
| 意大利 | |
| EVC(Italia)SpA | |
| Assemini | 90 |
| Brindisi | 190 |
| Porto Marghera | 200 |
| Porto Torres | 80 |
| Ravenna | 160 |
| 荷兰 | |
| ROVIN--Rotterdamse Vinylunie vof | |
| Rotterdam Botlek | 475 |
| 挪威 | |
| Norsk Hydro a. s | |
| Rafnes | 475 |

续表

| 公 司 和 厂 址 | 生产能力 kt/a |
|---|---|
| 西班牙 | |
| Aiscondel,SA | |
| Vilaseca | 150 |
| Viniclor,SA | |
| Martorell | 220 |
| 瑞典 | |
| Norsk Hydro Plast AB | |
| Stenungsund | 110 |
| 英国 | |
| EVC(UK)Ltd. | |
| Fleetwood | 200 |
| Runcorn | 200 |
| 总计 | 5830 |

表 18 墨西哥氯乙烯制造公司

| 公 司 和 厂 址 | 生产能力 kt/a |
|---|---|
| Petroleos Mexicanos(PEMEX) | |
| Pajaritos,Veracruz | 270 |

表 19 日本氯乙烯制造公司

| 公 司 和 厂 址 | 生产能力 kt/a |
|---|---|
| Asahi-Penn Chemical Company,Ltd. | |
| Ichihara,Chiba Prefecture | 50 |
| Central Chemical Co.,Ltd. | |
| Kawasaki,Kanagawa Prefecture | 80 |
| Chiba VCM Company,Ltd. | |
| Anegasaki,Chiba Prefecture | 210 |
| Kanegafuchi Chemical Industry Company,Ltd. | |
| Takasago,Hyogo Prefecture | 370 |
| Kashima Vinyl Chloride Monomer Co. | |
| Kashima,Ibaraki Prefecture | 420 |
| Mitsubishi Kasei Corporation | |
| Mizushima,Okayama Prefecture | 250 |
| Mitsui Toatsu Chemicals Inc. | |
| Takaishi,Osaka Prefecture | 100 |

续表

| 公 司 和 厂 址 | 生产能力 kt/a |
|---|---|
| Sanyo Monomer Company,Ltd. | |
| Mizushima,Okayama Prefecture | 230 |
| Sun Arrow Chemical Company,Ltd. | |
| Tokuyama,Yamaguchi Prefecture | 135 |
| Tosoh Corporation | |
| Shin Nanyo,Yamaguchi Prefecture | 270 |
| Yokkaichi,Mie Prefecture | 230 |
| 总 计 | 2345 |

表 20 加拿大氯乙烯制造公司

| 公 司 和 厂 址 | 生产能力 kt/a |
|---|---|
| Dow Chemical Canada Inc. | |
| Fort Saskatchewan,Alberta | 380 |
| Samia,Ontario | 120 |
| 总计 | 500 |

表 21 西欧氯乙烯单体的价格

| 年 份 | 马克/t | 美元/t | 马克与美元兑换率 |
|---|---|---|---|
| 1977 | 860 | 371 | 2.32 |
| 1978 | 760 | 378 | 2.01 |
| 1979 | 930 | 508 | 1.83 |
| 1980 | 1060 | 584 | 1.82 |
| 1981 | 1090 | 482 | 2.26 |
| 1982 | 1020 | 420 | 2.43 |
| 1983 | 995 | 390 | 2.55 |
| 1984 | 1110 | 389 | 2.85 |
| 1985 | 1065 | 362 | 2.94 |
| 1986 | 940 | 433 | 2.17 |
| 1987 | 830 | 461 | 1.80 |
| 1988 | 950 | 540 | 1.76 |

表 22 中国氯乙烯生产企业

| 企业名称 | 生产能力 kt | 1992年生产量,kt | 采用的工艺 |
|---|---|---|---|
| 齐鲁石油化工公司 | 200 | 146 | 日本三井东压纯氧氧化的乙烯氧氯化法 |
| 上海氯碱股份有限公司 | 200 | 117 | 日本三井东压纯氧氧化的乙烯氧氯化法 |
| 北京化工二厂 | 80 | 62 | 美国固特里奇空气氧化的乙烯氧氯化法 |

续表

| 企业名称 | 生产能力 kt | 1992年生产量,kt | 采用的工艺 |
|---|---|---|---|
| 天津化工厂 | 80 | 65 | 电石乙炔法 |
| 大沽化工厂 | 60 | 41 | 电石乙炔法 |
| 上海天原化工厂 | 50 | 37 | 电石乙炔法 |
| 福州第二化工厂 | 50 | 38 | 电石乙炔法 |

## 1.10. 用　途

世界氯乙烯产量的96%用于制造聚氯乙烯的均聚物和共聚物，因此它的生产与聚氯乙烯的需求息息相关。聚氯乙烯和氯乙烯二者的产量比例为1∶1.01，即氯乙烯的产量略比聚氯乙烯高。少量氯乙烯用于制备氯化溶剂，主要是1,1,1-三氯乙烷和1,1,2-三氯乙烷。

氯乙烯单体能够同许多共聚单体进行聚合反应，生成各种性能优于聚氯乙烯的氯乙烯共聚物。近年来，通过相关材料的简单机械混合便可获得各种优良性能的共混改性，由于操作方便，有逐渐取代共聚改性的趋势，氯乙烯共混物的品种也越来越多。

氯乙烯共聚物的品种虽然很多，但投入工业生产的不多，现介绍其中常用的几种。

(1) 氯乙烯-醋酸乙烯共聚物　它是目前氯乙烯共聚物中生产量最大的品种，约占氯乙烯共聚物总量的80%。根据所含醋酸乙烯量的不同而有不同的用途：含5%的用于薄膜和纺织线轴用配件；含13%的用于印刷版、磁带粘合剂、塑料花、屋顶波纹板(加或不加石棉)；含16.5%的用于密纹唱片；含25%的用于粘合剂，渗透纸；含38%的用于涂料，粘合剂。

涂料的进一步改进又开发了氯乙烯-醋酸乙烯-马来酸酐和氯乙烯-醋酸乙烯-丙烯酸丁酯这两种三元共聚物，它们具有更强附着力，其塑化性能、粘合性、耐冲击性、抗化学药品性和抗水性皆好，用作特殊油漆、复合钢板粘合剂、罐头内涂漆、水池内壁漆等。另一种三元共聚物是氯乙烯-醋酸乙烯-乙烯醇共聚物，主要用在金属、木、纸、皮革和纤维的涂刷。另外，氯乙烯-醋酸乙烯乳液共聚涂料，可用作建筑涂料。

(2) 氯乙烯-偏氯乙烯共聚物　偏氯乙烯的含量可在15～85%范围内，做纤维的偏氯乙烯含量为75～90%，做涂料、粘合剂和其他塑料制品的偏氯乙烯含量在60%以下。

氯偏共聚物纤维可制作鱼网、工业滤布；薄膜对气体与水蒸气透过率低，在70℃以上具有热收缩性，可制成热收缩薄膜，用作食品包装；氯乙烯-偏氯乙烯乳液共聚涂料可用作建筑地面、内墙或防潮洞库的涂料，以及水泥防水剂和水泥养生剂。

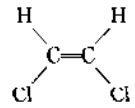
(3) 氯乙烯-丙烯腈共聚物　其纤维手感好，与羊毛相仿，保温性好，耐酸、碱，不怕虫蛀，难燃。可单独或混纺做针织品、呢料、膨体纱、耐寒衣料、人造革以及人造发套；工业上做电解槽隔膜、滤布、离子交换树脂及涂料等。

(4) 氯乙烯-丙烯酸酯共聚物　共聚物透明，耐冲击性好，共聚物随丙烯酸酯的醇基碳原子数增加而柔软性提高，其粉状树脂可作共混材料。加工制作耐寒电缆、输血袋、雨衣和覆盖膜等。

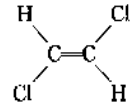
# 2. 二氯乙烯

## 2.1. 1,2-二氯乙烯

1,2-二氯乙烯(1,2-dichloroethylene；acethylene dichloride)，又称均二氯乙烯(sym dichloroethylene)。分子式$C_2H_2Cl_2$，分子量96.95，结构式分顺、反两种：



顺式 [156-59-2]



反式 [156-60-5]

1,2-二氯乙烯为一种不饱和的碳二氯代烃，其沸点低，在常态下不聚合，主要作为热敏性物质的萃取剂或某些高分子材料的溶剂，它多伴随1,1-二氯乙烯及氯乙烯生的副产物出现。据报道在德国赫斯特、美国的陶氏、大洋以及比利时的索尔维公司等均有该产品生产[2.1]。当前在中国未见有自氯乙烯副产物中分离提取和制造技术研究的报道。

### 2.1.1. 物理性质

外观为无色液体，有类似氯仿的气味，通常是顺式与反式两种异构体的混合物，能与多种有机溶剂混溶，微溶于水。其物理性质如表23所示。溶解度、蒸气压、共沸物数据见表24～31。

### 2.1.2. 化学性质

1,2-二氯乙烯为极易燃液体。反式1,2-二氯乙烯较顺式活泼。干燥的1,2-二氯乙烯对金属无腐蚀作用。在不含稳定剂时与水接触逐渐分解生成酸，因而对金属有腐蚀作用。在热、光或催化剂存在下可互相发生异构化。

(1) 与氯或氯化氢发生加成反应。

$$C_2H_2Cl_2+Cl_2 \xrightarrow{路易斯酸催化剂} CHCl_2CHCl_2$$

表 23　1,2-二氯乙烯的物理性质

| 性质 | 数据 | |
|---|---|---|
| | 顺式 | 反式 |
| 沸点(101.32kPa),℃ | 60.63 | 47.67 |
| 熔点,℃ | 80.0 | −49.8 |
| 相对密度 $d_4^{20}$ | 1.2837 | 1.2547 |
| 折射率 $n_D^{20}$ | 1.449 | 1.4462 |
| 偶极矩,D① | 1.85 | 0 |
| 粘度(20℃),Pa·s | $0.467\times10^{-3}$ | $0.404\times10^{-3}$ |
| 表面张力(20℃),N/m | $28\times10^{-3}$ | $25\times10^{-3}$ |
| 电导率(25℃),S/m | $8.5\times10^{-9}$ | |
| 介电常数(20℃) | 9.31 | 2.15 |
| 比热容,J/(kg·K) | $1.176\times10^{3}$ | $1.159\times10^{3}$ |
| 蒸发热,J/kg | $312\times10^{3}$ | $298.02\times10^{3}$ |
| 熔化热,J/kg | $74.32\times10^{3}$ | $123.61\times10^{3}$ |
| 体膨胀系数(15~45℃),$K^{-1}$ | 0.00127 | 0.00136 |
| 临界温度,℃ | 271 | 243.3 |
| 临界压力,kPa | 5866.7 | 5522.2 |
| 爆炸极限,%(体积) | | |
| 50±3℃上限 | 17.8 | |
| 50±3℃下限 | 6.3 | |

① $1D=3.33564\times10^{-30}C\cdot m$。

表 24　1,2-二氯乙烯的溶解度（25℃）

| 结构 | 1,2-二氯乙烯在水中溶解度,%（重量） | 水在1,2-二氯乙烯中溶解度,%（重量） |
|---|---|---|
| 顺式 | 0.35 | 0.55 |
| 反式 | 0.63 | 0.55 |

表 25　1,2-二氯乙烯的蒸气压

| 温度,℃ | | 蒸气压 Pa | 温度,℃ | | 蒸气压 Pa |
|---|---|---|---|---|---|
| 顺式 | 反式 | | 顺式 | 反式 | |
| −58.4 | −65.4 | 133.3 | −0.5 | −10 | 7999.3 |
| −39.2 | −47.2 | 666.5 | +9.55 | −0.25 | 13332.2 |
| −29.9 | −38.0 | 1333.2 | 24.7 | +14.4 | 26664.4 |
| −19.4 | −28.0 | 2666.4 | 41.2 | 31.1 | 53328.8 |
| −7.9 | −17.0 | 5332.9 | 60.25 | 48.35 | 101324.7 |

表 26　顺-1,2-二氯乙烯的蒸气压（一）

| 温度,℃ | 蒸气压, kPa | 温度,℃ | 蒸气压, kPa |
|---|---|---|---|
| 19.200 | 20.732 | 52.100 | 76.833 |
| 26.000 | 28.984 | 55.000 | 85.206 |
| 34.100 | 38.957 | 58.400 | 95.405 |
| 39.300 | 48.143 | 60.400 | 101.573 |
| 44.400 | 58.035 | 62.000 | 107.924 |
| 47.800 | 66.048 | | |

表 27　顺-1,2-二氯乙烯的蒸气压（二）

| 温度 ℃ | 蒸气压 kPa | 温度 ℃ | 蒸气压 kPa | 温度 ℃ | 蒸气压 kPa |
|---|---|---|---|---|---|
| 0.760 | 8.626 | 26.630 | 28.958 | 52.060 | 76.380 |
| 0.810 | 8.639 | 30.060 | 33.384 | 54.450 | 82.980 |
| 1.680 | 9.066 | 31.410 | 35.250 | 55.280 | 85.193 |
| 3.850 | 10.186 | 33.590 | 38.343 | 58.790 | 95.805 |
| 4.800 | 10.692 | 36.350 | 42.823 | 59.970 | 98.992 |
| 6.450 | 11.372 | 37.530 | 44.716 | 62.850 | 109.631 |
| 8.160 | 12.586 | 46.020 | 49.316 | 63.460 | 111.604 |
| 10.730 | 14.172 | 41.510 | 52.196 | 66.560 | 123.149 |
| 13.120 | 16.052 | 43.460 | 56.142 | 71.380 | 143.868 |
| 16.530 | 18.558 | 45.520 | 60.728 | 76.760 | 168.039 |
| 18.510 | 20.332 | 45.690 | 60.901 | 77.400 | 171.505 |
| 20.100 | 21.865 | 47.660 | 67.754 | 79.020 | 179.651 |
| 22.900 | 24.651 | 50.340 | 71.980 | 83.630 | 203.929 |
| 23.740 | 25.571 | 52.040 | 76.380 | | |

表 28　反-1,2-二氯乙烯的蒸气压（一）

| 温度 ℃ | 蒸气压 kPa | 温度 ℃ | 蒸气压 kPa | 温度 ℃ | 蒸气压 kPa |
|---|---|---|---|---|---|
| −0.680 | 13.944 | 15.344 | 29.372 | 33.103 | 60.215 |
| 3.154 | 16.825 | 19.302 | 34.777 | 38.951 | 74.768 |
| 7.120 | 20.300 | 23.138 | 40.792 | 45.270 | 93.376 |
| 11.306 | 24.599 | 27.017 | 47.616 | 46.721 | 98.149 |

表 29　反-1,2-二氯乙烯的蒸气压（二）

| 温度 ℃ | 蒸气压 kPa | 温度 ℃ | 蒸气压 kPa | 温度 ℃ | 蒸气压 kPa |
|---|---|---|---|---|---|
| −38.190 | 1.387 | 14.720 | 28.878 | 54.520 | 126.736 |
| −28.300 | 3.000 | 19.000 | 34.544 | 56.120 | 133.389 |
| −19.190 | 5.493 | 22.380 | 39.730 | 59.870 | 150.027 |
| −7.290 | 10.092 | 25.320 | 44.649 | 63.580 | 167.812 |
| 2.520 | 15.065 | 28.230 | 50.329 | 67.800 | 190.664 |
| 3.100 | 17.079 | 32.150 | 58.448 | 73.760 | 226.647 |
| 4.290 | 18.025 | 35.840 | 66.888 | 77.160 | 248.619 |
| 5.980 | 19.438 | 39.520 | 76.247 | 78.330 | 256.751 |
| 7.900 | 21.318 | 43.720 | 88.272 | 80.780 | 274.603 |
| 9.510 | 22.931 | 47.170 | 99.365 | 82.420 | 286.202 |
| 11.120 | 24.718 | 50.820 | 112.737 | 84.840 | 304.561 |

表 30　二元共沸物

| 顺式 1,2-二氯乙烯 %（重量） | 第二组分 %（重量） | 共沸点 ℃ |
|---|---|---|
| 96.65 | 水 3.35 | 55.3 |
| 87 | 甲醇 13 | 51.5 |
| 90.2 | 乙醇 9.8 | 57.7 |
| 反式 1,2-二氯乙烯 %（重量） | 第二组分 %（重量） | 共沸点 ℃ |
| 98.1 | 水 1.9 | 45.3 |
| 94.0 | 乙醇 6.0 | 46.5 |

表 31　三元共沸物

| 顺式 1,2-二氯乙烯 %（重量） | 第二组分 %（重量） | 第三组分 %（重量） | 共沸点 ℃ |
|---|---|---|---|
| 90.5 | 乙醇 6.65 | 水 2.85 | 53.8 |
| 反式 1,2-二氯乙烯 %（重量） | 第二组分 %（重量） | 第三组分 %（重量） | 共沸点 ℃ |
| 94.5 | 乙醇 4.4 | 水 1.1 | 44.4 |

$$C_2H_2Cl_2+HCl \xrightarrow{\text{路易斯酸催化剂}} CHCl_2CH_2Cl$$

(2) 在浓硫酸存在下，用氧进行氧化，其反应如下：

$$C_2H_2Cl_2 \xrightarrow[H_2SO_4\ 催化剂]{O_2} ClCH_2C(=O)Cl$$

(3) 在空气中燃烧生成 $CO_2$ 与氯化氢。

$$C_2H_2Cl_2+2O_2 \longrightarrow 2CO_2+2HCl$$

如氧不足时产生光气。

(4) 与金属铜或铜合金产生氯乙炔而发生爆炸。

$$C_2H_2Cl_2 \xrightarrow{\text{铜或铜合金}} HC{\equiv}CCl+HCl$$

在密闭容器中加热生成碳与氯化氢

$$C_2H_2Cl_2 \xrightarrow{360℃} 2C+2HCl$$

(5) 与弱碱不发生反应，而与强碱反应生成氯乙炔。

$$C_2H_2Cl_2+NaOH \longrightarrow CH{\equiv}CCl+NaCl+H_2O$$

### 2.1.3.　生产方法

1,2-二氯乙烯可来自氯乙烯与偏氯乙烯生产的残液中，其数量的多少是与上述两种产品的工艺路线分不开的，但就其制取方法可分为：1,1,2-三氯乙烷脱氯化氢法、乙炔的氯化及氧氯化法和二氯乙烷氯化法。

(1) 1,1,2-三氯乙烷脱氯化氢法　1,1,2-三氯乙烷作为基础原料脱氯化氢，不仅是 1,2-二氯乙烯制造的方法之一，也是偏氯乙烯的工业制造的主要方法，如美国 DOW 和 PPG 公司等的生产装置。

1,1,2-三氯乙烷脱氯化氢可在液相或气相中进行。1,1,2-三氯乙烷液相脱氯化氢通常是在碱或碱土金属氢氧化物的水溶液，如低浓度的 10～15%（重量）NaOH 溶液中进行，1,1,2-三氯乙烷的转化率一般在 99%左右，对偏氯乙烯的收率可达 99.8%[2.1]，副产 1,2-二氯乙烯极少，故采用液相法是不可取的。

1,1,2-三氯乙烷气相脱氯化氢，可在有或无催化剂条件下进行，且伴生氯化氢得到利用。

a. 1,1,2-三氯乙烷的非催化脱氯化氢。该法是在有一种卤素或能在反应条件下产生自由基的物质，引发链式反应进行。如 Huls[2.2]公司将 1,1,2-三氯乙烷与 $Cl_2$ 在 395℃，停留 25s，1,1,2-三氯乙烷与 $Cl_2$ 之比为 1∶0.15 的条件下脱氯化氢，其转化率接近 100%，得到 1,2-二氯乙烯为 51%，偏氯乙烯为 35%，三氯乙烯为 13%，四氯乙烯为 0.2%和 0.8%的高沸物。又据文献[2.3]报道，将 1,1,2-三氯乙烷与一定量氧混合，在常压和 500℃并有氯存在下，可得到时空产率为 4.5kg 1,2-二氯乙烯/(L·h)；但如不加入氯，则在 2.9MPa 和 500℃下，其时空产率为 4kg 1,2-二氯乙烯/(L·h)。

b. 1,1,2-三氯乙烷催化脱氯化氢。催化脱氯化氢制 1,2-二氯乙烯文献报道较多，如在 250～450℃下，以活性氧化铝或二氧化硅为催化剂可得到顺式 1,2-二氯乙烯，没有偏氯乙烯生成[2.4]。又如温度在 250～330℃，以活性氧化铝为催化剂得到顺式和反式(包括有偏氯乙烯)为 (80～95)∶(20～5)[2.5]。这是催化剂的作用，而不是自由基的分解。当催化剂活性高时，主要生成顺式 1,2-二氯乙烯；当催化剂活性下降时，主要生成反式和偏氯乙烯。此外，选用 Linde S 115 Silicalite 为催化剂[2.6]，于 450℃下焙烧 16h，1,1,2-三氯乙烷可近于 100%转化为 1,2-二氯乙烯。

据报道日本的旭道、FMC、东洋曹达和东亚合成公司等以 Cs、Cu 等盐类或氧化物为催化剂进行 1,1,2-三氯乙烷气相脱氯化氢制偏氯乙烯，亦将获得一定量的 1,2-二氯乙烯。

(2) 乙炔的氧氯化法[2.7～2.9]　该工艺过程如图 16 所示。乙炔通过 $CuCl_2$、CuCl 的盐酸溶液，生成 1,2-二氯乙烯外，还有偏氯乙烯。过程的第一步是部分的 $CuCl_2$ 变为 CuCl，并有二氯乙烯生成。第二步是使 $Cu^+$ 转变为 $Cu^{2+}$，保持第一步所需 $CuCl_2$ 的浓度和平衡乙炔的压力。

经过动力学的研究，指出该过程为 $H_3O^+$ 所抑制。

在 1～3%（体积）氯存在下，于 160℃，$C_2H_2$∶HCl=3∶1（摩尔比），停留时间 12s 可得到 1,2-二氯乙烯和氯乙烯。

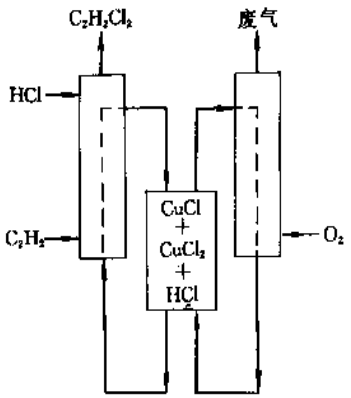



图16 乙炔氧氯化制二氯乙烯工艺过程示意图

(3) 二氯乙烷氯化法 二氯乙烷氯化制三氯乙烷、四氯乙烷和五氯乙烷，该混合物经热脱氯化氢，除得到三氯乙烯和四氯乙烯外，还有一定量的1,2-二氯乙烯[2,10]。

在上述方法中，由于电石乙炔作为原料其成本高，它的制法是以1,1,2-三氯乙烷气相脱氯化氢为主，在催化脱氯化氢所选用的催化剂有 $CsCl+CuCl/SiO_2$；$ZnCl_2+KCl/C$ ($Al_2O_3$ 或 $SiO_2$) 以及 Al-V 的氯化物等。

### 2.1.4. 分析方法

中国目前尚未开展1,2-二氯乙烯的研制，也没有引进其生产装置，现参照低碳不饱和有机氯代烃的国内外产品标准所采用的分析方法试行。

(1) 外观 无色透明液体，无悬浮物或沉淀。

(2) 色度 按照 ISO 2211—73 液体化学产品颜色测定法 (Hazen 单位，铂-钴色号) 执行。

(3) 闪点 采用 ISO 2592—73 以开杯法进行。

(4) 折射率 按照 JIS K0062—66 (化学制品折射率的测定法) 执行。

(5) 蒸发残渣 按照 ISO 759—81 (工业用挥发性有机液体，水浴上蒸发后干燥残渣测定的通用方法) 执行。

(6) 相对密度 $d_{20}^{20}$ 依照 JIS K0061 (化学制品的相对密度测定方法) 执行。

(7) 水分 依照 ASTM D1364—83 挥发性溶剂中微量水的测定 (费休试剂滴定法) 执行。

### 2.1.5. 安全与贮存

1,2-二氯乙烯具有类似氯仿的甜的气味，少量存于空气时易察觉。高浓度的蒸气会刺激眼、鼻、粘膜、皮肤，能抑制中枢神经系统的活动。对肝脏影响比氯仿小。在1%浓度时，就有较强的刺激作用，会引起暂时性角膜混浊。工作场所最高允许浓度：日本为150ppm；美国为200ppm。

1,2-二氯乙烯蒸气与空气易形式爆炸性混合物。干燥的1,2-二氯乙烯对金属没腐蚀性，当吸入水分后将迅速分解产生盐酸，故应加入胺或对苯二酚为稳定剂，以防止对金属容器的腐蚀，但与铜或其合金接触时将会产生氯乙炔而易发生爆炸，故应注意避免。贮存时应放置通风良好的阴凉处，并要远离火源和热源并避光保存。

### 2.1.6. 用 途

1,2-二氯乙烯由于不易聚合，因此不能形成较为广泛的应用。其主要作为油脂、蜡、樟脑、树脂、橡胶和醋酸纤维素的优良溶剂。由于它的沸点低，亦可作为热敏物质如咖啡因、香料等的低温萃取剂。

1,2-二氯乙烯来自某些氯代烃生产的残液，经过分离可用作制造三氯乙烯和四氯乙烯的原料。

## 2.2. 1,1-二氯乙烯

1,1-二氯乙烯 (vinylidene chloride；1,1-dichloroethylene) [75-35-4]，又称偏二氯乙烯，详见偏氯乙烯及其共聚物。

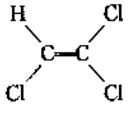
# 3. 三氯乙烯

E. Fischer 于1864年，首先在用氢还原六氯乙烷脱卤化时发现了三氯乙烯 (trichloroethylene；trichloroethene)。1908年澳大利亚第一个采用以乙炔为原料生产三氯乙烯的工业装置[3,1]。由于它对金属具有良好的脱脂能力，曾在60年代得到迅速的发展。之后，甲基氯仿问世，与其相比，具有低毒和更为优良的溶剂性能，从而使产量受到限制。在制备方法方面，由于石油化工的发展，以乙烯代替乙炔为原料，采用氯化和氧氯化1,2-二氯乙烷，并同时联产三氯乙烯的新工艺，在美国进行了工业化生产，因而，在经济和环境方面取得较好的收益。

中国于1959年，采用电石乙炔法首先在锦西化工总厂进行了工业化生产，主要在金属部件的清洗和蒸气脱脂上使用，并开展研制与生产对大气层无污染的新清洗剂，以满足国民经济发展的需要。

## 3.1. 物理性质[3,2]

三氯乙烯 [79-01-6] 分子式为 $C_2HCl_3$，结构式 (I) 外观为无色透明易流动液体，有类似氯仿的气味。其物理性质如表32所示。粘度、蒸气压、溶解度、共沸物数据见表33～37。




(I)

表 32　三氯乙烯的物理性质

| 性　　质 | 数　据 |
|---|---|
| 沸点(101.325kPa),℃ | 87.19 |
| 熔点,℃ | -86.4 |
| 相对密度(20℃) | 1.4649 |
| 折射率(20℃,液体) | 1.4782 |
| 介电常数(20℃) | 3.409 |
| 着火温度,℃ | 410 |
| 蒸发热(沸点下),kJ/mol | 31.5 |
| 生成热(液体)$\Delta H_{298}^{\circ}$,kJ/mol | -42.0 |
| 比热容(20℃,液体),kJ/(kg·K) | 1.01 |
| 蒸气密度(沸点下),g/L | 4.45 |
| 临界温度,℃ | 271 |
| 临界压力,kPa | 5020 |
| 电导率,S/cm | $8\times10^{-12}$ |
| 热导率(液体),W/(m·K) | 0.14 |
| 表面张力(20℃),N/m | $26.4\times10^{-3}$ |
| 挥发度(以乙醚为 100) | 28 |
| 体积膨胀系数(0~40℃),$K^{-1}$ | 0.001185 |
| 爆炸极限,%(体积) | |
| 80±3℃,空气下限 | 9.3 |
| 80±3℃,空气上限 | 44.8 |
| 80±3℃,氧气下限 | 8.0 |
| 80±3℃,氧气上限 | 79.0 |

表 33　三氯乙烯的粘度，mPa·s

| 液　　体 | | | | | | | | 气　体 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| -10℃ | 0℃ | 10℃ | 20℃ | 30℃ | 40℃ | 50℃ | 60℃ | 60℃ |
| 0.77 | 0.71 | 0.64 | 0.58 | 0.53 | 0.48 | 0.45 | 0.41 | 0.0103 |

表 34　三氯乙烯的蒸气压

| 温度,℃ | 蒸气压，mmHg | 温度,℃ | 蒸气压，mmHg |
|---|---|---|---|
| -20 | 5.4 | 30 | 94 |
| -10.8 | 10.8 | 40 | 146.8 |
| 0 | 20.1 | 50 | 21.2 |
| 10 | 35.2 | 60 | 305.7 |
| 20 | 57.8 | 86.7 | 760 |

注：1mmHg=133.322Pa。

表 35　三氯乙烯的溶解度

| 温度,℃ | 溶　解　度 | |
|---|---|---|
| | $C_2HCl_3$，g/100g $H_2O$ | $H_2O$，g/100g $C_2HCl_3$ |
| 0 | | 0.01 |
| 25 | 0.11 | 0.033 |
| 60 | 0.125 | 0.080 |

表 36　二元共沸混合物

| 第二组分 | 共沸点,℃ | 三氯乙烯%(重量) | 第二组分 | 共沸点,℃ | 三氯乙烯%(重量) |
|---|---|---|---|---|---|
| 水 | 73.6 | 94.6 | 1-溴-二氯甲烷 | 86.7 | 78 |
| 1,2-二氯乙烷 | 82.9 | 18 | 异丁醇 | 85.4 | 91 |
| | | | 叔戊醇 | 86.67 | 92.5 |
| 甲醇 | 59.3 | 62 | 甲酸 | 74.1 | 75 |
| 乙醇 | 70.9 | 72.5 | 乙酸 | 86.5 | 96.2 |
| 丙醇 | 81.75 | 83 | 甲酸丙酯 | 79.5 | 20 |
| 异丙醇 | 75.5 | 70 | 2-氯乙醇 | 86.55 | 97.5 |
| 丁醇 | 86.65 | 97 | 硝基甲烷 | 81.4 | 80 |
| 2-丁醇 | 84.2 | 85 | 碳酸二甲酯 | 85.95 | 90 |
| 叔丁醇 | 75.8 | 67 | | | |

表 37　三元共沸混合物

| 第二组分含量%(重量) | 第三组分含量%(重量) | 共沸点,℃ |
|---|---|---|
| 乙醇　16.1 | 水　5.5 | 67 |
| 丙醇　12 | 水　7 | 71.55 |
| 烯丙醇　8.75 | 水　6.55 | 71.6 |
| 乙腈　20.5 | 水　6.4 | 67.5 |

## 3.2.　化学性质

三氯乙烯在不加稳定剂时，则逐渐被空气中氧所氧化而生成光气、CO、HCl 及微量的六氯丁烯等。

$$CHCl{=}CCl_2+O_2 \longrightarrow CHCl_2C(=O)Cl \longrightarrow COCl_2+CO+HCl$$

在有水分及不添加稳定剂时，则二氯乙酰氯分解成二氯乙酸和 HCl。

$$CHCl_2C(=O)Cl+H_2O \longrightarrow CHCl_2COOH+HCl$$

与空气一起在高温下，发生下列反应：

$$2CHCl{=}CCl_2+3O_2 \longrightarrow 2CO_2+CO+2HCl+Cl_2+COCl_2$$

与 90% $H_2SO_4$，在 130℃时发生水解反应。

$$CHCl{=}CCl_2+H_2O \xrightarrow[130℃]{90\%H_2SO_4} CH_2ClC(=O)OH+HCl$$

冷时与盐酸及硝酸不反应，当与浓硝酸在加热时发生完全分解。

在苛性钠存在下产生二氯乙炔，二氯乙炔在空气中自燃并爆炸分解：

$$CHCl{=}CCl_2 \longrightarrow CCl{\equiv}CCl + HCl$$

但碳酸钠及液态氨在通常条件下与三氯乙烯不反应。

以三氯化铁为催化剂，易氯化生成五氯乙烷和六氯乙烷。

$$CHCl{=}CCl_2 + Cl_2 \xrightarrow{FeCl_3} CHCl_2CCl_3$$

以三氯化铝为催化剂，在常温(30～50℃)时，与HCl发生加成反应。

$$CHCl{=}CCl_2 + HCl \longrightarrow CCl_3CH_2Cl$$

三氯化铝易使三氯乙烯发生缩合反应，生成五氯丁二烯，进一步缩合成树脂和焦油。

金属铝粉与未添加稳定剂的三氯乙烯相接触时，则促使三氯乙烯分解，在生成氯化氢的同时，产生强烈爆炸分解或炭化。

在有铜盐存在时，加热至175℃，并在一定压力条件下，与碱金属或碱土金属的氢氧化物水溶液反应，生成羟基乙酸盐。

$$2CHCl{=}CCl_2 + 3Ca(OH)_2 \longrightarrow$$
$$(CH_2OHCOO)_2Ca + 2CaCl_2 + 2HCl$$

## 3.3. 生产方法

三氯乙烯的工业合成有多种方法，其原料可采用乙炔，亦可用碳二或碳三的烃类或含氯低碳的有机物进行生产。以乙烷的氯化或以三氯甲烷和四氯甲烷混合物为原料等尚处研制阶段。在控制方面多采用DCS集散控制系统，在三废治理方面取得卓有成效的技术，并成功地应用于生产。

### 3.3.1. 乙炔法

来自食盐电解的氯气与乙炔，经缓冲罐稳定后，两者以一定摩尔比，在乙炔稍过量条件下，进入盛有对乙炔及氯具有良好溶解性的干燥的四氯乙烷为反应介质，并加入该介质量1%的无水三氯化铁为催化剂的鼓泡塔式反应器中，在负压下，于85℃左右进行反应，其反应式如下：

$$C_2H_2 + 2Cl_2 \longrightarrow CHCl_2CHCl_2 + 402\ kJ/mol$$

副反应为：

当氯不足时

$$C_2H_2 + Cl_2 \longrightarrow C_2H_2Cl_2$$

当反应温度过高时

$$C_2H_2 + 3Cl_2 \longrightarrow C_2HCl_5 + HCl$$
$$C_2H_2 + 4Cl_2 \longrightarrow C_2Cl_6 + 2HCl$$

该反应为一强放热反应，生成的四氯乙烷呈气态自反应器顶部逸出。经冷凝后，部分返回反应器其余进入粗四氯乙烷受槽贮存。

三氯乙烯生产是将所得的四氯乙烷在液相或气相和有催化剂或无催化剂条件下，进行脱去分子中的氯化氢获得，现分述如下：

(1) 液相法[3.3] 系在碱性介质中，将上述所得之1,1,2,2-四氯乙烷(含微量1,1,1,2-四氯乙烷)与来自乙炔工序的废液——氢氧化钙水溶液，调制约15%左右的浓度，两者依一定比例进入皂化塔，控制皂化温度约90℃，脱去四氯乙烷分子中的氯化氢，其反应式为：

$$2CHCl_2CHCl_2 + Ca(OH)_2 \longrightarrow 2CHCl{=}CCl_2 + CaCl_2 + 2H_2O$$

生成的三氯乙烯与水共沸，在皂化塔顶部温度73℃左右逸出。经冷凝部分回流至塔内，剩余的共沸物冷凝液进入分离器，将水分出。粗三氯乙烯送至贮槽，经泵送至三氯乙烯精制系统，首先进入初馏塔，控制顶部温度约80℃和一定的回流量，将三氯乙烯中的低沸物和水等蒸出，釜底的粗三氯乙烯连续送入三氯乙烯精馏塔，并同时加入稳定剂，进行精制，控制塔顶温度87～88℃及一定回流比，取得精三氯乙烯。该法工艺流程见图17。

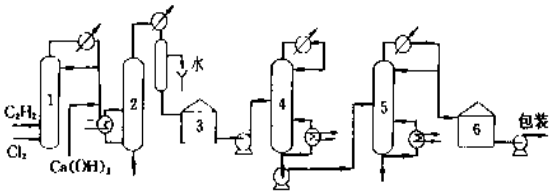



图17 乙炔法液相制三氯乙烯工艺流程

1—氯化塔；2—皂化塔；3—粗三氯乙烯槽；4—三氯乙烯粗馏塔；5—三氯乙烯精馏塔；6—精三氯乙烯槽

(2) 气相法[3.4] 该法在没有催化剂条件下，其反应温度多在300～600℃进行，在热裂解时将有较多的重质副产物和碳生成，管内结焦后，生产周期缩短。如采用催化剂时，反应温度将明显降低，据专利报道：可采用的催化剂诸如活性炭，硅胶等，也有引入氯作为助催化剂。但对原料1,1,2,2四氯乙烷需经精制，不含有三氯化铁等，以避免使催化剂中毒[3.5,3.6]，反应可在固定床或流化床反应器中进行，温度250～400℃，三氯乙烯产率为90～95%。

在四氯乙烷气相法催化脱氯化氢制三氯乙烯的工艺中，四氯乙烷转化率达90～95%，三氯乙烯选择性大于98%，单程收率大于88.6%，催化剂消耗1.5～2kg/t三

氯乙烯。其工艺过程简述于下：

将乙炔氯化制得四氯乙烷，经过计量，送入催化脱氯化氢反应器，控制反应温度，其反应式如下：

$$C_2H_2Cl_4 \xrightarrow[\triangle]{\text{催化剂}} CHCl{=}CCl_2+HCl-75.3kJ/mol$$

生成的三氯乙烯进行分离精制，伴生的氯化氢以水吸收可制成 30%盐酸，未反应的四氯乙烷经分离返回脱氯化氢反应器进行循环使用。

三氯乙烯产品规格：各项指标达到日本 JIS K1508—82 标准。

外观：无沉淀及悬浮物；

相对密度 $d_{20}^{20}$：1.460～1.475；

不挥发物：<0.005%；

酸度（以 HCl 计）：<0.001%；

水分：<0.01%；

游离氯：检不出；

加速氧化后含酸（以 HCl 计）：0.02%；

三氯乙烯纯度：≥99.5%。

此外，气相法对伴生的氯化氢可得到回收。液相皂化法存在电石渣的污染，且汽提其中氯代烃除消耗较大能量外，亦不能全部回收和消除污染。

气相法与液相皂化法消耗定额及成本比较见表 38，三废排放量比较见表 39。

**表 38　气相法与液相皂化法消耗定额及成本比较**（以每 t 产品计）

| 名　称 | 规　格 | 气相催化法 | 液相皂化法 |
|---|---|---|---|
| 电石，t | 一级品 | 0.65 | 0.74 |
| 氯气，t | >99.0% | 1.14 | 1.3 |
| $FeCl_3$，kg | 无水 | 2 | 2 |
| 石灰，t | 工业品 | | 0.5 |
| 催化剂，kg | | 1.5 | |
| 水，t | | 150 | 120 |
| 电，kW·h | | 500 | 100 |
| 蒸汽，t | | 2.5 | 3.1 |
| 生产成本，元 | | 1900 | 2100 |

**表 39　气相法与液相法三废排放量比较**（每 t 产品）

| 气相催化法 | 液相皂化法 |
|---|---|
| 高沸物 20kg | 皂化残液 6～8t |
| 其中：四氯乙烷 50% | 其中：$Ca(OH)_2$　5～8% |
| 高沸物　50% | $CaCl_2$　6～8% |
| 废催化剂　1.5kg | 氯代烃　0.5～1% |

### 3.3.2.　乙烯氯化及脱氯化氢法[3.7]

日本 Taogosei 化学公司开发的乙烯氯化及脱氯化氢法是在 0.8MPa 和 110℃下，进行乙烯的氯化，生成四氯乙烷和五氯乙烷，继之又在 380℃下，进行催化脱氯化氢，得到一定比例的三氯乙烯和四氯乙烯的混合物，其化学反应式为：

$$CH_2{=}CH_2+3Cl_2 \longrightarrow CHCl_2CHCl_2\ (\text{或}\ CCl_3CH_2Cl)+2HCl$$

$$CHCl_2CHCl_2\ (\text{或}\ CCl_3CH_2Cl)+Cl_2 \longrightarrow CCl_3CHCl_2+HCl$$

$$CHCl_2CHCl_2\ (\text{或}\ CCl_3CH_2Cl) \longrightarrow CHCl{=}CCl_2+HCl$$

$$CCl_3CHCl_2 \longrightarrow CCl_2{=}CCl_2+HCl$$

该混合物，经分离精制即得纯净的三氯乙烯和四氯乙烯。

### 3.3.3.　维尼克伦（Vinyclene）法[3.8]

本法是以乙烯、氯和氯化氢作为基础原料，经过几种不同类型反应，制造二氯乙烯、四氯乙烯等多种产物的工艺，由日本东亚合成化学工业公司于 1968 年开发成功，并经改造老装置和增设三废治理装置，建立了正式工业装置。其工艺组成分为 8 个工序：

(1) 在 0.8MPa 下，乙烯液相氯化制三氯乙烷、四氯乙烷和五氯乙烷。

(2) 利用工序 (1) 所生产的三氯乙烷，采用皂化法脱氯化氢制偏氯乙烯。

(3) 利用工序 (2) 制备的偏氯乙烯与氯化氢反应生产高纯度的 1,1,1-三氯乙烷。

(4) 将工序 (1) 生产的四氯乙烷和五氯乙烷，经高温裂解制三氯乙烯和四氯乙烯，反应是在 0.8MPa 及温度 400～500℃下进行，四氯乙烷转化率为 95%；五氯乙烷转化率为 80%。

(5) 乙烯直接氯化制 1,2-二氯乙烷。

(6) 通过工序 (1)，(4)，(7) 和 (8) 副产氯化氢与乙烯和纯氧进行氧氯化制 1,2-二氯乙烷。

(7) 通过工序 (5) 和 (6) 生产的二氯乙烷裂解制氯乙烯。

(8) 通过对氯化废物的焚烧制得氯化氢进行回收。

上述各工序工艺的相互关系如图 18 所示。

各工序产品比率可通过计算机控制加以实现。

该公司的生产能力（5 种产品）：

甲基氯仿（1,1,1 三氯乙烷）＋偏氯乙烯 2500t/月；

三氯乙烯 1500t/月；

四氯乙烯 300t/月；

氯乙烯 4300t/月。

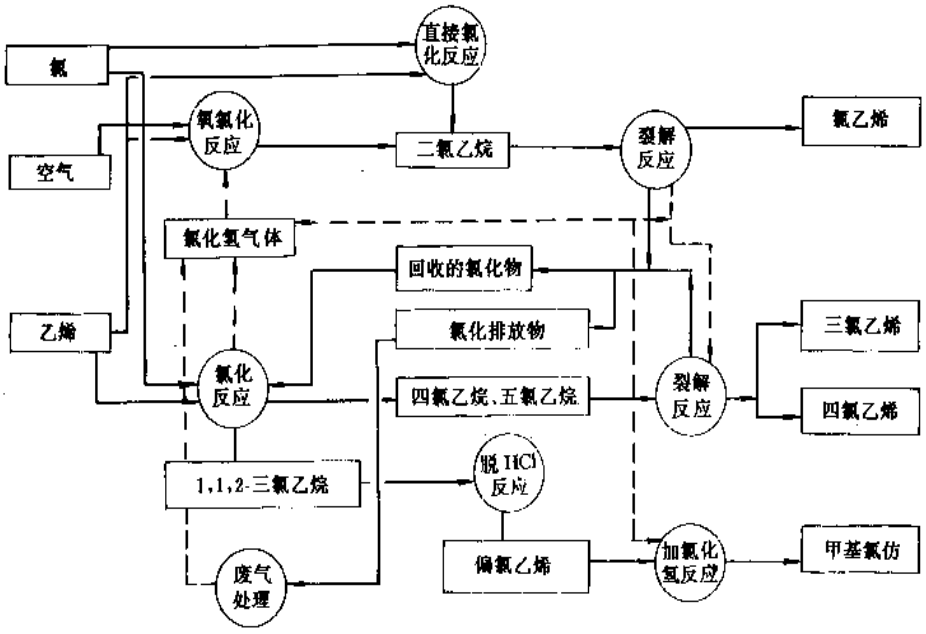



图 18 工艺过程相互关系

产品及消耗定额（t/月）列举如下：

| 产品 | 例 1 | 例 2 |
|---|---|---|
| 甲基氯仿 | 6000 | 6000 |
| 三氯乙烯 | 2000 | 600 |
| 四氯乙烯 | 200 | 340 |
| 氯乙烯 | 12000 | 10000 |
| 氯化的废气焚烧物 | 400 | 360 |
| **原料** | | |
| 乙烯 | 6477 | 6183 |
| 氯气 | 14640 | 13537 |
| 苛性苏打(按 10%) | 182 | 161 |
| 硫酸 | 33 | 29 |
| 消石灰 | 1929 | 1929 |
| 催化剂,百万日元/月 | 11.3 | 10.4 |
| 阻聚剂 | 1.0 | 1.0 |
| **公用工程** | | |
| 高压蒸汽 | $16.9\times10^3$ | $14.4\times10^3$ |
| 低压蒸汽 | $24.2\times10^3$ | $22.8\times10^3$ |
| 处理水 | $214\times10^3$ | $129\times10^3$ |
| 冷却水 | $6.193\times10^3$ | $54.30\times10^3$ |
| 氯气(标准状态),$m^3$/月 | $464\times10^3$ | $406\times10^3$ |
| 电,kW·h/月 | $4.4\times10^6$ | $3.8\times10^6$ |
| 致冷,kJ/月 | $20.1\times10^9$ | $19.6\times10^9$ |
| 煤油,$m^3$/月 | 1383 | 1320 |
| 热介质 | 6.8 | 5.9 |

### 3.3.4. 高温氯化 $C_2$ 氯代烃法[3.9,3.10]

该法是在 340～385℃及稍高于 0.1MPa 压力下，进行非催化氯化 1,2-二氯乙烷或其他 $C_2$ 氯代烃，获得任何比例的三氯乙烯和四氯乙烯，并伴有大量的氯化氢生成。产品比例是依据调节氯与二氯乙烷的比例，副产物可循环返回到氯化器，氯化氢可用于其他过程，主要反应式为：

$$CH_2ClCH_2Cl+3Cl_2 \longrightarrow Cl_2C{=}CCl_2+4HCl$$
$$CH_2ClCH_2Cl+2Cl_2 \longrightarrow CHCl{=}CCl_2+3HCl$$

使用该法生产的有美国道化学公司在 Freeport，Texas 的厂和西方石油公司在 Deer Park 的企业。

如使用活性炭作催化剂，反应温度大约在 280℃进行；如以金属氯化物——氯化铜和氯化铝时，反应器温度需维持在 400～500℃之间。

该反应为一强放热反应，温度的控制是很重要的，采用熔盐作为导热介质，并以粗产品作为反应稀释剂，或使反应物通过与其接触面较大的物质如耐火砖、硅胶等。此外，在过程中存在爆炸的危险性和非所要求的副产物及产品分解的产物。

对三氯乙烯的最高转化率（75%二氯乙烷进料）时，氯与二氯乙烷摩尔比为 1.7∶1；对四氯乙烯的最高转化率（85%二氯乙烷）时，进料摩尔比为 3.0∶1。该工艺流程如图 19 所示。

氯与二氯乙烷在一熔盐浴的氯化反应器中进行，反

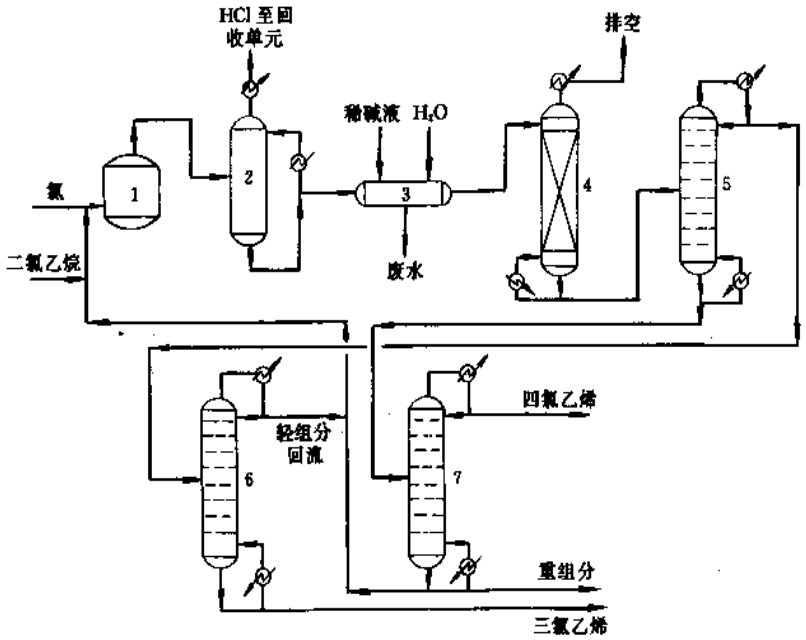



图 19　高温氯化法制三氯乙烯和四氯乙烯

1—反应器；2—急冷塔；3—中和器；4—干燥塔；5—产品塔；6—三氯乙烯塔；7—四氯乙烯塔

应器流出物经过急冷，副产氯化氢送至回收系统，产品经过中和、干燥之后，进行分离纯化，轻组分和重组分循环至反应器中。

### 3.3.5.　乙烯或 $C_2$ 氯代烃的氧氯化法[3,11]

由 PPG 公司开发的生产三氯乙烯和四氯乙烯工艺，其特点是原料范围宽，可使用乙烯或 1,2-二氯乙烷或副产 $C_2$ 氯代烃与氯或氯化氢及氧为原料，在以氯化铜和氯化钾为催化剂，硅藻土或硅胶为载体的流化床反应器中进行，制得三氯乙烯和四氯乙烯。如以乙烯、氯和氧为原料时，将发生以下复杂反应：

$$C_2H_4 + Cl_2 \longrightarrow C_2H_4Cl_2$$
$$C_2H_4Cl_2 + 2Cl_2 \longrightarrow C_2H_2Cl_4 + 2HCl$$
$$C_2H_2Cl_4 + Cl_2 \longrightarrow C_2HCl_5 + HCl$$
$$C_2HCl_5 + Cl_2 \longrightarrow C_2Cl_6 + HCl$$
$$C_2H_4Cl_2 \longrightarrow C_2H_3Cl + HCl$$
$$C_2H_3Cl + Cl_2 \longrightarrow C_2H_3Cl_3$$
$$C_2H_3Cl_3 \longrightarrow C_2H_2Cl_2 + HCl$$
$$C_2H_2Cl_2 + Cl_2 \longrightarrow C_2H_2Cl_4$$
$$C_2H_2Cl_4 \longrightarrow C_2HCl_3 + HCl$$
$$C_2HCl_5 \longrightarrow C_2Cl_4 + HCl$$
$$C_2Cl_6 \longrightarrow C_2Cl_4 + Cl_2$$
$$4HCl + O_2 \longrightarrow 2Cl_2 + 2H_2O$$

综合上述一系列反应，可以下式表示：

$$C_2H_4 + 3HCl + \frac{3}{2}O_2 \longrightarrow C_2HCl_3 + 3H_2O$$
$$C_2H_4 + 4HCl + 2O_2 \longrightarrow C_2Cl_4 + 4H_2O$$

反应温度在 400℃左右进行，在以乙烯为原料时，其产物分布取决于反应温度和进料的摩尔比。当反应温度升高时有利于三氯乙烯的生成，同时也随 $HCl+O_2$ 对乙烯的比率增加而增加，而燃烧反应生成的 $CO_2+CO$ 的量是与 $O_2/HCl$ 比率相平行，而与 $O_2/C_2H_4$ 和 $HCl/C_2H_4$ 的数值无关。

对以 1,2-二氯乙烷为原料进行氧氯化反应，制取三氯乙烯和四氯乙烯产品比例的调节，亦是与进料摩尔比有关。这一多步的高放热反应，化学反应式如下：

氯化取代

$$2C_2H_4Cl_2 + 5Cl_2 \longrightarrow C_2HCl_5 + 5HCl + C_2H_2Cl_4$$

裂解反应

$$C_2H_2Cl_4 + C_2HCl_5 \longrightarrow C_2HCl_3 + 2HCl + C_2Cl_4$$

迪肯反应

$$7HCl + 1.75O_2 \longrightarrow 3.5H_2O + 3.5Cl_2$$

总反应式为：

$$2C_2H_4Cl_2 + 1.5Cl_2 + 1.75O_2 \longrightarrow C_2HCl_3 + C_2Cl_4 + 3.5H_2O$$

其流程如图 20 所示。

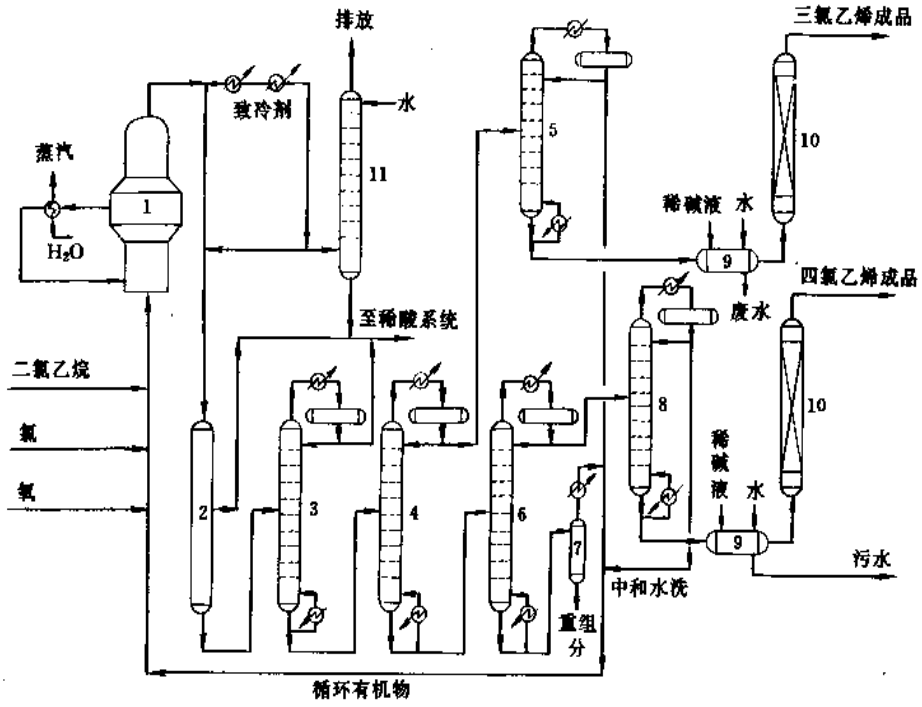



图 20 二氯乙烷氧氯化法流程图

1—反应器；2—分离器；3—脱水塔；4—三氯和四氯化物塔；5—三氯乙烯塔；6—重组分塔；7—闪蒸罐；8—四氯乙烯塔；9—中和水洗器；10—干燥塔；11—洗涤塔

1,2-二氯乙烷、氯和氧以及循环的氯代有机物等一并进入二氯乙烷氧氯化反应器中，工艺条件是反应温度425℃，压力为137.9～206.9kPa（20～30psi），催化剂为氯化钾与氯化铜。反应器流出物包括有氯化后生成的有机物、水、少量的氯化氢、二氧化碳和碳以及痕量的惰性气体，通过水冷的石墨冷凝器进行冷却和冷凝，未冷凝的气体送入深冷的冷凝器冷凝，之后经过洗涤排空。冷凝液中水经分出，进行中和残留的氯化氢或回收。含有产品的有机相，经过共沸脱水，送入精制系统，首先将混合的有机物中的三氯乙烯，从三氯和四氯化物塔的塔顶分出，送入三氯乙烯精馏塔，塔顶馏出物返至反应器中，底部的馏出物为纯三氯乙烯，再经碱液中和、水洗和干燥后，作为产品三氯乙烯。由三氯和四氯化物塔塔底馏出的釜液，送入重组分塔蒸馏，底部排出物送至闪蒸罐，除去碳和焦油等进行焚烧处理，罐顶部逸出物送至反应器。而从重组分塔顶部蒸出的含四氯乙烯的馏出物，送入四氯乙烯精馏塔，从塔顶部馏出的低沸物返回至反应器，塔釜的四氯乙烯经碱液中和、水洗和干燥后作为成品四氯乙烯使用。

## 3.4. 规格标准

日本工业三氯乙烯标准 JIS K1508—82 见表 40。中国工业三氯乙烯标准（HG/T 2542—93）见表 41。

表 40 日本工业三氯乙烯标准 JIS K1508—82

| 项 目 | 指 标 |
|---|---|
| 外观 | 无浮游物质及沉淀 |
| 颜色(Hazen 单位) | 15 以下 |
| 相对密度 $d_4^{20}$ | 1.460～1.475 |
| 水分，% | 0.01 以下 |
| 酸度或碱度 | |
| 酸(以 HCl 计)，% | 0.001 以下 |
| 碱(以 NaOH 计)，% | 0.025 以下 |
| 不挥发分，% | 0.005 以下 |
| 游离氯 | 测不到 |
| 蒸馏试验 | |
| 初馏点，℃ | 85.5 以上 |
| 95%(体积)馏出温度，℃ | 88.5 以下 |
| 干点，℃ | 91.0 以下 |
| 加速氧化试验①后酸量(以 HCl 计)，% | 0.02 以下 |

① 加速氧化试验，适用于金属的蒸气脱脂制品。

表 41　中国工业三氯乙烯标准 HG/T 2542—93

| 项　目 | 指标 | | |
|---|---|---|---|
| | 优等品 | 一等品 | 合格品 |
| 外观 | 无悬浮物和沉淀物的透明液体 | | |
| 色度(Hazen 单位 铂-钴色号) ≤ | 15 | 30 | 40 |
| 密度(20℃),g/cm³ | 1.460～1.466 | 1.460～1.466 | 1.457～1.472 |
| 蒸馏试验(101.325kPa) | | | |
| 初馏点,℃ ≥ | 85.5 | 85.0 | 84.5 |
| 干点,℃ ≤ | 91.0 | 91.0 | 91.0 |
| 馏出 95%(体积)的温度,℃ ≤ | 88.5 | 89.0 | 90.0 |
| 蒸发残渣,% ≤ | 0.005 | 0.005 | 0.010 |
| 酸度(以 HCl 计),% ≤ | 0.001 | 0.001 | 0.001 |
| 或碱度(以 NaOH 计),% ≤ | 0.025 | 0.025 | 0.025 |
| 水分,% ≤ | 0.01 | 0.02 | 0.02 |
| 游离氯 | 合格 | 合格 | |
| 加速氧化试验后酸度(以 HCl 计),% ≤ | 0.02 | | |

## 3.5.　分析方法

中国三氯乙烯生产是采用电石乙炔法，其工业规格的检测项目和分析方法简述如下：

(1) 外观　无悬浮物和沉淀。

(2) 色度　按照 GB 3143－82 液体化学产品颜色测定法（Hazen 单位 铂-钴色号）执行。

(3) 相对密度 $d_{20}^{20}$　依照 JIS K0061（化学制品的相对密度测定方法）的规定执行。

(4) 水分　依照 GB 4120.4—83 工业液体氯代甲烷中微量水分的测定——卡尔·费休法，或依化学制品的水分测定方法（JIS K-1068 之 2.1），或以电位差、电流、电量滴定方法通则（JIS K-0113 之 6）进行。

(5) 酸度或碱度的测定　将试样加水摇匀，静置分层后，从水层部分中采样，以氢氧化钠溶液或盐酸滴定，测定其中酸或碱的含量。

(6) 不挥发分的测定　采用 GB 6324—86 挥发性有机液体，水浴上蒸发干后，残渣测定的通用方法进行。

(7) 游离氯　将样品加水摇匀，静置和分层后，采集水层进行检验，加入 KI 溶液、醋酸和淀粉溶液，放置暗处 5min，如不出现蓝色表示“测不出”。所采用的 KI 溶液的浓度为 10%（重量），醋酸（1∶1）和淀粉液 0.5%（重量）。

(8) 加速氧化试验❶　是在软钢片的存在下，一边对试样通入饱和水分的氧气泡，一边用电灯泡加热环流 48h 后、测定氧。

## 3.6.　安全与贮存

三氯乙烯是属于蓄积性的麻醉剂，吸入低浓度蒸气，在短时间内可引起眩晕、头痛、对眼睛和呼吸道有刺激作用，高浓度时将导致心力衰竭，易引起接触性皮炎。车间最高允许浓度 30mg/m³。

与空气接触易被氧化，而生成光气、一氧化碳和氯化氢。在光照和加热时将加速分解，特别当有水分存在时，又导致腐蚀的发生。故一般加入酚类、胺类或醇类作为稳定剂，可盛于镀锌铁桶进行密闭贮存。不宜使用合成树脂制作的容器存放。如不加稳定剂，少量时可放入棕色玻璃瓶、搪瓷或不锈钢容器贮存。

## 3.7.　用途与经济概况

三氯乙烯 KB 值（贝壳杉脂丁醇溶解值）为 129～133（石油系列溶剂的 KB 值仅为 37～40）。又其表面张力小、渗透性强、对油脂具有极强的溶解能力。特别在蒸气脱脂中，对金属不产生腐蚀，适用于精密机械、电子设备、印刷工业、钢铁和铝及铝合金零件的金属清洗。还应用于塑料、纤维、涂料、橡胶、粘合剂的脱脂清洗或溶剂等。但由于其毒性对环境的污染，在使用量方面国外早已呈下降趋势。如在日本，被定为“第二类特定化学物质”，于 1989 年 4 月开始受到限制。一些国家还制定了使用后的回收及新排放量的规定等。国外生产及市场需求等情况见表 42～46[3.12]。

表 42　美国三氯乙烯的市场需求与产量情况，kt

| 用　途 | 1986 年 | 1987 年 | 1988 年 | 1989 年 | 1990 年 | 1995 年 | 2000 年 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 金属清洗 | 77.1 | 74.8 | 74.8 | 72.6 | 72.6 | 68.0 | 63.5 |
| 化学品 | 4.5 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.4 | 5.9 |
| 其他 | 6.8 | 6.4 | 6.4 | 6.4 | 6.4 | 6.8 | 7.7 |
| 总计 | 88.4 | 86.2 | 86.2 | 84.0 | 84.0 | 80.2 | 77.1 |
| 出口 | 1.8 | 23.1 | 22.7 | 24.9 | 22.7 | 24.0 | 22.7 |
| 生产 | 90.2 | 109.3 | 108.9 | 108.9 | 106.7 | 104.2 | 99.8 |

❶ 对以三氯乙烯用于金属的脱脂制品时进行该项测定。

表43 日本三氯乙烯的生产与需求情况，kt

| 项 目 | 1989年 | 1990年 | 1995年 | 2000年 |
|---|---|---|---|---|
| 生产能力 | 90.0 | 90.0 | 90.0 | 90.0 |
| 产量 | 65.0 | 56.9 | 55.4 | 56.8 |
| 需求 | 53.6 | 39.8 | 36.5 | 36.0 |
| 贸易 | 11.4 | 17.1 | 18.9 | 20.8 |

表44 日本三氯乙烯的市场应用情况，kt

| 用 途 | 1989年 | 1990年 | 1995年 | 2000年 |
|---|---|---|---|---|
| 金属清洗 | 40.2 | 29.3 | 27.0 | 25.5 |
| 工业清洗 | 8.0 | 3.9 | 3.5 | 3.5 |
| 其他 | 5.4 | 5.9 | 6.0 | 7.0 |
| 总计 | 53.6 | 39.1 | 36.5 | 36.0 |

表45 1990年西欧三氯乙烯的生产能力，kt

| 国家及公司名称 | 生产能力 |
|---|---|
| 法国 | |
| ATO Chimie | 40 |
| Solvay | 50 |
| 德国 | |
| Wacker Chemie | 10 |
| 意大利 | |
| Montedipe | 75 |
| 西班牙 | |
| Erkimia | 29 |
| 英国 | |
| ICI | 90 |
| 总计 | 294 |

表46 西欧三氯乙烯的供求平衡情况，kt

| 用 途 | 1986年 | 1990年 | 1995年 | 2000年 |
|---|---|---|---|---|
| 金属脱脂 | 117 | 90 | 90 | 70 |
| 化学中间体 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| 其他 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 总计 | 130 | 103 | 103 | 83 |
| 出口 | 60 | 55 | 50 | 50 |
| 生产 | 190 | 158 | 153 | 133 |

中国当前三氯乙烯的产量不足10kt，随着市场用途的开发，除用于金属清洗外，用于不饱和树脂及聚酯的专用阻燃剂约1kt，制胶工业中年需3kt。此外，氯乙烯聚合作为链调节剂等，因此缺口较大，尚需进口。

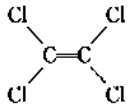
## 4. 四氯乙烯

四氯乙烯（tetrachloroethylene；perchloroethylene）首先被M. Faraday在进行六氯乙烷热解时所发现。它是一种无色略带有香味的液体，不燃，具有强的溶解能力，KB值90，主要用作织物的干洗剂，对粘附于金属表面的高熔点油脂有着良好的脱脂能力。上本世纪初，人们采用乙炔为原料进行了工业生产，之后，逐步转向了以乙烯或1,2-二氯乙烷或有机氯化物为原料的新方法生产。

中国四氯乙烯生产，始于1979年，锦西化工厂在以乙炔法制三氯乙烯工艺的基础上，进一步氯化和皂化脱氯化氢制取四氯乙烯。随着经济发展和市场的需求，在原料的转换和生产方法上都有了更新。在老工艺上，自行研制和采用了以五氯乙烷液相催化脱氯化氢的新工艺，不但可回收氯化氢，还可减少对环境的污染。并先后在湖北和江苏等地建立工业生产装置。随着中国石油化工的发展，于80年代末，又引进了以乙烯或含氯有机残液为原料的热氯化法生产四氯乙烯和四氯化碳的生产装置。但与国外相比，中国四氯乙烯产量很低，从保护生态环境出发，并积极致力于开发对环境无危害、市场又需求的新清洗剂，部分品种已进行了工业生产。

### 4.1. 物理性质

四氯乙烯 [127-18-4] (2)，$C_2Cl_4$，其物理性质、蒸气压、二元共沸混合物见表47～表49。



(2)

表47 四氯乙烯的物理性质

| 性 质 | 数 据 |
|---|---|
| 沸点(101.325kPa)，℃ | 121.20 |
| 熔点，℃ | −22.35 |
| 相对密度 $d_4^{20}$(液体) | 1.62260 |
| 蒸气密度(101kPa 沸点下)，kg/m³ | 5.8 |
| 折射率(20℃) | 1.50566 |
| 介电常数(25℃) | 2.30 |
| 粘度，Pa·s | |
| 20℃ | $0.88\times10^{-3}$ |
| 80℃ | $0.54\times10^{-3}$ |
| 表面张力(在20℃，四氯化碳)，N/m | $32.1\times10^{-3}$ |
| 闪点 | 无 |
| 蒸发热(沸点下)，kJ/mol | 34.7 |
| 生成热(液态)$\Delta H_{298}^{\circ}$，kJ/mol | −51.1 |
| 比热容(20℃)，kJ/(kg·K) | 0.86 |
| 热导率(液体)，W/(K·m) | 0.13 |
| 临界温度，℃ | 347.3 |

续表

| 性　　质 | 数　据 |
|---|---|
| 临界压力,kPa | 9740 |
| 电导率(20℃),S/cm | $5.55\times10^{-4}$ |
| 体膨胀系数,$K^{-1}$ | |
| 0～25℃ | 0.00702 |
| 15～95℃ | 0.001079 |
| 爆炸极限,%(体积) | |
| 80±3℃,空气中 | 不爆炸 |
| 80±3℃氧气中,下限 | 10.8 |
| 110±3℃,氧气中,上限 | 54.5 |
| 溶解度(25℃时) | |
| $C_2Cl_4$,mg/100g $H_2O$ | 15 |
| $H_2O$,mg/100g $C_2Cl_4$ | 8 |

**表 48　四氯乙烯的蒸气压**

| 温度,℃ | 蒸气压，mmHg | 温度,℃ | 蒸气压，mmHg |
|---|---|---|---|
| −20.6 | 1 | 70 | 155.3 |
| 2.4 | 5 | 80 | 226.3 |
| 13.8 | 10 | 90 | 319.2 |
| 26.3 | 20 | 100 | 438.5 |
| 40.0 | 41 | 110 | 591.6 |
| 50.0 | 67 | 121.2 | 760 |
| 60.0 | 104 | | |

注：1mmHg＝133.322Pa。

**表 49　二元共沸混合物**

| 第二组分 | 共沸点 ℃ | 四氯乙烯 %（重量） |
|---|---|---|
| 水 | 87.7 | 84.2 |
| 1,1,2-三氯乙烷 | 112 | 57 |
| 2-氯乙醇 | 110.0 | 75.7 |
| 3-氯-1,2-环氧丙烷 | 110.12 | 48.5 |
| 1-氯-2-丙醇 | 115 | 72 |
| 2-氯-1-丙醇 | 115 | 87 |
| 甲醇 | 63.75 | 36.5 |
| 乙醇 | 76.75 | ～37 |
| 丙醇 | 94.05 | 52 |
| 异丙醇 | 81.7 | 30 |
| 乙二醇-甲醚 | 109.7 | 75.5 |
| 乙二醇-乙醚 | 116.25 | 83.5 |
| 乙二醇 | 119.1 | 94 |
| 环戊醇 | 118.8 | 92 |
| 3-己酮 | 118.15 | 55 |
| 吡啶 | 112.85 | 51.5 |
| 吡咯 | 113.35 | 80.5 |
| 环戊酮 | 120.1 | 86 |
| 甲酸 | 88.15 | 50.0 |

续表

| 第二组分 | 共沸点 ℃ | 四氯乙烯 %（重量） |
|---|---|---|
| 乙酸 | 107.35 | 61.5 |
| 丙酸 | 119.1 | 91.5 |
| 丁酸 | 121.0 | 98.8 |
| 丁醇 | 118.95 | 71 |
| 2-丁醇 | 97.0 | 43 |
| 异丁醇 | 103.05 | 60 |
| 戊醇 | 117.0 | 85 |
| 异戊醇 | 116.2 | 81 |
| 2-戊醇 | 113.2 | 66 |
| 异丁酸 | 120.5 | ～97 |
| 乙酸丁酯 | 120.7 | 79 |
| 丁酸乙酯 | 119.5 | 57 |
| 乙酰胺 | 120.45 | 97.4 |
| 碳酸二乙酯 | 118.55 | 74 |

## 4.2.　化学性质

（1）光照射下的氧化反应　纯净的四氯乙烯在空气中的阴暗处不被氧化，但受紫外光照射时，则逐渐被氧化生成光气与三氯乙酰氯。

（2）与氧作用[4.1]

$$CCl_2{=}CCl_2+\frac{1}{2}O_2\longrightarrow CCl_3C(=O)Cl$$

（3）与臭氧作用

$$2CCl_2{=}CCl_2+O_3\longrightarrow 2COCl_2+CCl_3C(=O)Cl$$

工业用四氯乙烯要添加少量的酚类、醇类等作稳定剂。

（4）水解反应　当不加稳定剂时，在光照射下与水接触即发生水解反应，生成三氯代乙酸与氯化氢。

$$CCl_2{=}CCl_2+H_2O+\frac{1}{2}O_2\longrightarrow CCl_3C(=O)OH+HCl$$

（5）热分解反应　在无催化剂、氧及水分存在时，四氯乙烯被加热至 500℃时也是稳定的，但与空气一起通过红热管时，则分解为光气、氯气和一氧化碳。

$$CCl_2{=}CCl_2+O_2\longrightarrow CO+Cl_2+COCl_2$$

（6）缩合反应　在三氯化铝存在下，与氯代烃发生缩合反应。

$$CCl_2{=}CCl_2+CHCl_3\longrightarrow CCl_3CCl_2CHCl_2$$

（7）与卤素反应　四氯乙烯与氟化氢反应生成 CFC-11 替代物 HCFC-134a。

$$C_2Cl_4\xrightarrow[HF]{SbCl_5}CF_2Cl\cdot CFCl_2\xrightarrow[催化剂]{H_2}CF_2Cl\cdot CFH_2$$

$$CF_3CH_2Cl \xrightarrow[\text{催化剂}]{HF} CF_3CH_2F$$

## 4.3. 生产方法

### 4.3.1. 乙炔法

工业上生产四氯乙烯是以乙炔开始的，电石乙炔与氯按一定摩尔比，鼓泡通过以无水三氯化铁为催化剂和四氯乙烷为液相介质的气液反应器，在大约85℃温度下进行加成反应得到四氯乙烷，再经脱氯化氢制得生产四氯乙烯的中间体——三氯乙烯。然后进一步氯化制取五氯乙烷和脱氯化氢后得四氯乙烯，其反应式为：

$$C_2H_2 + 2Cl_2 \longrightarrow CHCl_2CHCl_2$$

$$CHCl_2CHCl_2 \longrightarrow CHCl=CCl_2 + HCl$$

$$CHCl=CCl_2 + Cl_2 \longrightarrow CHCl_2CCl_3$$

$$CHCl_2CCl_3 \longrightarrow CCl_2=CCl_2 + HCl$$

其中四氯乙烷脱氯化氢可在液相或气相中进行。液相法是以10～20%氢氧化钙水溶液进行皂化完成。但不宜选用氢氧化钠，因生成的三氯乙烯遇苛性钠后产生二氯乙炔，其在空气中易自燃，这种高放热的反应极易带来爆炸的后果。液相法虽然选择性高，但氯化氢却变成没有多大利用价值的无机盐与少量有机物的混合物。而采用气相法可在有催化剂或没有催化剂的条件下进行。采用热脱氯化氢一般在300～600℃下，于管式反应器中完成。但由于取代反应生成较多的重质组分，故工业上多采用催化脱氯化氢，如以活性炭为催化剂，氯化钡作为助催化剂的过程中，三氯乙烯可获得较高的选择率与收率。

另氯化三氯乙烯是在液相中，存在有0.1～1%路易斯酸催化剂的三氯化铁，于70～110℃下得到五氯乙烷，亦可采用乙烯诱导下的液相氯化1,2-二氯乙烷来制取。

五氯乙烷脱氯化氢在80～120℃下，以$Ca(OH)_2$的皂化法制四氯乙烯，亦可以活性炭为催化剂[4.2]，控制反应温度170～330℃时进行脱氯化氢得到，以乙炔计其总收率可达90～94%。

该法由于流程复杂，特别是电石乙炔价格昂贵，虽然在某些国家已采用多年，但有的已改用其他方法生产。

### 4.3.2. 氯代烃制四氯乙烯并联产四氯化碳[4.3]

该法采用$C_2$和$C_3$烃或氯代烃为原料。具有代表性的进料包括有：甲烷、乙烷、丙烷、丙烯、二氯乙烷、二氯丙烷、三氯乙烷和二氯甲烷以及其中含有不超1%$C_4$的烃类作为进料，这种方法可有效地将废氢烃转变为有用的产品。所进行的化学反应为：

$$C_3H_8 + 8Cl_2 \longrightarrow CCl_4 + C_2Cl_4 + 8HCl$$

$$3C_2H_4Cl_2 + 11Cl_2 \longrightarrow 2CCl_4 + 2C_2Cl_4 + 12HCl$$

$$C_3H_5Cl_3 + 5Cl_2 \longrightarrow CCl_4 + C_2Cl_4 + 5HCl$$

$$2CCl_4 \longrightarrow C_2Cl_4 + 2Cl_2$$

其流程如图21所示，氯和低碳烃以及其他循环的物料进行混合，进入反应器，维持反应温度在550～700℃，生成四氯乙烯和四氯化碳。从反应器流出的生成物即进入急冷塔，包括有氯及副生氯化氢气自塔的顶部逸出，至分离回收系统，得到副产品盐酸，分出的氯返回至反应器中，冷凝下来的氯代烃液送至产品分离精制系统。如欲得到无水氯化氢，可将含有氯及副生的氯化氢混合气中引入乙烯，与氯反应生成的二氯乙烷经冷凝后亦可作为原料回到反应器。流出的未凝的气体即为无水氯化氢。

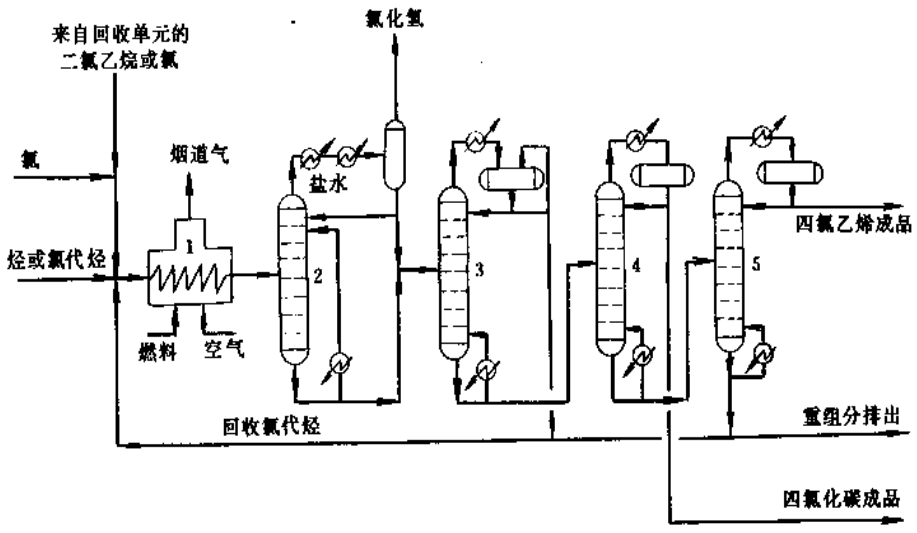



图21 氯代烃制四氯乙烯及四氯化碳的工艺流程

1—氯化炉；2—急冷塔；3—轻组分塔；4—四氯化碳塔；5 四氯乙烯塔

进入产品分离精制系统的冷凝液，首先进入轻组分塔，将轻组分蒸出的剩余的四氯混合液被送入四氯化碳塔，塔顶馏出物即为成品四氯化碳，塔底含有四氯乙烯与重组分的釜液，送入四氯乙烯精馏塔，塔顶分出成品四氯乙烯，塔釜的重组分可返回至氯化反应器作为氯解原料使用。

### 4.3.3. $C_2$ 烃的氧氯化法

利用 $C_2$ 烃的氧氯化法生产四氯乙烯（见 3.3.5.）。

### 4.3.4. $C_1$～$C_3$ 氯代烃的氯解[4.4~4.6]

该反应是在高温 600℃左右多在低压下，在不使用催化剂和有超过化学计量式的氯存在下，将 $C_1$～$C_3$ 碳氢化物或它们的氯代衍生物进行氯解制取四氯乙烯和四氯化碳。反应器有管式的，也有部分返回的 U 形反应器等。采用流化床反应器也已有报道，停留时间 1～10s。如进料中含氧则在反应过程中将产生光气，将会对产品产生腐蚀和污染。另不希望在进料中含有双烯烃氯化物，以防止在反应过程中产生聚合和结焦而导致堵塞。故在进料前要进行预氯化使之转为饱和氯代烃。其反应式为：

$$C_nH_mCl_p+QCl_2 \longrightarrow XC_2Cl_4+YCCl_4+ZHCl$$

如以 1,2-二氯乙烷为例：

$$3CH_2ClCH_2Cl+11Cl_2 \longrightarrow 2C_2Cl_4+2CCl_4+12HCl$$

从热力学上来说，该反应由两个基本的平衡过程所调节，即

$$2CCl_4 \rightleftharpoons C_2Cl_4+2Cl_2$$

$$C_2Cl_6 \rightleftharpoons C_2Cl_4+Cl_2$$

其平衡常数 $K_p$ 与温度及压力关系，如图 22a、22b 所示。

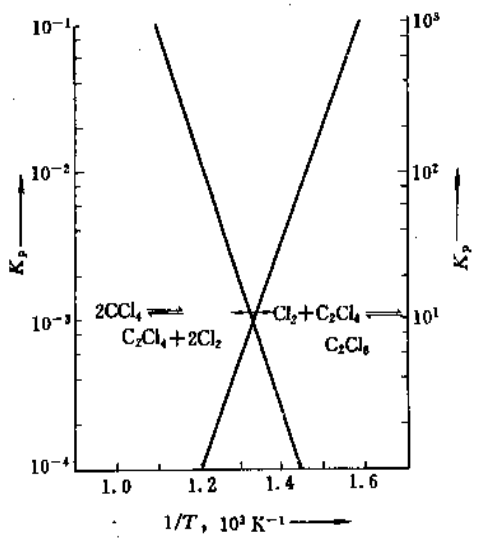



图 22a　$2CCl_4 \rightleftharpoons C_2Cl_4+2Cl_2$ 与 $Cl_2+C_2Cl_4 \rightleftharpoons C_2Cl_6$ 的热力学平衡常数与温度关系

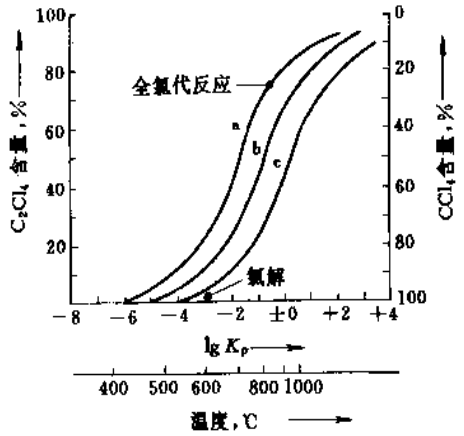



图 22b　热力学平衡 $2CCl_4 \rightleftharpoons C_2Cl_4+2Cl_2$
a—0.1MPa；b　1MPa；c—10MPa

以氯乙烯生产残液为原料进行氯解反应制四氯乙烯并联产四氯化碳其操作工序为：将来自乙烯氧氯化法制氯乙烯的轻质残液，经过氢加成除去其中双烯烃后，与氯和乙烯以及依据产品比例调整应返回反应系统的四氯化碳或四氯乙烯等分别通入管式氯解反应器入口的原料混合用的喷嘴，进入已预热至一定温度的反应器中，在控制适当反应温度（<580℃），反应生成物经过具有循环氯代烃喷淋的急冷塔中进行骤冷，以减少副反应的生成，未经冷凝的流出物，经预冷至−15℃左右，进入氯吸收塔，塔内以深冷过的产物氯代烃吸收其中氯及少量的粗氢烃，与副产氯化氢分离，该氯化氢自顶部逸出，经过除去其中夹带的有机物后，送入回收系统，以水作吸收剂通过膜式吸收塔制成 31%的盐酸。自吸收塔底部排出的含氯的氯代烃液送入汽提塔，控制顶部温度（90℃），将氯蒸出，并返回至反应器中，此即是反应所要求的过量氯，以抑制重组分的生成和结焦的发生，急冷塔的含氯的粗氯代烃液亦进入该塔，釜液送入产品精馏系统的四氯化碳塔，在一定回流比下，蒸出的四氯化碳经过除酸和干燥后，作为成品四氯化碳出售。塔釜液送入四氯乙烯精馏塔，控制出料温度 120℃，釜温 180℃左右，将分出的纯四氯乙烯，经碱液和水洗后，送入脱水塔将水分出，再经干燥，送往成品四氯乙烯贮槽。

## 4.4. 规格标准

中国四氯乙烯生产方法有电石乙炔法，也有以天然气热氯化生产四氯化碳釜液回收四氯乙烯，用于干洗剂、油脂萃取和溶剂。此外，还有以氯乙烯残液为原料制取四氯乙烯并联产四氯化碳的生产装置，由于原料和工艺路线不同，目前中国工业四氯乙烯标准 ZBG 16008　89，尚不能运用上述各种方法生产的四氯乙烯。对以电石乙炔制取的三氯乙烯为原料制得的四氯乙烯和以天然气热氯化法生产四氯化碳釜液回收四氯乙烯，可遵循 ZBG

16008—89。其标准见表50。

表50 四氯乙烯标准 ZBG 16008—89

| 项目 | 指标 | | |
|---|---|---|---|
| | 优级品 | 一级品 | 合格品 |
| 色度（铂-钴色号） ≤ | 20 | 50 | 100 |
| 密度，g/cm³ | 1.620～1.630 | 1.620～1.630 | 1.615～1.630 |
| 纯度，% ≥ | 99.5 | 98.0 | 97.0 |
| 不挥发物①，% ≤ | 0.005 | 0.007 | 0.01 |
| pH值 | 6～8 | 6～8 | 6～8 |
| 水分，ppm ≤ | 50 | 70 | 100 |
| 稳定性试验②，mg/cm² ≤ | 0.5 | 1.5 | |

①② 为抽检项目，规定每季度检验一次。

对以氯乙烯残液生产的四氯乙烯，应符合上海市企业标准 Q/LJ 003—90。其标准见表51。

表51 四氯乙烯标准 Q/LJ 003—90

| 项目 | 指标 | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 特级品 | 优级品 | 一级品 | 合格品 |
| 色度(铂-钴色号) ≤ | 20 | 20 | 50 | 100 |
| 密度,g/cm³ | 1.620～1.630 | 1.620～1.630 | 1.620～1.630 | 1.615～1.630 |
| 纯度,% ≥ | 99.7 | 99.5 | 98.0 | 97.0 |
| 不挥发物①,% ≤ | 0.005 | 0.005 | 0.007 | 0.01 |
| pH值 | 6～8 | 6～8 | 6～8 | 6～8 |
| 水分,ppm ≤ | 40 | 50 | 70 | 100 |
| 稳定性试验②, mg/cm² ≤ | 0.50 | 0.50 | 1.50 | |

注：优级品、一级品及合格品的指标符合中国工业标准 ZBG 16008—89，特级品高于国标。

①② 均为抽检项目，规定为每季度检验一次。

## 4.5. 分析方法

根据中国工业四氯乙烯 ZBG 16008—89 标准，涉及的测试方法如下：

(1) 色度的测定 按照 GB 3143—82 液体化学产品颜色测定法（Hazen 单位 铂-钴色号）执行。

(2) 密度 在10～35℃之间用密度计测出的密度，再以 $K=0.0016$ 换算成 20℃时的密度。其他按 GB 4120—2 的规定执行。

(3) 不挥发物的测定 采用 GB 6324.2—86，挥发性有机液体，水浴上蒸发干后残渣测定的通用方法进行。

(4) 水分的测定 依照 GB 4120.5—83 工业液体氯代甲烷中微量水分的测定——浊点法，或依照 GB 4120.4—83 工业液体氯代甲烷中微量水分的测定——卡尔·费休法进行之。

(5) pH值 将试样用无二氧化碳的蒸馏水萃取（试样：水＝1：1），缓冲溶液用（25℃）pH＝6.86 的 0.025ml 磷酸二氢钾加 0.025mol 磷酸二氢钠的混合液，其他按仪器（酸度计）说明书的规定执行。

(6) 稳定性 将长 8cm、宽 2.5cm、厚约 0.01cm 的紫铜片，清洗和干燥后，置于1791球形脂肪抽取器的液相和冷却器的下部，环流 24h 后，求铜片腐蚀减量。

以上各分析方法的采样，要依据 GB 4120.6—83 规定的方法采集检验样品。

## 4.6. 安全与贮存

四氯乙烯的毒性较三氯乙烯为小，其蒸气被吸入和皮肤接触后对人体的中枢神经、肺、皮肤、消化系统、肝和肾等造成损害。因此在工作场所及排放量都应严格执行规定。

纯净的四氯乙烯受大气紫外光线的照射则逐渐被氧化，而生成三氯乙酰氯。故工业贮存时均需加入酚类、胺类和腈类的物质作为稳定剂。医药用四氯乙烯则添加少量醇类、百里酚作稳定剂不易引起长期贮存变质。而不加稳定剂，则少量时可放入棕色玻璃瓶、搪瓷或不锈钢容器中存放。不可使用合成树脂制作的容器贮存。

## 4.7. 用途与经济概况

四氯乙烯可用于原毛的清洗、天然及合成纤维的干洗、织品的加工等方面，显示其特殊的功效。故俗称为“标准干洗剂”。其毒性较三氯乙烯低、不燃，KB 值 90。对高熔点的油脂有着很好的溶解能力。可作为 F-113 生产的原料。但由于其毒性和 F-113 对环境的污染，生产受到限制，产量日趋下降。四氯乙烯亦是氟氯烃的替代品 F-134a 的原料。表52～58为美国、西欧、日本的四氯乙烯生产能力及供需情况。

表52 1991年美国四氯乙烯生产能力，kt

| 公司名称 | 生产能力 |
|---|---|
| Dow | 64 |
| Occidental | 82① |
| PPG | 91 |
| Vulcan | 91 |
| 总计 | 246 |

① 1991年7月停产，总计中不含该部分。

表53　美国四氯乙烯的市场需求，kt

| 用　途 | 1987年 | 1988年 | 1989年 | 1990年 | 1995年 | 2000年 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 干洗/织品 | 122 | 104 | 100 | 100 | 95 | 91 |
| CFCs | 82 | 95 | 91 | 82 | 23 | |
| HCFC/HFCs | | | | | 65 | 85 |
| 金属清洗 | 45 | 45 | 41 | 41 | 39 | 36 |
| 其他包括库存 | 10 | 8 | 9 | 9 | 10 | 10 |
| 总计 | 259 | 252 | 241 | 232 | 232 | 222 |
| 进口 | 45 | 27 | 23 | 18 | 14 | 9 |
| 生产 | 214 | 225 | 218 | 214 | 218 | 213 |

表54　西欧四氯乙烯供求平衡情况，kt

| 用　途 | 1986年 | 1990年 | 1995年 | 2000年 |
|---|---|---|---|---|
| 干洗 | 125 | 95 | 75 | 55 |
| CFC 113 | 70 | 55 | 15 | 5 |
| 金属脱脂 | 35 | 15 | 13 | 10 |
| CFC 123 | | | 5 | 25 |
| 总计 | 230 | 165 | 108 | 95 |
| 出口 | 90 | 115 | 72 | 65 |
| 生产 | 320 | 280 | 180 | 160 |

表55　1990年西欧四氯乙烯的生产能力，kt

| 国家及公司名称 | 生产能力 |
|---|---|
| 奥地利 | |
| Dona Chemie | 10 |
| 比利时 | |
| Solvay | 20 |
| 法国 | |
| ATO Chimie | 35③ |
| Solvay | 10 |
| 德国 | |
| Dow | 100② |
| Huls | 50② |
| Wacker Chemie | 40 |
| 意大利 | |
| Enichem | 36③ |
| | 50① |
| 荷兰 | |
| Akzo | 10① |
| 西班牙 | |
| Evkimia | 12② |
| Solvay | 9① |
| 英国 | |
| ICI | 90③ |
| 总计 | 472 |

① 包括联产四氯化碳。

② 不包括联产四氯化碳。

③ 四氯乙烯和二氯乙烯联产的生产能力。

表56　1991年日本四氯乙烯的生产能力，kt

| 公司名称 | 生产能力 |
|---|---|
| 旭硝子<br>Asahi Glass<br>(Asahi Penn Chem) | 4.3 |
| 旭化成<br>Asahi kasei | 6.5 |
| 关东电化<br>Kanto Denka | 8.4<br>4.8 |
| 吴羽化学<br>Kureha Chem | 17.5 |
| 东亚合成<br>Toa Gosei | 7.5 |
| 德山曹达<br>Tokuyama Soda | 15.4 |

表57　日本四氯乙烯供需情况，kt

| 生产 | 1989年 | 1990年 | 1995年 | 2000年 |
|---|---|---|---|---|
| 生产能力 | 103.1 | 103.1 | 103.1 | 103.1 |
| 生产量 | 91.1 | 83.6 | 69.7 | 40.0 |
| 需求 | 123.9 | 100.6 | 69.7 | 40.0 |
| 贸易 | (32.8) | (17.0) | | |

表58　日本四氯乙烯主要用途，kt

| 用途 | 1989年 | 1990年 | 1995年 | 2000年 |
|---|---|---|---|---|
| 化学品 | 74.3 | 59.5 | 29.7 | |
| 干洗 | 24.0 | 22.0 | 22.0 | 21.0 |
| 金属清洗 | 12.0 | 10.0 | 9.0 | 9.0 |
| 其他 | 13.6 | 9.1 | 9.0 | 9.0 |
| 总计 | 123.9 | 100.6 | 69.7 | 39.0 |

中国于1980年开始生产四氯乙烯，在工艺路线上，既有电石乙炔法，也有以碳氢或氯代烃为原料的四氯乙烯联产四氯化碳法，但总生产能力约10kt。随着干洗业的迅速发展，以及金属脱脂和作为原料中间体等方面的需求量，将有较大的增长。

## 参考文献

[1.1] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 23, p. 865, 1983.

[1.2] "Ullmann", 5th ed., vol. A6, p. 283, 1986.

[1.3] 严福英主编，《聚氯乙烯工艺学》，412页，化学工业出版社，北京，1990年。

[1.4] L. I. 纳斯主编，王伯英等译，《聚氯乙烯大全》，第一卷，592页，化学工业出版社，北京，1983年。

[1.5] Sittig, M., "Vinyl Chloride and PVC Manufacture, Process and Environmental Aspects", p. 75, NoyesData Corp., Park Ridge, N. J., 1978.
[1.6] 浅原照三等主編,"化学便覧応用編",改訂3版,p. 1686,丸善株式会社,1980.
[2.1] 倪家生,聚氯乙烯,(6),41~43(1994)。
[2.2] DE—OS 2135908(1973), Heinz, R. (Hüls Co.).
[2.3] GB 7267169(1972), Sonin, E. V..
[2.4] JP 0944(1971), Akira Suzuki (Kanto Denku Kogyo Co. Ltd.).
[2.5] 工業化学雑誌,74(7),1375~7(1971).
[2.6] US 4384159(1983), Ronld, W. D. (DowChemical Co.).
[2.7] US 3197515(1965), Clark, G. (Saint Auban France).
[2.8] Shcheltsyn, L. V., *Kinet. Katal.*, **29**(5),(1988).
[2.9] Bruk, L. G., *Kinet. Katal.*, **15**(2),516~18(1974).
[2.10] JP 7566(1975), Marea, T. (Central Glass Co. Ltd.).
[3.1] Jakesevic, B., *Tekstil*, **32**, 321(1983).
[3.2] 程能林、胡声闻编,《溶剂手册》,上册,210页,化学工业出版社,北京,1986年。
[3.3] DE 901774 (1940), Fritz, W., Rambausek, J. (Wacker).
[3.4] US 2912470(1956), Kirecher, C. E. et al. (Detrex Chemical Ind.).
[3.5] US 2894045(1957), Carley, E. G. (Du Pont).
[3.6] US 3100233(1960), Rosenberg, D. S. (Hooker Chemical Co.).
[3.7] Kawaguchi, *J. Ind. Eng. Chem.*, (62), 36(1970).
[3.8] Reiji Saito et al., *Chemical Economy and Engineering Review*, **11**(6), 27~31(1979).
[3.9] US 3691240 (1972), Kirchner, C. E. et al. (Detrex Che mical Ind. Inc.).
[3.10] US 21409548(1938), Reilly, J. H. (Dow Chemical).
[3.11] PPG Ind. Inc., *Hydrocarbon Processing*, **62**(11), 122 (1983).
[3.12] "Chlorinated Solvents 90—4", pp. 13~61, Chem. Systems Inc., New York, 1991.
[4.1] US 3959367(1976), Jeffrey, G. C. (Dow Chemical).
[4.2] GB 1143851(1967), Samhaber, F. (Donau Chemie).
[4.3] Diamond Alkali Company, *Hydrocarbon Processing*, **46** (11), 210(1967).
[4.4] Shinoda, K. et al., *Kogyo Kagaku Zasshi*, **70**, 1482 (1967).
[4.5] US 2442323 (1944), Davis, C. W. et al. (Dow Chemical).
[4.6] US 2857438 (1957), Obrecht, R. P. et al. (Stauffer Co.).

luanlinzhi

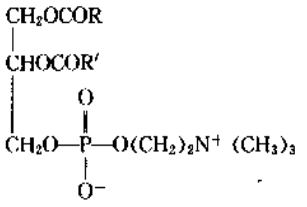
# 卵磷脂 Lecithin

彭望成　上海医药工业研究院

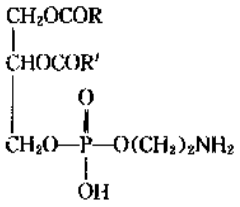

1. **概述**…… 271
2. **物理、化学性质**…… 272
2.1. 物理性质…… 272
2.2. 化学性质…… 272
3. **生理作用**…… 273
4. **生产方法**…… 273
4.1. 大豆为原料…… 273
4.2. 溶媒抽提…… 274
4.3. 其他方法…… 274
5. **产品规格和贮存**…… 274
6. **质量规格及试验方法**…… 275
6.1. 质量规格与标准…… 275
6.2. 质量分析及试验方法…… 276
7. **用途**…… 276
**参考文献**…… 276


## 1. 概 述

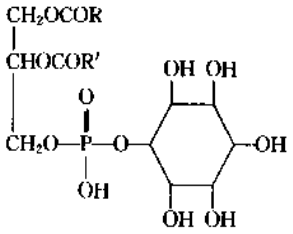
1846年首次自卵黄中发现磷脂类（phosphatides）。由Goblet分离得卵磷脂(lecithin)，嗣后确认此项卵磷脂为多种磷脂的混合物。20年后由Strecker证实其中含有胆碱组分。卵磷脂存在于卵黄、神经及脑组织、植物种籽、谷物胚芽等内。1920年后发展了自大豆油粗品中分离出卵磷脂[1,2]。迄今提供的工业级卵磷脂仍多数自大豆油下脚提取而得。其主要组分为磷脂类如表1所示。此类中的化学成分[3]有卵磷脂（磷脂酰胆碱，lecithin，phosphatidylcholine，PC）[8002-43-5]（1），脑磷脂（磷脂酰乙醇胺，cephalin，phosphatidylethanolamine，PE）[5681-36-7]（2），磷脂酰肌醇（phosphatidylinositol，PI）[2816-11-7]（3），磷脂酰丝氨酸（phosphatidylserine，PS）（4）。



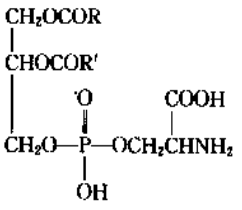

(1)




(2)




(3)




(4)

表1　大豆中卵磷脂的组分及含量[3]

| 组　分 | 含　量 | |
|---|---|---|
| | % | μg/g |
| 磷脂酰胆碱 | 19～21 | |
| 磷脂酰乙醇胺 | 8～20 | |
| 磷脂酰肌醇 | 20～21 | |
| 磷脂酰丝氨酸及其他磷脂类 | 5～11 | |
| 大豆油 | 33～35 | |
| 甾醇类 | 2～5 | |
| 游离碳水化合物 | 5 | |
| 水分 | 1 | |
| 生育酚 | | 1300 |
| 生物素 | | 0.42 |
| 叶酸 | | 0.60 |
| 硫胺素 | | 0.12 |
| 核黄素 | | 0.33 |
| 泛酸 | | 5.59 |
| 吡哆酸 | | 0.29 |
| 烟酸 | | 0.12 |

## 2. 物理、化学性质

### 2.1. 物理性质[3]

卵磷脂的物理性状的参数有色泽、粘稠度、丙酮不溶物、酸值、水分等项。

工业级卵磷脂按色泽分有本色(未漂白)的、漂白的及两次漂白的3类。分别呈棕色至淡黄色。纯化的卵磷脂近于白色，放置后即逐渐变黄至棕色。纯品无臭。具有温和、良好的味觉。纯大豆卵磷脂有吸湿性，易氧化。工业级卵磷脂含中性油25～40%作载体[4]。亦有规定含油量在50%以上[5]。无油的工业级卵磷脂为颗粒状。实际上无油的工业级卵磷脂仍含有残余的大豆油，并含有生育酚以增加其稳定性。工业级卵磷脂不耐热，加热至80℃在无水条件下随时间延长而变暗色，至约120℃分解。但在水系统内含卵磷脂量较少时，对热并不敏感[6]。工业级卵磷脂能溶于矿物油及脂肪酸中；溶于热植物油及热动物油中，放冷后析出，再加入相当量的矿物油方可溶解。卵磷脂按粘稠度分为塑性卵磷脂(plastic lecithin)及流化卵磷脂(fluid lecithin)。塑性卵磷脂中加入脂肪酸或无机盐类，可得流化卵磷脂；在流化卵磷脂中加入脂肪酸，可降低粘稠度，便于使用[7]。卵磷脂及其组分在水、乙醇、丙酮中的溶解度如表2所示。

表2 卵磷脂及其组分的溶解度[8]

| 组分 | 溶媒 | | |
|---|---|---|---|
| | 水 | 乙醇 | 丙酮 |
| 卵磷脂 | 不溶 | 溶解 | 不溶 |
| 磷脂酰胆碱 | 溶解 | 易溶 | 微溶 |
| 磷脂酰乙醇胺 | 易溶 | 溶解 | 不溶 |
| 磷脂酰肌醇 | 易溶 | 不溶 | 不溶 |

卵磷脂不溶于极性溶媒如酮类，尤其是丙酮，故丙酮为卵磷脂的沉淀剂。经丙酮析出的卵磷脂呈颗粒状或粉状[4]。工业级卵磷脂在温热的乙醇中分散，一部分溶解，一部分不溶。经乙醇分级分离的卵磷脂的粘稠度视其所含磷脂酰胆碱/磷脂酰乙醇胺的比率而定。而此项比率则因在抽提时所用乙醇的极性、卵磷脂与乙醇的比率、温度、抽提时间的不同而各异。卵磷脂经乙醇处理后所得醇溶物组分复杂。组分的分析结果如表3所示。工业级卵磷脂与水混合，迅速起水合作用，形成稠厚的黄色乳状液，加水稀释并搅拌匀化后，可制得任何期望稀释度的乳剂。如用热水并使成弱碱性约pH=8，卵磷脂更易完成乳化作用。由于其表面活性作用，大豆卵磷脂常用作乳化剂，使用于食品、化妆品、纺织、制革等工业。

表3 卵磷脂(某一样品)醇溶部分的组分

| 组分名称 | 含量,% |
|---|---|
| 磷脂酰胆碱 | 53.0 |
| 磷脂酰乙醇胺 | 21.0 |
| 磷脂酰肌醇 | 2.0 |
| 溶血磷脂酰胆碱-溶血磷脂酰乙醇胺 | 3.0 |
| 磷脂酸 | 3.0 |
| 乙酰磷脂乙醇胺 | 3.5 |
| 甘油磷脂酰胆碱 | 0.5 |
| 游离脂肪酸 | 1.5 |
| 甾类糖苷酯 | 6.5 |
| 甾类糖苷 | 1.0 |
| 游离甾醇 | 1.5 |
| 甘油单酯及甘油二酯 | 0.5 |
| 甘油三酯 | 2.0 |
| 水分 | 1.0 |
| 共计 | 100.0 |

由于卵磷脂组分中含有脂肪酸的磷脂类，化学结构上为两性化合物，分子的一端具有强的亲油性，形成脂肪酸性核心，其相应的另一核心为具有强亲水性的氨基和磷酸。卵磷脂为一十分少有的溶于或分散于油的、天然可食用的界面活性剂。磷脂酰胆碱及磷脂酰乙醇胺均同时为阴离子和阳离子，即两性化合物。大豆卵磷脂的pH值约6.6，水分散体或加其他溶媒溶解后的溶液均呈微酸性反应。再进一步酸化至pH约3.5达大豆卵磷脂的等电点。醇溶的部分有易制水包油乳剂的倾向，而醇不溶的部分则易制油包水乳剂的倾向[9]。

### 2.2. 化学性质

(1) 组分 卵磷脂的化学性质主要取决于所含磷脂及脂肪酸基团的种类和数量，也取决于经乙醇等溶媒分级分离处理操作条件。卵磷脂的组分如表1所示。

(2) 化学反应 由于卵磷脂分子中存在有脂肪酸基团，因此可产生皂化、水解、氢化、卤化、磺化、磷酸化、油酸重排及臭氧化等反应。

卵磷脂及其制品加碱性水溶液或醇溶液煮沸，易皂化，生成肥皂、甘油磷酸、肌醇磷酸酯、各种氨基化合物、甘油磷酰胆碱、及碳水化合物。延长加热时间，则进一步分解成甘油、肌醇及磷酸。卵磷脂受酸水解，则生成脂肪酸及上述碱水解产物的游离型化合物。

能使卵磷脂起分解作用的酶有4种以上，卵磷脂酶类(phospholipases)断裂羧基与磷酸酯的键合。蛇毒液中的卵磷脂酶具有专一性，水解含不饱和脂肪酸的卵磷脂，其水解位于甘油的2-位上而非脂肪酸。反应后生成饱和的单甘油酯，具有溶血性，称为溶血卵磷脂(lysolecithin)即脱脂酸卵磷脂。相应的，同样可获得溶血脑磷脂(lysocephalin)，但无溶血作用[10]。

用一般方法可使卵磷脂氢化，如用镍催化可生成白色固体氢化卵磷脂，溶解度及乳化力均降低[11]。

用浓过氧化氢、乳酸或醋酸均可使卵磷脂羧基化。

卵磷脂易于氯化或溴化，生成相应的卤化磷脂类化合物。

使卵磷脂磺化较为困难，浓硫酸易造成碳化。仅有在醛、酮、酚存在时，用二氧化硫使之磺化。磺化卵磷脂能在水中溶解成澄明溶液[11]。

卵磷脂中的磷脂酰氨基酯，加重金属生成加成化合物。卵磷脂对钙、镁有亲和力。

卵磷脂与某些碳水化合物、蛋白质、生物碱、盐类、染料生成凝聚物。水溶性食用色素与卵磷脂凝聚后能与油脂掺合[11]。

## 3. 生理作用[12]

卵磷脂及磷脂类普遍存在于人体各组织和器官中，特别是存在于脑、神经系统、心脏、肺、肾、脾、血液、乳汁、精液和精子中。是生物膜的组成部分。具有与渗透性氧化、磷酰化作用、吞噬细胞作用、化学及电激发（兴奋）作用有关。人体内所含磷脂种类甚多，各组织中又有很大差异，以含磷脂酰胆碱、磷脂酰乙醇胺的量为最多。磷脂酰胆碱因其组成的脂肪酸的位置、不饱和度、键长度的不同，导致性质各异，具有特殊的生理效应。例如一种饱和的卵磷酰一—肺组织中的二棕榈酰磷脂酰胆碱具吸收氧的作用。而二亚油酰磷脂酰胆碱则具有在生成脂蛋白及胆固醇代谢中起作用。体内卵磷脂是由胆碱在酶作用下合成，肝脏内磷脂的合成最快和最活跃。一切组织都具有利用和分解磷脂的功能。通过各种磷脂酶（有 $A_1$，$A_2$，B，C，D）的不同作用，水解磷脂酰胆碱产生不同的水解产物，再进一步分别继续进行代谢。

卵磷脂为许多组织细胞不可缺少的组分。其生理机能已知的有：(a) 构成生物膜的主要成分之一；(b) 较典型的兼溶分子参与各种脂蛋白的组成；(c) 在胆汁中与胆盐、胆固醇共同形成微胶粒，有利于胆固醇的溶解和排泄；(d) 为各种脂类依赖性酶起催化作用时不可缺少的物质；(e) 与激素的作用机理有关；(f) 在神经兴奋的传递上具有重要作用。

## 4. 生产方法

生产卵磷脂的资源可来自植物和动物。植物主要自大豆油及其他种籽油。自植物种籽油中制备的与自动物卵、脑、神经组织中所得者相比，前者的特点是含较多的游离的与结合的碳水化合物，主要有植物糖类如葡萄糖、棉子糖、半乳糖及木苏糖，比较稳定；不含胆甾醇而有植物甾及甾苷类。动物资源制备的卵磷脂与蛋白质结合成卵磷蛋白或卵黄磷蛋白，均不稳定。

工业上生产的卵磷脂是与常见的用溶媒工艺萃取大豆制油同时进行的[13]，也可在用榨压工艺制备种籽油时回收而得。生产工艺有多种，主要的有如下几种。

### 4.1. 大豆为原料

以大豆为原料生产卵磷脂，所得产品的质量取决于制备过程及大豆的质量，可分4步。工艺流程如图1所示[11]。

(1) 准备种籽　取成熟的大豆种籽制成大豆油。用较多碎裂或经长期贮放的大豆制备卵磷脂得率较低，用未成熟的大豆则产品中含叶绿素较多，卵磷脂呈暗色，不易漂白。如先将所用大豆制成粗碎片，经蒸汽加热，则可增加卵磷脂收率。

(2) 脱胶　取压榨所得粗品油滤清，其中含磷脂约2～3%，加水1～2.5%使成磷脂水合物，用管道混合器搅拌均匀，避免带入空气，加热至70～80℃，保持

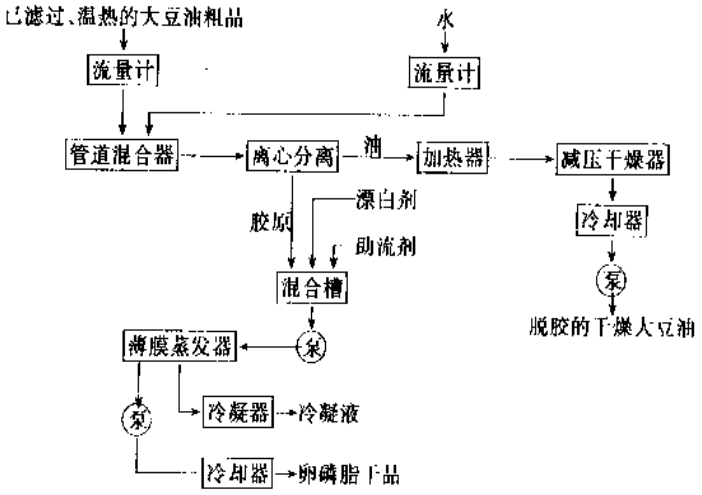



图1　生产卵磷脂及脱胶大豆油流程图

30～60min。湿的胶状体卵磷脂水合物，不溶于油，用离心法分离，所得胶状体移至储料槽，加入流态化剂，如有必要可加入漂白剂。

(3) 漂白 为了制备浅色产品，可用过氧化氢除去黄色色素，或用过氧化苯甲酰除去红色物质，得漂白卵磷脂。亦可用0.315%过氧化氢溶液在前述脱胶操作中代替所加的水，亦可加过氧化物至储料槽中进行漂白。产品色泽用Gardner法测定。

(4) 干燥 经漂白的卵磷脂含水分25～50%，易导致微生物生长，故应及时干燥。可采用80～105℃及3.3～4kPa薄膜减压干燥，如用较高温度，则卵磷脂将呈暗色。干燥后立即冷却至55～60℃。

### 4.2. 溶媒抽提

早在1920年德国建立了溶媒抽提工厂，有效的分离回收大豆中的卵磷脂。方法是将经处理的大豆用乙醇、汽油及苯，或其他挥发性碳化氢作溶媒，逆流连续抽提后，将溶媒自抽提液中蒸出，引入蒸汽或水至抽提物中使卵磷脂沉淀而出，析出的黄色乳化液经离心分离，减压，在60℃蒸去水分，同时除去了臭味，其中约含2/3的丙酮不溶物——卵磷脂，余为载体及其他物质。如再用丙酮除去甘油酯类、脂肪酸、少量组分及苦味物质，可得更高纯品，再溶于其他精制油中，使卵磷脂含量约65%即得。

### 4.3. 其他方法

(1) 在美国用正己烷或其他挥发性碳氢化合物，(沸点不超过90℃)提取大豆油中约50%的卵磷脂，产品中含少量碳水化合物，苦味物质及色素，能用作食品添加剂[15]。

(2) Hayes方法，先用酯酐处理大豆粗品油，再回收卵磷脂，但其中有部分业已乙酰化[16]。

(3) 注射用的精制大豆卵磷脂的制备流程如下[17]：取粉状大豆卵磷脂，溶解于水，加硫酸钠盐析，析出磷脂，减压干燥后，用95%乙醇回流得乙醇回流抽提液，即卵磷脂乙醇液。加活性铝搅拌吸附杂质，过滤，得除去吸附杂质后的母液。加活性炭搅拌、脱色，过滤，减压蒸馏至干，得粘稠糊状物。加无水丙酮脱水、脱油，得粘稠状注射用精制大豆卵磷脂。除按理化指标检验各项目外，并需作降压试验，合格后方可供制备注射用营养乳剂之用。

## 5. 产品规格和贮存

美国国家大豆加工者协会(NSPA)如前所述规定工业级大豆卵磷脂在贸易上按粘稠度及色泽分级。先按粘稠度分为流化卵磷及塑性卵磷脂外，此两大类各按色泽再分三级，即本色(未漂白的)、已漂白的、及两次漂白的。分别制定了规格和标准，如表4所示。色泽系按Gardner法测定[18]。

表4 工业级卵磷脂的规格标准(NSPA)

| 项目 | | 等级 | | |
|---|---|---|---|---|
| | | 未漂白的 | 漂白的 | 两次漂白的 |
| 流化卵磷脂 | | | | |
| 丙酮不溶物,% | ≥ | 62 | 62 | 62 |
| 水分①,% | ≤ | 1 | 1 | 1 |
| 苯不溶物,% | ≤ | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| 酸值 | ≤ | 32 | 32 | 32 |
| 色泽② | ≤ | 10 | 7 | 4 |
| 粘度(25℃),Pa·s | ≤ | 15 | 15 | 15 |
| 塑性卵磷脂 | | | | |
| 丙酮不溶物,% | ≥ | 65 | 65 | 65 |
| 水分,% | ≤ | 1 | 1 | 1 |
| 苯不溶物,% | ≤ | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| 酸值 | ≤ | 30 | 30 | 30 |
| 色泽② | ≤ | 10 | 7 | 4 |
| 渗透作用③,mm | ≤ | 22 | 22 | 22 |

① 用甲苯蒸馏法测定。

② 按Gardner法用5%卵磷脂矿物油溶液测定。

③ 用精密圆锥体73525及渗透计73510测定。

(1) 美国国家大豆加工者协会分类 将工业用卵磷脂分为6类[3]。

a. 卵磷脂粗品 为高粘度流体，NSPA制定了漂白剂、矿物质及水分的含量限度。

b. 流化卵磷脂 其中的丙酮不溶物含量较低，但仍分属为高级。

c. 滤过的高级卵磷脂 供食用，已滤除已烷不溶物。

d. 复合卵磷脂 取流化卵磷脂掺合其他组分如油类、聚山梨酸酯、乳化剂、溶媒、增塑剂等而得。

e. 化学改性磷脂 经氧化、羟基化、乙氧基化、卤化、磺化、臭氧化、磷酸化等作用对卵磷脂改性。卵磷脂在乳酸或醋酸存在下，加水及过氧化氢处理，羟基化后增加了亲水性，可用以制备水包油乳液，现已用作食品添加剂。

f. 分级分离的卵磷脂 卵磷脂粗品系由多种组分组成，可用各种溶媒分级分离，改变其组成。

(2) 丙酮分级分离的卵磷脂[19] 除去了其中的甘油三酯及氨基酸而得的无油粉末状卵磷脂，有较大的亲水性，增强了乳化力。

(3) 乙醇抽提的卵磷脂[20] 经乙醇抽提，在乙醇溶解部分中，可富集磷脂酰胆碱。乙醇溶解部分分子量低，含单体较多，易于活化。在胶体体系中表现为连续相或胶束相。乙醇不溶部分含磷脂酰肌醇较多，有利于制备油包水乳液。乙醇不溶部分含较多聚合相，高分子量，在胶体体系中表现为分散相。磷脂酰乙醇胺在乙醇溶解及不溶解部分均有存在，如表5所示。

表5　工业级卵磷脂典型分析，%

| 典型组分 | 无油工业级卵磷脂 | 醇溶部分 | 醇不溶部分 |
|---|---|---|---|
| 磷脂酰胆碱 | 25 | 53 | 11 |
| 磷脂酰乙醇胺 | 22 | 21 | 24 |
| 磷脂酰肌醇 | 16 | 2 | 27 |
| 其他磷脂酰及极性磷脂 | 15 | 9 | 16 |
| 大豆油 | 3 | 3 | 3 |
| 碳水化合物 | 8 | 3 | 10 |
| 甾醇及甾类糖苷 | 6 | 7 | 4 |
| 水分 | 1 | 1 | 1 |
| 其他 | 4 | 1 | 4 |
| 共计 | 100 | 100 | 100 |

卵磷脂经长期、高温、在有空气存在下贮存，能导致其中的不饱和脂肪酸起氧化作用，结果失去优良口味。因此，卵磷脂需贮存在除氧，低温（<20℃），密闭条件下。由于卵磷脂为具有含氮的化合物如乙醇胺、丝氨酸及B族维生素，卵磷脂的水分散体能促进微生物生长，故在长期贮存时，应加入适当的防腐剂。

## 6. 质量规格及试验方法

### 6.1. 质量规格与标准

卵磷脂的质量规格，各种资料所载，差别甚大。《上海市药品标准》(下)(1980年)，美国国家大豆加工者协会（National Soybean Processors Association，NSPA)，《美国国家药局方 XVII》（National Formulary XVII，1990年)，及《美国食品化学法规》(Food Chemical Codex FCC Ⅱ）均有规定。此外，联合国粮食及农业组织（FAO)，世界卫生组织(WHO)，欧洲共同体及日本也分别制定了卵磷脂质量规格。《中国化工医药产品大全》(1991年)及《默克索引》(The Merck Index，11版，1989年)，张光杰等编写的《药用辅料应用技术》(1991年)介绍了卵磷脂及注射用卵磷脂的质量规格要求。分别如表6和表7所示。

表6　卵磷脂的质量规格

| 项　目 | 联合国粮食与农业组织，世界卫生组织 | 食品化学法规 | 欧洲共同体 | 日本 |
|---|---|---|---|---|
| 酸值 | 25～35 | 36 | 45 | 40 |
| 苯不溶物，% | 0.3 | 0.3 | | 0.3 |
| 丙酮不溶物，% | 62 | 50 | 60 | 40 |
| 过氧化物（最大）mmol/kg | 10 | | 10 | 10 |
| 重金属，ppm | 40 | 40 | 40 | 20 |
| 砷，ppm | 3 | 3 | 3 | 4 |
| 干燥失重，% | 2 | 1.5 | 2 | 2 |

表7　卵磷脂的质量规格

| 项　目 | | 《美国药局方 XVII》1990 | 《上海市药品标准》(下)1980 | 《药用辅料应用技术》(注射用)1991 | 《中国化工医药产品大全》1991 | 《默克索引》11版 1989 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 丙酮不溶物，% | ≥ | 50 | | | | |
| 苯不溶物，% | ≤ | 0.3 | | | | |
| 氮，% | ≥ | | | 1.6～2.1 | | |
| 胆固醇，% | ≤ | | 1 | | | |
| 过氧化物，mmol/kg | ≤ | | | 75 | | |
| 游离脂肪酸，mmol/kg | ≤ | | | 40 | | |
| 酸值 | ≤ | 36 | 60 | 10 | | |
| 皂化值 | ≥ | | | | 196 | 196 |
| 碘位 | ≥ | | | 10 | 95 | 95 |
| 重金属，% | ≤ | 0.004 | | | | |
| 铅，% | ≤ | 0.001 | | | | |
| 砷，ppm | ≤ | 3 | | | | |
| 磷，ppm | ≥ | | 2.5 | 3.5～4.3 | | |
| 炽灼残渣，% | ≤ | | 12 | | | |
| 干燥失重，% | ≤ | 1.5 | 10 | | | |
| 密度，g/cm³ | | | | | 1.0305 | 1.0305 |

### 6.2. 质量分析及试验方法

工业级卵磷脂的标准分析方法可按美国油类化学家学会的法定和暂行方法进行，一般都用以作对卵磷脂的评价。

丙酮不溶物分析，包含苯不溶物、水分及挥发物质，提供了对卵磷脂含量快速测定[21]。苯或石油醚不溶物为对残余豆类粗、细粉，或其他混入的杂物的常规分析。卵磷脂的水分可用105℃、干燥1h，或用费歇尔法，或用甲苯蒸馏法测定。高温干燥测定的数据可能偏高。酸值分析可同时测得游离脂肪酸和卵磷脂的滴定酸度。其粘稠度为卵磷脂含量、水分、酸度、载体种类和温度的函数。色泽与大豆的品种、质量、提取条件，包括处理粗品油方法、脱水以及漂白剂的应用有关。类胡萝卜素及类黑素(melanoid)亦常存在于卵磷脂中。在未漂白的流化卵磷脂内含过氧化物的量几近于零。经漂白后应不大于10mmol/kg，用薄层及柱色谱法分析，显示有多种物质存在，可提供对主要组分包括糖脂类(glycolipids)的定性和定量测定[22,23]。卵磷脂包括磷脂酰胆碱、磷脂酰乙醇胺、磷脂酰肌醇都具有极性，能直接作气相及液相色谱分析。双向薄层色谱法为最常用的分析方法。高性能液相色谱法为现代常用的十分有效的方法。另外也可用酶法测定卵磷脂。用磷脂酶D催化卵磷脂使之裂解生成胆碱，加以测定；或用白蜡样芽胞杆菌所得的碱性磷脂酶C使卵磷脂水解后，将碱性磷脂酶加热失之失活，测定生成的胆碱即得。

## 7. 用 途

卵磷脂具有多方面的作用和功能。广泛应用于各项工业生产中。卵磷脂可用作乳化剂、防粘剂、粘稠度调节剂、防溅剂、控制晶体形成、分散剂、脱模剂、抗氧剂和湿润剂等。

卵磷脂在食品工业中用作抗氧剂、乳化剂；食品加工时用作润滑剂和脱模剂[24]；可增大食品体积，使脂肪分散；可延长食品贮存期[25]。制备巧克力时，可用以降低巧克力粘度，防止结晶析出。用作湿润剂及乳化剂，能使混合易于进行。制作速溶食品如粉状饮料、奶粉、冰淇淋粉，粉状汤料等时，可用卵磷脂作湿润剂、分散剂、乳化剂和稳定剂。在制作烘焙食品时亦用作乳化剂、稳定剂、成形剂、松软剂、抗氧剂等，能使脂肪分散均匀，所制糕点松脆，保持体积及均匀性，延长食品存放期。

在非食用品方面，可用于油漆工业作色料分散剂、乳化剂和稳定剂[26]。制革工业中用作增进脂肪的吸收。用于防蚊剂，增加表面张力。化妆品中如洗发香波、护发剂和肥皂内用作保湿剂、乳化剂、稳定剂、成形剂和柔软剂等[27,28]。纺织品中用作乳化剂、湿润剂、成形剂和柔软剂等，特别是在上浆和精加工时使用。塑料工业中作色素分散、表面活性剂、润滑剂和释放剂。橡胶工业中作脱模剂、湿润剂；增加塑性，有助于橡胶在溶媒中分散及橡胶的硫化作用[29]。

卵磷脂在药物中用作脂类代谢，包括酶系统、胆固醇代谢所需要的食物来源的多烯磷脂酰胆碱，促使脂肪在肝脏中运转以及作为脑乙酰胆碱的中性传递介质[30,31]。剂量范围按大豆磷脂酰胆碱计为5～60g/d。单独或混合的无油大豆磷脂(约含磷脂酰胆碱25%)，可供肝病[32]、心血管病[33]、神经病患者伴有乙酰胆碱功能不全时[34]、皮肤病患者伴有脂类代谢紊乱如牛皮癣的患者[35]，毛细管扩张症，长期疲劳引起精神紧张患者应用。在青霉素混悬剂、静脉注射营养乳剂中应用作分散剂及乳化剂。亦有用高纯度大豆磷脂酰胆碱溶于水供制注射液，在某些条件下，用量少而效果优于多烯磷脂酰胆碱口服[36,37]。卵磷脂在体内能乙酰化形成磷脂酰胆碱。

卵磷脂可用作饲料添加剂及小牛用的乳汁代用品。卵磷脂可改进饲料的物理性状，使能吸附某些组分。由于卵磷脂含有胆碱及肌醇，能促进油类、脂肪及胆固醇在体内肝脏中的代谢作用[38～40]。

## 参考文献


[1] US 1464557(1923), Bollmann, M. (Hansa Muehle).

[2] "Ullmann", 5th ed., vol. A10, p. 179, 1987.

[3] 同[2], vol. A15, pp. 293～295, 1990.

[4] 上海医药工业研究院张光杰等编著，《药用辅料应用技术》，181页，555～559页，641页，中国医药科技出版社，北京，1991年。

[5] Food and Nutrition, Division of Biological Sciences, Assembly of Life Sciences, National Research Council, "Food Chemical Index", 3rd ed., pp. 166～167, National Academy Press, Washington, 1981.

[6] "Kirk Othmer", 3rd ed., vol. 14, p. 255, 1981.

[7] 同[6], vol. 14, p. 254, 1981.

[8] 同[2], vol. A15, p. 296, 1990.

[9] 同[6], vol. 14, p. 262, 1981.

[10] 同[6], vol. 14, pp. 250～269, 1981.

[11] Dawson, R. M. C., "Form and Function of Phospholipids", p. 97, Elsevier, Amsteram, 1973.

[12] 上海第一医学院，《医用生物化学》，下册，1233～1252页，人民卫生出版社，北京，1979。

[13] US 2024398(1935), Sorenson, S. O. (American Lecithin Co.).

[14] Brian, R., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **53**, 27(1976).

[15] US 2024398(1935), Serenson, S. O. (American Lecithin Co.).

[16] Hayes, L., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **33**, 440(1956).

[17] 上海医药工业研究院脂肪乳剂研究组，药学通报，**15**(1)，3～6(1980)。

[18] 美国国家大豆加工者协会(National Soybean Processors

Association, NSPA), "卵磷脂规格及分析方法"。
[19] US 1464557(1923), Bollmann, H. (Hansa Muehle).
[20] 同[2], vol. A15, p. 297, 1990.
[21] Stanley, J., in Markley, K. S. (ed.), "Soybeans and Soybean Products", vol. Ⅱ, chapter 16, Interscience Publishers, New York, 1951.
[22] Erdali, W. J., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **50**, 513(1973).
[23] Gupta, *Fette Seife Anstrichm.*, **78**, 111(1976).
[24] Bohn, K. M., "Biscuit and Cracker Production", Am. Trade Pub. Co., New York, 1957.
[25] Aylward, F., *Food Manuf.*, **27**, 311(1952).
[26] Kronstein, M., *Mod. Paint Coatings*, **68**, 59(1978).
[27] Kass, G. S., *Cosmet. Toilter*, **94**, 25(1979).
[28] Baker, L., *J. Exptl. Med.*, **74**, 621(1941).
[29] Behre, J., *Kautschuk*, **13**, 49(1937).
[30] *Med. World News*, **15**, 38E(1974).
[31] Barbeau, A., *Can. J. Neurosci.*, **5**, 157(1978).
[32] *Fed. Proceed*, **30**, 131(1971).
[33] Rosseneu, M. et al., *Arteriosclerosis*, **32**, 141(1979).
[34] Growdon, J. H., *Nutr. Rev.*, **37**, 129(1979).
[35] Gross, P., *N. Y. State J. Med.*, **50**, 2683(1950).
[36] Jones, R. J., *Nutr. Rev.*, **24**, 225(1966).
[37] Schettler, F. G., "Arteriosclerosis", Elsevier, Amsterdam, 1969.
[38] Scharf, A., *Foodstruff*, **19**, 52(1947).
[39] Slanetg, C. A., *Antibiol. Chemother.* (*Washington, DC*), **3**, 629(1953).
[40] Haven, A. M., *J. Soc. Dairy Technol*, **17**(5), 15(1964).

luntai

## 轮　胎　Tyre

见橡胶制品。

luntai lianzixian

# 轮胎帘子线　Tyre Cords；Tire Cords

陈振宝　化学工业部北京橡胶工业研究设计院
叶可舒　化学工业部北京橡胶工业研究设计院

**1.　概述** …… 279
1.1.　定义与功能 …… 279
1.2.　发展历程 …… 279
**2.　应用状况和趋势** …… 280
2.1.　世界总状况和趋势 …… 280
2.2.　中国状况和趋势 …… 280
2.3.　一些国家(地区)状况和趋势 …… 280
**3.　帘线性能** …… 281
3.1.　轮胎对帘线性能的要求 …… 281
3.1.1.　基本要求 …… 281
3.1.2.　轮胎帘线的结构 …… 282
3.1.3.　轮胎帘线的种类和性能 …… 282
3.2.　轮胎帘布 …… 283
**4.　轮胎帘布的加工过程** …… 283
4.1.　加捻 …… 283
4.2.　织布 …… 283
4.3.　帘布浸渍热伸张处理 …… 283
4.3.1.　浸渍热伸张工艺流程分类 …… 283
4.3.2.　轮胎帘布的浸渍和热伸张处理 …… 284
**5.　轮胎帘布的贮存和装运** …… 287
**6.　轮胎帘布的压延** …… 287
**7.　裁断** …… 287
**8.　贴合** …… 287
**9.　帘线与轮胎性能的关系** …… 287
9.1.　概况 …… 287
9.2.　爆破强度 …… 289
9.3.　耐久性 …… 289
9.3.1.　轮胎生热 …… 289
9.3.2.　轮胎疲劳损坏 …… 289
9.3.3.　帘线与橡胶的粘合 …… 290
9.4.　轮胎滚动阻力 …… 290
9.5.　胎面耐磨性 …… 291
9.6.　轮胎尺寸和形状 …… 291
9.7.　平点效应 …… 291
9.8.　胎面花纹沟裂口 …… 291
9.9.　轮胎转向力 …… 291
**参考文献** …… 292

## 1.　概　述

### 1.1.　定义与功能[1,2]

轮胎帘子线又称轮胎帘线，以下简称帘线。帘线通常由两股以上股线并合加捻制成，一般用其织成帘布(以帘线作经线，用单纱或单丝作纬线织成。经线排列较密，是受力部件；纬线排列稀疏，仅起固定经线位置作用)，作轮胎骨架材料，以致有人把充气轮胎看成是一种橡胶纺织制品。其中帘线与橡胶的作用，类似于建筑物中钢筋与水泥的关系。可是轮胎性能与其所选用的帘线密切相关。

### 1.2.　发展历程[3~8]

人们对帘线的选用，往往受其资源、成本、性能以及轮胎类型、部位和使用条件等因素制约。

充气轮胎的发明，几乎与轮胎骨架材料的应用同时起步：1845年R. W. Thompson发明世界上第一条充气轮胎时，就曾用纺织作物为其骨架材料。

1888年J. B. Dunlop用亚麻纤维作骨架制成充气轮胎。此材料虽是当时强度最高的纤维材料，但由于其价格贵，疲劳性能差，后逐渐被棉织物取代。不过最初所用的棉织物只是一种平纹帆布，因此用其制造轮胎，不仅加工困难，而且在轮胎使用中，由于织物结构设计不合理，轮胎质量很差。

棉帘布是J. F. Palmer于1893年发明的，但用其取代棉帆布则约始于1910年，并于1925年左右完成了这一取代过程。

粘胶帘线于1923年试制成功，但由于当时其强度较

低（仅约为目前的1/3），且与橡胶粘合性能差，因此直到1938年，随这种帘线强度的提高以及用以提高其与橡胶粘合性的间苯二酚甲醛胶乳粘合体系的应用，才开始用于轮胎。随后棉帘线逐渐被这种帘线以及稍后出现的尼龙帘线所取代，并于60年代初基本上被淘汰。

尼龙帘线于40年代初工业化应用。尽管这种帘线强度高、密度小，但因其价格贵，1942年仅用于军用轮胎和航空轮胎。后来，由于其价格降低、加工工艺以及轮胎制造技术的改进，于1947年才用于载重汽车轮胎；随后在载重汽车轮胎和工程机械轮胎中逐渐取代了粘胶帘线。尼龙帘线在轿车轮胎中的应用，因其具有热缩特性而导致轮胎在停车较久后会产生平点问题，起步更晚些。60年代初，由于轿车轮胎帘布层减层（即由四层减至两层）的需要，在轿车替换轮胎中，粘胶帘线开始逐渐被尼龙帘线所取代。这种帘线用于轿车原配轮胎的起始时间还要晚几年。总之，随尼龙帘线的推广应用的发展，粘胶帘线的用量从50年代中期起逐渐下降。

涤纶帘线于1962年始用于轿车轮胎。由于其尺寸稳定性能好，成本不断降低，性能（尤其是模量和强度）日益改进，在70年代不仅已在轿车轮胎胎体帘布层中逐渐取代尼龙帘线（尤其是在北美和日本），而且近几年取代粘胶帘线的速度趋于加快（包括在西欧）；此外，在轻型载重汽车轮胎和农业机械轮胎中的用量也迅速增长。但因其生热高，以致在载重汽车轮胎等大型轮胎中的应用，至今仍未打开销路。

钢丝帘线发明于1933年，用于制造轮胎（斜交轮胎）是1936年；但其大量推广应用，还是从1948年法国米西林公司开始生产子午线轮胎之后。

玻璃纤维帘线是1967年开始用于带束斜交轮胎带束层的；后来随这种轮胎逐渐被子午线轮胎所取代，用量不断下降。目前此帘线已基本不再使用。

芳纶帘线（另见芳香族聚酰胺纤维）用于子午线轿车轮胎带束层，始于1974年；近几年来，以芳纶纤维与尼龙纤维制成的复合帘线，已在大型工程机械轮胎缓冲层中得到推广应用。现在正在研究将芳纶帘线用于子午线载重汽车轮胎，以大幅度减轻轮胎重量和滚动阻力并提高轮胎使用寿命及其他性能。

总之，从世界范围看，20～30年代以用棉帘线为主；40～50年代主要使用粘胶帘线；60年代尼龙帘线成了主要骨架材料；60～70年代以来，由于子午线轮胎的迅速发展，钢丝帘线用量增长很快，并从70年代中期起，在各种帘线用量中居首位。同时涤纶帘线的推广应用也发展相当快，并与钢丝帘线、尼龙帘线，构成当今轮胎帘线的三大支柱品种。

中国轮胎帘线的应用，60年代前几乎全用棉帘线，60年代中期开始用尼龙帘线，70年代初以后才使用粘胶帘线和钢丝帘线，涤纶帘线只是近年来才着手试用。

## 2. 应用状况和趋势

### 2.1. 世界总状况和趋势[9,10]

世界轮胎帘线总消耗量，1992年估计在1600kt以上，其中钢丝帘线达900kt左右（约占66%），化学纤维（以下简称"化纤"）帘线700kt以上（占44%）。在化纤帘线中，尼龙帘线428kt（占59.36%），涤纶帘线161kt（占22.3%），粘胶帘线132kt（占18.3%）。从今后发展趋势看，随轮胎子午线化水平的提高，钢丝帘线用量所占比例仍将继续上升，化纤帘线则有所下降。而在化纤帘线用量中，涤纶帘线将增长较快，芳纶帘线也趋增加，尼龙帘线略有减少，粘胶帘线降幅较大。

### 2.2. 中国状况和趋势[11～13]

1993年，中国轮胎帘线消耗量约105kt，其中尼龙帘线92.6kt（占88%），钢丝帘线11kt（占10.5%），粘胶帘线500t（占0.5%），涤纶帘线约1000t（占1%）。预计到2000年，轮胎帘线的消耗量将比1993年增加一倍以上，其中尼龙帘线占60～65%，钢丝帘线上升至35%左右，涤纶帘线在5%上下，粘胶帘线基本上不再使用。

中国轮胎帘线消耗量变化趋势，见表1。

表1　中国轮胎帘线消耗量的演变，t

| 年 | 棉 | 粘胶 | 尼龙 | 涤纶 | 钢丝 | 合计 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1950 | 364 | | | | | 364 |
| 1960 | 10890 | | | | | 10890 |
| 1964 | 11110 | | 4000 | | | 15110 |
| 1965 | 12720 | | 4000 | | | 16720 |
| 1970 | 8950 | | 8000 | | | 16950 |
| 1971 | 8880 | 200 | 8100 | | | 17180 |
| 1975 | 12460 | 2800 | 6400 | | | 21660 |
| 1980 | 13800 | 7460 | 14200 | | | 35460 |
| 1985 | 5650 | 6200 | 29800 | | | 41650 |
| 1990 | 5500 | 4870 | 58350 | | | 68740 |
| 1991 | 3200 | 4670 | 70910 | | | 78780 |
| 1992 | | 2000 | 81840 | | | 83840 |
| 1993 | | 500 | 93110 | 1000 | 11000 | 105610 |

### 2.3. 一些国家（地区）状况和趋势[6～9,14～16]

帘线的应用往往与国情密切相关。从目前来看，西欧、美国和日本，因轮胎子午化率很高（分别为100%，94%和87%），因此钢丝帘线应用比例均较高：西欧约80%，美国65%以上，日本近70%。而在发展中国家（地区），子午线轮胎虽然也在推广应用，但斜交轮胎仍占主流，因此尼龙帘线居主导地位。从化纤帘线看，西欧以

粘胶帘线为主，尼龙帘线次之，涤纶帘线更少；在北美，涤纶帘线用得最多，尼龙帘线占第二位，粘胶帘线很少；日本多用尼龙帘线，涤纶帘线居第二，粘胶帘线极少；东欧粘胶丝帘线的用量仍然较多，尼龙帘线略少，涤纶帘线很少；亚非拉发展中国家，尼龙帘线用得最多，涤纶帘线较少，粘胶帘线更少。但总的趋势是：涤纶帘线上升较快，尼龙帘线略减，粘胶帘线降幅较大。各地区（国家）化纤轮胎帘线应用变化情况，参见表 2。

**表 2　各地区(国家)化纤轮胎帘线应用变化趋势，kt**

| 地区（国家） | 1992 年 | | | 2002 年 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 尼龙 | 涤纶 | 粘胶 | 尼龙 | 涤纶 | 粘胶 |
| 北美 | 64 | 90 | 2 | 48 | 110 | 1 |
| 西欧 | 26 | 14 | 52 | 22 | 45 | 30 |
| 日本 | 53 | 37 | 1 | 41 | 44 | 1 |
| 亚洲和非洲 | 160 | 13 | 7 | 170 | 23 | 2 |
| 东欧 | 60 | 1 | 65 | 50 | 7 | 35 |
| 拉丁美洲 | 65 | 6 | 5 | 65 | 11 | 2 |
| 总计 | 428 | 161 | 132 | 396 | 240 | 71 |

不同帘线在美、日、欧一些类型轮胎中的应用情况，参见表 3。

**表 3　不同帘线在汽车轮胎胎体帘布层中的使用比例，%**

| 轮胎类型和帘线品种 | 美国 | 日本 | 西欧 |
|---|---|---|---|
| 轿车轮胎 | | | |
| 涤纶 | 98 | 90 | 20 |
| 尼龙 | 0 | 5 | 5 |
| 粘胶 | 2 | 5 | 75 |
| 轻型载重轮胎 | | | |
| 涤纶 | 85 | 10 | 10 |
| 尼龙 | 10 | 30 | 5 |
| 钢丝 | 5 | 60 | 85 |
| 中型和重型载重轮胎 | 斜交轮胎 99%用尼龙帘线，子午线轮胎 99%用钢丝帘线 | | |

## 3.　帘线性能

帘线约占全轮胎重量的 10～15%。其作用是承受轮胎内部和外部的作用力，提供轮胎强度与尺寸稳定性，经受行驶过程中周期性的应力和变形作用。它在很大程度上决定着轮胎的使用性能、寿命和价值，是轮胎工业的主要原材料之一。

### 3.1.　轮胎对帘线性能的要求[7~20]

帘线是轮胎的主要受力部件。为此，帘线性能与轮胎质量密切相关。

#### 3.1.1.　基本要求

对轮胎帘线的基本要求如下：

(1) 强度、模量要高。该指标值是轮胎结构设计的主要参数。图 1 为轮胎帘线用纤维材料的强度和模量的关系。图 2 为轮胎帘线典型的应力-应变曲线。

(2) 耐热性能好。轮胎在硫化过程中及轮胎在行驶过程中，均受到温度作用，故良好的耐热性对提高轮胎质量是重要因素之一。

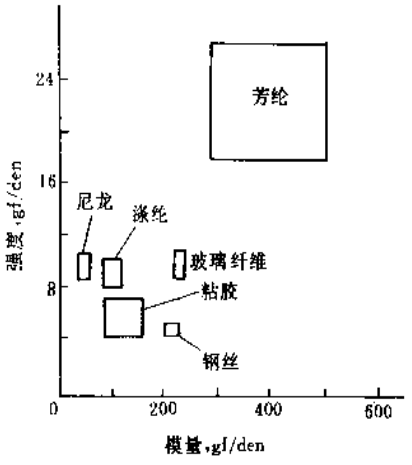



图 1　轮胎帘线用纤维的强度和模量的关系

1gf=9.80665mN；1den=$\frac{1}{9}$tex

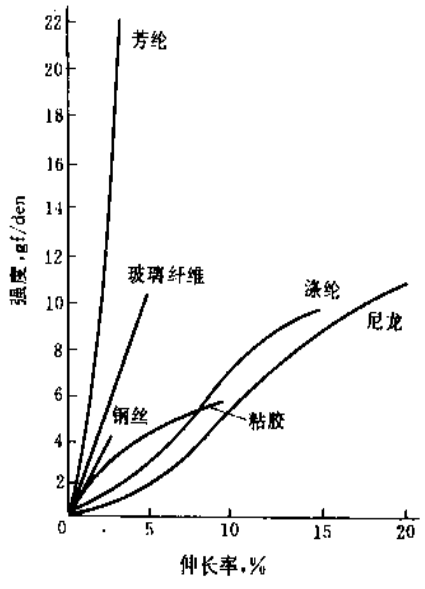



图 2　轮胎帘线应力应变曲线

1gf=9.80665mN；1den=$\frac{1}{9}$tex

(3) 耐疲劳性能好。轮胎在行驶时，帘线受到反复循环的拉伸、压缩、弯曲等疲劳作用。耐疲劳性能的优劣与轮胎使用寿命有关。

(4) 尺寸稳定性要好。帘线在负荷作用下的变形及蠕变要小；热态时热收缩率低，能保持轮胎尺寸稳定性，提高轮胎的使用性能。

(5) 帘线与橡胶要有优异的粘合性。优良的粘合性能，可保证轮胎为一个坚实的复合材料体。

(6) 材质密度小。有利于轻量化和提高节油率。

(7) 具有良好的耐蚀性。

(8) 价格低廉。

对子午线轮胎用帘线，尤其要求强度高、模量高、变形小、刚性好、屈挠性好等性能。

### 3.1.2. 轮胎帘线的结构

(1) 帘线规格的表示　轮胎用纤维帘线一般由两股(或两股以上)股线合并加捻制成。其规格是以股线的纤度和股数来表示。其中股线的纤度以特 (tex) 或分特 (dtex) 表示。钢丝帘线是用单丝直绳、股数以及每股线中单丝的数量和外缠线等几个参数组成，其表达式为[21]：

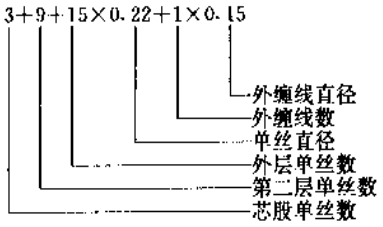
$$(N\times F)\times D+(N\times F)D+(N\times F)\times D+F\times D$$

式中　$N$——股线数目；

$F$——单丝数目；

$D$——单丝直径，mm。

例




帘线的结构，系根据轮胎对帘线性能的要求合理设计和选取，使之既充分发挥帘线的性能，又满足轮胎使用要求。一般常用的帘线规格如下。

尼龙帘线　940dtex/2，1400dtex/2，1870dtex/2，2100dtex/2

涤纶帘线　1100dtex/2，1670dtex/2，1400dtex/3

粘胶帘线　1840dtex/2，1840dtex/3

芳纶帘线　1680dtex/2，1680dtex/3，840dtex/2

钢丝帘线

胎体层　3×3×0.15+1×0.15，
3+9×0.175+1×0.15，
7×3×0.15+1×0.15，
7×4×0.175+1×0.15
3+9×0.22+1×0.15，
7×4×0.22+1×0.15，
1×3+5×7×0.15+1×0.15，
7×7×0.25+1×0.15，
3+9+15+21×0.25+1×0.15

带束层　4×0.25，3+6×0.27，
3+9×0.22+1×0.15，3+6×0.35，
3+6×0.35，7×4×0.25+1×0.15，
4×4HE，3×7HE，
4×7HE，3+9+15×0.25+1×0.15，
7×7×0.25+1×0.15

(2) 帘线纤度　帘线的纤度表示帘线的粗细程度，常用特 (tex) 或分特 (dtex) 表示。1000m 长帘线重量 (g) 称为特；1000m 长帘线的重量以 dg (1/10g) 计，则称分特。

特或分特和旦数的换算关系如下：

旦数 (den) ＝9×特数 (tex)

分特数 (dtex) ＝10×特数 (tex)

旦数 (den) ＝9/10×分特数 (dtex)

(3) 帘线捻度　帘线单位长度内的捻回数称捻度。捻度的方向分 Z 捻和 S 捻两种。确定轮胎帘线捻度的原则，是兼备较优的帘线强度和疲劳性能。捻度值的优化设计，对帘线的物理性能极为重要。

### 3.1.3. 轮胎帘线的种类和性能[22~25]

目前轮胎用帘线主要是尼龙 (尼龙 6 和 66)，涤纶，钢丝，粘胶及芳纶。

(1) 粘胶帘线　其基本性能如下。

a. 强度。干态强度较高，湿态强度较低，湿/干强度比约为 70～80%。

b. 弹性模量高，延伸长较低，回弹率较低。

c. 耐热性能较好。

d. 耐疲劳性能较差，吸湿率高，经浸渍处理后与橡胶粘合性能较好。

(2) 尼龙帘线　其基本性能如下。

a. 强度高、耐冲击性好，湿/干强度比可达 90～95%。

b. 弹性高、耐疲劳性好，但其模量较低，延伸率大，故在使用过程中易变形。

c. 耐热性和热稳定性较好。尼龙 66 的耐热性比尼龙 6 优。

d. 耐磨性好。

e. 经浸渍热伸张处理后，可获得与橡胶优良的粘合性能。

f. 耐光性差，耐碱性好。

尼龙 6 与尼龙 66 相比各有优缺点。

(a) 两者的强度大致相等。

(b) 尼龙66的熔点高，耐干、湿热性能较优。

(c) 模量，尺寸稳定性尼龙66较优。

(d) 尼龙6的成本较低，应用过程的生热较优。

(3) 涤纶帘线　其基本性能如下。

a. 强度比尼龙稍低，湿/干强度相当。耐冲击强度优于粘胶帘线。

b. 模量高、伸长率小、尺寸稳定性好，无平点。

c. 耐热性和热稳定性较好。

d. 耐疲劳性良好。

e. 与橡胶粘合性较差，经浸渍处理后可提高粘合性能。

f. 在加工应用过程中在一定条件下有降解现象。

g. 涤纶帘线在应用过程中生热较高。

(4) 芳纶帘线　其基本性能如下。

a. 强度高，模量高。若与同等粗度的钢丝相比，强度是钢丝的6倍，模量是钢丝的2倍，是涤纶的3～4倍，相对密度仅约为18%。

b. 尺寸稳定性极好，收缩率与蠕变率近于无机纤维(玻璃纤维)，生热低。

c. 耐热性和热稳定性优良。

d. 耐疲劳性能比尼龙，涤纶差。

e. 其橡胶的粘合性能差，通过改进浸渍配方和工艺，可满足使用要求。

由于芳纶帘线性能优良，故有“合成钢丝”之称，是一种较理想的骨架材料。

(5) 钢丝帘线　其基本性能如下。

a. 具有较高的强度和模量，伸长率小。

b. 尺寸稳定性好，收缩和蠕变率为零。

c. 耐疲劳和耐冲击性能优良。

d. 耐热性好，耐腐蚀性差。

e. 相对密度大，与橡胶粘合较困难。

为适应各种子午线轮胎性能要求，钢丝帘线的研究、开发有很大的成效，归纳后有四种类型，供轮胎制造选择。即(a) 普通结构钢丝帘线；(b) 高伸长结构钢丝帘线；(c) 紧密型钢丝帘线；(d) 开放式钢丝帘线。

### 3.2. 轮胎帘布

帘布由经线和纬线组成。经线为帘线，纬线为20支棉纱或弹性纬纱，子午线轮胎用纤维帘布，要求用弹性纬纱，以满足子午胎的成型工艺要求，保证胎体帘线密度均匀。经线是轮胎的增强材料，纬纱只是为在轮胎加工过程中，保持经线密度均匀，布面平整的作用。

根据轮胎结构设计和使用需要，胎体和缓冲层或带束层用的帘布密度是不同的。因此，帘布分内层、外层、缓冲层，各层帘布的密度和总根数各不相同。密度还和帘线的规格有关，即帘线纤度增大，帘布密度相应减小。各层帘布的表示为：尼龙和粘胶帘布用$V_1$(内层帘布)，$V_2$(外层帘布)，$V_3$(缓冲层帘布)；涤纶帘布用$E_1$(内层帘布)，$E_2$(外层帘布)，$E_3$(缓冲层帘布)。

在特殊用途的轮胎中采用编织的钢丝帘布作骨架材料。其径向为不同规格的钢丝帘线，纬向是尼龙或涤纶帘线编织成的金属帘布。

## 4. 轮胎帘布的加工过程

轮胎用帘布的加工过程是：纤维→加捻成帘线→织造成帘布→浸渍热处理→成品帘布。

### 4.1. 加　捻

轮胎帘线加捻，能增加纤维间的抱合力，有利提高帘线强力。但超过临界值，则帘线强力下降。各种纤维材料的临界值是不相同的。通过加捻可提高帘线的耐疲劳性能。为此选取帘线捻度时，必须兼顾强度和疲劳性能。

用单位长度(m)内的捻回数和捻向，表征捻度。捻向分Z捻和S捻两种。股线捻向的表示是第一个字母表示初捻捻向，第二个表示股线复捻捻向。

### 4.2. 织　布

采用带有筒子架的织布机，以平纹组织织成帘布。根据帘布在轮胎中的功能要求，一般按经线密度织成3种规格的帘布。

### 4.3. 帘布浸渍热伸张处理[23,26~31]

为改善和提高纤维帘布与橡胶的粘合性能，通常是将帘布经浸渍液处理。该浸渍液一般为水基粘合体系。对合成纤维帘布，为改善其尺寸稳定性，在浸渍处理后还需在一定温度、张力下，经适当时间的热态处理。

帘布浸渍热伸张处理的作用如下。

a. 改善和提高帘布与橡胶的粘合性能。

b. 减少帘线变形、定负荷伸长率和热收缩率，提高尺寸稳定性。

c. 改善帘线的强伸性能。

d. 提高帘线性能的均匀性、帘布的平整度和挺性，改善加工性，提高产品质量。

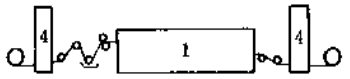
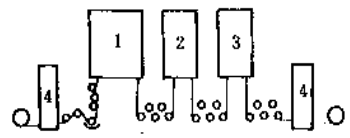
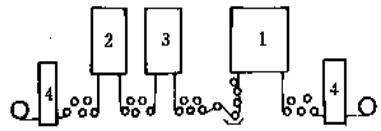
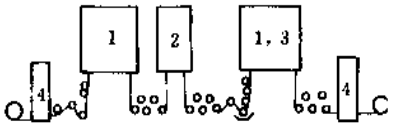
#### 4.3.1. 浸渍热伸张工艺流程分类

轮胎帘布浸渍热伸张工艺流程如下：

白坯帘布导开→帘布接头→贮布→浸渍→干燥→热伸张→热定型(包括冷定型)→贮布→成品帘布卷绕包装。

各种纤维帘布，由于其材质不同，需采用不同的浸渍配方、热处理流程和工艺参数。若按浸渍次数分，则可分成一浴法和二浴法两类。按热处理分，则可分成先浸渍后热伸张和先热伸张后浸渍干燥。归纳后可列为4种，如表4所示。

表4 常用浸渍热伸张工艺流程示意图

| 工艺特点 | 工艺流程简图 | 适用处理纤维帘布种类 |
|---|---|---|
| 浸胶干燥 |  | 棉、粘胶纤维帘布 |
| 先浸胶后热伸张 |  | 尼龙、涤纶、粘胶纤维帘布 |
| 先热伸张后浸胶 |  | 尼龙、涤纶、粘胶纤维帘布 |
| 通用 |  | 涤纶、尼龙、粘胶纤维帘布 |

注：表图中的数字含义——1为浸胶干燥区，2为热伸张区，3为热定型区，4为贮布装置。

### 4.3.2. 轮胎帘布的浸渍和热伸张处理

浸渍是将帘布在适当张力下通过浸渍剂和固化，使帘布的经线即帘线表面附上浸渍剂层，以提高帘布橡胶的粘合性能。为改善帘布的物理性能，还需在一定的温度、张力、时间作用下对帘布进行热伸张处理，该参数称"3T"条件。根据不同材质及规格的帘布和性能要求，"3T"参数应作相应的调整，选取最佳值，以满足帘布性能要求。

帘布热伸张处理主要区域的作用分别为：干燥区是使经浸渍的帘布干燥和浸渍剂的固化；热伸张区是在较高温度、张力下使帘布伸长，进一步提高纤维微观结构的取向和结晶，改善帘线的强度和减小伸长率和变形，浸渍剂的进一步固化；定型区是使帘布在温度和张力作用下，消除帘线的内应力和进一步定型。

(1) 粘胶帘布　粘胶帘布的浸渍体系为间苯二酚-甲醛-胶乳，即RFL体系。该体系由酚醛树脂和胶乳两部分组成。酚醛树脂液是将间苯二酚(R)和甲醛(F)采用氢氧化钠作催化剂，在室温下(20～25℃)缩合6～8h后制得的。然后将其与胶乳(L)混合，再存放12～24h后使用。浸渍液的总固物含量为12～18%，pH值控制在8～9。

粘胶帘布的浸渍处理，主要是浸渍和干燥。其工艺流程如图3所示。中国生产的粘胶帘布性能如表5所示。

表5 中国1840dtex/2(1650den/2)浸胶帘布性能指标

| 项目 \ 等级 | 优等 | 一等 | 二等 |
|---|---|---|---|
| 绝干断裂强力，N/根≥ | 161.7 | 147.0 | 142.1 |
| 粘着强度(H抽出) N/cm≥ | 98.0 | 98.0 | 88.2 |
| 44.1N定负荷伸长率，% | 2.2±0.5 | 2.2±1.0 | 2.2±1.0 |
| 绝干断裂伸长率，% | 12.0±1.5 | 12.0±1.5 | 12.0±2.0 |
| 附胶量，% | 5.5±1.5 | 5.5±1.5 | 5.5±1.5 |
| 直径，mm | 0.7±0.03 | 0.7±0.03 | 0.7±0.04 |
| 含水率，%≤ | 2.0 | 2.0 | 2.0 |
| 初捻捻度，捻/10cm | 47.0±2.0 | 47.0±2.0 | 47.0±2.0 |
| 复捻捻度，捻/10cm | 44±1.5 | 44.0±1.5 | 44.0±1.5 |

注：摘自GB 9099～9100—88。

(2) 尼龙帘布　尼龙帘布的浸渍剂为酚醛树脂胶乳(RFL)体系。其树脂的主要组分与粘胶浸渍体系类同。浸渍液的主要参数是：酚醛树脂中，间苯二酚(R)与甲醛(F)的摩尔比为1∶2～3；酚醛树脂的浓度为6%左右；树脂在100份干胶乳中的含量为15～20份；胶乳以丁吡胶乳为主，一般用量为70～80%，其余为天然胶乳和丁苯胶乳。浸渍剂的浓度为20%左右。

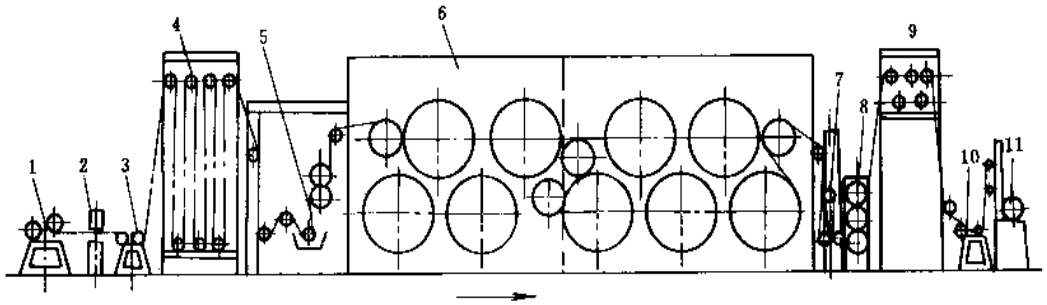



图3 粘胶帘布浸胶机工艺流程

1—异开装置；2—平板硫化接头机；3—前牵引机；4—前贮布装置；5—浸胶装置；6 干燥室；7 浮动辊张力调节器；8 伸张装置；9—后贮布装置；10—后牵引机；11—卷取装置

尼龙帘布浸渍热伸张工艺包括浸渍、干燥、热伸张和定型。热伸张区是尼龙帘布热处理的主要区域，在高温作用下，给予较大张力牵伸，并经热定型。张力的选取，视白坯帘布的形变和帘线规格而定。尼龙6的热伸张区温度为190～200℃，尼龙66为210～230℃；一般在热伸张区的时间为20～40s。定型区的温度与热伸张区相近，或略低5～10℃。

尼龙帘布3个区域的处理张力值，也可用帘布在各区的延伸率表示。即干燥区为0～2%，热伸张区为8～10%，定型区为0～-2%。

尼龙帘布的浸渍热伸张工艺有两种形式，一为先浸渍干燥后热伸张、定型；二为先热伸张、定型后浸渍干燥。目前应用的浸渍热伸张设备，以前者流程为主，图4为其流程示意图。

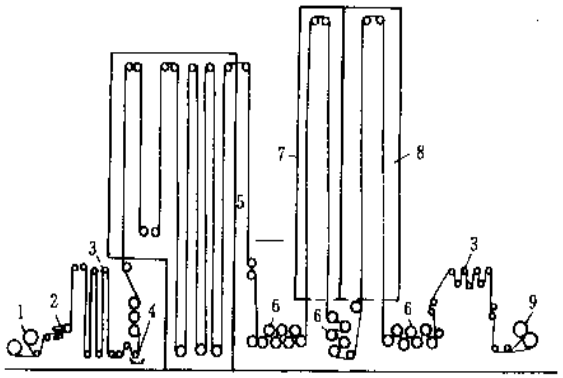



图4　勒兹列尔公司的帘布浸渍和热伸张装置

1—导开装置；2—平板硫化接头机；3—蓄布器；4—浸渍槽；5—干燥室；6—伸张辊；7—热伸张室；8—定型室；9—卷取装置

中国现已能生产规格系列的尼龙帘布，除供国内销售外，尚有部分产品出口。其帘布性能如表6、表7所示。

(3) 涤纶帘布　由于涤纶纤维分子结构决定其化学惰性，难以与橡胶粘合。故采用通常使用的间甲胶乳液(RFL)浸渍，不能达到满意效果。为提高涤纶帘布与橡胶的粘合，一般通过二个方面来解决。一是采用适宜于涤纶粘合的浸渍体系，二是调整胶料配方。目前应用已成熟和工业化的浸渍体系大致可分3种。

a. 封闭异氰酸酯、环氧树脂浸渍体系　该体系主要用于二浴法。封闭异氰酸酯，是指用含有能起反应的化合物酚、肟或丙二酸酯等加入异氰酸酯的生成物。此生成物对水较稳定，便于水基浸渍。最常见的为酚封闭的产品。由于封闭异氰酸酯、环氧树脂、分散剂和固化剂组成第一浴浸渍剂，然后用间甲胶乳(RFL)作第二浴浸渍剂。在高温处理时封闭异氰酸酯经解封，与涤纶反应形成粘合层。

b. Vulcabond E体系浸渍剂　该产品为氯酚类化合物，溶化了当量浓度的氨水中浓度为20%的溶液，主要用于一浴法。该产品最先由英国ICI公司研制成功，并生产销售。日本产品名为DENABOND，中国产品名为粘合剂RP，均属同类产品。它可直接与RFL液混合，作涤纶帘布一浴法浸渍剂。该产品也可单独用于二浴法中作第一浴浸渍。

上述两种浸渍剂均浸渍后的帘布，均须经高温处理，其温度约225～245℃。

c. 纤维表面活化处理　应用活性化合物(如封闭异氰酸酯等)，对涤纶纤维作表面处理，改善涤纶的活化性。由此处理的纤维制成的帘布，只须采用RFL浸渍处理，就可达到较好的粘合性能。但该加工方法对涤纶强力有损，故在轮胎帘布中应用其少。

表6　中国尼龙6浸胶帘布性能指标

| 规格 / 等级 / 项目 | 1870dtex/2(1680den/2) | | | 1400dtex/2(1260den/2) | | | 930dtex/2(840den/2) | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 优等 | 一级 | 合格 | 优等 | 一级 | 合格 | 优等 | 一级 | 合格 |
| 断裂强力，N/根 ≥ | 279.3 | 269.5 | 259.7 | 215.6 | 205.8 | 200.9 | 137.2 | 132.3 | 127.4 |
| (kgf/根) | (28.5) | (27.5) | (26.5) | (22.0) | (21.0) | (20.5) | (14.0) | (13.5) | (13.0) |
| 88.2N定负荷伸长率，% | 8±0.5 | 8±1.0 | 8±1.0 | | | | | | |
| 66.6N定负荷伸长率，% | | | | 8±0.5 | 8±0.7 | 8±1.0 | | | |
| 44.1N定负荷伸长率，% | | | | | | | 8±0.5 | 8±1.0 | 8±1.0 |
| 粘着强度(H抽出)，N/cm | 156.8 | 137.2 | 127.4 | 137.2 | 117.6 | 107.8 | 107.8 | 98.0 | 98.0 |
| ≥(kgf/cm) | (16) | (14) | (13) | (14) | (12) | (11) | (11) | (10) | (10) |
| 附胶量，% | 5±1.0 | 5±1.5 | 5±1.5 | 5±1.0 | 5±1.5 | 5±1.5 | 5±1.0 | 5±1.5 | 5±1.5 |
| 断裂伸长率，% | 22±2 | 22±2 | 22±2 | 22±2 | 22±2 | 22±2 | 22±2 | 22±2 | 22±2 |
| 直径，mm | 0.75±0.03 | 0.75±0.04 | 0.75±0.05 | 0.65±0.03 | 0.65±0.04 | 0.65±0.05 | 0.55±0.03 | 0.55±0.04 | 0.55±0.05 |
| 捻度，捻/10cm | | | | | | | | | |
| 初捻(Z) | 33±1.5 | 33±1.5 | 33±1.5 | 39±1.5 | 39±1.5 | 39±1.5 | 46±1.5 | 46±1.5 | 46±1.5 |
| 复捻(S) | 33±1.5 | 33±1.5 | 33±1.5 | 37±1.5 | 37±1.5 | 37±1.5 | 46±1.5 | 46±1.5 | 46±1.5 |
| 干热收缩率，% ≤ | 6 | 8 | 8 | 6 | 8 | 8 | 6 | 8 | 8 |

注：摘自GB 9102－88。

表7 中国尼龙66浸胶帘布性能指标

| 规格 / 等级 / 项目 | 1400dtex/2(1260den/2) | | | 1870dtex/2(1680den/2) | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 优等 | 一级 | 合格 | 优等 | 一级 | 合格 |
| 断裂强力,N/根 ≥ | 215.6 | 211.7 | 205.8 | 284.2 | 274.4 | 264.6 |
| (kgf/根) | (22.0) | (21.6) | (21.0) | (29.0) | (28.0) | (27.0) |
| 66.6N 定负荷伸长率,% | 8.5±0.6 | 8.5±0.8 | 8.5±1.0 | | | |
| 88.2N 定负荷伸长率,% | | | | 8.5±0.6 | 8.5±0.8 | 8.5±1.0 |
| 粘着强度(H抽出),N/cm ≥ | 137.2 | 127.4 | 117.6 | 156.8 | 137.2 | 127.4 |
| (kgf/cm) | (14.0) | (13.0) | (12.0) | (16.0) | (14.0) | (13.0) |
| 附胶量,% | 5±0.9 | 5±1.2 | 5±1.5 | 5±0.9 | 5±1.2 | 5±1.5 |
| 断裂伸长率,% | 21.5±2 | 21.5±2 | 21.5±2 | 22.5±2 | 22.5±2 | 22.5±2 |
| 捻度,捻/10cm | | | | | | |
| 初捻(Z) | 39.0±1.5 | 39.0±1.5 | 39.0±1.5 | 32.0±1.5 | 32.0±1.5 | 32.0±1.5 |
| 复捻(S) | 37.0±1.5 | 37.0±1.5 | 37.0±1.5 | 32.0±1.5 | 32.0±1.5 | 32.0±1.5 |
| 直径,mm | 0.65±0.03 | 0.65±0.04 | 0.65±0.05 | 0.74±0.03 | 0.74±0.04 | 0.74±0.05 |
| 干热收缩率,% ≤ | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |

注:摘自 GB 9101—88。

涤纶帘布的浸渍热伸张工艺分一浴法和二浴法两种。由于浸渍体系,设备条件和工艺的改进,两种浸渍方法都能获得良好效果。具体工艺参数,应随浸渍体系,涤纶帘布的性能作相应调整。热伸张区的温度为225～250℃,延伸率:干燥区0～1%,热伸张区2～6%,定型区−1～+1%。

中国于80年代开始批量生产涤纶帘布,其帘布性能如表8。

涤纶帘布用胶料配方的优化对粘合性至关重要。一般在胶料中须并用部分合成胶,选用非胺类促进剂,增添部分粘合剂如间、甲或间、甲、白体系,并适当提高硫化温度等措施,均有利于提高涤纶帘布与橡胶的粘合效果。

(4) 芳纶帘布 芳纶帘布在轮胎中应用已商品化。但价格高昂,故主要用于高级轿车或特种轮胎。芳纶帘布的浸渍体系与涤纶相似,可采用二浴法或一浴法浸渍处理。

(5) 钢丝帘线 钢丝帘线是轮胎用金属骨架材料,一般采用多根钢丝经压延法(或压出法)制成复胶帘布。在特殊用途轮胎中,采用编织的钢丝帘布作骨架材料。钢丝帘线与橡胶粘合性能的优劣,是决定轮胎使用性能的关键。为了保证和提高钢丝与橡胶具有良好的粘合性能,除了优化胶料配方外,改进钢丝表面镀层性能极重要。钢丝表面一般镀铜、锌比约60～70:30～40的黄铜镀层。该镀层在胶料硫化反应过程中形成交联键。即认为在硫化时,黄铜层表面的铜原子和交联聚合物分子链上的碳原子间形成化学键,在界面生成硫化物,从而提高粘合性能。

为提高粘合性能,满足子午线轮胎的使用要求,各国

表8 中国涤纶浸胶帘布技术指标

| 规格 / 项目 | 1100 dtex/2 | 1670 dtex/2 | 1440 dtex/3 |
|---|---|---|---|
| 断裂强力,N/根 ≥ | 140 | 206 | 266.5 |
| (kgf/根) | (14.3) | (21) | (27.2) |
| 44.1N 定负荷伸长率,% | 5.5±0.8 | | |
| 66.6N 定负荷伸长率,% | | 5.5±0.8 | |
| 88.2N 定负荷伸长率,% | | | 5.5±0.8 |
| 粘着强度,(H抽出) ≥ | | | |
| N/cm | 123 | 137 | 156.8 |
| (kgf/cm) | (12.5) | (14) | (16) |
| 附胶量,% | 5±1 | | |
| 断裂伸长率,% ≤ | 16 | | |
| 直径,mm | 0.55±0.03 | 0.65±0.03 | 0.79±0.03 |
| 捻度,捻/10cm | | | |
| 初捻(Z) | 45±1.5 | 38±1.5 | 32±1.5 |
| 复捻(S) | 45±1.5 | 38±1.5 | 32±1.5 |
| 干热收缩率,% ≤ | 4.0 | 4.0 | 4.0 |

注:江苏省 Q/320201SF 007－91企业标准。

均十分重视开发研究。目前各轮胎生产厂在粘合胶料中,普遍采用粘合剂。最有实用性的是间、甲、白体系,钴盐体系,间、甲、白体系和钴盐并用体系。

a. 间甲白体系 该体系由3种材料组成,即亚甲基给予体简称"甲"(通常指在硫化温度下能放出甲醛的物质),亚甲基接受体简称"间"(通常指间苯二酚)和白炭黑简称"白"。其作用原理是"给予体"释放出甲醛和"接

受体”生成酚醛树脂，促使钢丝和橡胶粘合。其中白炭黑在粘合过程，认为它提供活性硅烷醇表面，间接参加粘合反应，是该体系的重要组分。亚甲基给予体有六亚甲基四胺、粘合剂A（Cohedur A）、六羟甲基蜜胺的醚化物（HMMM）。亚甲基接受体最常用的是间苯二酚。为改善分散性，可将间苯二酚和硬脂酸组合制成混合物，即粘合剂RS（Cohedur RS）。

b. 钴盐体系　该体系的作用机理至今尚未定论。胶料添加钴盐能增加胶料的塑性，有利于提高焦烧安全性，增加钢丝的附胶和增进对钢丝镀层的适应性，对粘合有明显贡献。在轮胎工业中有实用性的钴盐包括环烷酸钴，硬脂酸钴，硼酰化钴等。产品有Manobond C-16，Manobond 680C等牌号，中国已有同类系列产品。

增进钢丝帘线与橡胶粘合，除选取粘合剂品种外，还与胶种、促进剂、硫化体系、补强体系、钢丝表面的状态和加工工艺等因素有关。故必须综合考虑才能达理想效果。

## 5. 轮胎帘布的贮存和装运

妥善合理的包装、贮存和装运，对提高产品质量和降低损耗是至关重要的。帘布以卷为单位，进行包装。在木质芯轴外包聚乙烯薄膜，浸胶帘布外包防潮纸，黑色聚乙烯薄膜，在布卷两端放置袋装干燥剂。外层再用硬质纸和聚乙烯布（或粗麻布）包扎，两端装硬质板，四周用铁皮打包扎紧密封，并刷贴产品规格等标志。

钢丝帘线是将绕满钢丝帘线的有边筒子，外包防潮纸放入衬有聚乙烯薄膜的铁筒（或铁箱），并放入干燥剂后密封。筒外刷贴规格标志。

在运输过程中严禁损伤外包装，宜装箱运输。贮放仓库应保持干燥和良好通风，不宜室外堆放。

## 6. 轮胎帘布的压延[32]

轮胎帘布的压延工序是轮胎加工制造的重要组成部分。其主要用于对帘布表面覆胶，覆胶的厚度视帘线品种规格而定。压延后的帘布在轮胎中结合成坚固的复合体，提高弹性和粘合强度，并可降低轮胎使用过程中帘布层间的摩擦，有利提高成品质量。压延后的帘布，经裁断、贴合制成内层，外层及缓冲层（或带束层）帘布筒，用于轮胎制造。

纤维帘布压延工序流程：轮胎帘布的导开→平板硫化接头机→贮布装置→干燥装置→张力调节装置→压延辊覆胶（包括供胶及测厚装置）→张力调节装置→冷却装置→贮布装置→双工位卷取装置。

钢丝帘布压延工序流程：钢丝帘线锭子架（锭子架有两组，一组工作时，另一组备用）→钢丝排列装置→导向装置→硫化接头装置→经过整理辊到压延机→张力调节装置→冷却装置→贮布装置→双工位卷取装置。

压延工序的工艺参数与帘布品种规格、胶料特性及用途因素有关。但帘布的含水率对压延胶布质量影响很大。粘胶帘布在压延工艺中，干燥辊的温度，一般控制在110～120℃，含水率保持在1%以下。尼龙帘布的干燥辊温度约为105℃，为了防止尼龙帘布在热态下的收缩，必须有张力装置。以尼龙1400dtex/2（1260den/2）帘布为例，压延张力约以10N/根（1kgf/根）为宜。

压延后的覆胶帘布在卷取时，应选用吸湿性小的织物作垫布。一般以丙纶纤维织造的垫布较优，它可保持覆胶帘布的表面新鲜，有利提高产品质量。

工业发达国家现已有浸渍热伸张与压延联动生产线，达到提高产品质量和实现自动化连续生产。

## 7. 裁　断[33,34]

裁断是通过裁布机实施的。其作用是将经覆胶的帘布，根据轮胎结构设计的规定要求，按一定角度和宽度裁剪成半成品，供轮胎成型使用。

裁断机有卧式和立式两大类。裁断的精度为：宽度公差为2～5mm，角度公差0.5～1.0度。对子午线轮胎裁断精度误差比斜交结构轮胎更严格。

目前先进的裁断机，胶布导开、送布、定长、裁断、搭接、卷取等操作工序都已实现自动化，仅需1名接头操作员。

钢丝覆胶帘布裁断机有侧刀式与圆盘刀式两大类。现已基本实现操作机械化和半自动化。

## 8. 贴　合

在普通结构（即斜交结构）轮胎成型时所用的覆胶帘布套。它是按轮胎结构的成型工艺要求，按宽度和层数在贴合机上，贴合成一定层数的胶布套形物。轮胎成型时将其套上成型鼓，可简化操作，提高成型效率。对子午线结构的轮胎，帘布层数较少，裁断后的帘布均按卷状设置于成型机后方的供布架，故不需此工序。

## 9. 帘线与轮胎性能的关系

鉴于帘线是轮胎的主要受力部件，因此，其类型、性能及排列方式对轮胎性能（尤其是强度、耐磨、耐久、生热、尺寸稳定性、滚动阻力及抗刺扎等）影响很大。其中有些影响（如对轮胎爆破强度、尺寸和形状的影响）可以根据帘线物理性能进行计算；但对其他大多数影响（如对轮胎耐磨、耐久及滚动阻力的影响），则应通过试验来测定。

### 9.1. 概　况[3,4,16,35～37]

理想的帘线特性对轮胎性能的影响、帘线特性与轮胎性能的关系，子午线轮胎对帘线性能的要求以及各种帘线的适用性比较如表9～14所示。

表9 理想的帘线特性对轮胎性能的影响

| 帘线特性 | 建议的水平 | 相应改善的轮胎性能 |
|---|---|---|
| 强度(24～186℃) | 高 | 冲击破坏,热破坏,生热,高速疲劳 |
| 断裂伸长率 | 高 | 冲击破坏 |
| 拉伸模量 | 高 | 平点性,胀大率,高速疲劳 |
| | 中 | 冲击破坏,弯曲疲劳,不平整性 |
| 弯曲模量 | 低 | 屈挠疲劳,不平整性 |
| 蠕变 | 低 | 胀大率磨耗,胎侧龟裂,胎面裂口,高速疲劳,平点性,轮胎尺寸稳定性,均匀性 |
| 热收缩 | 低 | 胎面凹陷,胎圈变形,均匀性 |
| | 高 | 高速疲劳 |
| 平点指数 | 低 | 平点性 |
| 冲击刚性 | 高 | 冲击破坏 |
| 抗屈挠疲劳 | 高 | 屈挠破坏 |
| 粘合 | 高 | 胎面与帘布层粘合性 |
| 耐热老化 | 高 | 冲击破坏,热破坏,屈挠破坏 |

表10 帘线特性与轮胎性能的关系

| 帘线特性 | 轮胎性能 |
|---|---|
| 高强度 | 重量轻,行驶温度低,滚动阻力小 |
| 高模量 | 滚动阻力小,胎面耐磨,操纵性好 |
| 低收缩 | 尺寸稳定性好 |
| 低生热 | 滚动阻力小 |
| 热化学稳定性好<br>耐疲劳<br>低生热 | 在热和应力作用下耐久性好 |

表11 轮胎使用性能与帘线特性的对应关系

| 轮胎性能 | 帘线特性 |
|---|---|
| 耐机械损伤 | 强度,韧性,耐疲劳性 |
| 耐久性 | 生热 |
| 操纵性 | 尺寸稳定性 |
| 外观 | 尺寸稳定性 |
| 均匀性 | 尺寸稳定性 |
| 成本 | 强度,尺寸稳定性,耐疲劳性 |

表12 轮胎性能与帘线性能的关系

| 轮胎性能 | 理想的帘线性能 | 各种轮胎的帘线对比 |
|---|---|---|
| 轮胎制造工序 | | |
| 开包后帘线 | 表面吸潮后收缩率低 | 粘胶、尼龙……差 |
| 轮胎成型工艺的操作性 | 帘线柔软 | 钢丝……差 |
| 轮胎硫化中的均匀性 | 吸水和受热后收缩率低 | 尼龙……差 |
| 硫化中帘线强度损失 | 熔点高,含水分低 | 尼龙……差 |
| 气泡 | | |
| 耐久性和安全性 | | |
| 耐疲劳性 | 刚性 | 尼龙>涤纶>粘胶 |
| 耐化学性 | 抗水解和胺解 | 涤纶差 |
| 耐冲击性 | 断裂能高(高速) | 尼龙……优 |
| 层间及端点的剥离 | 胶线粘合高,帘线柔软 | 钢丝……差 |
| 花纹沟龟裂 | 模量高,蠕变低 | 尼龙……差 |
| 生热性 | 动态损失小 | 钢丝、芳纶……优 |
| 耐水性(耐割) | | 粘胶……差 |
| 耐机械损伤 | | 钢丝……优 |
| 高温性能 | 熔点与玻璃化温度高 | 钢丝、芳纶…优 |
| 美观性 | | |
| 在光滑路面 | 收缩率低(均匀性好) | |
| 在凹凸不平路面 | 模量低 | 钢丝……差 |
| 平点 | 模量高,玻璃化温度高 | 尼龙……差 |
| 操纵性 | | |
| 转向力 | 模量高 | 芳纶、钢丝……优 |
| 回正力矩 | 模量高 | 尼龙……差 |
| 经济性 | | |
| 轮胎成本 | 单位成本性能高 | 尼龙、涤纶……良 |
| 燃料消耗 | 低生热 | 钢丝……优 |
| 耐磨性 | 模量高 | |
| 可翻新性 | 硫化中稳定性好、强度损失小 | |

表13 子午线轮胎对帘线性能要求

| 胎体帘布层 | 带束层 |
|---|---|
| 高强度 | 高动态模量 |
| 高耐疲劳性 | 硬挺性好 |
| 尺寸稳定性好 | 高压缩模量 |
| 高动态模量 | 伸长和蠕变小 |
| 低生热 | 高强度 |
| 无平点 | 粘合性好 |
| 粘合性好 | |

表14　各种帘线的适用性比较

| 轮胎类型 | | 尼龙6 | 尼龙66 | 粘胶 | 涤纶 | 钢丝 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 轿车轮胎 | | | | | | |
| 斜交轮胎 | | +++ | ++ | + | + | |
| 子午线轮胎 | 带束层 | | | ++ | | +++ |
| | 胎体帘布层 | + | ++ | +++ | +++ | |
| 载重轮胎 | | | | | | |
| 斜交轮胎 | | +++ | ++ | + | | |
| 子午线轮胎 | 带束层 | | | | | +++ |
| | 胎体帘布层 | + | + | + | + | +++ |
| 工程轮胎 | | | | | | |
| 斜交轮胎 | | +++ | + | | | |
| 子午线轮胎 | | +++ | | | | + |
| 农业轮胎 | | | | | | |
| 斜交轮胎 | | +++ | + | + | + | |
| 子午线轮胎 | 带束层 | | | +++ | | + |
| | 胎体帘布层 | | | +++ | + | + |
| 航空斜交轮胎 | | | +++ | | | |

注："+"号越多，适用性越好。

表15　不同帘线与压穿能和爆破压力的关系

| 试验轮胎编号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | DOT③技术规范 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 胎体帘布层帘线 | 涤纶 | 涤纶 | 涤纶 | 芳纶 | 芳纶 | 芳纶 | |
| 带束层帘线 | 涤纶 | 粘胶 | 芳纶 | 涤纶 | 粘胶 | 芳纶 | |
| 压穿能①，J | 336 | 297 | 384 | 371 | 355 | 353 | 181 |
| 爆破压力②，kPa | 1415 | 1380 | 1760 | 1380 | 1484 | 1725 | |

① 2条轮胎测定结果的平均值。

② 1条轮胎的测定值。

③ DOT 系美国交通运输部的英文名缩写。

表16　不同充气压力下帘线断裂强力及安全倍数

| 气压 kPa | 胎冠顶点帘线最大张力 N/根 | 单根帘线断裂强力 N/根 | 安全倍数 $K$ |
|---|---|---|---|
| 490 | 19.85 | | 10.86 |
| 520 | 21.04 | | 10.25 |
| 550 | 22.22 | | 9.70 |
| 588 | 23.81 | 215.7 | 9.06 |
| 618 | 25.07 | | 8.62 |
| 686 | 27.78 | | 7.76 |

注：不计缓冲层的强度。

## 9.2.　爆破强度[3,38,39]

轮胎在室温下的爆破强度，可按帘线在相同温度下的拉伸强度计算，然而实际上轮胎往往是在高温下行驶很长路程后发生爆破的。因此，轮胎的实际强度安全倍数总是低于在常温下测得的未经使用过的新轮胎爆破强度值。如斜交轿车轮胎在室温下的安全倍数通常大于10倍，而当行驶中轮胎温度上升到135℃时，有些化纤帘线的拉伸强度比室温下要降低一半，同时安全倍数约降至5倍。如考虑到轮胎内压随行驶温度的提高而增大的因素（如从165kPa 升至241kPa），安全倍数则下降到3.5倍。另外，轮胎在使用寿命期间，帘线因经受疲劳作用，强度通常要下降10～20%，因此有效安全倍数也会有所下降。

$$爆破强度=NtuK=\frac{\pi P_B\ (r_C^2-r_{max}^2)}{\sin\alpha}$$

式中　$N$——轮胎中帘线总根数；

$tu$——在与轮胎相同变形速率下测得的帘线最大拉伸强度的平均值；

$P_B$——爆破压力；

$r_C$——从旋转中心到轮胎胎冠的半径；

$r_{max}$——从旋转中心到轮胎最大断面宽的半径；

$\alpha$——帘线排列方向与胎冠周向中心线之间的夹角（即胎冠角度）；

$K$——安全倍数。

不同帘线与压穿能和爆破压力的关系，参见表15。气压与轮胎胎体安全倍数的关系见表16。

## 9.3.　耐久性

轮胎耐久性，主要受轮胎生热、耐疲劳及帘线与橡胶粘合等因素影响，而这几个因素又往往密切相关。

### 9.3.1.　轮胎生热[40,41]

生热是影响橡胶制品使用寿命的重要原因；对长期在动态下使用的轮胎来说，更是如此。重型轮胎由于胎体厚，与轿车轮胎相比，更易生热并且升温高，散热性也差，故受热危害也更大。而轮胎生热又与所选用的帘线品种有直接关系。例如，使用尼龙6和尼龙66帘线的同规格斜交载重汽车轮胎于105km/h 条件下进行对比试验结果表明，前者比后者胎肩温度约低10℃，试验室耐久性寿命高2h（分别为6～7h 和4～5h 损坏）。又如全钢丝（胎体帘布层和带束层全用钢丝帘线）与半钢丝（胎体帘布层用尼龙帘线、带束层用钢丝帘线）子午线载重汽车轮胎对比试验显示：前者比后者的胎冠和胎肩带束层温度分别低18℃和5℃。涤纶帘线不适用于大型轮胎的主要原因，是因其生热值较高。可见帘线的生热性对轮胎生热状况影响较大。

### 9.3.2.　轮胎疲劳损坏[4,42]

当轮胎在高速或超负荷或欠压下行驶时，易在应力集中和生热较高的部位（如胎肩和胎圈）产生疲劳损坏，这主要是由于该部位帘线经受强烈疲劳作用而使其强度下降（严重者甚至会使帘线断裂）及帘线与橡胶粘合力降低（严重者还会导致帘线与橡胶脱层）所致。一般来说，由

疲劳造成的帘线强度损失，轮胎内层比外层更快，在弯曲部位和胎侧区比胎冠区要大。在坏路面上行驶时，由于振动较大，升温较高，也容易使轮胎疲劳损坏。

### 9.3.3. 帘线与橡胶的粘合[4,40,41]

在轮胎行驶中，当温度上升到一定值时，对粘合性就产生不良影响。例如。对子午线轮胎来说，当行驶温度达到90℃以上时，钢丝帘线与橡胶的粘合力开始下降。

为保证轮胎质量，不仅要求帘线与橡胶有一定的粘合力和粘合保持率，而且还要粘合均一性好；否则将会因粘合力不均引起应力集中，从而导致帘线与橡胶剥离，进而使轮胎脱层。因此，粘合力均一性比高粘合力更重要。

氧和水分的存在，对帘线与橡胶的粘合也不利，特别是在高温下，氧促使橡胶降解；水分易使涤纶帘线降解，使钢丝帘线镀层-橡胶键降解，从而降低帘线与橡胶的粘合力。

不同帘线与轮胎高速和耐久性的关系，参见表17。

**表17 不同帘线与轮胎高速和耐久性的关系**

| 试验轮胎编号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | DOT技术规范 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 胎体帘布层帘线 | 涤纶 | 涤纶 | 涤纶 | 芳纶 | 芳纶 | 芳纶 | |
| 带束层帘线 | 涤纶 | 粘胶 | 芳纶 | 涤纶 | 粘胶 | 芳纶 | |
| 高速性①，km/h | 192 | 192 | 192 | 200 | 184 | 192 | 136 |
| 耐久性②，Mm | 10.4 | 8.64 | 6.88 | 7.68 | 6.56 | 8.16 | 2.72 |

① 2条轮胎测定结果的平均值。

② 1条轮胎的测定值。

## 9.4. 轮胎滚动阻力[43~45]

帘线和橡胶对轮胎滚动阻力的作用，在很大程度上随轮胎的结构和行驶条件而变化。经对斜交轿车轮胎、子午线轻型载重汽车和轿车轮胎进行试验，结果表明，帘线对滚动阻力的作用为10～80%：在子午线轿车轮胎中约占10%，在子午线轻型载重汽车轮胎中占55%左右，在斜交轿车轮胎中则超过85%，参见图5。

试验还发现，在带束层中帘线品种（或模量）对轮胎滚动阻力影响很小，但在胎体帘布层影响则较大，参见表18。

**表18 帘线品种对轮胎滚动阻力的影响**

| 试验轮胎编号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 胎体帘布层帘线 | 涤纶 | 涤纶 | 涤纶 | 芳纶 | 芳纶 | 芳纶 |
| 带束层帘线 | 涤纶 | 粘胶 | 芳纶 | 涤纶 | 粘胶 | 芳纶 |
| 轮胎滚动阻力 | | | | | | |
| 转鼓① | 100 | 103 | 98 | 106 | 113 | 107 |
| 双辊② | 100 | 101 | 102 | 104 | 104 | 104 |

① 5条轮胎测试结果平均值。

② 2条轮胎测试结果平均值。

由表18可见，胎体帘布层中使用芳纶帘线轮胎的滚动阻力高于使用涤纶帘线轮胎。

对轮胎滚动阻力与行驶速度关系的研究表明，在行驶速度不高时，轮胎接地面积、内压变化以及滞后损失等因素对不同帘线轮胎的滚动阻力影响是：钢丝帘线轮胎的滚动阻力最低，其次依次是尼龙、涤纶及粘胶帘线轮胎；而当行驶速度达150km/h以上时，钢丝帘线轮胎的滚动阻力反而最高，其他3种帘线轮胎增长值大致相近，参见图6。

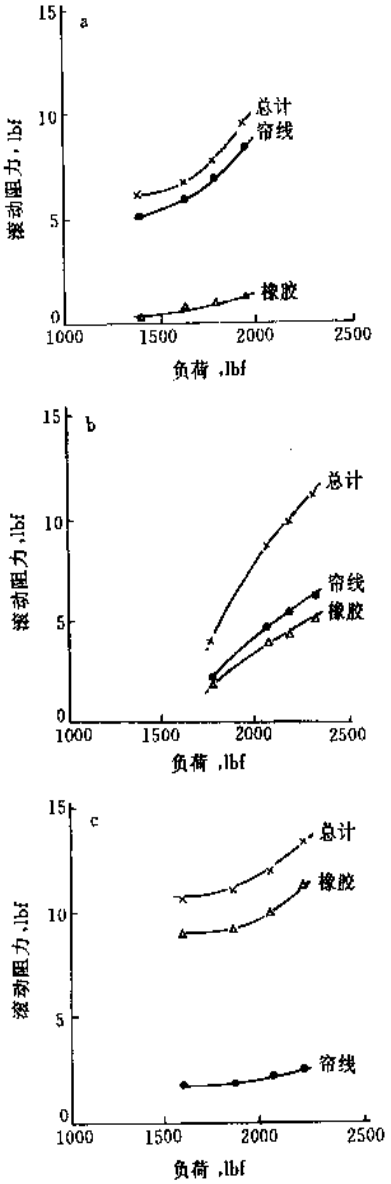



图5 轮胎滚动阻力与负荷的关系

a. 斜交轿车轮胎；b. 子午线轻型载重汽车轮胎；c. 子午线轿车轮胎

1lbf=4.44822N

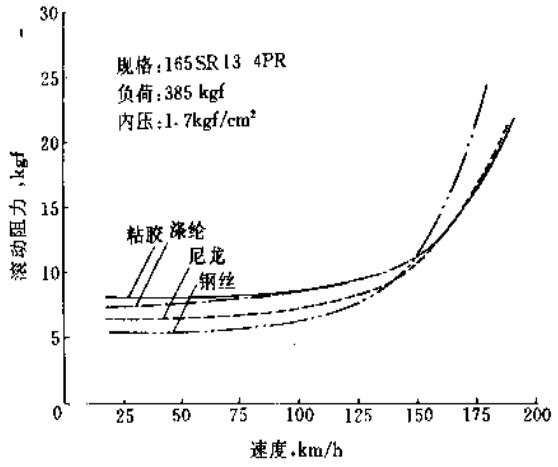



图6　不同帘线轮胎的滚动阻力与行驶速度的关系

1kgf=9.80665N;

1kgf/cm²=98.0665kPa

## 9.5.　胎面耐磨性[46,47]

帘线对胎面耐磨性影响最大的是其模量值。就斜交轮胎（以轿车轮胎为例）来说，所用帘线模量越高，胎面耐磨性越好：若以粘胶帘线，轮胎的耐磨性100计，涤纶帘线轮胎达103，尼龙帘线轮胎仅92。然而帘线模量对子午线轮胎耐磨性的影响，则视其不同部位而异。例如，在轿车轮胎带束层中（胎体帘布层均使用粘胶帘线），所用帘线模量越高则耐磨性越好：若以斜交轮胎（无带束层）胎面耐磨性为100计，粘胶带束层轮胎是160，钢丝带束层轮胎则达200；但在胎体帘布层中，帘线模量对胎面耐磨性影响很小。

## 9.6.　轮胎尺寸和形状[48]

轮胎尺寸和形状与所用帘线的模量和蠕变性能密切相关，也即帘线模量越高、蠕变越小，轮胎尺寸和形状稳定性越好。例如对不同帘线胎体帘布层的260R508子午线轮胎来说，机床试验结果是：钢丝和粘胶帘线轮胎的断面宽仅增大3.5%，而尼龙帘线轮胎则达6.1～7.1%。对水分敏感的粘胶和尼龙帘线，控制好回潮率是很重要的，因为其加工工艺会影响到帘线模量和蠕变性能的变化。

## 9.7.　平点效应[58]

热塑性帘线（如尼龙和涤纶）轮胎在行驶中，当轮胎温度超过所用帘线玻璃化温度（$T_g$）时，帘线很快产生收缩。在此温度下，汽车停驶时，由于轮胎接地区内帘线所受应力大大低于其他部位而产生自由收缩；当轮胎冷却到帘线$T_g$以下时，轮胎在该部位便形成平点形状（即不圆现象）。汽车开动时，这一形状一直保持到轮胎重新升温到该帘线$T_g$以上时，便会自然消失。尼龙斜交轮胎易产生这种弊病；涤纶斜交轮胎也会出现此现象，只是在程度上不如前者严重。子午线轮胎，因受高模量、高强度带束层制约作用，尼龙和涤纶帘线轮胎均不易产生平点问题。不同帘线轮胎的平点恢复情况，参见图7。

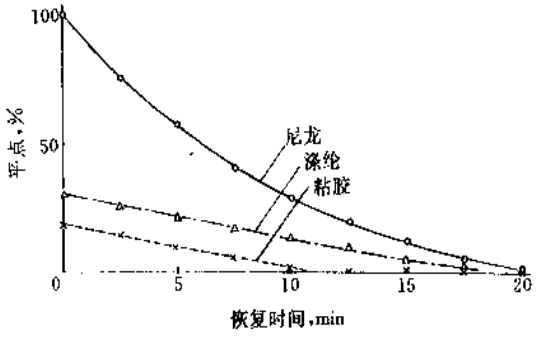



图7　不同帘线轮胎平点恢复情况

## 9.8.　胎面花纹沟裂口

用蠕变较大的帘线（如尼龙帘线）制造的轮胎，由于在使用中尺寸胀大较多，故胎面花纹沟经受严重应变时，易在花纹沟槽内产生裂纹。

## 9.9.　轮胎转向力[44,45]

对斜交轮胎来说，转向力通常随所用帘线模量值而变（见图8）；但在子午线轮胎中，帘线模量的影响因轮胎部位不同而异：在带束层中，帘线模量对转向系数（转向力与负荷之比）影响较大，而在胎体帘布层中几乎没有影响（见表19）。

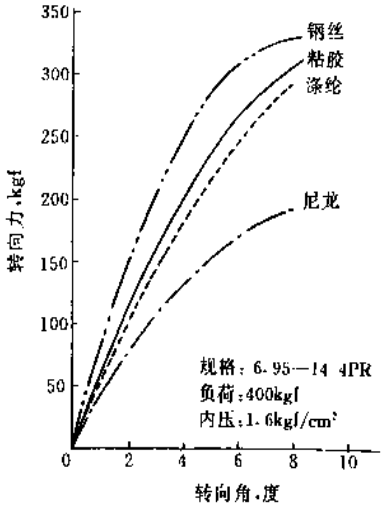



图8　帘线品种对斜交轮胎转向力的影响

1kgf=9.80665N; 1kgf/cm²=98.0665kPa

表19 帘线品种对子午线轮胎转向特性的影响

| 试验轮胎编号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 胎体帘布层帘线 | 涤纶 | 涤纶 | 涤纶 | 芳纶 | 芳纶 | 芳纶 |
| 带束层帘线 | 涤纶 | 粘胶 | 芳纶 | 涤纶 | 粘胶 | 芳纶 |
| 转向系数① | | | | | | |
| 有胎面② | 0.113 | 0.120 | 0.149 | 0.103 | 0.118 | 0.146 |
| 无胎面③ | 0.123 | 0.139 | 0.179 | 0.114 | | 0.180 |

① 在垂直负荷3.7kN、充气压力207kPa和侧偏角1°下测定。

② 5条轮胎测定结果的平均值。

③ 1条轮胎的测定值。

## 参考文献


[1] 谢遂志等主编,《橡胶工业手册》,修订版,第一分册,1150页,化学工业出版社,北京,1989年。

[2] Snyder, R. H., *J. Appl. Poly. Sci.*, **17**(7), 2003(1973).

[3] Draves, C. Z., "Tire Reinforcement and Tire Performance", pp. 3~18, ASTM, Baltimore, 1979.

[4] Takeyama, T. et al., "Mechanics of Pneumatic Tires", pp. 37~107, U. S. Department of Transportation National Highway Traffic Safety Administration, Washington, 1981.

[5] Robert, W. Y., *Elastomerics*, (2), 12(1987).

[6] 矢吹和之,日本ゴム協会誌,**63**(11),685(1990).

[7] 福原節雄,ポリファイル,**29**(5),19(1992).

[8] Shellenbarger, R. M., *Progress on Rubber and Plastics Technology*, **8**(3), 200(1992).

[9] 王云桥,轮胎信息(专利),(3),1(1994)。

[10] *Tyres and Accessories*, (2), 33(1994).

[11] 聂俊等,合成纤维工业,**16**(6),30(1993)。

[12] 白德胜,合成纤维工业,**17**(1),1(1994)。

[13] 原燕容,轮胎信息,(21),10(1993)。

[14] *Rubber Trends*, (133), 36(1992); (122), 33(1989).

[15] Davis, B., *Rubber and Plastics News*, (August), 21 (1989).

[16] 王晓东,轮胎工业,(9),41(1994)。

[17] 郑正仁、黄崇期主编,《汽车轮胎制造与测试》,40~42页,化学工业出版社,北京,1989年。

[18] 福原節雄,繊維学会誌,**36**(7),290(1980).

[19] 福原節雄,ポリマーの友,**20**(2),122~130(1983).

[20] 同[1],1106~1107页。

[21] 同[1],1150~1152页,1218~1219页。

[22] 同[17],42~53页。

[23] 同[1],1168~1190页,1223~1231页。

[24] 郑正仁,橡胶工业,**37**(7),435~438;**37**(8),498~501(1990)。

[25] 同[18],**36**(7),290~298(1980).

[26] 北京橡胶研究所,化工技术(橡胶工业专辑),(2),(1972)。

[27] 杨顺根等主编,《橡胶工业手册》,修订版,第九分册(上册),280~292页,化学工业出版社,北京,1992年。

[28] P. B. 乌吉娜主编,北京橡胶工业研究所情报室译,《橡胶工业化学纤维帘布加工工艺学》,154~180页,石油化学工业出版社,北京,1978年。

[29] Buswell, A. G., Meyrick, T. J., *Rubber Industry*, **9**(4), 146~151(1975).

[30] Takeyama, T., Matsui, J., *Rubber Chemistry and Technology*, **42**(1), 216~242(1969).

[31] Iyengar, Y., *Journal of Applied Polymer Science*, **22**(3), 801~812(1978).

[32] 同[27],342~343页,468~473页,499~500页。

[33] 崔玉云主编,《橡胶制品设计与制造》,124页,化学工业出版社,北京,1984年。

[34] 同[17],350~355页。

[35] 同[4],p. 66.

[36] Couse, A. et al., *European Rubber J.*, **171**(11), 25 (1989).

[37] 叶可舒,橡胶工业,(4),38(1987)。

[38] Coleman, B. D., *J. Mech. Phys. Solids*, (7), 60(1958).

[39] 同[17],262页。

[40] 叶可舒,轮胎工业,(10),3(1991)。

[41] 张士齐,《轮胎力学与热学》,150页,化学工业出版社,北京,1988年。

[42] Eccher, S., *Rubber Chem. Technol.*, **40**(4), 1014(1967).

[43] Sharma, R. K. et al., "Tire Reinforcement and Tire Performance", pp. 273~283, ASTM, Baltimore, 1979.

[44] Shingo Futamurd, *Tire Science and Technology*, **15**(3), 198(1987).

[45] 神原広司,化繊月報,**27**(10),16(1974).

[46] Walter, J. D., "Mechanics of Pneumatic Tires", pp. 123~193, U. S. Department of Transportion Natinal Highway Traffic Safety Administration, Washington, 1981.

[47] 青木良栄,繊維学会誌,**5**(11),517(1973).

[48] 同[41],62页。


luoheji

# 络合剂 Complexing Agents

见螯合剂。

ma

# 麻 Bast Fibre and Leaf Fibre

姜繁昌　中国纺织大学纺织一系


1. 概述…… 293
2. 苎麻…… 293
2.1. 苎麻纤维的微细结构…… 294
2.2. 苎麻纤维的物理性质…… 294
2.3. 苎麻原麻的化学成分…… 295
2.4. 苎麻纤维的制取…… 295
2.4.1. 苎麻的剥制加工…… 295
2.4.2. 苎麻纤维的脱胶…… 296
2.5. 苎麻纤维的品质标准和检验…… 297
3. 黄麻、洋麻…… 297
3.1. 黄麻、洋麻纤维的微细结构…… 297
3.2. 黄麻、洋麻纤维的物理性质…… 298
3.3. 黄麻、洋麻纤维的化学成分…… 298
3.4. 黄麻、洋麻纤维的制取…… 298
3.4.1. 黄麻、洋麻剥制加工…… 298
3.4.2. 黄麻、洋麻纤维的精洗（即脱胶）…… 298
3.5. 黄麻、洋麻纤维的品质标准和检验…… 299
4. 亚麻…… 300
4.1. 亚麻纤维的微细结构…… 300
4.2. 亚麻纤维的物理性能…… 300
4.3. 亚麻纤维的化学成分…… 301
4.4. 亚麻纤维的制取…… 301
4.5. 亚麻纤维的品质标准及检验…… 301
5. 剑麻、蕉麻…… 302
基本参考文献…… 303


## 1. 概 述

麻是属于一年生或多年生的草本双子叶植物的韧皮纤维或单子叶植物的叶纤维。韧皮纤维作物都属双子叶植物，利用其茎中的韧皮纤维。叶纤维均属单子叶植物，利用其叶片或叶鞘的维管束纤维。韧皮纤维主要有苎麻、亚麻、黄麻、洋麻、大麻、罗布麻等；叶纤维主要有剑麻、蕉麻，凤梨麻、番麻、毛里求斯麻等。

韧皮纤维质地较柔软，亦称“软质纤维”；叶纤维质地粗硬，亦称“硬质纤维”。

麻纤维具有强度高，断裂伸长小，杨氏模量大，吸湿放湿快，抗腐性较强，但纤维粗硬等特点。

麻纤维可纯纺，亦可与其他天然纤维或化学纤维混纺，是良好的衣着用原料，也是国防、工业、装饰和包装材料用的重要原料。

中国麻类作物的生产，在世界上占有很重要地位，就产量而言，苎麻属世界第一位，黄麻、洋麻居世界第二位，其他如亚麻、剑麻、蕉麻亦占一定比重。苎麻主要分布在长江流域的温暖地区。菲律宾、泰国、巴西等国亦有生产。中国黄麻、洋麻主要分布在黄河流域和长江流域一带。世界上以东南亚各国产量较多，南美洲亦有一定生产。大麻遍及全国，南起云南，北达黑龙江，世界上以俄罗斯、意大利等国为多。纤维用亚麻主要集中在黑龙江、吉林二省，世界上以俄罗斯、欧洲一些国家盛产亚麻。中国的剑麻和蕉麻主要产于热带和亚热带地区，世界上主要分布于非洲和拉丁美洲的热带地区。

人类利用麻纤维的历史十分久远。在5000年前，人们已知利用苎麻作为纺织原料，从浙江吴兴钱山漾的新石器时代遗址出土的苎麻布残片，就是中国劳动人民利用苎麻作为纺织原料的见证。1972年湖南长沙马王堆掘出了一座保存完好的西汉初的古墓，从中出土了不少加工精细的苎麻织物，反映了当时苎麻在长江流域已普遍栽培。亚麻亦是世界上最古老的纤维作物之一。在石器时代，瑞士湖栖民族和古代埃及人民已经栽培亚麻，利用他的纤维织成衣料。在各地发现古代埃及木乃伊都是亚麻布包扎的。

## 2. 苎 麻

苎麻（ramie）为荨麻科苎麻属多年生宿根性草本植物。苎麻纤维具有良好的穿着服用性能，是一种优良的纺

织原料。中国是世界上苎麻主要生产国，约占世界总产量的80～90%。现将苎麻原麻产量列于表1。

表1　苎麻原麻产量

| 年代 | 1952 | 1957 | 1962 | 1967 | 1972 |
|---|---|---|---|---|---|
| 产量,kt | 40.4 | 52.6 | 14.6 | 29.1 | 27.3 |
| 年代 | 1977 | 1982 | 1990 | 1991 | 1992 |
| 产量,kt | 24.3 | 54.0 | 89.1 | 58.2 | 61.5 |

苎麻适宜种植于温带及亚热带，中国苎麻产地分布在北纬19°～39°之间的广大地区，有长江流域麻区，主要为湖南、四川、湖北、江西、安徽等省；华南麻区，主要是广西、广东、福建、云南、台湾等省、自治区；黄河流域麻区，主要是陕西、河南等省及山东的南部，其中长江流域麻区为中国的主要麻区。世界上以菲律宾、泰国、巴西等国种植苎麻较多。中国苎麻大多一年收获三季，分别称为头麻、二麻、三麻。纤维品质一般以头麻为好，二、三麻次之。

苎麻由于纤维长，强度大，吸湿放湿快，断裂伸长率小等特点，是良好的衣着用原料，可纯纺，亦可与化学纤维或其他天然纤维混纺，制成服装面料，针织用品，装饰用品等，亦可制成水龙带等工业用品。在国防上亦有一定用途。

## 2.1.　苎麻纤维的微细结构

纤维的微细结构，主要指形态结构和微细结构二部分。其中形态结构主要是指纤维的纵向形态和横截面形态。而微细结构主要是由结晶度、取向度、光学取向因数和非晶区取向因数等指标表示。

各不同品种的苎麻纤维，以及同一品种的根、中、梢部位的纤维，其结晶度、取向度、光学取向因数等均略有差异，现以3个品种的苎麻纤维的测试结果列表2、表3。

一般认为结晶度和取向度增高时，纤维的强度增加，伸长率降低。但研究表明，对于两相结构的纤维素纤维的结晶度和取向度对纤维的强度和伸长率的关系是较为复杂的。纤维取向度可以用晶区取向因数 $f_c$、非晶区取向因数 $f_a$、以及纤维的光学取向因数 $f_o$ 来表示。同品种苎麻不同部位处的纤维断裂强度、断裂伸长率和断裂比功是随结晶度、晶区取向因数和光学取向因数的增加而增加，但随着非晶区取向因数的增加而减少。

利用电子显微镜可以清晰地观察苎麻纤维的形态结构。在苎麻纤维的表面上有一条条比较粗的隆起条纹，在每一条粗的条纹中还包含着很多丝状的细条纹，丝状条纹的方向与粗条纹的方向完全一致。这些成辫状结构的粗条纹就是巨原纤，而丝状的细条纹就是微纤。苎麻纤维的巨原纤宽度为0.25～0.4μm，微纤的宽度约为2～5μm。微纤的螺旋角约为8°15′。苎麻纤维表面有麻节和横向裂纹，纤维表面粗糙，亦有较多孔洞，孔洞直径约0.1～2.5μm，这对纤维的染整有利。苎麻纤维的横截面一般为腰圆形或扁平行，有中腔。不同品种纤维的壁厚是不同的，头、二、三麻纤维的壁厚分别为13.49～19.27μm，14.93～21.13μm，13.68～23.42μm。

## 2.2.　苎麻纤维的物理性质

苎麻纤维的物理性质主要是指纤维的长度、细度、强

表2　苎麻纤维的结晶度

| 品　种 | 芦竹青 | | | | 黑皮莞 | | | | 黄壳早 | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 部位 | 根 | 中 | 梢 | 平均 | 根 | 中 | 梢 | 平均 | 根 | 中 | 梢 | 平均 |
| 结晶度,% | 63.40 | 64.14 | 59.84 | 64.14 | 65.56 | 63.43 | 53.33 | 60.77 | 66.43 | | 60.56 | 63.50 |

表3　苎麻纤维的取向因数、光学取向因数、非晶区取向因数、晶区取向因数

| 品　种 | 芦竹青 | | | | 黑皮莞 | | | | 黄壳早 | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 部位 | 根 | 中 | 梢 | 平均 | 根 | 中 | 梢 | 平均 | 根 | 中 | 梢 | 平均 |
| 取向因数 $R$ | 0.940 | 0.932 | 0.933 | 0.936 | 0.939 | 0.933 | 0.930 | 0.933 | 0.933 | | 0.930 | 0.932 |
| 光学取向因数 $f_o$ | 0.875 | 0.868 | 0.863 | 0.869 | 0.872 | 0.868 | 0.866 | 0.869 | 0.868 | | 0.863 | 0.866 |
| 非晶区取向因数 $f_a$ | 0.667 | 0.689 | 0.708 | 0.688 | 0.684 | 0.695 | 0.751 | 0.710 | 0.787 | | 0.830 | 0.809 |
| 晶区取向因数 $f_c$ | 0.964 | 0.964 | 0.965 | 0.960 | 0.967 | 0.969 | 0.967 | 0.968 | 0.892 | | 0.896 | 0.880 |

度、断裂伸长率和弹性模量等。苎麻纤维的平均长度长，强度大，吸湿放湿快，断裂伸长率小，但纤维支数低，弹性模量大，属“高强低伸”型纤维，且纤维较为粗硬，弹性较差。现将 10 个苎麻品种的物理性能的平均数列于表 4。

表 4　苎麻纤维物理性能

| | | |
|---|---|---|
| 纤维细度,tex | | 0.631 |
| 长　度 | 平均长度,cm | 6.03 |
| | 最大值,cm | 44.78 |
| | 标准差系数,% | 85.59 |
| | 4.5cm 以下短纤率,% | 56.74 |
| | 4.0cm 以下短绒率,% | 52.15 |
| 强　力 | 平均强力,mN | 440.71 |
| | 标准差系数,% | 37.73 |
| 断裂强度 | 平均强度,mN/tex | 671.89 |
| | 标准差系数,% | 40.76 |
| 断裂伸长率 | 平均伸长率,% | 3.76 |
| | 标准差系数,% | 23.30 |
| 断裂功 | 平均断裂功,$\times 10^{-5}$J | 9.31 |
| | 标准差系数,% | 59.15 |
| 断裂比功 | 平均断裂比功,$\times 10^{-5}$J/tex | 14.11 |
| | 标准差系数,% | 59.80 |
| 弹性模量 | 平均弹性模量,cN/tex | 176.55 |
| | 标准差系数,% | 28.91 |

苎麻纤维的物理性能可归结为“五高二低一快”。即纤维强度高，一般大于 5g/D，平均长度长，约 60mm 左右，弹性模量大，约 180～210g/D，长度不匀率大，CV 值为 85%左右，短纤维含量高，短于 40mm 的纤维含量约 50%左右，断裂伸长率低，约 2～4%，纤维支数低，约 0.454～1tex（1000～2000Nm），弹性回复率小，约 60～70%，吸湿放湿快。苎麻纤维的物理性能测试方法可按下列标准进行。

(1) GB 5881—86 苎麻理化性能试验取样方法；
(2) GB 5882—86 苎麻束纤维断裂强度试验方法；
(3) GB 5883—86 苎麻回潮率、含水率试验方法；
(4) GB 5884—86 苎麻纤维支数的试验方法；
(5) GB 5885—86 苎麻纤维白度的试验方法；
(6) GB 5886—86 苎麻单纤维断裂强度试验方法；
(7) GB 5887—86 苎麻纤维长度的试验方法。

## 2.3.　苎麻原麻的化学成分

苎麻原麻的化学成分，一般可分为纤维素和非纤维素二部分。纤维素是构成苎麻纤维的基础物质，非纤维素成分则包括半纤维素、果胶物质、木质素等，存在于原麻的单纤维之间，将单纤维粘结在一起，工业上习惯把非纤维素成分统称为“胶质”。

在苎麻生长过程中各种化学成分是不同的。不同地区、不同品种的原麻，其化学成分也有差异，中国苎麻主要品种原麻化学组成的测试结果（10 个品种的平均数）如表 5 所示。苎麻原麻化学成分测试方法可按 GB 5889—86 苎麻化学定量分析方法测定。

表 5　苎麻原麻化学成分

| 项目 | 脂肪蜡质 | 水溶物 | 果胶物质 | 半纤维素 | 纤维素 | 木质素 | 精干麻残胶 | 灰分 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 成分% | 0.54 | 7.35 | 4.04 | 13.29 | 73.59 | 1.19 | 1.92 | 3.53 |

## 2.4.　苎麻纤维的制取

麻茎生长成熟后，要及时收获。麻茎收获的迟早对纤维的品质及收获量影响很大。收获过早，纤维未充分发育，纤维细胞壁薄，纤维柔弱，强度较低，可纺性能亦差。收获过迟，不仅纤维收获量没有增加，而且纤维粗硬，机械性能及可纺性能降低，既不利于纺纱工艺，又影响下季麻的生长期，降低下季麻的产量。麻茎收获以后，即进行纤维的制取，苎麻纤维的制取主要分剥制加工和脱胶二部分。剥制加工的作用主要是制取原麻，脱胶的作用主要是从原麻中制取苎麻纤维，即精干麻，以适应纺织工程的需要。

### 2.4.1.　苎麻的剥制加工

麻茎收获后要及时进行剥制加工。剥制就是将麻皮与麻杆分离，并刮去麻壳。剥制包括以下二方面的内容：(1) 剥皮　是使麻茎上的麻皮与麻杆分离，其方法有二，①为扯剥法，剥皮与收获同时进行，其特点是直接从麻株上扯剥麻皮；②为砍剥法，其特点是用竹杆打落麻叶，再用快刀齐泥砍割麻茎，扎捆后浸水，而后剥皮。(2) 刮麻　亦称刮青，是刮除鲜皮外部的皮壳（青皮）。苎麻青皮是比较发达的，刮麻质量的优劣，对苎麻纤维的脱胶，纺织加工及织物后整理过程的影响很大，如果青皮刮不净，残留在原麻上，则由于青皮中一些化学成分对酸、碱的作用极其稳定，造成原麻脱胶不净，影响精干麻质量，从而影响纱线、织物的后整理加工，易形成各种印染疵点。剥制后的麻皮晒干后就是苎麻纺织厂的原料，称为原麻。原麻还必须根据标准进行分等分级，以适应苎麻纺织工业的要求。

### 2.4.2. 苎麻纤维的脱胶

在苎麻原料中，除含有纤维素外，尚含有一些非纤维素成分，主要是脂肪蜡质，水溶物、果胶物质、半纤维素、木质素等，这些物质统称为"胶质"。从原麻中去除胶质的过程，称为脱胶。苎麻原麻中约含有25%左右的胶质。苎麻一般采用化学脱胶方法，也有先用微生物脱胶后再经化学脱胶处理。化学脱胶法是利用纤维素与胶质对酸、碱、氧化剂作用稳定性的不同而达到去除胶质的方法。根据不同的产品要求，苎麻化学脱胶又可分为二煮法、二煮一炼法、二煮一漂法和二煮一漂一炼法等。其工艺流程如表6所示。

表6 脱胶工艺流程

| 工序 \ 方法 | 二煮法 | 二煮一炼法 | 二煮一漂法 | 二煮一漂一炼法 |
|---|---|---|---|---|
| 拆包分把 | △ | △ | △ | △ |
| 装笼 | △ | △ | △ | △ |
| 原麻浸酸 | △ | △ | △ | △ |
| 水洗 | △ | △ | △ | △ |
| 一煮 | △ | △ | △ | △ |
| 水洗 | △ | △ | △ | △ |
| 二煮 | △ | △ | △ | △ |
| 打纤 | △ | △ | △ | △ |
| 酸洗、水洗 | △ | △ | | |
| 漂白、酸洗、水洗 | | | △ | △ |
| 脱水 | △ | △ | △ | △ |
| 抖麻 | △ | △ | △ | △ |
| 精炼 | | △ | | △ |
| 水洗 | | △ | | △ |
| 脱水 | | △ | | △ |
| 抖麻 | | △ | | △ |
| 给油 | △ | △ | △ | △ |
| 脱水 | △ | △ | △ | △ |
| 烘干 | △ | △ | △ | △ |

从表6中可知，不论哪种脱胶工艺流程，均可分为预处理、煮炼和后处理3个阶段。

(1) 预处理　预处理的目的是将一定重量的原麻扎成松紧适度的麻把，扎把重量一般为0.5～0.8kg。此外，还负担起原麻管理作用，对不同地区、不同品种，以及含胶量差异较大的原麻进行拣选，使脱胶较为均匀。并在煮炼前先用清水或酸液或含氯漂白剂进行处理，除去原麻中大部分水溶物，水解部分果胶或使木质素氯化或氧化，以减轻煮炼时的负担，对节约用碱，改善产品质量均有帮助，同时使原麻预先松解膨胀，能使煮炼时产生的碱离子易于渗透进入原麻中，提高煮炼效率。浸酸的主要工艺参数如表7所示。

表7 浸酸的工艺参数

| 浴比 | 浸酸浓度，g/L($H_2SO_4$) | 时间，h | 温度，℃ |
|---|---|---|---|
| 1∶10～12 | 1.5～2.0 | 2.5 | 50～60 |

(2) 煮炼　煮炼是化学脱胶的主要工序，其目的是通过碱的作用以去除胶质。目前大部分工厂均采用分级和高压煮炼。煮炼的主要工艺参数如表8所示。

表8 煮炼的主要工艺参数

| 项目 \ 工序 | 一煮 | 二煮 |
|---|---|---|
| 浴比 | 1∶10～12 | 1∶10～12 |
| NaOH，% | 废液 5～6 | 新液 10～14 |
| $Na_2SiO_3$，% | 3～4.5 | |
| 时间，h | 1 | 4 |
| 压力，MPa(kgf/cm²) | 0.196(2) | 0.192(2) |

(3) 后处理　苎麻原麻经煮炼后，色泽较深，在纤维上还残留有胶质和碱，后处理的目的就是进一步去除这些胶质和残碱，并使纤维干燥，且保持较松散状态。后处理包括打纤、酸洗、水洗、脱水、给油、干燥等工序，有时还根据产品的不同要求，需经精炼、漂白工序。打纤是利用木槌对水浸状态的麻束进行拷打，以除去残留的胶质及其他物质。打纤随原料质量的情况，决定打击次数的多少，原料差的打击次数宜较多，拷麻以一次拷打转数及每次装麻把数为主要参数，一般每次装麻10～15kg，每次处理时间为5～8转。转盘转速1.3r/min，喷水压力1.5～2.0kg/cm²。酸洗的作用为中和残留在纤维上的碱液，溶解色素。目前酸洗和水洗在酸洗联合机上进行。酸洗时酸液的浓度一般为1.5～2g/L，溶液温度为常温。在脱胶过程中水洗是必要的，主要去除上述各工序中残存于纤维上的药剂和残胶，但亦不必每道工序后均采用，在保证精干麻质量的前提下，应尽量少用，以期节约用水，减少工序，降低成本。水洗的主要参数为冲洗水压，一般为0.196MPa(2kgf/cm²)，冲洗后要求纤维接近中性，pH值为5～7。脱水在给油前采用，是为了提高给油效率，给油工序后采用则是为了提高烘干机的效率。纤维经脱水后，含水率应在50～55%。脱胶后的纤维如果直接干燥，则纤维较粗硬且成束状的缺点，柔软度和洁白度亦感不足。给油的目的主要使纤维柔软、松散、洁白，有利于纺纱工程的进行，给油的主要工艺参数如表9所示。

表9 给油工艺参数

| 项目 | 浴比 | 加乳化油 % | 溶液温度 ℃ | 处理时间 h | 工业皂 % |
|---|---|---|---|---|---|
| 工艺参数 | 1∶7～15 | 1.5～2.0 | 80～90 | 3～4 | 1～2 |

采用精炼、漂白工序与否，要根据产品的要求决定。采用精炼能进一步去除残胶，因而精干麻残胶率低，色泽洁白，纤维柔软，一般在织造要求高的纯麻织物时采用。漂白的目的是用氧化或氧化作用去除木质素，增加纤维的洁白度和柔软度，但纤维强力下降较多，一般在织造涤麻织物时采用。精炼和漂白工序的主要参数如表10所示。

表10 精炼和漂白工序工艺参数

| 精炼 | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 项目 | 浴比 | NaOH % | $Na_2CO_3$ % | 处理时间,h | 溶液温度,℃ |
| 工艺参数 | 1∶7～10 | 1～2 | 2～3 | 煮2h 闷4h | 100 |
| 漂白 | | | | | |
| 项目 | 浴比 | 有效氯浓度 g/L | 溶液pH值 | 处理时间,min | 溶液温度,℃ |
| 工艺参数 | 1∶7～10 | 0.5～1.0 | 8.5～11 | 3～5 | 常温 |

为了适应纺纱工艺要求，精干麻最后必须进行烘燥。烘燥温度为70～75℃，蒸汽工作压力为0.392MPa ($4kgf/cm^2$)。烘干后精干麻的回潮率应在6～9%。

## 2.5. 苎麻纤维的品质标准和检验

中国已制订苎麻国家标准，其标准号为GB 7699—87。其主要内容为按苎麻（原麻）纤维细度分为甲、乙两类。单纤维细度在556mtex（分号）及以下（公制支数在1800支及以上）的为甲类。单纤维支数在556mtex（分号）以上（公制支数在1800公支及以下）的为乙类。根据苎麻（原麻）的外观品质分为一、二、三等，各等内按长度分为一、二、三级（简称三等九级）。等级规定如表11所示。各等级含杂率（麻骨、皮壳、碎屑等）不超过1%。各等级的含水率不大于14%。

表11 苎麻原麻等级标准

| 品质条件 \ 长度级别，cm（等级差率，%） | | 一级 130及以上 | 二级 90及以上 | 三级 50及以上 |
|---|---|---|---|---|
| 一等 | 刮制好，斑疵，红根很少 | 113 | 108 | 103 |
| 二等 | 刮制较好，斑疵，红根少 | 105 | 100 | 95 |
| 三等 | 刮制较好，斑疵，红根较多 | 97 | 92 | 87 |

## 3. 黄麻、洋麻

黄麻（jute）又称络麻，属椴树科黄麻属的一年生草本植物。它有两个主要品种：一种是圆果种，在国际市场上又称“白麻”；另一种是长果种，在国际市场上又称“红麻”。长果种的纤维较细，品质较为优良，可纺细纱支数较高。圆果种纤维较粗，但产量较高。黄麻适宜生长的区域很广，无论热带及温带均可栽培。中国黄麻主要分布于长江流域和华南地区，如广东、浙江、江西、湖南、湖北、福建、江苏、山东、安徽、四川和台湾等地。世界上黄麻的主要产地是孟加拉、巴基斯坦、印度、巴西、阿根廷、尼泊尔、伊朗、埃及、印度尼西亚等国。黄麻主要用作包装材料、地毯及地毯底布、钢丝绳芯纱、导火纱、装饰用布等。洋麻（kenaf）又称槿麻，属锦葵科木槿属一年生草本植物。它亦有两个主要品种：一种是南方型洋麻；另一种为北方型洋麻。洋麻纤维比黄麻纤维粗硬，纺纱性能亦差些。洋麻对风土的适应性较强。中国洋麻产地分布较广，以广西、安徽、河南、山东、广东、浙江省为最多，其次是江苏、福建、江西、湖南、四川和台湾等省。世界上生产洋麻的国家主要是印度、俄罗斯、越南、伊朗、埃及、巴西、缅甸和泰国。洋麻主要用于制作包装材料。

中国历年黄麻、洋麻产量如表12所示。

表12 中国黄麻、洋麻产量

| 年代 | 产量，$\times10^4t$ | 年代 | 产量，$\times10^4t$ |
|---|---|---|---|
| 1952 | 15.3 | 1982 | 53.0 |
| 1957 | 15.05 | 1987 | 56.87 |
| 1962 | 6.60 | 1990 | 72.60 |
| 1967 | 18.20 | 1991 | 51.30 |
| 1972 | 18.90 | 1992 | 61.89 |
| 1977 | 43.10 | | |

## 3.1. 黄麻、洋麻纤维的微细结构

黄麻、洋麻纤维分单纤维和纤维束两种结构。其形态结构为：单纤维横截面均呈多角形（以五角形或六角形较多），细胞中腔大小不一致，细胞壁厚亦不规则，单纤维纵向呈长纺锤状，即两端尖，偶有小分叉出现，纵向表面均光滑无捻曲，偶有横向的痕迹出现。黄麻纤维束由10～15根、洋麻由17～43根单纤维集合而成。黄麻、洋麻纤维的结晶度、取向因数 $R$ 和光学取向因数 $f$。如表13所示。

表13 黄麻、洋麻纤维的结晶度、取向因数 $R$ 和光学取向因数 $f_o$。

| 项目 / 品种 | 结晶度,% | 取向因数 $R$ % | 光学取向因数 $f_o$,% |
|---|---|---|---|
| 黄麻 | 54 | 0.9056 | 0.5774 |
| 洋麻 | 61 | 0.9044 | 0.5784 |

## 3.2. 黄麻、洋麻纤维的物理性质

黄麻单纤维长1～6mm，宽10～27μm；洋麻单纤维长2～6mm，宽18～30μm。由于黄麻、洋麻单纤维长度很短，因此生产上不用单纤维纺纱，而是以束纤维即工艺纤维纺纱，所以一般以熟麻经梳麻机梳理后形成的工艺纤维来表示其纤维的物理性能。黄麻、洋麻工艺纤维的物理性能如表14所示。

表14 黄麻、洋麻工艺纤维物理性能

| 项目 \ 品种 | 黄麻 | 洋麻 |
|---|---|---|
| 工艺纤维号数 tex(Nm) | 4～2.22 (250～450) | 5.56～3.33 (180～300) |
| 工艺纤维长度 mm | 170～230(头梳) 160～210(式梳) | 170～230(头梳) 160～210(式梳) |
| 工艺纤维强度 N/0.3Nm (kgf/0.3Nm) | 235.36～372.65 (24～38) | 313.81～411.88 (32～42) |
| 工艺纤维柔软度,捻/20cm | 24～25 | 21～22 |
| 工艺纤维断裂伸长率,% | 2～4 | 2～4 |
| 密度,g/cm³ | 1.211 | 1.272 |

工艺纤维长度测试方法　在麻卷或麻条中随机抽取10g以上的试样。将试样放在黑板上，进行粗拉。使工艺纤维伸直、平行、剔除硬皮、杂质等，并将工艺纤维按长度初步分成四档：200mm以上；150～200mm；100～150mm；50～100mm。进行细拉，将各档工艺纤维分别精细地拉一遍，使其全部伸直、平行，并且将工艺纤维一端放齐。将短于50mm的工艺纤维剔除。然后排黑板。将各档整齐的工艺纤维，每3～10根从顶部自长而短地抽出，垂直地排列在划分组线的黑板上，待一组排好后，再另排一组，直到排完为止。然后进行算术平均长度，加权平均长度，长度不匀率等计算。

工艺纤维支数测试方法　是将上述排黑板分组后的150～200mm这一档的工艺纤维中部用长50mm的支数取样板切取50mm长的工艺纤维，点数500根，然后烘干，称得干燥重量，计算得工艺纤维支数。

原麻纤维强度测试方法　按进厂原料每等级包数的5%抽取样包，但总数最少不得低于5包。每包随机抽取原麻1绞，每绞取5个小样。每绞麻在去梢330mm后的中部，剪取长度为300mm的束纤维（如原麻短于1m时不去梢）。并称取1g的试样，以测试其强度。

柔软度的测试方法　按进厂原料每等级5%抽取样包，但总数最少不得低于5包。每包随机抽取1绞，每绞取5个小样。在麻束去梢330mm的中部，剪取300mm的原麻纤维，称取0.1g的试样。将试样平直，无捻曲地夹在手摇捻度机两端的夹钳中（夹钳距离为200mm），然后加捻到纤维断裂，即得纤维的柔软度。

## 3.3. 黄麻、洋麻纤维的化学成分

黄麻、洋麻纤维的化学成分如表15所示。

表15 黄麻、洋麻的化学成分

| 项目 / 品种 | 纤维素 % | 半纤维素,% | 果胶 % | 木质素 % | 脂蜡质 % | 灰分 % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 黄麻 | 59～63 | 14～16 | 0.5～1 | 9～17 | 0.3～0.5 | 0.5～1.5 |
| 洋麻 | 48～61 | 13～19 | 0.5～1 | 10～20 | 0.2～0.6 | 0.2～0.6 |

黄麻、洋麻纤维的化学成分测试方法与苎麻纤维相同。各成分含量的多少随麻的品种、产地、等级、成熟度等而有差异。

## 3.4. 黄麻、洋麻纤维的制取

### 3.4.1. 黄麻、洋麻剥制加工

黄麻、洋麻皮层的剥取，在中国一般有“鲜剥”和“沤剥”之分。前者是在收获季节，在田间拔取麻株后，即剥下其鲜皮，再行精洗（即脱胶）而制成熟麻。后者是将麻株拔取后即带杆精洗，待麻脱胶适度后，在精洗区剥取韧皮纤维，随即漂洗干净而成熟麻。

### 3.4.2. 黄麻、洋麻纤维的精洗（即脱胶）

黄麻、洋麻的精洗，就是利用微生物的发酵作用，使韧皮中除纤维素以外的大部分物质分解并溶于水，从而得到熟麻纤维。利用微生物发酵脱胶的称细菌脱胶。中国目前全部采用天然细菌脱胶。天然细菌脱胶是利用天然的河道、湖泊、池塘、地沟或麻田筑坝灌水，把麻皮（或麻茎）浸渍其中，借着大气的温度，在足够的营养条件下，使微生物大量繁殖，分泌出特种果胶酶，水解果胶等物质，使纤维束与其他非纤维组织分离，经漂洗、晒干，获得可供纺织用的纤维。按其取用原料预处理方法的不同，可分为剥皮精洗和带杆精洗。剥皮精洗又可分为干皮精洗和鲜皮精洗两种。干皮精洗是将剥下的麻皮先晒干、贮存，再将干皮进行精洗。鲜皮精洗是将剥下的鲜麻皮直接浸入河道或池塘中进行精洗。带杆精洗是将麻株连根拔

起扎成小捆，连杆浸入池塘水中进行精洗。由于化费工时较少，工效高，收获进度快，对下季作物及时播种有利，且精洗率高（比鲜皮精洗高 5%左右），根、梢和内、外层脱胶均匀，麻骨、杂质少，熟麻纤维平均强力比鲜皮精洗约高 12%左右。它的主要缺点是熟麻纤维色泽较黑，麻株浸水后浮力较大，故在浸麻操作时不够方便，且麻杆不能利用。天然细菌脱胶的工艺流程如下所示。

剥皮精洗流程：

剥皮（鲜皮/干皮）→选麻与扎把→浸麻→洗麻（机械洗麻/手工洗麻）→晒麻与收麻→整理与分级→打包成件

带杆精洗流程：

麻茎→选麻成捆→浸麻→压麻→碎根剥洗→晒麻与收麻→整理与分级→打包成件

生麻在精洗过程中，由于胶质的分解程度不同，其纤维的分离状态亦不同。一般脱胶至七成时，就可以开始捞洗，脱胶至八成时，纤维分离良好，强力亦高，为脱胶最适宜程度，这时应该进行全面捞洗和漂洗。捞洗过早，纤维脱胶偏生，分离不良，柔软度差；捞洗过迟，纤维脱胶偏熟，强力和精洗率均有降低趋势。生麻各期脱胶征状特点见表 16。

表 16　生麻各期脱胶征状特点

| 脱胶程度 | 表皮及里面征状 | 纤维状态 | 其他 |
|---|---|---|---|
| 一成(1/10) | 里面微起粘性带光滑状态 | 纤维生硬不分离 | 呈淡褐色 |
| 二成(2/10) | 里面光滑更明显，表面尚无作用 | 纤维生硬不分离 | 呈淡褐色 |
| 三成(3/10) | 里面光滑结层，表面微起作用 | 纤维尚不能分离 | 呈淡褐色，微显绿色 |
| 四成(4/10) | 里、表面均可看出胶质已开始分解 | 纤维略可分离 | 漂洗时微有胶质漂浮水面 |
| 五成(5/10) | 里、表面手触滑腻，带软性 | 少数纤维可分离 | 呈淡绿色 |
| 六成(6/10) | 里、表面手触已感松软 | 约 60%纤维可分离 | 呈绿色 |
| 七成(7/10) | 手触松软，表皮已可漂落 | 靠近表皮纤维尚带硬性 | 仍显绿色 |
| 八成(8/10) | 手触更软，表面稍带滑性，极易漂落 | 在根部纤维有胶质沾粘 | 带光亮的绿色 |
| 九成(9/10) | 手触松软，胶质少，微有滑性 | 纤维分离 | 呈微绿色 |
| 十成(10/10) | 表面已无绿色育皮和胶质，色褐亮，柔软而松 | 纤维分离松散 | 经漂洗去杂质后，呈白色，有光泽 |

根据细菌脱胶中微生物的生殖与活动要求，发酵在水温 28～34℃之间为最佳。一般 8～10 天便可完成脱胶过程；为使微生物加快繁殖，应选择有机质丰富的软质水浸麻。麻的发酵细菌适宜于中性或微碱性的环境中，水的 pH 值应在 7.1～8 之间；水层深度一般为 0.8～2.3m 的河道或池塘中均可浸洗。浸麻的形式、方法不同，直接关系到麻浸水后的紧密程度和与水的接触面的大小，如麻捆排列过紧，与水的接触面小，就会影响麻的发酵时间和脱胶的均匀程度。

## 3.5.　黄麻、洋麻纤维的品质标准和检验

中国已制订黄麻、洋麻国家标准，其标准号为 GB 12945～12946－91。其主要内容为根据熟黄麻的脱胶、强力、长度分为一、二、三、四等。二等为标准等，四等以外为等外。其分等规定如表 17 所示。

表 17　熟黄麻分等

| 项目 / 等别 | 脱　　胶 | 强力 N(kgf) | 长度 cm |
|---|---|---|---|
| 一等 | 纤维分离良好，手感柔软，偶感轻微硬性，富有光泽，斑疵微 | ≥ 225 (26) | ≥130 |
| 二等 | 纤维分离尚好，手感尚柔软，稍有硬性，有光泽，斑疵少 | ≥ 235 (24) | |
| 三等 | 纤维分离较差，手感较硬，略有硬皮、硬块，光泽较差，斑疵稍多 | ≥ 206 (21) | |
| 四等 | 纤维分离差，硬块、硬皮较多，光泽差，斑疵较多 | ≥ 176 (18) | ≥100 |

熟黄麻回潮率不高于 16.28%（相当于含水率 14%）。含杂率一等不高于 1.0%；二、三等不高于 1.5%；四等不高于 2.0%。品质检验可按 GB/T 12411.1 黄、洋麻纤维试验取样方法；GB/T 12411.2 黄、洋麻纤维断裂强力试验方法；GB/T 12411.5 黄、洋麻纤维回潮率试验方法；GB/T 12411.6 黄、洋麻纤维含杂率试验方法执行。

熟洋麻的分等标准如表 18 所示。

表 18　熟洋麻的分等

| 项目 / 等别 | 脱　　胶 | 强力 N(kgf) | 长度 cm |
|---|---|---|---|
| 一等 | 纤维分离良好，手感柔软，偶感硬性，富有光泽，斑疵微 | ≥294 (30) | ≥130 |
| 二等 | 纤维分离尚好，手感尚柔软，稍有硬块和硬皮，有光泽，斑疵少 | ≥274 (28) | |
| 三等 | 纤维分离较差，手感较硬，有硬块，硬皮，光泽较差，斑疵稍多 | ≥235 (24) | |
| 四等 | 纤维分离差，硬块，硬皮较多，光泽差，斑疵较多 | ≥196 (20) | ≥100 |

熟洋麻回潮率、含杂率标准与熟黄麻相同。品质检验亦与熟黄麻相同。

## 4. 亚 麻

亚麻（flax）是亚麻科亚麻属一年生草本植物。主要有以下3种：纤维用亚麻，又称长茎麻，茎高60～125cm，取其纤维可纺织，所以是亚麻纺织工业的主要纤维原料，中国主要产地是东北的黑龙江、吉林二省。此麻在俄罗斯较多，欧洲国家亦盛产亚麻。两用亚麻，俗称胡麻，又称中茎麻，茎高在50～70cm，取其纤维用于纺织，取其籽可榨油。中国主要产地是西北各省及内蒙古自治区。油用亚麻，又称多枝麻或短茎麻，茎高为30～50cm，主要是取其籽榨油，此麻中国甚少，多产于印度、阿根廷等国。

### 4.1. 亚麻纤维的微细结构

不同品种、不同地区的亚麻纤维其微细结构略有差异，如表19所示。

表19 不同品种不同地区的亚麻纤维结晶度和取向因数

| 品种 / 项目 | 吉林亚麻 | 黑龙江亚麻 | 河北胡麻 | 宁夏胡麻 |
|---|---|---|---|---|
| 结晶度，% | 64.66 | 67.83 | 64.20 | 69.00 |
| 取向因数 $R$ | 0.926 | 0.941 | 0.940 | 0.931 |

亚麻纤维经碱和漂白处理后，其微细结构的变化，如表20和表21所示。

表20 碱浓度与亚麻纤维结晶度和取向因数的关系

| 碱液浓度 g/L | 0 | 50 | 100 | 130 | 160 | 190 | 220 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 结晶度，% | 67.83 | 66.97 | 58.42 | 53.45 | 51.56 | 52.75 | 49.14 |
| 取向因数 $R$ | 0.941 | 0.937 | 0.867 | 0.866 | 0.822 | 0.823 | 0.870 |

表21 有效氯含量与亚麻纤维结晶度和取向因数的关系

| 漂白液有效氯含量 g/L | 0 | 0.5 | 1.0 | 1.5 | 2.0 | 2.5 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 结晶度，% | 67.83 | 65.31 | 64.45 | 67.87 | 63.51 | 61.46 |
| 取向因数 $R$ | 0.941 | 0.9345 | 0.9395 | 0.9345 | 0.9325 | 0.9320 |

亚麻、胡麻纤维的结晶度一般在0.64～0.69之间，亚麻纤维经NaOH处理后，其结晶度随NaOH浓度的增加而下降。亚麻纤维经NaClO处理后，其结晶度随有效氯浓度的增加而降低，但其下降幅度没有NaOH处理后大。亚麻、胡麻纤维的取向因数在0.92～0.95之间，不同地区同一麻类，其取向度则稍有差异。经NaOH处理后，取向因数亦有明显下降，随着NaOH浓度增加，则取向因数下降，经NaClO处理后，其取向因数稍有下降，但不明显。

亚麻、胡麻纤维的形态结构是表面均很粗糙，不同程度地存在纵向缝隙和孔洞，横向有枝节，无天然卷曲，横截面呈多边形，有中腔。胡麻纤维中腔比亚麻相对大些。碱处理后，纤维纵向发生转曲和两根或多根纤维的互相扭转，纤维表面变得较光滑，同时也添了一些蚀痕，且深度不一。纤维的横截面也发生变化，由原来的多边形逐渐向长圆形和腰圆形转化。经漂白（NaClO）处理后的亚麻纤维，随着漂液中有效氯含量的增加，纤维表面变得光洁，而后又不同程度地受到损伤，纤维纵向表面出现一个个小孔洞，有些纤维还出现纵向沟槽，横截面多边形形态减少，以腰圆形和长圆形为多。

### 4.2. 亚麻纤维的物理性能

亚麻原级纤维（即单纤维）的平均长度为10～26

表22 亚、胡麻工艺纤维物理性质

| 指标 / 品种 | 纤维长度 mm | 纤维细度 tex (Nm) | 断裂强度 mN | 断裂强度 cv% | 断裂强度 mN/tex | 断裂伸长率 % | 断裂伸长率 cv% | 断裂功 $\times10^{-5}$J | 断裂功 cv% | 断裂比功 $\times10^{-5}$ J/tex | 杨氏模量 cN/dtex | 杨氏模量 cv% |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 亚麻打成麻 | 400～900 | 3.026 (330.51) | 897.18 | 67.93 | 296.49 | 2.495 | 37.03 | 27.11 | 102.6 | 8.96 | 107.82 | 37.53 |
| 胡麻打成麻 | 400～900 | 4.406 (226.97) | 919.13 | 57.81 | 290.22 | 2.924 | 38.64 | 31.62 | 87.79 | 9.98 | 110.29 | 34.41 |
| 亚麻梳成麻 | | 1.747 (572.4) | 838.08 | 81.54 | 479.73 | 2.97 | 34.12 | 29.67 | 96.28 | 16.66 | 152.06 | 76.82 |
| 胡麻梳成麻 | | 4.057 (264.51) | 933.64 | 56.77 | 230.13 | 2.72 | 35.99 | 29.59 | 89.49 | 7.29 | 80.13 | 42.37 |

mm，长度不匀率cv值为50～100%，原级纤维的细度为125～550mtex，一般在167～333mtex较多，强度约为5.49～7.94cN/tex，断裂伸长率约2～4%。由于亚麻原级纤维较短，因此一般均用工艺纤维纺纱。亚麻、胡麻工艺纤维的物理性质如表22所示。

亚麻打成麻纤维的特数比胡麻纤维为低，说明亚麻打成麻质量比胡麻为优。亚麻梳成麻纤维特数较亚麻打成麻为低，降低37%左右，说明梳理作用对工艺纤维的分劈是明显的。而胡麻打成麻经梳理后，纤维特数降低8%左右，说明梳理对胡麻工艺纤维的分劈作用不及亚麻显著，因此在加工胡麻纤维时，适当加大针密或增加梳麻机上针帘道数对胡麻工艺纤维细度的提高是有利的。亚麻梳成麻的断裂强度比打成麻约高48%左右，说明梳理后有利于成纱品质指标的提高。胡麻梳成麻和打成麻的断裂强度均较亚麻为低，说明胡麻质量较亚麻为差。亚麻、胡麻的断裂伸长率一般在2～3%，与其他麻纤维相似。

## 4.3. 亚麻纤维的化学成分

亚麻、胡麻纤维的化学成分如表23所示。

表23　亚麻、胡麻化学成分

| 品种 / 成分 | 亚麻 | 胡麻 |
|---|---|---|
| 纤维素，% | 63.63～68.83 | 65.81～73.2 |
| 木质素，% | 6.50～7.72 | 4.23～7.23 |
| 半纤维素，% | 16.09～18.21 | 13.21～17.35 |
| 果胶物质，% | 2.41～2.76 | 2.14～4.55 |
| 水溶物，% | 3.97～5.14 | 5.36～6.80 |
| 脂蜡质，% | 1.59～3.40 | 0.80～3.17 |
| 聚合度 | 1703～2565 | 1734～2574 |

不同麻号的亚麻、胡麻与其化学成分的含量间有一定的相关关系，即高号麻的纤维素含量较高，木质素、半纤维素等含量较低，低号麻则反之。

## 4.4. 亚麻纤维的制取

从亚麻茎中获取纤维的方法称为脱胶、浸渍或沤麻。即在微生物的作用下，破坏麻茎中的果胶等物质，使韧皮层中的纤维素与其周围的组织物分开，以获得有用的纺织纤维。国内外采用的浸渍方法有以下几种：(1)雨露浸渍法，将亚麻麻茎铺放在露天空场20～30天，任其露浸雨淋，使微生物繁殖，直至完全变成干茎，从干茎中取得的纤维称为雨露麻。此法条件简单，但因雨水和露水受自然条件的影响不能有效控制，雨露麻的质量完全取决于天气条件。(2)冷水浸渍法，将麻茎放在池塘河泊中浸渍7～25天，利用天然的水来完成沤麻目的，此法简单，但获得纤维质量较差。(3)温水浸渍法，是国内外普遍采用的方法之一，即把麻茎放在沤麻池中，在32～35℃的水温条件下，浸渍40～60h，直到完全制成干茎。温水浸渍后得到的干茎称为水浸麻。由于对沤麻条件能控制，因此水浸麻纤维的特点是均匀，强度高，柔软度和分裂度较好。(4)嫌气空气沤麻法，将麻茎置于乏氧的空气条件下，利用嫌气菌（如氢菌、果胶菌等）来完成沤麻任务，这种方法得到的麻，呈灰色和奶油色，具有强力高，色泽均匀等优点，且沤麻时间可比温水浸渍法省去一半左右。(5)蒸汽沤麻法，将麻置于一个密闭的蒸汽锅中，在$2.5\times10^5$Pa（2.5atm）下，对麻蒸煮1～1.5h，但所得纤维较为粗硬。

亚麻初步加工流程为：亚麻原茎→选茎与束捆→浸渍→干燥→入库养生成干茎→碎茎→打麻→{打成麻→手工梳理→分号成束→打包；粗麻→粗麻处理→粗麻成包}

(1)选茎：由于亚麻作物受到栽培中各项自然条件的影响，生长后的麻茎质量情况也有所不同，不同质量的麻茎将有不同的浸渍工艺，因此要严格选茎。(2)浸渍：浸渍是获得亚麻纤维质量好坏的关键工序，它将按亚麻原茎的质量，在一定温度条件下，严格掌握浸渍时间。(3)干燥：可采用自然条件干燥和干燥机干燥，自然干燥后的亚麻纤维，手感柔软，有弹性，光泽柔和、色泽均匀，比机器干燥的纤维优良。(4)碎茎：为了将亚麻干茎中的木质部分压碎、折断，使它与纤维层脱离，一般是采用12对沟纹罗拉组成的碎茎机，沟纹罗拉的转速为60～70r/min，每小时能碎干茎500kg左右。(5)打麻：为了把碎茎后的麻屑（木屑和杂质等）去除，而获得可纺的亚麻纤维——打成麻。一般均采用双面打麻轮各装有二把打击刀的打麻机，打麻轮的速度为200～400r/min，经过此机后，可从干茎中获得12%左右的打成麻，14%左右的粗麻，工厂中普遍采用碎茎～打麻联合机。(6)粗麻处理：打麻机上打下的落麻中含有60%左右的麻屑，为了尽可能去除这些杂质，使落麻成为有纺纱价值的粗麻，采用振荡机进行处理，但经该机处理后，粗麻中的麻屑含量仍在30%以上。

## 4.5. 亚麻纤维的品质标准及检验

亚麻打成麻的质量标准主要是：打成麻的长度及其不匀率；纤维的强度；纤维的可挠度；纤维的细度；纤维的成条性；纤维的油性，纤维的重度；含杂率；色泽。打成麻纤维质量的优劣以麻号表示。中国打成麻麻号采用8、10、12、14、16、18号共6个等级。评定打成麻麻号的主要依据为下列指标。(1)270mm长，400mg重的束纤维断裂强度；(2)打成麻经梳理后得到的梳成麻纤维长度；(3)纤维的细度（即分裂度）；(4)含杂率；(5)纤维色泽。

各打成麻麻号经栉梳后的纤维长度如表24所示。

表24　各打成麻麻号经栉梳后的纤维长度

| 打成麻麻号 | 8# | 10# | 12# | 14# | 16# | 18# |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 梳成麻纤维长度,mm | 390 | 400 | 410 | 430 | 450 | 450 |

注:各号打成麻的纤维长度不得低于450mm,经梳理后的梳成麻纤维长度不得低于350mm。

各号打成麻的含杂率如表25所示。

表25　各号打成麻的含杂率

| 打成麻麻号 | 8# | 10# | 12# | 14# | 16# | 18# |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 含杂率,% | <5 | <4 | <4 | <3 | <3 | <3 |

打成麻纤维颜色,规定为黄、浅灰、绿、深灰、杂色5种。中国打成麻的实际评定,是同打成麻麻号的标准样品进行对照。

各号打成麻可预测到的纺纱支数如表26所示。

表26　各号打成麻可预测到的纺纱支数

| 打成麻麻号 | 8# | 10# | 12# | 14# | 16# | 18# |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 可纺支数 Nm | 10～13 | 14～17 | 18～22 | 23～27 | 28～31 | 32～36 |

黑龙江省亚麻原茎收购质量标准如表27所示。

表27　黑龙江省亚麻原茎收购质量标准

| 等级 | 质量标准 |
|---|---|
| 特等 | 茎长66.6cm以上,呈淡黄色,淡褐色,光泽好,收获适时,细度14～15株/3.3cm,含短麻10% |
| 一等 | 茎长56.6cm以上,呈黄色、黄褐色,光泽较特等稍次,收获稍差,细度14～28株/3.3cm,含短麻10% |
| 二等 | 茎长46.6cm以上,色泽、细度、成熟度较一等差,含短麻10% |
| 三等 | 茎长36.6cm以上,混合杂色(黑褐色除外),无光泽,麻茎粗细不匀,收获期过早或过晚,含短麻10% |
| 四等 | 茎长26.6cm以上,色泽同三等 |
| 五等 | 茎长26.6cm以下者 |

黑龙江省雨露亚麻干茎收购质量标准如表28所示。

表28　黑龙江省雨露亚麻干茎收购质量标准

| 等级 | 质量标准 |
|---|---|
| 特等 | 长度在2尺(66.6cm)以上,麻茎粗细均匀,播种收获及时,沤制适时,均匀一致,麻茎呈银灰色,有光亮、细度为16～28株/3.3cm,含短麻不超过10% |
| 一等 | 长度在1.7尺(56.6cm)以下,麻茎粗细均匀,播种收获及时,沤制适时,均匀一致,麻茎呈银灰色、深灰色、有光亮、细度16～28株/3.3cm,含短麻不超过10% |
| 二等 | 长度在1.4尺(46.6cm)以上,麻茎粗细均匀,收获适期、沤制适时,均匀一致,麻茎呈银灰色、黑灰色、有亮光、含短麻不超过10% |
| 三等 | 长度为1.1尺(36.6cm)以上,麻茎粗细大致均匀,收获期稍差、沤制适时,均匀一致,麻茎呈深灰、灰黑、黑灰褐等色,以及这种的混合色,含短麻不超过10% |
| 四等 | 长度在0.8尺(26.6cm)以上,麻茎粗细不均,收获过早、过晚,沤制均匀,麻茎呈深灰、灰黑、黑灰褐、灰黄等色,含短麻不超过10% |
| 五等 | 长度在0.8尺(26.6cm)以下者,其他均同四等麻 |

## 5. 剑麻、蕉麻

剑麻(sisal)亦称“西沙尔麻”。龙舌兰科多年生草本植物。纤维粗硬又称“硬质纤维”。剑麻叶长100～150cm,叶宽8～12cm,纤维在叶片中成束状分布。纤维纵向略呈圆筒形,中间略粗,两端纯而厚,有时呈尖形或分叉,横截面为多角形,内腔明显,呈大小不一的卵圆形或较圆的多角形。剑麻纤维的结晶度为0.5845～0.6149,取向因数为0.862～0.883,光学取向因数为0.9648。单纤维长1.5～4.0mm,宽20～30μm,纤维洁白而富有光泽,强度高,在湿态时强度更高,断裂伸长小,约2～4%,耐海水浸泡,耐盐碱,耐低温和耐腐蚀,但不耐酸。由于单纤维长度很短,以束纤维(即工艺纤维)进行纺织加工。工艺纤维长度为50～130cm,细度为33.33～20tex,强度为784～921N(长300mm,重1g的束纤维试样测试)。剑麻的化学成分如表29所示。

表29　剑麻的化学成分

| 成分 | 纤维素% | 半纤维素,% | 木质素% | 果胶% | 水溶物% | 脂腊质% | 含水率% |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 剑麻 | 66.2 | 12 | 9.0 | 1.0 | 1.5 | 0.3 | 10 |

剑麻主要分布于非洲、亚洲、拉丁美洲的热带地区,以拉丁美洲的巴西,东非的坦桑尼亚,肯尼亚较多。中国主要产于广东、广西、福建、云南、台湾等省的热带和亚热带地区。剑麻主要用于制作绳索、钢丝绳芯纱,抛光轮、

剑麻地毯及墙布、刷子等。

蕉麻（Manila hemp 或 abaca）亦称马尼拉麻。芭蕉科多年生草本宿根植物。叶片矩圆形，叶长 1.2～2.4m，宽 24～26cm，纤维主要分布在叶鞘的最外层，纤维表面光滑，为圆筒形，两端尖形，横截面呈不规则卵圆形至多角形，角偶纯圆，空腔圆大，纤维壁较薄。单纤维长 3～12mm，宽 12～50μm，断裂伸长率 2～4%，纤维坚韧，耐水性强，以束纤维纺织加工。工艺纤维长度为 150～250cm，细度为 50～25tex，工艺纤维强度约为 1240N。蕉麻的化学成分如表 30 所示。蕉麻主要分布于非洲、南美洲和亚洲的热带及亚热带地区，其中以菲律宾生产较多，中国种植较少。蕉麻主要制作绳索、刷子和包装材料等。

**表 30 蕉麻的化学成分**

| 成分 | 纤维素 % | 半纤维素，% | 木质素 % | 果胶 % | 水溶物 % | 脂蜡质 % | 含水率 % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 蕉麻 | 63.2 | 19.6 | 5.1 | 0.5 | 1.4 | 0.2 | 10 |

## 基本参考文献


1. 姜繁昌等编著，《苎麻纺纱学》，第 1 版，1～17 页，纺织工业出版社，北京，1988 年。
2. 姜繁昌等编著，《黄麻纺纱学》，第 2 版，1～37 页，纺织工业出版社，北京，1985 年。
3. 李宗道编著，《麻作的理论与技术》，第 1 版，上海科学技术出版社，上海，1980 年。
4. 钱宝钧主编，《纺织词典》，第 1 版，451～1196 页，上海辞书出版社，上海，1991 年。
5. 中国麻纺行业协会编，《中国麻纺通讯·增刊·中国麻纺资料汇编》，3～53 页。
6. 郁崇文、张元明，中国纺织大学学报，5 (19)，59～64 (1993)。
7. 马翠妹，《化学处理对麻纤维结构性能的研究》，中国纺织大学研究生学位论文，1988 年 12 月。
8. 姜繁昌等，中国纺织工程学会纺织学报，9 (120)，4～7 (1990)。
9. 姜繁昌等，中国纺织工程学会纺织学报，10 (121)，4～9 (1990)。
10. 姜繁昌等，《麻类纤维理化性能研究鉴定报告》，中国纺织大学麻纺教研组，1988 年 10 月。
11. 姜繁昌等，《亚麻、胡麻、大麻和亚麻碱变性后纤维微观结构的研究》，中国纺织大学麻纺教研组，1988 年 7 月。
12. B. Б. 科瓦廖夫编著，傅本仁译，《亚麻普通工艺学》，3～13 页，纺织工业出版社，北京，1988 年。
13. Mukherjee, R. R., Radhakrishnan, T., "Long Vegetable Fibres", vol. 4, No. 4, Textile Progress, 1972.
14. 顾伯民编著，《亚麻纺纱》，第 1 版，1～50 页，纺织工业出版社，北京，1987 年。


mahuangjian

## 麻黄碱 Ephedrine

见平喘药。

mazuiji

# 麻醉剂　Anesthetics

沙静姝　上海医药工业研究院


**1.　全身麻醉药** …… 306
1.1.　概述 …… 306
1.2.　吸入麻醉药 …… 308
1.2.1.　惰性气体类 …… 308
1.2.1.1.　氧化亚氮 …… 308
1.2.2.　烃类 …… 309
1.2.2.1.　环丙烷 …… 309
1.2.3.　卤代烃类 …… 309
1.2.3.1.　氟烷 …… 309
1.2.4.　醚类 …… 309
1.2.4.1.　麻醉乙醚 …… 309
1.2.4.2.　乙烯醚 …… 309
1.2.4.3.　氟乙烯醚 …… 310
1.2.5.　卤代醚类 …… 310
1.2.5.1.　甲氧氟烷 …… 310
1.2.5.2.　恩氟烷 …… 310
1.2.5.3.　异氟烷 …… 310
1.2.5.4.　七氟烷 …… 311
1.2.5.5.　地氟烷 …… 311
1.3.　静脉麻醉药 …… 311
1.3.1.　巴比妥酸及硫巴比妥酸类 …… 312
1.3.1.1.　美索比妥钠 …… 312
1.3.1.2.　硫喷妥钠 …… 312
1.3.1.3.　硫戊比妥钠 …… 312
1.3.1.4.　硫烯比妥钠 …… 313
1.3.2.　苯并二氮杂䓬类 …… 313
1.3.2.1.　咪达唑仑马来酸盐及咪达唑仑盐酸盐 …… 313
1.3.3.　甾族类 …… 314
1.3.3.1.　阿法沙龙 …… 314
1.3.3.2.　阿法多龙乙酸酯 …… 314
1.3.3.3.　安泰酮 …… 314
1.3.4.　其他类 …… 314
1.3.4.1.　氯胺酮盐酸盐 …… 314
1.3.4.2.　羟丁酸钠 …… 315
1.3.4.3.　依托咪酯 …… 315
1.3.4.4.　丙泮尼地 …… 316
1.3.4.5.　二异丙酚 …… 316
1.4.　复合麻醉药 …… 316
1.4.1.　安定镇痛药 …… 316
1.4.1.1.　氟哌利多 …… 316
1.4.1.2.　芬太尼枸橼酸盐 …… 317
1.4.1.3.　依诺伐 …… 318
1.4.2.　中药麻醉药 …… 318
**2.　局部麻醉药** …… 318
2.1.　概述 …… 318
2.2.　酯类 …… 320
2.2.1.　苯佐卡因 …… 320
2.2.2.　可卡因盐酸盐 …… 321
2.2.3.　普鲁卡因盐酸盐 …… 321
2.2.4.　氯普鲁卡因盐酸盐 …… 322
2.2.5.　丁卡因盐酸盐 …… 322
2.3.　酰胺类 …… 323
2.3.1.　布比卡因盐酸盐 …… 323
2.3.2.　地布卡因盐酸盐 …… 323
2.3.3.　利多卡因盐酸盐 …… 323
2.3.4.　甲哌卡因盐酸盐 …… 324
2.3.5.　依替卡因盐酸盐 …… 324
2.3.6.　丙胺卡因盐酸盐 …… 325
2.4.　其他类 …… 325
2.4.1.　达克罗宁盐酸盐 …… 325
2.4.2.　普莫卡因盐酸盐 …… 325
**参考文献** …… 326

麻醉药分为全身麻醉药及局部麻醉药两大类。

全身麻醉药（简称全麻药）是一类能抑制中枢神经系统，暂时地引起意识、感觉（特别是痛觉）和反射逐步消失以及骨骼松弛，以便于进行外科手术的药物。

局部麻醉药（简称局麻药）是在病人清醒的情况下，能选择性地暂时阻断传入神经末梢或神经干对神经冲动的传导，使身体局部暂时失去痛觉和其他感觉的药物。

## 1. 全身麻醉药

### 1.1. 概 述[1~4]

全身麻醉药按给药途径，主要分为吸入麻醉药和静脉麻醉药两类。

理想的全麻药应当是能够消除全部痛觉和不利于病人的反射活动，使肌肉松弛完全，而对呼吸循环中枢几无明显影响，没有后遗毒性，并能为机体迅速吸收和消除，便于随时调整麻醉深度。目前虽无如此理想的全麻药，但可加用辅助药物改善麻醉效果。

全麻药的作用机理尚未完全阐明，全麻药结构无特殊专属性，但都有较高的脂溶性，麻醉程度与其在不同组织的脂质中溶解度成比例。目前一般认为，全麻药不是与特异性受体结合而起作用的。它的作用点可能在细胞膜的脂质，当全麻药进入中枢神经细胞脂质膜后，能使膜膨胀增厚，影响钠、钾等离子通道，受体或酶等的构象发生变化，使细胞膜的功能受阻，从而阻断突触传递和抑制细胞的能量代谢，产生全身麻醉。

(1) 全麻药麻醉分期 全麻的过程中，常可见到一系列的体征变化，这是由于药物进入中枢神经系统，由大脑皮层向下扩展，脊髓则由下向上抑制所致。将麻醉分期便于了解麻醉深度，满足外科手术的需要并避免意外中毒。

典型的全麻药作用顺序可分4期。

a. 第一期 镇痛期。自麻醉开始至意识消失，此时痛觉迟钝、渐趋消失，随后触觉、听觉消失。大脑皮质受到抑制。除短时小手术外，一般不在此期内进行手术。

b. 第二期 兴奋、呼吸不规则，心率加快，血压升高，瞳孔散大，咳嗽、呕吐，反射亢进，出现肢体挣扎及哭笑谵语等。这是大脑皮质受抑制后皮质下中枢的失控现象。在此期内不仅不宜进行手术，还应注意防止发生意外事故。

c. 第三期 外科麻醉期。病人转为安静，呼吸规则为本期开始的指征。根据麻醉由浅至深，本期又分4级。

(a) 第一级 病人呈深睡状，血压心率平稳，瞳孔恢复正常大小，眼球活动逐渐减弱，眼睑反射消失，肌肉尚未松弛。此时中脑已受抑制，适用于不需肌肉松弛的小手术。

(b) 第二级 眼球固定为本级开始的指征。肌肉开始松弛，腹膜反射消失，呼吸平稳，血压、心率正常。此时脊髓开始受到抑制，大多数手术可在本级进行。

(c) 第三级 呼吸开始受抑制，全身肌肉极度松弛，肋间肌停止活动，故呈腹式呼吸。瞳孔开始散大，血压略降，心率稍慢。此时延脑开始受抑制，脊髓抑制已达胸段，麻醉不可继续加深。适用于腹部手术。

(d) 第四级 腹式呼吸进一步减弱，通气量不足，出现紫绀，血压进一步下降，瞳孔极度散大。此时延脑及脊髓已受抑制，应立即停止麻醉，并采取措施维持呼吸，促进恢复。

d. 第四期 中毒期。自主呼吸停止是本期特征，心跳微弱，血压降至休克水平，此时整个中枢神经系统已处于麻痹状态，应立即停止麻醉，停止手术，采用人工呼吸促进全麻药呼出及维持心血管功能的抢救措施。

并不是所有全麻药物均有如此典型的分期指征，特别是临床实践中加用麻醉辅助药物，常使分期界线模糊。

本类药物中国已上市者约有10余种。国外已上市者约有30余种。中国通常应用的全身麻醉药的制剂[3~5]及历年来国外首次上市的主要全身麻醉药如表1、表2所示。

表1 中国生产销售的全身麻醉药

| 药 名 | 结构式编号 | 商 品 名 | 通常剂型和剂量 | 备 注 |
|---|---|---|---|---|
| 吸入麻醉药 | | | | |
| 氧化亚氮 | (1) | 笑气<br>一氧化氮 | | 目前停产 |
| 氟烷 | (3) | 福来生<br>三氟氯溴乙烷 | | |
| 麻醉乙醚 | (4) | 乙醚 | | |
| 恩氟烷 | (8) | 安氟醚 | 原液25ml，250ml<br>一般吸入浓度为1~3.5% | |
| 静脉麻醉药 | | | | |
| 硫喷妥钠 | (13) | 潘托撒<br>戊硫巴比妥钠 | 粉针剂0.5g，1g | |

续表

| 药　名 | 结构式编号 | 商　品　名 | 通常剂型和剂量 | 备　注 |
|---|---|---|---|---|
| 氯胺酮盐酸盐 | (20) | 凯他敏<br>开他敏 | 注射液 0.01g/ml，<br>0.05g/ml，0.1g/2ml，<br>0.1g/10ml，0.2g/20ml | |
| 羟丁酸钠 | (21) | γ-羟基丁酸钠 | 注射液 2.5g/10ml | |
| 依托咪酯 | (22) | 甲苯咪唑 | 注射液 20mg/10ml | |
| 咪达唑仑盐酸盐 | (17) | | 注射液 15mg/3ml | |
| 咪达唑仑马来酸盐 | (16) | 速眠安 | 片 15mg | |
| 复合麻醉药 | | | | |
| 氟哌利多 | (25) | 达哌丁苯<br>氟哌啶 | 注射液 5mg/1ml，5mg/2ml，<br>10mg/2ml | |
| 芬太尼枸橼酸盐 | (26) | | 注射液 0.1g/1ml | |
| 依诺伐[氟哌利多与芬太尼枸橼酸盐的复合制剂(安定镇痛剂)] | | | 注射液<br>每 ml 含氟哌利多 2.5mg 及芬太尼枸橼酸盐 0.05mg | |
| 洋金花总生物碱(中药麻醉药) | | | 注射液 2.5mg/2ml，10mg/2ml | |

**表 2　历年来国外首次上市的主要全身麻醉药**

| 药　名 | 商　品　名 | 上市厂商 | 首次上市时　间 | 参考文献 |
|---|---|---|---|---|
| 吸入麻醉药 | | | | |
| 氧化亚氮(nitrous oxide) | Stickoxydul | Hoechst；Du Pont | | [9] |
| 环丙烷(cyclopropane) | Cyclopropane | ICI | | |
| 氟烷(halothane) | Fluothene | Ayerst | 1958 年 | [10] |
| 麻醚乙醚(diethyl ether) | Aether puriss pro narcosi | Hoechst | | [11] |
| 乙烯醚(vinyl ether) | Venesthene | Merck Sharp & Dohme | | [12] |
| 氟乙烯醚(fluroxene) | Fluoromar | Ohio Chem • & Surg. | 1960 年 | [10] |
| 甲氧氟烷(methoxyflurane) | Penthrane | Abbott | 1962 年 | [10] |
| 恩氟烷(enflurane) | Ethrane | Ohio Medical | 1972 年 | [13] |
| 异氟烷(isoflurane) | Forane | Ohio Medical | 1980 年 | [14] |
| 七氟烷(Sevoflurane) | Sevofrane | Maruishi | 1990 年 | [15] |
| 地氟烷(desflurane) | Suprane | Anaquest/BOC | 1992 年 | [16] |
| 静脉麻醉药 | | | | |
| 美索比妥钠(methohexital sodium) | Brevital | Lilly | 1960 年 | [10] |
| 硫喷妥钠(thiopental sodium) | Pentothal | Abbott | | |
| 硫戊比妥钠(thiamylal sodium) | Surital | Parke-Davis | 1951 年 | [10] |
| 硫巴比妥钠(thioblarbital sodium) | Inactin | Abbott | | |
| 丁硫妥钠(buthalital sodium) | Baytinal | Bayer | | |
| 硫烯比妥钠(thialbarbital sodium) | Intranarcon | Abbott | | |
| 咪达唑仑马来酸盐(midazolam malcate) | Dormicum | Roche | 1982 年 | [17] |
| 咪达唑仑盐酸盐(midazolam hydrochloride) | Versed | Roche | 1982 年 | [17] |
| 阿法沙龙(alfaxalone)<br>(为安泰酮成分之 一) | | Glaxo | | |
| 阿法多龙(alfadolone)<br>(为安泰酮成分之二) | | Glaxo | | |
| 安泰酮(alfadione)<br>(为阿法沙龙与阿法多龙的混合制剂) | Althesin | Glaxo | | |
| 羟二酮琥钠(hydroxydione sodium succinate) | Viadril | Pfizer | 1957 年 | [10] |
| 氯胺酮盐酸盐(ketamine hydrochloride) | Ketanest | Parke Davis | 1969 年 | [18] |
| 羟丁酸钠(sodium oxybate) | Somsanit | Kühler Chemie | | |
| 依托咪酯(etomidate) | Hypnomidate | Janssen | 1977 年 | [19] |

续表

| 药 名 | 商 品 名 | 上市厂商 | 首次上市时 间 | 参考文献 |
|---|---|---|---|---|
| 静脉麻醉药 | | | | |
| 丙泮尼地(propanidid) | Epontol | Bayer | 1965年 | [20] |
| 二异丙酚(propofol) | Diprivan | ICI | 1986年 | [21] |
| 复合麻醉药 | | | | |
| 氟哌利多(droperidol) | Dehydrobenzperidol | Janssen | 1963年 | [22] |
| 芬太尼枸橼酸盐(fentanyl citrate) | Fentanyl | Janssen | 1963年 | [23] |
| 依诺伐(innovar) | Innovar | Janssen | | |
| (氟哌利多与芬太尼枸橼酸盐的复合制剂) | | | | |
| 舒芬太尼枸橼酸盐(sufentanil citrate) | Sufenta | Janssen | 1983年 | [24] |

## 1.2. 吸入麻醉药

吸入麻醉药多为易挥发的液体(如乙醚、氟烷等),少数为气体(如氧化亚氮、环丙烷),与空气或氧混合后吸入肺泡,扩散而进入血液。其在组织中的分布及作用,与药物的油/水分布系数、组织器官的血流量和对麻醉药的亲和力有密切关系。水溶性较小,在血液中易于达到饱和,也易于达到神经组织中的有效浓度。结果是麻醉作用出现快,停药后易从体内排出,因而苏醒快。脂溶性大时,药物易于从血液中达到含类脂质丰富的脑组织中,麻醉作用就强。但脂溶性有一恰当的范围,脂溶性过大则药物将停留于首先遇到的脂肪中,不易扩散至脑组织,麻醉作用反而降低。吸入麻醉药都很快地由肺吸收和排泄,因此麻醉深度可通过调节吸入气体中的药物的浓度来加以控制。排泄速度与肺泡换气量有关,换气量愈大则排泄愈快,麻醉时间愈短,苏醒也就愈快。总之,吸入麻醉药的吸收或排泄均极迅速,便于控制麻醉深度及维持时间是其优点。

吸入麻醉药的构效关系如下。

a. 全麻作用随碳原子增加而加强,但挥发性降低。

b. 氧化合物依醇、醛、醚次序全麻作用依次增强。

c. 具有不饱和键者作用增强。

d. 除碘外卤素取代作用增强,但除氟外毒性亦增大。

理想的吸入麻醉药应是作用迅速,具有比氧化亚氮等更强的麻醉作用,不燃烧、不爆炸,易于操纵及具有中等程度以上的肌肉松弛作用。近年来在含氟的烷类麻醉药的研究中找到一些具有以上特点的麻醉药,是吸入麻醉药的重大进展,其中以异氟烷等较为安全,氟烷起效最快,国外已广泛应用[3,7,25,26]。

常用的吸入麻醉药的特点比较[3,25]如表3所示。

吸入麻醉药根据其化学结构可分为惰性气体类、烃类、卤代烃类、醚类和卤代醚类。

### 1.2.1. 惰性气体类

1.2.1.1. 氧化亚氮 氧化亚氮(笑气,nitrous oxide) [10024-97-2] (1), $N_2O$, 分子量44.02。一氧化二氮(dinitrous monoxide)。本品为无色气体,味微甜,可

表3 常用的吸入麻醉药的理化性质与药理作用比较表

| 药 名 | 沸点 ℃ | 在37°±0.5℃时的分配系数 | | | | 诱导 | 出现 | 镇痛 | 骨骼肌松弛 | 与血管加压的相互作用 | 临床浓度时的易燃性 | 毒 性 | | | 刺激兴奋 | 安全范围 | 应 用 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 油-水 | 水-气 | 油-气 | 血-气 | | | | | | | 心 | 肝 | 肾 | | | |
| 环丙烷 | −33 | 34.43 | 0.204 | 11.2 | 0.415 | 快 | 快 | 好 | 好 | 危险 | + | 中 | 小 | 小 | 暂轻+ | 中 | 中时手术使用不便 |
| 氧化亚氮 | −89.5 | 3.2 | 0.435 | 1.4 | 0.468 | 快 | 快 | 极好 | 不好 | 不危险 | − | 小 | 小 | 小 | 无− | 中 | 中时手术使用不便 |
| 麻醉乙醚 | 34.6 | 3.2 | 13.1<br>15.61 | 50.2<br>65 | 12.1<br>15.2 | 慢 | 慢 | 好 | 极好 | 不危险 | + | 小 | 小 | 小 | 强久<br>卅 | 大<br>(3倍) | 须麻醉前给药<br>较长时手术 |
| 恩氟烷 | 56.5 | 120 | 0.82 | 98.5 | 1.91 | 快 | 快 | 尚好 | 中等 | 稍危险 | − | | | | | | |
| 氯乙烯醚 | 43.1 | 9.4 | 0.84 | 47.7 | 1.37 | 快 | 快 | 极好 | 尚好 | 稍危险 | + | | | | | | |
| 氟烷 | 50.2 | 330 | 0.74 | 224 | 2.3 | 快 | 快 | 不好 | 中等 | 危险 | − | 小 | 中 | 小 | 无− | 中 | 短时手术 |
| 异氟烷 | 48.5 | 400 | 0.61 | 99 | 1.4 | 快 | 慢 | 尚好 | 好 | 稍危险 | − | | | | | | |
| 甲氧氟烷 | 104 | | 4.5 | 825 | 11,12,13 | 慢 | 慢 | 极好 | 极好 | 稍危险 | − | 中 | 小 | 小 | 无− | 大<br>(5倍) | 较长时手术 |

助燃，为空气重的1.5倍，在室温下非常稳定，可溶于乙醇和乙醚。

$N_2O$

(1)

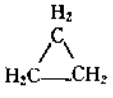
本品于1932年由E. H. Archibald制备成功，中国自50年代开始生产。其制备方法是由硝酸铵加热分解而得[27]，如式（1）所示。

$$NH_4NO_3 \xrightarrow[\triangle]{250℃} 2H_2O + (1)\uparrow \qquad (1)$$

本品于1844年第一个作为麻醉剂用于拔牙，它诱导迅速而平稳，对呼吸道及体内各主要器官不具有刺激性，镇痛效果较好，苏醒快，但全麻效能较弱，需与其他全麻药合用，以减少麻醉药用量，主要用于短时间手术（与氧混合使用）如口腔外科、产科及用作诱导麻醉[25,28]。

### 1.2.2. 烃　类

1.2.2.1. 环丙烷　环丙烷（cyclopropane, trimethylene）[75-19-4]（2），$C_3H_6$，分子量42.08。本品为无色气体，沸点-33℃，有类似石油醚的特殊气味，易溶于乙醇和乙醚，易燃，与氧气或空气的混合物接触火焰时会爆炸。



(2)

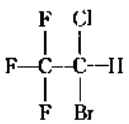
本品是由1,3-二氯丙烷与锌在碘化钠存在下制得[29]，如式（2）所示。

$$ClCH_2CH_2CH_2Cl \xrightarrow[NaI]{Zn} (2) \qquad (2)$$

本品为气体麻醉药中作用最强者。诱导时间约3～5min，比乙醚快，停药后10～15min内即醒。骨骼肌松弛程度较强，但次于乙醚，毒性低，几乎可用作各种手术的麻醉药。适用于孕妇，充血性心脏病，严重循环障碍如休克、贫血等患者[28]。

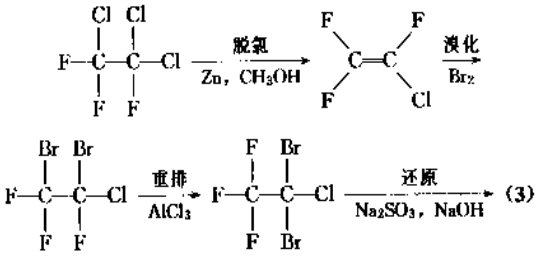
### 1.2.3. 卤代烃类

1.2.3.1. 氟烷　氟烷（福来生，halothane, fluothane）[151-67-7]（3），$C_2HBrClF_3$，分子量197.39。2-溴-2-氯-1,1,1-三氟乙烷（2-bromo-2-chloro-1,1,1-trifluoroethane）。本品为无色液体，易挥发，不燃烧，沸点50.2℃，有氯仿样气味及烧灼性甜味，不溶于水，可与乙醚、乙醇、氯仿混合。



(3)

本品由Chapman等于1958年合成，中国于1966年开始生产。其制备方法是以三氯三氟乙烷为原料，经脱氯、溴化、重排、还原等反应制得氟烷[30]，再经碱性高锰酸钾液处理，水洗，脱水干燥，精馏即得成品。如式（3）所示。



(3)

本品为一强效的吸入麻醉药，诱导比乙醚迅速，但尚不及环丙烷，作用比乙醚和氯仿强，用量少，停药后苏醒快，对呼吸道粘膜无刺激，也无引起分泌物过多、咳嗽、喉痉挛等缺点。但其代谢物对肝脏有损害[1,2]。

### 1.2.4. 醚　类

1.2.4.1. 麻醉乙醚　麻醉乙醚（ether）[60-29-7]（4），$C_4H_{10}O$，分子量74.12。二乙基醚（diethyl ether）。本品为无色液体，挥发性强，极易燃烧，沸点34.6℃，有特异臭味，微溶于水，可与苯、氯仿、石油醚等混合。乙醚与空气混合物易爆炸。

$H_5C_2OC_2H_5$

(4)

本品中国已生产，其制备方法[31]如式（4）所示。

$$C_2H_5OH \xrightarrow[H_2SO_4]{酯化} C_2H_5OSO_3H \xrightarrow[C_2H_5OH]{醚化} (4) \qquad (4)$$

粗乙醚含有乙醇、醛、硫酸等，用氢氧化钠溶液，水相继洗涤，再用亚硫酸氢钠脱醛，水洗，氢氧化钠脱水，精密分馏，即得麻醉乙醚。本品中可加适量的稳定剂，常用的有氢醌、焦性没食子酸、醋酸丙酯等。

本品为常用的吸入麻醉药，1942年Long开始用作为全身麻醉药。它吸收后，能广泛抑制中枢神经系统，引起全麻作用。全麻所需浓度4%和呼吸麻痹浓度11%相差几达3倍，不似氯仿易于过量并发生危险，因此其安全度大。对心肝毒性甚小，对肾的刺激亦较氯仿为轻。麻醉浓度的乙醚不抑制呼吸，亦不降低血压。此外骨骼肌的松弛也较完全。但对粘膜刺激性强，麻醉诱导期长，麻醉后恢复较慢，胃肠反应多[31]。

1.2.4.2. 乙烯醚　乙烯醚（二乙烯醚，vinyl ether, vinethene）[109-93-3]（5），$C_4H_6O$，分子量70.09。1,1′-氧双乙烯（1,1′-oxybisethene）。本品为无色液体，易挥发，沸点28.4℃，易燃烧，有特殊臭味，在空气中易爆炸。

$$CH_2{=}CH{-}O{-}CH{=}CH_2$$

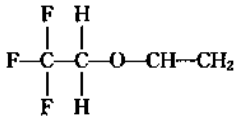
(5)

其制备方法由液体的氢氧化碱或醇钠在β,β'-二卤代乙醚中反应[32]；或由α,α'-二氯乙醚在气相下在600～800℃以氯化钡为催化剂高温分解而得[33]，如式（5）所示。

$$ClC_2H_4OC_2H_4Cl \xrightarrow[600\sim800℃]{BaCl_2} (5) \qquad (5)$$

本品麻醉作用较乙醚为强，诱导和苏醒较快，肌肉松弛不完全，刺激性及术后恶心呕吐较少出现，能使唾液分泌增加，比乙醚挥发性为小，可单独应用于时间较短的小手术，常用于产科、牙科及诱导麻醉[26]。

1.2.4.3. 氟乙烯醚　氟乙烯醚（三氟乙基乙烯醚，fluroxene，fluoromar）[406-90-6]（6），$C_4H_5F_3O$，分子量126.08。（2,2,2-三氟乙氧基）乙烯［(2,2,2-trifluoroethoxy) ethene］。本品为几乎无色液体，微有乙醚臭，易燃易爆。沸点（751mmHg）42.5℃。



(6)

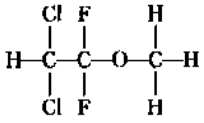
本品由乙炔与三氟乙醇相互作用而得[34]，如式（6）所示。

$$CH{\equiv}CH+CF_3CH_2OH \longrightarrow (6) \qquad (6)$$

本品麻醉效力与乙醚相似，止痛效果良好，但肌肉松弛作用较弱，故应同时给予肌肉松弛药，诱导迅速，但偶有兴奋现象出现，对呼吸道无刺激作用，对肾脏无影响[28]。

### 1.2.5. 卤代醚类

1.2.5.1. 甲氧氟烷　甲氧氟烷（methoxyflurane，metofane）[76-38-0]（7），$C_3H_4Cl_2F_2O$，分子量164.97。2,2-二氯-1,1-二氟-1-甲氧乙烷（2,2-dichloro-1,1-difluoro-1-methoxyethane）。本品为无色液体，沸点（100mmHg）51℃，不易燃，有水果味。



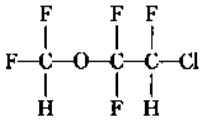
(7)

其制备方法[35]如式（7）所示。

$$CFCl_2{-}CFCl_2 \xrightarrow[5\%\ AlCl_3]{重排} CF_2Cl{-}CCl_3 \xrightarrow[Zn,\ CH_3OH]{消除氯} CF_2{=}CCl_2 \xrightarrow[CH_3OH,\ NaOH]{加成} (7) \qquad (7)$$

本品为一强效吸入麻醉药，其全麻、镇痛、肌松作用均比氟烷强，作用持续时间也较长，适用于较长时间的手术，诱导（5～20min）和苏醒较氟烷慢，比乙醚快。本品不可用于严重肝损害或肾功能不全的患者以及合并使用氨基糖苷类抗生素和四环素的患者[2,28]。

1.2.5.2. 恩氟烷　恩氟烷（安氟醚，enflurane，alyrane）[13838-16-9]（8），$C_3H_2ClF_5O$，分子量184.5。2-氯-1-（二氟甲氧基）-1,1,2-三氟乙烷［2-chloro-1-(difluoromethoxy)-1,1,2-trifluoroethane］。本品为无色、不燃性液体，微带乙醚臭，沸点56.5℃。



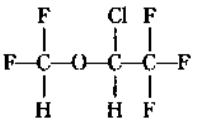
(8)

其制备方法[13,36,37]如式（8）所示，中国已生产。

$$CH_3OCF_2CHFCl \xrightarrow{Cl_2} CHCl_2{-}O{-}CF_2CHFCl \xrightarrow[SbCl_5]{HF} (8) \qquad (8)$$

本品为新型高效吸入麻醉药，除具有麻醉性能强，对呼吸道无刺激，分泌物少，诱导迅速而平稳，苏醒快速等优点外，对肌肉松弛较好，当用正常剂量时不影响肝脏功能。本品诱导麻醉作用比乙醚快，约5～10min，无不快感。诱导的吸气内浓度为2～2.5%。维持麻醉的吸气内浓度为1.5～2%，肺泡内最低有效浓度为1.68%。麻醉时无交感神经系统兴奋现象，使心脏对肾上腺素的作用稍有增敏，不增加毛细血管出血，不延长出血时间，因可抑制心肌及血管运动中枢并具有神经节阻断作用，故心率及血压稍有下降，对呼吸稍有抑制，手术中血压下降程度与麻醉深度成正比，加减浅麻醉，血压即能纠正。本品有明显的肌松作用，较氟烷为佳，可增强筒箭毒碱肌松作用，但较乙醚为弱。本品适用于复合全麻，可与多种静脉全麻药和全麻辅助药联用或合用[1,2]。

1.2.5.3. 异氟烷　异氟烷（异氟醚，isoflurane，aerrane）[26675-46-7]（9），$C_3H_2ClF_5O$，分子量184.5。2-氯-2-（二氟甲氧基）-1,1,1-三氟乙烷［2-chloro-2-(difluoromethoxy)-1,1,1-trifluoroethane］。本品为无色、不燃性液体，沸点48.5℃。



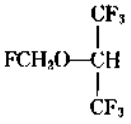
(9)

其制备方法[38]如式（9）所示。

$$CF_3CH_2OH \xrightarrow[KOH,\ H_2O]{Me_2SO_4} CF_3CH_2OCH_3 \xrightarrow{Cl_2} CF_3CH_2OCHCl_2 \xrightarrow[SbCl_5]{HF} CF_3CH_2OCHF_2 \xrightarrow{Cl_2} (9) \qquad (9)$$

本品为恩氟烷的异构体，具有麻醉诱导迅速，维持稳定，苏醒快，不会产生过量唾液及气管分泌物，心率稳定，心输出量和脑血流维持不变等特点。其作用较氟烷强，较少产生循环抑制，比氟烷或恩氟烷等苏醒稍快及较少导致心率不齐。深麻醉时，无恩氟烷的中枢神经兴奋作用。本品在血和组织中的溶解度较低，肺泡内和动脉血内麻醉气体的分压很容易达到平衡，进入和排出身体很迅速，因此具有诱导快、可准确调节和控制麻醉深度、麻醉后恢复迅速等特点。在人尿中，异氟烷被分解转化为代谢产物的量还不足0.2%。与其他吸入麻醉剂相比，异氟烷代谢物的数量仅是恩氟烷的1/10，是氟烷或甲氧氟烷的1/100。本品毒性小，对心脏抑制轻，且不增加对肾上腺素的敏感性。并具有肌松作用，能增强非去极化肌肉松弛药的作用，对肝肾功能几无损害，但能引起呼吸抑制。适用于全身麻醉的诱导和维持[1,2,39]。

1.2.5.4. 七氟烷　七氟烷（sevoflurane）[28523-86-6]（**10**），$C_4H_3F_7O$，分子量200.1。1,1,1,3,3,3-六氟-2-(氟甲氧基)丙烷[1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-(fluoromethoxy)-propane]。本品为无色澄明、挥发性液体。



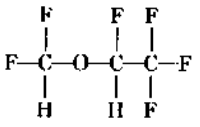
(**10**)

其制备方法[40]如式（10）所示。

$$CF_3CH(OH)CF_3 \xrightarrow[H_2SO_4,\ \geqslant 57℃]{HCHO,\ HF} (\mathbf{10}) \qquad (10)$$

本品为全身麻醉药，1990年1月在日本上市。与其他吸入麻醉药比较，本品的吸入麻醉作用以抑制疼痛反应作指标的MAC值（最小肺泡内浓度）与恩氟烷大致相同，为氟烷的1/2，本品的安全域（$LC_{50}$/MAC）值比恩氟烷大，诱导时间比恩氟烷、氟烷短，觉醒时间无大的差异。此外对大白鼠、猫、人的脑波像，诱导麻醉后迅速进入麻醉脑波像，本品在麻醉中对大鼠、猫的镇痛作用、肌肉松弛作用与恩氟烷、氟烷有同样的强度。本品在人体内血浓度，当吸入开始后10～15min达到平稳状态，吸入终了后，自血中消失的半衰期（$t_{1/2}$）显示为2.70，9.04及30.7min三相性。本品的血液/气体分配系数为0.63，比恩氟烷1.9，氟烷2.3为小。排泄的主要途径为呼气，直到吸入停止1h后在呼气中约有40%的原型物排出，从体内的消失速度为本品＞恩氟烷＞氟烷[39,41,42]。

1.2.5.5. 地氟烷　地氟烷(desflurane)[57041-67-5]（**11**），$C_3H_2F_6O$，分子量168.0。2-(二氟甲氧基)-1,1,1,2-四氟乙烷[2-(difluoromethoxy)-1,1,1,2-tetrafluoroethane]。本品为挥发性液体，浓度17%时易燃。



(**11**)

本品由异氟烷为原料用以下3个方法[43]制得。(1)与氟在氩的存在下在−10℃反应；(2)与KF在二乙基乙二醇存在下在195℃反应；(3)与$BrF_3$在室温下反应，如式（11）所示。

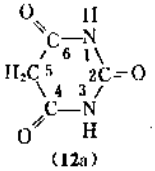
$$CF_3CHClOCHF_2 \xrightarrow{(1),\ (2)\ 或\ (3)} (\mathbf{11}) \qquad (11)$$

本品1992年在美国上市，其作用迅速，毒性最小或无毒，其血/气分配系数为0.42，比目前常用的有效麻醉剂如异氟烷1.41，氟烷2.5或七氟烷0.69均小。其MAC值（最小肺泡内浓度）在28℃时为在38℃时的58%。本品苏醒时间最快，其次为七氟烷、异氟烷，最慢为氟烷。体外试验研究表明本品在湿的碱石灰（含水15%）存在下提高温度到80℃，其稳定性是七氟烷的29倍，为近年来最稳定的麻醉药。本品对肝、肺、肾无毒性[43~49]。

## 1.3. 静脉麻醉药

静脉麻醉药[3,7,26]为非挥发性全身麻醉药，由静脉注射给药，直接进入血液循环，无呼吸道的刺激现象和因而产生的不良反射，可使病人在短时间内安静入睡，无兴奋期，麻醉方法简便易行，是其优点。静脉麻醉药的不足之处为个体差异很大，不同个体的用药量难以掌握，大量药物进入血循环，对呼吸及循环系统可产生抑制作用。排泄慢，难于控制麻醉深浅，一般以掌握注射速度来加以调节，单独使用的范围不广，临床上常用于吸入性麻醉的诱导以及复合全身麻醉。静脉麻醉药中以硫喷妥钠、氯胺酮等为常用。

静脉麻醉药按其化学结构可分为巴比妥酸类［如通式（12a）］和硫巴比妥酸类，苯并二氮杂䓬类，甾族类和其他类。



(**12a**)

巴比妥酸盐5,5-二取代化合物作为麻醉药已取得极广泛的应用，并在其他治疗领域也被采用（催眠药、镇静药、抗癫痫药），麻醉药有效部位是在1位上的甲基化及通常在5位上有不饱和的取代基。

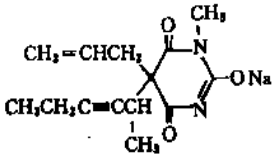
巴比妥酸盐通常称为颅脑麻醉药，即具有可逆性抑

制所有易兴奋组织的活性，尤其对中枢神经系统作用显著。血浆及脂肪组织的平均分布一般要在注射后相应时间获得，例如硫巴比妥酸盐，在注射后1.5～2h后可达到。重复应用巴比妥酸盐有蓄积危险，一般用作外科小手术和麻醉的诱导剂。

硫巴比妥酸盐的麻醉作用不同于其他巴比妥酸盐，在于其用药后可有较长时间的睡眠，作用开始较平静而迅速，麻醉持续时间长，硫巴比妥酸盐抑制呼吸较巴比妥酸盐更甚。

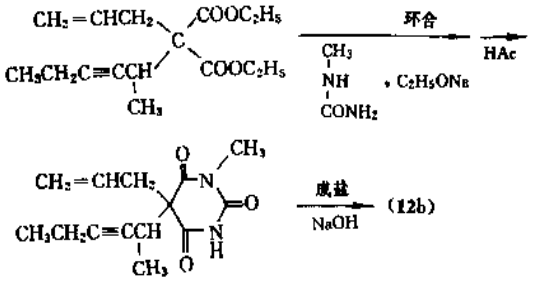
### 1.3.1. 巴比妥酸及硫巴比妥酸类

1.3.1.1 美索比妥钠　美索比妥钠（methohexital sodium，brevital sodium）［22151-68-4］（**12b**），$C_{14}H_{17}N_2NaO_3$，分子量284.3。1-甲基-5-（1-甲基-2-戊炔）-5-（2-丙烯基）2,4,6（1*H*，3*H*，5*H*）-嘧啶三酮钠盐［1-methyl-5-（1-methyl-2-pentynyl）-5-（2-propenyl）-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-pyrimidinetrione sodium salt］。本品为白色或微黄色粉末，无臭。



(**12b**)

其制备方法[50]如式（12）所示。



(12)

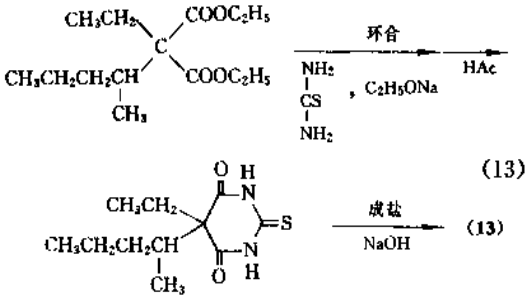
本品为静脉用短效麻醉药，为巴比妥酸盐类中最强者，作用较硫喷妥钠强2.8倍，生效时间与硫喷妥钠相近，注射后20～25s失去知觉，但恢复快，此为其优点。用于诱导麻醉，或单独用于不需肌肉松弛的小手术。滥用可导致成瘾[1,2,26]。

1.3.1.2. 硫喷妥钠　硫喷妥钠（戊硫巴比妥钠，thiopental sodium，penthiobarbital sodium）［71-73-8］（**13**），$C_{11}H_{17}N_2NaO_2S$，分子量264.3。5-乙基二氢-5-（1-甲基丁基）-2-硫代-4,6(1*H*,5*H*)-嘧啶二酮单钠盐［5-ethyldihydro-5-(1-methylbutyl)-2-thioxo-4,6(1*H*,5*H*)-pyrimidinedione monosodium salt］。本品为微黄色吸湿性粉末，有大蒜臭味，极溶于水、溶于醇中。



(**13**)

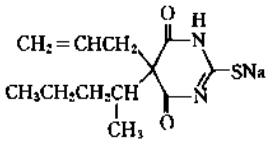
其制备方法[51]如式（13）所示。中国已生产。



(13)

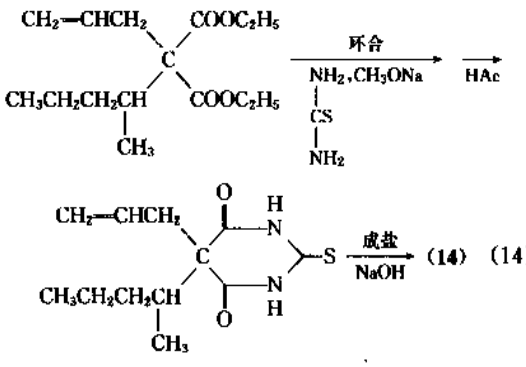
本品为超短时作用的巴比妥类药物，静脉注射30～60s后意识消失，常用量时，麻醉持续时间约20min，在30min内意识可恢复。如在意识消失后，继续静注入小剂量或以其稀溶液静滴，可以维持基本麻醉状态。适用于短暂的手术，或作诱导麻醉或基础麻醉剂使用[1,2]。

1.3.1.3. 硫戊比妥钠　硫戊比妥钠（thiamylal sodium，surital sodium）［337-47-3］（**14**），$C_{12}H_{17}N_2NaO_2S$，分子量277.35。二氢-5-(1-甲基丁基)-5-(2-丙烯基)-2-硫代-4,6(1*H*,5*H*)-嘧啶二酮钠盐[dihydro-5-(1-methylbutyl)-5-(2-propenyl)-2-thioxo-4,6(1*H*,5*H*)-pyrimidinedione sodium salt]。本品为无定形粉末，易溶于水中。



(**14**)

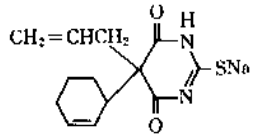
其制备方法[52]如式（14）所示。



(14)

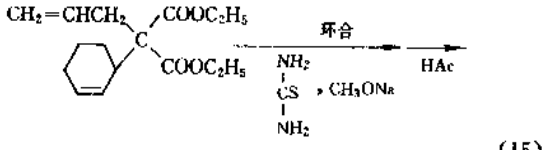
本品为快速，强力的巴比妥类静脉麻醉药，作用稍强于硫喷妥钠，为其 1.4～1.5 倍，积蓄作用较小，其他与硫喷妥钠无大差别。可用于短时间手术，或作为以局部麻醉药作区域麻醉或脊椎麻醉时的辅助药。也可作全身麻醉的诱导麻醉药，可与肌肉松弛剂合用[1,2]。

1.3.1.4.　硫烯比妥钠　硫烯比妥钠(thialbarbital sodium，thialbarbitone sodium)[3546 29-0](15)，$C_{13}H_{15}N_2NaO_2S$，分子量 286.3。5-(2-环己烯-1-基)二氢-5-(2-丙烯)-2-硫代-4,6(1*H*,5*H*)-嘧啶二酮钠盐[5-(2-cyclohexen-1-yl) dihydro-5-(2-propenyl)-2-thioxo-4,6(1*H*,5*H*)-pyrimidinedione sodium salt]。本品为浅黄色吸湿性粉末，微带蒜臭。极易溶于水和乙醇，微溶于氯仿，不溶于苯及乙醚中。熔点 130～132℃。

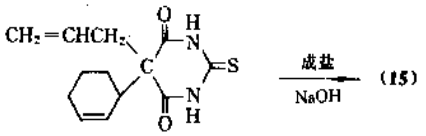


(15)

其制备方法[53,54]如式 (15) 所示。



(15)

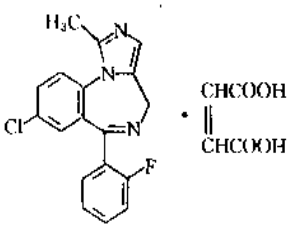


本品为极短效巴比妥酸盐，静脉注射用于极短时的完全麻醉，或作麻醉诱导剂，为硫喷妥钠作用强度的一半，但在相同剂量时，麻醉持续时间则相似[126]。

### 1.3.2.　苯并二氮杂䓬类

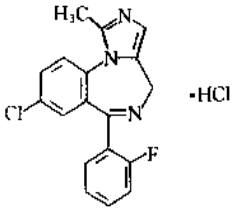
1.3.2.1.　咪达唑仑马来酸盐及咪达唑仑盐酸盐

(1) 咪达唑仑马来酸盐　咪达唑仑马来酸盐 (速可眠，midazolam maleate，dormicum) [59467-94-6] (16)，$C_{18}H_{13}ClFN_3 \cdot C_4H_4O_4$，分子量 441.85。8-氯-6-(2-氟苯基)-1-甲基-4*H*-咪唑并[1,5-*a*][1,4]苯并二氮杂䓬马来酸盐{8-chloro-6-(2-fluorophenyl)-1-methyl-4*H*-imidazo[1,5-*a*][1,4]benzodiazepine maleate}。熔点 114～117℃。



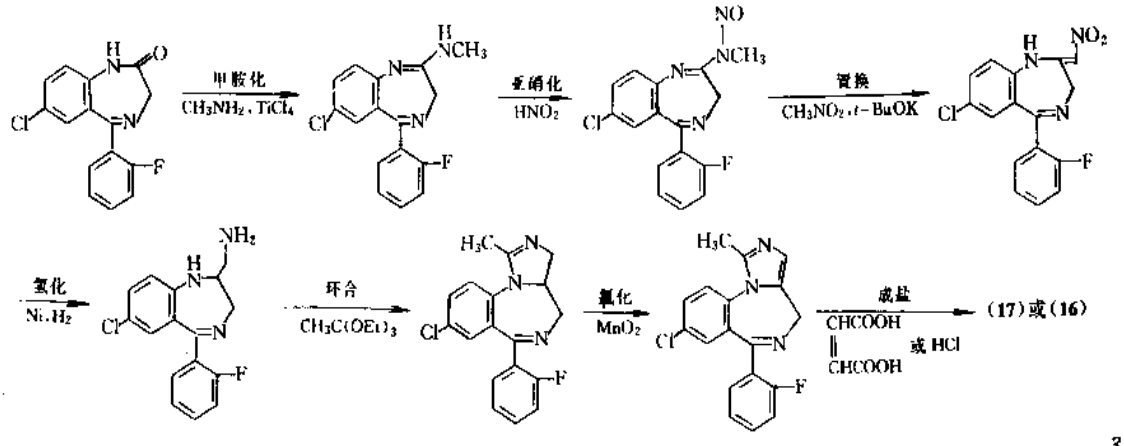
(16)

(2) 咪达唑仑盐酸盐　咪达唑仑盐酸盐 (midazolam hydrochloride) [59467-96-8] (17)，$C_{18}H_{13}ClFN_3 \cdot HCl$，分子量 362.23。8-氯-6-(2-氟苯基)-1-甲基-4*H*-咪唑并[1,5-*a*][1,4]苯并二氮杂䓬盐酸盐{8-chloro-6-(2-fluorophenyl)-1 methyl-4*H*-imidazo[1,5-*a*][1,4]benzodiazepine hydrochoride}。无色粉末，易溶于水。



(17)

中国已将 (16)，(17) 研制成功，其制备方法[55]如式 (16) 所示。

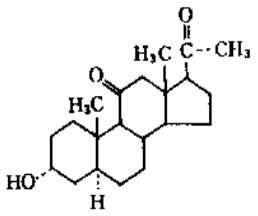


(16)

本品为苯并二氮杂䓬类衍生物，含有一咪唑稠环，其特点是该环具有微碱性，能与酸形成水溶性盐，从而可制成稳定和耐受性良好的注射液。本品的药理特点是起始作用快而代谢失活亦快，故持续时间短，其水溶性及其短效作用使其在苯并二氮杂䓬类药物中占有一定地位。注射剂为盐酸盐，片剂为马来酸盐。在肌注或静注后，注射部位易于耐受，代谢产物迅速与葡萄糖醛酸结合而排出体外，在静注3～4h后，对精神运动甚少或几乎无影响。注射剂适用于麻醉的诱导和维持，术前给药及诱眠的超短时间作用的静注麻醉剂，其诱导时间较硫喷妥钠为长，在不同病人间差异较大，当病人对巴比妥类过敏时使用。片剂用于各种失眠症和睡眠节律障碍，特别适用于入睡困难病人，可缩短入睡时间，延长睡眠时间，醒后无不良反应，久用无耐药性。本品对心血管系统的影响甚微，故特别适用于老年人和患有心血管疾病的病人[2,56]。

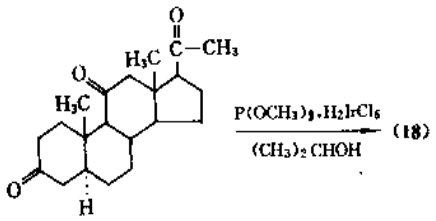
### 1.3.3. 甾族类

1.3.3.1. 阿法沙龙　阿法沙龙（alfaxalone）[23930-19-0]（**18**），$C_{21}H_{32}O_3$，分子量332.49。3-羟基孕烷-11,20-二酮，(3-hydroxypregnane-11,20-dione)。本品为无色结晶，不溶于水，易溶于氯仿和丙酮中。熔点172～174℃。$[\alpha]_D^{25}$ +113.4°（$c$=1.2，氯仿）。



(18)

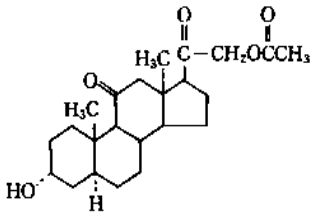
其制备方法[57～59]如式（17）所示。



(17)

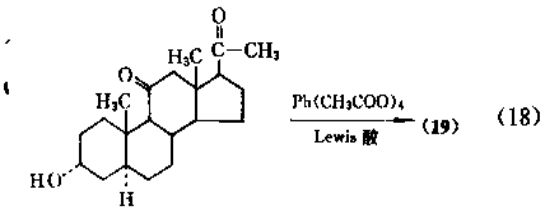
本品为安泰酮（althesin）甾体静脉麻醉剂的成分之一。

1.3.3.2. 阿法多龙乙酸酯　阿法多龙乙酸酯（alfadolone acetate）[23930-37-2]（**19**），$C_{23}H_{34}O_5$，分子量390.52。21-（乙酰氧基）-3α-羟-5α-孕烷-11,20-二酮[21-(acetoxy)-3α-hydroxy-5α-pregnane-11,20-dione]。本品为白色或接近白色无臭结晶性粉末，熔点175～177℃，$[\alpha]_D^{25}$ +97°（$c$=1.02，氯仿），不溶于水，易溶于氯仿和丙酮。



(19)

其制备方法[57～59]如式（18）所示。



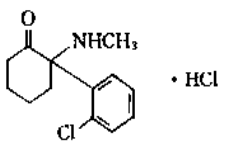
(18)

本品亦为安泰酮甾体静脉麻醉剂的成分之一。

1.3.3.3. 安泰酮　安泰酮（althesin）为阿法沙龙（**18**）与阿法多龙（**19**）的混合制剂，是有效的静脉麻醉药。以上二者水中溶解度均很小，用聚氧乙基化蓖麻油为助溶剂，每ml溶液含9mg（**18**）和3mg（**19**）。（**18**）的麻醉作用为（**19**）的2倍，而（**19**）能增加（**18**）的溶解度，因此混合使用。静脉注射后约0.5min，即进入麻醉状态，平均恢复时间5～10min，可单独应用于短时间手术或诱导麻醉，安全度大，有良好的肌肉松弛作用。与其他静脉麻醉药比较，对呼吸抑制作用较小。和巴比妥类静脉麻醉药比较，注射时无痛，不刺激组织[20]。

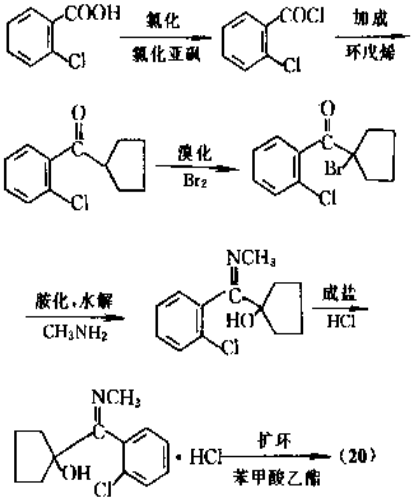
### 1.3.4. 其他类

1.3.4.1. 氯胺酮盐酸盐　氯胺酮盐酸盐（凯他敏，ketamine hydrochloride，ketalar）[1867-66-9]（**20**），$C_{13}H_{16}ClNO \cdot HCl$，分子量274.2。(±)-2-(2-氯苯基)-2-(甲氨)环己酮盐酸盐，[(±)-2-(2-chlorophenyl)-2-(methylamino)cyclohoxanone hydrochloride]。本品为白色结晶性粉末，熔点262～263℃，微有特臭，易溶于水中。



(20)

其制备方法[60,61]如式（19）所示。中国已生产。



(19)

(20)

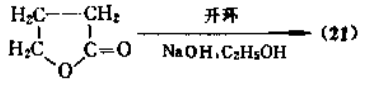
本品为短效非巴比妥类静脉麻醉药。能使病人意识模糊，痛觉明显消失，出现意识和感觉分离，这种状态被称为“分离麻醉”。静脉注射剂量 2mg/kg 体重，30s 内产生麻痹，一般维持约 5～10min，30min 左右清醒，肌肉注射剂量 10mg/kg 体重，3～4min 内产生麻醉，持续约 12～25min。反复多次注射或并用其他麻醉药则麻醉时间可延长。但由于对内脏不能产生足够的止痛作用和骨胳肌肉松弛作用不够，不宜单独用于腹部手术。对于长时间手术，只宜作为诱导麻醉药，或作为氧化亚氮或其他麻醉药的辅助剂。可单独使用于短小手术。其最大的优越性是可以肌肉注射，这对婴儿与小孩特别有用[62,63]。

1.3.4.2. 羟丁酸钠　羟丁酸钠（γ-羟基丁酸钠，sodium oxybate，gamma OH）[502-85-2]（21），$C_4H_7NaO_3$，分子量 126.09。4-羟丁酸钠盐（4-hydroxybutyric acid sodium salt）。本品为白色结晶性粉末，有吸湿性和咸味，溶于水、甲醇，水溶液呈弱碱性。

$HOCH_2CH_2CH_2COONa$

(21)

本品中国已生产，其制备方法[64]如式（20）所示。

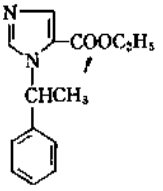


(20)

本品为静脉麻醉药中作用时间最长者，成人注射剂量 60～70mg/kg 体重后，5～10min 可入睡，持续 1.5h。其肌肉松弛作用弱，必要时可加用肌肉松弛剂，镇痛作用弱，在麻醉剂量时，对呼吸和循环的抑制较轻微。

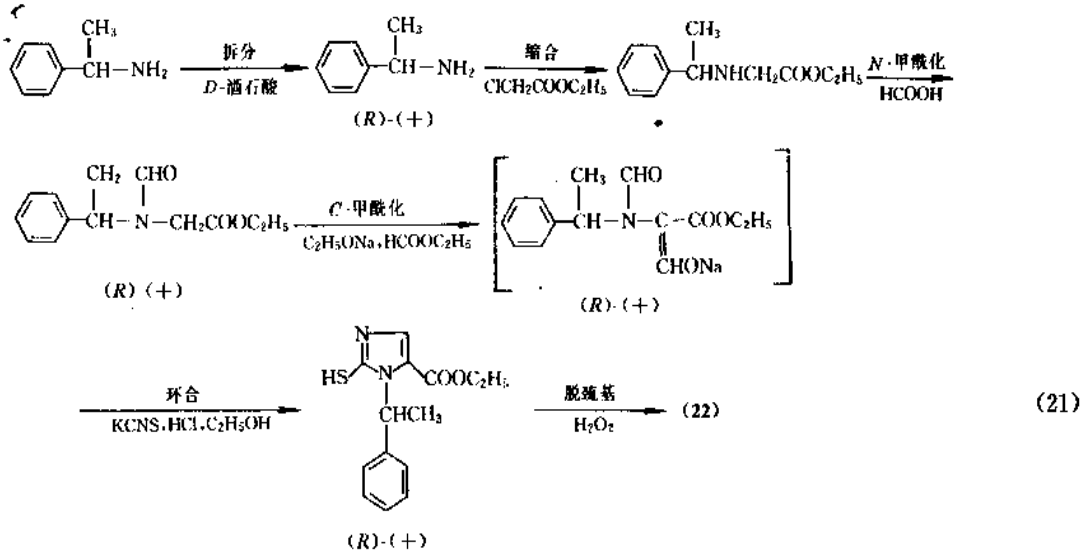
临床证明与其他药合并使用比独用为佳，经常在给药前使用止痛剂和阿托品，在诱导期合并使用氯丙嗪与硫喷妥钠，可迅速获得麻醉效果。常用作浅麻醉的维持药物，较适用于心脏外科手术，亦可用于呼吸循环功能较差、休克、肝肾功能不全的病人[26]。

1.3.4.3. 依托咪酯　依托咪酯（甲苄咪唑，etomidate，hypnomidate）[33125-97-2]（22），$C_{14}H_{16}N_2O_2$，分子量 244.29。1-（1-苯乙基）-1*H*-咪唑-5-羧酸乙酯 [1-(1-phenylethyl)-1*H*-imidazole-5-carboxylic acid ethyl ester]。本品系(*R*)-(+)-构型，为白色结晶性粉末，熔点 67℃，$[\alpha]_D^{20}=+66°$（$c=1$，乙醇），不溶于水，溶于酸性水溶液及丙二醇，易溶于醇中。



(22)

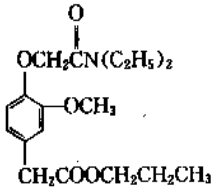
中国于 70 年代后期开始研制本品[65]，经过多次工艺改进，目前已生产。其制备方法如式（21）所示。



(21)

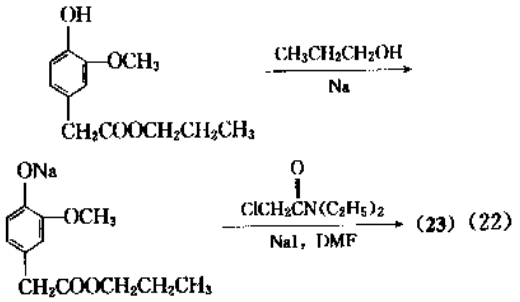
本品为非巴比妥类超短时作用静脉麻醉药，全麻效能比硫喷妥钠强12倍，静注后20s即产生快速而平稳的麻醉（持续时间约5min），迅速分布至脑部和其他组织中，主要与血清蛋白相结合，结合率为76.5%。在肝脏中代谢成无活性的代谢物，然后由尿中排泄，持续时间约5min，适用于诱导麻醉。与硫喷妥钠相比，本品较少导致呼吸暂停和心脏抑制，恢复较快，较少引起术后头痛。能使收缩压稍许降低，并使心率加快，特别常见于预先用过麻醉药之后。约有1/3至1/6的患者在注射时疼痛[1,66,67]。

1.3.4.4. 丙泮尼地　丙泮尼地（普尔安，propanidid，epontol）[1421-14-3]（**23**），$C_{18}H_{27}NO_5$，分子量337.40。4-[2-（二乙氨基）-2-氧乙氧基]-3-甲氧基苯乙酸丙酯｛4-[2-（diethylamino）-2-oxoethoxy]-3-methoxybenzeneacetic acid propyl ester｝。本品为无色或浅黄色油状液体，几不溶于水，溶于乙醇、氯仿和乙醚中。



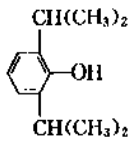
（**23**）

其制备方法[20,68]如式（22）所示。



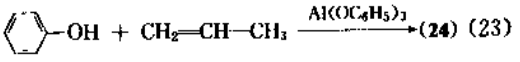
本品为超短效非巴比妥类静脉麻醉药，注入5～10mg/kg体重，20～30s后即失去意识，作用时间很短，约3～6min即可清醒。醒后无头痛现象，对呼吸和心血管影响也小。药物到体内15～20min分解殆尽，分解产物全无麻醉作用，是静脉麻醉药中作用最短者。无蓄积作用，故补充用药的剂量需与首次用量相同。毒性及作用均较硫喷妥钠为小[20,26]。

1.3.4.5. 二异丙酚　二异丙酚（propofol，diisoprofol）[2078-54-8]（**24**），$C_{12}H_{18}O$，分子量178.27。2,6-双（1-甲乙基）苯酚[2,6-bis（1-methylethyl）phenol]。



（**24**）

其制备方法[69]如式（23）所示。



（23）

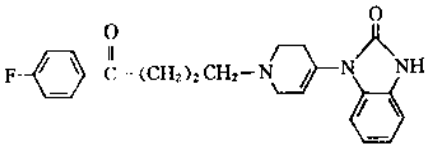
本品1986年在英国上市，是国外应用较普遍的静脉麻醉药，它与现用的麻醉药结构不同，是一种新的类型，其麻醉作用与硫喷妥钠相似，但前者的作用比后者约强1.8倍。它是一种良好的安全有效的麻醉诱导剂，其诱导效果好，作用平稳，无兴奋现象。它又可通过静脉滴注或多次使用以维持麻醉效果，因此它还是一种良好的静脉全麻药。它与硫喷妥钠相比，除具有作用快，维持时间短，苏醒后有头脑清醒而无兴奋现象等优点外，其另一个优点是它无硫喷妥钠的疼敏化作用，而且有一定镇痛作用。本品既可作为麻醉诱导剂，又可作为静注全麻药，具有作用迅速，维持时间短，体内无蓄积，毒性小而有一定镇痛作用等优点[70～73]。

## 1.4. 复合麻醉药

由于各种全麻药都不能达到理想条件，因此目前都采用复合麻醉药以弥补其不足及扩大其治疗范围，用数种小剂量的药物能达到麻醉的特殊效果。常用的安定镇痛药能导致深度的知觉缺乏和精神镇静状态，从而可进行外科手术，如依诺伐即氟哌利多及芬太尼合剂。还有中药麻醉药是一种以洋金花为主药，合用氯丙嗪等的一种静脉复合麻醉药[3,4]。

### 1.4.1. 安定镇痛药

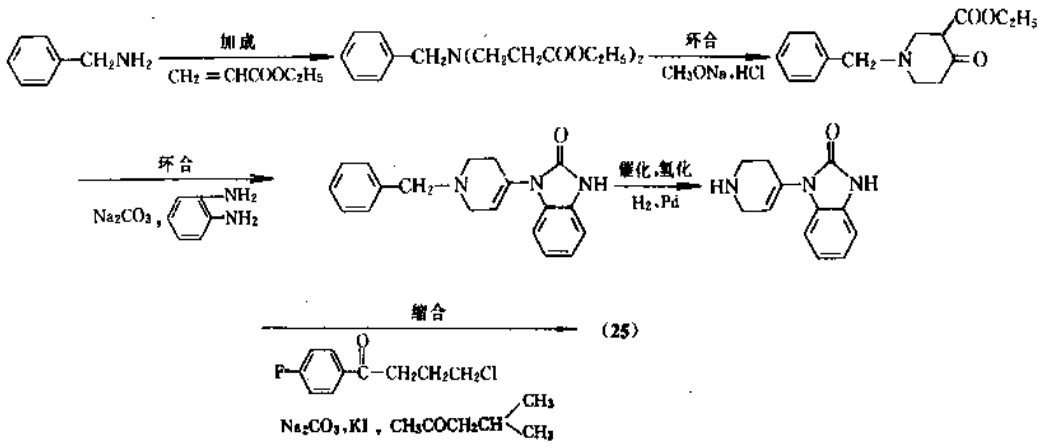
1.4.1.1. 氟哌利多　氟哌利多（达哌丁苯，droperidol，dehydrobenzperidol）[548-73-2]（**25**），$C_{22}H_{22}FN_3O_2$，分子量379.44。1-{1-[4-(4-氟苯基)-4-氧丁基]-1,2,3,6-四氢-4-吡啶基}-1,3-二氢-2*H*-苯并咪唑啉-2-酮，1-{1-[4-(4-fluorophenyl)-4-oxobutyl]-1,2,3,6-tetrahydro-4-pyridinyl}-1,3-dihydro-2*H*-benzimidazol-2-one。本品为黄色至橙色结晶性粉末，略溶于水，微溶于醇、醚，易溶于氯仿中。



（**25**）

本品中国已生产，其制备方法[74,75]如式（24）所示。

本品为神经安定药，强度大，副作用小，安全性大，可用于临床麻醉，但本身并不足以达到麻醉或镇痛的要求，故常与其他药物复合使用。本品在体内代谢快，作用维持时间短。利用本品的安全作用及增强镇痛作用的特点，将其与强镇痛药芬太尼一起静脉注射，可使病人产生一种特殊的麻醉状态（精神恍惚，活动减少，痛觉消失



(24)

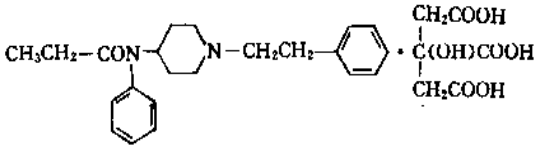
(25)

等）称为“神经安定镇痛术”，用于外科麻醉，可进行某些小手术，亦可作麻醉前给药[2,26]。

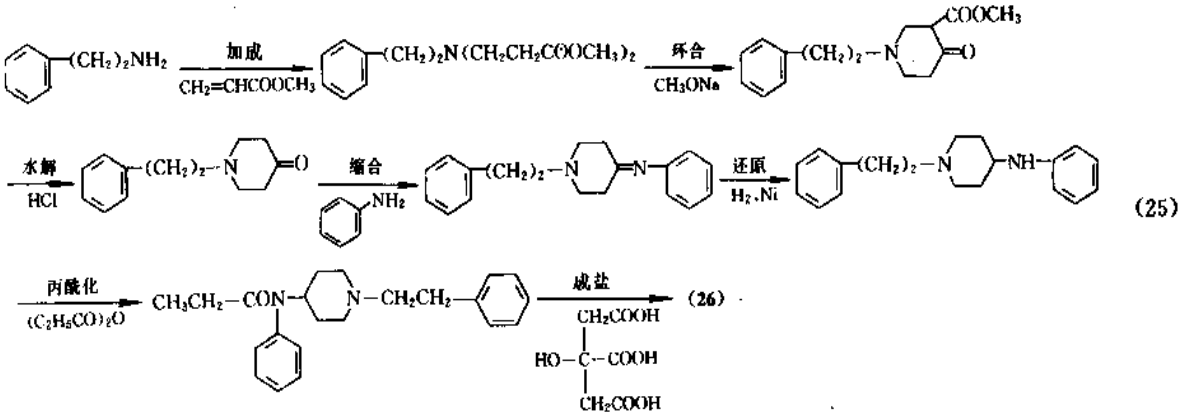
1.4.1.2. 芬太尼枸橼酸盐　芬太尼枸橼酸盐（fentanyl citrate，sublimaze）　[990-73-8]　(26)，$C_{28}H_{36}N_2O_8$，分子量 528.60。*N*-苯基-*N*-[1-(2-苯乙基)-4-哌啶基]丙酰胺枸橼酸盐{*N*-phenyl-*N*-[1-(2-phenylethyl)-4-piperidinyl] propanamide citrate}。本品为白色结晶性粉末，熔点 149～151℃，味苦，能溶于水和甲醇，微溶于氯仿中。

中国于 1964 年合成本品，1969 年投入试生产。其制备方法[76]如式（25）所示。

本品为镇痛药，效力强，但有成瘾性，镇痛作用出现快，持续时间短，静注几乎能立即生效，约可维持 30～60min，肌注 7～8min 产生作用，可持续 1～2h，可用于麻醉前给药及诱导麻醉，作为辅助用药与全麻药及局麻药合用于各种手术。与强效安定剂氟哌利多合用，效果更好，称为“安定镇痛药”，作为诱导麻醉剂，作用迅速，易为病人接受[2,77]。



(26)



(25)

(26)

1.4.1.3. 依诺伐 依诺伐（innovar）为强安定药氟哌利多与强效镇痛药芬太尼按50∶1组成的制剂，每ml含氟哌利多2.5mg及芬太尼枸橼酸盐0.05mg。

静脉注射本品可使病人精神恍惚，活动减少，表情淡漠，闭眼似睡眠，对手术者的呼唤能发生反应，痛觉丧失，此即称为神经安定镇痛术。对循环系统的影响较轻，可降低心肌对肾上腺素的敏感性。

适用于各种手术的麻醉及麻醉前给药。尤适用于颅脑及胸外科手术、老年人及中毒性休克病人。诱导麻醉时，成人每次2~3ml，稀释后以小剂量分次注射。用于老年及体弱等一般情况较差者，上述诱导剂量即可产生良好的安定镇痛效果[2,7,28]。

### 1.4.2. 中药麻醉药[3,4]

中药麻醉是以洋金花为主药，合用氯丙嗪等的一种静脉复合麻醉，是中国根据中医古方麻沸散研制的药物。麻沸散主药为洋金花，其主要有效成分为东莨菪碱。现在所用的中药麻醉方法，是先用冬眠合剂如氯丙嗪等，再用洋金花总碱或东莨菪碱，病人意识可迅速消失，进入全麻状态，但肌肉松弛仍不完全，常需合用肌肉松弛药。麻醉中由于东莨菪碱有扩张毛细血管作用，可改善心、肾、脑等主要器官的血液供应，兼有抗休克作用，故对伴有休克的手术病人更为适宜。中药麻醉的安全性较大，麻醉维持时间一般为3~5h，长则可达10h以上，苏醒较慢，可用胆碱酯酶抑制剂如毒扁豆碱进行催醒。中药麻醉的作用原理，目前还不清楚，但与东莨菪碱在脑内的抗胆碱作用有关是肯定的，因为用毒扁豆碱可以催醒。中药麻醉与氯胺酮麻醉有相似之处，两者都有精神症状如躁动、谵妄、肌肉紧张，故可能是东莨菪碱过度兴奋网状结构，以致其功能紊乱产生意识障碍，兴奋边缘系统产生各种精神症状。东莨菪碱常与冬眠药物如氯丙嗪等合用，则由于氯丙嗪对边缘系统有抑制作用，消除了躁动，有利于进入较平稳的麻醉。中药麻醉与氯胺酮麻醉不同的是镇痛作用不如后者，即对丘脑-新皮层系统的抑制较弱。中药麻醉可用于各种手术，但对青光眼或颅内压升高，心脏病、高血压以及心动过速的病人应慎用。

## 2. 局部麻醉药

### 2.1. 概 述[78~84]

最早使用的局麻药是从南美洲古柯树叶中提出的一种生物碱可卡因，1884年由Keller将可卡因作为第一个局麻药应用于临床眼科，由于其毒性较大，使用受到限制。后来根据它的化学结构特点，于1905年人工合成了毒性低的普鲁卡因后，使用范围逐步扩大，并相继出现了许多新的局麻药，1931年由Eisleb发现了丁卡因，1946年由Lofgren发现了利多卡因，以后仍在继续寻找理想的局麻药。

一个好的局麻药应具有以下特性：(1)在使用中对组织无刺激性；(2)作用限于神经组织；(3)麻醉开始只需短的潜伏期；(4)足够长的持续作用；(5)低的全身性毒性；(6)热稳定性；(7)在盐和水中溶解；(8)可与血管收缩剂共同应用；(9)无论局部或非肠道给药均有效。

局麻药的药理作用。对各部位神经均有阻断作用，此时神经细胞膜保持正常的静息跨膜电位，任何刺激都不能引起极化，故名非除极化型阻断。局麻药在较高浓度时亦能抑制平滑肌及骨骼肌的活动，直到完全松弛或瘫痪。局麻药对神经、肌肉的麻醉速度顺序是：痛、温觉纤维>触压觉纤维>中枢抑制性神经元>中枢兴奋性神经元>植物神经>运动神经>心肌(包括传导纤维)>血管平滑肌>胃肠平滑肌>子宫平滑肌>骨骼肌。

局麻药的局麻作用强度主要取决于它的游离碱浓度。其盐酸盐必须在组织中被中和后释放出游离碱才能发挥局麻作用。在急性炎症组织中因pH偏低，不利于游离碱的释放，故局麻作用较弱。

其作用机理，目前一般认为当神经受到刺激时，细胞膜的稳定性改变，大量$Na^+$内流，$K^+$外流，发生除极化，产生动作电位，引起神经冲动传导。局麻药二端带正电荷的氮基能与细胞膜上钠通道的二分子带负电荷的磷酸基联成横桥结合，阻断了钠通道，对细胞膜起稳定作用。$Ca^{2+}$能竞争性地与细胞膜上磷脂结合，能减弱局麻药作用，但这种结合远不如局麻药结合牢固。也有认为局麻药的氮基与$Ca^{2+}$结合，或氮基-$Ca^{2+}$-磷脂形成高分子聚合体，阻断钠通道。也有认为局麻药碱基溶于膜的磷脂后，使钠通道变形，阻碍钠内流。

局麻药除了局麻作用外，还可能产生吸收作用，吸收到一定浓度时可对全身神经肌肉产生作用，最重要的是中枢神经系统和心血管系统方面的反应，实际上这是局麻药的毒性作用。

(1)中枢作用 常量抑制（镇静、止痛等），过量兴奋（烦躁、惊厥等）。局麻作用越强，越容易引起惊厥。然后可因过度兴奋转入抑制，最后呼吸衰竭而死亡。

(2)对心血管的作用 抑制心脏异位起搏点的自律性，有利于纠正心律失常，如利多卡因的吸收作用可治疗心律失常，能降低心肌兴奋性，减慢传导，减弱心肌收缩力，最后抑制房室传导，直到心跳停止。中毒时呼吸先停止而死亡。

局麻药的化学结构与局麻作用有密切的关系。局麻药分为酯类和酰胺类两大类。局麻药多由可卡因衍变而来，均有相同的基本结构。

a. 亲脂性的芳香基或杂环，有利于药物渗入神经组织而发挥作用。

b. 亲水性的烷氨基（仲胺或叔胺），具有中等强度碱性，有利于制成水溶性盐酸盐供注射用。

c. 中间连接部分，以酯键或酰胺键形式结合成芳香酯类如普鲁卡因等或酰胺类如利多卡因等，如图 1 所示。

自从发现利多卡因有作用快、弥散广、性质稳定等优点后，近年来都偏重于寻找酰胺类的新局麻药。属于酯类的局麻药常用的有普鲁卡因、丁卡因、苯佐卡因等，属于酰胺类的有利多卡因，布比卡因，甲哌卡因等。

局麻药可用于不同部位以阻断感觉神经而产生麻醉，它的应用方法有以下几种。

(1) 表面麻醉　药物滴于粘膜，以麻醉感觉神经末梢。常用者有丁卡因。

(2) 浸润麻醉　药物注射于手术部位的皮内，皮下或深部组织，以麻醉感觉神经的末梢及纤维。常用者有普鲁卡因。

(3) 神经干（丛）阻滞麻醉　药物注射于神经干（丛）周围，使该神经干（丛）支配的区域产生麻醉，多用于四肢手术。常用者有普鲁卡因、利多卡因。

(4) 硬膜外阻滞麻醉　药物注入硬脊膜外腔内，使其沿脊神经根扩散至椎间孔，麻醉脊神经根，可用于颈部到下肢的手术。常用者有普鲁卡因、利多卡因。

(5) 蛛网膜下腔阻滞麻醉（腰麻）　药物注入蛛网膜

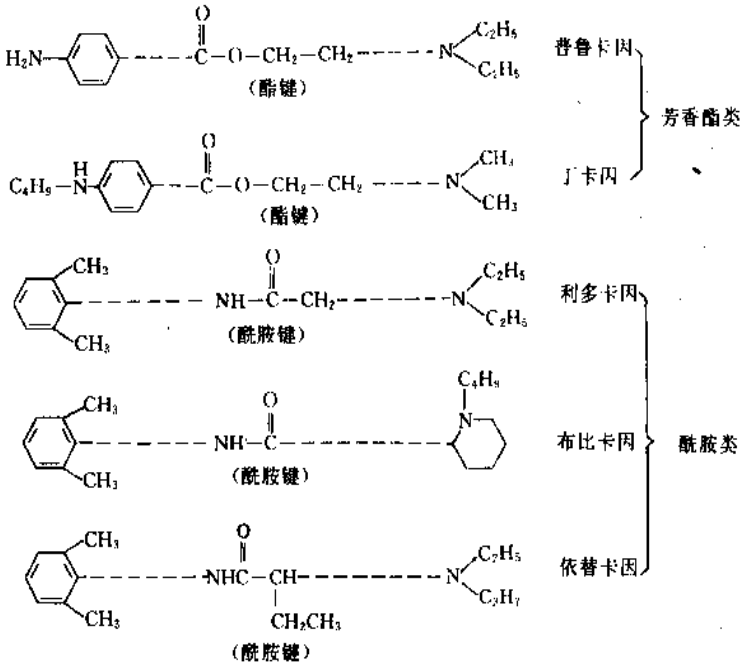



图 1　局麻药的化学结构与局麻作用的关系示意图

**表 4　常用的注射用局部麻醉药的作用特点和选择应用比较表**

| 药　名 | 麻醉起始时间 | | 麻醉持续时间 | | | | 硬膜外麻醉 | 腰麻 | 浸润麻醉 | 区域阻滞 | 外周神经丛阻滞 | 眼球后阻滞 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | <5min | >5min | 直到 1h | 1~2h | 2~3h | >3h | | | | | | |
| 普鲁卡因 | ✓ | | ✓ | | | | | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | |
| 氯普鲁卡因 | ✓ | | ✓ | | | | ✓ | | ✓ | | ✓ | |
| 丁卡因 | | ✓ | | | | ✓ | ✓ | ✓ | | ✓ | ✓ | |
| 地布卡因 | | ✓ | | | ✓ | | | ✓ | | | | |
| （辛可卡因） | | | | | | | | | | | | |
| 利多卡因 | ✓ | | | ✓ | | | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| 甲哌卡因 | ✓ | | | | ✓ | | ✓ | | ✓ | ✓ | ✓ | |
| 丙胺卡因 | ✓ | | | | ✓ | | ✓ | | ✓ | ✓ | ✓ | |
| 布比卡因 | ✓ | | | | | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |

表5 中国生产销售的局部麻醉药

| 药名 | 结构式编号 | 商品名 | 通常剂型和剂量 |
|---|---|---|---|
| 1. 酯类 | | | |
| 苯佐卡因 | (27) | 阿奈司台辛 | 软膏剂 5～10% |
| | | 苯卡因 | 栓剂 0.2～0.3g/个 |
| 丁卡因盐酸盐 | (31) | 地卡因 | 注射液 50mg/5ml |
| | | 四卡因 | 溶液剂 0.3～2% |
| | | 潘托卡因 | 眼膏剂 0.5% |
| 可卡因盐酸盐 | (28) | 盐酸古柯碱 | 溶液剂 1～10% |
| 普鲁卡因盐酸盐 | (29) | 奴佛卡因 | 粉针剂 0.15g，1g |
| | | | 注射液 0.04g/2ml，0.025g/10ml |
| | | | 0.05g/10ml，0.1g/10ml |
| | | | 溶液剂 0.5～1% |
| | | | 滴眼剂 10% |
| 2. 酰胺类 | | | |
| 布比卡因盐酸盐 | (32) | 丁吡卡因 | 注射液 12.5mg/5ml |
| | | 麻卡因 | 25mg/5ml |
| | | 丁普卡因 | 37.5mg/5ml |
| 利多卡因盐酸盐 | (34) | 赛罗卡因 | 注射液 0.1g/5ml，0.2g/10ml |
| | | | 0.4g/20ml |

表6 历年来国外首次上市的主要局部麻醉药

| 药名 | 商品名 | 上市厂商 | 首次上市时间 | 参考文献 |
|---|---|---|---|---|
| 1. 酯类 | | | | |
| 苯佐卡因(benzocaine) | Anesthesin; Americaine | American Critical Care | | [25] |
| 可卡因盐酸盐(cocaine hydrochloride) | | Squibb | | |
| 普鲁卡因盐酸盐(procaine hydrochloride) | Novocaine | Winthrop-Breen | | |
| 氯普鲁卡因盐酸盐(chloroprocaine hydrochloride) | Nesacaine | Astra | 1956年 | [10,87] |
| 丁卡因盐酸盐(tetracaine hydrochloride) | Pontocaine | Winthrop-Breen | | |
| 2. 酰胺类 | | | | |
| 布比卡因盐酸盐(bupivacaine hydrochloride monohydrate) | Carbostesin | Astra | 1967年 | [88] |
| 地布卡因盐酸盐(dibucaine hydrochloride) | Nupercaine | Ciba | | |
| 利多卡因盐酸盐(lidocaine hydrochloride monohydrate) | Xylocaine | Astra | 1949年 | [10,89] |
| 甲哌卡因盐酸盐(mepivacaine hydrochloride) | Carbocaine | Winthrop | 1960年 | [10,90] |
| 依替卡因盐酸盐(etidocaine hydrochloride) | Duranest | Astra | 1976年 | [91] |
| 丙胺卡因盐酸盐(prilocaine hydrochloride) | Xylonest | Astra | 1963年 | [10,92] |
| 3. 其他类 | | | | |
| 达克罗宁盐酸盐(dyclonine hydrochloride) | Dyclone | Dow | 1956年 | [10,93] |
| 普莫卡因盐酸盐(pramoxine hydrochloride) | Tronolane | Abbott | 1954年 | [10,94] |

下腔，药液在脑脊液内流动混合，麻醉多数脊神经根，适用于脐以下手术。常用者有普鲁卡因。

常用的注射用局麻药特点和选择应用比较[78,84]如表4所示。

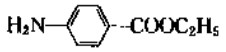
本类药物中国已上市者约有10种，国外已上市者有数十种。中国通常应用的局部麻醉药的制剂[79～81,84～86]如表5所示。历年来国外首次上市的主要局部麻醉药如表6所示。

## 2.2. 酯 类

### 2.2.1. 苯佐卡因

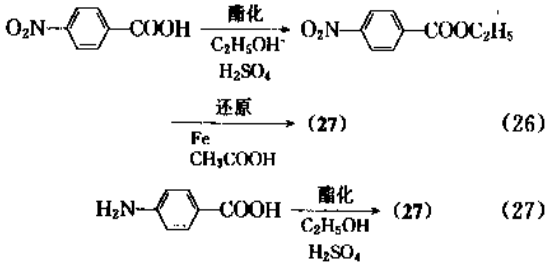
苯佐卡因（阿奈司台辛，苯卡因，benzocaine，anesthesin，ethyl aminobenzoate）[94-09-7]（27），$C_9H_{11}NO_2$，分子量165.19。对氨基苯甲酸乙酯（*p*-aminobenzoic acid ethyl ester）。本品为无色结晶或白色结晶性粉末，熔点

88～90℃，无臭，味微苦带麻木感。微溶于水，易溶于乙醇。



(27)

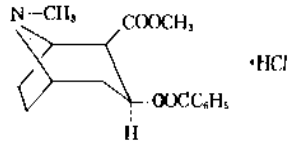
本品于 1890 年由 K. Ritsert 首次合成，中国于 50 年代开始生产。其制备方法有两种[95]如式（26）、（27）所示。



本品为酯类局部麻醉药，刺激性及毒性较小，毒性为可卡因的 1/10，适用于皮肤或粘膜的表面麻醉，能麻痹感觉神经末梢，麻醉力较可卡因弱，吸收缓慢，作用持久。因难溶于水，不能作浸润等注射麻醉用。主要用于创伤、烧伤、耳痛及牙科手术后疼痛，并有止痛止痒作用，也用其栓剂于痔疮止痛[82,96]。

### 2.2.2. 可卡因盐酸盐

可卡因盐酸盐（cocaine hydrochloride）[53-21-4]（**28**），$C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HCl$，分子量 339.81。3-（苯甲酰氧基）-8-甲基-8-氮杂双环 [3.2.1] 辛烷-2-甲酸甲酯盐酸盐（3-(benzoyloxy)-8-methyl-8-azabicyclo [3.2.1] octane-2-carboxylic acid methyl ester hydrochloride）。本品为白色结晶或结晶性粉末，熔点约 195℃，无臭，有吸湿性，味微苦，溶于水及乙醇，不溶于醚。$[\alpha]_D$ −72℃（$c$=2，水溶液 pH 值 4.5）。



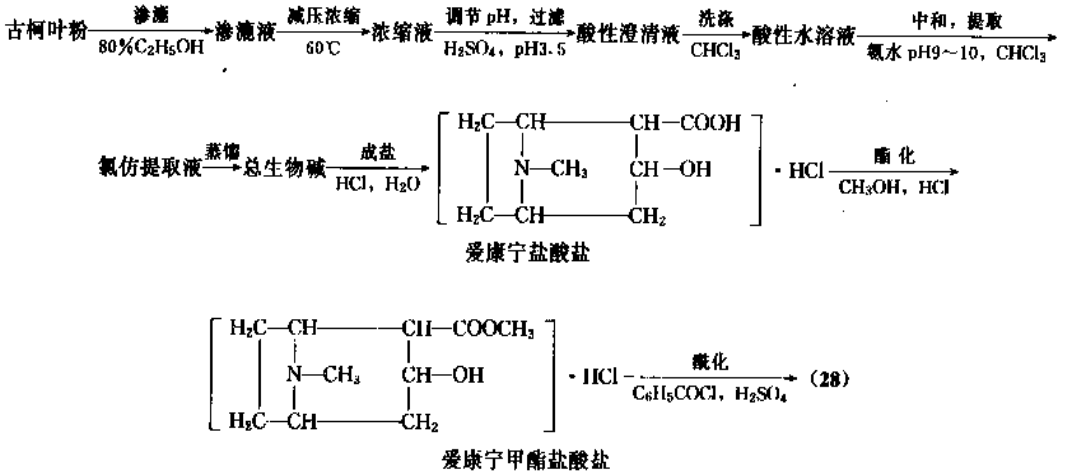
(28)

本品是古柯科（*Erythroxylaceae*）植物古柯（*Erythroxylum coca* Lam）叶中所含的生物碱，古柯叶含多种生物碱，其含量约为 0.6～2.5%，多种生物碱中，可卡因占总生物碱含量的 70～80%。1884 年 Keller 发现了本品的局麻作用，并开始应用于临床。本品亦可用全合成法制取。中国于 1961 年从古柯叶中提取总生物碱后，经水解成爱康宁盐酸盐（ecgonine hydrochloride），再经甲酯化、酰化、成盐而得，1965 年投产。其制备方法[97]如式（28）所示。

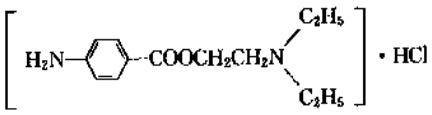
本品为酯类表面麻醉药，常用于粘膜表面，有较强的穿透力，能从给药部位吸收入体内起到局麻作用，但毒性较大。其作用迅速，1min 起效，按所用剂量及浓度之不同持续时间可达 2h，用于粘膜表面麻醉约 5～10min 起效，维持 20min，或按其所用浓度和组织血管分布情况可持续较长时间。本品有明显的中枢兴奋作用，可提高耐饥饿力、耐疲劳力且可产生药物依赖作用。可做为麻醉性毒品使用，故其生产及应用都应受特殊管理。

### 2.2.3. 普鲁卡因盐酸盐

普鲁卡因盐酸盐（奴佛卡因，procaine hydrochloride，novocaine）[51-05-8]（**29**），$C_{13}H_{20}N_2O_2 \cdot HCl$，分子量 272.77。4-氨基苯甲酸 2-（二乙氨基）乙酯盐酸盐 [4-aminobenzoic acid 2-(diethylamino) ethyl ester hydrochloride]。本品为无色结晶或白色结晶性粉末，熔点 153～156℃，无臭，味稍咸苦带麻木感。溶于水、乙醇，微溶于氯仿，不溶于乙醚[82,96]。

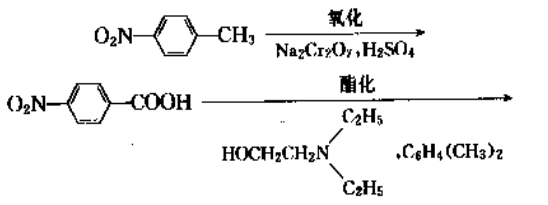


(28)

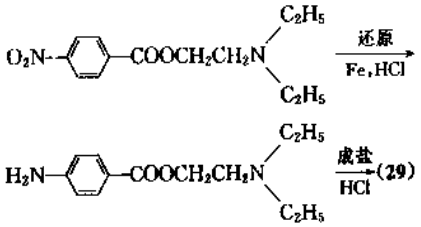


(29)

本品由 Einhorn 等于 1909 年首次制得。中国于 1957 年开始生产。其制备方法[98]如式（29）所示。



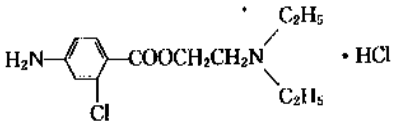
(29)



本品为酯类局部麻醉药，为中国及国外临床广泛应用的基本药物之一。麻醉作用强，广泛用于浸润、脊椎、传导麻醉，也可用于封闭疗法。加入肾上腺素可延长麻醉时间。局麻作用较可卡因弱，穿透组织能力也弱，一般不透入皮肤或粘膜，故不用于表面麻醉。注射后 1～3min 起作用，麻醉持续时间一般约 45min，最多 90min 左右。毒性低，比可卡因小 4～6 倍。但本品对个别患者可引起过敏反应，忌与磺胺药、毛地黄、抗胆碱酯酶药同用[82,83,96]。

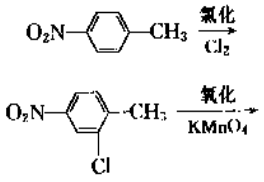
### 2.2.4. 氯普鲁卡因盐酸盐

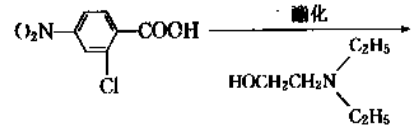
氯普鲁卡因盐酸盐（2-chloroprocaine hydrochloride，nesacaine）[3858-89-7]（**30**），$C_{13}H_{19}ClN_2O_2 \cdot HCl$，分子量 307.22。4-氨基-2-氯苯甲酸 2-二乙胺基乙酯盐酸盐（4-amino-2-chlorobenzoic acid 2-diethylaminoethyl ester hydrochloride）。本品为白色结晶性粉末，熔点 176°～178℃。味苦有麻木感，溶于水、乙醇，微溶于氯仿，不溶于乙醚中。



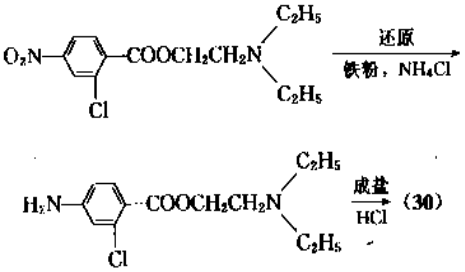
(30)

其制备方法[99]如式（30）所示。





(30)



本品为酯类局部麻醉药，其作用与普鲁卡因盐酸盐相似，麻醉强度为普鲁卡因的 2 倍，毒性较普鲁卡因为小，作用较快，代谢速度为普鲁卡因的 4～5 倍。适用于浸润麻醉、部位神经阻滞和硬膜外麻醉，常用 0.5～3% 溶液，与肾上腺素 1∶200000 合并使用，以延长吸收时间及减少毒性。

曾于临床试验将普鲁卡因盐酸盐 1mg，氯普鲁卡因盐酸盐 1mg，利多卡因盐酸盐 0.5mg 与丁卡因盐酸盐 0.125mg/（min·kg 体重）作静脉滴注比较。其中氯普鲁卡因盐酸盐有最好的耐受性，且停止滴注后，毒性症状消失亦最快，证明是最安全的局部麻醉药[92,93,96]。

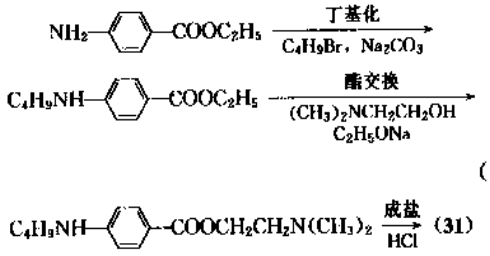
### 2.2.5. 丁卡因盐酸盐

丁卡因盐酸盐（地卡因，tetracaine hydrochloride，dicain，pantocaine）[136-47-0]（**31**），$C_{15}H_{24}N_2O_2 \cdot HCl$，分子量 300.83。4-（丁氨基）苯甲酸 2-（二甲氨基）乙酯盐酸盐[4-(butylamino)benzoic acid 2-(dimethylamino)ethyl ester hydrochloride]。本品为白色结晶性粉末，无臭，有吸湿性，味稍苦带麻木感，易溶于水，溶于醇或氯仿中，不溶于丙酮、苯和乙醚。熔点147～150℃。



(31)

本品中国于 1965 年生产，其制备方法[100,101]如式（31）所示。



(31)

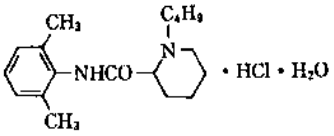
本品为酯类强效长效局部麻醉药，作用起始时间较慢，为 10～15min，作用持续时间长达 3h，它具有较强

的穿透力和局部麻醉作用，可用于粘膜表面麻醉、硬膜外麻醉和神经阻滞麻醉等。本品麻醉作用强度为普鲁卡因的 10～15 倍，毒性比普鲁卡因高约 10～12 倍。它具有血管舒张作用，加入肾上腺素后延缓吸收，可降低毒性[82,96]。

## 2.3. 酰胺类

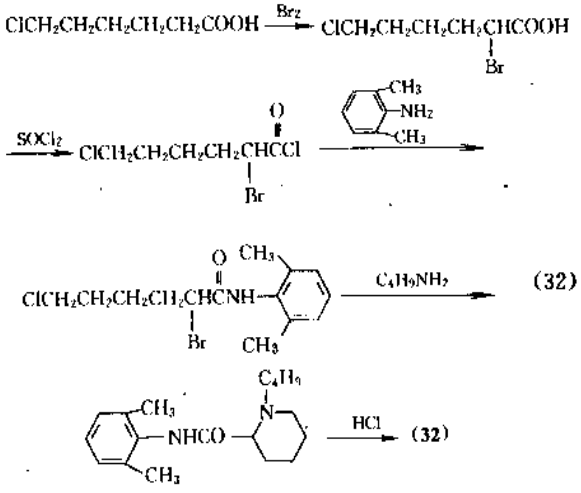
### 2.3.1. 布比卡因盐酸盐

布比卡因盐酸盐（麻卡因，bupivacaine hydrochloride monohydrate，marcaine）[14252-80-3]（32），$C_{18}H_{28}N_2O \cdot HCl \cdot H_2O$，分子量 342.91。1-*n*-丁基-2′,6′-二甲基-2-哌啶甲酰苯胺盐酸盐单水合物（1-*n*-butyl-2′,6′-dimethyl-2-piperidinecarboxanilide hydrochloride monohydrate）。本品为白色结晶性粉末，熔点 255～256℃，无臭、味苦。1 份本品溶于 25 份水或 8 份乙醇，微溶于氯仿和丙酮中。



(32)

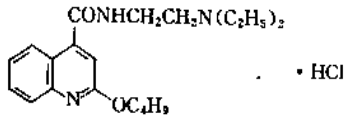
本品首次由 Thuresson 等人于 1959 年合成，中国于 1980 年生产，其制备方法[102]如式（32）所示。



本品为酰胺类长效速效强效局部麻醉药，其局麻作用强于利多卡因 4 倍。可用于周围神经阻滞、浸润麻醉、交感神经阻滞、骶管或硬膜外阻滞，局部注射后开始作用迅速（5min）；当用于臂丛或硬膜外麻醉时，开始作用可延迟达 20min 之久。本品对周围神经阻滞作用的时间可持续达 7h，硬膜外麻醉作用的持续时间约为 4h。本品弥散度与利多卡因相仿，用于产妇比利多卡因安全，胎儿药物浓度仅为母体药物浓度的 1/4（利多卡因为 1/2）[82,83,96]。

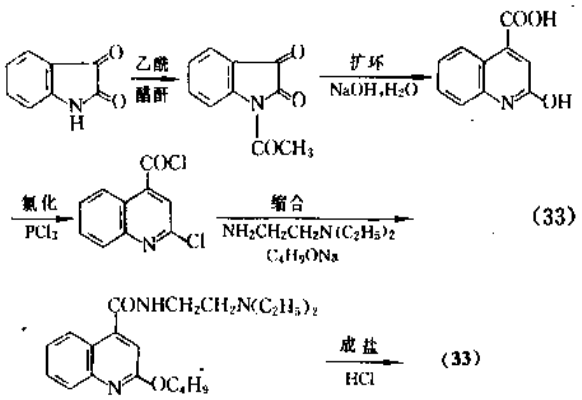
### 2.3.2. 地布卡因盐酸盐

地布卡因盐酸盐（辛可卡因，dibucaine hydrochloride，cinchocaine，nupercaine）[61-12-1]（33），$C_{20}H_{29}N_3O_2 \cdot HCl$，分子量 379.92。2-丁氧基-*N*-[2-(二乙氨基)乙基]-4-喹啉甲酰胺单盐酸盐{2-butoxy-*N*-[2-(diethylamino)ethyl]-4-quinolinecarboxamide monohydrochloride}。本品为白色细结晶，熔点 90～98℃（分解），其游离碱熔点 64℃，无臭，有吸湿性，味微苦，易溶于水及乙醇中，溶于丙酮和氯仿，不溶于乙醚和油类中。



(33)

其制备方法[103]如式(33)所示。

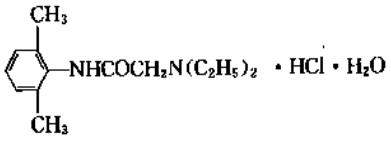


本品为酰胺类局部麻醉药，为临床应用的局麻药中作用最强，毒性最大和维持时间最长的一种。用于注射时，其麻醉强度为普鲁卡因的 15～20 倍，其毒性为普鲁卡因的 15 倍，为利多卡因的数倍，局部用药毒性为可卡因的数倍，但其局部麻醉作用较大，因而可使用较低的浓度，相对而言较为安全。起效较慢（多至 15min），作用持续时间比利多卡因长，为普鲁卡因的 3 倍，局部刺激性小，穿透力强[82,96]。

### 2.3.3. 利多卡因盐酸盐

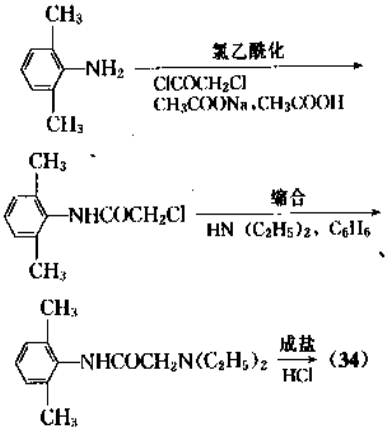
利多卡因盐酸盐（赛罗卡因，lidocaine hydrochloride monohydrate，xylocard）[6108-05-0]（34），$C_{14}H_{22}N_2O \cdot HCl \cdot H_2O$，分子量 288.79。2-(二乙氨基)-*N*-(2,6-二甲基苯基)乙酰胺盐酸盐一水合物[2-(diethylamino)-*N*-(2,6-dimethylphenyl)acetamide hydrochloride，monohy-

drate]。本品为无色结晶，无水物熔点127～129℃，一水结晶物熔点77～78℃，无臭，味微苦而麻，易溶于水，乙醇，可溶于氯仿，不溶于乙醚中。



(34)

本品由N. Lofgren于1943年首次合成，用作麻醉药，1960年以后，用于治疗室性心律失常，效果良好。中国于1960年开始生产。其制备方法[104]如式（34）所示。

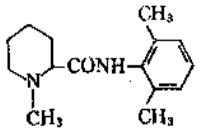


(34)

本品为酰胺类局部麻醉药，为临床上最广泛应用的局麻药之一。刺激性小，表面穿透力强，广泛地用于表面麻醉、浸润麻醉、传导麻醉及硬膜外麻醉，较普鲁卡因作用迅速而持久，强度及毒性较普鲁卡因大。浓度在0.5%以下时，与普鲁卡因盐酸盐同浓度的毒性一样，但浓度愈高，毒性愈大，因在组织中扩散力较强。因此，其用量应比普鲁卡因小½～⅓，方较安全。可用于对普鲁卡因过敏的患者。本品临床上也用于治疗心律不齐[82,83,96]。

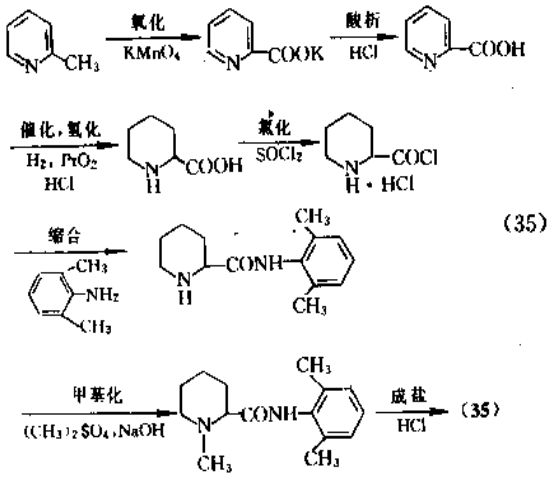
### 2.3.4. 甲哌卡因盐酸盐

甲哌卡因盐酸盐（卡波卡因，mepivacaine hydrochloride，carbocaine hydrochloride）[1722-62-9]（35），*N*-(2,6-二甲苯基)-1-甲基-2-哌啶甲酰胺盐酸盐[*N*-(2,6-dimethylphenyl)-1-methyl-2-piperidinecarboxamide hydrochloride]。本品为白色结晶性粉末，熔点262～264℃，无臭，味稍苦带麻木感。易溶于水和甲醇，溶于乙醇，极微溶于氯仿，不溶于乙醚。



(35)

其制备方法[105,106]如式（35）所示。

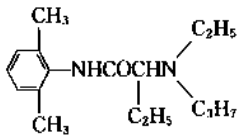


(35)

本品为酰胺类局部麻醉药，用于浸润麻醉、神经阻滞，硬膜外麻醉，亦可用于耳、鼻和咽喉以及妇科的表面麻醉。效能和起效时间与利多卡因相仿，但作用持续时间略长，扩散力强且较持久，毒性及副作用较小。本品无血管舒张作用，一般不需要加入血管收缩药，因而适用于不宜应用肾上腺素的病例，如老年病人、高血压、心血管疾病、糖尿病及甲状腺机能亢进等病人[82,83,96]。

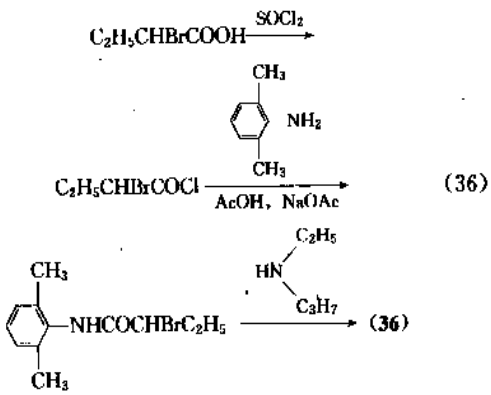
### 2.3.5. 依替卡因盐酸盐

依替卡因盐酸盐（etidocaine hydrochloride，duranest）[36637-19-1]（36），$C_{17}H_{28}N_2O \cdot HCl$，分子量312.9。*N*-(2,6-二甲苯基)-2-(乙基丙氨基)丁酰胺盐酸盐[*N*-(2,6-dimethylphenyl)-2-(ethylpropylamino)butanamide hydrochloride]。本品为白色结晶性粉末，溶于水，易溶于乙醇中。



(36)

其制备方法[107]如式（36）所示。



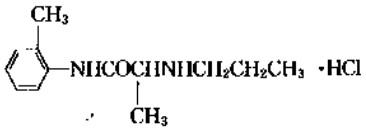
(36)

本品为酰胺类局部麻醉药，可用于皮肤浸润麻醉（浓

度为 0.5%)、周围神经阻滞（浓度 0.5～1.0%）和中枢神经阻滞（浓度 0.5～1.5%），例如骶管或硬膜外阻滞，它作为长效局部麻醉药在腹部手术或胸廓切开术可代替麻醉药，用于缓解疼痛。本品的容量分布明显大于利多卡因，在周围和硬膜外阻滞时，给予药物 100～200mg 后，平均最高血浆浓度约为 0.5～0.64μg/ml，对正常成人静脉给药 50mg 后，血浆半存留期为 1～2h。本品起效迅速（3～5min），作用持续时间长（5～10h），痛觉感缺失的持续时间比利多卡因长 1.5～2 倍，在周围神经阻滞时常常发生 9h 以上的持续时间[96,108]。

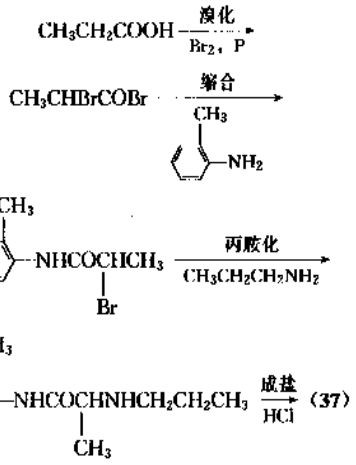
### 2.3.6. 丙胺卡因盐酸盐

丙胺卡因盐酸盐（prilocaine hydrochloride，xylonest）[1786-81-8]（**37**），$C_{13}H_{20}N_2O \cdot HCl$，分子量 256.8。*N*-(2-甲苯基) 2 (丙氨基)丙酰胺盐酸盐[*N*-(2-methylphenyl)-2-(propylamino)propanamide hydrochloride]。本品为白色结晶性粉末，熔点 167～168℃，无臭，味苦带麻木感。溶于水、乙醇、氯仿中，微溶于丙酮，不溶于乙醚中。



（**37**）

其制备方法[109,110]如式（37）所示。



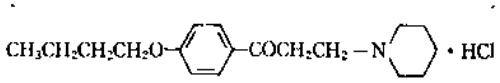
（37）

本品为酰胺类局部麻醉药，用于表面麻醉、浸润麻醉、神经阻滞及脊髓麻醉，其起效时间及效能与利多卡因相似，但吸收较慢，代谢较快，毒性小。作用强度约为普鲁卡因的 2 倍，但作用较快，持续时间较长达 2h。本品的血管舒张作用甚小，使用时可不加肾上腺素或加入最大浓度 1∶200000 的肾上腺素。加入肾上腺素可延长利多卡因的作用时间，但对丙胺卡因的延长作用较小。本品如不与肾上腺素同用，则适用于对肾上腺素有禁忌的病人[82,83,96]。

## 2.4. 其他类

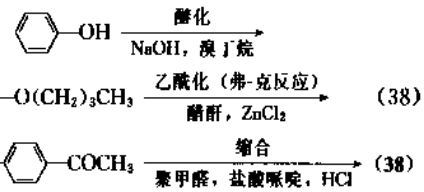
### 2.4.1. 达克罗宁盐酸盐

达克罗宁盐酸盐(dyclonine hydrochloride，dyclone)[536-43-6]（**38**），$C_{18}H_{27}NO_2 \cdot HCl$，分子量 325.89。1-(4-丁氧苯基)-3-(1-哌啶基)-1-丙酮盐酸盐[1-(4-butoxyphenyl)-3-(1-piperidinyl)-1-propanone hydrochloride]。本品为白色结晶或白色结晶性粉末，熔点 175～176℃，无臭或具微臭。溶于水、乙醇和氯仿中。



（**38**）

其制备方法[93]如式（38）所示。

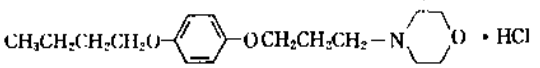


（38）

本品为局部麻醉药，穿透力强，可通过皮肤或粘膜吸收，作用迅速而持久，强度和持续时间（约 1h）与普鲁卡因相似，毒性较普鲁卡因为低，适用于表面麻醉及气管、食道、尿道的镜检。其 0.5～1.0%溶液用于耳鼻喉科的局部麻醉。对皮肤有止痛止痒杀菌作用[82,83]。

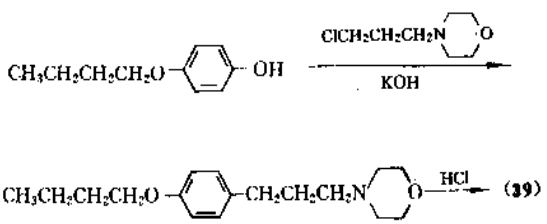
### 2.4.2. 普莫卡因盐酸盐

普莫卡因盐酸盐(pramoxine hydrochloride，proctofoam)[637-58-1]（**39**），$C_{17}H_{27}NO_3 \cdot HCl$，分子量 329.85。4-[3-(4-丁氧苯氧基)丙基]吗啉盐酸盐{4-[3-(butoxyphenoxy)propyl]morpholine hydrochloride}。本品为白色或类白色结晶性粉末，熔点 181～183℃，味带麻木感，微具芳香味。易溶于水及乙醇中，极微溶于乙醚。



（**39**）

其制备方法[111]如式（39）所示。



（39）

本品为表面局部麻醉药，作用迅速，在 3～5min 起效，强度与苯佐卡因相似，可用于局部皮肤和不娇嫩的粘

膜以缓解由灼伤和创伤引起的疼痛及缓解由皮肤病或痔疮继发瘙痒，也可在气管内窥镜检查和直肠镜检查之前使用[96,82~85]。

## 参考文献


[1] Reynolds, J. E. F. (ed.), "Martindale the Extra Pharmacopoeia", 30thed., pp. 911~921, The Pharmaceutical Press, London, 1993.

[2] "Drug Evaluations", 6th ed., pp. 291~307, American Medical Association, 1986.

[3] 竺心影主编，《药理学》，第二版，122~126页，人民卫生出版社，北京，1987年。

[4] 江文德主编，《药理学》，83~89页，上海医科大学出版社，上海，1987年。

[5] 国家医药管理局医药工业情报中心站编，《中国原料药检索指南》，第二版，404~407页，上海医药工业研究院，上海，1993年。

[6] 沈芸荪等主编，《上海药物实用手册》，471~479页，文汇出版社，上海，1992年。

[7] 陈新谦等编著，《新编药物学》，第十三版，198~202页，人民卫生出版社，北京，1992年。

[8] 倪根珊编，《药物分类及药物学概要》，5~11页，解放军出版社，北京，1988年。

[9] Budavari, S. et al. (ed.), "The Merck Index", 11th ed., p. 1051, Merck & Co., Inc., Rahway, N. J., U. S. A., 1989.

[10] *American Professional Pharmacist*, (Nov.), 33~34 (1967).

[11] 中华人民共和国卫生部药典委员会编，《中华人民共和国药典1990年版二部药典注释》，691页，化学工业出版社，北京，1993年。

[12] 同[9], p. 1572(No. 9899).

[13] Sittig, M. (ed.), "Pharmaceutical Manufacturing Encyclopedia", 2nd ed., vol. 1, p. 558, Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, U. S. A., 1988.

[14] 同[13], p. 844.

[15] *Scrip Review Issue*, 20(1990).

[16] *Scrip Review*, 21(1992).

[17] 同[13], vol. 2, p. 1024.

[18] 同[13], p. 859.

[19] 同[13], p. 610.

[20] 同[13], vol. 2, p. 1310.

[21] *Scrip*, (1166/1167), 8(1986).

[22] 同[13], p. 544.

[23] 同[13], p. 634.

[24] 同[13], vol. 2, p. 1397.

[25] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 2, pp. 684~693, 1978.

[26] "Ullmann", 5th ed., vol. A2, pp. 289~300, 1985.

[27] 同[11], 621页。

[28] Gennaro, A. R. et al., "Remington's Pharmaceutical Sciences", 17th ed., pp. 1041~1047, Philadelphia College of Pharmacy and Science, 1985.

[29] US 2102556(1937).

[30] 同[11], 418页。

[31] 同[11], 691页。

[32] US 2021872(1935), (Merck Sharp & Dohme).

[33] US 2832807(1958), (Consortium für Electrochem. Ind. GmbH).

[34] GB 742083(1955), (Air Reduction Co., Inc.).

[35] 上海医药工业研究院技术情报站编，《有机药物合成手册》，756页，上海医药工业研究院出版，上海，1976年。

[36] Terrell, R. C. et al., *J. Med. Chem.*, **14**, 517(1971).

[37] 同[36], **15**, 604(1972).

[38] DE1814962(1969), (Air Reduction Co., Inc.); *CA*, **72**, 3004b(1970).

[39] 麻生芳郎，池田実等編，"最近の新薬"，42集，p. 253，薬事日報社出版，東京，1991.

[40] US4250334(1981), (Baxter Travenol Laboratories, Inc.); *CA*, **94**, 208358w(1981).

[41] 薬事研究会，月刊薬事，**32**(7), 182(1990).

[42] *Drugs of the Future*, **16**(6), 592(1991).

[43] Angelis, L., *Drugs of the Future*, **14**(4), 313(1989).

[44] Jones, R. M. et al., *Brit. J. Anesth.*, **64**, 482(1990).

[45] *Drugs of the Future*, **16**(4), 368(1991).

[46] *Drugs of the Future*, **15**(4), 413(1990).

[47] *Inpharma*, (864), 23(1992).

[48] 同[47](824), 7(1992).

[49] 同[47], (821), 22(1992).

[50] 同[13], vol. 2, p. 981.

[51] 同[35], 758页。

[52] US 2876225(1959), (Abbott Laboratories).

[53] US 2153730(1939), (Abbott Laboratories).

[54] 阿部久二，石坂哲夫等，薬学雑誌，**75**, 891(1955).

[55] 上海医药工业研究院编，《1990~1993年年会论文摘要汇编》，上海医药工业研究院，上海，1994年。

[56] 同[39], 40集，p. 217, 1989.

[57] Browne, P. A. et al., *J. Chem. Soc.* (C), 1653(1969).

[58] DE 2030402(1971), (Glaxo); *CA*, **75**, 20793n(1971).

[59] ZA 7003861(1971), (Glaxo); *CA*, **75**, 64114w(1971).

[60] 同[35], 补版，177页。

[61] Stevens, C. L. et al., *J. Org. Chem.*, **30**, 2967(1965).

[62] Domino, E. F. et al., *Clin. Pharmacol. Ther.*, **6**, 279 (1966).

[63] Chen, G. C. et al., *J. Pharmacol. Exp. Ther.*, **152**, 332 (1966).

[64] 同[35], 757页。

[65] 上海医药工业研究院，医药工业，**10**(4), 18(1979)。

[66] Morgan, M. et al., *Lancet*, **1**, 955(1975).

[67] Janssen, P. A. J. et al., *Arzneim. Forsch.*, **21**, 1234 (1971).

[68] US 3086978(1963), (Farbenfabriken Bayer AG).

[69] *Drugs of the Future*, **7**(3), 156(1982).

[70] *Drugs of the Future*, **11**(3), 241(1986).
[71] *Drugs of the Future*, **10**(9), 262(1985).
[72] 同[47], (479), 7(1985).
[73] 同[47], (513), 5(1985).
[74] 同[35], 补版, 149 页, 1983 年。
[75] 北京大学化学系, 医药工业, (7), 5(1981).
[76] 同[11], 389 页。
[77] Janssen, P., *Brit. J. Anesth.*, **34**, 260(1962).
[78] 同[25], pp. 694～697.
[79] 同[3], 94～99 页。
[80] 同[4], 78～82 页。
[81] 同[8], 146～153 页。
[82] 同[2], pp. 275～289。
[83] 同[1], pp. 995～1018。
[84] 同[7], 202～206 页。
[85] 同[6], 479～490 页。
[86] 同[5], 407～410 页。
[87] 同[13], p. 311.
[88] 同[13], p. 203.
[89] 同[13], vol. 2, p. 874.
[90] 同[13], vol. 2, p. 940.
[91] 同[13], p. 600.
[92] 同[13], vol. 2, p. 1294.
[93] 同[13], p. 545.
[94] 同[13], vol. 2, p. 1276.
[95] 同[11], 329 页。
[96] 同[28], pp. 1047～1057.
[97] 林启寿编, 《中草药成分化学》, 715 页, 科学出版社, 北京, 1977 年。
[98] 同[11], 603 页。
[99] 同[35], 762 页。
[100] 同[11], 478 页。
[101] GB 815144(1959), (Abbott Laboratories).
[102] 同[11], 495 页.
[103] US 1825623(1931), (Ciba).
[104] 同[11], 535 页。
[105] US 2799679(1957), Bofors, A. B.
[106] GB 826668(1960), (Crookes Laboratories).
[107] DE 2162744(1972), (Astra Pharmaceutical Products Inc.); *CA*, **77**, 101244c(1972).
[108] Adams, H. J. et al., *J. Pharm. Sci.*, **61**, 1829(1972).
[109] 同[35], 770 页。
[110] GB839943(1960), (Astra Pharmaceutical Products Inc.).
[111] US 2870151(1959), (Abbott Laboratories).

malaisuan
## 马来酸　Maleic Acid
见顺丁烯二酸、反丁烯二酸及顺丁烯二酸酐。

mashiti
## 马氏体　Martensite
见金属表面处理；钢。

mafei
## 吗　啡　Morphine
见镇痛、退热、消炎剂。

malin
## 吗　啉　Morpholine
见胺。

mangniuerchun
## 牻牛儿醇　Geraniol
见萜和萜类化合物。

meiran ranliao

# 媒染染料　Mordant Dyes

周天佐　天津市染料化学公司
张守栋　天津市染料工业研究所

**1.　概述**…… 329
1.1.　历史发展…… 329
1.2.　一般性质和适用性…… 330
1.3.　命名…… 330
1.3.1.　国产媒染染料商品…… 330
1.3.2.　国外媒染染料商品…… 330
**2.　结构分类与性能**…… 331
2.1.　偶氮类媒染染料…… 331
2.1.1.　邻，邻′-二羟基偶氮媒染染料…… 331
2.1.2.　邻羟基邻′氨基偶氮媒染染料…… 335
2.1.3.　含邻羟基羧基的偶氮媒染染料…… 337
2.1.4.　邻羟基邻′羧基偶氮媒染染料…… 338
2.1.5.　1,8-二羟基萘偶氮媒染染料…… 339
2.1.6.　需经氧化处理的偶氮媒染染料…… 340
2.2.　蒽醌类媒染染料…… 340
2.3.　三芳甲烷类媒染染料…… 342
2.4.　氧蒽类媒染染料…… 343
2.5.　其他类型的媒染染料…… 343
**3.　应用方法**…… 343
3.1.　预媒染色法…… 344
3.2.　后媒染色法…… 344
3.3.　同浴媒染法…… 345
**4.　质量标准**…… 345
4.1.　物理指标…… 345
4.2.　染色牢度指标…… 345
**5.　贮存及运输**…… 345
**参考文献**…… 346

## 1.　概　述[1~4]

有许多染料对植物或动物纤维并不具有亲和力，因此不能染色，但是可以用一定的方法，使某些物质在一定条件下与染料形成不溶性色淀而坚牢地固着在纤维上，这样的染料叫做媒染染料，或媒介染料。这种能和染料形成不溶性色淀，增强染料与纤维结合能力的物质叫做媒染剂。可作为媒染剂的物质主要是金属盐类，也有某些有机化合物。

通常使用的媒染染料可以按酸性染料的染色方法染色，但在染色过程中要用媒染剂处理，使染料在纤维上与媒染剂形成络合物染料，因此称为酸性媒染染料。又由于大多数媒染剂是铬盐，较少用铁、钴及镍，故又称为铬媒染料（chrome dyes）。

酸性媒染染料主要应用于羊毛、蚕丝及聚酰胺等纤维上。通常酸性媒染染料在羊毛上的耐晒及湿处理牢度较酸性染料高，耐缩绒煮呢牢度较中性染料好。同时，由于分子量较小，水溶性好，具有良好的匀染性，不仅适用于精、粗梳毛纺织品，亦适用于地毯纱的染色。酸性媒染染料对蚕丝、聚酰胺纤维染色也具有较好的牢度，但由于蚕丝很细，长时间染色处理易使丝断裂、起毛，在染聚酰胺纤维时由于亲和力高低不等，而且染色后织物上残余有媒染剂，经日光曝晒还会导致纤维强度的降低，故不如在羊毛上应用广泛。

### 1.1.　历史发展

早期的媒染染料采用苏木、茜草、胭脂虫等动植物的色素浸出液。在染色前，织物先经醋酸铝、硫酸亚铁、醋酸锡或铬红矾作媒染处理，由此可分别得到红、红紫、深紫、红光黑等不同色泽。但由于天然染料来源有限和染色工艺过于复杂，化学合成染料出现后，天然染料就被淘汰了。

人工合成的酸性媒染染料最初用水杨酸（邻羟基苯甲酸）衍生物制成。如酸性媒染橙M(C.I.14030)，C.I.媒染橙1，是先用酸性染料的染色方法染色后，再在重铬酸钠(红矾)溶液中沸煮，转变成不溶性的铬配合物而固

着在纤维上，染色成品的湿处理牢度得到提高。其他含有水杨酸结构的单偶氮染料，如艳丽华铬媒嫩黄A(C.I. 14130)，C.I.媒染黄5，也具有良好的耐晒牢度。

更多的酸性媒染染料是用邻氨基苯酚的重氮化合物与萘酚偶合而成，如酸性媒染紫B(C.I. 15670)，C.I.媒染紫5。

后来发现，邻，邻′-二羟基偶氮染料容易与铬配位结合。它们先按照酸性染料的染色方法染色，再用重铬酸钠进行后媒染处理，则能得到很好的湿处理牢度，如常用的酸性媒染黑T(C.I. 14645)，C.I.媒染黑11，即属此种类型。

在此基础上，又发展形成了邻氨基邻′羟基偶氮媒染染料、蒽醌类媒染染料、三芳甲烷类媒染染料、氧蒽类媒染染料以及其他一些种类的媒染染料，使品种不断完善，色谱基本齐全，发展成为羊毛染色用的一类重要染料。

近年来正在研究采用推广少用红矾媒染剂的低铬染色工艺，使这类染料的应用仍保持相当重要的地位。

## 1.2. 一般性质和适用性

媒染染料与酸性染料有密切的关联，染色性能亦相似。媒染染料染色时不一定要先进行媒染处理，然后染色，因为它对羊毛有一定的亲和力，可以先染色，然后再进行媒染处理。部分染料也可将染色与媒染同浴进行。但是媒染染料不适宜作酸性染料使用，因为未经铬媒处理的染色毛织物染色牢度较差。

媒染染料与酸性染料的不同之处，是由于媒染染料分子结构中一般除含有羧基或磺酸基等水溶性基团外，并含有羟基或氨基，使染料能与金属原子形成稳定的配位化合物，即纤维、染料与金属盐之间生成了配合物，因此染色织物具有良好的湿处理牢度。

最早，利用不同种类的媒染剂获得不同的色泽。后来由于合成的媒染染料不断出现，色谱几乎近于齐全，因此媒染染料的多色性已失去实用价值。但在实际应用中，考虑到在纤维上形成的色泽既要色光鲜艳，又要牢度较高，选取作媒染剂的金属盐的价格更要便宜，而铬盐是比较能符合以上各项要求的化合物，所以在实际生产中均采用重铬酸钠(或重铬酸钾)作媒染剂，故媒染染料又称铬媒染料。

媒染染料的另一优点是，大都含有两个磺酸基，或为较低分子量的化合物，所以易于在染浴中扩散而获得良好的匀染性，并且价格便宜。但是媒染染料也存在着一些缺点：①织物色泽不如用酸性染料鲜艳；②用后媒染法时，媒染前的色光与媒染后的色光不同，所需要的色光在媒染后才能呈现出来，对来样仿色就较难掌握；③染色后残余废液中含有铬离子(3价铬和6价铬)，造成环境污染。

媒染染料染锦纶时，需在较强的酸性染浴中进行，工艺也较复杂，并且不是所有媒染染料都对聚酰胺纤维有较好的亲和力，如果染色织物上残余的重铬酸盐清除不净，经日光曝晒后会使纤维的强力显著下降，所以在实际生产中使用也不多。

## 1.3. 命 名[5,6]

### 1.3.1. 国产媒染染料商品

国产商品均以酸性媒染染料命名。

### 1.3.2. 国外媒染染料商品

国外媒染染料商品名称繁多，汇集于表1。

表1 各国媒染染料商品

| 国别 | 厂名或公司名 | 染料名称 | | 国别 | 厂名或公司名 | 染料名称 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 后媒染法 | 同浴媒染法 | | | 后媒染法 | 同浴媒染法 |
| 瑞士 | S(山道士) | Coprofix | Metomega Chrome | 德国 | FH(赫司特) | Salicin Chrome | Metachrome |
| | | Chromosol | | 英国 | ICI(卜内门) | Chromazol | Solochromate |
| | | Alizarine | | | | Solochrome | |
| | | Omega Chrome | | | LBH(好来台) | Diadem Chrome | Monochrome |
| | | Wtra | | | YCL(约克西) | Durochrome | Metachrome |
| | GGY(汽巴 嘉基) | Eriochrome | Synchromate | 日本 | MDW(三井) | Mitsuichrome | |
| | | Eriochromal | | | NSK(住友) | Sunchromine | |
| 德国 | BAY(拜耳) | Anthracene | | 法国 | Fran(法兰) | Chrome Fast | |
| | | Chromogene | | | | Chromine | |
| | | Chromoxane | | | | Chromotrope | |
| | | Diamond | | 意大利 | Acna(阿克纳) | Diacromo | Diacromato |
| | | Diamond Chrome | | | | Altochrome | |
| | | Diamond Fast | | | CKC(嘉利华) | Chromanthrene | |
| | FH(赫司特) | Chrome Fast | Metachrome | | | Tertrochrome | |

## 2. 结构分类与性能

媒染染料按化学结构分类，大部分属于含有偶氮基的染料，也有一些是蒽醌类、三芳甲烷类以及氧蒽类等其他类型。

### 2.1. 偶氮类媒染染料

偶氮类媒染染料均为酸性媒染染料，分子中含有磺酸基或羧酸基，同时在适当位置上又具有羟基、氨基。这类染料比其他类酸性媒染染料的品种多，色谱较齐全，但是蓝色、紫色和绿色较少，它们都具有很好的耐晒和湿处理牢度。几乎全部的偶氮类酸性媒染染料都需用后铬媒法染色，除了藏青和黑色，一般也可采用同浴铬媒染色。

本类染料中大部分属于单偶氮染料，有少数为双偶氮染料。

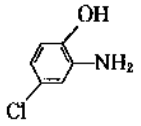
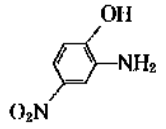
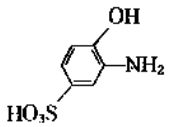
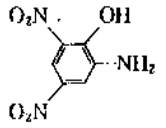
#### 2.1.1. 邻，邻′-二羟基偶氮媒染染料

本类染料是在偶氮基的两侧，各有一个具有能供给配位电子对的羟基（—OH）或甲氧基（—$OCH_3$）的化合物，用铬盐处理时生成不溶性色淀而固着在纤维上。

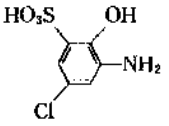
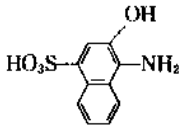
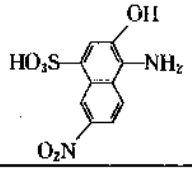
本类酸性媒染染料的特点是品种多，色谱齐全，各项牢度大都良好。最大缺点是媒染前后的色光变化极大，且经媒染后一般不但颜色加深，且颜色萎暗，因此对于不需要鲜艳色光的织物染色是适宜的。

分子结构具有邻，邻′-二羟基偶氮类型的酸性媒染染料，其重氮组分通常为邻氨基苯酚、邻氨基萘酚及其取代衍生物。常见的重氮组分见表2[7,8]。

表2 常见的邻，邻′-二羟基偶氮酸性媒染染料的重氮组分

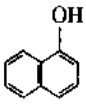
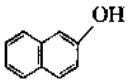
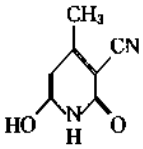
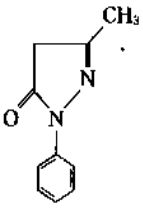
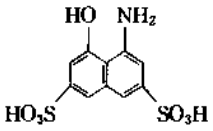
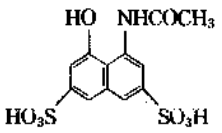
| 化学名称 | 结构式 |
|---|---|
| 2-氨基-4-氯苯酚 |  |
| 2-氨基-4-硝基苯酚 |  |
| 2-氨基苯酚-4-磺酸 |  |
| 2-氨基-4,6-二硝基苯酚 |  |

续表

| 化学名称 | 结构式 |
|---|---|
| 4-氯-2-氨基苯酚-6-磺酸 |  |
| 1-氨基-2-萘酚-4-磺酸 |  |
| 6-硝基-1-氨基-2-萘酚-4-磺酸 |  |

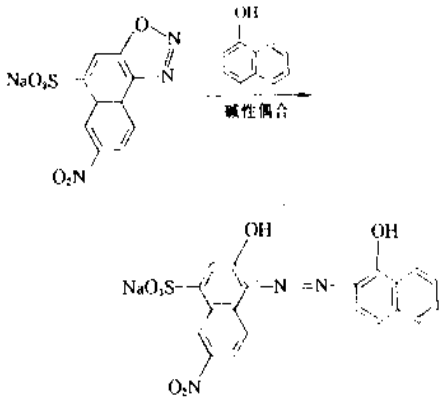
本类酸性媒染染料的偶合组分则为苯酚、萘酚、吡啶酮、苯基甲基吡啶酮等衍生物。常见的偶合组分见表3[7,8]。

表3 常见的邻，邻′-二羟基偶氮酸性媒染染料的偶合组分

| 化学名称 | 结构式 |
|---|---|
| 1-萘酚 |  |
| 2-萘酚 |  |
| 3-氰基-4-甲基-6-羟基-2(1*H*)-吡啶酮 |  |
| 1-苯基-3-甲基-5(4*H*)-吡唑酮 |  |
| H酸(1-氨基-8-萘酚-3,6-二磺酸) |  |
| *N*-乙酰基H酸 |  |

本类染料经铬媒染后得到橙、红棕、蓝、绿、黑等色。具有代表性的染料品种举例如下。

(1) 酸性媒染黑T (C. I. 媒染黑11)[9,10] 合成方法为：

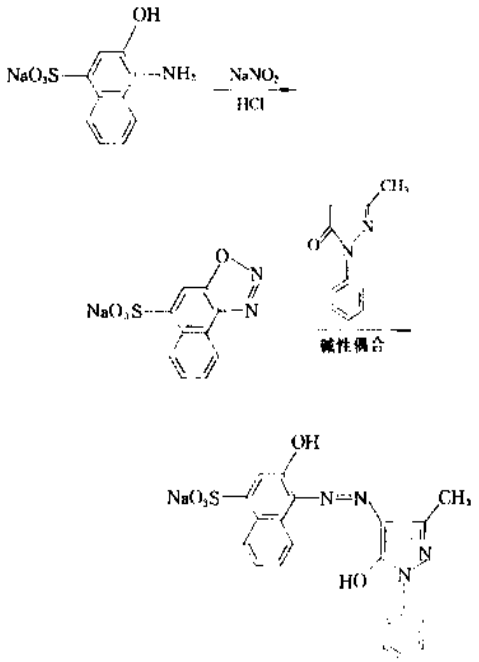



酸性媒染黑T

染羊毛后，经重铬酸钠处理得到黑色。

酸性媒染黑T主要用于在弱酸性染浴中后媒染色法染羊毛，颜色为蓝光灰至黑色。耐晒牢度可达7～8级，耐洗牢度5级，耐缩绒牢度4～5级。

(2) 酸性媒染枣红BN(C. I. 媒染红7)[11,12] 合成方法为：

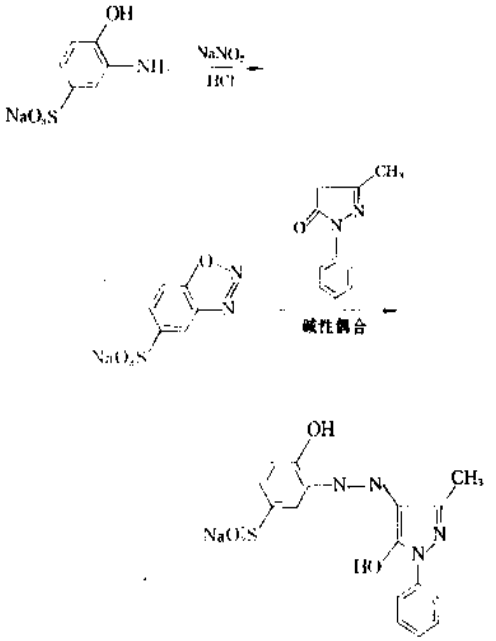



酸性媒染枣红BN

按酸性染料染色后，用铬盐处理得到枣红色。

酸性媒染枣红BN用在弱酸性染浴中染羊毛，具有优良的匀染性和湿处理牢度，耐晒牢度为5～6级。也用于醋酸铬预处理过的羊毛、蚕丝上的直接印花。

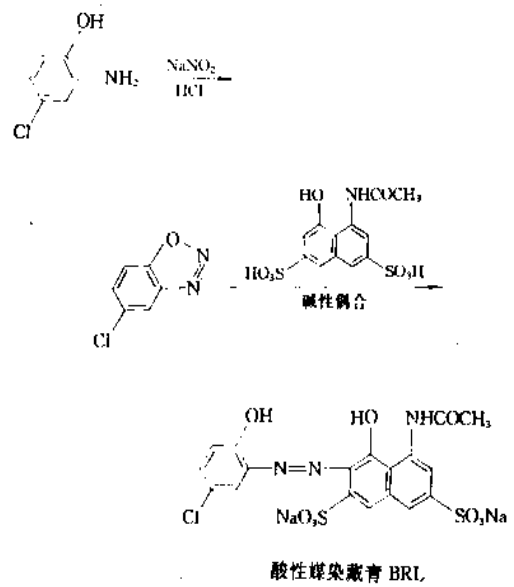
(3)酸性媒染橙LR(C. I. 媒染橙37)[13] 合成方法为：




酸性媒染橙LR

染羊毛后，经铬媒处理得到红光橙，耐晒牢度6～7级。

(4) 酸性媒染藏青BRL(C. I. 媒染蓝13)[14] 合成方法为：

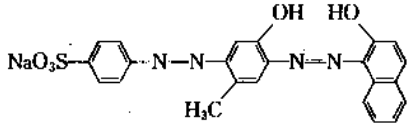



酸性媒染藏青BRL

染羊毛后，经铬媒处理得到藏青色。

酸性媒染藏青BRL用在弱酸性染浴中后媒染色法染羊毛和丝，也可在醋酸铬预处理的羊毛织物上直接印花，耐晒牢度5～6级。

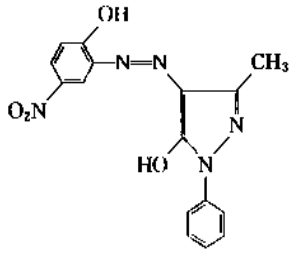
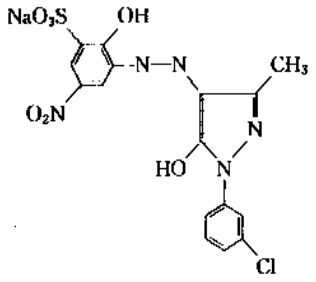
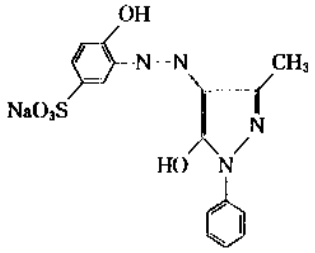
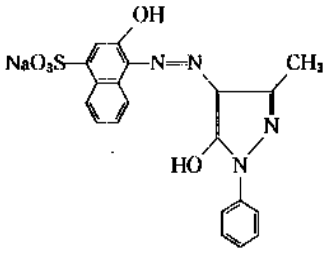
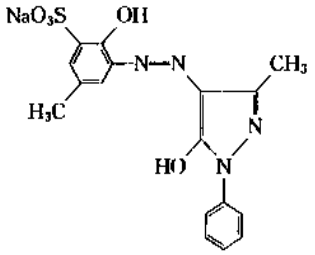
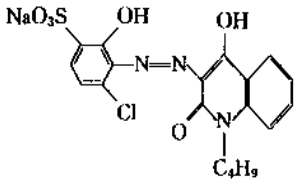
本类染料中也有部分是含有双偶氮基的染料。如：



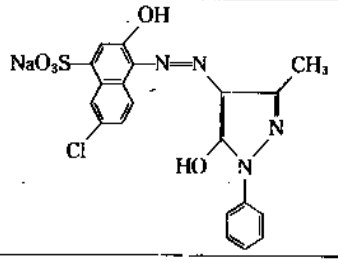
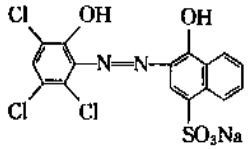
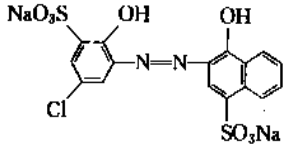
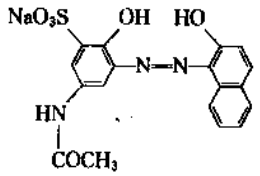
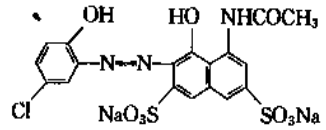
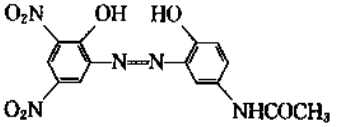
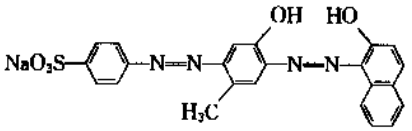
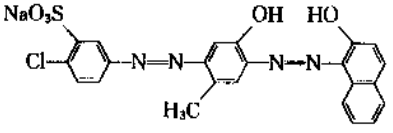
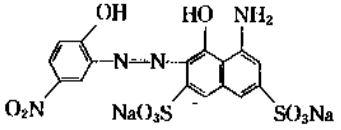
C. I. 媒染绿10

本类其他染料品种见表1。

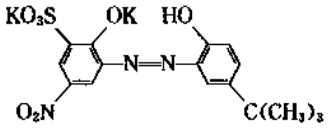
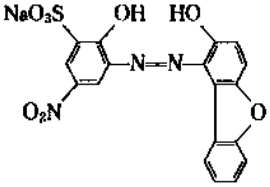
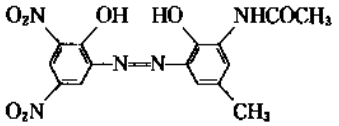
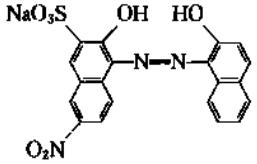
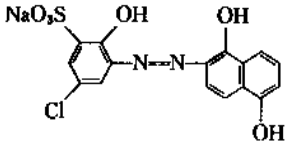
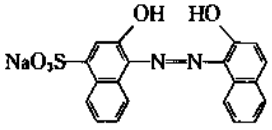
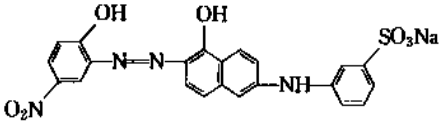
表 4　邻，邻′-二羟基偶氮型酸性媒染染料

| 序号 | 商品染料名称 | 《染料索引》名称 | C.I. 编号 | 结构式 | 耐晒牢度 | 生产厂家 | 参考文献 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Solochrome Orange R | C.I. 媒染橙 3 | 18840 |  | 6～7 级 | 卜内门公司 | [15] |
| 2 | Diamond Chrome Fast Orange 3RL | C.I. 媒染橙 4 | 18940 |  | 6～7 级 | 拜耳公司 | [16] |
| 3 | Acid Chrome Orange 2R 酸性媒染橙 LR | C.I. 媒染橙 37 | 18730 |  | 6～7 级 | 波兰化工进出口公司，上海化工研究院 | [17] |
| 4 | Eriochrome Red B 酸性媒染枣红 BN | C.I. 媒染红 7 | 18750 |  | 5 级 | 汽巴-嘉基公司，天津染料厂 | [18] |
| 5 | Omega Chrome Red GS | C.I. 媒染红 17 | 18750 |  | 6 级 | 山道士公司 | [19] |
| 6 | Diamond Chrome Fast Bordeaux BL | C.I. 媒染红 30 | 19360 |  | 6～7 级 | 拜耳公司 | [20] |

续表

| 序号 | 商品染料名称 | 《染料索引》名称 | C.I.编号 | 结构式 | 耐晒牢度 | 生产厂家 | 参考文献 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 7 | Seaurealizarin Red 3B | C.I.媒染红 73 | 18765 |  | 5级 | | [21] |
| 8 | Metachrome Brilliant Blue 8RL | C.I.媒染紫 4 | 14760 |  | 6级 | 阿克纳公司 | [22] |
| 9 | Seaurechrome Blue 5R | C.I.媒染紫 44 | 14750 |  | 6级 | 拜耳公司 | [23] |
| 10 | Anthracene Chrome Blue R | C.I.媒染蓝 4 | 15695 |  | 6级 | 卡塞勒公司 | [24] |
| 11 | Tulachrome Fast Blue GR 酸性铬蓝 2K | C.I.媒染蓝 18 | 18090 |  | 5～6级 | 巴底斯公司，沈阳化工研究院 | [25] |
| 12 | Metachrome Olive 2G 酸性媒染橄榄绿 GG | G.I.媒染绿 2 | 11835 |  | 6级 | 阿克纳公司，大连染料厂 | [26] |
| 13 | Eriochrome Verdon A | C.I.媒染绿 10 | 26920 |  | 4～5级 | 汽巴-嘉基公司 | [27] |
| 14 | Mitsui Chrome Fast Blue Green L | C.I.媒染绿 15 | 26925 |  | 5～6级 | 三井公司 | [28] |
| 15 | Mitsui Chrome Green F | C.I.媒染绿 17 | 17225 |  | 4级 | 三井公司 | [29] |

续表

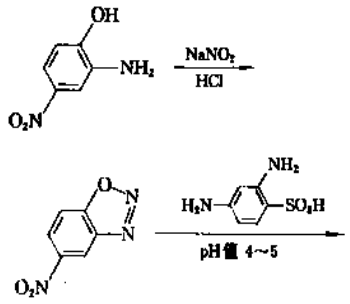
| 序号 | 商品染料名称 | 《染料索引》名称 | C.I. 编号 | 结构式 | 耐晒牢度 | 生产厂家 | 参考文献 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 16 | Eriochrome Brown DKL | C.I. 媒染棕 19 | 14250 |  | 6 级 | 汽巴-嘉基公司 | [30] |
| 17 | Sunchromine Brown TBL | C.I. 媒染棕 21 | 19600 |  | 6 级 | 住友公司 | [31] |
| 18 | Metachrome Brown 6G | C.I. 媒染棕 24 | 11880 |  | 6 级 | 阿克纳公司 | [32] |
| 19 | Omega Chrome Black PA 酸性媒染黑 A | C.I. 媒染黑 1 | 15710 |  | 7～8 级 | 山道士公司，青岛染料厂 | [33] |
| 20 | Diamond Black PBB | C.I. 媒染黑 7 | 16505 |  | 7～8 级 | 拜耳公司 | [34] |
| 21 | Eriochrome Blue Black R 酸性媒染黑 R | C.I. 媒染黑 17 | 15705 |  | 6 级 | 汽巴-嘉基公司，天津染料厂 | [35] |
| 22 | Diamond Blue Black R | C.I. 媒染黑 52 | 17520 |  | 7～8 级 | 拜耳公司 | [36] |

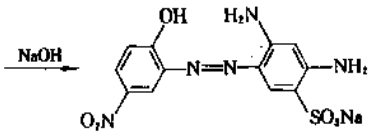
### 2.1.2. 邻羟基邻′氨基偶氮媒染染料

本类染料在偶氮基邻位一边有一个羟基，另一边有一个氨基，也可以与媒染剂形成螯合物。本类酸性媒染染料大多是以邻氨基苯酚取代衍生物作为重氮组分，与苯系的氨基磺酸、萘系的氨基磺酸等衍生物偶合而制得。其常见的偶合组分见表 5。

本类染料经铬媒染后的颜色多为棕色。具有代表性的染料品种举例如下。

酸性媒染棕 RH(C.I. 媒染棕 33)[37,38]　合成方法为：






酸性媒染棕 RH

染羊毛后，用重铬酸钠处理得到红光棕色。

酸性媒染棕 RH 在弱酸性染浴中用铬媒染法可将羊毛染成红光棕色，尤其适用于地毯染色，染锦纶为深咖啡色。耐晒牢度 5 级，耐洗牢度 4～5 级，耐缩绒牢度 4～5 级。该染料是成本低、生产量较大的重要的棕色媒染染料品种。

本类其他染料品种见表 6。

**表 5　邻羟基邻′氨基偶氮型酸性媒染染料常见的偶合组分**

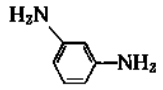
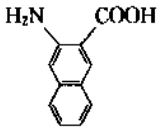
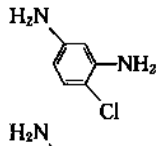
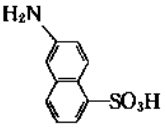
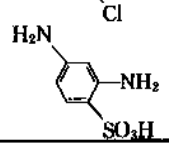
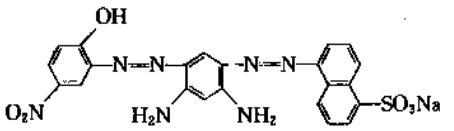
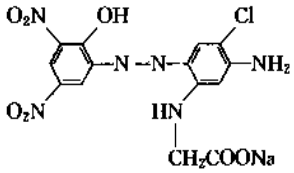
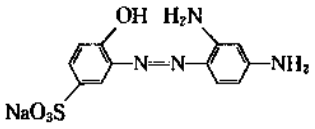
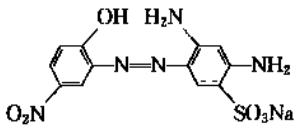
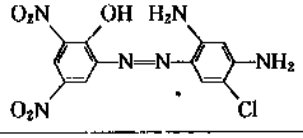
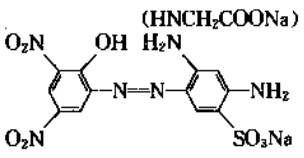
| 化学名称 | 结构式 | 化学名称 | 结构式 |
|---|---|---|---|
| 间苯二胺 |  | 3-氨基-2-萘甲酸 |  |
| 2,4-二氨基氯苯 |  | 6-氨基-1-萘磺酸 |  |
| 2,4-二氨基苯磺酸 |  | | |

**表 6　邻羟基邻′氨基偶氮型酸性媒染染料**

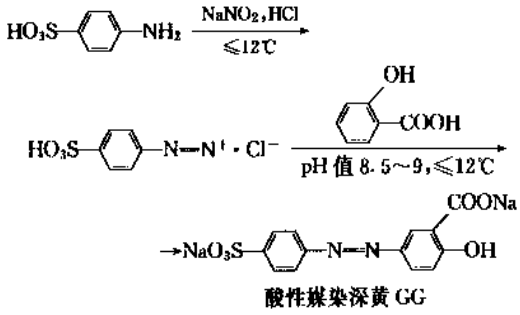
| 序号 | 商品染料名称 | 《染料索引》名称 | C.I. 编号 | 结构式 | 耐晒牢度 | 生产厂家 | 参考文献 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Omega Chrome Brown EB | C.I. 媒染棕 1 | 20110 |  | 4～5 级 | 山道士公司 | [39] |
| 2 | Metachrome Brown BR | C.I. 媒染棕 11 | 13295 |  | 4～5 级 | | [40] |
| 3 | Seaurealizarin Brown B | C.I. 媒染棕 13 | 13225 |  | 5 级 | 巴底斯公司 | [41] |
| 4 | Omega Chrome Brown 2R 酸性媒染棕 RH | C.I. 媒染棕 33 | 13250 |  | 5 级 | 山道士公司，天津染料厂 | [42] |
| 5 | Metachrome Brown BL | C.I. 媒染棕 48 | 11300 |  | 5 级 | 阿克纳公司 | [43] |
| 6 | Seaureanthracene Brown R 酸性媒染棕 R | C.I. 媒染棕 49 | 13265 |  | 5 级 | 拜耳公司，大连染料厂 | [44] |

### 2.1.3. 含邻羟基羧基的偶氮媒染染料

本类染料分子中含水杨酸或水杨酸的衍生物，其优点是，与金属离子配合生成配合物后，色光较未用媒染剂处理前没有显著的区别，但各项牢度有提高(包括耐晒牢度和耐缩绒牢度)。同时由于其分子量较小，染料的颜色亦较其他结构的颜色更为鲜艳。

本类染料以黄色为主，也有橙色、红色。如果染料分子的共轭发色体系进一步延长，如含水杨酸结构的苯偶氮苯型、苯偶氮萘型的双偶氮染料或多偶氮染料，其颜色为橙、棕以及绿黑、黑色。具有代表性的染料品种举例如下。

酸性媒染深黄GG(C.I.媒染黄10)[45,46]　合成方法为：



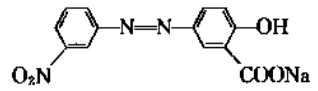
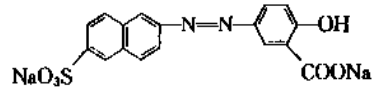
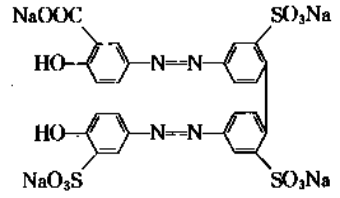
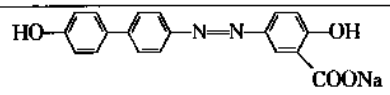
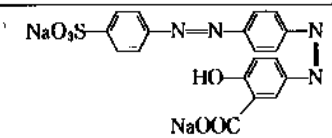
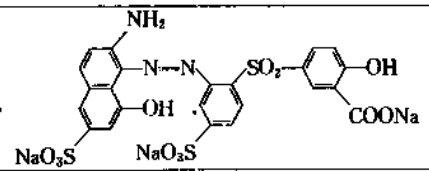
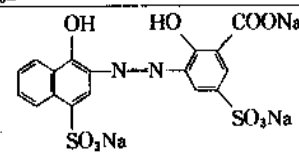
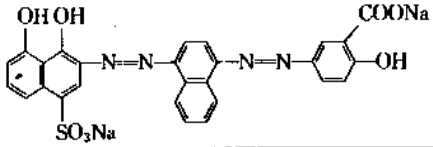

酸性媒染深黄GG

该染料在弱酸性介质中染羊毛后，用重铬酸钾处理，其耐晒牢度达5～6级。

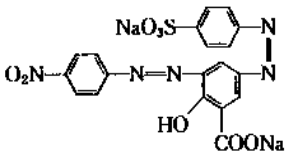
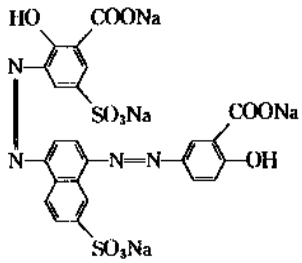
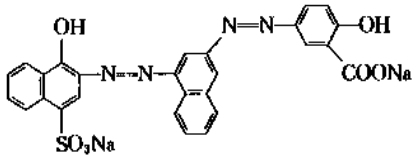
该染料还可用于在经过醋酸铬处理过的羊毛、蚕丝上直接印花，具有良好的匀染性和各项应用牢度。

本类其他染料品种见表7。

表7　含水杨酸基团的偶氮型酸性媒染染料

| 序号 | 商品染料名称 | 《染料索引》名称 | C.I.编号 | 结构式 | 耐晒牢度 | 生产厂家 | 参考文献 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Mitsui Chrome Yellow GG 酸性媒染黄 | C.I.媒染黄1 | 14025 |  | 4～5级 | 三井公司，上海染化二厂 | [47] |
| 2 | Mitsui Chrome Yellow M | C.I.媒染黄3 | 14095 |  | 5级 | 三井公司 | [48] |
| 3 | Sunchromine Fast Yellow RR | C.I.媒染黄26 | 22880 |  | 7级 | 住友公司 | [49] |
| 4 | Diamond Flavin G | C.I.媒染黄36 | 14135 |  | 4～5级 | 拜耳公司 | [50] |
| 5 | Nylomine Orange B-R 酸性媒染橙G | C.I.媒染橙6 | 26520 |  | 6级 | 卜内门公司，天津染料厂 | [51] |
| 6 | Diamond Fast Red 3B | C.I.媒染红26 | 17075 |  | 6级 | 拜耳公司 | [52] |
| 7 | Diamond Bordeaux R | C.I.媒染紫46 | 14740 |  | | 拜耳公司 | [53] |
| 8 | Diamond Green BW | C.I.媒染绿12 | 25720 |  | 4级 | 拜耳公司 | [54] |

续表

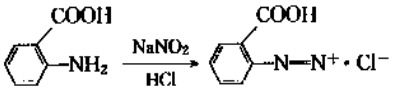
| 序号 | 商品染料名称 | 《染料索引》名称 | C.I. 编号 | 结构式 | 耐晒牢度 | 生产厂家 | 参考文献 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 9 | Acid Chrome Brown G 酸性媒染黄棕 4G | C.I. 媒染棕 18 | 20150 |  | 4～5 级 | 捷克布拉格化工贸易公司，天津染化四厂 | [55] |
| 10 | | C.I. 媒染棕 51 | 26530 |  | 5 级 | | [56] |
| 11 | Mitsui Chrome Black FX | C.I. 媒染黑 5 | 26695 |  | 6～7 级 | 三井公司 | [57] |

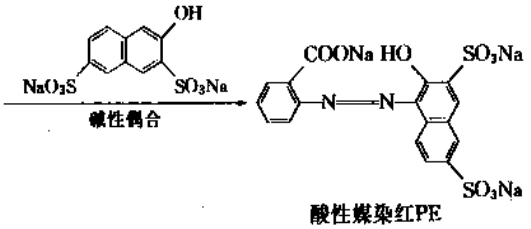
### 2.1.4. 邻羟基邻′羧基偶氮媒染染料

本类染料在偶氮基的一边有羟基，另一边有羧基。主要是以邻氨基苯甲酸作为重氮组分，与 1-苯基-3-甲基吡唑酮以及氨基萘酚磺酸的衍生物偶合制得。

本类染料色谱包括黄、红、紫、棕等，染色性能优异的品种较少。具有代表性的染料品种举例如下。

酸性媒染红 PE (C.I. 媒染红 9)[58,59] 合成方法为：



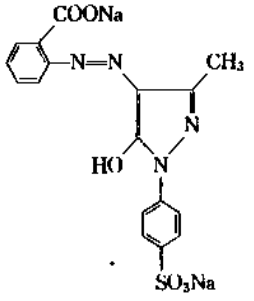



酸性媒染红PE

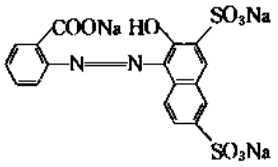
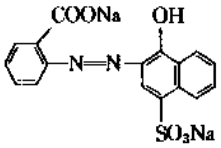
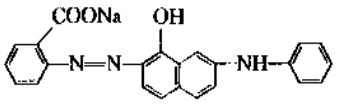
该染料可用于弱酸性染浴中后媒染法染羊毛，亦可在醋酸铬处理的羊毛织物上直接印花，合成铬盐色淀。其色光鲜艳，是广泛应用的红色酸性媒染染料，在羊毛上耐晒牢度 6～7 级，湿处理牢度优良，匀染性中等。

本类其他染料品种见表 8。

表 8　邻羟基邻′羧基偶氮型酸性媒染染料

| 序号 | 商品染料名称 | 《染料索引》名称 | C.I. 编号 | 结构式 | 耐晒牢度 | 生产厂家 | 参考文献 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Omega Chrome Flazine CLE | C.I. 媒染黄 8 | 18821 |  | 7 级 | 山道士公司 | [60] |

续表

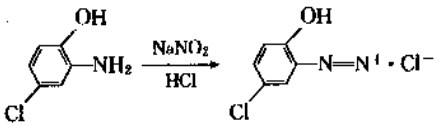
| 序号 | 商品染料名称 | 《染料索引》名称 | C.I. 编号 | 结构式 | 耐晒牢度 | 生产厂家 | 参考文献 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 2 | Solochrome Red BG<br>酸性媒染红 | C.I. 媒染红 9 | 16105 |  | 6～7 级 | 卜内门公司，北京染料厂 | [61] |
| 3 | Azochromol Bordeaux AN<br>酸性媒染紫红 | C.I. 媒染紫 2 | 14670 |  | 6 级 | 罗马尼亚石油化工部染料中心实验室，北京染料厂 | |
| 4 | Seaureanthracene Brown | C.I. 媒染棕 40 | 17590 |  | 5～6 级 | 拜耳公司 | [62] |

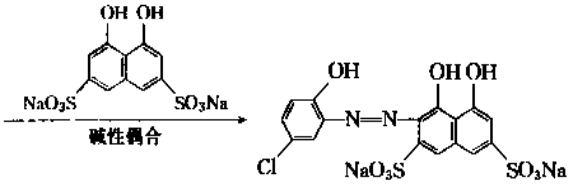
### 2.1.5.　1,8-二羟基萘偶氮媒染染料

本类染料是以 1,8-二羟基萘的衍生物作偶合组分，与苯系或萘系芳胺衍生物的重氮盐在碱性介质中反应制备的。

本类染料匀染性良好，只是铬媒处理时发生明显色变，其色谱涉及蓝、黑等，具有代表性的染料品种举例如下。

酸性媒染蓝 B(C.I. 媒染蓝 13)[63]　合成方法为：



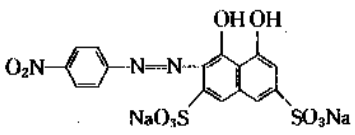
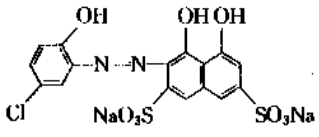


酸性媒染蓝 B

该染料在弱酸性染浴中染羊毛，用铬媒处理后在羊毛上形成藏青色，耐晒牢度 6～7 级。

本类其他染料品种见表 9。

表 9　1,8-二羟基萘偶氮媒染染料

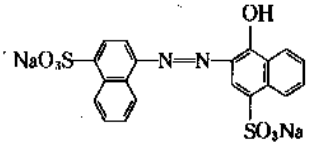
| 序号 | 商品染料名称 | 《染料索引》名称 | C.I. 编号 | 结构式 | 耐晒牢度 | 生产厂家 | 参考文献 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | | C.I. 媒染黑 93 | 16575 |  | 6～7 级 | | [64] |
| 2 | Diamond Fast Blue BL<br>酸性媒染深蓝 | C.I. 媒染蓝 13 | 16680 |  | 6～7 级 | 拜耳公司，沈阳化工研究院 | [65] |

### 2.1.6. 需经氧化处理的偶氮媒染染料

有些酸性媒染染料，本身结构缺少与铬生成配位化合物的条件，需先经氧化生成羟基或醌型产物，才能进行媒染染色。此处重铬酸盐兼有氧化与媒染双重作用，所以用量要比一般媒染染料多些。

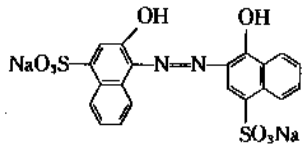
本类染料色谱多为红、紫、蓝、棕、黑等。具有代表性的染料品种举例如下。

(1) 酸性媒染藏青(C.I. 媒染蓝 79)[66]



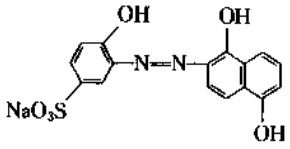
酸性媒染藏青

经重铬酸钠作用得到氧化型。



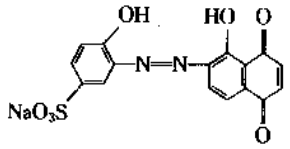
酸性媒染藏青氧化型

(2) 酸性媒染黑 PV(C.I. 媒染黑 9)



酸性媒染黑 PV

经重铬酸钠作用得到氧化型。



酸性媒染黑 PV 氧化型

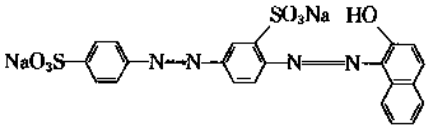
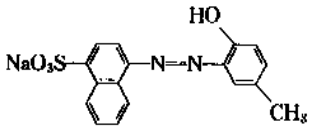
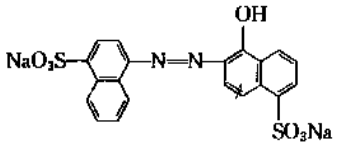
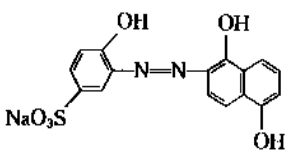
该染料虽然本身已是邻，邻′-二羟基偶氮染料，但需氧化生成醌型结构后，方能得到较高牢度的乌黑色。

本类其他染料品种见表 10。

## 2.2. 蒽醌类媒染染料

蒽醌类媒染染料，从应用角度讲可分为酸性媒染染料和媒染染料两类。前者分子中含有水溶性基团，如磺酸基；后者包括典型的茜素，即 1，2-二羟基蒽醌及其衍生

表 10 需经氧化处理的偶氮类酸性媒染染料

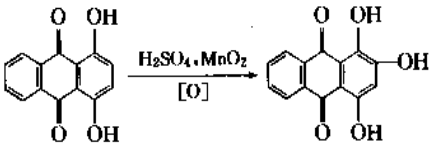
| 序号 | 商品染料名称 | 《染料索引》名称 | C.I. 编号 | 结构式 | 耐晒牢度 | 生产厂家 | 参考文献 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Scharlach 3B | C.I. 媒染红 92 | 26905 |  | 4～5 级 | 巴底斯公司 | [67] |
| 2 | | C.I. 媒染紫 41 | 14220 |  | 6～7 级 | | [68] |
| 3 | Azochromol Blue F4B | C.I. 媒染蓝 78 | 14835 |  | 6 级 | 汽巴-嘉基公司 | [69] |
| 4 | Diamond Black PV | C.I. 媒染蓝 9 | 16500 |  | 7～8 级 | 拜耳公司 | [70] |

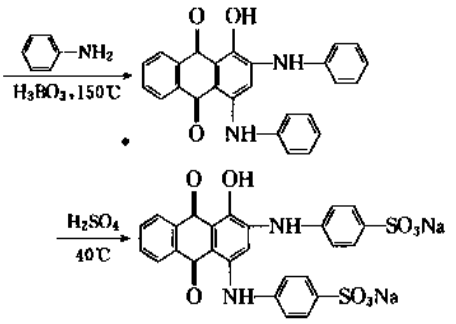
物[71]。

本类染料的母体蒽醌的 1、4、5、8 位上至少有一个羟基或氨基，通常含有两个以上的羟基或氨基，能与多种金属如铁、铅、铜等生成各种配合物，但最常用的是铬。

本类染料色谱齐全，包括橙、红、紫、蓝、绿、棕至黑。具有代表性的品种举例如下。

酸性媒染灰 BS (C. I. 媒染黑 13)[72] 合成方法为：



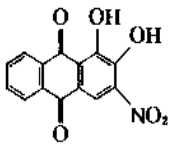
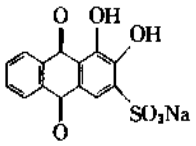
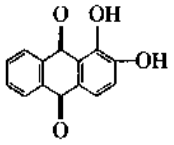
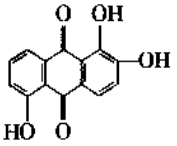
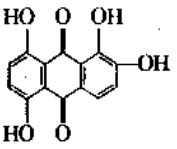
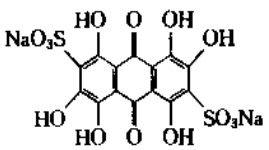




酸性媒染灰 BS

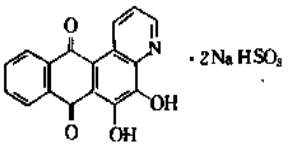
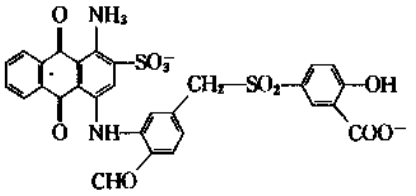
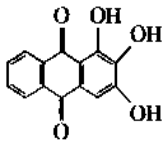
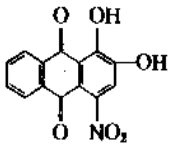
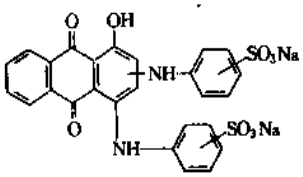
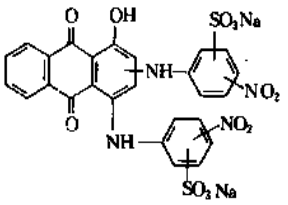
该染料用后媒染法可染羊毛纤维、毛条，尤其适用于地毯纱的染色。耐晒牢度 5 级，耐洗牢度 4～5 级，耐缩绒牢度 5 级。

本类其他染料品种见表 11。

**表 11　蒽醌类媒染染料**

| 序号 | 商品染料名称 | 《染料索引》名称 | C. I. 编号 | 结构式 | 耐晒牢度 | 生产厂家 | 参考文献 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Alizarine Orange | C. I. 媒染橙 14 | 58015 |  | 6 级 | 拜耳公司 | [73] |
| 2 | Alizarine Red A 酸性媒染红 SW | C. I. 媒染红 3 | 58005 |  | 6 级 | 卜内门公司 | [74] |
| 3 | Mitsui Alizarine B | C. I. 媒染红 11 | 58000 |  | 7 级 | 三井公司 | [75] |
| 4 | Brilliant Alizarine Brown R | C. I. 媒染红 45 | 58230 |  | 6～7 级 | 三井公司 | [76] |
| 5 | Quinalizarine | C. I. 媒染紫 26 | 58500 |  | 6 级 | 拜耳公司 | [77] |
| 6 | Alizarine Cyanine BB5 | C. I. 媒染蓝 23 | 58610 |  | 7 级 | 巴底斯公司 | [78] |

续表

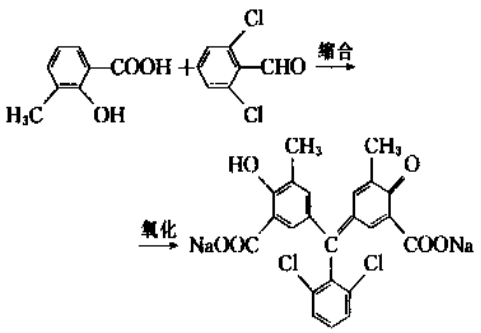
| 序号 | 商品染料名称 | 《染料索引》名称 | C.I. 编号 | 结构式 | 耐晒牢度 | 生产厂家 | 参考文献 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 7 | Mitsui Alizarine Blue S | C.I. 媒染蓝 27 | 67415 |  | 5 级 | 三井公司 | [79] |
| 8 | Alizarine Chrome Blue FFG | C.I. 媒染蓝 48 | 62120 |  | 6 级 | 伊格染料公司 | [80] |
| 9 | Mutsui Anthracene Brown | C.I. 媒染棕 42 | 58200 |  | 5～6 级 | 三井公司 | [81] |
| 10 | Alizarine Brown | C.I. 媒染棕 44 | 58020 |  | 5 级 | 拜耳公司 | [82] |
| 11 | Diamond Chrome Blue Black B 酸性媒染灰 BS | C.I. 媒染黑 13 | 63615 |  | 5 级 | 拜耳公司，天津染化二厂 | [83] |
| 12 | Alizarine Schwarz T | C.I. 媒染黑 57 | 63620 |  | 5～6 级 | 拜耳公司 | [84] |

## 2.3. 三芳甲烷类媒染染料

三芳甲烷类媒染染料均属酸性媒染染料，分子中除可含有水溶性基团如磺酸基外，还在染料分子中具有水杨酸基团。

本类染料匀染性较好，色光鲜艳，通过后媒染法染羊毛、蚕丝可获得较好的耐缩绒牢度和湿处理牢度，但其耐晒牢度中等。其色谱包括紫、蓝等色，其中相当重要的是艳蓝色染料。具有代表性的染料品种举例如下。

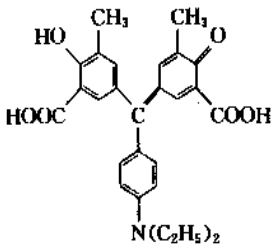
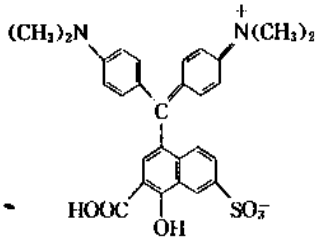
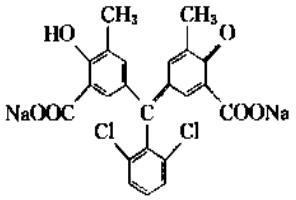
酸性媒染宝蓝 B(C.I. 媒染蓝 1)[85]　合成方法为：



酸性媒染宝蓝 B

该染料染羊毛经铬媒染后，其耐晒牢度可达 4 级以

表 12　三芳甲烷类酸性媒染染料

| 序号 | 商品染料名称 | 《染料索引》名称 | C.I. 编号 | 结构式 | 耐晒牢度 | 生产厂家 | 参考文献 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Omega Chrome Violet RC | C.I. 媒染紫 1 | 43565 |  | 4 级 | 山道士公司 | [86] |
| 2 | Chromoxan-azurol BD | C.I. 媒染紫 18 | 44015 |  | 3 级 | 拜耳公司 | [87] |
| 3 | Eriochrome Azurol B 酸性媒染宝蓝 B | C.I. 媒染蓝 1 | 43830 |  | 4 级 | 汽巴-嘉基公司，天津染化二厂 | [88] |

上，耐缩绒牢度为 5 级。

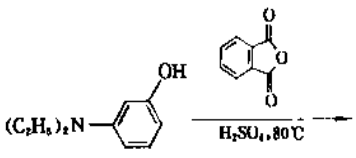
本类其他染料品种见表 12。

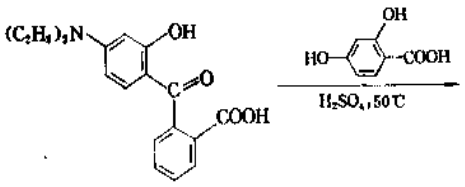
## 2.4.　氧蒽类媒染染料

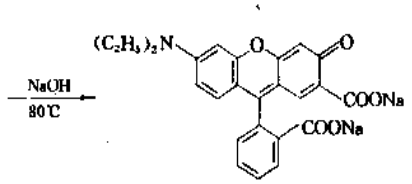
氧蒽类染料分子中含有水杨酸基团，或者含有可以和金属离子配合的结构，也可以作为媒染染料应用。

本类酸性媒染染料色泽鲜艳，色谱主要为红紫色。具有代表性的品种举例如下。

酸性媒染桃红 3BM（C.I. 媒染红 15）[89]　合成方法为：







酸性媒染桃红 3BM

该染料在弱酸性染浴中用后媒染法染羊毛呈蓝光红色，耐晒牢度 4～5 级，耐洗牢度 3～4 级，耐缩绒牢度 4 级。

本类其他染料品种见表 13。

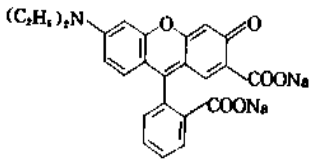
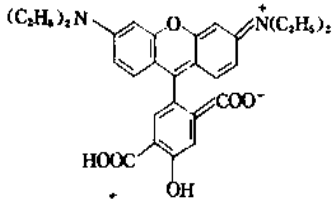
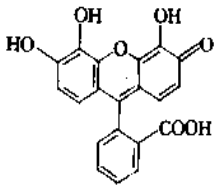
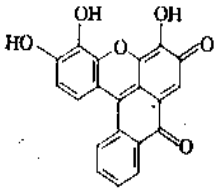
## 2.5.　其他类型的媒染染料

其他类型的媒染染料还包括分子中引入水杨酸基团或者可以和金属离子配合的其他基团的染料，如噁嗪等杂环类染料以及酞菁类染料。

## 3.　应用方法[94]

酸性媒染染料的选用根据染料的性质，染色织物的品种、色泽及牢度要求而有所不同。用媒染剂（如铬盐）进行染色的方法一般可分为预媒染色法、同浴媒染色法和后媒染色法 3 种。

表13 氧蒽类酸性媒介染料

| 序号 | 商品染料名称 | 《染料索引》名称 | C.I.编号 | 结构式 | 耐晒牢度 | 生产厂家 | 参考文献 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Sunchromine Brilliant Red B 酸性媒染桃红 3BM | C.I.媒染红 15 | 45305 |  | 4级 | 住友公司，天津染化二厂 | [90] |
| 2 | Diamond Chrome Brilliant Red BL | C.I.媒染红 27 | 45180 |  | 5级 | 拜耳公司 | [91] |
| 3 | | C.I.媒染紫 25 | 45445 |  | 4级 | | [92] |
| 4 | Mitsui Coereleine S | C.I.媒染绿 22 | 45510 |  | 5级 | 三井公司 | [93] |

### 3.1. 预媒染色法

预媒染色法是在染色前先用媒染剂处理，再进行染色。这是一种较早的染色方法，工艺路线长，成本高，目前已很少使用。但在必要时仍有使用。

媒染配方举例：

| | |
|---|---|
| 红矾 | 1.5%（相对于纤维重量） |
| 蚁酸 | 1.5%（相对于纤维重量） |

染色配方举例：

| | |
|---|---|
| 酸性媒染染料 | 适量 |
| 醋酸（98%） | 0.3～1%（相对于纤维重量，根据色泽深度而定） |

操作过程：铬媒浴处理的开始温度为50℃，逐渐升温至沸腾，煮沸90min后，充分洗涤，再另浴中染色。染色始染温度50～60℃，缓慢升温至沸腾，沸染60～120min。染深色时，在染色后阶段补加适量蚁酸，以促使染料吸尽。

### 3.2. 后媒染色法

后媒染色法是先染色，然后在重铬酸盐溶液中长时间煮沸。此法目前应用最多，优点是缩呢和煮呢牢度较好，而且，由于是在弱酸性染浴中进行，对纤维或羊毛损伤较少。羊毛染色的典型方法如下。

（1）浅、中色

染色配方举例：

| | |
|---|---|
| 酸性媒染染料 | X% |
| 元明粉 | 5～10%（相对于纤维重量） |

| | |
|---|---|
| 醋酸（98%） | 1.5～2%（相对于纤维重量） |
| 硫酸（66°Bé） | 0.2～0.4%（相对于纤维重量） |
| 浴比 | 1∶（10～15） |
| pH 值 | 4.5～5.5 |

媒染配方：

红矾　染料用量的 25～50%

操作过程：将毛装入染笼，边冲水边装入毛，羊毛必须均匀压紧。注入清水至规定浴比，加热至 40℃，运转 10min，依次加入元明粉、醋酸和已溶解的染料，再运转 10min。以 1℃/min 的速率升温至沸腾，沸染 20～30min，然后自然降温至 75℃，加硫酸运转 10min，再升温至沸腾，沸染 20～30min。降温至 70℃，在 20min 内陆续加入红矾溶液，再用 10～20min 升温至沸腾，沸煮 45～60min，最后溢水清洗，至 40℃出机。

（2）深色

染色配方：

| | |
|---|---|
| 酸性媒染染料 | X% |
| 渗透剂 BX | 0.5%（相对于纤维重量） |
| 硫酸（66°Bé） | 1%（相对于纤维　重量） |
| 醋酸（98%） | 1%（相对于纤维重量） |
| 硫酸（66°Bé） | 0.2～0.4%（相对于纤维重量） |
| 浴比 | 1∶（10～15） |
| pH 值 | 4～5 |

媒染配方：

| | |
|---|---|
| 硫酸（66°Bé） | 0.1～0.2%（相对于纤维重量） |
| 红矾： | 染料用量的 25～50% |

操作过程：将羊毛装入染笼，边冲水边装入毛，羊毛必须均匀压紧。注入清水至规定浴比，加渗透剂 BX，运转 5min，升温至 50℃，再运转 10min 后加第一次硫酸（用量为纤维重量的 1%）、醋酸和已溶解的染料，运转 10min，以 1℃/min 的速率升温至沸腾，沸染 30min，自然降温 10min 后加第二次硫酸（用量为纤维重量的 0.2～0.4%），升温至沸腾，沸染 10min。放出部分残液，注入清水降温至 70℃，在 20min 内加第三次硫酸（用量为纤维重量的 0.1～0.2%）和红矾溶液，再以 2℃/min 的速率升温至沸腾，煮沸 40～60min。溢水降温至 40℃，放尽染液，清洗出机。

### 3.3.　同浴媒染法

同浴媒染法（简称同媒染法或同媒法）是染料和媒染剂在同一染浴中对纤维或织物进行染色。采用同浴媒染色法的染料必须在 pH 值 6.5～8 的染浴中吸尽，并有很好的溶解度，也不会受重铬酸盐氧化而分解，或过早地络合。其最大优点是将两个过程在同一浴中完成，工艺简单，色光易调整，并有较好的湿处理牢度。缺点是由于染浴的 pH 值较高，染料不能完全吸尽，特别是染深色，很少使用此法。适用此法的染料色谱范围不及后媒染色法宽，已逐渐为金属络合染料和中性染料所取代。但必要时也可应用。

配方举例：

| | |
|---|---|
| 红矾 | 0.3～1.5%（相对于纤维重量） |
| 醋酸铵或硫酸铵 | 2～5%（相对于纤维重量） |

操作过程：先把红矾和醋酸铵或硫酸铵的溶液把在 50～60℃搅匀，再加入已溶解的染料，在 30～60min 内升温至沸腾，沸染 45～60min，至色泽完全显出为止，取出清洗，晾干。

## 4.　质量标准[95]

### 4.1.　物理指标

（1）外观　包括色泽、状态、均匀度。

（2）色光　按国家标准 GB 2380—80 测定，与标准品比较，色光差异规定为近似、微、稍、较及显较 5 级。

（3）强度　按国家标准 GB 2380—80 测定，与标准品比较，用目测评定染料强度时允许误差不应超过±3 分。

（4）不溶于水的杂质含量　按国家标准 GB 2381-80 测定，一般应小于 1.5%。

（5）水分含量　按国家标准 GB 2386—80 测定，一般应小于 5%。

（6）细度（通过 80 目筛残余物量）　按国家标准 GB 2383-80 测定，一般小于 5%。

### 4.2.　染色牢度指标

有关酸性媒染染料染色牢度的测试和评级，国产染料的牢度按国家标准或部颁标准试验，国外商品按国际标准牢度协会（ISO）标准或其他国家标准试验，见表 14。

媒染染料的规格及质量标准以酸性媒染黑 T 为例，见表 15。

## 5.　贮存及运输

染料应以内衬塑料袋的铁桶或塑料桶包装，严禁染料与铁桶直接接触，以防变质。染料必须储藏在干燥、通风、阴凉的地方，并避免受潮、受热以及阳光直接照射。

进库染料，每桶上应有制造厂名及厂址、染料全称、出厂日期、标准号、批号等标志，并编上进库日期。

运输中要小心轻放，以防容器破裂，污染和损坏染料。

表14 酸性媒染染料的牢度测试标准

| 项　目 | 国家标准 | 国际标准 | 德国标准 | 瑞士标准 |
|---|---|---|---|---|
| 日晒 | GB 730—86 | ISO/R105/Ⅰ第11部分 | DIN 54003 | SNY 95810 |
| 皂洗 | GB 3921—83 | | | |
| 40℃ | | ISO/R105/Ⅳ第8部分 | DIN 54014 | SNY 95811 |
| 50℃ | | ISO/R105/Ⅳ第9部分 | DIN 54013 | SNY 95812 |
| 60℃ | | ISO/R105/Ⅳ第10部分 | DIN 54010 | SNY 95813 |
| 水浸 | GB 5713—85 | ISO/R105/Ⅰ第22部分 | DIN 54006 | SNY 95819 |
| 汗渍 | GB 3922—83 | ISO/R105/Ⅳ第4部分 | DIN 54020 | SNY 95824 |
| 摩擦 | GB 3920—83 | ISO/R105/Ⅰ第18部分 | DIN 54021 | SNY 95831 |
| 熨烫 | GB 6152—85 | ISO/R105/Ⅰ第17部分 | DIN 54022 | SNY 95832 |
| 干洗 | GB 5711—85 | ISO/R105/Ⅵ第1部分 | DIN 54024 | SNY 95820 |
| 煮呢 | GB 7075—86 | ISO/R105/Ⅰ第16部分 | DIN 54047/8 | SNY 95879 |

表15 媒染染料酸性媒染黑T的规格和质量标准

| 项　目 | 指　标 |
|---|---|
| 规格 | |
| 外观 | 黑褐色均匀粉末 |
| 色光 | 与标准品近似 |
| 强度,分 | 为标准品100±3 |
| 水分含量,% | ≤5 |
| 不溶于水的杂质含量,% | ≤1 |
| 在羊毛织物上的染色坚牢度 | 符合标准品要求 |
| 细度(通过250μm筛残余物含量),% | ≤5 |
| 染色牢度指标,级 | |
| 日晒 | 7 |
| 皂洗(褪色) | 4～5 |
| 皂洗(毛沾) | 5 |
| 水浸(褪色) | 4～5 |
| 水浸(毛沾) | 4 |
| 碳化 | 4～5 |
| 汗渍(褪色) | 4～5 |
| 汗渍(毛沾) | 3～4 |
| 煮呢(褪色) | 4～5 |
| 煮呢(毛沾) | 3 |
| 摩擦(干) | 3～4 |
| 摩擦(湿) | 3 |
| 熨烫 | 4～5 |
| 干洗 | 4～5 |

## 参考文献


[1] Фбородкин; В., "Химия красителей", стр. 100, Москва《ХИМИЯ》, 1981.

[2] 上海市印染工业公司职工大学,《染料化学》,136页,1983年(内部资料)。

[3] 上海市纺织工业局,《染料应用手册》,上册,551页,纺织工业出版社,上海,1989年。

[4] Venkataraman, K., "The Chemistry of Synthetic Dyes", vol. Ⅰ, p. 588, New York, 1956.

[5] 同[3],554页。

[6] 周春隆,《酸性染料及酸性媒介染料》,415页,化学工业出版社,北京,1988年。

[7] 同[6],307页。

[8] 上海化工学院、天津大学、大连工学院,《染料化学》,上册,78页,1978年(内部资料)。

[9] JP—Kokai 83－104956(1983),(Sumitomo Chemical Co. Ltd.).

[10] 同[3],638页。

[11] 同[3];309页。

[12] 同[6],79页。

[13] 同[3],308页。

[14] 同[6],78页。

[15] Crossley, *Amer. Dyes. Rep.*, 27, 128(1938).

[16] "BIOS 1359", p. 117.

[17] GB 2027610(1984),(M. L. B. Co.).

[18] DE 171024,(CIBA Co. Ltd.).

[19] FR 305491,(M. L. B. Co.).

[20] GB 327380,(Bayer Co.).

[21] "FIAT 764".

[22] DE 364829,(Acna Co.).

[23] US 865253,(Bayer Co.).

[24] FR 337011,(Casella Co.).

[25] US 1034898,(Badische Co.).

[26] DE 291499,(Acfa Co.).

[27] US 993549,(Geigy Co.).

[28] FR 404535,(Acfa Co.).

[29] US 1213608,(Badische Co.).

[30] GB 450127,(Geigy Co.).

[31] I. G. Co., *JACS*, 61, 3146(1939).

[32] US 1408363, Lauge, W. et al. (Agfa Co.).

[33] US 790363,(Geigy Co.).

[34] DE 157786,(Bayer Co.).

[35] FR 350055,(Geigy Co.).

[36] FR 367504,(Bayer Co.).

[37] 天津市染料化学公司,《染料生产工艺汇编》,135 页,1980 年(内部资料)。
[38] Lubs, H. A., "The Chemistry of Synthetic Dyes and Pigments", p. 158, 1955.
[39] "Bios 1548", pp. 93~94.
[40] "FIAT 764".
[41] US 628814, (Badische Co.).
[42] DE 124791, (M. L. B. Co.).
[43] FR 300958, (Acfa Co.).
[44] DE 113941, (Bayer Co.).
[45] 同[37],123 页。
[46] 同[6],79 页。
[47] US 424019, (M. L. B. Co.).
[48] FR 206755, (Dahl. Co.).
[49] US 1075134, Durand, Huguein et al..
[50] FR 214756, (Bayer Co.).
[51] FR 206755, Nietzki, R., et al..
[52] GB 245865, (Brit Dye Co.).
[53] US 498982, (Bayer Co.).
[54] US 438438, (Bayer Co.).
[55] DE 95066, (Cassella Co.).
[56] US 1643222, Neelmeier, W. et al..
[57] FR 198521, Krekeler, K. et al. (Bayer Co.).
[58] 同[38], p. 157.
[59] Allen, R. L. M., "Colour Chemistry", p. 42, Nelson, 1971.
[60] DE 295051(1938), (M. L. B. Co.).
[61] US 757109, (M. L. B. Co.).
[62] US 982954, (Bayer Co.).
[63] DD 137466(1978), Walter, M. H..
[64] US 458283, (M. L. B. Co.).
[65] US 826280, (M. L. B. Co.).
[66] 同[38], p. 160.
[67] DE 16482, Rumpff, Grässler et al..
[68] DE 133480, (Pick, Lange & Co.)..
[69] DE 66888, (CIBA Co.).
[70] US 722715, (Bayer Co.).
[71] 同[6],326 页。
[72] Ельцова, А. В., "Лабораторный практикум посинтезу промежуточных продуктов и красителей", стр. 128, 1985.
[73] DE 74562, (Bayer Co.).
[74] DE 56951, (Bayer Co.).
[75] FR 435118, (M. L. B. Co.).
[76] FR 342195, (Bayer Co.).
[77] US 446893, (Bayer Co.).
[78] DE 87729, (Badische Co.).
[79] US 261600, (M. L. B. Co.).
[80] DE 632376, (M. L. B. Co.).
[81] US 686356, (Simon Co.).
[82] FR 223766, (M. L. B. Co.).
[83] FR 245315, (Bayer Co.).
[84] DE 103396, (Bayer Co.).
[85] 同[3],604 页。
[86] DE 209535, (Geigy Co.).
[87] GB 234569, (Bayer Co.).
[88] US 877053, (Geigy Co.).
[89] 同[37],126 页。
[90] GB 472757, (I. G. Co.).
[91] DE 252576, (M. L. B. Co.).
[92] 同[2],141 页。
[93] 同[6],228 页。
[94] 同[2],562 页。
[95] 同[2],140 页。

mei
# 煤 Coal

杨金和　煤炭科学研究总院北京煤化学研究所（统稿，5.，9.，12.）
陈文敏　煤炭科学研究总院北京煤化学研究所（2.，4.1.，4.5.1.，4.5.3.）
丁　焜　煤炭工业部技术咨询委员会（7.3.，7.4.）
韩士琦　煤炭工业部技术咨询委员会（8.）
贺佑国　煤炭工业部技术咨询委员会（7.2.）
李克荣　煤炭工业部技术咨询委员会（11.）
李文华　煤炭科学研究总院北京煤化学研究所（4.2.，4.3.，4.4.）
李英华　煤炭科学研究总院北京煤化学研究所（4.5.2.，4.5.4.）
仝锡爱　煤炭科学研究总院北京煤化学研究所（3.，6.）
童有德　煤炭工业部技术咨询委员会（1.）
王立杰　煤炭工业部技术咨询委员会（11.）
吴道蓉　煤炭工业部技术咨询委员会（10.）
张自劭　中国煤炭学会（4.5.5.，4.5.6.）
赵兴汉　煤炭工业部技术咨询委员会（7.1.）

**1. 概述** …… 350
1.1. 利用历史 …… 350
1.2. 资源 …… 351
**2. 成因** …… 351
2.1. 泥炭化阶段 …… 352
2.2. 煤化阶段 …… 352
2.2.1. 成岩作用阶段 …… 352
2.2.2. 变质作用阶段 …… 353
**3. 煤岩学** …… 353
3.1. 宏观煤岩成分和类型 …… 353
3.2. 煤的显微组成 …… 353
3.2.1. 有机显微组分 …… 354
3.2.2. 无机显微组分 …… 354
3.3. 显微组分的分类 …… 354
3.4. 显微煤岩类型 …… 354
3.5. 煤岩学的应用 …… 354
**4. 组成结构和物理化学性质** …… 355
4.1. 组成结构 …… 355
4.2. 物理性质 …… 355
4.3. 化学性质 …… 355
4.4. 工艺性质 …… 356
4.5. 分析 …… 356
4.5.1. 工业分析 …… 356
4.5.2. 元素分析 …… 356
4.5.3. 硫分 …… 357
4.5.4. 发热量 …… 357
4.5.5. 灰分 …… 358
4.5.6. 煤灰熔融性 …… 359
**5. 分类** …… 359
**6. 品种规格** …… 362
**7. 生产与安全** …… 362
7.1. 矿井采煤 …… 362
7.1.1. 矿井开拓 …… 362
7.1.2. 采煤方式 …… 363
7.2. 露天采煤 …… 363
7.3. 特殊开采 …… 363
7.4. 煤矿安全 …… 363
**8. 选煤** …… 364
8.1. 选煤方法 …… 364
8.2. 选煤产品 …… 365
8.3. 选煤厂 …… 365
8.4. 筛选厂 …… 365

8.4.1. 机械排矸 …… 365
8.4.2. 筛选厂的产品及筛分机 …… 365
8.5. 煤的可选性 …… 365
8.6. 水煤浆 …… 366
**9. 用途** …… 366
**10. 型煤** …… 367
10.1. 种类 …… 368
10.2. 生产工艺 …… 368
10.3. 成型机分类 …… 368
**11. 运输与贮存** …… 369
11.1. 运输 …… 369
11.2. 贮存 …… 370
11.2.1. 贮煤场 …… 370
11.2.2. 贮煤仓 …… 370
**12. 经济概况** …… 370
**参考文献** …… 370
**基本参考文献** …… 371

## 1. 概 述

煤是古代植物遗体经过成煤作用后形成的，灰分一般小于40%的固体可燃矿产[1]。高等植物遗体经成煤作用转变而成的煤称腐殖煤；低等植物及浮游生物遗体经成煤作用转变成的煤称腐泥煤。

根据中国能源政策，结合当前煤矿开采的技术经济条件，在煤炭资源地质勘探阶段把灰分大于40%、小于50%的高灰煤，可单独计算储量，列入暂不能利用储量表内。

### 1.1. 利用历史[2]

中国是世界上发现、利用、开采煤炭最早的国家。1973年，辽宁沈阳新石器时代的新乐遗址出土了煤精雕刻饰品44件，这是中国在六、七千年前加工利用煤炭的证据。50年代中期，在陕西的西周（约公元前11世纪～前256）墓葬和四川的战国（公元前403～前221）墓葬中也出土了大量用煤精雕刻的工艺品。先秦时期(公元前221～前206）一部最古老的地理名著《山海经》记载有煤炭（当时称石涅）的产地："女床之山，……其阴多石涅"，"女儿之山，其上多石涅"，"风雨之山，其下多石涅"。据考证，女床之山、女儿之山、风雨之山分别在今之陕西凤翔，四川双流、什邡和四川通江、南江、巴中一带。说明在二千五百多年前，这些地方的煤炭已被发现。

西汉至魏晋南北朝，煤炭已用于冶炼和取暖。河南洛阳西汉（公元前206～公元25）墓葬和巩县铁生沟汉代冶铁遗址中，发掘出了以煤炭作为冶炼燃料的遗迹。北魏（公元386～534）地理学家郦道元在《水经注》中转引晋人道安《释氏西域记》叙述"屈茨（今新疆库车地区）北二百里有山，夜则火光，昼日但烟，人取此山石炭，冶此山铁，恒充三十六国用"。证明约在一千五百年前，中国以煤冶铁已颇具规模。

隋、唐至元、明八百多年间，中国采煤业由北向南发展，煤炭已广为利用。元朝末年（1368年），意大利人马可·波罗来中国游历，在其《东方见闻录》中记述"契丹全境有一种黑石，采自山中，如同脉络，燃烧与薪无异，其火候较薪为优……，致使全境不燃他物"。

用煤炼焦始萌于唐代（618～907）。50年代末，河北峰峰矿区的观台镇发掘出了3座宋（960～1279）、元（1279～1368）炼焦炉遗址；70年代末，山西稷山县马村金代（1115～1234）砖墓中又发掘出大量焦炭，标志着当时对煤炭的利用已发展到较高的水平。

随着煤炭的大量开采和燃煤技术的进步，煤炭的用途逐渐广泛，地位日益重要。宋代的许多陶瓷名窑，如河北的定窑、河南的钧窑、汝窑、汴梁（今开封）的官窑、陕西的耀州窑。

明代（1368～1644）的冶铁业中，煤炭已成为主要燃料，杰出学者宋应星著《天工开物》记载"凡炉中炽铁用炭，煤炭居十七，木炭居十三"。不仅冶铁如此，熔铜、烧石灰、制矾、制硫、烧砖均依赖煤炭。同时，据四川《威远县志》，煤炭也是盐业的重要燃料。此外，在李时珍不朽名著《本草纲目》中，煤炭也用作医药。

但是，煤炭作为化学工业的原料加以利用，则还只有200余年的历史。18世纪中时，由于工业革命的进展，英国对炼铁用焦炭的需要量大幅度增加，炼焦炉便应运而生。1763年发展了一种蜂窝式炼焦炉，一般经过48～72h，即可得到焦炭。18世纪末，煤开始用来制取民用煤气，1792年，苏格兰工程师威廉·梦岛克用铁甑干馏烟煤，并将所得煤气用于家庭照明，1812年这种干馏煤气首先用于伦敦街道照明，之后很快就被世界一些主要城市采用。1816年美国巴尔的摩市建立了炼焦厂，1850～1860年法国及欧洲其他国家也相继建立了炼焦厂，这时的炼焦炉已开始采用由耐火材料砌成的长方形，双侧加热的干馏室，室的每端有封闭铁门，在推焦时可以开启。这种炉就是现代炼焦炉的雏形。

由于煤中有机质含有稠环芳烃结构，在环或侧链上含有硫、氢、氧等元素，这种特定的分子结构使它在隔绝空气的条件下，通过热加工，便能获得固体产品——焦炭，同时还可得到大量的煤气或合成气，以及具有高经济价值的化学品及液体燃料，如烃类、醇类、氨、硫、苯、

甲苯、二甲苯、萘、酚、吡啶等，因此，焦炭虽是炼焦的主要目的，但炼焦化学品的回收亦已引起人们的重视。

第一次世界大战期间，钢铁工业高速发展，作为炸药原料的氨、苯及甲苯的需量急增，于是在促进炼焦工业进一步发展同时，形成了炼焦副产化学品工业的发展。1920～1930年间，低温干馏的研究得到重视，并有较快的发展，所得半焦可作为民用无烟燃料，低温干馏焦油则进一步加工成液体燃料。

第二次世界大战前夕及大战期间，煤化工取得了全面而迅速的发展。德国在1920年发明的由一氧化碳加氢合成液体燃料的费-托合成法很快投入了大规模工业生产，至1938年，产量已达到590kt/a。1931年柏吉斯成功地将烟煤直接液化制取液体燃料（柏吉斯法），此法在1938年的生产能力已达到1100kt/a，到1944年已发展到3300kt/a的生产规模。这期间，德国还建立了大型的低温干馏工厂，以褐煤为主加入少量烟煤的压型煤砖作为原料开发了外热式和内热式干馏炉，制取合成液体燃料，低温干馏焦油经简单处理后作海军船舶燃料，或经高压加氢制取汽油及柴油，1944年低温干馏焦油生产能力已达1100kt/a。与此同时，由煤直接化学加工制取磺化煤、腐殖酸及蒙旦蜡等小型工业及以煤为原料制取碳化钙的乙炔化学工业也得到发展。

二次大战后，由于大量廉价石油和天然气的开采，致使工业上大规模由煤制取液体燃料的生产暂时中止，不少工业化国家用天然气代替了民用煤气。1973年中东战争以及随之而来的三次石油危机，使由煤生产液体燃料及化学品的方法重新受到重视。欧美等国对此进行了大量的开发研究工作，并取得了较大的进展。如在煤直接液化制取液体燃料的方法中发展了氢煤法、供氢溶剂法和溶剂精炼煤法等。在煤间接液化法中将煤先经各种气化方法得到合成气，再经合成直接制取发动机燃料及化工产品，亦可将合成甲醇通过莫比尔法生产优质汽油，或直接作为燃料使用。

由于石油的大量消耗以及石油的供求关系日趋紧张，煤化工必将得到进一步发展，并促进煤炭综合利用技术的发展。

### 1.2. 资 源[3,4]

可供开发利用或具有潜在价值的煤炭埋藏量为煤炭资源。它包括了煤炭储量（经过煤田地质勘探查明的煤炭资源量）和煤炭预测资源量（煤田预测时所估算的煤炭资源量）。

中国现行煤炭资源地质勘探规范将符合当前煤矿开采经济技术条件的储量称能利用储量；由于煤层厚度小、灰分高（或发热量低），或因水文地质条件及其他开采技术条件特别复杂等原因，目前开采有困难的储量称暂不利用储量。

煤炭储量根据其勘探研究程度，分为A、B、C、D四级，储量级别反映煤炭资源在数量上和质量上的可靠性与准确性。A、B、C、D级储量统称探明储量。A、B、C三级储量之和又称工业储量，其中A、B级习惯称高级储量，可作为矿山设计的依据。D级储量称远景储量，只作为煤炭工业远景规划的依据。

预测资源量只是根据地质科学理论为前提，运用地质填图或地球物理、地球化学等勘查资料推测估算的煤炭埋藏量，根据其地质依据充分程度，分为预测可靠、预测可能、预测推断三级。这部分的资源量仅用于制定找煤和普查计划的依据。国内外煤炭资源分级概略对比见表1。

中国在地质历史上共有成煤期14个，其中主要成煤期有晚古生代早石炭世、晚石炭世～早二叠世、晚二叠世；中生代的晚三叠世、早中侏罗世、晚侏罗世～早白垩世；新生代的第三纪等7个。根据1981年第二次中国煤田预测资料汇总结果，中国煤炭总资源量为5059.2Gt，其中埋藏深度在1000m以上的资源量2670Gt，占52.8%。截止1992年末，已累计探明煤炭储量近1000Gt，其中可供规划煤矿矿井建设利用的精查储量约90Gt。

据俄罗斯《探矿与护矿》杂志1992年第3期披露，全世界的煤炭资源总量约为15000Gt，与第十届国际能源会议（1980）所估计的数字出入不大。但是，在国际上关心的主要是经济可采储量。据英国《统计年鉴》1990年公布的数字，全世界经济可采储量为1085.306Gt，其中主要产煤国家经济可采储量数字如下：美国261.253Gt、前苏联239.647Gt、中国167.075Gt、澳大利亚90.562Gt、德国79.079Gt、波兰39.884Gt、英国9.194Gt。

中国煤炭资源总的面貌是成煤期多，分布广泛，煤田类型复杂多样；煤田的规模、含煤性、煤种煤质以及内外部开发条件等，差异很大；煤炭资源北多南少、西多东少，在地区分布上很不平衡。目前中国保有的探明储量90%以上分布在秦岭至大别山以北（含新疆），且主要集中在晋、陕、蒙地区。华东、中南的广大省（区）只占1.3%。在煤种分布上，炼焦用煤主要分布在华北和东北区，无烟煤主要分布在华北和西南区，褐煤绝大部分分布在内蒙古东部和云南省。

## 2. 成 因

煤是由古植物为主经过复杂的生物化学、物理化学和地球化学作用后转变而成的固态有机可燃矿物。经过长期探索研究，人们已普遍接受煤是由植物经泥炭化作用（低等生物形成的煤则经过腐泥化作用）向褐煤、烟煤和无烟煤顺序的变质过程而形成的理论。煤的性质主要受成煤原始物质、煤层沉积环境、环境的化学介质和变质

表1　国内外煤炭资源分级概略对比

<table>
<tr><td rowspan="3">中国<br>1986</td><td colspan="7">资　源　总　量</td></tr>
<tr><td colspan="5">探　明　储　量</td><td colspan="2">预测资源量</td></tr>
<tr><td colspan="3">工业储量</td><td colspan="2">远景储量</td><td colspan="2" rowspan="2"></td></tr>
<tr><td>A</td><td>B</td><td>C</td><td colspan="2">D</td></tr>
<tr><td rowspan="2">前苏联<br>1981</td><td colspan="3">勘　探　储　量</td><td>初步评价储量</td><td colspan="2">预　测　资　源　量</td><td></td></tr>
<tr><td>A</td><td>B</td><td>$C_1$</td><td>$C_2$</td><td>$P_1$</td><td>$P_2$</td><td>$P_3$</td></tr>
<tr><td rowspan="6">美国矿业局和地质调查所<br>1980</td><td colspan="7">总　的　资　源　量</td></tr>
<tr><td colspan="4">已查证的资源(identified resources)</td><td colspan="3">未发现的资源<br>(undiscovered resources)</td></tr>
<tr><td colspan="3">验证的(demonstrated)</td><td rowspan="2">推测的(inferred)</td><td rowspan="2">假定的<br>(hypothetical)</td><td rowspan="2">假想的<br>(speculative)</td></tr>
<tr><td>实测的(measured)</td><td colspan="2">推定的(indicated)</td></tr>
<tr><td colspan="3">经济的储量基础(economic reserve base)</td><td>推测的经济储量基础</td><td colspan="2" rowspan="3"></td></tr>
<tr><td colspan="3">边界经济的储量基础(marginal)</td><td>推测的边界经济储量基础</td></tr>
<tr><td colspan="3">次经济资源(subeconomic resource)</td><td>推测的次经济资源</td></tr>
<tr><td>英美工业界</td><td colspan="2">证实矿量<br>(proved ore)</td><td>概略矿量<br>(probable ore)</td><td>可能矿量<br>(possible ore)</td><td colspan="2">潜在资源(latent resources)</td></tr>
<tr><td rowspan="4">联合国<br>1979</td><td colspan="6">今后几十年中具有经济意义的原地资源 R</td></tr>
<tr><td colspan="3">R—1</td><td colspan="2">R—2</td><td>R—3</td></tr>
<tr><td colspan="3">R—1—E　经济上可开采的</td><td colspan="2">R—2—E　经济上可开采的</td><td rowspan="3">未发现的资源</td></tr>
<tr><td colspan="3">R—1—M　边界经济的</td><td colspan="2"></td></tr>
<tr><td colspan="3">R—1—S　次经济的</td><td colspan="2">R—2—S　次经济的</td></tr>
</table>

作用等多种复杂的因素影响。

由高等植物形成的叫腐殖煤，由低等生物(如菌类和藻类)形成的叫腐泥煤。目前世界上开采的绝大部分都是腐殖物，纯粹由低等生物形成的腐泥煤类极少。下面将概述腐殖煤的形成过程。

## 2.1.　泥炭化阶段

在适宜的气温和潮湿的气候条件下，在古代的浅海、湖泊和沼泽等地带常繁殖有大量的高等植物。植物死亡后其残骸即堆积在沼泽或湖泊等地带的水中，由于好氧细菌的作用，使堆积在上面的一层植物残骸发生不完全的氧化分解。随着植物的不断死亡与堆积，使下部的植物残骸完全与空气隔绝，氧气停止进入。这时，厌氧细菌就对植物残骸发生脱羧基、羟基、羰基和脱水等作用，放出二氧化碳、水和甲烷等气态物质后，形成了一种水分很高、呈棕褐色的凝胶状残留物。这种残留物的碳含量比原始植物的残骸明显增高，氧和氢含量则相对降低，人们称之为泥炭。这种复杂的生物化学变化过程称为泥炭化过程。

在泥炭化阶段，当植物残骸发生分解时还生成一种原始植物中没有的腐殖酸。腐殖酸是泥炭的重要组成部分，它是一种组成复杂的有机酸混合物，其含量可达有机质的50～60%以上。

在泥炭化过程中，原始植物组成中比较稳定的树脂、树蜡、角质层、孢子、壳质等物质的变化较少，它们形成了泥炭中另一种新的物质即沥青质。醣类、脂肪等的分解产物也能参加沥青质的合成。所以，沥青质也是组分复杂的有机质的混合物，其含量可达20%左右。

## 2.2.　煤化阶段

随着地壳的下沉，沼泽地带形成的泥炭逐渐被埋覆于地下，当泥炭层上部形成了坚硬的岩石顶板后，即进入了成煤的第二阶段——煤化作用阶段。在这一阶段中，根据煤化作用的深浅还可分为成岩作用阶段和变质作用阶段。

### 2.2.1.　成岩作用阶段

在漫长的成煤地质年代里，在上覆岩层压力作用下的泥炭，会不断发生压紧、失水、胶体老化和硬结等物理的和物理化学的变化，同时，泥炭的化学组成和结构也相应地发生变化，最后变成密度较大、组织较致密的呈褐色的褐煤。这种由无定形的泥炭转变为具有有机岩特性

褐煤的过程称为成岩作用阶段。

成岩作用阶段一般离地表不深，基本上不过 100m。这一阶段的温度大部为 60～70℃。上覆岩层压力和时间的因素对泥炭转变为褐煤的过程具有十分重要的作用。

从泥炭转变为褐煤以后，通常不再含有未分解的植物组织等成分，其腐殖酸含量也随成岩作用的加深而逐渐减少。褐煤的碳含量比泥炭有明显增高，氧含量则有较大的降低，挥发分产率也有明显降低。

#### 2.2.2. 变质作用阶段

当形成褐煤以后地壳继续下沉和顶板不断加厚时，由于地壳较深部的温度和压力均较高，使褐煤在高温、高压的长时间作用下就逐渐转变成烟煤的初级阶段——长焰煤（或叫次烟煤）。这时，煤的性质和结构均有所改变。如烟煤中的腐殖酸消失而转变为腐殖质，碳含量进一步增高，氧含量进一步降低，煤大分子中的缩合芳香环增高，侧链基不断减少。次烟煤在高温、高压下作用继续转变为煤化度更高的烟煤（如气煤、肥煤、焦煤、瘦煤和贫煤等），甚至无烟煤。这种由褐煤转变为烟煤和无烟煤的过程统称为变质过程。在变质过程中产生的作用称为变质作用。

根据煤变质时所受因素的不同，常可把煤的变质作用分为区域变质、接触变质、岩浆热液变质和动力变质。

(1) 区域变质　也叫深成变质。是指煤层在沉降过程中受到上覆岩层的压力和深部地热的影响而产生的变质作用。目前地球上绝大多数煤田都是受区域变质的作用而形成的。在区域变质作用的影响下，煤的变质往往具有一定的规律性。首先，煤的变质具有垂直分带的规律，即在同一时代形成的煤层中，随着埋藏深度的增加，煤的干燥无灰基挥发分（$V_{daf}$）有规律地逐渐降低，煤化程度逐渐增高。

(2) 接触变质　是地球深部喷发出的岩浆侵入煤层时带来的高温和压力使煤发生变质的作用。岩浆的温度可达 1000～2000℃以上。这种高温岩浆与煤层接触的局部地区煤的物理性质和化学性质都会发生很大变化。如褐煤煤层受岩浆的接触变质后可以生成不粘结的烟煤或无烟煤甚至天然焦。但接触变质的范围不大，多限于局部地段。

(3) 岩浆热液变质　亦称区域热力变质或远程岩浆热液变质。即在区域变质的煤系地层中如又叠加了来自岩浆体的热力，则可增高地温梯度，使位于岩浆体之上煤层的变质程度明显增高。如中国宁夏汝箕沟煤田形成于早侏罗世时期，成煤时代与它相当的宁夏灵武煤田的煤炭类别为低煤阶的不粘煤，而汝箕沟煤的类别已变成高煤阶的无烟煤。这是由于汝箕沟煤系及其下伏的晚三迭世延长群地层中普遍发育有热液石英脉。

(4) 动力变质　指由于地壳构造的变动而使煤发生变质的作用。动力变质主要是由压性或压扭性断裂引起的剪切力使煤的物理结构发生变化。同时，由地壳构造变动所产生的热能也促进煤发生分解、缩聚等复杂的化学变化。但动力变质主要发生在岩层的热导性差，热量易于聚集的强烈断裂地带，所以受动力变质影响的范围较小。

## 3. 煤岩学[5～8]

从岩石学的观点看，煤也是一种岩石。更确切地说，它是一种固体可燃有机岩。为了更多地了解这种“可燃有机岩”的性质，学者们利用普通的研究岩石方法来研究煤，从而形成了“煤岩学”这门学科。

煤岩学的研究始于 19 世纪初，当时主要是从古植物学的角度来阐明形成煤的原始植物及煤的形成条件，到 1919 年英国学者 M. 斯托普斯建议将煤划分为镜煤、亮煤、暗煤、丝炭四个拼分，促进了煤岩学的系统研究。之后，波托涅写出《煤岩学概念》一书，第一次出现“煤岩学”这个概念。1935 年 M. 斯托普斯建议用煤岩显微组分这一术语。许多国家相继利用这些新的研究成果，进行煤层对比、评定煤质等。1953 年国际煤岩学会（ICCP）成立，组织统一命名、统一术语、推广成果，在当年出版了《国际煤岩学手册》，1985 年制定出国际标准草案（ISO/DIS 7404），使煤岩学这门科学进一步得到充实和发展。随着煤岩学方法的逐步完善和电子技术的飞速发展，煤岩分析与电子计算机结合使用，从而使煤岩分析逐步实现自动化，更进一步促进了应用领域的不断扩大。

煤岩学研究方法有宏观研究法和微观研究法。宏观研究法是通过肉眼观察，根据其颜色、条痕、光泽、断口、硬度等外观特征，分出不同的宏观煤岩成分和宏观煤岩类型。微观研究法是将煤制成薄片、光片或粉煤光片等试验样品通过显微镜观察，进一步分出各种显微煤岩组分，进而进行显微组分定量统计、反射率测定等多项岩相分析，确定煤岩组成和煤化程度。

### 3.1. 宏观煤岩成分和类型

腐殖煤从宏观上看不均一。用肉眼观察即可以区分出宏观煤岩成分来，包括镜煤、亮煤、暗煤和丝炭，其中镜煤和丝炭是简单的煤岩成分，亮煤和暗煤是复杂的煤岩成分。但在实际应用中，仅知道宏观煤岩成分是不够的，通常还要根据煤的平均光泽强度、煤岩成分的数量比例和组成情况划分出宏观煤岩类型。它分为光亮型煤、半亮型煤、半暗型煤和暗淡型煤四种基本类型。

### 3.2. 煤的显微组成

煤的显微组分是指在显微镜下可以区别和辨认的煤的基本组成。按煤的基本组成成分和性质又可分为有机显微组分和无机显微组分两大类。有机显微组分是指在显微镜下观察到的煤中由植物残体转变而成的组分，而

矿物质则是无机显微组分。

#### 3.2.1. 有机显微组分

腐殖煤的各种显微组分基本上可分为凝胶化组分、丝炭化组分和稳定组分。腐泥煤主要是由藻类及其分解产物组成。

凝胶化组分是煤中最主要的显微组分。它是由植物中茎、叶的木质纤维组织经过凝胶化作用后形成的凝胶体。在透射光下，呈透明状且具有橙红色，随变质程度增高，颜色变暗，在反射光下为灰色，在油浸反射光下为深灰色，没有突起。由于凝胶化作用深浅及分解程度不同，对凝胶化组分又可分出木煤、木质镜煤、镜煤及凝胶化基质等组分。

丝质组分也是煤中最常见的显微组分。它是由木质纤维组织经丝炭化作用后形成的。在透射光下呈黑色不透明状；反射光下突起高，呈白色；油浸反射光为白色到亮黄白色。丝炭化组分没有粘结性，挥发分和氢含量低，碳含量高。

稳定组分是成煤植物中化学稳定性强的组成部分，包括树皮、孢子、树脂、角质膜、木栓层等。在透射光下透明，呈黄色，轮廓清楚，外形特殊；在反射光下呈深灰色，大多具有突起；油浸反光下呈灰黑色至黑灰色。

#### 3.2.2. 无机显微组分

煤的无机显微组分按成分和性质可分为粘土矿物、硫化物、氧化物、碳酸盐等四类。

(1) 粘土类矿物　粘土类矿物是煤中灰分的主要来源。煤中常见的粘土矿物有高岭石、水云母等。这些矿物分散在煤中，在镜下观察常呈透镜状或薄层状；也有呈微粒状嵌布于基质中或充填在细胞腔中。

(2) 硫化物类　此类矿物包括有黄铁矿、白铁矿、闪锌矿等。以黄铁矿最为常见。

(3) 氧化物类　氧化物类主要有石英、玉髓、蛋白石、赤铁矿等，其中石英碎屑最为常见。

(4) 碳酸盐类　碳酸盐分布极广，主要有方解石、菱铁矿、白云石等矿物。方解石常呈薄层状充填于煤的裂隙、层面中，镜下观察多为脉状。

煤的矿物质按来源可分为原生矿物、陆源矿物、后生矿物。在研究煤中矿物时，除常用偏光显微镜外，还配合热差分析、光谱分析、电子显微镜等研究方法。

### 3.3. 显微组分的分类

几十年来，显微组分的分类和命名方案很多，这些方案与研究方向有很大的关系。一般以成因方向的分类与组分划分较细，通常采用透射光研究；而工艺方向的分类则趋于简化，多以反射光下的研究为基础。

国际煤岩学术语委员会的显微组分分类则重于化学工艺性质，将硬煤的有机显微组分分为镜质组、惰性组、壳质组三组；对褐煤的显微组分分为腐殖组、腐性组、稳定组，分别与硬煤分类中的镜质组、惰性组、壳质组相当。同时，根据各种成因标志，可在显微组分组中进一步划分出若干个组分、亚组分。

在90年代，中国煤岩学学者根据煤中有机显微组分在显微镜下的颜色、突起、反射力、结构、形态特征、成因及物理化学性质将中国烟煤划分为镜质组、半镜质组、惰性组和壳质组四个显微组分组，又根据细胞结构、保存程、形态和大小的差别，将显微组分组进一步划分出组分和亚组分，并制定了中国烟煤显分组分分类标准。

### 3.4. 显微煤岩类型

腐殖煤的显微煤岩类型是显微镜下观察时划分的各组显微组分的典型组合。国际煤岩学术语委员会提出的显微煤岩类型分类中的微镜煤、微稳定煤和微惰性煤都是由一组显微组分为主组成的，仅含有少量（<5%）的其他有机显微组分。而微亮煤、微镜惰煤和微暗煤则主要是由两组显微组分组成的，两组显微组分含量之和要大于95%。由三组显微组分组成的称微三组混合煤。所含的三组分含量各自都大于5%。如镜质组含量大于壳质组的叫微暗亮煤，惰性组含量大于镜质组含量的叫微亮暗煤等。命名时对矿物质的影响忽略不计，统计时，各种显微煤岩类型的条带最小厚度为50μm。

### 3.5. 煤岩学的应用

煤岩学所研究的煤中各显微组分是在原始状态下的性质，所以近年来，煤岩学的应用日益广泛，并取得可喜进展。

(1) 通过煤岩学的研究，特别是通过显微镜下煤薄片的研究，可以确定成煤原始物质来自高等植物或低等植物，同时也可以进一步确定成煤植物的种属、古地理环境、“煤相”等，研究煤的成因。

(2) 可根据煤层柱状上宏观煤岩类型、显微煤岩类型的组合特征进行煤层对比。

(3) 确定煤的显微组分、含量和测定煤的变质程度，在炼焦工业中可以对炼焦煤进行评价，预测焦炭强度、指导配煤和炼焦工艺日常操作，控制来煤质量，为选择及合理利用各种炼焦用煤提供依据。

(4) 根据煤中矿物质的成分、颗粒大小、数量多少及其嵌布特征来研究评定，预测煤的可选性。

(5) 在国际硬煤煤分类中，采用了镜质组平均随机反射率、显微组分指数、镜质组反射率分布特征图三个指标，作为分类参数。

(6) 利用荧光显微镜和高分辨率的扫描电子显微镜等进行煤的超微结构研究，取得了良好效果。

(7) 近年来，煤岩学研究方法已在煤炭气化、液化、

石油、天然气、地质普查勘探方面得到了广泛的应用，并取得了新进展。

## 4. 组成结构和物理化学性质

### 4.1. 组成结构

煤的组成可分为有机组成和无机组成。有机组成是高分子缩聚物的混合物，其中低煤阶煤的有机组成中还有较多的各种含氧侧链基，无机组成由多种矿物质和水组成。

煤的有机组成虽较复杂，但主要由碳、氢、氧、氮和硫等元素组成，磷、砷、氯、氟等其他元素含量极少。煤的分子结构主要由芳香缩合环与侧链基形成。

由于煤的化学结构十分复杂，不仅不同煤阶(煤化作用深浅程度的等级)煤的化学结构有明显差异，即使是同一类别的煤，也随着成煤时代和成煤地质条件的不同而有差别。因而迄今为止，对煤的化学结构也就不可能有统一的模型。如从本世纪初至今已先后提出了几十个化学结构模型，但这类结构模型都是以特定的样品为基础进行研究而得出的结论，均有一定的局限性。

根据近代对煤分子结构的概念认为：

(1) 煤大分子不是由均一的单体聚合而成，而是由若干结构相似的结构单元通过桥键联结而成。

(2) 煤分子结构的核心是芳香核，缩合芳香环的环数随煤阶的增高而增加。

(3) 煤的芳香度也随煤阶的增高而增加。煤中非芳香碳主要以氢化芳环、环烷环和烷基侧链等形式存在。

(4) 煤的结构单元也随煤阶的增高而增高。结构单元之间的桥键有次甲基键、醚键和芳香碳-碳键等。

(5) 煤中的碳原子随煤阶的增高而增多，氢原子和氧原子随煤阶的增高而减少，氮原子总的趋势也随煤阶的增高而减少，但变化幅度较小，多以吡啶和吡咯等杂环氮以及氨基和亚氨基等侧链存在。有机硫原子的含量与煤阶无明显关系，主要随原始成煤物质和煤层的沉积环境等不同而异，它在煤中主要以噻吩、硫醚和硫醇等形态存在。

(6) 低煤阶煤(以褐煤和长焰煤为代表)含有较多的脂肪结构和含氧官能团，芳香核相对较小，结构比较疏松，孔隙度和比表面积较大。中等煤阶煤(以肥煤和焦煤为代表)的含氧功能团减少，芳香核有所增大。侧链基缩短、减少。高煤阶煤(以贫煤和无烟煤为代表)的芳香度增高，缩合芳香环数显著增大，并向石墨结构演变。

煤中矿物组成十分复杂，但通常以石英、粘土(高岭岩)、黄铁矿、碳酸盐和硫酸盐等矿物为主，长石、云母和蛋白石等其他矿物较少。

### 4.2. 物理性质

煤的物理性质随煤化程度和显微组分不同而呈现规律性变化。

煤的颜色随煤化程度的不同而变化。褐煤呈褐色，烟煤多呈黑色，无烟煤呈灰黑色至钢灰色。通过对颜色的观察可粗略地判断煤的类别。

煤的密度可分为真（相对）密度、视（相对）密度。真密度是指在20℃时单位体积（不包括煤的内部孔隙、裂隙）煤的质量和同温度、同体积水的质量之比。可用于计算煤层平均质量及研究煤的性质。

煤的视密度是指在20℃时，煤的重量与同温度同体积（包括煤的内孔隙）水的重量之比。在计算煤的储量、煤仓的设计等时都要用此指标。

煤的堆密度是指单位体积（包括煤块之间的空隙和煤块所有空隙在内的煤堆体积）煤的质量。在设计煤仓、估算炼焦炉装煤量等情况下使用该指标。

煤的脆度是表征煤被粉碎的难易程度，即机械坚固性的一个指标。研究煤的脆度可为进行煤的破碎等提供理论依据。脆度随煤化程度的提高而呈规律性的变化。褐煤、长焰煤、气煤、贫煤、无烟煤等的脆度较小，肥煤、焦煤脆度较大。

煤的硬度是煤抵抗外力如刻划、压入等的能力。在采煤机械等的设计时要考虑这一指标。

煤的可磨性是指煤被研磨成粉的难易程度。一般常用哈氏可磨性指数来表示。煤的可磨性指数越大，煤越易成粉。

煤的导电性是指煤导电的难易程度。一般用电阻、电阻率（即比电阻）、导电率等指标来度量。

煤的导热性是指煤对热的传导性能，一般用导热系数和导温系数来度量。

煤的反射率是指煤磨光样品表面反射出来的垂直入射光的百分数。较为常用的是镜质组反射率。

煤对光的折射率也是煤最基本的光学特征，可利用其具有加和性这一性质来求出其分子折射率，为进一步研究煤结构提供信息。

煤的磁性质是指煤在磁场下所表现的性质，如抗磁性、顺磁性等。

研究煤的物理性质对煤的物理加工、煤的利用和研究煤的结构等都有重要意义。

### 4.3. 化学性质

煤的化学变化通常包括煤的氧化、还原、溶剂抽提、催化脱氢、加氢、烷基化、乙酰化、卤化、磺化、催化裂解、水解及与二氧化碳的反应等。广义地讲，煤的气化、液化、干馏等工艺性能也属于煤的化学性质范畴。

影响煤的化学性质的主要因素是成煤的原始植物、煤化程度、煤的岩相组成及成煤环境等。

煤的化学性质对其加工及利用等有很大的影响。例如，根据低煤化程度煤的溶剂萃取性可从中抽提出褐煤

蜡、树脂等化工原料；根据褐煤和某些烟煤与浓硫酸的磺化反应制备磺化煤用作水的软化、净化剂和金属离子吸附剂；利用无烟煤在高温下与水蒸气的化学反应制造半水煤气作为合成氨原料气等。

煤的氧化性质是指煤与氧化剂反应中表现出来的性质。研究煤的氧化性质主要有三个目的。第一是解释自燃现象，第二是为获取煤结构方面的信息，第三是为获取有价值的产品。煤的氧化性质主要取决于煤化度及岩相组成。

煤的卤化性质是指煤与卤化物反应中表现出来的性质。进行卤化研究主要是为了解煤的结构或改变煤的某些性质。

水解一般是指煤在碱存在并升高温度下的反应。在这种条件下处理煤所得的产品，可能是水解、氧化和加氢反应的结果。

## 4.4. 工艺性质

煤在各种物理和化学加工过程中所表现出的性质叫做煤的工艺性质，一般均有专用的指标对其进行度量。例如对煤进行洗选加工时，用煤的可选性、可浮性来度量。用煤炼焦时，以粘结性、结焦性、煤气产率和焦油产率等指标来度量。用煤造气（气化）时，以煤的热稳定性、抗碎强度及活性等指标来度量。如果作为动力用煤，则根据炉型及燃烧方式等的不同，用煤的发热量、煤灰熔融性、挥发分等指标来度量。这些都属于煤的工艺性质。事实上，煤的工艺性质与煤的某些物理性质和化学性质是很难区分开的。

## 4.5. 分 析

### 4.5.1. 工业分析[9]

（1）水分（$M_{ad}$） 水分是煤中的不可燃成分。空气干燥煤样水分是吸附在煤内部毛细孔中的水分。它是根据煤样在105～110℃的温度下干燥后质量的损失测出。

空气干燥煤样水分不仅是煤质分析中各基准换算的基础数据，同时，根据煤的$M_{ad}$值大小，也可初步判断其煤化程度的深浅。

（2）灰分（$A_{ad}$） 灰分是煤样在规定条件下（一般为815±10℃）完全燃烧后所得的残留物。

由原始成煤物质和成煤过程进入的矿物质所形成的灰分叫内在灰分；由采煤过程混入的矿物质所形成的灰分叫外来灰分。

灰分是其他煤质分析项目换算成干燥无灰基和干燥无矿物质基的基础数据。根据灰分产率可估算同一矿井煤的发热量。

灰分是评价煤炭质量和煤炭计价的重要指标。煤的灰分越高，其热值越低，使用价值和经济效益就越差。中国规定灰分大于40%的煤为低质煤。

（3）挥发分（$V_{ad}$） 挥发分是煤样在规定温度（一般为900±10℃）下隔绝空气加热（一般为7min），并减去水分（$M_{ad}$）后的质量损失。

煤的挥发分组成十分复杂，除含有烷类（$C_1$～$C_4$）等气态烃以外，还有不饱和烃和高温下呈气态的芳香化合物。高硫煤的挥发分中还有硫化氢和硫氧化碳（如COS）等含硫气态产物；低煤阶煤的挥发分中还含有较多的二氧化碳、一氧化碳和分解水（呈气态）等产物。

挥发分是表征煤化程度的主要指标，也是评价煤的燃烧、气化、焦化和液化等加工利用以及锅炉设计等的重要参数，浮煤挥发分是各国煤分类的主要指标。

根据挥发分产率及其焦渣特征可以推算出煤的发热量、元素成分和低温干馏焦油产率等结果。

（4）固定碳（$FC_{ad}$） 从测定煤的挥发分后的残渣中减去灰分后的残留物即为煤的固定碳。其值按下式计算：

$$FC_{ad}=100-M_{ad}\quad A_{ad}-V_{ad}$$

固定碳的成分除了以碳元素为主外，还有少量的氢、氧、氮和硫等其他元素。

固定碳含量不仅随水分和灰分的降低而增高，且还随煤化程度的增高而增高。

固定碳是评价煤炭质量的重要指标。中国合成氨用煤质量标准（GB 5761）中要求造气用无烟煤的$FC_d$值至少大于65%。

根据$FC_{ad}$可以推算出煤中碳元素含量及发热量大小。

### 4.5.2. 元素分析[10,11]

煤的元素分析包括煤中碳、氢、氮、硫的测定和氧的计算。

碳主要以有机碳形式存在，少量或微量存在于矿物质碳酸盐中。氢除有机质中的氢外，还包括矿物质结晶水和游离水中的氢，称为总氢。通常，游离水中的氢不包括在煤的氢含量中，需从总氢中扣除。氮几乎全部是以有机物形态存在的，主要来自于成煤动、植物体中的蛋白质。硫以有机硫、硫化物硫和硫酸盐硫存在于煤中。氧存在于有机物和伴生矿物质的碳酸盐、硅酸盐、硫酸盐以及各种形态的水中。但计算煤中氧含量时不包括矿物质中的氧。

煤中的碳、氢、氮含量按照中国国家标准GB 476“煤的元素分析”进行测定。碳氢测定是把煤样放在氧气流中燃烧，使煤中的碳全部转化为$CO_2$，煤中的氢全部生成$H_2O$，在除去干扰元素后，分别被合适的吸收剂吸收，根据各自吸收管的增重，分别测得煤中碳和氢的含量；或者用现代仪器分析技术测定生成的$CO_2$和$H_2O$，从而得出碳氢的含量。氮采用开氏法测定，即首先用浓硫酸和催化剂等在高温下消化煤样，将煤中的氮转化为铵盐，然后

用 NaOH 蒸馏，使其生成 $NH_3$ 被蒸出。通过测定生成的 $NH_3$ 量，得出煤中氮的含量。氮也可用现代仪器分析技术测定，即通过测定煤样燃烧后生成的氮氧化合物或转化为游离氮的量，测得煤中的氮含量。煤中全硫按照国家标准 GB 214 进行测定，可采用硫酸钡沉淀重量法、高温燃烧中和法、高温燃烧库仑法进行测定。重量法是将煤中硫全部转化为可溶性硫酸盐后加 $BaCl_2$ 使其生成 $BaSO_4$ 沉淀，通过测定 $BaSO_4$ 的量测得煤中的全硫含量。后两种方法均是先使煤样燃烧，然后测定生成的硫氧化物的量。中和法用 $H_2O_2$ 吸收硫氧化物，再用标准碱液进行滴定。库仑法是用电解液吸收硫氧化物 ($SO_x$)，用电解生成的 $I_2$ 和 $Br_2$ 滴定 $SO_2$，根据消耗的电量测得煤中的全硫含量。煤中氧通过下式计算：

$$O=100-(A+M+C+H+S+N)$$

式中 A 表示灰分，M 表示水分。

煤中有机物主要由碳、氢、氧、氮、硫 5 种元素组成。其中碳含量最高，约占 60～98%；氢含量一般为 0.5～6.8%；氧含量约为 0.5～30%。随着煤变质程度的加深，煤中碳含量增加，氢和氧含量减少。煤中氮含量总的趋势也是随煤化程度增高而降低，但其变化不大，一般在 0.5～2.0%之间，某些第三纪低阶煤，可能达到 2.0～2.7%。煤中硫的含量不定，它随原始成煤物质和成煤时代的沉积环境不同而异。一般，陆相沉积煤系的硫分较低，海陆交替相沉积煤系的硫分较高，所以有些煤含硫 0.2%左右，有些煤硫含量高于 4%，甚至高达 6～10%以上。煤的元素组成可用于煤分类，其中 $H_{daf}$ 是中国煤炭分类标准中无烟煤小类的指标。元素分析数据可用于计算煤的发热量，估算煤的低温干馏焦油产率和褐煤蜡的产率，是煤在锅炉中燃烧时计算物料平衡、热效率等的基础数据。此外，根据煤中硫的组成成分及其在有机质中的分布形态，还可研究如何有效地控制它对环境的污染，评价煤在洗选过程中的脱硫效率，评价煤炭加工产品如焦化和气化产品的质量，是煤质分析中一个非常重要的基础性指标。元素分析中的氮用于估测煤的炼焦化学产品中氨的含量。氧可用于判断煤在化学加工中的特性，如 $O_{daf}$ 在 3～5%之间的烟煤最适用于炼焦，$O_{daf}$ 在 15～20%之间的煤具有良好的液化性能等。

### 4.5.3. 硫　分

煤中硫分可分为无机硫和有机硫。

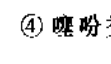
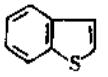
无机硫可分为硫化物硫和硫酸盐硫两大类，有的煤还有微量的元素硫。硫化物硫大部是以黄铁矿硫的形态存在，少数为白铁矿硫。两者的分子式均为 $FeS_2$，但它们的晶体结构不同，前者呈正方晶体，多呈结核状、透镜状和浸润状等各种形态赋存在煤中。白铁矿为斜方晶体，多呈放射状存在。硫酸盐硫主要以硫酸钙（如生石膏）形态存在，仅少数以硫酸亚铁（如绿矾）形式赋存。

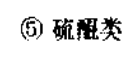
有机硫的组成结构复杂，主要有以下几种形态：

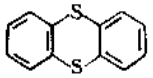
① 硫醚类（R－S－R′）化合物；

② 二硫醚类（R－S－S－R′）化合物；

③ 硫醇类（R－SH）化合物；

④ 噻吩类杂环硫化合物如  和苯并噻吩  等）；

⑤ 硫醌类（  ）化合物；

⑥ 硫蒽类（  ）化合物。

有机硫中能溶于酚的部分叫树脂质硫，不溶于酚的叫腐殖质硫。

煤中的硫分除硫酸盐硫为不可燃硫外，其他的无机硫和有机硫均为可燃硫。煤热分解后残留在焦渣（或焦炭）中的硫叫固定硫；热分解过程中析出的硫叫挥发硫。

煤中硫分（全硫）均可用化学方法测出。其中艾氏卡法为测定煤中全硫的经典方法。煤中有机硫系由全硫减去硫铁矿硫和硫酸盐硫后算出。

煤中硫的组成一般以硫铁矿硫为主，多占硫分的 60%以上，有机硫通常占全硫的 30%左右，硫酸盐硫一般只占全硫的 10%以下。某些特殊高硫煤也有以有机硫为主的。硫分在 0.5%以下的特低硫煤则有机硫的比例常高于硫铁矿硫。硫酸盐硫在任何情况下都是最少的。

硫是煤中有害元素，煤燃烧后排入大气的硫氧化物 ($SO_x$) 会产生酸雨，污染环境，破坏生态平衡。硫氧化物还会腐蚀金属设备，缩短锅炉寿命。炼焦煤中的硫分大部转入焦炭，高硫焦炭炼制出的生铁具有热脆性，不适合于作为枪炮的发射筒。煤堆中的黄铁矿是煤堆自燃发火的重要因素之一。

煤中无机硫大部可用洗选方法脱除，有机硫目前还很难利用物理方法脱除。

中国煤中的硫分变化范围很大，从 0.1%左右到 10%以上均有，但其中大部在 0.3～3%之间。

### 4.5.4. 发热量[10,11]

煤的发热量是指单位质量的煤完全燃烧后放出的热量。它来自于煤的有机质中的碳、氢、硫，以及无机物中硫化物硫的燃烧。煤的发热量在煤的利用、贸易和科学研究中是一项非常重要的指标。煤的发热量是锅炉设计与燃煤工艺流程中热平衡、耗煤量和热效率计算的基础数据。收到基低位发热量 ($Q_{net,ar}$) 在国内外贸易中作为动力用煤计价的主要依据。煤的恒湿无灰基高位发热量与煤阶密切相关，在国际标准和美国标准中作为低阶煤（褐

煤、次烟煤）的分类指标，在中国煤分类标准中作为褐煤和长焰煤的分类指标之一。在煤质研究中，常利用浮煤的干燥无灰基高位发热量和挥发分来推断煤的粘结性、结焦性、低温干馏焦油产率，以及碳、氢含量等。

煤的发热量是按照中国国家标准GB 213“煤的发热量测定方法”，用恒温式或绝热式热量计测定的。其基本原理是：单位质量的煤在充有过量氧气的氧弹内燃烧，放出的热被一定量的水吸收，用水温升高的度数乘以量热系统的热容量，并扣除点火热等外加热后，即可求得煤的发热量。量热系统的热容量是通过燃烧一定量的标准苯甲酸测得，量热系统与外界的热交换通过附加一个双壁水套——外筒解决。外筒温度基本恒定的热量计称为恒温式热量计，内外筒之间由于温差产生的热交换可用公式计算进行校正。如外筒温度随内筒温度而变，且与内筒温度始终保持一致的热量计称为绝热式热量计，其内外筒之间没有热交换。

煤在不同条件下燃烧由于产物的不同而产生不同的发热量，主要有三种不同含义的发热量。

(1) 弹筒发热量　单位质量的煤在充有过量氧气的氧弹内燃烧，其终态产物为25℃下的二氧化碳、过量氧气、氮气、硝酸、硫酸、液态水和固态灰时放出的热量。

弹筒发热量也即在实验室内用氧弹热量计直接测得的发热量。

(2) 恒容高位发热量　单位质量的煤在充有过量氧气的氧弹内燃烧，其终态产物为25℃下的二氧化碳、过量氧气、氮气、二氧化硫，液态水和固态灰时放出的热量。

高位发热量也即对弹筒发热量作了硝酸形成热和硫酸与二氧化硫形成热之差的校正后得到的发热量。

(3) 恒容低位发热量　单位质量的煤在充有过量氧气的氧弹内燃烧，其终态产物为25℃下的二氧化碳、过量氧气、氮气、二氧化硫、气态水和固态灰时放出的热量。

低位发热量也即由高位发热量对水（煤中原有的水和煤中氢燃烧生成的水）的汽化潜热作了校正后得到的发热量。

煤在恒容条件下燃烧与在恒压条件下燃烧放出的热量也不相同，单位质量的煤在恒容状态下的燃烧热比在恒压条件下的燃烧热约低8～12J。

煤在氧弹内燃烧是恒容状态下的燃烧，有一部分氮生成了硝酸，硫形成二氧化硫后又进一步形成硫酸，水是以液态水的形式存在。而煤在锅炉和窑炉内的燃烧，是在恒压状态下的燃烧，氮基本上是以游离状态放出，硫形成二氧化硫后随烟道气排入大气，水是以水蒸气的形态排出，因而，煤在燃烧时所能得到的最大理论热值是“收到基恒压低位发热量”。但因恒容与恒压状态下的低位发热量相差很小，为方便起见，常用恒容低位发热量作为煤在燃烧过程中的最大理论热值。

#### 4.5.5. 灰　分[12~14]

煤燃烧后的残渣，是煤中无机矿物质和金属有机物生成的氧化物与盐类。煤燃烧过程中经历了氧化、分解、化合等作用，生成了组成十分复杂的煤灰。煤灰成分一般是指氧化物的含量，主要有二氧化硅和三氧化二铝，其次为三氧化二铁、氧化钙、氧化镁、四氧化三锰、二氧化钛、五氧化二磷、三氧化硫、氧化钾和氧化钠等，此外还有钒、钼、钍、锗、镓等的氧化物，但含量极少。

煤灰成分与煤中矿物质有关，煤中无机矿物质极为复杂而且波动范围很大。煤中矿物质与成煤沉积环境有关，一般陆相沉积的煤中粘土成分较多，其煤灰成分则以二氧化硅和三氧化二铝为主。海陆交互相沉积的煤中含硫较高，一般以二硫化铁的形式存在，其煤灰中三氧化二铁的含量则较高。第三纪的褐煤因含腐殖酸较多，其煤灰中含氧化钙较高。另外煤层构造及开采情况也影响煤中灰分及灰成分，煤层中夹碱层较多或开采时混入的碱石过多，将使煤中灰分增加，同时影响煤灰成分。

利用不同成煤时代煤灰成分的不同，可进行煤层对比，为煤田地质勘探提供参考。根据煤灰成分可以推算原煤的矿物组成。已知煤灰成分可为煤灰的综合利用提供依据，例如，三氧化二铝含量高的煤灰，可作为提取聚合碱式氧化铝的原料；二氧化硅含量高的煤灰可用于提炼石英砂或生产水泥；含五氧化二钒等稀有金属氧化物高的煤灰，可用于提取这类稀有金属。另外，根据煤灰成分还可以推导经验公式或图表，用于计算煤灰的熔融温度和煤灰高温粘度。由煤灰中钾、钠、钙等碱性氧化物的含量，可判断煤在燃烧时对锅炉的腐蚀情况。根据煤灰中有害元素或放射性元素的含量，可知其对环境的影响，并为煤灰的处理提供依据。

煤灰成分的分析方法采用容量法、比色法和火焰分光光度法。根据试样用量的不同，有常量法和半微量法，可根据实际情况选用。常量法的分析系统采用氢氧化钠熔样，用动物胶凝聚重量法测定二氧化硅，其滤液不经分离直接用于铁、铝、钙、镁、硫、磷、钛的测定。对钾、钠的测定则需另称样，以氢氟酸-硫酸分解，用火焰光度法测定。半微量法的分析系统是将灰样用氢氧化钠熔样，用钼蓝比色法测二氧化硅，其溶液不经分离直接用于铁、铝、钙、镁的测定。另取一份试样，用高温燃烧法测定三氧化硫含量。具体测定方法见GB 1574。

煤灰中的钾、钠、钙、镁、锰等的测定，还可以采用原子吸收分光光度法测定。煤灰试样经氢氟酸、高氯酸分解，在盐酸介质中，使用空气-乙炔火焰进行原子吸收测定，具体测定方法见GB 4634。

煤灰成分分析所用灰样，必需在规定条件下将煤样灰化、研细和烧至恒重，以保证测定结果的可靠性。

#### 4.5.6. 煤灰熔融性[13,15,16]

煤灰在规定条件下表现的随加热温度而变化的变形、软化和流动的状态，以相应状态下的温度表示，如变形温度、软化温度和流动温度，或用温度曲线表示。由于煤灰是煤中矿物质在高温下氧化、分解和互相作用后的产物，是一种混合物，没有一个固定的熔点，只有一个从局部熔融到全部熔化的温度范围。

煤灰熔融性是工业用煤，特别是动力用煤和气化用煤的一个重要指标。固态排渣的锅炉或煤气发生炉，一般要求煤灰熔融温度越高越好，否则将容易结渣。结渣是生产中的一个严重问题，它影响锅炉的正常燃烧，影响气化炉的气化效率及煤气质量，严重时造成停炉事故。链条炉则要求煤灰有适宜的熔融性，以使炉栅上保留适当的溶渣，可减少对炉栅的磨损和腐蚀，起到保护作用。液态排渣炉则要求煤灰熔融温度较低为好，以保持其适宜的流动性，便于生产控制和排渣。

煤灰熔融性的测定方法根据试样成型后形状的不同有角锥法、柱体法；根据试验结果表示方法的不同有熔点法、熔融曲线法；根据采用仪器的不同有热显微镜法等。测定方法要点是将煤灰制成规定尺寸的三角锥体或立方体、圆柱体，放在高温炉中，在一定的气体氛围下，以一定的升温速度加热，观察并记录在特征状态（变形、软化和流动）时的温度。规定的特征状态如图1所示，变形温度（*DT*）为灰锥尖开始变圆或弯曲时的温度；软化温度（*ST*）为灰锥锥体弯曲至锥尖触及托板，或灰锥变成球形或半球形时的温度；流动温度（*FT*）为灰锥熔化流动形成薄层；其厚度小于规定尺寸时的温度。具体测定方法见GB 219。

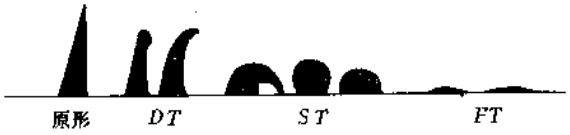



图1 灰锥熔融特征示意图

煤灰熔融性测定时升温速度和炉内的气氛对测定结果影响较大，特别是炉内气氛直接影响测定结果，尤其当灰中氧化铁含量高时影响更大，因为铁在不同气体介质中呈不同的价态，而不同价态的氧化铁熔点不同，另外铁与硅酸盐及其他矿物质还可形成熔点更低的共熔体。因此要严格控制测定气氛，一般是模拟实际生产中排灰部位的气氛，采用放入含碳物质或通入气体或不加任何物质，控制炉内为弱还原性或氧化性气氛，一般常用的是弱还原性气氛下测定的结果。

煤灰熔融性与煤灰成分密切相关，而煤灰成分又取决于煤中无机矿物质组成。煤中矿物质极为复杂，中国煤灰成分变化很大，故煤灰熔融性差别也很大，流动温度有的不足1100℃，有的超过1600℃。已知煤灰成分可初步判断煤灰熔点的高低，如煤灰中碱性成分（钾、钠、钙、镁的氧化物）含量高时，则熔点偏低。利用煤灰成分可统计得出经验公式或图表，用于计算煤灰熔融温度，如双温度坐标图解法、三角坐标法和某些经验公式，可简便快速得出结果。另外，不同煤田或不同地质时期的煤，煤灰熔融性有一定的规律可循，例如，陆相沉积的二叠纪山西组和石盒子组煤的灰熔融温度（软化温度）一般较高，而侏罗纪则较低。海陆交互相沉积的晚石炭世太原组和晚二叠世乐平组煤的灰熔融温度相对较低，早第三纪的煤灰熔融温度较高，晚第三纪的则较低。

## 5. 分 类

依据煤的自然性质和煤在热加工过程中所表现的特性，将各种性质不同的煤分为若干类别，使同一类煤有相近的特性。理想的煤炭分类方法应既有科学依据，又有实用价值，以便于科学地研究和合理地利用煤炭。

煤的分类由于内容和目的不同，分类方法也有多种。早期的煤炭分类方法是根据煤的元素组成中的碳、氢、氧等元素含量进行区分，这种煤炭分类方法也称为科学分类法，以1899年英国C. A. 赛勒（Seyler）提出的煤炭分类法比较著名。以后又有根据煤的形成条件不同而提出的成因分类法，将煤分为腐殖煤、腐泥煤和残殖煤等，这种分类方法仅适用于地质和煤质研究工作中。既有科学依据，又有实用意义的煤炭分类方法是近50年来以煤化程度和煤在热加工过程中所表现的特性为依据的技术分类法，煤化程度以挥发分产率或镜质组平均反射率为分类指标，工艺性质则以煤在受热情况下的粘结性为指标。中国、美国、前苏联、波兰、英国、法国和德国等国家的煤炭分类法和国际煤分类都属这类分类方法。

由于各国煤炭资源特点不同和科学技术水平的差异，世界各主要产煤国家都根据本国特点提出不同的煤炭分类方法。1949年联合国欧洲经济委员会（ECE UN）曾组织欧、美十多个国家研究制订国际统一的煤分类法，于1953年提出了“硬煤国际分类表”，1959年又提出“褐煤分类”方法，但这些分类都未能在世界各国起到统一的作用，各国仍以本国的煤炭分类方法为主。80年代以后，欧洲经济委员会又提出了“国际煤层分类法”以求达到统一的目的。90年代以来国际煤炭分类已趋向采用表征煤化程度和煤的工艺性质的多种指标的编码分类法，根据各类煤的编号即能了解煤的性质。国际标准化组织（ISO）则主张制订国际统一的商业分类方法。

中国最早的煤炭分类方法是1936年由翁文灏和金开英提出的翁-金氏分类法，该法用“加水燃率-固定碳/（水分+挥发分）”为指标，将中国煤分为褐煤、褐性烟煤、

低级烟煤、中级烟煤、高级烟煤、低级无烟煤、中级无烟煤和高级无烟煤等八类。这种仅用煤的工业分析的结果对中国煤进行分类的方法，都只能将煤的大类大体划分，不能适应工业生产和科学研究对煤炭分类的要求。因此，和早期其他国家的煤炭分类方法一样，都在实践一段时期后，被更好的煤炭分类方法所替代。

1950年以来，中国煤炭产量和消费量增长很快，为合理利用中国的煤炭资源，先后于1952年和1953年制订了中国东北区和华北区两个地区的"炼焦煤分类"方案，两个炼焦煤分类方案所用的分类指标和煤种名称都一样，但区分界线不尽一致，还存有部分类别交叉的煤种，在使用上发生不少困难，1956年由煤炭部、冶金部和中国科学院共同研究后，提出了统一的"中国煤（以炼焦煤为主）分类方案"，以代表煤化程度的干燥无灰基挥发分 $V_{daf}$（%）和代表煤的结焦性的胶质层最大厚度 Y 值（mm）两个指标为参数，将中国煤分为10大类24小类，见表2。

**表2　1958～1986年9月采用的中国煤分类表**

| 大类别 | | 小类别 | | 分类指标 | |
|---|---|---|---|---|---|
| 名称 | 符号 | 名称 | 符号 | $V_{daf}$，% | Y，mm |
| 无烟煤 | A | | | >0～10 | |
| 贫煤 | T | | | >10～20 | 0（粉状） |
| 瘦煤 | ШС | 1号瘦煤 | ШС$_1$ | >14～20 | 0（成块）～8 |
| | | 2号瘦煤 | ШС$_2$ | >14～20 | >8～12 |
| 焦煤 | К | 瘦焦煤 | ШК | >14～18 | >12～25 |
| | | 主焦煤 | К | >18～26 | >12～25 |
| | | 焦瘦煤 | КШ | >20～26 | >8～12 |
| | | 1号肥焦煤 | ЖК$_1$ | >26～30 | >9～14 |
| | | 2号肥焦煤 | ЖК$_2$ | >26～30 | >14～25 |
| 肥煤 | Ж | 1号肥煤 | Ж$_1$ | >26～37 | >25～30 |
| | | 2号肥煤 | Ж$_2$ | >26～37 | >30 |
| | | 1号焦肥煤 | КЖ$_1$ | ≤26 | >25～30 |
| | | 2号焦肥煤 | КЖ$_2$ | ≤26 | >30 |
| | | 气肥煤 | ГЖ | >37 | >25 |
| 气煤 | Г | 1号肥气煤 | ЖГ$_1$ | >30～37 | >9～14 |
| | | 2号肥气煤 | ЖГ$_2$ | >30～37 | >14～25 |
| | | 1号气煤 | Г$_1$ | >37 | >5～9 |
| | | 2号气煤 | Г$_2$ | >37 | >9～14 |
| | | 3号气煤 | Г$_3$ | >37 | >14～25 |
| 弱粘煤 | СС | 1号弱粘煤 | СС$_1$ | >20～26 | 0（成块）～8 |
| | | 2号弱粘煤 | СС$_2$ | >26～37 | 0（成块）～9 |
| 不粘煤 | НС | | | >20～37 | 0（粉状） |
| 长焰煤 | Д | | | >37 | 0～5 |
| 褐煤 | Б | | | >40 | |

该方案于1958年开始在全国推广使用近30年，对煤炭的勘探、开发、生产和利用均起了统一的作用。但随着经济建设的发展，新的煤炭资源不断开发，钢铁、化工等部门对煤炭的品质要求不断提高，该方案在使用过程中也发现存在一些问题和缺陷。1985年，由煤炭部和冶金部的科研单位和生产部门，又提出了"中国煤炭分类"国家标准，于1986年由国家标准局发布在全国试行，该项煤炭分类国家标准见表3。

中国煤炭分类国家标准（GB 5751—86）将中国煤分为14个类别，各类煤的性质如下：

（1）无烟煤（anthracite）　是煤化程度最高的一类煤，挥发分低，含碳量最高，光泽强，硬度高，密度大，燃点高，无粘结性，燃烧时无烟。在这类煤中还按其挥发分产率及用途分为三个小类别，即挥发分产率3.5%以下的无烟煤一号，这类无烟煤以作碳素材料等高碳材料较好；挥发分产率>3.5～6.5%的无烟煤二号是生产合成煤气的主要原料；挥发分产率>6.5%的无烟煤三号可做为高炉喷吹燃料，这三类无烟煤都是较好的民用燃料。

（2）贫煤（meager coal）　是烟煤中煤化程度最高，挥发分最低而接近无烟煤的一类煤，也有称之为半无烟煤。这种煤燃烧时火焰短，但热值较高，无粘结性，加热后不产生胶质体，不结焦，多做动力或民用燃烧使用。

（3）贫瘦煤（meager lean coal）　在烟煤中煤化程度较高，挥发分较低，受热后只产生少量胶质体，粘结性较差，其性质介于贫煤和瘦煤间，大部分做为动力或民用燃料，少量用于制造煤气燃料。

（4）瘦煤（lean coal）　是烟煤中煤化程度较高，挥发分较低的一种，受热后能产生一定数量胶质体，单种煤炼焦时，能炼成熔融不好、耐磨强度差、块度较大的焦炭，可做为炼焦配煤的原料，也可做为民用和动力燃料。

（5）焦煤（coking coal）　属烟煤中煤化程度中等或偏高的一类煤，受热后能产生热稳定性较好的胶质体，具有中等或较强的粘结性，单种煤炼焦时，可炼成熔融好、块度大、裂纹少、强度高而耐磨性又好的焦炭，是一种优质的炼焦用煤。

（6）肥煤（fat coal）　是煤化程度中等的烟煤，这类煤在受热到一定温度时，能产生较多的胶质体，有较强的粘结性，可粘结煤中一些惰性物质，用肥煤单独炼焦时，能产生熔融良好的焦炭，但焦炭有较多的横裂纹，焦根部分有蜂焦，因而其强度和耐磨性比焦煤稍差，是炼焦配煤中的重要部分，但不宜单独使用。

（7）气煤（gas coal）　是煤化程度较低，挥发分较高的烟煤，受热后能生成一定量的胶质体，粘结性从弱到中等均有，单种煤炼焦时产生出的焦炭细长，易碎，并有较多的纵裂纹，焦炭强度和耐磨性均较差，在炼焦中能产生较多的煤气、焦油和其他化学产品，多做为配煤炼焦使用，也是生产干馏煤气的好原料。

（8）1/3焦煤（1/3 coking coal）　煤化程度属中等，其性质介于焦煤、肥煤与气煤之间的，含中等或较高挥发

表 3　中国煤炭分类国家标准简表

| 类别 | 符号 | 包括数码 | 分类指标 | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | $V_{daf}$,% | $G$① | $Y$, mm | $b$②,% | $P_M$③,% | $Q_{gr,maf}$④, MJ/kg |
| 无烟煤 | WY | 01, 02, 03 | ≤10.0 | | | | | |
| 贫煤 | PM | 11 | >10.0～20.0 | ≤5 | | | | |
| 贫瘦煤 | PS | 12 | >10.0～20.0 | >5～20 | | | | |
| 瘦煤 | SM | 13, 14 | >10.0～20.0 | >20～65 | | | | |
| 焦煤 | JM | 24 | >20.0～28.0 | >50～65 | | | | |
| | | 15, 25 | >10.0～28.0 | >65 | ≤25.0 | <150 | | |
| 肥煤 | FM | 16, 26, 36 | >10.0～37.0 | (>85) | >25.0 | | | |
| 1/3焦煤 | 1/3JM | 35 | >28.0～37.0 | >65 | ≤25.0 | ≤220 | | |
| 气肥煤 | QF | 46 | >37.0 | (>85) | >25.0 | >220 | | |
| 气煤 | QM | 34 | >28.0～37.0 | >50～65 | | | | |
| | | 43, 44, 45 | >37.0 | >35 | ≤25.0 | ≤220 | | |
| 1/2中粘煤 | 1/2ZN | 23, 33 | >20.0～37.0 | >30～50 | | | | |
| 弱粘煤 | RN | 22, 32 | >20.0～37.0 | >5～30 | | | | |
| 不粘煤 | BN | 21, 31 | >20.0～37.0 | ≤5 | | | | |
| 长焰煤 | CY | 41, 42 | >37.0 | ≤35 | | | >50 | |
| 褐煤 | HM | 51 | >37.0 | | | | ≤30 | |
| | | 52 | >37.0 | | | | >30～50 | ≤24 |

注：1. 对 $G$>85的煤，再用 $Y$ 值或 $b$ 值来区分肥煤、气肥煤与其他煤类。当 $Y$>25.0mm 时，应划分为肥煤或气肥煤；如 $Y$≤25.0mm，则根据其 $V_{daf}$的大小而划为相应的其他煤类。

2. 按 $b$ 值划分类别时，$V_{daf}$≤28.0%，暂定 $b$>150%的为肥煤，$V_{daf}$>28.0%者，暂定 $b$>220%的为肥煤或气肥煤。如按 $b$ 值和 $Y$ 值划分的类别有矛盾时，以 $Y$ 值划分的类别为准。

3. 对 $V_{daf}$>37.0%、$G$≤5的煤，再以透光率 $P_M$ 来区分其为长焰煤或褐煤。

4. 对 $V_{daf}$>37.0%、$P_M$>30～50%的煤，再测 $Q_{gr,maf}$，如其值>24MJ/kg (5739cal/g)，应划分为长焰煤。

5. 分类用的煤样，除 $A_d$≤10.0%的不需减灰外，对 $A_d$>10.0%的煤样，应采用氯化锌重液选后的浮煤样（对易泥化的褐煤亦可采用灰分较低的原煤），详见 GB 474。

① $G$ 为粘结指数。

② $b$ 为奥亚膨胀度。

③ $P_M$ 为煤样的透光率。

④ $Q_{gr,maf}$为煤的恒湿无灰基高位发热量。

分的强粘结性煤，用其单独炼焦时，能生成强度较高的焦炭，是配煤炼焦的好原料。

(9) 气肥煤 (gas-fat coal)　是煤化程度与气煤相近的一种挥发分高、粘结性强的烟煤，单煤炼焦时能产生大量的煤气和胶质体，但因其气体析出过多，不能生成强度高的焦炭，可用做配煤炼焦或生产干馏煤气的原料。

(10) 1/2中粘煤 (1/2 medium caking coal)　煤化程度较低，挥发分范围较宽，受热后形成的胶质体较少，是粘结性介于气煤与弱粘煤之间的一种过渡性煤类，其中粘结性稍好的可做配煤炼焦原料，粘结性差的可做为气化原料或燃料。中国这类煤的资源很少。

(11) 弱粘煤 (weakly caking coal)　煤化程度较低，挥发分范围较宽，受热后形成的胶质体很少，只有微弱粘结性，煤岩显微组分中有较多的丝质组和半丝质组，主要作气化原料和燃料。

(12) 不粘煤 (non-caking coal)　这类煤是在成煤初期受一定氧化作用后生成的以丝质组为主的煤，煤化程度较低，无粘结性，可用作气化原料和燃料。

(13) 长焰煤 (long flame coal)　是烟煤中煤化程度最低，挥发分最高的一类煤，受热后一般不结焦，燃烧时火焰长，是较好的气化原料和锅炉燃料。

(14) 褐煤 (brown coal; lignite)　煤化程度最低的一类煤，外观呈褐色到黑色，光泽暗淡或呈沥青光泽，块状或上状的都有，含有较高的内在水分和不同数量的腐殖酸，在空气中易氧化，发热量低，根据其透光率 $P_M$ 的不同还分为两小类，即透光率≤30%的为褐煤一号及透光率为30～50%的褐煤为二号，褐煤一般只能做燃料使用，也可做为造气原料。

## 6. 品种规格[17]

由矿井生产出来的煤炭，按照其煤炭产品用途、加工方法和质量规格的不同，可划分为5大类，29个品种。品种规格的划分见表4。

表4 煤炭产品的品种规格

| 产品类别 | 品种名称 | 质量规格 | |
|---|---|---|---|
| | | 粒度，mm | 灰分 $A_d$，% |
| 精煤 | 冶炼用炼焦精煤 | <50，<80或<100 | ≤12.50 |
| | 其他用炼焦精煤 | <50，<80或<100 | 12.51～16.00 |
| 粒级煤 | 洗中块 | 25～50，20～60 | ≤40 |
| | 中块 | 25～50 | ≤40 |
| | 洗混中块 | 13～50，13～80 | ≤40 |
| | 混中块 | 13～50，13～80 | ≤40 |
| | 洗混块 | >13，>25 | ≤40 |
| | 混块 | >13，>25 | ≤40 |
| | 洗大块 | 50～100，>50 | ≤40 |
| | 大块 | 50～100，>50 | ≤40 |
| | 洗特大块 | >100 | ≤40 |
| | 特大块 | >100 | ≤40 |
| | 洗小块 | 13～25，13～20 | ≤40 |
| | 小块 | 13～25 | ≤40 |
| | 洗粒煤 | 6～13 | ≤40 |
| | 粒煤 | 6～13 | ≤40 |
| 洗选煤 | 洗原煤 | ≤300 | ≤40 |
| | 洗混煤① | >0～50 | ≤32 |
| | 混煤 | >0～50 | ≤40 |
| | 洗末煤 | >0～25（包括>0～13；>0～20） | ≤40 |
| | 末煤 | >0～25（包括>0～13；>0～20） | ≤40 |
| | 洗粉煤 | >0～6 | ≤40 |
| | 粉煤 | >0～6 | ≤40 |
| 原煤 | 原煤、水采原煤 | | ≤40 |
| 低质煤 | 原煤 | | ≥40.01～49 |
| | 中煤 | >0～50 | ≥32.01～49 |
| | 煤泥（水采煤泥） | >0～1，>0～0.5 | ≥16.01～49 |

① 动力煤选煤厂的洗混煤灰分≤40%。

## 7. 生产与安全

### 7.1. 矿井采煤

利用矿井开采地下煤炭资源的生产全过程称为矿井采煤，包括矿井提升、井下运输、通风、排水、供电、采煤、照明，地面贮、装、运等系统。适应各类煤层赋存条件，应用极广，在中国约占国有重点煤矿总产量的96%。

井采煤炭应首先进行煤田地质勘探及矿井设计，矿井建设周期较长，从开工到移交达产，约需10年左右。中国的机械化和集中化采煤技术发展较快，1992年矿井平均综合生产能力为744.4kt/a，比1980年增长35.51%。采煤机械化水平为72.26%，其中综合机械化采煤程度为41.07%。煤炭总产量居世界首位。由于综合机械化采煤技术应用，采煤技术与工艺已有新发展，采煤方法多样化。用国产综采放顶煤配套设备，1992年有两个综采队首次突破2000kt/a，最高年产为2250kt，创中国综采队年产最高历史记录。

中国煤田赋存、开采条件复杂多变，煤层厚薄并存，从近水平到急倾斜各种倾角煤层均有。以开采缓倾斜、近水平煤层为主，约占矿井总产量的80%，倾斜煤层约占14%，急倾斜煤层不足6%。矿井采煤环节多、工序复杂、工作点分散，以采煤为中心，提升等各生产环节能力相互匹配，是矿井生产的基本条件之一。煤炭生产的工作场所，因煤炭的不断被采出，时刻在移动变迁，中国矿井开采深度平均每年向下延深10～15m。因矿井连续生产，要及时掘进出新巷道、开拓延深新水平，准备出新的采、掘工作面。中国以长壁式采煤方法为主，其他各类采煤方法根据煤层条件因地制宜合理选用。

在阶段范围内，沿走向划分的具有独立生产系统的块段称采区，在近似水平煤层井田直接划分的采区称盘区。采区倾斜长度与阶段斜长相等，走向长度因煤层倾角、厚度、采煤方法、采煤机械技术性能而定，一般取400～2000m。采区条件好、适合高度机械化采煤，采区走向长度则长。

采煤工作面为直接在煤层开采采煤作业的生产场所，又称回采工作面或采场，是矿井采煤的核心。为安全生产，要保持良好的通风、运输、供电、供水、照明、防尘等设施和通讯联系。因开采煤壁不断移动变迁，生产设备和采场随时移动变化。

#### 7.1.1. 矿井开拓

从地面向地下开掘一系列不同用途规格的井筒、巷道与硐室来达到采煤目的称矿井开拓。因煤层赋存和地形差异，有立井开拓、斜井开拓、平硐开拓和综合开拓。

(1) 立井开拓　利用垂直井筒，由地表进入地下，并通过一系列各种用途的巷道到达煤层。中国广泛采用此

法。该法适应性强，一般不受煤层倾角、厚度、瓦斯、矿井水等自然条件制约。用于多水平开采急倾斜煤层、倾斜长度大的井田，并能较合理的兼顾浅部与深部的开拓和开采。

(2) 斜井开拓　井筒为倾角在15°左右，在岩体或煤层中开凿的由地面进入地下的各类巷道与硐室。该法施工技术较简单，装备较少，施工进度快，安全性好。新型强力胶带输送机的问世，使斜井提升能力大幅度增长。此法主要用于开拓倾斜和缓倾斜矿床。

(3) 平硐开拓　井筒为水平巷道，称平硐开拓。在丘陵及山岭地形矿区多采用平硐开拓方式，煤类直接外运，省掉提升与排水系统。该法具有井上下建筑物较少，设备少，系统简单，建井速度快，投资省，运营费用低等特点。

(4) 综合开拓　在不少情况下，采用立井、斜井、平硐三种基本开拓方法中两种或三种形式，联合开拓一个井田为综合开拓。

### 7.1.2. 采煤方式

(1) 前进式开采　自井筒附近为首采区开始采煤，依次向井田边界采区推进。优点是初期工程量小、投资小，开拓工期短，出煤快。缺点是采空区维护困难。

(2) 后退式开采　首采区布置在井田的边界，依次向井筒附近推进。优点是采掘相互干扰少，巷道易维护。缺点是开拓、生产准备时间长，初期工程量大，投资高，世界各国很少采用。

机械化采煤即工作面的落煤、装煤、运煤、支护、顶板管理等主要工序用机械完成。依采煤机械性能及主要技术参数，中国通常分普通机械化和综合机械化采煤。普通机械化采煤（简称普采），即落煤、装煤、工作面运输工序实现了机械化。

综合机械化采煤（简称综采）即落煤、装煤、运煤、支护、顶板处理等工序全部实现了机械化。

采煤机械化程度是反映矿井采煤机械化水平的主要指标。指综采、普采、水力采煤总产量之和占矿井回采总产量的百分比：

$$\text{采煤机械化程度}=\frac{\text{综采产量之和}+\text{普采产量之和}+\text{水采产量之和}}{\text{矿井回采总产量}}\times 100\%$$

## 7.2. 露天采煤[18,19]

用一定的开采工艺，按一定的开采顺序，从敞露地表的采场采出煤炭的方法。与地下采煤相比，露天采煤具有回采率高、适于使用大型机械、劳动生产率高、成本低、建矿快、产量大、劳动条件好以及生产安全可靠等特点。目前中国露天采煤的产量只占煤炭总产量的4.6%，而美国为55.3%，独联体32.6%，加拿大为83.5%。露天采煤是中国煤炭工业的发展重点，平朔、准格尔、元宝山、伊敏河、霍林河、昭通、胜利、宝日希勒等地的煤田，都有丰富的煤炭资源可供露天开采。

露天采煤工艺（见表5），按作业的连续性，分间断工艺、连续工艺和半连续工艺。间断工艺适于各种地质矿岩条件；连续工艺劳动效率高，易实现生产过程的自动化，但只能用于软岩；半连续工艺兼有两者的优点，但在硬岩中，需增加机械破碎岩石的环节。

表5　露天采煤工艺

| 工艺类型 | 工艺设备 | |
|---|---|---|
| | 采掘 | 运输 |
| 间断式 | 机械铲、液压铲 | 机车车辆 |
| | 机械铲、液压铲、前装机 | 汽车、溜井、提升机 |
| | 倒堆机械铲、倒堆索斗铲、铲运机 | |
| 连续式 | 轮斗铲、链斗铲 | 带式输送机、运输排土桥、悬臂排土机 |
| | 水枪、采砂船 | 管道加压运输、自流运输 |
| 半连续式 | 机械铲、液压铲、前装机 | 汽车、带式输送机 |
| | 移动式、半固定式、固定式破碎机和筛分机 | |
| | 轮斗铲、链斗铲 | 汽车、机车车辆 |
| | 螺旋采煤机 | 汽车 |
| | 机械铲、索斗铲 | 管道运输 |

## 7.3. 特殊开采

指在一些特殊的条件下需采用相应的特殊的开采方法。

特殊条件一般是指在建筑物下、铁路下和水体下及在承压含水层上采煤。

在这些特殊条件下的采煤方法详见文献[20]。

## 7.4. 煤矿安全

根据煤矿条件、生产特点制定的矿山建设和煤炭生产的安全保障是煤矿生产的一项重要的长期方针。1982年2月中国国务院颁发了“矿山安全条例”、“矿山监察条例”。1992年11月7日公布了《中华人民共和国矿山安全法》。同年11月25日，能源部公布了修定后的《煤矿安全规程》。

井下作业是煤矿的特点，不安全隐患较其他产业部门严重，有水、火、瓦斯、粉尘、顶板等矿井五大自然灾害。

矿井瓦斯是在煤炭生产过程中从煤层和围岩中产生的，主要成分为甲烷，还含有少量的一氧化碳、二氧化硫等有毒气体。矿中瓦斯无色、无味、无臭，可燃烧，比空

气轻，扩散速度快（是空气的1.35倍），与空气混合使氧气量相对降低，可窒息，不助燃，有爆炸性，爆炸极限为5～15%，理论爆炸浓度为9.5%。有充足氧气遇火爆炸或燃烧。已研制出高度自动化的各种瓦斯监控系统设备与仪表。依瓦斯泄出规律，制定出控制瓦斯的技术措施，如瓦斯预排抽放，先开解放层等，目前中国已有110个矿井建立起瓦斯抽放系统。《煤矿安全规程》对瓦斯管理、监测、超限处理等作了较详尽的规定，在一个矿井中，在一个煤或岩层中，发现过一次瓦斯，该矿井即定为瓦斯矿井，并按瓦斯矿井进行安全与生产管理。中国大多数矿井为瓦斯矿井。矿井平均日产1t原煤涌出瓦斯量在10m³以下，为低沼气矿井。瓦斯涌出量在10m³以上为高沼气矿井。瓦斯突出在矿井只要发生一次，即为突出矿井。一切管理均按突出管理规定严格执行。

矿井火灾对煤矿安全威胁严重，破坏力极大。凡发生在井下井口附近的火灾，威胁矿井安全的都叫矿井火灾。发生火灾的三个基本条件如下。

(1) 可燃物的存在，如井下的煤类、坑木等。

(2) 热源（引火源），有足够高的热量和温度引燃可燃物。

(3) 空气中含氧量充分（氧含量在12%以下煤不会燃烧）。

在三要素中，消除其中任何一条件，即可杜绝火灾的发生。矿井火灾有内因火灾与外因火灾之分。以内因火灾为主，预防矿井火灾行之有效的技术措施有：严格执行有关法令和《煤矿安全规程》的有关规定，严格通风管理，可采用注入氮气等惰性气体降低氧气含量，均压灭火，黄泥灌浆，采空区注阻化剂等。杜绝矿井内高温点，就可控制矿井火灾的发生。一氧化碳是一种有毒气体，人吸入少量（0.0024%）即可窒息死亡，它是预测矿井火灾征兆的指标气体之一。矿井内一氧化碳气体量超过《煤矿安全规程》规定，立即检查原因采取措施加以防范。

矿井水灾具有突发性，能在短时间内淹没矿井，毁坏井下设备设施，对工人生命威胁极大。水灾发生的条件是：矿井与水源有导水通道。水源有地表水和地下河水补给、地表水如江河及降雨等。地下水如地下含水层、溶岩水、断层水等。导水通道有井筒裂隙、断层、塌陷坑等。矿井水灾发生前煤层潮湿变暗或冒水，煤壁有小水珠，巷道有雾气，顶板有淋水、底板鼓水、水色变红有腐臭味、煤壁挂红等。预防工作应加强生产矿井的地质工作，做好夏季防洪。井下加强探放水工程的实施。严格执行《煤矿安全规程》防治水的规定。

矿尘（粉尘）指矿井生产过程中产生的各种煤、岩的微粒。工人长期吸入粉尘导致尘肺病，对人体有害，是煤矿最严重的职业病，具有爆炸性，爆炸条件如下。

(1) 粉尘浓度有一定含量。

(2) 煤尘在空气中呈悬浮状态。

(3) 存在高温热源。煤尘爆炸浓度的上下限，因煤种不同而异，下限褐煤为45～55g/m³，烟煤100～335g/m³，上限褐煤为110～335g/m³，烟煤为1500～2000g/m³。爆炸威力最强的含量是300～400g/m³。爆炸危害最大。但严格执行《煤矿安全规程》的有关规定，这些事故可以杜绝，或把事故率降到最低。

## 8. 选 煤[21～23]

选煤是将矿井或露天矿开采的原煤或毛煤进行分选，生产出满足市场需求的煤炭产品的全过程，是根据煤、矿物杂质和矸石的物理化学性质的差别，采用物理-机械或物理-化学的分选方法，将原煤按预计的产品指标，掌握最佳分选因素，生产出不同品种、规格的等级产品。实现对路供应，满足电力、化工、建材、机车、轻工、民用和出口的需要，达到节能、节运、提质、增收、保护环境的目的。此外，对排出的矸石和共伴生矿物，开展综合利用和综合经营，使之变废为宝，物尽其用。

### 8.1. 选煤方法

选煤方法一般可分为湿法选煤和干法选煤两大类。以水、重液、重悬浮液为介质进行分选，称为湿法选煤；以空气为介质或在自然空气中进行分选，称为干法选煤。选煤方法按分选原理可分为以下几种方法。

(1) 重力选煤 根据原煤的密度组成中煤与矸石的密度差别，于分选机中通过介质，在重力场中实现分选，从而获得低密度级产物精煤和高密度级产物中煤和矸石。重力选煤按分选机结构、作用机理和所用介质的不同，又可分为重介质、跳汰、斜槽和摇床等方法。

(2) 离心力选煤 采用水和重悬浮液作介质。在离心力场作用下，对不同密度级组成的入选原煤进行分选的过程，以获得精煤和尾煤。分选机有重介旋流器和水介旋流器。三产品重介旋流器，可选出精煤、中煤和尾煤三种产品。

(3) 浮游选煤 简称浮选，入选原料是<0.5mm的粉煤或煤泥，分选是依据煤和矸石表面的疏水性和亲水性之差别，在煤浆中添加药剂进行浮选，获得浮选精煤和尾煤。中国的浮选方法，主要用于炼焦煤，动力煤一般不浮选，只采取粗煤泥回收措施。

(4) 特殊选煤 根据煤和矸石的导电率、导磁率、摩擦系数和射线穿透力等各种特性的差异，将煤和矸石分开。例如静电选、高梯度磁选和摩擦选等。

(5) 人工选煤 按照煤和矸石的颜色、光泽、外形、密度等差别，由拣矸工人辨认拣选。排除矸石获得块煤产品。手选一般是原煤通过筛分，对>50mm级原煤中可见矸石进行手选。有的筛选厂，进行>50mm和50～25mm两级块原煤手选，拣出矸石，获得选大块和选中块产品。

## 8.2. 选煤产品

选煤产品按品种分：主要产品为精煤，副产品有中煤、混煤、煤泥等。

产品按粒级分：包括洗选和筛选产品。

特大块 >100mm

大 块 >50mm；50～100mm

中 块 25～50mm；25～60mm

混 块 >25mm；>13mm

混中块 13～50mm，13～60mm

小 块 13～25mm；13～20mm

粒 煤 6～13mm

末 煤 <25mm；<13mm

混 煤 <50mm

粉 煤 <6mm

煤 泥 <1mm

选出的各种煤炭产品可分别供冶金、电力、化工、机车、建材、轻工和民用。

## 8.3. 选煤厂

选煤厂是对矿井或露天生产的原煤或毛煤进行分选加工，生产不同质量、规格的煤炭产品的加工厂。选煤厂的功能主要依靠选煤工艺来体现。根据煤炭种类、煤质特征、用户需求、区别加工的原则，按照煤的牌号、粒级和密度组成等因素，通过技术经济分析和多方案论证，寻求优化产品结构的最佳分离界限（分选参数），采用不同功能的选煤设备，按工艺程序，组成连续作业系统，即选煤工艺流程，以实现选煤厂对煤炭加工的目的。选煤厂可分为炼焦煤选煤厂和动力煤选煤厂两大类。

(1) 炼焦煤选煤厂 选炼焦煤产出精煤供焦化厂炼制冶金焦，供钢铁部门冶金需要。选煤方法一般采用重介、跳汰、浮选；辅助系统有煤泥水处理、压滤和干燥。

(2) 动力煤选煤厂 选动力煤，生产的精煤和副产品供电力、化工、机车、建材、轻工和民用。

动力煤一般只洗选>13mm或>25mm；末煤直销供电厂；有的则全级洗选，选后产品分级。选煤方法用跳汰、重介、斜槽、动筛跳汰等，一般不浮选，进行粗煤泥回收。

选煤厂按厂址位置与矿井生产的相互关系，可分为如下类型。

① 矿井选煤厂 厂址设在煤矿工业广场内，只选本矿煤的选煤厂。

② 群矿选煤厂 厂址位于群矿中某一矿的工业广场内，选本矿及附近各矿的煤，具有外来煤运输路线和受煤系统。

③ 矿区选煤厂 在矿区范围内，厂址设在单独的工业广场内，入选矿区内各矿所产的煤，具有外来煤运输路线和受煤系统。

④ 中心选煤厂 厂址设在矿区范围之外，选择独立的工业场地，入选不同矿区不同地区的外来煤的选煤厂。

⑤ 用户选煤厂 厂址位于用户的工业场地内，只为用户单位所用。

## 8.4. 筛选厂

筛选厂一般只对动力煤进行筛分、选矸，生产出满足用户需求的各粒级产品。

### 8.4.1. 机械排矸

为减轻筛选厂的人工手选笨重体力劳动，采用机械排矸代替手选。排矸设备有块煤重介分选机、跳汰机、动筛跳汰机和选择性破碎机等，块煤重介分选机和跳汰机是常规设备。

(1) 动筛跳汰机 用于筛选厂块煤排矸，该机借助油压传动装置驱动筛板在装有一定容量水的槽体内作上下运动，水透过筛板形成上冲、下降液流，使入料在筛板上按密度大小分层，煤和矸石在筛板的排料端分开，排出机外，达到排矸目的。该机结构简单，便于操作，并具有节水、节电和排矸费用低的特点。

(2) 选择性破碎机 也叫碎选机，将原煤经固定筛筛出>50mm级为入料，由滚筒旋转将入料提至高处而跌落撞击，煤被破碎透过筛孔为筛下物，矸石硬度大，未被破碎从机尾排出，达到排矸目的。选用该机时，必须掌握矸石硬度大、煤易碎的特点，方能奏效。

### 8.4.2. 筛选厂的产品及筛分机

筛选产品可分为大块、中块、小块和末煤四级。有的厂将块煤还分出特大块，将末煤再筛出粒煤和粉煤。有时也出混块和混煤，主要根据用户需求和企业经济效益而定。

筛分机一般选用圆振动筛、等厚筛、直线振动筛和琴弦筛等型号。

## 8.5. 煤的可选性

煤经分选可改善其质量的属性。煤的可选性与煤种、煤质及成煤地质年代和赋存条件有关；并与采煤方法、煤炭加工的产品指标密切相关。为了掌握煤的可选性，必须按照国家标准GB 477－87的要求，采取原煤生产大样，进行筛分浮沉试验和化验分析，试验结果获得煤的粒度组成、密度组成及与其相对应的出量、灰分、水分、硫分等各项指标，将其汇总成原煤筛分、浮沉试验综合表，据此绘制成原煤可选性曲线。从曲线上可观测出煤的可选性难易程度及理论分选指标和分选密度，并可预计分选产品的质量和产率。以分选密度±0.1含量的大小，作为衡量原煤可选性难易度的等级，为便于应用，制定了“原煤可选性评定方法”，为煤炭部行业标准（MT 56－81），

已正式施行。

掌握了煤的可选性，则对选煤厂生产具有预见性和可操作性；对选煤厂设计是确定选煤方法和工艺方案的基础依据。

## 8.6. 水煤浆

煤经洗选脱灰、粉碎、磨细作业，形成预计的粒度组成，和水按一定的比例混合并加少量添加剂，制成的水煤浆是一种新型的代油燃料。

制浆用煤灰分4～8%；全硫<1%；挥发分>30%；灰熔点>1300℃。

制浆煤粒度上限<0.2mm，其中<0.074mm的含量应>80%，各粒级间含量要有一定比例，加30～35%的水、1%添加剂，成浆后使煤粒充满容器空间，形成煤粒具有高堆积率，制成高浓度水煤浆，有良好的稳定性和流动性，使之适于贮存、泵送和管道运输。

制备水煤浆的技术特征：

浓度（煤干基含量）　65～70%；

表观粘度　0.5～1.5Pa·s；

发热量　21MJ/kg；

燃烧效率　96～98%。

水煤浆用泵送、雾化、经喷嘴喷射火炬式燃烧，用于工业锅炉、电厂锅炉、工业窑炉（水泥、轧钢、干燥等）和大型煅造炉上代油代气燃烧，不仅燃烧效率高，而且是减小大气污染的洁净燃料能源。

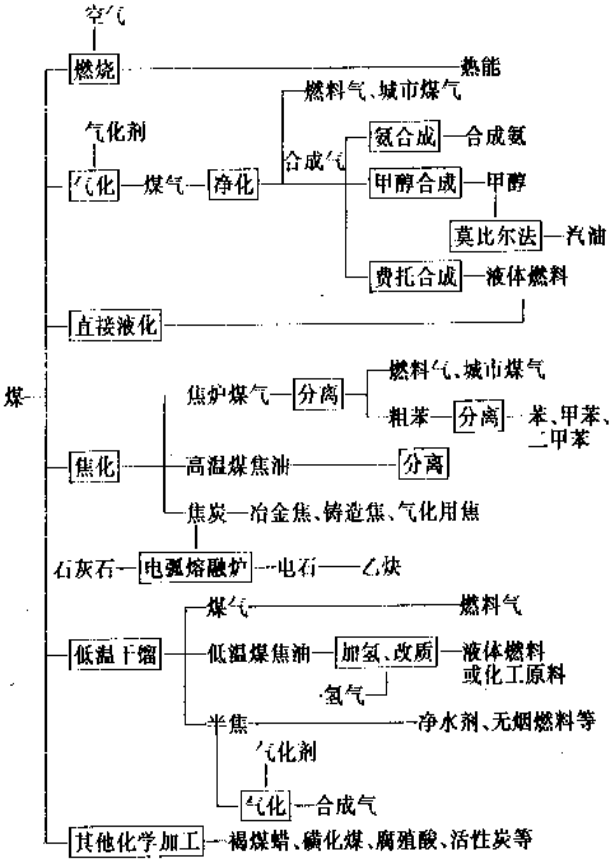



图2　煤的用途

## 9. 用　途[24,25]

煤是世界上储量最大的固体可燃矿物，经热加工燃烧后产生热能或进一步转化为电能，是世界上主要能源资源，同时又是重要的化工原料。90年代以来，在工业发达国家，煤在能源消费构成中占20～30%，发展中国家

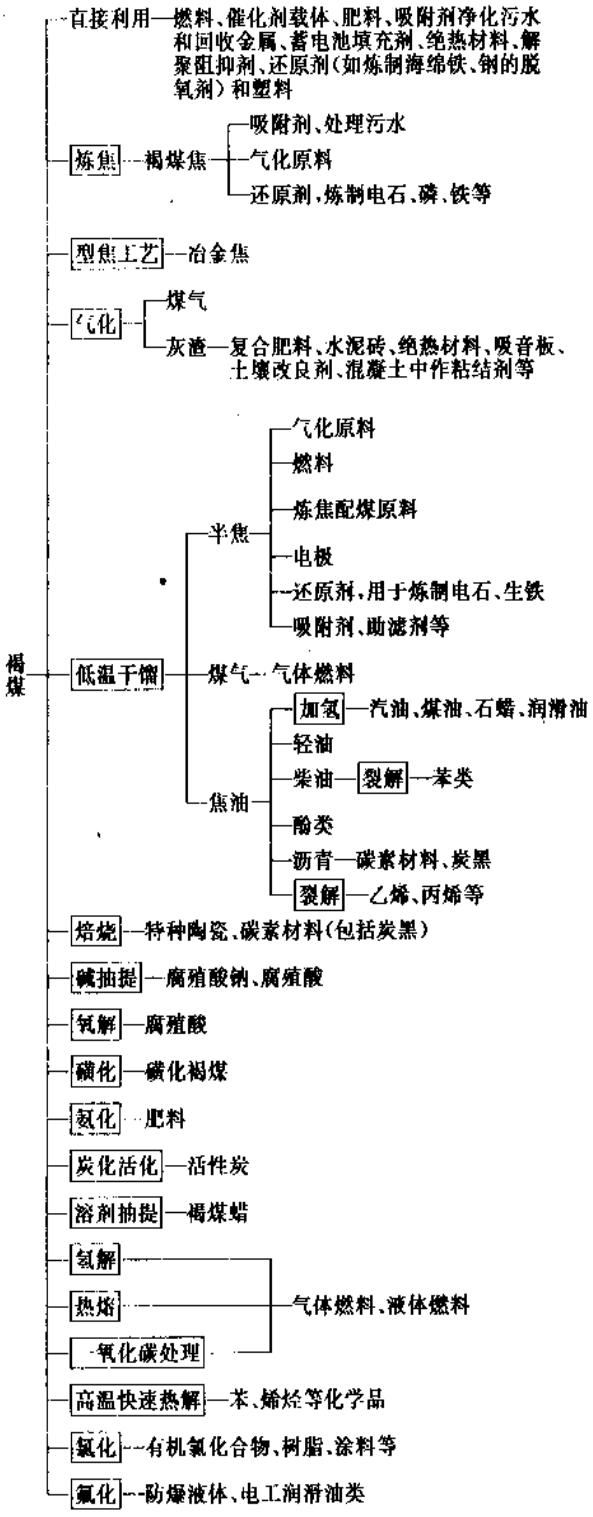



图3　褐煤利用

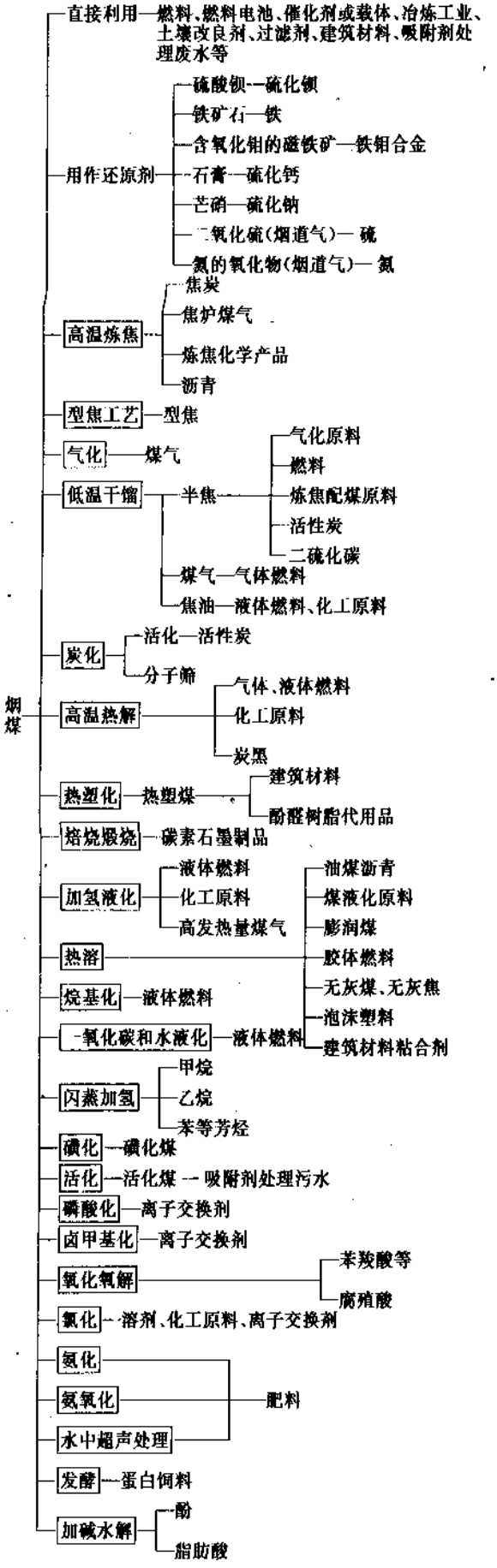



图 4　烟煤利用

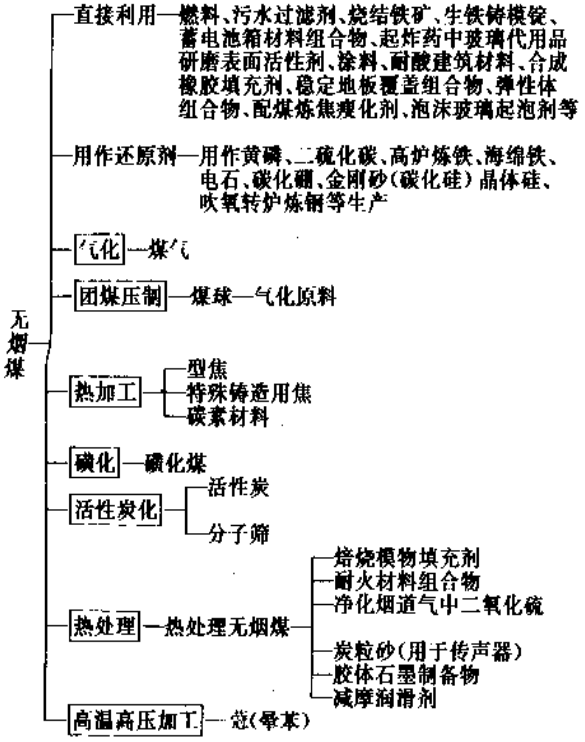



图 5　无烟煤利用

则在70%左右，中国1990年煤在能源消费中占76%。煤经化学加工如通过热解（包括炼焦和低温干馏）、液化或直接化学加工，可以得到多种化工原料，煤的用途见图2。

不同的煤由于其性质不同，除都可作为燃料使用外，在化学利用上，不同的煤通过不同的化学加工过程，可以得到不同的化工产品，褐煤、烟煤和无烟煤的利用分别见图3、图4、图5。

## 10. 型　煤[26,27]

将各种粉煤或煤泥用机械压制成型，具有一定强度和尺寸规格及形状各异的型煤成品，常见的有煤球、煤砖、煤棒和蜂窝煤等。型煤根据煤的性质和质量要求，选用适宜的机械设备，确定成型工艺。

国外型煤已有近百年的历史，发展最早的是德国、英国和法国，以后又有波兰、罗马利亚、澳大利亚、美国、日本、印度、匈牙利等国相继生产型煤。

日本以发展机车型煤为主，70年代为顶盛时期，型煤生产厂有36座，机车型煤占煤炭总用量的79%。近几年铁路机车牵引实现了电气化，机车型煤技术也逐步转向为冶金和化工部门服务。生产工艺主要采用热压成型，所用粘结剂为固态煤焦油、液态沥青等。

德国型煤生产起源于莱茵褐煤矿区，早在1877年3月就建成了第一个褐煤制砖厂，一直延续至今，可生产三种规格型煤产品，产量达4000kt/a以上，其中30%用于造气，70%用于烧砖和集中供热。生产工艺主要采用褐煤干燥-热压成型。

法国早在1861年就建立了型煤厂，现在保持六个生产厂，主要利用洗选副产品作原料，采用粘结剂（烟煤、沥青和石油沥青）热压成型。

中国发展型煤一是补充块煤量供不应求。随着采煤机械化的发展，粉煤含量日益增加，目前原煤中小于φ6mm的含量在50%以上；块煤含量大幅度降低，这对以燃用块煤为主的大量工业炉窑和工业锅炉等是无法适应的，必须将粉煤成型，以满足其需要；二是可提高燃烧效率和节煤率，减少环境污染。据环保部门测试，大气中有73%的烟尘、99%的$SO_2$来自燃烧散煤烟尘型污染。经研究，工业锅炉燃用型煤，燃烧效率从75～80%提高到95%，节煤率提高15～20%；烟尘排放量可减少60%，$SO_2$排放量可减少50%；三是扩大了高挥发分弱粘结性煤的应用范围，如用长焰煤、褐煤和不适于炼焦的气煤等压制成型，开拓了合理利用煤炭资源的新途径。

中国型煤从普通成型到加入粘结剂复杂工艺；从成型机的研制到作业生产线，以及燃烧炉都在逐步配套，生产的工业型煤、民用型煤品种较多，完善系列，扩大了应用范围，满足用户需要。

## 10.1. 种 类

（1）工业型煤 化工用的型煤，主要用于化肥造气，粒度一般为35～50mm的煤球，中国中小型氮肥厂中约有800套粉煤成型装置在生产。

蒸汽机车用的型煤，粒度为20～50mm煤球，中国拥用蒸汽机车7000余台，年耗煤18Mt，铁道部已制定了机车型煤暂行技术标准，并推广了燃用型煤技术。

层燃锅炉用型煤，为25～50mm的煤球，目前中国已建起5条层燃锅炉型煤生产线，生产能力达220kt/a。

冶金用型煤，称为型焦，是利用非炼焦煤种代替炼焦煤制成的焦炭，粒度为50mm左右，迄今有14个省40多个厂建立了10～40kt的型焦生产线，生产的型焦已在30m³、75m³、100m³高炉应用。

（2）民用型煤 称为生活用煤，主要包括城乡居民、机关、团体、饮食、服务行业的炊事和取暖等用煤。民用型煤以蜂窝煤为主，分为普通蜂窝煤和点火蜂窝煤两种，一般以无烟煤为原料。相继开发了以烟煤为原料的无烟燃烧技术。上点火蜂窝煤由点火层、引火层和煤本体三部分组成，一块重750g的型煤可直接点火燃烧2.5h。蜂窝煤的品种，由单一直径φ102mm逐步形成为φ120mm、φ140mm、φ160mm、φ220mm、φ250mm的系列，形状由圆形发展到方形、多边形、凹形等异形体，以适应各用户不同规格的炉型应用，既提高了燃烧效率，又减少了空气污染。

## 10.2. 生产工艺

（1）无粘结剂成型 将原煤磨碎，粒度要求10mm以下，不用粘结剂，加入成型机，在一定压力下挤压成型。清水湿煤棒（湿煤条），以无烟煤为原料，水分控制在15～18%范围，采用单螺杆挤压机成型，其原理是将原料煤加入成型机，在螺杆转动作用下，被搅拌、混合和压缩，产生强烈的摩擦和剪切，通过模具锥形体一端，达到成型要求，该工艺生产的产品主要作为合成氨及磷肥的原料。另一种为冲压式成型，该成型机是型模和冲杆组成，只适于年轻褐煤，并需要严格控制原料煤的粒度、水分、温度等指标，才能满足气化要求。

无粘结剂成型一般压力小于50.0MPa为低压成型，压力50.0～100.0MPa为中压成型，压力大于100.0MPa为高压成型。单螺杆挤压成型为低压、冲压式成型为高压。无粘剂成型虽对煤种有要求，但不加粘结剂，工艺简单，是粉煤成型的发展方向。

（2）粘结剂成型 在粉煤中加入5～20%（重量）的粘结剂，经过混合搅拌，压制成型，成型产品质量取决于粘结剂的种类、性质和成型机及其工艺性能。

成型过程中，粘结剂如同“桥梁”，使煤粒通过粘结剂架桥作用彼此粘结，并使成型的压力大幅度降低（15～50MPa）左右。人们选用粘结剂本着来源广泛、经济实用、因地制宜、就地取材的原则。目前粘结剂已有20多种，按化学分类可分为三大类。

a. 有机粘结剂 分为疏水性（包括焦油沥青、石油沥青）；亲水性（纸浆废液、糠醛渣废液、酿酒废液、腐殖酸盐碱溶液等）。

b. 无机粘结剂分为不溶性（水泥、石灰、各种粘土）；水溶性（水玻璃）。

c. 复合粘结剂 粘土-纸浆废液、水玻璃-粘土、水玻璃-水泥、腐殖酸盐碱溶液-粘土。

（3）热压成型 采用气体（热废气）或高温固体作为加热介质，使煤快速加热（0.5～1min）温度升到340～500℃时完成热压成型，该工艺因载热体不同分为两类。

a. 气体载热体热压成型 适宜煤种为气煤、无烟煤粉以及弱粘结性煤。生产工艺是将原料煤粉干燥、快速加热，维持温度，热压成型。成品适用于化肥工业。

b. 固体载热体热压成型 适宜煤种并具有一定粘结性的烟煤。生产工艺是固体载热体（矿粉或焦粉），加入预热的烟煤，混合搅拌，维持温度，热压成型。成品中有矿粉的适于冶炼；有焦粉的适于作焦炭。

## 10.3. 成型机分类

随着粉煤成型技术的发展，成型机的种类也相应增多，技术性能也不断改善提高，有的还完善配套。

（1）冲压式成型机 主要部件是型模和冲杆，依靠传动装置，使冲杆做往复运动，将煤粉在型模中冲压成型，成型压力为100.0～150.0MPa，适用于褐煤等原料，无粘结剂成型。

(2) 对辊成型机 主要部件为两个直径相同、距离一定的压辊，在对称的表面上分布着许多直径相同的半球型的球窝——型模，成型压力为15.0～50.0MPa，适用于粘结剂成型的煤种。

(3) 螺旋挤压机 主要由筒体、螺杆、锥形模具三部分组成，由传动构件带动螺杆旋转。适用于无烟煤无粘结剂成型。

(4) 蜂窝煤机 共有六种型号，从普通型发展到节能型，生产效率从13块/min 提高到50块/min。

六种型号：

| | | |
|---|---|---|
| FM25型 | 200型 | LF84型 |
| FMY-16型 | FB120型 | JNMJ-125型 |

## 11. 运输与贮存[28～30]

### 11.1. 运 输

煤炭由生产地到消费地的运输，主要有铁路、水路、公路和管道四种方式。每一种运输方式都有自己的经济技术特点及合理的使用范围。根据各种运输方式的特点，结合生产的实际需要、运输距离的远近，合理地选择、使用各种运输方式，才能充分发挥各种运输工具的效率，降低运输费用。

(1) 铁路运输 铁路运输是煤炭运输的主要方式，这主要是由铁路运输的技术经济特点所决定的。从技术性能看，铁路作为陆上运输方式，有以下优点。

a. 运输能力大。国内单线铁路单方向最大货物运输能力达14Mt/a，复线达55Mt/a，新建的大秦运煤专线，采用100t 的大型车辆，由电力机车牵引，列车总牵引量可达到12kt 以上。国外有些单线和复线铁路单方向年运输能力分别超过40Mt 和100Mt。

b. 运行速度快。国内一般货车时速可达80～120km。国外有些国家列车运行时速已达300km。

c. 一般不受气候和季节影响，连续性强，除极特殊情况外，一般可四季昼夜不停地正常运行。

d. 运输安全性及货物到达的准确性好。在经济上还有运输费用较低，能耗小的优点。铁路运输成本略高于水运，但与汽车运输成本相比，前者只有后者的1/15；按km/kt 计的能耗只有汽车的$^1/_5$～$^1/_6$。铁路运输的缺点主要是投资大，建设周期长，灵活性差。由此可见，铁路运输较适于煤炭的中、长距离运输。

(2) 水路运输 水路运输的特点如下。

a. 载运量大。一般万吨级轮船的装运量相当于铁路货车200～300节车皮的运量。内河航行的轮船从几十吨到几百吨、几千吨的不等。

b. 运输能力大。沿海及长江中下游通过能力几乎不受什么限制。从主要经济指标来看，一是运输费用低，水路运费只相当于铁路运输费用的20～30%，公路运输费用的7～20%。二是能耗低，与其他各种运输方式相比，水运的能耗最低，仅仅是铁路能耗的59.6%。三是投资低，不占农田，仅需建港口，与其他运输方式比较，建设周期短，投资低。

水路运输的主要缺点如下。

a. 速度慢。船舶航行速度一般为20～30km/h，比火车和汽车要慢得多。

b. 受自然条件影响。水运受航道、气候、潮汐等条件的影响很大；在冬季河道或港口冰冻时，就要停航；海上如发生风暴也影响船舶的正常运行；内河航道有时受枯水期影响。但总的来说，水运对于煤炭的长距离运输，在经济上是合理的。

(3) 公路运输 煤炭的公路运输是煤炭运输的主要形式之一。随着高速公路的发展，使煤炭的公路运输具有广阔的发展前景。煤炭的公路运输，有以下特点。

a. 机动灵活，方便迅速。公路运输空间活动灵活性大，可直接深入中小城市直至用户。避免了途中辗转倒装环节，缩短了送货时间。

b. 高速公路运输能力大，汽车行驶速度快。一条高速公路的运量可超过一条铁路。汽车在高速公路上行驶，时速可达80～120km。

公路运输的缺点是能耗大、运输成本高。一般采用10t 以下的汽车运输，其成本是铁路的10倍以上，只有在300km 以内，采用大吨位车（14t 以上）通过高速公路运输，在时间和经济上才有可能与铁路运输相比。因此，煤炭的公路运输仅在铁路、水路运输紧张的地区以及煤炭的中、短距离运输中才有较大的适用性。

(4) 管道运输 煤炭的管道运输是把煤炭粉碎成细末或制成浆体，以水作为流动介质，施加一定压力，通过管道输送到目的地，再经脱水处理转入使用。1970年美国建成世界上最长的运煤管道，长440km，年运煤量4Mt，取得了显著的经济效益。煤炭的管道运输主要优点如下。

a. 运输能力大，效率高。管道运输不受季节影响，可以常年不断地、均衡连续运输。

b. 运输成本低。虽然管道初期投资较大，但建成后管道运输主要依靠机械操作，只需少量劳动力就可以完成大量运输任务，因此运输成本较低。

c. 运输安全性好。管道运输的管理和使用比较简单，线路上不易发生事故。

d. 对环境危害小。管道埋设在地下，不占用土地。煤在密闭的管道内运输既减少了损耗，又防止了煤尘对环境的污染。

e. 管道运输仅需保持管道内维持一定的压力，保持流动介质的运动，因此管道运输的能耗低。

煤炭管道运输的缺点是输出地点与消费地点固定，灵活性差。另外，管道输出地必须有充足水源。但由于管道运量大，成本低的特点，煤炭的管道运输是一种较有发

展前景的煤炭运输方式。

## 11.2. 贮 存

无论是煤炭的生产部门还是煤炭的消费部门，为了保证均衡生产，都必须贮备一定数量的煤炭。落地煤在贮煤场中的回装，是通过扒煤机或推煤机将存煤推入煤坑，再通过胶带运输机将煤运到贮煤仓中。因此贮煤场和贮煤仓是煤炭贮存的主要设施。

### 11.2.1. 贮煤场

根据贮煤场所使用的机械不同，可分为扒煤机贮煤场、抓斗起重机贮煤场和推土机贮煤场等形式。

(1) 扒煤机贮煤场　扒煤机贮煤场是利用扒煤机系统中的机斗往返运动完成对煤炭的搬运工作。扒煤机系统由扒煤绞车、钢绳、机斗、头部墩托、尾部小车等构成的。这种储煤场的形式，一般多以扇形为主，扇形顶部位于头墩柱和装煤坑处，无论扒煤方向及尾部小车的位置如何，钢绳可在同一长度进行工作，因而使用比较方便。这种形式的贮煤场，投资低，比较适宜小型贮煤场。

(2) 抓斗起重机贮煤场　抓斗起重机是利用抓斗完成搬运任务。通过抓斗进行卸煤、堆煤或将煤送往煤坑处。这种起重机有轨道移动式和履带移动式两种。由于这种起重机功能齐全，可完成卸煤、堆煤和运煤到煤坑多种工作，因此这种类型的贮煤场一般多用于煤炭的使用单位所建的贮煤场。

(3) 推土机贮煤场　这种贮煤场主要是利用推土机来完成堆煤和往煤坑推煤的任务。推土机操作简便，且不受轨道操纵系统及各种建筑物基础等影响和限制，开动推土机即可作业，因此这类贮煤场是目前使用最为普遍的贮煤场。

### 11.2.2. 贮煤仓

贮煤仓是具有一定容量的用来暂时存煤或从事配煤的装置，按其形状分有方形贮煤仓和圆筒贮煤仓两种形式。

(1) 方形贮煤仓　方形贮煤仓又可根据出口的形状分为楔形与锥形贮煤仓。这种贮煤仓结构简单，建造容易。缺点主要是在煤仓四角积存煤炭，容易发生堵塞现象。

(2) 圆筒贮煤仓　圆筒贮煤仓比方形贮煤仓先进，容量较大，同时仓底不易积存煤炭，操作方便，因而被广泛采用。

## 12. 经济概况[24,31]

煤是人类生产和生活中不可缺少的重要物质资源，在世界能源生产和消费构成中都占主要地位，1991年全世界产煤4.47Gt，其中年产100Mt以上的主要产煤国家见表6。

表6　世界主要产煤国产量

| 国　家 | 1991年煤炭产量 100Mt | 占世界总产量,% |
|---|---|---|
| 中　国 | 10.84 | 24.25 |
| 美　国 | 9.02 | 20.18 |
| 前苏联 | 6.21 | 13.89 |
| 德　国 | 3.52 | 7.88 |
| 澳大利亚 | 2.14 | 4.78 |
| 波　兰 | 2.10 | 4.69 |
| 南　非 | 1.77 | 3.97 |
| 其他国家 | 9.10 | 20.35 |
| 世界总计 | 44.70 | 100.00 |

世界煤炭主要消费国家为中国、美国、前苏联、德国、印度、波兰、日本和英国。其中中国、美国和前苏联年消耗煤炭都在500Mt以上，德国、印度、波兰、日本和英国每年消耗煤炭都超过100Mt。日本1991年只产煤8.05Mt，但煤炭消费量达118Mt，需要大量进口煤。

在世界煤炭贸易中，澳大利亚和美国煤的出口量最大，1991年分别出口煤120Mt和103Mt，其次为南非、加拿大、前苏联、中国和波兰，1991年出口煤炭约20～30Mt。世界上进口煤炭最多的国家是日本，1991年进口煤炭112Mt，其次为韩国、法国和意大利等国家，每年进口煤约20～30Mt。在煤炭进出口贸易中，以动力煤为主，炼焦煤次之，无烟煤较少。煤炭贸易在国际市场的价格，在1993年3月，炼焦煤为40～50美元/t，动力煤为20～40美元/t。煤炭贸易中煤的运输多为海运，1991年世界煤炭海运量为361Mt。

## 参考文献


[1] 中华人民共和国煤炭工业部制订，《煤炭工业技术政策》，2～7页，1983年。

[2] 《中国古代煤炭开发史》，1～6页、50～60页，煤炭工业出版社，北京，1986年。

[3] 《矿产资源和矿产储量问题的探讨》，《矿产勘查》，第一辑，6～9页，中国地质大学出版社，武汉，1990年。

[4] 《中国煤炭开发供应能力(2000～2050年)研究报告》，1～5页，中国矿业大学出版社，徐州，1994年。

[5] 杨起、韩德馨、任德贻等，《中国煤田地质学》，上册，煤炭工业出版社，北京，1979年。

[6] 武汉地质学院煤田地质教研室，《煤田地质学》，地质出版社，北京，1979年。

[7] 周师庸，《应用煤岩学》，冶金工业出版社，北京，1985年。

[8] E.斯塔赫等，《斯塔赫煤岩学教程》(中译本)，煤炭工业出版社，北京，1990年。

[9] 刘大新等，《煤岩检测新方法与动力配煤》，12～26页，中国物资出版社，北京，1992年。

[10] Rita, K. H., Johu, W. R., Johu, T. R., "Coal Science", p. 269, A Wiley-Inter-Science Publieation, John Wiley & Sons, Inc., 1986.
[11] 煤炭科学研究院北京煤化学研究所,《煤质分析应用技术指南》,501页,中国标准出版社,北京,1991年。
[12] 煤炭科学研究总院北京煤化学研究所,《煤炭试验方法标准及其说明》,第1版,73～92页,254～262页,503～520页,561～565页,中国标准出版社,北京,1992年。
[13] GB 3715—91.
[14] 徐骏、罗颖都、陈祢生、陈文敏,《英汉煤炭加工利用技术词汇》,第1版,38页,煤炭工业出版社,北京,1988年。
[15] 同[12],169～199页,410～414页。
[16] 同[14],71页。
[17] 中国煤炭工业产品大全编委会,《中国煤炭工业产品大全》,煤炭工业出版社,北京,1993年。
[18] 骆中州、杨荣新主编,《露开采矿学》,中国矿业大学出版社,徐州,1989年。
[19] 彭世济等主编,《露天采矿手册》,煤炭工业出版社,北京,1985年。
[20] 陈炎光、徐永圻等,《中国采煤方法》,第1版,383页,568～595页,中国矿业大学出版社,徐州,1991年。
[21] 朱亚杰主编,《能源辞典》,第1版,109～116页,中国石化出版社,北京,1992年。
[22] 郝风印主编,《选煤手册》,第1版,254～511页,煤炭工业出版社,北京,1993年。
[23] 郝风印,选煤技术杂志,1,16(1993)。
[24] 《中国统计年鉴》,904页,中国统计出版社,北京,1993年。
[25] 朱春来,"因地制宜大力开发和推广适合国情的煤转化技术",载于《中国洁净煤技术研讨会论文集》,52页,中国煤炭学会,北京,1994年。
[26] 煤炭科学研究院北京研究所、陕西省化肥工业研究所编,《粉煤成型及其应用基本知识》,第1版,9～10页,35～36页,石油化学工业出版社,北京,1976年。
[27] 诸葛树勋编,《燃料节约》,第1版,183～190页,中国物资出版社,北京,1992年。
[28] R. 桑普森、M. 法雷斯、D. 夏克著,赵传云等译,《运输经济——实践、理论与政策》,50～68页,经济管理出版社,北京,1989年。
[29] 韩春田编著,《煤炭商品流通》,172～181页,煤炭工业出版社,北京,1991年。
[30] 吴德春、董继斌主编,《能源经济学》,199～204页,中国工人出版社,北京,1991年。
[31] 《中国煤炭工业年鉴》,164页,319～320页,329～331页,煤炭工业出版社,北京,1993年。

## 基本参考文献

1. 白浚仁,《煤质学》,地质出版社,北京,1989年。
2. 陈文敏等,《煤化学基础》,煤炭工业出版社,北京,1993年。
3. M. A. 埃利奥特,《煤利用化学》,化学工业出版社,北京,1991年。
4. 煤炭科学研究院北京煤化学研究所,《煤炭化验手册》,修订本,煤炭工业出版社,北京,1983年。

mei de jiaohua

# 煤的焦化　Coking of Coal

王祖侗　中国科学院山西煤炭化学研究所


**1.　概述** …… 374
**2.　炼焦用煤** …… 374
2.1.　资源 …… 374
2.2.　配煤 …… 374
2.3.　备煤 …… 374
**3.　煤的成焦过程和机理** …… 375
3.1.　成焦过程 …… 375
3.2.　成焦机理 …… 375
3.2.1.　塑性成焦机理 …… 375
3.2.2.　中间相成焦机理 …… 375
**4.　炼焦炉** …… 375
4.1.　炉体结构 …… 376
4.1.1.　炭化室与燃烧室 …… 376
4.1.2.　蓄热室 …… 376
4.1.3.　斜道区 …… 376
4.1.4.　炉顶 …… 377
4.1.5.　烟道与基础 …… 377
4.2.　焦炉热平衡及炼焦耗热量 …… 377
4.2.1.　焦炉热平衡 …… 377
4.2.2.　炼焦耗热量 …… 377
4.3.　焦炉操作 …… 378
4.3.1.　装煤 …… 378
4.3.2.　推焦 …… 378
4.3.3.　湿法熄焦 …… 378
4.3.4.　干法熄焦 …… 378
4.3.5.　筛焦 …… 378
**5.　焦炭** …… 379
5.1.　结构 …… 379
5.2.　化学成分及反应性 …… 379
5.3.　机械强度 …… 379
5.4.　焦炭的用途 …… 379
**6.　炼焦化学产品的回收** …… 380
6.1.　经初冷和终冷回收化学产品 …… 380
6.1.1.　焦炉煤气脱硫脱氰 …… 380
6.1.2.　焦炉煤气回收氨 …… 381
6.2.　全负压回收化学产品系统 …… 381
**7.　粗苯** …… 382
7.1.　组成 …… 382
7.2.　精制 …… 382
7.3.　产品及用途 …… 382
**8.　高温煤焦油** …… 382
8.1.　生成 …… 382
8.2.　组成 …… 383
**9.　焦炉煤气** …… 383
9.1.　组成 …… 383
9.2.　净煤气的用途 …… 383
**10.　逸散物的控制和污水处理** …… 383
10.1.　炼焦逸散物控制 …… 383
10.1.1.　装煤及炼焦过程的烟尘控制 …… 383
10.1.2.　推焦过程的烟尘控制 …… 384
10.1.3.　湿法熄焦的烟尘控制 …… 384
10.2.　焦化污水处理 …… 384
10.2.1.　活性污泥法 …… 384
10.2.2.　湿式催化氧化法 …… 385
10.2.3.　硝化-反硝化法 …… 385
**11.　炼焦新工艺** …… 385
11.1.　扩大炼焦用煤的预处理技术 …… 385
11.1.1.　煤干燥工艺 …… 385
11.1.2.　煤预热工艺 …… 385
11.1.3.　配型煤工艺 …… 386
11.1.4.　煤捣固工艺 …… 386
11.2.　型焦 …… 387
11.2.1.　冷压型焦工艺 …… 387
11.2.2.　热压型焦工艺 …… 388
11.3.　巨型炼焦反应器 …… 388
**参考文献** …… 388
**基本参考文献** …… 389

## 1. 概 述[1~3]

有一定粘结性的煤，在焦炉中加热到950～1050℃，转化为焦炭、焦炉煤气和高温焦油等化学产品的过程叫焦化，亦称高温干馏。焦炭、焦炉煤气和高温焦油等化学产品是重要的工业原料和燃料，因此，焦化是煤炭综合利用的重要方法之一。

1619年Dudley发现煤炼成的焦炭可代替木炭，用于高炉炼铁。煤的成堆干馏是最早的炼焦方法。炭化室与燃烧室隔开的倒焰炉，于19世纪中叶出现。1881年德国建成第一座回收化学产品的废热式焦炉，1884年建成第一座现代的蓄热式焦炉。自本世纪20年代起，焦炉用耐火砖由粘土砖改为硅砖。1970年以后，焦炉主要向大容积、减薄炭化室炉墙和提高火道温度方向发展。1985年1月联邦德国投产了炭化室高7.85m，有效容积70m³的大容积焦炉[4]。

中国最早是用开滦窑和萍乡窑炼焦。清末的汉冶萍钢铁厂用倒焰炉炼焦。1925年石家庄焦化厂建成可回收化学产品的废热式焦炉20孔。1940年在太原建成蓄热室焦炉36孔。中国鞍山焦化耐火材料设计研究院于1958年设计了58型焦炉，经过完善和改进，发展成80型焦炉。这两种炉型已在中国大量建设。80年代初设计的炭化室高6m，有效容积38.5m³的大容积焦炉已投产。1990年中国机械化焦炉的产焦量为5200多万吨。中国焦化工业今后仍将随钢铁工业的发展而发展。

## 2. 炼焦用煤

在高温炼焦条件下，能转化为一定质量焦炭的原料煤为炼焦用煤。炼焦用煤要有适当的挥发分、粘结性和结焦性，和尽可能低的灰分、硫分和磷含量。粘结性是煤料干馏时粘结其本身或外来的惰性物质的能力。结焦性是煤料干馏时可形成一定块度和强度焦炭的能力。干馏时可软化熔融的煤是粘结煤。中国煤炭分类国家标准（GB 5751 86）用干燥无灰基挥发分$V_{daf}$作为煤化度指标，工艺指标以粘结指数$G$为主，辅之以奥亚膨胀度$b$和胶质层最大厚度$y$。用这两个指标将炼焦用煤分为气煤、肥煤、气肥煤、1/3焦煤、焦煤和瘦煤（见煤）。这些煤用单种煤炼焦时，可生成有一定块度和机械强度的焦炭。

### 2.1. 资 源[5~6]

1989年末，中国煤炭保有储量是9000多亿吨，其中炼焦用煤有250多亿吨，约占28%以上。中国炼焦用煤资源有以下特点。

（1）储量按地区分布不均衡 87%的炼焦煤储量集中在山西、河北、安徽、山东、黑龙江、贵州、新疆等少数省、自治区，而全部储量的56%在山西。在东北、中南和华东地区的储量则不能满足这些地区钢铁工业发展的需要。

（2）品种不均衡 在总储量中强粘结性肥煤和焦煤分别占12.6%和18.8%，气煤则占51.5%，其比例与炼焦配煤的要求不匹配。

（3）可选性差 中国炼焦煤的原煤灰分含量偏高，一般在20～30%，有的高达30～40%。含硫高的煤约占炼焦煤总量的20%。根据中国炼焦煤的入洗情况，多数属于可选性差的煤，尤其是肥煤、焦煤和瘦煤。从1982～1989年，中国炼焦用的精煤灰分都在10%以上(10.15～10.32%)。美国用于炼焦的精煤灰分是5.5～7%，而日本、前苏联和波兰的精煤灰分都在8%左右。相比之下，中国用于炼焦的精煤灰分是较高的。

### 2.2. 配 煤[7]

单种煤炼焦时，仅焦煤能得到强度高、耐磨性好的焦炭。但焦煤资源不足，不能满足焦化工业发展的需要。因此，开发了将几种炼焦煤按一定比例配成炼焦性能接近焦煤的配煤。配煤炼焦不但扩大和合理利用了炼焦资源，并能调整煤料中的灰、硫含量，得到质量符合要求的焦炭。实践证明，配煤炼焦对焦化工业发展有重大意义。要获得满足用户要求的焦炭质量，配煤方案应符合以下要求。

（1）配煤的挥发分（干燥无灰基）高于35%时，生成的焦炭裂纹多，平均粒度小，抗碎强度低。低于25%，炼焦时产生较大膨胀压力，或焦饼收缩性较差，造成炉墙损坏或推焦困难。通常配煤的挥发分以25～30%较好。

（2）配煤的粘结性和结焦性指标适宜范围为粘结指数$G$=58～72；奥亚膨胀度$b$>20%；胶质层厚度$y$=14～18mm。

（3）配煤的灰分、硫和磷含量均应符合使用要求。

（4）铸造焦要求块度大，气孔率低，在配煤中可配入一定量的瘦化剂，以减少裂纹生成。

### 2.3. 备 煤

厂外来的精煤卸在贮煤场，经均匀化后，堆放贮存。保证焦炉有一定天数的备用煤量。单种炼焦煤从煤场用皮带运输机分别送入各自的配煤槽，经配煤槽下面的配煤盘控制下煤量。因配煤盘的劳动强度大，准确度差，现已在配煤盘下面，增设称量小胶带和电子秤，通过自动调节使下煤量保持定值。单种炼焦煤从各自的配煤槽按规定的配煤量流入皮带运输机，送至粉碎设备进行粉碎和混合。这种先配合后粉碎工艺流程简单，设备少，适用于粘结性好、煤质较均匀的配煤。根据单种煤特性，分别粉碎到不同细度，再进行配煤和混匀的流程，称为先粉碎后配合工艺。它有利于改善焦炭质量。按煤的岩相组分在硬度上的明显不同，进行选择粉碎[8]。煤中结焦性差的组分和不结焦组分在粉碎时，由于其硬度大而保留在大颗粒

中，被筛出后，单独粉碎并再次筛分，必要时可去除矸石等不结焦组分。筛上物再循环破碎。使难粉碎的惰性组分（暗煤）粉碎得较细，也防止镜煤和亮煤过细粉碎。

采用此流程后，焦炭转鼓强度有一定提高。

配煤的粉碎细度：0～3mm 粒级量常规炼焦为 72～80%；配型煤炼焦为 85%左右；捣固炼焦为 90%以上。

## 3. 煤的成焦过程和机理

### 3.1. 成焦过程

煤料装入炭化室后，受到炭化室两侧高温炉墙的加热，紧贴炉墙的煤料温度迅速上升。受热的煤料先放出吸附的气体和水分，随后煤粒软化、熔融形成胶质层（亦称塑性层）。胶质层内热解生成的挥发物不能很快逸出，造成胶质层膨胀，挥发分逸出后留下气孔。因此，胶质层固化后生成的半焦是多孔结构。温度进一步升高，半焦逐渐收缩，形成裂纹并转化成焦炭。离开炉墙的煤料升温慢（见图 1），上述成焦过程也变慢。成焦过程由炭化室两侧逐渐向中心发展。两侧的胶质层慢慢向中心移动（移动速度见图 2），最后在炭化室中心汇合到一起，形成一道焦油缝，将整个焦饼分成两半。

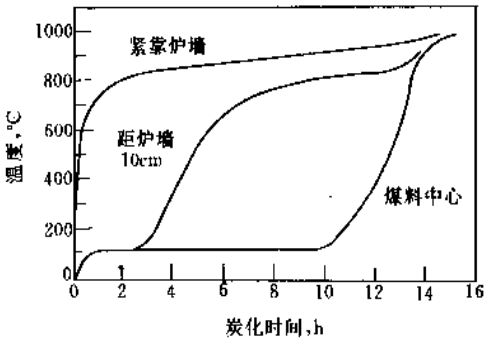



图 1　在炭化室中煤料温度上升曲线

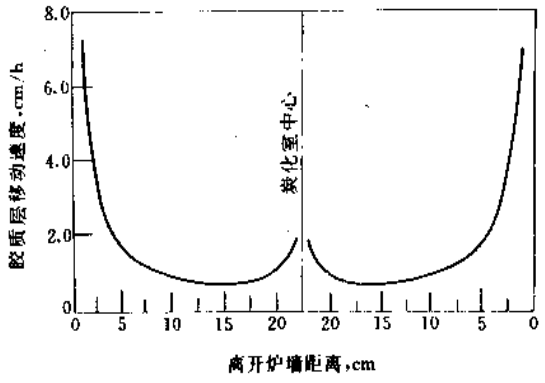



图 2　胶质层在炭化室中移动速度

### 3.2. 成焦机理

炼焦煤在成焦过程中的变化规律，受到各国学者的重视和研究，已提出几种成焦机理的假说，其中影响较大的是塑性成焦机理和中间相成焦机理。

#### 3.2.1. 塑性成焦机理[9～10]

D. W. Van Krevelen 提出胶质体生成和转化成焦炭的三个连续反应。

$$\text{粘结性煤 (P)} \xrightarrow{k_1} \text{胶质体 (M)} \qquad (1)$$

$$\text{胶质体 (M)} \xrightarrow{k_2} \text{半焦 (R)} + \text{一次气体 } (G_1) \qquad (2)$$

$$\text{半焦 (R)} \xrightarrow{k_3} \text{焦炭 (S)} + \text{二次气体 } (G_2) \qquad (3)$$

$k_1$、$k_2$、$k_3$ 为反应速度常数。式（1）为解聚反应；式（2）为裂解缩聚反应；式（3）为缩聚脱气反应。式（1）和（2）均属一级反应。粘结性煤加热到大于 350℃时，煤的有机质开始热分解。热解产物中的气、固、液三相形成胶质体。胶质体的数量和性质影响煤的粘结性。胶质体的数量多、流动性好、软固化温度区间大的煤，粘结性好；反之，则煤的粘结性差。温度上升到 450～550℃，胶质体的分解速度大于生成速度，一部分呈气态析出，另一部分则与固态发生缩聚反应成为半焦。在 550～1000℃，半焦中的有机质进一步分解和缩聚，析出甲烷和氢气，碳网也随之不断增大，最终形成以碳为主的焦炭。因半焦和焦炭内各点温度不同，收缩量也不同，由此产生内应力。当内应力超过半焦和焦炭物质强度时就产生裂纹。

#### 3.2.2. 中间相成焦机理[11～13]

G. H. Taylor 在研究一系列接触变质煤样时，首先发现了中间相小球体。随后的大量研究工作表明：不同煤化度煤的炭化产物，具有不同的光学性质。无烟煤加热时不熔融，但它含有在一定程度上为三维排列的分子，炭化后转化为尺寸大的光学各向异性组织。煤化度低的烟煤，氧含量高，活性大，易缩聚成三维交叉键，阻碍中间相的生成，形成光学各向同性炭。中等煤化度烟煤活性适中，加热时生成的胶质体有一定的流动性，有利于中间相的形成。它们的焦炭中有不同尺寸和形状的光学各向异性组织。由此提出的中间相成焦机理如下。

一定煤化度的粘结性煤炭化时，先生成光学各向同性的胶质体，后来转化成性质介于液相和固相之间的中间相。中间相在胶质体后期经历长大、融并和固化过程，成为焦炭中的光学各向异性组织。

## 4. 炼焦炉[14]

炼焦炉是用煤炼制焦炭，可回收化学产品的水平式现代焦炉。焦炉炉型按装煤方式，分为顶装焦炉和捣固焦炉两类。按火道结构，分为水平火道和直立火道两类。水

平火道已不采用。直立火道又分为两分式、四分式、跨道式和双联式焦炉。它们的结构型式见图3。按加热用煤气种类分为单热式和复热式焦炉。按加热煤气供入方式分为侧入式和下喷式焦炉。按气流调节方式分为上部调节式和下部调节式焦炉。

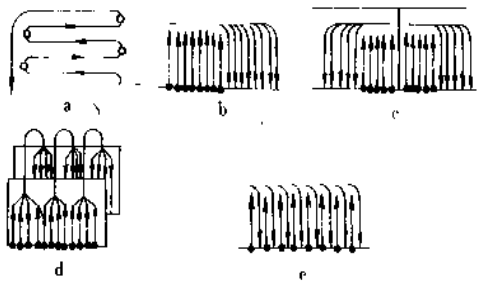



图3 各类火道结构型式示意图

a. 水平式；b. 两分式；c. 四分式；d. 跨道式；e. 双联式

## 4.1. 炉体结构

炼焦炉包括炭化室、燃烧室、蓄热室、斜道区、炉顶区、基础与分烟道（见图4）。

### 4.1.1. 炭化室与燃烧室

炭化室是煤料高温干馏的地方。燃烧室是煤气燃烧的地方。两室之间用带舌槽的异型硅砖砌筑的炉墙隔开。为顺利推焦，焦侧宽度大于机侧。两侧宽度之差称为锥度。燃烧室用隔墙分成若干个直立火道。炭化室长度增加，火道个数也增多。炭化室中心距增大，火道宽度也随之变宽。煤气灯头和斜道口设在直立火道底部。炭化室的主要尺寸范围(mm)为长12000～18000、高4000～7000、宽400～460、锥度40～76（捣固焦炉为0～20）、中心距1100～1500。

### 4.1.2. 蓄热室

蓄热室在焦炉炉体下部，用它回收焦炉燃烧废气的热量，预热贫煤气和空气。其上经斜道同燃烧室相连，其下有小烟道，经废气盘分别与分烟道、贫煤气管道以及大气相通。为便于单独调节，均用横蓄热室。蓄热室有宽蓄热室（每个炭化室下设一个蓄热室）和窄蓄热室（每个炭化室下设两个蓄热室）两种。蓄热室一般用硅砖砌筑。在蓄热室中放置异型薄壁结构格子砖，增加蓄热面积，充分回收废气的热量。焦炉用贫煤气加热时，蓄热室下部的小烟道，向蓄热室交替导入贫煤气和空气，或排出废气。用富煤气加热时，煤气不预热，蓄热室交替导入空气或排出废气。

### 4.1.3. 斜道区

斜道区在蓄热室与燃烧室之间，它是连接燃烧室和蓄热室的通道。不同类型焦炉的斜道区结构有很大差异。斜道区内有很多通道，它们是各走各的气体，压力不同，但不能漏气。斜道区内有膨胀缝，吸收炉组长向产生的膨胀。斜道区处于1100～1300℃的高温区，所以也用硅砖砌筑。

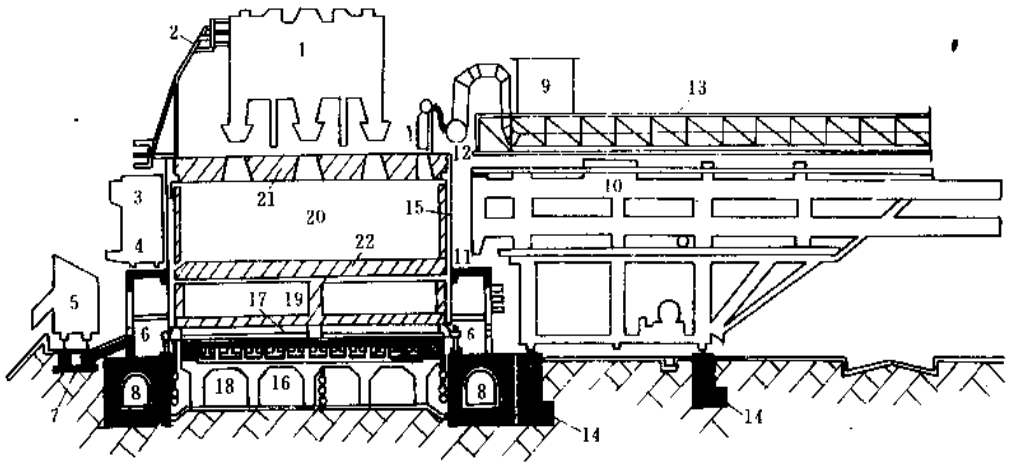



图4 58型焦炉及其基础断面

1—装煤车；2 磨电线架；3 拦焦车；4—焦侧操作台；5—熄焦车；6—交换开闭器；7—熄焦车轨道基础；8 分烟道；9 仪表小房；10—推焦车；11—机侧操作台；12—集气管；13—吸气管；14—推焦车轨道基础；15 炉柱；16—基础构架；17—小烟道；18—基础顶板；19—蓄热室；20—炭化室；21—炉顶区；22—斜道区

#### 4.1.4. 炉　顶

炉顶位于焦炉炉体最上部。设有测温用的看火孔、装煤孔和从炭化室导出粗煤气的上升管孔等。炉顶的炭化室盖顶层用硅砖砌筑。盖顶层以上用粘土砖、红砖和隔热砖砌筑。炉顶表面铺砌缸体，增加炉顶耐磨性。炉顶有坡度，以便排水。炉顶厚度一般为 1000～1700mm。

#### 4.1.5. 烟道与基础

蓄热室下部有小烟道，由蓄热室导出的废气经小烟道、废气盘，汇集到分烟道，再在总烟道汇合经烟囱排入大气。焦炉基础包括基础结构与抵抗墙构架两部分。根据加热煤气引入方式，基础结构有下喷式和侧喷式两种。下喷室焦炉基础是一个地下室，由顶板、底板和构架柱组成。侧喷式焦炉是无地下室的整片基础。

### 4.2. 焦炉热平衡及炼焦耗热量

#### 4.2.1. 焦炉热平衡

在焦炉物料平衡和燃烧计算基础上进行热平衡计算。热平衡方程式为：

$$\Sigma Q_i \pm \Delta H = \Sigma Q'_i$$

式中　$\Delta H$ ——炭化反应热（0～460），kJ/kg；

$\Sigma Q_i$ —— 进入总热量，kJ/t 干煤；

$\Sigma Q'_i$ —— 产出总热量，kJ/t 干煤。

若不计 $\Delta H$，则平衡式为：

$$\Sigma Q_i = \Sigma Q'_i$$

如 $\Sigma Q_i$ 与 $\Sigma Q'_i$ 的差率≤±5%，测试有效。热量按下式计算：

$$Q = G(\text{或 } V)(q + ct)$$

式中　$G$（或 $V$）——质量或体积流量，kg/t 干煤或 $m^3$/t 干煤（标准状况）；

$q$ ——汽化潜热，kJ/kg；或加热煤气燃烧热 kJ/$m^3$（标准状况）；

$c$ ——0～$t$ 温度时平均比热容，kJ/（kg·K）或 kJ/（$m^3$·K）（标准状况）；

$t$ ——被测物体的温度，℃。

根据计算结果写出热平衡表（表 1）。要测定的温度和流量主要有加热煤气量、焦炉漏气率、焦饼中心温度、粗煤气温度、废气温度和炉体表面温度 6 项。

用焦炉热平衡表可计算热效率（理论上可被利用的热量占供入总热量的百分率）和热工效率（表示有效热占供入总热量的百分率）。

表 1　焦炉热平衡表

| 收　　入 | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 序　号 | 符　号 | 项　　目 | 数　值 | |
| | | | kJ/t | % |
| 1 | $Q_1$ | 加热煤气燃烧热 | | |
| 2 | $Q_2$ | 加热煤气显热 | | |
| 3 | $Q_3$ | 泄漏粗煤气燃烧热 | | |
| 4 | $Q_4$ | 空气显热 | | |
| 5 | $Q_5$ | 干煤显热 | | |
| 6 | $Q_6$ | 配煤水分显热 | | |
| 小　　计 | | | | |

| 支　　出 | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 序　号 | 符　号 | 项　　目 | 数　值 | |
| | | | kJ/t | % |
| 1 | $Q'_1$ | 焦炭显热 | | |
| 2 | $Q'_2$ | 煤焦油潜热和显热 | | |
| 3 | $Q'_3$ | 粗苯潜热和显热 | | |
| 4 | $Q'_4$ | 氨显热 | | |
| 5 | $Q'_5$ | 净煤气显热 | | |
| 6 | $Q'_6$ | 水气潜热和显热 | | |
| 7 | $Q'_7$ | 废气显热 | | |
| 8 | $Q'_8$ | 不完全燃烧热 | | |
| 9 | $Q'_9$ | 炉体表面散热 | | |
| 10 | $Q'_{10}$ | 误差 | | |
| 小　　计 | | | | |

$$\eta_h = \frac{\Sigma Q_i - (Q'_7 + Q'_8)}{\Sigma Q_i} \times 100\%$$

$$\eta_{hl} = \frac{Q'_1 + Q'_2 + Q'_3 + Q'_4 + Q'_5 + Q'_6}{\Sigma Q_i} \times 100\% = \frac{Q_u}{Q_t} \times 100\%$$

中国现代焦炉的 $\eta_h$ 一79～85%，$\eta_{hl}$ 一70～75%。

#### 4.2.2. 炼焦耗热量

1kg 装炉煤在焦炉中炼成焦炭需要供给焦炉的热量为炼焦耗热量。它是评定炉体结构、焦炉热工操作和管理水平以及确定炼焦消耗定额的重要指标，也是确定焦炉加热用煤气量的依据。因计算基础和应用条件的不同，炼焦耗热量主要有下列的计算和表示方法。

（1）湿煤耗热量　1kg 湿煤炼成焦炭需要供给焦炉的热量，用 $q_{wet}$ 表示：

$$q_{wet} = \frac{V_0 Q_{net,v,d}}{G_{ar}}, \text{ kJ/kg 湿煤}$$

式中　$V_0$ ——标准状态下的实际加热干煤气量，$m^3$/h；

$Q_{net,v,d}$ ——干煤气的恒容低发热量，kJ/$m^3$（标准状

况)；

$G_{ar}$——装入焦炉的湿煤量，kg/h。

(2) 绝对干煤耗热量　1kg 干煤炼成焦炭需要供给焦炉的热量（不包括湿煤中水分蒸发和加热需要的热量)，以 $q_d$ 表示：

$$q_d=\frac{q_{wet}-54M_{ar}}{100-M_{ar}}\times 100,\ \text{kJ/kg 干煤}$$

式中　54——1kg 湿煤中 1%水分所消耗的热量（对不同炉型和生产条件是波动值)，kJ/kg；

$M_{ar}$——装炉煤水分，%。

(3) 相当干煤耗热量　用湿煤炼焦时，以 1kg 干煤为计算基准的实际消耗的热量（包括水分蒸发和升温需要的热量)，用 $q_{eq}$ (kJ/kg 湿煤）表示：

$$q_{eq}=\frac{V_{o,net,v,d}}{G_d}=q_{wet}\frac{100}{100-M_{ar}}=q_d+5400\frac{M_{ar}}{100-M_{ar}}$$

式中　$G_d$——装入焦炉的干煤量，kg/h；

5400——1kg 水蒸气从炭化室带走的热量，kJ/kg 水汽。

## 4.3. 焦炉操作

### 4.3.1. 装　煤

装煤车在煤塔下按定量装煤后，开到要装煤的炭化室上方。关闭上升管盖，打开桥管翻板及桥管和上升管的蒸汽或高压氨水阀。揭开装煤孔盖，放下煤斗套筒，按装煤顺序打开各煤斗闸板装煤。炭化室有四个装煤孔时，从焦侧到机侧顺序编号，装煤的顺序是 1、4、2、3 号。三个装煤孔，装煤顺序则是装完 1、3 再装 2 号。当最后一个装煤孔装完，用平煤杆平煤。炭化室装到规定煤量后，关闭煤斗闸板，提起套筒，把残余煤扫入炉内，盖上装煤孔盖。平煤后抽出平煤杆，用泥浆密封装煤孔盖周围缝隙，关闭蒸汽或高压氨水阀，装煤车返回煤塔装煤。

### 4.3.2. 推　焦

推焦时先摘下出焦炭化室的机、焦两侧炉门。推焦杆和拦焦栅对准炭化室后，推焦杆将焦饼推出。红焦经导焦槽落入熄焦车或焦罐，送往熄焦塔或干法熄焦装置。焦炉按一定串序推焦。常用的推焦串序有“5-2”、“2-1”和“9-2”串序。中国炭化室高 4.3m 的焦炉采用“9-2”推焦串序。9 指在一个串序中每隔 9 个号码排入一个炉孔（编号时，不编以零结尾的炉号，而将 10 改为 11，20 改为 21，依此类推)。2 指各相邻串序中对应炉号的差数为 2。以两座 42 孔炭化室的焦炉为例，“9-2”推焦串序排列如下：

第一串序　1、11、21 …… 91；

第三串序　3、13、23 …… 93；

第五串序　5、15、25 …… 85；

第七串序　7、17、27 …… 87；

第九串序　9、19、29 …… 89；

第二串序　2、12、22 …… 92；

第四串序　4、14、24 …… 84；

第六串序　6、16、26 …… 86；

第八串序　8、18、28 …… 88。

按“9-2”串序推焦、相邻两个炭化室处于结焦中期，温度和集气管压力均匀。

### 4.3.3. 湿法熄焦

湿法熄焦系统由熄焦塔、泵房、粉焦沉淀池和粉焦抓斗机等组成。熄焦水由水泵直接送到熄焦塔内的熄焦水管道，借助水泵压头将水喷洒到红焦表面熄灭红焦。熄焦时间为 90～120s，由熄焦时间控制器控制。熄焦后的水经沉淀池澄清后，用泵送至熄焦塔再用。沉淀池中焦粉由抓斗定期抓出。熄焦后的焦炭，卸至焦台。

### 4.3.4. 干法熄焦

干法熄焦是用惰性气体冷却红焦的方法。干法熄焦的主要设备包括运焦设备、装焦设备、干熄槽（上部为预存室，下部为冷却室)、排焦设备、集尘设备、粉焦储运设备、惰性气体循环设备和余热锅炉。红焦从炭化室推入焦罐，焦罐用焦罐车运至提升塔，由提升机提升到干熄槽顶。红焦先装入预存室中，在预存室中停留一段时间使焦炭温度均匀，并贮存一定量红焦，保证干熄焦正常运转。红焦由预存室按一定时间将一定量红焦送入冷却室。红焦在冷却室中与逆流的冷惰性气体进行热交换，冷却到 250℃以下。冷却的焦炭由冷却室底部排焦设备排至胶带运输机送给用户。冷惰性气体由循环风机送入冷却室，与红焦换热后，温度升至 800℃左右。热惰性气体经一次除尘器，除去粗粒焦粉送入余热锅炉，离开锅炉的气体温度降到 200℃以下，再经二次除尘器除去细粒焦粉后，用循环风机送至冷却室循环使用。干法熄焦的设备投资虽高，但能回收利用红焦显热，减轻熄焦对环境的污染和提高焦炭质量。1990 年日本福山厂[16]已建成 200t/h 的干熄焦装置和 270t/h 的煤干燥装置，用回收的部分蒸汽干燥煤，使焦炭成本大大降低。

### 4.3.5. 筛　焦

送到筛焦楼的焦炭通常用辊动筛筛出粒径＞40mm 焦炭，送往焦仓。辊动筛下的焦炭经双层振动筛筛分成 40～25mm、25～10mm 及＜10mm 等三级，分别送入焦仓。在筛焦过程中先筛出＞75mm 大块焦进行破块后，再与筛出大块焦后的焦炭一起筛分的，称整粒工艺。整粒后的焦炭粒度均匀，机械强度提高，适用于大型高炉。在筛

焦过程中产生的粉尘，要用抽风机将含尘空气抽吸到一起进行除尘。常用的除尘设备有湿法洗涤器和布袋除尘器。

## 5. 焦　炭[16]

### 5.1. 结　构

焦块沿裂纹破碎后，得到仅含微裂纹的焦炭多孔体称焦体。焦体由气孔和气孔壁构成。气孔壁又称焦质或基质。焦质的光学组织尚无统一分类[17]，比较一致的看法是：将由炼焦煤活性组分（镜质组和稳定组）形成的光学组织分为各向同性组织、粒状镶嵌组织、片状组织和纤维状组织，而由煤中惰性组分产生的光学组织分为丝质状组织和破片状组织。用偏光反光显微镜观察焦质时，当转动载物台，无明暗交替消光现象的组织属光学各向同性，有消光现象的属各向异性。丝质状组织和破片状组织多呈各向同性。

### 5.2. 化学成分及反应性

焦炭的化学成分一般用焦炭的工业分析（GB 2001～2003）和元素分析（GB 476，GB 2286）来测定。工业分析包括水分、灰分、挥发分和固定碳。湿法熄焦的焦炭水分约为 4～6%，干法熄焦的焦炭水分为 0.5%左右。用于大容积高炉的焦炭灰分一般不大于 12%。成熟焦炭的挥发分一般为 1～2%。元素分析包括碳、氢、氧、氮和硫。硫是焦炭中有害杂质，在高炉炼铁时，焦炭含硫每增加 0.1%，焦比将增加 1～3%，生铁产量减少 2～5%。

多数国家用焦炭与二氧化碳反应性评定焦炭反应性。测定块焦反应性起源于日本新日铁，以后各国普遍采用。中国已将它列入标准（GB 4000－83）。测定方法：用重 200±0.5g，块度为 20±1mm 焦炭，在 1100±5℃与二氧化碳反应 2h。用反应后失重百分数作为反应性指数（$C_r$）。反应后的焦炭在直径 130mm，长 700mm 的 I 型转鼓中，以 20r/min 转 30min 后，用 10mm 筛子筛分。块度＞10mm 焦炭占反应后残余焦炭重量百分数称反应后强度（$S_{ar}$）。多数国家要求 $C_r$ 不大于 30～35%，$S_{ar}$ 不小于 48～50%。

### 5.3. 机械强度

焦炭在机械力和热应力作用下，抵抗碎裂和磨损的能力为机械强度。测量焦炭机械强度有冷态和热态两种方法。测量冷态强度有落下法和转鼓法。落下法以一定量、一定块度的焦炭按一定高度自由落下方式测量块焦强度。这样测定的强度称落下强度。它反映焦炭受冲击力作用时，沿裂纹和缺陷处碎成小块的能力即抗碎强度。转鼓法是将焦炭放在一定规格的转鼓中，按规定的转速和转数旋转转鼓。块焦在转鼓内运动时同时受冲击力和磨擦作用，因此用转鼓法同时测定了焦炭的抗碎强度和耐磨强度。焦炭热强度是在高温下测量的，它反映焦炭同时受热应力和机械力时抵抗破碎和磨损的能力。

焦炭转鼓强度是测定焦炭机械强度的重要指标。美国采用 ASTM 转鼓试验。日本采用 JIS 转鼓试验。国际标准化组织用 Micum 转鼓试验，大多数国家都采用此法。Micum 转鼓的内径和长度均为 1000mm，在鼓内每隔 90°各焊一根 100×50×10mm 的角钢提料板，鼓门为 600×500mm。入鼓焦样重 50kg，转速为 25r/min，每次试验转 100 转。各国规定的试样块度不一致。中国规定用 60mm 圆孔筛将试验焦样筛分后，将大于 60mm 的焦炭分成 60～80mm 和大于 80mm 两个筛级，两级按比例共称取 50kg，作为入鼓焦样。试验后按下式计算焦炭抗碎强度指标 $M_{40}$和耐磨强度指标 $M_{10}$：

$$M_{40}=\frac{\text{出鼓焦炭中大于 40mm 的质量}}{\text{入鼓焦炭质量}}\times 100\%$$

$$M_{10}=\frac{\text{出鼓焦炭中小于 10mm 的质量}}{\text{入鼓焦炭质量}}\times 100\%$$

焦炭热强度测定在工业上已应用的有两种。一是测定焦炭与二氧化碳反应后强度（见 5.2.），另一则是热转鼓强度测定。它是将焦炭放在有惰性气体（$N_2$ 或 $CO_2$）的高温转鼓中，以一定转速旋转一定转数后，测定大于或小于某一筛级的焦炭所占的百分率，以表示焦炭的热强度。

### 5.4. 焦炭的用途

冶金焦主要用于高炉炼铁。冶金焦在高炉冶炼过程中有以下作用。

（1）焦炭在高炉风口前燃烧产生的热能是高炉冶炼过程的主要热源。

（2）燃烧生成的高温气体与焦炭反应生成的一氧化碳是高炉冶炼过程的主要还原剂。

（3）在高炉内的料柱中部和下部，焦炭起着疏松骨架的重要作用，它保证了煤气的上升和铁水、熔渣的下降。

（4）生铁中的碳全部来源于焦炭。焦炭中的碳从高炉软融带开始渗入生铁，最后可使生铁碳含量达到 4%左右。冶金焦质量对高炉操作有重要影响，许多国家对冶金焦质量制定了标准。中国冶金焦炭技术标准（GB 1996—80）见表 2。

铸造焦是用于化铁炉熔铁的专用焦。它在化铁炉中起熔化炉料、使铁水有足够高的温度和支撑料柱的作用。因此铸造焦应具有块度大、反应性低和气孔率小的特点。为了保证铁水温度，铸造焦要有一定的机械强度和较低的灰分。铸造焦中的硫可使化铁炉中的铁水增硫，直接影响铸件质量。因此铸造焦的含硫量要低于 0.8%。

焦炭也是气化的原料。在发生炉煤气和水煤气生产

表2 冶金焦炭的技术条件

| 种类 | 灰分，% | | | 硫分，% | | | 机械强度，% | | | | | | | | 挥发分 | 水分 | 焦末含量 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 牌号1 | 牌号2 | 牌号3 | Ⅰ类 | Ⅱ类 | Ⅲ类 | 抗碎强度，$M_{40}$ | | | | 耐磨强度，$M_{10}$ | | | | | | |
| | | | | | | | Ⅰ组 | Ⅱ组 | Ⅲ组 | Ⅳ组 | Ⅰ组 | Ⅱ组 | Ⅲ组 | Ⅳ组 | % | % | % |
| 大块焦（大于40mm） | ≤12.00 | 12.01～13.50 | 13.51～15.00 | ≤0.60 | 0.61～0.80 | 0.81～1.00 | 80.0 | 76.0 | 72.0 | 65.0 | 8.0 | 9.0 | 10.0 | 11.0 | 1.9 | 4.0±1.0 | 4.0 |
| 大中块焦（大于25mm） | | | | | | | | | | | | | | | | 5.0±2.0 | 5.0 |
| 中块焦（25～40mm） | | | | | | | | | | | | | | | | 12.0 | 12.0 |

过程中，焦炭与氧、水蒸气发生一系列气化反应，生成以一氧化碳和氢为主的煤气。气化焦的一般要求如下：固定碳>80%；灰分<15%；挥发分<3.0%；块度15～35mm和>35mm两级；灰融点>1250℃。气化焦的灰融点低，在固态排渣的固定床气化炉内产生熔渣，造成鼓风分布不均匀，降低气化效率。

焦炭用于生产电石，每生产1t电石约需焦炭0.5t。生产电石的焦炭要有灰分低、反应性高和电阻率大等特性，其化学成分和粒度要求如下：固定碳>84%；灰分<14%；挥发分<2.0%；硫<1.5%；磷<0.04%；水分<1.0%；粒度随电弧炉容量大小的变动范围在3～20mm之间。

此外焦炭还用于碳素材料生产（炭块、碳素电极和电极糊）及有色金属冶炼等方面。

## 6. 炼焦化学产品的回收[18]

### 6.1. 经初冷和终冷回收化学产品

属于此类回收化学产品方法的常见系统见图5。温度为650～800℃的粗煤气，进入集气管，用循环氨水喷洒冷却到80～85℃，沿吸气管道流入初冷器。初冷器中的冷却方法主要有直接初冷、间接初冷和间接-直接初冷三种。在直接初冷器中，煤气和冷氨水直接接触后，冷却到25～35℃。在间接初冷器中，用煤气走管外冷却水走管内方法冷却。在间接-直接初冷器中，煤气先进入间接初冷器被冷却水冷却至45℃，再入直接冷却器被器内喷洒的氨水冷却至25～30℃。初冷后的煤气用鼓风机压入电捕焦油器，除去煤气内的焦油雾。除去焦油雾的煤气送入洗萘塔，洗萘的方法有水洗萘法和油洗萘法两种。水洗萘法用冷水洗涤煤气，使煤气温度降低并使萘从煤气中析出；油洗萘法利用洗油洗涤煤气并回收其中的萘。前者洗萘效果差，目前已为油洗萘代替。从气液分离器出来的氨水和焦油以及初冷器中的冷凝液送入焦油氨水分离器，按密度进行分离。大部分氨水送回集气管喷洒，小部分氨水送入回收氨系统。焦油送焦油加工装置处理。脱萘后的煤气进入脱硫塔，用脱硫剂除去煤气中的硫化氢和氰化氢（见6.1.1.）。煤气从塔顶排出，进入洗氨塔，脱除其中的氨（见6.1.2.）。脱氨后的煤气进入封闭式终冷塔，用循环喷洒的终冷水冷却至25℃。终冷后的煤气，依次通过串联的洗苯塔，与塔顶喷洒的洗油逆流接触，塔底排出的富油送富油脱苯工序蒸馏，蒸出粗苯后的贫油冷却至27～30℃，再送入洗苯塔吸收粗苯（见7.）。

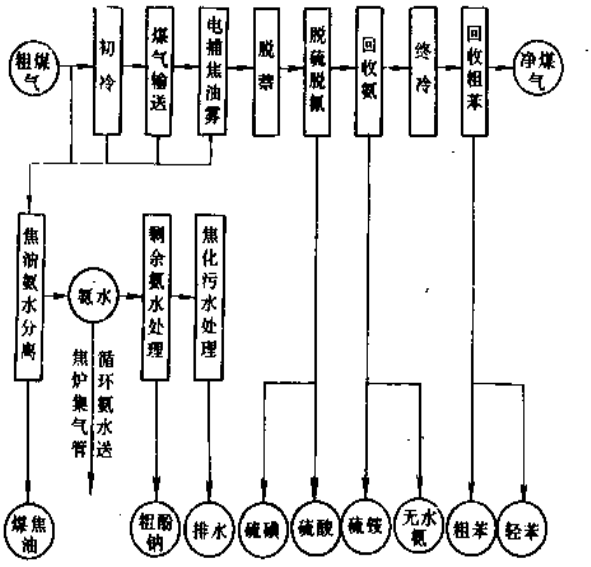



图5 粗煤气回收化学产品系统

#### 6.1.1. 焦炉煤气脱硫脱氰

焦炉煤气含有4～8g/m³硫化氢和0.5～2g/m³的氰化氢。二者都是有害杂质，需要脱除。脱除的方法有吸收-解吸法、催化氧化法和干法脱硫三种。根据脱硫方法的不同，脱硫设备有的置于煤气脱氨设备之前，有的置于脱氨设备之后。

（1）吸收-解吸法　以碱性溶液吸收煤气中的硫化氢和氰化氢，再用蒸汽解吸，用以制造硫黄或硫酸，吸收液冷却后循环使用。这类方法有氨水法、真空碳酸盐法和单乙醇胺法。脱硫效率为90～98%，脱氰效率为50～

90%。氨水法主要有 AS 循环洗涤法（见 6.2.），此法在煤气脱硫前先进行终冷。

（2）催化氧化法　以含有氧化催化剂的碱性溶液吸收剂吸收煤气中的硫化氢和氰化氢，并在催化剂作用下析出硫。吸收剂用空气氧化法再生后循环使用。在循环过程中要不断分离元素硫和外排一部分废液。废液用来制取硫酸、硫铵或硫氰酸钠和硫化硫酸钠。这类方法有砷碱法、蒽醌二磺酸法、萘醌二磺酸法、苦味酸法、对苯二酚法和酞菁钴磺酸法（PDS 法）[19]。脱硫效率 95～99%、脱氰效率 90%。

（3）干法脱硫　以氢氧化铁为脱硫剂，煤气中的硫化氢与氢氧化铁接触生成硫化铁，这是吸收过程。硫化铁与煤气中的氧（含量约 0.5%）接触，在有水分的条件下转化为氢氧化铁并析出元素硫，这是再生反应。脱硫设备有箱式和塔式两种。此法，用于煤气的二次脱硫或小焦厂煤气脱硫。脱硫效率 99%以上。

### 6.1.2.　焦炉煤气回收氨

焦炉煤气含氨 6～9g/m³。氨是化工原料又是腐蚀介质，必须从煤气中回收。氨的回收有水洗氨法、硫酸吸氨法和磷酸吸氨法三种。

（1）水洗氨法　用软水吸收煤气中氨，再用蒸汽解吸。回收的氨制成氮肥或进行分解。氨-硫化氢（AS）循环洗涤法（见 6.2.）使水洗氨法得到新的发展。

（2）硫酸吸收法　有饱和器法和酸洗塔法两种。以硫酸吸收煤气中的氨制成硫铵。此法，煤气中的吡啶也被硫酸吸收，用氨水中和、解吸，回收吡啶。

（3）磷酸吸收法　有磷酸氢二铵法和无水氨法（Phosam 法）两种。磷酸氢二铵法是以磷酸吸收煤气中的氨反应物经结晶即得成品磷酸氢二铵。Phosam 法是以磷酸吸收煤气中氨，再以蒸汽解吸、精馏，制取无水氨。

## 6.2.　全负压回收化学产品系统[20]

将鼓风机放在回收系统的最后面，所有的回收设备均在负压下操作。因省去终冷系统，具有流程短，能耗低，设备简单和易掌握等优点。AS 法氨水洗硫-氨还原焚烧-Claus 法生产元素硫的流程见图 6。粗煤气从上而下与冷却水并流通过高效横管初冷器，煤气出口温度仅比冷却水入口温度高 1～2℃。器内还设有喷洒焦油氨水混合物的冲洗装置，可除去煤气中含萘量的 85%以上，因此净化系统不必再设洗萘塔。冷却后的煤气，依次经电捕焦油器、脱硫塔、洗氨塔和洗苯塔。脱苯后的煤气经鼓风机压送至气柜或脱硫装置。

含硫化氢的氨水从脱硫塔送入脱酸塔，用挥发氨和固定铵汽提塔的含氨蒸汽蒸出其中的硫化氢、二氧化碳和氰化氢等酸性气体。蒸出的酸性气体送入 Claus 炉，其中 1/3 硫化氢与煤气一起燃烧，其余的酸性气体则从 Claus 炉上部进入，经氧化铝球层和催化剂填料层，在 1100～1150℃与燃烧生成的二氧化硫进行催化反应生成元素硫和水，反应式为：

$$H_2S + 3/2\,O_2 \longrightarrow SO_2 + H_2O$$

$$2H_2S + SO_2 \longrightarrow 3S + 2H_2O$$

酸性气体中的氰化氢和氨在炉内设置的镍系催化剂作用下，分解为氮气、氢气和一氧化碳。因炉内硫化氢转化率为 60%，从废热锅炉出来的煤气中仍含硫化氢和二氧化

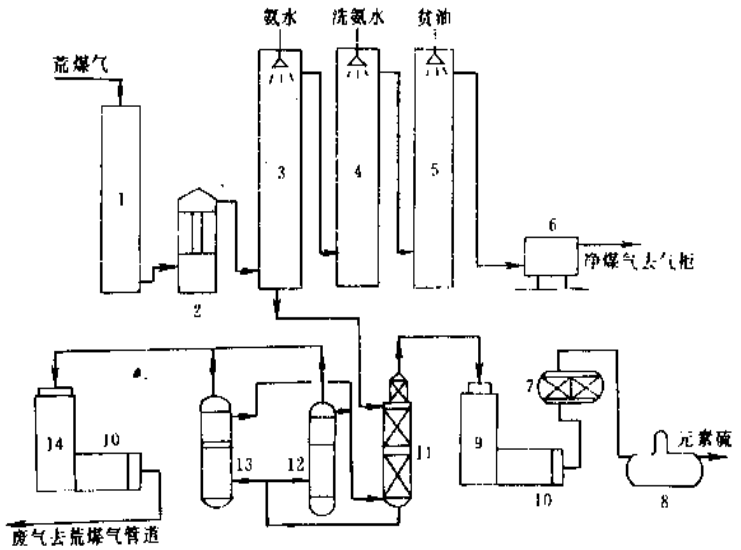



图 6　AS 法氨水脱硫-氨还原焚烧 Claus 法生产元素硫的组合流程

1—横管初冷器；2—电捕焦油器；3—脱硫塔；4—洗氨塔；5—洗苯塔；6—鼓风机；7—Claus 反应器；8—硫冷凝器；9—Claus 炉；10—废热锅炉；11—脱酸塔；12—挥发氨汽提塔；13—固定铵汽提塔；14—氨分解炉

硫，送入装有氧化铝催化剂的Claus反应器的一段和二段进一步反应后，硫化氢的总转化率近97%。生产的元素硫纯度为99.8%。从挥发氨和固定铵汽提塔顶部排出的浓氨气送入装有镍催化剂的氨分解装置。氨与氯化氢经催化裂解生成氮气、氢气和一氧化碳。分解的热废气进入废热锅炉生产蒸汽，出废热锅炉的气体冷却后返回粗煤气管道。此流程用焚烧法处理氨，避免了生产硫铵的亏损。氨裂解生成的气体的热值为2.5～2.9MJ/m³，返回粗煤气管道使煤气量增加6%，适用于生产城市煤气的炼焦厂。

此外，还有AS法氨水脱硫-间接饱和器法脱氨-湿式接触法生产75～78%硫酸和AS法氨水脱硫-热Phosam法生产无水氨-干式接触法生产96%硫酸两种组合流程，它们也各具特色，可因地制宜选用。

## 7. 粗 苯

焦炉煤气净化过程中，用洗油洗涤煤气可回收粗苯。粗苯的产率在一定的范围内取决于配煤的挥发分高低。当配煤的干燥无灰基挥发分$V_{daf}$在20～30%的范围内，粗苯对装入煤干基的产率约为0.8～1.1%，也可用下式计算粗苯对装入煤干基的产率[21]：

$$y_d=(-1.61+0.144V_{daf}-0.0016V^2_{daf})\left(\frac{100-A_d}{100}\right)$$

式中 $y_d$——粗苯对装入煤的干基产率，%；

$A_d$——装入煤的干基灰分，%；

$V_{daf}$——配煤的干燥无灰基挥发分，%。

### 7.1. 组 成

粗苯是由多种芳烃和不饱和化合物、硫化物组成的复杂混合物。

(1) 芳烃（含量，%） 苯（55～75）、甲苯（11～22）、二甲苯（2.5～6）、三甲苯和乙基甲苯（1～2）。

(2) 不饱和化合物（含量，%） 环戊二烯（0.6～1.0）、苯乙烯（0.5～1.0）、古马隆（1.0～2.0）、茚（1.5～2.5）。

(3) 硫化物（含量，%） 二硫化碳（0.3～1.4）、噻吩（0.2～1.6）。

(4) 脂肪烃（含量，%） $C_6$～$C_8$（0.5～1.0）。

### 7.2. 精 制

焦炉煤气回收粗苯工序的产品结构有粗苯，轻苯和重苯，轻苯、精重苯和萘溶剂油3种。粗苯精制工艺中，对粗苯需先进行预精馏，将其分离为轻苯、精重苯和萘溶剂油，然后再分别进行精制。

轻苯精制有酸洗和加氢两种工艺。通过精制除去杂质，分离出苯、甲苯、二甲苯、溶剂油，同时排出吹苯残渣以及酸焦油。

在除去的杂质中，可提取二硫化碳、环戊二烯和噻吩等产品。吹苯残渣用于生产苯渣树脂。

重苯用以制取古马隆-茚树脂。萘溶剂油用作提取萘的原料。

### 7.3. 产品及用途

(1) 苯 生产合成橡胶、纤维、工程塑料、药物、染料和炸药的原料。

(2) 甲苯 生产染料、医药、香料、糖精、尼龙及炸药的原料，作有机溶剂和燃料添加剂。

(3) 二甲苯 生产增塑剂、聚酯树脂、聚酯纤维的原料，作有机溶剂、燃料添加剂。

(4) 溶剂油 作油漆、涂料的溶剂。

(5) 古马隆-茚树脂 用作橡胶软化剂，配制粘合剂、喷漆、绝缘材料、防锈和防腐涂料。

(6) 苯乙烯 用于生产绝缘树脂。

(7) 二硫化碳 用作化工溶剂，合成四氯化碳、橡胶硫化促进剂、杀虫剂和局部刺激剂等。

(8) 噻吩 用于生产染料、香料、塑料、溶剂、刺激素、杀虫剂、增亮剂、化妆品和药品。

(9) 环戊二烯 是生产薄膜、杀虫剂、燃料添加剂、汽油抗震剂、橡胶以及硅树脂熟化剂和紫外线吸收剂的原料。

(10) 苯渣树脂 用作橡胶的填充剂和增塑剂。

## 8. 高温煤焦油

### 8.1. 生 成[21]

煤料在炭化室中干馏时，约在600℃以前从胶质层析出的和部分从半焦中析出的初次分解产物，主要含甲烷、二氧化碳、一氧化碳、化合水及初焦油而含氢量很少。大部分初次分解产物是通过赤热的焦炭层和沿温度约为1000℃的炉墙进入炭化室空间，其余约25%产物则通过温度一般不超过400℃，处在两侧胶质层之间的煤饼而逸出。初次分解产物通过赤热焦炭和沿炭化炉墙向上流动时，受到的温度比炭化室顶部空间的温度高得多。因此初次热解产物中的碳氢化合物在进入炭化室顶部空间之前，已发生有氢气析出和环烷烃或烷烃的芳构化过程（生成芳香烃），生成二次热裂解产物。这是一个不可逆反应，由此生成的化合物进入炭化室顶部空间不再变化。与此相反，由煤饼中心通过的挥发性产物则在炭化室顶部空间产生芳构化作用。炭化室顶部空间温度在炭化过程的大部分时间里为800℃左右。这部分挥发物中的大量芳烃是在700～800℃的范围内生成的。因此高温煤焦油是煤料的二次裂解产物。高温煤焦油的产率（对干基煤的重量百分数）随装炉煤的质量不同而波动。在工业生产条件

下高温焦油产率在3～4.5%范围内波动。当装炉煤的无水无灰基挥发分（$V_{daf}$）在20～30%范围内，可由下式相当精确地求得高温煤焦油对干基煤的产率（$X_d$）[22]：

$$X_d=[-18.36+1.53V_{daf}-0.026V^2_{daf}]\left(\frac{100-A_d}{100}\right)$$

式中　$X_d$——高温煤焦油对干基煤的产率，%；
$V_{daf}$，$A_d$——同前。

## 8.2. 组　成

见煤焦油及其产品。

# 9. 焦炉煤气

从炭化室逸出经过二次裂解的汽、气混合物称粗煤气或荒煤气。回收化学产品后的焦炉煤气称净煤气。一般1t干装炉煤可产净煤气（标准状况）300～350m³。净煤气对干基装炉煤的产率（$Q$）可依下式求得[22]：

$$Q=a\sqrt{V_d}$$

式中　$a$——系数（对气煤$a=3$；对焦煤$a=3.3$）；
$V_d$——装炉煤的干基挥发分，%。

## 9.1. 组　成[22a]

粗煤气中除净煤气外的主要组成（标准状况），为水蒸气250～450g/m³、焦油气80～120g/m³、粗苯30～45g/m³、氨8～16g/m³、硫化氢6～30g/m³、其他硫化物（二硫化碳、噻吩等）2～2.5g/m³、氰化物1.0～2.5g/m³、萘8～12g/m³、吡啶盐基0.4～0.6g/m³。净煤气组成[%（体积）]为氢54～59、甲烷24～28、一氧化碳5.5～7、氮3～5、二氧化碳1～3、含两个以上碳原子的不饱和烃2～3、氧0.3～0.7。

## 9.2. 净煤气的用途

净煤气（标准状况）的热值为17～19MJ/m³，属中热值煤气，除直接作为工业部门的气体燃料外，还有以下用途。

（1）城市煤气　净煤气进一步除去杂质和脱湿后，可用作城市煤气。净煤气的深度净化工艺，一般先用鼓风机升压达到煤气管网所需压力，再用水冷却降温后进入深脱萘塔，用轻柴油脱萘后的煤气（标准状况）含萘量可降至50mg/m³以下。然后煤气进入干式脱硫箱脱硫，箱后煤气（标准状况）含硫化氢可降至20mg/m³以下。脱硫后的煤气用低温冷却方法脱湿后，即可输入城市煤气管网。中国的城市主要采用焦炉煤气作气源。民用煤气（标准状况）中允许的杂质含量（mg/m³煤气）如下：焦油和灰尘<10，硫化氢<20，氨<50，萘<50（冬季）和100（夏季）。

（2）制合成氨原料气[23]　净煤气用加压催化部分氧化法制合成氨原料气的过程如下：先用蒽醌二磺酸湿法脱除大部分硫化氢，再经油分离器除去其中的油类杂质。除油后的煤气先经铁钼转化器，使烯烃饱和和有机硫转化为硫化氢，再经氧化锰脱硫槽将煤气（标准状况）的总硫脱至20mg/m³以下。脱硫后的煤气和水蒸气、39%左右的富氧空气按一定比例进入转化炉。在转化炉内煤气中甲烷通过温度为950～980℃的镍催化剂层，部分氧化成氢和一氧化碳。转化气降温后进入中温变换炉，使一氧化碳和水蒸气反应生成氢和二氧化碳，再进入氧化锌脱硫槽，使气体中的总硫脱至1ppm以下。脱硫后的气体降温后进入低温变换炉，出低变炉的气体中的一氧化碳已降至0.21%，送至合成氨的净化系统。

# 10. 逸散物的控制和污水处理

炼焦过程中产生的烟尘及化学产品回收过程中排出的污水中，含有大量污染物质，严重污染环境，损害人体健康。应采取措施除去有害烟尘和处理污水中的有害成分。

## 10.1. 炼焦逸散物控制[24,25]

炼焦生产中的烟尘来自间歇性的装煤、推焦和熄焦以及连续性的上升管、装煤孔和炉门的泄漏。这些放散烟尘中除灰尘外，还含有硫化氢、氨、氰及包括苯并（$a$）芘在内的多种多环芳香烃污染物质。长期持续地接触它们，能引发肿瘤和呼吸系统疾病。应采取有效措施防止这些污染物排入大气。

### 10.1.1. 装煤及炼焦过程的烟尘控制

煤装入赤热炭化室时，迅速产生的水蒸气和挥发分使炭化室内压力突然上升，部分烟尘从炭化室逸入大气中，造成环境污染。可采取以下控制措施，减少烟尘的排放。

（1）上升管喷射　在上升管桥喷射压力为0.7～0.9MPa蒸汽或压力为1.8～2.5MPa高压氨水增加上升管下部吸力，使装煤产生的烟尘吸入集气管内。高压氨水喷射和蒸汽喷射相比，既可减少粗煤气中的水蒸气和冷凝液量，也能减少喷嘴的清扫工作。

（2）顺序装煤　利用上升管喷射时在炭化室中形成的负压条件，采用顺序装煤（见4.3.1.），可使装煤时炭化室内的煤气压力降低，焦炉排放烟尘减少。

（3）采用有预除尘器的装煤车和地面净化的联合系统　装煤车包括吸气罩、点火装置、预除尘器、脱水器等。地面净化包括固定管道、吸风机和布袋除尘等。装煤时先将装煤车上的连接管与固定管道接通，放下吸气罩，靠吸风机将装煤孔的烟尘抽走。抽出的烟气经罩筒进入燃烧室，用火花塞点火，将其中的可燃成分烧掉，然后烟气经

预除尘器喷水洗涤，脱水后进入固定管道，经吸风机送入袋滤器。经袋滤除尘后的气体（标准状况）中含尘量少于20mg/m³。

采用以上三个综合措施后，装煤烟尘可得到有效控制。中国新建厂多数采用焦炉双集气管、上升管桥喷高压氨水和顺序装煤相结合的技术治理焦炉装煤烟尘。

每次装炉后，用特制的胶泥封住装煤孔盖周边缝隙，可有效地防止炭化室漏烟。一般用敲打刀边炉门使刀边与炉门框严密接触，防止炭化室泄漏。在操作期间炉门框要变形。当炉门不能适应炉门框变形后，很难达到密封要求。已开发了一种新结构的炉门[24]，用球墨铸铁制成有弹性的炉门，并采用有高弹性的不锈钢密封薄膜以适应炉门框的变形。这种炉门气密性好，采用后，生产中烟尘的污染比旧炉门要减少90%。

#### 10.1.2. 推焦过程的烟尘控制

推焦过程中，当焦炭推入熄焦车时，产生大量粉尘，严重污染环境。已有多种控制推焦烟尘的措施，如焦侧大棚、移动集尘车和焦罐车除尘系统等。目前以 Minister Stein 移动罩式烟尘控制设备的除尘效果最好。该装置用移动集尘罩将整个熄焦车罩住，使放散的烟尘进入沿整个炉组设置的固定的吸尘管中。吸尘管的顶部是敞开式的，敞口用耐热胶带盖住，因管内是负压，胶带与管顶联接面密封很好。集尘罩一边固定在拦焦机上，随拦焦机行走；另一边悬挂在转送小车和托架上。吸尘管的支架上架设专门规道，供转送小车行走。转送小车自动举起局部的胶带，使集尘罩与吸尘管连通。集尘罩收集的烟尘经吸尘管进入脉冲-喷射型布袋收尘室进行脱尘。

#### 10.1.3. 湿法熄焦的烟尘控制

用污水熄焦时，从熄焦塔顶逸出的气流中，除夹杂大量水滴和焦粉外，还含有酚、硫化物、氰化物、一氧化碳等有害物质。如用清水熄焦则气流中主要含粉尘，可减少大气污染。中国大型焦化厂采用顶部设置百叶窗式除尘装置的熄焦塔，效果显著，除尘效率在60%左右。联邦德国开发了两段熄焦技术。用定点罐车代替普通熄焦车，焦罐中焦炭层有4m厚，熄焦时除上部喷水外，还从罐的侧面引水至底部向上喷水熄焦。因焦层较厚，上层焦炭可阻止底层粉尘向大气扩散，这是一种控制熄焦烟尘的有效措施。

### 10.2. 焦化污水处理

在化学产品回收过程中的剩余氨水、粗苯终冷水及产品加工过程中产生的废水是焦化污水的主要来源。这些污水中含酚、氰化物、硫化物、氨氮、油等多种有害物质。这些污水，如不经处理直接排放，将严重危害人体、水体、鱼体及农作物。因此各国均严格规定了焦化污水中有害物质的最高允许浓度。中国规定的最高允许浓度为：酚0.5mg/L，氰化物0.5mg/L，硫化物1.0mg/L，氨氮15mg/L，化学需氧量（COD）100mg/L，生化需氧量（BOD）30mg/L，苯并（a）芘0.03μg/L。污水净化的方法很多，焦化厂广泛采用的是活性污泥法。湿式催化氧化法及污水硝化-反硝化法则可直接深度处理高浓度的含氨氮污水。

#### 10.2.1. 活性污泥法[26]

此法可处理含酚量在300mg/L以下的污水。如焦化污水中含酚浓度高，先用溶剂萃取法或蒸汽循环法脱酚。活性污泥法是利用活性污泥及其中的好氧细菌能吸附和分解污水中的酚、氰等有机物而使污水净化。在曝气池的吸附段活性污泥吸附了污水中酚、氰等有机物，使污水得到净化。在曝气池的再生段内活性污泥所吸附酚、氰等有机物，在充分供氧和好氧细菌作用下，使有机物氧化分解成二氧化碳和水。污水中的氮、硫也分别被氧化成硝酸盐及硫酸盐。好氧细菌也利用分解有机物得到的能量和营养产物合成新的原生质，使细菌得到繁殖，活性污泥也增多。活性污泥法的工艺流程如图7所示。含酚、氰污水先在除重油池内分离重油和脏物，然后进入隔油池分离油

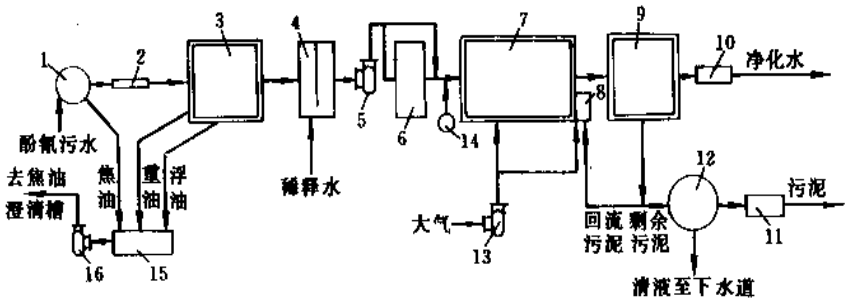



图7 活性污泥法工艺流程

1—除重油池；2—油水分离器；3—隔油沉淀池；4—调节池；5—污水泵；6—污水冷却塔；7—曝气池；8—污泥提升井；9—二次沉淀池；10—排水池；11—污泥晒干场；12—污泥浓缩池；13—鼓风机；14—投磷罐；15—集油池；16—油泵

泥和浮油。除油后的污水进入调节池，用适量水稀释，再用泵送经冷却塔冷却或直接送入曝气池吸附段。入曝气池前，加一定量的磷酸氢二钠，供生化作用过程所需营养。污水在曝气池内进行鼓风曝气并与活性污泥混合，经预定时间曝气后，流入二次沉淀池使污泥沉降。池上部的清水进入排水池。沉淀的部分活性污泥流入污泥提升井，经提升送至曝气池再生段，使污泥曝气再生，恢复吸附能力。剩余的部分污泥入浓缩池，经浓缩后送至晒泥场。

污水经活性污泥处理后的水质，还达不到外排标准，仅能用于熄焦或作为循环冷却水。活性污泥处理后的水，再经混凝处理除去氰化物和其他杂质后，送入串联活性炭吸附塔，经活性炭深度处理后的水质，可达到外排标准。

#### 10.2.2. 湿式催化氧化法[27]

日本大阪瓦斯公司开发了用固体催化剂的湿式氧化方法。含高浓度氨、COD、BOD和固体悬浮物的污水，不需稀释，用单一工序进行深度处理，已完成半工业性试验。试验用的焦化污水中含氨氮3080mg/L，COD 5870，酚1700mg/L，氰15mg/L。污水经加压后与空气混合进入反应器。污水中的氨、COD、酚和氰在一定温度、压力和催化剂作用下，氧化分解成氮、二氧化碳和水等无害物质，同时使污水脱色、脱臭和杀菌。反应产物冷却后进入气液分离器。分离后的废气中，已测不出$NO_x$和氨氮等有害物质，可直接排放。处理后水中的COD和氨氮均在10mg/L以下，酚、氰已测不出，污染物已彻底氧化分解，可直接排放或使用。

#### 10.2.3. 硝化-反硝化法[28]

美国开发的焦化污水硝化-反硝化工艺，用生物降解含氮污水。此工艺的特点是驯化了含有大量细菌的污泥，能硝化和反硝化大量含氮化合物，可直接处理高浓度含氮污水。硝化-反硝化处理系统由均和池、生物反应器（曝气池）和澄清池组成。用均和池调节生物处理系统污水的变化。在曝气池中有分配适度和含多种细菌的污泥，可同时完成污水的硝化和反硝化作用。池中的活性污泥含天然产生的兼性菌（厌氧菌）、亚硝化杆菌和硝化杆菌。污水中的氮化物先被氧化成氨，氨被溶解氧和亚硝化杆菌硝化，生成亚硝酸盐和酸。硝化杆菌进一步利用溶解氧将亚硝酸盐硝化成硝酸盐。厌氧菌利用废水中可生物降解的有机物作还原剂，对硝酸盐、亚硝酸盐反硝化，生成氮气、二氧化碳、水和碱。如污水中有机物不足，可补加有机物。在澄清池内活性污泥从处理后的水中分离出来，并回流至曝气池。处理后的水中仅含极少量的氨或硝酸盐，可达到美国环保局规定的最佳适用技术指标。美国的一个钢厂已在生产中使用此工艺。

## 11. 炼焦新工艺

### 11.1. 扩大炼焦用煤的预处理技术[29]

从全世界范围来看，主焦煤和肥煤的资源较少，不能满足焦化工业发展的需要。很多国家都在研究和开发在配煤中多配非炼焦用煤的新技术。已具备工业规模的预处理技术有以下几种。

#### 11.1.1. 煤干燥工艺

洗煤水分受气候影响波动较大，使装炉煤的水分不稳定。焦炉正常操作时单位时间的供热量是稳定的，炼焦耗热量也是一定的，装炉煤水分波动时，蒸发水分所需耗热量也随之波动，这就造成焦炉操作不稳定，使焦炭不熟或过火。煤料的水分经干燥降至5%以下时，煤料的流动性增加，使煤料的表观密度增大并改善煤料的粘结性。与常规工艺相比，采用煤干燥技术，可多配高挥发分弱粘性煤15%左右。装炉煤水分降低还使焦炉加热速度提高，缩短结焦时间，提高焦炉生产能力。煤料干燥采用的设备有转筒干燥器，直立管气流式干燥器和流化床干燥器。它们都是用热气流和煤粒直接接触的方法脱除煤料中的水分。

#### 11.1.2. 煤预热工艺

装炉煤预先加热后再装炉，可改善焦炭质量或增加高挥发分煤用量，提高生产能力和降低炼焦能耗。大量试验数据指出，适宜的预热温度为200～250℃。煤料预热后改善了煤粒的流动性，使预热煤在炭化室中的表观密度达到810～840kg/m³，比湿煤大10～15%。预热煤不含水分而且温度高，焦炉供热仅用于煤料升温，煤料的升温速度明显加快。表观密度增大和结焦时间缩短改善了煤料成焦性能，使焦炭的质量得到提高，如真密度大、气孔率低和机械强度高等，也使焦炉生产能力提高35～40%。目前在工业生产上应用的煤预热和装炉工艺有三种。

（1）西姆卡（Simcar）法　由直立管气流式干燥管、预热管和有抽吸、处理烟尘设备的装煤车组成。湿煤在干燥管内，由预热管来的热气体流化。干燥后，进入初分离器将干燥煤和气体分开。干燥煤从分离器底部进入预热管下部，在此煤料被燃烧炉来的热气体流化、加热到预定温度。预热管上的分离器将预热煤和热气体分离。预热煤用埋刮板运输机送入热煤仓，热气体则送入干燥管下部。初分离器出来的气体经一组旋风器二次分离后，大部分送入燃烧炉，其余经洗涤、除尘后排放。热煤仓的预热煤经计量仓称量后，装入装煤车煤斗内。装煤过程的烟尘导入装炉集气管进行处理。

（2）考泰克（Coaltek）法　由气流粉碎式煤预热器

和管道装煤系统组成。煤预热器有气流式干燥段、粉碎机和流化床预热段三部分。湿煤送入气流式干燥段中下部，从燃烧炉来的高温气体进入气流式干燥段的底部。高温气体夹带着湿煤向上并流时脱除煤的水分。流化床预热段的内径大于气流式干燥段的内径。干燥煤上升到流化床预热段，因气流速度降低，直径大于3mm的煤粒落到安装在流化床内的粉碎机上，粉碎到小于3mm后，被气体带到预热段加热到预定温度。预热煤和气体经分离后，预热煤送入分配仓。气体的一部分送入燃烧炉，另一部分经洗涤、除尘后排放。管道装煤系统由计量槽、输送管道、加速器和换向阀组成。焦炉装煤时，用过热蒸汽或氮气作为载气充满全系统。计量槽内的预热煤在载气压力作用下，经给料器和加速器进入输送管道。输送管道底部每隔0.5m左右设一个喷嘴，连续喷出超音速的载气，推动预热煤前进到装煤的炭化室位置。输送管道在每个炭化室设一个换向阀，不装煤时接通直管段，装煤时换向阀换向，切断直管段接通弯管段将预热煤装入炭化室。装煤时的烟尘由装煤专用集气管导出。

(3) 普利卡邦 (Precarbon) 法　煤的预热与西姆卡法相同。不同的是预热煤的装煤系统。预热煤由计量槽称量后，由埋刮板运输机送到装煤的炭化室上部，再经叉式装煤小车装入炭化室。炭化室内煤料用探针测定高度，达预定高度时，埋刮板输送机自动停止运转。叉式装煤小车上，下部有套筒和密封装置，防止装煤时的烟尘逸出。

20世纪70年代，美国、英国、法国、日本和前苏联等国家共建成20多组预热煤炼焦的工业生产装置。80年代后，已不再新建煤预热工业生产装置。由于焦炭产量减少和出现焦炉损坏较快等问题，不少煤预热装置已停止生产。

### 11.1.3. 配型煤工艺

将部分装炉煤配入粘结剂加压成型块，再与散状装炉煤按比例混合后装炉。日本新日本制铁公司于1960年完成配型煤炼焦的工业试验。70年代末期，日本炼焦工业已较广泛地应用配型煤工艺。80年代中国、韩国和前苏联也采用了这项技术。如表3所示，配型煤炼焦和常规炼焦比，可节约优质炼焦煤。配型煤炼焦可多配弱粘结性煤的原因如下。

a. 型煤内部煤粒接触紧密，有利于粘结组分和不粘结组分的结合。

b. 配型煤后装炉煤的表观密度增加，改善了煤料的粘结性。

c. 型煤在胶质体阶段产生体积膨胀并压缩周围的散状煤粒，使煤粒间的接触更加紧密，从而改善了煤料的结焦性。

d. 型煤中添加了一定量的粘结剂，提高了煤料的粘结性。

日本先后开发了两种配型煤工艺。

(1) 新日铁法　装炉粉煤和型煤采用同样的配煤比，流程见图8。

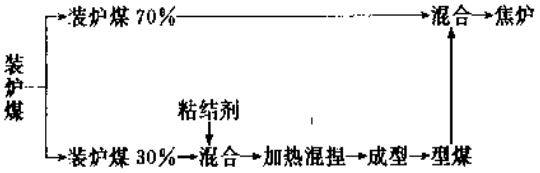



图8　新日铁法配型煤工艺流程

取30%装炉煤送入混煤机中，与喷入的粘结剂（型煤量的6～7%）混合均匀后，进入混捏机。在混捏机中用蒸汽加热至100℃左右，充分混捏后，送入双辊成型机成型。热型煤在输送机上冷却后，经型煤贮槽送到焦炉煤塔。型煤和装炉粉煤分别贮存在煤塔的不同格内。按比例配合后装炉。

(2) 住友法　型煤的煤料组成与装炉煤不同，流程见图9。

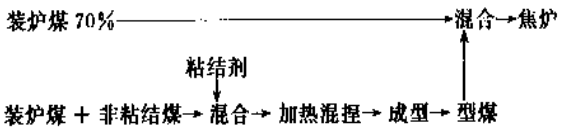



图9　住友法配型煤工艺流程

约占总煤量20%的非粘结性煤，在另一粉碎系统处理后，与占总煤量8%的装炉煤一同进入混捏机。在混捏机中喷入约为总煤量2%的粘结剂并加热混捏后，送至双辊成型机成型。型煤与装炉煤同步输送到贮煤塔。此流程可增加非粘结性煤的配量。

### 11.1.4. 煤捣固工艺

装炉煤用捣固机捣固成煤饼后，从机侧推入炭化室炼焦。煤料捣固后，表观密度可由散装煤的720kg/m³提

表3　配型煤炼焦节约优质炼焦煤实例

| 序号 | 工艺类别 | 配煤比,% | | | | | | $DI_{15}^{150}$① % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 美国低挥发煤 | 美国中挥发煤 | 澳大利亚煤 | 加拿大煤 | 前苏联煤 | 弱粘煤 | |
| 1 | 常规 | 9 | 17 | 24 | 23 | | 27 | 81.4 |
| 2 | 30%型煤 | | 5 | 30 | 20 | 7 | 38 | 81.3 |
| 3 | 30%型煤 | | | 33 | 25 | 7 | 35 | 81.2 |
| 4 | 30%型煤 | | | 30 | 25 | 7 | 38 | 82.1 |

① $DI_{15}^{150}$是日本JIS转鼓试验指标符号。150表示转鼓转速为15r/min时，每次试验转150r。15表示转鼓试验后的焦样经筛分后，取粒径≥15mm焦炭的百分率作为焦炭机械强度指标。

高到950～1150kg/m³，使煤粒间距离缩小。煤粒紧密接触后，煤料中的胶质体容易在不同性质的煤粒表面均匀分布，膨胀压力增加，改善了煤粒间的粘结条件，从效果上看等于提高了煤料的粘结性，因此捣固煤料中可多用高挥发分弱粘结性煤。为保证捣固煤饼和焦炭质量，煤料的水分应控制在9～11%，煤料的细度（小于3mm）应大于90%。当煤料的挥发分（干基）大于32%时应配入一定量的瘦化剂，如焦粉或无烟煤粉等。

70年代，联邦德国开发了新的捣固技术[30]。它采用自动连续薄层捣固法，改进了捣固机的传动装置，增加了捣固锤数和锤重，使捣固21t煤饼的时间由13min减少到4min，同时煤饼的平均表观密度由1050kg/m³提高到1100kg/m³以上。采用新的捣固技术后，煤饼的高宽比可达15∶1，煤饼的重量约49t。用于6m高的大容积焦炉，未出现技术困难。联邦德国的一个焦化厂，煤饼中配用不能单独炼焦的高挥发分中等粘结性煤达65%，可炼出供1800m³高炉使用的焦炭。中国的研究结果表明，捣固法可比常规顶装法多配20～25%弱粘结性煤，生产的焦炭可用于1000m³高炉。

## 11.2. 型　焦[31]

以非炼焦煤为主体的粉煤加压成型煤，再经炭化等后处理制成型焦。型焦可作为工业或民用的块状燃料或气化原料，有些型焦可部分地用于高炉或冲天炉。按制备工艺分为冷压型焦和热压型焦两类。

### 11.2.1. 冷压型焦工艺

由粉煤冷压成型煤和型煤后处理两个部分组成。冷压型焦有无粘结成型和加粘结剂成型两种。

(1) 无粘结剂冷压型焦工艺　粉煤单靠外力压成型煤再炭化成型焦的工艺。软质褐煤用此工艺生产型焦。含水分40～60%的软质褐煤粉碎到要求的粒度（6.3～0mm、3～0mm或更细），再干燥到最佳水分（12～18%）后，在120MPa以上的高压下压成型煤。用于低温炭化的型煤，要求它的水分含量不超过12～15%。高温炭化的型煤要干燥到水分小于2%，然后炭化到1000～1100℃。

(2) 有粘结剂冷压型焦工艺　煤料中配加合适粘结剂，把松散煤粒粘在一起，再在一定成型压力下压成有一定冷强度的型煤，然后炭化成型焦的工艺。用高挥发分煤直接制成的型煤，在炭化过程中因析出大量挥发分而产生裂纹，使型焦强度降低，因此要预炭化成半焦后，再加粘结剂成型。低挥发分煤或炭质粉料可直接加粘结剂成型。冷压型焦的主要工序如下。

a. 原料（煤或半焦）的干燥和粉碎　原料的水分大时要用干燥设备将其水分降到4%以下，然后用粉碎机将其粉碎成细粒。

b. 加粘结剂　为保持成型条件稳定和获得性质均匀的型煤，粘结剂要精确计量和均匀配入。液态粘结剂用喷嘴把粘结剂喷洒到原料上，用电动计量泵计量。固态粘结剂和原料分别按比例计量后配到一起。

c. 混合和混捏　原料和粘结剂的混匀和加热混捏，在很大程度上影响型焦的质量。一般在混料机中于常温下混合。在混捏机中用蒸汽把混合料加热到高于沥青软化点20～25℃，混捏时间一般为6～8min。

d. 混合料的降温调和　离开混捏机的混合料温度是90～100℃，在进入成型机前应将其温度降到粘结剂软化点以下几度，使混合料有最佳密度并保证型煤的成球率。用半焦粉时无此工序。

e. 混合料成型　把松散的具有塑性的混合料，用对辊成型机压制成型煤。离开成型机的型煤需要冷却使其硬化。硬化时间一般是0.5～2h。

f. 型煤后处理　主要有二种后处理方法。第一种是用含氧热气流氧化型煤；第二种是在隔绝空气条件下使型煤炭化；第三种是型煤先氧热处理然后再炭化。

按原料煤预处理方法和型煤后处理方法的不同，冷压型焦主要有以下三类工艺：

(1) ICHPW工艺　这是波兰煤化学加工研究所开发的，已建成450kt/a铸造型焦厂。生产过程由煤的半焦化、半焦粉成型和型块氧化热处理二部分组成。块度为10～80mm的高挥发分弱粘结性或不粘结性煤，在内热式直立炉内炭化成挥发分小于3%的半焦，将回收的煤焦油制成型块用的粘结剂。生产铸造焦时，半焦粉碎到小于10mm，一般粉碎到0～4mm后，配加10～12%的自产粘结剂于混料机混匀，进入混捏机通蒸汽混捏，然后在对辊成型机压成型块。型块装入隧道窑式氧化炉内，用含氧为16～18%、温度为200～300℃的废气进行氧化处理。氧化后的型焦有较高的机械强度。型焦有不同的品种和规格，可用于铸造熔炼、中型高炉炼铁试验和鼓风炉炼铜等方面。

(2) 日本钢铁联盟连续型焦工艺　日本钢铁联盟于1978年开发的型焦工艺，由型煤制备、型煤炭化和煤气冷却处理三部分组成。65～100%的不粘结性煤和35～0%的粘结性煤经干燥粉碎后，在混捏机内加7～8%煤焦油沥青，经混合、混捏均匀后，在对辊成型机中压成型煤。型煤在专门设计的两段供热内热式直立炉中炭化。型煤在炉内自上而下经低温炭化、高温炭化和冷却三段，最后由炉底排出的型焦有较高强度。型煤在炉内停留时间约5h，炭化终温是900～1000℃。炉顶排出的煤气经冷却设备将焦油、氨水冷凝下来，再由鼓风机送入电捕焦油器，除去焦油的大部分煤气回炉循环使用，剩余部分作为高热值燃料。煤焦油加工成型煤用的粘结剂。用此工艺生产的型焦代替20%的冶金焦，在4250m³的大型高炉进行炼铁试验，连续运转了74天。因型焦粒度较小，除高炉透气性略有下降外，其他与常规冶炼相同。由联邦德国

和日本联合开发的DKS工艺和法国开发的HBNPC工艺，也是煤料不经预处理压成型煤，再炭化成型焦的类型。

(3) FMC工艺 美国食品机械和化学公司（Food Machinery and Chemical Corporation，简称FMC）开发的。此工艺的生产程序如下：高挥发分粉煤用部分氧化法将水分降至2%以下，粘结性煤则同时破粘，然后干馏成半焦并用回收的焦油制成粘结剂。半焦经焙烧到816℃后，挥发分降到约3%。将焙烧后的焦粉和自产的粘结剂混匀后压成型块。型块先经氧化处理，再于815～870℃炭化成型焦。用此型焦代替40%焦炭，在1312m³高炉进行了5天连续试验，高炉操作顺行但产量略有降低。此型焦的大部分用于炼磷生产。

### 11.2.2. 热压型焦工艺

将热压用料快速加热到其中粘结性煤的塑性温度区间（400～500℃）加压成型煤，再经后处理制成型焦。煤料在快速加热条件下，流动性增加，软固化温度区间扩大、胶质厚度增加[32]。由此可用弱粘结性煤为主的煤料制成机械强度较高的型焦。按快速加热方式的不同，热压型焦可分为气体载热体工艺和固体载热体工艺两类。

(1) Салоҗников工艺 前苏联根据Л. М. Салоҗников理论开发的气体热载体热压型焦工艺。1982年末，开始筹建2000kt/a热压型焦工业生产装置，1990年仍在施工中。生产过程由以下几部分组成。胶质层厚度为7～10mm的煤料粉碎到粒度为3mm左右，用旋风分离器除去粉煤（小于0.2mm）后存入煤仓。从煤仓来的煤依次经两台串联的旋风加热炉加热到420～450℃，经旋风分离后的热煤进入挤压机，在机内维温，使煤粒热分解并软化后压成塑性煤带，再经对辊成型机以0.2～1.0MPa的压力压制成型煤。型煤在带有干法熄焦段的直立炉内炭化成型焦。型焦的冷强度高，曾在700m³高炉进行炼铁试验，其中7天为全型焦冶炼，操作正常，中国也建成两座30t/d的气体载热体热压型焦小生产装置，所产型焦代替50%焦炭用于小高炉炼铁。

(2) BFL工艺 联邦德国采矿研究所（Bergbau-Forschung）和鲁奇矿物油技术公司（Lurgi Mineraöltechnik GmbH）共同开发的固体载热体热压型焦工艺。1974年建成300t/d的BFL热压型焦示范装置。英国于1977年建成650t/d的BFL热压型焦示范厂。此工艺由煤的干燥粉碎、高挥发分非炼焦煤的预炭化、混合成型和型煤后处理等工序组成。占总煤量70～75%的高挥发分非炼焦煤和15～25%的粘结性煤分别经气流干燥器干燥粉碎。粘结性煤进入双轴混料机。高挥发分不粘结性煤与约800℃的热半焦粉按1∶10比例混合，混合料在炭化器内完成半焦化。热半焦粉下降到载流管，用燃烧的热废气将它再加热到800℃并送入分离收集器。分离下来的热半焦粉，大部分作载热体循环使用，小部分送入双轴混料机内，作为快速加热粘结性煤的固体载热体。粘结性煤、热半焦粉和重质煤焦油在双轴混料机内混合到450℃后进入立式搅拌机，混合料在此维温并分解出一部分粗煤气后，进入对辊成型机压成型煤。从炭化器排出的粗煤气中回收的重质焦油回配到混合料内。型煤在后处理炉内进一步加热至550～600℃成为低温型焦；或在850～900℃炭化成挥发分小于3%的型焦。型焦在炉子下部冷却后排出。型焦已成功地用作无烟燃料和铸造用焦。荷兰和联邦德国先后开发的以简标命名的Ancit工艺是固体载热体热压型焦工艺。中国已建成一套100t/d型焦的固体载热体热压工艺。

日本选用型焦工艺，作为研究和开发下一代炼焦新技术的重点。

## 11.3. 巨型炼焦反应器[33]

这是欧共体正在开发的下一代的炼焦新技术，将在欧洲炼焦试验中心进行试验，1994年可获得试验结果。它将过去按单位炉组控制加热改为按每个炉室独立控制加热后，可采用程序加热技术。在炉室间设置隔墙，强化了炉体。巨型炼焦反应器的生产率可提高到3倍，在24h结焦时间里，每孔炭化室能生产焦炭150t多。它生产1t焦炭的密封面数量比传统焦炉明显减少，并且每天推焦和装炉次数比相同规模的焦化厂少得多，具有环保方面优势。计划用预热煤装炉，可进一步提高生产率、热效率和扩大炼焦用煤。已做了将焦化区建在密闭厂房内的可行性研究，由此清除污染源。预计生产成本可降低20%，其中10%为操作成本，10%为入炉煤。提出了同时生产双产品（焦炭和铁水）的联合工艺。巨型炼焦反应器炭化过程中产生的粗煤气，通过氧化裂解制成以氢和一氧化碳为主的还原性气体，用此气体将铁矿石直接还原熔融成铁水。

## 参考文献


[1] 姚昭章主编，《炼焦学》，第二版，84～85页，冶金工业出版社，北京，1986年。

[2] 大连工学院煤炭综合利用教研究，《炼焦工艺学》，8～9页，冶金工业出版社，北京，1961年。

[3] 钟英飞，燃料与化工，19(4)，6～16(1988)。

[4] 靳美诚、立成林译，国外炼焦化学，6(4)，6～14(1987)。

[5] 董海，煤炭加工与综合利用，(2)，3～4(1992)。

[6] 吴式瑜，煤炭加工与综合利用，(1)，23～26(1991)。

[7] 鞍山焦化耐火材料设计研究院，《炼焦配煤手册》，1～9页，冶金工业出版社，北京，1975年。

[8] Elliott, M. A., "Chemistry of Coal Utilization", 2nd ed., suppl. vol., pp. 882～886, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1981.

[9] Van Krevelen, D. W., "Cool", 2nd ed., pp. 286～292,

Elsevier Scientific Publication Company, New York, 1981.
[10] 陶著主编,《煤化学》,171～177 页,冶金工业出版社,北京,1984 年。
[11] Taylov, G. H., *Fuel*, **46**(6), 465～473(1961).
[12] Patrick, J. W., Reynolds, M. J., Shaw, F. H., *Fuel*, **52**(3), 198～204(1973).
[13] Marsh, H., *Fuel*, **52**(3), 205～212(1973).
[14] 同[1],85～186 页。
[15] 谢兴衍译,国外炼焦化学,**11**(3),129～137(1992)。
[16] 同[8],pp. 922～951.
[17] 周师庸主编,《应用煤岩学》,351～354 页,冶金工业出版社,北京,1985 年。
[18] 库威熙主编,《炼焦化学产品回收与加工》,5～167 页,冶金工业出版社,北京,1985 年。
[19] 杨树卿、孙伟祥,燃料与化工,**23**(5),264～270(1992)。
[20] 郑文华,燃料与化工,**19**(3),29～34,(1988)。
[21] 库威熙主编,《炼焦化学产品回收与加工》,1～5 页,冶金工业出版社,北京,1985 页。
[22] Шапкова, А. К., "Справочник Коксохимика", Том Ⅰ, стр. 12, Издательство《Металлургия》, Москва, 1965.
[22a] 朱之培、高晋生编著,《煤化学》,220～225页,上海科学技术出版社,上海,1984 年。
[23] 白添中,炼焦化学,(3),16～26(1979)。
[24] 徐一主编,《炼焦与煤气精制》,93～106 页,冶金工业出版社,北京,1985 年。
[25] T. Hermann 著,李凤慧译,国外炼焦化学,**11**(3),182～185(1992)。
[26] 同[18],189～194 页。
[27] 谢兴衍译,国外炼焦化学,**8**(4),56～60(1989)。
[28] 吴兴盛译,国外炼焦化学,**11**(5),312～314(1992)。
[29] 同[1],252～264 页。
[30] H. 格罗斯等,韩松译,煤炭加工与综合利用,(3),37～39(1990);(4),38～41(1990)。
[31] 同[8],pp. 640～660.
[32] 同[8],p. 338.
[33] 贾辉章译,国外炼焦化学,**12**(4),195～203(1993)。

## 基本参考文献

1. 《中国冶金百科全书》总编辑委员会《炼焦化工》卷编辑委员会,《中国冶金百科全书·炼焦化工》,冶金工业出版社,北京,1992 年。

mei de qihua

# 煤的气化　Gasification of Coal

王　洋　中国科学院山西煤炭化学研究所


1. **概述** …… 391
2. **煤气化基本原理** …… 392
2.1. 煤的热分解 …… 392
2.2. 煤的气化及燃烧反应 …… 392
2.2.1. 煤的气化反应 …… 392
2.2.2. 燃烧反应 …… 393
3. **煤气化工艺** …… 393
3.1. 固定床气化 …… 394
3.1.1. 水煤气发生炉 …… 394
3.1.2. 鲁奇炉 …… 394
3.1.3. Wellman-Galusha 煤气化工艺 …… 397
3.1.4. 其他固定床煤气化工艺 …… 398
3.2. 流化床气化工艺 …… 398
3.2.1. Winkler 气化工艺 …… 398
3.2.2. Westinghouse 气化工艺 …… 399
3.2.3. U-GAS 气化工艺 …… 400
3.2.4. ICC 灰熔聚气化 …… 400
3.2.5. HYGAS 工艺 …… 400
3.2.6. COGAS 气化工艺 …… 401
3.2.7. $CO_2$ 吸附剂工艺 …… 402
3.2.8. Battelle 灰熔聚煤气化工艺 …… 402
3.2.9. Synthane 气化工艺 …… 403
3.2.10. 催化气化工艺 …… 403
3.3. 气流床气化 …… 404
3.3.1. Kopper-Totzek 煤气化工艺 …… 404
3.3.2. Texaco 气化工艺 …… 405
3.3.3. Dow 气化工艺 …… 406
3.3.4. BI-gas 气化工艺 …… 407
3.3.5. Babcock & Wilcox 气化工艺 …… 407
3.3.6. 其他气流床气化工艺 …… 408
3.4. 熔融床气化工艺 …… 408
3.4.1. 熔渣床气化工艺 …… 408
3.4.2. 熔盐床气化工艺 …… 409
3.4.3. 熔铁床煤气化工艺 …… 410
3.5. 其他气化方法 …… 410
3.5.1. 煤的地下气化 …… 410
3.5.2. 喷动床气化 …… 412
**参考文献** …… 412
**基本参考文献** …… 413


## 1. 概　述

世界上的能源供给目前主要靠三个方面：煤、石油和天然气。而煤是其中蕴藏量最大的资源。在中国，70%以上的能源靠煤来提供。然而，煤的直接燃烧会带来许多问题：首先是效率不高，这就导致了资源的浪费；其二，煤直接燃烧还会造成严重的环境污染问题，煤燃烧产生的$SO_2$、$CO_2$和$NO_x$等气体排放物是导致酸雨、温室效应和臭氧层破坏的主要原因；其三，煤炭的使用、运输和贮存都很不经济。

解决这个问题的方法之一就是将煤气化，将其转变为洁净的二次能源以供工业生产和民用。

煤的气化是指煤与气化剂（空气/蒸汽、氧气/蒸汽等）在高温的作用下，转化为可燃气体的过程，依过程的不同，煤气中有含量不同的CO、$H_2$、$CH_4$、$CO_2$和$N_2$等气体。在煤气化过程中，通过净化系统已将大部分的有害气体和粉尘脱除，使它们的排放量减少到较低的水平，因而有利于环境保护。煤气的输送和贮存也远比煤方便、洁净，所以世界上许多国家都很重视煤气化方面的研究和发展。

煤气化工艺有多种分类方法，如按供热方法、气化操作压力、所用气化剂及煤在气化炉中的流体力学特性等

均可进行分类。而煤气也可按用途分为燃料气和原料气两大类；按煤气热值不同分为低热值煤气（煤气热值在3.3～5.6MJ/m³之间）、中热值煤气（煤气热值在9.3～20.5MJ/m³之间）和高热值煤气。高热值煤气也称为代用天然气（SNG）或管道煤气，是将中热值煤气中的CO和$H_2$进行甲烷化反应后得到的。

另外，煤的焦化、半焦化、高炉炼铁及炼磷等过程虽也可产生气体燃料，但不以煤气为主要产品。

煤气化工业通常以英国煤干馏工业发展用来制取照明气算起，但真正的煤气化工业则以19世纪的水煤气和发生炉的发明为起点。中国的煤气化工业也于19世纪末开始建立，但真正成为规模工业还是在1949年以后。现在中国的各工业行业使用着3000多台常压煤气发生炉和水煤气炉，近年来又引进了常压两段煤气炉、加压固定床气化炉（Lurgi炉）、气流床气化炉（Texaco）和流化床气化炉（U-gas）等炉型，加上自行研究开发的常压发生炉、两段炉和灰熔聚气化炉，可以说，中国的煤气化工业已经有了相当大的发展。

## 2. 煤气化基本原理

煤气化过程主要包括热分解、气化和燃烧三个部分。

### 2.1. 煤的热分解

煤被加热时，首先发生干燥过程，煤中吸附的气体和水分在200℃以下逸出，当温度达到300℃时开始发生热分解反应，首先发生热分解反应的是煤中稳定性较低的有机质。不同的煤种，其热分解反应起始温度也不同。对于较年轻的煤，热分解反应开始的温度就较低，如褐煤在200℃以上就发生脱羟基反应。而变质程度较高的烟煤和无烟煤在此温度下基本上没有什么变化。

随着温度的升高，热分解反应逐渐剧烈。煤的热分解过程通常包括裂解和缩聚两大类反应。主要反应和产物列于表1。

表1 煤的热分解反应[1]

| 产 物 | 反 应 物 | 反 应 |
|---|---|---|
| 焦油+液体 | 化学键较弱的环 | 蒸馏及分解反应 |
| $CO_2$ | 羧基 | 脱羧基反应 |
| CO（<500℃） | 羰基和醚键 | 脱羰基反应 |
| CO（>500℃） | 杂氧 | 环断裂、 |
| $H_2O$ | 羟基 | 脱羟基反应 |
| $CH_4+C_2H_6$ | 烃基 | 脱烃基反应 |
| $H_2$ | 芳香族化合物中的C—H键和环烃 | 环断裂及脱氢反应 |

### 2.2. 煤的气化及燃烧反应

#### 2.2.1. 煤的气化反应

煤的气化反应是产生煤气的主要反应，主要包括四个部分。

（1）碳与水蒸气的反应

$$C+H_2O \longrightarrow CO+H_2+\Delta H$$

$$C+2H_2O \longrightarrow CO_2+2H_2+\Delta H$$

表2 气化反应的热效应$\Delta H_T$，$10^4$J/mol

| 温度 K | $C+O_2 \longrightarrow CO_2$ | $C+\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CO$ | $C+CO_2 \longrightarrow 2CO$ | $C+H_2O \longrightarrow CO+H_2$ | $C+2H_2O \longrightarrow CO_2+2H_2$ | $CO+H_2O \longrightarrow CO_2+H_2$ | $C+2H_2 \longrightarrow CH_4$ | $CO+3H_2 \longrightarrow CH_4+H_2O$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | −39.35 | −11.39 | 16.57 | 12.52 | 8.47 | −4.01 | −6.70 | −19.21 |
| 298 | −39.38 | −11.06 | 17.26 | 13.14 | 9.02 | −4.12 | −7.49 | −20.63 |
| 400 | −39.39 | −11.02 | 17.35 | 13.28 | 9.22 | −4.07 | −7.80 | −21.08 |
| 500 | −39.40 | −11.01 | 17.38 | 13.39 | 9.40 | −3.99 | −8.08 | −21.47 |
| 600 | −39.41 | −11.03 | 17.36 | 13.47 | 9.58 | −3.89 | −8.33 | −21.80 |
| 700 | −39.43 | −11.06 | 17.31 | 13.52 | 9.73 | −3.79 | −8.55 | −22.07 |
| 800 | −39.45 | −11.10 | 17.24 | 13.56 | 9.87 | −3.69 | −8.73 | −22.28 |
| 900 | −39.48 | −11.16 | 17.16 | 13.58 | 9.99 | −3.58 | −8.87 | −22.45 |
| 1000 | −39.50 | −11.21 | 17.07 | 13.59 | 10.11 | −3.48 | −8.98 | −22.57 |
| 1100 | −39.52 | −11.27 | 16.97 | 13.59 | 10.20 | −3.39 | −9.07 | −22.65 |
| 1200 | −39.54 | −11.33 | 16.87 | 13.58 | 10.29 | −3.29 | −9.14 | −22.71 |
| 1300 | −39.56 | −11.40 | 16.76 | 13.56 | 10.36 | −3.20 | −9.19 | −22.75 |
| 1400 | −39.58 | −11.47 | 16.65 | 13.54 | 10.43 | −3.11 | −9.22 | −22.76 |
| 1500 | −39.60 | −11.54 | 16.53 | 13.50 | 10.48 | −3.02 | 9.25 | −22.75 |
| 1600 | −39.62 | −11.61 | 16.41 | 13.47 | 10.53 | 2.94 | −9.27 | −22.74 |
| 1700 | −39.65 | −11.68 | 16.28 | 13.42 | 10.55 | −2.86 | −9.27 | −22.69 |
| 1800 | −39.67 | −11.76 | 16.15 | 13.36 | 10.57 | −2.79 | −9.28 | −22.64 |

这两个吸热反应是制造水煤气的主要反应，其中前一个称为水煤气反应。

(2) 碳与二氧化碳的反应

$$C+CO_2 \longrightarrow 2CO+\Delta H$$

这是个非常强烈的吸热反应，需大量的热量。

(3) 甲烷化反应

$$C+2H_2 \longrightarrow CH_4-\Delta H$$

$$CO+3H_2 \longrightarrow CH_4+H_2O-\Delta H$$

$$2CO+2H_2 \longrightarrow CH_4+CO_2-\Delta H$$

$$CO_2+4H_2 \longrightarrow CH_4+2H_2O-\Delta H$$

(4) CO 变换反应

$$CO+H_2O \longrightarrow CO_2+H_2-\Delta H$$

CO 变换反应是调节产品气中 CO 与 $H_2$ 比例的重要反应。通过这一反应可使煤气组成中的 CO 与 $H_2$ 含量满足不同的用途。

### 2.2.2. 燃烧反应

气化过程中的主要反应如碳与水蒸气的反应及碳与二氧化碳的反应等都是强烈的吸热反应，为维持这些反应的持续进行，需由煤的部分燃烧来提供热量。

$$C+O_2 \longrightarrow CO_2-\Delta H$$

主要气化、燃烧反应的热效应见表 2。

## 3. 煤气化工艺

煤气化工艺有多种分类方法。按供热方法可将其分为内热气化和外热气化两种。内热气化是指气化反应所

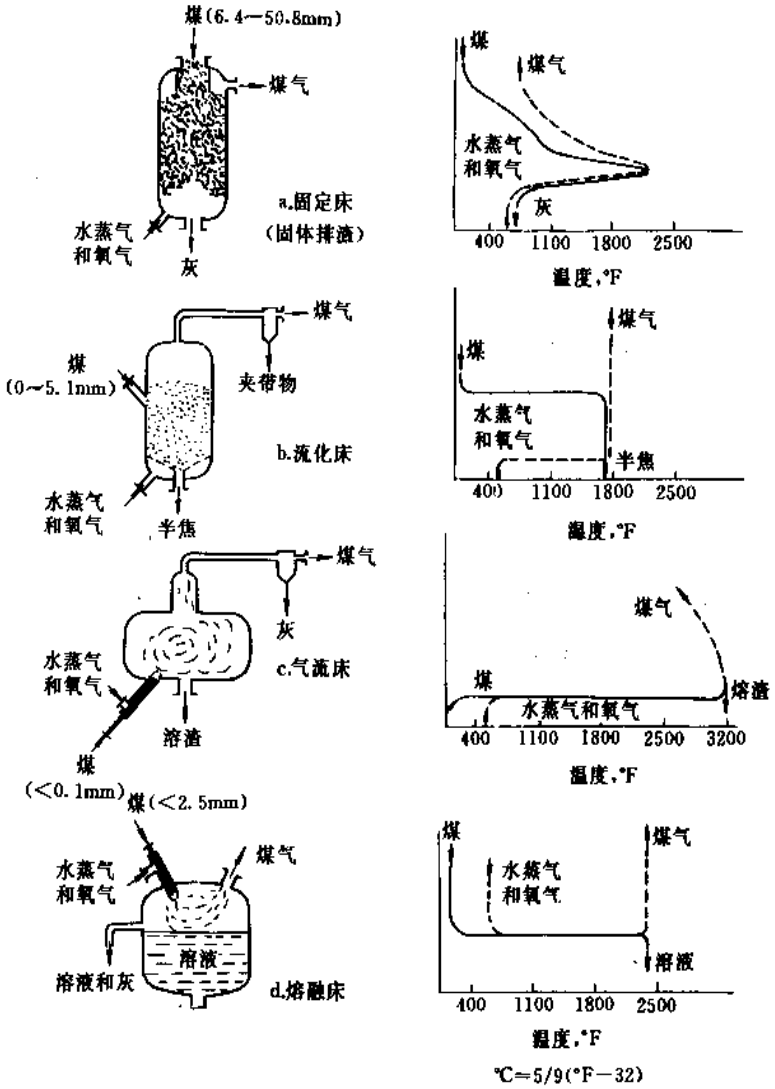



图 1　气化炉的大致结构及炉内的温度分布[2]

需的热量通过气化炉内部释放出来，而外热气化所需的热量是通过外部加热装置由气化炉壁传入炉内；按气化操作压力可分为常压气化、中压气化和高压气化；按使用的气化剂不同可分为空气-（或富氧空气）鼓风气化和氧气-蒸汽鼓风气化及氢气气化3种。通常使用最多的是按煤在气化炉中的流体力学条件将气化方法分为移动床（或固定床）气化、流化床气化、气流床气化和熔融床气化等。图1中绘出了这几种气化炉的大致结构及炉内的温度分布。

## 3.1. 固定床气化

固定床气化也称为移动床气化。因为煤是自气化炉的上部向下部运动的，而气化剂由炉底向上流动。煤在气化炉内自上而下经过分布器、干燥段、干馏段、气化段及燃烧段，反应生成的炉渣经转动炉箅间隙排出气化炉。固定床煤气化工艺具有较高的冷煤气效率（冷煤气中所含热量与煤中所含热量之比），气化过程中需氧量较少，产品中含有较多的甲烷，因而具有较高的热值。然而对大多数固定床煤气发生炉来说，处理粉煤的能力都很有限，而且处理粘结性的煤种时还需安装搅拌破粘装置。

### 3.1.1. 水煤气发生炉

19世纪70年代，美国人发明了水煤气发生炉，标志着煤气化工业的开始。由于水煤气发生炉煤气点燃灯火焰为蓝色，因而在当时称为“蓝焰水煤气”。美国的UGI公司开发的UGI水煤气发生炉是已经大规模实现商业化的炉型。现以UGI炉为例，对间歇法生产水煤气的工艺进行介绍。

3M UGI水煤气发生炉结构如图2所示。该炉主要组成部分为上炉体、水夹套、炉箅传动系统、转动炉箅、炉底壳。制气过程基本可分为吹空气（蓄热）和吹水蒸气（制气）两步。第一过程是吹空气，将空气吹入燃料床层，使煤与空气发生燃烧反应，放出热量，使燃料床层达到炽热状态，蓄热过程完成。第二阶段是吹入水蒸气，水蒸气与炽热的燃料发生反应，主要产生CO和$H_2$。粗煤气经炉上部出口引出发生炉，标准状况下煤气热值大约为11.8MJ/m³。在实际的操作过程中，制造水煤气的工作循环由六个阶段组成，它们分别是：(1) 吹风阶段；(2) 蒸汽吹净阶段；(3) 一次上吹制气阶段；(4) 下吹制气阶段；(5) 二次上吹制气阶段；(6) 空气吹净阶段。具体细节可参阅基本参考文献[5]、[10]。

在实际操作中，吹风阶段碳燃烧所产生的热不能全部转到可燃组分中去，高温吹风气含有CO的成分，因而损失了一部分化学热和煤气显热，实际的蒸汽分解率只有50%左右，所以煤气中会含有大量未分解的水蒸气，再加上带出损失、排出损失、煤气显热损失以及炉壁损失等，实际气化效率仅60%左右。

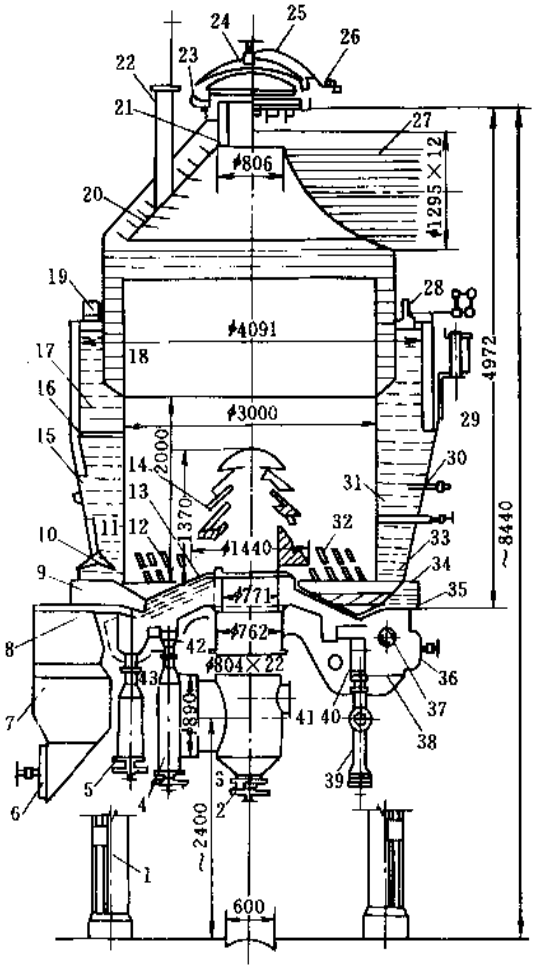



图2 3M UGI水煤气发生炉

1—支柱；2—炉底三通阀门；3—炉底三通；4—长灰瓶；5—短灰瓶；6—灰斗圆门；7—灰斗；8—灰犁；9—圆门；10—夹层锅炉放水管；11—破碎板；12—小推灰器；13—大推灰器；14—宝塔形炉条；15—夹层锅炉人孔；16—保温层；17—夹层锅炉；18—R形连接板；19—夹层锅炉安全阀；20—耐火砖；21—炉口保护圈；22—量炭层装置；23—炉口座；24—炉盖；25—炉盖安全联锁装置；26—炉盖轨道；27—出气口；28—夹层锅炉出汽管；29—夹层锅炉液位计警报器；30—夹层锅炉进水管；31—试火管及试火考克；32—内灰盘；33—外灰盘；34—角钢挡灰圈；35—蜗杆箱大方门；36—蜗杆箱小方门；37—蜗杆；38—蜗轮；39—蜗杆箱灰瓶；40—炉底壳；41—热电偶接管；42—内刮灰板；43—外刮灰板

### 3.1.2. 鲁奇炉

鲁奇（Lurgi）炉是世界上应用最广泛的煤气化发生炉。到1983年，国外应用鲁奇煤气化工艺生产的产品气

已占到全部发生炉煤气的 89%左右，鲁奇炉是固态排渣加压移动床煤气发生炉，经过五、六十年的发展，其结构如图 3 所示。

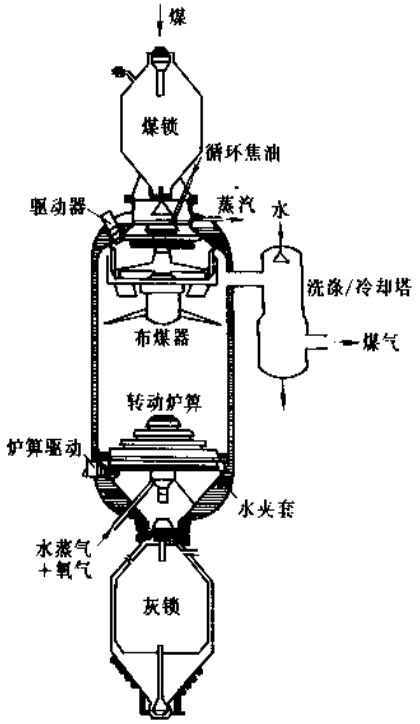



图 3　鲁奇炉结构示意图

一定粒度的煤，由炉顶经煤锁、布煤器、搅拌桨叶落入炉内，在转动炉算的作用下通过气化床层。灰经炉算落下，再经灰斗排出，蒸汽和氧气由炉底进入炉内在向上运动过程中与煤进行反应。由于是逆流操作，导致炉内温度分布不均。在靠近炉底部分，温度大约为 1090℃，而煤气离开靠近炉顶的干燥和干馏区时的温度大约只有 540℃。当所处理煤种为褐煤等高含水量的煤时，煤气的出炉温度能低到 315℃。粗煤气经水洗后温度降至 180～200℃，脱去所夹带的煤粉和焦油。然后煤气再进入废热锅炉，温度再降低 20～30℃，在此过程中煤气中的一些组分会冷凝成液体，冷凝液及水洗塔中洗下来的焦油和煤粉一同经焦油分离器分离出来再从炉顶加入气化炉内，冷凝液、焦油和煤粉的混合物可捕捉通过炉顶的部分灰，然后进入床层继续裂解气化。

由于要在较高压力下（通常约为 3.0MPa）操作，鲁奇炉的主体部分是按压力容器的要求设计的，炉顶部为煤锁，煤锁下方是可转动的布煤器和搅拌桨叶，可以起到破粘的作用（尤其是对于粘结性较强的煤种）。通常视煤种粘结性的不同，搅拌桨叶要伸入到床层的一定深度（干馏层），搅拌桨叶一般只有两片，当所气化煤种的粘结性很强时，桨叶数量可增加到 3～4 个，同时减小桨叶结构的倾斜角，增加叶面宽度，以减小转动时的阻力。气化炉下部是一塔型转动炉算，分为 4 层，顶部为锥形，用耐热铬钢铸造，气化剂（氧气、水蒸气）通过炉算进入气化床层。炉算的作用是支承气化床层，向炉内均匀分配气化剂及排除灰渣。当气化一些容易粘结的煤种时，炉算还具有一定的松动气化床层及碾碎灰渣的作用。转动炉算的下方是为灰锁，用于收集和排放由气化过程产生的灰渣。灰锁与炉膛贯通时接受和贮存炉内排出的灰渣，处于充压状态。灰渣充满时，灰锁上阀关闭，使灰锁与炉膛隔开，卸到常压后将灰渣排出，由于灰锁是在交变应力下工作的，因而也是一个耐压容器。在鲁奇炉外有一水夹套，使用软化水用于吸收气化炉散失的热量并产生水蒸气。

早期的鲁奇炉与上述结构是有所不同的，第一代鲁奇炉是 1936 年在德国的 Hirschfelde 建成投产的。共有两台 $\phi$1.1m 的鲁奇炉。其结构特点是：转动炉算为单层平板型，气化剂由炉算空心主轴引入炉内，气化剂分配不够均匀；炉内无搅拌装置，因而使它能气化的煤种受到限制（只能气化非粘性煤）；炉内衬有耐火砖，减小了炉膛体积，加之本身容积就小，使其处理量也小。而且由于边置灰斗，使床层不易平稳。

第二代鲁奇炉（MARK Ⅱ）与第一代相比有许多改进。为气化弱粘结性的烟煤，采用了搅拌装置和转动布煤器，搅拌叶片插入到干馏层内以破坏煤的粘结性能。炉算采用了塔节型结构，气化剂通过炉算间的环隙进入炉内，改善了气化剂的均布性能。灰锁设置在炉底中央，灰渣经炉算周围的空隙落入炉底锥内，然后排至灰锁，使下灰系统较通畅。第二代鲁奇炉由于取消了耐火砖衬里，增大了炉膛截面积，因而增大了处理量。

第三代鲁奇炉的结构就与本节开头所述的炉型基本一致了，内经 3.8m，最大外径 4.128m，高 12.5m，操作压力约为 3.0MPa。处理量提高，当用于气化粘结性烟煤时，可用专门设计的搅拌机构，因而适用煤种范围更广。

第四代鲁奇炉结构与第三代大体相同，只是体积更大，直长为 5m，已于 1980 年在南非的 Sasolburg 建成投入运行。图 4 概括地描述了鲁奇炉的发展概况[3]。

(1) BGL 熔渣气化炉　BGL 熔渣气化炉最早是由鲁奇公司同鲁尔煤气公司在 50 年代初开发的，在联邦德国的 Holten 建有一个中试厂。英国煤气公司（BGC）从鲁奇公司购买了这个中试厂并将其建在 Midlands 研究基地。1974 年，又将位于苏格兰 Westfield 的一座鲁奇炉改造成了熔渣气化炉。炉内径 1.8m，操作压力 2.5MPa，处理煤量为 300t/d。炉体结构如图 5 所示。

从结构上看，BGL 炉与鲁奇炉的上部进煤、搅拌装置是基本相同的，由于 BGL 操作温度在灰熔点以上，转动炉算无法适应这样高的温度，故用熔渣池取代。气化剂（氧、水蒸气）从位于炉体下部的几个喷嘴以很高的速度

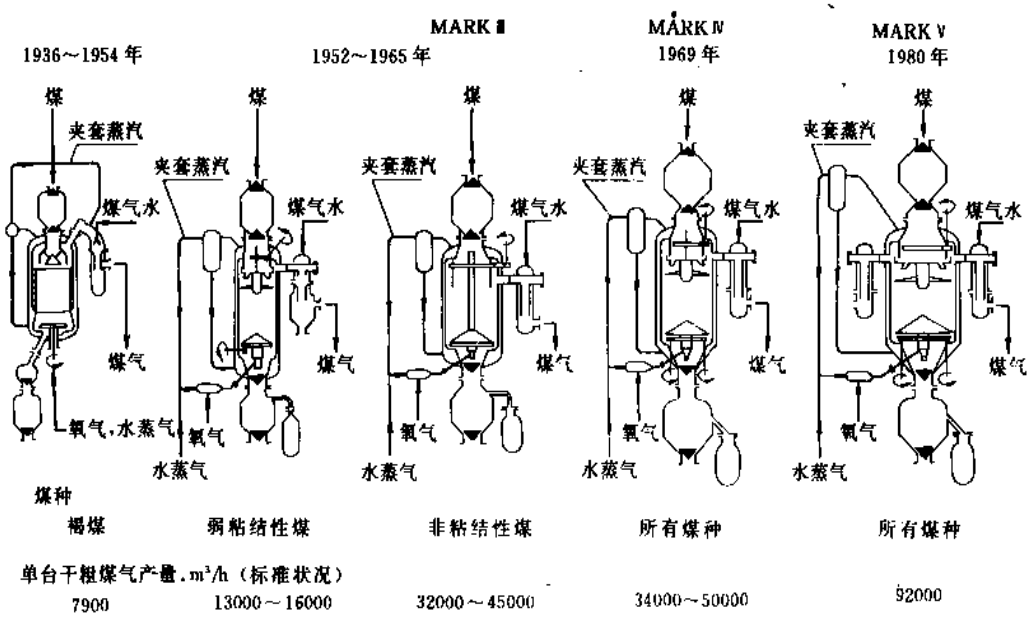



图4 鲁奇炉发展概况[3]

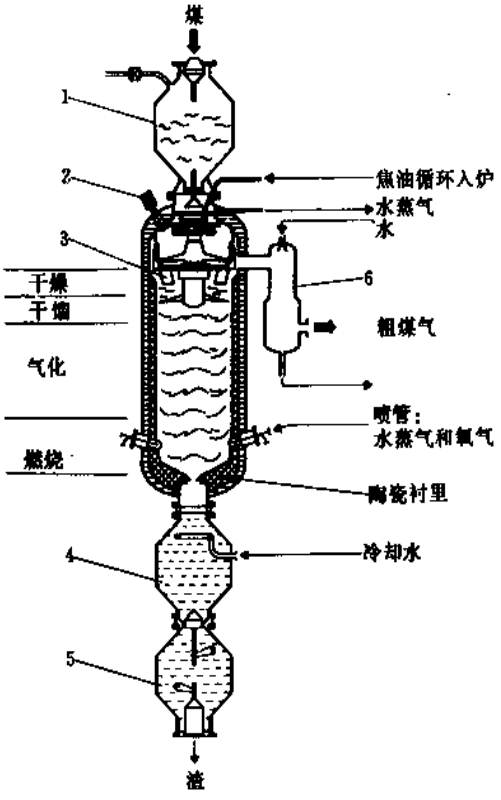



图5 BGL 气化炉

1—煤锁；2—布煤器驱动；3—布煤器；4—淬冷箱；5—渣斗；6—水洗塔

(大于 100m/s) 喷入气化炉内，与炉内的煤发生反应。灰在高温的作用下熔融成为液态(呈玻璃状)落入淬冷箱内经水淬冷而成为固态渣粒。在淬冷箱内积累至一定高度后放入到渣斗排出。

被粗煤气夹带的颗粒及碳氢化合物也像鲁奇炉一样再循环入炉燃烧、气化，粗煤气中的石脑油和酚可以经喷嘴吹入气化炉。

1982 年开始，英国煤气公司和鲁奇公司合作，在苏格兰的 Westfield 将一座 Mark Ⅱ 型鲁奇炉改造成了 BGL 熔渣气化炉，作为 BGL 的商业化示范装置，生产中热值煤气用于联合循环发电[4~6]。煤处理量 500t/d，操作压力 2.5MPa。以多种粘结性、膨胀性不同的煤种作为原料进行了实验，粗煤气经净化后其组分通常为 CO：60%，$H_2$：28%，$CH_4$：6%，$CO_2$：2%，$N_2$ 及其他：4%。

英国煤气公司和鲁奇公司目前正在进行压力更高的 BGL 气化炉实验，气化炉内径 1.2m，处理煤量 150t/d，操作压力可达 6.9MPa（表压）。

BGL 气化工艺有如下优点：

(a) 氧、蒸汽消耗量低。

(b) 进料量的波动 (30～110%设计值) 对操作压力及产品气组成的影响不明显，可根据需要处于待命状态或进行快速启动。

(c) 由于进行逆流操作，气化炉具有较高的热效率。高温区只限于气化剂喷嘴附近，随着吸热反应的发生，反应床层高度方向上温度速降低，煤气出口温度降为 700～900℃，简化了后续换热过程。

(d) 可处理相当数量的细颗粒原料，BGL 的示范装置可处理占进料量 35%的 6mm 以下的细颗粒。煤粉亦可经喷嘴直接喷入气化炉内。

(e) 可处理膨胀性、粘结性不同的煤种。

(f) 冷煤气效率高，可达 89%。

(2) Ruhr 100 气化工艺　Ruhr 100 是 20 世纪 70 年代由鲁奇公司、鲁尔煤气公司和 Steag 公司在鲁奇炉的基础上开发出的一种煤气化工艺。Ruhr 100 试验炉内径为 1.5m，高 15m，气化用煤 4～12t/h，炉体结构如图 6 所示。

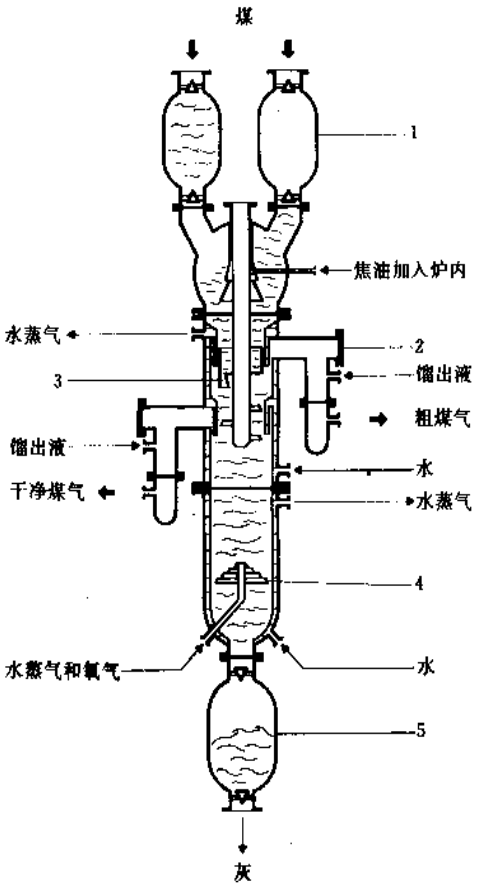



图 6　Ruhr 100 气化炉

1—煤锁；2—洗涤器；3—布煤器；4—炉箅；5—灰斗

与普通的鲁奇炉相比，Ruhr 100 的操作压力更高(达 10MPa)，气化能力更大。适用原料粒度范围更宽(3～30mm)。Ruhr 100 设有两个煤气出口。上部煤气出口主要引出干馏产物甲烷、氢、一氧化碳和二氧化碳。由于在气化炉内甲烷的形成过程中会释放出大量的热可被利用，从而降低了氧的消耗量（仅为一般加压气化炉的 60%左右)。标准状况的汽氧比为 4～4.5kg/m³。此外，由于高压下操作，焦油得到进一步“氢化”，变成经济价值较高的轻质油。

### 3.1.3.　Wellman-Galusha 煤气化工艺

Wellman-Galusha 煤气化工艺是美国 McDowell-Wellman 工程公司开发的，已实现了商业化。

W-G 煤气化发生炉有两种型式的设计，第一种为标准型，第二种为搅拌型。搅拌型 W-G 气化炉可以处理粘结性的煤种，且处理量比同尺寸标准型 W-G 炉提高 25%。通常 W-G 气化炉内径为 2～3m，高度 3.7m。炉体结构（搅拌型）由图 7 所示。

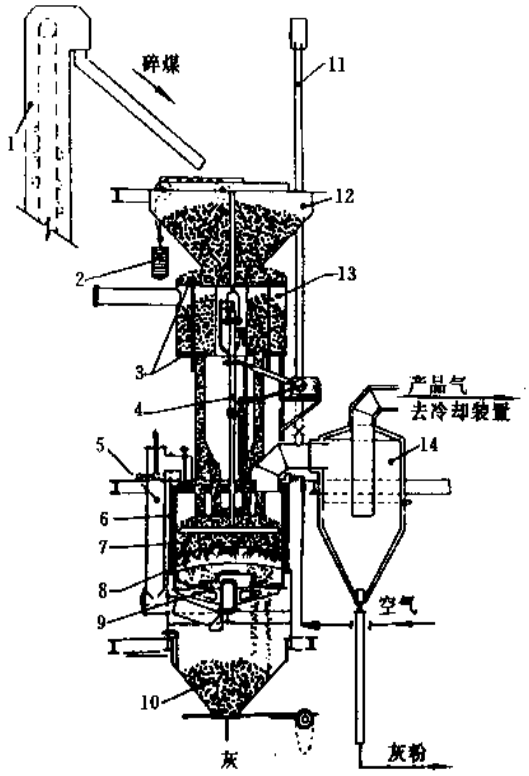



图 7　Wellman-Galusha 气化炉

1—埋刮板输送机；2- 搅拌器配重；3—滑阀；4—搅拌器；5—饱和管；6—水夹套；7—气化区；8—燃烧区；9—转动炉篦；10—灰斗；11—烟囱；12—煤斗；13—进料部分；14—截止阀

W-G 气化炉部分是个圆柱型的固定床反应器，外层为水夹套，内壁为钢板，不衬耐火材料。进料系统包括煤斗及煤锁。炉内搅拌器可以以不同的速率转动，也可在燃料床层中上下螺旋运动，以破坏煤的团聚，使燃料分布均匀。气化炉底部是与 Lurgi 炉类似的转动炉箅。灰斗位于炉箅下方，用来排放气化过程产生的灰渣。

原料煤的粒度可根据不同活性的煤种有所变化，但通常粒度范围在 5～50mm 之间。煤首先由埋刮板输送机加入煤斗，煤在重力作用下经煤锁加入气化炉内，与经炉篦进入炉内的气化剂进行反应，通常气化温度为 800～1100℃，在常压下操作，煤在炉内的平均停留时间为 60min，粗煤气由炉顶引出，温度为 600～650℃，经除尘换热等处理后成为产品气。当采用空气和水蒸气为气化

介质时，以烟煤为例，产品气中各组分体积分率分别为 $CO_2$：3.4%，CO：28.6%，$H_2$：15%，$CH_4$：2.7%，$N_2$：50.3%。标准状况下煤气热值为 6.9MJ/m³。灰渣经偏心安装的炉箅排入灰斗，由灰斗间歇排出。

W-G 炉的优点在于：

(1) 常压操作，设备构造简单。

(2) 适用煤种范围广。

(3) 煤转化率可高达 98%。

W-G 炉还有以下缺点：

(1) 常压（或只略高于常压）操作限制了其处理量。

(2) 粗煤气中含焦油，必须将焦油分离。

(3) 当处理灰熔点在 1090℃以下的煤种时操作有些困难。

### 3.1.4. 其他固定床煤气化工艺

(1) Morgan 气化工艺和 Riley-Morgan 气化工艺 Morgan 煤气化工艺是美国 Morgan Construction 公司开发的，20 世纪 20 年代就已实现了大规模的商业化。Morgan 炉采用空气鼓风，以无烟煤及弱粘结性的烟煤为气化原料，当采用氧气鼓风时，标准状况下其产品是气热值为 12MJ/m³ 左右的中热值煤气。其炉体结构与鲁奇炉类似。

Riley Stoker 公司 1973 年得到了 Morgan 炉的制造权，并作了一些改进，将其更名为 Riley-Morgan 气化炉，用作工业燃料气的生产[7]。

(2) Woodall-Duckham 两段煤气化工艺 固定床两段煤气化工艺最早是由意大利的 I Gas Integral 开发的，用于生产城市煤气，现在该工艺为 Babcock & Wilcox 公司所有，由其下属的 Woodall-Duckham 公司继续进行开发研究。

Woodall-Duckham 气化炉(W-D 炉)内分为两段：上段为干馏干燥段，有耐火材料衬里，煤在该段首先被上升的热煤气干燥，然后下落，在此区的下部脱去部分挥发分。物料继续落下，进入气化炉的第二段气化段，该段的结构与其他固定床气化炉结构相似，底部也有一转动炉箅，操作原理也基本相同。

W-D 炉在常压下操作，而且气化炉尺寸也较小，因而适用于规模不大的工业应用。W-D 炉处理煤种限于非粘结性和弱粘结性的煤[8]。

## 3.2. 流化床气化工艺

流化床煤气化技术是将碎煤进行气化的主要方法。其主要特征是将氧气(或空气)及水蒸气从流化床气化炉底部鼓入炉内，炉内的细颗粒被气化剂流化起来，在一定的温度下发生氧化和气化反应。通常操作温度应略低于灰的起始熔点，以防止灰在炉内结渣而失流化。现今以该技术为基础的煤气化技术有许多，而只有 Winkler 煤气化工艺实现了工业化，其他技术都还处在不同的发展阶段。

### 3.2.1. Winkler 气化工艺

Winkler 气化工艺是最早实现商业化的煤气化工艺。20 世纪 20 年代，德国人首先开发出了这种工艺使之应用于大规模的煤气化。Winkler 气化炉的结构如图 8 所示。

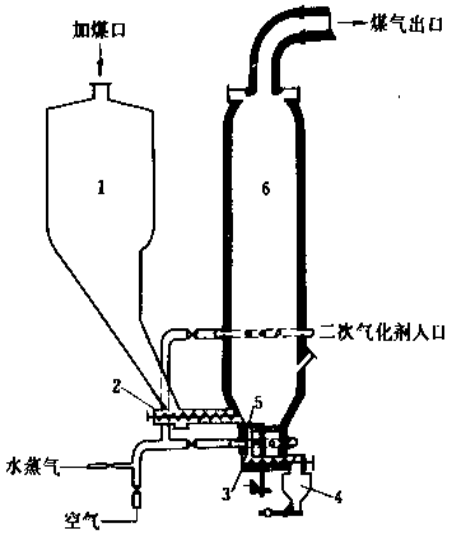



图 8 Winkler 气化炉

1—煤仓；2 供料螺旋；3—除灰螺旋；4—灰斗；5—灰刮板；6—气化层

将原煤粉碎（粒径小于 8mm）干燥后，经煤斗和螺旋给料机加入炉箅上部，气化剂分为两部分分别进入气化炉。一部分用作流化介质（约占气化剂总量的 60～70%），经炉箅进入炉内将煤流化，并发生燃烧和气化反应。另一部分气化剂（二次气化剂）在流化床层的上方进入气化炉，用以反应掉悬浮在稀相段的煤粉。在炉体内部炉顶处设有一个废热锅炉，通过换热使炉内温度保持在灰的软化温度以下。粗煤气须再经过一个废热锅炉、预热器、旋风分离器、水洗塔和一个沉降室后才可用作合成气。反应后的灰由螺旋输送机卸入灰斗，经灰斗排出。

在较后的设计中，取消了机械炉箅，而通过水冷的射流将气化剂吹入炉内，气化剂通过 6 个仰角为 10°，切线角为 25°的射流喷嘴进入炉内，这样就克服了由于使用机械炉箅而产生的气化剂分布不均的问题而且使维护变得简便。但随之而来的问题是出口煤气中粉尘夹带增多[9]。朝鲜于 40 年代也建立了这样的气化装置，以褐煤和半焦为原料生产合成气[10]。

与其他的煤气化技术相比较，Winkler 炉具有以下优点：

(a) 原料可以全部是碎煤或粉煤 (8mm 以下)，而固定床煤气化可处理的细颗粒物料的量是有限的，气流床气化只能处理 200 目以下的煤。

(b) 处理煤量可根据煤气需求进行调整。在很短时间内，Winkler 炉的处理量可以从最小 (25%的设计负荷) 调至最大 (150%的设计负荷)。

Winkler 气化工艺也有其不足的一面，其缺点如下：

(a) 由于操作压力不高 (常压或略高于常压)，与同样规模的固定床气化炉相比，其处理量不大。

(b) 粉尘带出量大，后续净化过程较为复杂。

(c) 煤转化率低 (55～90%)，尤其是当进料中细颗粒含量高时更是如此。

(d) 处理煤种范围窄。只限于处理活性高、灰熔点高的煤种。

以上的缺点限制了 Winkler 煤气化技术的推广应用，在过去的许多年中，未再建设采用 Winkler 技术的煤气化工厂。

印度的 Bhrat Heavy Electrical Limited (BHEL) 于 80 年代初开发了与 Winkler 类似的气化工艺，用来气化印度 Singarani 煤田的高灰煤，产出的低热值的煤气可用于联合循环发电。目前已建成了 18t/d 的中试厂[11]。

高温 Winkler 气化工艺 (HTW) 是在 Winkler 工艺的基础上发展起来的。其主要特点是：气化温度和操作压力都比 Winkler 高。在 HTW 气化工艺中，由于加入了石灰石，使灰的熔点升高，可以在比一般 Winkler 炉高的温度下进行操作。

联邦德国的 Rheinbraun 公司 1978 年开始在联邦德国 Frechen 开始进行 HTW 工艺的中试，以褐煤为气化原料，气化炉内径为 0.6m，处理量为 35t/d，操作压力可达 1.0MPa。Rheinbraun 公司于 1981 年开始建设一座处理量 600t/d (含水 12%的褐煤) 的示范厂，用以生产甲醇合成气。

HTW 煤气化工艺具有操作简便，无液态碳氢化合物生成的特点。然而它也存在着与传统的 Winkler 相同的局限：要求原料煤活性高、灰熔点高 (1200℃以上)、不粘结。另外，HTW 气化炉的操作压力仍然不太高，因而对于许多应用 (联合循环发电、合成气反应等) 来说还不够理想。

### 3.2.2. Westinghouse 气化工艺

美国 Westinghouse 电力公司从 1972 年开始开发 Westinghouse 煤气化工艺，1974 年，在宾夕法尼亚州的 Waltz Mill 建成了一座处理量 15t/d 的工艺开发装置，该炉是个自热式的空气鼓风两段流化床加压煤气发生炉。1978 年，将该炉改造成为一个氧气鼓风一段流化床加压煤气发生炉，处理量提高至 30t/d。炉体由钢板制成，内衬耐火材料。其结构见图 9。

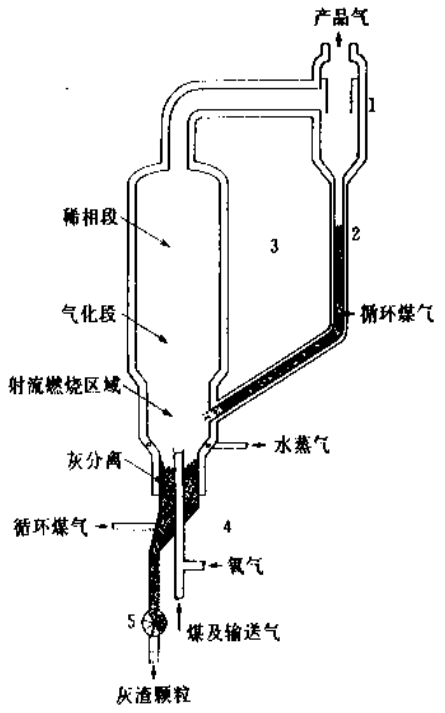



图 9　Westinghouse 气化炉

1－旋风分离器；2—立管；3—气化炉；4—进料管；5－转动给料机

原煤粉碎至 6mm 以下，经干燥后送入料斗加压，煤由输送煤气从炉底中心管送入气化炉，氧气也从中心管进入炉内，蒸汽是从中心管上方侧面吹入炉内的。流化床中的温度大约是 980～1040℃，粗煤气夹带着一些未转化完全的煤离开气化炉进入旋风分离器。热的煤气通过换热可产生高压蒸汽。半焦被旋风分离器分离也来经料腿再进入炉内灰团聚区，灰团聚区位于气化炉下方中心，其温度高于流化床层，可达到灰的软化点，从料腿循环进入气化炉的半焦在此区内可被气化。灰粒在这个高温区内发生粘结，逐渐长大，变成较重的颗粒而落入气化炉底部的灰斗内，然后由灰斗排出。

与 Winkler 炉相比，Westinghouse 炉具有以下优点：

(a) 处理煤种多。Westinghouse 气化工艺可处理品位、活性、粘结性能不同的煤种。

(b) 煤转化率高。

(c) 不产生液态的碳氢化合物。

(d) 由于在较高的压力下操作，甲烷化反应变得容易。甲烷化反应是放热的，因而减少了氧气的消耗量。

Westinghouse 气化工艺存在的主要问题如下。

(a) 高温的灰团聚区使气化操作变得复杂。

(b) 煤气及半焦的循环量大。

(c) 粗煤气夹带出炉的半焦不易被完全收集。

KRW 气化工艺的 KRW 炉实际上就是 Westing-

house 炉，只是由于公司的变迁名称有所改变而已。现今 KRW 炉主要由 M. W. Kellogg 公司进行开发。其主要目标是在 Westinghouse 炉工艺开发装置的基础上加入脱硫工艺；在原煤中加入碳酸钙，用铁酸锌浴来除去残留的硫元素[12]。

### 3.2.3. U-GAS 气化工艺

U-GAS 煤气化工艺是个单段的流化床粉煤气化工艺，与 KRW 工艺一样 U-GAS 工艺也采用灰熔聚方式操作。1974 年，美国的煤气工艺研究所（IGT）建立了一个接近常压操作的 U-GAS 工艺开发装置。该装置内径 1.2m 气化炉的结构如图 10 所示。

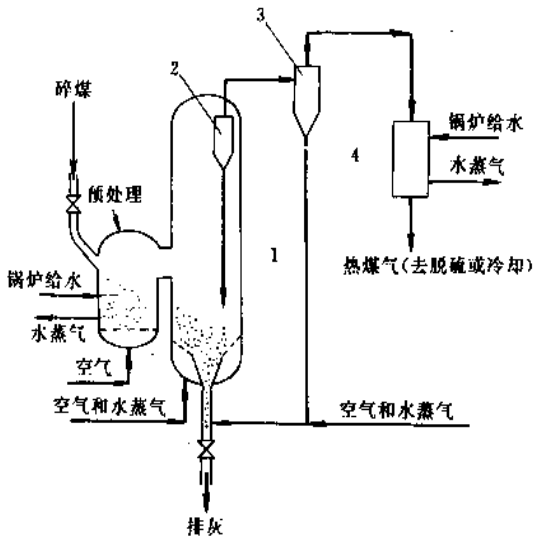



图 10 U-GAS 气化炉

1—气化炉；2—内部旋风分离器；

3—二级旋风分离器；4—废热回收装置

U-GAS 气化炉外壳是用锅炉钢板焊制的压力容器，内衬耐火材料。气化炉的底部是一个中心开孔的圆锥形气体分布板，气化剂（空气/氧气和水蒸气）分为两部分，一部分由分布板进入气化炉内使床内物料流化；另一部分从炉底文丘里管进入气化炉，在文丘里管上方形成一个温度较高的灰熔聚区（温度略高于灰的软化点），灰在此区内发生软化，而后团聚长大，从而达到选择性分离。与 KRW 不同，煤被粉碎后（6mm 以下），经料斗由螺旋给料机从分布板上方送入气化炉。煤在气化炉内的停留时间为 45～60min，流化速度为 0.65～1m/s。

U-GAS 工艺中也包括了细粉循环装置，与其他类型气化炉的循环装置不同，U-GAS 的一级旋风分离器，是设在气化炉内的，收集到的细粉通过一个立管直接返入气化床层。第二、三级旋风分离器才设在炉外。收集到的细粉经料腿由气化剂夹带返入气化炉下方的锥形区域内继续进行气化反应。

U-GAS 技术已经有了一定的商业化尝试（如 Memphis 计划），但由于财政方面的原因，Memphis 计划已于 1984 年 4 月取消。另外的几项（法国计划、Mazinggarbe 示范厂等）还处于不同的发展阶段[13]。

IGT 还对加压的 U-GAS 技术进行了开发。该开发装置主体是一个内径 0.2m 的加压流化床气化炉，操作压力最高可达 3.4MPa，煤的转化率在 73.5～93.0%之间[14]。

### 3.2.4. ICC 灰熔聚气化

中国科学院山西煤炭化学研究所对灰熔聚粉煤气化工艺进行了开发，并于 1990 年完成了处理量 24t/d 的空气鼓风中间试验。1992 年又完成了氧气鼓风中间试验，成功地对多个煤种进行了气化，生产的低、中热值的煤气可用作合成气或燃料气。

灰熔聚粉煤气化工艺有如下的优点：

(a) 可气化煤种范围广。

(b) 煤转化率高。

(c) 调荷性能好。

(d) 产品煤气中不含焦油、酚类等，有利于环境保护。

该工艺也存在着与 KRW 工艺类似的缺点：即灰熔聚使操作变得复杂。

### 3.2.5. HYGAS 工艺

美国煤气技术研究所（IGT）从 40 年代就开始进行 HYGAS 工艺的开发研究，HYGAS 的含义就是加氢气化，可以生产出高热值煤气。

HYGAS 工艺主要包括两部分。一部分是以氧气和水蒸气为气化剂将煤气化，产生 CO 和 $H_2$ 的混合气体，用于甲烷化反应。另一部分是煤在 650～980℃、6.9～7.6MPa（表压）下直接加氢生成甲烷。HYGAS 气化炉的结构如图 11 所示。

HYGAS 炉实际上是个多段加压流化床煤气发生炉。它由五个部分组成：煤浆干燥段、气固分离段、第一加氢气化段、第二加氢气化段和蒸汽-氧气气化段。煤浆（副产的轻油与煤的各占 50%）由气化炉顶部喷入气化炉内。煤浆经干燥段干燥后轻油被气化离开气化炉，在第一、第二加氢气段煤与氢气发生甲烷化反应，反应放出的热量可以用来将水蒸气分解产生氢气。第一加氢气化段为稀相，而第二加氢气化段为浓相，以下部水蒸气-氧气气化段产生的富氢煤气为流化介质，而水蒸气-氧气气化段的气化原料就是两个加氢气化段中未完全反应掉的煤。在这个气化段中的产生的灰粒排到一个灰储存器中，经水冷、卸压、过滤后排放掉。粗煤气经过净化处理（水

洗、脱轻油、硫、二氧化碳、硫的化合物及氨）后进入甲烷化反应器。

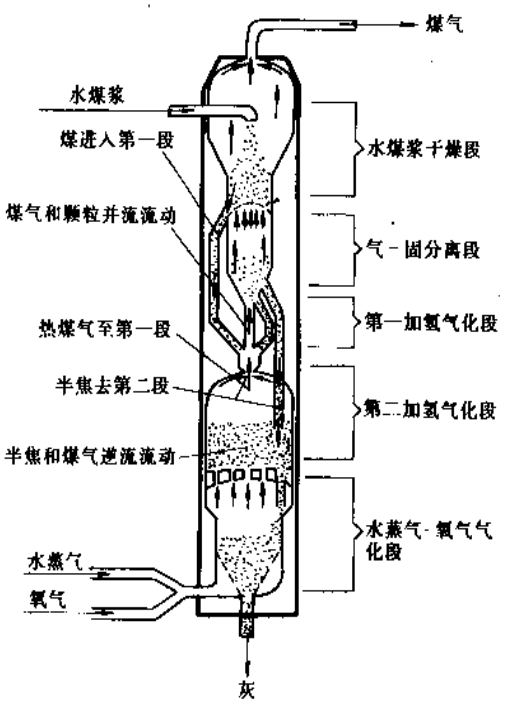



图 11　HYGAS 气化炉

70 年代 IGT 就在位于伊利诺斯的 Des Planes 建成了一座处理量 75t/d 煤的 HYGAS 工艺中试厂，气化炉高 40m，最大内径 0.76m，成功地对褐煤、烟煤和次烟煤进行了气化实验[15]。

HYGAS 工艺有以下优点：

(a) 适用煤种范围广，可处理不同品位的褐煤、烟煤及次烟煤。

(b) 煤浆进料可防止干式进料时带来的煤气泄漏问题。

(c) 产品气中甲烷含量高（16.6～18.6%），适于用作代用天然气，产品气中甲烷含量的 2/3 是在气化炉内直接生成的。

(d) 由于在高压下操作，甲烷化反应比较容易发生。过程中甲烷化反应放出的热量可用来提供部分水蒸气-煤反应所需的热。因此该过程中氧的消耗量就比其蒸汽-氧气气化系统少。

(e) 煤转化率高，可达 96～99%。

HYGAS 的不足之处如下：

(a) 装置结构复杂。

(b) 原料煤预处理复杂，如要求将煤粉碎至 10～100 目。

(c) 对于结焦性较强的煤，还须进行一定的预处理，以防输送管道堵塞及在炉内结渣。

(d) 排灰中碳含量高，可达 10～25%（与蒸汽-氧气流化床气化段中物料组成相同），占进料中碳含量的 2～3%。

### 3.2.6.　COGAS 气化工艺

COGAS 煤气化工艺是美国 COGAS 发展公司进行开发的。COGAS 工艺主要包括两个部分：煤的热分解及半焦的气化。煤的热分解是在多段流化床中进行的，热分解产生的半焦再作为第二部分的气化原料。煤的热分解（称为 COED 过程）已于 1970 年在美国新泽西 Princeton 建立了一个处理量 36t/d 煤的中试厂；1974 年，在英国的 Leatherhead，一座处理量 50t/d 半焦的 COGAS 工艺中试厂开始运转，其操作压力 0.1～0.34MPa。COGAS 工艺如图 12 所示（图中未画出煤的热分解部分）。

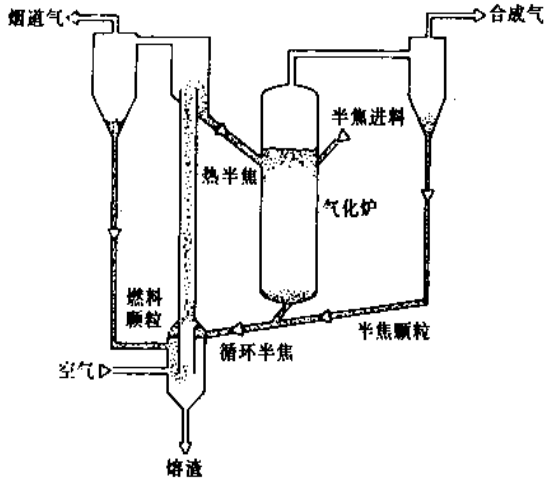



图 12　COGAS 气化炉

粉煤（3mm 以下）首先在三段流化床内在循环煤气或合成气的作用下发生热分解，三个流化床内的反应温度依次为 320、430、540℃。从第三段流化床内排出的半焦就进入半焦流化床气化炉，在半焦气化炉内，半焦被水蒸气流化，并发生碳、水的煤气化反应，产生合成气。气化反应所需热量由半焦燃烧炉来提供。从半焦气化炉底和出口旋风分离器循环的半焦作为半焦燃烧炉的燃料，在 1930℃下发生燃烧反应，产生的灰呈熔渣状态排出燃烧炉，热的半焦在提升管顶部从烟道气中分离出来，循环进入气化炉以提供反应所需热量。

COGAS 工艺可处理粘结性煤，煤转化率可达 96%，标准状况下产品煤气热值可达 14.2MJ/m³（干基）。但目前热分解和气化两个部分还只是分别进行了操作。还没有进行连续的联合操作试验。

中国也开发了类似的两段流化床煤气化工艺

(TFCPG)，该工艺是从中国国情为出发点而开发的，旨在建立中小型的煤气工厂，生产低、中热值的燃料气。1986年开始进行了处理量6～7.2t/d的中试，生产出了热值在6.66～10.03MJ/m³的煤气（标准状况）[16]。

### 3.2.7. $CO_2$ 吸收剂工艺

$CO_2$ 吸收剂工艺（$CO_2$ Acceptor Process）是由美国Conoco煤发展公司开发的，在1972年至1977年10月间进行了中试。中试厂处理能力为25～40t/d褐煤或次烟煤。$CO_2$ 吸收剂工艺的气化炉结构如图13所示。气化炉上部内径1m，下部内径0.5m，高度大约为21.4m，操作压力1.0MPa（表压）。

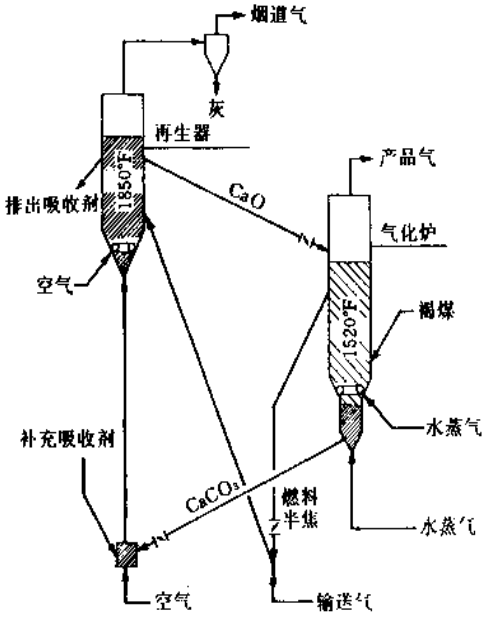



图13 $CO_2$ 吸收剂工艺示意图

原料煤首先经粉碎、干燥、预热后经煤锁从气化炉的下部进入炉内，水蒸气从炉底部进入炉膛，作为流化介质使原料煤流化并与煤发生气化反应，气化反应温度为816℃，热的吸收剂（CaO）从气化炉上部加入炉内，与气化反应产生的 $CO_2$ 发生如下反应：

$$CO_2+CaO \longrightarrow CaCO_3+176kJ/mol$$

该反应是放热的，放出的热量可以维持床中气化反应所需的温度，因而在气化过程中无需加入空气或氧气。另外CaO也可以与气化反应生成的 $H_2S$ 发生反应生成硫化物。粗煤气从炉顶引出，经换热、水洗、净化（脱除 $CO_2$ 和 $H_2S$）后进入甲烷化装置，最后即可产出管道煤气，标准状况下其热值可达15.3MJ/m³。

气化过程产生的半焦进入吸收剂再生器，再生器也是一个流化床反应器，气化炉中吸收剂反应生成的 $CaCO_3$ 中进入再生器，在空气、水蒸气的作用下进行再生反应生成CaO（1010℃），然后再循环进入气化炉进行吸收反应。

$CO_2$ 吸收剂工艺可处理0.15～2.4mm（+100～8目）的粉煤，但煤种局限于反应活性比较高的褐煤及次烟煤，另外，由于在气化炉和再生器之间有固体颗粒循环，因而容易造成反应器的磨损。

### 3.2.8. Battelle 灰熔聚煤气化工艺

Battelle灰熔聚煤气化工艺最早是位于美国Battelle的联合碳化物公司20世纪60年代进行开发研究的，随后由Battelle纪念研究所在美国能源部（DOE）的倡导下继续进行开发，1976年9月，在俄亥俄州建立了处理量25t/d煤的工艺开发装置，可生产12～14MJ/m³的中热值煤气（标准状况），操作压力为0.7～0.9MPa（表压）。

Battelle灰熔聚煤气化工艺主要设备是一台流化床灰熔聚燃烧炉和一台流化床气化炉。流化床气化炉的结构见图14所示（1′－12″（即12in）＝0.3048m）。

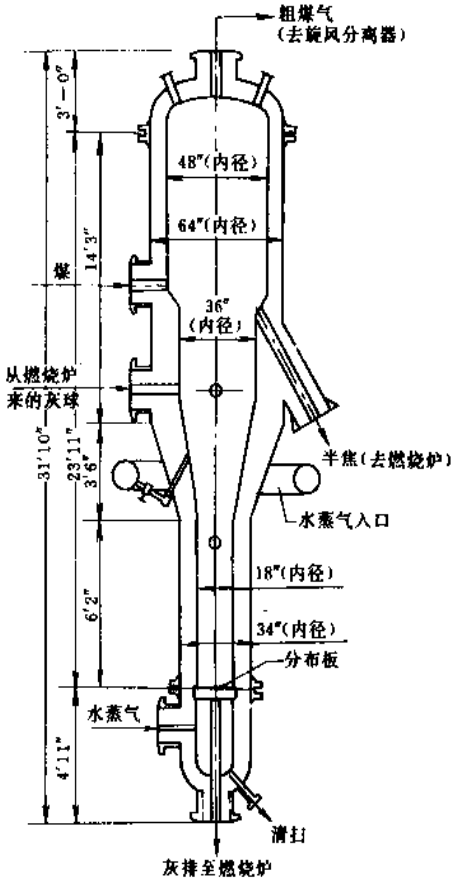



图14 Battelle灰熔聚气化炉

气化原料为粒度在100目到8目之间的粉煤，一部

分进入灰熔聚燃烧炉；另一部分进入气化炉，燃烧炉的操作温度为 1090～1150℃，略低于灰的熔点，其作用主要是将灰团聚成球，并能产生一部分煤气。燃烧炉产生的炽热的灰球送至气化炉，以提供气化反应所需的热量，因而气化炉部分的气化剂只有水蒸气而不需氧气。气化炉操作温度为 870～980℃，压力 0.7MPa。气化炉自下而上为三个流化区域：下部区域，主要为灰球处于初始流化状态；中部区域，物料为灰球、煤和半焦；上部区域则主要是处于流化 Battelle 灰熔聚煤气化状态的半焦。在球循环于气化炉和燃烧炉之间。粗煤气经净化后处理可得到中热值煤气。

Battelle 工艺由于采用了灰球循环技术，从而省去了其他气化过程中需消耗的大量氧气。但 Battelle 工艺中气化炉内的三个流化区域平衡非常脆弱，在大规模操作时可能不易控制。

### 3.2.9. Synthane 气化工艺

Synthane 煤气化工艺是由美国能源部（DOE）为处理结焦性的煤而开发的。该工艺由以下几个部分组成：煤的预处理部分、煤气化部分及煤气后处理部分。产品可作为管道煤气。1976 年开始进行中试。中试气化炉的结构如图 15 所示。气化炉总高约 30.5m，上部内径 1.3m，下部内径 0.9m[17]。

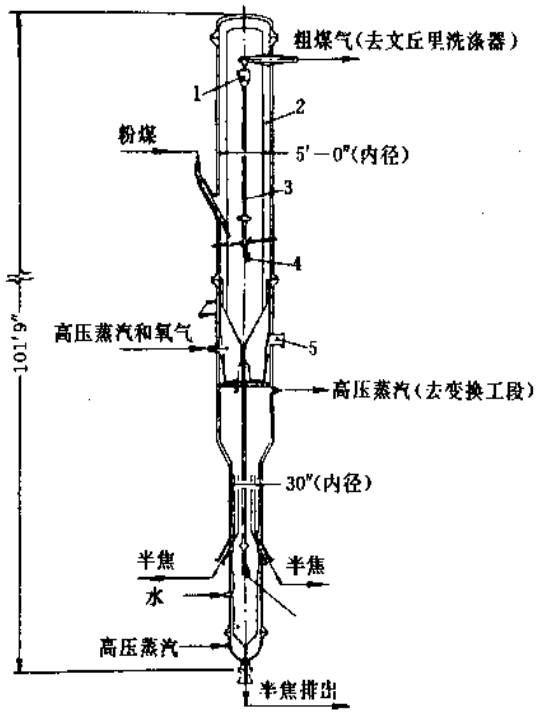



图 15　Synthane 气化炉

1—内部旋风分离器；2　保温层；3—立管；4　滴流阀；5—人孔

1′=12″=0.3048m

原煤首先经粉碎（0.85mm 以下），干燥后加压于 4.0MPa，然后送至流化床预处理器用水蒸气和氧气进行预处理。这样，煤的表面就产生一层很薄的氧化膜，于是可以避免结焦性的煤在气化炉内团聚而破坏流化。经预处理的煤，从气化炉上部进入炉膛，气化剂（蒸汽和氧）经炉底锥形气体分布板引入气化炉，使煤流化，在 4.1～6.9MPa（表压），815～980℃的条件下发生反应，流化床高度为 0.5～0.74m。未反应的半焦从中分布板中心的开孔落入冷却器，由水蒸气或水冷却至 300℃左右排出气化炉。在大型的装置中这部分物料可用来产生蒸汽以供系统使用。粗煤气从气化炉顶部引出，经过旋风分离器、文丘里洗涤器、洗涤塔再进行变换及脱硫。最后进入甲烷化装置，产品气热值很高，可作为管道煤气或代用天然气。

Synthane 工艺有如下优点：

(a) 可处理所有的煤种。

(b) 可用空气来补充氧气。

(c) 排灰中所含半焦在大规模操作时可用作燃烧，以提高碳的转化率。

Synthane 工艺也有其不足之处，如下：

(a) 碳转化率不高，只有 65～80%。

(b) 采用自由下落加料时，有焦油及油产生。

(c) 粘结性的煤种必须经过预处理方可进入气化炉。

### 3.2.10. 催化气化工艺

催化气化工艺就是在原料煤中加入催化剂的气化工艺。催化剂的加入可以降低气化反应活化能，有利于降低气化炉的操作温度，加快反应速度，也能使甲烷化反应容易发生，因而可以提高产品气的质量。在本节中，将介绍两种基于流化床反应器的催化气化工艺。

(1) Exxon 催化气化工艺　Exxon 催化气化工艺是美国 Exxon 研究与工程公司于 70 年代开发，目前仍处于开发阶段。已经完成了处理量 1t/d 煤的小试及 80t/d 煤的中试，生产代用天然气 (SNG) 中试厂位于美国德克萨斯州的 Baytown。

Exxon 催化气化工艺的流程及气化炉示意图见图 16 所示。

原煤首先经过预处理（粉碎至 2.4mm 以下），然后用 $K_2CO_3$ 水溶液浸渍，生成化合物或混合物，干燥后经煤锁加入流化床气化炉，进料中 $K_2CO_3$ 含量大约为 15%（重量）。流化床气化炉中温度为 700～750℃，压力为 3.43MPa。煤被由炉底加入的水蒸气和循环煤气所流化，发生气化及甲烷化反应。甲烷化反应放出的热量可供气

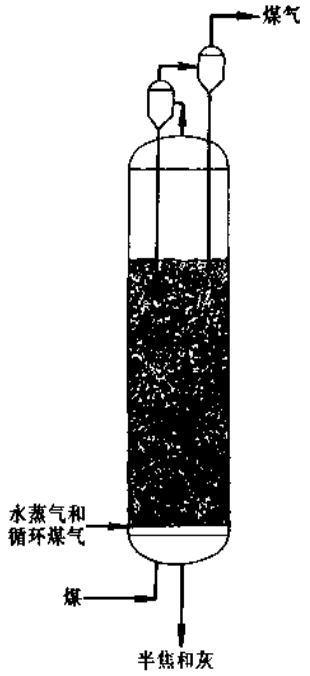



图16 Exxon气化炉示意图

化反应的热量消耗，因而气化炉基本上可以维持自热平衡。粗煤气（主要含CO，$H_2$，$CO_2$和$CH_4$）经气化炉顶部的两个旋风分离器，分离出半焦，然后经过净化工序脱除$H_2S$和$CO_2$，最后通过低温蒸馏的方法分离出$CH_4$作为产品。而CO和$H_2$的混合气体被预热后再循环进入气化炉。气化过程产生的灰和半焦由炉底排出，经$Ca(OH)_2$处理以回收其中所含的催化剂。

Exxon催化气化工艺有以下几个显著的优点：

(a) 气化能力大。由于催化剂的加入，使反应速度加快，因而增强了气化能力。

(b) 气化用煤广，催化剂的加入可降低煤的粘结性，也使炉灰不易结渣。

(c) 甲烷化反应直接在气化炉内发生，省去了甲烷化装置。

(d) 无需消耗氧气。气化所需热量主要靠甲烷化反应放出的热来供给。

(e) 气化炉构造简单，没有复杂的内部构件，而且由于气体反应温度低，也降低了对炉体材料的要求。

该工艺的不足之处主要是需催化剂回收及产品中甲烷的分离两套装置，增加了投资和经常费用。另外，催化剂的损失也导致煤气成本上升[18-20]。

(2) 气相催化工艺(Calatytic Steam Gasification Process) 本工艺目前还只处在初步设计阶段，工艺构想的基本原理是利用钾盐和钠盐在水蒸气中的溶解性质使它们在气化条件下以气态存在，与煤相接触进行气化反应，使用的气化炉为一个流化床反应器。该工艺构想使催化剂能在煤中均匀分布，而且无需单独的催化剂回收装置[21]。

## 3.3. 气流床气化

与固定床气化及流化床气化不同，气流床气化工艺中煤和气化剂（氧气和水蒸气）是并流进入气化炉的，由于夹带难易程度与颗粒大小有关，因此为降低能量消耗，气流床气化炉都要求细颗粒进料（煤研磨至70%在200目以下）。气流床的操作温度都高于煤的灰熔点，灰被熔融成液态经淬冷后排出，但出口高温煤气中的显热需进行回收。煤在气流床中的停留时间比其他类型的气化炉都短，因而都具有很大的单台处理量。煤的进料方式有煤粉进料和水煤浆进料两种。

### 3.3.1. Kopper-Totzek煤气化工艺

Kopper-Totzek炉简称K-T炉（在美国现在称为GKT炉），开发于20世纪30年代，1952年就实现了商业化，当时在芬兰的Oulo建造了3台两喷嘴的K-T炉用于生产合成氨原料气。迄今为止，世界上已有50余台K-T炉在运行中，多数用于合成氨原料气的生产，也有的用来生产合成甲醇的原料气或氢气。K-T炉是目前最完善的气流床气化炉。

K-T炉的结构如图17所示，炉体截面为圆形，由上下两半对焊而成，炉体下半部设有进料喷嘴，煤及气化剂（水蒸气和氧气）由喷嘴射入气化炉，炉内喷嘴有两种设计，一种是两喷嘴（间隔180°），另一种为四喷嘴（间隔90°）。最大的两喷嘴K-T炉长度为19m，炉内最大直径3~4m，炉体积30$m^3$，而四喷嘴的K-T炉容积可达64$m^3$。四喷嘴K-T炉的处理量约为两喷嘴K-T炉的两倍，但两喷嘴的设计应用较为广泛。炉体内衬有约5mm

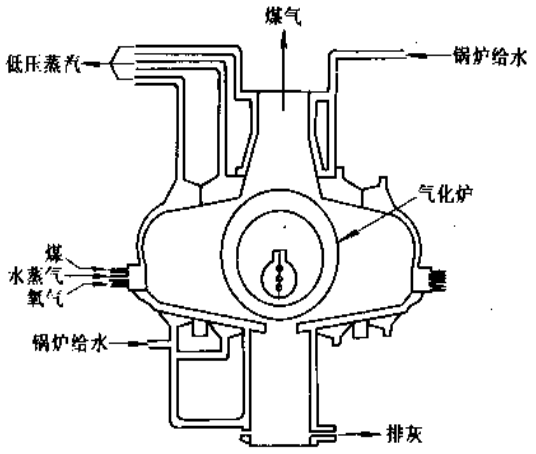



图17 K-T炉示意图

厚的耐火材料，炉体外有水冷夹套，夹套用软水冷却，并与汽包相联，用于副产水蒸气，与氧气一同作为气化剂使用。

原料煤经粉碎、研磨后（粒径在 0.1mm 以下），由螺旋给料机输送，煤粉被氧气和水蒸气的混合气体夹带，经喷嘴沿水平方向高速（100m/s）进入气化炉，煤在气化炉内的停留时间大约只有 1s。气化炉的操作温度通常为 1500～1600℃，炉内火焰温度最高可达 2000℃。在这样的操作条件下，碳的转化率很高，炉内的高温也使气化产物中不含焦油、重碳氢化合物及酚类。高温的粗煤气（约 1500℃）夹带着 30～40%的灰和半焦离开气化炉，经除尘、换热等工序后即成为产品气。半焦与粗煤气分离后可循环回到气化炉以提高碳的转化率。60～70%的灰在高温作用下熔化、团聚，流至淬冷槽中经水冷却后排出气化炉。

K-T 炉是在常压下操作的，其产品气中主要组成为 CO 和 $H_2$，通常 CO 占 50～55%，$H_2$ 占 30～35%，其余的为 $CO_2$、$N_2$ 及含硫的化合物。标准状况下粗煤气的热值可达 12MJ/m$^3$[22]。

K-T 炉有几个显著的优点，如下：

(a) 气化能力大。较小的两喷嘴 K-T 炉处理量可达 305t/d，而较大的四喷嘴 K-T 炉的处理量可达 850t/d。

(b) 适用煤种范围广。K-T 炉几乎可以气化所有的烟煤、次烟煤、褐煤和无烟煤。

(c) 炉内高温可使任何类型的灰都熔化、团聚而排出。

(d) 碳转化率高。对于高活性的煤种，碳的转化率可达 99%。

(e) 炉内高温使焦油、重碳氢化合物及酚类无法生成，无污水排放，有利于环境保护。

(f) 产品中有大量的 CO 和 $H_2$ 适于用作合成气。

由于以上的众多优点，使 K-T 炉在世界范围内得到广泛应用。然而 K-T 炉也有其如下缺点：

(a) 原煤处理复杂，要求 70～90%的煤在 200 目以下，同时需干燥至含水 2%。

(b) 飞灰带出量大。

(c) 由于出口煤气温度很高，因而冷却时会损失大量的显热。

(d) 由于 K-T 炉在接近常压下操作，所产煤气基本为常压，因而需压缩后才可供后续应用，这就增加了压缩机投资及能源消耗。

Shell 公司与 Krupp-Koppers 公司合作开发了 Shell 煤气化工艺，Shell 炉构造与 K-T 炉基本相同，是 K-T 炉的改进形式，可在较高压力下操作。1974～1981 年 6 月，在 Shell 公司建在联邦德国的 Harburg 炼油厂建成一座处理量 150t/d 的示范厂，气化压力达 3.0MPa，称为 Shell-Koppers 炉。1981 年以后，Shell 公司与 Krupp-Koppers 公司开始独立地进行该工艺的开发研究。1987 年 4 月，Shell 公司在美国德克萨斯州的 Deer Park 建成了一座处理量250～400t/d 的示范厂[23]。经过 4 年的运行试验，成功地对 18 种煤进行了气化[24]。

Shell 工艺沿袭了 K-T 炉的优点，而且由于操作压力的提高，可使气化强度增大，使气化炉炉体及后处理设备（换热器、除尘器）体积减小，也节省了合成气后续应用时加压所需的能耗。

是在 Shell 公司与 Koppers 公司的合作结束后由 Koppers 公司独立进行开发了 Prenflo 工艺。Prenflo 气化炉与 Shell 炉基本类似，也是 K-T 炉的改进形式。Koppers 公司在联邦德国的 Fürstenhausen 建有一座示范厂，气化操作压力为 2.5MPa，处理煤量 48t/d[25,26]。

### 3.3.2. Texaco 气化工艺

Texaco 气化工艺是继 K-T 炉之后实现工业化的又一气流床煤气化工艺。该工艺是美国 Texaco 公司研究开发的。20 世纪 50 年代实现工业化以来，已建成 70 余座使用该工艺的气化炉，生产中热值的合成气。Texaco 工艺是第二代气化方法中开发最快的气化方法。

目前正在建设或已经投产的几座采用 Texaco 工艺的大型工程列于表 3。

表 3　采用 Texaco 气化工艺的几座商业工程

| 项　目 | Eastman | Cool Water | 宇部氨厂 | SAR |
|---|---|---|---|---|
| 位　置 | 美国<br>田纳西<br>Kinport | 美国<br>加利福尼亚<br>Daggett | 日本<br>宇部市 | 联邦德国<br>Oberhause |
| 产品 | 化学制品 | 电力 | 氨 | 化学制品 |
| 燃料 | 煤 | 煤 | 煤 | 煤 |
| 处理量，t/d | 900 | 1000 | 1650 | 770 |
| 氧化剂 | 氧气 | 氧气 | 氧气 | 氧气 |
| 煤气冷却 | | 热回收 | | 热回收 |
| 压力，MPa | | 4.1 | | 4.3 |
| $H_2$+CO（标准状况），10$^4$m$^3$/d | | 147 | 202 | 118 |
| 工程投产时间 | 1983 年 | 1984 年 | 1984 年 | 1985 年 |

Texaco 气化炉是一个直立圆筒形压力容器，见图 18。气化炉上部为气化段，有耐火材料衬里；气化炉的下部为熔渣激冷段，冷却介质为水，这部分不衬耐火材料。

原煤首先经过粉碎，使 70%的煤粒度在 200 目以下，由输送气送至混合罐，在此与水混合成为水煤浆，水煤浆经预热后同氧一起经气化炉顶部的烧嘴喷入气化区。气化段的压力为 2.1～5.5MPa 气化温度为 1200～1500℃，气化反应生成的灰呈熔融状态，粗煤气和熔渣一起向气化炉的下部运动，在熔渣激冷段，将煤气与熔渣分

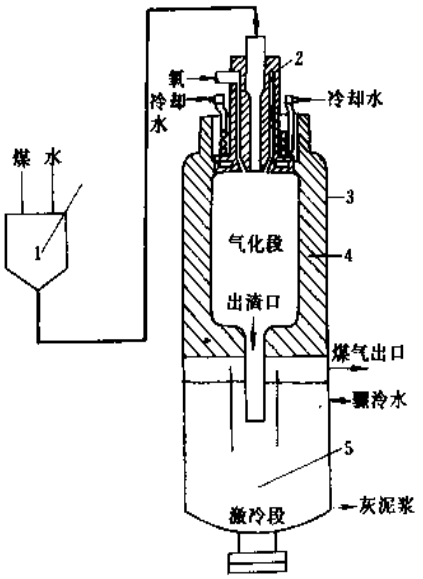



图18 Texaco气化炉示意图
1—煤浆罐；2—燃烧器；3—气化炉炉体；
4—耐火衬里；5—激冷室

离开来。粗煤气有两种冷却方法：第一种为直接水冷法，即粗煤气在气化区的下方用水喷淋，由此可以产生大量的高压蒸汽，然后通入激冷段再次冷却后引出气化炉。粗煤气离开气化炉后再经一个水洗塔洗去煤气中残留的渣，即可得到中热值的合成气。这种冷却方法适于合成氨及制氢工厂，因为煤气/水蒸气的混合物可以直接送入变换工段进行变换反应。第二种是间接冷却法，即高温的煤气不经水喷淋和激冷而引出气化炉，用换热器冷却，产生高压水蒸气。二者的选择根据工艺要求而定。

煤气经冷却后再经过不同的后处理（脱硫、脱$CO_2$、脱胺等）即可作为产品气以供不同的用途。

Texaco工艺的优点如下：

(a) 气化煤种范围广。可气化从无烟煤到褐煤的各个煤种。

(b) 气化强度高。

(c) 气化效率高。煤转化率可达95%以上。

(d) 气化炉结构简单，无移动部件，操作稳定性好。

(e) 产品气中不含焦油及酚类，排灰中基本不含碳。

该工艺的缺点如下：

(a) 水煤浆进料系统较为复杂，进料所用泵易被腐蚀。

(b) 耗氧量高。

(c) 气化炉的耐火材料易受磨损。

美国的Tampa电力公司正在着手设计一座采用Texaco煤气化工艺的IGCC电厂，厂址选在佛罗里达州Polk县的Lakeland，装机容量260MW。

### 3.3.3. DOW气化工艺

DOW煤气化工艺是美国DOW化学公司开发的。DOW炉是气流床两段气化炉，从1979年到1983年DOW化学公司对DOW气化工艺进行了中试，中试装置的处理量为11t/d（干基，空气鼓风），或33t/d（干基，氧气鼓风），取得了成功。随后，1983年，DOW公司又建立了一个示范厂，处理量为500t/d（干基，空气鼓风），或1090t/d（干基，氧气鼓风）。示范厂于1983～1985年进行了运行试验，为商业化规模的放大积累了经验。1987年4月，DOW公司在其路易斯安那分部Baton Rouge附近的生产厂建成了第一个采用DOW工艺的商业化工厂，用于联合循环发电[27]。

DOW煤气化发生炉的截面图见图19。气化炉下部为第一段，是个内砌高温耐火材料的卧式压力容器，也称作部分氧化段。在该段的两侧各有一个水平的进料喷嘴，水煤浆和氧气经喷嘴进入气化炉。在第一段容器的中央，上下各开有一个圆孔，以便粗煤气经上部圆孔进入第二段，熔渣经下部圆孔流入淬冷区。第二段为一直立圆柱形压力容器，内衬耐火材料，其中心线与水平炉身中点相交，上下两段交焊在一起。

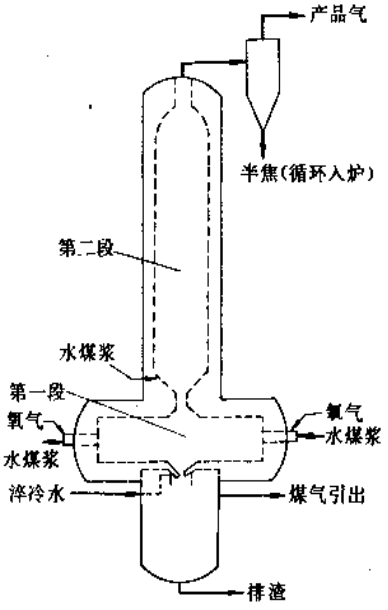



图19 DOW气化炉截面图

原煤首先在棒磨机中研磨，同时与水混合制成水煤浆。对于次烟煤，水煤浆中固体含量为52～54%，水煤浆加压后由一活塞泵经进料喷嘴打入气化炉的第一段，氧气也一同射入。第一段内反应温度为1320～1430℃，粗煤气接着进入气化炉的第二段，在第二段中另外还要加入部分水煤浆，在上升的高温煤气作用下也可发生气

化反应，温度为1040℃，粗煤气经气化炉顶部引出，经除尘、换热、脱酸、脱硫等工序后即可送至燃气透平进行发电。第一段内生成的熔渣落入淬冷段冷却、破碎，经减压后送至常压脱水罐脱水后排出。

DOW气化炉的优点如下：

(a) 处理量大。对于美国西部的次烟煤，处理量为1433t/d（干基）；褐煤处理量为1833t/d（干基）。

(b) 煤在第二段中停留时间长，有利于碳的完全转化和焦油的裂解，从而得到洁净的煤气。

DOW气化炉也有其他水煤浆进料气流床气化炉的缺点，即要消耗大量的氧气，在DOW的商业化装置中，需要1360t/d的空气分离厂以提供气化过程需要的氧；耐火材料也易被磨损，其寿命为1～2年；第一段中的喷嘴也易被烧蚀和磨损，寿命只有几个月。

### 3.3.4. BI-gas气化工艺

BI-gas煤气化工艺是美国烟煤研究所(BCR)为生产高热值煤气而开发的，1976年开始进行中试，中试厂建在宾夕法尼亚州的Homer，气化炉内径为1.5m，高度大约为16.5m，处理量120t/d，操作压力可达10.3MPa。装置结构如图20所示。

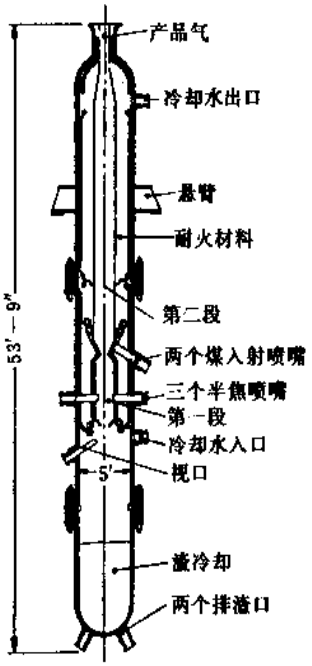



图20　BI-gas气化炉

1′=12″=0.3048m

BI-gas气化炉是个直立式两段气流床加压气化炉，主要分为三个部分：熔渣淬冷段（在气化炉底部），第一气化段（半焦在此段内燃烧）和第二气化段。

原料煤经粉碎后（70%在200目以下），以水煤浆（煤占25～35%）形式经两个进煤喷嘴喷入气化炉的第二气化段，循环半焦由水蒸气经三个半焦喷嘴送入第一气化段，氧气也在此段加入，于是半焦在第一气化段内反应产生高温煤气（1260～1650℃），半焦在此段停留时间约为2s。反应产生的灰在高温作用下熔融，沿壁面流下，进入熔渣淬冷段被水粹冷后排出。第一气化段产生的高温煤气经喉管上升进入第二气化段，再与进入该段的煤发生气化反应（930℃），煤在此段的停留时间大约为8～10s。粗煤气（夹带有半焦）从气化炉顶部引出，经雾化水淬冷后进入旋风分离器，粗煤气继续进行其他工序（水洗、脱硫、脱酸、CO变换和甲烷化等）就可产出高热值煤气，而分离出来的半焦循环进入第一气化段[28]。

BI-gas工艺有以下优点：

(a) 处理煤种范围较广。中试已成功地对几种褐煤、次烟煤和高挥烟煤进行了气化。

(b) 产品气中甲烷含量可达6.74～15.7%，产品中50%的甲烷是在炉内直接甲烷化得到的。

(c) 产品煤气中不含焦油及油类，简化了后续处理。

(d) 半焦循环可以提高煤的转化率。

该工艺存在的不足如下：

(a) 在熔渣区需要精确的温度控制，熔渣的粘度也需控制以确保自由流动。

(b) 还没有对高灰熔点的煤种进行气化试验。

(c) 与K-T炉和Texaco炉相同，原煤需粉碎，使70%的煤在200目以下。

### 3.3.5. Babcock & Wilcox气化工艺

Babcock & Wilcox煤气化工艺是由美国Babcock & Wilcox公司开发的。第一个采用该工艺的中试厂建在美国西弗吉尼亚的Morgantown，其内径为0.76m，处理量为6t/d，在20世纪50年代到60年代进行了运转。现在该工艺已经实现了半商业化。

一台典型的Babcock & Wilcox气化炉结构见图21。它是一台内径2.3m，高33.5m的直立圆筒形压力容器，内壁为列管换热装置。进料喷嘴水平分布在气化炉的下部，具有一定的切线角，在进料喷嘴附近（反应区）衬有耐火材料，而气化炉的上部由于发生的是吸热的气化反应，因而没有耐火材料衬里。气化炉的底部为熔渣淬冷区。

原煤经干燥后研磨至70%的颗粒在200目以下，经煤锁进入料斗，然后射入气化炉，氧气或空气也一同进入炉内，在喷嘴附近发生燃烧反应，温度可达1870℃，压力为0.34MPa（表压）。在气化过程中只是在需要控制反应温度时才加入水蒸气。生成的粗煤气经气化炉上部区域继续同夹带的碳反应，离开气化炉时粗煤气温度降至970℃。粗煤气经净化和换热等工序后即成为低（空气鼓风）或中（氧气鼓风）的煤气。

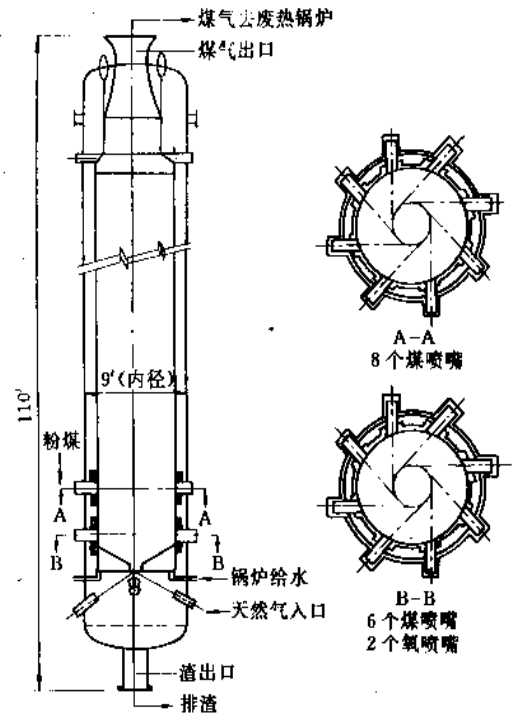



图21 Babcock &Wilcox气化炉

1″=12″=0.3048m

由于燃烧反应温度高于灰熔点，因而灰以熔渣状态流下，进入淬冷区被循环水冷却后间歇排出。

Babcock &Wilcox工艺具有处理量大，适用煤种多的优点。气化炉的结构简单，直接固体进料，简化了操作，但这使对设备气密性的要求提高。由于炉内温度很高，使产品气中不含焦油和酚，但使耐火材料易被熔渣烧蚀，也使煤气中$CO_2$含量较高。

### 3.3.6. 其他气流床气化工艺

(1) Combustion Engineering气化工艺 Combustion Engineering气化工艺是美国燃烧工程公司开发的，用来生产低热值的煤气以供联合循环发电。1977年，在美国康涅狄格州的Windsor建成了一座处理120t/d煤的中试厂。中试炉高23.8m，内径2.7m。

Combustion Engineering气化炉在常压下操作，气化炉主要分为三个部分：燃烧段、还原段和熔渣淬冷段。燃烧段在还原段的下方，其下为熔渣淬冷段。在燃烧段和气化段都有进煤喷嘴，原料煤被干燥、粉碎(70%在200目以下)后由喷嘴喷入气化炉。喷嘴的安装与Babcock &Wilcox炉类似。煤进入燃烧段后与从气化炉底部鼓入的空气发生燃烧反应，温度为1650～1760℃。热的煤气向上进入还原段，与该段加入的煤发生气化反应，由于反应是吸热的，因而煤气温度在此段降至930～980℃。粗煤气从气化炉顶部引出，经除尘、换热、脱硫等处理后即成为热值为4.4～4.8MJ/m³的燃料气(标准状况)。燃烧段产生的熔渣流入淬冷段，冷却后排出。

Combustion Engineering气化炉可以处理所有煤种。由于常压操作，因而结构简单，对炉体材料无太高的要求，易于放大。高温操作使焦油不易产生。当采用半焦循环工艺时，碳的转化率很高。但产品气往往需要加压才可供使用。而且在处理灰熔点很高的煤时还存在一些问题。

(2) Foster Wheeler气化工艺 Foster Wheeler煤气化工艺的核心是一座两段加压气流床气化炉。该工艺是美国Foster Wheeler能源公司于20世纪70年代开始进行开发的。气化炉的结构与BI-gas气化炉基本相似。主要区别是Foster Wheeler采用空气和水蒸气作为气化剂来生产低热值的燃料气供联合循环发电。

Foster Wheeler气化炉的操作压力为2.4～3.4MPa，气化炉的下部气化段温度为1370～1590℃，上部气化段温度控制在930～1150℃以保护耐火材料衬里。

与BI-gas气化炉类似，处理高灰熔点(大于1540℃)的煤种时需加入助熔剂以保证稳定操作，目前该工艺尚未实现商业化。

## 3.4. 熔融床气化工艺

熔融床气化法是指将煤射入金属、盐或灰渣的熔液中进行气化的过程。气化反应需要的热量由熔融的液体来提供。依熔融物质的不同熔融气化又可分为熔渣床气化(Saarberg-Otto气化工艺、Rummel气化工艺)、熔盐床气化(Kellogg工艺)和熔铁床气化(ATGAS气化工艺)。反应后的灰渣可浮在熔融液体的表面，然后被排出气化炉。

### 3.4.1. 熔渣床气化工艺

(1) Saarberg Otto气化工艺 Saarberg Otto气化工艺是由联邦德国的Saarberg-Werke公司和D. C. Otto公司开发的[29]，目前已在联邦德国的Furstenhausen建立了一座处理量264t/d的示范厂。

Saarberg Otto气化炉是个直立圆筒形压力容器，其结构如图22所示。主要包括自下而上的三个部分：第一部分为熔渣室，中心开有溢渣孔；第二部分为反应段；第三部分为冷却段。

煤被粉碎至16目以下，干燥后经喷嘴同水蒸气和氧气一起射入气化炉内，喷嘴是沿近似切线方向向下倾斜安装的，这样喷入的物料就射在熔渣表面，熔渣在射入动量的作用下可发生缓慢的转动，这可以加快反应的进行。通常反应温度在1500～1700℃之间，气化压力为2.6MPa(表压)。另外，液态熔渣中的一些组分，如铁

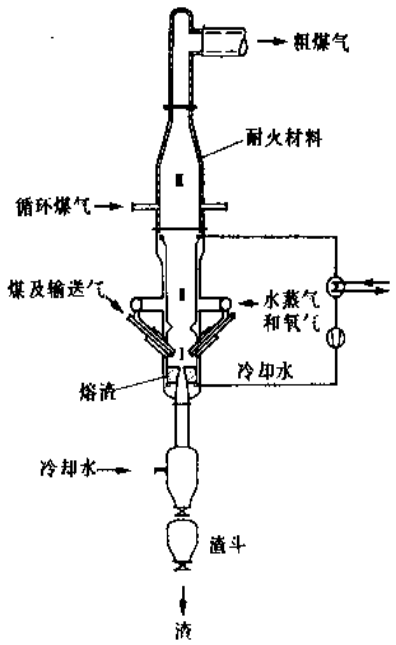



图 22　Saarberg Otto 气化炉示意图

的氧化物可在一定程度上加快反应的进行，反应方程如下：

$$Fe_2O_3+C \longrightarrow 2FeO+CO$$

$$2FeO+\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow Fe_2O_3$$

反应生成的熔渣可通过溢渣孔排入渣斗，经冷却后排出。

第一部分生成的煤气旋转上升，夹带的部分未反应的碳及熔渣颗粒可在离心力的作用下落入熔渣池，未分离的碳进入第二部分继续进行气化反应，粗煤气继续上升，到达第三部分，第三部分的筒壁为水冷列管，可将粗煤气冷却，使其中的熔渣颗粒固化，落入熔渣室，然后粗煤气从气化炉继续反应，部分煤气可用作煤粉的输送气。

Saarberg Otto 气化工艺主要有以下优点：

(a) 由于操作温度很高，因而可以处理所有煤种，包括高粘结性的煤和高灰煤。

(b) 煤转化率很高，可达 99.5%。

该工艺目前还只有示范厂规模，继续放大中还存在问题，例如喷嘴数量及其位置如何选定才能保证熔渣池的旋转等。

(2) Rummel 气化工艺　Rummel 气化工艺是由联邦德国的 Union Rheinishe Braunkohlen AG 开发的，是常压熔渣床气化工艺。该法有单筒式和双筒式两种炉型，其中单筒式 Rummel 气化工艺已在联邦德国实现了商业化。

Rummel 单筒气化炉是个很高的直立圆筒状反应器，炉壁内有水冷装置，见图 23a。炉的底部为熔渣池，煤粉和气化剂经 12 个切线方向排列的喷嘴射入熔渣池，与液态的熔渣直接接触，进行气化反应，因而可以达到很高的煤转化率。液态的渣可由溢流孔排入到淬冷箱，经冷却后排出。粗煤气经过气化炉上部被冷却后引出气化炉，然后进行后处理，使用空气鼓风时所产煤气（标准状况下）热值为 4.4MJ/m³，氧气鼓风时所产煤气（标准状况下）热值为 10.8MJ/m³。

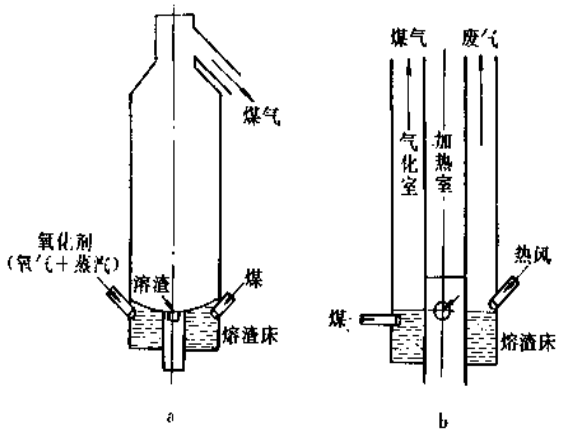



图 23　Rummel 气化炉示意图
a. 单筒式；b. 双筒式

Rummel 双筒气化炉基本结构如图 23b 所示，它具有两个用隔板分离开的直立筒体，两个具有公共的熔渣床而又互相气密隔离。一个筒体为气化室，水蒸气和煤喷入气化室进行气化反应，而反应所需的热量由加热室过来的熔渣提供。另一个筒体为加热室，它可以利用气化室内未完全反应的碳及加入的煤与空气发生燃烧反应所放出的热量不断地生成熔渣，以提供气化反应所需的热量。

### 3.4.2.　熔盐床气化工艺

(1) Kellogg 煤气化工艺　Kellogg 煤气化工艺是美国的 M. W. Kellogg 公司开发的，目前还只有实验室规模。

Kellogg 煤气化工艺的主要设备为一台熔盐床气化炉和一台用来提供熔盐用的燃烧炉，见图 24。煤被粉碎至 6.4mm 以下，经煤锁系统与水蒸气一同射入气化炉内的碳酸钠熔液中进行气化反应。气化温度为 950～1000℃，压力为 8.3MPa。气化所需热量由循环的熔盐来提供。另外熔渣可对水蒸气与碳的反应起到催化作用。熔盐是在炉中通过煤与氧气的燃烧放热使碳酸钠熔化形成的，熔液在气化炉和燃烧炉之间循环以提供热量。气化炉中的熔盐、气化反应产生的灰和一部分未反应的碳经气化炉底部不断地被排出，经过分离后灰被排出，而碳酸钠循环进入燃烧炉，吸收燃烧反应放出的热。粗煤气经变换、脱硫、甲烷化及脱水等工序后即成为高热值的产品

气，作为代用天然气[30,31]。

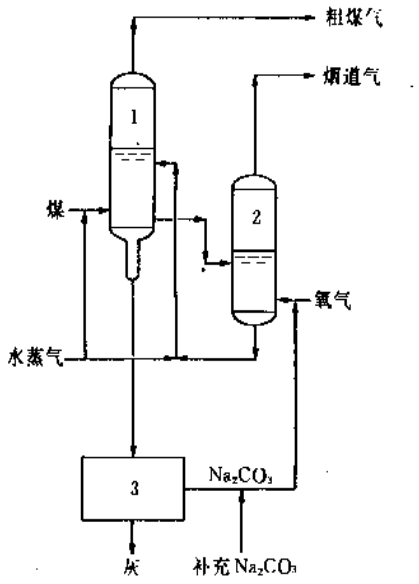



图 24　Kellogg 气化工艺示意图
1—气化炉；2—燃烧炉；3—排灰部分

(2) Rock gas 气化工艺　Rock gas 熔盐床气化工艺是由 Rockwell International 公司开发的，已建成一个处理量 1t/d 的工艺开发装置。

Rock gas 气化炉如图 25 所示。

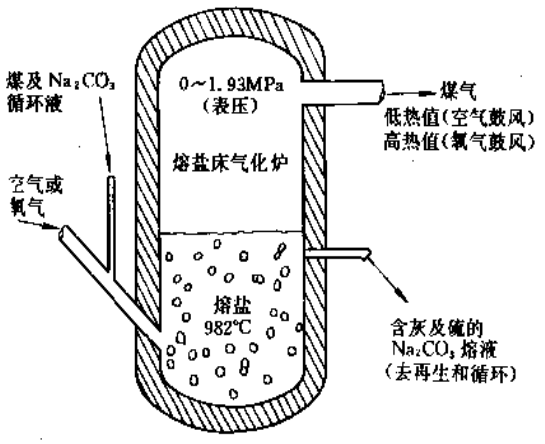



图 25　Rock gas 气化炉示意图

气化炉主体为一圆筒形压力容器，内衬耐火材料，煤(0.64mm 以下)、水蒸气和空气(或氧气)从气化炉底部进入熔融的碳酸钠中，在 950～1000℃及 3.0MPa 下发生气化反应，碳酸钠可对水蒸气-碳的反应起到催化作用。粗煤气由气化炉上部引出，经除尘、换热、变换、甲烷化及脱水处理后即可成为产品气。煤中的硫可与碳酸钠反应生成硫化钠。灰渣、硫化钠及熔盐一同由炉内排出，经水洗、过滤后灰渣与碳酸钠分离，碳酸钠溶液送入再生器以便循环使用[32,33]。

### 3.4.3.　熔铁床煤气化工艺

(1) ATGAS 气化工艺　ATGAS 熔铁床煤气化工艺是由美国的应用技术公司于 20 世纪 60 年代开发的，气化炉为一圆筒形容器，内衬耐火材料，如图 26 所示。

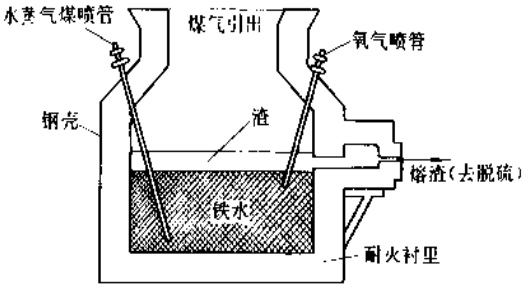



图 26　ATGAS 气化炉示意图

煤粉碎至 70%在 200 目以下，同水蒸气一起经煤/蒸汽喷管射入熔融的铁中，氧气由另一个喷管由较浅的位置(接近铁熔液表面)喷入炉内。煤中的挥发分首先被脱除，裂解生成 CO、$CH_4$ 和 $H_2$，煤中的固定碳再同水蒸气和氧气反应产生一部分 CO 和 $H_2$。炉内气化温度为 1300～1600℃，在略高于常压下操作。粗煤气由炉顶引出，经换热、加压、变换、净化、甲烷化及脱水处理后即可得到产品气，作为代用天然气。

ATGAS 气化工艺中铁熔液里加有石灰石，可将煤中所含的转化为 CaS 而起到脱硫作用。气化反应生成的灰渣和 CaS 会浮在铁熔液表面，因而可以方便地由气化炉侧面的排渣孔引出，经水蒸气脱硫后可副产单质硫。

ATGAS 工艺可处理所有煤种[34,35]。

## 3.5.　其他气化方法

### 3.5.1.　煤的地下气化

(1) 煤的地下气化基本原理　煤的地下气化(UCG)的基本反应与地上气化方法(如固定床、流化床等气化方法)是相同的。所不同的是地下气化无需对煤进行开采，而可以直接将地表以下埋藏的煤层进行气化。地下气化的工艺过程如图 27 所示[36]。

最简单的地下气化工艺首先需要从地表开凿两口竖井深入到地下的煤层中，其中一口井用来注入气化剂，气化剂可为空气或氧气与水蒸气的混合气体。煤层中的通

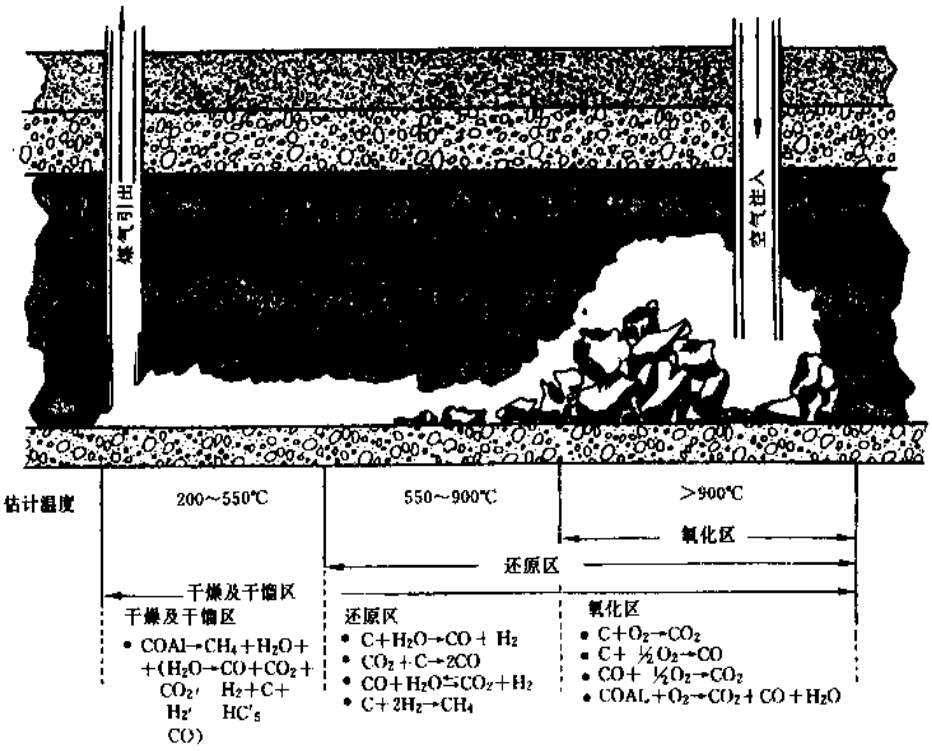



图27　地下气化工艺示意图

道于是就相当于发生炉的炉膛。从气化剂入口处开始依次为氧化区、还原区和干燥热分解区，粗煤气从另外一口竖井引出到地表，经后处理后即可成为产品气，可作为合成气和工业燃料气。在煤层空隙中从气化剂入口处到粗煤气出口处温度从900℃以上降至200～550℃。反应过程产生的灰渣留于地下，省去了发生炉的排渣手续。稳定的气化通道是维持地下气化操作的一个重要因素，下面介绍形成气化通道的几种方法。

(2) 气化通道的贯通方法　在煤层的渗透性很好(如对于褐煤其渗透性为烟煤的1000倍)的情况下，气化过程产生的煤气可以直接透过而由气体出口引出。然而对于许多煤种，渗透性都比较差，这时就需要人为地将气化剂入口井和煤气出口井经煤层联通以增大煤层的渗透性，这个人为的过程就叫做贯通 (Olinking)，目前需采用的贯通方法如下。

(a) 反向燃烧法(reverse combustion)　在煤气出口处的煤首先燃烧，燃烧面逐渐向气化剂入口传播，因而气化剂流动方向与燃烧方向相反。此法适用于渗透性好的煤层，而且气化剂需高压注入。

(b) 钻孔法 (drilling holes)　通过钻孔的方法使两口竖井贯通，形成气化通道。

另外还有一些贯通方法如水力压裂法、爆炸压裂法、电力贯通法和定向钻孔法等，但以上述两种方法应用为最多。

煤的膨胀特性也会影响气化贯通的稳定性。总的来说，渗透性强、膨胀性小的褐煤和次烟煤最适宜用于地下气化。

(3) 地下气化的发展现状　地下气化的概念是19世纪开发产生的。1912年英国开始进行地下气化实验。20世纪50年代前苏联首先使这一技术工业化，现在美国也对地下气化进行了广泛的研究[37,38]，目前已进行了30多项地下气化实验，欧洲经济共同体1978年开始着手几项地下气化的示范工程，其中著名的有法国地下气化研究集团 (GEGS) 进行的法国项目和比利时地下气化研究所 (IIDGS) 的比利时-德国项目[39～42]。另外，波兰、原捷克和斯洛伐克及新西兰等国也对地下气化进行了一定的研究。中国也已经开始了这方面的工作。

(4) 地下气化的优缺点　与普通气化炉相比，地下气化有其显著的特点如下。

(a) 可将埋藏与地下的煤层直接气化，因而省去了开采原煤所必需的投资和运输原煤的费用。

对于一些埋藏太深以及很陡的煤层，通常的开采方法无法开采，而地下气化工艺可以直接气化这此煤，从而增加了可利用的煤资源。

(b) 地下气化过程产生的灰渣可以留在地下，减少了污染，也简化了气化操作。

由于以上优点，各国对地下气化这一技术都有着浓厚兴趣。然而地下气化在技术上存在一定问题如下。

(a) 地下气化的选置问题。地下气化应在远离地下水源的地方。因为气化过程产生的酚类等有害物质可能通过渗透作用进入水源造成污染；另一方面，地下水渗入气化通道也会给气化操作带来困难。用于地下气化的煤层上方的覆盖层应具有一定的强度和厚度，以确保不会因覆盖层的塌陷导致气化通道不畅而影响操作。

(b) 随着气化过程的进行，气化通道的结构情况在发生变化，因而影响产品气的质量，尤其是当进气口附近煤层反应完以后会露出覆盖层，导致热量损失。美国的控制回缩气化剂射入点的方法 (CRIP) 较好的解决了这一问题[43,44]。

### 3.5.2. 喷动床气化

加拿大的英哥伦比亚大学在喷动床气化 (Spouted Bed Gasification) 方面作了一些工作。他们建立了一个内径 0.3m 的喷动床气化炉，对灰含量 4～55.6%，水含量 1.1～27%，固定碳含量 28.3～67%，自由膨胀系数 1～7 的几种次烟煤、褐煤及烟煤进行了气化实验，气化剂为空气 (或氧气) 和水蒸气，气化剂和煤一同经炉底射入气化炉内。由于射流速度很高，颗粒易被夹带出气化炉，因而必须使用回收细颗粒以提高气化效率。喷动床气化炉可在几种模式下操作：空气-蒸汽鼓风气化、氧气-蒸汽鼓风气化、灰熔聚气化及催化气化[45]。日本的 N. K. K. 也对常压喷动床气化作了研究[46]。

从现在开始到下一个世纪，煤会继续成为世界上主要的能源资源。目前世界各国的开发项目大都以适用煤种范围广、处理量大的煤气化工艺为方向。煤气化联合循环发电也以其热效率高、污染小的显著优点倍受各国政府青睐。美国的洁净煤技术计划 (CCT) 已准备在本世纪 90 年代中期到下一世纪初建成几个大规模的煤气化联合循环电厂。预计在 21 世纪，传统的蒸汽火力发电厂将被新型的燃煤联合循环电厂所取代。煤气化过程的研究与开发必将会为煤资源的合理利用带来美好的前景。

## 参考文献


[1] Wen, C. Y., Lee, E. S., "Coal Conversion Technology", Addsion-Wesley Publishing Company, Reading, Massachusetts, USA, 1979.

[2] Hebden, D., Stroud, H. J. F., in Elliott, M. A. (ed.), "Chemistry of Coal Utilization", second supplementary volume, pp. 1500～1752, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1988.

[3] Schad, M. K., Hafke, C. F., *Chem, Eng, Progr.*, **79**(5), 45～51(1983).

[4] Thompson, B. H., Vierrath, H. E., "Paper Presented at Sixth Annual International Pittsburgh Coal Conference", pp. 530～538, Pittsburgh, Pennsylvania, USA, September 25～29, 1989.

[5] Beishon, D. S., Verrath, H. E., "Paper Presented at Sixth Annual International Pittsburgh Coal Conference", pp. 539～547, Pittsburgh, Pennsylvania, USA, September 25～29, 1989.

[6] Thompson, B. H., Vierrath, H. E., Schroeppel, J., "Paper Presented at Sixth Advanced Coal Gasification Symposium", pp. 78～87, Hangzhou, China, October 9～17, 1988.

[7] Walsh, T. F., "Paper Presented at the Third Annual International Conference on Coal Gasification and Liquefaction", p. 11, Pittsburgh, Pennsylvania, USA, August 3～5, 1976.

[8] Grant, A. J., "Paper Presented at the Third Annual International Conference on Coal Gasification and Liquefaction", p. 11, Pittsburgh, Pennsylvania, USA, August 3～5, 1976.

[9] Squires, A. M., *Chem, Eng. Progr.*, **58** (4), 66～73 (1962).

[10] 徐曜、朱道藩，煤炭化工设计，**34**(1)，51～62(1986)。

[11] Rana, S. B., Anandam, G. et al., in Grace, J. R. et al. (eds), "Fluidization VI", pp. 443～450, Engineering Foundation, New York, 1989.

[12] Floyd, F. M., Agrawal, R. K., "Paper Presented at Sixth Annual International Pittsburgh Coal Conference", pp. 559～568, Pittsburgh, Pennsylvania, USA, September 25～29, 1989.

[13] 邹国雄译，煤炭化工设计，**37**(4)，72～78(1986)。

[14] Sandstorm, W. A., Goyal, A., "Final Report", vol. 1, GR1－87/0252, August, 1987.

[15] Vorres, K. S., "Paper Presented at the Third Annual International Conference on Coal Gasification and Liquefaction", pp. 12, Pittsburgh, Pennsylvania, USA, August 3～5, 1976.

[16] Ma, Run-Tian, Cao, Chuan-Fu, Zhang, Jian, "Paper Presented at the Sixth Annual International Pittsburgh Coal Conference", pp. 517～521, Pittsburgh, Pennsylvania, September 25～29, 1989.

[17] Haynes, W. P., Strakey, J. P., Lewis, R., "Paper Prensented at the Third Annual International Conference, on Coal Gasification and Liquefaction", pp. 10, University of Pittsburgh, August 3～5, 1976.

[18] Furlong, L. E., Nahas, N. C., "Paper Presented at Proceedings of Tenth Synthetic Pipeline Gas Symposium", pp. 9～24, American Gas Association, Chicago, 1978.

[19] Nahas, N. C., Gallagher, J. E., Jr, "Paper Presented at the 13th intersociety Energy Conversion Engineering Conference", pp. 2143～2147, San Diego, Califonia, 1978.

[20] Gallagher, J. E., Jr., Marshall, H. A., "Paper Presented

at the AIChE Symposium on Reaction Engineering in Progressing Solid Fossil Fuels", Miami Beach, Florida, 1978.

[21] Reinhardt, D., Müller, R., *Fuel*, **62**, 262~264 (1983).

[22] Mitsak, D. M., Micheals, H. J., Kamody, J. F., "Paper Presented at Third Annual International Conference on Coal Gasification and Liquefaction", p. 36. University of Pittsburgh, Pittsburgh, Pennsylvania. August 3~5, 1976.

[23] Krewinghaus, A. B., Richards, P. C., "Paper Prensented at Sixth Annual International Pittsburgh Coal Conference-Proceedings", pp. 890~899, Pittsburgh, Pennsylvania, September 25~29, 1989.

[24] Phillips, J. N., Mahagaokar, U., "Paper Prensented at Eighth International Pittsburgh Coal Conference-Proceedings", pp. 665~676, Pittsburgh, Pennsylvania, October 14~18, 1991.

[25] Schellberg, W, Ullrich, N., "Paper Prensented at Sixth Annual International Pittsburgh Coal Conference-Proceedings", pp. 507~516, Pittsburgh, Pennsylvania, September 25~29, 1989.

[26] Wetzel, R, "Report, EUR 13091", 1990.

[27] Henley, J. P., "Paper Presented at Sixth, Advanced Coal Gasification Symposium", pp. 53~63, Hangzhou, China, October 9~17, 1988.

[28] Young, R. K., "Paper Presented at Third Annual International Conference on Coal Gasification and Liquefaction", pp. 19, University of Pittsburgh, Pittsburgh, Pennsylvania, August 3~5, 1976.

[29] Fussman, G., Rossbach, M., "Paper Prensented at the 5th Annual International Coal Conference on Coal Gasification, Liquefaction and Coversion to Electricity", p. 16, University of Pittsburgh, Pittsburgh, 1978.

[30] Cover, A. E., Schreiner, W. C., Skaperdas, G. T., *Prepr. Fuel Chem. Div. Am. Chem. Soc.*, **15**(1), 1~11 (1971).

[31] Lefrancois, P. A., Barclay, K. M., Shaperdas, G. T., "Advances in Chemistry Series 69", pp. 64~77, Am. Chem. Soc., Washing, D. C., 1967.

[32] Rosemary, J. K., Trilling, C. A., "Paper Presented at the 5th Energy Technology Conference", p. 14, February 27~March 1, 1977.

[33] Kohl, A. L., Slater, M. H., Miller, K. J., "Paper Presented at Proceedings of Tenth Synthetic Pipeline Gas Symposium", pp. 153~176, American Gas Association, Chicago, 1978.

[34] Karnavas, J. A., LaRosa, P. J., Pelczarski, E. A., "Paper Presented at 65th National Meeting", p. 11, AIChE, New York November 26~30, 1972.

[35] Karnavas, J. A., LaRosa, P. J., Pelczarski, E. A., "Paper Presented at Proceedings of Fourth Synthetic Pipeline Gas Symposium", pp. 121~130, American Gas Association, Chicago, 1972.

[36] Burwell, W. L., *Chem, Eng, Progr.*, **80** (2), 35~38 (1984).

[37] Dockter, L., "Paper Presented at Proceedings of the 12th Annual Underground Coal Gasification Symposium", pp. 1~13, DOE/FE/60922-H1, August 24~28, 1986.

[38] Davis, B. E., Maxwell, R. C., "Paper Presented at Proceedings — Sixth Annual International Pittsburgh Coal Conference", pp. 819~827, Pittsburgh, September 25~29, 1989.

[39] Furfari, S., "Paper Presented at Proceedings of the 12th Annual Underground Coal Gasification Symposium", pp. 21~25, DOE/FE/60922-H1, August 24~28, 1986.

[40] Patigny, J., Li, T. K., "Paper Presented at Proceedings of the 12th Annual Underground Coal Gasification Symposium", pp. 45~52, DOE/FE/60922 H1, August 24~28. 1986.

[41] Chandelle, V., Jacquemin, C. etal., *Fuel*, **72**(7), 949~963 (1993).

[42] Chandelle, V., Fabry, R. et al., "Paper Presented at Proceedings of the 12th Annual Underground Coal Gasification Symposium", pp. 53~59, DOE/FE/60922-H1, August 24~28, 1986.

[43] Stephens, D. R. et al., *Chem. Eng. Progr.*, **80**(2), 39~45 (1984).

[44] Hill, R. W., "Paper Presented at Proceedings of the 12th Annual Underground Coal Gasification Symposium", pp. 84~95, DOE/FE/60922-H1, August 24~28, 1986.

[45] Watkinson, A. P., Cheng, G. et al., in Kelly, J. F. (ed.), "Proceedings of the Coal Conversion Contractors' Review Meeting", pp. 295~316, Calgarg, Canada, November 14~16, 1984.

[46] Kikuchi, K., Suzuki, A., Mochizaki, T. et al., "Paper Prensented at 18th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference", pp. 443~448, Orlando, Florida, August 22, 1983.

## 基本参考文献

1. Schilling, H. D., Bonn, B., Krauss, U., Introduction by Peters, W., "Coal Gasification-Existing Processes and New Developments", Graham & Trotman Limited, London, 1981.
2. Nowacki, P., "Coal Gasification Processes", Noyes Data Corporation, Park Ridge, New Jersey, 1981.
3. Simbeck, K. R., Dickenson, R. L., Oliver, E. D., "Coal Gasification Systems: A Guide to Status, Applications and Economics", Final Report, EPRI AP-3109, Electric Power Research Institute, Palo Alto, California, 1983.
4. 邓渊主编,《煤炭加压气化》,第一版,中国建筑工业出版社,北京,1982年。

5. 寇公主编,《煤炭气化工程》,第一版,机械工业出版社,北京,1992年。
6. Schobert, H. H., "Coal, the Energy Source of the Past and Future", American Chemical Society, 1987.
7. Merrick, D., "Coal Combustion and Conversion Technology", Macmillan, 1984.
8. Qader, S. A., "Natural Gas Substitutes from Coal and Oil", Elsevier, 1985.
9. "Clean Coal Technology Demenstration Program-Update 1992", DOE/FE-0272, February, 1993.

mei de yehua

# 煤的液化　Liquefaction of Coal

梁东白　中国科学院大连化学物理研究所（统稿，1.，3.）
林励吾　中国科学院大连化学物理研究所（1.，3.）
马治邦　煤炭科学研究总院北京煤化学研究所（2.）
吴春来　煤炭科学研究总院北京煤化学研究所（2.）

1.　概述…… 415
2.　直接液化…… 416
2.1.　原理…… 416
2.2.　影响因素…… 416
2.3.　液化方法…… 417
2.3.1.　溶剂精炼煤法…… 417
2.3.2.　氢煤法…… 418
2.3.3.　供氢溶剂法…… 418
2.3.4.　俄罗斯可燃矿物研究所法…… 419
2.3.5.　NEDO 法…… 419
2.3.6.　褐煤液化法…… 420
2.3.7.　两段催化液化法…… 420
2.3.8.　煤油共炼法…… 421
2.4.　经济分析与评价…… 422
2.5.　直接液化产品…… 423
3.　间接液化…… 424
3.1.　传统的煤间接液化过程…… 424
3.1.1.　煤的气化…… 424
3.1.2.　合成气的净化…… 425
3.1.3.　费-托合成…… 425
3.1.4.　费-托合成的选择性…… 426
3.2.　新开发的间接液化技术及工艺过程…… 428
3.2.1.　MTG 过程…… 428
3.2.2.　Mobil 两段法…… 428
3.2.3.　MFT 两段法…… 429
3.2.4.　TIGAS 过程和 AMSTG 过程…… 430
3.2.5.　SMDS 过程…… 431
3.3.　经济分析与评价…… 431
参考文献…… 431

## 1.　概　述

煤的液化是指通过化学反应将煤转变为液态烃类混合物的过程。由于煤的氢碳比一般都低于液态烃，因此，煤的液化通常都伴随着煤的加氢过程。

煤的液化主要可区分为直接液化和间接液化两种方法。

在直接液化方法中，煤在较高的温度和压力下与气态氢及一种供氢溶剂发生反应，生成液体燃料或有机化工产品。通常，直接液化过程都加入催化剂以加速反应的进行。

在间接液化方法中，煤首先在高温下与氧及水蒸气反应，生成一氧化碳和氢气的混合气（称为合成气），然后再在一定的温度和压力下通过催化剂的作用而生成液态烃产物。

虽然煤的直接液化和间接液化都产生液态烃类作为反应产物，但两种方法所得产物的化学组成有着显著的差别。直接液化的产物通常富含芳烃，因此适合于制取高辛烷值汽油及芳烃类化工原料。而传统的间接液化过程所得产物一般以生成饱和烃为主，因而适用于制取高品质柴油，或作为制取石蜡、烯烃等的原料。近10多年来新开发的间接液化技术，大都采用了两段法工艺，其中第二段一般都使用具有强酸性和择形选择性的沸石分子筛作为催化剂，反应产物中有较高的芳烃含量，也能生产高辛烷值的汽油。

第一个煤直接液化的工业装置于1927年在德国莱拿（Leuna）市由德国法本公司（I. G. Farbenindustrie）建成投产[1,2]。到1943年，德国由煤直接液化生产的液体燃料达到4000kt/a。后来，随着廉价石油的大量开采，煤直接液化的工厂相继停产或转产，但技术研究和开发一

直在进行。在早期工业化的基础上，结合煤液化催化剂、供氢溶剂、溶剂重质化以及主要设备的研究和改进，使反应压力从70MPa降低到10MPa，开发出几十种煤直接液化的方法，其中比较先进的已完成了50～60t/d液化用煤的大型中试，设计出了日产$5\times10^4$bbl（1bbl＝158.987dm³）液化油的工厂。比较著名的工艺有：溶剂精炼煤法（SRC-Ⅰ，SRC-Ⅱ）、供氢溶剂法（EDS）、氢煤法（H-Coal）、前苏联可燃矿物研究所法（ИГИ）、英国溶剂萃取法和日本的溶剂分解法（NEDO）等。

80年代以来，重点研究改善煤直接液化工艺的经济性，开发了两段液化和煤-油共炼工艺技术。先进的两段液化法，其液化油收率高达77%（daf煤），由3t煤可以生产1t合成原油。

中国科学院石油研究所（大连）在50年代曾经开展过煤直接液化的实验室研究。从1980年开始，中国重新开展煤直接液化技术的研究，其目的是由煤生产洁净的优质及中质运输燃料和芳烃化工原料。煤炭科学研究总院北京煤化学研究所开展了国际合作，建成具有先进水平的煤炭液化、油品提质加工及分析检验实验室，在3套煤连续液化试验装置上进行了基础和技术研究，为深入进行工艺开发及设计大型煤直接液化工厂奠定了基础。

煤间接液化的经典过程是德国科学家费歇尔（Franz Fischer）和托洛普茨（Hans Tropsch）于1926年研究成功的[3]，即所谓的“费-托合成”（Fisher-Tropsch Synthesis）。1936年德国建成了4个费-托合成工厂，总生产能力达200kt/a。到1944年，德国共建成了9个煤间接液化工厂，总生产能力为700kt/a[4]。二次世界大战以后，由于中东地区发现了大量石油资源，煤的间接液化经济上已缺乏竞争力，煤间接液化的工厂绝大部分停止了生产，唯一例外的是南非的“南非煤油气公司”（South Africa Coal, Oil and Gas Corporation，简称SASOL公司）。由于这个国家拥有容易开采的廉价煤炭资源，加上石油来源受到限制，因此，他们仍依赖于煤的间接液化过程，即费-托合成过程作为提供液体燃料的主要手段。1955年，SASOL公司建成了第一套费-托合成装置，称为SASOL Ⅰ装置，生产能力为800m³液体燃料/d。1980年又建成SASOL Ⅱ装置，1982年建成SASOL Ⅲ装置，生产能力均各为8000m³/d[5]。目前，该公司年生产汽油2000kt，柴油1350kt，是世界上仅有的大型合成油基地。

到1973年，由于石油输出国组织采取限制石油输出措施，引发了所谓的“石油危机”。美国、欧洲、日本等工业发达国家发现过分依赖石油进口有较大风险，因而大力支持包括煤的间接液化在内的所谓“替代能源”的研究开发，使煤间接液化的技术又有了新的发展。在经典费-托合成的基础上，以提高合成燃料的选择性及品质为主要目标，先后开发成功了几种二段法的改进型费-托合成过程，或从合成气经过甲醇或二甲醚制造汽油的过程。代表性的过程有美国莫比尔公司（Mobil Co.）的浆态床与固定床串联的两段法费-托合成过程、丹麦托普索公司的合成气经过甲醇或二甲醚合成汽油的TIGAS两段法技术，日本三菱重工和科斯莫石油公司（Cosmo Co.）联合开发的AMSTG两段法过程，以及荷兰壳牌公司开发的费-托合成与加氢裂化二段法生产中油馏分的SMDS过程等[1,32]。

在50年代，中国科学院石油研究所（大连）也进行了熔铁催化剂流化床中压费-托合成技术的研究开发，并与锦州石油六厂合作建设了5000t/a的试验工厂装置[6]。后因发现了大储量石油资源而停止开发。到80年代初，从中国煤炭资源非常丰富的国情出发，中国科学院山西煤炭化学研究所研究开发成功了将传统的费-托合成与沸石分子筛催化剂改质相结合的二段MFT过程，并已在山西省建成2000t/a的工业试验装置，于1994年投入了生产试运转[1]。

## 2. 直接液化

煤的直接液化是煤在适当的温度和压力下，借催化剂作用加氢裂化成液态烃类（合成原油），生成少量气体烃，并脱除煤中氮、氧和硫等杂原子的深度转化过程。工业过程主要由原料煤破碎与干燥、煤浆制备、加氢液化、固液分离、气体净化、液体产物分馏和精制以及液化残渣气化制取氢气等部分组成。煤直接液化的主要产品是优质汽油、喷气燃料油、柴油和芳烃以及碳素化工原料，并副产燃料气、液化石油气、硫黄和氨等。工艺过程热效率高达70%，是一种先进的煤炭洁净利用技术。

### 2.1. 原 理

固体煤加氢液化的实质是煤受热分解，和产生的不稳定自由基碎片进行加氢裂解，使结构复杂的高分子煤转变成H/C原子比较高的低分子液态产物和少量气体烃。与此同时，伴随着脱除部分氮、氧和硫杂原子反应，以及在供氢不足情况下，由于自由基碎片发生缩聚反应，产生焦炭质物。

适宜的反应温度和供给足够的活性氢是煤直接液化的主要反应条件。活性氢的来源有：(a) 煤分子中氢的转移再分配；(b) 供氢溶剂提供；(c) 氢气中氢分子被催化剂活化；(d) 化学反应放出的氢，如变换反应（$CO+H_2O\longrightarrow CO_2+H_2$）。所以，煤直接液化过程应用氢分压、催化剂等条件，以促进煤的转化率和液化率，得到高质量的液化油，并减少氢耗量，防止结焦。

### 2.2. 影响因素

煤直接液化产物的性质和产率受原料煤的性质、溶剂、催化剂和反应温度及压力等条件影响。一种原料煤只有在适宜的液化反应条件下，才能得到较高的转化率和

油收率。

(1) 原料煤　煤的液化性能主要取决于煤的分子结构、组成和岩相组分含量，并与煤中矿物质的组成有关。活性组分大于80%、挥发分大于38% (daf❶煤)、芳香度小于0.7、碳含量82～85%、灰分小于10%的煤具有较高的转化率和油收率。年青烟煤和年老褐煤是适合直接液化的原料煤。褐煤液化活性较高，氧含量高，液化过程中用氢量比烟煤多。

(2) 溶剂　在煤液化过程中，溶剂起着溶解煤、溶解气相氢向煤或催化剂表面扩散、供氢和传递氢、防止煤热解的自由基碎片缩聚等作用。分子结构与煤相似的多环芳烃，对煤有较大的溶解能力。煤液化的起始溶剂可以选用高温焦油中的脱晶蒽油或石油减压渣油。在煤液化过程中，实际用的溶剂是煤直接液化油中的中质油和重质油的混合油，称作循环溶剂，其主要组成是2～4环的芳烃和氢化芳烃。中质油经过预先加氢，具有更好的供氢性能。

(3) 催化剂　催化剂活性和选择性影响煤液化的反应率、转化率、油收率、气体产率和氢耗量以及反应温度和压力。煤直接液化工艺过程中使用的催化剂是铁系或镍、钼等催化剂。Co-Mo/$Al_2O_3$，Ni-Mo/$Al_2O_3$ 和 $(NH_4)_2MoO_4$ 等催化剂活性高，用量少，但价格贵，需要再生反复使用。$Fe_3O_4$、$Fe_2O_3$、$FeS_2$、$FeSO_4$ 等铁系催化剂活性低，用量较多，但来源广，价格便宜，不用再生，称之为可弃性催化剂。氧化铁和硫或硫化钠组成的铁硫系催化剂也具有较高的活性，在煤加氢液化条件下，硫转变成$H_2S$，它使氧化铁转变成活性较高的硫化铁，并有供氢和传递氢的作用。硫铁矿、钛铁矿、铝厂赤泥、钨矿渣、黄铁矿等也具有液化活性，减少矿石粒度、增加分散度是改善催化剂活性的重要途径。

(4) 温度　煤热分解是加氢液化的先决条件。煤加氢的起始温度与煤热分解的起始温度大致相同，最高温度低于煤胶质体的结焦温度。煤加氢液化温度范围一般在400～475℃，提高液化反应温度有利于增加煤液化反应速率和转化率，但也导致生成气体和焦炭反应增加。

(5) 压力　煤加氢液化过程中，高的反应压力有助于氢气在溶剂中溶解，抑制煤分解生成过多气体，增加油产率。高的反应压力也带来设备投资增加和操作困难。煤直接液化工艺技术发展方向是降低反应压力。1943年煤液化工业的反应压力高达70MPa。1980年以来，煤液化反应压力已降低到10～20MPa。

## 2.3. 液化方法

### 2.3.1. 溶剂精炼煤法

煤在溶剂中，借助高温和氢压作用，进行溶解和加氢液化反应，生成较小分子碳氢化合物、轻质油和气体。在反应过程中，溶剂起着溶解气相氢，并传递给煤的作用，从而促进和加强了煤的溶解液化。溶解的煤进一步加氢裂解，生成轻质油和气体。该法有SRC-Ⅰ和SRC-Ⅱ两种工艺，它们之间的主要区别在于SRC-Ⅰ加氢量少(1～2%)，加氢裂化程度浅，产品以高分子固体溶剂精炼煤(SRC)为主；SRC-Ⅱ加氢量大(3～5%)，加氢裂化程度深，产品以低分子液体为主[7]。

(1) SRC-Ⅰ法　其工艺流程示于图1。粒度小于0.3mm的煤粉与过程循环溶剂混合制成煤浆，与氢气混合以后，经过预热器，进入溶解液化反应器。在温度440～470℃，压力12～14MPa条件下，进行煤的溶解和加氢液化反应。

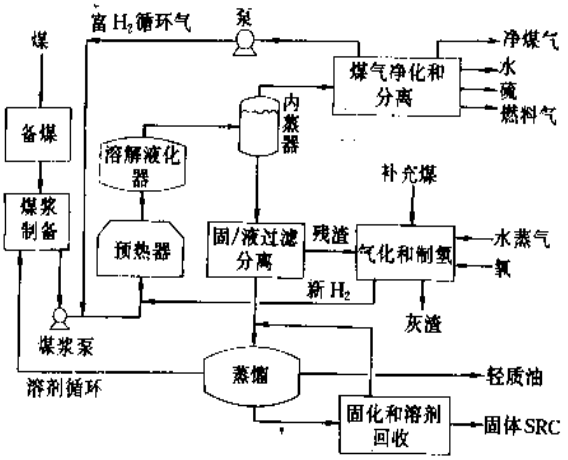



图1　SRC-Ⅰ工艺流程

液态反应产物用过滤方法进行固液分离。滤液热沉淀脱灰以后，进行蒸馏，回收轻质馏分油和过程溶剂，未蒸出的重质液体冷却固化后，即是主要产品溶剂精炼煤(SRC)。滤渣气化生产过程需要的氢气，也可直接作锅炉燃料。SRC-Ⅰ的典型产品产率列于表1。

固体SRC产品灰含量小于0.1%，软化点178～206℃，热值38.7MJ/kg，是优质的锅炉燃料，也可以作为炼焦配煤的粘合剂，炼铝工业的阳极焦，生产碳素材料的原料或进一步加氢裂解成液体燃料油。

SRC-Ⅰ法完成液化煤50t/d半工业试验装置试验，设计出大型工厂。工厂的单位系列规模为处理煤能力6000t/d，工厂的最经济规模由5个单元系列组成，相当于日生产100000bbl油的石油炼厂。

(2) SRC-Ⅱ法　该法是SRC-Ⅰ工艺的改进，其特点是溶解液化反应器的液态产物部分再循环，作为配煤浆的溶剂的组成，因而增加了煤浆中具有催化作用的矿

❶ daf为无水无灰基，下同。

表1 SRC-Ⅰ的典型产品产率，%（重量，daf煤）

| 物　质 | 产　率 |
|---|---|
| 固体SRC | 63 |
| $C_1$～$C_4$气体 | 6 |
| $C_5$～180℃油 | 6 |
| 180～400℃油 | 10 |
| 未溶解煤 | 7 |
| $H_2S$ | 2 |
| $CO+CO_2$ | 2 |
| $H_2O$ | 6 |
| 氢耗 | 2 |

物质含量，延长了煤溶解有效时间，加深了煤加氢裂解深度，从而生成大量液体和气体产品。

在SRC-Ⅱ法中，液化反应产物中含有大量液体，用减压蒸馏法回收产品油。同SRC-Ⅰ工艺相比较，取消了过滤、SRC产品干燥和固化过程，因而简化了工艺。该法热效率70%，液化烟煤的典型产品产率列于表2。

表2 SRC-Ⅱ的产品产率，%（重量，干煤）

| 物　质 | 产　率 |
|---|---|
| $C_1$～$C_4$气体 | 16.6 |
| 液体（$C_5$～450℃） | 43.7 |
| 固体SRC | 20.2 |
| 未溶解煤 | 3.7 |
| H/C | 9.9 |
| $H_2S$ | 2.3 |
| $CO+CO_2$ | 1.1 |
| $H_2O$ | 7.2 |
| 氢耗 | 4.7 |

### 2.3.2. 氢煤法

氢煤法（H-Coal）液化为煤借助高温和催化剂作用，在氢气压力下裂解成较小分子液体烃类燃料的过程。由美国碳氢化合物研究公司（HRI）于1973年开发的一段煤催化加氢液化的氢煤法，是采用石油渣油催化加氢裂化的沸腾床反应器和高活性载体催化剂，由煤直接生产合成原油或洁净锅炉燃料油[8]。

煤与过程循环溶剂制成煤浆，用煤浆泵加压到20.0MPa，与氢气混合以后，经过预热器，进入装有颗粒状的Co-Mo/$Al_2O_3$或Ni-Mo/$Al_2O_3$催化剂的沸腾床反应器。由于反应器内部设有循环管，底部装有循环泵，以及适当的煤粒和催化剂颗粒大小的比例，反应过程中的残煤、灰分及汽液态产物，由反应器顶部导出，少量重质反应产物由循环管导出，经循环泵再返回反应器，因而催化剂留于反应器内，只保持沸腾状态。反应过程中不断排放少量用过的催化剂，补充新催化剂，以稳定床层内催化剂的活性。煤在氢气压力20MPa，温度425～450℃，供煤速度240～800kg/($m^3$·h)，催化剂补充量为每吨煤0.23～1.4kg条件下液化。气态产物经冷凝、净化处理，回收过程循环氢，副产燃料气、$NH_3$和元素硫；液态产物在闪蒸器分出轻质油以后，用水力旋流器回收过程循环溶剂，然后经过常减压蒸馏，分出各种馏分油。固体残渣用作燃料或气化原料，生产过程用氢。

改变过程的供料速度、催化剂活性、温度和压力等条件，氢煤法的产品可以是合成原油，也可以是燃料油。表3是液化烟煤的典型产品构成。

表3 氢煤法的产品构成

| 指　标 | 产品方向 | |
|---|---|---|
| | 合成原油 | 燃料油 |
| 产品产率，%（重量，daf煤） | | |
| $C_1$～$C_3$气体 | 10.7 | 5.4 |
| $C_4$～206℃油 | 17.2 | 12.1 |
| 206～346℃油 | 28.2 | 19.3 |
| 346～528℃油 | 18.6 | 17.3 |
| >528℃重质油 | 10.0 | 29.5 |
| $H_2O$，$NH_3$，$H_2S$，CO，$CO_2$ | 15.0 | 12.6 |
| 未转化煤，% | 5.2 | 6.8 |
| 煤转化率，% | 94.8 | 93.2 |
| 氢耗，% | 4.9 | 3.2 |

1983年，美国完成日液化煤600t的氢煤法半工业试验装置试验，设计出日生产$5\times10^4$bbl合成原油的煤液化工厂。液化1t伊里诺斯烟煤（干基），生产合成原油3.9bbl，催化剂用量0.45kg，工艺的热效率68%。

### 2.3.3. 供氢溶剂法

供氢溶剂法（EDS）是煤借助供氢溶剂作用，在较高温度和压力下，溶解加氢液化生成馏分油和气体烃过程。由美国埃克森研究工程公司开发，其特点是循环溶剂在单独固定床反应器中，用高活性催化剂预先加氢成供氢溶剂，煤加氢和溶剂加氢分开，改进了工艺过程和溶剂质量控制，从而改善了工艺运行性和灵活性。石脑油产率变化范围25～55%，液化煤种适应性好，可以液化烟煤、次烟煤和褐煤。煤液化减压残渣用灵活焦化的混合油。图2列出该法示意流程。

煤粉和循环供氢溶剂混合制成煤浆，与预热的氢气混合以后，进入液化反应器。煤在温度425～460℃，氢气压力10～14MPa条件下，停留30～100min，进行加氢液化反应。液态反应物分成馏分油和循环溶剂，后者经过加氢转变成供氢溶剂，以利煤的溶解，生成较多的馏分油。减压蒸馏残渣中，含碳约30%，送到由循环流化床

的焦化和气化结为一体的灵活焦化装置处理，回收5～7%油以及燃料气。

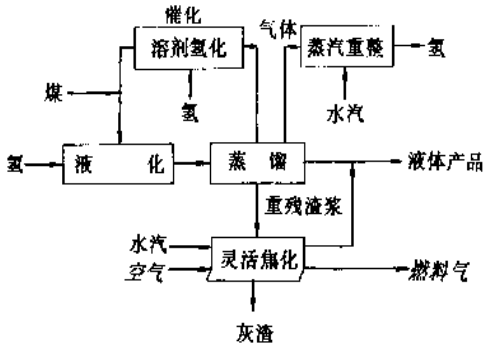



图2　EDS工艺流程简图

1985年，EDS法在美国完成250t/d煤半工业装置试验研究，烟煤油收率55～60%，次烟煤44～50%，褐煤47%。设计出日液化烟煤3000t EDS法液化工厂，其产品量列于表4。

表4　EDS液化工厂产品量

| 产　品 | 产　量 | | |
|---|---|---|---|
| | $m^3/d$ | bbl/d | 当量燃料油 bbl/d |
| $C_3$液化石油气 | 464 | 2915 | 1780 |
| $C_4$液化石油气 | 392 | 2465 | 1630 |
| 石脑油 | 3770 | 33710 | 20100 |
| 混合燃料油 | 5868 | 36910 | 36680 |
| 总　计 | 10494 | 76000 | 60240 |

### 2.3.4.　俄罗斯可燃矿物研究所法

该法为褐煤在较低氢气压力下，借助含有高活性乳化催化剂的重质化供氢溶剂作用，转变成烃类液体燃料油过程。由俄罗斯可燃矿物研究所（ИГИ）开发，建成处理十褐煤CT-5液化试验工厂[9]。

坎斯克-阿钦斯科褐煤与煤加氢液化油中沸点大于400℃馏分（溶剂重质化）和加氢精制的300～400℃馏分（供氢溶剂）混合物（70∶30）制成煤浆，并往煤浆中加入乳化催化剂（占def煤0.025% Mo，2% S）和防止煤一次热解产物发生二次缩合反应的阻化剂1～5%。煤浆与氢气混合以后，经过管式炉预热到300℃，然后进入空管式一段加氢液化反应器。煤在压力10MPa，温度425～435℃，煤浆供料体积空速0.8～1.2$h^{-1}$条件下进行催化加氢液化反应，放出热量1.67～1.80MJ/kg煤，在氢耗2.5～2.8%情况下，煤转化率82～90%。

液态反应产物用蒸馏法分出馏分油。沸程300～400℃馏分，经过加氢精制，制取含氢12.8%、含芳香烃37.5%的供氢溶剂组分；沸程大于400℃馏分主要化合物是2～4环氢化芳香烃，烷烃和环烷烃含量20%，用作重质溶剂组分。

在褐煤加氢液化过程中，催化剂主要成分钼的98%转入液化残渣中，其存在的主要形态是$MoS_2$、$CaMoO_4$和$MoO_3$。煤液化残渣用作燃料，在温度1600～1700℃的涡流燃烧炉里燃烧，生产蒸汽和动力，同时回收转变成气态的钼化物重复使用。表5列出坎斯克-阿钦斯科煤液化的物料平衡。

表5　ИГИ法物料平衡，%（重量，煤浆基）

| 收　入 | | 支　出 | |
|---|---|---|---|
| 煤浆 | | 液体产物 | |
| 煤＋本质素 | 45.5 | 沸点 | |
| 溶剂 | 53.5 | <180℃ | 6.9 |
| 硫 | 0.9 | 180～300℃ | 8.5 |
| 钼 | 0.02 | 300～400℃ | 26.6 |
| 氢 | 2.5 | 400℃ | 39.7 |
| | | 废渣 | 7.6 |
| | | 气体 | 8.4 |
| | | 水 | 4.7 |
| 总　计 | 102.4 | 总　计 | 102.4 |

### 2.3.5.　NEDO法

该法为烟煤借助催化剂和供氢溶剂作用，在相对较温和条件下，转变成以轻、中质馏分油为主要产物的过程。1983年由日本新能源产业技术综合开发机构（NEDO）开发，其特点是在烟煤加氢液化反应中，使用廉价的合成铁硫系催化剂。循环溶剂是中、重质油预先单独加氢的供氢溶剂，用蒸馏法进行固液分离，适于从次烟煤到烟煤的两段液化工艺技术[10]。

烟煤粉、催化剂和预加氢的中、重质溶剂油（沸程220～538℃）混合，制成煤浆，与氢气混合以后，经过预热器，进入加氢液化反应器。煤在压力18.0MPa，温度450℃，停留时间60min条件下进行液化反应。反应产物汽液分离后，液态产物用蒸馏方法切割成轻油、中油和重油，蒸馏残渣用作燃料。煤液化油中，沸程350～538℃馏分和沸程220～350℃的部分馏分经过预先单独加氢，用作供氢溶剂。煤液化用的氢气，由焦炉煤气，经吸附分离（PAS法）制取。

1987年，NEDO法设计出处理量150t/d烟煤液化半工业试验装置，其标准反应条件和液化产品产率列于表6和表7。

表6 NEDO法液化条件

| 参数 | 数据 |
|---|---|
| 反应温度，℃ | 450 |
| 压力，MPa | 18.0 |
| 停留时间，min | 60 |
| 煤浆浓度，% | 40 |
| 气浆比，$m^3$（标准状况）/kg | 0.7 |
| 催化剂，%（重量，干煤） | 3 |
| 硫黄，%（重量，干煤） | 1.2 |

表7 NEDO法产品收率，%（daf煤）

| 产品 | 收率 |
|---|---|
| 氢耗量 | 6.30 |
| 水产率 | 12.15 |
| 气产率 | 19.60 |
| 油产率 | 52.04 |
| 轻油 | 26.08 |
| 中油 | 24.75 |
| 重油 | 1.21 |
| 残渣 | 34.06 |

### 2.3.6. 褐煤液化法

此法为褐煤借助催化剂和供氢溶剂作用，在适宜的温度和压力下，转变成液体烃类燃料的过程。由日本和澳大利亚联合开发，其工艺由煤浆脱水、一段加氢液化、溶剂脱灰和二段加氢等过程组成。在较温和液化条件下，由维多利亚褐煤得到优质油收率50%以上，具有工艺热效率较高，设备运转可靠性好，便于大型化等优点[101]。

含水50～60%的维多利亚褐煤、铁系催化剂和溶剂混合制成煤浆，然后在管式干燥器中，于压力2～3MPa、温度143℃条件下进行脱水，脱除97%水的煤浆，经过预热，进入一段加氢液化反应器。煤在压力15MPa、温度450℃条件下进行液化反应。液态反应产物用蒸馏法回收重质脱灰油，并与馏分油混合，送入第二段加氢反应器。混合油用镍钼催化剂，在固定床反应器中加氢裂化，脱除氮、硫和氧等杂原子，生成优质馏分油和供氢溶剂。

1990年，褐煤液化法在澳大利亚完成处理量50t/d褐煤的半工业装置试验，一段加氢油收率为51%，二段加氢油收率3%，第二段催化剂稳定运转1700h，煤浆干燥器的一段脱水率73%，二段脱水率为97%。

### 2.3.7. 两段催化液化法

此法为煤在依次相连的两个反应器中（二段），借助高温和催化剂作用，加氢裂化成较小分子的液体产物的过程。由美国碳氢化合物研究公司（HRI）开发。其特点是煤加氢液化过程的第一和第二段都是用沸腾床反应器和高活性载体颗粒状催化剂（Co-Mo/Al203）或（Ni-Mo/Al203），两个反应器既分开又紧密相连，使煤的溶解加氢和加氢裂化反应各自都在最佳反应条件下进行，生成较多的馏分油，较少的气体烃，油品质量好，氢利用率高。图3列出两段催化液化工艺流程。

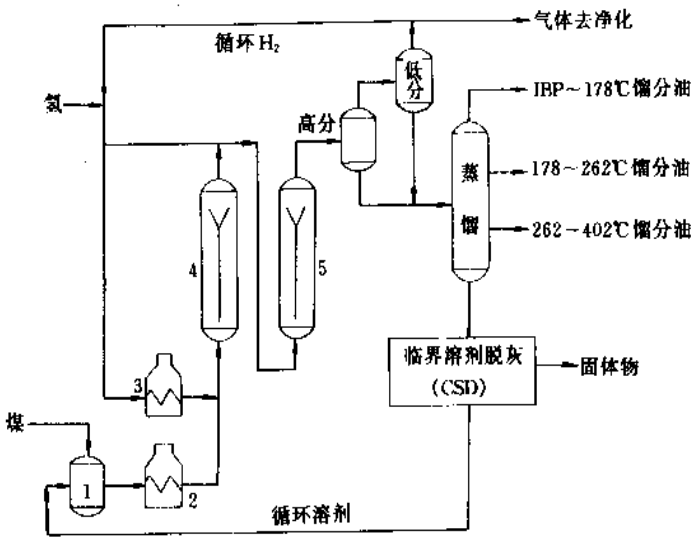



图3 两段催化液化工艺流程

1 煤浆制备罐；2 煤浆预热器；3—氢预热器；4—一段催化反应器；5 二段催化反应器

煤和过程循环溶剂制成煤浆，与氢气混合以后，经过预热器进入第一段反应器，进行煤溶解及其自由基碎片加氢反应，防止了缩聚，生成了较多的重质供氢溶剂。第二段反应器的反应温度较高，使未溶解煤及重质液体产物进一步加氢裂解，转变成馏分油，脱除氮、氧和硫等杂原子。反应产物首先用氢气淬冷，然后分成气相和液态产物。液态产物通过常、减压蒸馏，分出馏分油，残渣用临界脱灰装置（CSD）处理，回收沸点高于402℃的重质残油，用作重质循环溶剂。表8中列出两段催化液化法液化烟煤时产品的典型性质和产率[12]。

**表8　两段催化液化法产品性质和产率**

| 指　　标 | 数　　据 |
|---|---|
| 产率，%（重量，daf煤） | |
| $C_1$～$C_4$ | 8.6 |
| $C_4$～272℃ | 19.7 |
| 272～346℃ | 36.0 |
| 346～402℃ | 22.2 |
| 氢耗，%（重量，daf煤） | 7.3 |
| 煤转化率，% | 96.8 |
| $C_4$～402℃产率，%（重量，daf煤） | 77.9 |
| bbl/t（daf煤） | 5.0 |
| 氢利用率（单位氢耗生成油量） | 10.7 |
| $C_{4+}$馏分油性质 | |
| 比重指数（API） | 27.6 |
| H，% | 11.73 |
| N，% | 0.25 |
| S，% | 0.01 |

1988年，美国设计了处理烟煤12805t/d的两段催化液化法液化工厂，其中液化用煤8400t，产优质汽油13170bbl/d，柴油28778bbl/d，液化石油气289bbl/d，硫黄329t/d，氨143t/d。

### 2.3.8.　煤油共炼法

此法为煤和石油渣油混合制成煤浆，在较高的温度和压力下，进行催化加氢裂化和液化反应，将煤和石油渣油同时转变成馏分油，制取优质汽油、喷气燃料油和柴油，副产液化石油气、燃料气、硫和氨的过程。在反应过程中，渣油作固体煤液化的供氢溶剂，固体煤和灰促进渣油转变成轻、中质馏分油，防止渣油结焦，吸附渣油中卟啉结构的金属络合物，脱除镍、钒等重金属。由于这种协同作用，煤油共炼法油产率高，油品质量好，氢耗较低，可以处理劣质渣油，对原料煤有较好的适应性，更适合褐煤液化。

美国碳氢化合物研究公司（HRI）开发的煤油共炼法是采用沸腾床催化加氢裂化反应器和高活性颗粒状载体催化剂（Co-Mo/$Al_2O_3$，Ni-Mo/$Al_2O_3$），煤浆一次通过反应器（只有煤浆含煤浓度较高时，才用少量重质循环溶剂）[13]。其工艺流程示于图4。

石油渣油和煤制成含煤40～50%的煤浆，同氢气混合以后，经过预热器，依次通过两个装有颗粒状催化剂的沸腾床反应器，在温度400～470℃，氢气压力15～20MPa条件下进行加氢裂化和液化反应。液态产物用常、减压蒸馏法切割回收轻、中质馏分油。表9中列出煤油共炼法的典型性能。

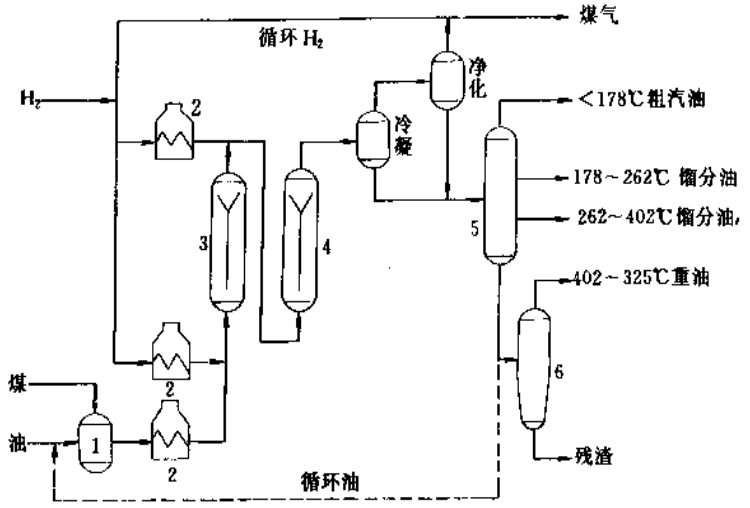



图4　煤油共炼工艺流程

1—制浆罐；2—预热器；3—一段催化反应器；4—二段催化反应器；5—常压蒸馏塔；6—减压蒸馏塔

表9 煤油共炼法性能

| 指 标 | 数 据 |
|---|---|
| 工艺性能 | |
| 沸点高于528℃渣油转化率,% | 82～92 |
| 煤转化率,%（daf煤） | 90～95 |
| 脱硫率,% | 85～95 |
| 脱氮率,% | 65～75 |
| 脱金属率,% > | 95 |
| 氢耗,% | 3～5 |
| 产品产率,%（重量）（daf煤）. | |
| $C_1$～$C_3$气体 | 5～8 |
| $C_4$～178℃油 | 15～20 |
| 178～528℃油 | 50～60 |
| 油品质量（178～528℃油） | |
| API | 25 |
| S,% | 0.1～0.2 |
| N,% | 0.2～0.3 |

## 2.4. 经济分析与评价

煤炭直接液化是由煤生产洁净液体燃料的先进技术。1960年以来，相继开发了第二代的各种工艺技术，设计出大型煤直接液化工厂，80年代以来，又开发了两段催化液化和煤油共炼工艺，在技术上已具备建设大型工厂的条件，经济上因投资大，液化油成本高，尚有风险性。但随着技术不断进步，油收率和油品质量的提高，氢气的高效利用，煤直接液化油成本在逐步下降。美国煤液化油成本在1995年将下降到25美元/bbl。当石油价格上涨到30～40美元/bbl时，煤炭直接液化在经济上就具备建设发展大型工厂的条件。另外，煤直接液化工厂的发展也取决于各地区对煤液化油的需要程度和建设工厂的条件。

(1) 中国建设液化工厂的经济分析 1983年，中国、日本和美国有关研究单位和公司共同完成了在中国兖州矿区采用氢煤工艺技术建设一座年处理煤3.5Mt、生产合成原油1300kt、液化气832kbbl、氨29kt和硫黄84kt的液化工厂的初步可行性研究，总投资是38亿元[14]。

原料煤以30元/t计，合成原油出厂价格是71元/bbl，其中运转费占44%，利息与偿付贷款8.4%，税金和上缴金占34.2%，利润13.4%，外加副产品收入，利润总计则是24%。

液化工厂运转20年，总销售收入413亿元，除偿还国内外贷款外，上交国家利税金141.8亿元，工厂本身净利润69.8亿元，税后为12.9%。中国具备良好的建设液化工厂的条件，且有很好的发展前景。

(2) HRI的两段催化液化和煤油共炼工艺的经济性 在煤炭直接液化工艺中，HRI的两段催化液化和煤油共炼工艺是最具备条件建设工厂的技术。两段催化液化工艺同第二代的氢-煤法相比较，油收率增加53%，液化1t煤（daf）生产5.0bbl油，馏分油质量提高，杂原子含量减少50%，相当于原油的液化油成本在1990年已降低到33.90美元/bbl；煤油共炼法液化工厂的总投资只是两段催化液化的67.5%，生产的馏分油成本相当于原油价格是28～24美元/bbl，而且油中芳香烃含量适中，便于加工成优质运输燃料油。

1990年，美国Mitre公司作出日生产100kbbl粗馏分油的两段催化液化、煤油共炼法液化和石油渣油加工的氢-煤法三种工艺建厂的经济评价[15]。工厂的原料和产品量列于表10。

表10 三种工艺工厂的原料和产品量

| 项 目 | 两段催化液化法 | | 煤油共炼法 | | 氢煤法 | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 产 量 | | 产 量 | | 产 量 | |
| | t/d | bbl/d | t/d | bbl/d | t/d | bbl/d |
| 液化用煤（干煤） | 27322 | | 11356 | | 0 | |
| 生产蒸汽用煤 | 2669 | | 1461 | | 793 | |
| 制氢用煤 | 9540 | | 4369 | | 1853 | |
| 常压煤渣 | 0 | 0 | 10406 | 57973 | 17206 | 95200 |
| 石脑油 | 5076 | 36118 | 3454 | 25442 | 3149 | 24395 |
| 中质油 | 8575 | 53493 | 8135 | 52442 | 6505 | 43187 |
| 重质油 | 1856 | 10387 | 3724 | 22311 | 5231 | 32410 |
| 加氢精制油 | 15430 | 106850 | 15107 | 104614 | 14672 | 101611 |
| 汽油 | 14786 | 114330 | 14477 | 111937 | 14060 | 108724 |

表11 三种工艺工厂的建设总投资、生产经营费及产品价格

| 项 目 | 两段催化液化法 | 煤 油共炼法 | 氢煤法 |
|---|---|---|---|
| 建设费用（1000美元） | | | |
| 液化 | 1286594 | 924358 | 662932 |
| 固体分离 | 127224 | 0 | 0 |
| 制氢 | 757083 | 485608 | 284493 |
| 其他 | 534949 | 364581 | 247623 |
| 总建投资 | 2750850 | 1774546 | 1191048 |
| 总投资 | 4358360 | 2941057 | 2098219 |
| 经营费用（1000美元） | | | |
| 煤（22.70美元/t） | 296130 | 130084 | 19820 |
| 渣油（16美元/bbl） | 0 | 306097 | 502703 |
| 其他 | 371923 | 265873 | 203546 |
| 副产品回收 | −110472 | −89460 | −36178 |
| 加氢精制 | 127326 | 95020 | 44421 |
| 总的净经营费 | 684907 | 707614 | 734311 |
| 产品价格（美元/bbl） | | | |
| 粗馏分油 | 38.95 | 33.45 | 31.52 |
| 加氢精制油 | 40.07 | 34.72 | 32.35 |
| 汽油 | 42.69 | 37.81 | 35.75 |
| 相当原油 | 32.90 | 28.24 | 26.27 |

在自有资金占 25%，贷款利率 8%，建设时间 5 年，工厂寿命 25 年，上交所得利税 34%，交纳年限 16 年，通货膨胀率 3%，自有资金收益率 15%的经济条件下，三种工厂的建设总投资、生产经营费以及产品价格列于表 11。

## 2.5. 直接液化产品

煤直接加氢液化生成的馏分油与石油相比含有较多的芳香烃、氮、氧杂原子和不饱和烃类化合物，氢含量较低，不含渣油，化学性质不稳定。因此煤液化油必须要进行加氢精制，然后再用石油精炼工艺技术，生产高辛烷值汽油、芳香烃化工原料、喷气燃料和柴油。煤液化油加工成各种产品的工艺条件，主要取决于原料油的氢含量、杂原子含量和馏程沸点范围。图 5 是煤液化油制取各种燃料油示意流程[16]。

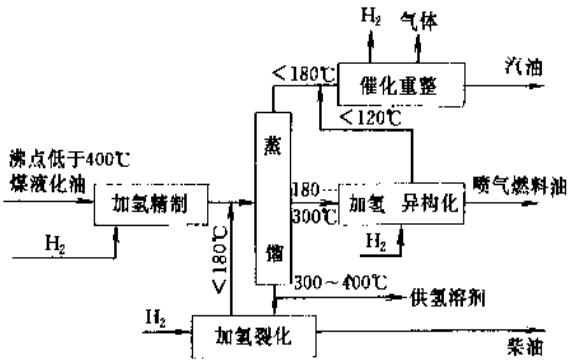



图 5　煤液化油加工流程

(1) 加氢精制油　煤液化油的加氢精制是为了制取催化裂化和催化重整的合格原料油。沸程 $C_4$～400℃的煤液化油精制是用石油工业加氢精制催化剂，在氢气压力 8.0MPa 条件下，于两段固定床反应器中进行的。第一段温度 230～250℃，主要是使油中不饱和化合物加氢。第二段温度 400℃，使含氮、氧和硫的化合物加氢裂化和部分芳烃加氢[17]。加氢精制过程的油产率 96%，生成气体 3.1%，氢耗 1.7%。原料油和加氢精油性质列于表 12。

加氢精制油中，沸程 300～400℃馏分油含有较多的四氢化萘、蒽、菲系化合物，它们是煤液化过程较好的供氢溶剂组分。

(2) 汽油和芳烃　沸点低于 180℃的加氢精制油，含有较多的环状化合物，具有很好的催化重整性。在氢气压力 4.0MPa，温度 480℃条件下，用铂催化剂进行催化重整，制得的汽油密度为 0.79g/cm³，初馏点 180℃，发动机法测定的辛烷值大于 100，是优质汽油掺合料。汽油中芳香烃含量 9.2%（重量），也是提取苯、甲苯和二甲苯的原料油。表 13 列出汽油中芳香烃的组成。

表 12　沸点低于 400℃煤液化油及其加氢精制油性质

| 指　　标 | 煤液化油 | 加氢精制油 |
|---|---|---|
| 密度，g/cm³ | 0.893 | 0.846 |
| 烃族组成，%（重量） | | |
| 烷烃和环烷烃 | 66.0 | 68.5 |
| 芳香烃 | 34.0 | 31.5 |
| 元素分析，%（重量） | | |
| C | 86.16 | 87.10 |
| H | 11.5 | 12.81 |
| S | 0.62 | 0.04 |
| N | 0.38 | 0.05 |
| O | 1.34 | |
| 油收率，% | | 96.0 |
| 氢耗，%（重量） | | 1.7 |
| 油馏分组成，%（重量） | | |
| <180℃ | 11.5 | 15.0 |
| 180～300℃ | | 34.1 |
| 300～400℃ | | 46.8 |
| 气体组成，%（重量） | | |
| $CH_4$ | | 0.9 |
| $C_2H_6$ | | 0.7 |
| $C_3H_8$ | | 0.6 |
| $H_2S$ | | 0.6 |
| $NH_3$ | | 0.3 |
| $H_2O$ | | 2.0 |
| 损失，%（重量） | | 0.6 |

表 13　汽油的芳香烃组成

| 化　合　物 | 产率，%（重量） | |
|---|---|---|
| | 占芳香烃 | 占汽油 |
| 苯 | 18.6 | 13.3 |
| 甲苯 | 41.3 | 32.7 |
| 乙苯 | 20.2 | 16.0 |
| 间二甲苯 | 1.5 | 1.2 |
| 对二甲苯 | 4.4 | 3.5 |
| 邻二甲苯 | 2.3 | 1.8 |
| 异丙基苯 | 4.7 | 3.7 |
| 正丙基苯 | 1.8 | 1.4 |
| 1,3,5-三甲苯 | 2.5 | 2.0 |
| 1,2,4-三甲苯 | 3.5 | 2.8 |
| 1,2,3-三甲苯 | 0.3 | 0.2 |
| 二乙基苯 | 0.7 | 0.6 |
| 总　　计 | 100.0 | 79.2 |

(3) 喷气燃料油 由沸程180～300℃煤液化的加氢精制油生产喷气燃料油，要将芳烃含量减少到10%以下，以符合烟点的指标。在氢气压力4MPa，油体积空速0.5h$^{-1}$，氢油体积比1500，用钯铝催化剂，分别在温度400℃和290℃条件下进行正构烷烃异构化和芳香烃加氢，使其转化率和加氢率分别为85%和83%。制得的喷气燃料油中，2～3环的环烷烃含量较高，密度0.8126g/cm$^3$，结晶温度－60℃，燃烧热值43.3MJ/kg，是极好的喷气燃料油。反应过程的轻质油进一步催化重整，生产高辛烷值汽油。

(4) 柴油 沸程300～400℃的加氢精制油含氢12.8%（重量）、芳香烃31.8%（重量），除用作供氢溶剂组分以外，多余部分用沸石催化剂，在温度380℃，氢气压力4MPa，油体积空速0.5h$^{-1}$，氢油体积比1000条件下，进行加氢裂化，可以得到汽油43.6%，柴油42.2%，气体烃15.4%。气体烃中主要成分是$C_3H_8$和$C_4H_{10}$，$C_4$的异构物是正构物的2.5倍。沸程179～361℃的柴油，其密度为0.86g/cm$^3$，烷烃和环烷烃含量67.9%，芳香烃含量32.1%，十六烷值40。由煤直接液化油制取柴油氢耗量4.2%（重量）。

## 3. 间接液化

煤的间接液化一般是通过下列几个步骤进行的，即：

a. 煤的气化 在较高温度下使煤与氧及水蒸气反应产生粗合成气（CO与$H_2$的混合气）。

b. 合成气的变换 通过CO与$H_2O$反应生成的$CO_2$和$H_2$的水-气变换反应来对合成气中$H_2$/CO的比例进行调节，使之满足下一步合成反应的要求。

c. 粗合成气的精制 将粗合成气中除$H_2$及CO以外的杂质如灰分、焦油、$CO_2$、含硫化合物等进行净化以保证合成反应中的催化剂不致中毒而失效。

d. 合成反应 在合适的温度、压力以及催化剂的作用下，CO与$H_2$反应生成烃类产物及部分含氧有机化合物。典型的合成反应是所谓的费-托合成，即CO与$H_2$在铁、钴等催化剂作用下直接合成烃类。除此之外，合成气还可在合适催化剂存在下先生成甲醇或二甲醚中间物，然后再在分子筛催化剂作用下生成烃类产物。

e. 合成产物加工 将合成产物加工生产市场产品如汽油、柴油、石蜡等。

### 3.1. 传统的煤间接液化过程

费-托合成是传统的煤间接液化过程。无论是在30～40年代的德国，还是在50年代以后的南非，都是使用费-托合成作为煤间接液化的方法，其生产规模已达4000～5000kt/a，且已有长期的操作经验，因而工艺技术上已比较成熟。

费-托合成流程方框图示于图6。

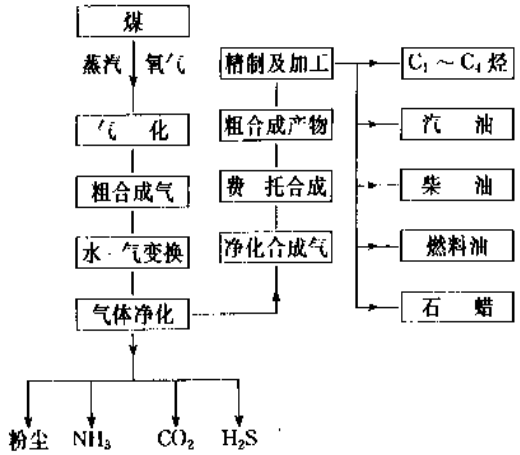



图6 费-托合成流程方框图

#### 3.1.1. 煤的气化

煤间接液化的特点之一就是第一步必须将煤气化以得到合成气。煤的气化实质上是一个很复杂的过程（另见煤的气化），其主要反应是碳与水蒸气及$CO_2$的放热反应。此外，还伴随有碳与氧作用生成CO及$CO_2$的燃烧反应，CO与$H_2O$作用生成$CO_2$和$H_2$的水-气反应，以及CO加氢生成甲烷的甲烷化反应等。至于煤的气化所使用的温度、压力等条件是随所使用的气化技术而定的。30～40年代德国费-托合成工厂使用的是间歇吹气式蓝水煤气发生装置，即气化炉中的焦炭先经历在空气中加热的周期，然后再进行在焦炭床中通蒸汽而产生合成气[18]。这一过程是在常压下进行，出口气体温度为973K，过程的热效率约为50%。

50年代以来，煤的气化技术有了很大的发展，出现了多种新一代的气化过程。南非SASOL公司费-托合成装置使用的是联邦德国鲁奇干灰固定床气化技术。这种气化过程使用2.4MPa压力操作，出口气体温度813K。这种技术的优点是氧耗低和碳转化率高，而其缺点则是高蒸汽消耗，并生成一定量的甲烷、焦油及酚类。此外，这种气化炉还要求进料煤具有均匀的粒度。这种气化炉的热效率约为65%[19]。

上述两种气化过程的操作参数列于表14。

表14 蓝水煤气式及干灰鲁奇式气化装置操作参数

| 操作参数 | 气化装置 | |
|---|---|---|
| | 蓝水煤气 | 干灰鲁奇 |
| 气化压力，MPa | 常压 | 2.4 |
| 出口气温度，K | 973 | 810 |
| 气化类型 | 水煤气 | 固定床 |
| 进料比 | | |
| 蒸汽：煤（无灰干基） | 1.5[a] | 1.34 |
| 氧气：煤（无灰干基） | | 0.36 |

续表

| 操作参数 | 气化装置 | |
|---|---|---|
| | 蓝水煤气 | 干灰鲁奇 |
| 粗合成气组成，%（摩尔） | | |
| $H_2$ | 47.3 | 23.0 |
| CO | 37.0 | 11.1 |
| $CH_4$ | 1.3 | 6.7 |
| $C_2$ | 0.0 | 0.3 |
| $CO_2$ | 5.4 | 17.6 |
| $H_2O$ | | 41.0 |
| 其他 | 9.0 | 0.3 |
| $H_2$：CO 比 | 1.28 | 2.07 |
| 热效率（低热值）③，% | 50.0② | 65.0 |

① 蒸汽与干焦之比。

② 以干焦为基准。

③ 热效率（低热值）定义为产品气的能量除以所消耗焦炭的能量与产生蒸汽所用能量之和。

### 3.1.2. 合成气的净化

气化所得的粗合成气中含有多种杂质，特别是含硫化合物，它们会使下一步的费-托合成催化剂中毒，必须事先加以净化。费-托合成允许的硫含量上限为 1ppm（体积）。粗合成气中的 $CO_2$、$H_2S$、COS、硫醇等成分都呈酸性，因此一般可用合适的液体介质如甲醇等进行物理吸收，或用碱性介质如有机胺类或碳酸盐的溶液进行化学吸收。南非 SASOL 工厂使用的是鲁奇公司开发的 Reotisol 净化过程，主要是以甲醇为介质在低温下进行物理吸收。其操作过程是将气化炉出口的粗合成气冷却以分离出煤焦油等冷凝液，然后在低于摄氏零度的低温下通过甲醇，气体中的 $NH_3$、$CO_2$、$H_2S$ 及有机硫化物都基本上被吸收除去。净化后的硫含量约为 0.04ppm，含有约 85% $H_2$ 和 CO，13%甲烷、其余则为 $N_2$ 及残存的 $CO_2$[20]。

### 3.1.3. 费-托合成

费-托合成通常包括下列主要反应：

$$2nH_2+nCO \longrightarrow C_nH_{2n}+nH_2O \quad (1)$$

$$(2n+1)H_2+nCO \longrightarrow C_nH_{2n+2}+nH_2O \quad (2)$$

$$2nH_2+nCO \longrightarrow C_nH_{2n+1}OH+(n-1)H_2O \quad (3)$$

式中 $n$ 为整数。

反应（1）代表生成烯烃，反应（2）生成烷烃，反应（3）生成醇类。所有这些反应都是放热反应。费-托合成需要在合适的催化剂存在下进行，主要的催化剂活性组分为 Fe、Co、Ru，而目前工业上主要使用 Fe 系催化剂。反应压力可以是常压（常压合成），也可以在中等压力下进行（中压合成）。反应温度一般在 453～623K。在第二次世界大战期间，德国有 9 个工厂使用费-托合成方法从煤出发生产液体燃料，其中 5 个工厂使用常压费-托合成方法，两个工厂使用中压法，另外两个工厂则既有常压装置，也有中压装置。

南非 SASOL 公司第一组费-托合成装置（称为 SASOL Ⅰ装置）于 1955 年正式投入运转。这组装置由一套固定床反应器及一套循环流化床反应器组成[21]。

SASOL Ⅰ的固定床反应器是由德国鲁尔化学公司和鲁奇公司联合组成的联合体（Arbeitsgemeinshaft）共同开发的，故简称为 ARGE 反应器（图 7）。这种反应器直径为 3m，高 13m，由 2050 根反应管组成，每根管内径为 50mm，高 12m，安装于一个耐压外壳中。管子之间以热水循环，并以蒸汽形式移去反应热。因此反应温度可通过调节循环水的蒸汽压来控制。反应器中每根反应管装填的是挤条式的含碱性化合物助剂的沉淀铁催化剂。反应器中催化剂总装填量约为 $40m^3$。新鲜原料气进料空速为 $500h^{-1}$，典型的反应条件是 2.7MPa 反应压力和 493～523K 反应温度。在操作中通常维持较高的气体线速度以保证整个催化剂床层反应热的移出，使之很接近于恒温反应器状态。在催化剂活性有所下降时，可以提高反应温度来保持一定的转化率。催化剂使用寿命可超过 350d，但通常是根据产品的选择性来决定催化剂的更换时间。

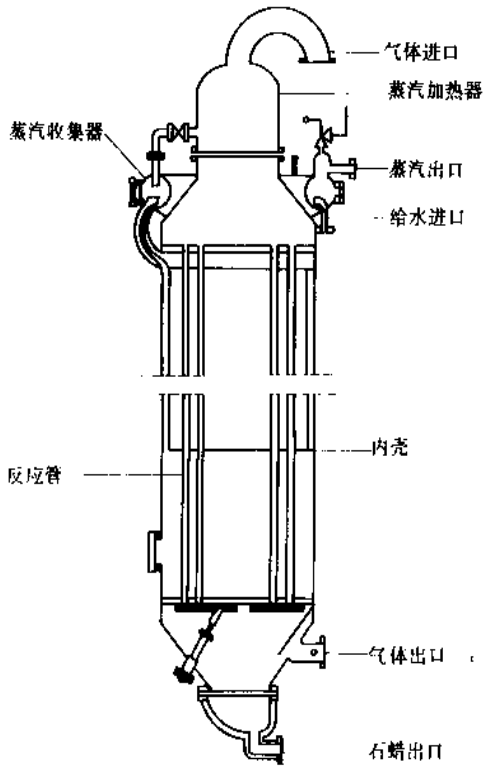



图 7　ARGE 固定床反应器

SASOL Ⅰ的循环流化床装置是由美国

M. W. Kellogg 公司开发的，称为 SYNTHOL 反应器(图8)。反应器内径为 230cm，新鲜原料气与循环气在约 2.2MPa 压力及 438K 下从反应器底部导入，并与向下流动的热催化剂混合。催化剂从竖管下泄的速率由滑动阀控制。催化剂由反应气体夹带进入反应器。约 30～40% 的反应热由反应器中的两排冷却器加以移去，并在反应器外的换热锅炉中副产蒸汽(冷却介质是导热油)，其余的反应热则随循环气及产品气体移出，出口温度为593～633K。反应后的产品气体及夹带的催化剂经返回弯管进入催化剂贮斗，并进行气固分离，产品气体经旋风分离器除去催化剂细粉后，送到产品回收工段进行烃类的冷凝回收。随后，再经过油吸收塔回收轻烃。在这一系统中，催化剂本身还起到热载体的作用，即热催化剂从滑动阀放出后，可将进料气体预热到反应的启动状态。因此，整个反应器实际上是处于恒温状态。SYNTHOL 反应器在新鲜气进料速度为 100000m³/h 的情况下，$CO+CO_2$ 的转化率可达到 85%，催化剂的寿命超过 40d。由于催化剂成本较低，所以当转化率下降至 78%时，即换上新鲜催化剂重新启动反应。SASOL Ⅰ的总流程方框图示于图9。

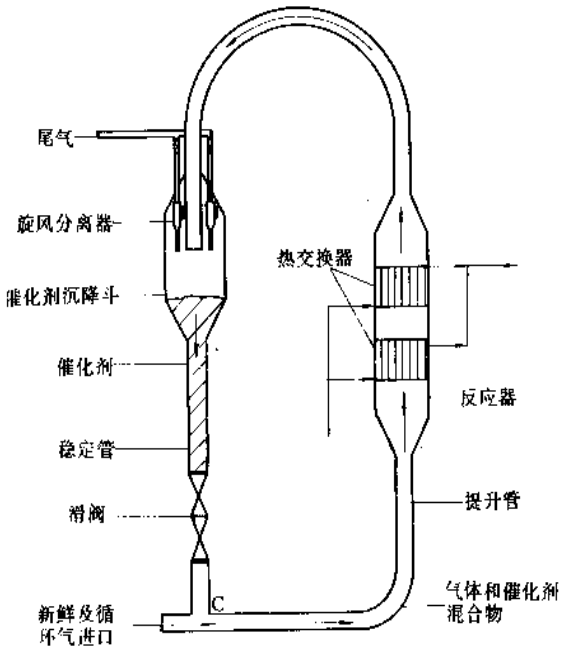



图8 SYNTHOL 流化床反应器

SASOL 公司的 ARGE 固定床反应器在较低温度下操作，因此产品中有相当大量石蜡，而甲烷生成则较少。反之，SYNTHOL 循环流化床反应器则使用较高的反应温度，目的是最大限度地生产汽油馏分，因为蜡的生成会使催化剂颗粒粘结，导致流化状态被破坏。SASOL 反应装置的产品分布对比列于表15。

表15 SASOL 生产装置产品分布

| 产品 | 组成，% | |
|---|---|---|
| | ARGE 固定床(温度 493K) | SYNTHOL 流化床(温度 598K) |
| $CH_4$ | 2.0 | 10 |
| $C_2H_4$ | 0.1 | 4 |
| $C_2H_6$ | 1.8 | 4 |
| $C_3H_6$ | 2.7 | 12 |
| $C_3H_8$ | 1.7 | 2 |
| $C_4H_8$ | 3.1 | 9 |
| $C_4H_{10}$ | 1.9 | 2 |
| $C_5H_{11}$(汽油) | 18 | 40 |
| $C_{12}H_{18}$(柴油) | 14 | 7 |
| $C_{19}H_{23}$ | 7 | |
| $C_{24}H_{35}$(中蜡) | 20 | 4 |
| $>C_{35}$(硬蜡) | 25 | 4 |
| 水溶性非酸性化合物 | 3.0 | 5 |
| 水溶性酸类 | 0.2 | 1 |

1975年，SASOL 公司决定建立规模更大的循环流化床反应装置，称为 SASOL Ⅱ装置，这一装置于1980年投入运转。1979年，SASOL 公司又决定再建一套循环流化床反应器，称为 SASOL Ⅲ装置，并于1982年投产。SASOL Ⅱ和 SASOL Ⅲ都是 SYNTHOL 类型反应器，其尺寸超过 SASOL Ⅰ的 SYNTHOL 反应器 2.5 倍以上[15]。目前，南非 SASOL 公司利用 SASOL Ⅰ、SASOL Ⅱ及 SASOL Ⅲ进行费-托合成生产130多种液体燃料及化工产品，总产量达 5000kt/a，其中汽油 2000kt，柴油 1350kt，煤气、溶剂、润滑油和石蜡产量 120kt[22]。

### 3.1.4. 费-托合成的选择性

经过对大量费-托合成数据的归纳分析，研究者们发现，费-托合成产品的选择性遵循一定的规律性，一般称为 Schulz-Flory 分布[23]，也有称为 Anderson-Schulz-Flory 分布的。这一分布的函数形式可表示为：

$$W_n=n\alpha^{n-1}(1-\alpha)^2 \tag{4}$$

或其对数形式：

$$\lg(W_n/n)=n\lg\alpha+\lg[(1-\alpha)^2/\alpha] \tag{5}$$

其中 $n$ 是碳数，$W_n$ 是碳数为 $n$ 的费-托合成产品的重量分数，$\alpha$ 是产品碳链的增长几率。Schulz-Flory 分布函数是基于这样的机理考虑下提出来的，即在费-托合成催化剂上 CO 加氢合成烃类是从含一个碳原子的反应单

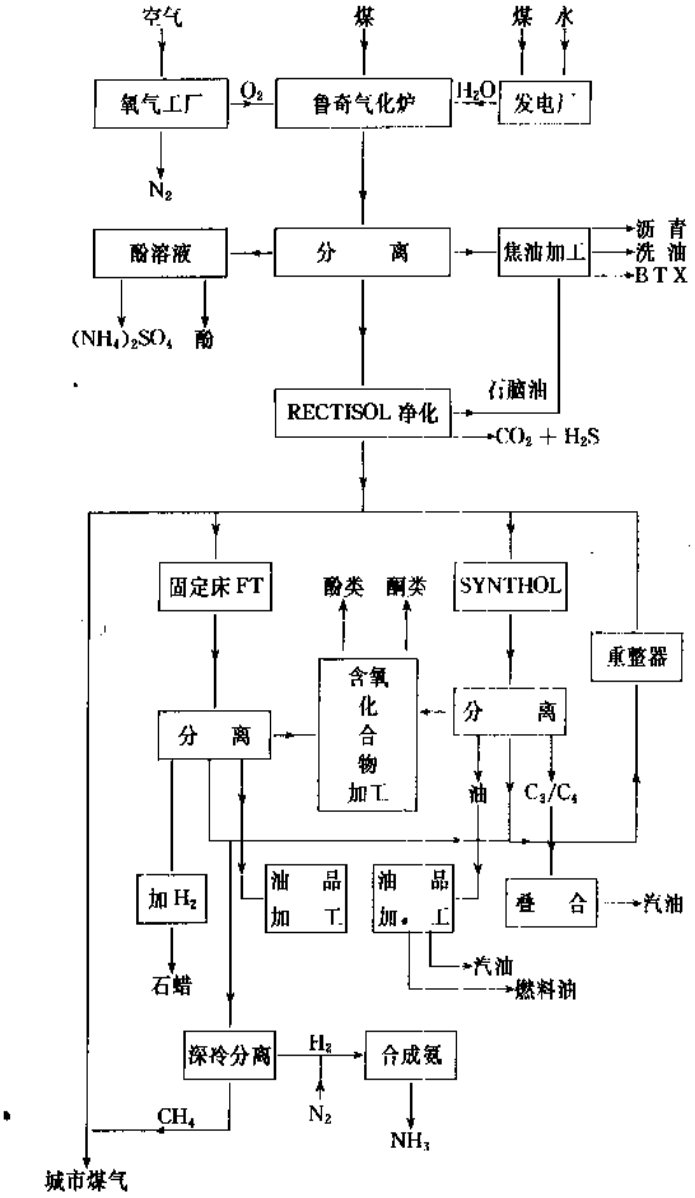



图 9　SASOL I 总流程方框图

体上开始的，然后从这个 $C_1$ 单元不断增加分子量而逐步形成高级烃类。与此同时，在碳链增长与碳链终止并脱附为产物之间存在着一个竞争过程。这个理论还认为，费-托合成实际上遵循一种聚合机理，即碳链的增长基本上是一个碳一个碳地增加的，而碳链增长与终止都各有一定几率，而且这个几率与吸附于催化剂表面上的碳链无关。这个分布方式所以称为 Schulz-Flory 分布，是因为它与 Schulz 和 Flory 用来描述高聚物聚合过程的分布函数是一致的[24,25]。

根据方程式 (5)，则以 $\lg(W_n/n)$ 对 $n$ 作图可得一直线，且从直线的斜率及截距都可计算出相同的碳链增长几率因子 $\alpha$。人们曾经将德国 40 年代运转的几个费-托合成工厂采集的数据按此公式进行作图，数据点确实很好地符合直线关系（图 10），从而为 Schulz-Flory 分布函数的碳链增长模型提供了有力的证据[26]。

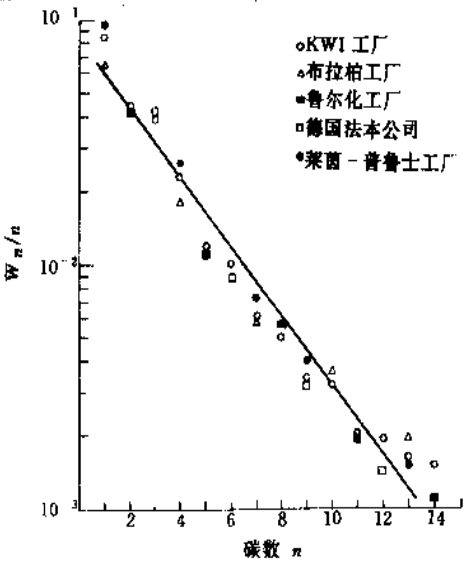



图 10　按照方程式 (5) 作图的铁催化剂上工业运转的烃类产物分布

费-托合成的产物遵循 Schulz-Flory 分布规律这一事实意味着这一过程的产品选择性是互相关联、互相制约的。如果某一碳数范围（例如 $C_6$～$C_{12}$汽油馏分）的选择性确定之后，则其他烃类产物的选择性也就相应确定。换言之，对应于某一个链增长几率 $\alpha$ 就有一个相应确定的产物分布。根据 Schulz-Flory 分布公式计算的产物选择性与几率因子 $\alpha$ 关系示于图 11。从图 11 可见，只有 $C_1$ 合成产物的选择性可达 100%（即 $\alpha=0$），而其他碳数的产物都不能超过某一最大值。例如，从图中可见，汽油馏分的最高选择性不超过 50%，而 $C_2$ 产物（例如乙烯或乙醇）的选择性则小于 30%。由此可见，由于费-托合成遵循 Schulz-Flory 的分布规律，这就给希望通过这一过程最大限度地生产某一碳数范围的目的产物（例如汽油）施加了一定的限制[4,26]。

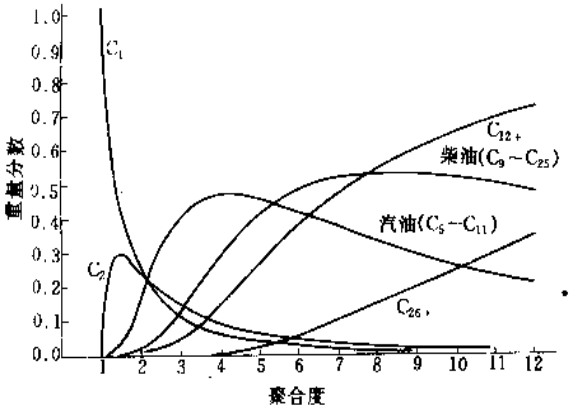



图 11 根据 Shulz Flory 分布函数计算的费-托合成产物分布

如何突破 Schulz-Flory 分布规律对费-托合成产物选择性的限制，是当前这一领域研究开发工作的重要目标之一。这些努力包括开发择形分子筛催化剂，以及反应工艺技术上的革新等等。

## 3.2. 新开发的间接液化技术及工艺过程

如前所述，由于经典的费-托合成过程受 Sohulz-Flory 分布的限制，对于生成汽、柴油等液体燃料的选择性并不理想。为了提高汽、柴油等有用产品的选择性，自 70 年代开始，一些公司及研究部门研究开发了多种改进型或全新型的间接液化技术，其中一些已投入商业生产。尽管这些新的间接液化技术有的是以天然气为造气原料，有的是以煤为造气原料，但最终都是将合成气（$CO+H_2$）转化为液体燃料。

### 3.2.1. MTG 过程

70 年代中期，美国 Mobil 公司研究成功了具有奇特的择形催化（shape selective）性能的 ZSM-5 分子筛，这种分子筛可以有效地将甲醇、二甲醚等有机分子转化成 $C_2$～$C_{11}$烃类。1976 年，Mobil 公司公布了 MTG 过程（methanol to gasoline）[27]。他们提出这一过程的机理是甲醇在 ZSM-5 分子筛作用下先脱水生成二甲醚，然后再进一步转化为 $C_4$～$C_{11}$范围的烷烃、环烷烃、烯烃及芳烃。这些烃类的沸程正好落在汽油的范围。这样合成的汽油，其不加铅的研究法辛烷值可达 90～95。由于甲醇在工业上基本上都是从合成气合成的，因此，MTG 过程实际上是合成气经过甲醇而转化为液体燃料的一个二阶段间接液化过程。

对 MTG 过程，Mobil 公司开发了两种反应器系统，即绝热固定床反应器及流化床反应器。固定床反应器系统由两个串联的反应器组成，其中第一个反应器用作甲醇脱水以生成二甲醚及水的平衡混合物，而第二个反应器则将此平衡混合物及循环尾气在分子筛上转化为烃类。所用分子筛催化剂大约使用 20d 后即须再生一次。据 MTG 过程的中试运转条件，入口温度为 633K，出口温度 685K，反应压力为 2.2MPa，气体循环比为 9（克分子），甲醇重量空速为 1.6h $^{-1}$。产品中烃类占 43.7%（重量），水占 56.2%（重量），其余为 CO、$CO_2$、$H_2$ 等气体。烃类产品中，$C_1+C_2$ 占 2.1%（重量）、汽油占 75.8%（重量），其余则为 $C_3$～$C_4$ 烃[28]。

1982 年，新西兰决定利用本国丰富的天然气资源制取发动机燃料，与美国 Mobil 公司合资建设年产 600kt 汽油的 MTG 工厂，并于 1986 年投产。该工厂后来将生产能力扩大到 970kt/a，而 1993 年又计划扩建到年产汽油 1500kt[29,32]。

Mobil 公司还开发了 MTG 过程的流化床反应系统。与固定床反应器相比，流化床的优点是可以在高温下移出反应热，催化剂与反应物混合接触良好，催化剂由于进行连续再生而维持高活性，以及可利用反应热来蒸发甲醇原料等。据 Mobil 公司的中试条件，流化床的反应温度为 686K，压力 0.3MPa，重量空速 1.0。产品中烃类收率为 43.5%（重量），水 56.0%（重量）。烃类中汽油占 60.0%（重量），其余为 $C_3$～$C_4$ 烃。

1980 年，在美国能源部及联邦德国政府资助下，莫比尔公司与 3 家联邦德国公司在联邦德国联合进行流化床 MTG 过程中间工厂试验的研究开发。中试的平均转化率为 850kg/h 甲醇，达到了设计要求[30]。

### 3.2.2. Mobil 两段法

研究者们发现，使用浆态床反应器代替传统的费-托合成固定床反应器有许多优点：单程转化率可高达 90%，因而无须进行尾气循环；反应温度均匀；可处理 $H_2/CO$ 比低达 0.67（摩尔比）的合成气；$C_1$ 及 $C_2$ 烃类的生成量低，而汽油馏分的选择性高等。另一方面，人们

又发现，用于 MTG 过程的 ZSM-5 分子筛，由于其特殊而规整的孔道结构，不但可以将甲醇高选择性地转化为汽油，还由于它同时具有很强的酸性中心而可使烃类发生异构化、芳构化、烷基化等反应，并通过其择形选择作用而生成高辛烷值汽油馏分。因此，美国 Mobil 公司在成功开发了 MTG 过程之后，还研究开发了浆态床费-托合成与 ZSM-5 固定床改质的两段法间接液化过程[31,32]。

在 Mobil 公司开发的这个两段过程中，第一段浆态床反应器使用的是碱性铁催化剂，悬浮于液体介质中(例如费-托合成的生成油)，然后将合成气以鼓泡方式通过浆态床进行反应。生成的费-托合成产物进入第二段 ZSM-5 分子筛固定床进行改质处理，以生成高品质的汽油产品。浆态床反应器的操作条件及反应结果列于表 16，而 ZSM-5 反应器改质前后的对比则列于表 17。

**表 16　浆态床反应器操作数据及反应结果**

| 参　　数 | 数　　值 |
|---|---|
| 压力，MPa | 1.48 |
| 温度，K | 533 |
| $H_2/CO$ 比（摩尔） | 0.68 |
| 空速，$h^{-1}$ | 2.6L/g 催化剂 |
| 转化率，%（摩尔） | |
| $H_2$ | 79 |
| CO | 92 |
| $H_2+CO$ | 87 |
| 选择性，%（重量） | |
| $CH_4$ | 6.8 |
| $C_2\sim C_4$ | 21.7 |
| $C_5\sim C_{11}$ | 18.6 |
| 轻烃 | 14.3 |
| 重烃 | 27.6 |
| 蜡 | 10.0 |

**表 17　ZSM-5 反应器处理前后的选择性对比**

| 产　　物 | 第一段 %（重量） | 第二段 %（重量） |
|---|---|---|
| $C_1$ | 6.5 | 6.8 |
| $C_2$ (P) /$C_2$ (O)① | 1.7/2.7 | 1.0/2.9 |
| $C_3$ (P) /$C_3$ (O) | 7.1/1.9 | 2.0/5.6 |
| $i$-$C_4/n$-$C_4$ | 0/1.8 | 6.6/6.1 |
| $C_5\sim C_{11}$ | 27.1 | 51.5 |
| $C_{12+}$（液体） | 33.3 | 0.8 |
| 反应介质（蜡） | 12 | 12 |
| $C_5\sim C_{11}$ | | |
| 烷烃 | | 49.4 |
| 烯烃 | | 22.8 |
| 环烷烃 | | 4.5 |
| 芳烃 | | 23.3 |

① (P) 代表烷烃，(O) 代表烯烃。

浆态床反应器的主要问题是随着反应时间增加，催化剂颗粒集聚的蜡会越来越多，导致催化剂活性下降。如何除去积聚的蜡，技术上是一个十分难以解决的问题。

Mobil 公司的这一两段过程只进行到了扩试规模的研究，未进行工业放大试验。

### 3.2.3.　MFT 两段法

80 年代初开始，中国科学院山西煤炭化学研究所将传统的费-托合成固定床工艺与分子筛固定床工艺相结合，研究开发成功了两段法合成工艺，简称 MFT 合成 (Modified Fischer-Tropsch Synthesis)[11]。MFT 过程的流程示意图见图 12。

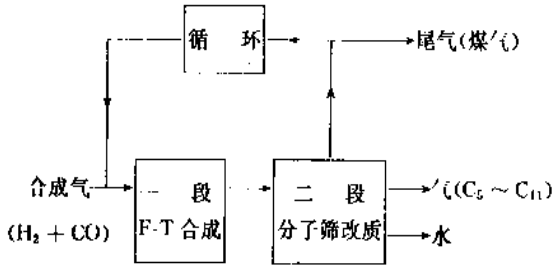



图 12　MFT 流程示意图

这一过程采用两个串联的固定床反应器。合成气经净化后，进入装有费-托合成催化剂的第一段反应器进行反应，所生成的 $C_1\sim C_{40}$ 宽馏分烃类、水及少量含氧化合物随即进入装有分子筛催化剂的第二段反应器以进行烃类的催化改质反应，如低级烯烃的聚合、环化、芳构化、高级烃类的加氢裂化，以及含氧化合物的脱水等。这一改质过程可使产物分布由原来的 $C_1\sim C_{40}$ 缩小到 $C_1\sim C_{11}$，使产物选择性得到很大改善。MFT 过程的反应结果列于表 18。

**表 18　MFT 过程的反应数据**

| 参　　数 | 数　　据 | |
|---|---|---|
| | I 段 | II 段 |
| 催化剂 | 沉淀铁 | 分子筛 |
| 温度，K | 503/573 | 533/593 |
| 压力，MPa | 2.5 | 2.5 |
| $H_2/CO$ | 2.0 | 1.3～1.4 |
| 尾气循环比 | 1.6 | 1.2 |
| CO 转化率，% | 88.0 | 84.6 |
| $H_2$ 转化率，% | 70.4 | 78.0 |
| 烃类产品分布，%（重量） | | |
| $C_1$ | 6.6 | 7.6 |
| $C_2\sim C_4$ | 18.4 | 11.2 |
| $C_2\sim C_4$ 中烯烃 | 2.0 | <1.0 |
| $C_5\sim C_{11}$ | 75.0 | 79.5 |
| $C_5\sim C_{11}$ 中烷烃 | 20～30 | 30～40 |
| $C_{12+}$ | 约 0 | <2.0 |

中国科学院山西煤炭化学研究所从80年代初即开始MFT过程的研究开发，先后完成了实验室的小试、工业单管模试、以及百吨级中间试验。在催化剂研究方面，先后研究开发了用于一段反应器的熔铁催化剂和沉淀铁催化剂，以及用于二段反应器的分子筛催化剂等。通过选用不同的催化剂以及调节反应参数，可以改变产物的分布和选择性。MFT合成的模试和中试均采用合成氨厂的水煤气为原料（$H_2/CO=1.3\sim1.4$），是针对中国实际情况而研究开发的间接液化工艺过程。这一过程已于1989年完成了百吨级中试，经过1600h长期运转，运行平稳，催化剂床层温度均匀，易于控制和操作。目前已建成2000t/a的工业试验装置，并已投入运转。

### 3.2.4. TIGAS过程和AMSTG过程

TIGAS过程（Topsφe Integrated Gasoline Synthsis）是丹麦托普索公司研究开发的从合成气生产汽油的两段过程[32,33]。其基本概念是将MTG技术的两个单独过程（由合成气合成甲醇和由甲醇转化为汽油）结合起来，变成一个串联进行的两段过程，这样可以省去甲醇分离这一步骤。TIGAS过程的流程示意图见图13。

这一工艺过程由两个固定床反应器串联组成，第一个反应器装的是合成甲醇及甲醇脱水生成二甲醚的复合型催化剂，因为由合成气合成甲醇受热力学的限制，而由合成气生成二甲醚则在热力学上有利得多。生成的甲醇及二甲醚含氧化合物则进入装有ZSM-5类型分子筛催化剂的二段反应器而进行与MTG过程类似的反应，生成汽油馏分。

TIGAS过程已在美国休士顿的托普索公司试验基地进行了以天然气为原料的1000kg/d的中间工厂试验，经过一万多小时的长期运转，证明其CO转化率可达98%，大大高于MTG过程，而第一段反应器中二甲醚的选择性可达99%。此外，还发现其二段的ZSM-5催化剂运转周期也比MTG过程长5～7倍。由于采用两段等压操作，动力消耗也较低。

AMSTG（Asia Mitsubishi Syngas to Gasoline）过程是日本的三菱重工和Cosmo石油公司联合开发的由合成气经二甲醚制汽油的两段法过程[34]。这一过程的流程示意图见图14。

由图14可见，AMSTG过程的原理与TIGAS过程是基本相同的，都是由合成气经甲醇/二甲醚再转化为汽油。但这两种过程在工艺上各有自己的特点。TIGAS过程的第一段和第二段都采用固定床反应器，且均在相近的压力下操作，并进行串联尾气循环，这样做有利于降低消耗，操作也较平稳，但缺点是两个反应器不易控制在各自最优化的条件下操作。AMSTG过程则采用一段固定床串联二段流化床的反应器系统，并且两个反应器在不同压力下操作，一段固定床用较高压力，并进行单独尾气循环，而二段流化床则在较低压力下操作，且尾气不循环。这样操作的好处是两个反应器都可控制在最佳条件下运行，而不足之处则是能耗要增加。

AMSTG过程只进行了以甲醇分解气为原料的小型中间试验（117kg/d），目前未见有进一步的开发报道。

TIGAS过程与AMSTG过程的反应数据对比列于表19。

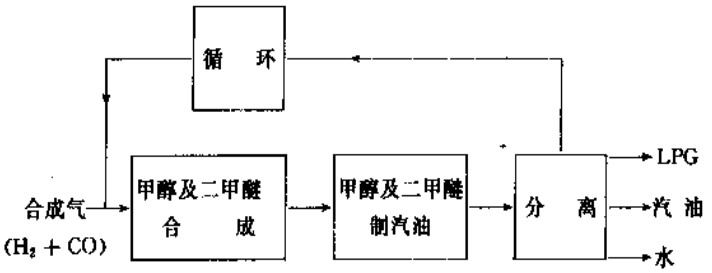



图13 TIGAS过程的流程示意图

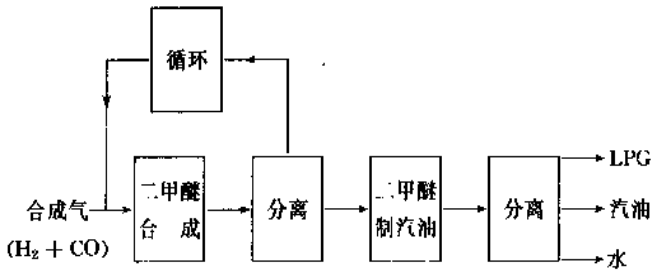



图14 AMSTG过程的流程示意图

表 19　TIGAS 过程与 AMSTG 过程的反应数据对比

| 过程参数 | TIGAS | AMSTG |
|---|---|---|
| 原料 | 天然气 | 甲醇分解气 |
| 催化剂 | 复合催化剂/ZSM-5 分子筛 | Cu-Zn-Cr/分子筛 |
| 温度，K | 493～573/623～673 | 543/633 |
| 压力，MPa | 4.6/5.4 | 4.5/0.5 |
| $H_2/CO$ | 2.0 | 2.0 |
| 尾气循环比 | 5 | 第一段循环 |
| CO 转化率，% | 98.0 | 90.2 |
| 烃类选择性，% | 74.1 | 75.8 |
| 产物分布，%（重量） | | |
| $CH_4$ | 4.8 | 0.3 |
| $C_2$～$C_4$ | 20.1 | 18.8 |
| $C_5$～$C_{11}$ | 75.1 | 80.9 |
| $C_{12+}$ | 约 0 | 约 0 |

### 3.2.5.　SMDS 过程

SMDS (Shell middle distillate synthesis) 过程是荷兰壳牌石油公司于 80 年代中期开发成功的费-托合成两段法新工艺。该过程的第一段采用的是传统的费-托合成固定床反应器，使用壳牌公司自己开发的钴系催化剂，其特点是合成产物中重质烷烃的选择性很高，其链增长因子 $\alpha$ 可达 0.90。此过程的第二段则采用常规的石油加氢裂解技术对第一段生成的重质长链烷烃进行加氢裂解以生产中油馏分（煤油、柴油等）。所得产品主要是烷烃、不含硫、氮化合物和芳烃，低温性能很好，十六烷值很高，所以是很优质的航空煤油和柴油燃料[35]。

壳牌公司已在马来西亚的 Sarewak 地方建立了世界上第一座 SMDS 生产装置，以当地丰富的液化天然气 (LNG) 为原料进行生产并于 1992 年底建成投产[36]。

## 3.3.　经济分析与评价

由于当前石油价格偏低，有关专家所进行的技术经济评估表明，在经济上目前煤间接液化所生产的合成燃料仍然无法与天然石油燃料进行竞争，即使象南非 SASOL 这样的大型合成油工厂，其合成油价格仍高于天然石油产品。只有在石油原油价格出现较大幅度上升，而间接液化的技术和效率又不断有所改进及提高，才有可能与天然石油产品在经济上进行抗衡[1,37]。

据美国 Mobil 公司对 SASOL Ⅰ及 SASOL Ⅱ这样规模的煤间接液化装置所进行的技术经济评估，其建设费用为 30～50 亿美元（按 1980 年美元计算）[37]。

对一个典型的煤间接液化工厂的成本评估可作如下分解：合成气制备，包括气化、变换和净化，占工厂成本的 24%；氨、酚及硫黄回收的成本占 8%；制氧车间的成本占 10%，而煤及煤灰的处理则占 5%；大部分蒸汽工厂是与煤的气化联系在一起的，因为它要产生高压蒸汽以驱动分离和压缩氧气的透平机，这部分要占成本的 15%。因此，生产洁净合成气的成本占了总成本的 65% 左右，而费-托合成和产品精制只占总成本的约 25%。

若按煤的价格为 7.70 美元/t 计算，则煤间接液化的操作成本大致如下：

| | |
|---|---|
| 煤 | 30% |
| 操作劳动力及物料 | 6% |
| 维修劳动力及物料 | 25% |
| 行政管理 | 12% |
| 地方税及保险 | 23% |
| 水、催化剂及化学品 | 4% |

## 参考文献


[1] 张碧江主编，《煤基合成液体燃料》，山西科学教育出版社，太原，1993 年。

[2] Wu, W. R. K., Storch, H. H., "Hydrogenation of Coal Tar", U. S. Bureau of Mines Bulletin No. 633, 1968.

[3] Fischer, F., Tropsch, H., *Ber.*, **56**, 2428(1923).

[4] Dry, M. E., "The Fischer-Tropsch Synthesis", in Anderson, J. R. (ed.), "Catalysis Science and Technology", vol. 1, chap. 4, Springer Verlag, Berlin, 1981.

[5] Dry, M. E., "The Sasol Fischer-Tropsch Process", in Leach, B. (ed.), "Applied Industrial Catalysis", vol. 2, pp. 167～173, Academia Press, Orlando, Florida, 1983.

[6] 楼南泉、曾奕昌、陶愉生、汪骥，"一氧化碳和氢气的合成"，载于《十年来的中国科学——石油的化学和工艺学 (1949～1959)》，153～175 页，科学出版社，北京，1963 年。

[7] 《煤炭液化》，煤炭部科学技术情报研究所科技资料，10～27 页，1980 年 3 月。

[8] Romey, I., Imsrisio, G., "Synthetic Fuels from Coal", Graham and Trotman, K., 1987.

[9] Кричко, А. А., Физия Твер. Топлива, **6**, 77～82(1980).

[10] "1989 International Confernce on Coal Science", vol. 11, pp. 907～910, Tokyo, Japan.

[11] "1990 Annual Summary of Coal Liquefaction and Gasification", vol. Ⅳ, pp. 195～207, JITA, Tokyo, 1991.

[12] 马治邦，煤化工，**2**，12～16(1990)。

[13] 马治邦，煤炭综合利用，**2**，43～46(1991)。

[14] 伊藤忠商事会社等，《中华人民共和国煤液化初步可行性研究报告》，1983 年 3 月。

[15] 马治邦，煤化工与合成燃料信息，**2**，55～63(1991)。

[16] 马治邦，煤炭综合利用译从，**2**，40～42(1991)。

[17] Юлин, М. К., Химия Твер. Топлива, **5**, 100～108(1991).

[18] Lowry, H. H. (ed.), "Chemistry of Coal Utilization", vol. 2, Wiley & Sons, Inc., New York, 1947.

[19] Mitre Corp., "Report No. MTR80326 for DOE",

McLean, Virginia., Nov., 1980.
[20] *Hydrocarbon Processing*, **61**, 102(April, 1982).
[21] Dry, M. E., Hoogengoom, J. C., *Catal. Rev. -Sci. & Eng.*, **23**(1&2), 256~278(1981).
[22] 张志新,天然气化工(C1化学与化工),**4**,57~58(1994)。
[23] Henrici-Olive, G., Olive, S., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **15**, 136(1976).
[24] Schulz, G. V., *Z. Phys. Chem. Abt.*, **B29**, 299(1935).
[25] Flory, P. J., *J. Amer, Chem. Soc.*, **58**, 1877(1936).
[26] King, D. L., Cusumano, J. A., Garten, R. L., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **23**(1&2), 233~263(1981).
[27] Meisel, S. L., McCullough, J. P., Lochthalen, C. H., Weisz, P. B., *Chemtech*, **6**, 86(1976).
[28] Kuo, J. C. W., "Gasification and Indirect Liquefaction", in Cooper, B. R., Ellingson, W. A. (eds), "The Science and Technology of Coal and Coal Utilization", chap. 5, Plenum Publ., New York, 1984.
[29] Maiden, C. J., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **36**, 1~16(1988).
[30] *Chemical Marketing Reporter*, **245**(14), 5(1993).
[31] Kuo, J. C. W., "Slurry Fischer-Tropsch/Mobil Two-Stage Process of Converting Syngas to High Octane Gasoline", Final Report No. DOE/PC/30022-10, prepared for DOE by Mobil Res. Devel. Corp., Paulsboro, N. J., 1983.
[32] 傅其仲,煤化工与合成燃料信息,**4**,47~63(1986)。
[33] 饯新荣,煤化工与合成燃料信息,**1**,41~57(1988)。
[34] 俞康庄,《日本C1化学考察报告集》,天然气化工(增刊),70~86(1987)。
[35] Eilers, J., Posthuma, S. A., Sie., S. T., *Catal. Letters*, **7**, 253~270(1990).
[36] *Petrol. Rev.*, **44**(519), 204~209(1990).
[37] Schriener, M., "Research Guidance Studies to Assess Gasoline from Coal by Methanol to Gasoline and Sasol Type Fischer-Tropsch Technologies", Final Report No. FE2447 13, prepared for DOE by Mobil Res. Devel. Corp., Paulsboro, N. J., 1978.

meijiaoyou jiqi chanpin

# 煤焦油及其产品　Coal Tar and Its Products

高晋生　华东理工大学


**1. 概述** …… 434
1.1. 来源和分类 …… 434
1.2. 发展简史和工业意义 …… 434
1.2.1. 发展简史 …… 434
1.2.2. 工业意义 …… 434
**2. 组成和性质** …… 435
2.1. 几种焦油组成和性质的比较 …… 435
2.2. 高温焦油的组成 …… 436
2.2.1. 化学组成特点 …… 436
2.2.2. 主要化合物 …… 436
2.3. 高温焦油的物理和化学性质 …… 436
2.3.1. 物理性质 …… 436
2.3.2. 化学性质 …… 439
**3. 焦油的初次蒸馏** …… 439
3.1. 焦油蒸馏前的预处理 …… 439
3.1.1. 脱水 …… 439
3.1.2. 脱盐 …… 440
3.2. 焦油初次蒸馏流程 …… 440
3.2.1. 常压一塔式流程 …… 440
3.2.2. 常减压结合的多塔式流程 …… 441
3.3. 焦油馏分和蒸馏设备 …… 442
3.3.1. 馏分油产率和主要化合物分布 …… 442
3.3.2. 主要蒸馏设备和操作条件 …… 442
3.4. 焦油馏分后加工的一般流程 …… 443
**4. 萘及其甲基同系物的分离精制** …… 443
4.1. 萘分离精制的原理 …… 443
4.1.1. 原料油及其组成 …… 443
4.1.2. 产品萘的种类和质量指标 …… 443
4.1.3. 萘油中各组分的有关性质 …… 444
4.1.4. 分离精制工艺原理 …… 444
4.2. 精馏法生产工业萘 …… 445
4.2.1. 工艺流程 …… 445
4.2.2. 主要操作条件 …… 445
4.2.3. 其他流程 …… 445
4.3. 结晶法生产工业萘和精萘 …… 445
4.3.1. 分步结晶法 …… 445
4.3.2. 区域熔炼法 …… 446
4.3.3. 其他结晶法 …… 448
4.4. 甲基萘类化合物的分离精制 …… 448
4.4.1. 甲基萘的分离精制 …… 448
4.4.2. 二甲基萘的分离精制 …… 448
**5. 粗蒽的制取及加工** …… 448
5.1. 制取 …… 448
5.1.1. 原料油组成和粗蒽质量标准 …… 448
5.1.2. 生产工艺 …… 448
5.2. 加工原理 …… 448
5.2.1. 蒽、菲和咔唑的有关物理化学性质 …… 448
5.2.2. 分离精制法的基本原理 …… 448
5.3. 精蒽的生产 …… 449
5.3.1. 精馏-溶剂法 …… 449
5.3.2. 溶剂法 …… 449
5.4. 咔唑和菲的生产 …… 450
5.4.1. 咔唑的生产 …… 450
5.4.2. 菲的生产 …… 450
5.5. 蒽、菲和咔唑的利用 …… 450
5.5.1. 蒽的利用 …… 450
5.5.2. 咔唑的利用 …… 450
5.5.3. 菲的利用 …… 450
**6. 焦油酚类和盐基类化合物的分离精制** …… 451
6.1. 焦油酚类的分离精制 …… 451
6.1.1. 粗酚的制取 …… 451
6.1.2. 粗酚的加工 …… 451
6.1.3. 苯酚及其主要同系物的加工利用 …… 452
6.2. 焦油盐基类化合物的分离精制 …… 452
6.2.1. 吡啶及其同系物的分离精制 …… 452
6.2.2. 喹啉及其同系物的分离精制 …… 453
6.2.3. 吡啶盐基类化合物的用途 …… 453
**7. 煤焦油中其他重要组分的提取** …… 453
7.1. 古马隆-茚馏分及其加工 …… 453
7.1.1. 馏分的切取 …… 454
7.1.2. 制取 …… 454
7.1.3. 用途 …… 454

7.2. 洗油中重要成分的分离精制…… 454
7.2.1. 萘…… 454
7.2.2. 吲哚…… 455
7.2.3. 氧芴…… 455
7.2.4. 芴…… 455
7.3. 四环芳烃的提取和利用…… 455
7.3.1. 荧蒽…… 456
7.3.2. 芘…… 456
7.3.3. 苊…… 456
**8. 煤焦油沥青**…… 456
8.1. 沥青的组成和性质…… 456
8.1.1. 组成…… 456
8.1.2. 性质…… 457
8.2. 沥青的改质和品种…… 458
8.2.1. 沥青的软化点和按软化点的分类…… 458
8.2.2. 改质沥青…… 458
8.2.3. 中间相沥青…… 459
8.3. 沥青焦…… 459
8.3.1. 延迟焦化法…… 459
8.3.2. 水平室式焦炉法…… 460
8.3.3. 回转炉法…… 460
8.3.4. 沥青焦质量标准…… 460
8.4. 沥青的其他利用…… 460
8.4.1. 沥青粘结剂…… 460
8.4.2. 沥青涂料…… 461
8.4.3. 沥青碳纤维…… 461
**9. 其他煤焦油的加工**…… 461
9.1. 低温焦油的加工…… 461
9.1.1. 褐煤低温焦油…… 461
9.1.2. 烟煤低温焦油…… 462
9.2. 气化焦油的加工…… 462
**10. 煤焦油的生理毒性和环境保护**…… 462
10.1. 生理毒性…… 462
10.2. 煤焦油加工中的环境保护…… 462
**参考文献**…… 463
**基本参考文献**…… 464

# 1. 概 述

## 1.1. 来源和分类

煤焦油系由煤干馏而得的油状混合物。按生产工艺不同，煤焦油可分为高温焦油、低温焦油、气化焦油和加氢热解焦油等。

(1) 高温焦油 烟煤在炼焦炉内炼焦，最终加热温度达到1000℃左右，经历复杂的二次热解后得到的焦油为高温焦油，产率（对干煤）约3～5%（重量）。另外，以生产城市煤气为主要目的的立式炭化炉焦油因最终加热温度与炼焦接近，一般也归入高温焦油。

(2) 低温焦油 烟煤、褐煤、泥炭和油页岩等在干馏炉中加热，最终加热温度一般不超过600℃，在二次热解影响不大的条件下得到的焦油为低温焦油，又称一次焦油，其产率与起始原料和加热条件有关，对烟煤一般为7～10%，采用快速热解有的可达30%。

(3) 气化焦油 褐煤或烟煤在移动床气化炉（如鲁奇炉）内气化时，原料煤在炉子上部的干馏段热解所产生的焦油为气化焦油。简易成堆式焦炉所得的焦油也可归入此类。

## 1.2. 发展简史和工业意义

### 1.2.1. 发展简史

关于烟煤焦油的最早历史记载是1658年J. R. Glauber在干馏烟煤时发现有黑色油类生成。19世纪初由于炼铁和城市照明的需要，越来越多的煤用于高温干馏以获得焦炭和煤气，但煤焦油开始被看作累赘。

煤焦油的实验室研究始于1820年，从而相继发现了萘（1824年）、苯酚（1830年）、蒽（1833年）、苯胺和喹啉（1834年）、苯（1845年）、甲苯（1849年）和吡啶（1854年）等一系列重要有机化合物，为有机化学的发展奠定了基础[1]。

1822年英国建成第一个焦油蒸馏工业装置，主要目的产物重油用于浸渍铁路枕木和建筑用木料。1860年J. Rütgers在柏林附近建成欧洲第一家焦油加工厂，一直发展至今。

由于合成染料的研究和开发，煤焦油中的苯、萘和蒽在19世纪后期成为中欧迅速崛起的有机化学工业的主要原料。1900年世界合成染料工业的产值高达1.58亿马克，德国竟占87%，达到1.38亿马克。德国的主要化学公司，如BASF、Bayer和Höchst等都是从煤焦油起家的[1]。

直至第二次世界大战末期，工业用苯、甲苯、萘、蒽、苯酚和杂酚油、吡啶和喹啉等几乎全部来自煤的焦化产品。在石油化工高度发展后，上述有机原料除萘和蒽外，基本上来自石油。

### 1.2.2. 工业意义

煤焦油始终是煤炭热加工的副产物，受到冶金工业发展的制约，产率又不高，故1970年以后西方主要工业

国家的高温焦油产量不但没有增加，反而逐年有所减少。但由于发展中国家的增长，近几年高温焦油年产量大致稳定在近 20000kt 的水平上，主要生产国家有俄罗斯、美国、日本、中国、德国、英国、波兰、法国和印度等。

除高温焦油外，还有气化焦油约 3000kt/a；褐煤焦油 2000kt/a。

中国的炼焦工业发展迅速，高温焦油产量已超过 2000kt/a，还有数量可观的气化焦油和简易焦炉焦油，供开发利用。

煤焦油和焦化粗苯在有机化工原料生产中的主宰地位虽已失去，但至今仍是一个重要来源。目前全世界芳烃年需求量约 30000kt/a，其中 5000kt 来自焦化。在多环芳烃供应方面，煤焦油仍占优势，如萘年产约 1000kt，90% 为焦化萘，蒽、蔥和咔唑等则全部来自煤焦油，还有生产碳素电极需要的电极沥青 2500kt/a，也全靠焦油加工厂提供。

煤焦油中含有许多重要的有机化合物，联邦德国的工业化焦化产品达 230～250 种(包括不同品级)，进一步加工而成的中间体在 100 种以上。该国的 Rütgers 公司是目前世界上最大的焦油加工公司，在境内的煤焦油加工能力为 1500kt/a，产值 36 亿马克/a。中国的焦油加工水平还比较低，不少资源尚未合理利用，环境污染问题也没有很好解决。

## 2. 组成和性质

### 2.1. 几种焦油组成和性质的比较

由于起始原料和干馏条件的不同，各种焦油的组成和性质都有差异（见表 1），特别是高温焦油与其他焦油之间区别更大。

当沸点范围和沥青含量相近时，密度和碳含量大小可以反映焦油芳香度的高低。高温焦油的平均密度为 1.2g/cm³，碳含量>90%，其芳香度最高。其次是烟煤气化焦油，密度在 1.1g/cm³ 左右，碳含量 85%上下。芳香度更低的是低温焦油，平均密度 1.0g/cm³，碳含量≤85%。木焦油密度较高，但碳含量很低，几乎不含芳香族化合物。页岩油根据其不同来源，有些是部分芳构化，另有一些芳香度几乎为零。乙烯装置的裂解焦油只要裂解温度≥700℃，其碳含量一般>90%，芳香度相当高，与煤焦油不同的是不存在酚类和其他杂环烃。萘含量是衡量焦油芳香度的又一指标，高温焦油和裂解焦油的萘含量约 10%，烟煤气化焦油平均 3%，烟煤低温焦油 2%，褐煤低温焦油和木焦油则<1%；而酚和固体石蜡的含量排序正好相反，高温焦油含酚类约 2%，固体石蜡基本上没有，而其他几种煤焦油的酚含量很高，固体石蜡也有相当数量。

表 1　几种煤焦油的组成和性质[2]

| 指　标 | 高温焦油 | 低温焦油 | | 烟煤鲁奇气化焦油 |
|---|---|---|---|---|
| | | 烟　煤 | 褐　煤 | |
| 密度 (20℃)，g/cm³ | 1.14～1.25 | 0.96～1.05 | 0.95～1.05 | 1.05～1.14 |
| C，% | 90～93 | 83～85 | 81～85 | 84～86 |
| H，% | 5～6 | 8～9.5 | 9～11 | 6～8 |
| 萘，% | 5～15 | 0～2 | 0～1 | 2～4 |
| 酚类，% | 0.5～5 | 10～45 | 5～30 | 15～25 |
| 吡啶碱，% | 0.2～2 | 0.5～2 | 0.1～1.5 | 0.5～4 |
| 固体蜡，% | 0～痕迹 | 3～15 | 8～20 | 0～5 |
| 残炭，% | 10～40 | 5～15 | 4～9 | 10～20 |
| 甲苯不溶物，% | 2～20 | 0.5～10 | 0.2～1.5 | 3～10 |
| 灰分，%< | 0.5 | 0.2 | 0.2 | 1.5 |
| 水分，% | <5 | <5 | 5 | <5 |
| 沸程 | | | | |
| 轻油<180℃，% | 0.2～2 | 0～4 | 0～2 | 0～10 |
| 中油 180～230℃，% | 3～10 | 5～25 | 0～4 | 5～15 |
| 重油 230～270℃，% | 7～15 | 10～20 | 2～18 | 5～20 |
| 270～300℃，% | 3～7 | 8～12 | 5～20 | 5～10 |
| 300℃～沥青，% | 12～30 | 15～40 | 20～50 | 10～30 |
| 沥青，% | 45～65 | 25～40 | 20～60 | 30～50 |

## 2.2. 高温焦油的组成

高温焦油中到底含有多少化合物至今仍是一个未知数。由于毛细管气相色谱、高效液相色谱、薄层色谱和质谱等分析技术的应用，高温焦油中已鉴定出的化合物已超过500种，但它们总共只占焦油质量的55%。

### 2.2.1. 化学组成特点

常温下高温焦油是黑褐色粘稠液体，具有酚和萘的特殊气味。悬浮在煤焦油中的一定数量的类似于炭黑的物质和高分子树脂是焦油带有深暗颜色的主要原因，其含量高低一般用苯或甲苯不溶物表示。煤焦油的化学组成大致有以下几个特点[4]：

(1) 主要是芳香族化合物，而且大多是两个环以上的稠环芳香族化合物，烷烃、烯烃和环烷烃化合物很少。

(2) 含氧化合物主要是呈弱酸性的酚类，还有一些中性含氧化合物，如氧茚和氧芴等。

(3) 含氮化合物主要是具弱碱性的吡啶和喹啉类化合物，还有吡咯类化合物如吲哚和咔唑等，还有少量胺类和腈类。

(4) 含硫化合物主要是噻吩类化合物，如噻吩和硫茚等，还有硫酚类化合物。

(5) 不饱和化合物有茚和氧茚类化合物以及环戊二烯和苯乙烯等。

(6) 芳香环的烷基取代基主要是甲基，同系物数量远低于起始烃类，如乙基萘<甲基萘<萘。

(7) 蒸馏残渣沥青的含量很高，一般在50%以上，含有相当多的高分子量级分，其分子量在2000～30000之间[5]。

### 2.2.2. 主要化合物

高温焦油中含量≥1.0%的化合物共有12种，它们是萘(10.0%)、菲(5.0%)、荧蒽(3.3%)、芘(2.1%)、苊烯(2.0%)、芴(2.0%)、䓛(2.0%)、蒽(1.5%)、2-甲基萘(1.5%)、咔唑(1.5%)、茚(1.0%)和氧芴(1.0%)。表2列出了高温焦油中的主要化合物和有关物性数据。

## 2.3. 高温焦油的物理和化学性质

高温焦油的化学结构随焦化条件和配煤煤质不同而变化，二次热分解可使煤质的影响减弱，每个煤焦油样品的性质主要受炼焦和炉顶温度的影响。研究焦油及其产物的物理和化学性质可以为焦油加工和产品应用提供必要的基本数据。

### 2.3.1. 物理性质

(1) 密度及其与温度的关系 Гуревич等[5]研究了很多高温焦油及其蒸馏产物的密度，证实密度与温度基本呈直线关系，只是在结晶点附近有些偏差，并提出了以下关系式：

$$d_0 = 1.877\times10^{-3}M + 0.808$$

$$d_0 = 7.337\times10^{-4}t_b + 0.890$$

$$\beta = \frac{d_0 - d_t}{d_0 t}$$

$$\beta = \left(-10.5433 + \frac{0.0122}{t_b}\right)\times10^{-4} \quad 或$$

$$= (-12.6114 + 0.0346M)\times10^{-4}$$

式中 $d_0$ —— 0℃时的密度，g/cm³；

$d_t$ —— $t$℃时的密度，g/cm³；

$M$ ——平均分子量；

$t_b$ ——馏程测定时馏出10，20，…，80%时的平均温度，℃；

$\beta$ ——密度的平均温度系数，为负值。

(2) 粘度及其与温度的关系 焦油馏分的粘度在其平均沸点时大致恒定，为0.25mPa·s。20℃时的粘度可用下式计算：

$$\lg\eta_{20} = 0.0078t_b - 1.123$$

其他温度下的粘度根据 $\lg\eta$ 与绝对温度成反比的关系计算。

沥青的粘度可用下式计算：

$$\lg\eta_t = -4.175 + \frac{711.8}{86.1 - t_{rb} + t}$$

式中 $\eta_t$ —— $t$℃时沥青的粘度，P (0.1Pa·s)；

$t_{rb}$ ——沥青的环球法软化点，℃。

(3) 比热容 $c_p$ 与密度、平均沸点和酚含量的关系式为：

$$c_p = [(0.7360 + 0.8951\times d_{20} + 0.00360\times t_b)/d_{20}] + (0.00904 - 0.0000221\times t_b)\times T.A.$$

式中 $c_p$ ——焦油比热容，kJ/(kg·K)；

$T.A.$ ——以10% NaOH水溶液萃取的酚含量，%(体积)。

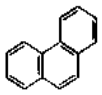
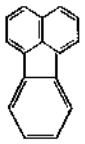
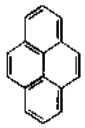
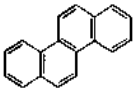
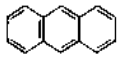
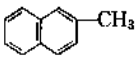
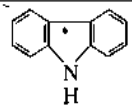
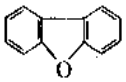
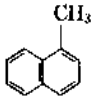
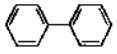
(4) 热导率 粗焦油的热导率在25～105℃时约为$(1.34\pm0.083)\times10^{-5}$W/(m·K)。焦油中的油，不管其密度和来源如何，其热导率大致相同，并随温度的升高稍有下降，关系式为：

$$k = (1.34 - 0.00084t \pm 0.084)\times10^{-5}$$

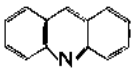
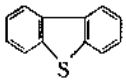
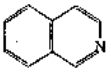
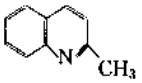
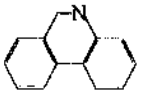
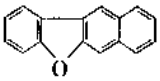
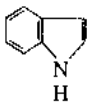
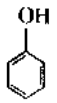
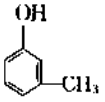
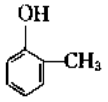
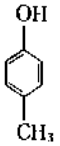
式中 $k$ ——热导率，W/(m·K)；

$t$ ——焦油的某一温度，℃。

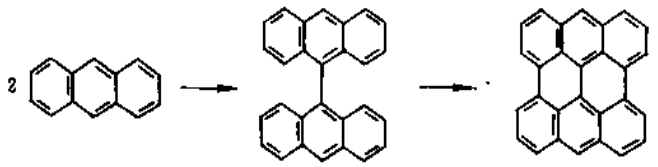
表 2　高温焦油中的主要化合物

| 化　合　物 | CAS 登录号 | 结　构　式 | 沸点 ℃ | 熔点 ℃ | 平均含量,% |
|---|---|---|---|---|---|
| 萘 | [91-20-3] |  | 217.95 | 80.29 | 10.0 |
| 菲 | [85-01-8] |  | 338.4 | 100.5 | 5.0 |
| 荧蒽 | [206-44-0] |  | 383.5 | 111 | 3.3 |
| 芘<br>pyrene | [129-00-0] |  | 393.5 | 150 | 2.1 |
| 苊烯[①]<br>acenaphthylene | [208 96 8] |  | 270 | 93 | 2.0 |
| 芴 | [86-73-7] |  | 298 | 115 | 2.0 |
| 䓛<br>chrysene | [218-01-9] |  | 441 | 256 | 2.0 |
| 蒽 | [120-12-7] |  | 339.9 | 218 | 1.5 |
| 2-甲基萘 | [91 57-6] |  | 243.1 | 34.6 | 1.5 |
| 咔唑<br>carbazole | [86-74-8] |  | 354.75 | 245 | 1.5 |
| 茚<br>indene | [95-13-6] |  | 182.8 | −1.8 | 1.0 |
| 氧芴<br>diphenylene oxide,<br>dibenzofuran | [132-64-9] |  | 287 | 83 | 1.0 |
| 1-甲基萘 | [90-12-0] |  | 244.4 | −30.5 | 0.8 |
| 苯 | [71-43-2] |  | 80.1 | 5.53 | 0.4 |
| 联苯 | [92-52-4] |  | 255.9 | 71 | 0.4 |
| 苊<br>acenaphthene | |  | 277.2 | 95.3 | 0.3 |

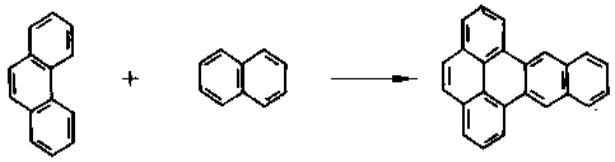
续表

| 化合物 | CAS登录号 | 结构式 | 沸点 ℃ | 熔点 ℃ | 平均含量,% |
|---|---|---|---|---|---|
| 吖啶<br>acridine | [260-94-6] |  | 243.9 | 111 | 0.6 |
| 喹啉 | [91-22-5] |  | 237.3 | −15 | 0.3 |
| 硫芴<br>diphenylene sulfide，dibenzothiophene | [132-65-0] |  | 331.4 | 97 | 0.3 |
| 硫茚<br>thionaphthene，benzothiophene | [95-15-8] |  | 219.9 | 31.3 | 0.3 |
| 异喹啉 | [119-65-3] |  | 243.25 | 26.5 | 0.2 |
| 2-甲基喹啉 | [91-63-4] |  | 243.9 | 111 | 0.6 |
| 菲啶<br>phenanthridine | [229-87-8] |  | 349.5 | 107 | 0.2 |
| 2,3-苯并氧芴<br>2,3-benzodiphenylene oxide | |  | 394.5 | 208 | 0.2 |
| 吲哚 | [120-72-9] |  | 254.7 | 52.5 | 0.2 |
| 苯酚 | [108-95-2] |  | 181.87 | 40.89 | 0.4 |
| 间甲酚 | [108-39-4] |  | 202.23 | 12.22 | 0.4 |
| 邻甲酚 | [95-48-7] |  | 191.00 | 30.99 | 0.2 |
| 对甲酚 | [106-44-5] |  | 201.94 | 34.69 | 0.2 |

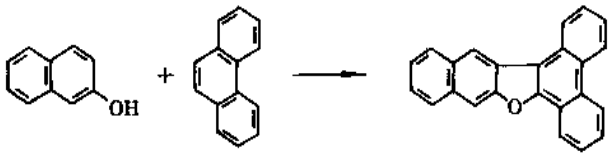
① 蒽烯在蒸馏时发生加氢反应转化为蒽。



(1)



(2)



(3)

(5) 气化潜热　焦油在常压沸点温度时的气化潜热可用下式计算：

$$L=d_{20}(486.1-0.599t_b)$$

式中　$L$——焦油气化潜热，kJ/kg。

(6) 表面张力　煤焦油馏出油的表面张力与密度和平均沸点的关系如下：

$$\sigma_{20}=93.8d_{20}-0.0496t_b-47.5$$

式中　$\sigma_{20}$——20℃时的表面张力，dyn/cm (mN/m)。

沥青的表面张力可用下式计算：

$$\sigma=18.4d_t^4$$

$$d_t=d_{20}-0.00056\ (t-20)$$

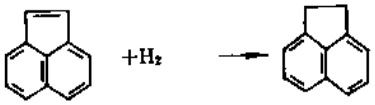
### 2.3.2. 化学性质

煤焦油及其组分的化学性质是多方面的。这里仅介绍煤焦油在分离精制中表现的化学行为[7]。

(1) 热稳定性　高温焦油的热稳定性是较差的，煤焦油中含有的大量多环芳烃以及酚类和不饱和化合物受热易发生复杂的热缩聚反应，如式 (1)、式 (2) 和式 (3)。结果导致分子量增大，转变为不挥发物，甚至结焦。上述反应在煤焦油的蒸馏温度下即可能发生。如果不加控制，就会造成管式炉炉管和其他有关设备的堵塞，使馏分油产率大大降低。发生缩聚反应的临界温度大致在350℃左右，所以不能让煤焦油在350℃以上的温度下长期受热。不过有目的地利用这一反应可以由普通沥青生产改质沥青。

(2) 不饱和化合物的催化聚合　煤焦油中典型的烯烃虽然极少，但如表2所示存在一定量的具有烯烃性质的不饱和化合物，如茚、氧茚（古马隆）以及它们的同系物，它们可以发生热聚合，但速度慢。当有酸性催化剂存在时，聚合速度很快。利用这一反应可从古马隆-茚馏分生产古马隆-茚树脂，并与该馏分中的其他成分得到分离。

(3) 氢传递反应　从煤的加氢液化研究已知多环芳烃具有一定的供氢和传递氢的能力。在煤焦油蒸馏温度下可以发生脱氢和加氢反应。上述热缩聚反应中同时伴随脱氢反应，另外象9,10-二氢蒽也可能脱氢。加氢反应最典型的是苊烯加氢，见式 (4)。



(4)

另外不饱和化合物也可能被加氢，导致含量降低。

## 3. 焦油● 的初次蒸馏

初次蒸馏是焦油加工必不可少的关键步骤，其发展趋势是：①扩大规模，从分散走向集中；②从常压少塔改为常减压多塔；③计算机控制的自动化操作。

### 3.1. 焦油蒸馏前的预处理

因不同焦油的组成不完全相同，焦油中不可避免地带有一定量水分（一般4%左右，有时更高）和碳质固体残渣，水中还有盐类化合物，故在蒸馏前对焦油要进行混匀、脱水、去渣和脱盐处理。下面主要介绍脱水和脱盐[8]。

#### 3.1.1. 脱　水

焦油中带有过多水分一方面造成管式炉炉管和整个

● 除特别指明外，从本节开始均指高温煤焦油。

蒸馏系统压力升高，蒸馏塔的正常工况遭到破坏；另一方面消耗大量热量，所以必须尽量脱水。最常用方法是加热澄清，在贮槽内以间接蒸汽加热，保持80～95℃，静置36h以上，水滴上浮，固体残渣沉降，焦油中水分可降低到2%。若在压力下加热脱水效果更佳。还可用离心机脱水，可达1%。上述三种方法只能脱除焦油中乳化状水分，而溶解水和化合水要在蒸馏初期脱除。

#### 3.1.2. 脱　盐

焦油中的水分就是焦化氨水，除含游离氨和挥发性铵盐，如 $(NH_4)_2CO_3$ 和 $(NH_4)_2S$ 外，还有不易分解的固定铵，如 $NH_4Cl$、$(NH_4)_2SO_4$ 和 $NH_4CNS$。脱盐即为加碱分解焦油残留水分中的固定铵。在高于225℃时，前者分解为 HCl、$H_2SO_4$ 和 $NH_3$，后者在低于上述温度时就分解为 HCNS 和 $NH_3$。HCl、$H_2SO_4$ 和 HCNS 会造成蒸馏设备的腐蚀。因为实际上焦油中的水分不可能在蒸馏前完全脱除，为此需将一定量的碱溶液（$Na_2CO_3$ 或 NaOH）在蒸馏前加入焦油，以中和 HCl、$H_2SO_4$ 和 HCNS，减少设备的腐蚀。在中和反应中形成的 NaCl、$Na_2SO_4$ 和 NaCNS 在蒸馏温度下不会分解，不过要转到沥青中增加其灰分含量。

### 3.2. 焦油初次蒸馏流程

初次蒸馏的主要目的是：①得到合适的焦油馏分供进一步加工。因为煤焦油组成复杂，通过初次蒸馏要想直接得到某一成分是不现实的，只能将其成分分别富集在相应的馏分中，如轻油、酚油、萘油、洗油和蒽油等。②沥青达到需要的软化点。若蒸出的油多和加热时间长，软化点就高，反之则低。

初次蒸馏按加料方式可分为连续蒸馏和间歇蒸馏；按加热方式可分蒸馏釜加热和管式炉加热，一次加热和多次加热；按蒸馏塔数目可分一塔式、二塔式和多塔式；按操作压力可分常压、减压和常减压结合等[19]。

#### 3.2.1. 常压一塔式流程

采用一座管式炉和一座蒸馏塔，再加其他附属设备完成焦油蒸馏，故投资较省。流程举例可见图1。

焦油在管式炉对流段加热到125～140℃后送入一次蒸发器，焦油中的水和大部分轻油蒸发，从蒸发器顶部排出，经冷凝冷却和油水分离得到轻油。从底部流出的是无水焦油。用泵将它送到管式炉辐射段，加热到390～405℃后再进入二次蒸发器进行一次蒸发，将焦油分为各馏分的混合蒸气和沥青。二次蒸发器顶部以Ⅰ蒽油打回流以控制其温度，Ⅰ蒽油从中部抽出。混合蒸气温度370～375℃在馏分塔由下往上数第3～5层塔板处进入塔内，塔顶出轻油；第44、46或48层切取酚油馏分；第24、26或28层切取萘油馏分，第12、14或16层切取洗油馏分；底部抽出Ⅰ蒽油。

与一塔式相近的是两塔式和所谓“半塔式”。前者有两个馏分塔，第一馏分塔中部切取Ⅰ蒽油，塔底抽出Ⅰ蒽油，第二馏分塔塔顶出轻油，侧线依次为酚油和萘油，塔底为洗油；后者的蒸馏塔塔板数比一塔式要少得多，故俗

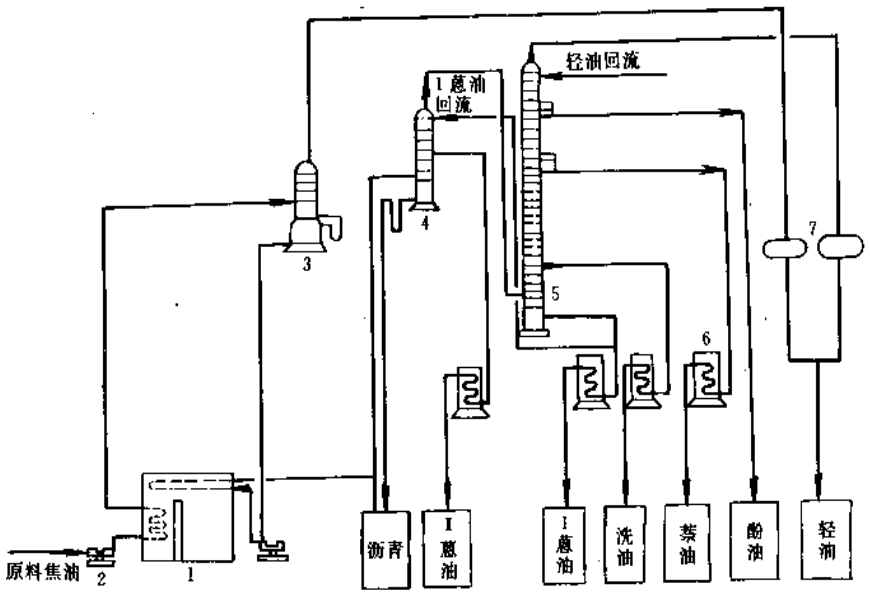



图1　一塔式焦油蒸馏工艺流程

1—管式加热炉；2—柱塞泵；3—一次蒸发器；4—二次蒸发器；5—馏分塔；6—冷却器；7—冷凝冷却器

称半塔式。只切取酚油、萘油和洗油的混合馏分。

### 3.2.2. 常减压结合的多塔式流程

上述流程都是一次加热，一次蒸发（不计脱水），焦油离开管式炉的温度在 400℃左右，已超过发生热缩聚反应的临界温度。降低焦油加热温度的有效措施一是减压，二是多次加热，多次蒸发，这样只要加热到 300℃左右就能满足蒸馏要求。目前大型焦油蒸馏装置基本上都采用这一类型的流程。

（1）GfT 流程　该流程为德国原焦油加工公司（Gesellschaft für Teerverwertung）所采用，流程图示于图 2。

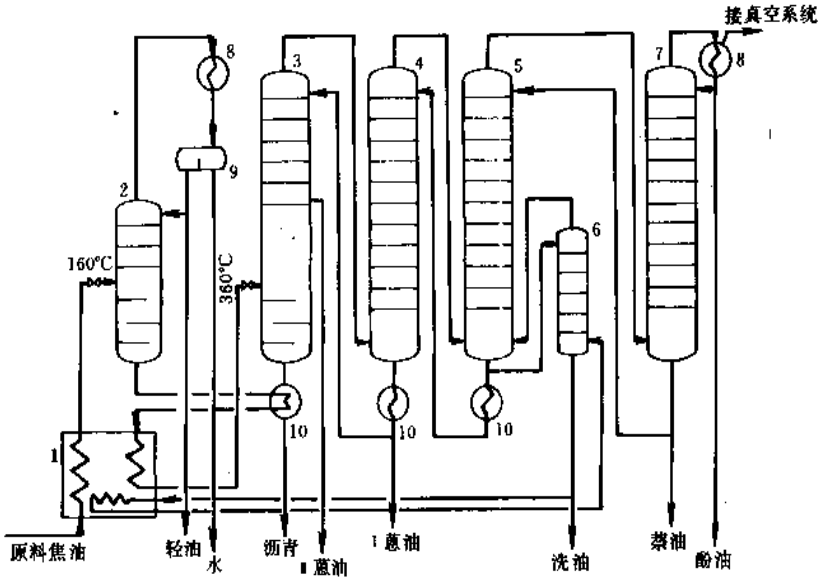



图 2　GfT 焦油蒸馏流程

1—管式炉；2　脱水塔；3—沥青和Ⅱ蒽油塔；4—Ⅰ蒽油塔；5—洗油主塔；6—洗油副塔；7—萘油主塔；8—冷凝器；9—油水分离器；10—热交换器

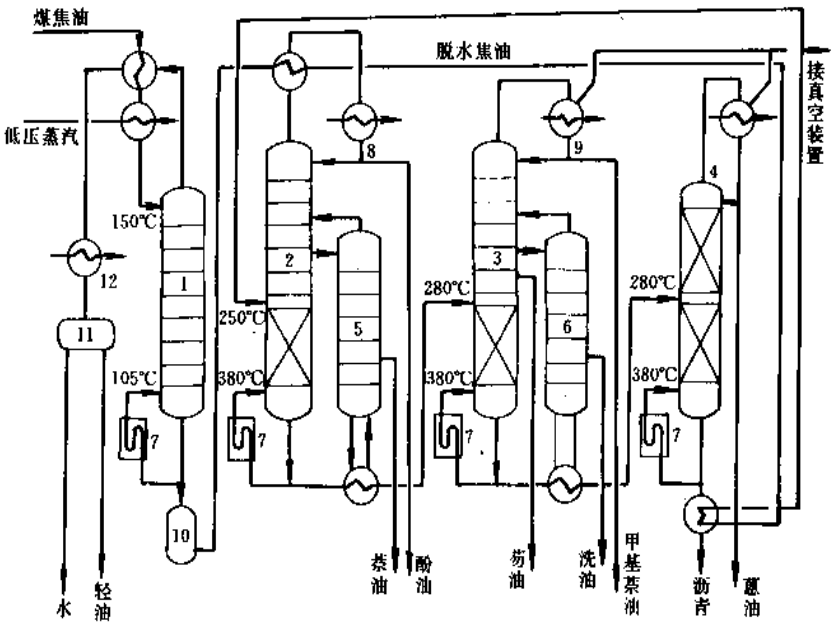



图 3　Rütgers 流程

1—脱水塔；2—酚油塔；3—甲基萘塔；4—蒽油塔；5—萘油副塔；6　洗油副塔；7　管式炉；8—冷凝器；9—冷凝器（蒸汽发生器）；10—脱水焦油槽；11—油水分离器；12—冷却器

焦油经管式炉先加热至160℃，通过减压阀在脱水塔中部进入塔内。阀前压力约0.9MPa。塔上部为泡罩塔板，下部为折流板。水和轻油从塔顶蒸出，从底部抽出无水焦油。后者先与热沥青进行热交换再进入管式炉二次加热至360℃，进入沥青和Ⅱ蒽油塔，减压阀阀前压力约0.4MPa，塔内为真空，绝对压力为1～1.3×10⁴Pa。该塔的功能与上述一塔式流程中的二次蒸发器相同。在Ⅰ蒽油塔、洗油副塔和萘油塔底部分别排出Ⅰ蒽油、洗油和萘油，萘油塔顶部出酚油。为补充热量，抽出一部分洗油经管式炉第三次加热再回到洗油副塔底部。在洗油主塔和Ⅰ蒽油塔之间还有一个洗涤器（图中未画出），以水洗去油中富集的$NH_4Cl$，以避免塔的堵塞和腐蚀。洗净的油作为Ⅰ蒽油塔的回流。不凝性气体和油气在进真空泵前要经过洗油和水的两级洗涤，以维持真空泵的正常操作，洗油可除去轻油和萘油的油气，水可洗去硫化氢。该装置的热消耗约为900MJ/t含水焦油。

（2）Rütgers流程　该流程区别于前面几种流程的地方是不采用闪蒸原理，而是采用塔底油循环加热和渐次蒸发的方式[10]，流程示于图3。

粗焦油经过热交换和低压蒸汽加热器升温至105℃，从上部进入脱水塔。该塔以及其他三座主塔的底部均抽出重馏分在管式炉中循环加热。脱水焦油经两次换热升温至250℃进入酚油塔。塔顶出酚油，上部侧线抽出富萘油进萘油副塔。酚油塔底部重馏分除循环加热外抽出一部分送到甲基萘油塔。萘油从副塔下部排出。整个系统在此以前为常压，在此以后为减压。甲基萘油塔塔顶出甲基萘油，洗油由塔上部侧线进洗油副塔拔去轻馏分后从塔下部抽出。另外，从甲基萘油塔的中部还抽出蒽油。该塔底部的重馏分同前面一样，大部分用管式炉循环加热，少部分经换热送到蒽油塔，该塔顶部出蒽油，底部排沥青。甲基萘油塔顶部压力为9×10³Pa。馏分塔的回流比均可灵活调节，以保证馏分油的质量，酚油塔回流比最大可到16∶1，甲基萘油塔可到17∶1，蒽油塔不需高回流比，一般为1.5∶1。由于采用高回流比和主副塔相结合，萘油中的萘含量可达85%，萘的回收率高达95%。通常的洗油馏分在这里分割成甲基萘油、洗油和蒽油。对上述馏分的后加工带来极大方便。该流程由于重视热交换和余热利用，所以尽管部分蒸馏塔的回流比很高，但总能耗并不高，只有880MJ/t粗焦油，比GfT流程还略低些。

## 3.3. 焦油馏分和蒸馏设备

按温度高低，通常把焦油切割成轻油、酚油、萘油、洗油、Ⅰ蒽油和Ⅱ蒽油等馏分，最后留下沥青。

### 3.3.1. 馏分油产率和主要化合物分布

表3列出常压一塔式馏分油产率和主要化合物分布。各流程在洗油以前相差不大，区别在蒽油和沥青的产率上。常压法沥青产率高，一般55～60%，蒽油产率相应降低，减压时沥青产率降低到50～55%，蒽油产率相应提高。在各馏分中，烃类，含氧、含氮和含硫化合物以及不饱和化合物都或多或少存在。

另外，在小规模的间歇式焦油蒸馏中，一般是切割成轻油（<180℃，0.2%）、中油（180～230℃，16～19%）、洗油（230～260℃，4%）和软沥青（75～80%）。其馏分油产率低，结焦较严重，此法已被淘汰。

### 3.3.2. 主要蒸馏设备和操作条件[12]

由图1～3可知，焦油蒸馏中主要设备有管式加热炉、一次蒸发器或脱水塔和馏分塔等[13]。

（1）管式加热炉　有圆筒型和方箱型两种，由燃烧室、对流室和烟囱三部分构成。沿炉壁安装炉管并相互连

表3　焦油馏分的产率和主要化合物分布

| 馏分名称 | 沸点范围℃ | 产率①% | 烃　类 | 含氧化合物 | | 含氮化合物 | | 含硫化合物 | | 不饱和化合物 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | 酸性 | 中性 | 碱性 | 中性 | 酸性 | 中性 | |
| 轻油 | <170 | 0.5 | 苯、甲苯、二甲苯等 | | | 轻吡啶 | 吡咯 | 苯硫酚 | 噻吩类 | 双环戊二烯 |
| 酚油 | 170～210 | 1.5 | 多甲基苯 | 苯酚、甲酚、二甲酚 | 氧茚 | 重吡啶 | 苯甲腈 | 苯硫酚 | | 茚、氧茚、苯乙烯 |
| 萘油 | 210～230 | 10.0 | 萘、甲基萘 | 三甲酚 | 氧茚同系物 | 喹啉等 | | 萘硫酚 | 硫茚 | 茚和氧茚的同系物 |
| 洗油 | 230～300 | 8.0 | 二甲基萘、联苯、苊、芴 | 萘酚 | 氧芴 | 喹啉、异喹啉、甲基喹啉 | 吲哚 | | 硫茚同系物 | |
| Ⅰ蒽油 | 300～360 | 13.5 | 蒽菲 | 萘酚、联苯酚、菲酚 | 苯并氧芴 | 吖啶、萘胺 | 咔唑 | | 硫芴 | |
| Ⅱ蒽油 | 330～360 | 8.5 | 芘、荧蒽、䓛 | 菲酚、蒽酚 | 苯并氧芴 | 吖啶 | 咔唑同系物 | | 苯并硫芴 | |
| 沥青 | >360 | 57.0 | | | | | | | | |

① 常减压多塔式馏分产率依次为0.5～1.0，2～3，10～12，7～8，22～28（蒽油）和50～55%。

接，让焦油以较快流速流过得到加热。炉管分对流段和辐射段，前者用于供给焦油脱水需要的热量，并可使蒸汽过热，后者用于无水焦油的加热。为抑制水和轻馏分在炉管内汽化从而降低传热系数，管内保持一定压力。同时改变管径，使焦油保持必要的流速，还可通入少量过热蒸汽来提高流速，防止结焦。管式炉加热均匀，加热速度快，油料不易裂解，可连续操作，且处理能力大。但噪音较大，经消音后应控制在90dB以下。

焦油离开管式炉时的最终加热温度对蒸馏影响很大[14]。它与沥青软化点和焦油馏出量的关系可见图4和图5。

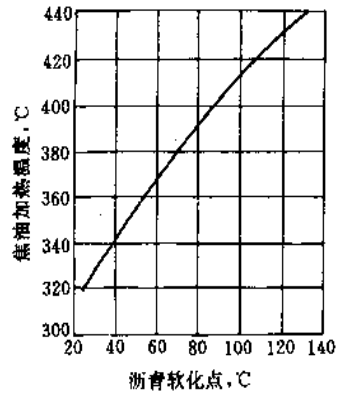



图4　沥青软化点与焦油加热温度的关系

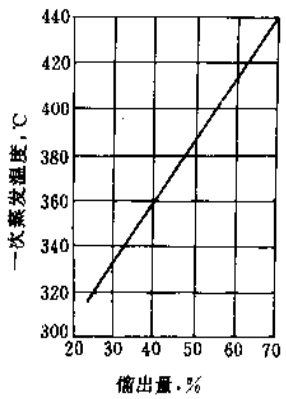



图5　焦油馏出量与一次蒸发温度的关系

(2) 一次蒸发器和二次蒸发器　一次蒸发器用于脱水，也可称脱水塔。塔中部为蒸发室，上部有为数不多的几块塔板，快速使水蒸气和部分轻油蒸气从上部排出，无水焦油则从底部排出。为保证脱水效果，进料温度应在130℃左右。

二次蒸发器也就是Ⅰ蒽油和沥青塔，加热至400～410℃并带有0.5MPa压力的焦油在蒸发器中下部的蒸发室突然降压闪蒸，挥发性油类迅速汽化，留下沥青。顶上部有4块泡罩塔板，以Ⅰ蒽油打回流，以防Ⅰ蒽油进入后面的馏分塔。第4块塔板为隔流板，只允许蒸汽向上而无降液管，Ⅰ蒽油从这层塔板上抽出。后者的下面有3块弓形折流板和1块喇叭口形折流板。焦油进料口之下还有2块弓形折流板。底部设有过热蒸汽管鼓泡，以调节沥青软化点。由于焦油加热温度高，故蒸发器中部和下部也处于较高温度下，因此易积聚高分子缩聚物，需要定期清除。

(3) 馏分塔　有1座或多座。一塔式流程中的馏分塔共有59层塔板，提馏段3层，精馏段56层，板间距350～500mm，塔的总高达30m。蒸馏中主要应控制进料温度和流量、回流量、塔顶气相温度和抽侧线塔板的液相温度与抽出量，维持正常的温度梯度和浓度梯度，将某一组分尽可能集中在相应的馏分中。

### 3.4.　焦油馏分后加工的一般流程

焦油馏分仍是复杂的混合物，如要提取纯化合物作为化工原料，则还要经过一定的后加工，有时甚至很复杂。除蒸馏外，常用的单元操作还有结晶和萃取，偶而也用到化学聚合。后加工的一般流程示于图6。可见产品多，流程长，原料焦油量如果不够多，显然是不经济的。后面几节将分别介绍焦油加工的主要产品和有关工艺。

## 4.　萘及其甲基同系物的分离精制

萘及其甲基同系物是煤焦油中最重要的也是含量最高的一组化合物，合计占12.5%（重量）左右。全世界萘的年产量约1000kt，其中90%来自煤焦油，其余来自裂解焦油。萘是非常重要的基本有机化工原料[15]，其性质和应用见萘：萘衍生物。

### 4.1.　萘分离精制的原理

#### 4.1.1.　原料油及其组成

目前生产萘的原料油主要是馏程为210～230℃萘油馏分，另外石油裂解焦油的相应馏分也是重要资源。一塔式萘油馏分一般含萘76～78%、甲基萘8～9%、酚类2～4%、喹啉类1.5～2.5%和不饱和化合物1.5～2.5%；多塔式萘油馏分含萘可达85～90%，另外含硫茚2.5%、酚3.5%、茚和甲基茚3.0%和甲基萘2.0%等；一种裂解焦油的萘油馏分含萘78.5%、茚0.7%、甲基茚17.0%、2-甲基萘1.2%、1-甲基萘0.3%和二甲基萘0.15%。

#### 4.1.2.　产品萘的种类和质量指标

工业生产的萘有工业萘和精萘，偶尔也有压榨萘。中国萘产品的质量指标列于表4。工业萘主要用于生产邻苯二甲酸酐，要求含萘≥95%。精萘主要用于有机合成，要求含萘99%，同时对硫含量也有严格规定。

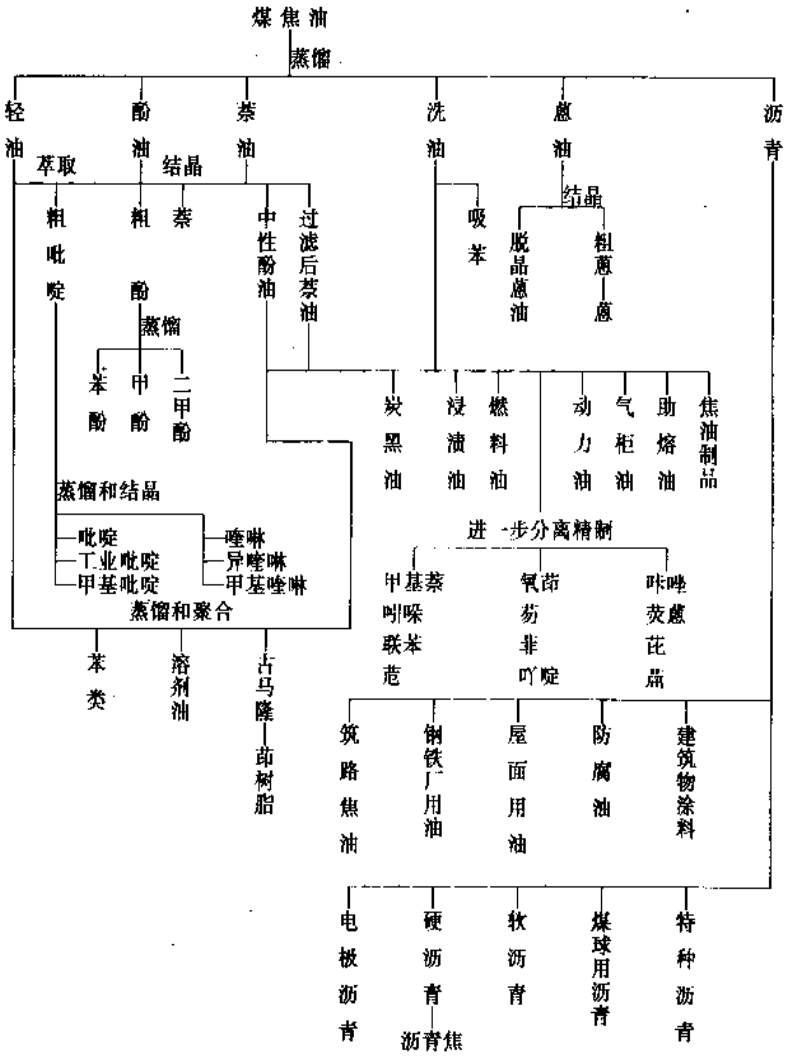



图6　焦油馏分后加工的一般流程

**表4　中国萘产品的质量指标**

| 指标名称 | 精萘（GB 6699—86） | | 工业萘（GB 6700—86） | | 压榨萘（YB 293—64） | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 一级 | 二级 | 一级 | 二级 | 一级 | 二级 |
| 结晶点，℃≥ | 79.6 | 79.3 | 78.0 | 77.5 | 79.0 | 78.6 |
| 不挥发物，%≤ | 0.02 | 0.02 | 0.04 | 0.06 | | |
| 灰分，%≤ | 0.006 | 0.008 | 0.01 | 0.02 | 0.10 | 0.10 |
| 酸洗比色，按标准比色液不深于 | 4号 | | | | | |

**表5　萘油中各组分的沸点和结晶点**

| 组　分 | 沸点，℃ | 结晶点，℃ |
|---|---|---|
| 多甲基苯 | 205（均四甲苯） | |
| 茚和甲基茚 | 182.8（茚） | −1.8（茚） |
| 酚类 | 182.0～222.0 | 12～63 |
| 萘 | 218.0 | 80.3 |
| 硫茚 | 219.9 | 31.3 |
| 喹啉类 | 237.1～246.6 | −15～26.5 |
| 1甲基萘 | 244.4 | −30.5 |
| 2甲基萘 | 243.1 | 34.6 |
| 二甲基萘 | >260 | |

#### 4.1.3.　萘油中各组分的有关性质

与分离精制有关的性质主要是沸点和结晶点，见表5。

沸点低于萘的有多甲基苯、茚和甲基茚等，沸点高于萘的有甲基萘和喹啉类化合物，沸点范围较宽并部分与萘重复的是酚类，而沸点与萘最接近的单种化合物则是硫茚。结晶点以萘为最高，其他组分均低于萘。

#### 4.1.4.　分离精制工艺原理

（1）精馏法　如表5所见，该法是基于萘和其他组分之间的沸点差。先决条件是必须先碱洗脱酚，因为酚与萘之间通过氢键缔合，即使沸点不同，蒸馏也难分离，另外二甲酚的沸点与萘又很接近。萘油馏分是十分复杂的多元系统，精馏计算一般采用简化后的关键组分法。轻关

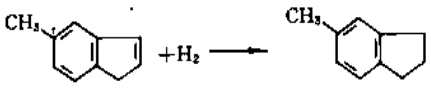
键组分常用均四甲苯或四氢萘，重关键组分则用 2-甲基萘。计算结果与精馏实际情况基本一致。由于萘和硫茚之间沸点差很小，用精馏法只能生产 95%工业萘，不能生产纯度更高的工业萘，更不能生产精萘。

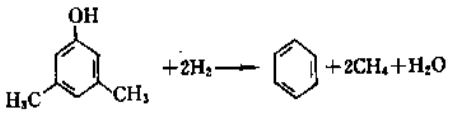
精馏法生产工业萘处理量大，萘回收率高，对原料萘油要求不高，但需要较多设备和较高能耗。

(2) 结晶法　有许多方式：①不加溶剂。经典方法是压榨法。将萘油冷却到较低温度得到含固量很高的糊状物，经压榨得到萘饼和油类，此法处理量小，萘回收率低，劳动条件差，正趋于淘汰；现代结晶法是分步结晶和定向结晶。用控制结晶温度的办法使萘富集在结晶中，而使其他组分富集在晶析残油内；②加溶剂或介质，如甲醇、酚油、盐水和氢氧化钠溶液等，使杂质溶解或起稀释作用减少结晶的夹带，从而提高萘的纯度。分步结晶法正在迅速推广。它既可生产各种规格的工业萘，又可生产精萘，设备简单、能耗低，但对原料萘油质量要求高。

(3) 化学精制法　从工业萘制取精萘除结晶法外，有时也用化学精制法。主要是除去以硫茚为代表的含硫化合物以及少量酚类和不饱和化合物等。浓硫酸洗涤是传统的化学精制法，硫茚易磺化，同时与酚类和不饱和化合物一起在浓硫酸作用下可聚合为树脂状物质，从而被除去。此法产生废酸和酸焦油，还有少量萘磺化造成损失，现已过时；加氢精制是新的化学精制法。其脱硫精度远高于硫酸精制。其反应大致如式 (5)、式 (6)、式 (7)。


(5)


(6)


(7)

另外，用来自石油加工的烷基萘和四氢萘在临氢条件下催化脱烷基和脱氢也可得到精萘。

## 4.2.　精馏法生产工业萘

精馏法生产工业萘广泛用于中国、俄罗斯、日本和美国等国家，有好几种流程，如连续和间歇；常压和减压等。连续精馏又有双炉双塔、单炉单塔和单炉双塔等类型。这里主要介绍应用最广的双炉双塔连续精馏工艺[16,17]。

### 4.2.1.　工艺流程

该工艺采用的原料为经过碱洗或碱洗和酸洗的萘油馏分或类似的混合馏分。主要设备是两座管式加热炉和两座精馏塔，流程见图 7。

原料油在油槽中维持 80～90℃，用泵先送到换热器，与工业萘蒸气换热至 200℃左右，进入初馏塔。塔顶采出轻馏分（俗称酚油，实际含酚不多，仅馏程相当于焦油蒸馏中的酚油），大部分作回流。用热油泵抽出塔底油送到管式加热炉循环加热，并分出一部分送入精馏塔。精馏塔顶部出工业萘，经换热和冷却后，再到转鼓结晶机结晶切片，即得成品。塔底洗油部分以管式加热炉循环加热，另一部分可作洗油用。

### 4.2.2.　主要操作条件

表 6 列出了一组实例。操作要点有：①原料萘油质量稳定和预热温度恒定；②塔顶温度和回流比；③塔底温度和塔底油循环比等。两座精馏塔的塔板数各 50～60，萘的回收率可达 95%以上。

**表 6　双炉双塔连续精馏生产工业萘流程的主要操作条件举例**

| 项　目 | 初馏系统 | 精馏系统 |
|---|---|---|
| 进料温度，℃ | 约 200 | 230～235 |
| 塔顶温度，℃ | 190～200 | 218～219 |
| 管式炉出口温度，℃ | 265～270 | 275～282 |
| 回流油温度，℃ | 30～35 | 100～110 |
| 回流比 | 20～30 | 3 |
| 洗油循环量对采出量 | | 约 20 |

### 4.2.3.　其他流程

精馏法生产工业萘的主要缺点之一是能耗较高，为此在工艺流程上作了一些改进，如单炉双塔流程，萘精馏塔采用 0.23MPa 加压操作，萘的沸点提高到 276℃。用该温度下的萘蒸气作为初馏塔塔底再沸器的热源，可节省一座管式炉。另外，还有单炉单塔，精馏塔塔顶出轻馏分，塔底出重馏分，主产品工业萘从侧线采取。

## 4.3.　结晶法生产工业萘和精萘

精馏法无法分离萘和硫茚，故只能生产 95%工业萘，不能制取纯度更高的工业萘，更不能生产精萘。有时焦油中硫茚含量太高，甚至 95%的纯度也难以保证。与此相比，结晶法有独到之处[19]。

### 4.3.1.　分步结晶法

此法是将熔化的萘油慢慢冷却至某一适中的温度，使物料部分结晶，非萘杂质富集在液相而萘则富集在固相。将未结晶的油放出，然后加热使固相部分熔化，这样使固相中的萘浓度再次升高。为使最终产品达到规定指标和提高萘的回收率，上述过程需要分段进行，故称分步

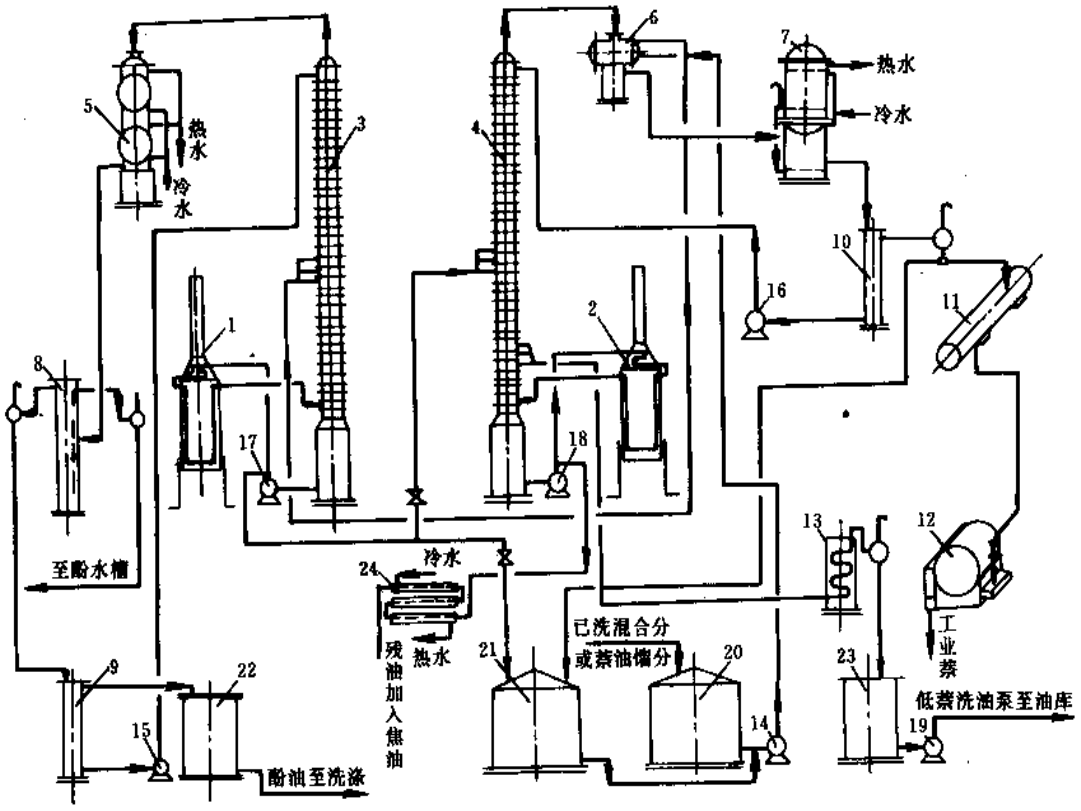



图7 双炉双塔连续精馏生产工业萘流程

1—初馏塔管式炉；2—精馏塔管式炉；3—初馏塔；4—精馏塔；5，7—冷凝冷却器；6—换热器；8—油水分离器；9，10—回流槽；11—工业萘高位槽；12--转鼓结晶机；13—洗油冷却器；14～19—泵；20～23—油槽；24—残油冷却器

结晶法[20]。

(1) 对原料油的要求 为减少结晶步骤，一般需要在焦油初次蒸馏时，将萘油中的萘含量提高到85%以上。若达不到这一要求，则需在结晶前先精馏一次，以保证结晶原料油的质量。另外，在结晶前还要碱洗脱酚。

(2) 结晶步骤 一般分4个步骤，工艺流程见图8。

a. 第一步骤 以结晶点75～76℃的萘油为原料，进料温度95℃，进入1#～3#结晶箱。它能以2.5℃/h的速度进行冷却或加热。当萘油温度降至63℃时放出未结晶的油，其结晶点为73℃，作下一步的原料，放完后立即升温至75℃，放出熔化的萘油，返回作起始原料。最后，继续升温，让结晶全部熔化，结晶点>78.9℃，萘含量≥98%，即为工业萘产品。

b. 第二、三和四步骤 此三步是为逐级回收萘，最后放出低萘晶析残油而设置的。第二步骤以来自第一、三步骤的结晶点73℃萘油为原料，最终得到的是结晶点75～76℃的第一步骤原料。第三步骤以来自第二、三步骤的结晶点60℃的萘油为原料，最终得到的是第二步骤的原料油。第四步骤用的是结晶点只有50℃的萘油，最终得到的是第三步骤的原料油，并排出结晶点更低（30～33℃）的含萘约33～37%的晶析残油。它富集了相当多的硫茚，是提取硫茚的最佳原料。

如对第一步骤得到的纯度98%的工业萘再结晶一次，或在第一步骤操作中调整冷却和加热温度，则可制得纯度≥99%的精萘。

### 4.3.2. 区域熔炼法

此法相当于连续精馏过程。由澳大利亚联合碳化物公司开发，中国宝山钢铁总厂化工公司已建有这一装置，用于从工业萘生产精萘。

(1) 工艺流程 见图9。95%工业萘从精制机管1的中部进入，从入口向右以及管2为低温区，类似于精馏中的提馏段，主要作用是提高萘的回收率，分出晶析残油。从入口向左以及管3为高温区，类似于精馏中的精馏段，主要作用是逐渐提高萘的纯度。在精制机内，固相从上向下移动，而液相则由下向上移动，反复进行质量和热量的传递。管3底部设有加热器，可使萘结晶熔化，抽出

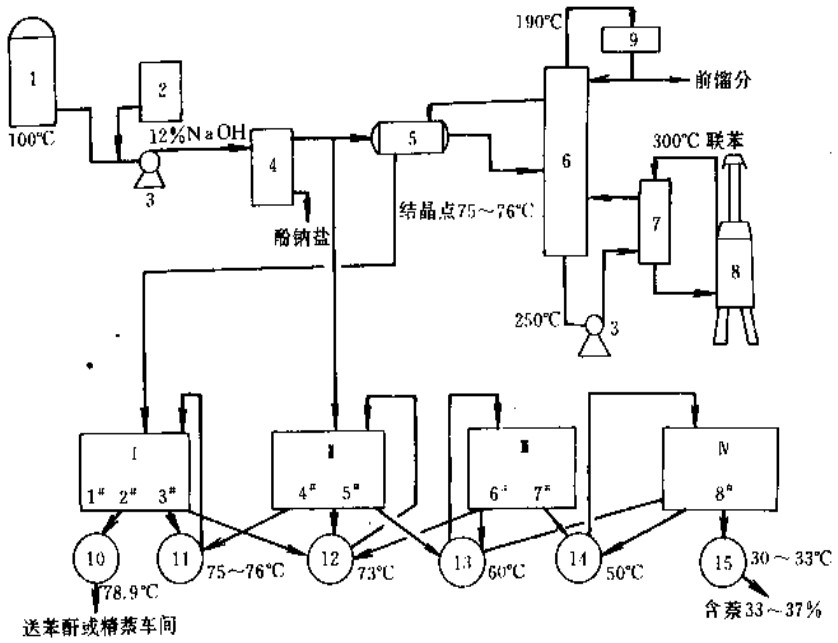



图 8　分步结晶法生产工业萘流程

1—原料萘油槽；2—碱槽；3—泵；4—分离器；5—换热器；6—精馏塔；7—换热器；8—管式炉；9—冷凝器；10～15—萘油槽（温度为结晶点）；1#～8#—结晶箱

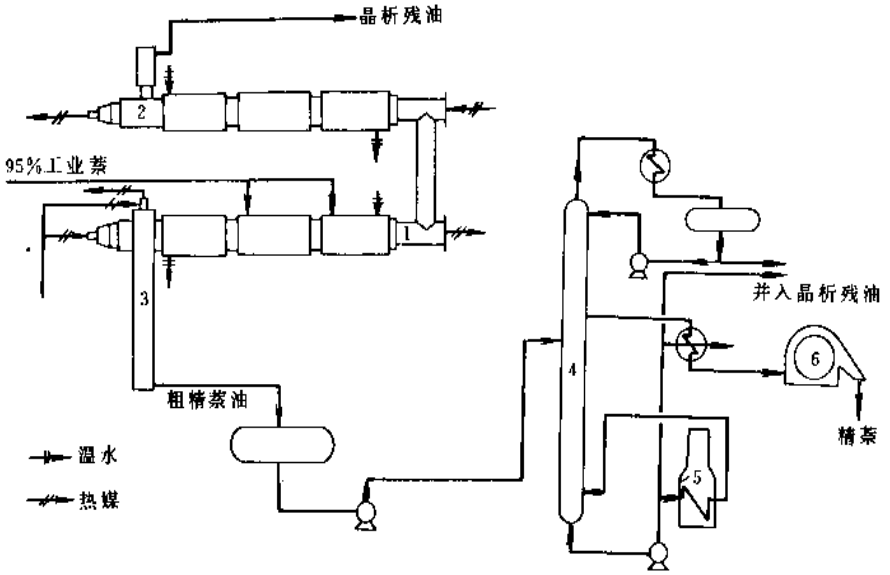



图 9　区域熔炼法生产精萘的工艺流程

1—精制机管 1；2—精制机管 2；3—精制机管 3；4—精馏塔；5—加热炉；6—切片机

一部分作产品，另一部分由下往上流动，与由上而下的萘结晶接触，可带走其中可能夹入的低熔点杂质，以保证产品质量，其作用与精馏塔顶的回流相似。此时得到的精萘纯度已≥99%，但色泽较差，还要精馏一次。

(2) 精制机和操作　精制机由 2 根横管和 1 根竖管构成，总容积 51m³。管 1 和 2 的外面有温水夹套，管内设有空心的横向轴，轴上装有螺旋形排列的刮刀，可以输送结晶。轴与电机相连，以一定速度旋转。轴内和刮刀内有热载体流过。管 3 为竖管，装有垂直的搅拌器，底部用低压蒸汽间接加热。

操作中主要是控制精制机的热平衡，调节温水和热载体的进出口温度、流量以及加热蒸汽量。同时应密切注意螺旋输送机马达的电流变化。

此法的主要问题是设备较庞大而处理量小，萘的回收率不高和能耗较大，故不如分步结晶法应用广泛。

#### 4.3.3. 其他结晶法

向热萘油直接加入冷水的结晶法、以甲醇等溶剂作介质的洗涤结晶法和加其他油类稀释的结晶法等工艺上还有一些问题，尚未得到工业应用。

### 4.4. 甲基萘类化合物的分离精制

甲基萘有两种异构体，即1-甲基萘和2-甲基萘。另外，还有二甲基萘，它共有9种异构体。它们主要存在于洗油和萘油馏分中，在有机合成中的用途见萘衍生物。

#### 4.4.1. 甲基萘的分离精制

1-甲基萘在煤焦油中约占0.8%，在萘油和洗油中分别约占3.45%和5.4%；2-甲基萘在煤焦油中约占1.5%，在萘油和洗油中分别约占5.18%和8.11%。

在煤焦油初次蒸馏时，多塔式流程可根据需要直接切取甲基萘油馏分。在以萘油生产工业萘时，甲基萘则富集在精馏塔塔底馏分[21]或晶析残油中。洗油深加工时，一般用双炉双塔流程可切取沸点范围238～248℃的甲基萘馏分。

1-甲基萘的沸点稍高于2-甲基萘，但其结晶点远比后者低（见表2），其分离精制流程可参见图10。

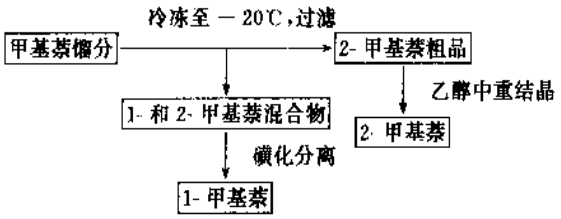



图10 1-和2-甲基萘分离精制流程

其产品有工业纯（纯度90%或95%）和精品（纯度≥98%）两个系列。1-甲基萘主要作溶剂、导热油和合成农用化学品。2-甲基萘主要用于合成维生素K。混合甲基萘主要用于生产扩散剂、表面活性剂和减水剂等。

#### 4.4.2. 二甲基萘的分离精制

二甲基萘在洗油中约占10%，由于异构体多，一一分离不太容易。迄今为止这一资源尚未得到开发和利用。

洗油精馏时，可切取261～271℃的二甲基萘馏分，其组成大致如下：2,6-、2,7-和1,7-二甲基萘23.8%，1,6-、1,4-和1,2-二甲基萘34.8%，联苯9.23%，另外还有1-和2-甲基萘等。以此馏分为原料，再精馏切取262～265℃的窄馏分，用工业酒精重结晶3次，可得用途较大的2,6-二甲基萘，收率为混合二甲基馏分的6.8%。2,6-二甲基萘氧化可制取2,6-萘二甲酸，用于合成耐高温树脂[22]。

## 5. 粗蒽的制取及加工

蒽、菲（见稠环芳烃）和咔唑都是煤焦油的重要组分，在初次蒸馏时，它们主要富集在I蒽油中。目前全世界精蒽年产量约20kt。菲的产量很少，与芴、芘和荧蒽一起，才2kt/a。咔唑的世界产量也是2kt/a。I蒽油的加工一般是先制取粗蒽，然后将粗蒽分离精制成不同规格的蒽、菲和咔唑产品[23]。

### 5.1. 制 取

#### 5.1.1. 原料油组成和粗蒽质量标准

原料油大多用I蒽油，有时也用蒽油馏分。I蒽油一般含蒽4～7%、菲10～15%和咔唑5～8%。其馏程：<300℃者≥10%，<360℃者70～80%。$d_4^{20}$ 1.11～1.12。

粗蒽质量指标见稠环芳烃。粗蒽为黄绿色结晶，主要用于生产蒽、菲和咔唑，另外也可作炭黑原料。

#### 5.1.2. 生产工艺

当I蒽油冷却时，以蒽为主的高结晶点化合物即以结晶形式析出，经过滤即得粗蒽。结晶在卧式的机械化结晶机中进行，在16h内将装入的I蒽油从90℃冷却到20～30℃，然后用卧式刮刀卸料离心机分离，固相为粗蒽，母液为脱晶蒽油。后者用于调制筑路油、木材防腐油和烧炭黑等。

### 5.2. 加工原理

#### 5.2.1. 蒽、菲和咔唑的有关物理化学性质

它们是粗蒽中的三个主要成分，其有关的物理化学性质列于表7[24]。

表7 蒽、菲和咔唑的有关物理化学性质

| 物化性质 | 蒽 | 菲 | 咔唑 |
|---|---|---|---|
| 沸点，℃ | 340.7 | 340.2 | 354.8 |
| 熔点，℃ | 216.0 | 99.2 | 244.8 |
| 升华温度，℃ | 150～180 | 90～120 | 200～240 |
| 蒸发潜热，kJ/mol | 54.8 | 53.0 | 62.0 |
| 溶解度，g/100ml | | | |
| 甲苯（30℃） | 1.90 | 29.1 | 0.78 |
| 轻吡啶（30℃） | 2.15 | 38.0 | 16.9 |
| 轻吡啶（50℃） | 4.10 | 78.9 | 26.7 |
| 丙酮（30℃） | 1.42 | 28.4 | 9.7 |

#### 5.2.2. 分离精制法的基本原理

（1）溶剂洗涤结晶法[25] 根据蒽、菲和咔唑在不同溶剂中溶解度差异，可以利用这些溶剂从粗蒽中分别或同时除去菲和咔唑，得纯度≥90%或≥95%的精

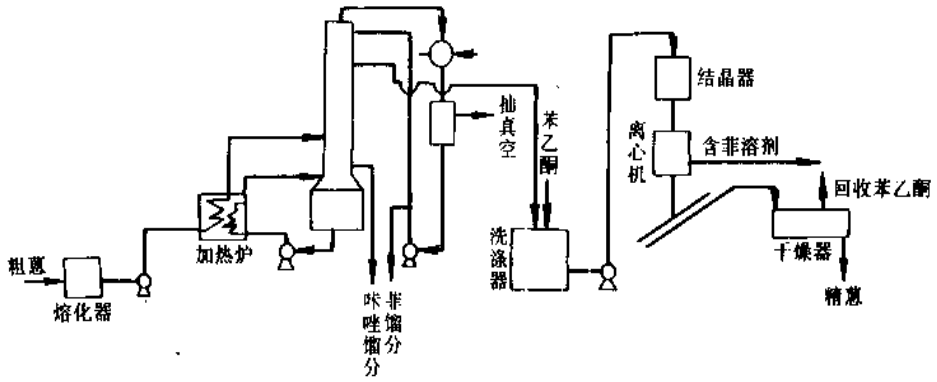


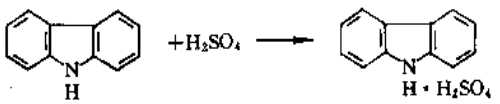

图11　精馏-溶剂法工艺流程（吕特格公司）

蒽[26,27]。蒸出溶剂后，得到的非渣和咔唑渣可进一步精制成非和咔唑。

为除去非，一般多用200号石油溶剂油和重苯溶剂油，最好是粗苯低温加氢溶剂油(165～190℃)作为溶剂。为溶解咔唑，过去曾用吡啶和糠醛，目前倾向于采用酮类溶剂，如前联邦德国吕特格公司用的是苯乙酮。

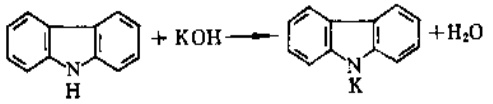
(2) 精馏法　用精馏法可将蒽和非与咔唑分开，得到蒽非混合馏分和咔唑馏分。然后对前者再用溶剂法处理，即得纯度很高的精蒽。由于加热温度高和加热时间长，易发生缩聚反应，导致收率降低，故应尽可能采用连续和减压精馏。还可加入乙二醇等作共沸剂，蒽和非与乙二醇形成沸点196℃的共沸混合物，咔唑则不能形成这样的共沸物。上述共沸物馏出后，稍一冷却蒽即析出，而非仍在溶液中。

(3) 化学法　咔唑是含氮的杂环化合物。它可与硫酸反应生成硫酸咔唑而溶于硫酸，见式(8)。



(8)

另外，咔唑氮原子上的氢可被碱金属取代。当咔唑与氢氧化钾一起加热至熔融，可生成咔唑钾和水，见式(9)。



(9)

蒽与顺丁烯二酸酐可形成加成物，而非和咔唑则不能，利用这一反应可除去非中的少量蒽。

## 5.3.　精蒽的生产

如前所述，工业上制取精蒽主要用精馏-溶剂法和溶剂法。前者适合于较大的生产规模，后者多用于小规模生产。

### 5.3.1.　精馏-溶剂法

吕特格公司用减压精馏-苯乙酮洗涤结晶工艺生产精蒽，年产精蒽8kt，是当前世界上最大的精蒽生产装置。

工艺流程见图11。粗蒽加热熔化并升温至150℃，进入精馏塔中部。精馏塔为78层泡罩塔，直径2.4m，进料量4t/h。塔顶为粗非，从第52层塔板（由下往上数）上抽取半精蒽（含蒽55～60%）。粗咔唑（含咔唑55～60%）从第3层塔板上抽出。

半精蒽和苯乙酮以1∶1.5～2.0（重量）加入洗涤器加热至120℃并维持一段时间，然后送入卧式结晶机冷却结晶。经离心分离和真空烘干，即得精蒽，纯度96%。

### 5.3.2.　溶剂法

由于生产规模小，中国一直沿用溶剂法生产精蒽和咔唑。

当以生产精蒽为主要或唯一产品时，一般采用混合溶剂，如糠醛与重苯(7∶3)和丁醇与溶剂油(9∶1)等。为节省溶剂，一般根据逆流洗涤原理，一洗采用母液，二洗和三洗采用新鲜溶剂。主要工艺条件如下：

溶剂用量　粗蒽∶溶剂＝1∶1.14～1.25（重量）。

加热溶解温度　105～115℃，保持此温度1h。

冷却至30～40℃的时间　6h。

过滤　除最后得合格产品时需用离心机过滤外，前几次均在结晶锅内真空过滤。

溶剂回收　用真空蒸发器或蒸馏釜。

滤并烘干　用真空耙式干燥机。

另外，还有一种以I蒽油为原料的溶剂-精馏法[23]。此法先将I蒽油与溶剂油混合，然后在结晶机中冷却结晶。分离出的结晶主要由蒽和咔唑组成，送入精馏塔精馏，塔顶采出少量溶剂油，侧线则抽出精蒽，塔底为粗咔唑。

## 5.4. 咔唑和菲的生产

### 5.4.1. 咔唑的生产

利用精馏-溶剂法和溶剂法得到的粗咔唑为原料可以进一步分离精制成精咔唑。

粗咔唑通常用煤焦油溶剂油或二甲苯洗涤结晶，蒽与咔唑相比，在上述溶剂中的溶解度要高些。通过几次洗涤结晶，蒽转入溶剂，而咔唑富集在固相中。由于它们在这些溶剂中的溶解度相差不大，故洗涤效果差，咔唑的产率很低，有待改进。用硫酸洗涤和氢氧化钾熔融法虽可制取咔唑，但因消耗大量酸和碱，并产生相应的废液，故已被淘汰。为提高纯度和改善色泽，纯度90%左右的工业咔唑可通过升华法制得>95%的精咔唑。

### 5.4.2. 菲的生产

在用溶剂油洗涤粗蒽所得到的菲渣中约含50%的菲。用精馏塔减压精馏，切取333～343℃（常压下沸点）的窄馏分，含菲75～80%，称工业菲。后者以浓度为75%的硫酸处理，除去咔唑和二苯并噻吩，静置分层，上层为菲，下层为硫酸溶液。上层物料以碱溶液和水洗至中性，然后冷却结晶即可得纯度≥90%的精菲。

上述精菲中的主要杂质为蒽，为进一步精制可用升华法处理，将升华温度控制在100℃左右。还可利用顺丁烯二酸酐与蒽形成加成物的特性，对精菲中的每份蒽加入0.63份顺丁烯二酸酐，在130～140℃下反应。分离后，再用碱除去多余的顺丁烯二酸酐，然后用酒精重结晶，可得纯度>98%的试剂菲。

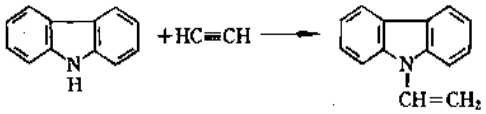
## 5.5. 蒽、菲和咔唑的利用

### 5.5.1. 蒽的利用

蒽的发现和利用开创了染料工业的历史，至今仍常盛不衰。蒽主要用于催化氧化制蒽醌生产蒽醌系列染料（见稠环芳烃：蒽醌及其衍生物）。

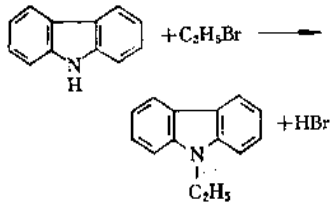
### 5.5.2. 咔唑的利用[28]

（1）合成*N*-乙烯基咔唑　咔唑和乙炔在150～250℃、压力2.5MPa下反应，或在350℃和苛性碱存在下反应，可制得*N*-乙烯基咔唑，见式（10）。另外，咔唑与环氧乙烷反应并脱水也可制得上述产物。它可进一步加工成聚-*N*-乙烯咔唑，用于生产特种高分子材料，如光导纤维和电子工业用材料等。

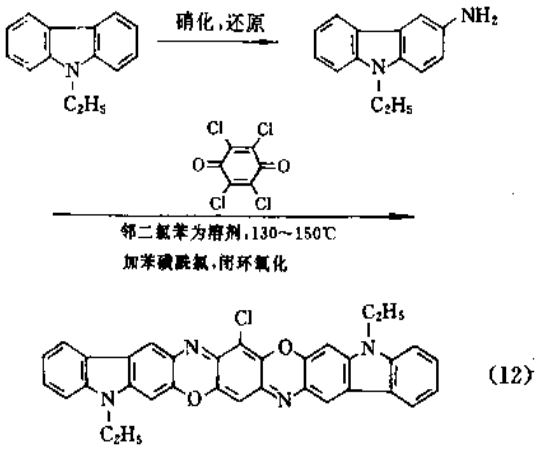


(10)

（2）合成*N*-乙基咔唑　咔唑和溴乙烷在相转移催化剂作用下可制得*N*-乙基咔唑，见式（11）。后者可合成永固紫颜料，见式（12）。



(11)

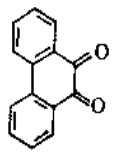



(12)

### 5.5.3. 菲的利用

迄今为止，菲的用途较少，产量比不上蒽和咔唑。

（1）氧化制菲醌[29]　菲醌（1）沸点>360℃，熔点



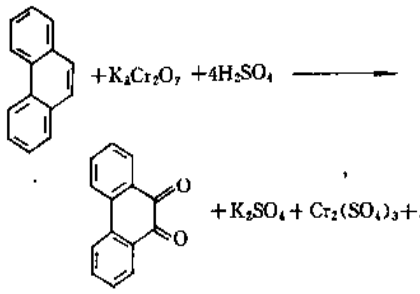
(1)

207℃，橙红色针状结晶，易升华。它具有抑菌作用，可作农药，对防止小麦、谷子和玉米的黑穗病有良好效果，对棉花、甜菜和花生的苗期病及水稻稻瘟病也有一定作用。还可用于染料。

菲氧化制菲醌有两种工艺，一是空气催化氧化，催化剂为$V_2O_5$-$K_2SO_4$-$SiO_2$（22∶10∶68），380℃，空气∶菲=100∶1（重量），菲醌产率约38%；二是用重铬酸钾和硫酸电解氧化，阳极放出氧，阴极$Cr^{3+}$氧化为$Cr_2O_7^{2-}$，见式（13）。

（2）氧化制联苯二甲酸　它可用于生产增塑剂、树脂和润滑油添加剂等。有工业意义的氧化法是在醋酸介质中以臭氧氧化菲。联苯二甲酸产率约80%。

（3）催化加氢　菲具有较好的加氢性能，经催化加氢可得9,10-二氢菲、八氢菲和全氢菲。后者可作喷气燃



$$+K_2Cr_2O_7+4H_2SO_4 \longrightarrow +K_2SO_4+Cr_2(SO_4)_3+5H_2O \quad (13)$$

料。9,10-二氢菲为供氢溶剂，八氢菲可异构化为八氢蒽，氧化即得均苯四甲酸酐。9,10-二氢-9-菲甲酸是一种植物生长刺激素。

## 6. 焦油酚类和盐基类化合物的分离精制

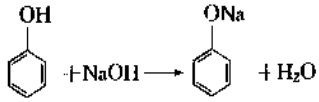
### 6.1. 焦油酚类的分离精制

这里介绍的焦油酚类化合物主要是苯酚、甲酚和二甲酚等低沸点酚类，存在于酚油和萘油等焦油馏分中。

#### 6.1.1. 粗酚的制取

一般以酚油、萘油或酚萘洗混合馏分为原料。酚油中含酚 20～30%，萘油中含酚 3～6%，而酚萘洗混合馏分中含酚 6～8%。

(1) 碱洗　酚类化合物带有酚羟基，具有弱酸性，苯酚 $pK_a$ 为 10.0，其酸性比碳酸弱。一般用 NaOH 水溶液进行化学萃取，反应式如式 (14)。



$$+NaOH \longrightarrow +H_2O \quad (14)$$

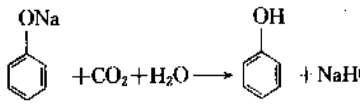
碱浓度为 10～14%，浓度太高，在碱性酚钠水溶液中中性油的溶解度增加，使粗酚质量下降；反之若浓度太低，则导致酚的萃取率下降，并容易乳化。

视处理量大小，有间歇洗涤和连续洗涤两种工艺，均采用逆流洗涤流程。如含酚 22%的酚油，共洗涤 3 次，第一次酚含量降到 8%，第二次和第三次分别达到 3%和 0.5%。

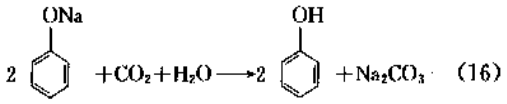
除用碱萃取外，还在试验研究其他萃取方法，如用酚钠水溶液和醇类等。

(2) 酚钠溶液的净化和分解　中性酚钠水溶液中含有少量中性油和吡啶等，需要用水蒸气吹扫，使中性油含量<0.05%。

经蒸汽吹扫后的中性酚钠溶液以酸分解，即得粗酚。以 $CO_2$ 分解时反应方程式如下：



$$+CO_2+H_2O \longrightarrow +NaHCO_3 \quad (15)$$



$$2 +CO_2+H_2O \longrightarrow 2 +Na_2CO_3 \quad (16)$$

$CO_2$ 过量时，反应按(15)式进行，所以当发现溶液中有 $NaHCO_3$ 生成时，表示酚钠已完成分解，可停止通气。

为使 NaOH 能循环使用，可用石灰将产生的碳酸钠苛化，即：

$$Na_2CO_3+CaO+H_2O \longrightarrow 2NaOH+CaCO_3\downarrow$$

分解酚钠需要的 $CO_2$ 可来自石灰窑烟气（含 $CO_2$ 30%以上）、焦炉烟道废气和其他合适的工业废气等。

#### 6.1.2. 粗酚的加工

粗酚的组成很复杂，目前主要的加工产品是苯酚、邻甲酚、间对甲酚和二甲酚等。

(1) 酚类产品的质量标准　分别列于表 8、表 9 和表 10。

表 8　苯酚质量标准

| 指标名称 | 苯酚 (GB 6705—86) | | 工业酚 |
|---|---|---|---|
| | I 级 | II 级 | |
| 外观 | 无色至淡红色 | 深于淡红色至棕褐色 | |
| 结晶点（脱水后），℃ ≥ | 39.7 | 38.6 | 32.0 |
| 中性油，% ≤ | 0.1 | 0.3 | 0.5 |
| 吡啶碱，% ≤ | 0.05 | 0.10 | 0.20 |
| 水分，% | 0.3 | 0.5 | 1.0 |

表 9　邻甲酚质量标准 (GB 2279—80)

| 指标名称 | 指　标 |
|---|---|
| 邻甲酚含量，%（干基） ≥ | 95 |
| 苯酚含量，% ≤ | 2 |
| 2,6-二甲酚含量，% ≤ | 2 |
| 水分，% | 0.5 |

表 10　间对甲酚质量标准 (GB 2280—80)

| 指标名称 | 指　标 |
|---|---|
| 外观 | 无色至褐色透明液体 |
| 密度（20℃），$g/cm^3$ | 1.030～1.040 |
| 蒸馏试验 | |
| 195～205℃馏出量，%（体积） | ≥95 |
| 水分，% ≤ | 0.5 |
| 中性油，% ≤ | 1.0 |
| 间甲酚，% ≥ | 45 |

(2) 精制工艺　粗酚连续精馏流程见图 12。

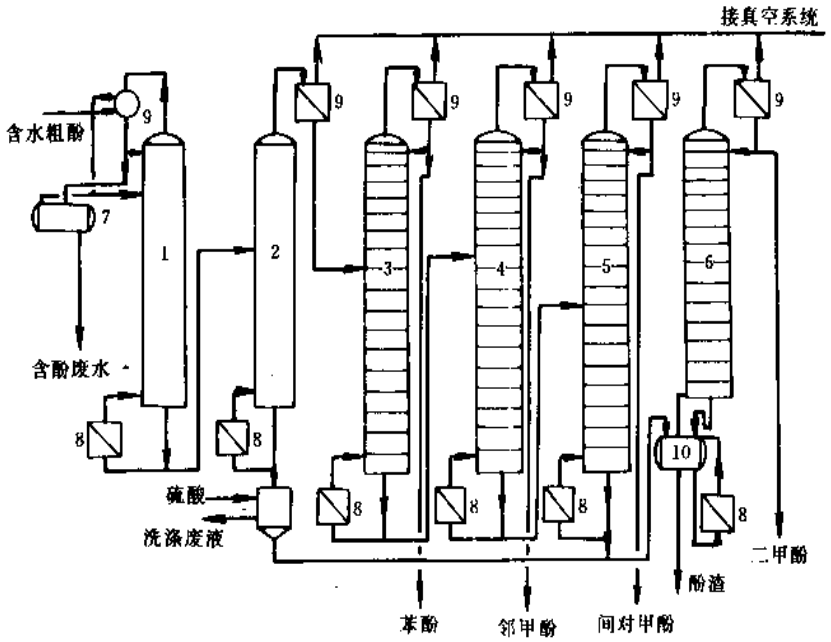



图12　粗酚连续精馏流程

1—脱水塔；2—脱渣塔；3—苯酚塔；4—邻甲酚塔；5—间对甲酚塔；6—二甲酚塔；7—油水分离器；8—加热器；9—冷凝冷却器；10—酚渣釜

粗酚中含有约10%的水以及少量高沸点树脂状物质。前者会使精馏操作发生困难，后者受热将进一步聚合，沉积于蒸馏系统内。在精馏前应首先脱水和脱渣。

经上述处理后的酚全馏分需通过精馏切割成苯酚、邻甲酚、间对甲酚和二甲酚等。

间甲酚和对甲酚的沸点只相差0.2℃，精馏法不能分离，需用络合结晶、磺化和烷基化等方法。二甲酚有6个异构体，分离难度较大。如无特殊需要，一般不予分离。

### 6.1.3.　苯酚及其主要同系物的加工利用

苯酚在有机合成中应用非常广泛。目前主要用于生产酚醛树脂、环氧树脂、尼龙、染料、药物和助剂等（见苯酚）。邻甲酚和间甲酚则主要用于合成药物、农药、香料、消毒剂、防腐剂、鞣革剂和助剂等。

## 6.2.　焦油盐基类化合物的分离精制

焦油盐基（又称焦油碱）是具有碱性的六元含氮杂环（只含一个氮原子）化合物。它在焦炉煤气回收加工中的分布为：煤焦油38%，氨水24%，饱和器母液35%，粗苯2%，回炉焦炉煤气1%。按沸点高低，焦油盐基一般分为两类：①轻吡啶盐基，沸点<160℃，主要是吡啶和甲基吡啶；②重吡啶盐基（喹啉盐基），沸点160～270℃，目前既可用化学合成法生产，又可从焦化产品中分离精制。

### 6.2.1.　吡啶及其同系物的分离精制

（1）粗轻吡啶盐基的回收　吡啶及其甲基同系物在焦化产品中的分布列于表11。在用硫铵饱和器工艺回收氨时，煤气（包括氨水）中的轻吡啶被硫酸吸收生成硫酸吡啶，富集至一定浓度后通氨气中和和分解，吡啶盐基析出，即得粗轻吡啶盐基。

表11　吡啶及其甲基同系物在焦化产品中的分布，%

| 盐　基 | 焦炉煤气 | 粗苯 | 焦油 |
|---|---|---|---|
| 吡啶 | 58 | 30 | 12 |
| 2-甲基吡啶 | 33 | 30 | 37 |
| 3-甲基吡啶 | 28 | 21 | 51 |
| 4-甲基吡啶 | 28 | 21 | 51 |
| 2,6-二甲基吡啶 | 23 | 22 | 55 |
| 三甲基吡啶 | 8 | 5 | 87 |

（2）粗轻吡啶盐基的精制[30]　它是一种具有特殊臭味的黄色油状液体，易溶于水。按无水基计算的组成：吡啶40～45%；2-甲基吡啶12～15%；3-和4-甲基吡啶10～15%；二甲基吡啶5～10%；三甲基吡啶5%，其余为喹啉盐基和少量中性油。

粗轻吡啶盐基精制有以下几个步骤：①脱水，水和吡啶能互溶，并能形成沸点94℃的低共沸混合物，因此不

能直接蒸馏脱水，而要加入苯进行恒沸蒸馏。苯与水不互溶，能形成沸点 69℃的低共沸混合物；②粗馏，脱水后即转入切取粗馏分阶段，共切取 3 个馏分，即<110℃的前馏分，110～120℃馏分和 120～160℃馏分；③精馏，将 110～120℃馏分进一步精馏可得纯吡啶，其质量标准见表 12。120～160℃馏分精馏可得吡啶溶剂、2-甲基吡啶和 3-甲基吡啶。

**表 12　纯吡啶的质量标准**（GB 3694—83）

| 指标名称 | | 指　标 |
|---|---|---|
| 外观，铂-钴单位 | ≤ | 40 |
| 密度（20℃），g/ml | | 0.980～0.984 |
| 馏程，℃ | | |
| 总馏程范围 | ≤ | 2 |
| 初馏点 | ≥ | 114.0 |
| 终点 | ≤ | 116.5 |
| 水分，% | ≤ | 0.2 |

### 6.2.2.　喹啉及其同系物的分离精制

喹啉及其部分同系物的物理化学性质列于表 13。

（1）粗重吡啶盐基的提取　粗重吡啶盐基存在于酚油、萘油和洗油馏分中，可以用稀硫酸加以萃取。硫酸浓度 15～17%，温度 70℃。所得硫酸吡啶或硫酸喹啉溶液和上述酚钠溶液一样也含有少量中性油，需要用溶剂油萃取，再以蒸汽吹扫。分解硫酸重吡啶盐基一般用氨水，也可用 20～30% $Na_2CO_3$ 溶液。粗重吡啶盐基产率（对煤焦油计）大多在 0.3%左右。

（2）粗重吡啶盐基的精制[31]　主要包括粗馏和精馏两个步骤。粗馏时，先脱水，然后切取前馏分、2,4,6-三甲基吡啶馏分、喹啉馏分、浮选剂（喹啉的前后馏分），留下残渣；精馏时，从 2,4,6-三甲基吡啶馏分主要可切取纯 2,4,6-三甲基吡啶以及混合二甲基吡啶，而从喹啉馏分主要可切取工业喹啉，含喹啉≥90%。

（3）喹啉和异喹啉的分离精制　喹啉盐基中按数量排列，以喹啉为最多，其余有异喹啉和 2-甲基喹啉等。工业喹啉用高效精馏柱精馏可直接得到试剂级喹啉。另外还可用硫酸喹啉-酒精结晶法分离。将工业喹啉与酒精 1∶1混合，加入 98% $H_2SO_4$，使所有盐基都变为硫酸盐基，然后冷却至 35℃，硫酸异喹啉析出而硫酸喹啉仍留在溶液中。过滤所得母液以氨中和，喹啉析出，经分离、干燥和一般蒸馏，即可得试剂级喹啉。过滤所得固体再用 85%酒精重结晶 1～2 次，然后氨分解，分离、蒸馏即可得到熔点不低于 24℃的化学纯异喹啉。

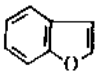
### 6.2.3.　吡啶盐基类化合物的用途

这类化合物在有机合成中用途甚广，故单靠从焦化产品中提取早已不能满足市场需求，有机合成所占比重越来越大。吡啶和甲基吡啶的用途见吡啶及其衍生物。喹啉和异喹啉的用途见喹啉和异喹啉。

## 7.　煤焦油中其他重要组分的提取

### 7.1.　古马隆-茚馏分及其加工

古马隆又名苯并呋喃或氧杂茚 [271-89-6]。结构式（2），沸点 173.5℃，熔点－28.9℃；茚的结构式为（3），沸点为 181.5℃，熔点－1.8℃。五元环中的双键具有烯烃性质，在催化剂作用下可聚合为树脂[32]。它们存在于重苯和酚油馏分中（另见烃类树脂）。

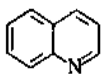
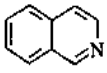
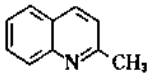
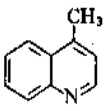


（2）



（3）

**表 13　喹啉及其部分同系物的物理化学性质**

| 名　称 | 分 子 式 | 分子量 | 结 构 式 | $d_4^{20}$ | 结晶点 ℃ | 沸点 ℃ | 折射率 $n_D^{25}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 喹啉 | $C_9H_7N$ | 129.16 |  | 1.095 | −15.6 | 237.3 | 1.62480 |
| 异喹啉 | $C_9H_7N$ | 129.16 |  | 1.0986 | 25.6 | 242.9 | 1.62233 |
| 2-甲基喹啉 | $C_{10}H_9N$ | 143.90 |  | 1.1013 | −2 | 246.9 | 1.61257 |
| 4-甲基喹啉 | $C_{10}H_9N$ | 143.90 |  | 1.0868 | 9 | 263.0 | 1.62060 |

### 7.1.1. 馏分的切取

原料有粗苯和轻油加工中所得重苯馏分和脱酚酚油。对前者，用初馏釜切取初馏点为180℃、干点为210℃的馏分；对后者，一般切取初馏点为170℃、干点为205℃的馏分。

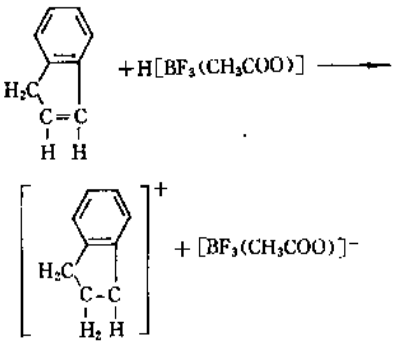
### 7.1.2. 制 取

古马隆和茚受热时能聚合，但试验发现即使在200℃左右的温度下，仍需要很长时间才能完全聚合。所以，工业上都采用催化聚合法生产这种树脂。

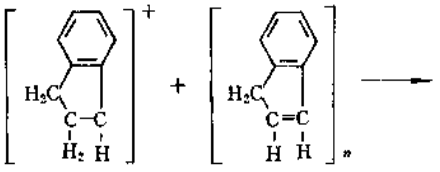
(1) 聚合条件 催化剂有三氟化硼、三氯化铝和硫酸等酸性催化剂，用量随催化剂种类和原料而异，对重苯初馏切取的馏分，三氟化硼加入量为0.25～0.40%。为便于对反应的控制，一般要加溶剂油稀释，将可聚合成分的浓度调节到35～40%。反应温度当硫酸为催化剂时，不超过85℃，而以三氟化硼为催化剂时，要求≤145℃。

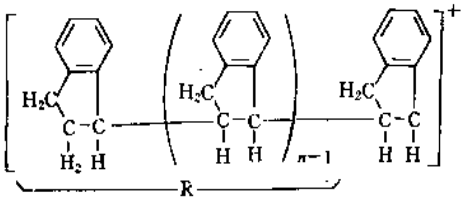
(2) 反应历程 古马隆和茚可以共聚，也能分别聚合，现以茚为例，其催化历程如下：

链引发 $BF_3+CH_3COOH \longrightarrow H[BF_3(CH_3COO)]$



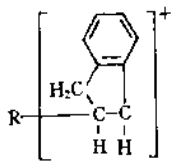
链增长



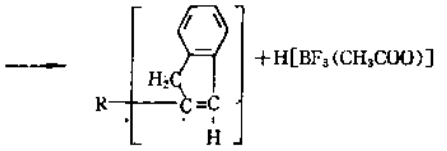


(负离子省略)

链终止



(或溶剂分子)



(3) 树脂与未聚合成分的分离 采用水蒸气蒸馏将稀释溶剂和原料中不参加聚合反应的成分蒸出，留下树脂。有液体树脂，也有软化点80～90℃甚至更高的固体树脂。

### 7.1.3. 用 途

古马隆-茚树脂可在橡胶工业中用作软化剂；可制造电工绝缘材料；可生产油漆、涂料、干性油和擦亮剂等；在建材加工中用作粘结材料、防潮层等。经过各种改性后的古马隆-茚树脂耐光性、抗老化性更好，并有水溶性和醇溶性等优异性能，其应用范围更广。

## 7.2. 洗油中重要成分的分离精制

洗油主要用于从焦炉煤气中回收粗苯，其中含有甲基萘、喹啉盐基、苊、联苯、吲哚、氧芴和芴等重要成分。前两种化合物前面已经介绍，这里简要介绍苊、吲哚、氧芴和芴，它们的物理化学性质见表2。

### 7.2.1. 苊

(1) 分离精制 工业苊（90%）的生产流程可见图13。如在煤焦油初馏时切取苊油，则为苊的分离精制带来更大方便。

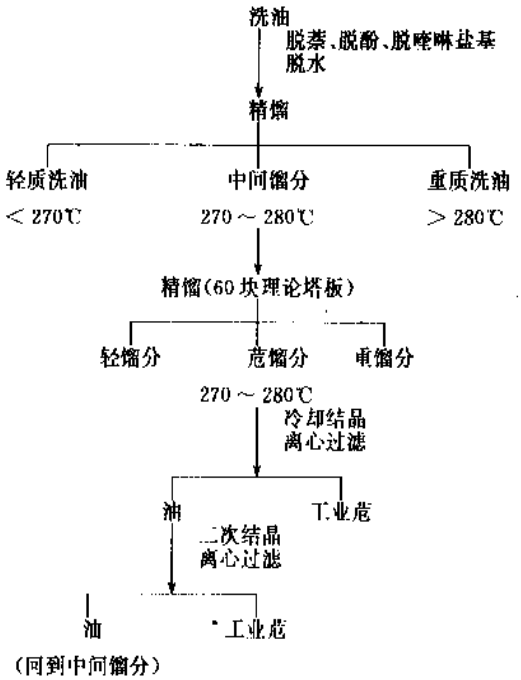
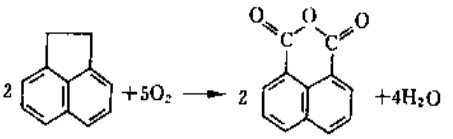



图13 工业苊生产流程

(2) 用途　蒽是重要的有机合成原料，应用甚广。

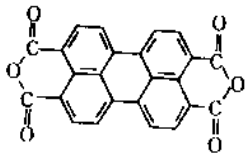
a. 气相催化氧化制 1,8-萘二甲酸酐（简称 1,8-萘酐），主反应如式 (17)。



(17)

催化剂与生产苯酐和蒽醌所用的催化剂属同一类型，空气作氧化剂，氧化器下部温度 350～360℃。粗萘酐收率 85%以上，再经精制（碱溶、酸化和脱水）可得纯度>96%的精品。

b. 从 1,8-萘酐出发可制取 2,6-萘二甲酸，和 3,4,9,10-苝四甲酸二酐 (4)。



(4)

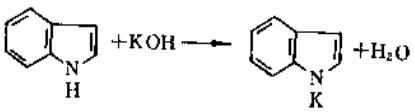
也可直接用于生产染料，如 BG 灰染料、黄色荧光染料和黄色分散染料等。

c. 脱氢制取蒽烯，进而聚合成蒽烯树脂，它是一种热稳定性高并能耐酸碱的优质高分子材料。

d. 制取 1,4,5,8-萘四甲酸，它是一种比均苯四甲酸更好的合成树脂原料。

### 7.2.2. 吲　哚

吲哚存在于图 13 的轻质洗油中，一般是通过精馏，进一步切取 225～245℃的馏分（含吲哚约 5%）。吲哚能与氢氧化钾反应，见式 (18)，而其他成分不能反应，依此可进行分离。再经水解精馏和乙醇重结晶则得纯吲哚。



(18)

吲哚主要用于香料工业，作为香味保持剂，另外还可合成色氨酸等药物（见吲哚）。

### 7.2.3. 氧　芴

氧芴为白色或淡黄色针状结晶，有时为带蓝色荧光的细针形晶体，微溶于水，易溶于醇和醚。在洗油精馏时，被富集在沸点>280℃的重质洗油中。

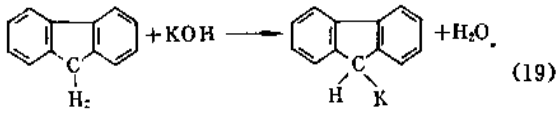
(1) 分离精制　以重质洗油为原料，先切取 283～286℃氧芴宽馏分，含氧芴 55～65%，其余为蒽和芴等。该馏分再精馏一次，切取氧芴含量达 80%的窄馏分。然后以 1-甲基萘为溶剂，冷却结晶并过滤，可得纯度>95%的氧芴。

(2) 氧芴的利用　氧芴的热稳定性很高，故可作导热油。与甲基萘一样，它也可用作印染助剂。2-羟基-3-羧基氧芴和 2,2′-二羟基联苯可生产冰染染料。二苯并呋喃酰硅烷的单体与聚合物可用于生产化妆品。此外，它还可用于生产食品添加剂、木材防腐剂、电绝缘材料、高分子材料和药物等。

### 7.2.4. 芴

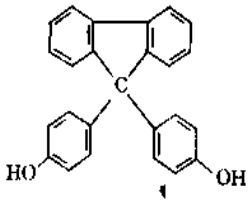
芴为白色小片状晶体，不溶于水，微溶于乙醇，易溶于乙醚。提取芴的原料有洗油精馏残油、重质洗油和蒽油前馏分等。

(1) 分离精制　用重质洗油或粗芴馏分（290～310℃）再精馏切取 293～297℃的窄馏分，冷却、结晶和过滤得到粗芴，后者再用二甲苯-水重结晶，可得熔点 113～115℃的精芴，纯度>95%。另外，由于芴能与氢氧化钾反应 [式 (19)]，故可将芴的窄馏分在 280～300℃与氢氧化钾熔融，对氢氧化钾熔融物水解、分层和蒸馏，也可得到精芴。

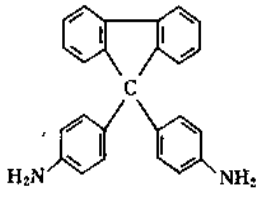


(19)

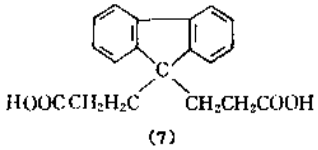
(2) 利用　芴的用途比氧芴大。大量用于制造耐热树脂[33]。先将芴氧化为芴酮，在 $BF_3$ 或 $AlCl_3$ 催化作用下与苯酚或苯胺反应生成 (5)、(6)，它们按常规方法聚合可得不同种类的树脂，用于加工成高级工程材料。另外，芴与丙烯腈加成，再水解和酸化可得 (7)，它与二元胺缩合可生产聚酰亚胺塑料。此外，芴还可用于生产药物、染料和许多助剂。



(5)



(6)



(7)

## 7.3.　四环芳烃的提取和利用

煤焦油中的多环芳烃含量很高，这里主要介绍荧蒽、芘和䓛（另见稠环芳烃）。它们的主要理化性质可见表 2。

表14 精馏切取荧蒽窄馏分结果

| 原料 | 荧蒽馏分产率,% | 初馏点℃ | 馏程,% | | | | | | | 组成,% | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 369℃ | 374℃ | 378℃ | 382℃ | 385℃ | 389℃ | 404℃ | 荧蒽 | 芘 |
| Ⅰ蒽油 | 14.5 | 360 | 11.8 | 14.8 | | | | 80.4 | 92.0 | 49.6 | 9.2 |
| 沥青馏出油 | 5.7 | 367 | | 9.45 | 49.5 | 80.9 | 96.5 | | | 68.0 | |

#### 7.3.1. 荧 蒽

荧蒽为无色或带黄绿色针状结晶,不溶于水,可溶于二硫化碳和醋酸,易溶于醚。

(1) 分离精制 以Ⅰ蒽油或沥青蒸出油作原料,用蒸馏釜间歇精馏,精馏塔理论塔板数为20,减压条件(压力 $1.066\times10^4$Pa)下操作,结果见表14。

所得荧蒽窄馏分加溶剂冷却结晶,溶剂为30%溶剂油和70%乙醇,采用逆流萃取法。荧蒽富集在结晶中,而芘等杂质则留在母液中。荧蒽产品的纯度可达99%。

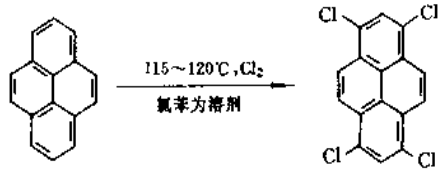
(2) 利用 荧蒽虽是煤焦油中的主要成分之一,但却鲜为人知,其应用也有待开发。它可用于生产染料,如黄色、紫色和蓝紫色酰胺荧蒽系列还原染料;生产药物和非磁性金属表面探伤剂等。

#### 7.3.2. 芘

芘为对称的四环缩合芳烃,外观为淡黄色单斜片晶。芘和荧蒽一样存在于Ⅰ蒽油和沥青馏出油中,前者含芘近4%,后者含芘近5%。

(1) 分离精制 芘的分离精制流程与荧蒽相似。先用沥青馏出油或Ⅰ蒽油减压精馏,切取芘馏分(含芘约40%)。后者用溶剂洗涤结晶法提纯。溶剂有乙醇和溶剂油、汽油和溶剂油等。洗涤结晶一次,固体物料中芘的含量增加到75~80%。再处理一次,则可提高到90~92%,达到中国有关企业制定的工业芘标准(≥90%)。前联邦德国的工业芘纯度为94%,精芘纯度为98%。

(2) 利用 芘的化学性质相当活泼,可以加氢、氧化、卤化、酰基化和与苯酐加成等。主要用途有:①制取1,4,5,8-四甲酸萘。目前一般是先氯化,见式(20)。




(芘馏分,含芘30~40%) 黄色沉淀 (20)

然后用发烟硫酸和浓硝酸氧化,最后经过复杂的精制过程得到1,4,5,8-四甲酸萘,产率约60%。此法需消耗大量酸、碱和其他试剂,产生较多三废,故还有待改进。1,4,5,8-四甲酸萘可以生产阴丹士林鲜艳橙GR、阴丹士林枣红RR和分散染料等,还可合成聚酰亚胺树脂;②芘可生产多种染料,如氨基芘可合成晒利耐光蓝$F_3GL$,氯化或溴化后可生产草绿色还原染料,与苯甲酰氯缩合,可制得多种阴丹士林染料等。据介绍,以芘生产的染料色泽鲜艳、耐洗和耐晒,很有发展前途。

#### 7.3.3. 晕

晕为白色斜方结晶,在紫外光下有紫色荧光,可溶于热甲苯、易溶于浓硫酸。存在于Ⅰ蒽油和沥青馏出油中。

(1) 分离精制 晕的沸点高达448℃,分离精制比荧蒽和芘困难。以上述原料先减压精馏切取晕馏分,然后用苯类溶剂或洗油洗涤结晶,得到粗晕。最后用顺丁烯二酸酐精制,后者可与粗晕中的苯并(a)蒽和并四苯形成络合物,而晕不能形成,故能除去上述杂质。

(2) 利用 目前世界上只有个别国家有此产品,故其利用基本上还是空白。2,8-二溴晕与1-氨基蒽醌缩合闭环可生成棕黄色还原染料。还可用于非磁性金属表面探伤荧光剂和感光材料等。此外,它和芘、荧蒽一样可用于合成有机半导体材料和缩合多环芳烃树脂,这是一个值得重视的新领域。

## 8. 煤焦油沥青

煤焦油初馏时留下的残渣称为煤焦油沥青(pitch)[34]。本文介绍的是高温煤焦油沥青,在初馏时其产率为50~60%,所以从数量来说,它是煤焦油加工的最大宗产品。

### 8.1. 沥青的组成和性质

#### 8.1.1. 组 成

沥青是由约5000种三环以上多环芳香族化合物和少量与炭黑相似的高分子物质构成的低共熔混合物,沥青中主要化合物举例见表15。

沥青的元素组成及性质可见表16。

用凝胶渗透色谱分析沥青的高分子量级分,发现其分子量范围为2000~30000。

表15　沥青中的主要化合物举例

| 类　型 | 主要化合物 |
|---|---|
| 多环芳烃 | 芘、荧蒽、䓛、苝、晕苯以及它们的苯并衍生物等 |
| 含氮多环芳烃 | 苯并咔唑、吖啶和苯并吖啶等 |
| 含硫多环芳烃 | 苯并硫芴和更复杂的噻吩类化合物 |
| 含氧多环芳烃 | 苯并氧芴和更复杂的呋喃类化合物，芳香环数≥3的高级酚类 |

表16　沥青的元素组成和性质

| 项　目 | 数　据 |
|---|---|
| 密度（20℃），g/cm³ | 1.27～1.29 |
| 软化点（水银法），℃ | 68±3 |
| 断裂温度，℃ | 30～40 |
| C，% | 92～94 |
| H，% | 4～5 |
| N，% | 1.0～1.3 |
| S，% | 0.5～0.8 |
| O，% | 1～2 |
| 正己烷可溶物，% | 40～60 |
| 甲苯不溶物，% | 15～25 |
| 喹啉不溶物，% | 3～5 |
| 焦化残炭（Bochumer法），% | 35～45 |
| 比热容（140～210℃）J/（g·K） | 1.15+0.0037·$t$（℃） |
| 热膨胀系数，$K^{-1}$ | 0.00045～0.00056 |
| 导热系数（25～105℃）J/（cm·s·K） | 0.0014 |
| 表面张力（120～220℃）mN/m | 18.4·$d^4$ |
| 介电常数（25℃） | 3.3～3.4 |
| 磁化率 | $0.69\times10^6$ |

由于沥青的组成十分复杂，分子量范围很大，为方便起见，常用溶剂进行分级。如表16所列，这些溶剂有正己烷、甲苯和喹啉等。用石油醚和苯作溶剂对沥青分级及有关级分的组成与性质可见表17。一般将喹啉不溶物（QI）称$\alpha$树脂，苯不溶物（BI）或甲苯不溶物（TI）与QI之差称为$\beta$-树脂，它们对沥青的工艺性能影响很大，是重要的分析指标。

### 8.1.2.　性　质

沥青的物理化学性质见表16。

（1）加热缩聚　沥青加热易发生缩合和聚合，分子量增加，软化点提高，在溶剂中不溶物的比例变大。在不同温度下加热不同时间，其甲苯和喹啉不溶物的变化可见图14。热处理是生产改质沥青的方法之一，如普通沥青（$\alpha$-树脂7%，$\beta$-树脂11%，甲苯可溶物82%）在425℃下处理2h，所得沥青（$\alpha$-树脂14%，$\beta$-树脂25%，甲苯可溶物61%）即为电极沥青。加压热处理对生成$\beta$-树脂有利。结果可见表18。

（2）氧化缩聚　在沥青热处理时，通入空气可大大增加缩聚反应的速度。如在360℃加热处理12h，沥青软化点为87.0℃，TI 35.8%，石油醚可溶物30.2%；在同样温度下，通入空气33L/kg，时间2h，沥青软化点92.5℃，TI 36.3%，石油醚可溶物26.3%，可见由于空气中氧的作用不但时间缩短，而且缩聚程度还有所增加。

（3）交联　近年来发现对沥青和缩合多环芳烃用交联剂（如对二甲醇基苯和苯甲醛），在酸性催化剂（如对甲基苯磺酸）作用下可发生交联反应，生成平均分子量1000～3000的缩合多环芳烃树脂，可用于加工耐高温的工程材料。

表17　沥青的分级和有关级分的组成与性质

| 级　分 | 产率% | 外　观 | 软化点，℃（水银法） | 元素组成，% | | | 平均分子量 | 焦化残炭% |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | C | H | O+N+S | | |
| 苯不溶物 | 27.4 | 黑色粉末 | 300℃前不软化 | 90.14 | 3.32 | 6.54 | 800 | 87.7 |
| 苯可溶，石油醚不溶物 | 40.7 | 棕黑色固体 | 92.9 | 90.75 | 4.38 | 4.87 | 320 | 35.3 |
| 石油醚可溶物 | 31.9 | 棕色粘稠物 | 8（固化点） | 90.30 | 5.17 | 4.53 | 210 | 3.4 |
| 煤焦油沥青 | | 黑色固体 | 69 | 90.70 | 4.22 | 5.08 | | 38.5 |

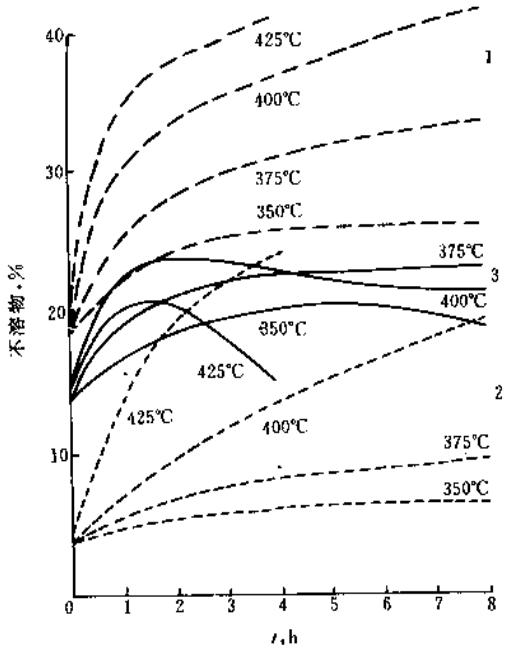



图14　沥青的TI和QI与加热温度和时间的关系
1—TI；2—QI；3　β-树脂

表18　沥青加压热处理与常压热处理的比较

| 项　目 | 原料沥青 | 常压 400℃，5h | 0.9MPa 400℃，5h |
|---|---|---|---|
| 软化点，℃ | 67.7 | 82 | 85 |
| BI，% | 18.2 | 37.0 | 32.0 |
| QI，% | 4.1 | 17.1 | 7.2 |
| β-树脂，% | 14.1 | 19.9 | 24.8 |

## 8.2.　沥青的改质和品种

### 8.2.1.　沥青的软化点和按软化点的分类

沥青没有确定的熔点，只有从液态转化为固态的温度范围，通常用软化点代表。目前多用环球法测定，其他还有水银法和库比法。用不同方法测定同一沥青试样的软化点，结果不同，一般环球法要比水银法高10℃左右。按软化点高低，沥青可分为低温沥青（软沥青）、中温沥青（普通沥青）和高温沥青（硬沥青）三种（表19）。

软沥青可以用降低初馏时焦油的加热温度至390℃直接生产或者用中温沥青回配蒽油。中温沥青则是煤焦油初馏在正常条件下的产物。高温沥青是中温沥青蒸馏、氧化热处理或加压热处理后的产物。

### 8.2.2.　改质沥青

生产碳素电极需要不同规格的沥青，为达到如表20所列的指标，普通沥青有必要进行改质处理。

改质工艺除氧化热处理、热处理和闪蒸外，目前最受重视的是加压热处理法。反应条件：压力1～1.2MPa、温度385～425℃、时间3～6h。软化点75.5℃的沥青在415℃、1～1.2MPa、5.5h或425℃、1～1.2MPa、4～4.5h可得到合格产品，而软化点85℃的沥青在400℃、1～1.2MPa、5h即达到标准。上述工艺条件与沥青性能之间的关系大致如下：

(1)在一定的压力和温度下，改质沥青的BI和QI与反应时间成正比，其软化点也随之提高；

(2)要达到同样的BI，所需反应时间与反应温度成反比；

(3)原料沥青的软化点高时，压力和温度不变，时间可以缩短。

日本大阪煤气公司开发的Cherry-T工艺也可生产改质沥青，特点是除以煤焦油作原料外，还可用其他重质油作原料，能生产软化点不高（如80℃）而β-树脂≥23%的优质沥青，沥青产率比热处理法高10%左右。有关情况可见表21。

表19　煤焦油沥青的分类（GB 2290—80）

| 指标名称 | 低温沥青 | | 中温沥青 | | 高温沥青 |
|---|---|---|---|---|---|
| | 一类 | 二类 | 电极用 | 一般用 | |
| 软化点（环球法），℃ | 30.0～45.0 | >45～75.0 | >75.0～90.0 | >75.0～95.0 | >95.0～120.0 |
| 甲苯不溶物，% | | | 15～25 | <25 | |
| 灰分，% | | | 0.3 | 0.5 | |
| 挥发分，% | | | 60.0～70.0 | 55.0～75.0 | |
| 喹啉不溶物，% | | | ≤10 | | |

表 20　电极沥青和型煤沥青的技术指标

| 指　　标 | 炼铝用电极沥青 | | 石墨电极沥青 | | 型煤沥青 |
|---|---|---|---|---|---|
| | 阳极糊 | 阳极锭 | 粘结用 | 浸渍用 | |
| 软化点（水银法），℃ | 80～85 | 90～95 | 90～95 | 70～75 | 63～73 |
| 密度（20℃），g/cm³ | >1.30 | >1.31 | >1.32 | | |
| QI，% | ≤10 | 11～13 | 12～15 | ≤4 | |
| TI，% | >30 | 32～35 | 36～38 | 16～20 | <25 |
| β-树脂，%　> | 20 | 20 | 22 | | |
| 残炭，% | >55 | >56 | >58 | >45 | <40 |
| 灰分，%　≤ | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.5 |
| 硫分，%　≤ | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.6 | |

表 21　Cherry-T 法和通常方法的比较

| 项　　目 | Cherry-T 法 | | 通常方法 |
|---|---|---|---|
| | 例 1 | 例 2 | |
| 温度，℃ | 400 | 385 | 400 |
| 压力，MPa | 0.88 | 0.88 | 常压 |
| 时间，h | 5 | 5 | 5 |
| 产率，% | | | |
| 沥青 | 64.0 | 59.3 | 45.1 |
| 油 | 35.1 | 39.6 | 54.9 |
| 气体 | 0.9 | 1.1 | |
| 沥青质量 | | | |
| 软化点，℃ | 80.5 | 79.8 | 67.7 |
| 挥发分，% | 45.8 | 47.2 | 50.7 |
| BI，% | 32.0 | 34.2 | 18.2 |
| QI，% | 7.2 | 8.4 | 4.1 |
| β-树脂，% | 24.8 | 25.8 | 14.1 |

### 8.2.3.　中间相沥青

（1）中间相　1964 年 Brooks 和 Taylor 将沥青类有机物在炭化过程中生成的光学各向异性体称为中间相，它具有类似液晶的性质[35]。但对它是否为液晶尚存在分歧意见，故一般多称中间相。它是一种层叠式向列液晶，刚形成时呈小球状，具有以下特性：①构成小球体的分子是平面状缩合多环芳烃；②小球体有可塑性，能互相融并，球体变大；③高度的光学各向异性；④小球体的平面分子能沿其接触的固体表面平行排列；⑤能与某些不能形成中间相的物质（如邻苯二甲酸酐）共溶生成向列液晶；⑥在某一临界温度以上，小球体消失，而在此温度以下，它又出现，有可逆性；⑦它不溶于喹啉，但完全不同于沥青中原生的 QI。

（2）中间相沥青的制取　中间相沥青，这里指的是炭化时可形成中间相的沥青，也可称为中间相前驱体。用这种沥青可炼制供生产超高功率石墨电极的针状焦、可纺制高性能碳纤维以及炭化制成能自行烧结的炭粒，加工模压碳材料等，有很高的利用价值。从普通沥青制取中间相沥青，主要要求是：①除去原料沥青中的喹啉不溶物；②除去某些反应活性特别高的成分；③除去沸点较低的成分，使沥青的分子量分布范围缩小等[36]。采用的精制方法大致有以下几种。

热过滤法　在 350℃温度下加入硅藻土等助滤剂，以素烧瓷筒加压过滤，处理能力可达 500kg/(m²·h)，QI 脱除率 95%，灰分脱除率 98%，所得沥青可满足针状焦和碳纤维生产的要求。

溶剂法和闪蒸法　前者是加入低沸点溶剂使沥青与 QI 分离，后者是通过闪蒸将沥青中易蒸发的成分蒸出，留下 QI 和其他分子量较高的成分。但这两种方法的沥青收率不高，远低于热过滤法。利用超临界溶剂抽提法则有明显改善。

加氢法　已净化的沥青加入四氢萘或四氢喹啉在 380～500℃进行加氢处理，然后减压蒸馏，回收加氢溶剂，在 450℃短时间热处理，一方面进行热缩聚，另一方面蒸出轻馏分，得到的沥青软化点 250～300℃，新生 QI<50%。加氢处理后，沥青的流动性增加，杂原子含量有所降低，沥青的纺丝性提高。

回流-气体吹扫两步缩聚法　以脱 QI 的沥青为原料先在 450℃回流热缩聚 2.5h，然后在 430℃加热 2.5h，并以 $N_2$ 吹扫，最后得到的沥青软化点 315℃，新生 QI 50%，中间相 95%。它已成为真正的中间相沥青。可见，前两种方法属沥青的前处理，而后两种方法则为后处理。

## 8.3.　沥青焦

全世界沥青焦的产量约 1000kt/a，主要用于碳素工业。由沥青生产沥青焦有 3 种生产工艺（见表 22）[37]。

### 8.3.1.　延迟焦化法

此法 1931 年起源于美国标准油公司，首先用于石油

表22 三种沥青焦生产工艺的比较

| 指　标 | 延迟焦化法 | 水平室式焦炉法 | 回转炉法 |
|---|---|---|---|
| 设备 | 焦化塔 | 炭化室 | 回转炉 |
| 原料 | 软沥青 | 硬沥青 | 硬沥青 |
| 焦化温度，℃ | 约500 | 1000～1200 | 800 |
| 结焦时间，h | 12 | 14～24 | 0.5～1.5 |
| 产品分布（对沥青），% | | | |
| 沥青焦 | 60.9 | 85 | 71 |
| 煤气 | 3.0 | 3 | 4 |
| 轻油 | 10.7 | } 12 | 14 |
| 重油 | 25.4 | | 11 |
| 沥青焦性能 | 各向异性或各向同性 | 各向同性，强度高 | 各向同性 |
| 工艺特点和存在问题 | 生产能力大，原料灵活性高，间歇生产，可生产针状焦，焦炭挥发分高，还需煅烧 | 焦炭产率高，不必煅烧，环境污染严重，间歇生产 | 停留时间短，环境污染少，焦炭产率较高，连续生产 |

渣油的轻质化，目的在于增加轻质油品的产率，石油焦产率仅20%。1968年日本日铁化学公司率先将此法用于生产沥青焦。1985年，中国上海也有一套沥青延迟焦化装置投产。软沥青先加热至135℃，再经换热器进一步加热到270℃，然后送入联合塔下段与来自焦化塔的温度为460℃的油气直接接触，在塔底与循环油混合成为310℃左右的混合油。送入管式炉加热，为防止结焦，同时注入直接蒸汽，让油气混合料以2～3m/s速度通过，出口温度约490℃。接着进焦化塔（两座塔轮流切换），软沥青在塔内进行复杂的裂解和缩聚反应，温度约460℃，压力0.29MPa，裂解气体和油气从焦化塔顶排出送入联合塔底部，在焦化塔内生成延迟焦。联合塔上段为精馏段，下段为换热闪蒸段，两段之间设有一层断流塔板，只许油气上升，不让液体由上段流向下段。精馏段得到气态烃、焦化轻油和重油，后者作循环油返回到联合塔下段。

以脱除QI的沥青为原料时，用此法可得到具有光学各向异性性质和纤维状结构的针状焦。其特点是比电阻小，热膨胀系数小，气孔率和反应性低，密度大，易石墨化，是生产超高功率石墨电极的必备原料。

### 8.3.2. 水平室式焦炉法

此法起源于德国。需要用软化点150～170℃的硬沥青为原料。在普通炼焦炉中完成结焦过程。主要问题是在装料和炼焦过程中，大量有害烟气从炉门处散逸，污染环境，损害工人健康。

### 8.3.3. 回转炉法

为代替水平室式焦炉法，最近德国开发成功回转炉法，前景良好。

### 8.3.4. 沥青焦质量标准

中国沥青焦的质量标准列于表23。

表23 中国沥青焦的质量标准（GB 3070—82）

| 项　目 | | 电极冶炼用 | 电炭制品用 |
|---|---|---|---|
| 灰分，% | ≤ | 0.5 | 0.8 |
| 硫分，% | ≤ | 0.5 | 0.5 |
| 挥发分，% | ≤ | 1.2 | 1.2 |
| 水分，% | ≤ | 3.0 | 5.0 |
| 相对密度（$d_{20}^{20}$） | | 1.96 | 1.80 |
| 小于25mm的粉焦，% | ≤ | 4.0 | 4.0 |

## 8.4. 沥青的其他利用

沥青是一种十分有价值的高碳物料资源，已有很多用途，还有不少潜在用途有待开发。

### 8.4.1. 沥青粘结剂

沥青是优异的粘结材料，可用于生产碳素电极、筑路材料、用于炼焦配煤代替强粘煤和加工高温炉内衬用碳砖等。

（1）生产碳素电极用沥青　按其功能有粘结沥青和浸渍沥青两大类，前者用于使粉状固体骨料粘结成型，后者用于浸渍焙烧后的半成品，以减少气孔，提高密度和强度。对这两种沥青的技术要求见表20。

粘结沥青可用中温沥青和改质沥青，后者更好。β-树脂和焦化残炭值高，对电极质量有利。在电极原料配方中，沥青占27%左右。浸渍沥青要求不太严格，希望粘度小，以利沥青充分浸透，析焦量越高越好，但它与粘度要求不可兼得，加入化学添加剂可加以改进。

（2）筑路材料　传统的以中温沥青与蒽油配成的筑路油已不能满足现代公路的要求。高等级公路路面需要适合于浇制沥青混凝土的高质量道路沥青[38]。

前联邦德国开发了一种CB70的道路沥青，它是由30%的煤焦油沥青和70%的经过选择的与前者有配伍性的石油沥青熬合而成。煤焦油沥青用于筑路有以下优点：①与石料、砂子的粘结力强；②在冷却状态内含许多芳香族化合物形成的微晶，增加体系的弹性和强度；③抗矿物油的侵蚀；④高温下粘度低于石油沥青，有利于施工。缺点是低温时发脆，易开裂，且韧性不够。与合适的石油沥青相配，彼此可以取长补短[39]。

另外，在煤焦油沥青中添加聚氯乙烯、聚苯乙烯和环氧树脂(1～5%)等可以克服沥青原有的缺点，效果良好。

(3) 用于炼焦配煤和压制煤球　全世界炼焦煤，尤其是强粘煤资源不足，试验发现用煤焦油沥青加到炼焦配煤中可部分甚至完全代替强粘煤[40]。另外，为将细粒煤压成煤球、生产活性炭炭化料以及型焦等也需用沥青作粘结剂。

#### 8.4.2. 沥青涂料

由于沥青在金属和混凝土表面有很强的附着力和成膜性，故可加工成多种涂料（清漆）[41]。

(1) 沥青环氧树脂清漆　沥青与环氧树脂以一定比例混合，施工前加入胺类固化剂。这种清漆耐腐蚀性特别强、电绝缘性和耐热性好、漆膜附着力强，成本较低，用于煤气柜、地下管道和水下建筑物的保护效果良好。

(2) 沥青清漆　用中温沥青加松香、松节油和溶剂油等一起熬制。松香的存在可增加涂层的硬度、光泽和附着力，但不能加得太多，否则会使漆面脆裂。松节油的加入可改善油漆的覆盖力和增加光泽。溶剂油的作用是降低清漆的粘度，有利于涂刷。

#### 8.4.3. 沥青碳纤维

前述中间相沥青经纺丝、不熔化处理、炭化和石墨化可制得性能优异的高模量、高强度（弹性模量350～450GPa，拉伸强度2000～2600MPa以上）沥青碳纤维，而各向同性沥青则可加工成力学性能差一些但价格便宜的通用级碳纤维和短丝碳纤维。前者多用于生产航天航空用特种增强复合材料，后者则用于生产普通增强复合材料、活性碳纤维和增强混凝土等。目前生产煤焦油沥青碳纤维的公司主要集中在日本，如吴羽、大阪煤气和三菱化工等，产品多为通用级。为提高纺丝沥青的加工性能，新近开发了利用萘作原料催化聚合制取中间相沥青的新工艺。

## 9. 其他煤焦油的加工

如前所述，除高温焦油外，还有低温焦油、气化焦油等，由于组成不同，其加工方式与高温焦油有所区别。

### 9.1. 低温焦油的加工

低温焦油有褐煤低温焦油和烟煤低温焦油等，其组成和性质列于表1。

#### 9.1.1. 褐煤低温焦油

它的组成特点是：固体石蜡含量高，酚类化合物含量高；芳烃和甲苯不溶物含量低。通过加工，可制取汽油和柴油等发动机燃料、酚类产品、石蜡、燃料油和沥青类产品等。加工方法简述如下。

(1) 闪蒸法　工艺流程示于图15。褐煤焦油经管式炉加热至430℃和0.6MPa，进沥青分离器即闪蒸塔，分出沥青，气相部分进精馏塔切割成轻油(<200℃)、中油(200～300℃)和石蜡油(300～360℃)。产品分布：轻油2%，中油18%，石蜡油60%，沥青17%，1%煤焦和2%气体及损失。轻油和中油分别作为粗汽油和粗柴油进一步精制。石蜡油（含蜡25～33%）经冷却和压榨，可得粗蜡，后者经"发汗"或溶剂萃取和硫酸、白土或活性炭精制，得石蜡产品，有软蜡（熔点38～40℃）、中蜡(44～48℃)和硬蜡（50～65℃）等几种规格。

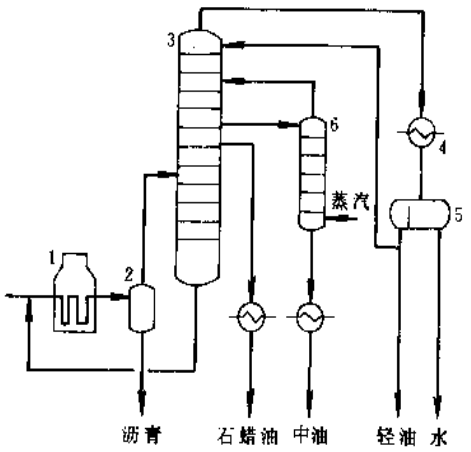



图15　褐煤低温焦油的连续蒸馏流程
1—管式炉；2—沥青分离器；3—精馏塔；4—冷却器；5—油水分离器；6—吹扫塔

褐煤焦油也是酚类化合物的重要资源，其酚含量远高于高温焦油，提取方法与高温焦油中酚的加工相似。

(2) 热裂化和催化加氢　热裂化是焦油深度加工的主要工艺之一。低温裂化在温度不高于490℃和≥2MPa的条件下进行，原料为重质焦油馏分；高温裂化在≥500℃和5～7MPa的高压下进行，用于处理煤油和瓦斯油馏分。一种褐煤焦油在管式炉中快速加热至430～455℃，压力达到4～8MPa，其裂化产物如下：裂解气6%，粗汽油6%，粗柴油59%，裂解沥青27%和半焦2%。若原料焦油先拔头再热裂化，则可进一步提高油品的总收率。

褐煤焦油(烟煤低温焦油亦同)催化加氢曾是煤液化的工艺之一。与热裂化相比，它可得到产率更高的精制汽油。按操作压力的不同，通常有高压加氢和中压加氢两种类型。高压加氢的操作压力为20～30MPa，根据产品的不同，有两种不同的方式：一是以制得汽油和柴油为主的二段加氢（液相加氢和气相加氢）法，二是以制得柴油、蜡和润滑油为主的一段加氢，前者的操作温度约480℃，后者的操作温度则在360℃左右。中压加氢的操作压力约7MPa。它也有两种不同的操作方式：一是加氢精制，

主要是对直馏、热裂化和焦化油品进行加氢脱硫和稳定化，操作温度不超过425℃；二是破坏加氢，以褐煤低温焦油的全馏分为原料与稀释油掺合后，在435℃和7MPa条件下经催化加氢，液体馏分总产率高达97%，其中汽油6.5%、柴油72.4%。

由于高压加氢的设备投资和操作费用均高于中压加氢，故后一工艺更为适用。

#### 9.1.2. 烟煤低温焦油

其加工方法与褐煤低温焦油大致相同。一般用蒸馏法切割成以下馏分：①轻油(<200℃)，产率2%，含30%芳烃、35%烯烃和20%烷烃与环烷烃，还有10～15%的酚和2%的吡啶盐基；②中油（200～300℃），产率～40%，含45%酚类、25%芳烃、10～15%烯烃和10～15%烷烃与环烷烃；③重油（300～400℃），产率～30%，含35%酚类以及芳烃和固体石蜡；④沥青，产率～25%。

由上可见，烟煤低温焦油中轻油馏分很少，由于它的氢碳比低于原油，所以一般不宜用热裂化和催化裂化方法增加汽油产率，而要靠高压加氢工艺。但根据其中油和重油馏分产率高的特点，采用轻度热裂化或催化裂化工艺生产柴油是比较合理的。原民主德国将低温焦油脱水和初步脱沥青后进行热裂化，反应温度430～458℃，加热炉出口压力4～8MPa，裂化区域停留时间1.1～4.3min，柴油产率可达60%，其余为焦油沥青、汽油和裂化气。

低温焦油中的沥青可以采用焦化法进行深加工。如中国抚顺烟煤的鲁奇炉低温焦油经蒸馏得到的焦油沥青（占45%）在415℃进行焦化，其产物为馏出油56.8%，油焦30.7%，气体和损失12.5%。

简易加工采用蒸馏、酸碱洗涤除去吡啶盐基和酚类，得中性油品。

### 9.2. 气化焦油的加工

以低价煤为原料在移动床气化炉内气化时，在气化炉上部有一段为干馏层，有焦油析出，其组成随煤种和气化炉炉型而异。总的说来，它介于高温焦油和低温焦油之间，并更接近于后者。鲁奇气化炉所产焦油比较轻，产率也高，南非Sasol公司这种焦油的年产量360kt，是重要的副产品。蒸馏后得到以下馏分：轻石脑油5%，重石脑油7%，中油25%，重油20%，沥青馏出油13%和沥青30%。石脑油采用低压加氢(370℃、5MPa)加工成汽油，中油则在较高温度和压力（400℃，18MPa）下加氢使其加工成优质柴油[42]。

一般的发生炉焦油与鲁奇焦油相比则要重得多，常温下为固体，软化点65～70℃，大部分为沥青。这种焦油中国约300kt/a，尚未得到有效利用。

## 10. 煤焦油的生理毒性和环境保护

### 10.1. 生理毒性

煤焦油、煤焦油馏分以及其中的许多成分，当经过口、鼻或皮肤被人体吸收时都是有毒的。部分芳香族化合物的LD或$LD_{50}$（大鼠，口服）以及车间空气中最高允许浓度（中国）列于表24。

表24 部分芳香族化合物的LD或$LD_{50}$以及车间空气中最高允许浓度

| 化合物 | $LD_{50}$ mg/kg | $LD_0$ mg/kg | 车间空气中最高允许浓度，mg/m³ |
|---|---|---|---|
| 甲苯 | 5000 | | 100 |
| 二甲苯 | 5000 | | 100 |
| 苯酚 | 414 | | 5 |
| 吡啶 | 891 | | 4 |
| 苯胺 | 440 | | 5 |
| 萘 | | >16000 | 50 |
| 蒽 | | >16000 | |
| 菲 | | >16000 | |
| 芘 | | >16000 | |
| 荧蒽 | | >16000 | |

由表24可见，作为高温焦油主要成分的2～4环芳烃按化学毒物分类属无毒物质，它们对人体的危害主要在于对皮肤和眼睛的刺激性。煤焦油中毒性大的成分主要是单环芳烃（尤其是苯）、酚类、焦油盐基、芳香胺以及以苯并(*a*)芘[50-32-8]为代表的多环芳烃等。主要危险是化学致癌作用，苯并(*a*)芘、二苯并(*a*, *h*)蒽和2-萘胺已被确认为致癌危险性最大的物质，在废气排放中不能大于0.5g/h和1mg/m³，而苯则属于被怀疑对人体有致癌危险的三类致癌物，其排放量不能超过25g/h和5mg/m³[43]。由于沥青中含有大量环数≥5的分子量相当高的多环芳烃，皮肤长期与细分散的沥青粉末接触肯定是有害的，皮肤上易长出沥青疣，如不及时治疗，它可能转化为恶性癌，另外若将这种粉末或沥青挥发物吸入，则有导致肺癌的危险。在生产和实验室工作中凡有与上述几种有毒物质接触机会时，应该严格遵守有关规定，采取有效的防范措施。

### 10.2. 煤焦油加工中的环境保护

由前可知，在煤焦油加工中不可避免会产生污染环境的二废，其中最主要的是废水。以中国宝钢焦化厂为例，其废水的数量和水质可见表25。

可见这些废水中含有浓度很高的酚、氨和氰化物等，COD很高，如不处理直接排入江河将造成严重危害。通常焦油加工废水都是与煤气净化系统的废水混合后统一

表 25　中国宝钢焦化厂（一期工程）废水的数量和水质

| 废水名称 | 水量 $m^3/d$ | 污染物含量，mg/L | | | | | | COD |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 总 $NH_3$ | 酚 | 总 $CN^-$ | $SCN^-$ | $S^{2-}$ | 油 | |
| 焦油废水 | 20 | 5500 | 3600 | 300 | 145 | 1600 | 110 | 15000 |
| 酚加工废水 | 65 | | 2600 | | | | 85 | 12700 |
| 古马隆废水 | 5 | | 6000 | | | | 140 | 21100 |
| 吡啶加工废水 | | | | 300 | | | 5 | 600 |
| 沥青焦废水 | 195 | 1340 | 1200 | 120 | 120 | 960 | 210 | 5540 |

处理。主要方法如下。

（1）预处理　为减轻生化处理的负荷、减少对微生物的毒性和提高综合治理效果，一般在生化处理前要进行预处理。含氨高的废水要先蒸氨，含酚高的则需采用溶剂萃取法脱酚，为除去水中的气态化合物和易挥发物，可在预曝池中鼓空气，吹脱气送燃烧炉燃烧，此法可除去50%的氰化物。焦化废水一般呈碱性，需要加酸，将 pH 调节至 7.0～7.5。水中的油和一些悬浮物通过加压浮选除去，固体悬浮物和某些水溶性无机物可加入混凝剂进行混凝沉降等。

（2）生化处理　在曝气池中加入活性生物污泥进行强化曝气，通过微生物氧化使各种有机物降解，氨和 $CN^-$ 等无机物也部分得到转化。这是工业有机废水和生活污水的主要处理手段。由于在该过程中，氨转化为硝酸根，故水中仍含氮，采用反硝化细菌在还原条件下可进一步将硝酸根还原为氮气。此法刚进入实用化阶段。剩余生物污泥经分离、脱水后需另作处理。

（3）活性炭吸附　焦化废水经上述处理后出水的分析指标如下：COD＜120mg/L，酚＜0.5mg/L，油＜5mg/L，总 $CN^-$＜0.5mg/L。为进一步降低 COD 和改进水的色度，最好再用活性炭或活性焦吸附，使废水得到深度治理后，无害排放或回用。

在焦油初馏和馏分油加工中也会有焦油中有关成分的蒸气散逸，但只要注意设备的密封性和冷凝冷却器的有效性，在生产现场空气中有关物质的浓度就不会超过允许值。

## 参考文献


[1] Welsch, F., "Geschichte der chemischen Industrie", S. 69～70, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1981.

[2] "Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie", 4., Aufl., Bd. 22, S. 414, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1982.

[3] Blümer, G. P., Thoms, R., Zander, M., *Erdöl Kohle Erdgas Petrochemie*, **31**(4), 197(1978).

[4] 朱元培、高晋生编著，《煤化学》，220 页，上海科学技术出版社，上海，1984 年。

[5] Schulz, E., Tillmanns, H., "Intern. Kohlenstoff-Tagung (Carbon'80), Preprints 3.", S. 306～310, Baden-Baden, June 30～July 4, 1980.

[6] Гуревич, Б. С. и др., Кокс и химия, (2), 31～34(1973).

[7] Collin, G., Zander, M., *Erdöl Erdgas Kohle*, **102**(11), 517～524(1986).

[8] 郭树才主编，《煤化工工艺学》，122 页，化学工业出版社，北京，1992 年。

[9] Collin, G., 高晋生，燃料与化工，**22**(5)，259～265(1991)。

[10] Franck, H. G., Snop, A., "Kohleveredlung", S. 108～110, Springer Verlag, Berlin, 1979.

[11] Turnbull, H. J., *Blast Furnace Steel Plant*, 411(1962).

[12] 同[8]，123～128 页。

[13] 星勝元，アロマティックス(The Aromatics)，**45**(3/4)，61～64(1990).

[14] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 22, pp. 576～579, 1984.

[15] Л. Д. 翟科夫等著，王福成译，《焦化萘》，1～10 页，冶金工业出版社，北京，1985 年。

[16] 库威熙主编，《焦化产品回收与加工》，120～150 页，冶金工业出版社，北京，1985 年。

[17] 同[13]，**45**(3/4)，164～167(1990).

[18] 佐久間清等，同[13]，**39**(9/10)，12～20(1984).

[19] Molinari, J. G. D., Dodgson, B. V., *Chem. Eng.*, **81**(7), 460(1974).

[20] DE—OS1769123(1976), Saxer, K. (Ruetgerswerke AG).

[21] 遊津敏等，同[13]，**44**(516)，139～142(1992).

[22] 白井義美，同[13]，**43**(1/2)，7～22(1991).

[23] 北京炼焦化学厂编，《炼焦化学文集》，281～294 页，化学工业出版社，北京，1989 年。

[24] А. М. 别洛诺什柯著，曲法泉等译，《炼焦化学新产品及工艺》，78～90 页，冶金工业出版社，北京，1982 年。

[25] 阎承伟等，燃料与化工，**23**(4)，212～216(1992)。

[26] Rodriguez, F. et al., *Separation Science & Technology*, **24**(3/4), 275～289(1989).

[27] Polaczek, J., *Koks Smola Gaz*, (4), 65～67(1986).

[28] 赵德丰等，染料工业，(4)，(1987)。

[29] 姚崇山等，染料工业，(4)，(1992)。

[30] 同[24]，159～164 页。

[31] Новиков, Е. Г., Кокс и химия, (8), 30～34(1983).

[32] Collin, G., Lück, W., *Erdöl Kohle Erdgas Petrochemie*, **38**(3), 121～124(1985).

[33] Lee, S. M. (ed.), "International Encyclopedia of Composites", vol. 2, pp. 101～102, VCH Publishers, New York, 1990.
[34] Collin', G., *Erdöl Kohle Erdgas Petrochemie*, **30**(6), 257～263(1977).
[35] 王曾辉、高晋生编著,《碳素材料》,40～47页,华东化工学院出版社,上海,1991年。
[36] 内藤栄等,同[13],**45**(3/4),89～93(1993).
[37] 高晋生,燃料与化工,**23**(1),36～39(1992)。
[38] DE—OS2623574(1978), Louis, H. etal. (Ruetgerswerke AG).
[39] Georg, Von H., *Strassen und Tiefban*, **39**(11), 28～29 (1985).
[40] Spengler, H., *Coke Making International*, **3**(1), 25～29 (1991).
[41] B. E. 波利瓦诺夫等著,曲法泉译,《煤焦油沥青》,147～149页,冶金工业出版社,北京,1988年。
[42] "Ullmann", 5th ed., vol. A12, pp. 283～284, 1989.
[43] 陈安之主编,《作业环境空气中有毒物质检测方法》,267～271页,北京经济学院出版社,北京,1991年。

## 基本参考文献

1. 王兆熊、高晋生等编著,《焦化产品的精制和利用》,化学工业出版社,北京,1989年。
2. Franck, H. G., Collin, G., "Steinkohlenteer", Springer Verlag, Berlin, 1968.
3. 焦化设计参考资料编写组编,《焦化设计参考资料》,下册,冶金工业出版社,北京,1980年。
4. Franck, H. G., Stadelhofer, J. W., "Industrielle Aromatenchemie", Springer Verlag, Berlin, 1987.
5. Elliot, M. A. (ed.), "Chemistry of Coal Utilization", pp. 983～1083, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1981.

meiqi

## 煤 气 Coal Gas

见煤的焦化;煤的气化。

meiyou

# 煤　油　Kerosene；Kerosine

刘济瀛　中国石油化工总公司石油化工科学研究院

1.　煤油的品种及质量要求 …… 465
1.1.　灯用煤油 …… 465
1.1.1.　煤油燃烧性测定法（点灯法） …… 466
1.2.　特种煤油 …… 467
1.2.1.　无味煤油 …… 467
1.2.2.　油墨用煤油 …… 468
1.2.3.　渗碳用煤油 …… 468
2.　生产方法 …… 469
3.　毒性 …… 469
4.　贮存、运输和安全 …… 469
5.　产量及发展前景 …… 469
参考文献 …… 469

煤油是一种水白色轻质石油产品。在汽油、喷气燃料和柴油成为从石油提炼出来的主要产品之前，石油中140～310℃馏分的产品统称为煤油。它是炼油工业历史上第一个石油产品。1823年帝俄杜宾宁兄弟用间断蒸馏方法从石油生产出火油，可以说是现今煤油的前身。人类最早发现石油时，只知道利用煤油作点灯照明用，因为它燃烧不困难，亮度好，且无爆炸着火的危险，所以常常称为灯油、灯用煤油、照明用油。后来因其使用方便，安全可靠，卫生清洁及价格低廉，进而广泛用于家庭烹饪及取暖，所以又叫炉用煤油。在电能未广泛发展前的人类生活中，煤油曾是大放光彩，但是，电能的发展使其在照明和取暖方面显得不重要了。随着内燃机和喷气发动机的出现和广泛使用，绝大部分煤油馏分用作喷气燃料和柴油，而从煤油中分出成为独立的石油产品（见喷气燃料；柴油）。喷气燃料现在还习称为航空煤油（aviation kerosene）。此外，由于石油化工的发展，煤油馏分的一部分作为石脑油组分用作生产烯烃的原料（见乙烯）；一部分用于生产液体石蜡的原料。现在所说的煤油，系指石油中170～310℃馏分用作灯用及炉用煤油和其他特殊用途的特种煤油。

## 1.　煤油的品种及质量要求

### 1.1.　灯用煤油

灯用煤油简称煤油或灯油。主要用于点灯照明和信号灯，还作为燃料用于工业喷灯，家庭生活炊事和取暖用的打气炉和煤油炉等。煤油曾用于早期的电火花点火汽化器半柴油机上做燃料，名为拖拉机煤油，现已被柴油机所替代。灯用煤油的质量，各国大同小异。现以中国国家标准GB 253为例载于表1[1]。

对灯用煤油质量的主要要求为点灯时不冒烟、亮度大、持续时间长、不结灯花；还要求无臭味及对人体、家禽和家畜无毒害。影响燃灯冒烟、亮度及灯芯结花的因素，除了燃灯的结构外，主要决定于煤油中芳烃含量，用点灯试验来控制。煤油中芳烃含量太低，虽有利于使燃灯不冒烟和灯芯不结花，但点灯火焰亮度小。这是因为芳烃燃烧时生成的碳粒可使火焰发光而增大其亮度，芳烃含量高又会因燃烧不好而冒烟和灯芯结花。实验和经验表明，灯用煤油中芳烃含量一般在8～15%（重量）之间，最好是10%（重量）左右。为了防止臭味及灯罩上挂烟，及对人体和桑蚕无毒害，必须控制硫含量不大于0.1%（重量）及硫醇性硫含量合格。实验证明，灯用煤油点燃时产生的二氧化硫对桑蚕的发病率和产茧率有较大的不良影响。为了使燃灯平稳持久，必须保证灯芯上油通畅，灯用煤油都经过适宜的精制，除去其中的胶质物及不安定的组分，如烯烃、二烯烃及杂质。灯用煤油的冰点和浊点也是保证灯芯上油通畅允许使用温度范围的指标。在低于冰点和浊点温度下使用，由于固态烃（如正构烷）的析出，将堵塞灯芯而造成上油不畅。同时，煤油的运动粘度也不宜太大，以40℃时在2.0mm²/s以下较好。此外，高沸点馏分不宜多，必须控制其馏程的终沸点不高于310℃。经验证明，石蜡基原油中150～290℃馏分经过精制生产的灯用煤油最好。为了使灯芯不结花还要求煤油中不含酸和碱。灯用煤油的闪点规定不低于40℃，是为

表 1　煤油质量要求（GB 253—89）

| 项　　目 | | 质量指标 | | | 试验方法 |
|---|---|---|---|---|---|
| | | 优级品 | 一级品 | 合格品 | |
| 色度①，号 | ≥ | +25 | +19 | +13 | GB/T 3555 |
| 硫醇硫，% | ≤ | 0.001 | 0.003 | | GB/T 1792 |
| 硫含量，% | ≤ | 0.04 | 0.06 | 0.10 | GB/T 380 |
| 馏程，℃ | | | | | GB/T 6536 |
| 10%馏出温度 | ≤ | 205 | 205 | 225 | |
| 终馏点 | ≤ | 300 | 300 | 310 | |
| 闪点(闭口)，℃ | ≥ | | 40 | | GB/T 261 |
| 冰点，℃ | ≤ | −30 | | | GB/T 2430 |
| 浊点，℃ | ≤ | | −15 | −12 | GB/T 6986 |
| 运动粘度(40℃)，$mm^2/s$ | | 1.0～1.9 | 1.0～2.0 | | GB/T 265 |
| 燃烧性(点灯试验) | | | | | |
| 16h(试验结束时达到下列要求)② | | | | | GB/T 11130 |
| 平均燃烧速率，g/h | | 18～26 | 18～26 | | |
| 火焰宽度变化，mm | ≤ | 6 | 6 | | |
| 火焰高度降低，mm | ≤ | 5 | 5 | | |
| 灯罩附着物浓密程度 | | 轻微 | | | |
| 灯罩附着物颜色 | | 白色 | | | |
| 8h | | | | 合格 | SH/T 0178 |
| 烟点，mm | ≥ | | | 20 | GB/T 382 |
| 铜片腐蚀，级 | | | | | |
| 100℃，3h | ≤ | 1 | 1 | | GB/T 5096 |
| 100℃，2h | ≤ | | | 1 | GB/T 5096 |
| 机械杂质及水分 | | 无 | | | 目测③ |
| 水溶性酸或碱 | | 无 | | | GB/T 259 |
| 密度(20℃)，$kg/m^3$ | ≤ | 840 | | | GB/T 1884 |

① 没有赛氏比色仪的单位，可暂用 SH/T 0117 方法测定色度：一级品不大于 1 号、合格品不大于 2 号。

② 在灯具未解决前，可暂用 SH/T 0178 方法测定合格外，并加测烟点不小于 30mm。有争议时，按照 GB/T11130 方法进行测定。

③ 将油样注入 100ml 玻璃量筒中，于室温（20±5℃）观察，应当透明，没有悬浮和沉降的机械杂质和水，遇有争议时，按 GB/T 511 和 GB/T 260 进行测定。

了限制煤油中轻馏分不许太多。既为了保证使用安全，也为了减少贮运过程中的挥发损失。灯用煤油中不允许有水和尘埃等杂质，因为一旦水吸入灯芯会发生爆音，并造成火焰不稳定。尘埃等杂质则直接造成灯芯堵塞，影响顺利供油而导致燃灯火焰不稳定[2,3]。

信号灯用的煤油，为了保证安全，使用闪点不低于 90℃的重质煤油，馏程范围为 230～330 ℃。其余质量指标与民用灯油相同。

灯用煤油还用于煤油炉和金属切削喷灯作燃料用，其质量要求与照明用煤油相同。取暖用炉用煤油的质量要求则不如灯油那样严格，因为它是喷雾气化燃烧，要求热量而不要求亮度。但要求严格控制煤油中的硫含量以防止室内空气污染；硫醇性硫需控制在 10ppm 以下，以防止产生刺激性臭味。硫含量低于 0.04%（重量）的煤油用于无烟道煤油炉和照明灯，硫含量较高的煤油用于有烟道的煤油炉。现在常用轻柴油代替煤油用于家庭取暖。

### 1.1.1.　煤油燃烧性测定方法（点灯法）

此方法为中国国家标准 GB 11130－89。专用于测定煤油的燃烧性能。系将煤油试样在规定条件下用标准试验灯燃烧 16h，以燃烧平均速率、火焰形状的变化、灯罩沉积物的稠密度和颜色来判断煤油的燃烧性能。标准试验灯的形状和尺寸示于图 1。试验用的灯芯的规格和处理及芯头形状都有严格的规定，才能达到规定的火焰形状，从而得到正确的试验结果。试验条件规定油耗 22±4g/h，火焰形状和大小的标准尺寸见图 2。试验详细步骤参见 GB 11130－89[4]。

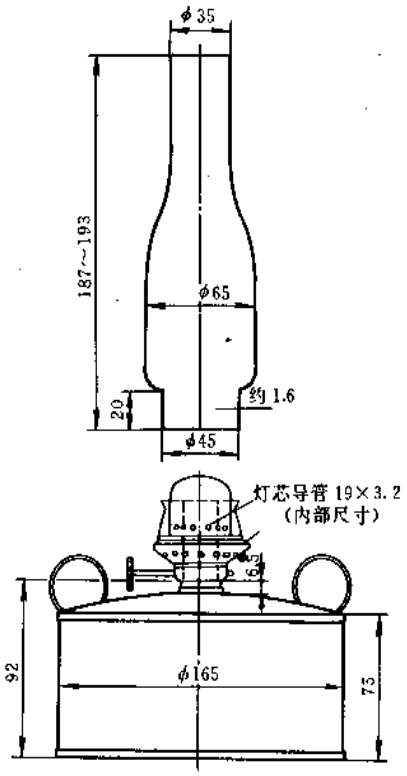



图 1　试验灯
除另有规定外，灯罩尺寸的公差为±1mm

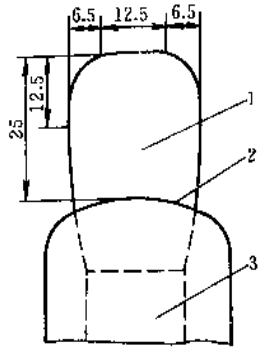



图 2　火焰的形状和大小的标准尺寸
1—火焰；2—帽顶；3—灯芯导管

## 1.2.　特种煤油

系指除了用于照明和取暖之外作为其他用途的煤油，如用作洗涤溶剂、油漆稀释剂、调制农药乳剂等，这些是人们所熟悉的，常常归入溶剂油一类，在此不拟介绍。还有一些用途由于其专用性强而不为人们所熟悉，例如无味煤油、油墨油、渗碳煤油等，现简介如下。

### 1.2.1.　无味煤油

这是一种特殊深度精制的煤油，或者精选原料加以适当精制和调合而成的煤油，不含烯烃、芳烃、胶质、硫化物和氮化物，具有高度的洁净度和优良的安定性，颜色水白，无荧光，无臭味，有的可达到低毒或无毒。喷洒在衣物及加工部件上挥发干后不留污迹。其主要用途如下。

(1) 精密金属制品清洗剂　特别是铝合金制品，能提高光亮度和不留污迹。

(2) 高级灭蚊蝇杀虫剂配伍油　要求无味煤油完全无味、无毒，对人体无刺激和不良影响；挥发性好，在衣服和房间器具上不留污迹。

(3) 电火花加工油　它是无味煤油中加入必需的添加剂制成。要求导电率很小，有很好的介电性质以防止电极间短路；粘度应小，以便能很快通过很窄的火花间隙，以带走放电区中产生的大量的热和金属屑及碳粒等杂质。闪点是选用电火花加工油及划分油品牌号的最重要的指标：放电电流在 25A 以下的机床选用闪点为 70～90℃的油；放电电流在 30A 和 95A 之间的机床选用闪点为 87℃以上的油；放电电流超过 95A 的机床则需用闪点高于 120℃的油。闪点高的油可用于放电电流小的机床，但闪点低的油不能用于放电电流大的机床，否则会招致油着火烧毁机床的危险。作为电火花加工油的无味煤油的芳烃含量都很低。不仅是为了提高加工精度，降低电极损耗，而且有利于环境保护和操作人员的健康。

电火花加工油现在只有行业或企业标准，牌号很多。表 2 为 BP 型介电油 (Dielectric) 的质量[5]。中国也生产专用电火花加工油，质量达到国外同类产品水平，但在电火花加工机床用油上尚未规范化。中国自产的电火花加工机床仍大量使用普通煤油作介电油，应该说这是不合理的。

表 2　BP 介电油质量

| 项　目 | | LP 180 | LP 200 | LP 250 |
|---|---|---|---|---|
| 密度 (15.5℃)，g/cm³ | | 0.749 | 0.795 | 0.801 |
| 闪点，℃ | | | | |
| 闭口 | | 70 | 87 | 120 |
| 开口 | | 76 | 94 | 125 |
| 运动粘度，mm²/s | | | | |
| 20℃ | | 1.83 | 3.5 | 6.0 |
| 40℃ | | 1.30 | 2.33 | 3.6 |
| 凝固点℃ | | −24 | −18 | −6 |
| 色泽 (ISO 2049) | | L 0.5 | L 0.5 | L 0.5 |
| 芳烃，% | < | 0.1 | 0.5 | 1.0 |
| 臭味 | | 极微 | 极微 | 极微 |
| 酸值，mg KOH/g | | 0.01 | 0.01 | 0.01 |
| 馏程，℃ | | | | |
| 初馏点 | | 195 | 195 | 195 |
| 终馏点 | | 230 | 310 | 330 |

(4) 磁粉检验载液　当用荧光磁粉和非荧光磁粉检验金属部件表面和近表面上的缺陷时，需将荧光磁粉或非荧光磁粉悬浮于油中，这种油称为载液。以这种油的质量的主要要求为无味、无毒、闪点高和合适的粘度。当用于荧光磁粉时，还要求其无荧光。这是普通煤油无法达到的，必须使用无味煤油。要求无味无毒系为了保护环境和工作人员的健康；闪点高系为了防止着火；粘度不能太大以保证对微裂纹有良好的渗透性，也不能太小以保证对磁粉有适当的悬浮性。对于荧光磁粉载液，必须无荧光或只允许有微弱的荧光，以保证检测时有良好的衬度，从而提高检测灵敏度，降低漏检率。美国对石油基磁粉检验载液制定有专门的标准，如美国军用标准DOD－F－87935和宇航材料标准AMS 2641[6]，后者还被批准为美国国家标准。中国也生产此类产品，制定有行业和企业标准，如中国航空材料标准Q/6S 873[7]。表3为Q/6S 873对磁粉检验载液的质量要求。

表3　磁粉检验载液的质量（Q/6S 873）

| 项　目 | | 质量指标 |
|---|---|---|
| 运动粘度，$mm^2/s$ | | |
| 38℃ | ≤ | 3.0 |
| 使用温度下 | ≤ | 5.0 |
| 闪点（闭口），℃ | > | 94 |
| 荧光 | | 合格 |
| 颗粒物，mg/L | < | 0.1 |
| 总酸值，mg KOH/g | < | 0.01 |
| 气味 | | 无刺激性味 |
| 颜色 | | 水门 |

(5) 调制乳化浆作纺织品印染助剂　要在纤维纺织品上印染色泽鲜艳、花色分明并且不留残味的图案，通常都要在印染之前先在纺织物上涂以助染剂，这种助剂是一种乳化浆，用无味煤油调制才能保证不留残味而提高产品档次。这种无味煤油的馏程范围为160～250℃。

### 1.2.2. 油墨用煤油

它是馏程为230～320℃的石油馏分。表4为美国APCO油墨油标准[8]。表5为中国彩色油墨印刷油的企业标准[9]。

油墨油的馏程在灯用煤油馏程标准范围内，因此，常用灯用煤油代用。应该指出，油墨油质量最重要的指标除了馏程外，还有苯胺点和KB值。馏程决定油墨油的蒸发速率，苯胺点和KB值决定油墨油的溶解能力。油墨油中芳烃含量高，其溶解能力愈好，但它不易从干燥的成膜中尽快而彻底地逸除，使成膜干燥不彻底，带来许多后加工等方面的困难，如印品粘脏、印件加压后易成块状粘结等。此外，根据油墨的性质和用途的不同，油墨油的馏程、

表4　美国APCO油墨油标准

| 项　目 | Inkol No. 0 | Inkol No. 1 | 分析方法 |
|---|---|---|---|
| 密度(20℃) g/cm | 0.825 | 0.827 | ASTM D1208 |
| 馏程，℃ | | | |
| 初馏点 | 210 | 260 | ASTM D86 |
| 终馏点 | 265 | 290 | |
| 闪点，℃ | 116 | 130 | ASTM D93　73 |
| 苯胺点，℃ | 71 | 73 | ASTM D2155 |
| KB值 | 28 | 27 | ASTM D1133 |
| 芳烃，% | 10.6 | 10.9 | ASTM D1319 |

表5　310彩色油墨印刷油标准（Q/SH 005.04.07　86）

| 项　目 | | 质量指标 | 试验方法 |
|---|---|---|---|
| 馏程，℃ | | | GB/T 6536 |
| 初馏点 | ≤ | 260 | |
| 10%馏出温度 | ≤ | 282 | |
| 50%馏出温度 | ≤ | 292 | |
| 90%馏出温度 | ≤ | 304 | |
| 95%馏出温度 | ≤ | 308 | |
| 终馏点 | ≤ | 310 | |
| 合成树脂释放性，ml/2g 树脂油 | | 3.0～5.0 | |
| 色度，号 | ≤ | 1.0 | GB/T 6540 |
| 闪点(闭口)，℃ | ≥ | 100 | GB/T 261 |
| 运动粘度(20℃)，$mm^2/s$ | | 5.0～8.5 | GB/T 265 |
| 机械杂质及水分 | | 无 | 目测 |
| 水溶性酸或碱 | | 无 | GB/T 259 |
| 凝点，℃ | ≤ | 0 | GB/T 510 |
| 苯胺点，℃ | | 实测 | GB/T 262 |

苯胺点和KB值也各异，简单的以灯用煤油作为油墨油的代用品常常会带来不好的效果。KB值是指于拷里树脂(kauri resin)与丁醇组成的溶液中，慢慢滴入待测的油样或溶剂至溶液刚好发浑浊时所消耗的溶剂毫升数。它是测定油样或溶剂的相对溶解力的指标。KB值高，溶解力大。油墨油的KB值一般在30左右，苯胺点在70℃上下。现今高级油墨油也要求无臭味，亦将成为无味煤油系列产品。还有一种油墨配伍油，芳烃和硫含量都很低，只有无味煤油才能满足其要求，如印钞票的油墨配伍油。

### 1.2.3. 渗碳用煤油

它用于滴注分解对金属工件进行渗碳。为了提高金属加工工件表面的硬度和耐磨性，需要对其表面进行渗碳。渗碳工艺通常是在可控气氛的回转炉内进行，碳的来源靠低分子烷烃（如丙烷、丁烷）分解而得。在缺乏低分子烷烃和贮存设备的条件下，往往用特种煤油来代用。专用于金属工件渗碳的煤油称为渗碳油。对其质量主要要

求为硫含量和芳烃含量低，以保证渗碳质量和渗碳速度快。控制芳烃含量的指标为苯胺点。中国1号专用渗碳油的质量指标载于表6[10]。

表6 1号专用渗碳油的质量

| 项 目 | | 质量指标 |
|---|---|---|
| 密度（20℃），g/cm³ | ≤ | 0.81 |
| 馏程 | | |
| 240℃馏出量，% | ≥ | 85 |
| 干点，℃ | ≤ | 255 |
| 水分，% | | 无 |
| 水溶性酸或碱 | | 无 |
| 机械杂质，% | | 无 |
| 色度（重铬酸钾溶液），号 | ≤ | 2 |
| 硫含量，% | ≤ | 0.04 |
| 苯胺点，℃ | ≥ | 65 |
| 碘值，g I/100g | ≤ | 2 |

煤油的用途还很多，上面所述只是一些当前用量较大的主要品种，随着科学技术的发展，特种煤油的用途也将有新的扩展。

## 2. 生产方法

煤油最简单的生产工艺为用石蜡基原油经常压蒸馏而得，有时需辅之以碱洗和脱硫醇。用石蜡基以外的原油生产的煤油，则常常需要经过深度精制，如酸碱精制或加氢精制才能获得合格的产品。二次加工生产工艺中，加氢裂化生产的煤油质量最好，是现今扩大优质煤油产量的最好途径。生产特种无味煤油除了深度加氢饱和芳烃工艺外，往往采用不含芳烃和硫、氮等杂质的石油馏分作为原料，经过分馏和适当的精制来生产。生产工艺见石油炼制。通常情况下，煤油中不加添加剂，但某些特殊用途的煤油中必须加入添加剂。

## 3. 毒 性

煤油属低毒和微毒类，大鼠吸入含芳烃0～22%的煤油，其半数致死浓度（$LC_{50}$）为125～225g/m³。人的最大耐受浓度，10～15min为15g/m³。成人经口最小致死量估计为100ml。煤油蒸气主要经呼吸道进入机体，作用于中枢神经系统，对粘膜有刺激作用[11]。3"无味煤油以小鼠口服最大耐受量为30.7g/kg（40ml/kg）[12]。煤油职业中毒很少。吸入高浓蒸气时，先兴奋，后转入抑制。表现为头痛、乏力、有醉酒感、肌肉震颤、共济失调、甚至昏迷、惊厥等，同时可引起眼睛和上呼吸道刺激症状。直接吸入液态煤油时，可发生急性渗出性出血性支气管肺炎。皮肤接触可引起干燥、皲裂及毛囊炎等。慢性影响以神经衰弱症候群为主，较重者可出现肌肉震颤，共济失调。

中毒处理办法是首先离开现场，对症处理，吸入性肺炎时用肾上腺素治疗。但是，重在防护。进入煤油蒸气浓度较高的环境中时，应戴送风式防毒面具，皮肤污染时用肥皂或洗涤剂清洗。

## 4. 贮存、运输和安全

灯用煤油的闪点为不低于40℃，属二级易燃品，贮运时必须遵守有关的安全法规。此外，为确保点灯安全，还必须注意：贮存和运输灯油的设备和容器不可与汽油相混或共用，以免其中混入汽油造成点灯时发生火灾。也不要用盛过植物油或其他重质油的容器装煤油以免点灯时冒黑烟。

## 5. 产量及发展前景

煤油的产量和消耗量在全部石油产品份额中，只占很小一部分。由于许多国家将灯油产量与喷气燃料产量合并统计，炉用煤油与柴油产量合并统计，所以难以估算灯油的产量和耗量。美国是将灯油单独统计的，现以其为例，可见灯油在石油产品中的份额和下降的趋势。1960年美国灯油的产量为17515kt，占石油产品产量的4.96%，1989年降至5369kt，仅占其石油产品产量的0.87%[13]。中国1993年煤油产量为899.6kt，也只占石油产品产量的0.9%[14]。煤油用于照明和取暖，在发电量越来越多的情况下，将逐渐为电能取代，用于特种煤油方面的用量将会不断增加。而且随着科学技术的发展，特种煤油将会有更多更广泛的新的用途。今后煤油的含义将难以再局限于灯油。煤油是石油中一段很宝贵的馏分，作为灯油消费掉是很可惜的，今后将会愈来愈多地用作化工原料和制造精细化工产品，其广泛用途还有待于人们开发利用。

## 参 考 文 献


[1] GB 253—89.

[2] 欧风编著，《石油产品应用技术》，95～97页，石油工业出版社，北京，1984年。

[3] 中国石油公司编，《石油商品学》，上册，206～227页，石油工业出版社，北京，1984年。

[4] GB 11130—89.

[5] Cisa HK MCI，"BP Dielectric Typical Characte-Ristics"，1990.

[6] Society of Automotive Engineers，Inc.，"Aerospace Material Specification AMS 2 6 4 1 Vehicle"，Magnetic Particle Inspection Petroleum Base.

[7] Q/6S 873—91（航空工业部第六二一研究所标准）.

[8] 李荣兴编著，《油墨》，57～58页，印刷工业出版社，北京，1985年。

[9] 中国石油化工总公司生产部编，《石油化工产品大全》，

23～24页，中国石化出版社，北京，1992年。
[10] 《石油商品应用服务实例》，239～243页，经加工出版社，北京，1989年。
[11] 中国石油化工总公司安全监察部编，《石油化工毒物手册》，11～12页，中国劳动出版社，北京，1992年。
[12] 中国药品生物制品检定所分部，"3"无味煤油毒性检验报告"，1992年10月。
[13] Кодь，М．Я．и др，"Нефтеперерабатывающая и нефтехимическая промышленность за рубежом"，Москва，Химия，1986.
[14] "中国石油化工总公司统计处资料"，1993年。

mei 1. zonglun

# 酶　1. 综论　Enzymes　1. Survey

胡学智　上海市工业微生物研究所

1. 酶的命名与分类…… 471
2. 酶的组成…… 472
3. 酶的性质与催化反应…… 473
4. 酶反应的专一性…… 473
5. 酶反应动力学…… 474
6. 抑制剂对酶反应的影响…… 475
参考文献…… 475

酶是生物细胞所产生的有机催化剂，其本质是蛋白质，有些酶是由蛋白质与核酸所构成，个别的酶则仅是一种有催化作用的核酸。生物体的一切新陈代谢都是在酶的催化下进行的，自然界中生物物质的生成、转变和消失都是在相应的酶催化之下完成的。

酶虽是由活细胞所产生，但不少酶脱离细胞后仍可发挥其催化作用，从而可将其从细胞或生物材料中提取出来作为催化剂进行化学反应。因而，生物体、生物细胞及各种组分形成体系的功能在各行各业的应用，其本质上都是各种酶技术及酶反应的应用。

酶作为催化剂具有如下很多优点[1]。

(1) 酶反应可在常温常压下进行，效率极高，从而可简化设备，改善操作条件，减少三废，节省能源。

(2) 酶催化反应专一性强，一种酶只对一种或一类物质起催化反应，副反应少，产品质量和收率得以提高。

(3) 酶本身是一种蛋白质、无毒、无味、无臭可用于食品加工。

(4) 酶对化学品、温度、pH十分敏感，可用简单的手段控制反应。

## 1. 酶的命名与分类[2~5]

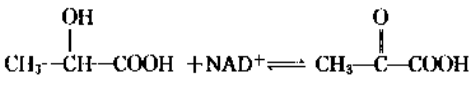
酶的命名有两种，一是习惯命名法，以作用底物或反应性质来命名的，例如催化淀粉水解的酶称淀粉酶，催化蛋白质水解的酶称蛋白酶，催化葡萄糖异构化的酶称葡萄糖异构酶，催化乳糖脱氢的酶叫乳糖脱氢酶等等。大部分工业酶都用习惯命名法命名。另一种命名法是系统命名法，1956年由国际生化联合会(IUB)所建立的酶学委员会所提出，按系统命名法，每个酶都有一个系统名称和一个推荐使用的习惯名称。系统名称由酶的底物和所催化反应的类型构成，若反应中有两个底物参与，则应将两底物一起列出，中间用冒号隔开，例如谷丙转氨酶(习惯名称)的系统名为丙氨酸：酮戊二酸氨基转移酶。它催化丙氨酸与酮戊二酸生成丙酮酸与谷氨酸的转氨基可逆性反应。系统分类法将酶按其所催化的性质分为六大类。

(1) 氧化还原酶 (oxido-reductases)　这类酶催化呼吸作用与发酵作用中的生物氧化和还原反应，在此类中不仅包括氧化酶和脱氢酶类，也包括以 $H_2O_2$ 为氧化剂的过氧化物酶，催化引进羟基的羟基化酶和在底物的双键加分子氧的加氧酶。

氧化还原酶催化反应之通式如下：

$$A \cdot 2H + B \longrightarrow A + B \cdot 2H$$

例如，乳酸：$NAD^+$ 氧化还原酶 (乳酸脱氢酶) 催化反应为：




$$+NADH+H^+$$

(2) 转移酶类 (transferases)　这类酶催化一碳基团 (甲基、羧甲基)，醛基或酮基、酰基、葡萄糖苷基(glucosyl)、烷基、含氮基团、磷酸基及含硫基团之转移作用。催化反应通式如下：

$$AR + B \longrightarrow A + BR$$

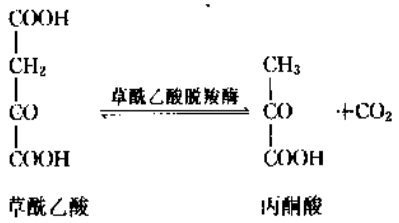
例如，丙氨酸：酮戊二酸氨基转移酶(谷丙转移酶)。

(3) 水解酶类 (hydrolases)　催化底物的酯键、磷酸键、糖苷键、肽键等的水解作用，如酯酶、磷酸酶、糖

苷酶、肽酶等等，其反应通式如下：

$$AB+H_2O \rightleftharpoons AOH+BH$$

(4) 裂解酶类 (lyases) 催化底物移去基团（如 $H_2O$, $CO_2$ 等）并形成双键的反应，反应是可逆的。例如醛缩酶、水合酶、脱羧酶、脱氨酶等，这类酶有较多分裂不同基团的亚类，其中第一亚类为裂解 C—C 基团的酶（草酰乙酸脱羧酶），第二亚类为裂介 C—O 基团的酶如延胡索酸水化酶。

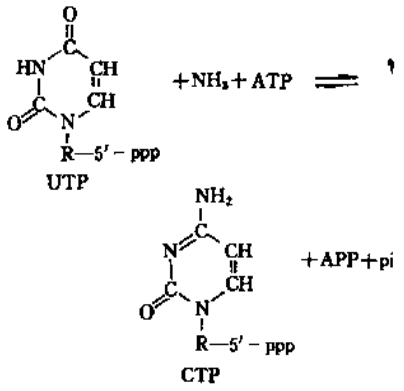



(5) 异构酶类 (isomerases) 催化同分异构体的互相转变，按异构化的类型可分成多种亚类，例如催化醛糖与酮糖互相转变的木糖异构酶，催化 L-型氨基酸与 D-氨基酸互变的氨基酸消旋酶，催化分子内氧化还原反应的磷酸葡萄糖异构酶等。

(6) 连接酶类 (ligases) 也称合成酶类。系指能将两种物质合成一种物质，并必须与 ATP 的分解相偶联的酶，催化反应通式如下：

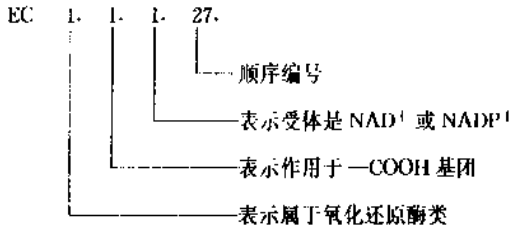
$$X+Y+ATP \longrightarrow XY+ADP+Pi$$

例如，UTP：氨连接酶（CTP 合成酶）催化以下反应：



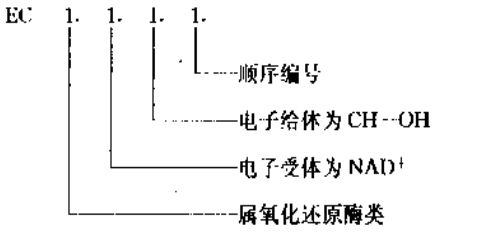

这六大类酶的每一大类按底物中被作用的基团或键的特点分为若干亚类，这个亚类还可再分为若干亚亚类。

在系统分类法中，每个酶都有一个由四个数字组成的分类编号，第一个数字表示该酶所属的大类，第二、第三个数字分别表示它所属的亚类与亚亚类，第四个数字是该酶在亚亚类中的顺序编号，在分类编号之前往往冠以 EC (Enzyme Commission，酶学委员会的缩写)。例如乳酸：$NAD^+$ 氧化还原酶（乳酸脱氢酶）的系统分类编号为 EC 1.1.1.27.，其含义如下。

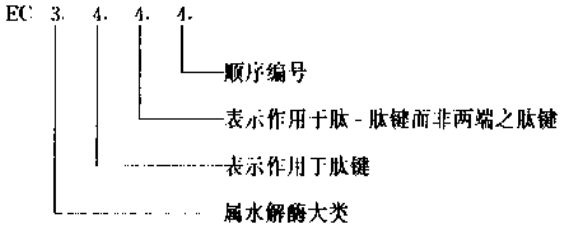



对氧化还原酶来说第二个数字表示氧化还原反应电子给体基团的类型，对转移酶来说，此数字表示被转移的基团的性质，水解酶表示被水解键的类型，裂解酶表示被裂解键的类型，异构酶表示异构作用的类型，连接酶表示生成键的类型，第三个数字也表示该酶在该亚类中所具有的含义。

例如乙醇脱氢酶，编号为 EC 1.1.1.1.，其含义如下。




又如胰蛋白酶，编号为 EC 3.4.4.4.，其含义如下。




各大类中亚类、亚亚类的具体分类规则可查有关手册。

## 2. 酶的组成[4,5]

所有酶都是蛋白质。它具有蛋白质的一切属性，具有一、二、三、四级结构和两性电解质性质，也可受到某些物理及化学因素（强热、紫外线照射，强酸、强碱、有机溶剂、重金属等）的作用而变性失活。酶的分子量很大，不能透析，水溶液呈胶体性质，它可被蛋白酶所水解，但酶与非酶蛋白质之区别在于它的催化性质与专一性。

根据酶蛋白分子的特点可将酶分为三类，即单体酶，寡聚酶及多酶体系。单体酶由一条肽链组成，分子量 13000～35000。寡聚酶由几个甚至几十个亚基所组成，分子量从 35000 到数百万，这些亚基可以是相同的也可以是不同的多肽链，亚基之间不是共价结合，而是靠次价键（静电吸引力、氢键、疏水键或范德华力）聚合成一定的空间构型（四级结构），很容易分开。而多酶体系则是由几种酶彼此嵌合形成的复合体，分子量都在几百万以上，它可以催化一系列的连续反应。

酶按其化学组成是简单蛋白质还是复合蛋白质，而区分为单纯酶和结合酶两类。单纯酶的活性仅由蛋白质的结构所决定，如胰蛋白酶、脂肪酶等；而结合酶则其催化活性决定于蛋白质及非蛋白质的部分。

结合酶由蛋白质和非蛋白质两部分组成，其中的非蛋白质部分称为辅助因子(cofactor)，蛋白质部分称酶蛋白 (apoenzyme)，两者只有结合在一起时才表现出酶的催化活性。由辅助因子与酶蛋白结合而成的复合体称全酶 (holoenzyme) 在催化反应中酶蛋白决定了酶的专一性，而辅助因子则决定酶的催化作用。

辅助因子或为金属离子、或为小分子有机物。大多数辅助因子与酶蛋白的结合比较松弛，用透析或超滤可使二者分离，导致酶的可逆性失活。这类辅助因子，例如过氧化氢酶中的 $Fe^{3+}$，D-氨基酸氧化酶中的黄素腺嘌呤二核苷酸 (FAD)，这类辅助因子中由小分子有机物构成的称辅酶(coenzyme)。而有机辅助因子同酶蛋白结合很紧，不易用一般的透析或超滤将其同酶蛋白分开者称为辅基(prosthetic group)。例如细胞色素氧化酶的辅基为铁卟啉，葡萄糖氧化酶的辅基FAD等。辅酶同辅基之区别在于它们与酶蛋白间的结合牢度不同，但并无本质差别。多数的辅酶是由核苷酸、维生素、五碳糖和其他成分所构成，辅酶中的维生素几乎全是B族维生素(如 $B_1$，$B_2$，$B_6$，尼克酸，生物素，叶酸，$B_{12}$等等)。辅酶能与不同的酶蛋白结合成许多种不同专一性的酶，这些酶可催化不同的底物起同一类的化学反应，例如乙醇脱氢酶与乳酸脱氢酶的辅酶均为NAD(烟酰胺腺嘌呤二核苷酸)都可催化脱氢反应，但前者催化乙醇脱氢，后者则催化乳酸的脱氢。

有些金属离子是酶表现活性所必需外，也是酶的稳定所不可缺少者。例如 $Ca^{2+}$ 之于细菌 $\alpha$-淀粉酶，$Mg^{2+}$ 之于葡萄糖异构酶，$Cu^{2+}$ 为超氧化物歧化酶（人血）活性所必需，而 $Zn^{2+}$ 则为此酶稳定所必需。有些金属离子为某些酶所必需，但对另一种酶却为有害，例如 $Ca^{2+}$ 可活化细菌 $\alpha$-淀粉酶，但对葡萄糖异构酶来说却属有害，$Fe^{3+}$ 对过氧化氢酶有激活作用，然而对脲酶有抑制作用。

## 3. 酶的性质与催化反应[4,5]

酶是生物催化剂，它具有催化剂的共性。例如能加速自发进行的反应，缩短可逆反应达到平衡点所需的时间，而不能改变平衡点，在完成催化反应后本身不发生任何变化，但它也具有不同于一般催化剂的如下特点：

(1) 一般催化剂为小分子，而酶却为大分子，具有大分子的各种性质。

(2) 酶本身是蛋白质，只有蛋白质的共性，在较高温度或过大过小酸碱度下容易变性失活，酶反应在温和条件下进行不需要高温、高压或强碱强酸的反应条件。

(3) 酶对反应物及反应有专一性，一种酶只对一类或一种底物（受酶作用的物质）发生特定的催化作用。

(4) 酶催化的反应所需活化能极低，故反应效率极高，比一般催化剂高 $10^7$～$10^{13}$倍。

(5) 酶反应可受到各种因素（温度、pH、酶与底物浓度、抑制剂与激活剂等等）的调节或控制：

在底物过量存在下，各种条件恒定时，酶反应的初速度取决于反应系统中的酶量，此时反应速度与酶量成正比，酶量加倍则所需反应时间可缩短一半，酶量只影响达到平衡时的速度。

若反应系统的酶量保持恒定，反应时间受到底物和产物浓度、激活剂与抑制剂之有无以及pH与温度的影响。在规定条件下测定酶的最适反应pH是一种酶的特征，在最适pH时，酶活性最大、最适pH的范围是因酶而异，在最适pH范围两端、酶活性迅速下降，甚至消失。例如用酪蛋白为底物时，黑曲霉酸性蛋白酶的最适反应pH为2～3，细菌碱性蛋白酶之最适pH为9～11，高于或低于此值时，活化迅速下降乃至消失。即使同一酶的最适pH，也因作用底物及温度不同而异。

一种酶的pH稳定范围，通常是高于或低于最适pH几个单位。

温度对酶反应速度的影响有两个方面，一是加热可促进酶反应，另一方面加热可使酶失活，最适温度取决于这二方面的平衡。在不至引起酶失活的温度下，大致上每升高10℃，反应速度增加一倍，例如在70℃时，葡萄糖异构酶转化葡萄糖成为果糖的量是60℃时的二倍。

## 4. 酶反应的专一性[4,5]

大多数的酶具有高度的专一性，它只催化一种反应，或只作用于化合物的一种异构体。但也有些酶其专一性不很严格，可催化几种有关的反应。同一种反应也可由专一性各异而来源不同的酶类所催化。可用简单化学反应式表示的生物物质的转化，往往需要许多酶的协同作用才能完成，这足以说明为什么在一个生物细胞内需要成千上百种酶存在的理由。已知自然界中存在的酶已超过2000多种，其中约1/10已被分离作成了结晶。

生物体不同器官的细胞所产酶在种类上、数量上，大多数是根据需要生产的，但有些细胞可过量生产。酶的生产受细胞内基因的控制，某些类型的细胞可显著生产某一类酶。动物腺体之细胞，粘液膜。某些植物之种子、果实、茎叶以及广泛的微生物都可以大量生物合成某些酶类，可用为工业上生产酶的资源。

酶的专一性大致可分为三种类型：即绝对专一性，相对专一性和立体异构专一性。

(1) 绝对专一性　只催化一种底物反应，例如脲酶只能催化尿素水解成为 $CO_2$ 与氨，而对其他底物不起作用。又如延胡索酸水化酶只作用于延胡索酸或L-苹果酸，而不作用于任何结构上类似的化合物，如D-苹果酸、

顺丁烯二酸、丙二酸等。

(2) 相对专一性 这些酶的专一性不像绝对专一性所要求的那么严格，它们能作用于一类化合物或一类化学键，其底物并不限定于一种。相对专一性有两种，一为族专一性或基团专一性，另一为键专一性。

a. 族专一性 这类酶能作用于一系列结构类似的底物，对键两端的基团要求程度不同，对其中一个基团的要求严格，而对另一基团要求并不严格，例如D-氨基酸氧化酶可催化许多D-氨基酸的氧化作用，对氨基酸侧链的要求很低。又如α-D-葡萄糖苷酶作用于D-糖苷键，并要求α-糖苷键的一端必须有葡萄糖基团，而对键的另一端则无严格要求，因此它可催化蔗糖或麦芽糖水解，但不能催化乳糖或纤维二糖（属β-葡萄糖苷）水解。

b. 键专一性 这类酶专一性比族类专一性还低只作用一定的键，而对两端基团并无严格要求，例如酯酶可催化酯键水解，而对酯键两端基团无严格要求，又如磷酸酶无论对磷酸酯，醇磷酸酯或酚磷酸酯都可起水解作用，只是在反应速度上有差异。

有些酶仅对底物分子内部的键有作用，而另一些酶则仅作用于淀粉或葡萄糖聚合物长链之末端，例如α-淀粉酶只水解淀粉或葡萄糖长链的内部α-1,4-葡萄糖苷键，使生成糊精或低聚糖，β-淀粉酶则仅水解淀粉或葡萄糖分子链非还原性末端生成麦芽粉。

## 5. 酶反应动力学[4~6]

酶反应动力学所研究的内容是各种因素对酶催化反应速度的影响，这些因素包括底物浓度，酶浓度，产物、pH、温度、抑制剂和激活剂等。研究酶反应动力学对了解酶的作用机制，选择合适的生产工艺及酶反应器设计有重要意义。

在酶反应过程中，酶首先与底物结合，完成反应后再解离成为产物与酶。当底物浓度低时，酶反应速度正比于底物浓度，单位时间内底物转化成产物的量保持恒定，呈一级反应。随着底物浓度的增加反应速度不再按正比增大，当底物浓度增加到一定程度时，反应速度不再上升，此时反应为零级反应。介于一级反应与零级反应之间的一段为混合级反应。在底物浓度过量下，则酶反应速度正比于酶浓度。

为在酶浓度一定下，底物浓度对反应速度之影响如图1所示。在一级反应区段，酶分子未被底物所饱和（活性中心未被充满），故反应速度可随底物浓度而改变。随着底物分子的增加，活性中心充满底物后反应速度不再随底物浓度增加而上升，此时为零级反应。

反应速度与底物浓度之关系可用米氏方程或(Michaelis Menten equation) 来表示：

$$V=\frac{V_{max}[S]}{K_m+[S]}$$

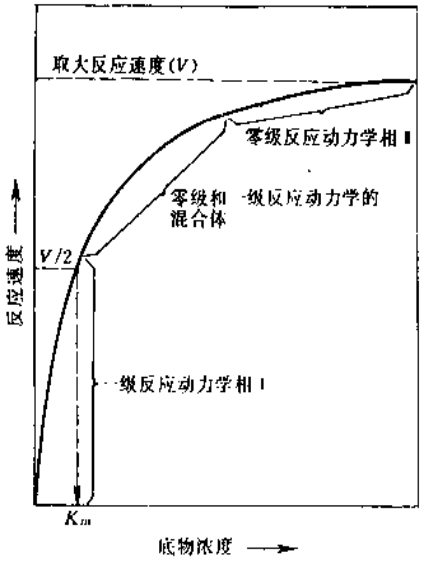



图1 底物浓度对反应速度之影响（设酶浓度为恒定）

式中 $V$——某一底物浓度$S$时的所测得的反应速度；

$K_m$——米氏常数，用浓度单位来表示；

$V_{max}$——是酶被底物饱和时之最大反应速度。

当$V=\frac{1}{2}V_{max}$时，由米氏方程式可得：

$$\frac{1}{2}V_{max}=\frac{V_{max}[S]}{K_m+[S]}$$

$$\frac{1}{2}=\frac{[S]}{K_m+[S]} \qquad 则\ K_m=[S]$$

可见米氏常数$K_m$是酶反应达到最大反应速度一半时所需的底物浓度，这即是米氏常数的物理意义。

$K_m$值是酶的特征常数之一，与酶浓度无关，不同的酶有不同的$K_m$值，但同一酶作用不同底物的$K_m$也不同。在一定底物、一定pH、一定温度下，通过$K_m$的测定可鉴定不同的酶。

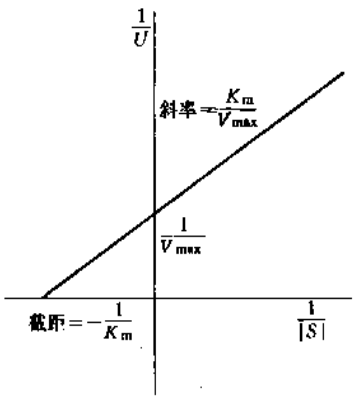



图2 典型Lineweaver Burk图

实用上可将米氏方程式转变成直线方程式(Lineweaver-Burk 方程式)：

$$\frac{1}{V}=\frac{K_m}{K_{max}}\left(\frac{1}{[S]}\right)+\frac{1}{V_{max}}$$

如图 2 所示，设若速度的倒数与其相应的底物浓度的倒数是变数，则 $K_m/V_{max}$ 是直线的斜率，而 $1/V_{max}$ 是截距。在测常数 $K_m$ 时，可将直线延伸到 $1/V=0$，则更为精确。

## 6. 抑制剂对酶反应的影响[5,6]

有些物质可同酶分子上某些基团结合而引起酶活性降低甚至消失，这种现象称为抑制作用，引起抑制作用的物质称为酶抑制剂。

按抑制剂与酶的作用方式，可将抑制作用分为不可逆与可逆性抑制和竞争性抑制与非竞争性抑制两种。

(1) 不可逆抑制　是因抑制剂同酶发生牢固的共价结合而引起失活，例如神经毒气二异丙基磷酰氟与糜蛋白酶活性中心的丝氨酸起不可逆反应而引起的酶失活，失活的程度视抑制剂浓度而异，其作用与酶量减少的情况相同。不可逆失活不可能用透析、稀释、超滤等法将抑制剂去除而恢复酶活性，增加底物浓度也不能解除抑制。常见抑制剂有有机磷化合物、有机汞、有机砷化合物、氰化物以及重金属、烷基化剂等等。由于不同的抑制剂可与不同的酶分子中的不同氨基酸和基团反应，故通过向酶添加已知抑制剂来改变其活性，借此以了解酶有关活性中心的性质。

(2) 可逆性抑制　在可逆性抑制中酶同抑制剂的结合是可逆的，抑制剂同酶、同底物或同酶-底物复合物之间的结合是可以解除的。抑制剂通常是在结构上类似于底物的一些化合物，通过透析可使之解离而除去。

可逆性抑制可分为竞争性抑制与非竞争性抑制两类：造成竞争性抑制的抑制本身是为第二底物或作用类似于底物的物质，它同主要底物竞争同一活性中心而引起抑制。抑制程度取决于酶同两种底物间的亲和力和两种底物之相对浓度。例如将木糖加到含葡萄糖异构酶的葡萄糖溶液中，因酶对木糖之 $K_m$ 比对葡萄糖的 $K_m$ 为小，葡萄糖异构酶乃优先同木糖作用，因而少量木糖便可阻滞葡萄糖的异构化反应，反应完全时，可以 Michaelis-Menten 曲线上反映出来（见图 3）。

非竞争抑制是由于酶同时与底物和抑制剂相结合，形成的中间物不能进一步分解而引起的酶活性下降，这类抑制剂与酶活性中心以外的基团结合，不与底物竞争活性中心，这类抑制剂在结构上与底物无关。例如将乙醛加到正在受醇脱氢酶作用的乙醇中（乙醛是醇脱氢反应之产物），从图 4 可见，可使最大反应速度下降，但 $K_m$ 不变。

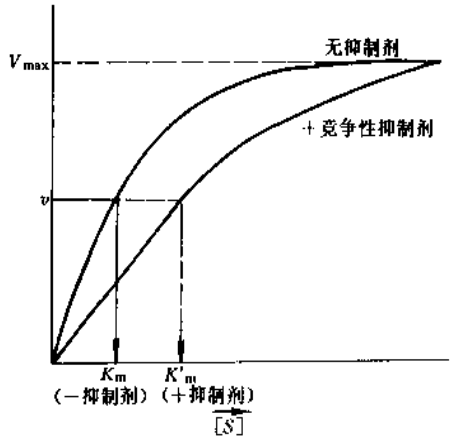



图 3　在有竞争性抑制与无抑制的情况下，反应速度 $V$ 同底物浓度 $S$ 间的关系

注意：不论有无抑制剂存在 $K_m$ 之变动不影响 $V_{max}$

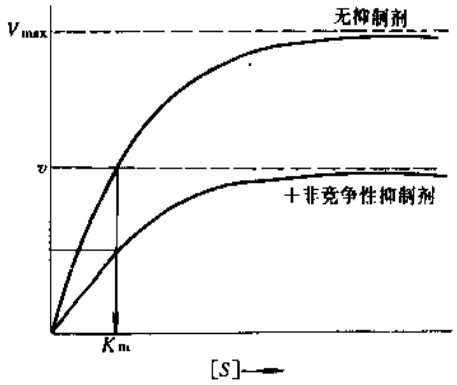



图 4　在有非竞争性抑制或无抑制的情况下，反应速度 $V$ 同底物浓度 $S$ 间的关系

注意：$V_{max}$ 的变动不改变 $K_m$

## 参考文献

[1] 胡学智，“绪论”，载于张树政主编，《酶制剂工业》，上册，1 页，科学出版社，北京，1984 年。

[2] 胡学智，《酶制剂生产技术》，1 页，化学工业出版社，北京，1994 年。

[3] 王庆诚，“酶学基本原理”，载于张树政主编，《酶制剂工业》，上册，12 页，科学出版社，北京，1984 年。

[4] 方允中、陈能乾，《医学酶学》，4 页，人民卫生出版社，北京，1984 年。

[5] 同[2]，24 页。

[6] 袁勤生、赵健、王维育主编，《应用酶学》，华东理工大学出版社，上海，1994 年。

mei 2. gongyemei

# 酶 2. 工业酶 Enzymes 2. Industrial

胡学智 上海市工业微生物研究所


1. **来源** …… 477
2. **微生物酶** …… 478
3. **酶的提取与酶制剂的制备** …… 478
3.1. 酶的提取 …… 478
3.2. 酶制剂的制备 …… 478
3.3. 稳定化 …… 479
4. **重要酶制剂** …… 479
4.1. 淀粉酶 …… 479
4.1.1. α-淀粉酶 …… 479
4.1.2. β-淀粉酶 …… 480
4.1.3. 葡萄糖淀粉酶 …… 480
4.1.4. 切枝酶 …… 481
4.1.5. 环麦芽糊精葡萄糖基转移酶 …… 481
4.1.6. 其他淀粉酶 …… 481
4.2. 葡萄糖异构酶 …… 481
4.3. β-葡聚糖酶 …… 482
4.4. 果胶酶 …… 482
4.5. 纤维素酶 …… 483
4.6. 半纤维素酶 …… 483
4.7. 转化酶 …… 483
4.8. 乳糖酶 …… 483
4.9. 麦芽糖酶 …… 483
4.10. 蔗二糖酶 …… 484
4.11. 菊粉酶 …… 484
4.12. 柚苷酶 …… 484
4.13. 花青素酶 …… 484
4.14. 葡萄糖氧化酶 …… 484
4.15. 过氧化物酶 …… 484
4.16. 过氧化氢酶 …… 485
4.17. 脲酶 …… 485
4.18. 溶菌酶 …… 485
4.19. 5′-磷酸二酯酶 …… 485
4.20. 脂肪酶 …… 485
4.21. 脂肪氧合酶 …… 486
4.22. 蛋白酶 …… 486
4.22.1. 植物蛋白酶 …… 487
4.22.2. 动物蛋白酶 …… 487
4.22.3. 微生物蛋白酶 …… 487
4.23. 凝乳酶 …… 488
4.24. 超氧化物歧化酶 …… 488
5. **酶在氨基酸制造上的作用** …… 488
6. **酶用于抗生素修饰和合成** …… 489
7. **商品酶制剂的规格标准** …… 489
8. **酶活力的测定** …… 489
9. **酶制剂生产与使用的安全与卫生** …… 490
10. **制造厂商** …… 490
11. **展望** …… 490

**附表 重要工业酶制剂** …… 492

**参考文献** …… 493


工业酶[1]是工业上制造产品过程中作为催化剂使用的酶制剂，对其剂型及纯度的要求因使用目的不同而异，有的只是含酶材料的粗粉（如胰脏干粉、木瓜乳汁干粉、麦芽粉以及粉碎的麸曲等，有的则是略加净化而浓缩的发酵液（例如α-淀粉酶，糖化酶、果胶酶等），有的是酶的提取液用盐析、有机溶剂沉淀而作成的粉状粗品（例如食品工业用淀粉酶、蛋白酶等），有的是直接使用细胞（如乳糖酶、葡萄糖异构酶、青霉素酰化酶等），但有时也需要使用纯度很高的酶（例如制备高活力固定化胞外葡萄糖异构酶、固定化青霉素酰化酶等）。

## 1. 来 源[2,3]

酶按其来源可分为动物酶、植物酶和微生物酶三类，某些动物组织（如胰腺——淀粉酶、蛋白酶、幼畜舌腺——脂肪酶，胃膜——蛋白酶），植物种子果实（如木瓜——蛋白酶，无花果——蛋白酶，大豆、山芋——β-

淀粉酶，麦芽——淀粉酶，辣根——过氧化氢酶等）都是提取酶的原料，而微生物更是酶的丰富来源，几乎所有的动植物酶都可通过微生物发酵来生产，微生物种类多，繁殖快，通过菌种改良，在良好的培养条件下，可以合成相当细胞蛋白质60%的酶蛋白，是工业酶的主要来源。

酶是活细胞所产生的，可分为胞内酶与胞外酶二类，胞外酶在细胞内合成后可分泌到细胞外，而胞内酶则同细胞结合一起，需将细胞破碎而后用适当方法提取出来。大多数水解酶如蛋白酶、淀粉酶等等为胞外酶，而多数参与代谢的酶是为胞内酶。

## 2. 微生物酶[3,4]

微生物酶的制造方法，通常是筛选合适的微生物后，采用固体或液体深层培养方法，用一定组成的培养基，在一定温度、pH、通气量下培养适当时间，待酶产量达高峰时，停止培养而用适当方法来提取酶。

所谓固体培养是利用麸皮，或再添加适量米糠，豆粕，玉米粉及微量元素，加50～60%水拌匀后，蒸热、冷却到30℃左右，接种微生物菌种后，置浅盘（1～2cm厚）中，在相对湿度80～90%下培养。或将接种后的培养基，在通风池中或制曲机中，通入一定湿度与温度的净化空气进行培养，此法生产效率较高，占地面积少。霉菌因耐干性较好，能在湿度较低环境生长，故较适合于作固体培养。

深层培养法是工业酶制剂生产的主要手段，采用发酵罐培养。培养是在一定的温度和强烈搅拌，并通入无菌空气下进行的，发酵罐的容积一般为10～20m³，也有大到50～200m³的，深层培养法设备占地面积少，生产效率高，但动力消耗大，技术管理要求严格，特别是防止染菌是生产成败的关键。

工业上生产酶的微生物主要是芽孢杆菌和真菌。用于工业酶生产的微生物，不仅要求菌种的遗传性稳定、酶的产量高，还必须考虑菌种的安全性，应当是非致病性的，不产生毒素和抗生素、激素等生理活性物质。一个新菌种在用于工业生产前必须通过一系列毒性试验，证明安全方才允许使用。

自然界分离的菌种，酶的产量一般都比较低，现在工业上所用生产菌株都是屡经人工改良的突变株，产酶能力已是原始菌株的几十倍乃至几百倍，例如生产淀粉葡萄糖苷酶的黑曲霉变异株，其产酶能力，已达原始菌株的100倍以上。利用物理、化学等强烈因子处理改良菌种的方法，已经运用了50年至今仍不失为选育高产菌株的有效手段。近年迅速发展的遗传工程则在改良微生物产酶状态方面已取得重大进展，正在进入实用阶段，它结合强烈因子诱变处理将成为菌种改良的主要手段。

## 3. 酶的提取与酶制剂的制备[5]

### 3.1. 酶的提取

工业酶根据用途不同对酶纯度要求各异，有些酶不必提纯，含酶的材料直接可以作为酶来使用，例如啤酒生产时作为糖化剂的麦芽，只需干燥粉碎即可使用。含胞内葡萄糖异构酶的链霉菌，可直接使用细胞于葡萄糖的异构化，富含乳糖酶的酵母细胞可略加处理后用于牛奶脱乳糖，此外淀粉加工用的α-淀粉酶，糖化酶等均是微生物胞外酶，通常是使用浓缩的发酵滤液，也毋需进一步加工。有些胞内酶在制成无细胞酶制剂时，必须先将细胞破碎，以利酶的抽提，常用的破碎细胞的方法有机械法如研磨法、压力破碎法和超声波法等。工业上大规模破碎细胞常用细胞擂碎器或高压匀浆泵处理，后者将细胞在几kPa即数百kgf/cm²高压下喷出，在压力骤降下冲击在撞环上，经反复多次挤压冲击，破碎率可达95%以上。小规模处理可用石英砂研磨或在冷却下用10kHz超声波处理，处理时间视细胞膜结构而异，自10～60min不等。在低温下将细胞用丙酮处理，改变细胞膜的透性，也可使胞内酶容易地抽提出来。此外利用溶菌酶或利用菌体自溶酶的作用，来破碎细胞也是常用之法，例如多数革兰氏阳性细菌的细胞，在有卵清溶菌酶存在下，保温一定时间，可充分破壁。链霉菌胞内葡萄糖异构酶，酵母细胞内的一些酶，可以在甲苯、氯仿、乙酸乙酯等防腐剂存在下，保温一定时间使细胞自溶而溶出。由于有些胞内酶通常是与细胞壁或细胞颗粒结合一起难溶于水，即使细胞破壁后仍难用水抽提出来，可向抽提液添加少量丁醇等有机溶剂或表面活性剂来提高提取得率。

### 3.2. 酶制剂的制备

大多数的工业酶制剂是液体酶，系滤去菌体等固形物的发酵液或组织抽提液，采用薄膜蒸发、超滤等方法浓缩后添加稳定剂与防腐剂而成。若有必要作成粉状干燥的酶制剂则可向酶液添加一定比例的与水可互溶的溶剂如丙酮、甲醇、乙醇、异丙醇以及这些溶剂的混合物，在一定pH下，使酶蛋白沉淀而同酶液中大量杂蛋白及其他杂质相分离。溶剂与酶液之比例若是丙酮则为0.5～1.5∶1，若为乙醇则是2.5∶1～4.0∶1，为节省溶剂，酶液宜先经超滤浓缩。酶在溶剂水溶液中颇不稳定，故操作时宜在0～10℃下进行，时间愈短愈好，通常只有几分钟。

已沉淀之酶，在加有硅藻土为助滤剂下，用板框压滤机或用离心机进行固液分离。工业上离心机可采用管式高速离心机，含溶剂之酶泥可置低温下（20～50℃）真空干燥，然后磨粉，测活力，标准化和包装。也可将酶泥溶于少量水中用喷雾干燥法作成产品。

除溶剂沉淀酶外，也可使用盐析法，向澄清浓缩的酶液，添加硫酸铵或硫酸钠至一定浓度，使杂蛋白和酶沉淀而析出。为了制取高纯度之酶，可采用分级沉淀法，向酶液先添加硫酸铵至一定浓度，使大部分杂蛋白盐析沉淀，除去后，继续加硫酸铵到所需浓度，使酶充分沉淀，这样的酶纯度较高。使用高度纯化的酶可消除或减少杂酶所引起的副反应，例如毛霉凝乳酶中常夹有酸性蛋白酶，可引起蛋白质水解并导致乳酪发生苦味，细菌 α-淀粉酶常含有蛋白酶，妨碍淀粉原料加工，黑曲霉糖化酶中，常含有葡萄糖苷转移酶，能影响淀粉糖化收率，为此这些有害杂酶需要加以除去。利用杂酶与目的酶对温度、pH 敏感程度的不同，有时可用简单的加热，调节酸碱度等方法使杂酶失活，例如 α-淀粉酶中夹杂之蛋白酶，可用加热方法消除，糖化酶中的葡萄糖苷转移酶则可用酸处理，白土吸附等法除去。制备纯度更高的酶，应采用其他手段，一切用于蛋白质提纯的手段都可用在酶的提纯上，例如分级沉淀，离子交换法，吸附法，凝胶过滤，亲和层析法等等都是提纯酶的常用方法。

### 3.3. 稳定化

酶制剂的稳定化是制备酶制剂的重要环节，酶制剂的配方中，根据情况应含有稳定剂、活化剂、防腐剂与缓冲剂等物质以利酶的久贮。

通常添加于酶制剂中的 pH 缓冲剂有磷酸盐，柠檬酸盐及其他有机酸与无机酸，防腐剂方面有苯甲酸盐、苯甲酸酯、山梨酸盐，稳定剂则有氯化钠、甘油、山梨醇、丙二醇、蔗糖等等，此外柠檬酸盐、乙二胺四乙酸（EDTA）等金属螯合剂亦常用来作为对重金属有敏感的酶的稳定剂。酶的活化剂有钙盐（是 α-淀粉酶、蛋白酶等的活化剂、稳定剂），亚硫酸盐、镁盐、钴盐等。

为了将酶稀释到一定活性，酶制剂中常用的填料有高岭土、乳糖、乳清粉、木屑、淀粉、硅藻土、食盐、甘露醇，当然水也是液体酶的主要稀释剂。

## 4. 重要酶制剂[6~9]

1991 年世界酶制剂的市场的销售金额约 6 亿美元，总产量约 100kt。工业酶的主要应用对象是食品工业占 58%、洗涤剂占 25%、纤维工业 5%、其他 12.5%，预测 2000 年时，酶在食品与洗涤剂工业以外的领域中的应用将得到显著发展。届时酶市场将比 1985 年增长一倍。表 1 是欧共体统计的 1985 年世界酶制剂市场销售情况。表 2 是工业酶制剂在各领域中的销售分布。各种有重要工业价值的酶介绍于下。

表 1　1985 年世界酶制剂市场销售情况

| 酶 | 用　途 | 金　额<br>百万美元 | % |
|---|---|---|---|
| 细菌蛋白酶 | 洗涤剂 | 140 | 35 |
| 糖化酶 | 淀粉加工 | 52 | 13 |
| 葡萄糖异构酶 | 生产果葡糖浆 | 48 | 12 |
| 细菌淀粉酶 | 啤酒、淀粉加工 | 40 | 10 |
| 果胶酶 | 果蔬加工 | 36 | 9 |
| 凝乳酶 | 干酪生产 | 36 | 9 |
| 真菌淀粉酶 | 制造面包、高麦芽糖浆生产 | 12 | 3 |
| 真菌蛋白酶 | 果汁、饮料制造 | 8 | 2 |
| 其他酶 | | 28 | 7 |
| 总计 | | 400 | 100 |

表 2　工业酶制剂在各领域中的销售分布，%

| 领　域 | 1970 年 | 1985 年 | 2000 年 |
|---|---|---|---|
| 洗涤剂 | 60 | 38 | 32 |
| 淀粉糖浆工业 | 18 | 37 | 19 |
| 乳品工业 | 10 | 7 | 5 |
| 其他食品工业 | 8 | 11 | 19 |
| 其他非食品工业 | 4 | 5.7 | 25 |

### 4.1. 淀粉酶[10~12]

淀粉酶（amylase）系水解淀粉、糖原和它们的降解产物的酶类，广泛存在于动植物组织和微生物界，是工业酶制剂中具有广泛用途产量最大的酶制剂之一。各种淀粉酶水解淀粉的方式不同，有的只水解 α-1,4-糖苷键，有的还可水解 α-1,6-糖苷键，有的从分子内部水解糖苷键，有的只从淀粉（或葡聚糖）分子非还原性末端水解糖苷键，有的酶还具有葡萄糖苷转移作用。

按酶的水解方式，与工业应用有关的淀粉酶可分为 α-淀粉酶，β-淀粉酶，葡萄糖淀粉酶，环糊精葡萄糖基转移酶、切枝酶，以及其他淀粉酶等多种。

#### 4.1.1. α-淀粉酶

这种酶可从淀粉分子内部任意水解 α-1,4-键，使淀粉分子迅速降解，随着淀粉分子的降解，粘度下降，碘反应由蓝变紫，再转变成红色、棕色以至无色。α-淀粉酶作用于支链淀粉时，不能水解分支点的 α-1,6-键，但可以或越过 1,6-键而切开分子内部的 α-1,4-键，水解终产物为麦芽糖和大量带 α-1,6 键的小分子糊精及少量的葡萄糖，对分子量大的底物比分子量小的底物容易水解。

α-淀粉酶（α-amylase）广泛存在于动物（唾液、胰脏）、植物（麦芽等）和微生物中。工业上大量生产的 α-淀粉酶，是来自解淀粉芽孢杆菌、地衣芽孢杆菌等芽孢杆菌和米曲霉、黑曲霉等真菌以及胰脏、麦芽的 α-淀粉酶。不同来源的酶，其最适反应温度，热稳定性，最适作用 pH 和其他特性各异，适合于不同的用途。芽孢杆菌 α-淀粉

酶最适 pH 6～7，热稳定性较高（解淀粉芽孢杆菌 70～75℃，地衣芽孢杆菌 90～95℃），适用于需要高温下反应的棉布退浆和淀粉加工之液化。真菌 α-淀粉酶热稳定性较低，在 50～70℃，以其水解物中麦芽糖含量高，故适合于生产高麦芽糖浆和面包制造处理面团之用。

因 α-淀粉酶不能作用天然淀粉，故生淀粉在受 α-淀粉酶作用前，淀粉乳必须先经加热糊化。山芋、马铃薯等地下根茎淀粉可用较低温度糊化，而玉米等谷物淀粉需用较高温度，在 75℃左右糊化。淀粉一经糊化、粘度立即上升，无法操作，使用 α-淀粉酶处理，可使粘度迅速降低，此过程叫做“液化”。淀粉液化后，分子量降低，失去粘性，而有利于泵送及加工操作，并暴露出更多的非还原性末端有利于外切型淀粉酶（淀粉葡萄苷酶、β-淀粉酶）的作用。

α-淀粉酶是金属酶，酶分子中含 $Ca^{2+}$，$Ca^{2+}$ 是保持酶的稳定与活性化所不可缺的。

工业上细菌 α-淀粉酶主要用于棉布退浆、淀粉糖（麦芽糖、葡萄糖、果葡糖浆等）生产，酒精、啤酒酿造、发酵培养基之调制、制造糊精等等，用以液化淀粉。真菌 α-淀粉酶主要用于生产流动性良好之高麦芽糖浆以及面包制造用以改良发酵性。麦芽、胰脏之 α-淀粉酶主要供消化剂制造，α-淀粉酶还用于饲料添加剂。

### 4.1.2. β-淀粉酶

β-淀粉酶（β-amylase）是啤酒酿造、饴糖（麦芽糖浆）制造的主要糖化剂。这种酶水解淀粉时，可从淀粉分子非还原性末端依次切开 α-1,4-键而生成麦芽糖，但是它不能水解支链淀粉的 α-1,6-键、也不能越过分枝点的 α-1,6-键去切开底物分子内部 α-1,4-键。在达到分支点前 2～3 个葡萄糖残基时就停止不前，而留下大分子的极限糊精。一般淀粉分子中 80～85% 为支链淀粉，故用 β-淀粉酶水解淀粉、麦芽糖的生成量，通常不超过 50%，除非同时用脱枝酶处理来切开分支点的 α-1,6-键。

β-淀粉酶广泛存在于谷物（麦芽、小麦、裸麦），山芋和大豆等植物及各种微生物中，微生物 β-淀粉酶是 1974 年才发现的。已发现生产 β-淀粉酶的微生物有芽孢杆菌，假单孢杆菌和放线菌的某些种。其中蜡状芽孢杆菌辜状变异株在生产 β-淀粉酶的同时，还产生脱枝酶，后者可切开 α-1,6-键，从而可使淀粉生成麦芽糖的得率提高到 90% 以上。但由于酶的最适反应 pH 较高（pH 7 左右）和热稳定性稍差，工业上仍使用来自山芋、大麦和大豆的酶来生产麦芽糖。近来发现某些放线菌可水解淀粉生成麦芽糖，转化率可达 80%，这种酶的作用机制与 β-淀粉酶不同，称之为麦芽糖生成酶。

植物 β-淀粉酶的最适 pH 5.0～6.0，在 pH 5～8 范围内稳定，最适反应温度 50～60℃，细菌 β-淀粉酶的最适 pH 6～7，最适反应温度约为 50℃。β 淀粉酶的活性中心都含有巯基（—SH），巯基试剂能使之失活，半胱氨酸可使之复活。

利用麦芽 β-淀粉酶制造麦芽糖浆（饴糖）的过程如下：将大米浸水淘净，水磨成含固形物 30% 的粉浆，乃添加 0.1～0.3% $CaCl_2$ 和细菌 α-淀粉酶 0.05～0.1%，85～90℃液化到碘反应消失。冷却到 55℃加 1～2% 鲜麦芽浆在 pH 5.5 左右，保温糖化 3～4h，此时麦芽糖生成量达到 40～50%。加热到 90℃凝固蛋白质，过滤后将滤液蒸空浓缩到固形物含量 75～86% 即为成品。若在糖化时并用脱枝酶，则产品中麦芽糖的含量可提高到 70% 以上，这种糖浆叫高麦芽糖浆，是糖果工业良好原料，用高麦芽糖浆代葡萄糖浆生产的硬糖不易潮解，可防止砂糖结晶，提高硬糖保藏性。

### 4.1.3. 葡萄糖淀粉酶

葡萄糖淀粉酶（glucoamylase）又称淀粉葡萄糖苷酶（amyloglucosidase）或糖化酶。此酶可从淀粉、糖原、糊精等分子的非还原性末端依次水解 α-1,4-键生成葡萄糖，也可水解麦芽糖和支链淀粉分支点 α-1,6-键，还可可逆地催化葡萄糖基的转移反应，将一个葡萄糖分子转移到另一葡萄糖分子的 α-1,4-键或 α-1,6-键，形成种种寡糖。淀粉受葡萄糖淀粉酶作用后，可完全水解成 β-葡萄糖。

此酶只存在于微生物，主要是真菌中，工业上由根霉、黑曲霉培养物中提取。糖化酶是一种重要的糖化剂，在淀粉糖浆、葡萄糖、蒸馏酒、酒精、发酵工业生产中，用以转化淀粉成为可发酵性的葡萄糖，也大量用作饲料添加剂。酶的最适反应温度 55～60℃，最适 pH 4.5～5.5，视菌株而稍异。

在用双酶法制造葡萄糖时，先将淀粉加水调成含量 30～40% 的粉浆，调节到 pH 6.0，加入 0.1～0.5% 细菌耐热性 α-淀粉酶，在搅拌下升温到 90～100℃保持一定时间，淀粉于是液化，失去粘性与碘的呈色反应。再加热到 120～140℃终止作用，冷却到 50～60℃后再将 pH 用盐酸调到 4.5，加入葡萄糖淀粉酶 0.1% 保温 72～96h，淀粉乃水解为葡萄糖。其葡萄糖当量（DE 值）达 98%（即总固形物的 98% 转变成还原糖），经离子交换树脂脱色、过滤、浓缩后用结晶、喷雾干燥等法制成结晶葡萄糖或糖粉。

在味精制造时，用双酶法代替酸水解淀粉，调制发酵培养液可提高得糖率，减少废水排放。糖化酶也广泛用于酒精、白酒生产以提高产品收率，节约能耗。由黑曲霉制取的糖化酶中，不同程度地含有葡萄糖苷转移酶，可水解糖化液中麦芽糖并将葡萄糖与麦芽糖分子转移到另一葡萄糖或麦芽糖分子的 α-1,6-键，生成 α-1,6 结合的寡糖，而导致葡萄糖收率的降低，利用调节 pH 到酸性或用白土处理黑曲霉发酵液，可将葡萄糖苷转移酶去除。

#### 4.1.4. 切枝酶

切枝酶（debranching enzyme）又称支链淀粉酶，它可专一性地水解支链淀粉分枝点 α-1,6-键，将整个侧链切下而形成长短不一的直链糊精。淀粉经切枝酶处理后，再用 β-淀粉酶可完全水解为麦芽糖。工业上常配合 β-淀粉酶或糖化酶使用，来提高水解物收率，也用来制造直链糊精。

本酶广泛存在于高等植物（玉米、马铃薯、豆类）和微生物（酵母、大肠杆菌、链球菌、假单孢杆菌及放线菌等）中，而可分成5种，其中按酶对茁霉多糖（即聚麦芽三糖——一种微生物多糖）的水解能力，可分为茁霉多糖酶（又称普鲁兰酶）和异淀粉酶二种，前者可切断茁霉多糖的 α-1,6-键，生成麦芽三糖，产气气杆菌的酶属此类，后者不水解茁霉多糖 α-1,6-键，以假单孢杆菌的酶为代表。工业上大量生产的切枝酶是由产气气杆菌和酸解普鲁兰芽孢杆菌所生产的普鲁兰酶型的酶，前者最适 pH5.5～6 最适反应温度 50℃，热稳定性<45℃，后者最适 pH4.5～5.5，反应温度 60℃，热稳定性 50～60℃，更适合于淀粉糖化工艺。

#### 4.1.5. 环麦芽糊精葡萄糖基转移酶

环麦芽糊精葡萄糖基转移酶（cyclomaltodextrin glueanotransferase，CGTase）通过催化分子内转葡萄糖基反应可转化淀粉成为环糊精（CD），在有适当受体存在时，还可通过分子内葡萄糖基转移反应将葡萄糖基从一个 α-1,4-葡聚糖或 CD 转移到受体分子上（偶联反应或岐化反应），同时它也可以水解 α-1,4-葡聚糖或 CD。

此酶的主要用途是制环糊精与偶联糖，而以环糊精的用处最大。环糊精是由 6～8 个葡萄糖单位通过 α-1,4-键连接而成的环状化合物，聚合度为 6 的 CD 称 α-CD，聚合度为 7 的 CD 称 β-CD，聚合度为 8 的称 γ-CD，三者理化性质不同，其中 β-CD 在水中的溶解度最小，易从水中析出而易提取。环糊精无还原性末端可抗外切型淀粉酶的水解作用，在酸碱中稳定，它的立体结构呈圆桶状，中间空隙半径约 0.6～1.0nm（6～10Å），内侧具疏水性，在水溶液中可与含亲油性基团的化合物形成包接化合物从而改变被包接化合物之性质（溶解度、挥发性、化学反应性等等）。故可用于稳定香料，防止物质挥发，提高抗氧化、抗光热分解的性能，也可作为药物或生理活性物质的缓释剂，作为除臭剂，用于食品药品脱苦，用于增加化合物之溶解度以及用为色谱分析之载体等等。在淀粉与蔗糖共存下利用 CGTase 的偶联反应，可制造偶联糖，这种糖不易引起蛀牙。许多芽孢杆菌如软化芽孢杆菌，巨大芽孢杆菌，环状芽孢杆菌，嗜热芽孢杆菌等都可以生产 CGTase，用不同菌株生产的酶所制造的 CD 混合物中 α、β、γ 三种 CD 的比例各异。软化芽孢杆菌的酶主要生成 α-CD，巨大芽孢杆菌和嗜碱芽孢杆菌的酶生成以 β-CD 为主的环糊精，芽孢杆菌 AL6 主要生成 γ-CD。

#### 4.1.6. 其他淀粉酶

主要是一群麦芽寡糖生成酶。这类酶工业上可用于生产麦芽糖、麦芽三糖、麦芽四糖、麦芽五糖、六糖等含 α-1,4-键之直链寡糖和含 α-1,2,α-1,3,α-1,6-键所构成的各种分枝寡糖。这类寡糖在食品工业有特殊用途，如用于稀释蔗糖甜味，改良食品风味，改善食品保湿性，以及用作制造保健食品（低热量，促进肠道有益菌群繁殖等等）。如早期链霉菌（*St. precox*）NA273 的 α-淀粉酶，可将淀粉先水解成 $G_2$～$G_6$ 等一系列寡糖，通过缩合反应或转葡萄糖基反应及水解反应，最后可使淀粉生成 70～80%的麦芽糖。高温放线菌（thermoactinomyces vulgaris）的 α-淀粉酶可由淀粉生成 74%的麦芽糖。

灰色链霉菌可生产一种麦芽三糖生成酶，能将淀粉水解物中的 $G_4$、$G_5$ 和 $G_6$ 转变为 $G_3$，施氏假单孢杆菌（*Pseud stutzeri*）生产一种麦芽四糖生成酶，可水解淀粉生成以麦芽四糖为主的寡糖。地衣芽孢杆菌耐热性 α-淀粉酶水解淀粉长时间作用后，可生成以麦芽五糖为主的寡糖类。还有解淀粉芽孢杆菌 α-淀粉酶可生成以麦芽己糖为主的产物，环芽孢杆菌可产生麦芽己糖生成酶，芽孢杆菌 *B. caldovelox* 生产的一种耐酸耐热性 α-淀粉酶，可由淀粉生成 44%的麦芽己糖。

### 4.2. 葡萄糖异构酶[13,14]

葡萄糖异构酶（glucose isomerase）的正式名称应是 D-木糖异构酶（EC 5.3.1.5.），这种酶能将 D-木糖、D-葡萄糖、D-核糖等醛糖可逆地异构化为 D-木酮糖，D-果糖，D-核酮糖等相应的酮糖。由于葡萄糖异构化为果糖后，可使甜味增加一倍，而具有重要的经济价值，故习惯上把 D-木糖异构酶叫作葡萄糖异构酶。在工业上不少微生物可生产葡萄糖异构酶，但工业使用的主要是放线菌，芽孢杆菌、节杆菌等。多数微生物培养基中需要木糖诱导，需要 $Mg^{2+}$、$Co^{2+}$ 等离子。由于木糖成本昂贵，而 $Co^{2+}$ 则可引起污染，故几经更迭，现在所使用的生产菌种，主要是不需木糖诱导，不需 $Co^{2+}$ 的菌株或变异株，如米苏里游动放线菌，乔木黄杆菌，鼠灰链霉菌，锈赤链霉菌、节杆菌以及凝结芽孢杆菌变异株等等。

多数菌株生产的葡萄糖异构酶是胞内酶，不易分泌入培养基中，也有些菌株生产胞外异构酶。异构酶是作成固定化酶的形式使用的，其固定化方法或采用将含酶细胞交联或包埋入载体固定化，或将游离酶用吸附，共价结合等方式结合于不溶性载体而固定化。1kg 的固定化酶可以转化多达 20000 多 kg 的葡萄糖异构化为果葡糖浆（干物）。

葡萄糖异构酶的最适 pH 7～8，最适温度 70～80℃，

是热稳定性很好的酶，需 $Mg^{2+}$ 与 $Co^{2+}$ 的稳定与活化。$Ca^{2+}$、$Cu^{2+}$、$Ni^{2+}$ 及 $O_2$ 抑制酶，因此用于异构化的葡萄糖底物溶液需经充分纯化精制。

果葡糖浆已在食品工业中广泛代替了蔗糖、年产量已超过 7000kt，其中果糖含量为 42%，甜度与同浓度蔗糖相同，若用柱层析法将果糖从果葡糖浆中分离，制成 90%果糖浆，再将其以 1∶2 的比例同 42%果糖糖浆混合，可得到甜度比蔗糖高 10%的 55%果糖浆，这类糖浆因甜度高，用量少，比 42%果糖浆更受用户欢迎，其产量占果葡糖浆之一半。

果葡糖浆的制法大致如下：以玉米淀粉为原料，加水调成浓度 35～40%的粉浆，加入耐热性 α-淀粉酶在 96～100℃液化，冷却到 60℃，在 pH4.5 加入糖化酶糖化 48～72h，作成葡萄糖当量（DE 值）为 96～98%的葡糖浆，再经活性碳脱色、离子交换净化、并蒸发到固形物含量 40%以上，加入 $Mg^{2+}$、调节 pH 7.8～8.2 后，通过保温 60℃的葡萄糖异构酶柱，使葡萄糖的一部分转化成果糖，将含果糖 42%的果糖浆再经脱色离子交换净化后，真空蒸发浓缩到浓度 72%即为含果糖 42%的成品。

### 4.3. β-葡聚糖酶[15]

β-葡聚糖酶（β-glucanase）水解 β-葡聚糖分子的 β-1，3-糖苷键和 β-1，4-糖苷键，工业上多由枯草杆菌与黑曲霉生产。β-葡聚糖酶存在于大麦，酵母细胞壁中，用大麦酿制啤酒时，这种多糖可在糖化温度（60～65℃）下溶于水中，引起麦芽汁粘度增加使过滤发生困难，添加 β-葡聚糖酶可使 β-葡聚糖降解从而促进过滤。β-葡聚糖酶也可用于饴糖、麦芽糖浆生产与用为饲料添加剂，促进家禽对大麦等谷物饲料的消化力。

### 4.4. 果胶酶[16,17]

果胶酶（pectinase）是催化果胶质水解的一群酶，广泛存在于植物和微生物中，高等动物中迄未发现过。在植物中，果胶酶对植物之生长，植物组织之成熟与贮藏中的软化有密切关系，微生物的果胶酶则在植物致病方面起着重要作用，在工业上，果胶酶是重要的工业酶制剂，例如用于植物纤维之精制，果汁果酒的生产，植物油脂之抽提，果蔬之渍化，咖啡豆加工以及作为饲料添加剂等。

果胶是植物组织细胞的间隙物质，是由半乳糖醛酸以 α-1，4-键连接而成的链状物质，其中的羧基大部分被甲酯化，根据分子中 D-半乳糖醛酸上羧基甲酯化的程度，可分为果胶酯酸（pectinic acid）即果胶（pectin）和果胶酸（pectic acid）二类，几乎不含甲酯的果胶叫果胶酸。

果胶酶的组成非常复杂，业已区分出十种作用于果胶质不同位点的果胶酶，其中有一种果胶酯酶（果胶、甲酯酶），六种聚半乳糖醛酸酶，四种裂解酶，有的还将阿拉伯糖酶也包括在果胶酶之内。

（1）果胶酯酶　水解果胶生成果胶酸和甲醇。

（2）聚半乳糖醛酸酶。

a. 原果胶酶　水解原果胶转化成果胶，在生果实成熟软化过程中起作用。

b. 内切型半乳糖醛酸酶　水解果胶酸成为低聚半乳糖醛酸。

c. 外切型半乳糖醛酸酶　水解果胶酸成为半乳糖醛酸。

d. 低聚半乳糖醛酸水解酶　水解三聚半乳糖醛酸生成半乳糖醛酸。

e. Δ4∶5 不饱和低聚半乳糖醛酸水解酶　水解底物生成不饱和半乳糖醛酸和饱和（$n-1$）半乳糖醛酸。

f. 内切聚半乳糖醛酸甲酯酶　水解果胶生成甲基低聚半乳糖醛酸。

（3）裂解酶

a. 内切聚半乳糖醛酸裂解酶（内切果胶酸裂解酶）催化果胶酸反式消去作用成为不饱和低聚半乳糖醛酸。

b. 外切半乳糖醛酸裂解酶（外切果胶酸裂解酶）催化果胶酸的反式消去作用成为不饱和二半乳糖醛酸。

c. 低聚半乳糖醛酸裂解酶　催化不饱和二半乳糖醛酸反式消去作用成为不饱和半乳醛酸。

d. 内切聚甲基半乳糖醛酸裂解酶（内切果胶裂解酶）　催化果胶反式消去作用成为不饱和甲基低聚半乳糖醛酸。微生物中尤其是植物致病菌和引起果蔬霉烂的微生物都富含果胶酶，但微生物果胶酶中各组成因菌种而异，细菌果胶酶以果胶酸裂解酶为主而缺乏果胶裂解酶，最适 pH 也较高。

工业上大量生产的商品果胶酶几乎全来自黑曲霉，棕曲霉及盾壳霉等所生产的，其中尚含半纤维酶，纤维素酶以及蛋白酶等活性。可以用液体深层培养也可用固体培养，在固体培养下，由于真菌各部分器官如营养菌丝，孢子梗、分生孢子等产生的果胶酶酶系组成不尽相同，实用上对降解果胶更为有利。故至今果胶酶基本上是采用固体培养生产的。因果胶酶是一种诱导酶，不论固体或液体培养，培养基中含果胶的材料是不可缺少的。

工业上果胶酶的主要用途是果蔬加工，果胶酶添加于溃碎果实可使榨汁省力，果汁澄清，用于果酒生产，可分解果胶澄清果酒。此外在桔油提取上用果胶酶分解果皮果胶，可改善出油，咖啡生产时，用果胶酶处理溃碎之咖啡果，以代替传统发酵法处理，使咖啡豆外的果肉易于去除。而可避免微生物引起的异味。适用于果蔬加工的果胶酶以内切型聚半乳糖醛酸酶为主，大多为真菌所生产，最适 pH 偏酸性在 4～5 间，在 65℃以下稳定。细菌（主要是芽孢杆菌如枯草杆菌，多粘芽孢杆菌、短小芽孢杆菌以及球形芽孢杆菌等）生产的果胶酶以果胶酸裂解酶为

主而缺乏果胶裂解酶和果胶酯酶，最适 pH 较高，在 7～10 能为 $Ca^{2+}$ 激活。

### 4.5. 纤维素酶[18,19]

纤维素酶 (cellulase) 是一个复杂的酶群，已知有三个组成成分构成。

(1) 内切葡聚糖酶　随机水解纤维素长链变为寡聚糖，使纤维素聚合度迅速降低。

(2) 纤维二糖水解酶　从纤维素长链非还原性末端依次切下葡萄糖或纤维二糖，使还原力迅速增加。

(3) β-葡萄糖苷酶　水解纤维二糖生成二分子葡萄糖。

纤维素在它们协同作用下可水解为葡萄糖。商品纤维素酶是由木霉 (绿色木霉、康氏木霉、里氏木霉)，担子菌或黑曲霉所生产的。纤维素酶对纤维素的衍生物如羧甲基纤维素等很容易作用，但对天然纤维素水解却很难。真菌纤维素酶的最适 pH 为 4～6，最适反应温度为 40～50℃。由黑曲霉生产的纤维素酶大都使用于食品工业，如用于制豆馅，用于大豆脱种皮，制豆腐、生产淀粉、抽提茶叶、昆布以增加收率，用于桔子脱囊衣，用于发酵工业增加产品收率等等。而木霉纤维素酶主要供作饲料添加剂，也可用在棉布染止工序，以改善棉布手感。这些真菌来源的酶中，还伴有半纤维素酶、果胶酶、糖化酶和酸性蛋白酶，这些酶的存在有助于纤维素酶的作用。

对于细菌纤维素酶的研究，还相当少，但近年发现某些嗜碱性芽孢杆菌所产碱性纤维素酶主要成分是内切 β-1,4-葡聚糖酶对非结晶纤维水解活力较高，可用于洗涤剂，切开非结晶纤维同污垢之结合而能提高洗涤效果而引起重视。

### 4.6. 半纤维素酶[20,21]

半纤维素 (hemicellulases) 是一群由戊糖和除葡萄糖、果糖以外的己糖所聚合成的多糖，是植物细胞壁的组成分或作为细胞间的填充物与纤维素一起存在于植物组织中。半纤维可溶于碱，可被酸水解而生成戊糖和己糖醛酸等物质。与纤维素不同的是半纤维素的构造因植物而异，即使是同一株植物，其不同部位的半纤维素的构造也不同。半纤维素的组成多糖主要是木聚糖，聚半乳糖，甘露聚糖，阿拉伯聚糖等，此外也有将葡聚糖也包括在内。而半纤维素酶则是水解半纤维素的一类酶，它对纤维素的 β-葡萄糖苷键无作用，能水解木聚糖者称木聚糖酶，水解阿拉伯糖者称阿拉伯聚糖酶，水解甘露聚糖者称为甘露聚糖酶。

商品半纤维素酶中，实际上还含有纤维素酶，果胶酶等其他有关酶类，由不同微生物制得的半纤维素酶，其中各种酶的比例不同，对不同来源的半纤维素的水解能力也各殊，通常以木聚糖水解力为主。

半纤维素酶几乎全限于微生物，工业生产的半纤维素酶是由黑曲霉、木霉或根霉所生产的，最适 pH 微酸性，最适温度 40～50℃。已报道可生产半纤维素酶的细菌有地衣芽孢杆菌，枯草杆菌、多粘芽孢杆菌和短小芽孢杆菌，其半纤维素酶的主成分是木聚糖酶。其所产酶有的属组成酶，有的属半诱导酶。芽孢杆菌木聚糖酶的最适 pH 较高，为 6.0～7.0，热稳定性好，能经 100℃10min 处理而不失活。

半纤维素酶的用途与纤维素酶相仿，仅限于作为饲料添加剂，用于果汁澄清，桔子去囊衣，大豆脱皮，用于发酵原料处理，以及果蔬加工等等。半纤维素酶活力通常是用木聚糖为底物，测定戊糖生成量来表示。

### 4.7. 转化酶[22]

转化酶 (invertase) 又称庶糖酶 (sucrase)，这种酶水解蔗糖成为果糖和葡萄糖，蔗糖转化后还原力增加，由于生成果糖，甜度增强。工业上这种酶用于转化蔗糖以增加甜度，以防止高浓度糖浆中砂糖结晶析出，用于制造巧克力软糖心等。

酵母，霉菌均可生产蔗糖酶，但两者的水解方式不同，酵母蔗糖酶属呋喃果糖苷酶从蔗糖的果糖端切开果糖苷键，此酶还水解棉子糖，生成蜜二糖与果糖，也可水解菊粉 (果聚糖)。工业上转化酶主要制自啤酒酵母，将压榨酵母自溶后，加酒精沉淀而成。酶的最适 pH 4～5.5，最适温度 55～70℃。霉菌蔗糖酶则属 α-D-葡萄糖苷酶，从蔗糖的葡萄糖端切开葡萄糖苷键，对棉子糖无作用。

### 4.8. 乳糖酶[23]

乳糖酶 (lactase) 的学名为 β-D-半乳糖苷酶，可催化乳糖分子中 β-1,4-半乳糖苷键水解成为半乳糖和葡萄糖，也可作用于含半乳糖苷键的低聚糖。它存在于植物、动物肠道、微生物 (细菌、霉菌、酵母及放线菌) 中，工业上主要从脆壁酵母、乳糖酵母中提取。霉菌 (黑曲霉、米曲霉等) 乳糖酶的最适 pH 较低 (pH 4～5)，热稳定性较好，但尚未大规模工业化生产。

酵母乳糖酶是胞内酶、需诱导生成，最适 pH 近于中性，最适温度低于 40℃，需 $Mn^{2+}$、$K^+$、$Na^+$ 活化，对工业应用虽不很理想，但由于酵母容易培养、酶产量高、又是安全的食品微生物，这些优点掩盖了它的不足，故得以成功开发。乳糖酶的用途是处理牛奶分解乳糖，提高牛奶的消化性，防止炼乳中乳糖析晶，防止和治疗乳糖不耐症。

### 4.9. 麦芽糖酶[24]

麦芽糖酶 (maltase) 又称葡萄糖苷转移酶，是 α-葡萄糖苷酶之一种，水解麦芽糖成为二分子葡萄糖，对高分

子葡聚糖的作用甚微，具有葡萄糖苷转移酶活性，可将葡萄糖或麦芽糖分子转移到其他葡萄糖之α-1,6-键或α-1,3-键而生成非发酵性的分枝低聚糖如异麦芽糖或潘糖。由黑曲霉交链孢霉等生产，常作为有害酶共存于黑曲霉糖化酶中，在制造葡萄糖时由转苷作用所产生的异麦芽糖与潘糖，导致葡萄糖收率的降低，故通常应设法去除。但近年发现这种分枝低聚糖是双岐乳酸杆菌的增殖因子后，黑曲霉麦芽糖酶被工业上用于分枝低聚糖之生产。

### 4.10. 蜜二糖酶[25]

蜜二糖酶（melibiase）即α-半乳糖苷酶（α-galactosidase）也称棉子糖酶（raffinase），此酶可分解甜菜糖蜜中的棉子糖生成乳糖和蔗糖，棉子糖存在于甜菜糖蜜中，妨碍砂糖结晶而降低收率，用蜜二糖酶处理糖蜜，可将棉子糖除去，从而提高砂糖的收率。酶的最适pH为3～6，因来源而异，生产菌种是紫红被孢霉或梨头霉。

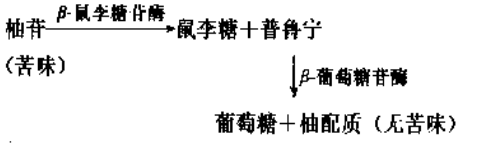
### 4.11. 菊粉酶[26]

菊粉酶（inulase）是催化菊粉水解生成果糖的酶，菊粉是一种由D-果糖以β-1,2-键构成的果聚糖，在其非还原性末端有一葡萄糖残基，菊粉酶可以其非还原性末端依次水解β-呋喃果糖苷键而游离出果糖。此酶存在于菊芋及微生物中，尤以黑曲霉、脆壁酵母的活性为高，来自黑曲霉的酶最适pH 3～4，脆壁酵母的酶，其最适pH 5.1。菊粉酶用于从菊芋生产果糖。

### 4.12. 柚苷酶[27]

柚苷酶（naringinase）系一种可水解柑桔中呈苦味物质——柚苷（柚配质-7-芸香糖苷）的酶的统称，由β-鼠李糖苷酶与β-葡萄糖苷酶所组成，可用于加工苦桔之脱苦，这种酶可由黑曲霉产生，是一种诱导酶。

脱苦作用分两步进行，柚苷先经β-鼠李糖苷酶水解为鼠李糖与无苦味的普鲁宁，后者又经β-葡萄糖苷酶水解除去葡萄糖而成为无苦味的柚配质。适用于桔果加工的酶应当选用耐酸性耐热性俱佳的酶。




### 4.13. 花青素酶[28]

花青素酶（anthocyanase）由黑曲霉生产，可将果实中的花青素分子中的葡萄糖切去而成为无色化合物，工业上可用于葡萄汁，桃酱等脱色，防止罐装水果中花青素同锡作用而生成褐变（其用量为0.1%，26℃放置8h作用之）。

### 4.14. 葡萄糖氧化酶[29]

葡萄糖氧化酶（glucos oxidase，GOD）即β-D-吡喃葡萄糖好气性脱氢酶，主要由黑曲霉、米曲霉及点青霉、尼崎青霉所生产。此酶需FAD（黄素腺嘌呤二核苷酸）为辅酶，在分子氧存在下，可氧化葡萄糖成为葡萄糖酸。

$$\text{葡萄糖}+O_2+H_2O \xrightarrow{GOD} \text{葡萄糖-}\delta\text{-内酯}+H_2O_2$$

$$\text{葡萄糖-}\delta\text{-内酯} \xrightarrow{H_2O} \text{葡萄糖酸}$$

生成的$H_2O_2$由同一微生物所生产的过氧化氢酶所分解：

$$2H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O+O_2$$

总的反应式为：

$$C_6H_{12}O_6+\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow C_6H_{12}O_7$$

此酶对葡萄糖有专一性，氧化葡萄糖的速度几乎是其他糖的400倍，葡萄糖氧化酶之所以具抗菌性，是由于$H_2O$所致，但当有过氧化氢酶共存时，抗菌性也就消失。生产葡萄糖氧化酶的微生物往往同时生产过氧化氢酶，对工业应用有利，由青霉生产的葡萄糖氧化酶为胞外酶，而黑曲霉的酶多为胞内酶，但酶的性质基本上是一致的。在室温，酶的最适pH 4.5～7.0，在80℃酶的热稳定性2min失活90%，70℃3min失活90%，65℃ 10min失活90%，酶反应最适温度为35～40℃。

葡萄糖氧化酶在工业上的用途是食品去氧保鲜，用于蛋白粉生产去糖，防止褐变，用于瓶装饮料脱氧保藏，用于脱水食品保鲜。纯化葡萄糖氧化酶作为生化试剂，用于血糖、尿糖检验。

### 4.15. 过氧化物酶[30]

过氧化物酶（peroxidase，POD）催化$H_2O_2$对底物的氧化，反应式如下：

$$H_2O_2+AH_2 \xrightarrow{POD} 2H_2O+A$$

主要用作分析试剂，用以检测其他酶（如胆固醇氧化酶、葡萄糖氧化酶）作用于底物时所产生的$H_2O_2$，常同其他氧化酶进行偶联反应，以测定某些酶的活性或某些化合物之含量。过氧化物酶的活力与果蔬产品在保藏期间形成的不良风味有关，果蔬加工时必须充分加热使之失活冷冻食品长期保藏中才可保持良好质量。

此酶存在于辣根，无花果乳汁等植物组织，动物白血球、乳汁、甲状腺、肠液、唾液等中，在白血球中此酶起着杀菌、解毒等保卫身体的作用。在微生物中也存在此酶。工业上从辣根中提取。

### 4.16. 过氧化氢酶[31]

过氧化氢酶（catalase）催化 $H_2O_2$ 分解成为 $H_2O$ 和 $O_2$ 的反应，以结合蛋白形式存在于多数活细胞中，商品过氧化氢酶由黑曲霉或动物肝脏制取。通常与葡萄糖氧化酶共轭反应作为分析试剂。也用于牛奶之冷杀菌，向牛奶中添加 0.02% $H_2O_2$，通过薄板换热器 49～54℃瞬间杀菌 25～30s，残余 $H_2O_2$ 用过氧化氢酶分解（每 kg 35% $H_2O_2$ 使用 12ml 液态过氧化氢酶）。此外木材、人的头发用过氧化氢漂白后，也用酶来分解残余 $H_2O_2$。

真菌过氧化氢酶最适 pH 很宽为 2～8，而来自肝脏的酶在 pH 5.5 以下无作用。此酶热稳定性较好。

### 4.17. 脲　酶[32]

脲酶（urease）是分解脲素成为氨与二氧化碳的酶，存在于大豆、刀豆，细菌与霉菌中，最适 pH 中性，热稳定性低，可为重金属所抑制。商品酶从刀豆提取，作为分析试剂，用于测定尿素。借测定豆浆脲酶活性，可间接了解豆浆是否经过煮沸，皂素是否破坏。

### 4.18. 溶菌酶[33]

溶菌酶（lysozyme）是一群引起微生物细胞壁水解的酶类，亦称细胞壁溶解酶，微生物细胞壁溶解后，细胞立即膨胀，极易破裂而使内容物扩散出来，这种现象叫溶菌作用。溶菌酶有两类，即细菌溶菌酶与真菌溶菌酶，通常称作溶菌酶的系指取自卵清的细菌溶菌酶，是由水解细菌细胞壁的糖肽部分的 β-1,4-*N*-乙酰氨基葡萄糖酶和 *N*-乙酰壁酰胺酶及 *N*-乙酰壁酸-L-丙氨酰胺酶和肽酶等所组成，细菌细胞壁在各种酶的协同作用下发生溶解。

卵清溶菌酶的热稳定性良好，经 pH 3，96℃ 15min 尚残留 87%酶活，最适 pH 5～9，对金黄色葡萄球菌以外的许多革兰氏阳性菌有强烈溶菌性，但对革兰氏阴性细菌如大肠杆菌，绿脓杆菌无作用。这种酶从鸡卵清中提取，收率可达 0.3%，医学上用于消炎抗病毒，食品工业作防腐剂。此外不少微生物也可生产类似的溶菌酶。

真菌细胞壁溶解酶根据真菌细胞壁构造不同而分为酵母细胞壁溶解酶和霉菌细胞壁溶解酶两种，前者主要是 β-1,3-葡聚糖酶，不少微生物可生产此酶。霉菌细胞壁溶解酶的组成中除 β-1,3-葡聚糖酶外尚含有甲壳质酶及蛋白酶。

### 4.19. 5′-磷酸二酯酶[34]

5′-磷酸二酯酶（5′-phosphodiesterase）是降解核糖核酸（RNA）或脱氧核糖核酸（DNA）或为 5′-核苷酶或 5′-脱氧核苷酸之酶。RNA 是由碱基（腺嘌呤、鸟嘌呤、胞嘧啶、尿嘧啶）、核糖和磷酸所构成的大分子，核糖与碱基之缩合物称核苷，核苷之磷酸酯叫核苷酸。DNA 与 RNA 之区别在于 DNA 中胸腺嘧啶代替了 RNA 中的尿嘧啶，脱氧核糖代替了核糖。磷酸二酯酶可水解核苷同磷酸基团间的 3′-磷酸酯键而切下 5′-核苷酸，这种酶对碱基无专一性。由 RNA 降解可生成四种核苷酸即 5′-腺苷酸、5′-鸟苷酸、5′-胞苷酸和 5′-尿苷酸，其中 5′-鸟苷酸具有增鲜作用，与谷氨酸钠以 1∶10 混合，可作成鲜度提高数倍之强力味精，而 5′-腺苷酸则经过腺苷酸脱氨酶脱氨生成 5′-肌苷酸，也是一种助鲜剂。

5′-磷酸二酯酶存在于蛇毒，小肠粘膜和微生物中，工业上由桔青霉和金色链球菌等培养物中制取，最适 pH 5，温度 65℃。

### 4.20. 脂肪酶[35,36]

脂肪酶（lipases）是一种酯酶，水解甘油与脂肪酸所构成的酯类。当脂肪（甘油三酯）受脂肪酶水解后便生成甘油二酯、甘油一酯与脂肪酸，当三个酯键全部水解后，便成为甘油与脂肪酸。因此在脂肪水解过程中，实质上至少有三种底物存在，即甘油三酯、甘油二酯和甘油一酯。在有机溶剂中脂肪酶还有合成酯的作用。

各种脂肪酶对以上三种底物之亲和力差异很大，例如胰脂酶和无根根霉脂肪酶优先水解甘油三酯，在水解前期开始着重水解二甘油酯之前，反应液中可堆积大量二甘油酯，而对甘油一酯的亲和力很小，其他脂肪酶则优先水解的是甘油二酯与一酯。

各种脂肪酶对不同链长酯类的亲和力也各殊，胰脂酶对长链脂肪酸（$C_{12}$ 以上）呈最大活性，而其他例如幼反刍动物胃液脂肪酶则优先水解短链脂肪酸之酯类。与其他酶不同的是，因脂肪酶的底物——脂肪与水互不相溶，酶反应是在油-水界面进行的，故反应速度受油-水界面面积的支配，且一些能对油-水界面状态发生影响的因子如 pH、温度、$Ca^{2+}$、$Fe^{2+}$ 等金属离子，胆汁酸盐和表面活性剂等都对酶的作用有影响，从而使对脂肪酶的研究变得非常复杂。为了获得足够的底物同酶的接触面积，反应系必须进行乳化，在肠道内胆汁可以乳化脂肪而有利于胰脂酶的充分作用，在实验室中则常用阿拉伯胶和聚乙烯醇及胆酸盐、牛磺胆酸为乳化剂。

脂肪酶存在于动物胰脏及其他器官，油料作物种子及各种微生物中，动物脂肪酶中以胰脂酶为主，产品实为干燥之胰脏粉末，其中含蛋白酶，淀粉酶等酶和其他物质，具有良好的乳化作用，$Na^+$、$Ca^{2+}$ 对脂酶有促进作用，最适 pH 8～9，胰脂酶通常用作助消化剂、制革工业上用于去除原料皮中的组织。

小牛或幼反刍动物唾液中含有一种前胃液（pregastric）脂肪酶在胃中可水解牛奶的甘油三酯，这种酶的作用 pH 低于胰脂酶，通常为 pH 6.5～7.5 以下。这种酶与其说是脂酶倒不如称之为酯酶更妥，因为它更优先水解短链脂肪酸酯而释出丁酸、乙酸、辛酸等等，工业上用于

制造增香黄油及干酪增香。常从小牛，羔羊喉管中提取。植物脂肪酶常存于油料作种子中，在油脂的生物合成中起着重要作用，但若一旦油料种子破损，则会导致脂酶活化而引起油脂哈败。

微生物脂肪酶在工业上用于水解油脂生产脂肪酸，用于分解卵清中混入之卵黄以改善发泡性，用于生产加酶洗涤剂，假单孢杆菌碱性脂肪酶于1985年已用于洗涤剂工业。主要的脂肪酶生产菌种有柱状假丝酵母，解脂假丝酵母，无根根霉，粘质色杆菌以及黑曲霉，圆弧青霉，扩张青霉、解脂毛霉等等。在医学检验上脂酶常用于测定血清甘油三酯，通过酶法测定游离甘油而检知甘油三酯含量。

## 4.21. 脂肪氧合酶[37]

脂肪氧合酶（lipoxygenase）即亚油酸：氧氧化还原酶（linoleate：oxygen oxidoreductase），曾称为脂肪氧化酶，是一种氧化不饱和脂肪酸生成过氧化脂肪酸的酶。广泛存在于植物及霉菌，尤其在大豆中含量最多，油脂中不饱和脂肪酸受氧化后就产生不快的酸败味，霉菌繁殖可加速脂肪氧化进程。

这种酶在烤焙食品制造上有重要用途，向面粉中添加0.5～1%的富含本酶之脱脂大豆粉，可改善面制品之色泽与质量，这种酶可使面粉中不饱和脂肪酸氧化而同面粉中存在的类胡萝卜素发生共轭氧化作用而使面粉制品漂白，同时还使面粉中面筋蛋白氧化而改善面团的流变性从而有利于烤焙食品之生产。另一方面，此酶的存在对于大豆加工和保藏中会产生不快的豆腥味，为此豆奶加工时，宜用热处理使酶失活，才可避免产生豆腥。脂肪氧合酶在食品加工中，对食品之色香味都有相当的影响。

## 4.22. 蛋白酶[38～40]

蛋白酶（protease）是水解肽键的一类酶，蛋白质在蛋白酶作用下依次被水解成胨（proteose）、胨、多肽、肽，最后成为蛋白质的组成单位——氨基酸。有些蛋白酶还可水解多肽及氨基酸的酯键或酰胺键，在有机溶剂中有些蛋白酶具有合成肽类和转移肽类的作用。蛋白酶按其作用方式可分为内肽酶和外肽酶两大类，内肽酶可从蛋白质或多肽的内部切开肽键生成分子量较小的胨、胨和多肽，是真正的蛋白酶，而外肽酶则只能从蛋白质或多肽分子的氨基或羧基末端水解肽键而游离出氨基酸，前者称氨肽酶，后者称羧肽酶。由于蛋白酶的专一性非常复杂，很难根据它们的专一性进行分类，实际上常按酶的来源分类，例如胃蛋白酶，胰蛋白酶，木瓜蛋白酶，细菌或霉菌蛋白酶等。微生物蛋白酶则常根据其作用最适pH分类而分为碱性蛋白酶、中性蛋白酶、酸性蛋白酶等。但这样的笼统分类不能反映出蛋白酶的特征与本质。因而学术上蛋白酶的分类都采用国际生化学联合会命名委员会的建议，根据活性中心来分类。根据酶对专一性抑制剂的反应而将蛋白酶分为4类。

（1）丝氨酸蛋白酶　活性中心含丝氨酸，可被有机磷二异丙基磷酰氟（DFP）抑制而不可逆地失活，这类酶全是内肽酶，最适反应pH在8～10，属此类的酶包括胰蛋白酶、糜蛋白酶、弹性蛋白酶、枯草杆菌（地衣芽孢杆菌）碱性蛋白酶等。其中胰蛋白酶是首先被深入研究的一个蛋白酶，而地衣芽孢杆菌碱性蛋白酶则因用于加酶洗涤剂，而有重要经济价值。

（2）巯基蛋白酶　活性中心含巯基（—SH），可为还原剂如半胱氨酸等所活化，巯基易同金属离子结合而引起酶不同程度的失活，巯基也易受到氧化剂，烷化剂的作用而引起酶失活。酶的最适pH在中性附近。植物蛋白酶如木瓜、无花果、菠萝、剑麻蛋白酶，在微生物中则酵母、链球菌、梭状芽孢杆菌、金黄色葡萄球菌中性蛋白酶俱属此类。

（3）金属蛋白酶　金属蛋白酶以其活性中心含$Ca^{2+}$、$Zn^{2+}$等金属离子而得名，活性中性的金属离子，可用金属螯合剂乙二胺四乙酸（EDTA）或邻菲绕啉（OP）剥离而引起酶的可逆性失活，向失活的酶重新加入有效金属离子，酶活性乃得以恢复，通常氰化物、汞、铅、铜等重金属对酶有抑制。属于这类的蛋白酶有微生物中性蛋白酶、胰羧肽酶A、某些氨肽酶等。

（4）羧基蛋白酶　许多最适pH 2～4的酸性蛋白酶属此类，其活性中心含天门冬酸等酸性氨基酸残基。活性中心的氨基酸可受到重氮试剂二重氮-DL-乙酰正亮氨酸甲酯（DAN），对溴苯甲基溴（P-BPB）的化学修饰而使酶发生不可逆失活，胃蛋白酶，黑曲霉、青霉、根霉等酸性蛋白酶皆属此类。

供蛋白酶活性测定所用的底物，有天然的也有合成的前者主要是牛奶，酪蛋白，明胶及血红蛋白等，后者是一些酯类如苯甲酰精氨酸乙酯及苯甲酰酪氨酸乙酰等等。

外肽酶的水解产物为氨基酸，而内肽酶则生成胨与胨，但因所有蛋白酶都可生成游离氨基酸和羧基这给酶活测定判断带来了问题。

测定酶活的方法通常有以下几种。

a. 凝乳法　由于所有的蛋白酶作用于牛奶时开始都可使牛奶凝冻，利用牛奶凝固时间的快慢可判断蛋白酶活力之强弱，此法常用于木瓜酶之测定，以特制之奶粉为底物，将盛反应液之试管倾斜60℃旋转，使试管表面形成薄膜，酶活的强弱与牛奶凝固所需时间成反比关系。

b. 分光光度法　当用复杂蛋白质为底物时，可向反应混合物加入三氯乙酸以沉淀未分解之底物蛋白，而由于上清中溶出的蛋白质则可通过在280nm测定溶液中芳香族基团，例如含酪氨酸的碎片的光吸收而测出。也可将上清同Folin-Ciocaltean酚试剂反应，测定700nm的

光吸收。小分子的肽类则可用 Lowry 试剂(碱性铜液)来测定。

c. 游离羧基的测定　可用碱性甲醛溶液(pH8.5)终止酶反应后在 pH8.5 用碱液进行反滴定，释出羧基愈多所耗碱液也愈多。游离氨基基团则可在添加 2，4，6-三甲基苯磺酸后测定 420nm 之光吸收。

d. 浊度法　此法基于酶反应后浊度之降低，例如照相底片法，当酶液同照相底片接触后，胶卷上明胶被分解而释出银粒，利用光学测定残存银粒密度便可测知酶活强弱。胃蛋白酶与胰蛋白酶的活力有时还采用测定对凝固卵白的消化力来表示。

由于各种蛋白酶对其所切开的肽键有着严格的选择性(专一性)，故水解不同蛋白质的能力也有着很大差异，不同来源的蛋白酶其最适反应 pH，热稳定性也各不相同，故实用上对于不同用途应选择各自适用的蛋白酶。蛋白酶的用途非常广泛，主要是制造加酶洗涤剂，嫩化肉类，改良面团，制造蛋白水解物，以及用于制革工业上，作为脱毛，软化剂，用于毛皮工业，用以软化皮板，还用于啤酒生产，用于合成二肽甜味剂，以及用作助消化剂，饲料添加剂等等。

几种主要蛋白酶及其用途介绍于下。

#### 4.22.1.　植物蛋白酶

(1) 木瓜酶　木瓜酶是啤酒澄清、肉类嫩化及饼干制造时软化面筋用的主要酶，1980 年估计木瓜酶乳汁的年消费量不低于 600t。木瓜酶是从木瓜青果乳汁中提取的，栽培约九个月的木瓜便可结果，一年左右植株长高，便可采集木瓜乳汁，在清晨将长在树上的生青木瓜用刀在上划出割口，任乳汁流出布满瓜表面而凝结成膜，凝结的乳汁很易从光滑的木瓜上剥下而收集之，这种乳汁是触变的，一经搅拌会重新成为液状，粗乳汁常用阳光晒干，但最好是置盘中在 55℃烘干，每株树粗乳汁的产量每年可得 500g 左右，折成干物约 130g，也可将乳汁滤去杂汁后喷雾干燥之而成为粉状木瓜乳汁。提取食品用木瓜酶时，需将粗木瓜干乳汁用水抽提，过滤后用乙醇沉淀酶而精制之。木瓜酶是一巯基蛋白酶，须添加 $NaHSO_3$ 为保护剂，在测定酶活力时，常用半胱氨酸活化。木瓜酶对精氨酸或赖氨酸提供羧基的肽键有专一性，商品木瓜酶中通常还含糜蛋白酶，后者作用时优先切开天门冬氨酸或谷氨酸提供羧基之肽键。木瓜酶的最适 pH 3～9，澄清啤酒是在 pH 4.5，嫩化肉类是在 pH 7.0 进行的，选择木瓜酶作肉类嫩化之优点在于可用注射法施酶动物在注射酶后酶迅速布及全身，或涂抹于肉的表面，并且在烹煮前酶活相当不活化，此酶即使 70℃时仍能很好发挥作用。此外木瓜酶也常用作助消化剂，用于清创，用于制备蛋白水解物，废弃蛋白质之液化，用于牙粉以及回收被胶卷之银粒等等。

(2) 菠萝蛋白酶　菠萝蛋白酶存在于凤梨果实及茎梗中，可利用收获菠萝时削下的茎梗或菠萝罐头厂之废弃物(皮、果心及茎梗)为原料，经压榨取其汁液添加丙酮或乙醇或异丙醇等溶剂来沉淀酶，也可用吸附剂吸附酶，经洗脱将酶提取出来作成产品。提取菠萝蛋白酶的原料应洗净，茎梗应削皮以去除其上可能存在的真菌氧化酶，后者会引起蛋白酶失活。菠萝蛋白酶作用于蛋白质时，优先切开由精氨酸等碱性氨基酸或苯丙氨酸，酪氨酸等芳香族氨基酸提供羧基的肽键。除低温易失活外其性质与木瓜酶十分相似，此酶盛产于夏威夷、美国也从台湾大量进口，每年消费量约 25t。中国广东、广西亦有生产。

(3) 无花果蛋白酶　其性状与木瓜蛋白酶，菠萝蛋白酶十分相似，它优先切开由苯丙氨酸与酪氨酸提供羧基之肽键，可由无花果树乳汁中提取，由于乳汁收集来源少，这种酶的产量不多。

#### 4.22.2.　动物蛋白酶

(1) 胃蛋白酶　是一种酸性蛋白酶由胃膜产生，以酶原形式存在，受胃酸作用释放一些多肽碎片后转变成有活性的酶，对蛋白质的专一性较低，水解效能不及肠内消化的蛋白酶，它主要水解苯氨酸，色氨酸或酪氨酸残基组成的肽键，水解产物为胨，胨等多肽，最适 pH 1～2，这种酶医学上用为助消化剂。

(2) 胰酶　由猪胰、牛胰中提取，是含有蛋白酶、脂肪酶、淀粉酶的混合物，其蛋白酶活性来自糜蛋白酶与胰蛋白酶。此酶工业上用于去垢、制革、作为助消化剂。

(3) 糜蛋白酶　由胰脏提取，此酶优先切开由酪氨酸、色氨酸或苯丙氨酸提供羧基的肽键最适 pH 8～9，纯化酶主要用在医药用作消炎、治疗哮喘等。

(4) 胰蛋白酶　此酶由动物胰脏制取，优先切开由精氨酸、赖氨酸提供羧基之肽键，最适 pH 8～9。

#### 4.22.3.　微生物蛋白酶

(1) 碱性蛋白酶　细菌、曲霉皆可生产碱性蛋白酶，工业上大量生产广泛用于洗涤剂制造和作为制革软化剂及用于制造蛋白水解物的碱性蛋白酶，是由地衣芽孢杆菌或嗜碱芽孢杆菌所生产。细菌蛋白酶的产量几乎占蛋白酶市场之 60%，其中洗涤剂用蛋白酶几乎占微生物蛋白酶之 90%。酶的最适反应 pH 分别是 8～9 和 7～12，最适反应温度约 60℃，热稳定性低于 50℃，这类丝氨酸蛋白酶的稳定性不依赖于 $Ca^{2+}$，故酶活力不受 EDTA 及三聚磷酸盐的影响，也不产生丝氨酸型以外的蛋白酶，不致引起皮肤过敏反应，这些是作为加酶洗涤剂制造用蛋白酶的先决条件。解淀粉芽孢杆菌在生产碱性蛋白酶同时还生产中性蛋白酶和 α-淀粉酶，其中碱性蛋白酶与地衣芽孢杆菌碱性蛋白酶性质虽然相同，但免疫学研究表明，两者分子结构截然不同。

(2) 中性蛋白酶　中性蛋白酶主要由细菌（枯草杆菌）和真菌（曲霉）生产，曲霉除生产中性蛋白酶外还生产酸性及碱性蛋白酶，中性蛋白酶为一金属酶活性中心通常含 $Zn^{2+}$、$Ca^{2+}$ 对酶有稳定作用，中性蛋白酶的市场不大，工业上用于啤酒生产，用于面团改良，制革，制造蛋白水解物等。其最适 pH 为 7 左右。除嗜热脂肪芽孢杆菌和耐热解蛋白芽孢杆菌所产中性蛋白酶外，一般中性蛋白酶都是不耐热的，60℃以上迅速失活。

(3) 酸性蛋白酶　微生物酸性蛋白酶在许多方面与动物胃蛋白酶和凝乳蛋白酶相似，最适 pH 因来源而异为 2～5，在酸性环境下稳定，大多数酶在其活性中心含天冬氨酸残基，可受到 DAN 的专一性抑制，十二烷基硫酸钠能引起酶分子构象发生 α-螺旋化而失活，酸性蛋白酶的主要用途是啤酒澄清，毛皮软化，用于医药作为助消化剂，作为饲料添加剂等等。

### 4.23. 凝乳酶[41]

凝乳酶（renin）存在于幼哺乳动物胃液中，但人及狗的胃液中无有，从小牛胃膜分离到的结晶凝乳酶是一种凝乳作用强烈的酸性蛋白酶，对底物专一性近似于胃蛋白酶，作用于牛奶时使酪蛋白发生部分水解，它专一性切开 *K*-酪蛋白的苯丙氨酸与蛋氨酸构成的肽键后，成为 para-*K*-酪蛋白和大分子的糖肽，para-*K*-酪蛋白在 $Ca^{2+}$ 存在下使牛奶迅速发生凝固。凝乳酶在胃中以酶原形式存在，遇胃酸起部分水解而激活，在 pH 5.3～9 时稳定，最适反应 pH 3.2～4.5，最适温度 35～45℃，1g 高度精制的凝乳酶在 37℃，pH 6.2 时 10min 内可使 4.5t 牛奶凝固，工业上凝乳酶大量用于制造干酪。

凝乳酶也可从毛霉等微生物制取，但微生物凝乳酶本质上仍属蛋白酶，只是蛋白质水解力与凝乳力之比例较小而已。

### 4.24. 超氧化物歧化酶[42]

超氧化物歧化酶（superoxide dismutase，SOD）广泛存在于生物界，从低等微生物到高等动植物都含有。这种酶是生物体防御氧化损伤的一种重要的酶，其作用底物是超氧阴离子自由基（$O_2^-\cdot$），后者在动物身体中，是由细胞质或线粒体中所生成的一种 $O_2^-\cdot$ 自由基，在细胞外缺乏清除 $O_2^-\cdot$ 自由基的酶系统，一旦形成 $O_2^-\cdot$，它将作用于细胞膜或其他重要生物大分子而引起细胞损伤并出现炎症反应，已经证明超氧阴离子自由基与人类及动植物的许多疾病发生和形成有关，利用超氧化物歧化酶将细胞外的 $O_2^-\cdot$ 自由基予以清除，则能防止 $O_2^-\cdot$ 自由基形成后的病理变化，SOD 的催化机理如下：

$$2O_2^-\cdot + 2H^+ \xrightarrow{SOD} O_2 + H_2O_2$$

在生物体中 SOD 将过量的 $O_2^-\cdot$ 歧化为 $H_2O_2$，后者在过氧化氢酶和过氧化物酶的催化下转变成 $H_2O$，从而解除了 $O_2^-\cdot$ 对生物细胞的损害，起到了保护作用。故 SOD 为生物体内一种重要的 $O_2^-\cdot$ 清除剂。

SOD 可由动物血，微生物细胞来制取，临床上用作为抗炎新药，治疗关节炎和类风湿，添加于饮料、化妆品中，用以抗（皮肤、器官）老化，抗炎症，提高自身免疫力，对于植物抗寒、抗旱、抗有害物质伤害也有一定保护作用。

## 5. 酶在氨基酸制造上的作用[43,44]

酶在氨基酸制造方面有两个用途，一是用于 DL-氨基酸的光学拆分，另一用途是酶法合成氨基酸。

(1) 酶法拆分　化学合成的氨基酸都是消旋体，其中有 L-型体具有生理活性，利用酰化酶（主要来自曲霉、青霉、假单孢杆菌、酵母以及动物肾脏等）只水解酰化 DL-氨基酸中的 L-体，而对 D-体无作用的原理，拆分时先将 DL-氨基酸酰化，然后用酸水解，经结晶而将 L-氨基酸同酰化 D-氨基酸分开，余下的酰化 D-氨基酸可用化学或酶法再次消旋后继续拆分，直到 DL-氨基酸几乎全部转变成 L-氨基酸为止。此法已广泛在化学合成法生产的丙氨酸，甲硫氨酸、色氨酸、缬氨酸等的生产，工业上氨基酰化酶是作成固定化后使用的，酶法拆分图示如下：

$$\text{乙酰基-DL-氨基酸} \xrightarrow{\text{酰化酶}} \text{L-氨基酸} + \text{乙酰基-D-氨基酸}$$

消旋酶

(2) 氨基酸的酶法合成　酶法合成氨基酸主要是以

表3　酶法合成氨基酸

| 氨基酸 | 反应 | 酶 | 来源 |
|---|---|---|---|
| L-天门氨酸 | 延胡索酸+$NH_3$ ⟶ L-天门氨酸 | 天门氨酸酶 | 大肠杆菌 |
| L-赖氨酸 | (1) DL-α-氨基己内酰胺 $\xrightarrow{水}$ L-赖氨酸+D-ACL[①]<br>(2) D-ACL ⟶ L-α-ACL | 内酰胺水解酶<br>ACL 消旋酶 | 卢氏隐球酵母无色杆菌（*Achromobacter, obal*） |
| 酪氨酸 | 苯酚+丙氨酸+$NH_3$ ⟶ L-酪氨酸+$H_2O$ | β-酪氨酸酶 | *Erwinia herbicola* |
| L-色氨酸 | 吲哚+丙酮酸+$NH_3$ ⟶ L-色氨酸+$H_2O$ | 色氨酸酶 | 变形杆菌 |
| 5-羟基色氨酸 | 5-羟基吲哚+丙酮酸+$NH_3$ ⟶ 5-羟基-L-色氨酸+$H_2O$ | 色氨酸酶 | 变形杆菌 |
| L-丙氨酸 | L-天门氨酸⟶L-丙氨酸+$CO_2$ | 天门冬酸脱羧酶 | 达肯假单孢杆菌 |
| L-苯丙氨酸 | DL-苯基乙内酯 | | |

① ACL—氨基己内酰胺。

化学合成的分子结构简单的化合物为前体，通过酶促反应来合成氨基酸，此法是结合了化学合成与酶反应的长处而建立的一种有效而成本低的生产方法。许多氨基酸可用酶法生产(见表3)，甚至一些天然不存在的氨基酸如构成β-内酰胺抗生素侧链的D-氨基酸例如D-对羟苯基甘氨酸，以及作为医药的D-苯甘氨酸，D-苯丙氨酸，D-苯丙氨酸、D-天门氨酸等都可用此法生产。其中L-天门冬氨酸，L-赖氨酸，L-丙氨酸都已用此法大规模进行工业生产。

## 6. 酶用于抗生素修饰和合成[45]

由大肠杆菌或巨大芽孢杆菌生产的青霉素G，或镰刀霉的青霉素酰化酶在偏碱性pH下，可裂解青霉素切去侧链而生成6-氨基青霉素烷酸(6-APA)，而在偏酸性的pH环境中则酶反应移向合成，反应如图1所示。6-APA是半合成青霉素的母核，在6-APA的氨基上接上某些侧链，可得到高效、广谱、服用方便的半合成青霉素，例如甲氧苯青霉素，羟氨苄青霉素和羧苄青霉素等。用青霉素酰化酶生产6-APA在工业上已大量生产。利用青霉素酰化酶的合成反应，将6-APA和不同的侧链化合物进行缩合制备半合成青霉素，也正在广泛进行研究。青霉素酰化酶是作成固定化酶后使用的可连续使用100批以上，大肠杆菌的青霉素酰化酶属胞内酶，而巨大芽孢杆菌的酶是胞外酶，前者可作成固定化细胞，后者应将游离酶进行固定化。

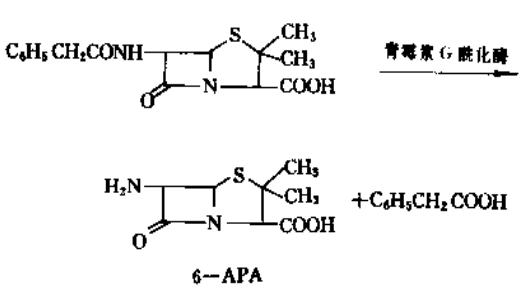



图1　青霉素酰化酶裂解青霉素G的反应

与青霉素一样，头孢霉素也是一群非常重要的抗生素，这种抗生素具有抗菌谱广、耐酸、耐某些细菌产生的β-内酰胺酶，副作用小等优点，其发展速度已超过半合成青霉素，它是以天然的头孢菌素C的母核7-氨基头孢烷酸(7-ACA)为原料来制造的。7-ACA可通过化学方法或酶法(由无色杆菌、黄杆菌或短杆菌产生的酰化酶)水解头孢菌素C而获得。

## 7. 商品酶制剂的规格标准[47]

为了指导用户正确使用酶制剂，酶制剂制造厂对其每种产品都应备有产品说明书。说明书中应包含以下内容：

(1) 商品名称。

(2) 产品中主要酶的名称及添加剂。

(3) 酶反应原理及可能存在的副反应。

(4) 产品外观(粉状、液状、浆状)以及色泽、气味和装盛容器大小及类型。

(5) 酶在水中的溶解度，与酶共存的惰性填充剂的数量和性质。

(6) 酶的用途及使用范围。

(7) 最适反应pH、工作pH范围，酶的抑制pH与失活pH。

(8) 酶的最适反应温度及失活温度(有时用在特定pH及温度下失活率达50%及100%时所需时间来表示酶的耐热性)。

(9) 酶活性的表示方法，或用酶与底物量之比来表示酶活力。

(10) 活化剂之需要与否、若有需要，应注明用量。

(11) 应避免的失活剂的性质。

(12) 贮藏条件，规定保存期内的失活率。

(13) 若酶系用于食品，医药及饮料者，应注出FDA(美国食品和药物管理局)对产品规定的有关条律。

(14) 每kg或单位酶活力之价格。

## 8. 酶活力的测定

由于商品酶制剂的纯度相差悬殊，要正确测定某种酶的含量是很困难的，实用上只有测定酶催化某一特定反应的能力即酶的活力才有意义。酶活力的测定是通过测定酶催化反应的速度来实现的。由于酶催化反应的速度受到温度，pH、离子种类和强度、底物情况等许多因素的影响，故酶活力必须是在规定的反应系统和条件下测定的酶反应速度，且因反应速度在整个反应过程中还受到底物浓度的降低，酶的部分失活等许多因素的影响，故只有反应的初速度才能真正反映酶活力的大小。

1961年国际酶学委员会规定，在特定条件下，在1min内转化1μmol底物所需的酶量为1个酶活力单位(U)。所谓特定条件是指温度为25℃，其他条件如底物浓度、pH、缓冲液离子强度等均采用最适条件。但是由于这个酶活力的国际单位使用不甚方便，所以实际上人们沿用习惯上各自使用的定义。以至同一个酶就有多种测定方法和酶活力的表示方法，研究者制造厂以及用户常按其目的来建立适用的测定活力的方法。通常使用表示活力的方法如下：

(1) 用在一定时间内底物的转变量来表示。

(2) 用在一定时间内产物的生成量来表示。

(3) 用底物分解达到(成为容易测定的)某一程度

时所需时间来表示。

当然还有许多结合实际使用效果的方法来表示活力的方法。

## 9. 酶制剂生产与使用的安全与卫生[48,49]

酶的本身是无毒、无臭、无味的，故用于食品是无害的，但这所指的是纯酶，而实际使用的酶是纯度不一的酶制剂，其中难免含有害成分像霉菌毒素抗生素等生理活性物质。其次，酶的本质是蛋白质，像所有蛋白质一样会引起过敏反应，有些酶例如菠萝酶、木瓜酶等蛋白酶，经常接触后能引起皮肤产生像长时间曝晒样的烧灼感觉，因些酶制剂生产过程及成品包装操作时的应加强防护(防止皮肤接触与酶粉之吸入)。

为了酶的生产与应用的安全，各国政府对此均有严格规定，对专用酶都订有专门的规格。例如美国对肉类嫩化剂，由美国肉类检验部统一制订和监督执行。用于酒类及啤酒方面的酶则归口美国财政部的烟草酒精火器管理局(BATF)统一管理。而食品药品管理局，(FDA)则对所有用于食品、医药方面的酶(包括诊断用酶，试剂酶及其他方面的酶)进行控制，饲料用酶则归AFCD(饲料控制协会)管辖，所有酶的销售除由政府专门机构负责控制外，统一由联邦商业委员会(FTC)管理。

酶制剂的生产工厂须具有良好生产条件并受政府权威机构及主管部门之监督。关于食品用酶则须符合食品化学法典(Food Chemical Codex)规定。对酶的来源国际粮农组织和世界卫生组织(FAO/WHO)食品添加剂专家委员会曾提出如下意见。

(1) 凡来自植物可食部位组织之酶可作为食品对待，只需提供足够的化学与微生物学说明即可。

(2) 凡由传统食品制造微生物所生产之酶也可视作食品，只需提供充分的化学与微生物说明即可。

(3) 凡由常见性非病源性食品污染微生物所生产的酶，不可视作食品，须建立化学与微生物学说明，并应作短期的毒理试验以确保其无毒性。对每批产品还要作出评价和建立平均日摄取量(ADI)的数据。

(4) 对于非常见微生物生产的酶，除应提供化学与微生物学资料外，还要进行更广泛的毒理试验，包括长期动物试验。这是非常花钱的，为此制造商若非不得已，都从既知安全的微生物中例如黑曲霉、米曲霉、枯草杆菌中去筛选适合的生产菌种。即使是安全菌种，若是经过人工诱变，也难免发生潜在有害污染成分和副产物，为此不可忽视。

## 10. 制造厂商[50,51]

国际市场上，工业酶制剂几乎都被欧洲的几个大公司所垄断，其中以丹麦Novo公司最大市场占有率40%，其次为荷兰Gist Brocades公司，市场占有率达20%，美国Miles公司(已并入拜耳公司)第三占10%，其他三家大公司为丹麦Hausen公司，法国Sanofi公司，芬兰糖业公司，市场占有率各5%，日本长濑、天野制药，新日本化学等也有一定知名度。

中国酶制剂生产企业约100家左右，其中参加酶行业协会的有40余家，93年就行业协会会员厂统计粗酶的总产量约110kt，其中糖化酶68%，淀粉酶18%，碱性蛋白酶10%，其他酶3%。其中以无锡酶制剂厂(星达生物技术公司)为最大，按行业统计标准计的年产量约20kt，产量在3000～10000t的酶制剂厂依次为钟祥酶厂、房山酶厂、连云港酶厂、沂水酶厂、邢台酶厂、胜利酶厂、津市酶厂、海宁化肥厂、烟台酶厂、江门酶厂、海宁农药厂等，国内外几个主要酶制剂厂商及其产品列于表4。

## 11. 展 望

随着世界人口增长、工业迅速发展，地球上耕地面积日益缩小，环境污染日益严重，食物日感短缺，生物工程面临的迫切任务是要为今后人类在解决能源、提供食物、改善环境保护、提供医疗保健方面作出贡献。

由于酶反应容易控制，副反应比利用活细胞的发酵过程为少，许多传统发酵过程将由酶反应来替代，用酶反应转化森林与农业废弃物成为可利用的再生资源，通过发酵来为人类提供糖类、油脂、蛋白质与其他食物原料。因而在下个世纪初期，纤维素酶、木质素酶将随着开发应用的扩大而可能成为一种重要的工业酶制剂。随着油-水界面酶反应研究的进展，酶在有机合成中的应用将得到广泛采用。随着固定化酶，固定化细胞的开发研究，许多有用物质的生产将由小巧、高效、省能而无公害的酶反应器来完成。利用酶反应将为人类生产氢气、甲烷等燃料，利用酶反应来固定氮气，为了扩大酶的应用，要加强发展多酶反应，为此应解决廉价供应多酶反应所需的ATP与辅酶再生技术。

由于遗传工程的进展，利用遗传工程大幅度提高酶的产量，构建生产耐热性、耐碱性、耐酸性等极端环境有用酶的生产菌种已成为可能，人们已可以利用遗传工程使大肠杆菌生产人胰岛素，动物凝乳酶、尿激酶等，也可以期望用这种技术来创造可以利用纤维素生产酒精的酵母、生产柠檬酸的黑曲霉，也可以期望利用将糖化酶、葡萄糖异构酶组装在一个微生物中，以便直接利用淀粉生产果葡糖浆。

许多医学、生化分析检验和复杂的测试分析将大量使用酶法自动分析来完成，试剂酶的研制将愈来愈重要。

酶制剂工业是综合了科技领域许多方面成就的边缘科学，在未来工农业生产、医疗和环保事业中将发挥更为重要的作用。

表4　国内外主要酶制剂厂商及其产品

| 厂　商 | 产　品 | 地　址 |
|---|---|---|
| Novo Industri A/S | 各种工业酶制剂、医学诊断酶、研究用试剂酶等包括：植物、细菌、真菌淀粉酶、切枝酶、纤维素酶、葡聚糖酶、转化酶、半乳糖苷酶、菊粉酶、右旋糖酐酶、葡萄糖异构酶、脂肪酶、酯酶、果胶酶、戊糖酶、蛋白酶（动物、微生物）凝乳酶、复合酶、各种固定化酶 | 丹麦 Novo Alle DK-2880 Bagsva |
| Miles Laboratories | | 美国 Elkhart Indiana 46514 |
| Gist Brocades | | 荷兰 PoBoxl wateringsewegl Delft 2600 MA |
| Rohm GmbH | | 德国 Kirschenallee Postfach 4242 D-6100 Darmstadtl |
| 長瀬株式会社（Nagase and Co. Ltd. | α-淀粉酶（细菌、植物），淀粉葡萄糖苷酶（脱枝酶），试剂酶，纤维素酶，葡萄糖异构酶，蛋白酶（微生物蛋白酶） | 日本 Konishi Building 2，2-Chome Honcho Nihonbashi Chuo-Ku 東京 |
| 天野制薬株式会社（Amano pharmaceu-tical Co. Ltd.） | α-淀粉酶（细菌、真菌），脱枝酶，纤维素酶、脂肪酶、酯酶、蛋白酶（微生物植物） | 日本1-Z1 Chome Nishiki Naka－Ku Nagoya |
| 新日本化学工業株式会社（Shin Nippon Chemical Industries Co.，Ltd.） | 糖化酶，α-淀粉酶（真菌）蛋白酶（真菌中性、酸性、碱性），半纤维素酶，纤维素酶、木聚糖酶，果胶酶、乳糖酶，没软酶药用试剂酶 | 日本爱知县安城市昭和町19番10号 |
| 无锡星达生物技术工程公司 | α-淀粉酶，耐热性 α-淀粉酶，糖化酶，异淀粉酶，葡萄糖异构酶（固定化），β-淀粉酶、果胶酶、中性蛋白酶、碱性蛋白酶、酸性蛋白酶、脂肪酶 | 江苏无锡 |
| 力达生物科技公司 | 耐热性 α-淀粉酶，糖化酶、果胶酶、力达酶（啤酒专用酶） | 吉林长春 |
| 宏达酶制剂厂 | 耐热性 α-淀粉酶，细菌 α-淀粉酶，糖化酶 | 江苏太仓 |
| 钟祥酶制剂厂 | 糖化酶 | 湖北钟祥 |
| 海宁酶制剂厂 | α-淀粉酶、糖化酶 | 浙江海宁 |
| 海宁化肥厂 | 碱性蛋白酶 | |
| 连云港酶制剂厂 | α-淀粉酶、糖化酶 | 江苏连云港厂 |
| 江阴酶制剂厂 | α-淀粉酶、耐热性 α 淀粉酶 | 江苏江阴市 |
| 沂水酶制剂厂 | α-淀粉酶、糖化酶 | 山东沂水 |
| 邢台酶制剂厂 | α-淀粉酶 | 河北 |
| 房山酶制剂厂 | α-淀粉酶，碱性蛋白酶 | 北京市 |
| 成都酶制剂厂 | 糖化酶 | 四川成都 |
| 津市酶制剂厂 | 中性蛋白酶、糖化酶 | 湖南津市市 |
| 桐庐酶制剂厂 | 糖化酶 | 浙江桐庐 |
| 桂平糖厂 | 糖化酶 | 广西桂平 |
| 江门生物工程基地 | α 淀粉酶、耐热性 α-淀粉酶、糖化酶 | 广东江门 |
| 肇东酶制剂厂 | 糖化酶 | |
| 烟台星达生物技术工程公司 | 糖化酶、耐热性 α-淀粉酶 | 山东烟台 |
| 利华食品厂 | 碱性蛋白酶 | 天津市 |
| 胜利酶厂 | 糖化酶 | 河北石家庄 |
| 合肥酶厂 | 糖化酶 | 安徽合肥 |
| 招远酶厂 | 碱性蛋白酶 | 山东招远 |
| 德清第二生物化工厂 | 碱性蛋白酶 | 浙江德清 |

附表 重要工业酶制剂

| 酶 | 来源 | 用途 |
|---|---|---|
| α-淀粉酶 | 解淀粉芽孢杆菌、地衣芽孢杆菌、米曲霉 | 用于淀粉糖、酒精、啤酒及发酵工业之原料处理，以液化淀粉降低粘度改善操作，还用于烘烤食品之面团处理 |
| β-淀粉酶 | 麦芽、山芋、大豆 | 用于水解淀粉制造麦芽糖及啤酒生产，以及用于糕饼面包等烤焙食品制造，以改善面团发酵性 |
| 菠萝酶 | 凤梨 | 作助消化剂，用于肉类嫩化、消炎 |
| 木瓜酶 | 木瓜 | 肉类嫩化，啤酒澄清 |
| 过氧化氢酶 | 黑曲霉、肝脏 | 用于牛奶杀菌及毛发、木材、织物漂白（去除残留 $H_2O_2$）与葡萄糖氧化酶同用，供脱氧及测定葡萄糖之用 |
| 纤维素酶 | 黑曲霉、绿色木霉 | 黑曲霉纤维素酶可作助消化剂及用于食品加工，木霉纤维素酶限于非食品中应用，如饲料添加剂，发酵原料处理等 |
| 右旋糖酐酶 | 绳状青霉、淡紫青霉 | 制糖工业用于清除糖汁中右旋糖酐，用于牙膏中以溶解疫斑 |
| 无花果蛋白酶 | 无花果 | 同菠萝酶、木瓜酶 |
| α-半乳糖苷酶 | 紫红被包霉 | 甜菜制糖分解棉子糖 |
| β-葡聚糖酶 | 枯草杆菌，假丝酵母 | 降低啤酒麦芽汁之粘度以利过滤，常共存于细菌淀粉酶及蛋白酶制剂中 |
| 葡萄糖淀粉酶 | 黑曲霉 | 糖化淀粉制造葡萄糖，用于浅啤生产以转化寡糖成为葡萄糖。用于酒精、白酒生产作为糖化剂 |
| 葡萄糖异构酶 | 球二形节杆菌、米苏里游动放线菌，凝结芽孢杆菌，橄榄色链霉菌，鼠灰链霉菌 | 制造果葡糖浆 |
| 葡萄糖氧化酶 | 黑曲霉、尼崎青霉 | 与过氧化酶同时使用，作为饮料、食品脱氧保藏剂，用作生化测糖试剂，用于蛋白脱糖 |
| 半纤维素酶 | 黑曲霉 | 常共存于纤维素酶、β-葡聚糖酶及聚戊糖酶制剂中，可供作饲料添加剂，用于咖啡豆、果蔬加工 |
| 蔗糖酶 | 啤酒酵母 | 转化蔗糖增加甜度，防止糖浆砂糖析晶 |
| 乳糖酶 | 米曲霉、脆壁酵母乳糖酵母 | 水解乳糖成为溶解性好之葡萄糖及半乳糖以防止冰结淋、炼乳中乳糖析晶，分解牛奶中乳糖提高消化性 |
| 脂肪酶/酯酶 | 猪、牛、胰脏、小牛、小羊唾腺、黑曲霉、根霉 | 去除卵白中微量卵黄脂肪提高发泡性、用于黄油增香，用于制造脂肪酸 |
| 脂肪氧化酶 | 大豆 | 制造白面包时加入面粉中使不饱和脂肪酸氧化并同类胡罗卜素发生共轭氧化作用而使面粉漂白 |
| 胰酶 | 猪、牛胰脏 | 制革工业作为软化剂（水解非胶原蛋白） |
| 果胶酶 | 黑曲霉 | 果汁澄清、果实榨汁、降粘增加收率、制造果茶 |
| 戊聚糖酶 | 黑曲霉 | 制剂常含葡聚糖酶，纤维素酶，半纤维素酶，用作饲料添加剂，粮食加工 |
| 胃蛋白酶 | 猪胃膜 | 助消化剂，与凝乳酶同用于干酪制造 |
| 过氧化物酶 | 辣根 | 与葡萄糖氧化酶等好气性脱氢酶同用作为分析试剂 |
| 碱性蛋白酶 | 地衣芽孢杆菌 | 洗涤剂、丝绸脱胶、制革脱毛 |
| 脱枝酶 | 产气气杆菌、酸解普鲁兰芽孢杆菌 | 淀粉加工 |
| 凝乳酶 | 小牛、胃、米赫毛霉、微小毛霉、黑曲霉 | 干酪制造 |
| 中性蛋白酶 | 曲霉、枯草杆菌 | 制革脱毛、食品加工、毛皮软化 |
| 酸性蛋白酶 | 黑曲霉、担子菌、根霉 | 毛皮软化、啤酒澄清、助消化剂饲料添加剂 |
| 超氧化物歧化酶 | 动物血液 | 去除身体中超氧阴离子自由基，用于保健食品生产 |

## 参考文献


[1] 陈坤声主编，《酶制剂生产技术》，110页，化学工业出版社，北京，1990年。

[2] 同 [1]，52页。

[3] 袁勤生、赵健、王维育主编，《应用酶学》，15页，华东理工大学出版社，上海，1990年。

[4] 张树政主编，《酶制剂工业》，上册，科学出版社，北京，1984年。

[5] 同 [1]，109页。

[6] 同 [1]，9页。

[7] Godfrey & Reichelt, "Industrial Enzymology", p. 2, Macmillan publishers Ltd., New York, 1983.

[8] 黄文涛、胡学智译，《酶应用手册》，上海科学技术出版社，上海，1989年。

[9] 王璋，《食品酶学》，13页，轻工业出版社，北京，1990年。

[10] 同 [1]，212页。

[11] The Amylase Research Society of Japan, "Handbook of Amylase and Related Enzymes", Pergamon Press, Oxford, 1988.

[12] 辻阪好夫，"応用酶学"，p. 36，講談社，東京，1979.

[13] 同 [1]，386页。

[14] 胡学智，"葡萄糖异构酶"，载于张树政主编，《酶制剂工业》，下册，557页，科学出版社，北京，1984年。

[15] 同 [7]，p. 226.

[16] 同 [1]，370页。

[17] William, M. Fogarty, Catherine, T. Kelly, "Microbial Enzymes and Biotechnology", 2th ed. p. 133, Elsevier Applied Science, New York, 1990.

[18] 同 [1]，437页。

[19] 高才昌，"纤维素酶"，载于张树政主编，《酶制剂工业》，下册，595页，科学出版社，北京，1984年。

[20] 同 [12]，p. 47.

[21] 同 [8]，211页。

[22] 胡学智，"蔗糖酶"，载于张树政主编，《酶制剂工业》，下册，817页，科学出版社，北京，1984年。

[23] 同 [1]，416页。

[24] 同 [12]，p. 56.

[25] 刘波，彭万森，"α-半乳糖苷酶"，载于张树政主编，《酶制剂工业》，下册，780页，科学出版社，北京，1984年。

[26] 同 [12]，p. 55.

[27] 同 [12]，p. 57.

[28] 福本寿一郎，"近代工業化学"，23，p. 106，朝倉書店，東京，1976.

[29] 同 [1]，433页；同 [9]，293页。

[30] 同 [9]，229页。

[31] 同 [8]，382页。

[32] 同 [12]，p. 80.

[33] 胡学智，"细胞壁溶解酶"，载于张树政主编，《酶制剂工业》，下册，804页，科学出版社，北京，1984年。

[34] 刘树煜，"5′-磷酸二酯酶"，载于张树政主编，《酶制剂工业》，下册，748页，科学出版社，北京，1984年。

[35] 徐家立，"脂肪酶"，载于张树政主编，《酶制剂工业》，下册，655页，科学出版社，北京，1984年。

[36] 同 [1]，429页。

[37] 同 [9]，279页。

[38] 胡学智，"蛋白酶"，载于张树政主编，《酶制剂工业》，下册，387页，科学出版社，北京，1984年。

[39] 同 [1]，306页。

[40] 同 [9]，176页。

[41] 同 [17]，p. 234.

[42] 李文杰，"酶在医药上的应用"，载于袁勤生等主编，《应用酶学》，258页，华东理工大学出版社，上海，1994年。

[43] 熊谷英彦，"酵素法アミノ酸合成"，载于 R&D，レポートNo. 21，"酵素利用技術の新開展"，p. 121，株式会社シーエムシー，東京，1981.

[44] 胡学智，"酶制剂工业生产及其工业应用"，载于袁勤生等主编，《应用酶学》，269页，华东理工大学出版社，上海，1994年。

[45] 小半丁二，"β lactam 抗生物質の酵素変換"，载于 R&D，レポートNo. 21，"酵素利用技術の新開展"，p. 140，株式会社シーエムシー，東京，1981.

[46] 孙万儒、张启先，"青霉素酰化酶"，载于张树政主编，《酶制剂工业》，下册，719页，科学出版社，北京，1984年。

[47] 同 [1]，157页。

[48] Birch, G. G., Blakebraugh, N. et al., "Enzymes and Food Processing", p. 239, Applied Science Publishers Ltd., New York, 1981.

[49] 同 [7]，p. 111.

[50] 同 [7]，p. 503.

[51] R&D，レポートNo. 21，"酵素利用技術の新開展"，p. 261，附録，株式会社シーエムシー，東京，1981.

mei 3. gudinghuamei

# 酶　3. 固定化酶　Enzymes　3. Immobilized

袁中一　中国科学院上海生物化学研究所


**1. 概述** …… 496
1.1. 定义 …… 496
1.2. 生物催化剂固定化的历程 …… 496
1.2.1. 固定化多酶系统 …… 496
1.2.2. 固定化微生物细胞 …… 497
1.2.3. 固定化植物细胞 …… 498
1.2.4. 固定化动物细胞 …… 498
**2. 固定化方法** …… 498
2.1. 酶固定化的方法 …… 499
2.1.1. 吸附法 …… 499
2.1.2. 交联法 …… 499
2.1.3. 共价法 …… 500
2.1.4. 包埋法 …… 503
2.2. 微生物细胞固定化技术 …… 505
2.2.1. 细胞吸附法 …… 505
2.2.2. 细胞交联法 …… 505
2.2.3. 细胞包埋法 …… 505
2.3. 植物细胞固定化 …… 507
2.4. 动物细胞固定化 …… 507
2.4.1. 微载体 …… 508
2.4.2. 大孔微球 …… 508
2.4.3. 陶瓷系统和聚氨酯海绵块 …… 508
2.4.4. 琼脂糖包埋 …… 508
2.4.5. 海藻酸包埋 …… 508
2.4.6. 聚赖氨酸-海藻酸微囊 …… 509
2.4.7. 膜反应器 …… 509
**3. 固定化酶的性质** …… 509
3.1. 固定化酶的表观活力 …… 509
3.2. pH-活力曲线和表观最适 pH …… 510
3.3. 表观米氏常数的变化 …… 510
3.4. 稳定性的提高 …… 510
3.5. 专一性的改变 …… 510
**4. 生物反应器** …… 510
4.1. 分批反应器 …… 510
4.2. 活塞式流动反应器 …… 511
4.3. 连续流搅拌罐反应器 …… 511
4.4. 流化床反应器 …… 511
4.5. 气升式反应器 …… 511
4.6. 反应器的选择 …… 511
4.6.1. 固定化酶和反应底物的物理性质影响 …… 511
4.6.2. 固定化酶酶学性质的影响 …… 512
4.6.3. 固定化酶反应动力学的影响 …… 512
4.6.4. 反应过程的需求 …… 512
**5. 固定化生物催化剂的工业应用** …… 512
5.1. 医药工业 …… 514
5.1.1. 氨基酸 …… 514
5.1.2. 半合成青霉素与头孢霉素 …… 514
5.1.3. 抗生素和维生素的合成 …… 515
5.1.4. 类固醇转化 …… 516
5.1.5. 有机酸生产 …… 516
5.2. 食品工业 …… 517
5.2.1. 高果糖浆的生产 …… 517
5.2.2. 牛奶制品 …… 517
5.2.3. 啤酒 …… 518
5.2.4. 葡萄酒 …… 518
5.2.5. 其他饮料 …… 519
5.2.6. 含醇饮料中除去尿素 …… 519
5.2.7. 调味品 …… 519
5.3. 燃料乙醇 …… 519
5.4. 酶的生产 …… 520
5.5. 丙烯酰胺的合成 …… 520
**参考文献** …… 520

## 1. 概 述

酶是一大类广泛存在于微生物、植物和动物体内的生物催化剂。酶的催化能力远远高于化学催化剂，稀酶能在中性pH和常温下高效催化；酶还对底物具有高度专一性——光学的、立体的或基团的特异性。正是依赖成百上千种酶的精巧配合和高效催化，才推动着生物体内旺盛的新陈代谢。随着生物学的不断深入研究，由生物体-组织-细胞-细胞器到酶的分离和纯化，特别是本世纪电泳、层析、蛋白质分析、电子显微镜和X射线衍射等一系列近代生物化学技术的成功发展和运用，使得我们对酶蛋白的结构和作用机制有了颇透彻的了解[1,2]。迄今，已经从动物、植物、微生物等生物体内分离纯化了约3000种酶[3]。

50年代近代酶学和微生物深层发酵技术的突破性进展，促使了酶制剂工业化生产及其在食品、纺织、皮革和洗涤剂工业中大量使用[4]。50和60年代，最大宗的酶制剂是相对廉价的蛋白酶和淀粉酶这两类水解酶，其他还有100多种酶得到较小规模的生产和应用。

然而，面对工业、医学、分析和农业更进一步的应用要求，人们发现酶固有的弱点——生物材料的不稳定性阻碍了酶制剂的应用。提高酶的稳定性，提高酶的生产效率成为扩大酶市场和扩大酶应用面的关键所在[5]。

### 1.1. 定 义

固定化酶定义为那些被完全地或严格地限制于一定空间活动，而保持着它们的催化活力，并能稳定地重复使用的酶。酶在体外应用时的种种弱点可赖酶的固定化而消除。这是应用酶学的新发展。

60年代初，以色列Katchalski和他们的实验室为了探讨结合于天然生物膜上酶的作用机制，把胰蛋白酶和木瓜蛋白酶连接在水不溶载体或包埋在人工膜内。发现这些人为的异相催化剂可提高酶的稳定性，可在酶反应器中重复使用或连续运转，而且整个过程容易控制[6]。1969年日本千畑一郎等又报道了第一个固定化酶在工业上的成功应用。在改革酶法光学拆分工艺中，他们将米曲氨基酰化酶吸附在DEAE-葡聚糖凝胶（DEAE-Sephadex）上，装在柱上连续拆分混旋氨基酸，生产L-氨基酸[7]。固定化酶的热稳定性有明显提高，可在自动控制的酶反应器系统中有效地长期连续工作，而且使产物分离十分简便。生产成本减少了40%。这两项分别来自学术界和企业界的研究结果都表明酶的固定化能克服传统酶制剂的缺陷，改善酶的性质，扩大酶使用范围。这些报道引起越来越多的科研人员和工程技术人员对固定化酶实际应用和理论研究手段的兴趣，也吸引了生物化学、化学工程学、化学、医学、电子学和其他生命科学家们的注意，从而形成了以研究和应用生物催化剂，有效生产或转化生物化学品为宗旨的"酶工程学"。1971年第一届国际酶工程会议上研讨了酶工程领域的四个部分——酶的生产、纯化、固定化和在生物反应器中的使用。论文以酶固定化为主。会上正式建议以术语固定化酶（immobized enzymes）代替以前使用过的不溶酶、固相酶、结合酶和支持物连接酶等名称。固定化酶不仅指通过化学或物理方法结合于固体支持物上或凝胶内的酶，而且还指那些被超滤膜或中孔纤维膜物理固定于有限空间的溶液酶[8,9]。自此每隔两年的酶工程会议成为各国科研人员之间、学术界与工厂企业之间联系的纽带，交流经验，讨论酶工程热点，把酶在工业、分析和医学上应用的新设想、新成果推向实践、推向成功。

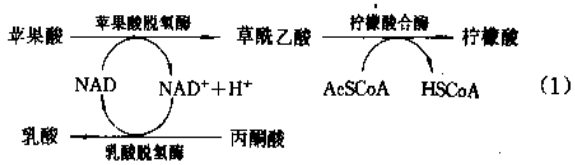
70年代初，英、日、西欧等国相继采用固定化青霉素酰化酶，在多种生物反应器中水解青霉素G生产6-氨基青霉烷酸（6-APA）。取代了需用危害性试剂而且过程复杂的化学脱酰工艺。而且固定化酶法又比酶法具有工艺简单和安全，产物较纯、产率高等优点。经济上优越性十分明显，满足了当时生产半合成青霉素所需的关键中间体6-APA的供应[10,11]。为了满足食糖市场的需求，美国发展了固定化葡萄糖异构酶，用于转化葡萄糖成果糖，生产玉米高果糖浆（HFCS）。固定化酶生产高果糖浆的工艺成为世界上最大规模的工艺，产量也是最大的，高果糖浆取代了美国用糖量1/5[12,13]。这些成功的工业应用促进了世界各国更为广泛的酶工程研究和开发。20多年来，固定化在基础研究中作为人工模型和工具已在体内酶作用方式、酶与亚基关系、酶结构与功能、酶的调节控制等方面研究中获得众多有意义的结果。特别是在制药、食品、发酵等工业生产中，固定化酶和固定化细胞工业规模的应用正在不断增加，而且显示了固定化生物催化剂不仅可以改革现有的酶法工艺，而且可以创造新的多酶反应，根本变革发酵工业的现状。固定化生物化学大小分子亲和吸附剂已为蓬勃发展的生物工程研究和高技术产业提供了十分简便而又高效的纯化手段。固定化酶、抗原、抗体、细胞等还为近代生物传感器的发展提供了一批关键性的稳定而又特异的生物功能元件。酶和固定化酶在非水介质中催化更显示了生物催化剂在精细化学品生产及大化工中应用的广阔前景。各方面的详细进展，可参阅专著和综述[6,14~26]。

### 1.2 生物催化剂固定化的历程

#### 1.2.1. 固定化多酶系统

纵观酶工程发展的20多年，可以明显注意到固定化对象由简单到复杂，由容易到困难的轨迹。最初的5年，得到固定化的近百种酶几乎都是单一的酶[14~16]。以单酶作模型，发展了大批固定化方法，显示了固定化酶在实际应用中的巨大潜在力。人类期盼着生物转化能提供更多

物质，而这些转化过程往往包含着许多酶，它们以顺序、交叉或偶联方式催化相关联的反应。有的催化反应还需要辅酶参加。新的努力便是模拟细胞内的天然酶，把两种以上的酶共固定化。M. Sbach 等把顺序反应的苹果酸脱氢酶和柠檬酸合成酶一起包埋在聚丙烯酰胺凝胶中。固定化双酶系统合成柠檬酸的速度比溶液中游离酶系统提高 1 倍[27]。他们还进一步添加乳酸脱氢酶形成固定化三酶系统。当在固定化三酶系统中加入丙酮酸，乳酸脱氢酶便将 NADH 立即氧化再生并在微环境中供苹果酸脱氢酶利用，加速了草酰乙酸的形成，从而反应平衡有利于柠檬酸合成，如式 (1) 所示。总之固定化三酶系统产生



(1)

柠檬酸的效率比相应游离酶系统增加 3 倍[27]。这类人为重组的固定化多酶系统的制备还可见参考文献 [28]。在多酶系统中，许多氧化还原反应和基团转移反应均需要 NAD (H)、NADP (H)、ATP 和 ADP 等辅酶的参予。而这些辅酶颇不稳定，又较昂贵，因此需辅酶的多酶系统工艺的成败也取决于辅酶的保持和再生。80 年代前后有大量研究工作[28~30]。同一时期，试探将天然的多酶系统，如微粒体、线粒体和叶绿体等亚细胞器固定化，研究它们在物质转化、氧化还原和能量转换中的应用[31,32]。迄今多酶系统的固定化还处于实验阶段。这是因为由纯化的酶重组多酶系统在经济上竞争力不强，而亚细胞器本身不稳定，给构建一个同时具有酶转化和辅酶再生的稳定的生物反应器带来极大困难。其中，Kula 和 Wandrey 成功地实现了在膜反应器中偶联二种酶和大分子化的辅酶工业生产 L-亮氨酸[33]。在半透膜内，赖 NADH 的 L-亮氨酸脱氢酶催化 PEG-20000-NADH 氨化还原 α-酮异己酸，合成 L-亮氨酸。在膜内共固定化的甲酸脱氢酶则催化甲酸还原 PEG—$NAD^+$。底物和产物可进出，而酶与 PEG—NAD (H) 则保持在膜内进行连续、高产率的生产[33]。

### 1.2.2. 固定化微生物细胞

细胞的固定化是酶固定化研究的延伸。微生物细胞包含着各种酶和酶系，代谢旺盛、功能齐全，而且对不良环境的耐受力很强。根据固定化前后的处理和固定化细胞的生理生化状态的差异，可粗分为固定化处理细胞、固定化休止细胞和固定化活细胞三类。

(1) 固定化处理细胞　或称固定化死细胞。固定前后经加热、有机溶剂、戊二醛或表面活性剂等处理而杀死细胞，但仍保留所需酶或多酶系统的活力。70 年代初出现的一大批生产 6-APA 和 HFLS 的固定化生物催化剂工业工艺中，略过半数的为固定化酶，还有许多工艺采用了以单酶利用为目的的固定化处理细胞。含有青霉素酰化酶高活力的大肠杆菌在有机溶剂处理后再固定化，可得稳定性很好的固定化青霉素酰化酶[34]。含高活力葡萄糖异构酶的链霉菌经加热处理，再固定化，活力回收很高[35]。单酶应用情况下，固定化死细胞明显优于固定化酶，这在 L-天冬氨酸生产工艺的变革过程中十分明显。Tosa 等曾尝试将大肠杆菌抽提的 L-天冬氨酸酶用多种方法固定化。但得到最好的固定化酶的工作半寿期仅为 30 天，无法工业化[36]。然而，含酶的大肠杆菌细胞直接包埋在聚丙烯酰胺凝胶，装柱连续生产 L-天冬氨酸的半寿期 120 天，产物基本无杂质[37]。显然，固定化细胞具有固定化酶的优点之外，它并不需要从细胞分离酶，而且比固定化酶具有更高稳定性。因而，当不要求单位活力特别高，酶不容易从细胞内提取和体内副反应不是无法排除时，那末，固定化含特定酶的细胞会比固定化酶更接近于实际应用。

(2) 固定化休止细胞　细胞经固定化后仍然存活，但不进行繁殖。只是利用细胞内某些酶系。由于固定化细胞延长生产期，故可省略发酵设备。千畑一郎等用聚丙烯酰胺凝胶包埋的酿酒酵母细胞能用于从葡萄糖 L-谷氨酸、半胱氨酸和甘氨酸合成谷胱甘肽。利用酵母细胞酶系生成 ATP，提供合成所需的能量[38]。固定化谷氨酸棒杆菌能在一定时期内合成谷氨酸[39]。

(3) 固定化活细胞　或称固定化增殖细胞，这是研究最活跃的领域。固定化的活细胞包含着细胞内全套酶、多酶系统和辅酶的再生系统；由于载体包埋的保护，固定化细胞有着更强的抗不利因素和抗染菌的能力，有更高稳定性。固定化细胞可长期反复或连续用于生产。单位反应器具有更密集的催化功能和更高的生产力。而且发现固定化细胞生产能力下降，可经生长培养基保温而使功能恢复。这些都会引起发酵工业的重大变化。当然，固定化细胞也有它们的问题。细胞壁、原生质膜，亚细胞器膜都会严重影响底物和产物的扩散；众多酶的共存，也会产生一些副产物。

面对与日俱增的石油危机感，使美国、日本、欧洲共同体等投入大量经费开发可再生资源生产燃料乙醇。这无疑对缺少天然石油资源而又有大量农产品和农业废物的第三世界如巴西等也是十分重要的。其中一个重要的途径就是固定化活细胞高效而又稳定地生产乙醇[40~44]。更值得注意的是固定化活细胞在抗生素生产中的应用研究[45~50]。固定化细胞在培养的生长期中形成高密度生物量能提高反应器的转化率，还可延长生产期而提高总的生产力，还能采用不同的生物反应器，增加自动化。经济效益将会十分显著。同样，药物甾族化合物的转

化中，固定化细胞延长寿命，增加生产力，以及可在有机溶剂存在下进行转化，都表明了它们实际应用的巨大潜力[51~53]。

### 1.2.3. 固定化植物细胞

在酶和微生物细胞固定化的广泛研究和迅速进展的鼓舞下，人们在70年代末又开始转向植物细胞的固定化。许多工业上重要的化合物，如生物碱、色素、香料和中草药均来自野生植物或田间作物。即使在近代分子遗传学十分发达的情况下，还是难用其他生物。基于植物细胞培养工业化生产紫草宁，宣告了植物愈伤组织和植物细胞培养大规模生产植物次生代谢物的新开端。研究主要在瑞典和英国进行。Brodelius 等发现植物细胞在用海藻酸、琼脂糖、角叉菜胶等固定化后仍保持存活，可与游离植物细胞一样，由简单碳源从头进行生物合成与生物转化（羟化、甲基化等）功能[54,55]。Freeman 等[56]用聚丙烯酰胺凝胶固定化长春花（*Catharanthus roseus*）细胞生产吲哚生物碱阿吗力新和蛇根碱。海藻酸包埋海巴戟（*Morinda citriforia*）细胞生产蒽醌的量为游离细胞培养产量的10倍[57]。植物细胞在固定化后培养，可明显分开细胞的生长期与静止期。静止期正是次级代谢物的生产期。固定化会延长生产期，而且耐切变力的能力也大为提高。长春花在固定后，吲哚生物碱会自发释放出来[58]。但大多数情况下，可用通透细胞膜的办法处理固定化细胞，譬如用二甲基亚砜瞬时诱导释放储藏在细胞内的产物。这一处理不影响固定化细胞的存活和生物合成能力。这意味着同一固定化细胞制剂可反复地用于很多批生产。固定化的细胞可在载体上均匀的分布，而不至于如植物愈伤组织培养过程中会产生大团凝集，而影响物质传递。

总之，植物细胞固定化是一条有价值的途径，去克服或减少植物组织培养生产天然产物时所遇到的问题。

### 1.2.4. 固定化动物细胞

细胞固定化的最后一个堡垒是那些生长缓慢、形状颇大而又没有细胞壁的哺乳动物细胞。动物细胞具备微生物所缺乏的蛋白质翻译后的修饰功能，产物往往分泌于细胞外，因此动物细胞培养是大规模生产病毒、疫苗、单克隆抗体、激素、酶、生长因子等生化药物的重要途径[58]。动物细胞脆弱，易受切变力影响，生长缓慢和培养费用高昂，都影响了细胞培养规模的扩大。固定化显然能克服这些弱点。固定化动物细胞在生物反应器中的培养将在高值生化药物的工业化生产中极具竞争力。

贴壁型动物细胞的培养主要从增加附着的表面积考虑。采用了微载体（Sephadex、聚苯乙烯、胶原、玻璃等）表面吸附动物细胞，固定化动物细胞悬浮在搅拌的生物反应器中进行培养[59]。而且已出现微载体在1000L罐中用于动物细胞生产蛋白质和疫苗[60]。动物细胞固定化于明胶或胶原微载体又从抗切变力和提高细胞密度上作了改进[61]。

另一类悬浮细胞是非附着细胞，则采用了包埋的方法，海藻酸和琼脂糖凝胶和悬浮细胞混和，形成珠状颗粒，可在搅拌容器中培养[62]。还可采用聚赖氨酸/海藻酸微囊包埋杂交瘤细胞[63]。微囊膜能截留分子量在10万以上的蛋白质。微囊化细胞在连续灌注式培养过程中，7~27d细胞可连续分泌单克隆抗体，并积聚在微囊内。培养结束，从微囊中获得很高浓度的单抗，纯度达45~80%。已进行了单批生产单克隆抗体数克规模的工业生产[64]。微囊化大鼠β-胰岛细胞，作为人工胰脏注入患糖尿病大鼠腹腔，能降低血糖成正常水平并维持这一治疗达一年半以上[65]。这是人工器官研究中最具突破性的成果之一。除了悬浮细胞，微囊化也适用于贴壁细胞。重组成纤维细胞在微囊化后存活率为95%，培养过程中细胞呈三维生长，细胞密度可达$2\times10^8 ml^{-1}$微囊。乙肝表面抗原的总产率可比培养并提高15倍[66]。

## 2. 固定化方法

涉及固定化酶和固定化细胞的文章和专利已发表数千篇，有关生物催化剂固定化的综述也已大量出现[15,18,~20,67~69]。然而迄今还没有理想的通用的方法可应用于固定化所有的酶或所有的细胞。实际上为了固定化各种酶或细胞，必须选择适当的方法和条件，特选择最普通使用的技术和载体择要介绍。

酶，固定化的对象。最关心的是酶分子以什么方式和什么功能团参加固定化，如何才能在固定化后维持酶的催化功能。酶分子是由各种氨基酸相连的多肽链组成的。又凭借氢键、离子键、疏水键和范德华力等维系酶蛋白的高级结构。酶分子的活性中心是催化功能所必需的，而蛋白质构象又与酶活力密切相关。因而，固定化时必须保证活性中心的残基和活力有关的基团不参予化学结合反应，也必须在尽可能温和条件下进行固定化，以免导致破坏酶蛋白的构象。

载体，结合酶的支持物，使酶大分子化或使酶变成固相催化剂。性能良好的载体应具备下述性能：

(1) 机械性能好，经得起搅拌和压缩；

(2) 耐受化学或微生物侵蚀；

(3) 容易用物理或化学方法衍生，以提供合适反应基团；

(4) 适当的亲水性和疏水性；

(5) 多孔性固体或网格松散的凝胶；

(6) 来源广泛，价格合适。

根据性质，有无机载体，如硅藻土、白土、活性炭、多孔玻璃、陶瓷、氧化铝……，也有各种有机物，如纤维素、琼脂糖、聚丙烯酰胺和各种离子交换树脂等。常用的

天然高分子有海藻酸、κ-角叉菜胶、胶原、几丁质等，还有常用的合成高分子聚丙烯酰胺、聚酰胺、聚氨酯等。

最广泛使用的固定化酶和亲和吸附剂的载体是天然的多糖琼脂糖。琼脂糖的组成均一，容易成珠，所成的固定化酶往往活力很好。适合于实验室研究和医学研究。

含羟基的合成材料是聚丙烯酰胺类，机械性能良好。如 Ultragel 是聚丙烯酰胺和琼脂糖混合凝胶，Spheron 是羟乙基聚丙烯酰胺，Enzacryl 是丙烯酰胺和丙烯酸的共聚物，Eupergit 是一种含环氧基的聚丙烯酰胺。这些合成载体虽目前应用不很广，但它们在性能和价格上更适合于工业规模的使用。

在固相免疫测定中固定化抗体大都采用聚苯乙烯珠或聚苯乙烯管。

载体形状则根据应用目的改变。大多数固定化酶和亲和层析系统中使用的是珠状或粒状，一般在柱上运转。但在固定化青霉素酰化酶的制作中，纤维状聚丙烯腈载体上获得了单位载体的最高活力。在生物传感器上则使用薄膜状（酶电极）；粒状（酶柱）或管状（酶尼龙管）。也尝试过胶原膜以适合卷筒状反应器。

固定化方法，是将酶和载体结合起来的手段。可用物理和化学的方法将酶结合在载体上，或包埋在载体内。按原理，众多固定化方法可大致分为四大类：(1) 吸附法；(2) 交联法；(3) 共价法；(4) 包埋法（见图 1）。

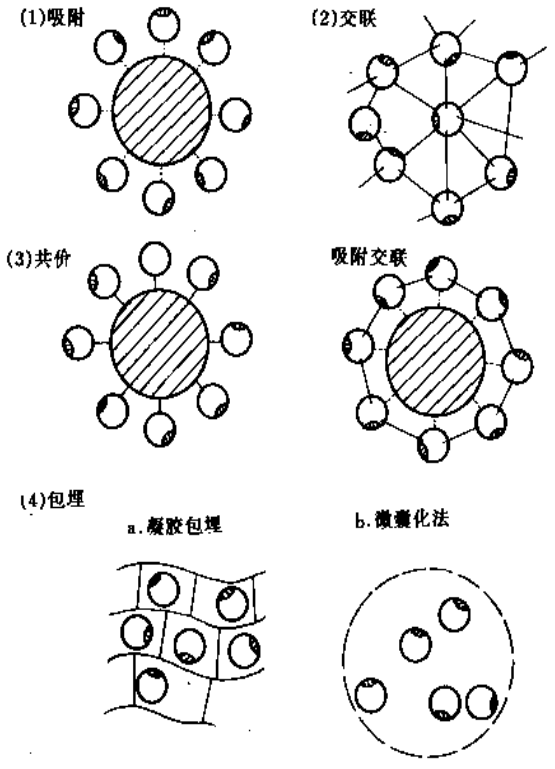



图 1　酶固定化方法

## 2.1.　酶固定化的方法

### 2.1.1.　吸附法

最古老、最容易和最快速的固定化方法。在计划一种酶的固定化时，可首先试探本法。含酶的水溶液和吸附剂接触一定时间，经过滤和洗涤除去不吸附的蛋白质，便制得固定化酶。按吸附原理又可分为物理吸附和离子吸附。物理吸附法是基于白土、膨润土、氧化铝和多孔玻璃等载体和酶之间的疏水作用结合。此类载体结合能力颇低，1g 吸附剂结合的蛋白量少于 1mg。某些例中，酶吸附后活力丧失。但报道膨润土吸附的青霉素酰化酶应用于工业生产 6-APA[70]。离子吸附法主要依靠离子交换剂和蛋白质分子间的盐键等次级键相互作用制备固定化酶。常用的载体有 DEAE-纤维素、DEAE-葡聚糖凝胶、CM-纤维素和合成的大孔阳离子树脂 Amberlite CG50、阴离子交换树脂 Amberlite IRA-93 等。离子交换剂上电荷会稳定化酶，也可增加带相反电荷的底物在固定化酶微环境中浓度，从而提高表观活力。吸附过程还可能在固定化酶的同时，还将酶纯化了。经过反复使用，丧失活力后，可以重新加入酶液而使固定化酶再生。世界上首次获得工业应用的固定化酶即是 DEAE-Sephadex 吸附的氨基酰化酶[7]，用于工业生产高果糖浆的一种固定化酶工艺也是 DEAE-纤维素吸附的葡萄糖异构酶[12]。然而，本法最大缺陷是由于酶与载体的结合力不强，在使用过程中酶逐渐从载体上脱落。

[实例 1]　DEAE-Sephadex A25 吸附氨基酰化酶[71]

参照土佐等方法，以上海酿造业中使用的米曲为酶源制备固定化氨基酰化酶。

米曲霉 (*Aspergilus Oryzae*) 3042 扩大曲种经 40～50h 培养后，曲种以 6 倍重量的冷蒸馏水二次抽提，经白细布压滤，滤液再离心除去残渣，得亮黄色酶液。酶液水解乙酰-DL-丙氨酸的活力约为 25μmol/（ml·h）。

充分溶胀的 DEAE-Sephadex A25 经 0.05mol/L NaOH 和水洗涤后与预先调 pH 至 7.0～7.5 的上述氨基酰化酶的酶液混合，它们之间的比例为 1g 湿重 DEAE-Sephadex A25 加入 60ml 酶液。混合物在冷库搅拌吸附过夜，次日吸去上清液。再用蒸馏水及 0.15mol/L 醋酸钠水溶液洗涤固定化酶。最后用水洗涤一次于 4℃备用。固定化酶活力回收达 50～60%，其水解乙酰-DL-丙氨酸活力为 600～800μmol/（h·g）湿固定化酶。

### 2.1.2.　交联法

主要特色是用多功能试剂进行蛋白分子之间的交联。基本原理是酶分子和多功能试剂之间形成共价键，得到三维交联的网架结构。往往除了酶分子之间发生交联外，可能还存在着一定程度的分子内交联。控制反应条件和添加其他物质，还能够产生不同物理性质的固定化酶。最常用和最满意的交联试剂是戊二醛。其他还有双重氮

联苯胺-2，2′二磺酸，六亚甲基异氰酸酯，1，5-二氟-2，4二硝基苯砜和己二酰亚胺酸二甲酯等[72]。

戊二醛和蛋白质、合成高聚物之间反应的性质还未完全了解。但已发现：

(1) 戊二醛与蛋白质的总反应是迅速的，一般在1h内完成；

(2) 固定化反应包括二步，第一步是形成可溶性分子间交联络合物，第二步是快速反应，导致不溶化；

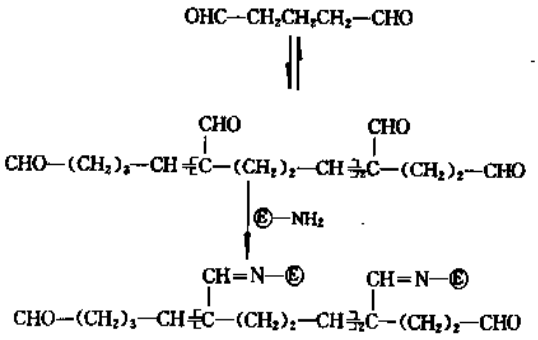
(3) 不溶化与pH、温度、离子强度紧密相关，反应能在较宽pH范围(5～9)的水溶液中实现，反应速度随pH提高而增加[73]；

(4) 蛋白质的化学修饰和不溶化是不可逆的；

(5) 反应主要包含蛋白质的氨基，戊二醛交联的酶经酸水解后进行氨基酸分析，明显损失赖氨酸，但也有少量酪氨酸、组氨酸和半胱氨酸缺失；

(6) 固定化引起 $pK_a$ 减少0.5～1.0单位。

商品戊二醛水溶液中存在着寡聚戊二醛。Monson根据模型化合物试验，推测聚戊二醛与蛋白质的反应，主要生成席夫碱，所形成的键是耐酸水解的[74]，如式(2)所示。



(2)

交联法又可分为：①酶交联法，酶分子之间相互交联；②酶/蛋白交联法，辅助蛋白和酶共存下进行交联；③吸附交联法。

(1) 酶交联法　适量加入戊二醛于酶液中，使其发生酶分子间交联并形成水不溶衍生物。固定化的成功依赖于优化各种因素——酶与戊二醛的浓度比例、溶液pH、离子强度、温度和反应时间。Jansen认为酶用戊二醛固定化的最适pH在该酶蛋白的等电点附近[73]。pH低于4，时间再长，也不产生沉淀。交联反应随pH升高而增加。

戊二醛交联时加入硫酸钠、硫酸铵等盐类和丙酮等溶剂有助于获得固定化酶[76]。加入三羟甲基氨基甲烷至最终浓度0.7mol/L，便可终止交联反应。0.1mol/L赖氨酸或乙醇胺也起同样作用。

此类方法的优点是操作简便。但是固定化酶活力回收不高，形成的固定化酶颗粒太细，不易掌握。

酶结晶也能用戊二醛处理使整个结晶发生交联，而且仍保持活力[76]。

[实例2]　戊二醛交联胰凝乳蛋白酶[77]

胰凝乳蛋白酶(500mg)溶于5ml 0.2mol/l pH 6醋酸缓冲液。缓和搅拌下滴加2ml 2.5%戊二醛溶液(戊二醛最终浓度为0.3～0.6%时往往可得最好的活力回收)。室温放置10～30min便出现沉淀，反应在1～3h结束。形成的凝胶在匀浆器内粉碎，用水洗去游离的戊二醛及蛋白(检测A280)。凝胶也可悬于50ml水或缓冲液通过注射器的针头进行分散。经过离心(5000g，15min)后重新悬浮洗涤几次，直到上清液不再在280nm有光吸收。固定化酶在20ml 0.2mol/L赖氨酸或乙醇胺的缓冲液中放过夜，洗涤如前。悬于水中冰箱保藏，也可冻干保藏。

(2) 酶/蛋白交联法　假如欲固定化的酶数量有限，可以加入惰性蛋白与酶共交联。这也减少酶在交联过程中发生化学修饰所引起的失活。这些辅助蛋白包括牛血清白蛋白、血红蛋白、明胶、胶原、免疫球蛋白和羊抗体等。这种方法在制备生物传感器的酶膜元件中常用[78]。2mg葡萄糖氧化酶和2mg牛血清白蛋白溶解于100μl 0.05mol/L磷酸盐缓冲液pH 7.00中。加入50μl 10%戊二醛水溶液混合。在铺展于半透膜上，经空气干燥。所得葡萄糖氧化酶膜即可用于和氧电极结合，形成测葡萄糖的酶电极[79]。

(3) 吸附交联法　酶先吸附在硅胶、皂土、氧化铝、珠状酚醛树脂或其他大孔型离子交换树脂上，再用戊二醛等双功能试剂交联。这类固定化酶可称为壳状固定化酶[80]。此法在细胞外酶的固定化方面有独特的优点。若载体对发酵液或粗酶液中的酶有选择性的吸附作用，便能达到一定程度的纯化作用，而酶分子之间的共价交联又保证了酶分子紧紧地包围着载体。而且处于颗粒表面的酶分子与底物接触良好。由于载体本身有较好的机械性能，所产生的固定化酶柱的流动性能也是良好的。

尤其是酚醛树脂价格低廉，吸附容量大，偶联蛋白量较高，活力回收也高。酶通过戊二醛固定化后可装柱使用[81]。

[实例3]　吸附交联法固定化碱性蛋白酶[82]

树脂处理　离子交换树脂(Dowex MWA-1)分别用70%乙醇、1mol/L $NaOH$、1mol/L $(NH_4)_2SO_4$、3mol/L HCl和1.5mol/L pH 6.5磷酸缓冲液陆续洗涤，最后由0.067mol/L pH 6.5磷酸缓冲液平衡。

吸附交联　4ml碱性蛋白酶(*Bacillus subtilis*)溶液(10mg/ml)在pH 6.5与1g湿重的Dowex MWA-1混合。然后加入等体积1.0%戊二醛溶液中0℃搅拌反应1h。过滤后，固定化酶用1.5mol/L pH6.5磷酸钾缓冲液洗涤，再与0.067mol/L pH 6.5磷酸缓冲液平衡。活力回收为27%。

### 2.1.3. 共价法

这是酶蛋白分子功能团和固相支持物表面反应基团之间形成化学共价键连接的方法。共价结合法是固定化方法学中最活跃的一大类方法。共价法优点是酶与载体

之间的连接键很牢固，使用过程中不会发生酶的脱落，稳定性较好。缺点是酶分子氨基酸残基直接参与连接反应，固定化反应也比较剧烈，必须严格控制条件才会获得活力较高的固定化酶。

在着手进行一种酶的固定化以前，应该尽可能收集此酶的有关信息，例如氨基酸组成，活性中心基团，化学修饰对活性的影响，专一的化学试剂或抑制剂对活性中心的保护，以及酶的立体构象等。

酶是由多肽链构成的。酶分子上可供共价结合的功能团包括：

(1) *N* 端的 α-氨基和赖氨酸的 ε-氨基；

(2) *C* 端羧基、天冬氨酸的 β-羧基和谷氨酸的 γ-羧基；

(3) 半胱氨酸的巯基；

(4) 丝氨酸、苏氨酸和酪氨酸的羟基；

(5) 苯丙氨酸和酪氨酸的苯环；

(6) 组氨酸的咪唑基；

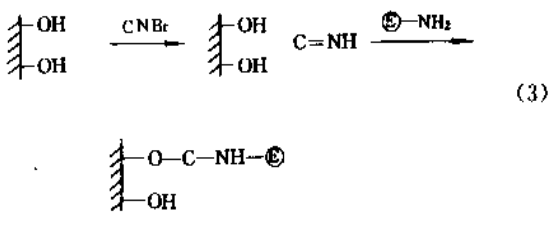
(7) 色氨酸的吲哚基。

实际上共价偶联中最普遍的基团是氨基、羧基、酪氨酸与组氨酸的苯环。参加共价结合的基团应当是酶活性非必需的。若共价结合包含了酶活性中心有关的基团，会导致酶的活力丧失。

通常，酶在载体上偶联反应都在中性 pH、中等离子强度缓冲液和较低温度进行。对一种酶的固定化，可以选用几种不同原理的方法，避免酶活性有关基团参加偶联。固定化中也要注意酶蛋白的连接键量，太少对稳定性不利，过多了又引起多点连接而造成活力回收不佳。因而，在加酶时添加一些小分子化合物封闭部分载体上功能团，对固定化酶活力提高是有利的。另一方法是在底物和抑制剂存在下偶联酶，固定化后再除去保护剂，便可得到高活力的制剂。

固定化酶研究已用了很多载体材料，也出现了不少活化载体表面的方法。"酶学方法"上对共价法已作了详细介绍[83,84]。这儿介绍几种常用方法。

(1) 溴化氰活化法　含连位羟基的天然多糖经溴化氰 (CNBr) 活化，迅速偶联蛋白的方法是全世界使用最普遍的方法。在实验中广泛用于制备固定化酶与亲和吸附剂。这方法首先由 Axe'n 等引入酶工程领域[85]。Sepharose 在高 pH 用 CNBr 活化形成十分活泼的亚氨碳酸酯，活化的 Sepharose 可与蛋白质的氨基偶联而产生固定化酶，如式 (3) 所示。



(3)

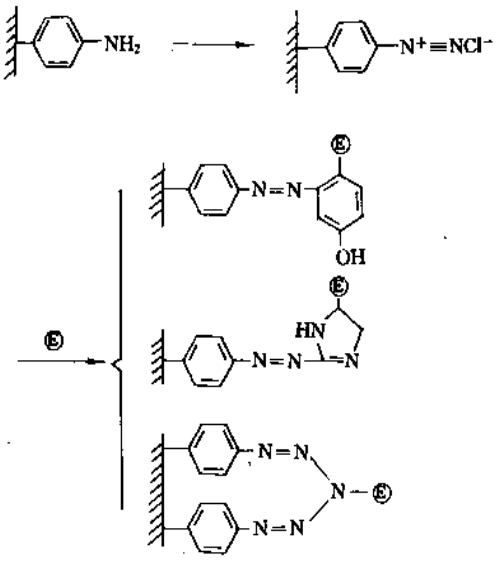
本法偶联蛋白量高，固定化酶表观活力也高。多糖载体中用得最多的是琼脂糖凝胶，还有葡聚糖凝胶 (Sephadex) 和纤维素。琼脂糖凝胶可成珠状，凝胶网格又松，固定化酶的表观活力很高。按反应原理，所有含连位羟基的合成高分子都可应用此法活化。琼脂糖凝胶和含羟基合成高分子都已有商品供应，如 Sephorose 和 Biogel 等。还有 CNBr 活化 Sepharose 商品供应，可供直接连接酶，以及制备亲和吸附剂。

工业生产中很少采用本法，主要由于活化剂的毒性和在使用过程中固定化的酶会逐渐脱落[86]。为了解决这一问题，Kohn 和 Wilchek 又发展了可在中性 pH 活化和偶联酶的氨基转移法[87]。

[实例 4]　CNBr 活化 Sepharose 固定化 NAD 激酶[88]

1g Sepharose 4B 和 0.4g CNBr 在 1.25mol/L 磷酸钾缓冲液 pH 11.5 反应 15min，冷蒸馏水彻底洗涤 15min 后，得 CNBr 活化 Sepharose。3.5ml 0.1mol/L 磷酸缓冲液 pH 7.5 与 2g CNBr 活化 Sepharose 混合，再加 0.5ml NAD 激酶 (34U/ml)。在 4℃偶联过液。经 1mol/L NaCl，0.1mol/L 磷酸缓冲液 pH 7.5 洗涤，固定化 NAD 激酶悬于同一缓冲液 4℃保藏。

(2) 重氮法　含芳香氨基的载体经亚硝酸处理形成重氮盐，在中性偏碱 (pH 8) 条件下，重氮离子攻击酶分子酪氨酸的酚基或组氨酸的咪唑基形成偶氮键。也能与蛋白质的氨基形成双偶氮化合物，如式 (4) 所示。

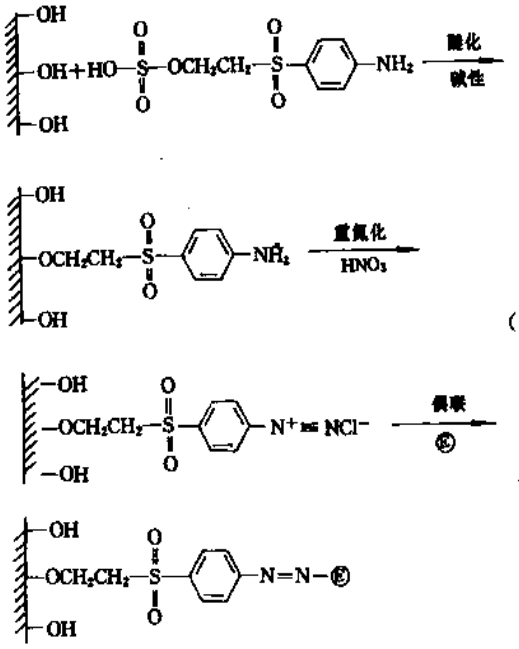


(4)

很多酶，尤其是酪氨酸含量较高的木瓜蛋白酶、脲酶、葡萄糖氧化酶等能与各种重氮化载体连接，获得活泼的固定化酶。

中国独创的对氨基苯磺酰乙基 (ABSE-) 多糖 (琼脂糖、葡聚糖凝胶、纤维素、琼脂) 属于此类载体。在碱性条件下，用对 β-硫酸酯乙砜基苯胺活化多糖，便制得一系列含芳氨基的纤维素[89]、Sephadex[90]、交联琼脂[91]、

交联琼脂糖[92]等载体。载体经重氮化即可偶联酶，如式(5)所示。十多种固定化酶都获得活力回收高稳定性好的结果。



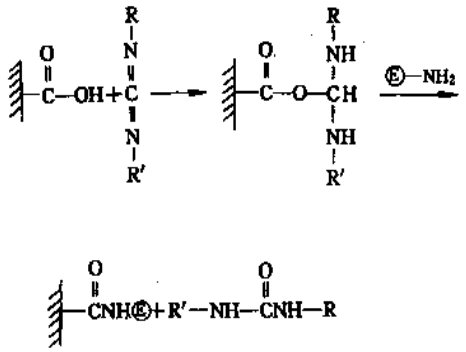
(5)

常用载体还有含苯胺基的多孔玻璃[93]和聚丙烯酰胺 Enzacryl AA[94]。含苯胺基的聚丙烯酰胺 Enzaeryl AA[94]，以及间氨基苯甲氧基甲基纤维素和对氨基苯基纤维素等。

[实例5] ABSE—交联琼脂固定化碱性磷酸酯酶[95]

3g ABSE—交联琼脂中加入1ml蒸馏水，再顺序加入1mol/L HCl及5% $NaNO_2$ 各1ml，冰水浴中反应15min后，用冷的0.05mol/L HCl及蒸馏水洗去游离的 $NO_2^-$。所得的重氮盐立即投入含碱性磷酸酯酶（约300U）和20mg BSA的3ml 3mol/L NaCl-$0.3\times10^{-3}$mol/L $MgSO_4$-$0.3\times10^{-5}$mol/L $ZnSO_4$ 溶液中，以1mol/L $Na_2CO_3$ 调节pH 7.0，冰水浴中反应2h，经洗涤，4℃保藏待用。

(3) 缩合法 多肽合成中通用二环己基碳二亚胺(DCCl)活化羧基。在固定化酶时，将含羧基载体在pH 5与DCCl反应获得*O*-酰基异脲衍生物，此高度活泼的中间体能与酶蛋白的氨基缩合形成肽键[96]。活化的羧基也能较慢地和SH基或酪氨酸OH基反应，如式(6)所示。



(6)

近年来，活化羧基更多地采用水溶性碳二亚胺(water soluble carbodiimide，WSC)，如1-环己基-3-(2-吗啉乙基)碳二亚胺-*N*-甲基对甲苯磺酸(CMC)和*N*-乙基-*N'*-(3-二甲基-氨丙基)碳二亚胺盐酸盐(EDC)[97]。在用WSC时，带羧基载体可和蛋白质分子的氨基缩合形成固定化酶，反之带氨基的载体则和蛋白质的羧基反应生成固定化酶。这些反应可把载体、酶、与缩合剂放在一起，完成酶与载体的偶联反应[98]。

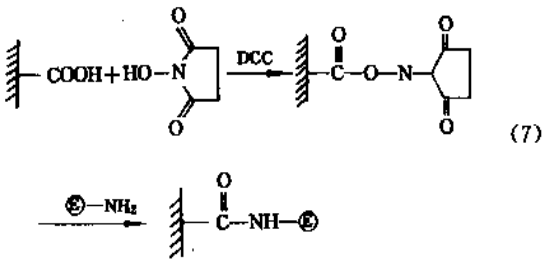
[实例6] 缩合法固定化胰蛋白酶[99]

10g Sepharose 4B中加入10ml 1 mol/L NaOH，1ml环氧氯丙烷，搅拌下逐渐升温至60℃，保温2h。大量水洗，得到带环氧基载体。加入50ml蒸馏水和2g甘氨酸，调节pH 12，60℃反应2h。水洗得含羧基载体。

2g羧基Sepharose中加入4ml 0.1mol/L EDC(调节pH 4～5)搅拌反应4h。水洗后加入4ml胰蛋白酶(0.5mg/ml)。4℃搅拌过夜。经0.5mol/L NaCl洗涤数次，悬于0.05mol/L、pH 8.0 Tris缓冲液。备用。

(4) 活化酯法和叠氮法 含羧基的高聚物还可以用活化酯法与叠氮法活化，然后在温和条件下与酶分子的氨基反应形成肽键连接。

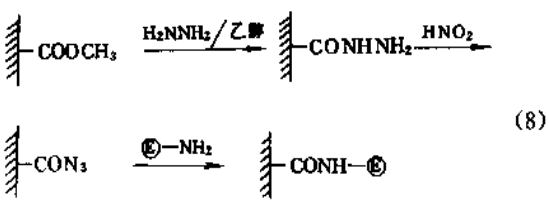
高聚物的羧基在二环己基碳二亚胺存在下，用*N*-羟基琥珀酰亚胺活化产生活化酯，再在很温和的条件下连接酶[100]，如式(7)所示。



(7)

*N*-羟基琥珀酰亚胺酯在较低pH(约6.0)和较短接触时间情况下，只与蛋白质的α-氨基反应，而不会随意地与赖氨酸的ε-氨基结合。

合成的聚甲基谷氨酸(PMG)用水合肼肼解，再与亚硝酸反应生成酰化叠氮化合物，此中间物较易结合氨基。固定化脲酶活力回收很高[101]，如式(8)所示。

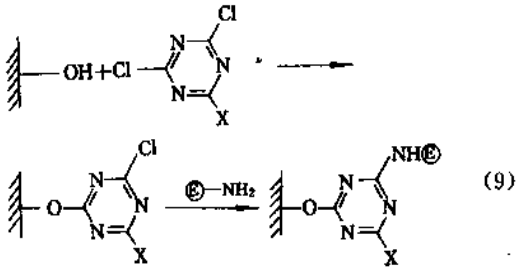


(8)

(5) 烷化反应 具有卤素取代的芳环或杂环的高分子或含卤乙酰基的高聚物都可以和酶蛋白直接反应，通

过卤素的烷化反应偶联酶蛋白[102,103]。在 pH 8.5～9，卤素对氨基反应较快，酚的羟基次之，还伴随着巯基的副反应。

氯尿酰氯或 2-氨基衍生物在碱性条件下连接于纤维素后，在中性 pH 与酶接触，纤维素即通过均三嗪与酶蛋白的氨基结合。依靠这一方法已将很多酶固定化了[102]，如式（9）所示。



(9)

碘乙酰纤维素和氨基酰化酶一起混合，也能很快地制成固定化酶[103]。

（6）载体交联法　这是一种依靠双功能交联试剂将酶蛋白与载体连接起来的方法。含氨基的载体，如氨乙基纤维素[104]、部分水解的尼龙[105]、烷氨基多孔玻璃[106]、氨已基琼脂糖[107]及脱乙酰壳多糖[108]，用戊二醛处理后，都可以得到含醛基的载体。经洗涤后，醛基载体与酶溶液混合，即发生载体的醛基与酶蛋白上氨基的结合反应。本法的优点是试剂易得，反应迅速，固定化酶活力较高。

此外，淀粉、纤维素和琼脂糖均能用过碘酸或二甲基砜氧化裂解葡萄糖环，产生二醛高分子。这些带醛基的多糖也已用来固定化酶[109]。但所成席夫碱不稳定，需用硼氢化钠还原成为不可逆的烷胺键，可得稳定的固定化酶[110]。

（7）金属键螯合法　利用过渡金属的螯合性质，以氧化肽和氧化锆处理纤维素、尼龙等有机物[111]，处理玻璃、硅胶和浮石等无机物[112]24h，并经洗涤后，活化的载体放入酶溶液中反应。金属部分配位基用于载体螯合外，保留着的配位基可参予与酶的结合。酶分子中的羧基、氨酸、羟基和巯基都可参加与载体的连接。已用此法固定化很多种酶。Kennedy 等又发展了水合过渡金属氧化物一步固定化法[113]，从经济上会更具竞争力。

[实例 7]　过渡金属螯合法固定化酶[113]

20ml 蒸馏水加入 1ml(1.73g)纯 $TiCl_4$ 立即用 1.0mol/L 氨水调 pH 至 7.0。离心弃去上清，用 5×25ml 蒸馏水彻底洗沉淀。水合 $TiO_2$ 悬浮于 pH 7.0 的酶溶液中，4℃偶联 1h。最后用 10×25ml $10^{-2}$mol/L CySH-HCl-$10^{-4}$mol/L EDTA 0.1mol/L 磷酸缓冲液洗涤后，固定化酶悬于缓冲液中备用。

### 2.1.4. 包埋法

物理包埋酶在高聚物内的方法是一种不包含化学修饰酶蛋白的聚合反应。反应条件温和，酶蛋白结构极少受改变的固定化方法。而且固定化时保护剂的存在不影响酶的包埋产率。此方法对大多数酶、粗酶制剂甚至完整的微生物细胞都是适用的。但也有其局限性，一般情况下只有小分子的底物和产物可以通过高聚物网架扩散，对那些底物和产物是大分子的酶是不适合的。高聚物网格或半透性膜对小分子物质扩散的阻力导致固定化酶的动力学行为改变，活力减低。

包埋法又可分为：①凝胶包埋法；②微囊化法。凝胶包埋是将个别的酶分子包在高聚物格子中。而微囊化法则是将各种浓度、体积或数量的酶关闭在不同构型的半透性膜外壳内。

（1）凝胶包埋法　基本原理是在需要包埋的酶分子周围形成交联的高聚物网格。通常的做法是混合单体、交联剂和在缓冲液中的酶，然后加入催化剂系统开始聚合过程。

很多种酶已包埋在丙烯酰胺类聚合物中。其他材料有二醋酸纤维、淀粉、琼脂、明胶和胶原，聚乙烯醇、硅橡胶等。

a. 聚丙烯酰胺凝胶包埋　在实验室用包埋法研究固定化酶的方法中聚丙烯酰胺凝胶是最广泛的，也在早期工业化的固定化酶生产：L-天冬氨酸工艺中应用了这一技术。合成中最常使用的单体是丙烯酰胺，也有加入丙烯酸和甲基丙烯酸进行共聚的。双功能交联剂中最普遍使用的是 $N,N'$-亚甲基双丙烯酰胺（BIS）。聚丙烯酰胺具有良好的化学的、机械的和热的稳定性[114]。整个均一凝胶的结构和多孔性与每 100ml 溶液中单体总量 $T$ 有关，也与总单体量中交联剂的百分数 $C$ 有关，另外还有赖于聚合的条件。各种交联聚合物中，$C=5\%$ 时所得平均孔径最小，随 $T$ 增高，凝胶硬度增强，但当总浓度固定时，随着 $C$ 增加，凝胶脆性增加，而固定化酶活力回收则提高。

改变单体的成分可以制备适合于酶的特性或适于特殊应用目的的支持物。例如，与固定在亲水的聚丙烯酰胺凝胶中相比，固定在疏水的丙烯酰胺-甲基丙烯酸聚合物中的醇脱氢酶，对亲脂底物乙醇的 $K'_m$ 更低[115]。丙烯酸共聚物包埋的酶，由于存在负电而提高了固定化酶对带正电底物的催化效率。改变单体还可以改变固定化酶在水中的膨胀能力。

聚合的催化系统有四种：

（a）碱催化氧化，$N$，$N$，$N'$，$N'$-四甲基乙二胺（TEMED）和过硫酸铵系统，$\beta$-二甲氨基丙腈和过硫酸钾系统[116]。

（b）核黄素敏感的光活化，核黄素和过硫酸铵系统[117]；

（c）$\gamma$ 辐射[118]；

（d）丙烯酰胺溶液在冰冻（－80℃）状态无氧的辐

射聚合[119]。

一般，聚合在室温或无氧情况下低温进行。氧气是聚合的有力抑制剂。

块状聚合形成的凝胶切成小块，再通过一张网挤压或匀浆器粉碎，得到外形不规则的碎的颗粒，部分易破碎和脱落。使用珠状聚合过程[116]，可使固定化酶机械强度提高10倍，并改进酶的脱落情况[117]。

珠状聚合物包埋酶的过程。含有酶与必需的保护剂，单体、交联剂和聚合起始剂的混合液在聚合刚开始时立即在疏水相（含有一种乳化剂，与水相有同样的密度）的有机溶剂中分散形成珠状凝胶。

制备好的固定化酶应该小心地洗去未反应的单体起始剂和任何松散地包埋着的酶。此步对食品和医学应用尤为重要，因为单体是致癌物。浓度高达1mol/L的盐和一些有机溶剂（如甲苯）可达到洗涤目的。

包埋酶的产率至少与两个因素有关：第一，酶在单体溶液中的溶解度。溶解度越大，包埋产率越高。第二，酶的分子量。分子量越大，包埋率越高。

$C=5\sim7\%$的丙烯酰胺类共聚物的孔径最小，活力回收最高。包埋酶量随单体总浓度的增高而增高，最适的活力回收在$T=15\%$，这是包埋的酶量和单体造成变性之间平衡的结果。大多数聚合的反应物引起包埋的酶变性，故聚合过程总是减低酶的残留活力。小心选择这些反应物的浓度是十分重要的。

在包埋同时使酶共价偶联至高聚物上，可减少酶的脱落。进行聚合前水溶性碳二亚胺添加在单体丙烯酸混合中，便能使包埋了的酶蛋白通过氨基结合于聚合物的羧基上[120]。

[实例8] 制备珠状聚丙烯酰胺包埋的β-半乳糖苷酶[121]

酵母乳糖酶（100mg）溶解在56ml 0.05mol/L pH 7.3磷酸盐缓冲液中，其中单体为15～30%（单体浓度15～30%之间变化，包埋的酶蛋白波动在50～75%，但保持的活力可相差4倍）。含BIS 5%。起始剂为含有0.6ml $N$，$N$，$N'$，$N'$-四甲基乙二胺和200mg过硫酸铵的4ml缓冲液。起始剂与单体混合后迅速加到含1ml山梨聚糖倍半油酸（sorbitan sesquioleate）的400ml甲苯氯仿（290∶110）的混合液中，搅拌分散。反应容器为1L圆底烧瓶，包括一根桨状搅拌器，转速为240r/min。反应器中保持氮气，4℃进行聚合反应30min。所成固定化酶颗粒直径约为100～200μm。

经砂芯漏斗过滤，500ml缓冲液洗涤，固定化酶再在0.1mol/L $NH_4HCO_3$中搅拌洗涤60min。过滤后即成。

b. 淀粉凝胶包埋 温热的淀粉溶液和胆碱酯酶混合液中浸入聚氨基甲酸酯泡沫块，冷却，取出泡沫加以干燥便制得包埋的酶。加入甘油可使固定化酶垫增加稳定性和较易重新水合[122]。这一工作曾作为有机磷化学武器的警报器的关键部分。

c. 大分子络合法 胶原有吸水性能高度膨胀；有纤维性，容易成膜。胶原大分子在生理pH能自发地凝集成束。胶束末端可和酶蛋白通过盐键、氢键、疏水键和范德华力等非共价键的相互作用而结合。酶加入胶原悬浮液中，铺膜后干燥，干燥有利于两者之间的络合，重新水合后，酶也不易脱落[123]。

丝素蛋白在组成和结构上十分类似胶原。丝素蛋白和酶蛋白混合、铺膜、空气干燥后，即成十分稳定的酶膜，可制作生物功能元件用于酶电极[124]。

d. 交联聚合法 胆碱酯酶存在时，聚二甲基硅氧烷用辛酸锡交联形成硅橡胶包埋的固定化酶。固定化酶活力回收颇低，估计因硅橡胶的疏水性而造成扩散限制[125]。但硅橡胶的疏水性，对酶在非水相中的催化则大有好处。

聚乙烯醇（PVA）与糖化酶或转化酶溶液以γ辐射或电子束技术照射，PVA发生交联而将酶分子包埋于凝胶内。固定化酶活力回收高，并且酶不会脱落[126]。

e. 纤维包埋法 三醋酸纤维素溶解于水不互溶的有机溶剂中，加入酶的水溶液，充分乳化。然后乳化液通过细孔挤压入液态凝结剂中，三醋酸纤维素呈纤维状析出，形成宏观均一的微小酶液滴均匀分散的多孔凝胶。凝胶孔中小分子底物和产物可穿透，酶蛋白则被阻滞在纤维内。除了三醋酸纤维，硝酸纤维素，乙基纤维素等均可来制作酶纤维[127]。多种酶已用纤维包埋，活力回收和稳定性均比较好。固定化乳糖酶已工业应用于减除牛奶中的乳糖[128]。

（2）微囊化法 酶溶液被包裹在微型胶囊内，微胶囊的半透膜既能使酶存在于类似天然细胞内的环境，又阻止了酶的脱落或直接与微囊外环境接触。小分子底物则能透过膜与酶作用，产物又能扩散出来。不同类型、不同浓度的酶，细胞抽提液或细胞可以用不同组成和含量的膜外壳包裹构成“人工细胞”。加拿大张明瑞制备的人工细胞具有厚度约为20nm（200Å）的超薄半透膜，其表面积/体积之比很大（10ml 20μm直径的微胶囊的表面积为2.5m²），物质的平衡极快。包埋的酶量也多。超薄的高聚物膜与酶的比例能够达到1∶100000。人工细胞的半透膜孔径约3.6nm（36Å）。他的开创性工作带动了70年代以后的微囊化、人工细胞和人工器官的研究。

微囊化法制固定化酶有两种基本方法：一是界面沉淀法，二是界面聚合法。近年又有新的改进和新的微囊化法。

a. 界面沉淀法 界面沉淀法是简单的物理方法。这是利用某些高聚物在水相和有机相的界面上溶解度极低，而形成皮膜将酶包埋的方法。含高浓度血红蛋白的酶溶液在有机相中乳化，使用油溶性表面活性剂形成油包水的微滴，再将溶于有机溶剂的高聚物加入搅拌着的乳化液中。然后加入一种不能溶解高聚物的有机溶剂，使高聚物在油-水界面上沉淀，析出，形成膜。最后，在乳化剂的帮助下使人工细胞由有机相转移进水相。细节见

Chang 的专著[129]。这一类微囊保持酶的活力较好，但机械稳定性欠佳。作为膜材料的高聚物有硝酸纤维素、聚苯乙烯和聚甲基丙烯酸甲酯等[130]。

b. 界面聚合酶　这是用化学手段制微囊的方法。含酶的己二胺-多亚乙基亚胺的水溶液在有表面活性剂的有机相中分散乳化，当加入溶于有机相的癸二酰氯后，便在油水界面上发生聚合反应形成聚酰胺膜[130]。除聚酰胺膜外，还可形成尼龙和聚氨基甲酸酯的微囊。此类微囊制备过程比界面沉淀法简单，但微囊的活力回收较低。

在微囊化需辅酶的多酶系统时，又在聚酰胺膜上附加了一层脂质，脂质聚酰胺微囊提供了接近天然细胞内环境，可以保持游离辅酶在微囊内进行多酶反应和辅酶再生[131]。

## 2.2.　微生物细胞固定化技术

省略从细胞分离和纯化酶，避免纯酶的不稳定性，直接将完整的细胞固定化已成可能。许多工业应用的连续酶工艺已经使用固定化微生物细胞。植物细胞和动物细胞的固定化及它们的培养也将给生物碱、药物、激素、单克隆抗体等高值生化药物的生产带来美好前景。

与酶的固定化方法一样，迄今没有理想的通用的固定化所有类型微生物细胞的方法。当然更不用说通用于动物、植物、微生物细胞的方法。必须针对特定的细胞、产物性质，选择合适的固定化方法。固定化细胞的技术大致可分三类：吸附、交联和包埋。

### 2.2.1.　细胞吸附法

吸附法基于细胞在固体支持物上以物理吸附和离子键吸附。载体包括多糖（纤维素、右旋糖苷、琼脂糖等）蛋白质（胶原、明胶和白蛋白等）合成高聚物（离子交换树脂、聚苯乙烯和聚乙烯氯等）和无机材料（二氧化硅、砂、多孔玻璃等）。细胞在载体上吸附与二者之间静电作用、范德华力、离子键和氢键等有关。

脂解酵母（*Saccharo myces lipolytica*）在木屑上吸附生长和生产柠檬酸[132]红平诺卡氏菌（*Nocardia erythropolis*）和 DEAE-纤维素在 pH 8 室温搅拌 1h，即能固定化，并用于类固醇的氧化。固定的效果比聚丙烯酰胺凝胶等包埋法更好[133]。其他载体如甘蔗渣、玉米秆和山毛榉木屑也经常用作细胞吸附的载体。相比于发酵，固定化细胞的活力增加，发酵产率提高。主要用于类固醇转化、固氮和乙醇生产。

酿酒酵母细胞在合成的阴离子交换树脂上的吸附容量最高可达 128mg 干细胞/g 干树脂[134]。聚苯乙烯那样的非极性吸附剂也已用于固定化。

吸附的优点在于操作简便、条件温和、细胞可能达到高密度生长，有长期稳定性。但吸附是非专一的，高度依赖于溶液的 pH 和离子性质[135]。

### 2.2.2.　细胞交联法

细胞能用多功能试剂进行细胞交联成网而固定化。最常用的交联剂是戊二醛，它很易与伯胺发生缩合反应形成席夫碱。一般，完整细胞经戊二醛处理就会被杀死，而某些酶的活力仍可保持。故主要用于单酶活力的固定化处理细胞，不适合于制备固定化活细胞。具有高活力天冬氨酸酶的大肠杆菌用戊二醛交联，固定化细胞制剂的酶活力回收为 34%。而换用甲苯二异氰酸酯交联，则活力全部损失[136]。戊二醛另一作用则是可对固定化细胞进一步加固。红色精蛋白杆菌（*Protaminobacter rubrium*）凝集细胞用戊二醛再交联，已用于装柱后连续水解蔗糖[137]。

### 2.2.3.　细胞包埋法

直接将细胞包埋在高分子基质内的技术是固定化细胞方法学中研究最广泛的。高聚物凝胶材料有多醣、蛋白质、合成高分子等，常用载体有胶原、明胶、琼脂、海藻酸、κ-角叉菜胶、三醋酸纤维、聚丙烯酰胺、环氧树脂、光可交联树脂、聚氨基甲酸酯、聚乙烯醇。

（1）聚丙烯酰胺凝胶包埋　这是细胞参入聚丙烯酰胺凝胶格子中的方法。基于丙烯酰胺单体在水溶液中的自由基聚合。细胞和丙烯酰胺单体、交联剂亚甲基双丙烯酰胺的溶液中，加入聚合起始剂过硫酸钾和促进剂 TEMED，聚合在低温进行。所成凝胶以机械粉碎成颗粒。优化各种条件可得高活力和高机械强度的固定化 *E. Coli* 天冬氨酸酶[138]。聚丙烯酸胺包埋的恶臭假单细胞（*Pseudomonas putida*）表观活力约 60%，经培养基保温，细胞生长增加细胞菌落[139]。由于凝胶结构的影响，固定化细胞经培养生长后的活力会等于[140]或大于[141]固定化细胞初始的表观活力。固定化提高稳定性，特别反映在反复应用的过程中[142]。因聚合反应是放热反应，聚合容器应保持低温[140]。

聚丙烯酰胺包埋细胞已用于制备氨基酸、类固醇、抗生素，酶和辅酶。

[实例 9]　聚丙烯酰胺包埋大肠杆菌（天冬氨酸酶）[138]

1kg 湿重 *E. Coli* 细胞悬浮于 2L 0.9% NaCl 中。冷至 8℃。丙烯酰胺单体（750g）和交联剂（BIS）溶于 2.4L 水中，冷至 8℃。细胞悬液和单体溶液混和，分批加入 100ml β-二甲基氨基丙腈和 500ml 1%过硫酸钾，维持 20～25℃。5min 聚合起始，温度随反应进行提高。当温度升至 30℃，用冰水迅速冷却。聚合在 15～20min 时完成。凝胶切成 3～4mm 立方体。备用。

（2）海藻酸钙凝胶包埋　海藻酸是由海洋褐藻得到的多糖酸，它是 D-甘露糖醛酸和 L-古罗糖醛酸组成的线性多糖。有单价阳离子时，海藻酸呈粘性溶液。当细胞的海藻酸钠悬液与 2 价阳离子如 $Ca^{2+}$ 接触时，$Ca^{2+}$ 离子与多糖链上羧基之间发生离子性交联而形成高聚物的网

架，其中60%的水和细胞便被海藻酸钙凝胶所包围。本法伸缩性很大，不同来源，大小和组成的海藻酸均可作为载体。0.5～10%海藻酸都能形成凝胶，成胶浴的$CaCl_2$可用0.5～2%浓度。所得均匀的珠直径可在0.1～5.0mm之间，细胞负载量高[143]。$CaCl_2$可用$AlCl_3$、$BaCl_2$或$SrCl_2$取代，获得较好机械性能的固定化细胞[144]。

然而，凝胶的结构依赖于钙离子，因此任何能与$Ca^{2+}$离子形成稳定络合物的化学物，都会使凝胶减弱，甚至崩解。如含有磷酸或$Mg^{2+}$、$K^+$阳离子的培养基用于酶反应，便引起凝胶溶解，细胞脱落。采取了进一步交联的办法，以阻止磷酸那样的钙离子螯合剂的作用。聚乙烯亚胺等阳离子高分子处理细胞凝胶10min，便可以明显取代$Ca^{2+}$，缩小凝胶颗粒，耐受0.1mol/L磷酸盐的溶解[145]。除了离子交换外，多亚乙基亚胺还和戊二醛共价键交联加固海藻酸钙包埋细胞。细胞存活力与处理前相同，但增加了抗磷酸钠溶解的能力[146]。

海藻酸钙包埋微生物细胞主要应用于燃料和酒类乙醇的生产，类固醇、抗菌素及有机酸的制备。

植物细胞的固定化采用海藻酸钙包埋往往得到满意的存活率。是用得最多的方法[147]。

[实例10] 海藻酸包埋酿酒酵母（*Saccharomyces Cerevisiae*）[143]

5g湿重的酵母细胞悬于15ml 1%海藻酸钠溶液中。悬浮液用1mm出口孔的滴管缓缓地挤进0.05mol/L $CaCl_2$-10%葡萄糖溶液中。所得条状凝胶即为固定化酿酒酵母细胞。

（3）κ-角叉菜胶 κ-角叉菜胶是一种由海藻中分离的无毒性多糖，是食品、化妆品中成胶剂，加厚剂和稳定剂。主要由α-D-半乳糖硫酸酯和3,6-脱水-α-半乳糖组成的非均一糖链。

κ-角叉菜胶在冷却时成胶，或者与凝胶诱导剂溶液接触成胶。凝胶诱导剂有$K^+$、$NH_4^+$、$Ca^{2+}$、$Cu^{2+}$、$Mg^{2+}$、$Fe^{3+}$、胺或水互溶的有机溶剂等。选择适当诱导剂，可得到高酶活力的固定化细胞[148]。用κ-角叉菜胶固定化过程十分温和，以$K^+$固定化细胞通常可得较高酶活力和产率。此外，本法可以针对特殊的应用制备不同形状的固定化细胞。而且在研究固定化前后细胞性质的变化时，可将固定化细胞悬浮于生理盐水，使之迅速溶解，离心分得细胞后进行生化特性的分析。

本法缺点是当成胶诱导剂不存在于反应液时，凝胶会溶解，造成细胞脱落。有时诱导剂也可能抑制反应所需的酶活力。

κ-角叉菜胶包埋法又根据固定化后细胞生理状态分为一步法和两步法。

a. 一步法 其特点是大量细胞均匀地固定于κ-角叉菜胶中。包埋前细胞呈生长、休止或自溶状态，但在固定化后细胞是死的，只是所需酶仍是活泼的。凝胶的孔径很小，如酶那样的高分子不能从凝胶格子上脱落，而小分子底物和产物进出容易。有天冬氨酸酶的大肠杆菌可用κ-角叉菜胶固定化成立方状、珠状和膜状[147]。

[实例11] κ角叉菜胶包埋大肠杆菌（天冬氨酸酶）[147]

立方状 16g湿重大肠杆菌细胞悬浮于10℃ 16ml生理盐水。3、4gκ-角叉菜胶溶化于45℃ 60ml生理盐水中。合并两溶液，冷却至10℃并保持10℃ 30min。所形成的凝胶浸入预冷的0.3mol/L KCl溶液处理后用刀切成3mm立方块。

珠状 50ml前述的κ-角叉菜胶和*E. Coli*细胞混合液通过带有1mm出口孔的注射器以恒速滴进0.3mol/L KCl溶液。此溶液在20℃保持缓慢搅动。得3～4mm直径的凝胶珠。

膜状 50ml前述混合液铺洒在尼龙网上形成3×50×200mm膜状凝胶。膜浸泡在预冷的0.3mol/L KCl溶液中。然后根据需要切成一定大小。

b. 两步法 首先，在消毒情况下，将悬浮于完全培养液的细胞与κ-角叉菜胶溶液均匀混和，再滴加进缓和搅动下的成胶诱导剂水溶液。所得凝胶珠上均匀分布着低密度的细胞。然后，凝胶珠在营养培养基中保温。便获得固定化活细胞制剂[149]。

κ-角叉菜胶固定化活细胞用于制备乙醇、有机酸、抗生素和酶等。

[实例12] κ-角叉菜胶包埋酿酒酵母细胞[148]

酿酒酵母细胞和完全培养基5ml的混悬液在消毒的条件下加入5ml 4%κ-角叉菜胶的生理盐水。混合液通过注射器的1mm出口孔以恒定速度滴入搅拌着的2% KCl溶液中。得到3～4mm直径的凝胶珠，所含细胞密度为$3.5\times10^6$Cell/ml凝胶。10ml细胞珠悬于100ml酵母完全培养基在30℃旋转式摇床中保温60h后，细胞浓度增至$5.4\times10^9ml^{-1}$。在凝胶珠表面附近形成了一薄层细胞菌落。固定化酵母细胞能有效地从葡萄糖生产乙醇。

（4）光可交联树脂预聚物 聚（乙二醇）甲基丙烯酸寡聚物或聚乙二醇-异佛尔酮二异氰酸酯-羟乙基丙烯酸寡聚物可在功能化后，加入光敏剂和需固定化的细胞，一层混合物经紫外光照射3min，便能形成凝胶包埋的固定化细胞[150]。

福井等发展了光可交联预聚物包埋酶和完整细胞的技术[151]。预聚物的设计有较大灵活性，控制聚乙二醇长度可改变固定化细胞的多孔度。合成不同极性的预聚物，可控制固定化细胞的亲水性和疏水性。亲水性有利于增加生物催化剂的稳定性。疏水性增加则有利于有机相中酶催化[152]。光交联树脂固定化细胞对有机相中类固醇的转化很有意义[153]。

（5）聚氨基甲酸酯 聚氨酯由不同含量氧化乙烯（91%和100%）的聚乙二醇单元（平均分子量2600）的预聚物组成。这两种预聚物的末端基均来自甲苯二异氰酸酯。简单节杆菌（*Arthrobaeter simplex*）细胞的pH 7.0磷酸钾缓冲液在冷冻情况下与预聚物溶液混和。混合液倾倒在玻璃片上。4℃保持1h。凝胶用磷酸钾缓冲液洗涤后，具有16%游离细胞类固醇转化活力的15%[154]。此法主要用于固定化处理细胞转化类固醇[155]。

类固醇发酵对溶剂的组成和固定化载体的极性十分敏感。因此，巧妙选择预聚物的极性和链长，适应特殊的转化，会有利于生产率的提高[156]。例如，包埋在亲水凝胶中的玫瑰色诺卡氏菌（*Nocardia rhodo chrous*）细胞不能在非极性溶剂中氧化类固醇的3β-羟基化[157]。亲脂凝胶包埋的玫瑰色诺卡氏菌细胞得到了与亲水凝胶包埋的同一细胞不同的产物[158]。

(6) 琼脂和琼脂糖　琼脂在沸水中溶解，37℃固化，可用于制备固定化大肠杆菌（天冬氨酸酶）。4ml 9%琼脂溶液在50℃加入0.25g湿重大肠杆菌在2ml生理盐水的悬浮液，彻底混匀后，放入冰箱冷却。凝胶用刀切成3～4mm立方块。分别用40ml生理盐水和60ml蒸馏水洗涤。酶活回收79%[159]。Wectall等将深红红螺菌（*Rhodospirillum rubrum*）和肺炎克雷伯氏菌（*Klebsiella pneumoniae*）混合物包埋于琼脂中可从葡萄糖以光代谢手段连续产氢气，半寿期达2000h[160]。耐受咖啡碱的恶臭假单胞菌（*Pseudomonas putida*）活细胞在琼脂固定化后，可用于除去99%咖啡碱[161]。

琼脂糖是由琼脂分得的中性成胶部分，1%溶液热水中溶解而冷却时固化。在共包埋小球藻类（*Chlorella vulgaris*）和天命菌（*Providencia sp.*）细胞时细胞悬液首先和5%琼脂糖溶液在45℃混合，然后在45℃菜油中分散。在温度下降至5℃时1mm颗粒固化。过滤和洗涤除去油。共固定化的藻细胞在光照下，提供细菌氧化氨基酸或α-酮酸所需的氧气，转化速度增加10倍[162]。带有大鼠胰岛素原质粒的重组枯草杆菌（*Bacillus subtilis*）细胞包埋在2%琼脂糖中，可发酵生产胰岛素原[163]。

(7) 纤维素及其衍生物　三醋酸纤维素在早先固定化酶的基础上，又引伸到细胞的包埋。三醋酸纤维素的二氯甲烷溶液与冷却的*E. coli*细胞在水/甘油缓冲液中的悬浮液混合而成乳化液。在湿纺仪器中，用氮气压将乳化液通过纺丝头挤压入冷却的甲苯浴中凝结。固定化细胞的青霉素酰化酶活力回收达80%[164]。而用同样方法包埋乳链球菌（*Streptococcus lactis*）则仅显示10%半乳糖苷酶活力[164]。三醋酸纤素包埋细胞的特点是工作稳定性很好。缺点是固定化过程中有机溶剂会引起细胞的破坏。

Linko用另一方法将细胞包埋在纤维素珠中[165]。纤维素及其衍生物在90℃制备二甲基亚砜等溶剂中的溶液。冷至30℃后加入干的细胞。除去空气后，悬液挤压进23℃水中形成纤维素珠，并可再用戊二醛加固。固定化细胞已对应用于蔗糖水解和高果糖浆制备进行研究[165]。技术难点在于纤维素溶液的制备和有机溶剂对细胞的影响。

(8) 其他包埋方法　胶原适合于将细胞固定化于膜内。并往往在包埋后，再以甲醛、戊二醛和淀粉二醛进一步强化。如简单棒杆菌（*Corynebacterium simplex*）20g干重的细胞悬于100ml水后，加入2%胶原，调节pH 8.5，再加入3ml 50%戊二醛，放置5～10min。铺成膜后，室温干燥。干膜浸入碱性戊二醛溶液中硬化。膜切成小片，用于类固醇转化[167]。这些固定化细胞由于经戊二醛处理，很难保持存活。

明胶溶液加热溶解后与细胞混合冷却，便成凝胶包埋的细胞。再经甲醛或戊二醛处理获得固定化葡萄糖异构酶制剂[168]。牛血清白蛋白和戊二醛一起制作固定化处理细胞，用于乳糖的水解[169]。

聚乙烯醇[170,171]和环氧树脂[172]也可用于固定化休止细胞和固定化活细胞。

脱乙酰壳多糖是壳质经浓碱处理的产物，是线性的多聚葡萄糖胺。细胞悬浮于2%脱乙酰壳多糖的醋酸溶液，然后通过针筒滴入多阴离子（如三聚磷酸钠、正铁氰化钾）溶液中，发生离子交联，形成固定化细胞[173]。条件温和，但扩散限制较严重，机械性能稍差。

近来发现κ-角叉菜胶/脱乙酰壳多糖可以用来包埋植物细胞，存活力较好，由于脱乙酰壳多糖的存在还可增加细胞通透性[174]。

## 2.3.　植物细胞固定化

相比于微生物细胞，植物细胞有着更大的形态，而且传代所需时间也更长。有用的植物次生代谢物有赖于细胞内多酶系统，有赖于细胞的存活。植物细胞固定化主要依靠高分子的包埋，尤其是多糖类凝胶[175]。海藻酸钙包埋法固定化植物细胞、植物细胞原生质体都得到相当的成功[175,176]。还有琼脂[176]、琼脂糖[177]、κ-角叉菜胶[178]、聚丙烯酰胺[177]、聚氨酯[180,181]、脱乙酰壳多糖[173,174]等用于植物细胞包埋。这些凝胶对植物细胞起了保护作用、耐受切变力和有机溶剂。化学试剂等的处理，而且多糖的环境提供了植物体内类似的环境，固定化细胞可以长期存活、反复或连续用于生产[175]。固定化植物细胞可使用不同试剂处理，让积累细胞内的产物穿透细胞壁释放出来。然后用生长培养基培养，可恢复固定化细胞生产能力。穿透剂有甲苯、乙醚、抗生素、聚L-赖氨酸、细胞色素C、精蛋白硫酸酯和溶血卵磷脂等[179]。

[实例13]　海藻酸包埋胡萝卜（*Daucus carota*）细胞[176]

培养5～6d胡萝卜细胞用低速离心机分得。沉淀的细胞配成2.5ml细胞沉积体积，加入2.5ml培养基，再与15ml 3.2%海藻酸钠混合。细胞混悬液在重力下通过1mm出口孔滴进500ml 0.05mol/L $CaCl_2$溶液中。3～4mm直径的细胞珠在$CaCl_2$溶液中搅拌30min。固定化植物细胞可用于催化地芝毒配质的5β-羟化反应。

## 2.4.　动物细胞固定化

哺乳动物细胞可分为依赖贴壁型细胞和非依赖贴壁型细胞（又称悬浮细胞）。对于贴壁细胞培养规模的扩大，主要着眼于增加可供贴附的表面积；而对悬浮细胞则是

采用固定化方法使细胞稳定化，长期存活。从实验室的小培养瓶中静止培养到滚瓶培养，有效表面积成倍增加。而且滚瓶系统可根据市场需要，增添和减少滚瓶数。可是，它的缺点是不能及时控制pH和溶解氧，也颇费劳力。这一方向上进一步努力，就出现了各种各样的微载体、多孔陶瓷、聚氨酯泡沫块、大孔微载体等，它们在生物反应器中的使用，使单位反应器中可供贴附表面积大增。从固定化方向上也出现了琼脂糖、海藻酸凝胶包埋和海藻酸/聚赖氨酸、聚丙烯酸/阳离子等微囊化包埋细胞的技术。

### 2.4.1. 微载体

Van Wezel最先引入微载体吸附贴壁细胞[182]，70～80年代微载体培养细胞有了较大发展[183]。微载体材料也从葡聚糖凝胶（sephadex）发展到聚苯乙烯、纤维素、明胶、胶原和玻璃。以它们的表面吸附贴壁细胞。载体表面电荷密度和化学性能会影响细胞的连接和细胞的生长[184]。微载体已应用于1000～4000L规模生产蛋白质和疫苗[185]。瑞典Pharmacia已有Cytodex 3系列产品的微载体。中国华东理工大学也研制了多种微载体。微载体上培养细胞可使细胞密度比常规的悬浮培养提高10倍。然而，在表面上连接的细胞极易受搅拌损伤，在填充床反应器中，则易引起堵塞。

### 2.4.2. 大孔微球

大孔微球载体如美国Verax公司的Microsphere，瑞典Biolytica公司的Cultispher和德国Schott玻璃公司的Siran分别由交联的天然牛胶原[186]、交联的明胶[187]和烧结玻璃球构成[188]。微球直径200～600μm，孔径20～40μm，空体积50～75%，内含开放性体积占80～85%。当细胞接种入大孔载体后，细胞在初期只是连到微球的外表面，随后渐渐迁移进孔内繁殖。由于细胞在微球表面和内部空间生长，经7～10d培养，细胞密度可达$5\times10^7$～$10^8$细胞/ml[189]。Verax开发了加重的海绵状交联胶的大孔载体，密度约为1.7g/ml，适用于流化床反应器中连续培养。天然的牛筋胶原（0.5～1.5%）悬浮于pH 2.0～4.0稀酸溶液，进一步用组织捣碎机粉碎，并与10～40μm直径的钛或不锈钢粉混合。使混悬液成滴并在液氮中冰冻，然后令颗粒在－10～－20℃退火至少4h。冷冻干燥并经碳二亚胺或琥珀酰亚胺活化酯化学处理，洗涤和消毒便制得了加重的胶原微球Verax VX-100™[190]。Verax微球既适合贴壁细胞，又适合悬浮细胞的培养。已应用于85种细胞株的细胞在流化床和柱反应器中培养，用以生产tPA、IFN、Ⅷ因子，IgG、IgM等。已有2000L规模的工业应用[191]。

交联明胶大孔微球Cultispher运用了双乳化技术制造[187]。温热的8%明胶溶液中加入表面活性剂，再加入甲苯和表面活性剂的液滴，剧烈搅拌下形成“水包油”的乳化液。再加入大量苯形成“甲苯包乳化液滴”的状态。冷却后，明胶成颗粒。以乙醇洗涤和干燥。凝胶颗粒重新在磷酸缓冲液中水合。用戊二醛交联，洗涤，消毒，重新干燥便得Cultispher™。明胶是细胞连接的极佳基底，细胞的纤连蛋白与明胶的连接比与胶原的结合更为容易和快速[192]。

烧结多孔玻璃球Siran，颗粒直径为300～5000μm，孔的体积达70%，孔径为10～400μm。适合于固定床和流化床反应器中培养贴壁型和悬浮型动物细胞。对CHO、Vero、杂交瘤细胞的培养显示了提高单位细胞密度10倍[193]。近来又用Siran固定BHK细胞在流化床反应器中生产白细胞介素Ⅱ[194]。

### 2.4.3. 陶瓷系统和聚氨酯海绵块

陶瓷系统（ceramics system）基本元件是多孔陶器圆筒、圆筒中由许多方形多孔通道构成。贴壁动物细胞接种进通道，细胞在通道壁的表面上吸附或进入壁上的多孔内连接。在此反应器中，以循环方式连续通过培养基，产物则从贮罐中间歇或连续方式收集[195]。这一系统中没有搅拌器，细胞不受机械切变力的损伤[195]。

聚氨酯海绵（PU）载体适用于贴壁细胞和悬浮细胞。固定化操作简单。0.5～1cm³方块聚氨酯海绵块先用蒸馏水浸洗3次，在蒸馏水中煮沸30min，再依次序用丙酮、95%乙醇和沸水浸洗各30min。最后海绵在磷酸缓冲液中消毒，反应器中加入$5\sim7\times10^5$细胞/ml接种并培养[196,197]。其优点在于能获得高密度细胞生长，并能长时期分泌产物。

### 2.4.4. 琼脂糖包埋

对非贴附型的动物细胞，最好还是用凝胶包埋，以提高它们的稳定性，适合于连续运转。琼脂糖，这一天然的无毒性多糖，能在90℃以上完全溶解于水，37～40℃形成凝胶。利用这一特性包埋动物细胞（杂交瘤细胞和淋巴母细胞）得到了存活力很好的制剂[198]。5ml杂交瘤细胞悬液与5ml 2.0%琼脂糖在40℃混合，倾入同一温度的除去毒性物质的40ml石蜡油中，磁力搅拌分散，当粒子大小恰当时，以水浴冷却。琼脂糖包埋的杂交瘤细胞析出。分离，经培养洗涤，即可用于培养和生产单克隆抗体。琼脂糖包埋的动物细胞e在10L规模生产白细胞介素Ⅱ，单克隆抗体和干扰素。产物直接分泌入大体积的培养基中，固定化动物细胞可反复或连续生产[199,200]。

### 2.4.5. 海藻酸包埋

海藻酸钙是最早尝试用来固定化动物细胞的方法之一[199]。杂交瘤细胞用海藻酸钙包埋后，即可直接用于细胞培养和生产单克隆抗体。在这一情况下，产物分泌入培养基并可在灌注方式下进行连续生产[201]。

#### 2.4.6. 聚赖氨酸-海藻酸微囊

一层亲水性的聚赖氨酸-海藻酸形成的半透膜包裹着动物细胞悬浮液的微滴，营养物质可以通过膜提供细胞生长和繁殖。半透膜可截留细胞及高分子量物质，较低分子量的可扩散进出。Lim 和 Sun 发明了聚赖氨酸-海藻酸微囊化 β-胰岛细胞。细胞在微囊内能够存活和生长，在移植入患糖尿病大鼠腹腔后，便能使高血糖回复正常，而且可以维持正常血糖超过 20d[202]。研究结果为国际人工器官领域打开了个突破口，鼓舞和推动了哺乳动物细胞的固定化研究。海藻酸-聚赖氨酸微囊化经过改进，使微囊化 β-胰岛细胞能在移植入糖尿病鼠内腹腔后恢复和维持正常血糖达 1.5 年[203]。多种杂交瘤细胞及其他细胞都已用本法微囊化[204,205]。美国 Damon Biotech 公司成功开发了微囊化杂交瘤细胞生产单克隆抗体的生产工艺[206]。微囊化技术是海藻酸钙包埋法的进一步延伸。动物细胞和海藻酸钠溶液混合，混悬液的液滴在进入 $CaCl_2$ 溶液后成珠状凝胶。凝胶珠进一步用多阳离子聚 L-赖氨酸处理，与海藻酸的羧基之间反应形成离子结合，在界面上形成半透性薄膜。在用柠檬酸钠溶液处理后珠内部因 $Ca^{2+}$ 的除去而重新液化。动物细胞就被一层近乎透明的半透膜所包围。近年，微囊化肝细胞[207]、重组成纤维细胞[208,209]，也被应用于人工肝和基因工程药物的生产。本法优点在于微囊化过程温和，细胞存活率高，微囊环境适合于细胞生长。控制微囊膜孔径，不仅能截留细胞，还能截留分子量超过 10 万的高分子。细胞分泌的高分子产物能在微囊内积累。培养结束后，收集微囊，便可从中获得浓度高而纯度好的单克隆抗体或乙肝疫苗等。分子量较小的胰岛素等则能通过微囊膜进入周围培养液。这种情况下可以采用灌注法进行连续生产。

[实例 14]　海藻酸-聚赖氨基微囊化胰岛细胞[203]

胰岛细胞悬浮于 2ml 1.5%海藻酸钠的生理盐水。凭借压缩空气夹套的注射器泵液滴发生器将悬浮液通过针头喷洒入 1.5% $CaCl_2$ 溶液。所成凝胶珠径 0.1% CHES 和 1.1% $CaCl_2$ 洗涤后，加入 30ml 0.05%聚-L-赖氨酸（$M_w$=2～4×10⁴）处理 6min，再各用 30ml 0.1% CHES、1.1% $CaCl_2$、生理盐水洗涤后，珠粒浸于 0.03%海藻酸钠处理 4min。生理盐水洗涤 4 次后，包被聚赖氨酸的珠粒用 0.05mol/L 柠檬酸钠处理 6min。生理盐水洗涤两次后，近乎透明的微囊化 β-胰岛细胞悬于培养液，置 $CO_2$ 培养箱备用。

以同样的原理，建立在多阴离子和多阳离子高聚物之间相互作用基础上，可以在界面上产生各种半透性的薄膜。例如，动物细胞悬浮于带负电的羧甲基纤维素溶液，滴进带正电的脱乙酰壳多糖溶液之中，便形成了 1.5mm 直径的微囊化细胞，半透膜的厚度为 3μm[210]。一些合成高分子，如硫酸纤维素和聚氯化二甲基双烯丙基铵[211]，聚丙烯酸和 DEAE 丙烯酰胺[212]也分别用来微囊化哺乳动物细胞。

#### 2.4.7. 膜反应器

动物细胞也可在中空纤维或扁平膜反应器中进行培养。在中空纤维模具内，动物细胞大多接种于壳侧，只暴露于缓慢流动的穿透液之中。培养液高速通过纤维内腔，只有少部分溶液透过纤维膜。高分子产物也积聚在壳侧。膜材料有聚砜和纤维素衍生物[213]。悬浮细胞与贴壁细胞相比，更多地采用此方法。这一系统的血清的用量会低于其他反应器。要扩大生产规模，增加反应器的直径，即增加中空纤维的数量是一个途径。但带来的问题是细胞在壳侧的聚集，会引起局部物质传递限制，引起细胞存活率的减低。根据细胞类别和培养基的不同，细胞也可在纤维的内壁呈凝聚体生长，也可在纤维壁上的孔内生长。营养可在壳侧以较高速度流过[217]。

同样原理，在扁平反应器中，杂交瘤细胞也用扁平的半透膜所截留，进行培养和单克隆抗体的生产[215]。

## 3. 固定化酶的性质

大多情况下游离的酶在固定化后，酶便处于固相载体上或载体内了。在催化时，酶也由原先的均相体系变为固相-液相不均一体系。固定化会引起酶的催化特性的改变。通常认为载体及酶本身各种因素的改变影响了固定化酶的表观催化功能的变化[216～218]。这些因素为：

（1）酶在固定化过程中的修饰　酶分子的某些基团直接参与连接，或是固定化反应影响了酶的折叠结构或构象。

（2）微环境的影响　酶的催化会受到固定化微环境中 pH、温度和离子强度影响，也会受到主体溶液和微环境之间反应物的不均一分布的影响。

（3）扩散限制　固定化的酶附近存在着扩散层，尤其是多孔载体上的酶还存在着孔内外的扩散。酶的表观活力和专一性会受到底物和产物的内扩散和外扩散限制的影响。

（4）空间障碍　载体的基质骨架影响底物与酶活性中心的接触，这对大分子底物尤为明显。

### 3.1. 固定化酶的表观活力

通常情况下，同样蛋白量的酶在固定化后所显示的活力都会比游离酶低。这一下降的程度与酶所作用底物的大小有关。如固定化细菌蛋白酶的表观活力均比游离酶低，而且表观活力的大小与底物分子量的对数成反比关系[219]。酶偶联量的多少也影响表观活力。载体上偶联酶少，则单位固定化的酶（1mg 蛋白）的比表观活力较高，而偶联酶量越多，则单位固定化的酶的表观比活力越低[220]。载体结构对表观活力有着极重要影响。例如，用 CNBr 活化各种多糖载体研究胰蛋白酶的固定化的表观

活力以网状结构最开放的琼脂糖最高，葡聚糖凝胶次之，纤维素最差[220]。

### 3.2. pH-活力曲线和表观最适 pH

酶在固定化后，pH-活力关系及表观最适 pH ($pH'_{op}$) 经常发生偏移。带负电载体（多阴离子衍生物）往往导致固定化的酶的表观最适 pH 比原酶高。反之带正电载体(多阳离子衍生物)将使固定化的酶的表观最适 pH 向酸侧偏移。一般，固定化酶的 pH-活力曲线比相应酶的更陡一些。这一最适 pH 的变化会随着介质中离子强度的增加而逐渐回复原酶的特征。固定化酶最适 pH 的变异是由于载体表面电荷的影响，使得酶的微环境和主体溶液之间发生了 $H^+$ 离子的不均一分布造成的[221]。

在另一种情况下，由于载体引起的扩散限制，使固定化酶的附近扩散层出现了产物浓度梯度。酶催化反应产生酸性产物使其微环境 pH 减低，而造成最适 pH 向碱侧偏移。如不带电载体 sepharose 偶联的胰蛋白酶水解苯甲酰精氨酸乙酯 (BAEE) 的最适 pH 高于游离酶。反之，固定化脲酶催化反应产生氨，则显出最适 pH 低于原酶。这一类表观最适 pH 的变异，并不能用增加介质离子强度的方法消除[222]。

利用固定化改变酶的表观 pH-活力关系，可能为提高一些生化反应工程的生产率。如青霉素在 pH≥8 时，极易受破坏。因而，用正电的载体固定青霉素酰化酶情况下，表观最适 pH 偏向酸侧。从而使 6-APA 收率增高。

### 3.3. 表观米氏常数的变化

固定化酶的表观米氏常数 ($K'_m$) 也随载体的带电性能变化。酶结合于电中性载体，由于扩散限制造成表观米氏常数 ($K'_m$) 比溶液酶的米氏常数 ($K'_m$) 高。可是，带电载体结合酶后，载体和底物之间的电荷相互作用引起底物分子在扩散层和主体溶液之间不均一分布。由于静电相吸，与载体电荷相反的底物在固定化酶微环境中的浓度比主体溶液的浓度高。与溶液酶相比，固定化酶即使在主体溶液的底物浓度较低的情况下，也可达到最大反应速度。即固定化酶的表观米氏常数将低于溶液酶的米氏常数。若载体与底物电荷相同，就会造成固定化酶的表观米氏常数显著增加[223]。当介质的离子强度提高，米氏常数的差别将随之减少，直至消失。

在测定固定化酶米氏常数时还需要注意底物溶液与固定化酶的接触情况。在分批式反应器中，随着搅拌速度的增加，固定化酶反应速度增加。同理，在柱反应器中，底物流速的增加，将会使固定化酶表观米氏常数减小。这被认为是扩散层的减薄所导致的结果[224]。

当载体为酶创造一个疏水环境时，固定化醇脱氢酶对颇为疏水的正丁醇的表观米氏常数比原酶小 4 倍。对乙醇的 $K'_m$ 则不变[225]。

表观米氏常数的减小，对固定化酶在实际生产中的应用是十分有利的。$K'_m$ 减小，可使物质转化趋于完全。

### 3.4. 稳定性的提高

酶在固定化后，一般都提高了有效寿命和稳定性。载体的性能和酶-载体的结合是影响酶稳定性的重要因素。载体阻挡和防护了不利因素对酶的侵袭，载体共价连接酶有可能增加酶构型的牢固程度。蛋白酶在固定化后，限制了酶分子之间相互作用，阻止了自消化而明显增加稳定性。

大多数固定化酶的热稳定性增加[226]，表观最适温度也可能比原酶高[227]，保藏稳定性普遍提高[228]。

固定化酶的长期工作稳定性是固定化最影响实用的关键性的优点。固定化酶的工作稳定性通常以半寿期 ($t_{1/2}$) 表示，即活力下降一半固定化酶连续工作的时间。固定化葡萄糖异构酶的半寿期为 50～100d，生产苹果酸的固定化细胞（延胡索酸酶）半寿期可达 310d，固定化细胞（天冬氨酸酶）生产 L-天冬氨酸的半寿期可高达 680d，生产燃料乙醇的固定化酵母细胞达半年以上。正是这么长的寿命促使生物催化剂的生产力大增，保证了工业应用的成功[26]。

### 3.5. 专一性的改变

固定化会引起酶催化专一性的改变[229,230]。顺丁烯二酸酐和乙烯共聚物偶联的胰蛋白酶水解胃蛋白酶原时，裂解从未超过 10 个键。溶液酶在同样条件下能水解 15 肽键。认为这是由于载体的负电和底物胃蛋白酶原的带电区域间的相互作用而导致了水解键数的减少[231]。固定化胰蛋白酶水解肌球蛋白时，可以获得用游离酶水解从未得到过的具有螺旋结构的亚碎片[232]。相比于游离酶，固定化 D-氨基酸氧化酶水解 20 多种底物的速度有的略有增加，有的则稍减[233]。

## 4. 生物反应器

溶液酶在工业生产中只采用分批反应器，但经过固定化的酶便可以采用不同类型的生物反应器进行工业生产。反应器的类型如图 2 所示。根据进料和出料的方法，一般反应器可分为罐反应器(或分批反应器)和填充床反应器（或活塞式流动反应器）两类。

### 4.1. 分批反应器

分批反应器 (BSTR) 是最简单的罐反应器。固定化酶和反应物在装有搅拌器的保温夹套罐中混合，直至反应的转化率已符合要求，即可用过滤或离心的方法将固定化酶从产物溶液中分离开来。经清洗后，固定化酶可投入下一批反应。这种反应器适合固定化酶较小规模试验[14,89,234]。在反复回收过程中固定化酶容易损失，故工

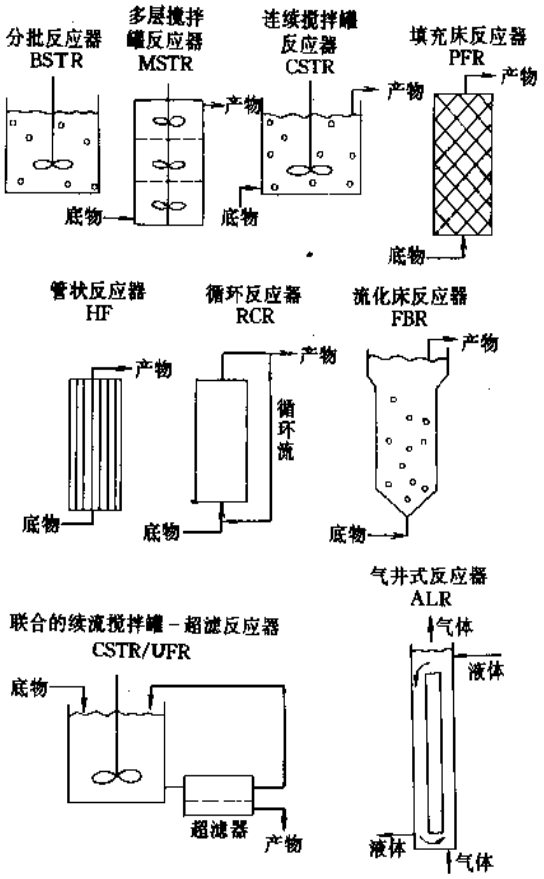



图 2　固定化酶反应器

业规模的固定化酶很少采用分批反应器。

## 4.2.　活塞式流动反应器

小珠、颗粒、碎片、圆盘或纤维状的固定化酶极易装进圆柱中构成活塞式流动反应器（PFR）。文献中报道的固定化生物催化剂的反应器大多采用填充床。在填充床反应器内，底物在一定方向上以恒定的速度通过固定化酶柱。若柱的横截面上每一点液体流动的速度完全相同，则可认为反应器是在理想条件下作为流塞式流动反应器运转。由于流动方向上存在速度和温度梯度，在轴方向上存在底物的扩散，所以实际上总是不可能完全符合理想化条件的。

柱内的固定化酶要求有良好的流动性能。近年更多使用刚性的珠和无机载体，如多孔玻璃[235]、酚醛树酯[236]、壳质[237]、和胶原[238]等。

## 4.3.　连续流搅拌罐反应器

连续流搅拌罐反应器（CSTR）是分批反应器的发展。分批反应器中添加出口和进口，以使运转过程中不断取出含产物的溶液，同时补充新的反应液[239,240]。理想的CSTR中混合良好，各部位的组成与流出液的组成均相同，各点的底物浓度最低，产物最高，故而，CSTR适合于底物抑制的酶催化，而不适于产物抑制的酶反应。而且CSTR的开放结构，便于温度调节、pH控制、$O_2$和其他辅助因子的补充，还可应用于胶状的或粘性底物。

通常用颗粒状的固定化生物催化剂。常常用DEAE-纤维素[241]和聚丙烯酰胺[242]等有机载体。这些载体负荷的固定化酶活力颇高，可能使最多的底物变成产物。

CSTR出口处连上超滤（UF）膜。半透性膜可将可溶的和水不溶的大分子保持在反应器内[246]，这样可把酶、固定化酶、微生物细胞、大分子化NAD等保持在反应器内。反应器内底物连续转化成产物，小分子产物可通过超滤膜透出，不断收集起来[33]。

## 4.4.　流化床反应器

流化床反应器（FBR）是填充床和CSTR的中间型反应器。圆柱状容器内，依赖底物溶液向上流动的力量，将固定化生物催化剂的颗粒"顶起"，而又不致使之逸出反应器。流化床具有良好的热量传递和物质传递特性，不引起堵塞，可用于不溶的和粘胶性底物。固定化生物催化剂在流化床中流动性能很好。但消耗动力大，而且规模扩大也较复杂。纤维素酶固定化于玻璃珠，进入流化床反应器生产葡萄糖[243]。固定化胃蛋白酶在流化床中用于牛奶的凝聚[244]。

## 4.5.　气升式反应器

这是近代发明的用来克服搅拌反应器在规模扩大时所遇到的设计问题。气升式反应器（ALR）适合于气体、液体和固体三相共存的反应系统。典型的ALR，在底部由二同心管组成。其中内通风管喷发气体导致液体向上流动。外圈锥形管则接受向下流动的溶液，阻止固体颗粒外逸。为此，在反应器内形成循环液流[245]。ALR中海藻酸钙包埋的节杆菌种（*Arthrobacter sp.*）细胞（2.2mm）稳定地用于转化胆固醇。发现固定化细胞颗粒在ALR中的磨损速度比CSTR系统要减少一半[246]。固定化细胞可在ALR中进行需氧发酵（通入空气或氧气）和厌氧发酵（通入氮气）[245]。

## 4.6.　反应器的选择[247,248]

为了特定目的，在选择和构建生物反应器时应考虑各种因素：固定化酶和反应底物的物理性质，固定化酶的酶学性质和反应动力学，反应过程的控制和反应器制造。

### 4.6.1.　固定化酶和反应底物的物理性质影响

珠状、颗粒状和片状固定化酶既适合于CSTR，也适

合于PFR。刚性载体可获得较好的流动性能，而膜片状和纤维状固定化酶只适合PFR，膜在切碎后也可用于CSTR。容易变形或凝集的固定化酶颗粒在柱中会因压力降太高，而使底物流动受阻，引起沟流或堵塞，不适合于大规模操作。相形之下，流化床有优越性。

作为固相催化剂，载体颗粒的大小和多孔性对物质传递特性有显著影响。为减少外扩散限制，往往采取加快柱反应器中底物流速和搅拌罐中搅拌速度的对策。但是，柱上易引起沟流和短路等。在工厂生产中，分段装柱是减少压力降的有效办法；搅拌罐中则易因切变力引起固定化酶颗粒的破碎。将颗粒装入筛网式挡板中进行转化能减低摩擦的影响。在多孔性载体上外扩散限制的减小则可采用减少单位载体上酶的负载量、减小颗粒直径和提高底物浓度等办法。

底物的物理性质是另一需要考虑的因素。不溶性颗粒和胶态底物会堵塞柱反应器。然而，分批反应器和CSTR则有优越性，FBR可通过提高流速来处理含不溶颗粒或胶态的原料。可溶性底物的转化则可采用各类反应器。

#### 4.6.2. 固定化酶酶学性质的影响

若固定化的生物催化剂受过量底物抑制，在分批或柱式反应器中都会造成转化率不高。若在BSTR中采用间歇或连续流加底物，或在柱反应器上分几点流加底物，便可克服这一缺陷。可是在CSTR中，所有酶分子都处于与出口的产物溶液相同的低底物浓度，可获得最满意的转化。相反，当酶是产物抑制类型的，CSTR中的生产率将是各种反应器中最差的，PFR是最好的。但是，即使PFR中产物抑制也会造成生产力的下降。分柱串联或是多级搅拌罐系统可克服产物的抑制影响。

#### 4.6.3. 固定化酶反应动力学的影响

遵循Michaelis-Menten方程的固定化酶在三种基本上理想的反应器中行为可用下列基本的方程描述：

$$\text{BSTR：}\ XS_0-K_m\ln(1-X)=\frac{kE\cdot t}{V}$$

$$\text{PFR：}\ XS_0-K_m\ln(1-X)=kE\cdot\frac{1}{q}$$

$$\text{CSTR：}\ XS_0+K_m\frac{X}{1-X}=kE\cdot\frac{1}{q}$$

式中 $X$，$S_0$，$K_m$，$E$ 和 $V$ ——分别代表转化率，底物起始浓度，米氏常数，酶量和速度；

$k$，$t$ 和 $q$ ——分别代表速度常数，时间和反应液流速。

分批反应器和PFR的动力学在形式上相同，它们间生产力的唯一差别是每一次反应之间的“休闲时间”，PFR为零。因为反应过程与反应器大小无关，PFR和CSTR的生产力与每一反应器所需酶量有关。假如分析这两类反应器所需酶量的比例（$E_{CSTR}/E_{PFR}$）与不同的$S_0/K_m$时的转化率（$X$）之间的关系，可以看到，当进料底物浓度$S_0\gg K_m$，两方程变成相同；但当$S_0\gg K_m$，两反应器行为便有很大的差别。例如当$X=0.99$，$S_0=0.1K_m$时，那么以同样流速通过底物时，CSTR需要PFR的21倍的酶。

一种固定化酶工艺的生产力和转化率是相关联的。实际生产中转化率（$X$）通常是0.8～0.99。为了增加$X$而增加的酶量与$S_0/K_m$有极大关系。服从米氏方程的酶，当$S_0/K_m$很大时，在任何反应器中需要的酶量都与$X$成正比。但当$S_0/K_m$相对地小，例如$S_0/K_m=0.1$时，若要将$X$从0.95增加到0.98，分批反应器或PFR只需追加30%酶活力，而CSTR则需追加250%。这样，为了稍微提高转化率就会造成生产力的明显减少。所以设计反应器时，必须小心选择转化率。在那些固定化酶十分稳定而底物昂贵，产物分离颇困难的转化工艺中，应着重注意转化率而不是注意生产力。

总之，填充床反应器在动力学上比BSTR和CSTR优越。当需要获得高转化率时，柱反应器更为有利。

#### 4.6.4. 反应过程的需求

很多生化过程必须控制温度和pH。混合良好的CSTR是比较容易加酸加碱和引入监测仪的探头的。底物在反应条件下颇不稳定或是底物在高浓度会抑制酶活力，就必须在过程中连续或间断地流加底物。这可以在BSTR和PFR中顺利进行。若在CSTR中，则需采用多级反应器。若反应进行时消耗氧气，反应器就应添加一个充分混合空气的系统。

CSTR虽然没有柱反应器的沟流和堵塞的缺点，但是，需要颇大的动力使反应床形成流动化。而且CSTR的设计尚处于经验摸索阶段，难以简单地模仿放大。

CSTR可以在不停止运转的情况下置换固定化酶，其他反应器均需停止运转，调换固定化酶。而离子吸附的固定化酶在柱上连续工作而损失活力后，可以采用重新加入酶液进行原位再生。

总之，选择反应器类型时，没有一个简单的法则和标准，只有根据实际的目标，特定的固定化酶和要求，进行多方面的判断。选择设计简单、高效、长期稳定、易调节控制，并且在成本上有充分的竞争力的反应器。

## 5. 固定化生物催化剂的工业应用

30年来，制备和应用固定化生物剂——固定化酶，亚细胞器、微生物细胞、植物细胞和动物细胞——在不断发展。同时，化学工程领域也活跃地研究了生物反应器的设计和运转。数以千计的论文、报告、专利、综述和专著已经出现，并且还会不断涌现。“酶工程”，这一基于固定

化生物催化剂的应用的技术学能广泛地应用于许多不同的领域。应用研究的主体部分在工业，尤其是在医药、食品、饮料、能源、轻化工和精细化工，甚至在大化工生产中的应用。此外，固定化生物化学品（酶、激素、抗体、抗原、抑制剂、核酸等）发展了被誉为“一步纯化”的亲和层析技术。固定化酶和免疫化学品为生物传感器的高速发展提供了关键的固体生物功能的识别元件。固定化酶、细胞和吸附剂还为人工器官的研制和疾病治疗提供一条新的途径。固定化酶、多酶系统还作为体内膜酶的模型，作为蛋白和核酸结构分析的工具酶进行了许多基础研究。由于篇幅的限制，特主要介绍固定化生物催化剂的工业应用。其他方面则可参阅有关文献。

固定化生物催化剂的应用研究早已表明对传统酶制剂工业，对发酵工业及制药工业是巨大的挑战。表1综合列举了已经获得大规模工业应用的固定化生物催化剂，以及相对重要的经过中试生产的固定化生物催化剂。有的取代了传统的生产工艺，有的则是全新工艺。显然，应用适当的固定化生物催化剂于特定的化学反应，有竞争

表1　工业规模应用的固定化生物催化剂①

| 生物催化剂 | 微生物来源 | 固定化方法 | 底　物 | 产　物 | 年产量,t | 参考文献 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 氨基酰化酶或含酶细胞 | 米曲霉(*Aspergillus oryzae*) | DEAE-Sephadex | 酰化DL-氨基酸 | L-氨基酸，L-Met、Trp、Phe、Val、Ala | 2000（日、德、意） | [249] |
| 葡萄糖异构酶或含酶细胞 | 链霉菌(*Streptomyces sp.*)、米苏里游动放线菌(*Actmoplanes missouriensis*)、鼠灰链霉菌(*S. murinus*) | 酶/DEAE纤维素/阴离子交换树脂/PEI-多孔陶瓷戊细胞/戊二醛交换/脱乙酰壳多糖-戊二醛/阴离子交换树脂 | 葡萄糖糖化液 | 高果糖浆(HFCS) | $8\times10^6$（美、日、丹、荷） | [250] |
| 青霉素酰化酶或含酶细胞 | 大肠杆菌(*E. coli*)、巨大芽孢杆菌(*Bacillus megaterium*) | Sephadex多孔聚丙烯腈纤维Eupergit中空纤维 | 青霉素G或V | 6-APA | 7500（美、英、日、德、意、丹、中、印） | [251] |
| 青霉素酰化酶 | 巨大芽孢杆菌 | Celite | 苯乙酰-7-氨基脱乙酰氨基头孢烷酸 | 7-ADCA | 500（日） | [251] |
| GL-7-ACA酰胺酶 | 假单胞菌(*Pseudomonas sp.*) | 多孔聚苯乙烯阴离子交换树脂-戊二醛 | 戊二酰-7-ACA | 7-ACA | 90（日、中） | [251] |
| 含天冬氨酸酶的大肠杆菌 | 大肠杆菌 | 聚丙烯酰胺κ-角叉菜胶 | 富马酸 | L-天冬氨酸 | 600（日、中） | [252] |
| 含天冬氨酸酶的细胞和天冬氨酸脱羧酶的细胞 | 大肠杆菌和德阿昆哈假单胞菌(*P. daqinhae*) | κ-角叉菜胶 | 富马酸D,L-ASP | L-丙氨酸，D-ASP | 小于1（日、中） | [253] |
| 含富马酸酶的细胞 | 黄短杆菌(*Brevibacterium flavum*) | 聚丙烯酰胺κ-角叉菜胶 | 富马酸 | L苹果酸 | 500（日、中） | [254] |
| 亮氨酸脱氢酶、甲酸脱氢酶和PEG NADH | | 超滤膜 | α-酮异己酸+甲酸 | L-亮氨酸 | （德） | [33] |
| 含L-苯丙氨酸氨解酶的细胞 | 深细酵母(*Rhodotorula rubra*) | κ-角叉菜胶 | 肉桂酸 | L-苯丙氨酸 | （美） | [255] |
| 含L-内酰脲酶的细胞和含氨甲酰基水解酶的细胞 | 放射性土壤杆菌(*Agrobacteriunn radiobacter*)、芽孢杆菌(*Bacillus sp.*) | 聚丙烯酰胺 | D,L苯海因，D,L对羟苯海因 | D-α-苯甘氨酸 D-α-羟苯甘氨酸 | 小于500（新、意） | [256] |

续表

| 生物催化剂 | 微生物来源 | 固定化方法 | 底 物 | 产 物 | 年产量,t | 参考文献 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 乳糖酶和含酶的细胞 | 旋壁克鲁维酵母(*Kluyveromyces flagilis*)、曲霉 | 多孔陶瓷<br>三醋酸纤维<br>酚醛树脂 | 牛奶<br>脱脂奶<br>乳清 | 低乳糖奶<br>乳制品 | (日、意、美、英、法) | [257] |
| 含己糖转移酶的细胞 | 大黄欧文氏菌(*Erwinia rhapontia*) | 海藻酸 | 蔗糖 | 异麦芽 | | [258] |
| 含腈水合酶的细胞 | 玫瑰色红球菌(*Rhodococtus rhodochrous*)、假单胞菌 | 聚丙烯酰胺 | 丙烯腈 | 丙烯酰胺 | 30000<br>(日) | [259] |
| 酶母细胞 | 酿酒酵母 | 海藻胶、κ-角叉菜胶、PVA式可交联树脂 | 葡萄糖糖化液 | 乙醇 | (日、中) | [260] |

① 摘自:Mosbach,K. (ed.),"*Method Enzymol.*",p. 135,p. 136,1987;Tuuaka,A. et al. (eds),"Industrial Application of Immabilized Biocatalysitics",Marcel Dekket,New York,1993.

力的工艺能被发展,将会以合理成本生产大量所需产物。

## 5.1. 医药工业

### 5.1.1. 氨基酸

氨基酸作为临床输液、医药原料、食品和饲料的强化剂,需要量在不断增加。传统的生产手段是发酵法和化学合成。然而后者的产物是DL-消旋物,必须进行光学拆分。田边制药会社在氨基酸生产上做了大量的开创性工作。在酶拆分基础上,于1969年,建立了固定化氨基酰化酶在1000L酶柱上连续进行光学拆分的工艺。从化学合成的消旋D,L-氨基酸,大量生产L-苯丙氨酸、甲硫氨酸、色氨酸、缬氨酸和丙氨酸[7-17,249]。含天冬氨酸酶的大肠杆菌以聚丙烯酰胺包埋。1973年,固定化细胞装在1000L柱中连续由富马酸氨基化法生产L-天冬氨酸[138]。接着又改进用κ-角叉菜胶作载体[147],开发高产天冬氨酸酶的变异株,使固定化细胞半寿期达到680d,生产力提高90倍,获得了十分稳定,高效生产L-Asp的固定化酶工艺[252]。在生产L-天冬氨酸的固定化细胞基础上,又研究成功κ-角叉菜胶固定化德阿昆哈假单胞菌(*Pseudomonas dacunhae*,含高活力L-Asp)脱羧酶)。将1000L固定化*E. coli*细胞柱和2000L固定化德阿昆哈假单胞菌细胞柱顺序组合成生物反应器,于1982年开始连续地从富马酸铵工业化生产L-丙氨酸[253]。假如只用固定化德阿昆哈假单胞菌细胞柱,将2.5mol/L DL-Asp连续通过加压的1000L酶柱,1月内可获得9.5t D-Asp和5.1t L-Ala[253]。

酶-膜反应器中,亮氨酸脱氢酶利用PEG-NADH催化还原α-酮基异己酸产生L-Leu,并偶联甲酸脱氢酶连续再生PEG-NAD。在膜反应器内实现了大规模生产L-Leu[33]。

Hamilton报道了蛭石固定化DNA重组的红酵母细胞(含L-Phe氨解酶)柱上由肉桂酸连续生产L-Phe. Genex公司已用于工业生产[255,261]。L-Phe还可以用固定化脱氮副球菌(*Paracoccus denitrificans*)细胞(含氨基转移酶)在实验室中由苯丙酮酸生产[262]。

此外,具有高的精氨酸脱氨酶的恶臭假单胞菌(*Pseudomonas putida*)细胞用聚丙烯酰胺包埋,装入玻柱后连续通过0.5mol/L L-组氨酸,稳定地生产L-瓜氨酸。固定化细胞工作半寿期为140d[300]。许多其他固定化细胞也被尝试改进发酵,生产L-Glu[263],Trp[264],Lys[265],Arg[266]和Ile[267]等。

### 5.1.2. 半合成青霉素与头孢霉素

抗生素是微生物发酵最重要的复杂化合物。近代最重要的是半合成青霉素和半合成头孢霉素。固定化生物催化剂会在这一领域作出最大贡献[268]。

固定化青霉素酰化酶生产6-APA的工艺因致病细菌的耐药和市场对半合成青霉素需求量剧增而迅速发展起来。全世界有日本、美国、德国、英国等近20个国家更多工厂中用固定化酶生产6-APA。这些工艺主要由*E. coli*青霉素酰化酶在固定化后完成,如Bayer,Beecham和Astra将酶连接于CNBr活化的Sephadex和Sepharose上;Novo则采用戊二醛交联;Boehrnger和Rohm Pharma分别以聚丙烯酰胺和Eupergit C固定化。东洋酵母素(Toyo Jozo)则培养巨大芽孢杆菌(*Bacillus megaterium*),分离了胞外青霉素酰化酶,并通过戊二醛共价结合于多孔聚丙烯腈纤维上,获得了2300u/g干重

载体的固定化酶[269]，在工业实践中，生物反应器由18根酶柱组成，它们各含有30固定化青霉素酰化酶。10%青霉素G钾盐以 $SV=200$ 的高速循环流过30～36℃酶柱。反应过程中由pH自动控制仪控制，用4mol/L NaOH调节维持pH 8.4。每批反应为3h。酶柱可反复用360批以上。生产过程中调换新酶柱，以维持反应器内总活力恒定。反应产物调节pH 4.2，进行等电点沉淀，洗涤，干燥。200kg青霉素钾盐可生产约100kg 6-APA。总产率为86%，纯度98%[251]。

青霉素酰化酶（来自巨大芽孢杆菌）也水解苯乙酰7-ADCA（由青霉素G化学扩环制备）生成7-ADCA。在扩大生产7-ADCA试验中，250L巨大芽孢杆菌发酵液，调节pH 6.0，加入3.75kg celite No.560吸附2h，经离心洗涤，得5.3kg比活为5300U/g混载体的固定化酶[270]。固定化酶柱以 $SV=0.5$ 流速循环通过0.5%含有1.8kg苯乙酰7-ADCD（青霉素G化学扩环制得）。反应完成后，在pH 4.0用丙酮沉淀，过滤，洗涤，干燥后得1.13kg 7-ADCA。总收率为84.6%[252]。

7-ACA与7-ADCA一样，都是半合成头孢霉素的重要化合物。东洋酵素尝试了酶法[271]或化学法[272]使头孢霉素C氧化脱氨产生戊二酰7-ACA，然后用戊二酰7-ACA酰胺酶脱酰，生产7-ACA。后一步脱酰反应已引用固定化酶工艺。GL-7-ACA酰胺酶已从假单细胞菌（*Pseudomonas*）GK-16纯化并吸附于多孔苯乙烯阴离子交换树脂，再经戊二醛交联而制得固定化GL-7-ACA酰胺酶。设计了循环生物反应器和自动pH控制器。在1000L酶柱上，以 $SV=10$ 流速通过1% GL-07-ACA，保持pH 7.5～8.5。长期运转期间，反应温度首先从15℃开始，随着酶活衰减，逐步升高温度直至25℃，以保持7-ACA产率稳定。每批反应约4h，其寿命约70批。7-ACA产率约95%[273]。此化学-酶两步工艺已于1973年在Asahi化学工业公司生产，年产约90t[251]。

80年代以来，为了能够水解更高浓度的底物，为了获得更纯的产物溶液，更多的固定化青霉素酰化酶已经取代了早先的固定化细胞生产6-APA。

β-内酰胺抗生素的侧链也正尝试用固定化酶或细胞进行生产。如固定化德阿昆哈假单胞菌（*Pseudomonas dacunhal*）在转化DL-Asp生产L-Ala的同时，D-Asp也获得了。D-Asp作为侧链试剂，参加合成阿扑西林（aspoxicillin）[253]。固定化乙内酰脲酶也已用来拆分DL-对羟基苯海因，工业生产D-对羟基苯甘氨酸。D-苯甘氨酸和D-对羟基苯甘氨酸是半合成氨苄和羟氨苄青霉素和半合成头孢霉素的侧链[256]。

根据酰化酶的可逆反应，尝试利用固定化青霉素酰化酶催化6-APA的酰化能力，合成新青霉素。固定化酶或固定化细胞可以催化6-APA和D-苯甘氨酸甲酯或对羟基苯甘氨酸甲酯在pH 4～7反应合成氨苄或羟氨苄青霉素。但是转化率低，产物分离颇困难，而且化学酰化的方法也很简单，固定化酶尚未达到实用价值阶段[275]。然而固定化青霉素（头孢霉素）酰化酶在催化合成新头孢霉素中获得了很有希望的结果。聚丙烯酰胺包埋的柑桔黄单胞菌（*Xanthomonas citri*）催化7-ACA和D-苯甘氨酰甲酯合成头孢氨苄（cephalexin），转化率达83%[277]。固定化青霉素酰化酶还被用于从7-ACA合成头孢噻吩（cephalothin）和头孢唑林（cephazolin）。转化率均达85%左右[278,279]。在进一步提高固定化生物催化剂的比活力和长期工作稳定性后，应用于半合成头孢霉素的前景是十分迷人的。

腐质霉（*Humicola sp.*）细胞用聚丙烯酰胺固定化后，用于水解利福霉素B，生产利福霉素。后者是半合成利福霉素的关键原料[280]。

### 5.1.3. 抗生素和维生素的合成

引起发酵工业变革方向上，抗生素生产将为固定化生物催化剂在工业水平的应用提供很多机会。

如表2所示，固定化细胞应用于抗生素合成的研究尚处于探索阶段。Veelken和Pape表明固定化可以延长细胞生产期30～70%，固定化细胞在连续反应系统中可维持烟霉素（nikkomycin）生产350h，控制流速可使最大

表2　固定化细胞生产抗生素

| 细　胞 | 载　体 | 产　物 | 参考文献 |
|---|---|---|---|
| 产黄青霉（*Penicillium chrysogenum*） | 聚丙烯酰胺 | 青霉素G | [281] |
| 产黄青霉（*P. chrysogenum*） | 海藻酸 | 青霉素 | [282] |
| 芽孢杆菌（*Bacillus sp.*） | 聚丙烯酰胺 | 短杆菌肽 | [283] |
| 朋德链霉菌（*Streptomyces teudae*） | 海藻酸 | Nikkomycin | [284] |
| 荨麻青霉（*Penicillium urtical*） | κ-角叉菜胶 | 展开青霉素 | [285] |
| 钉斑灰色链霉菌（*Strepto myces clavuligerius*） | 聚丙烯酰胺 | 头孢菌素C | [286] |
| 鼓胀克拉沙单岐菌（*Tolypocladium inflatum*） | κ-角叉菜胶 | 环孢霉素A | [287] |
| 灰色链霉菌（*Streptomyces griseus*） | 胶原 | 杀假丝菌素 | [288] |
| 乳酸链霉菌（*Streptomyces lactis*） | 聚丙烯酰胺 | 乳酸链球菌肽 | [289] |
| 链霉菌（*Streptomyces sp.*） | 海藻酸 | 泰乐霉素 | [284] |

比生产力与游离菌丝体在分批培养的生产力相等[284]。κ-角叉菜胶包埋的荨麻青霉(*Penicillium urticae*)分生孢子在生长培养基中培养,原位激活后,生产展开青霉素的半寿期从游离细胞的6d增加到16d[285]。而且,展开青霉素是在氨气饥饿条件下产生的,固定化显著延长了次生代谢生产期[285]。

应用固定化生物催化剂维生素生产过程的研究很少。Martin和Perlman曾以聚丙烯酰胺分别包埋生黑葡糖酸杆菌(*Gluconobacter melanogenus*)和假单胞菌(*Pseudomonas sp.*)细胞,应用于由L-山梨糖转化至L-山梨酮醛和2-酮基古洛糖酸。表明固定化酶和固定化细胞可以将山梨糖转化成维生素C的前体2-酮基古洛糖酸[290,291]。然而转化率很低,没有实用价值。在中国独创的二步发酵法生产维生素C的基础上,氧化葡糖酸杆菌(*Gluconobacter oxydans*)和蜡状芽孢杆菌(*Bacillus cereus*)细胞以κ-角叉菜胶等包埋。共固定化细胞转化山梨糖成2-酮基古洛糖酸的转化率比游离细胞略有提高,而且在摇瓶中用于反复转化16批总的生产力明显增加[292,293]。固定化细胞在维生素C生产中优越性表现在提高总的生产力和加快每批反应速度。非生产性的生长期的减少和生产期的延长,适当生物反应器的设计和转化条件优化后,将促使总的生产成本下降。

近年,固定化细胞转化D-山梨醇成L-山梨糖的研究有较多出现。这在Reichstein Process化学法前期工艺中唯一采用微生物转化的一步反应。中国"二步发酵法"中也属第一步发酵。弱氧化葡糖酸杆菌(*Gluconobacter suboxydans*)经海藻酸包埋,在气泡柱中连续生产L-山梨糖。固定化细胞密度越高,转化率也越高[294]。

固定化丙酸菌细胞已尝试用于维生素$B_{12}$的生产[295]。

### 5.1.4. 类固醇转化

酶或细胞催化要求在水环境中进行。溶解象类固醇那样的亲脂化合物所必需的有机溶剂会影响酶和细胞的稳定性。而固定化能提高细胞抗溶剂变性的能力。光可交联树脂初聚物进行细胞和酶的固定化,能构成一定疏水性的固定化酶。酶所处的微环境会适合于酶的催化[297]。已经用光可交联树脂预聚物、聚丙烯酰胺、海藻酸、琼脂、氨基甲酸乙酯预聚物固定化了活细胞、死细胞和休止细胞。这些固定化细胞被用于类固醇的生物转化,包括1,2脱氢、20β还原、17β还原、11β羟化和9α羟化[298,299]。虽然这些反应只需单一酶的作用,但表明固定化细胞远比游离酶和固定化酶更合适,更稳定。固定化球形节杆菌(*Arthrobacter globiformis*)细胞在连续运转期间提供间歇活化,其半寿期达到144d[298]。

海藻酸钙固定化简单节杆菌(*Arthrobacter simplex*)细胞已在4.5L和175L连续流动气升式循环反应器中进行了扩大试验和中试生产脱氢皮醇。反应器内保持氢化可的松浓度约0.05g/L,达到95%转化,产物终浓度超过4g/L[300]。

### 5.1.5. 有机酸生产

有机酸广泛用于医药和食品。固定化细胞可以改进生产力。醋酸、乳酸和丙酸是与生长相关的初级代谢物,固定化的优越性在于提高细胞密度和增加连续工作稳定性而使得生产力明显提高。柠檬酸和曲酸是次级代谢,固定化使非生长细胞可连续生产。苹果酸和葡萄糖酸只一二种酶反应,并不要求细胞存活。有机酸中最早实现固定化细胞工业生产的是苹果酸工艺。研究初期,把含有富马酸酶的产氨杆菌(*Bacillus ammoniagenes*)细胞用聚丙烯酰胺包埋,再用胆汁抽提液处理,以减少固定化细胞形成副产物琥珀酸。酶柱上连续通过富马酸,能高产率地获得较纯的苹果酸[301]。可是,富马酸酶在固定化过程中受到部分变性,不够理想。直到用κ-角叉菜胶作载体,将选育到的更高酶活力的黄色芽孢杆菌(*B. flavum*)细胞包埋,并相继以聚乙烯亚胺和中国鞣酸加固。固定化黄色芽孢杆菌细胞的生产力比原先的固定化细胞工艺又提高了20~25倍[253]。

工业规模的制备。在0.1%中国鞣酸存在下,160kg黄色芽孢杆菌细胞(湿重)悬于1kl 3.4%κ-角叉菜胶中,再以0.3mol/L KCl溶液浸泡促进强度。这一固定化细胞装在1000L柱内以450L/h流速连续通过1mol/L富马酸钠盐。以70%理论产率生产苹果酸,未转化富马酸可循环套用。酶柱生产力为42.2kg/h,工作稳定性为310d。1月总产30t L-苹果酸[253]。

固定化细胞生产其他有机酸的研究列于表3。

表3 固定化生物催化剂生产有机酸

| 产物 | 生物催化剂 | 固定化方法 | 底物 | 参考文献 |
|---|---|---|---|---|
| 尿刊酸 | 水无色杆菌(*Achromobacter liquidum*) | 聚丙烯酰胺 | L-组氨酸 | [302] |
| 乙酸 | 醋化醋杆菌(*Acetobacter aceti*) | 多孔陶瓷 | 含葡萄糖培养基 | [303] |
| 乳酸 | 干酪乳细杆菌(*Lactobacillus casei*) | κ-角叉菜胶 | 含葡萄糖培养基 | [304] |
| 柠檬酸 | 黑曲霉(*Aspergillus niger*) | 海藻酸角叉菜胶 | 含葡萄糖培养基 | [305] |
| 衣康酸 | 土曲霉(*Asp. terreus*) | Celite,琼脂 | 培养基 | [306] |
| 葡萄糖酸 | 黑曲霉 | 非纺织物 | 葡萄糖 | [307] |

续表

| 产物 | 生物催化剂 | 固定化方法 | 底物 | 参考文献 |
|---|---|---|---|---|
| 丙酸 | 谢氏丙酸杆菌（*Propionibacterium shermanaii*） | κ-角叉菜胶 | 乳清 | [309] |
| 曲酸 | 黑曲霉 | 海藻酸 | 葡萄糖 | [309] |

## 5.2. 食品工业

固定化生物催化剂在食品工业中主要涉及食品材料的生物转化和纯的代谢产物作为食品添加剂。

### 5.2.1. 高果糖浆的生产[250]

固定化葡萄糖异构酶在高果糖浆（HFCS）生产中的应用正是建立在70年代初固定化技术大量出现和当时原糖价格猛涨的刺激基础上的。做了大量研究，建了不少工厂。随着玉米各组分的综合利用，而使成本大幅度下降。HFCS和EFCS（55%富集的果糖浆）已被市场接受，美国软饮料生产厂已用高果糖浆取代了蔗糖。其生产规模和糖浆的年产量已成为最大宗的固定化生物催化剂的应用。从淀粉生产高果糖浆的过程由三步酶反应组成：α-淀粉酶"液化"，糖化酶和脱支酶的"糖化"，葡萄糖异构酶的"异构化"。葡萄糖异构酶的固定化开始了可重用和可长期生产的时代[310]。世界上不同工厂采用了不同的固定化酶制剂，见表4。纯化的酶经固定化，在60℃工作100d后保留10%活力；而固定化处理细胞，一般为200d。Novo公司商品固定化葡萄糖异构酶Sweetzymel的生产能力是15t糖浆（干重）/kg固定化酶。酶反应系统如图3。酶反应器由一组平行酶柱组成。按照实际酶活，调节流速，以保持恒定转化。美国工厂中的单个反应器直径在0.6和1.5m之间，床高2～5m。最小高/径比为1/3，以保持液流畅通[250]。

表4　工业化的固定化葡萄糖异构酶

| 公司 | 酶　源 | 固定化方法 |
|---|---|---|
| Clinton | 链霉菌（*Streptomyces sp.*） | 菌丝球加热后固定酶 |
| CPC | 锈赤链霉菌（*S. rubiginosus*） | 纯化的酶吸附于阴离子树脂 |
| Godo Shusei | 灰褐链霉菌（*S. griseofuseus*） | 脱乙酰壳多糖包埋，戊二醛交联 |
| IBIS | 米苏里游动放线菌（*Actinoplanes missouriensis*） | 明胶包埋细胞，戊二醛交联 |
| Miles | 链霉菌 | 戊二醛交联细胞，研碎 |
| Novo | 鼠灰链霉菌（*S. murinus*） | 戊二醛交联细胞，挤压成粒 |
| 参松工业 | 链霉菌 | 菌体70℃自溶，大孔阴离子交换树脂吸附 |
| Solvay | 树状黄杆菌（*Flavobacterium arborescens*） | 聚酰胺凝胶戊二醛交联细胞 |

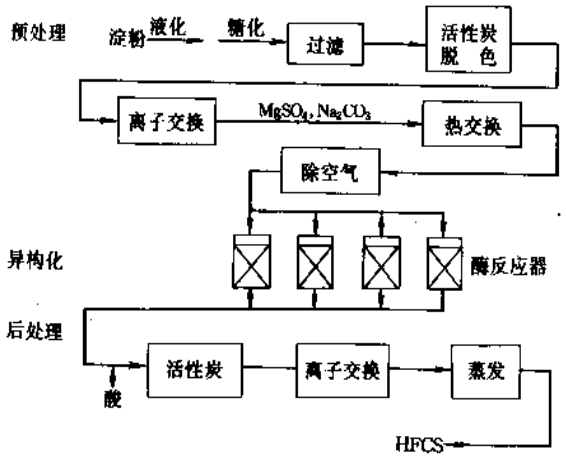



图3　葡萄糖异构酶工艺设计

异麦芽酮糖作为新的低甜度甜味剂。它在体内释放单糖十分缓慢。具有口腔防蛀、耐酸水解、不被腐败微生物利用等特性。因此在食品、饮料和医药配方中有其独特的用处。大黄欧文氏菌（*Erwinia rhapontici*）经海藻酸钙固定化。在25L酶柱中连续通过1.2～1.6mol/L蔗糖溶液。多于99%蔗糖转化成异麦芽酮糖。固定化细胞在柱上连续转化的半寿期为1年。其生产力为200kg异麦芽酮糖/(L柱·年)。已进行过25L固定化细胞柱上连续转化[258]。

糖的生产中，马克斯克鲁维酵母（*Kluyveromyces marxianus*）/海藻酸钙可完全转化15%。菊粉溶液成为含75%果糖的糖浆[311]。海藻酸钙包埋的苗芽丝孢酵母（*Trichosporon pullulans*）（产β-葡萄糖苷酶）能90%水解15mmol/L纤维二糖[312]。在高浓度生产转化糖上有突破，酵母用PEI和戊二醛固定化，可水解70%浓度的蔗糖溶液，在5～6h得到0.99转化。转化酶在60～75℃的半寿期为500～1000h。每kg固定化酶总的生产力可达2000～10000kg水解蔗糖[313]。

### 5.2.2. 牛奶制品

（1）低乳糖牛奶和乳清　乳制品工业中，研究最多开发最好的也就是牛奶和乳清中乳糖的水解了。世界人口中有相当比例的人是缺少β-半乳糖苷酶（又称乳糖酶），即有乳糖不耐症。因此，固定化乳糖酶的研制及低乳糖牛奶与乳乳制品生产中的应用也颇为重要了。日本Sumimoto公司研究了曲霉（*Aspergillus oryzae*）β-半乳糖苷酶在两性离子交换酚醛树脂的表面上固定化。经过

实验室、中试工厂工作，已在澳大利亚一工厂应用[314]。固定化酶生产力随温度而升高。每次水解后，都应彻底洗涤，而且每批后都需要消毒。固定化酶有低的产物抑制常数，采用床式反应器较合适。中试酶柱装 800ml 固定化酶，将12%重组脱脂牛奶连续流入柱反应器，$SV=10\sim14$。每批 45℃水解 16～18h，每批获得 200L 水解的脱脂牛奶。洗涤和消毒 2h。洗涤、消毒后，重用[257]。意大利 SNAM 将含乳糖酶的乳酸克鲁维酵母（*Kluyveromyces lactis*）细胞包埋在三醋酸纤维内。1600g 湿重纤维装进玻柱，消过毒的 200L 脱脂牛奶以 7L/min 流速循环 21h。反复 50 批。每批间洗涤、消毒。水解乳糖 71～81%。长期运转中失活 10%。已在米兰建厂，生产低乳糖牛奶的能力 8000L/d。7℃循环水解牛奶 21 月，水解率控制在 70%左右。日本雪印乳制品厂开发了中试及工业规模的水平旋转柱反应器进行连续水解。可使水解 16～20h 后乳糖的水解率达 70～80%。在 60 批水解期间水解乳糖的脱脂牛奶保持汁菌数 $10^5ml^{-1}$[257]。Poulse 报道固定化黑曲霉（*Aspagillus niger*）也已工业化处理乳清，日产 80000L[316]。乳清是干酪生产的废液。固定化酶水解乳糖后，使其浓缩，可供制作冰淇淋及作为营养添加液。

(2) 其他乳制品　在奶制品工业中近年进行了大量试探性试验，表明固定化乳酸菌可能作为酸奶的引酵物(starter)，用于牛奶在 CSTR 反应器中连续进行预发酵[317]。固定化细胞还可用于干酪制造的预发酵[318]和奶油发酵[319]。这些研究表明固定化细胞都比传统工艺节省一半时间，还能防止杂菌或噬菌体的侵袭，而且工艺过程容易控制。然而，从实验室研究到工业实践，还有很多工作有待搞清：如反应器的设计，固定化细胞的特性了解，尤其是长期运转期间的稳定性，固定化技术的扩大，工艺的控制，技术与经济的评价。

### 5.2.3. 啤　酒

已经有 5000 年历史的啤酒酿造技术，也进行了很多研究和开发工作，并显示出固定化细胞在迅速提高生产力上的能力。70 年代末起，有较多报道用海藻酸钙固定化酵母细胞。固定化酵母细胞可装在 5L 柱中，连续发酵麦芽汁 7 个月，发酵时间可大为缩短[320]。但是，所制成的啤酒存在着较高浓度乙酰羟酸而造成啤酒有二乙酰口味，还因残留氨基酸太多而引起口味不纯[321]。80 年代，Nakanishi 实验室报道了由 2 个反应器的固定化细胞系统。在一个 20L 搅拌通气罐中，用游离酵母细胞进行 10h 批量发酵麦芽汁。这一过程消耗了氨基酸。经离心，发酵过的无细胞溶液在 8℃连续通过 25L 海藻酸固定化的酵母细胞柱、所得的啤酒质量与传统方法生产的啤酒极少差别，品酒师也未指出口味的差别。整个发酵由原工艺的 7～9d 缩短为 1～2d[322]。然而，随着发酵过的麦芽汁的通过，固定化细胞的强度逐渐减弱和颗粒逐渐膨胀。而不利于工业化操作[322]。第二个柱反应器用多孔陶瓷珠固定化酵母细胞代替，得到了满意的结果，在 6 个月的长期工作过程中发酵能力保持恒定。产生的啤酒质量也属优质啤酒[323]。近来，Pajunen 等也报道了工业化使用的固定化酵母细胞进行后发酵成熟系统[324]。酵母固定化于粒状 DEAE-纤维素上，装柱状反应器。整个成熟过程可从传统工艺的 10～14d 减至 2～3h，即可使啤酒中的二乙酰达 0.05mg/L 水平。目前已在芬兰 Sinebrychoff kerava 工厂生产使用[324]。

啤酒主发酵工艺也已尝试用固定化酵母细胞来实现。与 70 年代的研究相比，近年努力集中于多孔陶瓷器件。多孔陶瓷机械性能好，传质性能佳。将细胞固定化于多孔陶瓷设计更合适的反应器。Van de Winkel 等将酵母细胞固定化于两组顺序相连的管式多通道多孔陶瓷循环反应器上进行连续发酵啤酒，麦芽汁在反应器中总的停留时间为 2.5d。这一系统可使用不同流速。所生产啤酒的组成和口味与传统方法生产的啤酒相同[325]。

无醇和低醇啤酒的生产。酵母细胞固定化于 DEAE-纤维素上，装在柱上连续快速流过麦芽汁。控制进行部分发酵，便能生产低醇和无醇啤酒。此工艺有最小的传质限制和扩散限制，麦芽汁经处理和过滤后进入固定化细胞柱，控制并保持稳定有效的发酵[326]。此工艺已在荷兰 Bavaria 生产无醇啤酒[326]。另一生产工艺则是将细胞固定化于管状多通道多孔陶瓷构成的循环反应器内。工作体积 1L，麦芽汁流速 15L/h。多孔陶瓷管与冷却器连接成循环系统，保证固定化细胞在恒定温度下进行部分发酵[127]。

### 5.2.4. 葡萄酒

葡萄酒酿造业给固定化细胞提供很多机会——高密度细胞反应器，减少设备投资，减少劳动力，促进生产自动化。

葡萄酒的乙醇发酵。固定化细胞能达到 $2\times10^9$ 细胞/ml 凝胶，故可获得较高的发酵葡萄糖的能力。海藻酸固定化酵母细胞在 23℃进行白葡萄汁发酵时，可在 6h 内完成乙醇的发酵[328]。固定化也有利于酵母细胞与其他菌的混合培养。如在第一个反应器中，固定化需氧的酵母细胞的发酵减少果汁中糖的浓度，第二个反应器中则用固定化发酵酵母完成发酵，这样便可得到没有甜度的低醇产物[328]。

苹果酰乳酸发酵。包埋于海藻酸的短乳杆菌（*Lactobacillus brevis*）装在柱上或搅拌罐内。当葡萄酒连续通过反应器，便发生苹果酰乳酸转化。反应可在几小时内完成，而传统工艺则需以日或星期计。固定化细胞工作半寿期为 46d[329]。葡萄酒的脱酸则可通过固定化解苹果酸裂殖酵母（*Schizosaccharomyces malidevorans*）降解苹果酸而达到目的[330]。

### 5.2.5. 其他饮料

(1) 日本清酒　已进行中试，在200L海藻酸固定化酵母细胞柱内连续由糖化液发酵清酒，日产150L。所生产清酒含醇量约10%，低于常规产品15%，但香味更好。固定化细胞法预发酵需3d，然后每天连续生产而常规发酵每批需20d[331]。

(2) 香槟酒　可用固定化酵母细胞取代游离细胞加入香槟酒瓶内进行次级发酵。消耗残存的糖，形成葡萄汽酒 (sparkling wine)[332]。

(3) 柠檬汁脱苦　柠檬汁存放过程中酶解形成了苦味的柠檬苦素。κ-角叉菜胶固定化或束状红球菌 (*Rhodococcus fascians*) 在柱内，将柠檬汁通过即可将柠檬苦素转化而消除苦味[332b]。

### 5.2.6. 含醇饮料中除去尿素

发酵饮料和食品如清酒、葡萄酒、酱油、酸奶和面包中都含有氨基甲酸乙酯——这是致癌物。固定化脲酶可水解尿素，阻止氨基甲酸乙酯的形成。酸性脲酶从发酵乳杆菌 (*Lactobacillus fermentum*) 和运动节杆菌 (*Arthrobacter mobilis*) 分得，并用聚丙烯腈纤维或脱乙酰壳多糖共价连接酸性脲酶。20～100L固定化酶柱，已用于从清酒中连续除去尿素，流速 $SV=20\sim100$，可连续工作150d。1988年已在日本工业应用。固定化酸性脲酶已在日本有商品供应[333]。

### 5.2.7. 调味品

(1) 醋　17世纪已用固定化细菌在原型反应器中生产醋，但与现代深层发酵相比，醋酸的生产量是低的。近代，已用许多固定化方法和不同的生物反应器研究醋的生产。醋酸生产菌的固定化方法有水合钛螯合[334]，κ-角叉菜胶[335]和海藻酸[336]包埋，膨润土[337]、多孔陶瓷[338]和棉花状聚丙烯纤维[339]吸附等。采用了气泡混合反应器[334～337]、流化床反应器[338]和填充床反应器[339]。其他，还有管式多通道多孔陶瓷器件[340]和聚丙烯中空纤维组件[341]，吸附醋酸菌后即形成可生产醋的生物反应器。Mori等用κ-角叉菜胶包埋醋杆菌 (*Acetobacter sp.*) 细胞后，采用了流化床反应器连续转化[342]。在10L和100L的反应器内进行中试。固定化细胞在生长培养基中保温，凝胶珠内细胞层长成后 (2～3d)，生产培养基以 $SV=0.3\sim0.4$ 流速连续通过，纯氧被引入并循环。醋酸生产率稳定上升，然后继续保持稳定生产。在180d后，醋酸生产速率突然上升，醋酸的平均生产率为5g/(L·h)。用工厂生产所用的培养基进行醋的生产，最后得到45g/L的醋。经过3个月老化，醋由品尝师验证，认为是一种较好的醋。M. Sueki等在多孔陶瓷组件上吸附醋化醋杆菌 (*Acetobacter aceti*)。由于 $O_2$ 传递性能良好，醋的生产率已比老工艺提高3倍[303]。利用现代固定化技术改革醋的酿造已为时不远了。

(2) 酱油　酱油是东方家庭中最常用的调味品。传统的酿造酱油，包括制曲、发酵、酱的熟化和精炼，全程需时6～8月。为了加速生产，减少劳力，希望有一种缩短生产周期又能保持传统风味的制造酱油新工艺。

Fukushima等研究了曲霉 (*Aspergillus oryzae*) 在10% NaCl存在下连续有效地生产蛋白酶[343]。Hamada等用海藻酸固定化鲁接合酵母 (*Lygosaccharomyces rouxii*) 细胞[344]和旋转假丝酵母 (*Candida versatilis*) 细胞[345]。法马塔假丝酵母 (*Candida famata*) 的谷氨酰胺酶用戊二醛偶联于脱乙酰壳多糖[346]。嗜盐片球菌 (*Pediococcus halophilus*) 细胞被包埋于AS凝胶 (海藻酸和胶体硅)[347]。在这些工作基础上设计了新型生物反应器系统生产酱油。

首先，在10% NaCl存在下，经蒸煮的脱脂黄豆粉和小麦粉组成的培养液中接种曲霉细胞，在200L罐中连续培养生产蛋白酶。过程中用小量纯氧气流和缓慢的搅拌。可连续培养30d，恒态时蛋白酶的生产力为2.0～2.6PU/mg DW/PU为蛋白水解的单位，DW为菌丝的干重。发酵液中蛋白酶活力达1900PU/ml。

蒸煮过的黄豆和小麦与曲霉培养液混合，45℃进行酶解3d。约500L水解浆经压滤，调整NaCl至13%，总氮2%，pH 6.0即为生物反应器原液。

原液首先通过固定化谷氨酰胺酶柱 (1.8L)，停留时间为0.7h，流出液中谷氨酸量为0.3～0.4%。再通过固定化嗜盐片球菌细胞柱 (7.5L)，停留时间约26h，产生乳酸量达0.7～1.0%，pH降至4.9～5.0。此柱流出液分流进入后述两个酵母细胞反应器中。在固定化鲁接合酵母细胞的气升式反应器(7L)内发酵乙醇，停留时间26h，产生乙醇为2.5～2.7%。而固定化旋转假丝酵母细胞在气升式反应器 (1.0L) 发酵，停留时间10h，产生酚类化合物4-乙基愈创木酚 (4-EG) 10ppm。最后两柱流出液混合，使4-EG终浓度为1ppm。生物反应器系统生产酱油所需的整个过程，包括连续深层培养生产蛋白酶、酶水解原材料、固定化酶反应，三种固定化细胞发酵和产品精制，只需二星期。发酵可连续100d。而且根据化学组成分析和风味口感的鉴定，所制造的酱油质量与传统酿造的酱油高度相似[348]。而传统酿造需时6～8月。

## 5.3. 燃料乙醇

面对着1973年石油价格的陡涨和1979年认为石油在不久将来会耗竭的顾虑，使日本、美国和欧洲共同体纷纷投入大量经费开发石油代用品，尤其是开发固定化细胞从可再生资源生产燃料乙醇。大多工作集中在固定化细胞生产燃料乙醇。工作是大量的，这儿择要介绍，有兴趣的读者可参阅一些综述[349～352]。

日本田边制药用 κ-角叉菜胶包埋的酵母细胞在柱中连续培养，胶内细胞数有千倍增加，连续 90d 将葡萄糖 100%转化成乙醇[40]。协和发酵也已进行了海藻酸固定化酵母细胞，建立了中试工厂进行生产乙醇[41]。甜醇和不饱和脂肪酸与酿酒酵母一起包埋入海藻酸钙凝胶珠，在流化床反应器中连续用甘蔗糖蜜发酵乙醇，生产力超过 50g 乙醇/（L 凝胶·h）。工作寿命多于 1.5 年。1982 年起 4kl 反应器进行中试。也建立了半工业化的两个 10kl 的反应器。含 8～10%乙醇从非消毒的稀的甘蔗糖蜜连续生产。生产力为 0.6kl 乙醇/（kl 反应器·d）。对 8.5%发酵液，转化率为 95%[41]。关西油漆厂则用光可交联树脂包埋酵母细胞[353]。建立了中试规模固定化系统。在消毒情况下制造片状或珠状固定化细胞。发酵容器采用平行流动型反应器和固定床反应器[163]。在中试工厂（250L 乙醇/d）固定化细胞反应器中，温度 30～32℃，pH 4～5 连续发酵近一年。细胞浓度可达 40g/L、发酵器的容积效率为 10～18kg 乙醇/（$m^3$·h）。两者都比传统酒精发酵工艺提高 10 倍左右。已建月产 5t 乙醇的试验工厂[163]。

## 5.4. 酶的生产

食品工业中所用的酶大都来自微生物，通过深层分批或连续发酵生产。固定化微生物用于酶的生产的优点是：固定化提高总的细胞密度、单位体积的反应速率高；若酶是分泌性的，固定化减少分离的成本；固定化延长生产期；固定化细胞可重复用。

芽孢杆菌（*Bacillus*）以海藻酸包埋后进行连续发酵 520h。固定化细胞在连续生产 α-淀粉酶的生产力增加了 19 倍[354]。固定化黑曲霉（*Aspergillus niger*）用于稳定地连续合成葡萄糖淀粉酶[355]。

固定化产黄青霉（*Penicillium chrysogenum*）生产蛋白酶在恒态培养时呈现低于游离细胞，但在摇瓶培养时，蛋白酶的活力可明显高于游离细胞[356]。

海藻酸包埋的 *E. coli* 细胞经培养能在需氧生长情况下合成 1.6 倍的乳糖酶[357]。固定化酿酒酵母（*Saccharomyces cerevisiae*）细胞生产转化酶能达到高于相应游离细胞的水[358]。

## 5.5. 丙烯酰胺的合成

丙烯酰胺是高分子絮凝剂和石油回收高分子的原材料。它能在铜催化剂存在下，由丙烯腈和水反应合成。但有副反应，分离纯化丙烯酰胺颇繁琐。Yamada 实验室发现了微生物中腈水合酶能转化丙烯腈成丙烯酰胺，研究了聚丙烯酰胺固定化微生物细胞，用于连续生产丙烯酰胺[359]。含腈水合酶的红球菌（*Rhodococcus sp.*）N-774 细胞用 40%丙烯酰胺/二甲基氯乙基甲基丙烯酸/*N*，*N'*-亚甲基双丙烯酰胺包埋成 1～2mm 颗粒。固定化细胞腈水合酶形成活力密集的反应器在 0～5℃ pH 7.5～8.5，连续作用于 1.5～2.0%丙烯腈，转化率达 99%，反应器出口浓度为 20%。由于转化率极高，后纯化十分简单，产品质量高。常压反应；装备也比化学法容易，工艺也极安全。1985 年在 Nitto 化学公司实现工业化，年产 4000t[360]。不久，发现高活力的绿针假单胞菌（*Pseudomonas chlororaphis*）*B*-23，用于生产后又将生产能力从 4000t/a 提高到 6000t/a。最近，又将玫瑰色红球菌（*Rhodococcus rhodochrous*）J-1 固定化获得很高腈水合酶活力，相当于 N-774 的 5 倍多。转化率达 99.98%，产物浓度为 50%；1991 年起，年生产丙烯酰胺 15000t 以上[358,361]。

重化学工业一般采用无机催化剂，避开使用生物催化剂。固定化酶生产丙烯酰胺的成功，是固定化生物催化剂在大化工中应用的突破。再加上有机相中酶催化的进展，生物催化剂的应用前景是宽广的。

## 参考文献


[1] Fersht, A. (ed.), "Enzyme Structure and Mechanism", Freeman, San Fransisco, 1977.

[2] "Enzymes: One hundred Years", FEBS Lett. suppl. vol. 62, 1976.

[3] Barman, T. (ed.), "Enzyme Handbook", vol. 1, Springer-Verlag, New York, 1969.

[4] 张树政主编，《酶制剂工业》，科学出版社，北京，1975 年。

[5] 袁中一，生物科学动态，**1979**(1)，1(1979)。

[6] Silman, I. H., Katchalski, E., *Ann. Rev. Biochem*, **35**, 873 (1966).

[7] Tosa, T. et al., *Agric. Biol. Chem.*, **33**, 1047(1969).

[8] Wingard, L. B., Jr. (ed.), "Enzyme Engineering", vol. 1, Wiley Interscience, New York, 1972.

[9] Sundaram, P. V. et al., *Biotechnol. Bioeng.*, **14**, 18 (1972).

[10] Lagerlof, E. et al., *Methods Enzymol.*, **44**, 759(1976).

[11] JP—KoKai 55—39712 (1980), Toyo Jozo.

[12] Schnyder, B. J., *Starke*, **26**, 409(1974).

[13] US 3980521 (1976), Amotz, S. et al..

[14] Zabosky, O. R., "Immobilized Enzymes", CRC Press, Cleveland, Ohio, 1973.

[15] Weetal, H. H., "Immobilized Enzymes, Antigens, Antibodies and Peptides", Marcel Dekker, New York, 1975.

[16] 袁中一等，《固相酶与亲和层析》，科学出版社，北京，1975 年。

[17] Chibata, I., "Immobilized Enzymes", Kodansha, Tokyo, 1978.

[18] Mattiasson, B., "Immobilized Cells and Organelles", vol. 1 and 2, CRC Press, Boca Ruton, Florida, 1983.

[19] Scouten, W. H., "Solid Phase Biochemistry", Wiley Interscience, New York, 1983.

[20] Hoffmann-Ostenhof, O. et al., "Affinity Chromatography", Oxford, Peigamon, 1978.
[21] Guilbault, *Anal. Chem.*, **55**, 1582 (1983).
[22] 陈驹声等,《固定化酶理论与应用》,轻工业出版社,北京,1987年。
[23] Blanch, H. W., Clark, D. S., "Applied Biocatalysis", vol. 1, p. 227, Marcel Dekker, Inc., New York, 1991.
[24] Mosbach, K. (ed.), "Immobilized Enzymes", Methods Enzymol., vol. 44, Academic Press, 1976.
[25] Messing, R. A., *Ann Rep. Ferment. Processes*, **4**, 105 (1980).
[26] Tanaka, A. et al. (eds), "Industrial Application of Immobilized Biocatalysis", Marcel Dekker, Inc., New York · Basel · Hong Kong, 1993.
[27] Srere, P. A. et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **10**, 2534 (1973).
[28] Mosbach, K., Mattiasson, *Methods Enzymol.*, **44**, 859 (1976).
[29] Mansson, M. O., Mosbach, *Methods Enzymol.*, **136**, 3 (1987).
[30] Suzuki, H., Yamazaki, Y., *Methods Enzymol.*, **136**, 45 (1987).
[31] Linsefors, L., Brodelius, P., *Methods Enzymol.*, **135**, 434 (1987).
[32] Cocquempot, M. F. et al., *Eur. J. Appl. Miaobiol. Biotechnnol.*, **11**, 193 (1981).
[33] Kula, M. R., Wandrey, C., *Methods Enzymol.*, **136**, 9 (1987).
[34] 王庆诚等,生物化学与生物物理学报,**12**,305 (1982)。
[35] 吉鑫松等,生物化学与生物物理学报,**14**,85 (1982)。
[36] Tosa, T. et al., *Biotechnol. Bioeng.*, **15**, 69 (1973).
[37] Sato, T. et al., *Biotechnol. Bioeng.*, **17**, 1797 (1975).
[38] Murata, K. et al., *Eur. J. Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **6**, 23 (1978).
[39] Slowinski, W. et al., *Biotechnol. Bioeng.*, **15**, 973 (1973).
[40] Wada, N. et al., *Eur. J. Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **10**, 275 (1980).
[41] Nagashima, M. et al., *Methods Enzymol.*, **136**, 394 (1987).
[42] Iida, T., in Tanaka, A. et al. (eds), "Industrial Application of Immobilized Biocatalysis", p. 163, Marcel Dekker, New York · Basel · Hong Kong, 1993.
[43] 居乃琥、陈驹声等编,《固定化酶理论及应用》,347页,轻工业出版社,北京,1987年。
[44] 韩静淑等编,《生物细胞的固定化技术及其应用》,33~102页,科学出版社,北京,1993年。
[45] Deo, Y. M., Gaucher, G. M., *Biotechnol. Bioeng.*, **26**, 285 (1984).
[46] Morikawa, Y. et al., *Biotechnol. Bioeng.*, **22**, 1015 (1980).
[47] Freeman, A., Aharonowitz, Y., *Biotechnol. Bioeng.*, **23**, 2747 (1981).
[48] Veelken, M., Rape, H., *Eur. J. Appl. Microb Biotechnol.*, **5**, 206 (1982).
[49] Ergorov, N. S. et al., *Antibiotiki* (*Moscow*), **23**, 872 (1978).
[50] Deo, Y. M., Caucher, G. M., *Biotechnol. Lett.*, **5**, 125 (1983).
[51] Koshcheyenko, K. A. et al., *Enzyme microb Technol.*, **5**, 14 (1983).
[52] Larsson, P. O., Mosbach, K., *Methods Enzymol.*, **44**, 183 (1976).
[53] Mazumder, T. K. et al., *Appl. Microb. Biotechnol.*, **21**, 154 (1985).
[54] Brodeius, P. et al., *FEBS Lett.*, **103**, 93 (1979).
[55] Brodelius, P., Mosbach, K., *AOV. Appl. Microbiol.*, **28**, 1 (1982).
[56] Galun, E. et al., *Planta Med.*, **49**, 9 (1983).
[57] EP—A 82301571 (1982), Rosevear, A., Lambe, C. A..
[58] Hu, W. S., Peshwa, M. V., *Can. J. Chem. Eng.*, **69**, 409 (1991).
[59] Van Wezel, A. L., *Nature*, **216**, 64 (1967).
[60] Montagnon, B. et al., *Dey, Biol. Stand.*, **55**, 37 (1984).
[61] Nilsson, K. et al., *Bio/Technol.*, **4**, 989 (1986).
[62] Nilsson, K. et al., *Nature*, **302**, 629 (1983).
[63] Posillico, E. G., *Biotechnol.*, **4**, 114 (1986).
[64] Tyler, J. E., in Iubiniecki, A. S. (ed.), "Large-scale Mammalian Cell Culture Technology", p. 343, Mercel Dekker, Inc., New York, 1990.
[65] Sun, A. M. F. et al., *Methods Enzymol.*, **137**, 575 (1988).
[66] Yuan, Z. Y. et al., *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **613**, 747 (1990).
[67] Mosbach, K., "Methods in Enzymology", vol. 44, 1976; vol. 135, 1987; vol. 136, 1987; vol. 137, 1988; Academic Press.
[68] Woodward, J., "Immobilized Cells and Enzymes: A Practical Approach", IRL Press, Oxford, Washington, D. C. 1985.
[69] Griffiths, B., in Spier, R. E., Griffiths, J. B. (eds), "Animal Cell Biotechnology", vol. 4, p. 149, Academic Press, London, 1990.
[70] US 3446705 (1969), Houser, L. J. et al.
[71] 李振华等,安徽大学学报(自然科学版),**2**,174 (1981)。
[72] Fasold, H. et al., *Angew Chem., Int. Ed. Engl.*, **10**, 795 (1971).
[73] Jasen, E. F. et al., *Arch. Biochem. Biophys.*, **144**, 394 (1971).
[74] Thomas, D., Kernevez, "Analysis and Control of Immobilized Enzyme Systems", in "Proceedings of an International Symposium, 1975", p. 306, 1976.
[75] Offensen, M. et al., *Lab Carlsberg*, **38**, 171 (1971).

[76] Ferrier, L. K. et al., *Enzymologia*, **42**, 273(1972).
[77] Avrameas, S., Ternynck, T., *J. Biol. Chem.*, **242**, 651 (1967).
[78] 袁中一等,生物工程学报,**5**,165(1989)。
[79] 朱天民等,生物化学与生物物理学报,**22**,407(1990).
[80] Olson, A. C., *J. Agr. Food Chem.*, **21**, 441(1973).
[81] Stanley, W. L. et al., *Biotechnol. Bioeng.*, **17**, 315 (1975).
[82] Ohmiya, K. et al., *Biotechnol. Bioeng.*, **20**, 1(1978).
[83] Mosbach, K., *Methods Enzymol.*, **44**, 11～134(1976).
[84] Scouten, W. H., *Methods Enzymol.*, **135**, 30～64 (1987).
[85] Axen, R. et al., *Nature*, **214**, 1302(1967).
[86] Lasch, L., Koelsch, R., *Eur. J. Biochem.*, **82**, 101 (1978).
[87] Kohn, J., Wilchek, M., *Appl. Biochem.*, **9**, 285(1984).
[88] Ji, X. S. et al., *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **43**, 264(1984).
[89] 袁中一等,科学通报,**25**,654(1980)。
[90] 中国科学院上海生物化学研究所固相酶组,生物化学与生物物理学报,**9**,187(1977)。
[91] 袁中一等,生物化学与生物物理学报,**13**,291(1981)。
[92] 杨开宇等,生物化学与生物物理学报,**11**,85(1979)。
[93] Weetall, H. H., Maspn, R. D., *Biotechnol. Bioeng.*, **15**, 455(1973).
[94] Barker, S. A., Somers, P. J., *Carbohydra Res.*, **14**, 287 (1970).
[95] 袁中一、钱雪明,科学通报,**26**,749(1981)。
[96] Shattial, S. et al., *Eur. J. Biochem.*, **14**, 509(1970).
[97] Mosbach, K. et al., *Acta. Chem. Scand.*, **24**, 2084 (1970).
[98] Ogel, J. D., Glassmeyer, C. K., *Biochemistry*, **10**, 786 (1971).
[99] 徐俊等,生物工程学报,**9**,69(1993)。
[100] Cuatrecasas, P., Parikh, I., *Biochemistry*, **11**, 2291 (1972).
[101] Minamoto, Y., Yugari, Y., *Biotechnol. Bioeng.*, **12**, 1225 (1980).
[102] Kay, G., Lilly, M. D., *Biochem. Biophys. Acta.*, **198**, 276 (1970).
[103] Sato, T. et al., *Arch. Biochem. Biophys.*, **147**, 788 (1971).
[104] Glassmeyer, C. K., Ogle, J. D., *Biochemistry*, **10**, 786 (1971).
[105] Campbell, J. et al., *Biochem. Biophys. Acta.*, **384**, 307 (1975).
[106] Ramesh, V., Singh, C., *Enzyme Miaob. Technol.*, **3**, 246 (1981).
[107] Axen, R., Ernback, S., *Eur. J. Biochem.*, **18**, 351 (1971).
[108] Muzzarelli, P., Riccardo, A. A., *Enzyme Microbiol. Technol.*, **2**, 177(1980).
[109] Van leemputten, E., Horisberger, M., *Biotechnol. Bioeng.*, **16**, 997(1974).
[110] Royer, G. O. et al., *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, **64**, 478(1975).
[111] Emery, A. N. et al., *Chem. Eng.*, **259**, 71(1972).
[112] Rokugawa, K. et al., *J. Ferment. Technol.*, **58**, 509 (1980).
[113] Kennedy, J. F., Pike, V. W., *J. Chem, Soc. Perkin Trans.*, **1**, 1058(1978).
[114] Ohno, Y., Stahmann, M. A., *Macromolecules*, **4**, 350 (1971).
[115] Jahansson, A. C., Mosbach, K., *Biochim. Biophys. Acta.*, **370**, 348(1974).
[116] Jahausson, A. C., Mosbach, K., *Biochim. Biophys. Acta*, **370**, 339(1974).
[117] Updike, S. J., Hicks, G. D., *Nature*, **214**, 986(1967).
[118] Maeda, H. et al., *Biotechnol. Bioeng.*, **17**, 119(1975).
[119] Kawashima, K., Umeda, K., *Biotechnol. Bioeng.*, **16**, 609(1974).
[120] Mosbach, K., *Acta Chem. Scand.*, **24**, 2082(1970).
[121] Dahlgvist, A. et al., *Biotechnol. Bioeng.*, **15**, 395 (1973).
[122] Bauman, E. K. et al., *Anal. Chem.*, **37**, 1378(1965).
[123] Wang, S. S., Vieth, W. R., *Biotechnol. Bioeng.*, **15**, 93 (1973).
[124] Demura, M., Asakuta, T., *Biotechnol. Bioeng.*, **33**, 598 (1989).
[125] Guilbault, G. G., Das, J., *Anal. Biochem.*, **33**, 341 (1970).
[126] Maeda, H. et al., *Biotechnol. Bioeng.*, **15**, 607, 827 (1973).
[127] Dinelli, D., *Process Biochem.*, **7**, 9(1973).
[128] Pastore, M. et al., *J. Dairy Sci.*, **57**, 269(1974).
[129] Chang, T. M. S., "Biomedical Applications of Immobilized Enzyme and Proteins", vol. 1 and 2, Plenum, New York, 1977.
[130] Grunwald, J., Chang, T. M. S., *J. Mol. Catal.*, **11**, 83 (1981).
[131] Yu, Y. T., Chang, T. M. S., *Enzyme Microb Technol.*, **4**, 327(1982).
[132] Briffaud, J., Engasser, M., *Biotechnol. Bioeng.*, **21**, 305 (1979).
[133] Atrat, P. et al., *Z. Allg. Mikrobiol.*, **20**, 79(1980).
[134] Daugulis, A. J. et al., *Biotechnol. Lett.*, **3**, 651(1981).
[135] Setton, O. C., Gaddy, J. L., *Biotechnol. Bioeng.*, **22**, 1735(1980).
[136] Chibata, I. et al., *Appl. Microbiol.*, **2**, 878(1974).
[137] DE—OS 3038219(1982), Munir, M..
[138] Chibala, I. et al., *Methods Enzymol.*, **44**, 739(1976).
[139] Sommerville, H. J. et al., *Eur. J. Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **4**, 75(1977).

[140] Koshchenke, K. A. et al., *Eur. J. Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **12**, 161(1989).
[141] Karube, I. et al., *Biotechnol. Bioeng.*, **23**, 29(1981).
[142] Morikawa, Y. et al., *Biotechnol. Bioeng.*, **21**, 261 (1979).
[143] Kierstan, M., Buche, C., *Biotechnol. Bioeng.*, **19**, 389 (1977).
[144] Paul, F., Vignais, P. M., *Enzyme Microbiol. Technol.*, **2**, 281(1980).
[145] Veliky, I. A., Williams, R. T., *Biotechnol. Lett.*, **3**, 275 (1981).
[146] Birnbaum, S. et al., *Biotechnol. Lett.*, **3**, 393(1981).
[147] Beaumout, M. D., Knorr, D., *Biotechnol. Lett.*, **9**, 377 (1987).
[148] Tosa, T. et al., *Biotechnol. Bioeng.*, **21**, 1697(1979).
[149] Wada, M. et al., *Eur. J. Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **8**(1), 24(1979).
[150] Tanaka, A. et al., *Eur. J. Biochem.*, **80**, 193(1977).
[151] Fukui, S. et al., *Biochemie.*, **62**, 381(1980).
[152] Sonomoto, K. et al., *Eur. J. Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **6**, 325(1979).
[153] Fukui, S. et al., *Methods Enzymol.*, **135**, 230(1987).
[154] Tanaka, A. et al., *Eur. J. Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **7**, 351(1979).
[155] Fukui, S., Tanaka, A., *Ann. Rev. Microbiol.*, **36**, 145 (1982).
[156] Sonomoto, K. et al., *Eur. J. Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **17**, 203(1983).
[157] Omata, T. et al., *J. Ferment. Technol.*, **58**, 339(1980).
[158] Fukui, S. et al., *Eur. J. Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **10**, 289(1980)
[159] 孟广震等, 微生物学报, **18**, 39(1978).
[160] Weetall, H. H. et al., *Biotechnol. Bioeng.*, **23**, 605 (1981).
[161] Middlehoven, W. J., Bakker, C. M., *Eur. J. Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **15**, 214(1982).
[162] Wikstrom, P. et al., *Biotechnol. Lett.*, **4**, 153(1982).
[163] Mosbach, K. et al., *Nature*, **302**, 543(1983).
[164] Dinelli, D., *Process Biochem.*, **7**, 9(1972).
[165] Linko, P., *Food Proc. Eng.*, **2**, 27(1979).
[166] Linko, Y. Y. et al., *Process Biochem.*, **12**(14), 32 (1977).
[167] Constantinides, A., *Biotechnol. Bioeng.*, **22**, 119(1980).
[168] Bachman, S. et al., *Starke*, **33**, 63(1981).
[169] De Rosa, M. et al., *Biotechnol. Bioeng.*, **23**, 517(1981).
[170] Maeda, H. et al., *Biotechnol. Bioeng.*, **15**, 607, 827 (1973).
[171] Shimizu, et al., *ACS Symp. Ser.*, **106**, 87(1979).
[172] Klein, J., Kressdorf, B., *Biotechnol. Lett.*, **4**, 375 (1982).
[173] Klein, J., Vorlop, K. D., *Ger. Chem. Eng.* (*Engl. Transl.*), **7**, 233(1984).
[174] Beaumont, M. D., Knorr, D., *Biotechnol. Lett.*, **9**, 377 (1987).
[175] Lindsey, K., *Phytochemistry*, **25**, 2793(1986).
[176] Brodelius, P., Nilsson, K., *FEBS Lett.*, **122**, 312 (1980).
[177] Brodelius, P. et al., *FEBS Lett.*, **103**, 93(1979).
[178] Lindsey, K. et al., *FEBS Lett.*, **155**, 143(1983).
[179] Felix, H. et al., *Anal. Biochem.*, **116**, 462(1981).
[180] Veliky, I. A., Jones, A., *Biotechnol. Lett.*, **3**, 551 (1981).
[181] Rosevear, A., Lambe, C. E., *Ady. Biochem. Eng. Biotechnol.*, **31**, 37(1985).
[182] Van Wezel, A. L., *Nature*, **216**, 64(1967).
[183] Van Wezel, A. L. et al., *Dev. Biol. Stand.*, **42**, 65 (1979).
[184] Himes, V. B., Hu, W. S., *Biotechnol. Bioeng.*, **29**, 1155 (1987).
[185] Montagnon, B. et al., *Dev. Biol. Stand.*, **55**, 37(1984).
[186] Dean, R. C., Jr. et al., in Lyderson, B. K. (ed.), "Large-Scale Mammalian Cell Culture Technology", p. 145, Hanser Publications, New York, 1987.
[187] Nilsson, K. et al., *Bio/Technol.*, **4**, 1989, (1986).
[188] Payne, G. F. et al., in Lydersen, B. K. (ed.), "Large-Scale Cell Culture Technology", p. 193, Marcel Dekker, New York, 1987.
[189] Vournalis, J. N., Runstadler, P. W., *Bio/Technol.*, **7**, 143(1989).
[190] US 4861714(1989), Dean, R. C., Jr. et al.,
[191] Vournakis, J. N., in Spier, R. E. et al. (eds), "Advances in Animal Cell Biology and Technology for Bioprocess", p. 333, Butterworths, Kent, UK, 1989.
[192] Kleinman, H. K. et al., *J. Cell Biol.*, **88**, 473(1981).
[193] Looby, D. et al., in DeBont, J. A. M. et al. (eds), "Physiology of Immobilized Cells", p. 255, Elsevier, 1990.
[194] Kratje, R. B., Wagner, R., *Biotechnol. Bioeng.*, **39**, 233 (1992).
[195] Berg, G. J., Bodeker, B. G. D., in Spier, R. E., Griffiths, J. B. (eds), "Animal Cell Biotechnology", vol. 3, p. 321, Academic Press, London, 1988.
[196] Lazar, A. et al., in Spier, R. E., Griffiths, J. B. (eds), "Modern Approaches to Animal Cell Technology", p. 437, Butterworths, Guilbawn, 1987.
[197] Lazar, A. et al., *Cytotecgnol.*, **1**, 333(1988).
[198] Nilsson, K. et al., *Methods Enzymol.*, **135**, 399(1987).
[199] Nilsson, K., Mosbach, K., *FEBS Lett.*, **118**, 145 (1980).
[200] Cadic, Ch. et al., *Biotechnol. Bioeng.*, **39**, 108(1992).
[201] Nilsson, K., Mosbach, K., *Develop. Bio. Stand.*, **66**, 183 (1987).

[202] Lim,F. ,Sun,A. M. F. ,*Science*,**210**,908(1980).
[203] Oskea, G. M. et al. , *Biochim. Biophys. Acta*,**804**, 133 (1984).
[204] Lim, F. , "Microencapsulation", CRC Press, Boca Raton,1984.
[205] Posillico,E. G. ,*Bio/Technol.* ,**4**,114(1986).
[206] Taler, J. E. , in Lubiniecki, A. S. (ed. ), "Large-Scale Mammarlian Cell Culture Technology", p. 343, Marcel Dekker Inc. ,New York,1990.
[207] Sun, A. M. et al. ,*Trans. Am. Soc. Artif. Intern. Org.* , **32**,39(1986).
[208] 陈国荣等,生物化学与生物物理学报,**26**,609(1994)。
[209] Liu,H. et al. ,*Hum. Gene Ther.* ,**4**,291(1993).
[210] Yoshioka,T. et al. ,*Biotechnol. Bioeng.* ,**35**,66(1990).
[211] Pommerening,K. et al. ,*Biochim. Biophys. Acta*,**42**,813 (1983).
[212] Gharapetian, H. et al. , *Biotechnol. Bioeng.* ,**28**, 1595 (1986).
[213] Heath,C. ,Belfort,G. ,*Int. J. Biochem.* ,**22**,823(1990).
[214] Pataukar,D. , Oolman,T. ,*Biotechnol. Bioeng.* ,**36**,97 (1990).
[215] Klement,G. et al. ,*Dev. Biol. Stand.* ,**66**,221(1987).
[216] Katchalski,E. et al. ,*Adv. Enzymol.* ,**34**,445(1971).
[217] Herring, W. M. et al. , *Biotechnol, Bioeng.* , **14**,975 (1972).
[218] Svenson, A. , Andersson, *Anal. Biochem.* , **83**, 739 (1977).
[219] Cresswell,P. , Sanderson,A. R. ,*Biochem. J.* ,**119**,447 (1970).
[220] Axen, R. , Ernback, S. , *Eur. J. Biochem.* ,**18**,351 (1971).
[221] Goldman,R. et al. ,in Stark,G. R. (ed. )," Biochemical Aspects of Reactions on Solid Supports", Academic Press,New York,1971.
[222] Grossman,S. et al. ,*Biochem. J.* ,**127**,909(1972).
[223] Hornby, W. E. , Lilly,M. D. , *Biochem. J.* , **107**, 669 (1968).
[224] Self,D. A. et al. ,*Biotechnol. Bioeng.* ,**11**,337(1969).
[225] Johansson,A. C. ,Mosback,K. ,*Biochim. Biophys. Acta*, **370**,348(1974).
[226] Martinek, K. et al. , *Biochim. Biophys. Acta*, **485**, 1 (1977).
[227] Tosa,T. et al. ,*Biotechnol. Bioeng.* ,**9**,603(1967).
[228] Weetall,H. H. ,*Biochim. Biophys. Acta*,**212**,1(1970).
[229] Goldstein,L. ,*Methods Enzymol.* ,**44**,397(1976).
[230] Vieth,W. R. ,Venkatasubramainian,*Chemtech.* ,**4**,309 (1974).
[231] Ong,E. et al. ,*J. Biol. Chem.* ,**241**,5661(1966).
[232] Lowey,S. et al. ,*J. Mol. Biol.* ,**23**,287(1967).
[233] Naoi,M. et al. ,*Biochim. Biophys. Acta*,**523**,19(1978).
[234] Warburton, D. et al. , *Biotechnol. Bioeng.* , **15**, 13 (1973).
[235] Weetall, H. H. et al. , *Biotechnol. Bioeng.* , **16**, 689 (1974).
[236] Olson,A. C. ,Stanley,W. L. ,*J. Agric. Food Chem.* , **21**,440(1973).
[237] Stanley, W. L. et al. , *Biotechnol. Bioeng.* , **18**, 439 (1976).
[238] Saini,R. ,Vieth,W. R. ,*J. Appl. Chem. Biotechnol.* ,**25**, 115(1975).
[239] Robinson, P. J. et al. , *Biotechnol. Bioeng.* , **15**, 603 (1973).
[240] Dutta,R. et al. ,*Biotechnol. Bioeng.* ,**15**,993(1973).
[241] O'Neill,S. P. et al. ,*Biotechnol. Bioeng.* ,**13**,337(1971).
[242] Buchholz,K. ,Godelmann,B. ,*Biotechnol. Bioeng.* ,**23**, 1201(1978).
[243] Karube,I. et al. ,*Biotechnol. Bioeng.* ,**19**,1183(1977).
[244] Taylor,M. J. et al. ,*Biotechnol. Bioeng.* ,**19**,683(1977).
[245] Merchuk,J. C. ,*TIBT*,**8**(3),66(1990).
[246] Kloosterman, J. , Lilly, M. D. , *Biotechnol. Lett.* ,**7**,25 (1985).
[247] Wingard,L. B. ,Jr. et al. (eds),"Applied Biochemistry and Bioengineering Immobilized Enzyme Priciples", vol. 1,Academic Press,New York,1976.
[248] Lilly, M. D. ,Dunnill,P. ,*Methods Enzymol.* , **44**, 717 (1976).
[249] Sato,T. , Tosa,T. ,in Tanaka,A. et al. (eds),"Industrial Appilication of Immobilized Biocatalysts", p. 3, Marcel Dekker,New York,1993.
[250] Pederson, S. , in Tanaka, A. et al. (eds),"Industrial Application of Immobilized Biocatalysts",p. 185,Marcel Dekker,New York,1993.
[251] Matsumoto, K. , in Tanaka, A. et al. (eds),"Industrial Application of Immobilized Biocatalysts",p. 67,Marcel Dekker,New York,1993.
[252] Takamatsu, S. , Tosa, T. , in Tanaka, A. et al. (eds), "Industrial Application of Immobilized Biocatalysts",p. 15,Marcel Dekker,New York,1993.
[253] Takamatsu, S. , Tosa, T. , in Tanaka, A. et al. (eds). "Industrial Application of Immobilized Biocatalysts", p. 25,Marcel Dekker,NewYork,1993.
[254] Tokata, I. , Tosa, T. , in Tanaka, A. et al. (eds), "Industrial Application of Immobilized Biocatalysts",p. 53,Marcel Dekker,New York,1993.
[255] Hamilton,B. K. et al. ,*TIBT*,**3**,64(1985).
[256] Yamada,H. et al. ,*Biochimie*,**62**,395(1980).
[257] Honda,H. et al. , in Tanaka,A. et al. (eds),"Industrial Application of Immobilized Biocatalysts",p. 209,Marcel Dekker,New York,1993.
[258] Cheetham,P. S. J. ,*Methods Enzymol.* ,**136**,432(1987).
[259] Ashina, Y. , Suto, M. , in Tanaka, A. et al. (eds), "Industrial Appilication of Immobilized Biocatalysts",p.

91, Marcel Dekker, New York, 1993.
[260] Iida, T., in Tanaka, A. et al. (eds), "Industrial Application of Immobilized Biocatalysts", p. 163, Marcel Dekker, New York, 1993.
[261] Evens, C. T. et al., *Biotechnol. Bioeng.*, **30**, 1067 (1987).
[262] Nakamichi, K. et al., *Appl. Microb. Biotechnol.*, **30**, 243 (1989).
[263] Ogbona, J. C. et al., *Bioprocess Eng.*, **7**, 11 (1991).
[264] Bang, W. G. et al., *Biotechnol. Bioeng.*, **25**, 1013 (1983).
[265] Velizarov, S. G. et al., *Biotechnol. Lett.*, **14**, 291 (1992).
[266] Fujimura, M. et al., *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **19**, 136 (1984).
[267] Wada, M. et al., *Biotechnol Bioeng.*, **22**, 1175 (1980).
[268] Vandamme, E. J., in Moo-young, M. (ed.), "Bioreactor, Immobilized Enzyme and Cells", p. 261, Elsevier, New York, 1988.
[269] JP—Kokai 59—82097 (1984), Toyo Jozo.
[270] Fujii, T. et al., *Process Biochem.*, **11**(8), 21 (1976).
[271] JP—Kokai 51—44695 (1976), Toyo Jozo.
[272] US 4079180 (1978), Asahi Kasei Kogyo.
[273] Tsuzuki, K. et al., *Nippon Nogi Kagaka Kaishi*, **63**, 1847 (1989).
[274] Ishimura, F., Suga, K., *Biotechnol Bioeng.*, **39**, 171 (1992).
[275] Marconi, W. et al., *Agric. Biol. Chem.*, **38**, 1335 (1975).
[276] Morikawa, Y. et al., *Eur. J. Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **10**, 23 (1980).
[277] Kim, I. H. et al., *Biotechnol. Bioeng.*, **8**, 195 (1983).
[278] Fujii, T. et al., *Process Biochem.*, **11**(8), 21 (1976).
[279] Brodelius, P., in Ghose, T. K. et al. (eds), "Immobilized Enzyme I. Advances in Biochemical Engineering 10", p. 75, Springer Verlag, Berlin, 1978.
[280] Lee, G. M. et al., *Biotechnol, Lett.*, **6**, 143 (1984).
[281] Morikawa, Y. et al., *Biotechnol. Bioeng.*, **21**, 261 (1979).
[282] Kuratkowski, W., *Eur. J. Appl, Microbiol Biotechnol.*, **15**, 211 (1982).
[283] Morikawa, Y. et al., *Biotechnol. Bioeng.*, **22**, 1015 (1980).
[284] Veelken, M., Pape, H., *Eur. J. Appl. Microbiol Biotechnol.*, **15**, 206 (1982).
[285] Deo, Y. M., Gaucher, G. M., *Biotechnol. Lett.*, **5**, 125 (1983).
[286] Freeman, A., Aharonowitz, Y., *Biotechnol. Bioeng.*, **23**, 2747 (1981).
[287] Foster, B. C. et al., *Biotechnol. Lett.*, **5**, 693 (1983).
[288] Vandamme, E. J., *Enzyme Microb. Technol.*, **5**, 403 (1983).
[289] Egorov, N. S. et al., *Antibiotiki (Moscow)*, **23**, 872 (1978).
[290] Martin, C. K. A., Perlman, D., *Biotechnol. Bioeng.*, **18**, 217 (1976).
[291] Martin, C. K. A., Perlman, D., *Eur. J. Microbiol. Biotechnol.*, **3**, 91 (1976).
[292] 魏东芝等,《生物工程论文集》,90页,1994年。
[293] Yuan, Z. Y. et al., *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **672**, 628 (1992).
[294] Kosseva, M. et al., *J. Biotechnol.*, **19**, 301 (1991).
[295] Yongsmith, B., Chutima, K., *J. Ferment. Technol.*, **61**, 593 (1983).
[296] Omata, T. et al., *Eur. J. Microbiol. Biotechnol.*, **8**, 143 (1979).
[297] Koshcheyenko, K. A. et al., *Enzyme Microb. Technol.*, **5**, 14 (1983).
[298] Mazumder, T. K. et al., *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **21**, 154 (1985).
[299] Kloosterman M., J., Lilly, M. D., *Biotechnol. Bioeng.*, **28**, 1390 (1986).
[300] 千畑一郎,有機合成化学協会誌,**32**, 286 (1974).
[301] Yamamoto, K. et al., *Eur. J. Microbiol. Biotechnol.*, **2**, 169 (1976).
[302] Yamamoto, K. et al., *Biotechnol. Bioeng.*, **16**, 1601 (1974).
[303] Sucki, M. et al., *Biotechnol. Lett.*, **13**, 185 (1991).
[304] Arnaud, J. P. et al., *Biotechnol. Tech.*, **6**, 265 (1992).
[305] Rymowicz, W. et al., *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **39**, 1 (1993).
[306] Ju, N., Wang, S. S., *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **23**, 311 (1986).
[307] Sakurai, H. et al., *J. Ferment. Bioeng.*, **67**, 404 (1989).
[308] Champagne, C. P. et al., *J. Appl. Bacteriol.*, **66**, 175 (1989).
[309] Kwak, M. Y., Rhee, J. S., *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **36**, 578 (1992).
[310] Zittan, L. et al., *Starke*, **27**, 236 (1975).
[311] Bajpai, P., Margaritis, M., *Process Biochem.*, **21**, 16 (1986).
[312] Adami, A. et al., *Biotechnol. Bioeng.*, **32**, 391 (1988).
[313] Hasal, P. et al., *Enzyme Microbiol. Technol.*, **14**, 221 (1992).
[314] Nozaki, M., Yamamoto, H., *Food Sci.*, **5**, 112 (1987).
[315] Marconi, W., Morisi, F., *Appl. Biochem. Bioeng.*, **2**, 219 (1979).
[316] Poulsen, P. B., *Biotechnol Genet. Eng. Rev.*, **1**, 121 (1984).
[317] Prevost, H., Divies, C., *Milchwissenschaft*, **43**(10), 621 (1988).
[318] Rossi, J. et al., *Sci. Tech. Latt. Cas.*, **41**, 401 (1990).
[319] Champagne, C. P., Cote, C. B., *Biotechnol. Lett.*, **9**(5), 329 (1987).
[320] While, F. H., Portno, D., *J. Inst. Brew.*, **84**, 228

(1978).
[321] Masschelein, C. A., Francite, C., *Cerevisiae*, **3**, 135 (1983).
[322] Onaka, T. et al., *Bio/Technol.*, **3**, 467(1985).
[323] Nakanishi, K. et al., *Hakko Kogaku Zasshi*, **67**, 509 (1989).
[324] Gronqvist, A. et al., "Proc. Eur. Brew. Conv. 22nd Congress", p. 339, Zurich, 1989.
[325] Van de Winkel, L. et al., "Proc. Eur. Brew. Conv. 24th Congress", p. 307, Osio, 1993.
[326] Collin, S. et al., "Proc. Eur. Brew. Conv. 23rd Congress", p. 28, Lisbon, 1991.
[327] Massehein, C. A., *J. Ann. Soc. Brew. Chem.*, **52**(1), 28 (1994).
[328] FR 86 14072(1986), Divies, C., Deschamps, P..
[329] Crapisi, A. et al., *J. Appl. Bacteriol.*, **63**, 513(1987).
[330] Magyar, I., Panyik, I., *Am. J. Enol. Vitic.*, **40**, 233 (1989).
[331] Nunokawa, Y., Hirotsune, M., in Tanaka, A. et al. (eds), "Industrial Appilication of Immobilized Biocatalysts", p. 235, Marcel Dekker, New York, 1993.
[332a] Godia, F. et al., *Biotechnol. Prog.*, **7**, 468(1991).
[332b] Manjon, A. et al., *Apl. Microbiol. Biotechnol.*, **35**, 176 (1991).
[333] Matsumoto, K., in Tanaka, A. et al. (eds), "Industrial Appilication of Immobilized Biocatalysts", p. 255, Marcel Dekker, New York, 1993.
[334] Kennedy, J. F. et al., *Enzyme Microb. Technol.*, **2**, 209 (1980).
[335] Osuga, J. et al., *J. Ferment. Technol.*, **62**, 139(1984).
[336] Sun, Y., Furusaki, S., *J. Ferment. Bioeng.*, **69**, 102 (1990).
[337] Ghommidh, C. et al., *Biotechnol. Lett.*, **8**, 13(1986).
[338] Ghommidh, C. et al., *Biotechnol. Bioeng.*, **26**, 1991 (1982).
[339] Okuhara, A., *J. Ferment. Technol.*, **63**, 57(1985).
[340] Tadaka, M., Hiramitsu, T., *Nippon Hakko Kogyokai-shi*, **38**, 967(1991).
[341] Nanba, A. et al., *J. Ferment. Technol.*, **63**, 175(1985).
[342] Mori, A. et al., *Biotechnol. Lett.*, **11**, 183(1989).
[343] Fukushima, Y. et al., *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **34**, 586(1991).
[344] Hamada, T. et al., *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **31**, 346 (1989).
[345] Hamada, T. et al., *J. Ferment. Bioeng.*, **69**, 166(1990).
[346] Hamada, T. et al., *Process Biochem.*, **26**, 39(1991).
[347] Fukushima, Y. et al., *Biotechnol. Bioeng.*, **32**, 584 (1988).
[348] Motai, H. et al., in Tanaka, A. et al. (eds), "Industrial Application of Immobilized Biocatalysts", p. 315, Marcel Dekker, New York, 1993.
[349] Margaritis, A., Merchant, F. J. A., *Crit. Rev. Biotechnol.*, 1, 339(1984).
[350] Godia, F. et al., *Proc. Biochem.*, **22**, 43(1987).
[351] Dervakos, G. A., Webb, C., *Biotechnol. Ady.*, **9**, 959 (1991).
[352] Doelle, H. W. et al., *Crit. Rev. Biotechnol.*, **13**, 57 (1993).
[353] Tanaka, A. et al., *Eur. J. Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **5**, 17(1987).
[354] Jamuna, R., Ramakrishna, S. V., *Enzyme Microbiol. Technol.*, **14**, 36(1992).
[355] Abraham, E. et al., *Starch. Staerke*, **43**, 113(1991).
[356] ElAassar, S. A. et al., *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **33**, 26(1990).
[357] Zhang, X. et al., *J. Ind. Microbiol.*, **4**, 239(1989).
[358] Parascandda, P. et al., *Enzyme Microbiol. Technol.*, **15**, 42(1993).
[359] Nagasawa, T., Yamada, H., *TIBT*, **7**, 153(1989).
[360] Watanabe, I., *Methods Enzymol.*, **136**, 523(1987).
[361] Ashina, Y., Suto, M., in Tanaka, A. et al. (eds), "Industrial Application of Immobilized Biocatalysts", p. 91, Marcel Dekker, New York, 1993.

mei　4. yaoyongmei

# 酶　4. 药用酶　Enzymes　4. Therapeutic

李文杰　中国科学院上海生物化学研究所
杜平中　上海医药工业研究院
杨光礼　上海医药工业研究院

**1.　概述**…… 527
**2.　药用酶的必要条件**…… 527
**3.　酶制剂的质量控制**…… 528
**4.　酶的吸收与抗原问题**…… 528
**5.　酶的性质与分类**…… 528
5.1.　消化酶…… 528
5.2.　消炎酶…… 528
5.3.　溶血栓剂…… 529
5.4.　抗肿瘤剂…… 530
5.5.　清创剂…… 530
5.6.　凝血剂…… 530
5.7.　解毒剂…… 530
5.8.　其他…… 530
**6.　代表品种**…… 530
6.1.　链激酶及其衍生物…… 530
6.2.　尿激酶…… 530
6.3.　尿激酶原…… 530
6.4.　组织血纤维蛋白溶酶原激活剂…… 531
6.5.　类凝血酶…… 531
6.6.　凝血酶…… 531
6.7.　溶菌酶…… 532
6.8.　弹性蛋白酶…… 532
6.9.　激肽释放酶…… 532
6.10.　天冬酰胺酶…… 532
6.11.　菠萝蛋白酶…… 533
6.12.　超氧化物歧化酶…… 533
6.13.　胰酶…… 533
6.14.　胰蛋白酶…… 534
6.15.　糜蛋白酶…… 534
6.16.　透明质酸酶…… 534
6.17.　胃蛋白酶…… 535
6.18.　胶原酶…… 535
**7.　展望**…… 535
7.1.　酶的化学修饰…… 535
7.2.　酶的微囊化…… 535
7.3.　酶的固定化…… 535
7.4.　酶的基因治疗…… 535
**参考文献**…… 536

## 1.　概　述[1~3]

以酶作为药物，通过口服、注射或其他给药途径，使生物体内的酶活性和代谢发生变化，达到治疗疾病的目的，称为酶疗法。它的特点是在机体的生理条件下，利用酶反应的专一性，特异地高效地催化生化反应，使之向有利的方向转移。

虽然在19世纪后期已有用粗制的蛋白水解酶如胃蛋白酶治疗胃肠道疾病的报道，到了1902年还有用核酸酶治疗小鼠炭疽杆菌感染的先例，但是，现代酶治疗学仍起始于30年代（见表1）。以淀粉酶、蛋白酶等为代表的各种口服消化酶制剂得到广泛的应用，高纯度的注射用酶在心脑血管疾病、炎症和肿瘤等方面疗效也越来越得到人们的公认。药用酶在制药工业中虽然品种不多，但却是十分重要的部分，人们对它在治疗各种疾病、防止衰老以及因酶缺损造成的先天性代谢异常疾病的治疗上寄于极大的期望。

## 2.　药用酶的必要条件[1,3]

药用酶是蛋白质，因蛋白质本身的特性，决定了不是所有的酶都能开发成药用酶，主要限制因素如下：

(1) 高分子量，不能通过生物膜。

表1 治疗用酶的发展历程[3]

| 年份 | 作 者 | 发 现 |
|---|---|---|
| 1902 | Emmerich 等 | 绿脓杆菌细胞外分泌物（核酸酶）能保护小鼠免受炭疽杆菌的致命攻击 |
| 1931 | Avery 等 | 多糖降解酶对哺乳动物的肺炎球菌感染有保护作用 |
| 1933 | Tillett 等 | 链球菌培养滤液中的链激酶有溶解血纤维蛋白作用 |
| 1961 | Broome | 来自豚鼠血清的 L 天冬酰胺酶抑制淋巴瘤细胞 |
| 1965 | Fletcher 等 | 尿激酶开发成溶血栓剂 |
| 1967 | Hug 等 | 来自黑曲霉的葡糖苷酶滴注治疗 I 型糖原质病（Pompe's 疾病） |

（2）不稳定性，易变性，被蛋白酶水解。

（3）在生物体液和组织中易被存在的抑制剂所钝化。

（4）异种蛋白或构象扰乱的蛋白质具有抗原性。如能克服上述不利因素，该酶就有望作为药用酶。

一种药用酶还必须满足下列条件才能用于临床：

（1）酶必须可靠地到达组织区域内的作用部位。

（2）酶必须在所作用部位的环境下，诸如离子环境、底物与辅底物（cosubstrate）的供给及内源性抑制剂等因素下发挥其功能。

（3）疗效必须在有对照的临床试验并显示出有关酶活性的条件下进行确定的。

（4）治疗的有益方面应超过副作用，特别是免疫并发症。

事实上，只有少数酶能满足上述条件，批准作为药物制剂中的主要成分或添加剂。

## 3. 酶制剂的质量控制[2]

各国的药政法对药用酶的活性、剂量、纯度和稳定性等质量规格都有明确规定。如助消化的口服酶制剂，总活性是关键性的，而纯度则是次要的，因为胃肠道能处置大多数污染物质。然而，对胃肠道以外的注射剂，就需确保酶的相当纯度，规定杂质含量，证明其均一性。内毒素即细菌脂多糖是最主要最危险的毒素，会引起机体发热和血管萎陷，必须加以排除。所有的注射剂都应当是无菌无热原的，这对微生物来源的酶制剂来说，是一个较难克服的障碍。

为确保酶制剂的活性，必须避免各种不稳定因子如温度、pH、蛋白酶、某些有机或无机化合物、紫外线、空气中的氧等与其接触，防止制剂加工过程中酶发生变性或降解失活。

## 4. 酶的吸收与抗原问题[2]

药用酶是高分子蛋白质，除了来自人体尿液和血浆的尿激酶和血纤维蛋白溶酶等少数酶外，其余都是从动物、植物或微生物中提取制得的，对人体无疑是一种异性蛋白质，注入体内时，易被体内蛋白酶等降解失活，影响疗效的发挥。在口服时，酶能否顺利通过肠壁输送到机体内部，是通过肠粘膜上皮细胞通路还是细胞间隙通路，将取决于酶的性质。

酶作为异性蛋白质，存在着抗原问题，非口服给药后，酶蛋白上的抗原决定簇诱发机体产生抗体，中和酶活性使其作用消失，并且还可能诱发变态反应或速发超敏反应，这种免疫学副作用成为限制药用酶应用与发展的主要因素。即使口服给药，也必须考虑经口免疫的可能性。

## 5. 酶的性质与分类[1~5]

药用酶如同一般酶也有最适 pH 范围，从 pH<2.0（胃蛋白酶）至 pH>8.0（L-天冬酰胺酶），最适温度约 37～47℃，一般所催化的反应类型局限在细胞外环境有辅因子和辅底物参与的反应，这种限制主要是细胞膜对蛋白质分子较差的通透性造成的。因为这个原因，迄今所用的绝大多数药用酶都是水解酶（EC 3.1. 至 3.11.），以水作为辅底物。另一方面，合成酶和需要高能磷酸的同类多底物酶之所以至今不能用作药物，是因为在细胞外环境缺乏必需的辅底物或者浓度太低不能进行催化反应。

很明显要获得疗效，酶的最大反应速度必须要高些，在体内一般只有酶的米氏常数接近 $1\times10^{5}$mol/L 时，才能作为药物。这一关系是建立在大多数底物在体液中是以亚 mmol/L 浓度存在的事实上。

一些药用酶列在表 2，按酶的性质和用途大致分成以下类别。

### 5.1. 消化酶

消化酶（digestive enzyme）是通过口服酶制剂，促进消化，治疗水解酶缺乏症。常用的消化酶有胃蛋白酶 [9001-75-6]，胰酶 [8049-47-6]，胰蛋白酶 [9002-07-7]，菠萝蛋白酶 [9001-00-7]，木瓜蛋白酶 [9001-73-4]，α-淀粉酶 [9000-90-2] 和 β-淀粉酶 [9000-91-3]，脂肪酶 [9001-62-1]，纤维酶 [9012-54-8] 等，通常为了提高综合消化能力，调节至最适 pH，将各种酶混合制成复合消化剂，分别在胃和肠道中起作用。由于它不被吸收，或者为肠道蛋白酶所降解，所以一般没有全身毒性。

### 5.2. 消炎酶

消炎酶（anti-inflammatory enzyme）是以蛋白酶为主的水解酶，通过口服、静注或肌肉注射的方式，广泛应

用于临床。常用的消化酶有胃蛋白酶、糜蛋白酶 [9004-07-3]、木瓜蛋白酶、胰蛋白酶、菠萝蛋白酶、溶菌酶 [9001-63-2]、链激酶 [9025-51-8] 和链球菌 DNA 酶 [9003-98-9] 等。这些消炎酶多数由单一品种酶组成，也有两种酶组成的复合制剂，具有增加通透性，消炎退肿，降低粘度、抑制粘连等作用。

## 5.3. 溶血栓剂

机体内源性血纤维蛋白溶酶原在尿激酶或组织血纤维蛋白溶酶原激活剂等的作用下，转化成血纤维蛋白溶酶，分解血纤维蛋白，使凝块和血栓溶解，血管再通，治疗心肌梗塞、脑血栓等各种血栓症。这类激活剂有链激酶及其修饰物甲氧苯甲酰纤溶酶原链激酶激活剂复合物 [105857-23-6]、尿激酶 [9039-53-6]、组织血纤维蛋白溶酶原激活剂 [105857-23-6]、安克洛德 (ancrod) [9046-56-4]、蛇毒凝血酶 (reptilase) [9039-61-6]、布利奈酶 (brinase) [9074-07-1]、蚯蚓纤维蛋白溶酶 (earthworm plasmin) 等。

表 2　主要药用酶[1]

| 名　　称 | CAS 登录号 | EC No. | 来　　源 | 用　　途 |
|---|---|---|---|---|
| α 淀粉酶，α-amylase | [9000-90-2] | 3.2.1.1. | 猪胰、米曲霉、黑曲霉等 | 助消化 |
| β-淀粉酶，β-amylase | [9000 91 3] | 3.2.1.2. | 麦芽、甘薯、大豆等 | 助消化 |
| 安克洛德，ancrod | [9046-56-4] | 3.4.21.28. | 马来西亚红口蝮蛇 | 溶血纤剂 |
| 阿普沙克，anistreplase，APSAC | [81669-57-0] | | 链激酶的衍生物 | 溶血纤剂 |
| 天冬酰胺酶，asparaginase | [9015-68-3] | 3.5.1.1. | 大肠杆菌、假单孢单菌等 | 淋巴白血病，淋巴肉瘤 |
| 雷皮替酶，batroxobin，reptilase | [9039-61-6] | 3.4.21.29. | 美洲矛头蝮蛇 | 溶血纤剂 |
| 菠萝蛋白酶，bromelain，bromelin | [9001-00-7] | 3.4.22.4. | 菠萝茎 | 助消化、伤口愈合、炎症 |
| 纤维素酶，cellulase | [9012-54-8] | 3.2.1.4. | 绿色木霉、黑曲霉等 | 助消化 |
| 木瓜凝乳蛋白酶，chymopapain | [9001-09-6] | 3.4.22.6. | 木瓜 | 椎间盘突出症 |
| 糜蛋白酶，chymotrypsin | [9004-07-3] | 3.4.21.1. | 牛、羊胰 | 伤口愈合、助消化、炎症 |
| 胶原蛋白酶，collagenase | [9001-12-1] | 3.4.24.3. | 溶组织梭状芽孢杆菌 | 椎间盘突出症 |
| 脱氧核糖核酸酶，deoxyribonuclease | [9003-98-9] | 3.1.21.1. | 链球菌 | 伤口愈合 |
| 凝血因子 Ⅶ，factor Ⅶ，proconvertin | [9070-16-0] | 3.4.21.21. | 人血浆 | 出血，凝血因子 Ⅶ 缺乏 |
| 凝血因子 Ⅸ，factor Ⅸ，christmas factor | [37316-87-3] | 3.4.21.27. | 人血浆 | 血友病 B 型 |
| 凝血因子 Xa，factor Xa，thrombokinase | [9002-05-5] | 3.4.21.6. | 牛或人血浆 | 凝固障碍，Xa 缺乏 |
| 凝血因子 XIII，factor XIII fibrinase | [9013-56-3] | | 人血浆 | 出血，XIII 缺乏 |
| 透明质酸酶，hyaluronidase | [9001-54-1] | 3.2.1.35. | 牛、羊睾丸 | 分散剂，炎症等 |
| 激肽释放酶，kallikrein，kininogenase | [9001-01-8] | 3.4.21.8. | 猪胰 | 高血压，冠状动脉症 |
| 脂肪酶，lipase | [9001-62-1] | 3.1.1.3. | 根霉、毛霉、酵母等 | 助消化 |
| 溶菌酶，lysozyme，muramidase | [9001-63-2] | 3.2.1.17. | 鸡蛋清 | 感染症 |
| 神经氨酸酶，neuraminidase | [9001-67-6] | 3.2.1.18. | 霍乱弧菌、产气荚膜杆菌等 | 抗肿瘤 |
| 胰酶，pancreatin | [8049-47-6] | | 猪胰 | 助消化，胰腺分泌不足 |
| 木瓜蛋白酶，papain | [9001-73-4] | 3.4.22.2. | 番木瓜 | 助消化，创伤 |
| 青霉素酶，penicillinase | [9001-74-5] | 3.5.2.6. | 蜡状芽孢杆菌、地衣芽孢杆菌 | 青霉素过敏 |
| 胃蛋白酶，pepsin | [9001-75-6] | 3.4.4.1. | 猪胃 | 助消化 |
| 血纤维蛋白溶酶，plasmin，fibrinolysin | [9001-90-5] | 3.4.21.7. | 人血浆、头孢霉、米曲霉 | 溶血纤剂，创伤愈合 |
| 组织血纤溶酶原激活剂，t-PA，alteplase | [105857 23 6] | 3.4.21.99. | 人血浆、重组细胞培养等 | 溶血纤剂 |
| 核糖核酸酶，ribonuclease | [9001-99-4] | 3.1.27.5. | 牛胰 | 伤口愈合 |
| 尿激酶原，saruplase，prourokinase | [99149-95-8] | | 肾细胞培养、重组大肠杆菌 | 溶血纤剂 |
| 链激酶，streptokinase | [9002-01-1] | 3.4.22.10. | 溶血性链球菌 | 溶血纤剂 |
| 枯草杆菌蛋白酶，subtilisin | [9014-01-1] | 3.4.21.14. | 枯草杆菌 | 伤口清创 |
| 超氧化物歧化酶，superoxide dismutase | [9054-89-1] | 1.15.1.1. | 牛、猪红细胞，酵母 | 炎性关节病等 |
| 凝血酶，thrombin，fibrinogenase | [9002-04-4] | 3.4.21.5. | 人、猪血浆 | 浅表出血 |
| 胰蛋白酶，trypsin | [9002-07-7] | 3.4.21.4. | 牛、猪胰 | 助消化，伤口清伤 |
| 尿激酶，urokinase | [9039-53-6] | 3.4.21.31. | 人尿、细胞培养，重组细菌 | 溶血纤剂 |

### 5.4. 抗肿瘤剂

利用癌细胞与正常细胞之间的代谢差异，以酶来降解癌细胞生长所必需的小分子物质，或降解膜多糖、蛋白质、核酸，达到抑制肿瘤的目的。这类酶有L-天冬酰胺酶[9015-68-3]、L-谷氨酰胺酶-L-天冬酰胺酶[39335-03-0]、神经氨酸酶[9001-67-6]、胃蛋白酶等。

### 5.5. 清创剂

在外科手术时应用各种蛋白酶进行净化伤口、消肿抗炎、融解坏死组织、溶解血纤维蛋白和粘液等，通常以油膏、粉末或溶液形式与广谱抗生素并用，能增加药物的生物利用度，促进伤口愈合。常用的酶有胰蛋白酶、血纤维蛋白溶酶[9001-90-5]、胶原蛋白酶[9001-12-1]、糜蛋白酶[9004-07-3]、透明质酸酶[37326-33-3]等。

### 5.6. 凝血剂

由于创伤或者外科手术引起的表面出血，对于遗传性或者疾病引起的凝血系统障碍病人，都需要补充凝血剂(coagulant)，纠正出血倾向。常用的这类凝血剂有凝血酶[9002-04-4]、凝血因子Xa[9002-05-5]、凝血因子XIII[9013-56-3]、凝血因子IX[37316-87-3]等。

### 5.7. 解毒剂

酶能使有毒物质转化成无毒物质，解除对机体的损害，如超氧化物歧化酶[9054-89-1]可将机体内的超氧化物自由基降解成分子氧和过氧化氢，青霉素酶[9001-74-5]作用于β-内酰胺环使其断裂，消除青霉素过敏。

### 5.8. 其他

具有血管扩张作用的激肽释放酶[9001-01-8]，能溶解椎间盘突出核髓的胶原蛋白酶[9001-12-1]和木瓜凝乳蛋白酶[9001-09-6]等。

## 6. 代表品种[6,7]

### 6.1. 链激酶及其衍生物[8~10]

链激酶(streptokinase，SK)[9002-01-1]，EC 3.4.22.10.，商品名Streptase，Kabikinase等，是由β-溶血性链球菌A群或C群菌株产生的，分子量为47000，系第一个用于临床的溶血纤剂。它直接与血纤维蛋白溶酶原(PG)形成复合物，使残存的PG转化成血纤维蛋白酶，作用于血纤维蛋白，引起血栓溶解，活化PG有种族特异性。它很稳定，半衰期10min，有抗原性。

链激酶衍生物甲氧基苯甲酰链激酶血纤维蛋白溶酶原激活剂复合物阿普沙克(anisoylated plasminogen streptokinase activator complex，APSAC；anistreplase)[81669-57-0]，商品名Eminase，是由SK与PG经酰化剂反应形成的复合物，能可逆地封闭PG活性中心，进入血循环后，复合物中PG与血栓中血纤维蛋白结合，诱发封闭剂脱落，释放出SK，引起血栓溶解。与SK相比，它具有给药方便、半衰期长、疗效高等特点。

生产流程如下。

发酵滤液 —"724"树脂吸附，pH 7.2洗脱→ 洗脱液 —硫酸铵盐析，磷酸钙处理→ SK粗品

SK粗品 —等电点处理，甲醇处理→ 沉淀物 —DEAE纤维素层析→ 洗脱液 —无菌、去热原，冻干→ SK成品

SK + Lys-PG —25℃，Tris-甘油-生理盐水，酰氨苯基对甲氧苯甲酸，5min→ 乙酰化酶液

乙酰化酶液 —Lys sepharose 4B，吸附，分离→ APSAC成品

链激酶用于治疗深静脉血栓、肺栓塞、心肌梗塞等血栓疾病。多次静注，闭塞动脉再通率达55%，减少死亡率。常见副作用有出血、变态反应、发热、低血压等。APSAC的适应症与SK相似，但剂量小，见效快，且副反应较少。

### 6.2. 尿激酶[6,8,11]

尿激酶(urokinase，UK)[9039-53-6]，EC 3.4.21.31.，商品名Actosolv，Alpha kinase，Breokinase等，是从人尿中提取、或肾组织培养、或用基因工程技术制得一种碱性丝氨酸蛋白酶，它分成高分子量(54700)和低分子量(31500)两部分，前者在胰蛋白酶或自身消化下降解成后者。高分子量UK是由约3万分子量的253个氨基酸残基的重链和约2万分子量的157个氨基酸残基的轻链组成的。UK的底物特异性很高，作用精氨酸和赖氨酸的酯键或酰胺键，使血纤维蛋白溶酶原裂解成血纤维蛋白溶酶，促使血纤维蛋白溶解。它的半衰期9～16min，无抗原性。

生产流程如下。

人尿 —硅胶吸附，pH 12缓冲液洗脱→ 洗脱液 —45% $(NH_4)_2SO_4$，盐析→ 盐析物

盐析物 —树脂脱色，超滤→ 脱盐液 —CM-Sephadex柱吸附，pH 8.7磷酸缓冲液洗脱→ 洗脱液

洗脱液 —透析、无菌、去热原，冻干→ 成品

UK临床上广泛用于治疗急性心肌梗塞、肺栓塞、脑梗塞、深静脉血栓等血栓性疾病，与抗癌剂还有协同作用。本品副作用少，主要并发症为出血，偶见发热、寒颤、头痛等。

### 6.3. 尿激酶原[8,11,12]

尿激酶原(saruplase，prourokinase，pro-UK)[99149-95-8]，商品名Nasaruplase，是尿激酶的天然前体，分子

量约 5.4 万，为单链尿激酶型血纤维蛋白溶酶原激活剂(SCU-PA)。它是 UK 非活性前体物质，对纤维蛋白亲和力比 UK 高 2～3 倍，在血栓部位，由于血纤维蛋白溶酶的作用，使其转化成 UK，促使血栓溶解。它是由 411 个氨基酸残基构成的多肽，与人尿来源 UK 有相同的氨基酸顺序。无抗原性，血中半衰期二相性显示，$\alpha$ 相 3.6min，$\beta$ 相 17.3min。

从人胎儿肾细胞培养制得糖基化尿激酶原，从基因重组大肠杆菌制得的是无糖基化尿激酶原，理论上，后者除了在 Asn302 处缺乏糖侧链外，两者是一致的。全长人尿激酶原编码完整的 cDNA(411 个氨基酸残基)，插入 Trp 启动子构建载体 pUK4/pUK18，在大肠杆菌中表达，发酵后不溶的无活性物溶于盐酸胍，通过还原和再氧化而活化，产物经离子交换层析分离纯化。也可从人肾细胞培养液中得到。

尿激酶原于 1991 年批准上市，临床上用于治疗急性心肌梗塞等血栓疾病，冠状动脉再通率和全身改善率分别为 84.4%和 76.2%，疗效确切，有较低的出血并发症，证明它是一种安全有效的溶栓药物。

## 6.4. 组织血纤维蛋白溶酶原激活剂[8,11,13]

组织血纤维蛋白溶酶原激活剂(tissue plasminogen activator, TPA, alteplase) [105857-23-6], EC 3.4.21.99.，又名阿替普酶，商品名 Activase，Actilyse，Fibrinace 等，是由 527 个氨基酸残基组成的丝氨酸蛋白酶，分子量约 7 万单链糖蛋白，有 6 个糖基化部位。糖基化增加 TPA 溶解度，并抑制抗体生成。它对纤维蛋白有很高的亲和性，如后者存在时，TPA 转化成作用很强的血纤维蛋白溶酶，反之，作用弱，说明 TPA 对纤维蛋白有选择性的溶解作用，其溶解血栓浓度约是尿激酶的 1/10，而对循环血浆中纤维蛋白原作用轻微。TPA 无抗原性，半衰期约 2min。

TPA 的制备：

(1) 提取法　从猪卵巢、猪心、人子宫等内脏器官中分离精制，数量少，成本高。

(2) 细胞培养法　从人成纤维细胞、人黑色素瘤(bowes)细胞大量培养制得。

(3) 基因重组法　从人黑色素瘤细胞制得 cDNA 基因库经克隆化在大肠杆菌表达，产生去糖基化的重组 TPA，在中国仓鼠卵巢细胞表达，产生带糖基的重组 TPA。

临床上重组 TPA 多数用于治疗急性心肌梗塞，冠状动脉再通率 60%，高于链激酶(SK)组，降低死亡率 25～50%，主要副作用是出血并发症，并不低于 SK 组。

## 6.5. 类凝血酶[1,4,14,15]

某些蛇毒中含有影响血液凝结系统的酶，这些酶为类凝血酶(thrombin-like enzyme，TLE)，裂解纤维蛋白原，但不能促使其交链形成纤维蛋白，只能催化产生纤维蛋白肽 A，不激活凝血因子，所生成的纤维蛋白凝块十分不稳定，易从血中消除，出现血纤维蛋白原过少，起抗凝作用。它的溶栓作用是通过刺激血管内皮细胞释放组织血纤维蛋白溶酶原激活剂来溶解血栓。这类酶的代表品种如下几种。

(1) 安克洛德 (ancrod)，[9046-56-4]，EC 3.4.21.28.，商品名 Arvin，Arwin，从马来西亚红口蝮蛇(*Agkistrodon rhodostoma*)毒汁中提取。

(2) 蛇毒凝血酶(雷皮替酶，batroxobin，reptilase) [9039-61-6]，EC 3.4.21.29.，商品名 Botropase，Defibrase)，从美洲矛头蝮蛇(*Bothrops atrox*)毒汁中提取。

中国从蛇毒中提取的蝮蛇抗栓酶品种如下。

(1) 蝮蛇抗栓酶-3 号(Svate-3)，系从江浙蝮蛇(*A. halys cpallas* 或 *A. B. brevicaudus*)毒汁中提取。

(2) 蝮蛇抗栓酶-1 号(Svate-1)，系从蛇岛蝮蛇(*A. shedaoensis*)或白眉蝮(*A. ussuriensis*)毒汁中提取。

(3) 去纤酶系从尖吻蝮(*A. ascutas*)毒汁中提取。

这些酶是从蝮蛇毒汁中分离得到的复合酶制剂，主要成分由类凝血酶、激肽释放酶、类血纤溶酶组成，由于蛇毒来自不同种属，其活性和毒性也随之不同，各产品的疗效和副反应也有较大差别。

蛇毒类凝血酶属丝氨酸蛋白酶，有水解精氨酸酯酶的活性，分子量随蛇种而异，安克洛德和雷皮替酶的分子量分别为 30000 和 36000，后者的半衰期为 5.9h，对人有抗原性，长期多疗程治疗，可产生免疫反应。这类酶具有抗凝、去纤、溶栓、降低血液粘度和血小板聚集、扩张血管，改善微循环作用。

蛇毒类凝血酶多数为酸性蛋白质，一般采用阴离子交换剂(如 DEAE-纤维素、DEAE-葡聚糖凝胶、DEAE-生物胶)和分子筛(如葡聚糖凝胶 sephadex G-200，G-100，G-75 作分离，G-50、G-25、G-10 作脱盐)进行分离纯化，也可使用亲和层析和等电聚焦电泳技术。

临床上安克洛德和雷皮替酶用于治疗深静脉血栓、慢性动脉闭塞症、空中震荡病、突发性耳聋等疾病，与链激酶相比，能有控制地溶解血栓，出血并发症少。中国的蝮蛇抗栓酶于 1981 年用于临床，治疗心脑血管病、周围血管病、高凝血症、高脂血症、闭塞性脉管炎等疾病，由于蝮蛇的产地、种别以及工艺不同，使之活性与疗效也不尽相同，尽管如此，仍被认为是一种用法简便、疗效高、副作用少、价格低的蛇毒制剂。

## 6.6. 凝血酶[16,17]

凝血酶(thrombin)[9002-04-4]，EC 3.4.21.5.，又称Ⅱa 因子，商品名 Thrombinar，Thrombostat 等，它在血浆中是以前体凝血酶原形式存在的丝氨酸蛋白酶，在

钙离子存在下，通过与组织促凝血酶原激酶相互作用而制成的蛋白质，分子量约33580，它是由A链49个氨基酸和B链265个氨基酸及醣通过二硫键连接而成的。它在血液凝固机制中起着中心作用，将可溶性纤维蛋白原转换成不溶性纤维蛋白，使局部出血的血液急速凝固，闭塞损伤血管端，在血小板存在下，收缩凝血块，达到血管断端完全止血。从牛血浆来源的凝血酶有抗原性，不能注射。

生产过程是从人血浆cohn第三组分制取的凝血酶原，经促凝血酶原激酶活化制得粗品，再经离子交换树脂和凝胶过滤得高纯度样品。该酶也可从牛血浆用离子交换树脂、凝胶过滤和亲和层析等方法制取。

临床上用作局部止血剂，如上部消化道出血，局部外伤出血，手术中出血等，副作用过敏症(牛血浆来源)，发热、发疹、头痛、休克等。

## 6.7. 溶菌酶

溶菌酶(lysozyme)[9001-63-2]，EC 3.2.1.17.，又称胞壁质酶，Muramidase，Globulin G等。

该酶主要从鸡蛋清经离子交换柱吸附、洗脱、分离而得，分子量14500，也有自动物脏器和微生物发酵分离提取的报道[18]。从鸡蛋清所制得的溶菌酶成品为白色结晶性粉末，无臭易溶于水，最适pH 6.6，等电点10.5～11.0，在酸性溶液中十分稳定，加热至55℃依然不失活。

生产流程如下。

鸡蛋清 —(树脂吸附，pH 6.5，5～10℃)→ 吸附溶菌酶树脂 —(洗涤)→ 洗涤后树脂 —(洗脱)→ 洗脱液 —(硫酸铵沉淀)→ 粗酶 —(透析)→ 透析液 —(去碱性蛋白质，调pH 8.5～9.0)→ 清液 —(冻干)→ 溶菌酶成品

溶菌酶是在生物体内广泛分布的一种粘多糖水解酶，能催化革兰氏阳性菌细胞壁不溶性多糖水解，生成可溶性粘肽，是一种具有杀菌作用的天然抗感染物质。在细胞内则对吞噬后的病原菌起破坏作用，提高白细胞的吞噬机能保护机体不受感染。溶菌酶还能分解稠厚的粘蛋白，使脓性创口渗出物和痰液液化而易于排出，并能清除坏死粘膜，加速粘膜组织的修复和再生。因此，本品与抗生素合用具有良好的协同、增效作用，临床上主要用于五官科多种粘膜疾患。如副鼻窦炎、慢性鼻炎、扁平苔癣、口腔溃疡，亦用于皮肤科带状疱疹、扁平疣等。

肌注可发生过敏反应而致死，故本品一般不采用注射给药。

## 6.8. 弹性蛋白酶[1,2]

弹性蛋白酶(elastase)[9004-06-2]，EC 3.4.4.7.，又称弹性酶，胰肽酶E，elastolytic enzyme，pancreatopeptidase E。

该酶从哺乳动物胰脏中提取，近年来也有从微生物经发酵提取[19]的报道。纯胰弹性蛋白酶，由240个氨基酸残基组成的单一肽链，其分子量约为25 000，等电点9.5，最适反应pH 7.4～10.3。能专一性地水解弹性蛋白。胶原蛋白和一些糖蛋白，还可以水解血红蛋白、血纤维蛋白，但对毛发角蛋白不起作用。

生产流程如下。

绞碎胰脏 —(脱水，脱脂，工业丙酮)→ 湿饼 —(干燥)→ 丙酮粉 —(提取，水)→ 清液 —(吸附，洗脱，树脂)→ 洗脱液 —(沉淀，丙酮)→ 沉淀 —(脱水，真空干燥)→ 弹性蛋白酶成品

弹性蛋白酶具有明显的β-脂蛋白酶作用，能活化磷酯酶A，降低血清胆固醇，主要是使胆固醇的异化增加，从而增加胆固醇从粪中的排泄量，改善血清脂质，降低血浆胆固醇及低密度脂蛋白、甘油三酯，极低密度脂蛋白，升高高密度脂蛋白、阻止脂质向动脉壁沉积和增大动脉的弹性，具有抗动脉粥样硬化及抗脂肪肝作用。临床上主要用于治疗高脂血症，防止动脉粥样硬化症、脂肪肝，对于Ⅱ型高血脂症有较好疗效。

## 6.9. 激肽释放酶

激肽释放酶(kalli krein)[9001-01-8]，EC 3.4.4.21.，又称保妥丁，血管舒缓素，Padutin。

激肽释放酶是一种蛋白酶，哺乳动物的激肽释放酶有两大类：血液激肽释放酶和组织激肽释放酶。组织激肽释放酶存在于各种腺体组织及其分泌液或排泄物中，如尿、胰腺及颌下腺等。药用激肽释放酶主要来自颌下腺或胰腺，猪胰激肽释放酶分子量约为2.6～2.8万，猪颌下腺激肽释放酶分子量约为3.2万。

生产流程如下。

猪胰脏 —(丙酮)→ 丙酮粉 —(提取，醋酸0.02mol/L)→ 提取液 —(丙酮沉淀)→ 沉淀 —(脱脂，脱水)→ 粗品酶 —(树脂吸附，洗脱)→ 洗脱液 —(透析，冻干)→ 精品

激肽释放酶是广泛存在于尿、血浆和腺组织的一种蛋白酶，能促使无活性的激肽原释放出有活性的激肽，后者具有显著的血管扩张作用，并能提高血管的通渗性，从而起到调节血液循环的作用，临床用于由血管收缩所引起的各种循环障碍，有舒展毛细血管和小动脉作用，使冠状动脉、脑、视网膜等处血流供应量增加，适用于高血压、冠状血管及动脉血管硬化症，对心绞痛、血管痉挛、肢端感觉异常、冻疮等症有减轻症状的作用。

## 6.10. 天冬酰胺酶

天冬酰胺酶(L-asparaginase)[9015-68-3]，EC 3.5.1.1.，又称Colaspase。

该酶是从大肠杆菌经发酵、提取、精制而得，分子量

为 133000 左右，白色结晶性粉末，易溶于酚，不溶于甲醇、乙醇、丙酮、氯仿等有机溶剂。

生产流程如下。

菌种 Escherichia coli —肉汤培养→ 种子 —种子培养→

摇瓶种子 —发酵培养→ 发酵液 —压滤，风干→

干菌体 —提取→ 提取液 —丙酮沉淀→ 粗酶 —热处理→

上清液 → 酶溶液 —精制→ L-天冬酰胺酶精品

肿瘤细胞不能合成其生长所必需的天冬酰胺，必须依赖宿主供给，此酶能使天冬酰胺水解，使肿瘤细胞缺乏天冬酰胺而致使蛋白质合成不能顺利进行，使肿瘤细胞生长得到抑制。正常细胞能合成天冬酰胺，故受此酶影响少。因而天冬酰胺酶治肿瘤缓解率高，对造血系统的不良反应比其他抗肿瘤药物小。静脉注射此酶血浓度比肌肉注射高 10 倍，半衰期为 8～24h，血浓度可维持 5～6d，主要用于急性淋巴细胞白血病的治疗，对急性粒细胞性白血病、恶性淋巴瘤也有效。本品尚有免疫抑制作用，可用于自身免疫性疾病的治疗。此酶有致畸胎的作用，妊娠早期应严禁使用。

## 6.11. 菠萝蛋白酶

菠萝蛋白酶(bromelin)[900 00-7]，EC 3.4.22.4.，又称菠萝酶，bromelain，extranase。

该酶是从菠萝(凤梨)茎、果汁、皮等中提取而得的一种糖蛋白，分子量约为 33000，浅黄色无定形粉末，微有特异臭味，稍溶于水，不溶于乙醇。

生产流程如下。

菠萝皮等下脚料 —压榨，过滤→ 压榨滤液 —高岭土吸附→ 吸附物

—洗脱→ 洗脱液 —压滤，盐析→ 混菠萝蛋白酶饼

—冻干，粉碎→ 菠萝蛋白酶粉

此酶能水解纤维蛋白、酪蛋白及血红蛋白，使纤维蛋白与血凝块溶解，改善体液循环，增加组织通透性而导致炎症、水肿和血肿块的消退。其特点是分解纤维蛋白的大分子但不破坏凝血所必需的纤维蛋白原。与化疗药物合用，可促进药物对病灶的渗透和扩散，从而增加疗效，用于各种原因所致的炎症，水肿、血肿、支气管哮喘、蜂窝组织炎、小腿溃疡等症。

因本品易被胃蛋白酶破坏，故肠溶片须吞服，肠胃道溃疡、严重肝、肾病或血液凝固机能不全的病人忌用。

## 6.12. 超氧化物歧化酶

超氧化物歧化酶(superoxide dismutase)[9054-89-1]，EC 1.15.1.1.，又称 SOD，Orgotein，Ormetein，Ontosein。

此酶是从哺乳动物红细胞、肝等组织，植物、微生物等提取，分离而得到的金属蛋白酶，有铜、锌超氧化物歧化酶，锰超氧化物歧化酶和铁超氧化物歧化酶三大类，其分子量大约在 3～4 万，该酶对热较稳定，天然牛血 Cu·Zu-SOD，在 75℃下加热数 min，其活性损失很少。超氧化物歧化酶是迄今已经发现的唯一能清除自由基的酶，它催化的化学反应是：

$$O_2^- \cdot + O_2^- \cdot + 2H^+ \xrightarrow{SOD} H_2O_2 + O_2$$

超氧阴离子自由基是人体内的有毒物质，许多疾病，特别是某些种类的炎症过程伴同产生这种超氧阴离子自由基($O_2^- \cdot$)，由于 SOD 能专一地清除它，故显示强大的抗炎作用，因而引起国内外生化、医药界的极大关注。作为药用酶在美国、德国、澳大利亚等国已有产品出售，在中国研究药用 SOD 已有 10 多年，也即将被批准临床使用。

尽管测定 SOD 活力的方法很多，由于该酶的底物是极不稳定的超氧阴离子自由基，给测定带来许多困难。由于方法不一，测定得到的结果很不一致，即使是用同一种测定方法。在测定活力时条件稍有改变，其测定结果也会不一样。这一点应引起足够重视[19]。

本品适用于治疗超氧阴离子自由基伤害引起的有关疾病，如自身免疫性疾病和辐射损伤等，特别是类风湿关节炎、放射性膀胱炎等，并广泛应用于化妆品中防治由红斑狼疮、类风湿关节炎等引起的皮肤斑块及老年斑等多种皮肤病。

虽然对人体而言，动物血 SOD 是异源蛋白质，经临床验证，注射给药一般安全，有少数病人会有过敏反应。

## 6.13. 胰　酶

胰酶(pancreatin)[8049-47 6]。主要是从猪、牛、羊等动物的胰脏提取的多种酶的混合物，至少含有 4 种蛋白水解酶(胰蛋白酶、羧肽酶 A、B、凝乳酶、弹性蛋白酶等)和淀粉酶、脂肪酶及核糖核酸酶。Nes Nuclle 等人证明猪的胰酶组分几乎与人的相似[20,21]。

本品是无色或淡黄色无定形粉末，有微弱的肉臭，但无霉败的臭气。溶于水呈微混浊溶液，不溶乙醇和乙醚。遇酸及热活力均遭破坏。在中性或弱碱介质中有最大活性。

生产流程如下。

冻猪胰 —绞碎→ 胰浆 —提取，激活→ 白溶液 —过滤→

胰乳 —激活→ 激活胰乳 —沉淀→ 沉淀物 —压滤→ 粗酶沉淀 —制粒→ 粗酶颗粒 —脱脂→ 胰酶原粉 —球磨，配料→ 药用胰酶

胰酶是来自动物胰脏的混合酶，其中主要是胰蛋白酶(最适 pH 8.0)、胰淀粉酶(最适 pH 6.9)和胰脂肪酶(最适 pH 7.0)。胰蛋白酶催化蛋白质水解生成蛋白胨及其衍生物；胰淀粉酶是 α-淀粉酶，主要作用于淀粉的 α-1,4-糖苷键，生成糊精和麦芽糖，胰脂肪酶水解脂肪生成

甘油和脂肪酸。因而本品能促进蛋白质、脂肪和糖类的消化吸收。作为助消化药要求其质量标准应能反映出蛋水解酶、脂肪酶及淀粉酶的活力指标。根据中国人的食物组成及国内生产实际，中国药典(1990年版)规定这3种酶的比例约为1∶12∶7。

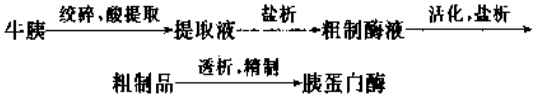
在临床上，本品广泛用于消化不良、食欲不振及胰腺炎、胰纤维囊病等引起的胰液分泌不足而引起的各种疾病。

本品不宜与酸性药物同服，易受胃酸破坏，宜制成肠溶片，与等量碳酸氢钠同服可增加疗效。用量过大可引起腹泻、呕气、呕吐，偶有喷嚏、催泪及皮疹等过敏反应。遇有过敏反应症状应停止用药。

## 6.14. 胰蛋白酶

胰蛋白酶(trypsin)[9002-07-7]，EC 3.4.21.4.，又称α-trypsin、tryptest。是由牛、羊、猪等动物胰脏中提取制得的一种蛋白水解酶，其一级结构及主要理化性质已基本阐明。由不同动物胰脏而制得的结晶胰蛋白酶，其一级结构、分子量、等电点等均有一些差异。据报道，牛羊的胰蛋白酶性质比较接近，而与猪胰蛋白酶的差别较大，在提取制备时，不能采用同一种工艺条件分别自牛、羊、猪胰中提得各自的胰蛋白酶结晶。以牛胰蛋白酶为例，其由233个氨基酸残基组成，含有6对二硫键，分子量约为24000，等电点10.1。

生产流程如下。



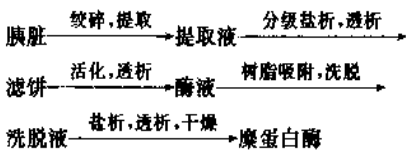

胰蛋白酶是一种肽链内切酶，对精氨酸和赖氨酸肽链具有选择性水解作用，可把天然蛋白、变性蛋白、纤维蛋白和粘蛋白等蛋白质水解为多肽或氨基酸。由于血清含有非特异性胰蛋白酶抑制剂，胰蛋白酶不会消化正常组织。因而本品能分解液化血凝块。脓性分泌物及坏死组织等，使脓液变稀，易于引流，加速创面净化，并能促使新生肉芽组织生长，促进伤口愈合。中国近年来发现本品可用于治疗毒蛇咬伤，曾试用于竹叶青蛇、银环蛇、眼镜蛇，蝮蛇等毒蛇咬伤。喷雾吸入用于呼吸道疾病，如肺结核、支气管扩张等，可使痰脓变稀，易于咳出。

本品较常见的付作用为寒战、发热、头痛、头晕、胸痛、腹痛等，但不影响继续用药。不可用于急性炎症及出血空腔中，肝、肾损伤、血液凝固异常和有出血倾向者忌用，肺出血、急性肝萎缩，肝硬化患者禁用。

## 6.15. 糜蛋白酶

糜蛋白酶(chymotrypsin)[9004-07-3]，EC 3.4.21.1.，又称α-糜蛋白酶，α-胰凝乳蛋白酶，chymotest。系从牛、猪胰脏中提取的一种蛋白水解酶，有α-、β-、γ-3种，糜蛋白酶在胰脏中以酶原的形式存在，通过激活，而形成相应的糜蛋白酶。α-和γ-糜蛋白酶是具有不同构型和结晶的相同分子，两者在不同的pH条件下可以相互转化。具有重要药用价值的是α-糜蛋白酶，其一级结构及主要理化性质已基本阐明，但从不同种动物胰脏中得到的糜蛋白酶，其一级结构，分子量、等电点等也稍有差异。以牛胰糜蛋白酶为例，它是由241个氨基酸残基组成的3条肽链，被5个二硫键结合在一起，分子量约为25000，等电点约为8.6。

生产流程如下。



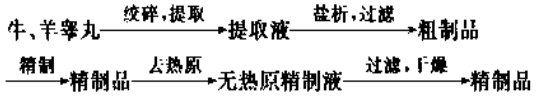

糜蛋白酶作用于血纤维蛋白溶酶，后者被活化后，在细胞间隙沉积的纤维及引起发炎性的物质即被分解，而表现出抑制血液凝固作用或消炎作用。常用于创伤或手术后创口愈合，抗炎及防止局部水肿、积血、扭伤血肿、中耳炎、鼻炎等。与胰蛋白酶不同的是，本品能选择性分解由酪氨酸或苯丙氨酸的羧基所构成的肽链；因此除用于前述一般创伤的愈合、抗炎及防止局部水肿外，还能松解睫状肌韧带，用于白内障摘除，以减少囊膜破裂和视网膜损伤。

本品为酶制剂，水溶液极不稳定，必须在临用前以注射用水现配。使用时应密切注意是否有过敏反应。本品还可引起暂时性青光眼和角膜水肿等。

## 6.16. 透明质酸酶

透明质酸酶(hyaluronidase)[9001-54-1]，EC 3.2.1.35.，又称玻璃酸酶，玻璃糖醛酸酶，hyaluron。主要是从牛、羊睾丸中提取，分子量约为43200，含甘露糖、氨基己糖和唾液酸，是一种碱性糖蛋白，最适反应pH 5.6～6.2，最适反应温度为50℃左右，能催化透明质酸，硫酸软骨素A(4-硫酸软骨素)，硫酸软骨素C(6-硫酸软骨素)的β-N-乙酰氨基己糖苷键水解，产物主要为四糖或六糖等偶数寡糖。某些细菌、霉菌、放线菌等微生物也能产生透明质酸[123]。

生产流程如下。




结缔组织基质中的透明质酸有较大的粘滞性，有润滑保护作用，透明质酸酶通过对粘多糖透明质酸的解聚作用，能加速物质的扩散和吸收，是一种重要的药物扩散剂，本品也有消除血肿和水肿的作用，主要用于加速药物的扩散和吸收。与其他注射液(如抗生素、肾上腺素等)合

用时，可促使皮下注射液迅速吸收，促使局部麻醉剂的扩散，减轻注射部位的疼痛，与造影剂合用时，有利于X射线诊断等。

大量和多次使用本品可能产生过敏反应，注射本品前，最好做皮肤过敏试验。透明质酸酶水溶液不稳定，需现配使用。水杨酸盐类能抑制本品的扩散剂作用，不宜同时应用。本品不可作静脉注射，禁用于感染和肿瘤部位，及患有心力衰竭或休克的病人。

## 6.17. 胃蛋白酶

胃蛋白酶(pepsin-A)[9001-75-6]，EC 3.4.4.1.，又称消食妥。是动物胃液中最主要的蛋白酶，它以酶原的形式存在于胃底的主细胞中，在体内受盐酸和自身催化后激活成胃蛋白酶。该酶大多数从家畜的胃粘膜提取而得，其分子量大约为34500，等电点1.0，最适反应pH 1.5～2.0，最适反应温度37～40℃。药用胃蛋白酶是胃液中多种蛋白水解酶的混合物，含有胃蛋白酶、组织蛋白酶、胶原蛋白酶等，外观为淡黄色粉末，有肉类特殊气味及微酸味，引湿性强，易溶于水，难溶于乙醇、氯仿、乙醚等有机溶剂中。

生产流程如下。

猪胃粘膜 —(激活，提取)→ 提取液 —(脱脂，分层)→ 脱脂酶液 —(真空，干燥)→ 胃蛋白酶原粉

胃蛋白酶主要作用于苯丙氨酸、酪氨酸或亮氨酸参与组成的肽键，能使胃酸作用后凝固的蛋白质分解成胨及胨但不能进一步分解成氨基酸。故本品能促使食物蛋白质的初步分解，有利于食物蛋白质在肠内进一步消化吸收。其消化力在含有0.2～0.4%盐酸(pH 1.6～1.8)时为最强，故常与稀盐酸合用。常用于因食入蛋白性食物过多所致消化不良、病后恢复期消化机能减退以及慢性萎缩性胃炎、胃癌、恶性贫血所致的胃蛋白酶缺乏等症。

本品不宜与抗酸药同时服用，因胃内pH升高而使其活力降低。本品的药理作用与硫糖铝相拮抗，二者不宜合用。

## 6.18. 胶原酶

胶原酶(collagenase)[9001-12-1]，EC 3.4.24.3.，又称胶原蛋白酶，Nucleolysin。主要是由溶组织梭状芽孢杆菌(*Clostridum histolyticum*)经发酵培养，提取、精制而得，也有人从猪胰脏中提取。从梭状芽孢杆菌中制得的胶原酶，其分子量范围在3.5～8万均有报道，等电点5.0左右。

生产过程如下：

溶组织梭状芽孢杆菌菌种斜面 → 种子培养 → 发酵培养 —(提取)→ 提取液 —(沉淀，脱盐)→ 粗品 —(层析，脱盐)→ 精制品 —(无菌过滤，无菌分装)→ 无菌、无热原精品 —(冷冻干燥)→ 注射用胶原酶

天然胶原一般不能被一般蛋白酶水解，胶原酶则能专一地作用于骨胶原，原胶原，使其断裂进而被其他蛋白酶水解。本品经局部注射，能水解椎间盘突出或脱出中髓柱中增生的胶原蛋白、骨胶原，使症状消失或缓解，使病人免受手术治疗的痛苦。1993年该注射剂已被中国卫生部新药评审委员会作为国家一类新药通过评审，现正在扩大临床应用。另外，此酶能水解烫伤痂结中心及边缘区半坏死组织内的胶原，使烧伤表面覆盖物和焦痂在24～48h分解和溶解，对灼烧皮肤的坏死组织有90%的消化作用，近年来也有人应用此酶治疗前列腺增生。

由于胶原酶不水解纤维蛋白、球蛋白，因而不会伤害血管和神经组织器官。局部应用中尚未发现有过敏及明显的毒性反应。创面偶有轻微红斑。

## 7. 展　望[1～4]

尽管药用酶因其特异性高、疗效显著在临床治疗上占居特殊的地位，但是，酶蛋白本身的抗原性所引起的免疫并发症，以及半衰期短、吸收差等问题仍是影响其应用的关键。近年来，通过酶的化学修饰、微囊化、固定化和基因工程方法，克服了上述缺点，改善了酶学性质，获得引人注目的进展。

### 7.1. 酶的化学修饰

将酶的抗原决定簇进行化学修饰(chemical modification)，只消除抗原性，而保留原有的酶活性，减少了副作用。如天冬酰氨酶经聚乙二醇或寡糖修饰，使产生抗体的能力消失，还延长半衰期，并保持酶活性。

### 7.2. 酶的微囊化

将酶截留在合成或天然聚合材料制成的微囊内，形成人造细胞，注射到血液或其他部位，酶通过密封的半透膜与外界进行基质和产物交换，由于大分子不能透过此膜，防止了抗体产生。用脂质体或白蛋白微球可制成可生物降解的人造细胞，也可用人体自身的红细胞空骸来携带酶。

### 7.3. 酶的固定化

将酶通过吸附、交链、包埋、共价等固定化方法，使酶分子上的氨基和羧基与尼龙、塑料或聚丙酰胺等惰性支撑剂结合，阻止免疫系统与其接触，降低了免疫副反应(见酶　3. 固定化酶)。

### 7.4. 酶的基因治疗

在近200种先天性代谢疾病中，有相当一部分是由酶的缺失或活性低下引起的，如氨基酸、内分泌和脂质代

谢异常等，根据一种酶对应一种结构基因的学说，这些疾病是由基因异常造成的。通过基因重组或细胞融合技术，向患者移入所缺失的基因，产生出所缺损的酶，便能根治这类疾病。这一设想已在动物实验上获得成功，在临床上也初见端倪，预计在不久的将来，这类疾病会得到根治。

## 参考文献


[1] Gerhartz, W., "Enzymes in Industry Production and Application", pp. 151 ~ 184, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1990.

[2] 飯田貢等，"酵素の利用"，pp. 152～247，化学工業日報社，東京，1981.

[3] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 9, pp. 225～240, 1980.

[4] John, S. et al., "Enzymes as Drugs", A Wiley-Intescience Publication, John Wiley & Sons, Inc., New York, Chichester, Brisbane, Toronto, 1981.

[5] 相沢考亮等著，黄文涛、胡学智译，《酶应用手册》，419～447页，上海技术出版社，上海，1989年。

[6] 张天民等，《动物生化制药学》，人民卫生出版社，北京，1981年。

[7] 华东化工学院主编，《药品集·第七分册·生化药物》，第一版，上海科学技术出版社，上海，1984年。

[8] 朱利安等编著，黄永麟等译，《心血管疾病的血栓溶解疗法》，35～96，314～418页。黑龙江科学技术出版社，哈尔滨，1992年。

[9] US3107203(1963), Baumgarten, W. etal. (Merck&Co., Inc.).

[10] EP0009879(1980), Richard, S. et al. (BeechamGroup Ltd.).

[11] 須見洋行，化学と生物，23(4)，228～236(1985).

[12] 薬事日報社，"最近の新薬"，第44集，pp. 168～172，薬事日報社株式会社，東京，1993.

[13] 日本醫薬情報センター编，"日本医薬品集"，pp. 74～75，薬業時報社，東京，1992.

[14] 中国药学会生化药物专业委员会，《全国蛋白质、多肽药物学术会议论文集》，42页，49页，52页，湖南，1993年10月。

[15] 赵冠群，天津药学，6(4)，17～21(1994)。

[16] Boyer, P. D., "The Enzymes · vol. Ⅱ · Hydrolysis: PeptideBonds", 3rded., pp. 278～321, AcademicPress, New York, London, 1971.

[17] Lorand, L., "MethodsinEnzymology", vol. 45, partB, Proteolytic Enzymes, pp. 123～176, Academic Press, New York, Sanfrancisco, London, 1976.

[18] Hiraoka, E. et al., *J. Ferment. Bioeng.*, **77**(4), 376～381 (1994).

[19] 谢卫华、袁勤生等，医药工业，19(5)，217(1988)。

[20] Desnuelle, D., *Adv. Enzymol.*, **23**, 119(1961).

[21] Figarella, C., *Bull. Soc. Chim. Biol.*, **47**, 2207(1965).

[22] US 4258134(1981), Yoshida, K. et al. (Fujisawa Pharmaceutical Co., Ltd.).


mei

## 镅 Americium

见锕系元素和锕系后元素。

mei

# 镁 Magnesium

高齐富 沈阳铝镁设计研究院


1. **概述**…… 537
2. **性质**…… 538
2.1. 物理性质…… 538
2.2. 化学性质…… 538
2.3. 机械性能…… 540
2.4. 腐蚀性能…… 540
3. **生产方法**…… 540
3.1. 电解法…… 540
3.1.1. 海水炼镁…… 540
3.1.2. 卤水炼镁…… 542
3.1.3. 卤水熔融氯化电解炼镁…… 543
3.1.4. 光卤石炼镁…… 543
3.1.5. 菱镁矿氯化电解炼镁…… 545
3.1.6. 海水和白云石反应炼镁…… 547
3.1.7. 生产海绵钛副产物炼镁…… 548
3.2. 热还原法…… 549
3.2.1. 皮江法炼镁…… 549
3.2.2. 内热法炼镁…… 550
3.2.3. 半连续法炼镁…… 550
3.3. 精炼…… 551
3.4. 废镁再生…… 551
3.5. 能量消耗…… 552
4. **规格标准**…… 553
5. **经济状况**…… 553
5.1. 产量…… 553
5.2. 消费…… 553
5.3. 价格…… 553
6. **用途**…… 553
**参考文献**…… 554


## 1. 概 述

镁[7439-95-4]是元素周期表中第12号元素，第ⅡA族主族元素，元素符号Mg，来源于希腊的Magnesia城（第一次生产镁使用的氧化镁产地）而命名[1]。原子量24.305，化合价为+2，是密集六方晶体。有三个同位素，质量分别是23.99、24.99、25.99，相对出现率是77%，11.5%和11.1%。镁的电子排布式是$1s^2$，$2s^2$，$2p^6$，$3s^2$。镁是银白色的金属，密度1.74g/cm³，是最轻的结构金属。

1755年英国人D. Black正式确定了元素镁的存在。1808年英国医生Hunp-nreydary用纯化学的方法从泻利盐（$MgSO_4 \cdot 7H_2O$）中第一次制出镁汞合金。到1830年，Brutus和A. Bussy用钾蒸气还原熔融氯化镁提取出纯金属镁。

但是，镁的工业生产方法实际上开始于1853年。化学家Bunsem在磁坩埚中以电解无水氯化镁的方法分离出纯金属镁和氯气。第一个电解法镁厂在1886年建于德国的布兰明（Bremen）市市郊，该厂以电解无水光卤石的方法进行生产。到1907年，德国的法兰克福电化学公司最先生产出大量Mg-Al及Mg-Zn合金，从而扩大了镁在航空、汽车工业上的应用。1916年美国道屋化学公司用氯化镁水合物作原料，经脱水后进行电解的方法建厂生产。1923年德国I. G染料工业公司采用菱镁矿与碳为还原剂和粘结剂制成的团块经过氯化，使其生成无水氯化镁，然后电解，曾在德国建厂生产。总之，电解熔融无水氯化镁制取金属镁于19世纪初具规模。此后，镁成为工业金属。

热还原法炼镁是1913年开始的，但第一次在真空条件下用硅或硅铝还原氧化镁的研究是1924年由安吉平（Н. Ф. Аничин）等人完成的，继之又研究了整个工艺过程。1941年加拿大皮江（L. M. Pidgeom）博士在渥太华（Ottawa）建立了一个以硅铁还原白云石的试验工厂，并获得成功，称之为皮江法炼镁。加拿大政府在安大

略省的哈雷(Haley,Ohtario)白云石矿附近建设生产厂，并在1942年投产。法国于1947年开始研究能连续生产的硅热法，1950年建立扩大试验炉，1959年第一台半工业熔渣导电半连续还原炉投产，经过长期研究和试验，于1964年开始工业化生产。

从本世纪30年代以来，世界镁工业经历了一个大发展时期，氯化镁电解法和硅热还原法已成为镁工业上两种有效的生产方法，并得到广泛应用和不断改进。

30～40年代曾进行过碳化物热还原法炼镁研究和试验，第二次世界大战期间英、美等国用之于生产，后因此法存在工艺复杂，中间产品镁粉在加工过程中有易燃易爆危险等缺点，到1947年已全部停产，至今没被工业生产所采用。

旧中国没有镁工业，日本侵占东北时建设过电解法镁厂和碳化钙热还原法炼镁试验装置，1943年10月至1945年8月累计产镁700t，主要运往日本，战后工厂装备均遭破坏。

新中国成立后，由前苏联提供技术建设的抚顺铝厂镁车间于1957年底投产，采用菱镁矿氯化电解工艺。60～70年代曾开展卤水脱水电解和硅热炼镁试验及小批量生产，后因规模小，工艺及装备不完善，1980年前相继停产。自1987年以来，镁供应量严重不足，除抚顺铝厂、民和镁厂和包头光华化学工业公司等电解法镁厂外，相继建成一批皮江法镁厂。目前，中国镁生产能力已达20kt以上，除满足国内需求外，已从镁进口国变为出口国。

## 2. 性　质

### 2.1. 物理性质

金属镁的物理性质列于表1。

**表1　镁的物理性质**（纯度99.9%）

| 性　　能 | 数　值 |
|---|---|
| 摩尔体积，$cm^3/mol$ | 14.0 |
| 晶型结构 | 密排六方体 |
| 晶格常数，nm | $a_0=0.3203$，$c_0=0.5199$ |
| 轴比（$c/a$） | 1.624 |
| 弹性模量，GPa | 44.8 |
| 泊松比 | 0.35 |
| 密度，$g/cm^3$ | |
| 20℃ | 1.74 |
| 650℃（固态） | 1.64 |
| 650℃（液态） | 1.57 |
| 700℃ | 1.54 |

续表

| 性　　能 | 数　值 |
|---|---|
| 体积收缩率(650℃液态到650℃固态)，% | 4.2 |
| 线收缩率(650℃固态到20℃固态)，% | 1.8 |
| 电阻率，$\mu\Omega\cdot cm$ | |
| 20℃ | 4.46 |
| 300℃ | 9.5 |
| 600℃ | 17.0 |
| 650℃(液态) | 28.0 |
| 900℃ | 28.0 |
| 电阻温度系数(20℃)，$\mu\Omega\cdot cm/℃$ | 0.017 |
| 电导率(20℃)，%① | |
| 质量电导率 | 198.0 |
| 体积电导率 | 38.6 |
| 熔点，℃ | 650 |
| 沸点，℃ | 1110±10 |
| 临界温度，℃ | 1867 |
| 火焰温度，℃ | 2820 |
| 热膨胀系数，1/℃ | |
| 20～100℃ | 0.0000261 |
| 20～200℃ | 0.0000271 |
| 20～300℃ | 0.0000280 |
| 20～400℃ | 0.0000290 |
| 20～500℃ | 0.0000299 |
| 比热容，$J/(g\cdot℃)$ | |
| 20℃ | 1.02 |
| 300℃ | 1.15 |
| 650℃(固态) | 1.35 |
| 650℃(液态) | 1.32 |
| 热导率(20℃)，$W/(cm\cdot K)$ | 1.55 |
| 热扩散率(20℃)，$cm^2/s$ | 0.87 |
| 燃烧热，kJ/mol | 606 |
| 熔化潜热，J/g | 368 |
| 蒸发潜热，J/g | 5.27 |
| 反应热(2900K，101.3kPa)，kJ/kg | |
| 金属 | 19027 |
| 氧 | 28912 |
| 热中子俘获截面，$m^2$/原子($cm^2/cm^3$) | $0.059\times10^{-28}$ (0.002547) |
| 标准电位[2]，V | 2.38 |
| 电化当量[2]，g/(A·h) | 0.454 |

① IUAS。

### 2.2. 化学性质

镁是一种化学性质活泼的金属，但在常温和干燥空气中稳定。固体镁不易燃烧，在熔融状态和接近熔点温度条件下易燃烧，而镁粉和镁箔容易在空气中燃烧，生成氧

化镁。

$$2Mg+O_2 \xrightarrow{} 2MgO$$

镁与水反应，在常压和pH值高的无盐水或纯水中，由于生成不溶性氢氧化镁膜，反应将终止：

$$Mg+2H_2O \xrightarrow{} Mg(OH)_2+H_2$$

镁是一种强还原剂，可在锌盐溶液中置换锌，与$Fe^{3+}$，$H^+$和$Hg^{2+}$也发生类似反应。在中性和碱性溶液中这些反应速度很慢，但在较浓的酸溶液甚至在某些酸(如盐酸的弱溶液)中，反应也可自由进行。此外，许多元素可由高价位被还原到低价位：

$$Mg+2Fe^{3+} \longrightarrow Mg^{2+}+2Fe^{2+}$$

$$5Mg+2MnO_4^-+16H^+ \longrightarrow 5Mg^{2+}+2Mn^{2+}+8H_2O$$

镁可与酸反应，镁与氢氟酸的反应由于生成$MgF_2$膜而终止：

$$Mg+2HF \xrightarrow{} MgF_2+H_2$$

镁与卤族元素在有机溶剂或高温无氧和氮存在条件下反应：

$$Mg+Cl_2 \xrightarrow{} MgCl_2$$

$$Mg+I_2 \xrightarrow{} MgI_2$$

在高温下无氧和氮存在时，镁的其他反应有：

$$Mg + 2HCl \xrightarrow{} MgCl_2 + H_2$$
$$3Mg + 2P \xrightarrow{} Mg_3P_2$$
$$Mg + S \xrightarrow{} MgS$$
$$Mg + FeS \xrightarrow{} MgS + Fe$$
$$2Mg + TiCl_4 \xrightarrow{} 2MgCl_2 + Ti$$
$$2Mg + UF_4 \xrightarrow{} 2MgF_2 + U$$

镁与四氯化钛的反应，是Kroll法生产海绵钛的基础。镁与四氟化铀的反应是生产元素铀的一个途径。

Grignard试剂是镁与卤素制造的一种重要化合物，可溶在无水乙醚中，通常用于有机合成。镁与各种化学介质接触时的行为见表2。

**表2　镁与各种化学介质接触的行为**

| 化学介质 | 浓　度 | 耐　否 |
|---|---|---|
| 酸（大多数） | 任意 | 不耐 |
| 酸性盐 | 任意 | 不耐 |
| 醇类（除甲醇外） | 100 | 耐 |
| 砷酸盐（大多数） | 任意 | 耐 |
| 苯 | 100 | 耐 |
| 奶黄油 | 100 | 不耐 |
| 樟脑 | 100 | 耐 |
| 四氯化碳 | 100 | 耐 |
| 含碳酸的水 | 任意 | 不耐 |
| 水泥 | 100 | 耐 |
| 铬酸盐（大多数） | 任意 | 耐 |
| 氯化物（大多数） | 任意 | 耐 |
| 食用无酸脂肪 | 100 | 耐 |
| 氟化物（大多数） | 任意 | 耐 |
| 果汁果酸 | 任意 | 不耐 |
| 汽油 | 100 | 耐 |
| 明胶 | 任意 | 耐 |
| 甘油 | 100 | 耐 |
| 烃 | 100 | 耐 |
| 氢氟酸 | 5～60 | 耐 |
| 过氧化氢 | 任意 | 不耐 |
| 碘化物 | 任意 | 不耐 |
| 煤油 | 100 | 耐 |
| 猪油 | 100 | 耐 |
| 石灰 | 100 | 耐 |
| 甲基氯化物 | 100 | 耐 |
| 牛奶（新鲜和酸的） | 100 | 不耐 |
| 挥发油 | 100 | 耐 |
| 氮化物（全部） | 任意 | 不耐 |
| 各种油（无酸及无氧） | 任意 | 耐 |
| 高锰酸盐（大多数） | 任意 | 耐 |
| 苯酚 | 100 | 耐 |
| 磷酸盐（大多数） | 任意 | 耐 |
| 含氟制冷剂 | 100 | 耐 |
| 橡胶及粘接剂 | 100 | 耐 |
| 海水 | 100 | 不耐 |
| 蒸汽 | 100 | 不耐 |
| 糖水（无酸） | 任意 | 耐 |
| 硫 | 100 | 耐 |
| 甲苯 | 100 | 耐 |
| 松节油 | 100 | 耐 |
| 尿素 | 100 | 耐 |
| 醋 | 任意 | 不耐 |
| 石蜡（无酸） | 100 | 耐 |
| 氨（气态或液态） | 100 | 耐 |
| 氯化物（大多数） | 任意 | 不耐 |
| 铬酸 | 任意 | 耐 |
| 酚 | 100 | 耐 |
| 溴化物（大多数） | 任意 | 不耐 |
| 乙醚 | 100 | 耐 |

### 2.3. 机械性能

金属镁无磁性，抗冲击而不产生火花，具有良好的导热和散热性能，不易碎裂，可以阳极氧化、电镀和染色，有较好的疲劳强度和减振能力。镁的机械性能见表3。

表3 镁的机械性能[2]

| 材料状态 | 抗张强度 kgf/cm² | 屈服极限 kgf/cm² | 延伸率 % | 布氏硬度 HB |
|---|---|---|---|---|
| 铸造镁 | 8.5～13 | 2～1 | 3～6 | 25～30 |
| 压延镁 | 25 | 18～9 | 8～10 | 50 |
| 退火 | 18 | 9～8 | 15～17 | 40 |

注：1kgf/cm²=98.0665kPa。

### 2.4. 腐蚀性能

(1) 化学腐蚀　镁在许多固态和液态化学物质中，具有良好的稳定性。镁在水溶液中的腐蚀速率受氢离子浓度即pH值的强烈影响；镁耐碱腐蚀；不耐酸腐蚀（低浓度和高温氢氟酸除外），铬酸腐蚀速度较低，但有氯化物或硫酸盐存在时，腐蚀加快。铬酸盐、钒酸盐和磷酸盐形成膜，在温度不高时阻止腐蚀进行。多数有机酸腐蚀镁合金；镁耐pH≥10.2纯碱溶液腐蚀，低浓度（甚至加热到沸点）碱液不腐蚀镁（焦磷酸盐除外）。

镁在60%的苛性钠溶液中，溶液温度60℃时耐腐蚀，当温度升高时发生严重腐蚀；镁合金不耐盐水腐蚀，铁、铜、镍等杂质是镁在盐水中耐腐蚀性变化的原因。

表2列举了镁与各种化学介质接触时的形为。化学介质中超过允许值的少量杂质、工作温度、合金成分、腐蚀电池、空气-液体的界面、高的温度均可引起腐蚀。

(2) 非水腐蚀　有机化合物通常轻微或不腐蚀镁，大多数醇对镁的腐蚀程度不超过中等，但无水甲醇强烈腐蚀镁。填加1%的亚硫酸铵可以减缓这种腐蚀。

(3) 气体腐蚀　干燥的氯、碘、溴和氟对镁的腐蚀不严重，有水存在时腐蚀加快。二氧化硫，氨和含氟的制冷剂，在无水存在时亦不腐蚀镁。

(4) 土壤腐蚀　镁合金耐沃土（粘土）腐蚀，有氯化物存在时，腐蚀很严重。

(5) 大气腐蚀　空气湿度为9.5%时，镁合金可保持18个月不失光泽，当空气湿度逐渐增加到90%时，腐蚀速率缓慢增加。

(6) 电化学腐蚀　镁与标准氢电池比较的工作电压是1.4V左右，因为氢氧化镁保护膜造成电压损失，添加合金元素通常会使电位变得更正。镁合金的电极电位是1.3～1.4V，这一电位通常给镁合金在电化学腐蚀电池工作的水溶液中的应用产生限制，向溶液中添加镁或钙的氮化物，由于在阴极上生成氢氧化物膜，可以阻止腐蚀。

在通常的内陆大气中，电化学反应的倾向危害不大，因为周围介质的导电性不好。

(7) 高温腐蚀　镁含金的氧化速率随时间及温度而增加，添加Be、Ce、La等合金元素可减缓氧化速率，二氧化硫及氟硼酸铵可阻止高温氧化。

## 3. 生产方法

镁属于自然界中分布最广的几种元素之一，约占地壳质量的2.35%。已知的含镁矿物有60余种，工业上提取金属镁的常用矿物有菱镁矿（含Mg 28.8%），白云石（含Mg 13.2%）、光卤石（含Mg 8.8%）、水氯镁石（含Mg 12.0%）等。此外，海水（含Mg 1.3kg/m³）、盐湖水、钾盐工业废液（卤水）也是炼镁的原料。

提取镁的方法有熔盐电解法和热还原法两种，前者以氯化镁作原料，后者以白云石为原料。

### 3.1. 电解法

电解法炼镁是在镁电解槽中，将含有氯化镁的熔盐电解质，通以直流电流，在一定电压下制取金属镁的方法。在电解槽的钢阴极上镁离子放电：$Mg^{2+}+2e=Mg$ (l)；在炭阳极上氯离子放电：$2Cl^- - 2e=Cl_2$ (g)。工业生产条件下，电解质中氯化镁浓度10～20%时，氯化镁的分解电压为2.7～2.8V[3]，工业电解质中含氯化镁7～15%，在此浓度范围内，主要是氯化镁进行电解。

电解法炼镁的工艺流程有十几种，根据原料和电解用氯化镁的制取工艺，目前用于工业生产上的有下述四种基本方法：以海水为原料制取含水氯化镁电解法（称海水炼镁），以卤水或盐湖水为原料制取熔融氯化镁电解法（称卤水炼镁），以光卤石为原料的熔融光卤石电解法（称光卤石炼镁），以菱镁矿或海水白云石合成氧化镁氯化制取熔融氯化镁电解法（称氧化镁氯化法）。

这些生产方法的实质，不外乎是将天然或人造的氧化镁用氯化方法生成无水氯化镁，或是从天然原生氯化镁水合物中用脱水方法制取出含水或无水氯化镁，或是从原生或人工合成的光卤石水合物中用脱水方法制取出无水光卤石，然后电解而得到镁。各种电解炼镁法特点如表4所示。

#### 3.1.1. 海水炼镁

海水是生产镁及其化合物取之不尽的廉价原料，海水平均含$MgCl_2$ 3.8g/kg，$MgSO_4$ 1.7g/kg，$MgBr_2$ 0.1g/kg，世界海洋总含镁量$2.1\times10^{15}$t。美国道化学公司在第二次世界大战期间开始用海水制镁，其工艺流程如图1所示。

表4　电解法炼镁工艺特点

| 项　目 | 海水炼镁 | 卤水炼镁 | | 光卤石炼镁 | 氧化镁氯化电解炼镁 | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 原料 | 海水、白云石或石灰石 | 卤水 | 盐湖水 | 光卤石 | 菱镁矿 | 海水、白云石 |
| 氯化镁制取方法 | 合成$Mg(OH)_2$、酸化成$MgCl_2$渗液、脱水 | 净化、制粒、一次脱水、二次HCl气氛下脱水 | 日晒浓缩、一次喷雾脱水、二次熔融氯化脱水 | 制取人造或合成光卤石、一次沸腾脱水、二次氯化脱水 | 加碳质还原剂，经氯化炉通氯氯化 | 制取合成氧化镁，加碳及卤水制团、烘干、氯化炉通氯气氯化 |
| 氯化镁类型 | 含水氯化镁$MgCl_2$ 72～75% $H_2O$ 20% | 无水氯化镁颗粒 $MgCl_2$>94% | 熔融氯化镁熔体 $MgCl_2$ 95% | 熔融氯化镁 $MgCl_2$ 47～51% | 熔融氯化镁 $MgCl_2$>96% | 熔融氯化镁 $MgCl_2$>95% |
| 电解槽型 | 道（公司）型槽 | 无隔板槽 | 有隔板槽 | 无隔板槽 | 有隔板及无隔板槽 | 有隔板及无隔板槽 |
| 阳极产品及利用 | $Cl_2$+HCl制$MgCl_2$液 | $Cl_2$制液氯 | $Cl_2$部分自用 | $Cl_2$部分自用 | $Cl_2$自用 | $Cl_2$自用 |
| 工艺特点 | 原料价廉、易得、脱水成本低、电耗高 | 全过程密闭，连续加料，自动控制，环保条件好 | 综合利用盐湖资源流程较复杂 | 资源综合利用，副产品多，物料流量大 | 流程简单，对环境污染较严重 | 氧化镁活性好，氯化炉产量高，流程较复杂 |

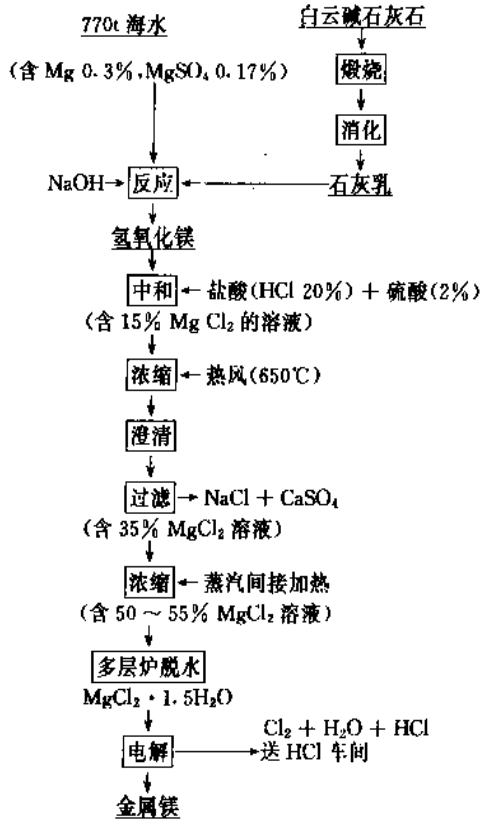



图1　道化学公司自由港镁厂海水炼镁工艺流程

(1) 氯化镁溶液的制取　镁厂海水取自海湾沟渠处，通入微量氯气抑制微生物生长，用筛网除去鱼类及污物后泵入恒位槽，自流入反应槽。

白云石或石灰石在回转窑中轻烧，温度1200～1400℃。煅后料在回转式消化机内加水消化成灰乳送沉降槽，澄清后的底流稀释至一定浓度，上清液用于消化煅后料。

将海水、灰乳石少量加入反应槽，海水中$MgCl_2$转变成$Mg(OH)_2$：

$$MgCl_2 + Ca(OH)_2 = Mg(OH)_2\downarrow + CaCl_2$$

悬浮液在沉降槽中澄清，底流含12% $Mg(OH)_2$，经过滤机过滤，滤饼含25% $Mg(OH)_2$，加15% $MgCl_2$溶液稀释后送中和槽，加混合酸($H_2SO_4$ 2%+HCl 20%)，生成氯化镁并除去杂质，主要反应如下：

$$Mg(OH)_2 + 2HCl = MgCl_2 + 2H_2O$$
$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + H_2O + CO_2$$
$$Ca(OH)_2 + H_2SO_4 = CaSO_4\downarrow + 2H_2O$$

含$MgCl_2$ 15%的溶液经蒸发、澄清、过滤、浓缩得到含$MgCl_2$ 50～55%的氯化镁溶液。

(2) 氯化镁溶液脱水　道化学公司镁厂过去曾采用多层炉制备氯化镁原料。多层炉直径15m，高15m，共12层。将氯化镁热溶液喷入回转混合器，与多层炉返回

的 $MgCl_2 \cdot 1.2\sim1.5H_2O$ 料混合，得到含 $MgCl_2$ 66～68%的半干料，加入多层炉的上层。多层炉用 450℃热风，逐层干燥，制得的脱水料含 $MgCl_2$ 72～75%，$H_2O$ 20%，MgO 2～3%，KCl 0.25%，NaCl 1.5%。

多层炉结构复杂，产能低(90%的产品用于返回料)，操作和维修不便，70年代初已改为沸腾干燥炉。沸腾炉热效率高，产能大，易于维修，产品为粒状含水氯化镁，适于电解槽连续加料。

(3) 含水氯化镁的电解　道电解槽与其他镁电解槽的结构不同，其特点是：钢制槽壳，设有内衬；用天然气外部加热；直接电解含水氯化镁粒度料。道型镁电解槽的结构如图2所示。

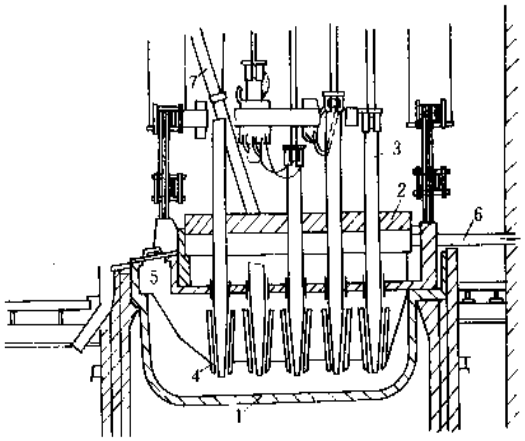



图2　道化学公司型镁电解槽
1—铸钢坩埚；2—支撑板；3—碳素石墨阳极；
4—阴极框架；5—出镁孔；6—氯气排出口；
7—加氯化镁管

道电解槽由铸钢槽壳、钢阴极和石墨阳极组成，顶部用耐火材料密封和保温，盖板上设有加料管，上侧部有排气管，将电解阳极气体送给盐酸车间。电流强度为90～100kA的电解槽有4排28根 $\phi200\times2700$mm 的石墨电极。

电解槽连续加料，电解质组成为：$MgCl_2$ 25%、$CaCl_2$ 25%、NaCl 50%，温度700～750℃。物料先浮在电解质表面，待除去大部分水分后，熔于循环的电解质中。90kA电解槽的槽电压6～6.5V，电流效率77～80%，直流电耗16500kW·h/t。

道化学公司已使用电流强度为150～180kA电解槽及锂盐电解质，节能效果显著。

### 3.1.2. 卤水炼镁

与海水相比，卤水、水氯镁石和盐湖水的氯化镁含量要高得多，是较为经济的炼镁原料。

挪威诺斯克希德罗公司 (Norsk Hydro) 于60年代初开展卤水炼镁新工艺研究，1978年建成年产15000t镁锭的卤水在氯化氢气氛下脱水与280kA大型无隔板镁电解槽生产线，工艺过程见图3[3]。

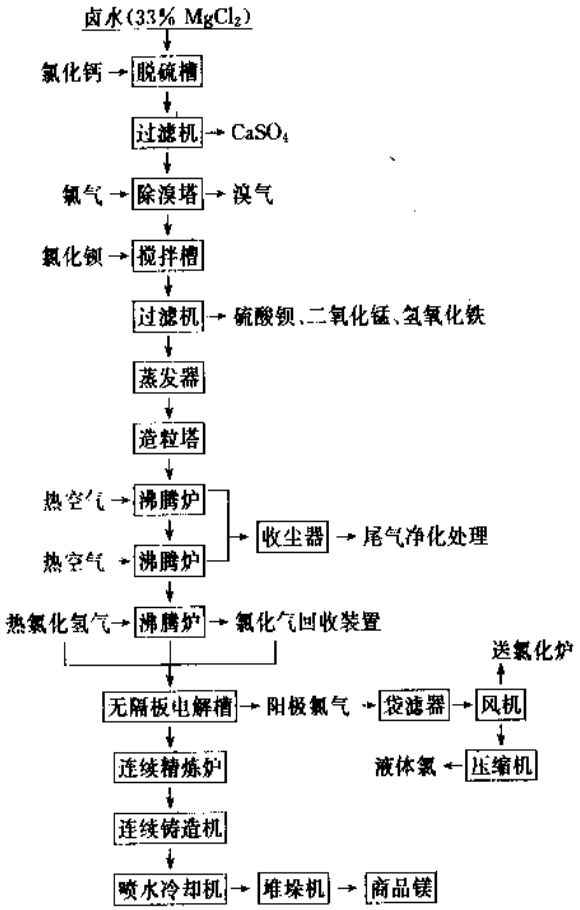



图3　卤水炼镁工艺流程图

(1) 原料　采用德国钾盐工业提取氯化钾后的废液(卤水)，平均含 $MgCl_2$ 33%，$MgSO_4$ 1.4%，NaCl 0.5%，KCl 0.2%，MgO 0.01%，CaO 0.01%，溴化物 0.04%，Fe 0.0001%，B 0.0015%。

(2) 卤水净化提纯　卤水先用氯化钙脱硫：$MgSO_4+CaCl_2=\!=\!=MgCl_2+CaSO_4\downarrow$，过滤分离出硫酸钙后，通入氯空气除溴，再加氯化钡除掉残余的 $SO_4^{2-}$ 和重金属杂质。

如卤水含硼较高时，用有机溶剂处理。经净化后的卤水含 $SO_4^{2-}$ 20～50ppm，B≤10ppm，Cu、Fe、Mn 等为微量。

(3) 一次脱水　净化后卤水加热到180℃，蒸发除去水分，浓缩卤水，送造粒塔制成 0.5～2mm 的 $MgCl_2$ 3.5～$5H_2O$。为使物料少产生水解，采用两段热空气(180～250℃)脱水，由低温到高温在二台沸腾炉中进行，产出的一次脱水料为 $MgCl_2 \cdot 2H_2O$，含 MgO<1%。

（4）二次脱水　将一次脱水料加于二次脱水沸腾炉内，通入330℃氯化氢气（含HCl 99.5%）使之彻底脱水，获得的氯化镁粒度料含$MgCl_2$>95%，MgO<0.2%，$H_2O$ 0.2～0.4%，用干燥空气送至料仓内贮存。沸腾炉尾气是含有水分的湿氯化氢气，送至氯化氢回收系统除水后循环使用。

（5）无水氯化镁熔盐电解　诺斯克希德罗公司共有无隔板电解槽48台，其中280kA电解槽16台，每槽16组阳极；300kA电解槽36台，每槽20组阳极。

电解槽的电解质组成为：$MgCl_2$ 13%，KCl 3～4%，$CaCl_2$ 39～40%，NaCl 44%。电解质温度720～730℃，槽电压5V，电流效率>90%，石墨阳极寿命1.5～3a，槽寿命3～5a，回收氯气量>2.8t/t镁，氯气浓度90～95%，直流电耗12800～14000kW·h/t镁。电解槽连续加料。阳极头用水冷却。电解槽由中央控制室集中控制。由于电解槽密闭性较好，厂房内很清洁，闻不到氯气味。

由诺斯克希德罗公司建设的加拿大贝坎库镁厂，采用菱镁矿作原料，经盐酸浸出制取氯化镁溶液，与卤水作原料相比，省去了卤水净化作业，而脱水系统与卤水工艺相同。电解槽产出的氯气用于合成盐酸，实现了氯的闭路循环[4]。

### 3.1.3.　卤水熔融氯化电解炼镁

美国铅公司于1964年开展利用犹他州大盐湖湖水炼镁研究工作，1969年3月开始筹建罗莱镁厂，1972年投产，1979年转卖给阿迈克斯特种金属公司（Amax）[5]，1989年9月又转卖给纽约Renco公司，现称美国镁公司罗莱镁厂。

罗莱镁厂用盐湖水生产金属镁，所需的主要物料如$MgCl_2$、NaCl、KCl、$CaCl_2$、LiCl等都来自湖水，而湖水中的有价成分又以主产品或副产品的形态产出，如镁、液氯、硫酸盐、食盐、钾盐等。如何利用盐湖资源，罗莱镁厂提供了一个范例。罗莱镁厂用盐湖水炼镁工艺流程见图4。

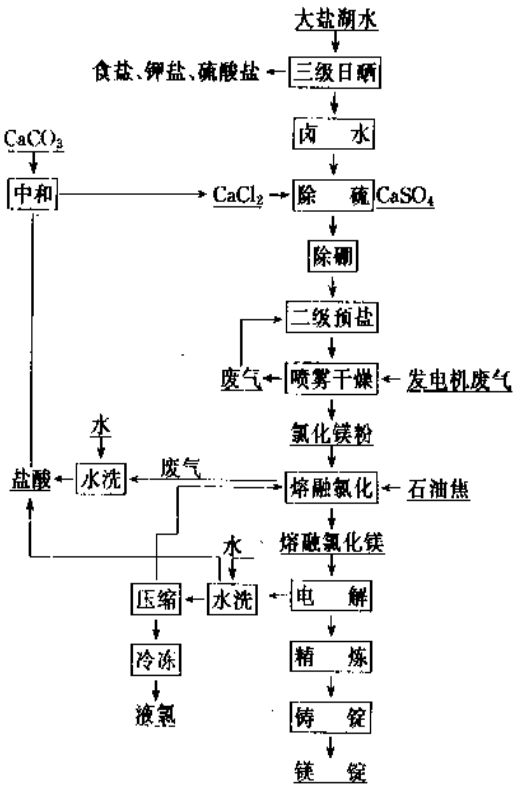



图4　罗莱镁厂工艺流程图

（1）无水氯化镁的制备　美国大盐湖湖水含Mg 0.77%，K 0.43%，Na 8.24%，$Cl^-$ 14.11%，$SO_4^{2-}$ 1.7%，$H_2O$ 74.77%，经三级日光蒸发所得浓卤含Mg 7～8%。浓卤除硫后含Mg 8.5%，两级预热后达10.5%。浓卤以$CaCl_2$除硫，$SO_4^{2-}$浓度由3%降至0.1%。除硫在直径$\phi$5×8m的直筒槽中进行。除硼采用萃取法，萃取剂为该厂专有的萃取剂，主要成分为酒精，除硼后浓卤硼含量从400ppm降至2ppm。喷雾干燥器直径$\phi$12m，高30m，加热气体为透平发电机排出的废气，温度510℃。浓卤由废气加热至110℃，然后送入干燥器。喷雾干燥器排出的废气温度为260℃，用于浓卤的预热。经干燥器一次脱水后的氯化镁粉料粒度为20μm，含$MgCl_2$ 82～85%，MgO及$H_2O$各3%。氯化镁细粉从喷雾干燥器底及旋风分离器底同时排出，送至两个$\phi$10×10m的贮仓。

粉状氯化镁直接加入熔融氯化炉，同时加入石油焦粉，并引入从电解来的氯气。氯化器为圆筒形，通过电极用交流电加热，作业温度为810℃。产品为氯化镁熔体，含$MgCl_2$ 95%，MgO 0.1%，$H_2O$ 0.25%，其余为NaCl，KCl，$CaCl_2$，LiCl。

（2）氯化镁熔体电解　罗莱镁厂采用有隔板电解槽（即I.G槽），电流强度105～110kA。电解质成分：$MgCl_2$ 12～20%，NaCl 25～35%，KCl 10～18%，$CaCl_2$ 15～20%，LiCl 10～18%，各成分均由原料引入。电解质温度750℃，极距5～6cm，电流效率80～85%，槽电压6.4～6.8V。阳极氯气浓度95～97%，除供给氯化炉自用外，液化成液氯出售。粗镁在电阻坩埚炉中用氯盐熔剂精炼，作业温度700℃。精炼完毕，由泵将镁液泵至连续铸造机铸锭。

### 3.1.4.　光卤石炼镁

前苏联有丰富的光卤石资源，经脱水电解制镁后，还可副产氯气及废电解质，后者用做钾肥，故光卤石是较为经济的炼镁方法。

光卤石是含氯化钾、氯化镁和6个结晶水的复盐（$KMgCl_3 \cdot 6H_2O$），脱水过程较卤水脱水的水解率低。前苏联自1936年第一家镁厂投产以来，一直应用光卤石作炼镁原料。光卤石炼镁工艺过程如图5所示。

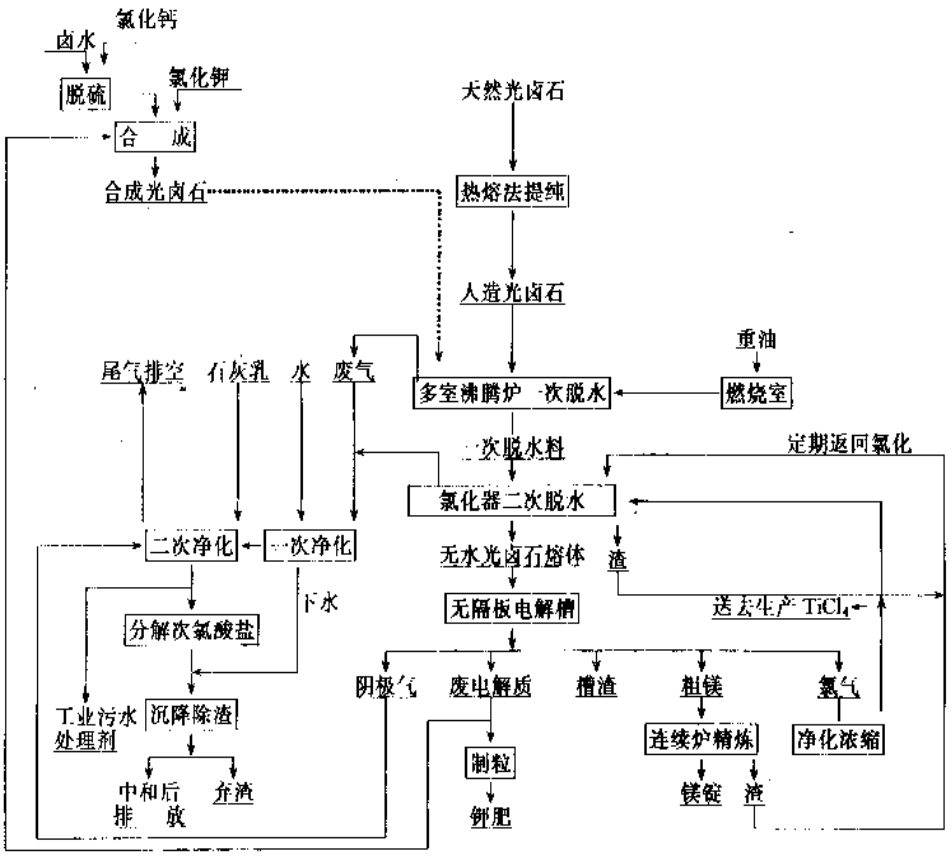



图 5　前苏联光卤石炼镁工艺流程

(1) 制取人造光卤石或合成光卤石　用于光卤石脱水的原料有两种：一是人造光卤石，二是合成光卤石。

人造光卤石是以天然光卤石为原料，采用热溶再结晶法生产的。天然光卤石含 $MgCl_2$ 24%，KCl 19%，NaCl 24%，$H_2O$ 30%及不溶性杂质。将其破碎到 6～8mm，加入装有母液的溶解槽。母液含 $MgCl_2$ 32%，KCl 0.6%，NaCl 0.9%，$H_2O$ 66%。并加热到 110～115℃，由于 NaCl 溶解度低，而以晶体析出。经过滤去掉 NaCl 的浆液，进行二级冷却结晶后沉降及离心分离出人造光卤石，其物相组成为：$KMgCl_2 \cdot 6H_2O$ 83～90%，NaCl 3～5%，KCl 0～15%，$MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 0～15%。

合成光卤石是利用含 KCl>70%的废电解质，工业氯化钾与脱硫处理后的热氯化镁溶液（卤水），按一定配比加入合成槽，再经真空结晶，沉降及离心分离出合成光卤石，其物相组成为：NaCl 6～8%，$KMgCl_3 \cdot 6H_2O$ 80～87%，KCl 1～8%，$MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 0～10%。

(2) 人造或合成光卤石脱水　光卤石的主要成分为 $KMgCl_3 \cdot 6H_2O$，按其热分解特性，温度为 90℃时，脱掉 4 个结晶水，生成 $KMgCl_3 \cdot 2H_2O$。温度高于 150℃会产生水解反应，生成 $KCl \cdot MgO \cdot HCl$。工业生产中，为减少氯化镁的水解反应，脱水分两次进行。

一次脱水在沸腾炉中进行。为减少水解，沸腾炉由三室组成（见图 6）。每室由各自的热风炉供热，各室温度分别控制在一室 120～130℃，二室≤180℃，三室 200℃。一次脱水料成分为 $MgCl_2$ 49～50%，MgO≤2%，$H_2O$≤4.5～5.0%。

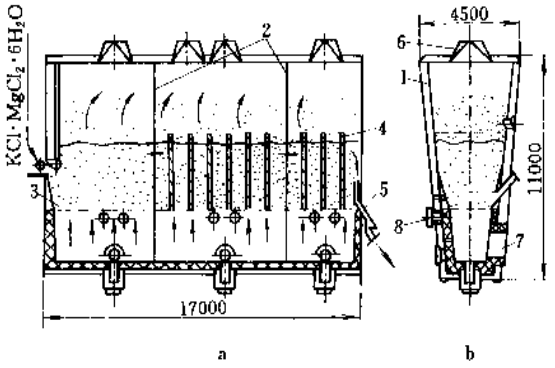



图 6　光卤石脱水用沸腾炉

a. 炉纵向剖面图；b. 炉横向剖面图

1—钢制外壳；2—炉室隔墙；3—炉床；4—隔间隔墙；5—排料装置；6—排气管；7—向炉子供燃气的气孔；8—气体防爆阀

一次脱水光卤石的彻底脱水在氯化器中进行。氯化器由熔化室、氯化室和澄清室组成，三室分别由各自变压器送电加热。氯化器结构见图 7。

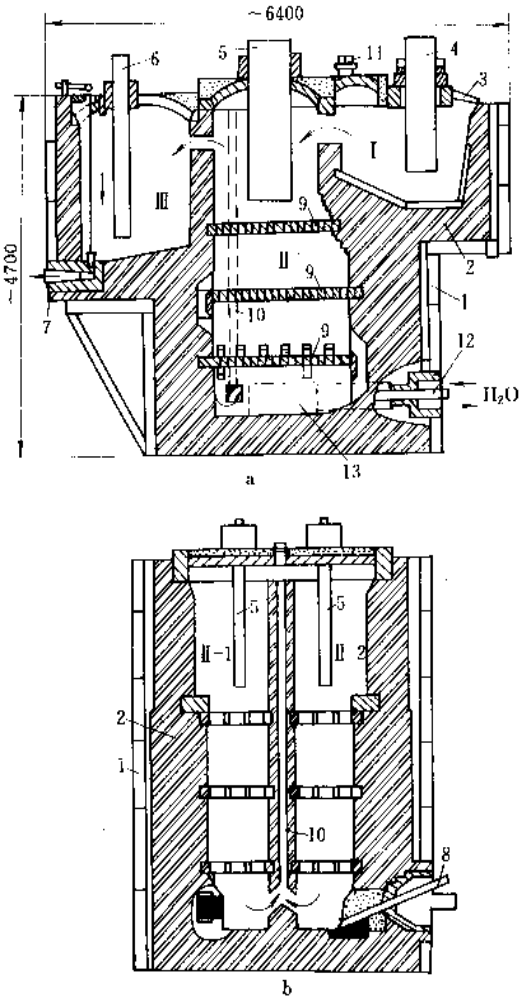



图7　氯化器（剖面图）

a. 纵剖面；b. 横剖面

1—外壳；2—砌体；3—加料孔；4～6—电极；7—溜口；8—氯气入口；9　孔板；10—溢流通道；11—通气管；12—冷却装置；13—电极；Ⅰ—熔化室；Ⅱ-1、Ⅱ-2—反应室；Ⅲ—贮存室（混合室）

将一次脱水光卤石和磨细的石油焦按比例加入熔化室，熔化室温度为480～520℃，物料熔化并脱除大部分水分。熔体自流入氯化室，此室温度为750～820℃，送入氯空气（含$Cl_2$ 62～70℃）将水解产生的氧化镁氯化成氯化镁。氯化室熔体自流入温度为750～780℃的澄清室澄清，制得的光卤石熔体含$MgCl_2$ 50～51.5%，MgO 0.5～0.8%，$H_2O$ 0.05%，C 0.02～0.07%，KCl+NaCl 47～48.5%。氯化器日产熔融光卤石115～165t，$MgCl_2$收率91～92%，氯耗80～110kg/t熔体，电耗420～470kW·h/t熔体。

(3) 光卤石熔体电解　前苏联主要以光卤石熔体作为电解生产镁的原料。电解曾经采用过上插阳极、侧插阳极和底插阳极三种型式的有隔板镁电解槽。有隔板电解槽密闭性不好，电耗高，近年已全部被无隔板电解槽取代。

前苏联从60年代初开始研制无隔板电解槽，70年代用于工业生产。无隔板电解槽按阴阳极结构、插入方式及集镁室配置方式有多种型式，图8是上插阳极框式阴极无隔板电解槽。

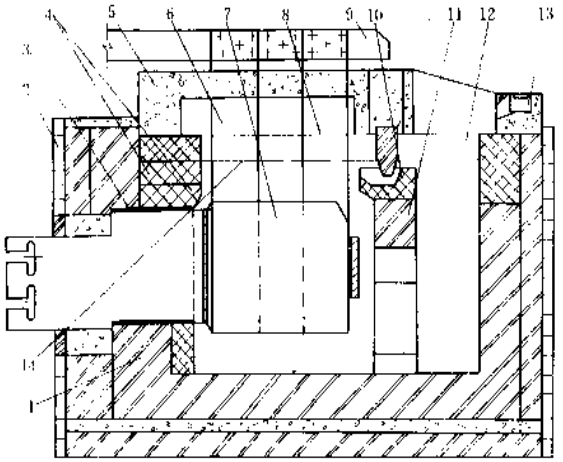


图8　无隔板镁电解槽示意图

1－内衬；2　槽壳；3－辉绿岩板；4　石墨块；5　阳极盖；6—石墨阳极；7—钢阴极；8—最高液面线；9—阳极母线；10—V型槽；11—隔墙；12－集镁室；13　集镁室排气；14　最低液面线

这种电解槽由框式阴极（材质为钢）和上插阳极（材质为石墨）组成若干个工作空间，阴极埋入电解质中，阳极从顶部插入，氯气由电解室的气体空间内排出，镁由电解质的强烈循环流带入集镁室。

电解槽的电流强度为100～180kA，电解质组成为$MgCl_2$ 4～14%，NaCl 18～20%，KCl 66～72%，$CaCl_2$ 2～3%，温度670～690℃，电流效率76～78%，直流电耗13500～14000kW·h/t镁。

### 3.1.5.　菱镁矿氯化电解炼镁

中国有丰富的菱镁矿资源，储量大，质量好。中国自1957年起采用菱镁矿氯化电解法炼镁，至今已有近38年的生产历史。此种炼镁方法的最大特点是单位产品的物料流量小，生产工艺简单。菱镁矿炼镁工艺流程如图9所示。

(1) 菱镁矿氯化　对炼镁用菱镁矿的质量要求为：$MgO > 45\%$，$CaO < 1.5\%$，$SiO_2 < 1.5\%$，$Fe_2O_3 + Al_2O_3 < 1.5\%$。将5～30mm的菱镁矿和3～30mm的石

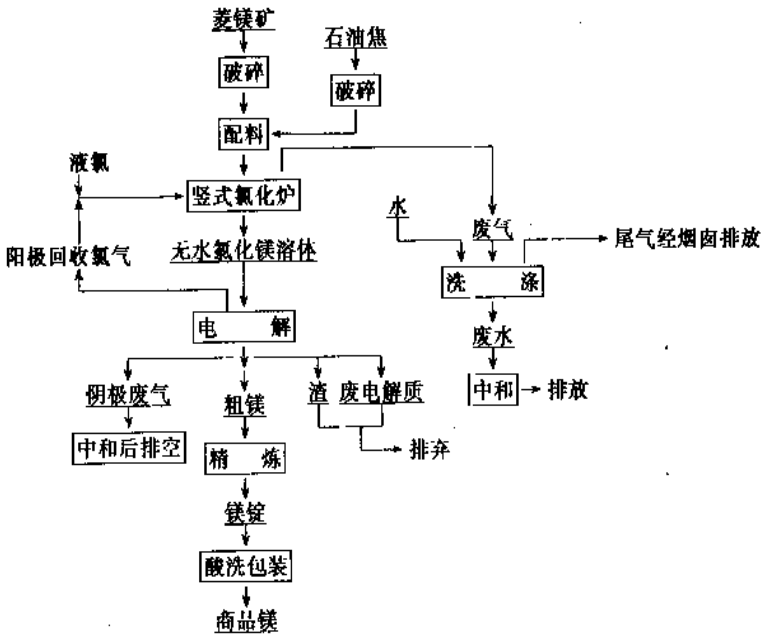



图9　菱镁矿氯化电解法炼镁工艺流程

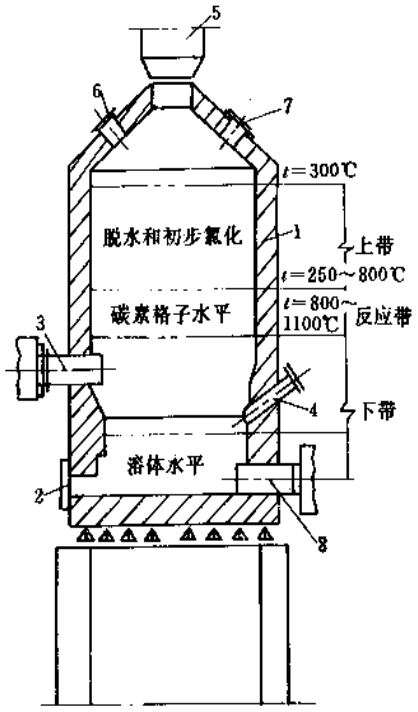



图10　竖式氯化电炉草图

1—内衬；2—放流口；3—上排电极；4—通氯管；5—料斗；6—排气口；7—透气口；8—下排电极

油焦粒度料，按C/MgO=0.22～0.3配料，直接加入氯化炉内，通入氯气氯化。

氯化炉为圆筒形，钢板外壳，内衬耐火砖，炉膛内径3.1m，高约7m。炉顶部设有加料装置、透炉口和废气排出口。炉体下部设有两排电极，每排配置有三支电极，彼此呈120°角。下排电极设置在炉底水平面上，上排较下排高2m，上下排电极互成60°角，分别由各自的变压器供电。上下排电极间填充碳素格子作为电阻体。在两排电极之间的炉壁上设有三支互成120°角的氯气口。在三个上排电极之间设有三个清渣口，停炉时做清渣用。炉底侧部上设有溜口，用于定期从炉内放出氯化镁熔体。氯化炉结构见图10。

按炉内温度，氯化炉分为三带。上层为预热带，料层厚度2～3m，温度250～800℃。此带进行下述反应：

$$MgCO_3 = MgO + CO_2$$
$$MgO + CO + Cl_2 = MgCl_2 + CO_2$$
$$H_2O + CO + Cl_2 = 2HCl + CO_2$$

中层为反应带，位于上层炉料与渣层之间，高度为0.5～1.0m，温度800～1100℃，氯化反应主要发生在反应带：

$$3MgO + 2C + 3Cl_2 = 3MgCl_2 + CO + CO_2$$
$$3CaO + 2C + 3Cl_2 = 3CaCl_2 + CO + CO_2$$
$$Fe_2O_3 + 2C + 3Cl_2 = 2FeCl_3 + CO + CO_2$$
$$Al_2O_3 + 2C + 3Cl_2 = 2AlCl_3 + CO + CO_2$$
$$SiO_2 + C + 2Cl_2 = SiCl_4 + CO_2$$

下层为渣层及碳素格子。此层作用是将送入炉内的氯气经碳素格子均匀分布；未被氯化的氧化镁被氯化；对流下的熔体氯化镁所夹带的残渣起过滤作用；对熔体氯化镁保温使其自溜口顺利放出。熔体含$MgCl_2$>94%，

$CaCl_2$<1.5%。

氯化炉平均炉工作周期为 4～5 个月，日产氯化镁熔体 8～10t，氯耗 1.07～1.2t/t 熔体，电耗 700～800 kW·h/t熔体。

(2) 氯化镁熔盐电解　中国的电解法镁厂多采用上插阳极有隔板电解槽。电流强度 36～110kA。电解槽结构如图 11 所示。

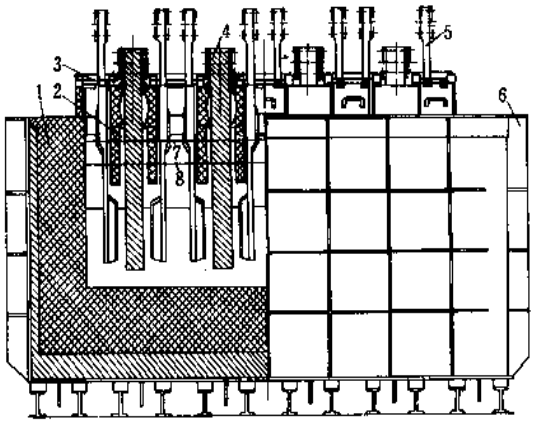



图 11　上插阳极有隔板镁电解槽（纵剖面）
1—槽内衬；2—隔板；3—阳极框罩；4—阳极；
5—阴极；6—槽壳；7—电解质最高液面；
8—电解质最低液面

电解槽有钢板槽壳和耐火砖砌的内衬，上部插入石墨阳极和铸钢阴极，两极之间设置耐火材料制做的隔板，将阴极和阳极上产出的镁及氯气隔离开，使其分别汇集于阴极室和阳极室。

电解槽电解质组成为：$MgCl_2$ 7～15%，KCl 3～7%；NaCl 38～48%，$CaCl_2$ 35～45%。电解质温度 690～720℃。出镁用真空抬包吸出每昼夜 2 次，加料用抬包每昼夜 4 次。人工出渣，每 10～15d 1 次。电流强度为 62kA 的有隔板槽，槽电压 6.2～6.4V，电流效率 82～86%，直流电耗 16500～17500kW·h/t 镁，回收氯气为 2.65t/t 镁。

上插阳极有隔板电解槽结构简单，阳极破损或阴极变形时可以不停槽更换，极距易于调整。缺点是极距大，槽电压及电耗高，槽密闭性差，环保条件不好。

近年来，中国电解法镁厂已采用电流强度为 105kA 的上插阳极无隔板电解槽。与有隔板槽相比，直流电耗降低 2000～3000kW·h/t 镁，氯气回收率提高 15%以上。

### 3.1.6.　海水和白云石反应炼镁

挪威诺斯克希德罗公司于 1951 年开始采用海水、白云石制取氧化镁，然后与卤水（含 $MgCl_2$ 33%）、焦炭、食盐经配料、混合、成球、球经烘干后送氯化炉制取熔融氯化镁，再经电解生产金属镁，工艺流程见图 12。

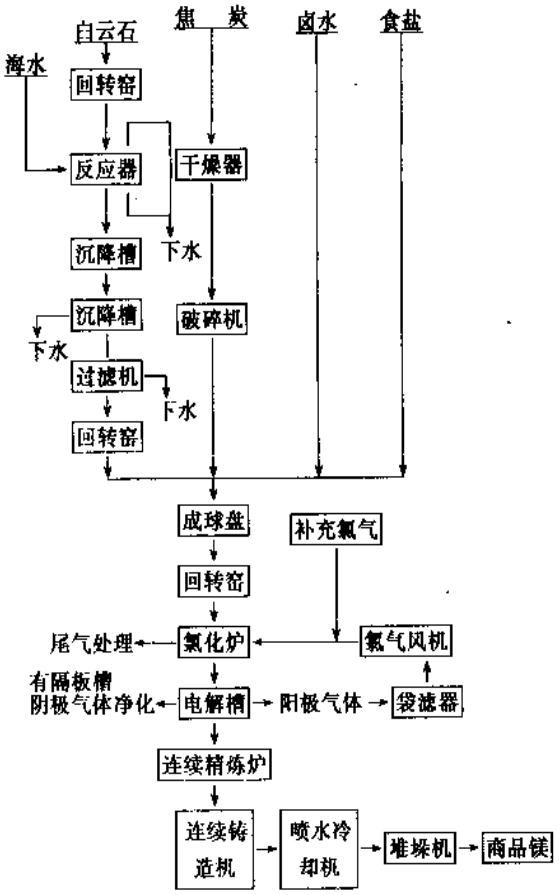



图 12　合成氧化镁炼镁工艺流程图

(1) 合成氧化镁的制备　将粒度小于 13mm 的白云石在回转窑中煅烧，温度 1000～1200℃。海水用硫酸脱碳：$CaCO_3+H_2SO_4 \longrightarrow CaSO_4\downarrow+CO_2\uparrow+H_2O$。脱碳后的海水在沉降槽中澄清，溢流与煅后白云石加入反应槽，中和反应为：

$$CaO\cdot MgO+2H_2O=\!=\!=Ca(OH)_2+Mg(OH)_2\downarrow$$
$$MgCl_2+Ca(OH)_2=\!=\!=Mg(OH)_2\downarrow+CaCl_2$$

将氢氧化镁乳液送沉降槽澄清，底流含 $Mg(OH)_2$ 约 200g/L，经真空过滤后，滤饼送入回转窑加热焙烧，制取的合成氧化镁含 MgO 88～90%，CaO 2%，$Fe_2O_3$ 0.15～0.25%。

(2) 氯化　将合成氧化镁、焦炭、食盐按规定比例配料、混合后在成球盘上喷撒卤水，滚成粒度为 10mm 的小球。球料在回转窑内烘干，温度 400～450℃，制得含水 8～10%的熟球。熟球具有较高的活性、机械强度、孔隙度和发热值，是理想的氯化原料。

熟球在内径为 3.1m 的竖式氯化炉内通入氯气氯化，制得的熔融氯化镁含 $MgCl_2$ 95～97%。氯化炉日产

熔融氯化镁18～20t，氯耗0.8～0.9t/t熔体，电耗400～500kW·h/t熔体。

(3) 熔融氯化镁电解　熔融氯化镁用抬包车加入上插阳极有隔板电解槽进行电解。电解槽电流强度45kA，槽电压6～6.5V。电解质组成为：$MgCl_2$ 8～18%，KCl 3～4%，$CaCl_2$ 40%，NaCl 48%，$CaF_2$ 1%。电解质温度730～740℃。出镁用真空抬包汲出每天1次，加料每天4次，除渣每周1次。电流效率80～85%，直流电耗16500～17500kW·h/t镁。

### 3.1.7. 生产海绵钛副产物炼镁

克劳尔法生产海绵钛的基础是用镁还原四氯化钛，反应为：

$$TiCl_4+2Mg=\!=\!=Ti+2MgCl_2$$

副产的氯化镁需再电解生产及氯气。镁用于还原四氯化钛，氯气用于生产四氯化钛：

$$TiO_2+2Cl_2+C=\!=\!=TiCl_2+CO_2$$

以生产海绵钛副产的氯化镁电解，前苏联采用无隔板电解槽，日本和美国多采用阿尔肯型无隔板电解槽，见图13。

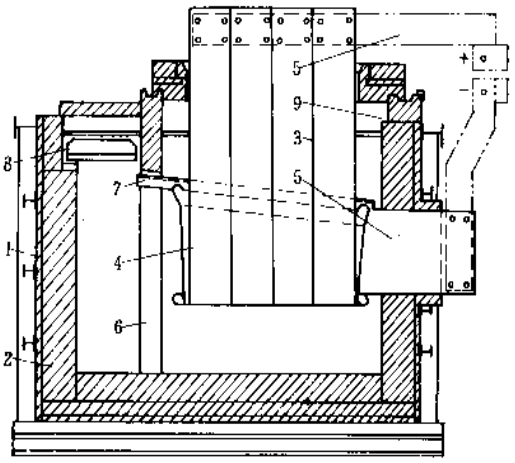



图13　阿尔肯型无隔板电解槽
1—钢质槽壳；2—槽内衬；3—阳极；4—阴极；5—导电体；6—隔墙；7　导镁槽；8—集镁罩；9—收集氯气空间

阿尔肯型无隔板电解槽是加拿大阿尔肯公司研制的，除具有无隔板槽特点外，因为在阴极上设置了导镁槽，电流效率比其他无隔板槽高。该电解槽结构几经改进，电流强度已由初期的26kA提高到80kA。

加拿大铝业公司经多年研究，开发了双极性镁电解槽，并于1980年应用于日本大阪钛厂40kA镁电解系列中，1988年电流强度为100kA的双极槽投入生产。双极槽的最大特点是阴阳极采用复合电极，可大幅度降低电耗，如大阪钛厂100kA双极槽吨镁直流电耗仅为9500～10000kW·h。但双极槽结构较复杂，又要求高质量的电解原料，目前世界上仅有日本大阪钛厂一家采用。

典型镁电解槽的主要技术指标见表5。

表5　典型镁电解槽主要技术指标

| 指标 \ 槽型 | 单位 | 道电解槽 | 有隔板电解槽 | | 无隔板电解槽 | | | 双极电解槽 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 美国 | 中国 | 阿尔肯型 | 前苏联 | 挪威 | |
| 电流强度 | kA | 90 | 105～110 | 62 | 80 | 100～180 | 300 | 100 |
| 电流效率 | % | 77～80 | 80～85 | 82～86 | 93.2 | 76～78 | >90 | 82 |
| 槽电压 | V | 6～6.5 | 6.4～6.8 | 6.2～6.4 | 5.7 | 4～4.5 | 5 | - |
| 直流电耗 | kW·h/kg | 16.5 | 17.0 | 16.5～17.5 | 13.9 | 13.5～14.0 | 12.8～14.0 | 9.5～10.0 |
| 电解质温度 | ℃ | 700～750 | 750 | 690～720 | 660～670 | 670～690 | 720～730 | 655～695 |
| 回收氯气量 | t/t | | | 2.65 | 2.9 | >2.8 | >2.8 | |
| 槽寿命 | 月 | 16 | 12～18 | 12～18 | 24～30 | 28 | 36～60 | |
| 石墨阳极寿命 | 月 | | 10～18 | 8～10 | | 18 | 18～36 | |
| 阳极消耗量 | kg/t | 90～100 | | | | 28～30 | 8 | |
| 电解槽所用原料 | | 含水氯化镁粒料 | 氯化镁熔体 | 氯化镁熔体 | 钛副产氯化镁 | 光卤石熔体 | 氯化镁粒料 | 钛副产氯化镁 |

## 3.2. 热还原法

热还原法炼镁是以白云石为原料，硅铁作还原剂，在高温(1200～1600℃)和真空条件下生产镁的方法。真空除了能降低还原操作温度外，还可以防止还原剂和镁蒸气在高温下被空气氧化。当前，工业上应用热还原法炼镁工艺有皮江法、内热法和半连续法三种。

### 3.2.1. 皮江法炼镁

皮江法炼镁是以白云石为原料，硅铁作还原剂，萤石为矿化剂。物料经处理制成球团，置于耐热钢还原罐中，在高温(1200℃)和真空(13.3～1.33Pa)下，进行还原反应，其化学反应式为：

$$2(CaO \cdot MgO)+Si(Fe)=\!=\!=2Mg\uparrow+2CaO \cdot SiO_2+(Fe)$$

产生的镁蒸气在还原罐的延伸端（冷却器）冷凝，得到结晶镁，再精炼成镁锭。皮江法炼镁的工艺过程见图 14。

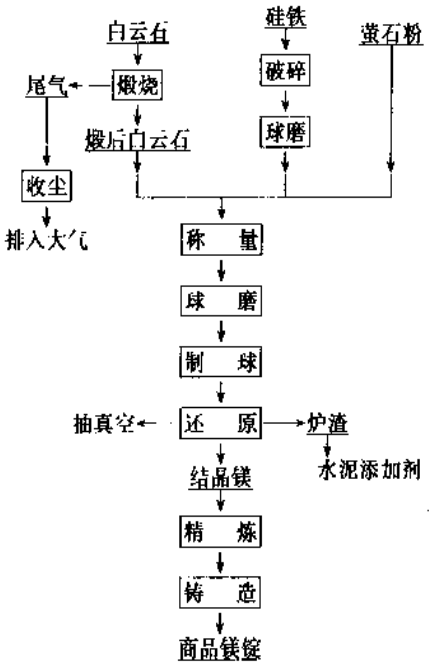



图 14　皮江法炼镁工艺流程图

采用皮江法生产镁的工厂有加拿大克罗马斯克哈雷镁厂、日本古河镁厂(1989 年停产)、日本宇部镁厂(1994 年停产)，中国的热还原法镁厂全都采用皮江法。

(1) 炉料制备　白云石一般多采用回转窑煅烧，煅烧温度 1150～1200℃。要求煅后料灼减<0.5%，活性度>30%。化学反应式如下：

$$MgCO_3 \cdot CaCO_3 =\!=\!= MgO \cdot CaO+2CO_2\uparrow$$

煅后白云石与破碎后的硅铁（要求Si>72%）按 Si/MgO=1.2～1.3（摩尔比）进行配料，并加入占混合料量 2～3%的萤石粉，在球磨机中混磨后，用高压辊式压球机压制成球团。

(2) 真空热还原　球团料装入还原炉的还原罐中，还原罐为离心铸造法生产的耐热合金钢罐，外径 325～370mm，壁厚 30～35mm。还原罐的延伸端焊有用厚壁无缝钢管制作的冷却器，管外焊有冷却水套，用以控制冷凝区温度，还原蒸馏出的镁蒸气在结晶器中冷凝成结晶镁。在靠近冷却器的端盖处焊有抽气真空管路，使其与真空系统相连，还原罐结构见图 15。

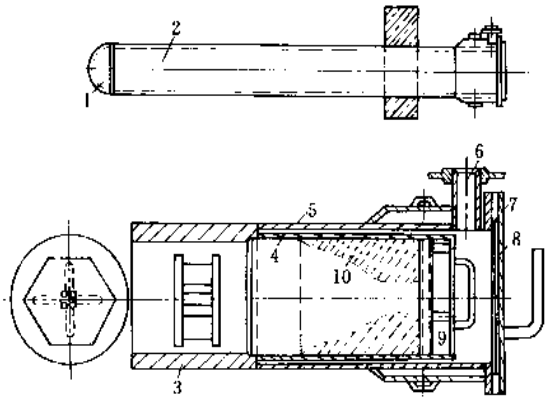



图 15　耐热钢真空还原罐

1—球形端盖；2—镍铬钢罐成的套子；3—遮板；4—冷凝器；5—普通钢制成的套子；6—真空管道接头；7　橡皮垫；8—盖；9—捕集器；10—镁

皮江法炼镁还原炉为横罐外热式炉，每台还原炉装有 12～40 支并排放置的还原罐。还原罐多为单排并列排布，也有上下双排并列排布的。还原炉以重油、天然气、煤气、石油焦或煤为燃料。还原炉结构见图 16。

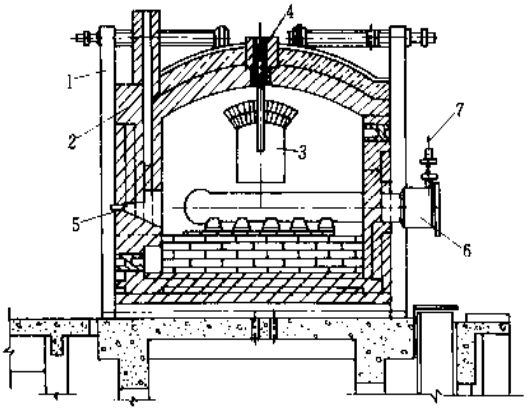



图 16　外热皮江法硅热还原炉

1—加固框架；2—内衬；3　看火孔；4　热电偶；5—烧嘴；6—还原罐；7—接真空系统的管路

还原罐装料量按罐容积而异，一般为110～300kg。控制炉膛温度在1190～1200℃，真空度1.33～13.3Pa。还原系间断作业，每个周期的作业内容包括：加料—封盖—抽真空还原—破真空—开盖取结晶镁—清理罐内残渣。每周期作业时间根据加料量多少一般控制在8～24h。

### 3.2.2. 内热法炼镁

皮江法炼镁具有工艺简单，可利用多种热能，产品质量好等优点。缺点是炉料靠罐壁热传导加热，由于氧化镁炉料的导热性很差，加之还原罐在高温、真空条件下作业，罐体易变形，所以还原罐规格不宜过大。为改变皮江法还原炉产量低，热耗高的缺点，意大利波尔萨诺镁厂经多年研究，开发出内热法（也称改良皮江法）炼镁工艺。该种工艺的基础是将皮江法的外部加热改变为对炉料直接加热。

内热法还原炉为圆筒形立式炉。钢板外壳，内衬耐火砖，炉料由电阻体直接通电加热。还原温度1200℃，真空度小于20Pa。意大利波尔萨诺镁厂单台还原炉日产结晶镁2t，巴西冶金公司镁厂单台还原炉日产结晶镁3t。内热法炼镁工艺过程见图17。

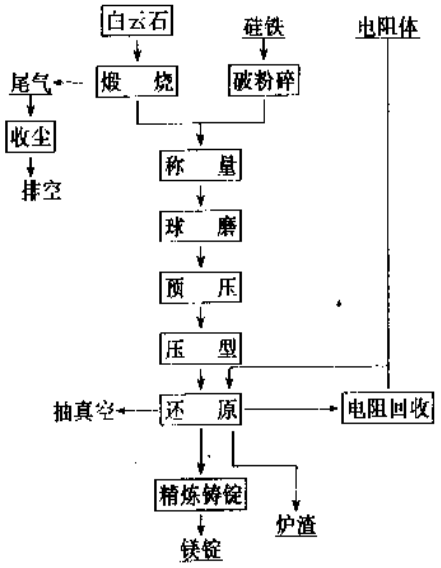



图17　内热法炼镁工艺流程图

### 3.2.3. 半连续法炼镁

半连续法炼镁是由法国电冶金公司马利纳镁厂研制的。采用此工艺生产的厂家有美国铝业公司西北合金公司阿迪镁厂、南斯拉夫马格纳罗公司和日本重化学工业公司高岗镁厂。

半连续法采用煅烧白云石作原料，硅铁作还原剂，煅烧铝土矿或氧化铝作助熔剂，在单相电炉中，连续加料，定时出镁出渣，在温度1500～1600℃，真空度3400～4000Pa条件下还原生产金属镁，化学反应式为：

$$2(CaO \cdot MgO)(s)+Si(Fe)(s)+nAl_2O_3(s)\longrightarrow 2CaO \cdot SiO_2 \cdot nAl_2O_3(s)+2Mg(g)+(Fe)(s)$$

产生的镁蒸气在冷凝器中冷凝成熔体镁，冷凝温度约675℃，熔镁流入坩埚中，再经精炼浇铸成镁锭。熔渣和残余硅铁定期自炉内放出，渣经水淬处理。半连续法炼镁还原过程工艺设备流程见图18。

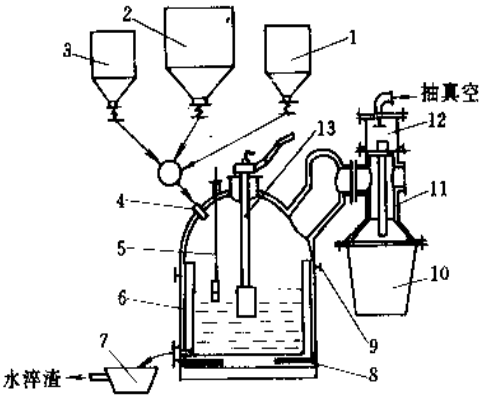



图18　还原过程的工艺设备流程图

1、2、3—料仓；4—下料管；5—渣面指示器；6—碳衬；7—渣包；8—底部电极；9—铝母线；10—坩埚；11—冷凝器；12—过冷器；13—铜管电极

半连续法对白云石的质量有严格要求。除化学成分要求杂质含量少以外、热强度要好（耐磨指数$R_1$=4～10%，细粉率$R_2$=1～3%）。

法国玛利纳镁厂采用回转窑煅烧白云石，煅烧温度1400℃，以重油作燃料。出窑的煅白温度控制在660℃，灼减<0.05%，盛装在保温料仓内。铝土矿也用回转窑煅烧，温度1250℃，煅后料灼减<0.05%，料温高于600℃，盛于保温料仓中。还原炉料中加入煅烧铝土矿的目的是降低渣的熔点，将熔点为2130℃的硅酸钙渣转化为熔点1310℃的铝硅酸钙渣。

半连续法炼镁是在熔渣导电的单相真空电炉中进行。还原炉外壳由非导磁钢焊接而成。炉顶盖为半球形，开有加料、电极插入及出镁孔。炉体下部设有排渣口。底部和侧部炉壳内衬以耐火砖，炉膛由炭块砌成。在底部炭块上镶以铜导电体作为底部电极。中心电极由炉顶插入，电极由带通水冷却的铜管和石墨电极浇铸而成。冷凝器与出镁口和铸钢坩埚相连，并焊有与真空系统相通的连接管，使包括料仓在内的还原系统形成一个完整的真空体系。

功率为4500kW的电炉日产镁量为7.5～9t/台。还

原炉的加料量、炉温、真空度、电流、电压及冷却水等采用自动控制。

半连续法炼镁由于还原温度为1500～1600℃，粗镁的含硅量较高。热法炼镁的主要技术经济指标列于表6。

表6　热法镁生产主要技经指标比较表

| 生产方法 | 单位 | 中国皮江法 | 日本古河皮江法 | 日本宇部皮江法 | 加拿大皮江法 | 意大利内热法 | 法国半连续法 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 还原炉规格 | | 16罐 | 16罐 | 20罐 | 40罐 | 1000kW | 4500kW |
| 单炉年产量 | t | 170 | 357 | 375 | 500 | 660 | 2200 |
| 吨镁单耗指标 | | | | | | | |
| 白云石 | t | 13.5 | 1.2 | 11.52 | 12 | 11 | 13 |
| 硅铁 | t | 13.5 | 1.2 | 1.16 | 1.24 | 1.0 | 1.15 |
| 萤石 | t | 0.2 | 0.06 | 0.1 | 0.2 | | |
| 铝土矿 | t | | | | | | 1.3 |
| 还原罐 | 个 | 0.2 | 0.07 | 0.08 | | | |
| 电阻体 | t | | | | | 0.15 | |
| 电耗 | kW·h | 3500 | 2560 | 1950 | 1400 | 12000 | 13500 |
| 热耗 | $10^6$kJ | 2.584 | 1.67 | 1.72 | 1.94 | 0.6 | 0.8 |
| 其他指标 | | | | | | | |
| 还原周期 | h | 12 | 12 | 24 | 8 | 24 | |
| 还原罐寿命 | 月 | 4～6 | 8～10 | 9～10 | | | |
| 单罐装料量 | kg | 120 | 200 | 280～290 | 120 | | |

## 3.3. 精　炼

由电解槽或还原炉生产出的镁称为粗镁。粗镁中通常含有金属和非金属杂质，外形也不宜作为商品出售。因此，粗镁必需进行精炼处理，以提高其质量。并按用户要求铸成一定形状的镁锭。

镁的精炼方法有熔剂精炼、真空蒸馏柱炼和添加难熔金属精炼等方法。后两种方法主要用于生产高纯镁，工业上通常采用熔剂精炼法处理粗镁。

熔剂是由碱金属、碱土金属氯化物、氟化物和某些氧化物组成。熔剂的作用一是与粗镁中的非金属杂质和部分金属杂质起化学作用，将杂质带入盐类物相中，其反应如下：

$$MgCl_2+2Na=\!=\!=Mg+2NaCl$$
$$MgCl_2+2K\text{---}Mg+2KCl$$
$$2CaF_2+SiO_2=\!=\!=SiF_4+2CaO$$

二是润湿和吸附机械混合于熔镁中的固体颗粒，形成氯氧化物：

$$MgO+MgCl_2=\!=\!=Mg_2Cl_2O$$
$$5MgO+MgCl_2=\!=\!=Mg_5Cl_2O_5$$

三是精炼时在熔镁表面形成保护层，防止镁与空气接触燃烧氧化。

工业上通常采用的熔剂组成如表7所示。

表7　熔剂的化学组成

| 熔剂 | | 成分，% | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $MgCl_2$ | KCl | NaCl | $CaCl_2$ | $BaCl_2$ | MgO |
| 基础熔剂 | 用于电解法 | 38±3 | 37±3 | 8±3 | 8±3 | 9±3 | ≤2 |
| | 用于热还原法 | 51.1 | 40 | | | 8.9 | |
| 精炼熔剂 | | 基础熔剂90～94%＋$CaF_2$ 6～10%（粒度≤1mm） | | | | | |
| 覆盖熔剂 | | 基础熔剂75～80%＋硫黄粉20～25%（粒度≤1mm） | | | | | |

熔剂法精炼粗镁通常在用电或煤气、重油加热的坩埚炉中进行。坩埚由20～40mm厚的锰钢或钼钢钢板焊接或铸造而成。精炼温度达700℃时加入精炼熔剂并进行搅拌10～20min，再加热至740～750℃，然后静止10～15min，使含杂质的熔剂与镁分离，当熔镁温度降至710℃时即可铸锭。

熔剂法精炼镁的实收率在95%以上。精镁的熔剂消耗电解法一般为16～30kg/t，热还原法为100～150kg/t。

## 3.4. 废镁再生

在生产镁基合金半成品和成品过程中产生的废料如碎屑、废铸件、帽口、切屑以及汽车、飞机等废弃的含镁部件，都是再生镁的原料来源。这些废料经分类、重熔、精炼后得到的再生镁可以制成铸造用镁合金锭、阴极保护用的镁阳极、铝基和锌基合金用的镁锭等产品。

废镁回收在坩埚炉或反射炉中进行。将块状干净废料按其合金成分，与相同成分的初合金一起放于熔剂中重熔，用熔剂精炼后浇铸成锭。为获取较好质量的铸锭或铸件，可采用双联法回收废镁。即先在反射炉或坩埚炉中熔炼废镁，经精炼后将金属熔体转注到600～710℃的混合炉或坩埚炉中，再重新加熔剂精炼，并加热到750～780℃，静置30min以上，再浇铸成锭。

从各种混合金属中同样可以再生镁。例如汽车的碎片，先经磁选分离铁，然后经空气或水淘洗分离出密度比镁高的Zn、Cu、Pb、不锈钢等，从较轻的剩余部分分离

出镁、铝、塑料和橡胶等。也可采用表面漂浮法，用密度为 2.2g/cm³ 的流体，从铝的废料中分离出镁。

熔化和铸造再生镁的能耗大约是 6.7MJ/kg，而用效率最高的现行技术生产的原镁能耗为 267MJ/kg。

## 3.5. 能量消耗

虽然镁在地壳中的含量在一些结构元素中占第三位，但与镁相接近的结构金属 铝来比，镁的产量仅为铝的 2～3%，而其中近一半的镁是用于配制铝合金用的。产生这种现象的主要原因在于镁的价格比铝高（单位重量的价格约高 50～70%），而造成镁价格高的主要原因是生产镁的能量消耗比铝高 50%左右[6]。可见，节约镁的生产能耗有重大意义。各种炼镁方法能耗的对比情况示于表 8。

选用提镁方法时，究竟是采用电解法还是热还原法，主要取决于原、燃料种类和电价以及是否容易获得电力，采用的生产工艺是否先进节能。

表 8　各种炼镁方法综合能耗对比[7]

| 国别 | 厂　别 | 提镁方法 | 综合能耗 GJ/t Mg |
|---|---|---|---|
| 美国 | 道化学公司 | 海水炼镁 | 377.90 |
| | 道化学公司 | 海水炼镁改良法 | 301.40 |
| | 罗莱镁厂 | 卤水脱水电解 | 324.59 |
| | 西北合金公司 | 半连续法 | 296.90 |
| 挪威 | 诺斯克希德罗公司 | 合成氧化镁氯化电解 | 377.28 |
| | 诺斯克希德罗公司 | 卤水氯化氢气氛脱水电解 | 307.73 |
| 加拿大 | 哈雷镁厂 | 皮江法 | 357.10 |
| 法国 | 马利纳厂 | 半连续法 | 277.5 |
| 前苏联 | 乌斯基等镁厂 | 光卤石脱水电解 | 240.93 |
| 意大利 | 波尔萨诺镁厂 | 内热法 | 277.17 |
| 中国 | 南京白云石矿 | 皮江法 | 418.56 |
| | 抚顺铝厂 | 菱镁矿氯化电解 | 390.5 |

表 9　各国镁锭质量标准

| 国别 | 牌号 | 化学成分，% Mg（按差值计）≥ | 允许杂质含量≤ Fe | Si | Ni | Cu | Al | Cl | Pb | Mn | Sn | Ti | Zn | 其他分别为 | 规定杂质总计 | 注 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 中国 GB 3499—83 | Mg 1 | 99.95 | 0.02 | 0.01 | 0.001 | 0.005 | 0.01 | 0.003 | | 0.15 | | | | | 0.05 | Na / K：Mg 1 <0.01 / <0.005；Mg-2 <0.01 / <0.005；Mg-3 <0.02 / <0.005；锭重：2.5±0.2kg，9±0.5kg |
| | Mg-2 | 99.90 | 0.04 | 0.01 | 0.001 | 0.01 | 0.02 | 0.005 | | 0.03 | | | | | 0.10 | |
| | Mg 3 | 99.80 | 0.05 | 0.03 | 0.002 | 0.02 | 0.05 | 0.005 | | 0.06 | | | | | 0.20 | |
| 美国 ASTM B92—71 | 9998A | 99.98 | 0.002 | 0.003 | 0.0005 | 0.0005 | 0.004 | | 0.001 | 0.002 | | 0.001 | | 0.005 | | 在热核方面要求：Cd≤0.0001 或 0.0005；*B*≤0.00007 或 0.00003 |
| | 9995A | 99.95 | 0.003 | 0.005 | 0.001 | | 0.01 | | | 0.004 | | 0.01 | | 0.005 | | |
| | 9990A | 99.90 | 0.04 | 0.005 | 0.001 | | 0.03 | | | 0.004 | | | | 0.01 | | |
| | 9980A | 99.80 | | | 0.001 | 0.02 | | | 0.01 | 0.10 | 0.01 | | | 0.05 | | |
| 日本 JIS H2150—61 | 一级 | 99.90 | 0.01 | 0.01 | 0.001 | 0.005 | 0.01 | | | 0.01 | | | 0.05 | | | |
| | 二级 | 99.80 | 0.05 | 0.05 | 0.001 | 0.02 | 0.05 | | | 0.10 | | | 0.05 | | | |
| 前苏联 ГОСТ 804—72 | МГ96 | 99.96 | 0.004 | 0.005 | 0.0002 | 0.002 | 0.006 | 0.003 | | 0.004 | | | | | 0.03 | 所有牌号中：Na≤0.01；K≤0.005；МГ95 中：Ti≤0.014；锭重：8～10kg |
| | МГ95 | 99.95 | 0.004 | 0.005 | 0.0007 | 0.003 | 0.007 | 0.005 | | 0.01 | | | | | 0.035 | |
| | МГ90 | 99.90 | 0.04 | 0.01 | 0.001 | 0.005 | 0.02 | 0.005 | | 0.04 | | | | | 0.10 | |
| 国际 ISO | R207-59 | 99.95 | 0.003 | 0.01 | 0.001 | 0.002 | 0.01 | | 0.005 | 0.01 | 0.001 | | 0.01 | 0.01 | 0.05 | Fe+Ni+Cu≤0.005 |
| | R114-59 | 99.80 | 0.05 | 0.05 | 0.002 | 0.02 | 0.05 | | | 0.01 | | | | 0.05 | 0.20 | |

## 4. 规格标准

由于镁的用途不同，在中国和其他国家都制订有自己的镁锭标准。各国镁锭质量标准见表9。

## 5. 经济状况

### 5.1. 产 量

40～50年代，镁工业的发展主要依附于军事工业。在第二次世界大战前(1937年)世界镁产量仅为20kt。第二次世界大战爆发后，为满足军工需要，镁工业迅速发展，1943年达248.5kt。战后的前一年（1946年）大批镁厂拆毁或停产，产量降到12.1kt。1950年美国侵朝战争爆发后镁产量回升到149.4kt（1952年）。至1955年，世界镁产量又降到119.8kt[8]。

进入60年代，镁除了用于军工之外，在冶金、化工、汽车运输和机械制造等民用工业领域也被广为应用，世界镁产量稳步上升，60年代平均年递增率为7%。70年代，受能源危机影响，10年间平均年递增率为3%。进入80年代后，受国际经济形式影响，初期产量下降，1984年开始回升，1986年至1993年世界原镁产量见表10。

表10 世界原镁产量[9]，kt/a

| 国 别 | 1986 | 1987 | 1988 | 1989 | 1990 | 1991 | 1992 | 1993 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 法 国 | 13.4 | 13.6 | 13.9 | 14.6 | 14.6 | 14.1 | 13.7 | 10.0 |
| 意大利 | 7.2 | 7.2 | 6.0 | 5.8 | 5.9 | 3.9 | 1.2 | |
| 挪 威 | 56.5 | 56.9 | 50.3 | 49.8 | 47.0 | 44.3 | 30.1 | 27.3 |
| 南斯拉夫 | 4.9 | 5.9 | 6.0 | 6.3 | 7.1 | 6.4 | 3.0 | 4.0 |
| 日 本 | 8.1 | 8.2 | 9.6 | 11.4 | 12.9 | 11.5 | 7.0 | 7.0 |
| 加拿大 | 5.1 | 8.8 | 7.6 | 6.3 | 25.3 | 35.5 | 25.8 | 25.3 |
| 美 国 | 125.6 | 124.4 | 142.0 | 152.1 | 139.3 | 131.3 | 136.9 | 132.1 |
| 巴 西 | 4.4 | 5.5 | 5.9 | 5.6 | 3.7 | 7.8 | 7.3 | 7.3 |
| 前苏联 | 89 | 90.0 | 91.0 | 91.0 | 88.0 | 80.0 | 70.0 | 75.0 |
| 中 国 | 2.8 | 3.0 | 3.2 | 3.6 | 5.8 | 6.0 | 6.3 | 7.9 |
| 世界总计 | 317.0 | 323.5 | 335.5 | 346.5 | 354.6 | 340.8 | 306.3 | 295.9 |

### 5.2. 消 费

近年西方国家原镁消费结构及消费量见表11与表12。

1994年，西方国家原镁需求量达287.4kt[11]，比1993年上升14%，是有史以来最高的一年。

### 5.3. 价 格

自70年代以来，由于开拓并扩大了镁的应用范围，镁工业进入稳定发展时期，镁价随之平稳上升。以美国道化学公司镁价为例(见表13)1990年12月前镁价逐年上涨。此后，受西方经济不景气和前苏联向国际市场廉价出口镁锭冲击，镁价开始下滑，从1992年起又开始上扬，到1994年11月已恢复到历史最好水平。

表11 近年西方国家原镁消费结构，%

| 用 途 | 1987 | 1989 | 1991 | 1993 |
|---|---|---|---|---|
| 铝合金 | 57.74 | 52.91 | 56.62 | 49.98 |
| 钢铁脱硫 | 9.28 | 13.07 | 11.54 | 16.10 |
| 压铸件 | 11.27 | 11.57 | 12.61 | 15.31 |
| 球墨铸铁 | 6.02 | 6.84 | 5.63 | 5.32 |
| 金属还原 | 3.73 | 3.80 | 2.30 | 2.02 |
| 电化学 | 3.39 | 3.28 | 3.78 | 3.73 |
| 加工材 | 3.56 | 2.51 | 2.34 | 2.58 |
| 化学品 | 3.05 | 2.22 | 2.92 | 2.30 |
| 重力铸造 | 0.76 | 1.01 | 0.90 | 0.60 |
| 其他 | 7.20 | 2.79 | 1.36 | 2.06 |
| 总计 | 100 | 100 | 100 | 100 |

表12 近年西方国家原镁消费量，kt/a

| 项 目 | 1990 | 1991 | 1992 | 1993 | 1994 |
|---|---|---|---|---|---|
| 消费总计 | 252.0 | 243.5 | 257.3 | 252.1 | 287.4 |
| 其中：铝合金 | 130.6 | 137.9 | 133.8 | 126.0 | 143.0 |
| 压铸件 | 36.3 | 30.7 | 34.5 | 38.6 | 51.2 |
| 钢铁脱硫 | 28 | 28.1 | 36.6 | 40.6 | |
| 其他 | 57.1 | 46.8 | 52.4 | 46.9 | |
| 库存量 | 43.8 | 55.1 | 29.5 | 42.4 | 23.3[10] |

表13 美国道化学公司镁价变化表

| 时 间 | 1981.1～1983.5 | 1983.5～1983.12 | 1983.12～1984.7 | 1984.7～1985.12 | 1985.12～1988.6 |
|---|---|---|---|---|---|
| 美元/lb① | 1.34 | 1.38 | 1.43 | 1.48 | 1.53 |
| 时 间 | 1988.6～1988.12 | 1988.12～1990.12 | 1990.12～1991 | 1992～1994.11 | 1994.11后 |
| 美元/lb① | 1.58 | 1.63 | 1.43 | 1.53 | 1.63 |

① 1lb为0.45359237kg(1磅=1 lb)。

## 6. 用 途

镁是一种比铝更轻的轻金属，在镁的应用领域中，铝

合金约占一半，其次是钢铁脱硫和压铸件，后者是近年来镁消费增长较快的两个领域。

镁用作铝合金的添加剂，可以提高铝的机械强度，改善加工性能；镁基合金结构件，压铸件的比强度大，用于制作汽车、航空、航天工业中的零部件，可以减轻机体重量，节省运行能耗；在冶金工业中，用镁作制取钛、锆、铪、铀、钚等金属的还原剂。用镁脱硫可生产含硫低于0.015%的优质低硫钢和含硫低于0.005%的超低硫钢，比传统的碳化钙脱硫既简单又没有环保污染问题；在球墨铸铁生产中，镁被用作球化剂，可使铁中鳞片状石墨体结合成球状，成为有延展性的铸铁，用于机械制造工业；在有机合成中，应用镁的格利雅（Grignard）反应，可合成多种复杂的有机化合物；镁用于化工槽罐，地下管路及船体的阴极保护；镁还可以用作干电池，镁-海水贮存电池；由于镁的燃烧能值高，又被用于爆破装置，照明弹，燃烧弹，照相器材和焰火等。

## 参考文献


[1] 东北工学院编，《专业轻金属冶金学》，6页，中国工业出版社，北京，1961年。

[2] 徐日瑶 主编，《硅热法炼镁理论与工艺学》，4～6页，中南工业大学出版社，长沙，1988年。

[3] マグネシウム，24(5)，7(1995).

[4] *Metal Bulletin*，(7)，963(1995).

[5] 北京有色冶金设计院铝镁处编，《国外铝镁钛工业》，245～248页，中国工业出版社，北京，1974年。

[6] "World Metal Statistics Yearbook"，p. 47，1994.

[7] 武俊贤，铝镁信息，(12，总第33期)，(1986)。

[8] 轻金属，(7)，40(1992)。

[9] 张永键，轻金属，(7)，37(1989)。

[10] 李庆堵，轻金属，(12)，43(1982)。

[11] 唐帛铭主编，《有色金属提取冶金手册·能源与节能》，354～355页，冶金工业出版社，北京，1992年。

meihejin

# 镁合金　Magnesium Alloys

范靖亚　东北轻合金加工厂
蒋筑君　东北轻合金加工厂

1.　合金化元素作用…… 555
2.　合金分类…… 556
2.1.　变形镁合金…… 556
2.2.　铸造镁合金…… 558
3.　合金材制取…… 558
3.1.　熔炼工艺…… 559
3.2.　铸造工艺…… 559
3.3.　塑性变形加工…… 559
3.4.　热处理…… 560
3.5.　合金的表面保护…… 560
4.　安全与防护…… 560
参考文献…… 561

镁合金通常是指以镁为基、添加一种以上合金化元素构成的合金。镁合金通常以铸件和塑性变形制品提供，按传统概念是最轻的工程结构金属材料。

由于镁合金基体为密排六方晶格，氧化膜很疏松，故其熔铸、塑性变形加工和防蚀工艺均比铝合金的复杂。

镁合金密度低（一般约1.80g/cm$^3$），比强度和比刚度高，能承受较大的冲击、振动载荷，对碱、汽油、煤油、乙醇、苯和矿物油的耐蚀性好、易切削加工。

与铝合金相比，镁合金强度偏低，溶于除氢氟酸和铬酸之外的各种无机酸，生产成本较高。

镁合金以铸件，板、棒、型、粉、粉末冶金材，模锻件形式提供，由于其优良特性，从而一直在航空、航天、汽车、仪表、电子、化学工业中得到广泛应用，大多于常温下工作。镁合金的重要性和使用量在轻合金结构材料中仅次于铝合金，今后仍将是占有重要地位的轻合金工程结构材料。

## 1.　合金化元素作用

纯镁强度低，不能用作结构件，通常需合金化，镁合金性能基本取决于合金化后显微相的组成、结构、形态和分布。主要合金化元素有铝、锌、锰、锆、钍、锂和稀土元素（RE）。

铝是镁合金中最早的合金化元素之一，在镁中的最大固溶度为12.7%，但随温度降低而显著减少，故有热处理强化效果，主要强化相为$Mg_{17}Al_{12}$。含铝镁合金的室温强度随铝含量的增加而提高，但工业镁合金中铝含量一般不超过9%，高于此限使铸造性能、塑性加工和抗蚀性变差。铝对耐热性贡献不大。

锌是镁合金中室温强化效果最好的合金化元素之一，在镁中的最大固溶度为6.2%，但随温度降低而渐减，故也有热处理强化效果，其强化相为MgZn。工业镁合金中锌的添加量不超过6%，高于此限对铸造性能、塑性加工和抗蚀性都不利。锌对耐热性影响也不大。

锰亦是镁合金中最早的合金化元素之一，室温下锰在镁中固溶度很小，以α-Mn（基本是纯锰）、α-(MnAl)（铝溶于锰后的固溶体）相存在，热处理不强化，对室温强度和耐热性贡献都不大，但能改善抗蚀性和焊接性。锰改善抗蚀性的原因是，它能与熔体中有害杂质铁形成化合物后沉积于炉底[1,2]，故不含锆合金都程度不等含锰。锰含量不超过2%为宜，否则会因α-Mn、α-(MnAl)硬脆相增多而降低塑性。

锆是1937年联邦德国的索尔沃尔德（F. Sauerwald）发现对镁有强烈细晶作用[1]。1946年才开发出用锆合金化的工业方法。锆的开发和应用为镁合金发展做出了重要贡献。锆不与镁形成化合物，其细化机理尚未定论，一般倾向于富锆固溶体作晶核。锆在镁中最大固溶度为0.6%。由于锆的细晶作用使室温强度显著提高，锆是今后应用最广泛的合金化元素之一。冶金铸锭含锆0.6%时最合适。

钍是提高合金抗蠕变能力的最佳合金化元素，其作

用亦为索尔沃尔德30年代后期首先发现[3]。钍在镁中最大固溶度为4.5%，但随温度降低而减少，故有热处理强化效果，耐热强化相为$Mg_{23}Th_6$。钍不影响抗蚀性和焊接性，但室温强度提高不显著，特别是含钍合金在制备过程中要有特殊防护措施，故生产工艺复杂和成本高，大大限制了应用。

锂是开发超轻镁合金的唯一合金化元素，锂在镁中固溶度不随温度而变，故不能用热处理强化。锂还是唯一改变镁合金晶格类型的合金化元素，锂含量大于10%后，基体由密排六方晶格转变为体心立方晶格[2]，故使塑性显著提高，可在室温下塑性变形。含锂合金强度低，其抗蚀性随锂含量增加而变差。由于锂极易氧化，故含锂合金生产工艺复杂程度仅次于含钍合金。

稀土元素（RE）是元素周期表中镧系加钇、钪共17个元素的统称，其中镁合金常用的是混合稀土（富铈或富钕型稀土）、铈、钕和钇。稀土元素的主要作用是提高镁合金的室温、高温强度，效果随其在镁中最大固溶度的增加而增加，即按镧、铈、钕、钇的顺序越来越好（钇在镁中最大固溶度为9%）。稀土元素在镁合金中的含量一般为1.5～3.0%，强化相为$Mg_{12}RE$或$Mg_9RE$。稀土元素对镁合金的耐蚀性、焊接性影响不大，但使塑性变形加工温度范围变窄。微量稀土元素对镁合金有除气、净化和细晶作用。采用混合稀土可降低成本，但合金化效果不如铈或钕好。钪的应用处于试验室阶段。总的来说，用稀土元素合金化可得到满意的综合性能，即室温和高温强度、抗蚀性和焊接性可良好搭配，可能是今后镁合金开发和应用的重点。

铁、铜和镍是镁合金中最有害的杂质元素，在中国的变形镁合金中分别限在0.05、0.05和0.005～0.007%以下[4]，各自以纯铁、网状的$Mg_2Cu$和$Mg_2Ni$形式分布于晶界上[2]，并与固溶体基体构成微电池，引起强烈腐蚀。镁锭中Cu、Ni杂质易达标，但进一步降低铁使生产成本很高，故在不含锆合金中加锰以降低铁的有害影响。

因为锆、锰彼此间会形成稳定化合物，使各自的良好作用受损，故锰、锆互不相容，即含锆合金不加锰，反之亦然。

## 2. 合金分类

镁合金按加工工艺可分为变形镁合金和铸造镁合金两大类，也可根据主要合金化元素分为Mg-Mn系、Mg-Al-Zn系、Mg-Zn-Zr系、Mg-Th系、Mg-Li系和Mg-RE（稀土元素）系合金，按合金特性还可笼统分为室温高强镁合金、耐热镁合金、抗蚀镁合金、可焊镁合金和超轻镁合金，更甚者按含锆与否划分。还研究出PM/RS（粉末冶金/快速凝固）镁合金，但距工业生产甚远。

中国的变形镁合金和铸造镁合金牌号分别用两个汉语拼音字母MB和ZM后尾随数字来表示[4]，反映不出合金具体内容。变形合金的状态代号与变形铝合金的相同[4]。中国铸造镁合金的状态代号基本上同美国变形镁合金的，采用美国铝业协会（AA）推荐的方法[5]。镁合金尚未确立国际的牌号和状态，一些国家镁合金牌号倾向用美国材料试验学会（ASTM）推荐的方法，即两个英文大写字母（表示两个主要合金化元素）后尾随两个数字（分别为其名义含量）[1]；而合金状态代号倾向用美国铝业协会推荐的方法[1]。

### 2.1. 变形镁合金

变形镁合金工业上是以镁为基、加入一种以上合金化元素、铸锭能经塑性变形加工成制品并经适当热处理的合金，通常按主要合金化元素划分为不同的合金系（表1）。

Mg-Mn系合金 MB1是工业上最早使用的变形镁合金[6]，耐蚀性和焊接性最好[2]，但强度偏低。将MB1添加微量铈细化晶粒以提高强度，改型成MB8合金，此合金基本保持MB1优点并已完全取代MB1，可制成板材、挤压件和模锻件，是今后广泛应用的变形镁合金之一，主要用作承载力不太大、但对抗蚀性和焊接性要求高的结构件。

Mg-Al-Zn系合金 铝是主要强化元素，一般在7%以下，合金的强度随铝含量增加而提高，但抗蚀性和塑性变形能力也渐差；锌仅辅助强化，含量基本1%以下；都添加少量锰（0.5%以下）以改善抗蚀性。合金牌号有MB2、MB3、MB5、MB6和MB7[4]，其中MB2和MB3是应用很广泛的合金，以板、棒、型材和模锻件提供，多用作飞机和航天器的中等承载结构件。

Mg-Zn-Zr系合金 锌是主要强化元素，锆起细晶作用，从而显著扩大了镁合金的应用范围，其中MB15是中国工业镁合金中室温强度最高的合金，多以RS状态的挤压件和模锻件提供，也是今后广泛应用的合金，在飞机上用作结构件，如机翼长桁、翼肋、摇臂等。

Mg-Li系合金 合金密度在1.35～1.65g/cm³，锂是主要合金化元素，含量一般大于10%，在镁合金中密度最低、塑性变形能力最好、但抗蚀性最差、强度最低、生产工艺复杂性仅次于Mg-Th系合金。美国的LA141A，密度为1.35g/cm³，是工业应用中密度最低的金属结构材料[1]，比刚度仅次于铍[1]，以板材提供，制作重量轻、抗冲击、低承载的构件，但用量有限。

Mg-Th系合金 由于Mg-Mn、Mg-Al-Zn、Mg-Zn-Zr系合金耐热性不高，其强度随温度升高而显著下降，工作温度为100～150℃，故1945年美国和前苏联又恢复了含钍耐热镁合金的研究，40年代后期美国DOW化学公司首先推出了HK31A[3]，随后有HM21A（前苏联相近牌号为MA13）等工业合金，钍含量基本在3%左右。HM21A是抗蠕变能力最好的镁合金[1,3]。因为

表 1　主要变形镁合金的化学成分和最低机械性能[4]

| 合金系 | 中国合金牌号 | 外国相近牌号 | | 主要成分，% | | | | | | 制品及状态 | 室温机械性能 | | | 标准号① |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 美国 | 前苏联 | Al | Zn | Mn | RE | Zr | Mg | | $\sigma_b$ MPa | $\sigma_{0.2}$ MPa | $\delta$ % | |
| Mg-Mn | MB8 | | | | | 1.3～2.2 | Ce 0.15～0.35 | | 余量 | 板材，M (0.8～3.0mm)<br>棒材，R (φ100～130mm) | 226<br>196 | 118 | 12.0<br>2.0 | GB 5153—85 (板，GB 5154 85) (棒，GB 5155—85) |
| Mg-Al Zn | MB2 | AZ31B | MA2 | 3.0～4.0 | 0.2～0.8 | 0.15～0.50 | | | 余量 | 棒材，R (φ100～130mm) | 245 | | 5.0 | GB 5153—85 (棒，GB 5155—85) (板，GB 5154—85) (锻，ASTMB 91—87) |
| | MB3 | | MA2-1 | 3.7～4.7 | 0.8～1.4 | 0.30～0.60 | | | 余量 | 板材，M (0.8～3.0mm) | 245 | 147 | 12.0 | |
| | MB5② | AZ61A | MA3 | 5.5～7.0 | 0.5～1.5 | 0.15～0.50 | | | 余量 | 模锻件，F | 262 | 152 | 6.0 | |
| Mg Zn Zr | MB15③ | ZK60A | MA14 | | 5.0～6.0 | | | ≥0.45 | 余量 | 棒材，RS (φ100～130mm)<br>型材，RS<br>模锻件，T5 | 304<br>314<br>290 | 235<br>245<br>179 | 6.0<br>7.0<br>7.0 | GB 5153—85 (棒，GB 5155—85) (型，GB 5156—85) (锻，ASTMB 91—87) |
| Mg-Li | | LA141A | | 1.0～1.5 | Li 13.0～15.0 | ≥0.15 | | | 余量 | 板材，T7 | 130 | 105 | 10 | ASTM B 90M—85 (板，ASTMB 90M—85) |
| Mg-Th | | HM21A | MA13 | | | 0.45～1.10 | | Th 1.5～2.5 | 余量 | 模锻件，T5 | 228 | 172 | 3 | ASTM B 90M—85 (锻，ASTMB 91—87) (板，ASTM B 90M 85) |
| | | HK31A | | | | | Th 2.5～4.0 | 0.4～1.0 | 余量 | 板材，H24 (0.40～3.2mm) | 235 | 180 | 4 | |
| Mg-RE | | | MA19④ | | 5.5～7.0 | Cd 0.2～1.0 | Nd 1.4～2.0 | 0.5～0.9 | 余量 | 棒材，г/к<br>模锻件，г/к | 380<br>340 | 330<br>320 | 5<br>8 | ГОСТ 14957—76 |

① 未打括号为化学成分标准号，打括号为机械性能标准号。

② MB5 模锻件的机械性能指 AZ61A 热模锻状态下美国标准的数据。

③ MB15 模锻件的机械性能指 ZK60A 热锻后人工时效状态下美国标准的数据。

④ MA19 棒材、模锻件热塑性变形状态下的机械性能为典型值，来源于文献 [6]。

含钍合金生产工艺很复杂、大大限制了该系合金的推广和应用，其板、挤压材和模锻件仅用作航天器的耐热结构件。

Mg-RE 系合金　因含钍合金生产工艺复杂和室温强度不很高，从本世纪 50 年代开始，一些国家将高强耐热镁合金的研究转向于对 Mg Mn 系和 Mg-Zn-Zr 系合

金用稀土元素进一步合金化。美国DOW化学公司首先开发了高钇镁合金板材。前苏联对含钇镁合金系统地开展过研究[7]。东北轻合金加工厂科研所是中国较系统研究含稀土元素变形镁合金的开拓单位之一。一致公认稀土元素可进一步提高镁合金的室温强度，对耐热性的改善也有好的影响。一些国家已研究出某些Mg-Mn-RE系和Mg-Zn-Zr-RE系合金，RE含量一般在1.0～2.5%。前苏联含钕的MA19是目前工业上室温强度最高的挤压和模锻镁合金[6]，工作温度可到150～200℃。Mg-RE系合金主要以不同状态的板或挤压件提供，大多用作飞机、航天器的中等承载结构件。

## 2.2. 铸造镁合金

铸造镁合金是以镁为基、经一种以上元素合金化的熔体用铸型直接浇铸成铸件的合金。通常也是按合金化元素划分为不同的合金系，其中广泛应用的有Mg-Al-Zn系、Mg-Zn-Zr系、Mg-Zn-Zr-RE系合金，多用于航空、汽车和仪表工业上，用作形状较复杂、要求抗震、气密、耐油、能承受一定负载的铸件。

Mg-Al-Zn系合金是工业上最早(本世纪20年代)使用的镁合金[8]，铝是主要强化元素并能改善铸造流动性和充型性，锌起辅助强化作用。铝含量普遍高于变形合金的，在8%左右。自从1925年添加少量锰改善抗蚀性后，一直是广泛应用的铸造镁合金，而其中最常用的ZM5合金可热处理强化，综合性能较好。

Mg-Zn-Zr系和Mg-Zn-Zr-RE系合金中，锌是主要强化元素，锆用于细晶和削弱氢气的危害，RE（主要是铈、钕、混合稀土）用于进一步提高室温和高温强度。与变形镁合金相比，锌、锆含量相当；RE含量要高，一般在3%左右。合金牌号有ZM1、ZM2、ZM3、ZM6、ZM7和ZM8[5]，其中ZM1、ZM2常用。

Mg-Th系合金中，合金化元素含量与变形镁合金相当，HK31A是本世纪40年代后期美国DOW化学公司首先推出的变形、铸造共用合金[3]，也是抗蠕变能力最高、可焊、防渗漏、工艺最复杂的铸造镁合金，应用范围较窄。

主要铸造镁合金的化学成分、最低机械性能和其他特性见表2。

# 3. 合金材制取

镁合金材制取工序主要是熔炼、铸造、塑性变形加工(轧制、挤压、锻造等)、热处理和表面处理。

表2 主要铸造镁合金的化学成分[4,5]、最低机械性能和其他特性[9]

| 合金系 | 美国合金成分 | 相近合金牌号 | | 主要成分，% | | | | | | 制件和状态 | 室温机械性能 | | | 其他特性 | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 中国 | 前苏联 | Al | Zn | Zr | RE | Th | Mg | | $\sigma_b$ MPa | $\sigma_{0.2}$ MPa | $\delta$ % | 流动性 | 气孔倾向 | 气密性 | 焊接性 |
| Mg-Al-Zn | AZ81A | ZM5 | MJ15 | 7.8～8.0 | 0.5～0.9 | Mn>0.15 | | | 余量 | 铸件，T5 | 234 | 76 | 7 | 好 | 中等 | 中等 | 好 |
| Mg-Zn Zr | ZK51A | ZM1 | MJ18 | | 3.8～5.3 | 0.3～1.0 | | | 余量 | 铸件，T5 | 234 | 138 | 5 | | | | |
| Mg-Zn-Zr-RE | EZ33A | ZM4 | | | 2.0～3.0 | 0.3～1.0 | 2.6～3.9 | | 余量 | 铸件，T5 | 138 | 96 | 2 | 中等 | 小 | 好 | 好 |
| Mg-Th | HK31A | | | | | 0.3～1.0 | 2 | 2.6～3.8 | 余量 | 铸件，T6 | 186 | 89 | 4 | 中等 | 小 | 好 | 好 |

注：1. AZ81A、ZK51A、EZ33A、HK31A化学成分标准号为ASTM B 93M—85。

2. 铸件指砂模和永久模铸造，机械性能标准号分别为ASTM B 80—78和ASTM B 199—72。

3. 其他特性是铸造合金之间定性比较的结果。

4. 用同一铸件的熔体单独浇铸试棒并不再加工。

### 3.1. 熔炼工艺

铸造镁合金和变形镁合金的熔炼工艺基本相同。原材料为镁锭和镁合金废料，合金化元素以纯金属(铝、锌、锂、铈等)、中间合金 (Mg-Mn、Mg-Zr、Mg-Nd、Mg-Y等) 和化合物 ($MnCl_2$、$K_2ZrF_6$ 等) 加入。熔炼时一般用二号熔剂 (38～46% $MgCl_2$、32～40% KCl、5～8% $BaCl_2$、3～5% $CaF_2$) 覆盖和精炼，也发展了无熔剂保护性气氛 ($SF_6$ 或氩气等) 熔炼工艺。

工业上采用铸钢坩埚熔炼铸造镁合金。80年代前后也大多改用1～2t容量铸钢坩埚置于工频感应炉或电阻炉内熔炼和静置。

将镁锭、废料、中间合金(Mg-RE合金除外)一并装炉熔化，熔体表面始终用粉状二号熔剂覆盖和保护，在适当温度下相继加入合金化组元，搅拌、扒渣后取化学样、光谱样，化学和光谱样快速分析，调整成分后准备铸造。

### 3.2. 铸造工艺

(1) 变形镁合金　将熔炼炉的熔体转入静置炉，用块或粉状二号熔剂精炼 (含RE的合金需用 $MgCl_2$ 含量少的新型熔剂)，在铸造温度下静置一定时间 (长短取决熔体中夹渣、氧化物沉降到坩埚底部的速度和效果) 后，于保护性气氛 ($SF_6$ 气体) 下，用直接水冷半连续铸造成圆锭和扁锭。主要变形镁合金典型铸造参数见表3。圆锭最大直径，美国为 $\phi$950mm，中国为 $\phi$500mm。前苏联和中国的扁锭规格一般为 200mm×800mm。

表3　主要变形镁合金的典型铸造参数[2]

| 合金牌号 | 铸锭规格 mm | 铸造温度 ℃ | 铸造速度 m/h | 水压① MPa | 结晶器高度 mm |
|---|---|---|---|---|---|
| MB8 | $\phi$500<br>200×800 | 720～740<br>735～750 | 1.5～2.2<br>2.0～2.5 | 3～8<br>大面　小面<br>2～4　0.8～2.5 | 200<br>300 |
| MB2，MB3，MB5② | $\phi$500<br>200×800 | 710～725<br>730～745 | 1.5～2.2<br>2.0～2.5 | 3～6<br>大面　小面<br>2～5　0.7～2.5 | 200<br>250 |
| MB15③ | $\phi$500<br>200×800 | 690～725<br>720～750 | 1.5～2.2<br>2.4～3.0 | 3～8<br>大面　小面<br>2～4　0.7～2.0 | 200<br>250 |

① 水压应随水温、水源、季节而适当调节；② 扁锭中不包括MB5；③ MB15多为圆锭供应。

变形镁合金铸锭的冶金缺陷主要是熔剂夹渣、非金属渣、热裂纹和偏析，可通过提高熔炼质量和调整铸造参数来解决。氢在镁中的固溶度比铝大得多 (平均约300ml/100g Mg)[1]，故氢气气泡对镁合金不易构成缺陷。

(2) 铸造镁合金的铸造　铸造镁合金也可不配静置炉，直接在熔炼炉内精炼、静置后准备浇铸。浇铸温度的下限与变形镁合金铸造温度大体相当，但上限要高出50℃左右，实际铸造温度都高于变形镁合金。由于铸造镁合金绝大多数情况下是以铸件形式提供，故通常是用浇勺或低压导管将熔体浇铸入砂型或金属型内。90年代，金属型压铸技术取得一定应用。

浇铸温度和铸型设计对铸件质量是很重要因素。铸件的冶金缺陷和变形镁合金的相同，但与铸型设计密切相关的气孔问题一直是铸件，特别是压铸件中的难题。

### 3.3. 塑性变形加工

(1) 轧制　镁合金塑性差，厚板和薄板都多采用块片式生产，轧辊要预热到200～250℃。厚板轧制是，将均匀化扁锭铣面后，在加热炉内加热，热轧机上热轧到所需厚度再定尺剪切。热轧中应严格控制开轧温度、加工率和终轧温度。热轧板厚度为6～40mm。镁合金薄板也因塑性差等原因不用冷轧而改用温轧，即将10mm厚的热轧坯板在合适温度下轧制，其中又可细分为粗轧、中轧和精轧。温轧中，加热温度和时间均低于热轧的，亦不采用冷却润滑剂，基本用道次多、道次加工率小的工艺。MB2、MB3、MB8薄板可温轧至1mm左右厚。

(2) 挤压　MB8、MB2、MB15的挤压件通常是棒、型材，基本不提供管、线材。挤压的生产工艺比板材的要简单。为提高薄壁小型材特别是MB15的强度，可采用一次挤压工艺。棒材最大直径可到130mm，小型材壁厚最薄可到1mm。型材通常需带温矫直。主要变形镁合金的典型挤压工艺示于表4。

表4　主要变形镁合金的典型挤压工艺[2]

| 合金牌号 | 挤压温度，℃ | 挤压筒温度，℃ | 制品流出速度 m/min |
|---|---|---|---|
| MB8 | 300～380 | 300～380 | 6～20 |
| MB2，MB3 | 250～350 | 260～370 | 1～6 |
| MB15 | 300～400 | 300～370 | 1～5 |

(3) 锻造　镁合金通常不用铸锭而用一次挤压棒材作锻坯，以模锻为主，锻造速度也较低。常用MB8、MB2、MB3和MB15合金锻造，考虑到塑性和强度，对开锻和终锻温度以及锻造次数都有控制。主要变形镁合金的典型模锻温度示于表5。

(4) PM/RS镁合金的制备　据报道[10]，美国已有材料科学工作者开发了PM/RS(粉末冶金/快速凝固)镁

表5 主要变形镁合金的典型模锻温度[2]

| 合金牌号 | 最高开锻温度,℃ | 终锻温度,℃ |
|---|---|---|
| MB2 | 440 | 280 |
| MB3, MB5 | 400 | 280 |
| MB8 | 440 | 280 |
| MB15 | 420 | 300 |

注：圆坯加热时间约以1.5mm/min计算；锻模应在400℃炉温下预热。

合金。该新型合金的工艺是，a. 将镁合金熔体在惰性气体保护下用平面流甩铸造法快速凝固出50mm宽薄带条；b. 薄带条粉碎成250～500μm的粉末；c. 粉末在包套内真空除气并被热压实；c. 热挤或热模锻成制品。试制了ZK60、AZ31、AZ91等PM/RS镁合金，其强度、延性和抗蚀性分别比同牌号冶金铸锭合金都高得多，但PM/RS镁合金尚未工业生产，若继续完善工艺和降低成本，预计在航空、航天和汽车工业中有良好前景。

### 3.4. 热处理

镁合金的热处理是为改变其冶金显微组织或力学性能或消除残余应力使制品达所需状态的处理工艺。中国变形镁合金热处理状态代号主要有M（完全退火）、$Y_2$（半冷作硬化）、C（淬火）、CS（淬火＋人工时效）、CYS（淬火＋冷变形＋人工时效）和RS(热塑性变形＋人工时效)[4]。中国铸造镁合金热处理状态代号主要有T2(铸件退火)、T4（淬火）、T5（铸态下人工时效）、T6（淬火＋人工时效)[5]。镁合金在保护性气氛中固溶，通常空气淬火。某些镁合金焊接后需退火以消除内应力。因固溶体中原子扩散速度极慢，故镁合金基本没有自然时效效果。

中国的铸造镁合金和变形镁合金常用的热处理状态和典型制度分别见表6和表7。

表6 中国铸造镁合金常用的热处理状态和典型制度[5]

| 合金牌号 | 制品 | 状态 | 典型的热处理制度 |
|---|---|---|---|
| ZM1 | 铸件 | T5 | 175～200℃/16h，空冷 |
| ZM2 | 铸件 | T5 | 300～350℃/2～8h，空冷 |
| ZM3 | 铸件 | T2 | 325±5℃/3～5h，空冷 |
| ZM5 | 铸件 | T6 | (415～420℃/14～24h，空淬)＋(175或200℃/16或8h，空冷) |
| ZM6 | 铸件 | T6 | (525～535℃/12～14h，空淬)＋(200±5℃/16h，空冷) |

表7 中国变形镁合金常用的热处理状态和典型制度[2]

| 合金牌号 | 制品 | 状态 | 典型的热处理制度 |
|---|---|---|---|
| MB2 | 所有制品 | M | 280～350℃/3～5h，空冷 |
| MB3 | 板材 | M | 250～280℃/0.5h，空冷 |
| MB5 | 板材 | M | 320～350℃/0.5h，空冷 |
| | 模锻件 | M | 320～350℃/4h，空冷 |
| MB6 | 所有制品 | M | 320～350℃/4～6h，空冷 |
| | | C | (340℃/2～4h＋380℃/4～10h)，空淬 |
| | 所有制品 | M | 350～380℃/3～6h，空冷 |
| MB7 | 挤压件 | RS | 175～200℃/16～18h，空冷 |
| | 模锻件 | CS | (410～420℃/2～6h，空淬)＋(175～200℃/8～16h，空冷) |
| | 板材 10.8～3.0mm | M | 300℃/0.5h，空冷 |
| | | $Y_2$ | 240℃/0.5h，空冷 |
| MB15 | 挤压件 | RS | 175℃/10h，空冷 |
| | 模锻件 | RS | 150℃/24h，空冷 |

### 3.5. 合金的表面保护

因氧化膜疏松多孔，镁合金在潮湿空气中易引起腐蚀，故制品在运输、库存和使用过程中均需表面保护。最常用的方法是氧化着色（通常呈金黄色），其工艺流程是酸洗→水洗→光洗→水洗→着色→水洗→烘干。着色是在重铬酸钾、铬酐、硫酸铵和醋酸混合液（60～80℃）中进行。氧化着色后的制品表面通常还需涂油，使用前除油。实际使用中，氧化着色后的镁合金制品表面还需再涂漆保护，以进一步提高其抗蚀能力。

## 4. 安全与防护

由于镁及其合金的熔体与氧有极强的亲合力，不保护情况下就燃烧，熔体与水接触甚至发生爆炸，所以镁合金熔铸过程中要特别注意安全，需有必要的安全措施以应付突发性事故。

镁合金熔铸过程中，熔剂、合金化元素、铸造用保护气体、操作工具和结晶器必须除水或干燥。预防万一，在熔炼炉或静置炉的生产现场必须有安全“排放”并“存留”熔体的应急区。轧制、挤压、锻造等热塑性变形加工过程中也应考虑防火措施。

镁合金机加工后的切屑要在固定地点妥善保管，为避免火灾，应及时压包重熔回收，若镁切屑量不多，可挖坑上埋或专人监护下烧毁。

如果出现镁合金燃烧的偶发性事故时，要保持镇静，尽力设法使燃烧体与空气即氧气源隔绝，该时可用粉状二号熔剂、干砂、石棉布覆盖住，万万不可用水或常规泡

沫灭火剂灭火，否则将扩大燃烧现场，甚至会同时伴随有爆炸发生，造成更大的损失和危害。

对从事镁合金生产的有关人员，要经常进行安全重要性、救火方法和安全设施的教育，对生产现场要经常性检查，出现事故苗头或隐患要及时解决，引以为戒并落实改进措施。

## 参 考 文 献

[1] I. J. Polmear 著，陈昌麒等译，《轻合金》，国防工业出版社，北京，1985 年。

[2] 《轻金属材料加工手册》编写组编，《轻金属材料加工手册》，冶金工业出版社，北京，1979 年。

[3] Roberts, C. S., "Magnesium and Its Alloys", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1960.

[4] 李震夏等编，《世界有色金属材料成分与性能手册》，冶金工业出版社，北京，1992 年。

[5] 周志宏等编著，《航空材料学》，上海科学技术出版社，上海，1985 年。

[6] Альтман, М. Б. и др., "Магниевыесплавы(1)", Металлургия, Москва, 1978.

[7] Лурид, М. Е. и др., "Магниевые сплавы с иттрием", Наука, Москва, 1979.

[8] Greenfield, P., "Magnesium", Mill & Boon Limited, London, 1992.

[9] 冶金工业部标准化研究所译，《1979 美国材料与试验协会标准年鉴》，第七分册，冶金工业部标准化研究所，北京，1981 年。

[10] C. F. Chang 著，范靖亚译，"高强 PM/RS 镁合金"，轻合金加工技术，(11)，39～46(1990)。

meihuahewu

# 镁化合物　Magnesium Compounds

马佩璋　化学工业部天津化工研究院


1. **概述** …… 564
2. **碳酸镁** …… 565
2.1. 性质 …… 565
2.2. 水合碱式碳酸镁的生产方法 …… 565
2.2.1. 碳化法 …… 565
2.2.2. 纯碱法 …… 567
2.2.3. 碳铵法 …… 568
2.2.4. 硫铵法 …… 568
2.3. 规格及分析方法 …… 568
2.4. 用途 …… 568
3. **氧化镁** …… 569
3.1. 性质 …… 569
3.2. 生产方法 …… 569
3.2.1. 轻质氧化镁的生产方法 …… 570
3.2.2. 重质氧化镁的生产方法 …… 571
3.3. 规格及分析方法 …… 571
3.4. 用途 …… 571
4. **氢氧化镁** …… 572
4.1. 性质 …… 572
4.2. 生产方法 …… 572
4.2.1. 石灰法 …… 572
4.2.2. 烧碱法 …… 572
4.2.3. 硫氢化物法 …… 573
4.3. 规格及分析方法 …… 573
4.4. 用途 …… 573
5. **氯化镁** …… 573
5.1. 性质 …… 573
5.2. 生产方法 …… 574
5.2.1. 六水氯化镁的生产方法 …… 574
5.2.2. 二水氯化镁的生产方法 …… 575
5.2.3. 无水氯化镁的生产方法 …… 575
5.3. 规格及分析方法 …… 575
5.4. 用途 …… 575
6. **溴化镁** …… 575
6.1. 性质 …… 575
6.2. 生产方法 …… 576
6.2.1. 中和法 …… 576
6.2.2. 直接法 …… 576
6.2.3. 复盐分解法 …… 576
6.3. 用途 …… 577
7. **碘化镁** …… 577
7.1. 性质 …… 577
7.2. 生产方法 …… 577
7.2.1. 八水碘化镁生产方法 …… 577
7.2.2. 无水碘化镁生产方法 …… 577
7.3. 用途 …… 577
8. **硫酸镁** …… 577
8.1. 性质 …… 577
8.2. 生产方法 …… 578
8.2.1. 七水硫酸镁的生产方法 …… 578
8.2.2. 无水硫酸镁的生产方法 …… 579
8.3. 规格及分析方法 …… 579
8.4. 用途 …… 579
9. **亚硫酸镁** …… 580
9.1. 性质 …… 580
9.2. 生产方法 …… 580
9.3. 用途 …… 580
10. **硝酸镁** …… 580
10.1. 性质 …… 580
10.2. 生产方法 …… 580
10.3. 用途 …… 581
11. **磷酸氢镁** …… 581
11.1. 性质 …… 581
11.2. 生产方法 …… 581
11.2.1. 磷酸一氢镁的生产方法 …… 581
11.2.2. 磷酸二氢镁的生产方法 …… 581
11.3. 用途 …… 581
12. **烷基镁化合物** …… 581
12.1. 性质 …… 581
12.2. 生产方法 …… 582

12.3. 用途 …… 582
13. 其他镁化合物 …… 582
参考文献 …… 582

## 1. 概 述[1,2]

镁在地壳中含量高、分布广，是第八个丰富元素。在自然界只以镁化合物形态存在，广泛地分布在各种矿物以及海水、盐湖、卤水中，已知有六十多种含镁矿物。具有工业开采价值的矿物以碳酸盐形式存在的有菱镁矿 $MgCO_3$、白云石 $MgCO_3 \cdot CaCO_3$；以硫酸盐和氯化物形式存在的有钾镁矾 $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$、无水钾镁矾 $2MgSO_4 \cdot K_2SO_4$、软钾镁矾 $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$、钾盐镁矾 $MgSO_4 \cdot KCl \cdot 3H_2O$、泻利盐 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$、六水泻利盐 $MgSO_4 \cdot 6H_2O$、白钠镁矾 $Na_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$、光卤石 $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$ 及氯化镁 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 等；以硅酸盐形式存在的有橄榄石 $(Mg,Fe)_2SiO_4$、滑石 $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$、蛇纹石 $3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$、海泡石 $Mg_8Si_{12}O_{30}(OH)_6(OH_2)_4 \cdot 6H_2O$；另外以羟基形式存在的如水镁石等。其中主要工业原料是菱镁矿和白云石、海水。

早在1841年，英国学者 H. G. Patterson 研制成功由白云石中提取氧化镁的方法；在1885年～1930年[3]，镁化合物的主要商业来源是菱镁矿、白云石和海水蒸发盐沉积矿。1935年开始，用蚝壳制石灰，再从海水中提取医用 $Mg(OH)_2$。后来用石灰石或白云石先制石灰，再从海水或卤水中提取 MgO 的工厂陆续兴建。随着世界工业的发展，炼钢工业所需的镁砖量迅速增加，用还原法从 MgO 中提炼镁的产量增大，各种镁盐化合物也增加了品种和用途，所以以氧化镁为代表的镁盐化合物产量逐年增长，1990年世界氧化镁总产量达 $8.3\times10^3$kt[4]，其中从菱镁矿加工制得氧化镁是 $6.5\times10^3$kt，从海水或卤水中提取的氧化镁是 $1.8\times10^3$kt，中国从菱镁矿加工制得氧化镁是 $1.1\times10^3$kt。

菱镁矿有结晶态和隐晶态或无定形两种变体，结晶态的菱镁矿一般为白色、灰白色，具有菱面体晶形，似晶质大理岩。隐晶态或无定形态菱镁矿通常比结晶态菱镁矿含有较多硅石和较少的杂质，如铁、铝、钙的氧化物。菱镁矿密度为 2.9～3.1g/cm³，硬度 4～4.5。用它作原料，在不同温度下煅烧，可生产氧化镁和死烧氧化镁。

据1965年美国矿物局统计[5]，菱镁矿的世界贮量为 $83\times10^5$kt，其中中国 $53\times10^5$kt，朝鲜 $20\times10^5$kt，美国 $0.65\times10^5$kt。表1列出了1990年世界各国加工菱镁矿以及由此而生产的氧化镁量[4]。中国菱镁矿的主要产区[6]是辽宁营口大石桥、辽宁海城、山东掖县、内蒙索伦放包等地。辽宁大石桥菱镁矿的含量一般含 MgO 41～46%，CaO 1～5.5%，$SiO_2$ 0.85～1.5%。

表1 1990年世界各国加工菱镁矿及氧化镁产量，kt

| 国　家 | 菱镁矿 | 氧化镁 |
|---|---|---|
| 前苏联 | 5000 | 1800 |
| 中国 | 3000 | 1100 |
| 朝鲜 | 3000 | 1100 |
| 前捷克斯洛伐克 | 2300 | 650 |
| 前南斯拉夫 | 370 | 150 |
| 奥地利 | 1200 | 460 |
| 希腊 | 800 | 320 |
| 土耳其 | 1200 | 230 |
| 西班牙 | 470 | 150 |
| 巴西 | 700 | 300 |
| 加拿大 | 200 | 90 |
| 印度 | 500 | 130 |
| 其他 | 300 | 60 |
| 合计 | 19040 | 6540 |

海水中含 Mg 1.30～1.35kg/m³[3,7]，盐湖卤水中含 Mg 浓度更高，有的盐湖卤水中镁盐浓度可高达30%。表2列出了1990年世界上主要国家由海水或卤水提取氧化镁的生产量[4]。

表2 1990年世界各国从海水中提取氧化镁的生产量，kt

| 国　家 | 氧化镁 |
|---|---|
| 英　国 | 180 |
| 爱尔兰 | 110 |
| 荷　兰 | 110 |
| 意大利 | 140 |
| 以色列 | 65 |
| 美　国 | 450 |
| 墨西哥 | 160 |
| 日　本 | 400 |
| 韩　国 | 45 |
| 其　他 | 100 |
| 合　计 | 1760 |

白云石一般呈白色、灰白色，具玻璃光泽，密度2.8～2.9g/cm³，莫氏硬度 3.4～4。也是制取氧化镁的重要工业原料，中国的白云石遍布各省，其含量一般是 MgO 20%，CaO 30%，$SiO_2$ 2%[6]。

镁化合物品种繁多，据1994年统计[8]，化工商品市

场上有近 90 种镁盐商品，其中最重要品种有氧化镁、氯化镁、硫酸镁、碳酸镁、氢氧化镁、氟化镁、溴化镁、硝酸镁、硅酸镁、乙酸镁、烷基镁、格利雅试剂等，这些镁化合物用途广泛，在国民经济中占重要地位，工业上产量很少的是镁的碳化物、氮化物、氢化物、磷化物、硒化物以及卤氧盐、铬酸盐、锰酸盐等。

目前世界上镁化合物的生产[9~16]正逐步向专用化产品发展，如有硅钢生产用氧化镁、阻燃剂用氢氧化镁、饲料级氧化镁、食品添加剂氯化镁、橡胶填料碳酸镁、医药级氧化镁、硫酸镁等。同时镁化合物也向高纯、超微细、物性改性等方面发展，如高纯氢氧化镁，比表面积只有通用品的 1/3，可与甲基丙烯酸甲酯复合制人造大理石；多晶透明体氧化镁可用于高温炉窑和高钠灯管制造；表面处理的氧化镁因复一层疏水膜避免了活性降低；纤维状氧化镁具有优良的耐热、绝缘、热传导和耐碱性；又开发了球状、柱状氧化镁、纤维状氢氧化镁、碱式氧化镁、碱式硫酸镁、硼酸镁和硅酸镁等。

## 2. 碳酸镁

碳酸镁[13717-00-5]在自然界以菱镁矿 $MgCO_3$、三水菱镁矿 $MgCO_3 \cdot 2H_2O$、三水菱镁矿 $MgCO_3 \cdot 3H_2O$、多水菱镁矿 $MgCO_3 \cdot 5H_2O$、水纤菱镁矿 $MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$、水菱镁矿 $4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 4H_2O$以及 $4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 5H_2O$[17]和 $4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 8H_2O$[18]化合物等形式存在。菱镁矿是制造氧化镁和镁化合物的重要原料。

### 2.1. 性　质

碳酸镁不溶于无 $CO_2$ 的水中，而溶于含 $CO_2$ 的水中生成碳酸氢盐。在不同温度和 $CO_2$ 分压下，碳酸镁可生成带有不同结晶水的碳酸镁和水合碱式碳酸镁（生产上又称轻质碳酸镁）。碳酸镁溶解度与温度、压力的关系见表 3、表 4。

表 3　18℃时碳酸镁（$MgCO_3 \cdot 3H_2O$）在不同 $CO_2$ 分压下的溶解度[19,20]

| $CO_2$ 分压，kPa | 溶解度，$MgCO_3$%（重量） |
|---|---|
| 203 | 3.5 |
| 253 | 3.74 |
| 405 | 4.28 |
| 1010 | 5.90 |
| 1621 | 7.05 |
| 1820 | 7.49 |
| 3546 | 7.49 |
| 5670 | 7.49 |

表 4　$CO_2$ 分压为 101.3kPa（1 大气压）时，碳酸镁（$MgCO_3 \cdot 3H_2O$）在不同温度下的溶解度[19,20]

| 温　度，℃ | 溶解度，$MgCO_3$%（重量） |
|---|---|
| 0 | 8.58 |
| 5 | 8.32 |
| 10 | 7.93 |
| 30 | 6.88 |
| 40 | 6.44 |
| 50 | 6.18 |
| 60 | 5.56 |

带有不同结晶水的碳酸镁常压下的溶解度是：$MgCO_3$，$1.06\times10^{-2}$g/100ml 水（常温），$MgCO_3 \cdot 3H_2O$ $17.9\times10^{-2}$ g/100ml 水（16℃）、$MgCO_3 \cdot 5H_2O$ $17.6\times10^{-3}$g/100ml 水（7℃）。

碳酸镁和碱式碳酸镁的物理性质见表 5、表 6。

碳酸镁遇酸即分解，其水溶液煮沸时可生成碱式盐，最后可部分分解成氢氧化镁。它与其他碳酸钾、碳酸铵、氯化镁等能形成各种复盐，如 $MgCO_3 \cdot K_2CO_3 \cdot 8H_2O$ [75198-51-5]、$MgCO_3 \cdot (NH_4)_2CO_3 \cdot 4H_2O$ [22450-55-1]、$MgCO_3 \cdot MgCl_2 \cdot 7H_2O$ [11140-13-9]、$2MgCO_3 \cdot MgBr_2 \cdot 8H_2O$ [75198-49-1]、$MgCO_3 \cdot MgBr_2 \cdot 7H_2O$ [75198-50-4]、$MgCO_3 \cdot Na_2CO_3$ [19086-68-1] 等。碱式碳酸镁微溶于水，能使水溶液呈碱性，$3MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$ 溶解度为冷水时 0.04g/100ml 水，热水时 0.011g/100ml 水。水合碱式碳酸镁 mol 比为 4∶1∶4时[17]，产品在 265℃时脱去结晶水，在 375℃时脱去羟基水，在 510℃时脱去 $CO_2$，最终产品是氧化镁。

### 2.2. 水合碱式碳酸镁的生产方法

碳酸镁产品主要指水合碱式碳酸镁，其分子式以 $xMgCO_3 \cdot yMg(OH)_2 \cdot zH_2O$ 表示，文献中，有确定结构组成物中的 $x$、$y$、$z$ 的比例有[17,18,23~26]1∶1∶3、4∶1∶4、4∶1∶5、4∶1∶8、3∶1∶3、3∶1∶4，对于水合碱式碳酸镁组成众说不一的主要原因是由于制造方法不同，原料不同，工艺条件如原料浓度、各种物料配比、反应温度、反应时间等不同所引起。这样也导致生成的水合碱式碳酸镁的物理化学性质有所不同，在称呼上有轻质碳酸镁和重质碳酸镁之分。生产上水合碱式碳酸镁一般以 $4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 4H_2O$ 表示，又称轻质碳酸镁。

水合碱式碳酸镁的生产方法主要有碳化法、纯碱法、碳铵法。

#### 2.2.1. 碳化法[27~29]

主要是在氢氧化镁乳浊液中通入二氧化碳反应，热解而得。根据二氧化碳进气的压力分为常压碳化和加压碳化两种。制备氢氧化镁乳浊液的主要原料是白云石、菱镁矿或海水。由于原料不同生产方法略有差异。

表5 碳酸镁水合物的物理性质[2,7,21,22]

| 性　质 | $MgCO_3$ [13717-00-5] | $MgCO_3 \cdot 2H_2O$ [5145-48-2] | $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ [14457-83-1] | $MgCO_3 \cdot 5H_2O$ [61042-72-6] |
|---|---|---|---|---|
| 密度,g/cm³ | 2.958 | | 1.85 | 1.73 |
| 熔点,℃ | 350分解 | | 165 | 在空气中分解 |
| 颜色,晶系 | 白色,三方 | 无色,三斜 | 无色至白色,单斜 | 白色,单斜 |
| 空间群 | $R\bar{3}c$ | | | |
| 晶格常数,nm | | | | |
| *a* | 0.4632 | 0.9115 | 1.2112 | |
| *b* | | 0.6202 | 0.5365 | |
| *c* | 1.5015 | 0.6092 | 0.7697 | |
| 折射率 | 1.510,1.700 | 1.458,1.473,1.501 | 1.412,1.501,1.526 | 1.456,1.476,1.502 |
| 生成热 $\Delta H^\circ_{298}$,kJ/mol | −1096 | | | |
| 摩尔熵 $S^\circ$,J/(mol·K) | 66 | | | |
| 生成自由能 $\Delta G^\circ_{298}$ kJ/mol | −1012.1 | | −1726.3 | −2199.5 |
| 摩尔热容,J/(mol·K) | | | | |
| 100K | 24.27 | | | |
| 200K | 58.03 | | | |
| 400K | 90.12 | | | |
| 600K | 107.7 | | | |

表6 碱式碳酸镁的物理性质[2,7,21,22]

| 性　质 | $MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$ [12143-96-3] | $4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 4H_2O$ [12072-90-1] | $4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 5H_2O$ [12544-02-4] | $4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 8H_2O$ [75300-49-1] |
|---|---|---|---|---|
| 密度,g/cm³ | 2.02 | | | |
| 结晶形态,颜色 | 单斜,白色 | 单斜,白色 | 单斜,白色 | 白色～灰色 |
| 折射率 | 1.488,1.534,1.556 | 1.523,1.527,1.545 | 1.508,1.510,1.516 | 1.515,1.521,1.522 |
| 晶格常数,nm | | | | |
| *a* | 1.656 | 1.011 | | |
| *b* | 0.315 | 0.894 | | |
| *c* | 0.622 | 0.838 | | |
| 空间群 | $C_2$ 或 $C_2/M$ | $P2_1/c$ | | |

以白云石为原料提取水合碱式碳酸镁和氧化镁的常压碳化法，是由英国学者H.G. Patterson，在1841年首先研究成功的，所以也叫Patterson法，加压碳化法是对Patterson法的改进。目前，世界各国普遍采用加压碳化法。加压碳化法的工艺流程图见图1。先将白云石、焦炭或无烟煤置于煅烧窑中，于1000～1200℃煅烧，生成相应的氧化物和二氧化碳气，烧成的氧化钙和氧化镁加水消化，除去残渣，消化后生成的$Ca(OH)_2$和$Mg(OH)_2$的精乳液，在碳化塔内通入经除尘、洗涤的窑气进行常压碳化，或把$CO_2$窑气压缩进行加压碳化。目的是利用$Ca(OH)_2$与$CO_2$反应生成溶解度很小的$CaCO_3$沉淀，而$Mg(OH)_2$与$CO_2$反应生成易溶的$Mg(HCO_3)_2$溶液（俗称重镁水）达到钙镁分离的目的，主要反应式如下。

$$MgCO_3 \cdot CaCO_3 \longrightarrow CaO + MgO + 2CO_2\uparrow$$
$$CaO + MgO + 2H_2O \longrightarrow Mg(OH)_2 + Ca(OH)_2$$
$$Ca(OH)_2 + CO_2 \longrightarrow CaCO_3\downarrow + H_2O$$
$$Mg(OH)_2 + 2CO_2 \longrightarrow Mg(HCO_3)_2$$

生产上碳化工序的工艺操作条件要严格控制，精乳液浓度、$CO_2$窑气浓度、压力、碳化时间、温度等因素对于碳化效果有很大影响，如精乳液浓度高，$CO_2$浓度过低，达不到一定的要求则使部分$Mg(OH)_2$不能全部转变为$Mg(HCO_3)_2$溶液，而是随$CaCO_3$进入渣中，故控制精乳液中MgO浓度在10kg/m³左右，$CO_2$气浓度在35%左右为好。如碳化温度高、时间长，又会使生成的$CaCO_3$也进一步碳化生成$Ca(HCO_3)_2$溶液混入重镁水

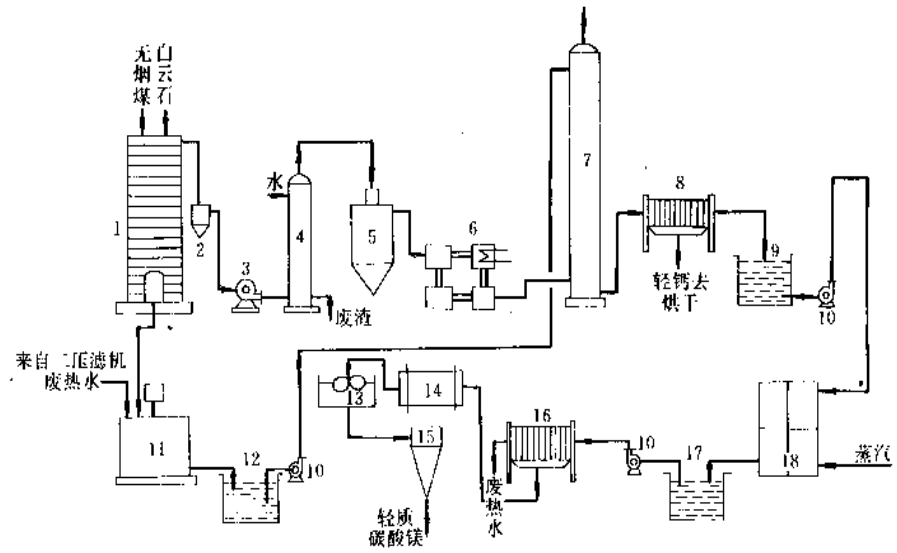



图1　碳化法生产轻质碳酸镁流程图

1—石灰窑；2—除尘器；3—引风机；4—洗气塔；5—脱水器；6—压缩机；7—碳化塔；8—一压滤机；9—重镁水池；10—离心泵；11—化灰器；12—调浆池；13—粉碎机；14—干燥器；15—旋风分离器；16—二压滤机；17—热解池；18—热解器

中，热解时影响碳酸镁质量，故碳化温度要求不高于30℃，碳化时间在40min以下。加压碳化时，$CO_2$气压力可提高至0.5～0.7MPa，这主要是提高$Mg(OH)_2$在水中的溶解度，使重镁水中的MgO浓度由常压碳化时的9kg/m³提至25kg/m³，这样既降低了生产用蒸汽消耗，又提高了碳化设备系统的生产能力和$CO_2$利用率、MgO总回收率。

碳化后的悬浊液进入过滤机，分离除去$CaCO_3$等杂质，滤液进入热解器，在102℃下热解15min左右，热解后清液含MgO 0.5g/L，反应式如下：

$$Mg(HCO_3)_2+2H_2O\longrightarrow MgCO_3\cdot 3H_2O+CO_2\uparrow$$

$$5(MgCO_3\cdot 3H_2O)\longrightarrow$$

$$4MgCO_3\cdot Mg(OH)_2\cdot 4H_2O\downarrow+CO_2\uparrow+10H_2O$$

热解生成的水合碱式碳酸镁沉淀，经过滤、干燥、粉碎、分级、包装得成品。

如用海水、苦卤作原料，首先要除去海水、苦卤中的杂质，如$Fe^{2+}$、$Mn^{2+}$、$SO_4^{2-}$等，在生产中一般采用双氧水或次氯酸钠以及氯化钙等，使生成$Fe(OH)_3$、$MnO(OH)_2$和$CaSO_4$沉淀，主要反应如下：

$$2Fe^{2+}+ClO^-+H_2O+4OH^-\longrightarrow 2Fe(OH)_3\downarrow+Cl^-$$

$$Mn^{2+}+ClO^-+2OH\longrightarrow MnO(OH)_2\downarrow+Cl^-$$

$$SO_4^{2-}+Ca^{2+}\longrightarrow CaSO_4\downarrow$$

精制后的海水或经稀释和精制的卤水中加入含有效氧化钙80kg/m³左右的石灰乳，使氢氧化镁沉淀，其沉淀物用大量水洗涤至洗水中$Cl^-$含量不大于每ml精液耗用6ml 0.1mol/L $AgNO_3$液时，即成精镁乳。反应式为：

$$MgCl_2+Ca(OH)_2\longrightarrow Mg(OH)_2\downarrow+CaCl_2$$

石灰石与煤配以一定比例，在石灰窑内于1000～1200℃下焙烧，使生成生石灰和二氧化碳气，$CO_2$浓度达35%以上。

制备精镁乳以后的碳化、热解、干燥等过程与以白云石为原料的碳化法相同。

如用菱镁矿作原料，生产方法与以白云石为原料的碳化法相同，此外，还可用另一种碳化法，即先把菱镁矿煅烧，得到的氧化镁加以粉碎，用水消化，生成的浆液在高压釜中，于大于0.5MPa的压力通入$CO_2$进行碳化，生成$Mg(HCO_3)_2$溶液，压滤去除杂质，再煮沸分解，生成碱式碳酸镁沉淀，分离后干燥得成品。

### 2.2.2. 纯碱法[30～34]

以可溶性镁盐如苦卤、氯化镁、硫酸镁等溶液为原料，与纯碱反应制得。

生产流程见图2。

以含$MgCl_2$ 100～180kg/m³，在30～35°Bé(°Bé与密度$\rho$的换算关系：密度大于1g/cm³时　$\rho=145/(145-°Bé)$g/cm³；密度小于1g/cm³时　$\rho=140/(130+°Bé)$g/cm³)的苦卤作原料，先将其稀释至20°Bé左右，并且加热至50～60℃，放入反应器中，在搅拌情况下，慢慢地加

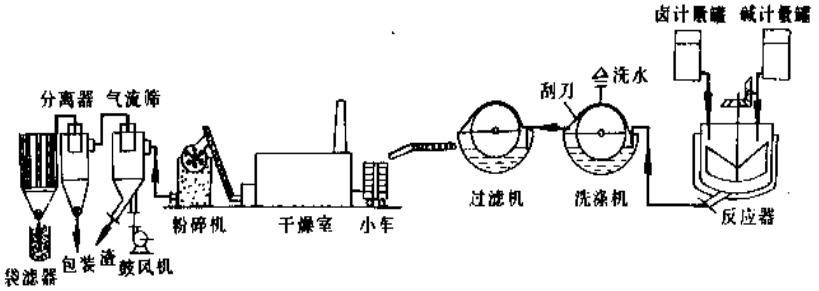



图2 纯碱法生产轻质碳酸镁流程图

入经预热至50～60℃，密度为20°Bé左右的纯碱液，随着反应进行溶液逐渐变稠，直至又恢复流动性时停止搅拌，反应温度始终维持在55℃。反应式如下：

$$5MgCl_2+5Na_2CO_3+5H_2O\longrightarrow$$
$$4MgCO_3\cdot Mg(OH)_2\cdot 4H_2O+10NaCl+CO_2$$
$$5MgSO_4+5Na_2CO_3+5H_2O\longrightarrow$$
$$4MgCO_3\cdot Mg(OH)_2\cdot 4H_2O+CO_2+5Na_2SO_4$$

反应完成后，过滤，用热水洗涤至洗水中$Cl^-$含量不大于每ml清液耗用6ml 0.1mol/L $AgNO_3$液，干燥、粉碎、分级、包装即得成品。

有的工厂采用硫酸镁溶液作原料，硫酸镁是用粒径为0.1～0.2mm的菱镁矿粉溶于28%的硫酸中，得到硫酸镁溶液，其中$Fe^{2+}$用漂白粉氧化使生成$Fe(OH)_3$沉淀，分离净化后的硫酸镁溶液与10～12%的纯碱溶液作用生成碳酸镁沉淀，把沉淀浆液用直接蒸汽加热到沸腾，通过这样蒸煮后的沉淀组成，按下式生成化合物：

$$4MgSO_4+4Na_2CO_3+4H_2O\longrightarrow$$
$$3MgCO_3\cdot Mg(OH)_2\cdot 3H_2O+4Na_2SO_4+CO_2$$

沉淀经过滤、洗涤、干燥即得成品。

采用纯碱法主要生产质量要求较高的产品，由于纯碱价格比较昂贵，成本较高。

### 2.2.3. 碳铵法[35～37]

碳铵法是用可溶性镁盐溶液与碳酸氢铵反应制得产品。生产工艺条件如反应原料液的组成、浓度、加料方式、反应温度与时间等直接影响水合碱式碳酸镁的产品质量与产率。生产中一般控制反应原料液$Mg^{2+}$浓度在16～25kg/m³，反应温度以65～85℃，反应时间1～4h为宜，原料中如有$Fe^{2+}$、$Mn^{2+}$、$Ca^{2+}$、$SO_4^{2-}$等杂质应预先除去，反应中生成的铵盐可以回收。其反应式是：

$$MgCl_2+2NH_4HCO_3\longrightarrow Mg(HCO_3)_2+2NH_4Cl$$
$$Mg(HCO_3)_2+2H_2O\longrightarrow MgCO_3\cdot 3H_2O\downarrow+CO_2\uparrow$$
$$5(MgCO_3\cdot 3H_2O)\longrightarrow$$
$$4MgCO_3\cdot Mg(OH)_2\cdot 4H_2O\downarrow+CO_2\uparrow+10H_2O$$

该法的优点是工艺过程简单，易于操作控制，制得的产品过滤性能良好。缺点是铵盐虽可回收，但因$Mg^{2+}$含量较高，只能作廉价农肥。

### 2.2.4. 硫铵法

硫铵法是由菱镁矿为原料，以硫酸铵做转化剂来制造碱式碳酸镁和氧化镁的方法，该法的反应原理是：

$$MgCO_3\xrightarrow{\triangle}MgO+CO_2\uparrow$$
$$MgO+(NH_4)_2SO_4\longrightarrow MgSO_4+2NH_3\uparrow+H_2O$$
$$5MgSO_4+5(NH_4)_2CO_3+5H_2O\longrightarrow$$
$$4MgCO_3\cdot Mg(OH)_2\cdot 4H_2O+5(NH_4)_2SO_4+CO_2\uparrow$$

该法的优点是硫酸铵转化剂可循环使用，无二废污染。可根据工艺条件的改变生产各种规格或高纯度的轻质碳酸镁、氧化镁、硫酸镁。中国有大量的菱镁矿，所以该法对中国是既经济又有发展前途的方法，已在中国实现工业化。

## 2.3. 规格及分析方法

各国和各地区的碳酸镁产品都有自己的规格，不完全相同，又不同来源和用途的碳酸镁产品也具有不同的规格。表7列出了日本、印度、中国生产的水合碱式碳酸镁的产品标准，分析方法按其国家标准要求进行。

## 2.4. 用 途

碳酸镁用作橡胶的填充剂和增强剂，能提高橡胶制品的产量和质量，又可作耐高温的防火保温材料、防火涂料、制造镁盐和氧化镁的原料、食品添加剂、化妆品原料、农药和医药品载体以及应用于印刷油墨、陶瓷、玻璃、颜料、塑料等工业。

表7　水合碱式碳酸镁的产品标准[38]

| 项　　目 | | 指　　标 | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | JISK 1413—85（日本） | | | IS 1420—72（印度） | | | GB 1612—88（中国） | | |
| | | 特　级 | 一　级 | 二　级 | 特　级 | 一　级 | 二　级 | 优等品 | 一等品 | 合格品 |
| 水分，% | ≤ | 2.0 | 3.0 | 4.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 3.0 | 4.0 |
| 盐酸不溶物，% | ≤ | 0.1 | 0.5 | 0.5 | 0.1 | 0.1 | 0.05 | 0.1 | 0.15 | 0.20 |
| 氧化钙，% | ≤ | 0.2 | 1.0 | 3.0 | 1.0 | 1.0 | 1.6 | 0.43 | 0.70 | 1.0 |
| 氧化镁，% | | 41 | 40 | 38 | 40～43.5 | 40～43.5 | 40～43.5 | 41.0 | 40.0 | 38.0 |
| 硫酸盐（以 $SO_4$ 计），% | ≤ | | | | | 0.2 | | 0.10 | 0.15 | 0.30 |
| 氯化物（以 Cl 计），% | ≤ | | | | | 0.2 | | 0.1 | 0.15 | 0.30 |
| 铁（以 Fe 计），% | ≤ | 0.1① | 0.5① | 1① | 0.1① | 0.1① | | 0.02 | 0.05 | 0.08 |
| 锰（以 Mn 计），% | ≤ | | | | | 0.004 | | 0.004 | 0.004 | |
| 灼烧失量，% | | 54～58 | 54～58 | 52以上 | 58以上 | 58以上 | 58以上 | 54～58 | 54～58 | >52 |
| 水溶物，% | ≤ | 0.7 | 1.0 | | | | | | | |

① 是以 $Fe_2O_3+Al_2O_3$ 计的含量。

## 3. 氧化镁

氧化镁 [1309-48-4]，MgO。自然界中以游离形态方镁石矿存在，它是镁化合物中最重要的品种，产量大、品种多、应用面广，菱镁矿、白云石、海水、卤水、盐水是生产氧化镁的主要原料。据1986年统计，世界上氧化镁生产的原料来源63%是由结晶菱镁矿制得，10%是来自于微晶沉积菱镁矿，27%是以海水、卤水和盐水为原料生产。中国矿物资源丰富、品位好，用菱镁矿生产氧化镁占总产量的97%，生产轻质氧化镁和碳酸镁的有20多个厂家，据1993年报道[39]年产轻质氧化镁约12kt，轻质碳酸镁约15kt。

### 3.1. 性　质

氧化镁是白色疏松粉末，无臭、无味、无毒，密度是3.58～3.9g/cm³，2800℃下熔融，它的物理化学性质如容重、化学活性、吸附性、导热性等和生成氧化镁时的初级粒子、煅烧时间、温度和原料中杂质有关，在900℃下煅烧生成的氧化镁，化学活性很好，能迅速溶于稀酸中，在冷水中迅速水化生成氢氧化镁，也很易吸收空气中水分和 $CO_2$，逐渐转变为碱式碳酸镁。在1400℃以上煅烧生成的氧化镁，化学活性很低，在室温下只能与强酸反应，极细的粉末才能与水蒸气和 $CO_2$ 反应。如在2750℃左右煅烧生成的熔融氧化镁，成为很硬的固体，具有耐酸、耐水性。氧化镁的化学活性可以用吸碘值表示，化学活性愈大，吸碘值愈大，也愈轻质。一般吸碘值在20～180mg/g间波动。氧化镁的轻质、重质之分，可以用视比容表示，视比容在5ml/g以上者为轻质氧化镁，测定方法是1克氧化镁放在25ml甲苯中，占有的体积应不少于6ml。

氧化镁在1850℃、101.3kPa气压下很容易被炭还原为镁蒸气。表8列出了氧化镁的物理性质。

表8　方镁石型氧化镁的物理性质[2,7,21,22]

| 性　　质 | MgO |
|---|---|
| 密度，g/cm³ | 3.65 |
| 熔点，℃ | 2800 |
| 沸点，℃ | 3600 |
| 颜色，晶系 | 无色透明，立方 |
| 生成热 $\Delta H^\circ_{298}$，kJ/mol | −601.7 |
| 摩尔熵 $S^\circ$，J/（mol·K） | 27 |
| 生成自由能 $\Delta G^\circ_{298}$，kJ/mol | −569.44 |
| 摩尔热容，J/（mol·K） | |
| 100K | 8.36 |
| 200K | 27.35 |
| 400K | 42.55 |
| 600K | 47.22 |
| 800K | 49.61 |
| 1500K | 53.32 |
| 热导率，W/(m·K) | |
| 27℃ | 60.0 |
| 127℃ | 43.1 |
| 227℃ | 32.1 |
| 电阻率，Ω·cm | |
| 27℃ | $1.3\times10^{15}$ |
| 727℃ | $2\times10^{7}$ |
| 1727℃ | $4\times10^{2}$ |
| 莫氏硬度 | 5.5 |
| 熔融热，kJ/mol | 77.4 |

### 3.2. 生产方法

氧化镁的生产方法有煅烧法、碳化法、纯碱法、石灰法、碳铵法、氯化镁水解法，原料有菱镁矿、白云石、海

水、潮水、卤水、氯化镁等。生产方法与原料是相关的，如用菱镁矿、白云石作原料，生产方法主要采用煅烧法、碳化法、碳铵法；如用海水作原料，主要采用石灰法；如用卤水作原料，主要采用石灰法、纯碱法、碳铵法。无论用何种原料与何种生产方法，除菱镁矿直接煅烧法、氯化镁水解法以外，其他各种方法都有生成轻质碳酸镁或氢氧化镁的中间产品，都要经过煅烧才能制得氧化镁，所以不同规格的氧化镁产品和原料种类、杂质含量、生产方法、工艺条件、煅烧温度等因素有关。

氧化镁产品有重质、轻质之分，生产方法也分为重质氧化镁的生产方法与轻质氧化镁的生产方法。

### 3.2.1. 轻质氧化镁的生产方法

3.2.1.1. 碳化法 用白云石煅烧产物经消化、碳化、热解、过滤工序制得的轻质碳酸镁，含水在85%左右，在煅烧炉中加热，温度控制在850～900℃，煅烧温度可视需要而定，它对氧化镁成品的物理性能有很大影响。轻质碳酸镁受热分解，冷却、粉碎、分级即得成品，生产流程见图3，反应式如下：

$$4MgCO_3\cdot Mg(OH)_2\cdot 4H_2O \longrightarrow 5MgO+4CO_2+5H_2O$$

3.2.1.2. 石灰法[40~44] 采用海水、盐湖卤水、光卤石加工的最终母液为原料，利用 $Ca(OH)_2$ 的溶解度（25℃时 1.6kg/m³）比 $Mg(OH)_2$ 的溶解度（20℃时 0.019kg/m³）大得多的特点，在含有 $MgCl_2$ 溶液中加入石灰乳，使析出 $Mg(OH)_2$ 沉淀，其沉淀物经过滤、洗涤、煅烧，根据原料液浓度的不同，沉淀、洗涤和干燥条件不同，制得不同品级的氧化镁。其中与氧化镁品级最有关的是

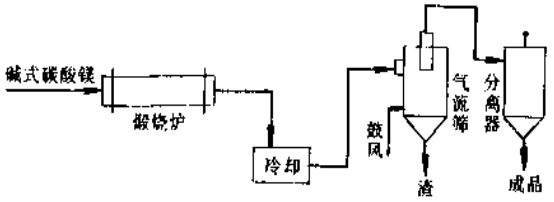



图3 碳化法生产轻质氧化镁流程图

煅烧温度，如煅烧温度低，产品相对密度小，视比容大，吸碘值高，产品活性好。如煅烧温度高、时间长，则生成重质氧化镁。

图4是美国“Kaiser Refractories”工厂从海水中制取氧化镁的生产流程，它的特点是滤过海水通过装有煅烧白云石层的贮槽，除去溶解在海水中的 $CO_2$ 和碳酸氢钙。在第一反应器中加入煅烧白云石，沉淀 $Mg(OH)_2$ 同时使 $SiO_2$、$Fe_2O_3$ 以及其他固体杂质析出，再通过第二反应器。从第二反应器出来的泥浆，进入耙式选粒器，弃去泥渣。$Mg(OH)_2$ 浆液在两个增稠器中进行逆流洗涤后过滤，得到的滤饼生产三种产品，一种是在平底炉煅烧而制得活性氧化镁；一种是在方镁石炉中于1850℃煅烧2.5～4h而得的方镁石；第三种是制备粒状氧化镁，通过球磨机粉碎、混合机加水、在压块机中14MPa下压成团块，在转炉中把团块煅烧2h后冷却，破碎得 MgO 含量在98%以上的粒状氧化镁。按上述工艺流程，每制得1t MgO 需耗用273m³海水和1t 煅烧白云石（含有38～40% MgO）。

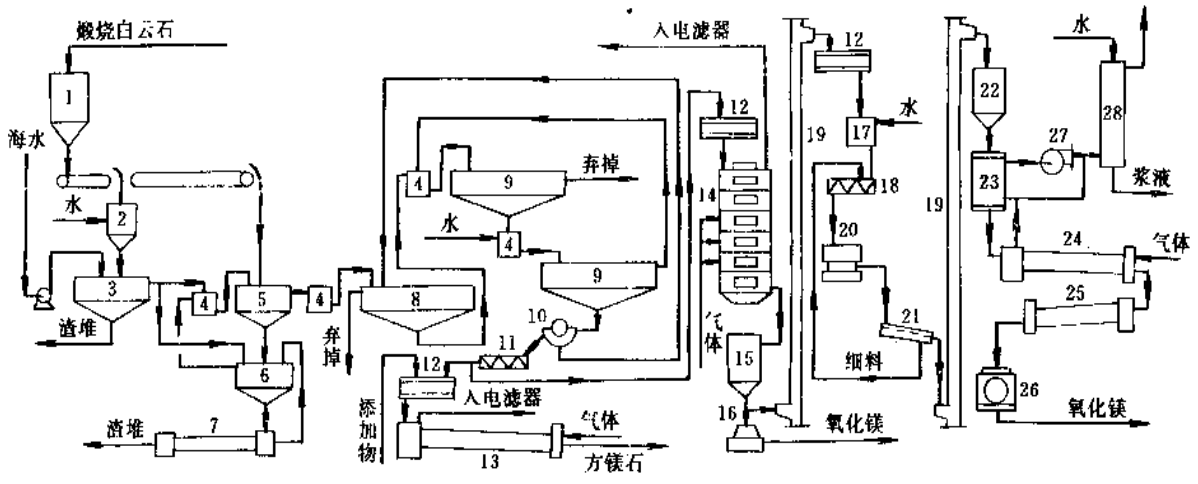



图4 美国“Kaiser Refractories”厂从海水生产氧化镁的流程

1—煅烧白云石槽；2—白云石浆液贮槽；3—白云石贮槽；4—贮槽；5—第一反应器；6—第二反应器；7 耙式选粒器；8—增稠器；9 洗涤增稠器；10—真空过滤机；11—螺旋送料器；12—球磨机；13—方镁石炉；14 11层平底炉；15 氧化镁槽；16—细粉碎机；17—混合机；18—螺旋输送机；19—提升机；20—压块机；21—筛子；22 团块槽；23—预热器；24—团块煅烧炉；25—冷却器；26—破碎机；27—鼓风机；28—捕尘器

3.2.1.3. 纯碱法[28,45,46]　碳酸钠和盐卤或硫酸镁溶液在25～35℃下反应，生成沉淀物熟化、水解生成轻质碳酸镁，离心分离后，在700～900℃下进行煅烧约1h，密闭冷却后即得成品，流程见图5。此产品的活性、视比容与煅烧温度有关，煅烧温度愈高，产品活性和视比容愈小。

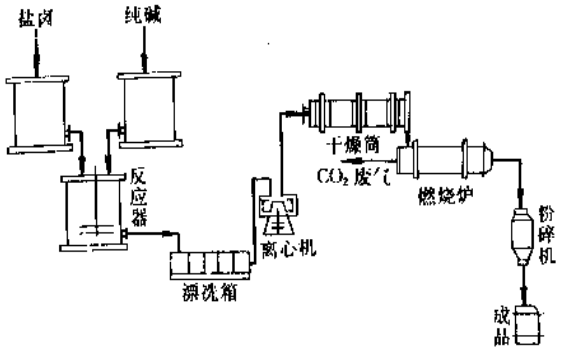



图5　纯碱法生产轻质氧化镁流程图

3.2.1.4. 碳铵法　用碳酸氢铵代替纯碱与盐卤或硫酸镁反应生成轻质碳酸镁，根据氧化镁质量要求可采取相应的煅烧温度，一般控制在700～800℃之间，煅烧至MgO含量大于97%时密闭冷却，粉碎，分级包装。

沉淀反应的母液中的氯化铵或硫酸铵进行蒸发冷却回收，如用盐卤作原料，母液中尚含氯化钠，采用先蒸发除去滤液中水分，结晶出氯化钠，然后再冷却析出氯化铵。

### 3.2.2. 重质氧化镁的生产方法

3.2.2.1. 煅烧法　以菱镁矿、白云石、氢氧化镁、水合碱式碳酸镁为原料，以煅烧菱镁矿为例：

如在700～1000℃间煅烧菱镁矿，由于菱镁矿在640℃左右就分解出$CO_2$，生成氧化镁，所以生成物称苛性菱镁矿、菱苦土、煅烧镁等，它具有很高粘结性，可用于制造水泥和建筑材料。

如在1400～1800℃间煅烧菱镁矿，$CO_2$完全失去，氧化镁形成没有活性的方镁石，称死烧菱镁矿、重烧菱镁矿、镁熔块、镁砂等，具有很高耐火度，可用于制造耐火材料。

如在2500～3000℃间煅烧菱镁矿，菱镁矿熔融，冷却后凝固成为熔融氧化镁，称电熔氧化镁，由发育完好的方镁石晶体组成，可用于制造绝缘和高级耐火材料，制成镁坩埚和耐火炉。生产电熔氧化镁对菱镁矿质量有较高的要求，有的工厂就采用合成方法先制得高纯度氢氧化镁，然后再进行电熔。

煅烧是在竖炉、回转炉、多层机械炉、沸腾炉中进行，电熔级氧化镁生产在电弧炉内进行。

3.2.2.2. 氯化镁水解法[47～49]　氯化镁水解和氧化作用都可生成氧化镁。反应式如下：

$$MgCl_2+H_2O \rightleftharpoons MgO+2HCl$$
$$2MgCl_2+O_2 \rightleftharpoons 2MgO+2Cl_2$$

如果是六水氯化镁，加热到500℃时，先脱去一部分结晶水，生成$MgO\cdot 2MgCl_2\cdot H_2O$，然后转变为羟基氯化镁Mg(OH)Cl，高于500～510℃时，Mg(OH)Cl再分解生成MgO。

$$MgCl_2+H_2O \rightleftharpoons Mg(OH)Cl+HCl$$
$$Mg(OH)Cl \rightleftharpoons MgO+HCl$$

生产上是把含高浓度的氯化镁溶液以切线方向喷入垂直的圆筒内，筒内反应温度控制在500～600℃，使$MgCl_2$与水蒸气直接反应生成MgO和HCl，如水解在惰性气流中进行，使析出的氯化氢气体不断地随惰性气流排除，氯化镁分解更完全，MgO结晶从圆筒底部流出，HCl在吸收柱内富集。

氯化镁水解法在美国已有大规模生产。

该法优点是MgO纯度可达99%以上，这是由于生成的MgO结晶中杂质如钙、钠、钾等氯化物可用水洗涤除去，在洗涤时虽然部分MgO又转变成$Mg(OH)_2$，但经过滤、煅烧，使$Mg(OH)_2$又转变为MgO，故MgO产品纯度较高。该法缺点是设备要求、燃料消耗都较高。

## 3.3. 规格及分析方法

氧化镁品种多，规格不一，各国及各地区生产厂家又有本国、本厂的品种规格。

表9列出了前苏联和中国的国家标准，分析方法按其国家标准要求进行，其中014K筛网的筛子是符合ГОСТ 3584—73的规定。用吸碘值大小来测定MgO活性的大小，采用的分析方法是用定量MgO吸收碘液后，再用硫代硫酸钠滴定。

## 3.4. 用　途

氧化镁可作为耐火材料，如制造陶瓷、镁碳砖、镁坩埚、耐火砖等；作为建筑材料，它与氯化镁或硫酸镁溶液混合在一起，制成镁氧水泥或轻型绝热板等；在冶金工业，用硅铁或碳在2000℃时还原氧化镁制得金属镁；在炼钢工业，作硅钢板退火用隔离剂；在橡胶工业作硫化促进剂与活化剂；在医药上用作抗酸剂和轻泻剂中和胃酸过多或治疗十二指肠溃疡；在油漆、造纸工业作填料；在农业上可作为奶牛饲料添加剂，具有增加牛奶产量的功能，又是植物必不可少的肥料，可使甘蔗、葡萄增产；在化妆品工业中可作保色剂和干燥剂；另外还可作有机化学品的催化剂、塑料工业的阻燃剂、轻工业的磨光剂、粘结剂等。

表9 氧化镁产品标准[38]

| 项目 | | 指标 | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | ГОСТ 844—79（前苏联） | | | | GB 9004—88（中国） | | |
| | | A 活性级 | B 一级 | B 二级 | B 国家级 | 优等品 | 一等品 | 合格品 |
| 氧化镁含量，% | ≥ | 90 | 90 | 89 | 93 | 95.0 | 93.0 | 92.0 |
| 灼烧失量，% | ≤ | 7.5 | 7.5 | 8.5 | 5.5 | 3.5 | 5.5 | 5.5 |
| 氧化钙含量，% | ≤ | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 1.2 | 1.0 | 1.5 | 2.0 |
| 盐酸不溶物，% | ≤ | 0.15 | 0.15 | 0.2 | 0.1 | 0.1 | 0.15 | 0.20 |
| 氯化物（以Cl计），% | ≤ | 0.085 | 0.035 | 0.08 | 0.035 | 0.035 | 0.070 | 0.15 |
| 硫酸盐（以$SO_4$计），% | ≤ | 0.4① | 0.4① | 0.7① | 0.4① | 0.20 | 0.30 | 0.40 |
| 铁含量（以Fe计），% | ≤ | 0.1② | 0.08② | 0.3② | 0.08② | 0.05 | 0.06 | 0.10 |
| 锰含量（以Mn计），% | ≤ | 0.003 | 0.003 | 0.007 | 0.003 | 0.003 | 0.003 | 0.007 |
| 堆积密度，kg/L | | | | | | 0.45 | 0.45 | 0.50 |
| 筛余物，% | ≤ | 014K筛 | 014K筛 | 014K筛 | 014K筛 | | | |
| 100目 | | 0.1 | 0.05 | 0.1 | 0.03 | 0.03 | 0.05 | 0.1 |
| 200目 | | 0.3 | 0.45 | 0.5 | 0.45 | | | |
| 吸碘值，mg/100g MgO | | 75 | | | | | | |

① 指标是以$SO_3$计。

② 指标是以$Fe_2O_3$计。

## 4. 氢氧化镁

氢氧化镁 [1317-43-7]，$Mg(OH)_2$。自然界中氢氧化镁以游离形态水镁石矿存在。工业上采用合成的方法进行生产。

### 4.1. 性 质

氢氧化镁易溶于酸和氯化铵溶液中。在20℃时，在水中的溶解度0.019kg/m³，100℃下为0.04kg/m³，25℃下$Mg(OH)_2$的溶度积是$5.5\times10^{-12}$。$Mg(OH)_2$沉淀pH值为10.5，密度为2.36～2.40kg/L，它易吸收空气中的$CO_2$。高于500℃时$Mg(OH)_2$失水生成MgO，其物理性质见表10。

表10 氢氧化镁的物理物质[2,7,21,22]

| 性质 | 数据 |
|---|---|
| 密度，g/cm³ | 2.37 |
| 熔点，℃ | 350 |
| 颜色，晶系 | 无色，六方 |
| 折射率 | 1.561，1.581 |
| 生成热 $\Delta H^\circ_{298}$，kJ/mol | -924.5 |
| 摩尔熵 $S^\circ$，J/(mol·K) | 63.2 |
| 生成自由能 $\Delta G^\circ_{298}$，kJ/mol | -833.6 |
| 摩尔热容，J/(mol·K) | |
| 100K | 21.57 |
| 200K | 56.99 |
| 400K | 81 |
| 600K | 94.22 |
| 溶解热(25℃)，kJ/mol | -2.30 |
| 溶解自由能(25℃)，kJ/mol | 64.1 |

### 4.2. 生产方法

#### 4.2.1. 石灰法[50～56]

是在海水中加石灰乳制造氢氧化镁的方法。

首先是在经砂滤海水中加入少量石灰乳，除去在海水中以碳酸氢钙形式存在的$CO_2$，或者把海水酸化，脱气除去$CO_2$，这样可避免溶在海水中的碳酸氢钙与$Ca(OH)_2$反应生成$CaCO_3$而混于成品中。除去$CO_2$后的海水进入反应器，加入石灰乳，得到的$Mg(OH)_2$浆液在稠厚器里用淡水逆流洗涤后，在真空过滤机上过滤，得含50%水分的$Mg(OH)_2$滤饼，干燥得$Mg(OH)_2$成品，或把$Mg(OH)_2$浆液在喷雾干燥器中干燥得成品。

#### 4.2.2. 烧碱法

是在镁盐溶液中加入烧碱的方法，该法主要用于氢氧化镁成品中要求CaO含量低的情况下进行。也可用氨水代替烧碱，无论用烧碱还是氨水，其母液必须考虑回收利用。

由于用这种沉淀法制得的$Mg(OH)_2$，如操作条件控制不当会产生胶状沉淀，很难过滤，所以对于不同原料，必须严格控制其浓度，同时加烧碱、氨水或石灰乳于镁盐

溶液或海水、卤水、光卤石结晶母液中时，必须缓慢地加入，以降低反应离子的浓度，即降低溶液的过饱和度，避免生成过多的细小结晶。提高反应时温度或降低镁盐溶液酸度来提高$Mg(OH)_2$的溶解度，也是避免析出大量细小晶粒的办法。

#### 4.2.3. 硫氢化物法

在生产氯化钡的工厂，用氯化钙溶液浸取硫化钡熔体，生成氯化钡和硫氢化钡溶液与氢氧化钙沉淀，分离氢氧化钙沉淀后，再用氯化镁溶液处理氯化钡和硫氢化钡的溶液，析出氢氧化镁沉淀。为了制得容易和液相分离的氢氧化镁沉淀，采用预先用硫化氢气体来饱和硫化钡浸取溶液，使溶液pH值下降至8～8.5，向这种溶液中加入氯化镁溶液，就不会生成沉淀，把含有硫氢化钡及氯化镁溶液逐渐加热，$H_2S$逐渐逸出，加热至100℃并蒸煮，使$H_2S$气体逸出完全，由于OH 的浓度是慢慢增长，使析出易于沉降及过滤的氢氧化镁沉淀。带有氢氧化镁沉淀的氯化钡热溶液先沉降并在真空过滤机上过滤得到氢氧化镁沉淀，干燥得成品。氯化钡清液送去真空蒸发及结晶，结晶后母液返回生产流程。该法的主要反应是：

$$2BaS+CaCl_2+2H_2O\longrightarrow BaCl_2+Ba(HS)_2+Ca(OH)_2$$

$$Ba(HS)_2+MgCl_2+2H_2O\longrightarrow Mg(OH)_2+BaCl_2+2H_2S$$

### 4.3. 规格及分析方法

氢氧化镁根据用途不同，有各种专用品的企业规格，尚无统一的国家标准，见表11。

表11　阻燃剂用的氢氧化镁产品规格[55]

| 项　　目 | | 主要技术指标 (FM—31型) |
|---|---|---|
| MgO，% | ≥ | 65 |
| 水分（105°），% | | 2 |
| 密度，$g/cm^3$ | | 2.7 |
| 灼烧减量，% | ≥ | 28 |
| 吸热温度，℃ | | 305 |
| 表面颜色 | | 白色粉末 |
| CaO，Mn，Fe含量，% | ≤ | 2 |
| 盐酸不溶物，% | ≤ | 2 |

氢氧化镁产品的化学组分的分析，按其常规法进行。

### 4.4. 用　途

氢氧化镁是制造镁盐和生产金属镁的重要原料，作为碱处理剂净化水质，处理酸性废水、含重金属离子的废水和含磷废水等，又广泛应用于橡胶、塑料及不饱和聚酯和油漆等高分子材料中，特别对矿用导风筒涂布、PVC电线电缆用料、矿用电缆护套等作阻燃剂用，可代替氢氧化钠用于锅炉排烟脱硫，在燃油中添加氢氧化镁可抑制设备腐蚀，在彩色电视机中作显像管锥玻璃涂料，在制药工业作胃酸中和剂等。

## 5. 氯化镁[57,58]

氯化镁[7786-30-3]，$MgCl_2$。无水氯化镁可以与2、4、6、8、12个水结合生成相应的水合物。在工业上有价值的是六水氯化镁$MgCl_2\cdot6H_2O$ [13778-96-6]、二水氯化镁$MgCl_2\cdot2H_2O$ [19098-17-0]、无水氯化镁$MgCl_2$。具有最广泛用途的是六水氯化镁，氯化镁在海水中是一种重要组分。海水中含$Mg^{2+}$达1.3g/L，它也存在于许多天然卤水和沉积盐矿中，如美国的大盐湖，以色列死海，中国青海大柴旦盐湖、察尔汉盐湖等，在沉积盐矿中，它常以光卤石形式$KCl\cdot MgCl_2\cdot6H_2O$ [1318-27-0] 存在。

### 5.1. 性　质

六水氯化镁纯品为无色，工业品常呈黄褐色，有苦味，易潮解，易溶于水和乙醇，在118℃时失去结晶水，同时释出氯化氢，应密闭保存。二水氯化镁不稳定，在常温下能吸收空气中的水分变成六水氯化镁。六水氯化镁水解时，它又是中间产品，继续脱水可制备无水氯化镁。无水氯化镁遇潮湿空气就会“发烟”分解成HCl和$MgO\cdot MgCl_2$，在红热温度时，发生升华现象。表12列出了六水氯化镁在不同温度下的脱水情况。六水氯化镁在脱水过程中，在一定条件下，又同时发生水解反应，详见表13。氯化镁和六水氯化镁的物理性质见表14。

不同温度下，氯化镁在水中的溶解度[19]见表15。

不同温度下氯化镁在甲醇、乙醇中的溶解度见表16，氯化镁与甲醇能生成$MgCl_2\cdot6CH_3OH$ [57467-93-0]，与乙醇能生成$MgCl_2\cdot6C_2H_5OH$ [16693-00-8] 的结晶，氯化镁能与氯化钙、氯化钾、氯化铵生成复盐，如与氯化钾生成光卤石$KCl\cdot MgCl_2\cdot6H_2O$。氯化镁也能与氨气生成$MgCl_2\cdot6NH_3$ [68374-23-2]、$MgCl_2\cdot2NH_3$ [68374-24-3]、$MgCl_2\cdot NH_3$ [68374-25-4]。氯化镁与氧化镁反应可生成镁氧水泥。

表12　六水氯化镁在不同温度下的脱水情况[2]

| 温度，℃ | 脱水反应式 |
|---|---|
| 95～115 | $MgCl_2\cdot6H_2O\longrightarrow MgCl_2\cdot4H_2O+2H_2O$ |
| | $MgCl_2\cdot4H_2O\longrightarrow MgCl_2\cdot2H_2O+2H_2O$ |
| 135～180 | $MgCl_2\cdot4H_2O\longrightarrow Mg(OH)Cl+HCl+3H_2O$ |
| | $MgCl_2\cdot2H_2O\longrightarrow MgCl_2\cdot H_2O+H_2O$ |
| 185～230 | $MgCl_2\cdot2H_2O\longrightarrow Mg(OH)Cl+HCl+H_2O$ |
| 230以上 | $MgCl_2\cdot H_2O\longrightarrow MgCl_2+H_2O$ |
| | $MgCl_2\cdot H_2O\longrightarrow Mg(OH)Cl+HCl$ |
| | $Mg(OH)Cl\longrightarrow MgO+HCl$ |

表13　$MgCl_2 \cdot 6H_2O$脱水过程中，发生水解反应

| 温度，℃ | 水解反应式 |
|---|---|
| 180～230 | $MgCl_2 \cdot 2H_2O(s) \longrightarrow Mg(OH)Cl(s)+H_2O(g)+HCl(g)$ |
| 230～320 | $MgCl_2 \cdot H_2O(s) \longrightarrow Mg(OH)Cl(s)+HCl(g)$ |
| 320～550 | $MgCl_2(s)+H_2O \longrightarrow Mg(OH)Cl(s)+HCl(g)$ |
| 550℃以上 | $Mg(OH)Cl(s) \longrightarrow MgO(s)+HCl(g)$ |
| 520～700 | $MgCl_2(s)+H_2O(g) \longrightarrow MgO(s)+2HCl(g)$ |

表14　氯化镁和六水氯化镁的物理性质[2,7,21,22]

| 性　质 | $MgCl_2$ | $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ |
|---|---|---|
| 密度，$g/cm^3$ | 2.32 | 1.56 |
| 熔点，℃ | 712 | 118分解 |
| 沸点，℃ | 1412 | |
| 颜色，晶系 | 白色光泽，六方 | 无色，单斜 |
| 折射率 | 1.675，1.59 | 1.498，1.505，1.525 |
| 生成热 $\Delta H^\circ_{298}$ kJ/mol | −641.3 | −2499 |
| 摩尔熵 $S^\circ$ J/(mol·K) | | 366 |
| 生成自由能 $\Delta G^\circ_{298}$ kJ/mol | −591.8 | −2115 |
| 摩尔热容 J/(mol·K) | | |
| 100K | 40.25 | |
| 200K | 63.51 | |
| 400K | 76.06 | |
| 600K | 80.25 | |
| 溶解热(25℃) kJ/mol | −159.8 | |
| 溶解自由能(25℃) kJ/mol | −125.3 | |
| 水合热，kJ/mol | | −138.53 |

表15　不同温度下氯化镁的溶解度[19,20]

| 温　度，℃ | −15 | −30 | −15 | 0 | 10 | 25 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 溶解度，%（重量） | 14.69 | 22.19 | 31.85 | 34.61 | 34.90 | 35.36 |
| 温　度，℃ | 50 | 80 | 100 | 150 | 200 | |
| 溶解度，%（重量） | 37.20 | 39.80 | 42.30 | 51.81 | 56.80 | |

表16　不同温度下氯化镁在醇类溶液中的溶解度[19]，%（重量）

| 温度，℃ | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 乙醇中 | 3.48 | 4.16 | 5.30 | 6.89 | 9.09 | 11.35 | 13.71 |
| 甲醇中 | 13.4 | 13.6 | 13.8 | 14.3 | 15.1 | 15.9 | 16.9 |

## 5.2.　生产方法

### 5.2.1.　六水氯化镁的生产方法[59～62]

制备六水氯化镁的原料主要有两种，一种是海水或盐湖卤水晒制食盐后，制钾、提溴后的母液（俗称苦卤），母液中含$MgCl_2$ 380～410kg/m³。一种是钾光卤石提钾后的溶液，含$MgCl_2$ 280kg/m³左右。

5.2.1.1.　卤块法　把提钾或制溴后的母液进行加热蒸发，在蒸发过程中，从溶液中进一步析出如氯化钠，硫酸钙等杂质，当溶液中氯化镁浓度达到45～46%，沸点升至160℃时，停止加热，静置，以除去析出的沉淀物，然后，分别装于铁桶中，冷却时全部结晶成固体物，故这种氯化镁又称卤块。如想把氯化镁溶液蒸至更高浓度，由于要把温度提高至160℃以上，则氯化镁水解。

蒸发氯化镁溶液可采用敞开式蒸发器、真空蒸发器，也有采用浸没燃烧蒸发器。

由于卤块直接冷却结晶在铁桶内，取出使用不方便，所以有的工厂把蒸发好的氯化镁溶液放在内部用水冷却的旋转钢筒上，液体迅速凝固成一层氯化镁结晶薄层，贴在旋转钢筒内，借刮刀刮成鳞片状。

5.2.1.2.　晶体氯化镁法　把提钾或制溴后的母液先经过真空除溴器除掉剩溴后，进入液膜蒸发器中进行常压蒸发，蒸发到溶液温度达到140℃左右，进入分离器，废气用海水冷凝变成废水排除，蒸浓的氯化镁溶液在冷却池冷却，析出六水氯化镁的针状结晶，离心分离得成品。分离成品后的母液返回蒸发器循环使用，详见图6。

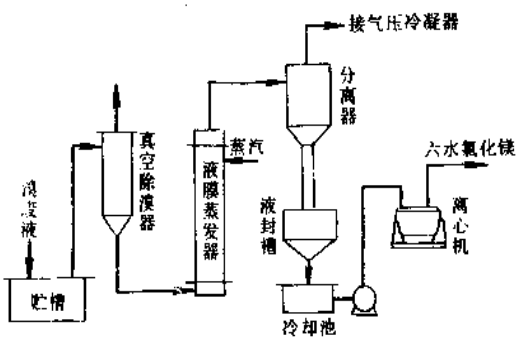



图6　晶体氯化镁法生产六水氯化镁流程图

采用晶体氯化镁法蒸发终止温度比卤块法蒸发终止

温度低20～30℃的办法，使得晶体氯化镁法可用蒸汽加热进行蒸发，得到的六水氯化镁的产品纯度也比卤块纯度高。

为了提高产品纯度和特殊需要，可采用氧化镁、碳酸镁、氢氧化镁作原料与盐酸反应生成氯化镁溶液，冷却结晶得高纯度氯化镁成品。

5.2.1.3.　加工光卤石法　光卤石 $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$，根据 $KCl\text{-}MgCl_2\text{-}H_2O$ 体系溶解度图，利用氯化镁的溶解度比氯化钾溶解度大得多的特点，采用许多不同的工艺条件分别制得氯化钾和六水氯化镁。

### 5.2.2.　二水氯化镁的生产方法

(1) 沸腾床法　以海盐生产中提溴后的母液为原料，先放在脱硫罐中加热至80℃，加入氯化钙饱和溶液，沉淀出硫酸钙除去 $SO_4^{2-}$，过滤后，把清液再经预热器预热，在0.6～0.8MPa 压力下，经喷头喷入沸腾床内，喷头结构采用加压喷雾和气流喷雾相结合的形式。经热风炉加热的热空气温度控制在260～330℃，经沸腾床底部通入。经喷头雾化的清液，遇热空气迅速脱水，沸腾床内的二水氯化镁根据压力变化 间断地出料，冷却后包装得成品。工艺流程见图7。工业上主要采用沸腾床法生产二水氯化镁。

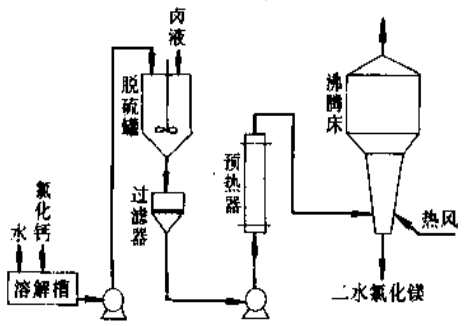



图7　沸腾床法生产二水氯化镁流程图

(2) 喷雾法　把海盐生产中提溴后母液原料，除去硫酸盐杂质后清液，用气流喷雾干燥方式得到 $MgCl_2 \cdot 2H_2O$，即气流带动原料液喷入气流喷雾干燥器中，利用热气流使原料液瞬时蒸发脱水而得。

(3) 回转窑法　系将六水氯化镁放入回转窑内，以对流热空气加热脱水得二水氯化镁。

### 5.2.3.　无水氯化镁的生产方法

(1) 脱水法　以六水氯化镁为原料，脱水分二步进行，第一步是先把六水氯化镁在100～200℃热气流下脱成 $MgCl_2 \cdot 2H_2O$，再在620～650℃ HCl 气流下脱水，得到 $MgCl_2$ 纯度达90%，由于 $MgCl_2$ 易水解，生成物中常含有一些杂质如 MgO、Mg(OH)Cl 等，所以脱水物再经熔融加碳氯化处理。

(2) 氯化法　氧化镁在还原剂如固体碳或一氧化碳的存在下，在800～900℃的温度下，通入氯气，可使生成氯化镁。作原料用的氧化镁，其杂质应尽可能地少，特别是 $Al_2O_3$ 和 $SiO_2$，因为它能消耗氯气，氯气可与 $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ 反应生成氯化物被炉气带走。有的能与 MgO 反应生成硅酸盐，如包围在 MgO 外面，能阻止氯气和 MgO 反应，氯化是在直立电炉中进行的，该法的优点是省去脱水步骤。

## 5.3.　规格及分析方法

表17列出了印度、前苏联、中国的六水氯化镁产品的国家标准，分析方法按其标准要求进行。

中国的氯化镁标准中有色度的测定。此测定方法是准确称取铂氯酸钾0.249g(即含 Pt 0.1g)和氯化钴($CoCl_2 \cdot 6H_2O$)0.2g，加12mol/L 盐酸20ml 进行溶解，加去离子水稀释至100ml 容量瓶中，摇匀，此溶液为1000号色度标准液，采用工业六水氯化镁30g 样，加去离子水40ml，加热溶解，冷却后过滤至50ml 比色管中，与定量色度标准液进行对比得出样品的色度值。

## 5.4.　用　途

六水氯化镁在建筑工业中，可以与菱苦土制成镁氧水泥，可以制人造石；在化学工业中是制造各种镁盐的原料；在冶金工业可作耐火材料和砌炉壁的粘合剂；在农业上可作棉花脱叶剂，也是豆制品的凝聚剂；在交通运输方面，可作积雪道路的溶雪剂及防尘剂；还可用于制药等工业。

二水氯化镁是六水氯化镁的中间产品，可用来作制造无水氯化镁的原料；在纺织工业中用于上浆；也可作木材浸渍用防火剂和防冻剂。

无水氯化镁主要是作为电解冶炼金属镁的原料，利用金属镁来制取各种镁合金；大量应用于冶金工业。

# 6.　溴化镁

溴化镁[7789-48-2]，$MgBr_2$，它在自然界主要存在于海水、盐湖卤水中，如以色列的死海和美国的大盐湖，存在于盐矿中的如德国的 Stassfurt 沉积矿，溴化镁有无水、六水、十水溴化镁。

## 6.1.　性　质

溴化镁易溶于水、酒精、丙酮和二乙醚中，易潮解，它在水中的溶解度见表18[12,19]。它在不同温度条件下能生成 $MgBr_2 \cdot 10H_2O$[75198-45-7]和 $MgBr_2 \cdot 6H_2O$[13446-53-2]的结晶水化物，无水 $MgBr_2$ 不能从溶液中冷却结晶析出。它能与 MgO、KBr、$NH_4Br$、$CH_3OH$、$C_2H_5OH$ 等

表 17 六水氯化镁产品标准[38]

| 项目 | 指标 | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | IS 254—62②（印度） | | | FOCT 7759-73(前苏联) | GB 8453-87③（中国） | | |
| | 一级 | 二级 | 三级 | | 优级 | 一级 | 二级 |
| 外观 | 无色 | 熔融块状，片状或晶体 | 熔融块状，片状或晶体 | 白色到浅灰色，略黄到浅棕色鳞片 | 白色 | 浅黄色到浅棕色固体 | 浅黄色到浅棕色固体 |
| 氯化镁(以 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 计)，% ≥ | 99.0 | 95.0 | 95.0 | 96 | 98.0 | 96.0 | 92 |
| 水不溶物，% ≤ | 0.01 | | | 0.2 | 0.2 | | |
| 硫酸盐(以 $SO_4$ 计)，% ≤ | 0.02 | 0.5 | 1.6 | 1.1 | 1.0 | 2.8 | 3.5 |
| 铅(以 Pb 计)，ppm ≤ | 5 | | | | | | |
| 砷(以 $As_2O_3$ 计)，ppm ≤ | 1 | | | | | | |
| 钙，% ≤ | 合格 | 合格 | | 0.14 | 0.14 | | |
| 铁(以 Fe 计)，% ≤ | 0.001 | | | | | | |
| 碱金属离子($Na^+ + K^+$ 量)，% ≤ | 合格 | | | 1.0 | | | |
| 碱金属氯化物(以 $Cl^-$ 计)，% ≤ | | 1.2 | 1.2 | | 0.60 | 0.90 | 1.20 |
| 氧化镁(以 MgO 计)，% ≤ | | 0.1 | | | | | |
| 色度(号度) ≤ | | | | 50① | | | |

① 规定1mg 铂在1L 水中所具有的色度，也为1号度。

② 一级用于医药工业，二级用于制造镁氧水泥，三级用于纺织和其他工业。

③ 用于工业。

生成相应的复盐，如 $MgBr_2 \cdot 3MgO \cdot 12H_2O$ [75300-54-8]、$MgBr_2 \cdot 3MgO \cdot 6H_2O$ [75300-55-9]、$MgBr_2 \cdot 6NH_3$ [75198-46-8]、$MgBr_2 \cdot 2NH_3$ [75198-47-9]、$MgBr_2 \cdot NH_3$ [75198-48-0]、$MgBr_2 \cdot 3C_2H_5OC_2H_5$ [29728-42-5]、$MgBr_2 \cdot 2C_2H_5OC_2H_5$ [17950-53-7]和 $MgBr_2 \cdot C_2H_5OC_2H_5$ [29906-89-6]、$MgBr_2 \cdot NH_4Br$ 等。其物理性质见表19。

表 18 溴化镁在水中的溶解度[19,20]

| 温度，℃ | −3.92 | −15.2 | −42.7 | −15.0 | −7.0 |
|---|---|---|---|---|---|
| 溶解度，%（重量） | 10.78 | 24.73 | 36.79 | 42.40 | 44.35 |
| 温度，℃ | −0.8 | 19.9 | 34.8 | 60.1 | 100 |
| 溶解度，%（重量） | 49.42 | 50.27 | 51.31 | 52.83 | 55.63 |

表 19 溴化镁的物理性质

| 性质 | $MgBr_2$ | $MgBr_2 \cdot 6H_2O$ |
|---|---|---|
| 密度，$g/cm^3$ | 3.72 | 2.0 |
| 熔点，℃ | 711 | 172.4分解 |
| 颜色，晶系 | 无色，六方 | 无色，单斜 |
| 沸点，℃ | 1230 | |
| 生成热 $\Delta H^\circ_{298}$，kJ/mol | −524 | −2410 |
| 摩尔熵 $S^\circ$，J/(mol·K) | 26 | 297 |
| 生成自由能 $\Delta G^\circ_{298}$，kJ/mol | −663 | −2056 |
| 溶解热(25℃)，kJ/mol | −185.7 | |
| 溶解自由能(25℃)，kJ/mol | −159.0 | |

## 6.2. 生产方法[63~65]

### 6.2.1. 中和法

把氢氧化镁溶解于氢溴酸中，使发生中和反应，然后加热浓缩除去过多的水分，冷却至室温即得六水溴化镁，冷至0℃以下，得十水溴化镁，如六水溴化镁在氢气流下脱水即得无水溴化镁。

### 6.2.2. 直接法

以氢氧化镁或碳酸镁为原料，加入定量水配成浆液，先通入氨气，再加入溴素使之反应，反应后溶液过滤，滤液保持在碱性条件下逐氨若干次，静置，再用氢溴酸调至酸性，用活性炭脱色，滤液浓缩后冷却即可得六水溴化镁。也可以先合成溴化铵，再加氢氧化镁等原料。

### 6.2.3. 复盐分解法

$NH_4Br$、$MgBr_2$的复盐在氢气氛下加热进行复分解，

可得到无水溴化镁。

### 6.3. 用　途

主要应用于医药工业作镇静剂；也用作干电池的原料以及有机合成、化学试剂等。

## 7. 碘化镁

碘化镁[10377-58-9]，$MgI_2$，主要靠人工方法合成，有无水碘化镁以及六水、八水碘化镁。

### 7.1. 性　质

它是白色粉末，味苦，易溶于水和许多有机溶剂中，与醇、醚、醛、酯、氨等能生成各种加成物，如与二乙醚生成 $MgI_2 \cdot 2C_2H_5OC_2H_5$ [29964-67-8]，与氨能生成 $MgI_2 \cdot 6NH_3$ 与 $MgI_2 \cdot 2NH_3$。也很易吸湿，暴露在空气中就分解为 $I_2$。应密闭贮存。在水中的溶解度见表20。在8℃以下析出十水碘化镁，在8～43℃间冷却结晶可析出八水碘化镁，在43℃以上析出六水碘化镁。碘化镁的物理性质见表21。

表20　碘化镁在水中的溶解度

| 温　度，℃ | 0 | 20 | 40 | 43 | 80 |
|---|---|---|---|---|---|
| 溶解度，%(重量) | 54.7 | 58.3 | 63.4 | 64.7 | 65.0 |
| 温　度，℃ | 120 | 160 | 200 | 215 | |
| 溶解度，%(重量) | 65.4 | 66.0 | 67.2 | 67.9 | |

表21　碘化镁的物理性质[2,7,21,22]

| 性　质 | $MgI_2$ | $MgI_2 \cdot 6H_2O$ [75535-11-4] | $MgI_2 \cdot 8H_2O$ [7790-31-0] |
|---|---|---|---|
| 熔点，℃ | 637分解 | 200分解 | 41分解 |
| 颜色，晶系 | 白色，六方 | 白色，单斜 | 白色，斜方 |
| 生成热 $\Delta H^\circ_{298}$ kJ/mol | −364 | | |
| 摩尔熵 $S^\circ$，J/(mol·K) | 130 | | |
| 生成自由能 $\Delta G^\circ_{298}$ kJ/mol | −358 | | |
| 溶解热(25℃) kJ/mol | −213.2 | | |
| 溶解自由能(25℃)，kJ/mol | −200 | | |

### 7.2. 生产方法

#### 7.2.1. 八水碘化镁生产方法

氢氧化镁与氢碘酸反应，生成的碘化镁溶液经加热浓缩，室温冷却结晶得八水碘化镁。

#### 7.2.2. 无水碘化镁生产方法

一种是八水碘化镁在碘化氢或氮气流中加热脱水而得。一种是金属镁粉在高温下与碘蒸气直接合成，在合成过程中要隔绝空气，以免生成氧化镁或氮化镁。

### 7.3. 用　途

主要作有机合成中催化剂、化学试剂、医药用。

## 8. 硫酸镁

硫酸镁[7487-88-9]，$MgSO_4$，在自然界以水合物或复合盐形式存在，硫酸镁可以与1、2、4、5、6、7、12个水生成相应的水合物，如水镁矾 $MgSO_4 \cdot H_2O$ [14168-73-1]，泻利盐 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ [10034-99-8]。另外，也常与 $Na_2SO_4$、$K_2SO_4$、KCl 等生成复合盐如白钠镁矾，$Na_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$[15083-77-9]，无水钾镁矾 $K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$ [13826-56-7]，钾盐镁矾 $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$，杂卤石 $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2CaSO_4 \cdot 2H_2O$ [15278-29-2] 等。在海水、盐湖卤水中存在的 $Mg^{2+}$ 离子，在晒盐过程中，也常以硫酸镁或白钠镁矾形式先析出。

工业上以商品出售的有七水硫酸镁和无水硫酸镁。

### 8.1. 性　质

硫酸镁无臭、无味、呈白色或无色结晶，有苦味，易溶于水，它在水中的溶解度见表22。饱和硫酸镁的水溶液在温度−3.9～1.8℃时析出十二水硫酸镁，在1.8～48.1℃时析出七水硫酸镁，在48.1～67.5℃时析出六水硫酸镁，在67.5℃以上析出 $MgSO_4 \cdot H_2O$，2、4、5水合硫酸镁不稳定，无水硫酸镁不能从水溶液中析出。由于硫酸镁水合物易处于过饱和状态和介稳状态，所以在一定的平衡条件下，可以同时存在几种硫酸镁水合物，见图8。

表22　硫酸镁在水中的溶解度

| 温度，℃ | −2.5 | 0 | 20 | 40 | 60 | 80 | 100 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 溶解度，%(重量) | 12.0 | 18.0 | 25.2 | 30.8 | 35.3 | 35.8 | 33.5 |

七水硫酸镁加热至67.5℃时，能溶于自身的结晶水中，在70～80℃时，能失去4个结晶水；加热至150℃时，硫酸镁水合物开始热解，部分生成含氧硫酸盐。

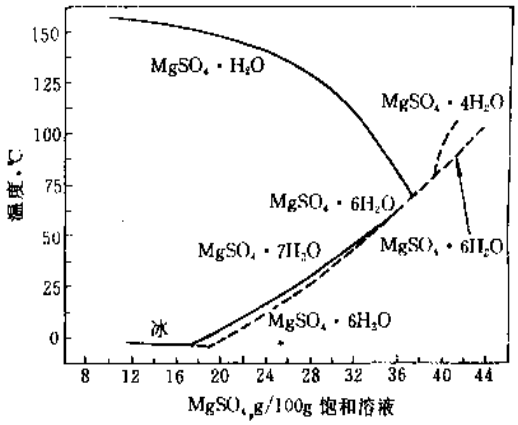



图8　$MgSO_4$—$H_2O$ 溶解度图

无水硫酸镁在空气中加热到450℃，变为碱式硫酸镁，加热到1100℃，分解成 MgO、$O_2$、$SO_2$、$SO_3$。

七水硫酸镁在空气中易风化。无水硫酸镁在空气中易潮解，应密封贮存。

硫酸镁与 MgO 反应可生成硫氧水泥，性能与氯氧水泥相似。

硫酸镁可与硫酸或氨气生成复盐如 $MgSO_4 \cdot 3H_2SO_4$ [39994-66-6]、$MgSO_4 \cdot 2NH_3 \cdot 4H_2O$ [75198-56-0] 等。

硫酸镁可被 C 或 $CH_4$ 等气还原生成 MgO。

$$2MgSO_4 + C \longrightarrow 2MgO + 2SO_2 + CO_2$$

$$4MgSO_4 + CH_4 \longrightarrow 4MgO + 4SO_2 + CO_2 + 2H_2O$$

硫酸镁的物理性质见表23。

## 8.2. 生产方法

### 8.2.1. 七水硫酸镁的生产方法[66~71]

(1) 硫酸法　以菱镁矿、白云石、蛇纹石、氧化镁、氢氧化镁或碳酸镁等为原料，加硫酸分解或中和而得。根据原料种类不同，采取各种预处理方法。如以白云石为原料，先把白云石在900℃下煅烧、粉碎后再用酸处理，温度保持在80℃左右，使反应完全、快速。过滤除掉杂质，冷却结晶，为了得到硫酸镁完好结晶，可适当加入晶种，再离心分离，于50～55℃干燥得成品。要制得高纯度的硫酸镁，则用高纯度的含镁原料，如氧化镁、氢氧化镁或碳酸镁等，其杂质如 $Fe^{2+}$、$Al^{3+}$ 等则靠加过量 MgO 来沉淀分离，流程见图9。

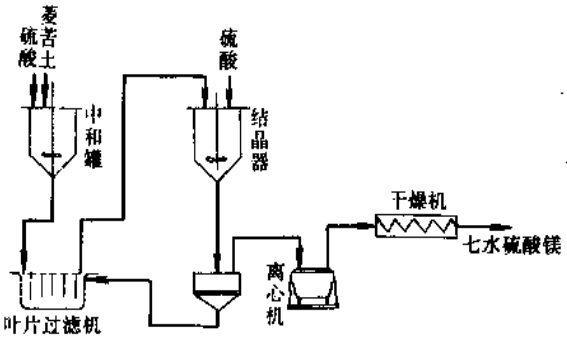



图9　硫酸法生产七水硫酸镁流程图

表 23　硫酸镁的物理性质[2,7,21,22]

| 性　　质 | $MgSO_4$ | $MgSO_4 \cdot H_2O$ | $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ |
|---|---|---|---|
| 密度,g/cm³ | 2.93 | | 1.68 |
| 熔点,℃ | | | $-6H_2O$,150,$-7H_2O$,200 |
| 颜色,晶系 | 白色,斜方 | 无色,单斜 | 无色,斜方 |
| 折射率 | 1.557,1.582 | 1.520,1.533,1.584 | 1.4325,1.4554,1.4609 |
| 生成热 $\Delta H°_{298}$,kJ/mol | −1285 | −1602 | −3388.7 |
| 摩尔熵 $S°$,J/(mol·K) | 92 | 126 | 372 |
| 生成自由能 $\Delta G°_{298}$,kJ/mol | −1171 | −1429 | −2871.9 |
| 摩尔热容,J/(mol·K) | | | |
| 60K | 16.07 | | |
| 100K | 36.32 | | |
| 200K | 73.47 | | |
| 250K | 86.19 | | |
| 溶解热(25℃),kJ/mol | −91.2 | | |
| 溶解自由能(25℃),kJ/mol | −28.9 | | |
| 熔化热(1400K),kJ/mol | 14.6 | | |
| 水合热,kJ/mol | | 29.6 | 101.5 |

(2) 结晶法　以海水或大部分海洋型盐湖卤水为原料，根据$2NaCl+MgSO_4 \rightleftharpoons Na_2SO_4+MgCl_2$体系在不同温度下的溶解度图(见图10)。先晒制食盐，在图10中，点1处溶液组成即是海水组成，在天然蒸发过程中海水组成点1向点2变化，在点2处析出氯化钠同时析出白钠镁矾；继续蒸发，溶液组成点由2向点3变化，直至点3，由于点3是不相称的，故当水分蒸发时，以前析出的白钠镁矾将会溶解而析出$MgSO_4\cdot 7H_2O$。实际上，在自然蒸发条件下，白钠镁矾常处于介稳状态，所以在蒸发过程中根本不析出白钠镁矾，而只是析出氯化钠，即点2向点3'处移动，蒸至点3'处，又同时析出$MgSO_4\cdot 7H_2O$。所以晒制食盐后的卤水可以冷却制七水硫酸镁结晶，也可以从卤水中冷冻析出芒硝$Na_2SO_4\cdot 10H_2O$，然后再蒸发，冷却得七水硫酸镁。如想制得高纯度的$MgSO_4\cdot 7H_2O$，可用海水来稀释卤水后再结晶，不同卤水组成可以有不同的提取硫酸镁的工序和产率。

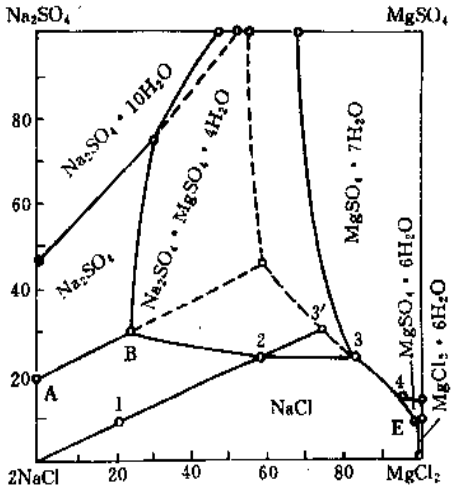



图10　25℃下，$2NaCl+MgSO_4 \rightleftharpoons MgCl_2+Na_2SO_4$的水盐体系的溶解度等温线

(3) 气相法　以氢氧化镁浆液为原料吸收二氧化硫，生成可溶性的亚硫酸氢镁，在催化剂存在下，于50～60℃用空气将亚硫酸氢镁溶液氧化而成含硫酸镁的溶液，冷却结晶，过滤、干燥而得成品。

(4) 碳化法　在950～1050℃下煅烧白云石，在80～90℃下用水消化，使白云石煅烧生成的氧化钙和氧化镁完全成为氢氧化钙和氢氧化镁，得到的料浆再与石膏混合，在55℃下碳化，碳化后得到含碳酸钙沉淀 浓度为14～16%的硫酸镁溶液，分出沉淀后的溶液蒸浓。析出七水硫酸镁。

### 8.2.2.　无水硫酸镁的生产方法

无水硫酸镁的生产主要靠七水硫酸镁或一水硫酸镁干燥脱水制得，干燥温度在350℃以上。一水硫酸镁的生产常以海盐苦卤高温蒸发浓缩提取氯化钾过程中析出的高温盐为原料，采用一定浓度的氯化镁溶液进行热溶浸，借高温盐中的一水硫酸镁和氯化钠在氯化镁溶液中的沉降速度不同，使两种盐浮选分离，大部分氯化钠沉于底部，大部分一水硫酸镁悬浮液留在上部，分离出上部硫酸镁悬浮液，过滤、洗涤、干燥可得一水硫酸镁成品。

## 8.3.　规格及分析方法

各国有不同用途的硫酸镁规格，有的还根据原料来源的情况而制定出硫酸镁的规格，见表24。分析方法根据国家标准要求而定。

## 8.4.　用　途

用于印染工业作棉布、丝绸增重剂、染料的pH值调节剂和媒染剂等，农业上可作镁肥，以及植物生长激素用细菌培养剂；化学工业用作制造镁原料；造纸工业用作上浆剂；橡胶和塑料工业用的胶凝剂；医药上作泻剂；轻工

表24　硫酸镁产品的标准[38]

| 项　　目 | | 指　　标 | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | IS 2730—64 (印度) | | STAS 9373　73 (罗马尼亚) | | | GB 8250　87 (中国) |
| | | 纯级 | 技术级 | 一级 | 二级 | 三级 | 饲料级 |
| 硫酸镁 (以$MgSO_4\cdot 7H_2O$计)，% | ≥ | 99.5～105 | 98～105 | 99 | 98 | 97.5 | 99.0 |
| 氯化物 (以Cl计)，% | ≤ | 0.12 | 1.0 | 0.8 | 1.2 | | 0.014 |
| 铅 (以Pb计)，ppm | ≤ | 5 | | 10 | 15 | | 10 |
| 砷 (以$As_2O_3$计)，ppm | ≤ | 2 | | | | | 3 |
| 铁 (以Fe计)，% | ≤ | 合格 | 0.007 | 0.0015 | 0.015 | 0.015 | |
| 锌 | | 合格 | | | | | |
| 水不溶物，% | ≤ | | 0.20 | 0.03 | 0.15 | 0.2 | |
| 酸度 | | 合格 | | | | | |
| 2.5%水溶液的pH | | | | 6～8 | 6～8 | | |
| 澄清度试验 | | | | | | | 澄清 |
| 细度通过400μm试验筛，% | ≥ | | | | | | 95 |

表 25 亚硫酸镁在水中的溶解度[19,20]

| 温度,℃ | 0 | 15 | 25 | 35 | 42 | 46 | 55 | 65 | 85 | 98 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 溶解度,%（重量） | 0.338 | 0.497 | 0.648 | 0.846 | 0.937 | 0.897 | 0.817 | 0.720 | 0.623 | 0.615 |

业用于生产味精、鲜酵母以及牙膏生产中的稳定剂；建筑上作耐火水泥等。

## 9. 亚硫酸镁

亚硫酸镁 [7757-88-2]，$MgSO_3$。它与3水、6水结合成相应的水合物。

### 9.1. 性 质[72]

亚硫酸镁稍溶于水，在水中溶解度见表25。它易溶于$SO_2$溶液中，由于吸收$SO_2$生成亚硫酸氢镁，所以在过量的$SO_2$存在下，亚硫酸镁在水中的溶解度明显增加，如在25℃和$SO_2$气压在0.1013MPa的情况下，$MgSO_3$溶解度可达到43%。它溶于酸释出$SO_2$，暴露在空气中逐渐氧化成$MgSO_4$。它不溶于酒精。亚硫酸镁加热至80℃，就开始分解生成MgO，逸出$SO_2$，加热至300℃，还生成$MgSO_4$和$MgS_2O_3$，$MgS_2O_3$又分解生成$MgSO_3$和S。在525℃以上，亚硫酸镁完全分解为MgO、$MgSO_4$、S。其物理性质见表26。

表 26 亚硫酸镁的物理性质[2,7,21,22]

| 性 质 | $MgSO_3 \cdot 3H_2O$ [19086-20-5] | $MgSO_3 \cdot 6H_2O$ [13446-29-2] |
|---|---|---|
| 熔点,℃ | | 200分解 |
| 颜色,晶系 | 无色,斜方 | 白色,六方 |
| 折射率 | 1.552,1.555,1.595 | 1.464,1.511 |
| 生成热 $\Delta H^\circ_{298}$ kJ/mol | -1931.8 | -2817.5 |

### 9.2. 生产方法[72~77]

主要采用氢氧化镁或碳酸镁为原料，加水配成悬浮液，通入二氧化硫至反应完全后，生成亚硫酸镁结晶，离心脱水、干燥，即得三水或六水亚硫酸镁。也有用氧化镁或氢氧化镁回收烟道气中的$SO_2$，或由工业副产品经精制而得。图11[76]表示了用氧化镁清洗烟道气中的$SO_2$，回收亚硫酸镁的工艺过程，在此工艺过程中，烟道气中氯化物和尘粒首先用水冷却除去，$SO_2$吸收液是用$Mg(OH)_2$液和循环用的15~25%浓度亚硫酸镁溶液组成，其溶液的pH值要求保持在6.8，析出的亚硫酸镁是三水化合物。烟道气中$SO_2$除去率在92%以上，得到的亚硫酸镁也可再生为氧化镁，循环使用。

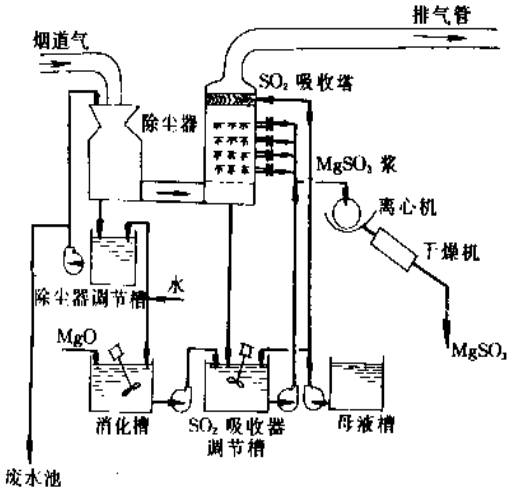



图 11 氧化镁清洗烟道气生产亚硫酸镁的工艺流程

### 9.3 用 途

主要作吸附剂，除去工业废气和烟道气中的$SO_2$、NO；又用来精制TNT炸药和糖浆；造纸工业处理木浆；在农业上作为肥料缓释剂。

## 10. 硝酸镁

硝酸镁 [10377-60-3]，$Mg(NO_3)_2$，它有无水、2水、6水、9水化合物。

### 10.1. 性 质

硝酸镁是白色粉末，很易潮解，易溶于水，在水中的溶解度见表27。六水硝酸镁在89℃熔融，超过熔点就水解生成$Mg(NO_3)_2 \cdot 4Mg(OH)_2$，在400℃完全分解为MgO和$NO_2$。它溶于甲醇、乙醇，与尿素、吡啶、苯胺能生成加成物，硝酸镁与有机物混合会发热自燃，有着火及爆炸危险，其物理性质见表28。

### 10.2. 生产方法[78]

采用氧化镁、氢氧化镁、碳酸镁或菱镁矿粉溶解于30~50%浓度的硝酸中，发生中和反应，由于反应放热，可使溶液温度升至100℃以上，引起硝酸气体逸出，所以加料溶解时一定要控制加料速度，使溶液温度在60℃以下，反应至溶液pH 5~7为止，此时，如原料中有铁、铝、

表 27　硝酸镁在水中的溶解度[19,20]

| 温度，℃ | −10 | −20 | −30 | −31.6 | −30 | −20 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 溶解度，%(重量) | 18.5 | 26.5 | 31.5 | 32.3 | 32.5 | 35.2 |
| 温度，℃ | −8 | 25 | 40 | 60 | 80 | 89.5 |
| 溶解度，%(重量) | 37.5 | 42.1 | 44.1 | 47.7 | 51.5 | 58.0 |
| 温度，℃ | 80 | 60 | 120 | 140 | 186 | |
| 溶解度，%(重量) | 63.2 | 66.3 | 75.4 | 82.4 | 84.6 | |

表 28　硝酸镁的物理性质[2,7,21,22]

| 性　　质 | $MgNO_3$ | $MgNO_3·6H_2O$ [13446-18-9] |
|---|---|---|
| 密度，g/cm³ | 1.46 | 1.63 |
| 熔点，℃ | | 89分解 |
| 颜色，晶系 | | 无色，单斜 |
| 生成热 $\Delta H°_{298}$，kJ/mol | −790.7 | −2613.3 |
| 摩尔熵 $S°$，J/(mol·K) | −164 | 452 |
| 生成自由能 $\Delta G°_{298}$，kJ/mol | −590 | −2079 |
| 摩尔热容 $C_p$，J/(mol·K) | | |
| 100K | 69.87 | |
| 200K | 114.0 | |
| 400K | 168.5 | |
| 600K | 225.5 | |
| 溶解热(25℃)，kJ/mol | −90.9 | |
| 溶解自由能(25℃)，kJ/mol | -87.9 | |

钙等杂质，可以以氢氧化物形式去除，钙的杂质以在过量氧化镁存在下通 $CO_2$ 的方法除去，除去杂质后的溶液再进行蒸发浓缩，冷却至室温，结晶得六水硝酸镁。

### 10.3.　用　途

利用硝酸镁很易与水结合的特性，在工业上用作浓缩硝酸的脱水剂；农业上作为通过植物叶子吸收的肥料；也是制造炸药、触媒和其他硝酸盐的原料和化学试剂等。

## 11.　磷酸氢镁[79]

磷酸氢镁以两种盐类形式存在，一种是磷酸一氢镁，分子式是 $MgHPO_4$，它与1、3、4.5、7水生成相应的水合物，不存在无水盐。在自然界，以镁磷石 $MgHPO_4·3H_2O$ 形式存在。一种是磷酸二氢镁，分子式是 $Mg(H_2PO_4)_2$，它以无水盐和二水盐形式存在。

### 11.1.　性　质

磷酸一氢镁的物理性质见表29。三水磷酸一氢镁微溶于水，在水中溶解度为0.025g/100ml 水，可溶于酸，在170℃失去结晶水，加热至550～650℃则分解成焦磷酸镁。七水磷酸一氢镁在空气中风化分解，在100℃失去4mol 结晶水，在高温下分解成焦磷酸镁，无水磷酸二氢镁在空气中易吸湿，不稳定，在175℃以上分解生成焦磷酸二氢镁。它易溶于水，在水中溶解度为20g/100ml 水，不溶于酒精。

表 29　磷酸氢镁的物理性质

| 性　　质 | $MgHPO_4·3H_2O$ | $MgHPO_4·7H_2O$ |
|---|---|---|
| 密度，g/cm³ | 2.123 | 1.728 |
| 熔点，℃ | $-H_2O$，205<br>550～650分解 | $-4H_2O$，100<br>550～650分解 |
| 颜色，晶系 | 白色，斜方 | 白色，单斜针状 |
| 折射率 | 1.514，1.518，1.533 | |

### 11.2.　生产方法

#### 11.2.1.　磷酸一氢镁的生产方法

主要是磷酸与氧化镁或可溶性镁盐反应制 得，反应时控制 pH 值在5左右，反应后溶液在36℃以下可结晶出七水磷酸氢镁，36℃以上得三水磷酸氢镁，过滤干燥得成品。

#### 11.2.2.　磷酸二氢镁的生产方法

主要是磷酸氢镁溶于硫酸中，结晶析出二水磷酸二氢镁。或者采取氧化镁溶于浓磷酸中，经加热浓缩、冷却结晶而得。

磷酸二氢镁的无水盐主要由二水磷酸二氢镁加热至100～170℃脱水而得。

### 11.3.　用　途

磷酸一氢镁在医药上作治疗风湿性关节炎药品及牙科研磨剂；农业化肥碳酸氢铵的稳定剂；食品添加剂、塑料稳定剂等。

磷酸二氢镁作塑料稳定剂、木材阻燃剂和医药药品。

## 12.　烷基镁化合物[80～82]

烷基镁化合物是个统称，由于烷基的含 C 量不同，链的结构不同，形成多种烷基镁化合物，可以以 $R_2Mg$ 和 $RR'Mg$ 表示。商业上有用的烷基镁化合物如二丁基镁化合物，[1191-47-5]，正-$(C_4H_9)_2Mg$(DNBM)；二己基镁化合物 [37509-99-2]，$(C_6H_{13})_2Mg$(DNHM)；正丁基乙基镁化合物 [62202-86-2]，$C_4H_9MgC_2H_5$ (BEM)；正丁基辛基镁化合物 [69929-18-6]，$C_4H_9MgC_8H_{17}$ (BOM)。

### 12.1.　性　质

烷基镁化合物品种多，性质也各异。

如含 C 量为1～4的直链烷基镁化合物能自燃，与水、带活性氢的化合物能激烈反应，如二甲基镁 [2999-

74-8]、二乙基镁 [557-18-6] 是白色固体，不溶于碳氢化合物的溶剂中，与醚、氨能形成络合物，在大于160℃时分解，能缔合成大分子，每个镁原子可被4个烷基包围，见图12，$n$ 值很大，没有离子特性。

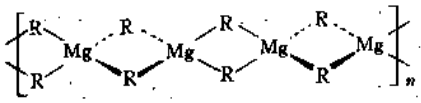


图12 烷基镁化合物的缔合状态

含C量为5和5以上的直链烷基镁化合物，如二己基镁是白色蜡状固体，能溶于碳氢化合物的溶剂中，但是在碳氢化合物溶剂中的烷基镁浓度即使很低，粘度也很大。

如是具有支链的烷基镁化合物，如二仲丁基镁 [17589-14-9]、二叔丁基镁 [14627-81-7]、二新戊基镁 [19978-31-5] 都能溶于碳氢化合物的溶剂中，二仲丁基镁是一种淡黄色的液体，可以以任何比例与碳氢化合物溶剂混溶，它是二聚物，由于有支链的烷基团要求有一定的空间位置，所以不能缔合。

如是具有直链的两种烷基镁化合物，如正丁基乙基镁能溶于碳氢化合物的溶剂中，能缔合，缔合数约25。

另外，有的烷基镁化合物虽然不能溶于碳氢化合物溶剂中，但是它与另一种不溶或溶于碳氢化合物溶剂中的烷基镁结合，可以使得到的络合物溶于碳氢化合物溶剂中，如二甲基镁与二异丁基镁反应能生成溶于碳氢化合物溶剂中的甲基异丁基镁。

### 12.2. 生产方法

参见格利雅反应。

### 12.3. 用 途[83~86]

主要作催化剂，应用在烯烃、二烯烃（如丁二烯）、烯烃氧化物、烯烃硫化物、丙烯腈等聚合。尤其是应用在烯烃聚合上，是作为齐格勒－纳塔催化剂的一大改进。

## 13. 其他镁化合物

(1) 氯酸镁 见氯的含氧酸及其盐。
(2) 氟化镁 见氟化合物 1. 无机氟化合物。
(3) 氟硅酸镁 见氟化合物 1. 无机氟化合物。
(4) 过氧化镁 见无机过氧化物和过氧化合物。
(5) 钒酸镁 见钒化合物。
(6) 乙酸镁 见醋酸及其衍生物。
(7) 硅酸镁 见硅化合物 1. 无机硅化合物。

## 参考文献


[1] Wicken, O. M., Duncan, L. R., "Magnesite and Related Materials", in "Industrial Minerals and Rocks", 4th ed., pp. 805~820, American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, New York, 1975.
[2] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 14, pp. 615~643, 1980.
[3] Gilpin, W. C., Heasman, N., *Chem. Ind.*, **16**, 567~572 (1977).
[4] Coope, B. et al., *Industrial Minerals*, (315), 31~35 (1993)
[5] M. E. 波任等著，天津化工研究院译，《无机盐工艺学》，上册，155页，化学工业出版社，北京，1980年。
[6] 郑延力、樊素兰主编，《非金属矿产开发应用指南》，438页，陕西人民出版社，西安，1989年。
[7] Weast, R. C., "Handbook of Chemistry and Physics", 63rd ed., pp. 116~117, CRC Press, Inc., Florida, 1982.
[8] Harry Van., "1994 OPD Chemicals Buyers Directory", 81st ed., pp. 492~498, Schnell Publishing Company, New York, 1994.
[9] 苏威，无机盐工业，(4)，2~8 (1987)。
[10] JP 86—2651J (1986), Yamamura, K. et al. (Chuo Denkei Kogyo Co., Ltd.).
[11] JP 86—209911 (1986), Yamamura, K. et al. (Chuo Denkei Kogyo Co., Ltd.).
[12] JP 87—27324 (1987), Yoshida, K. et al., (Ube Industries Ltd.).
[13] DE 3418424 (1984), Kobayoshi, W. et al. (Ube Industries Ltd.).
[14] Canterford, J. H., *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, (2), 57~104 (1985).
[15] "マグネシウム化合物"，化学工業日報(1993.2.12).
[16] "マグネシウム化合物"，化学工業日報(1994.1.27).
[17] Raade, G., *Am. Mineral*, **55** (9), 1457~1465 (1970).
[18] Suzuki, J., Ito, J., *J. Jpn. Assoc. Mineral*, **68**, 353 (1973).
[19] Stephen, S., "Solutbilities of Inorganic and Organic Compounds", vol. 1, part 1, pp. 234~237, Pergamon Press, Oxford, 1979.
[20] Seidal, "Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds", 4th ed., Dvan Norstrand Company, Inc., New York, 1958.
[21] 日本化学会編，"化学便覧"，基礎篇Ⅰ，pp. 75~136，基礎篇Ⅱ，pp. 245~308，丸善株式会社，東京，1984.
[22] Dean, J. A., "Lange's Handbook of Chemistry", 12th ed., McGraw-Hill Book Co., 1979.
[23] Evans, R. L. et al., *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 2814 (1949).
[24] Smithson, G. L. et al., *Ind. Eng. Chem., Process Des Develop.*, **12** (1), 99~106 (1973).
[25] 刘金香等，大连化工，(2)，39~44 (1986)。
[26] 周相廷等，无机盐工业，(1)，26~28 (1993)。
[27] 胡庆福等，无机盐工业，(1)，20~22 (1993)。
[28] US 4179490 (1979), Judd, G. G. (Woodville Lime and Chemical Co.)
[29] 松野武雄等，日本塩学会誌，**17** (4)，167~173 (1963).

[30] 天津化工研究院等编,《无机盐工业手册》,上册,775～792页,化学工业出版社,北京,1979年。
[31] 满元康,无机盐工业,(4),17 (1987)。
[32] 张益湘,无机盐工业,(4),6 (1993)。
[33] US 3402017 (1965),Ruiz,J. J. (Basic Inc.).
[34] Sidgwcik, N. V.,"Chemical Elements and their Compounds", vol. 2, p. 855, Clarendon Press, Oxford, 1952.
[35] 宗魏,无机盐工业,(4),9(1987)。
[36] 张殿秋等,海湖盐化工,16(3),28～32(1987)。
[37] 张继祥等,海湖盐化工,17(3),42～46(1988)。
[38] 化学工业部天津化工研究院标准化室编译,《无机盐产品国外标准译文集》,下册,1503页,技术标准出版社,秦皇岛,1981年。
[39] 张少伯,无机盐工业,(5),23(1993)。
[40] Havighorst, C. R., *Chem. Eng.*, **72** (16), 84～86 (1965).
[41] Weyermuller, G., H., Kitchen, R. R., *Chem. Process.*, **31** (11), 39(1968).
[42] Livey, D. T., Wanklyn, B. M., *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **56**, 217～236(1957).
[43] Zettlemoyer, A. C., Walker, W. C., *Ind. Eng. Chem.*, **39** (1), 69 (1947).
[44] Randle, H. G., *Refractories Journal*, (5), 51 (1976).
[45] Здитьер, В. Г., Труды вниг, **36**, 344(1959).
[46] 福中化工厂编,《氧化镁的生产》,上海科技卫生出版社,上海,1958年。
[47] AT 1560568 (1980), Grohmaun, H. (Veitscher Magnesitwerke).
[48] GB 2023563 (1980), Grill, M., Grohmaun, H. (Veitscher Magnesitwerke).
[49] 王路明,海湖盐化工,**20** (3),37～39 (1991)。
[50] Gilpin, W. C., Heasman, N., *Chem. Ind.*, **14**, 567 (1977).
[51] Mellbenny, W., F., Zeitoun, M. A., *Chem. Eng.*, **76** (25), 251～256(1969).
[52] Glasscock, T., *Chem. Process.*, **43** (1), 40～41, (1980).
[53] Д елъш, А. Д., Труды. вниг., **24**, 99 (1952).
[54] Спиро, Н. С., Хим. пром, (5), 137 (1948).
[55] 张庚福,阻燃材料与技术,(5),23 (1993)。
[56] 张乃斌,阻燃材料与技术,(2),1～2(1993)。
[57] 张正斌等著,《海洋化学》,下册,上海科学技术出版社,上海,1984年。
[58] 福永范一著,《制盐与苦卤工业》,209页,轻工业出版社,北京,1959年。
[59] Adam, S. S., "Potash", in "Industrial minerals and Rocks", 4th ed., pp. 963～989, American Institute of Mining Metallurgical and Petroleum Engineers Inc., New York, 1975.
[60] Norden, R. B., *Chem. Eng.*, **63** (8), 346～349(1956).
[61] 卞光玉,海湖盐化工,**20**(1),47～49(1991)。
[62] 郑州铝厂轻金属研究所,盐湖科技资料,(1),1～25 (1976)。
[63] 化学大辞典编集委员会,"化学大辞典",vol. 4, p. 610; vol. 9, p. 425,共立出版株式会社,東京,1960.
[64] SU 882916(1981), Lebedev, O. V., Kushnareuko, V. Ps.
[65] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol., 4, p. 244, 1980.
[66] Букштеи, В. М., Роскина, Р. С., труд ОС Вниг, **31**, 83 (1956).
[67] Rovira, L., *Ind., Minera*, (143), 21 (1953).
[68] Печковский, В. В., Ж. П. Х, **29**(8), 1137(1956).
[69] Печковский, В. В., Ж. П. Х, **29**(11), 1519(1957).
[70] Mettlor, J. W., "Comprehe. sive Treatise on Inorganic and Theoratical Chemistry", vol. Ⅳ, pp. 321～335, Longmans, Green and Co., London, 1951.
[71] SU 827395 (1981), Shcherbakova, V. V. (Karpov, L. Ya. Chemical Plant).
[72] 佐伯雄造,松崎綱子,石膏と石灰,(159),59～65 (1979).
[73] US 3681020 (1970), Shah, I. S. (Chemical Construction Corp.).
[74] US 3784680 (1971), Strong, H. W. (Basic Inc.).
[75] Shah, I. S., *Chem. Eng.*, **79** (14), 80～81(1972).
[76] Murawczuk, C. et al., *Chem. Eng. Prog.*, **80** (9), 62～68 (1984).
[77] Rowland, C. H., Abdulsattan, A. H., *Enirom. Sci. Technol.*, **12** (10), 1158～1162 (1978).
[78] 同 [30], 863～866页。
[79] 同 [63], vol. 9, p. 806.
[80] Glaze, W. H., Selman, C. M., *J. Organometal Chem.*, **5**, 477 (1966).
[81] Kamienski, C. W., Eastan, J. F., *J. Organometal Chem.*, **8**, 452 (1967).
[82] Malpass, D. B., Fannin, L. W., *J. Organometal Chem.*, **93**, 1 (1975).
[83] US 3903019 (1975), Hangin, I. G., Livigni, R. A. (Gerneral Tire and Rubber Co.).
[84] US 3772256 (1973), Nadenbery, W. et al. (Vniroyal Inc.).
[85] CA 958694 (1974), Throckmorton, M. C, (Goodyear Tire and Rubber Co.).
[86] Blomberg, C., *J. Onganometal. Chem.*, **138**, 1 (1977).

men
## 钔 Mendelevium

见锕系元素和锕系后元素。

meng he menghejin

# 锰和锰合金　Manganese and Manganese Alloys

郭文成　冶金工业部北京钢铁设计研究总院


**1.　概述** …… 585
**2.　锰** …… 586
2.1.　性质 …… 586
2.1.1.　物理性质 …… 586
2.1.2.　化学性质 …… 587
2.2.　资源状况 …… 587
2.2.1.　陆地锰矿 …… 587
2.2.2.　海底锰结核 …… 589
2.3.　金属锰 …… 590
2.3.1.　产品标准 …… 590
2.3.2.　电硅热法 …… 590
2.3.3.　电解法 …… 591
**3.　锰合金** …… 592
3.1.　产品标准 …… 592
3.2.　锰的氧化物及相关氧化物的还原 …… 592
3.3.　冶炼锰合金对锰矿的基本要求 …… 595
3.4.　富锰渣的生产 …… 595
3.5.　高碳锰铁的生产 …… 596
3.5.1.　在电炉中生产高碳锰铁 …… 596
3.5.2.　在高炉中生产高碳锰铁 …… 597
3.6.　锰硅合金的生产 …… 597
3.6.1.　炉内主要反应 …… 598
3.6.2.　冶炼工艺 …… 598
3.7.　中、低碳锰铁的生产 …… 598
3.7.1.　脱碳法 …… 598
3.7.2.　脱硅法 …… 599
3.8.　氮化锰铁的生产 …… 600
**4.　安全防护与环境保护** …… 601
4.1.　烟气净化 …… 601
4.2.　废水治理 …… 601
4.3.　废渣处理 …… 601
4.4.　噪声治理 …… 601
**5.　经济状况** …… 601
**6.　用途** …… 602
6.1.　钢铁工业 …… 602
6.2.　有色合金 …… 602
6.3.　焊接工业 …… 603
6.4.　其他 …… 603
**基本参考文献** …… 603


## 1.　概　述

锰的应用历史悠久，追溯到几千年前的古埃及、古罗马及中国的仰韶文化时期，即分别用锰的氧化物，作玻璃的脱色剂和陶器的釉彩。至战国时期，即已用于冶金，在其铁箭中就发现含有0.15%的锰。到秦、汉时期出土的钢铁件中含锰已高达0.25～0.6%。但是锰元素却是在1771年，由瑞典化学家舍勒（Scheele）在鉴定软锰矿时才发现的。1774年瑞典矿物学家卡恩（Gahn）和伯格曼（Bergman）几乎同时各自用碳还原软锰矿的方法制得金属锰，同年由舍勒和伯格曼确认命名。他们对用该法制取金属锰以及锰的性质首次进行了较为详尽的研究和描述。

1807年，约翰熔烧碳酸锰制得了氧化锰，并将氧化锰在坩埚中用煤和油还原成金属锰，然后，又进一步在硼砂中重熔提纯。1841年俄国冶金学家阿诺索夫，利用坩埚熔炼制得锰铁。

1875年，普尔塞尔首次在高炉中制得锰铁，向大规模生产锰铁跨出了关键性的一步。该锰铁含锰为60%、70%和80%。

1890～1910年法国开始用电弧炉生产铁合金，1890年西蒙在电炉中还原氧化锰矿及萤石的混合料，获得含锰84%、铁8%、碳7.1%及硅0.2%的电炉锰铁。法国冶金学家金，用不足量的碳还原洗选过的锰矿，获得含MnO高、含铁很低的硅酸锰渣，将该渣用碳还原，制得含锰75%、硅20～25%、碳1%的锰硅合金。

1898年，戈尔德施米特（K. Goldschmidt）用铝热法冶炼不含碳的锰铁合金和金属锰。但由于该法成本高，故又研制出先炼制含碳低的锰硅合金，再经氧化脱硅而获得中、低碳锰铁或金属锰的电硅热法。

1927年美国格勒（Gayler）用蒸馏法制得纯锰。1930年戴维斯（Davis）利用美国低品位锰矿石进行了锰的湿法冶金研究。1939年美国矿业局在田纳西州建成了日产1t的电锰金属锰厂，至1944年产量达1500t。

伴随着工业的不断发展，现在锰已成为重要的战略物资之一。锰及锰合金主要用于钢铁冶金工业，约占总量的90%以上，其他在有色冶金、化学、轻工、医药及电子等工业部门也广泛地使用。

## 2. 锰

### 2.1. 性 质

#### 2.1.1. 物理性质

锰［7439-96-5］是银灰色金属，硬而易碎，在元素周期表中属第Ⅶ族、第四周期。它有六种同位素，表1中仅列出$^{55}Mn$，其他的同位素为$^{51}Mn$、$^{52}Mn$、$^{54}Mn$、$^{56}Mn$和$^{57}Mn$，其半衰期范围从46分至310天。锰存在着四种同素异形体，即α-Mn、β-Mn、γ-Mn和δ-Mn。它的主要物理性质列于表1中。

锰的蒸气压与温度的关系式：（以 Pa×10² 计）

$\lg P=-13625/T+8.8837$ （770～885℃）

$\lg P=-13994/T+9.3360$ （957～1097℃）

$\lg P=-12275/T+8.3730$ （1250～1550℃）

锰的蒸气压与温度的关系如图1所示。

锰的摩尔热容与温度的关系式[以 J/(mol·K)计]

α-Mn（298～1000K）：

$C_p=23.9+14.2\cdot10^{-3}T-1.55\cdot10^{5}T^{-2}$

β-Mn（1000～1374K）：

$C_p=34.9+2.765\cdot10^{-3}T$

γ-Mn（1374～1400K）：$C_p=44.8$

δ-Mn（1410K～熔点）：$C_p=47.31$

液态锰（熔点～沸点）：$C_p=46.06$

表1 锰的物理性质

| 性 质 | α-Mn | β-Mn | γ-Mn | δ-Mn | 熔融 Mn |
|---|---|---|---|---|---|
| 原子序数 | 25 | | | | |
| 原子量 | 54.938 | | | | |
| 稳定同位素 | $^{55}Mn$ | | | | |
| 结晶构造 | 复杂立方体 | 复杂立方体 | 面心立方 | 体心立方 | |
| 晶格参数，nm | 0.8894 | 0.6290 | 0.3774 | 0.3080 | |
| 转变温度，℃ | α↔β | β↔γ | γ↔δ | δ↔液 | 液↔气 |
| | 727 | 1095 | 1104 | 1244 | 2032 |
| 转变体积增加，% | 3.4 | 0.8 | 0.8 | 2.9 | |
| 密度，g/cm³ | 7.44 | 7.29 | 7.21 | | 7.55～1.2×10⁻³t（1244～1500℃） |
| 硬度（莫氏） | 5 | | | | |
| 压缩系数，m²/N | $8.4\times10^{-7}$ | | | | |
| 线膨胀系数，K⁻¹ | $22.3\times10^{-6}$ | $24.9\times10^{-6}$ | $14.8\times10^{-6}$ | $41.6\times10^{-6}$ | |
| 热导率，W/(cm·K) | 0.0781 | | | | |
| 标准电位，V | 1.134 | | | | |
| 电阻率，Ω·cm | $150\sim260\times10^{-6}$ | $90\times10^{-6}$ | $40\times10^{-6}$ | | |
| 比热容，J/(g·K) | 0.477 | 0.482 | 0.502 | | |
| 熔化潜热，J/g | 244 | | | | |
| 汽化潜热，J/g | 4020 | | | | |
| 转变热，J/mol | 2240 | 2282 | 1800 | 14655 | 219901 |
| 摩尔焓，J/mol | 4999 | | 5112 | | |
| 摩尔熵，J/(mol·K) | 32.0 | | 32.3 | | 173.8 |

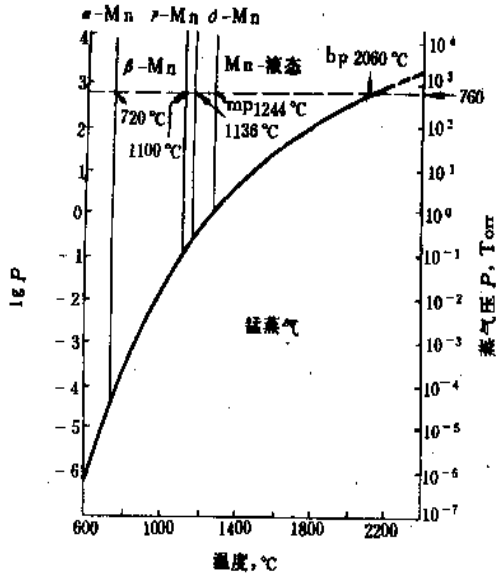



图1　锰的蒸气压与温度的关系

1Torr=133.322Pa

### 2.1.2.　化学性质

锰与同属第四周期的铁、铬两相邻元素的性质有些相似，而锰的金属活性比铬弱比铁强，其原子结构为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5 3d^5 4s^2$，由于原子核外的 $3d^5 4s^2$ 电子均能参加反应，故锰化合时的价数可为+2、+3、+4、+6和+7，其中+2最为稳定。锰与氧、碳、磷、硫、硅、铁、氢、氮和卤族等元素的化合物，主要性能不同。

(1) 锰与氧　锰在自然界中以氧化物的形式存在最多，块状锰在空气中仅表面易氧化变暗，在加热时也不继续氧化，但粉末状的锰在空气中加热即可燃烧并生成 $Mn_3O_4$。锰与氧生成各种氧化物的生成热如下：

$MnO$　　$\Delta H_{298}=-389kJ/mol$；

$Mn_3O_4$　　$\Delta H_{298}=-1450kJ/mol$；

$Mn_2O_3$　　$\Delta H_{298}=-974kJ/mol$；

$MnO_2$　　$\Delta H_{298}=-541kJ/mol$。

锰的各种氧化物，其酸碱性与氧化价的关系如表2。

表2　锰各价氧化物的酸碱性

| 氧化物 | 氧化锰 ($MnO$) | 三氧化二锰 ($Mn_2O_3$) | 二氧化锰 ($MnO_2$) | 锰酸酐 ($MnO_3$) | 高锰酸酐 ($Mn_2O_7$) |
|---|---|---|---|---|---|
| 锰价数 | +2 | +3 | +4 | +6 | +7 |
| 酸碱性 | 碱性增强 ← | | 两性 | 酸性增加 → | |

锰的高价氧化物是不稳定的。从图2中可以看出，$MnO_2$ 在空气中加热至480℃以上即转变成 $Mn_2O_3$，加热至930℃以上可得到 $Mn_3O_4$。$MnO$ 是最稳定的氧化物。

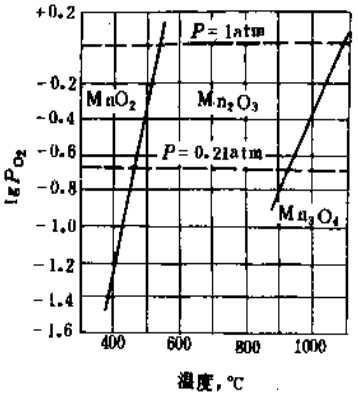



图2　氧化锰的分解压力与温度的关系

1atm=101325Pa

(2) 锰与碳　锰与碳可生成一系列的化合物，有 $Mn_3C$、$Mn_7C_3$ 和 $Mn_{23}C_6$ 等，主要的碳化物为 $Mn_3C$，其生成热 $\Delta H_{298}=-15073J$。

(3) 锰与磷　锰与磷在高温下易化合生成 $Mn_5P_2$、$MnP$、$MnP_2$ 和 $MnP_3$，其中 $Mn_5P_2$ 最稳定。

(4) 锰与硫　锰与硫在高温下反应强烈，生成 $MnS$ 或 $MnS_2$。

(5) 锰与硅　锰与硅可生成多种硅化物，如 $Mn_5Si_3$、$MnSi$、$MnSi_2$，其中 $MnSi$ 最稳定，其生成热 $\Delta H_{298}=-58615J/mol$。

(6) 锰与铁　在固态或液态均可完全互溶，但不生成化合物。

(7) 锰与氢　锰与氢不生成氢化物，但氢却可溶于锰中，在240℃时，每100g锰可溶解21.6cm³的氢。

(8) 锰与氮　氮在γ-Mn中可溶解60%，锰与氮可生成 $Mn_4N$、$Mn_5N_2$ 和 $Mn_3N_2$。

(9) 锰与卤族元素　锰与该族元素可生成一系列的化合物，其中主要的是 $MnCl_2$。

## 2.2.　资源状况

锰是以化合物形式广泛地分布于自然界的许多矿石中，在地壳中的平均含量为0.09～0.1%，是铁元素平均含量的1/50，占已知元素含量的第15位。世界上的锰资源，可分为陆地锰矿和海底锰结核两大类。

### 2.2.1.　陆地锰矿

2.2.1.1.　主要类型及储量

(1) 锰矿的主要类型　在自然界中已发现的含锰矿

物达170种以上，分别属于氧化物类、硅酸盐类、碳酸盐类、砷酸盐类、硫化物类、硼酸盐类、钨酸盐类及磷酸盐类等，但含锰较高的矿物不多，含锰大于10%的仅有十几种，见表3。

表3 含锰较高的矿物

| 类别 | 矿物名称 | 化学分子式 | 理论含锰量，% | 通常含锰量，% |
|---|---|---|---|---|
| 氧化物类 | 软锰矿 | $MnO_2$ | 56～63.2 | 55～63 |
| | 硬锰矿 | $mMnO \cdot MnO_2 \cdot H_2O$ | 35～60 | 45～60 |
| | 偏锰酸矿 | $MnO_2 \cdot nH_2O$ | 44～52 | 40～45 |
| | 水锰矿 | $Mn_2O_3 \cdot H_2O$ | 62.5 | 50～62 |
| | 褐锰矿 | $Mn_2O_3$ | 69.5 | 60～69 |
| | 黑锰矿 | $Mn_3O_4$ | 72.0 | 65～72 |
| | 方锰矿 | MnO | 77.4 | |
| 碳酸盐类 | 菱锰矿 | $MnCO_3$ | 47.8 | 40～45 |
| | 钙菱锰矿 | $(Mn,Ca)CO_3$ | | 30～33 |
| | 锰方解石 | $(Ca,Mn)CO_3$ | 7～25 | |
| | 锰菱铁矿 | $(Mn,Fe)CO_3$ | 23～32 | |
| 硅酸盐类 | 蔷薇辉石 | $MnSiO_3$ | 32～36 | |
| | 钙蔷薇辉石 | $(Ca,Mn)SiO_3$ | 12～20 | |
| | 锰橄榄石 | $2MnO \cdot SiO_2$ | 23～54.3 | |
| | 锰石榴石 | $3MnO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$ | 15～33.3 | |
| 硫化物类 | 硫锰矿 | MnS | 63 | |
| | 褐硫锰矿 | $MnS_2$ | 46.2 | 41.8 |
| 硼酸盐类 | 锰方硼石 | $Mn_3(B_7O_{12})OCl$ | | |

据统计，在中国现有锰矿储量中，碳酸锰矿占59.1%，氧化锰矿占33.2%，含铅、锌、镍、钴的多金属锰矿占4.3%。在氧化锰矿中，含硅高的占45.28%。在含有多种金属的锰矿中，含铅、锌的占79.2%。

(2) 锰矿储量 对于锰矿的储量及储量标准方面，各国报道的数据和标准含义差别很大，现采用的是美国矿业局地质调查所及联邦德国地学和矿物研究所的资料，据统计世界锰矿储量如表4所示。

按表4中两国的统计数据（以金属计），世界锰矿的证实储量分别为163.73Mt和176.43Mt，锰矿的潜在储量分别为143.7Mt和162.1Mt。

锰矿的资源分布是很不均衡的。世界锰矿储量的95%以上是在南非、前苏联、澳大利亚、加蓬、巴西和印度等6个国家中，其中南非居世界首位，约占总证实储量的43%，其次是前苏联，约占总证实储量的38%。

至1983年底的中国锰矿石储量占世界第七位，达到A+B+C级的（相当于证实储量）为22.3Mt，达到A+B+C+D级的（相当于包括潜在的储量）为46.5Mt。

中国的锰矿资源分布也是很不均衡的，主要集中在中南地区，约占53.921%和西南地区，约占31.51%。

2.2.1.2. 标准及主要选矿方法

(1) 锰矿标准 中国的冶金锰矿石标准和世界主要产锰矿国家的冶金级锰矿石规格如表5和表6。

(2) 锰矿主要选矿方法 天然锰矿石，除一部分经破碎分级后即可使用外，还有较多的矿石，由于含泥砂、脉石及其他杂质较高，必须经过选矿处理后方可满足各生产部门的要求，现主要的选矿方法可分为机械选矿、化学选矿和火法富集3类。

a. 机械选矿 按照锰矿的物理特性，如密度、磁性等不同而采取的选矿方法，它主要包括洗选、重选、磁选和浮选，该法较为简单，使用最普遍。

b. 化学选矿 对于机械选矿难以解决的，如一些贫锰矿和锰矿泥等，多采用此法，现研究较多的方法有，连二硫酸钙浸出法、硫酸亚铁浸出法、二氧化硫浸出法、细菌浸出法及化学脱磷法。它可获得含锰大于50%、杂质低的优质锰精矿，但其生产成本高，有的流程还处于试验阶段。

表4 世界锰矿储量（金属量），Mt

| 国家 | 美国矿业局地质调查所 | | | | 联邦德国地学和矿物研究所 | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1979年9月 | | | | 1976年10月 | | | |
| | 证实储量 | 比例% | 潜在储量 | 比例% | 确定和推定储量 | 比例% | 潜在储量 | 比例% |
| 南非 | 716.5 | 42.8 | 707.5 | 49.2 | 770 | 43.6 | 700 | 43.2 |
| 前苏联 | 634.9 | 37.9 | 544.2 | 37.9 | 680 | 38.5 | 540 | 33.3 |
| 澳大利亚 | 145.1 | 8.7 | 13.6 | 0.9 | 44 | 2.5 | 40 | 2.5 |
| 加蓬 | 77.1 | 4.6 | | | 100 | 5.7 | 100 | 6.2 |
| 巴西 | 39.6 | 2.4 | 23.6 | 1.6 | 35 | 2.0 | 55 | 3.4 |
| 印度 | 25.4 | 1.5 | 10.8 | 0.8 | 64 | 3.6 | 12 | 0.7 |
| 其他国家 | 35.1 | 2.1 | 137.3 | 9.6 | 71.3 | 4.1 | 174 | 10.7 |
| 世界合计 | 1673.7 | 100 | 1437 | 100 | 1764.3 | 100 | 1621 | 100 |

表5　冶金级锰矿石标准 YB 319　65

| 品　级 | 化学成分 | 指　标 | |
|---|---|---|---|
| | Mn,% | Mn/Fe | P/Mn |
| | ≥ | | ≤ |
| 一　级 | 40 | 7 | 0.004 |
| 二　级 | 35 | 5 | 0.005 |
| 三　级 | 30 | 3 | 0.006 |
| 四　级 | 25 | 2 | 0.006 |
| 五　级 | 18 | 不限制 | 不限制 |

c. 火法富集　对于含铁、磷高的锰矿，在高炉或电炉中，利用选择性还原的原理，获得含锰高，含铁、磷低的富锰渣及副产铁。

### 2.2.2.　海底锰结核

海底锰结核系含有锰、镍、钴、铜等多种金属的矿团。1873年2月18日，由英国海洋学家汤姆森教授任总指挥的皇家海军"挑战者"号，在大西洋调查时首先发现的。由于有价值的锰结核多赋存在800～1200m或5000m深的海底，开采技术难度很大，再加之耗资巨大及涉及国际海洋法等问题，故现仍未进行大规模的开采及利用。

据梅罗最近对海底锰结核的储量的估计其全部储量约为300000Mt，其中太平洋中为170000Mt。海底锰结核的分布如图3所示。

海底锰结核的金属元素含量，在不同的地域差异较大，据统计出的几种主要金属平均品位为：锰24.2%、镍0.99%、钴0.35%、铜0.53%。在锰结核中除锰以外，其他金属含量比陆地已探明矿物中的含量还要高出许多倍，很有回收价值。

2.2.2.1.　开采方法　现研制的有四种系统可用于海底锰结核的开采即连续链斗系统；压缩空气、水或电作动力的开采系统；遥控采集器开采系统及声控的采集系统。

(1) 连续链斗系统　该系统是由挂有许多链斗的无极缆绳和驱动电机组成。链斗由缆绳带入海底，把锰结核捕集到链斗内，再带回船上并自动卸入船内。

表6　世界主要产锰矿国家的冶金级锰矿石规格

| 国家 | 产　品 | 化学成分,% | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Mn | Fe | P | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | CaO | MgO | $H_2O$ |
| | | ≥ | ≤ | | | | | | |
| 前苏联 | 价图拉氧化锰精矿 | | | | | | | | |
| | 一级品 | 48 | | 0.18 | 11 | | | | 9 |
| | 二级品 | 42 | | 0.20 | 18 | | | | 11.9 |
| | 三级品 | 35 | | 0.20 | 22 | | | | 12 |
| | 四级品 | 22 | | 0.20 | 35 | | | | 15 |
| 南非 | 马马特旺锰矿 | 38～40 | 4～6 | 0.05 | 4～6 | 1.0 | 9～13 | 3.5 | |
| | 韦塞尔锰矿 | 47 | 11～14 | 0.05 | 6 | 1.0 | 4～6 | 0.4 | |
| | 霍塔洋尔锰矿 | 44～46 | 11～15 | 0.05 | 8 | 1.0 | 4～6 | 0.4 | |
| | 米德尔普锰矿 | 37～40 | 6 | 0.05 | 6 | 1.0 | | | |
| 加蓬 | 粗粒块矿 | 50～52 | 25～35 | 0.11～0.13 | 1.5～3 | 6～8 | | | |
| | 中粒块矿 | 46～48 | 4.45 | 0.13 | 3.9 | 10.2 | | | |
| | 粉矿 | 45 | 4.45 | 0.15 | 3.9 | 10.2 | | | 7～10 |
| | 精粉矿 | 49～52 | 3～4 | 0.15 | 2～4 | 6～7 | | | 7～10 |
| 巴西 | 块矿 | 48 | 6.5 | 0.15 | 3.5 | 6.5 | | | |
| | 球团矿 | 54 | 6.5 | 0.15 | 3.5 | 6.5 | | | |
| | 粉矿 | 48 | 5.5～6.9 | 0.08～0.1 | 2～3 | 5.5～6.3 | | | |
| 澳大利亚 | 优级块矿 | 51～53 | 2～3.5 | 0.06～0.1 | 3～4.5 | 3～4 | | | |
| | 冶金级块矿 | 48～51 | 3～4 | 0.06～0.11 | 5～7.5 | 4～5.5 | | | |
| | 含硅冶金级块矿 | 40～43 | 4～7 | 0.07～0.1 | 12～16 | | | | |
| | 优级粉矿 | 51～54 | 2.5～4 | 0.07～0.1 | 2.5～4 | | | | |
| | 冶金级粉矿 | 48～50 | 3～5 | 0.06～0.1 | 4～6 | | | | |
| | 含硅冶金级粉矿 | 37～42 | 7～10 | 0.05～0.1 | 6～8 | | | | |
| 印度 | 一级品 | 48～52 | 4～7 | 0.1～0.25 | 3～10 | | | | |
| | 二级品 | 45～48 | 5～8 | 0.28 | 5～11 | | | | |
| | 三级品 | 40～45 | 6～12 | 0.28 | 6～14 | | | | |
| | 四级品 | 35～40 | | | | | | | |
| | 五级品 | 30～35 | 20 | | | | | | |

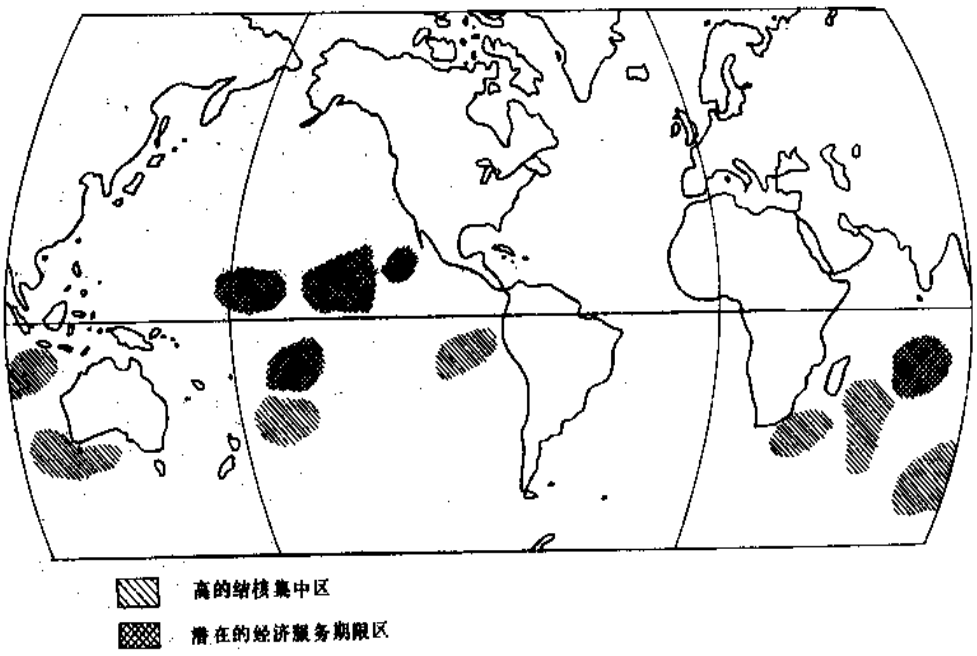



图3　锰结核的分布

(2) 压缩空气、水或电作动力的开采系统　该系统是由压缩空气管、水力泵、刚性输送管道及收集器组成。操作时，由收集器在海底将锰结核吸入器内，然后借助水力将吸入的锰结核送至水面船上。

(3) 遥控采集器开采系统　该系统由采集器、浮动装置、储存器及刚性输送管道等部分组成。作业时，先将采到的锰结核压成矿浆，然后通过管道被送入中间站，再由此通过刚性管道输送至船仓中。

(4) 声控的采集系统　该系统由半潜入水中的平台、往复运输器及采集器组成。操作时，往复运输器将声控采集器采到的锰结核取出并送到半潜入水中的平台，然后再回到海底取锰结核。

2.2.2.2.　加工方法　适于从锰结核中回收锰、铜、镍、钴及其他微量元素的方法，现有三个系统12种，如表7所示。这些方法能使上述元素分离、回收并获得较好的经济效果。

表7　海底锰结核的加工方法

| 系　统 | 加　工　方　法 |
|---|---|
| 氨系统 | 1. 气态还原和氨气浸出<br>2. 铜氨气浸出<br>3. 高温氨气浸出 |
| 氯化物系统 | 4. 还原和盐酸浸出<br>5. 氯化氢还原和浸出<br>6. 分解焙烧<br>7. 熔盐氯化法 |
| 硫酸系统 | 8. 高温高压硫酸浸出<br>9. 熔炼和硫酸浸出<br>10. 硫酸还原浸出<br>11. 还原焙烧和硫酸浸出<br>12. 硫化焙烧 |

## 2.3.　金属锰

金属锰的生产方法主要有三种：铝热法、电硅热法和电解法。其中铝热法生产工艺简单，由于对锰矿要求很严格，其产品含锰量仅为90%左右，还要消耗大量的铝，故此法已很少采用。现工业上多采用电硅热法与电解法生产金属锰。

### 2.3.1.　产品标准

金属锰按生产方法不同，可分为金属锰标准(电硅热法生产)和电解金属锰标准，其牌号和化学成分应符合表8和表9的规定。

### 2.3.2.　电硅热法

电硅热法生产金属锰可分为三步进行：第一步炼制富锰渣；第二步用所炼富锰渣生产高硅锰硅合金；第三步用前两步获得的富锰渣和高硅锰硅合金生产金属锰。其全流程如图4所示。

其富锰渣、高硅锰硅合金和金属锰三步冶炼的炉内反应，与在电炉中冶炼富锰渣、锰硅合金和中、低碳锰铁基本相同(见3.4.，3.6.，3.7.2.)，而根据对产品的具体要求，其各步冶炼工艺有以下特点。

(1) 富锰渣的冶炼　由于对该渣中含铁、磷等的要求比一般富锰渣低，故此矿热电炉多采用碳素或石墨电极，在还原剂中配加部分木炭，以减少带入杂质并增加炉

表8　金属锰标准 GB 2774—87

| 牌　号 | 化学成分,% | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Mn | C | Si | Fe | P | S | Ni | Cu | Al+Ca+Mg |
| | ≥ | ≤ | | | | | | | |
| JMn97 | 97.0 | 0.08 | 0.4 | 2.0 | 0.04 | 0.04 | 0.02 | 0.03 | 0.7 |
| JMn96 | 96.5 | 0.10 | 0.5 | 2.3 | 0.05 | 0.05 | 0.02 | 0.03 | 0.7 |
| JMn95 | 95.0 | 0.15 | 0.8 | 2.8 | 0.06 | 0.05 | 0.02 | 0.03 | 0.7 |
| JMn93 | 93.5 | 0.20 | 1.8 | 2.8 | 0.06 | 0.05 | 0.02 | 0.03 | 0.7 |

料透气性。同时，在出渣后要经过保温镇静，使铁珠充分沉降，这可进一步降低渣中的铁、磷等杂质的含量。

(2) 高硅锰硅合金的冶炼　该产品所用电炉亦为石墨电极，其炉料中以优质富锰渣代替锰矿，还原剂中配加木炭，以降低杂质含量和改善炉况。当出铁后也需保温镇静，使碳化物充分上浮，以降低合金中的碳。

表9　电解金属锰标准 GB 3418—82

| 牌　号 | 化学成分,% | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Mn | C | S | P | Sc+Si+Fe | 总计 |
| | ≥ | ≤ | | | | |
| DJMn99.7 | 99.7 | 0.04 | 0.05 | 0.005 | 0.205 | 0.3 |
| DJMn99.5 | 99.5 | 0.08 | 0.10 | 0.01 | 0.310 | 0.5 |

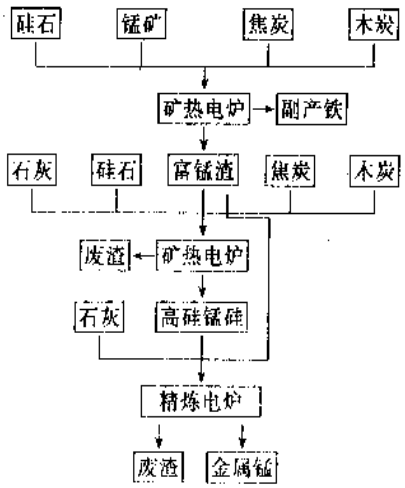



图4　电硅热法生产金属锰流程图

(3) 金属锰的冶炼　金属锰是在带盖倾动式精炼电炉内进行冶炼的，由于是用富锰渣使高硅锰硅合金脱硅，所以从富渣中带入的 $SiO_2$ 和脱硅生成的 $SiO_2$ 总量比中、低碳锰要多。为了使 MnO 呈自由状态，就要加入更多的石灰，其炉渣碱度一般为 1.9～2.2。

金属锰生产的主要技术经济指标如表 10。

表10　金属锰主要技术经济指标

| 电炉容量 | 电耗 | 高硅锰硅合金 | 富锰渣 | 石灰 |
|---|---|---|---|---|
| kV·A | kW·h/t | kg/t | kg/t | kg/t |
| 900～1800 | 3000～3500 | 600 | 1800 | 1900 |

### 2.3.3.　电解法

制取电解金属锰的方法有熔盐电解和锰盐水溶液电解两类。

熔盐电解法，可用氟化物、氯化物及溴化物熔盐进行电解。如氟化物熔盐电解锰，即用锰矿、萤石和石灰，在 1150～1200℃、槽电压为 5.5～6.5V、阳极电流密度 9～11A/cm²、阴极电流密度 2～2.5A/cm² 的条件下进行的。获得产品含锰 80～99.3%，其电流效率为 53～65%。

锰盐水溶液电解法，又可分为氯化锰水溶液电解和硫酸锰水溶液电解。氯化锰水溶液电解的槽电压低(约 3.57V)，可节省 20%的电能，锰电积厚度大，但电解过程中阳极析出 99%的氨和 1%的氯，造成厂房及设备的严重腐蚀，环保也不易解决。

由于种种原因，上述生产方法均属试验性或小规模生产，而硫酸锰水溶液电解法生产金属锰的历史悠久、规模大、工艺成熟，是主要生产方法。

(1) 生产过程的基本反应　一般多采用碳酸锰矿粉进行生产，因其锰为 2 价的，即可直接用硫酸浸出。

浸出：　$MnCO_3+H_2SO_4 = MnSO_4+H_2O+CO_2$

$FeCO_3+H_2SO_4 = FeSO_4+H_2O+CO_2$

$NiCO_3+H_2SO_4 = NiSO_4+H_2O+CO_2$

$CoCO_3+H_2SO_4 = CoSO_4+H_2O+CO_2$

氧化：

$$2FeSO_4+MnO_2+2H_2SO_4 \xlongequal{} Fe_2(SO_4)_3+MnSO_4+H_2O$$

中和：

$$Fe_2(SO_4)_3+6NH_4OH \xlongequal{} 2Fe(OH)_3\downarrow+3(NH_4)_2SO_4$$

硫化：$NiSO_4+(NH_4)_2S \xlongequal{} NiS\downarrow+(NH_4)_2SO_4$

$$CoSO_4+(NH_4)_2S \xlongequal{} CoS\downarrow+(NH_4)_2SO_4$$

电解：阴极 $Mn^{2+}+2e \longrightarrow Mn^0$

$$2H_2O+2e \longrightarrow H_2+2OH^-$$

隔膜 $(SO_4)^{2-}+2H^+ \longrightarrow H_2SO_4$

阳极 $2H_2O \longrightarrow 4H^++4e+O_2$

$$2e+Mn^{2+}+O_2 \longrightarrow MnO_2$$

(2) 生产工艺 用碳酸锰矿粉硫酸浸出生产电解锰的工艺流程如图5所示。

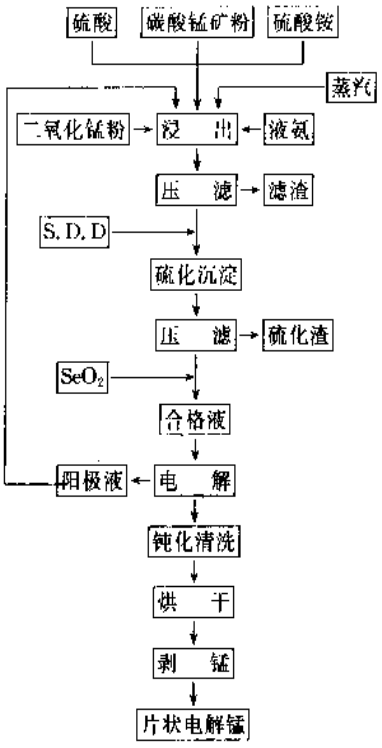



图5 电解金属锰生产工艺流程图

电解锰生产主要参数如表11。

用硫酸锰水溶液生产电解锰的主要技术经济指标如表12。

表11 电解锰生产主要参数

| 项 目 | 指 标 |
|---|---|
| 制液 | |
| 浸出温度，℃ | 90 |
| 浸出时间，h | 6～8 |
| 浸出终酸度 | pH 2.5～3.5 |
| 中和后酸度 | pH 6.8～7.2 |
| 硫化、净化后合格液成分，g/L | Mn 38～42，<br>$(NH_4)_2SO_4$ 110～130<br>$SeO_2$ 0.03，pH 6.5～7 |
| 电解 | |
| 槽电压，V | 4.2～5.3 |
| 阴极电流密度，$A/m^2$ | 350～420 |
| 阳极电流密度，$A/m^2$ | 600～700 |
| 同极间距，mm | 100 |
| 电解温度，℃ | 35～40 |
| 电解周期，h | 24 |
| 阳极液成分，g/L | Mn 15～18<br>$(NH_4)_2SO_4$ 110～130<br>$H_2SO_4$ 30～45 |

表12 电解锰生产的主要技术经济指标

| 碳酸锰矿粉 Mn 20～23% t/t | 二氧化锰粉 $MnO_2$ 50% t/t | 硫 酸 $H_2SO_4$>92.5% t/t | 液氨 t/t |
|---|---|---|---|
| 7～7.5 | 0.5 | 2.5 | 0.38 |
| 二氧化硒 kg/t | S. D. D. kg/t | 电 耗 kW·h/t | 电流效率 % |
| 3 | 5 | 8850～9000 | 60～65 |

## 3. 锰合金

锰合金主要包括锰铁合金、锰硅合金和氮化锰铁等。锰铁合金一般称为锰铁，按其含锰、碳及杂质量的不同，它又可分为高碳锰铁、中碳锰铁和低碳锰铁。

### 3.1. 产品标准

中国的锰合金产品标准可分为：高炉锰铁标准、锰铁标准和锰硅合金标准，其牌号和化学成分应符合表13、表14和表15的规定。

### 3.2. 锰的氧化物及相关氧化物的还原

冶炼锰合金所用的锰矿主要是氧化锰矿和碳酸锰

表 13　高炉锰铁标准 GB 4007—83

| 牌号 | 化学成分,% | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Mn | C | Si | | P | | S |
| | | | 1组 | 2组 | Ⅰ级 | Ⅱ级 | |
| | ≥ | ≤ | | | | | |
| GFeMn76 | 76 | 7.5 | 1 | 2 | 0.33 | 0.5 | 0.03 |
| GFeMn72 | 72 | 7.3 | 1 | 2 | 0.38 | 0.5 | 0.03 |
| GFeMn68 | 68 | 7 | 1 | 2 | 0.4 | 0.6 | 0.03 |
| GFeMn64 | 64 | 7 | 1 | 2 | 0.4 | 0.6 | 0.03 |
| GFeMn60 | 60 | 7 | 1 | 2.5 | 0.5 | 0.6 | 0.03 |
| GFeMn56 | 56 | 7 | 1 | 2.5 | 0.5 | 0.6 | 0.03 |
| GFeMn52 | 52 | 7 | 1 | 2.5 | 0.5 | 0.6 | 0.03 |

矿，而碳酸锰矿经焙烧后，其碳酸化物也转化为氧化物，故生产锰合金主要是通过还原锰的氧化物及有关氧化物，而获得所需的元素。各种元素氧化物的稳定性，即其还原的难易程度，可通过氧化物还原反应的热力学计算来确定，而更为直观快捷的办法是利用各氧化物的标准生成自由焓（氧势）与温度的关系图（见图6），进行分析和判断。该图中各元素和氧化物均是纯物质，而以其对实际冶炼反应进行分析，基本上是适用的。

在标准状态下，一个反应要能进行，其标准生成自由焓（$\Delta G^\circ$）必为负值，负值越大，其氧化物的稳定性越高，也即在图中元素氧化物曲线的位置越低，就越稳定。而氧化物稳定性大的元素，即可还原稳定性小的氧化物。据此，对于使氧化锰矿还原生产锰合金进行简要的分析。

表 14　锰铁标准 GB 3795—87

| 类别 | 牌号 | 化学成分,% | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Mn | C | Si | | P | | S |
| | | | | Ⅰ | Ⅱ | Ⅰ | Ⅱ | |
| | | 范围 | ≤ | | | | | |
| 低碳锰铁 | FeMn85C0.2 | 85～90 | 0.2 | 1 | 2 | 0.1 | 0.3 | 0.02 |
| | FeMn80C0.4 | 80～85 | 0.4 | | | 1.5 | | |
| | FeMn80C0.7 | | 0.7 | | | 0.2 | | |
| 中碳锰铁 | FeMn80C1.0 | 80～85 | 1 | 0.7 | 1.5 | 0.2 | 0.3 | 0.02 |
| | FeMn80C1.5 | | 1.5 | 1 | | | | |
| | FeMn78C1.0 | 78～85 | 1 | 1.5 | 2.5 | | 0.33 | 0.03 |
| | FeMn75C1.5 | 75～82 | 1.5 | | | | | |
| | FeMn75C2.0 | | 2 | | | | 0.4 | |
| 高碳锰铁 | FeMn79C7.5 | 79～85 | 7.5 | 1.2 | | 0.2 | 0.3 | 0.03 |
| | FeMn75C7.5—A | 75～<79 | | | | | | |
| | FeMn75C7.5—B | 75～<79 | | 1.5 | 2.5 | | 0.33 | |
| | FeMn70C7.0 | 70～75 | 7 | 2 | 3 | | 0.38 | |
| | FeMn65C7.0 | 70～75 | | 2.5 | 4.5 | | 0.4 | |

表 15　锰硅合金标准 GB 4008—87

| 牌号 | 化学成分,% | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Mn | Si | C | P | | | S |
| | | | | Ⅰ | Ⅱ | Ⅲ | |
| | | | ≤ | | | | |
| FeMn60Si25 | 60～70 | 25～28 | 0.5 | 0.1 | 0.15 | 0.25 | 0.04 |
| FeMn63Si22 | 63～70 | 22～25 | 0.7 | 0.1 | 0.15 | 0.25 | 0.04 |
| FeMn65Si20 | 65～70 | 20～22 | 1.2 | 0.1 | 0.15 | 0.2 | 0.04 |
| FeMn65Si17 | 65～70 | 17～20 | 1.8 | 0.1 | 0.15 | 0.2 | 0.04 |
| FeMn60Si17 | 60～70 | 17～20 | 1.8 | 0.1 | 0.15 | 0.2 | 0.04 |
| FeMn65Si14 | 65～70 | 14～17 | 2.5 | 0.1 | 0.15 | 0.2 | 0.04 |
| FeMn60Si14 | 60～70 | 14～17 | 2.5 | 0.2 | 0.25 | 0.3 | 0.04 |
| FeMn60Si12 | 60～70 | 12～14 | 3.0 | 0.3 | | | |
| FeMn60Si10 | 60～70 | 10～12 | 3.5 | 0.35 | | | |

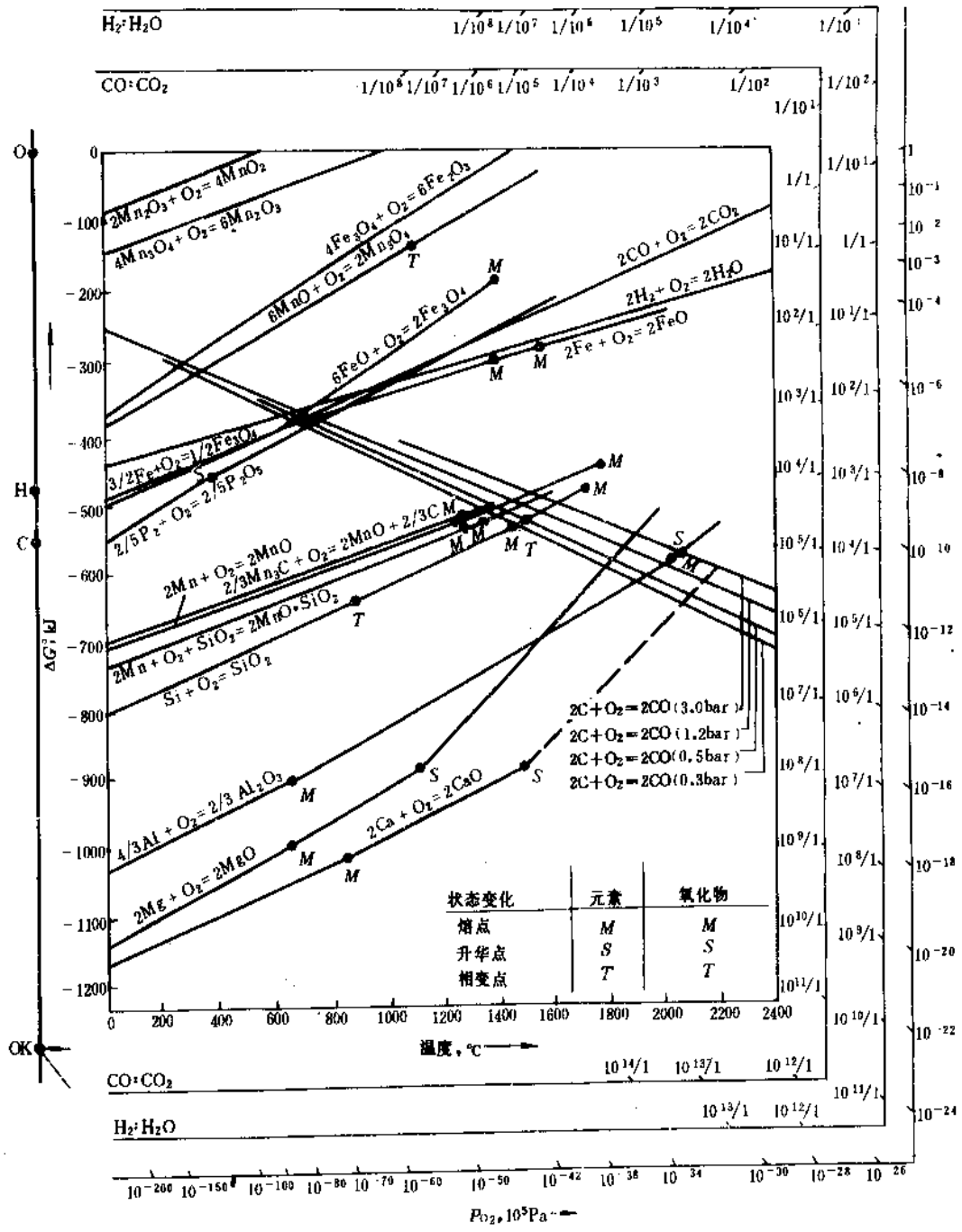



图6 氧化物标准生成自由焓与温度的关系

1bar = $10^5$Pa

(1) 还原剂的选择 在图6中 $2Mn+O_2=2MnO$ 曲线以下的元素均可使锰还原，依照Si、Al、Mg、Ca的次序，越往后者越易将锰还原。另外，图6中绝大多数元素氧化物曲线均向上倾斜，即其氧化物的稳定性，随温度升高而降低，而只有 $2C+O_2=2CO$ 的曲线向下倾斜，它将随温度升高更加稳定。因此，只要在温度足够高的情况

下，碳即可将锰及各种元素的氧化物还原。综合多种因素，生产锰合金时，主要采用碳作还原剂。

(2) 氧化锰用碳还原的开始还原温度　在图6中锰的氧化曲线与碳的氧化曲线相交点所对应的温度，即为锰开始还原的理论温度，在实际生产中要高出此温度50～100℃。

(3) 锰的常见氧化物为$MnO_2$、$Mn_2O_3$、$Mn_3O_4$和MnO，从图6中可以看出其低价氧化物比高价氧化物稳定，高价氧化物可以通过焙烧或用CO还原即可获得MnO，故确定碳量时，可按还原MnO进行计算。

(4) 锰矿中各氧化物的还原　在锰还原的温度下，由于FeO和$P_2O_5$的曲线在MnO曲线的上部即优先还原，$SiO_2$曲线在其下部可有少量还原，已还原的元素除少量挥发外均进入合金。$Al_2O_3$、CaO、MgO曲线在最下部，它们几乎不还原而进入渣中。

## 3.3.　冶炼锰合金对锰矿的基本要求

冶炼锰合金时，锰矿是最主要的原料，其化学成分和物理性能，在很大程度上将影响到冶炼的技术经济指标和产品质量，故对锰矿都有一定的要求（见表16）。

## 3.4.　富锰渣的生产

富锰渣的冶炼实质上是火法选矿，它是利用"选择性还原"的原理，在高炉或电炉中，将不能直接用于冶炼的高铁、高磷贫锰矿，配入不足量的碳作还原剂，在较低的炉温和酸性渣下，使铁、磷充分还原，而使锰最大限度地留在渣中，获得高锰、低铁、低磷的富锰渣和高磷、高铁、低锰的副产铁。富锰渣部颁标准如表17。

富锰渣可在高炉或电炉中进行生产。用高炉冶炼富锰渣和电炉相比较其优点是：炉温比较均匀，选择还原效果好，处理费用低；其缺点是：对矿石和焦炭的粒度要求严格，焦耗高，又因炉缸温度较低，渣中夹有含磷高的小铁珠，从而降低了富锰渣的质量。综合其优缺点，当用于冶炼一般锰合金而电价又高时，多用高炉进行冶炼，而对于要求含锰大于46%$SiO_2$小于20%的优质富锰渣则用电炉生产，该富锰渣主要用于冶炼金属锰。

用高炉或电炉冶炼富锰渣的技术经济指标如表18和表19。

**表16　不同牌号锰合金对锰矿的要求**

| 类别 | 牌　号 | 锰合金主要成分，% | | | | 对锰矿石的要求 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Mn | C | Si | P | Mn，% | Mn/Fe | P/Mn |
| | | ≥ | ≤ | | | ≥ | | ≤ |
| 中低碳锰铁 | FeMn80C0.4 | 80.0 | 0.4 | 2.0 | 0.15～0.3 | 40 | 8.4 | 0.00325 |
| | FeMn78C1.0 | 78.0 | 1.0 | 2.5 | 0.2～0.33 | 40 | 7.7 | 0.00335 |
| | FeMn75C1.5 | 75.0 | 1.5 | 2.5 | 0.2～0.33 | 40 | 7.0 | 0.00345 |
| 电炉锰铁 | FeMn75C7.5 | 75.0 | 7.5 | 2.5 | 0.2～0.33 | 30 | 7.0 | 0.005～0.0058 |
| | FeMn70C7.0 | 70.0 | 7.0 | 3 | 0.2～0.33 | 30 | 5.0 | 0.005～0.0058 |
| | FeMn65C7.0 | 65.0 | 7.0 | 4.5 | 0.2～0.4 | 30 | 3.7 | 0.005～0.0058 |
| 高炉锰铁 | GFeMn76 | 76.0 | 7.5 | 1～2 | 0.33～0.5 | 30 | 7.0 | 0.005～0.0058 |
| | GFeMn72 | 72.0 | 7.3 | 1～2 | 0.38～0.5 | 30 | 5.0 | 0.005～0.0058 |
| | GFeMn68 | 68.0 | 7.0 | 1～2 | 0.4～0.6 | 30 | 3.7 | 0.005～0.0058 |
| | GFeMn64 | 64.0 | 7.0 | 1～2 | 0.4～0.6 | 30 | 3.0 | 0.005～0.0058 |
| | GFeMn60 | 60.0 | 7.0 | 1～2.5 | 0.5～0.6 | 30 | 2.8 | 0.005～0.0058 |
| | GFeMn56 | 56.0 | 7.0 | 1～2.5 | 0.5～0.6 | 30 | 2.0 | 0.005 |
| | GFeMn52 | 52.0 | 7.0 | 1～2.5 | 0.5～0.6 | 30 | 2.0 | 0.005 |
| 锰硅合金 | FeMn63Si22 | 63.0 | 0.7 | 25.0 | 0.15～0.25 | 35 | 9.0 | 0.00244 |
| | FeMn65Si20 | 5.0 | 1.2 | 22.0 | 0.15～0.25 | 35 | 8.8 | 0.00244 |
| | FeMn65Si17 | 65.0 | 1.8 | 20.0 | 0.15～0.25 | 35 | 7.3 | 0.00244 |
| | FeMn60Si14 | 60.0 | 2.5 | 17.0 | 0.3 | 35 | 4.6 | 0.00435 |
| | FeMn60Si12 | 60.0 | 3.0 | 14.0 | 0.3 | 35 | 3.6 | 0.00435 |

表17 富锰渣部颁标准 YB 2406—87

| 牌号 | | 化学成分,% | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Mn | Fe | | P | |
| 汉字 | 代号 | ≥ | 一组 | 二组 | 一组 | 二组 |
| | | | ≤ | | ≤ | |
| 富锰渣1 | FMnZh1 | 46 | 1.5 | 2.5 | 0.015 | 0.035 |
| 富锰渣2 | FMnZh2 | 44 | 1.5 | 2.5 | 0.015 | 0.035 |
| 富锰渣3 | FMnZh3 | 42 | 1.5 | 2.5 | 0.015 | 0.035 |
| 富锰渣4 | FMnZh4 | 40 | 1.5 | 2.5 | 0.015 | 0.035 |
| 富锰渣5 | FMnZh5 | 38 | 2 | 3 | 0.02 | 0.04 |
| 富锰渣6 | FMnZh6 | 36 | 2 | 3 | 0.02 | 0.04 |
| 富锰渣7 | FMnZh7 | 34 | 2 | 3 | 0.02 | 0.04 |

表18 高炉冶炼富锰渣的主要技术经济指标

| 高炉容积 $m^3$ | 利用系数 $t/(m^3\cdot d)$ | 焦比 t/t | 矿耗 t/t | 锰回收率 % | 锰矿品位 % |
|---|---|---|---|---|---|
| 30 | 2~3 | 0.4~0.58 | 1.4~1.7 | 80~90 | 27.5~30 |
| 55 | 2~2.34 | 0.47~0.6 | 1.5~1.7 | 80~85 | 25~27 |
| 100 | 1.5~2 | 0.3 | 1.5~1.7 | 82~85 | 28 |

表19 电炉冶炼富锰渣的主要技术经济指标

| 电炉容量 kV·A | 锰矿消耗 kg/t | 焦炭消耗 kg/t | 电耗 kW·h/t | 锰回收率 % |
|---|---|---|---|---|
| 400~600 | 1600~1700 | 100~120 | 1100~1200 | 85~87 |

## 3.5. 高碳锰铁的生产

高碳锰铁最早是采用高炉生产，后来由于产品的要求逐步提高和电炉的不断发展，也采用电炉进行冶炼。电炉与高炉的冶炼原理基本上是相同的，其区别除冶炼设备外，主要是能源不同，高炉来自焦炭而电炉则为电。在使用同样锰矿冶炼时，高炉比电炉的锰回收率略高，而由于其焦炭灰分带入磷多，冶炼温度较低磷挥发量少，故其含磷比电炉约高10%。

世界各国将根据本国的锰矿（富锰渣）、焦炭、电价以及产品的使用等具体情况，来确定高碳锰铁采用高炉与电炉进行生产的比例。

### 3.5.1. 在电炉中生产高碳锰铁

（1）炉内主要反应 冶炼高碳锰铁的炉料主要为锰矿、焦炭和石灰。加入炉内的锰矿所含高价氧化物，在炉体上部即受热分解或被逸出的CO还原成低价氧化物，其主要反应如下：

$$2MnO_2 \longrightarrow Mn_2O_3+\frac{1}{2}O_2$$

$$\Delta H^\circ_{298}=82.46kJ/mol$$

$$3Mn_2O_3 \longrightarrow 2Mn_3O_4+\frac{1}{2}O_2$$

$$\Delta H^\circ_{298}=108.84kJ/mol$$

$$Mn_3O_4 \longrightarrow 3MnO+\frac{1}{2}O_2$$

$$\Delta H^\circ_{298}=231.28kJ/mol$$

$$2MnO_2+CO=Mn_2O_3+CO_2$$

$$\Delta H^\circ_{298}=-250.16kJ/mol$$

$$3Mn_2O_3+CO=2Mn_3O_4+CO_2$$

$$\Delta H^\circ_{298}=-117.86kJ/mol$$

$$Mn_3O_4+CO=3MnO+CO_2$$

$$\Delta H^\circ_{298}=-73.69kJ/mol$$

氧化亚锰是比较稳定的氧化物，只有在碳存在时才能被一氧化碳还原，因此氧化亚锰是被碳还原的，其反应如下：

$$2MnO+2C=2Mn+2CO$$

$$\Delta G^\circ=575266.32-339.78T$$

$$T=1693K$$

$$2MnO+\frac{8}{3}C=\frac{2}{3}Mn_3C+2CO$$

$$\Delta G^\circ=510789.6-340.80T$$

$$T=1499K$$

从上述反应可以看出，用碳还原时，生成$Mn_3C$比生成锰的温度低、趋势大，因此，易获得高碳锰铁。

在氧化亚锰还原的同时，锰矿中的磷、铁等氧化物也被还原，其反应如下：

$$\frac{2}{5}P_2O_5+2C=\frac{4}{5}P+2CO$$

$$\Delta G^\circ=396071.28-382.13T$$

$$T=1036.5K$$

$$FeO+C=Fe+CO$$

$$\Delta G^\circ=148003.38-150.31T$$

$$T=985K$$

这说明磷、铁较锰优先还原，故对锰矿中的磷和铁都有一定要求才可获得合格的锰铁。优先还原出的铁可与锰组成二元碳化物$(Mn,Fe)_3C$，从而改善了MnO的还原条件。

（2）冶炼工艺 高碳锰铁可用各种容量的敞口式、半封闭式或封闭式矿热电炉进行冶炼（见图7），在冶炼时，按照炉料中是否配加熔剂（石灰），又可分为无熔剂

法和有熔剂法两种。

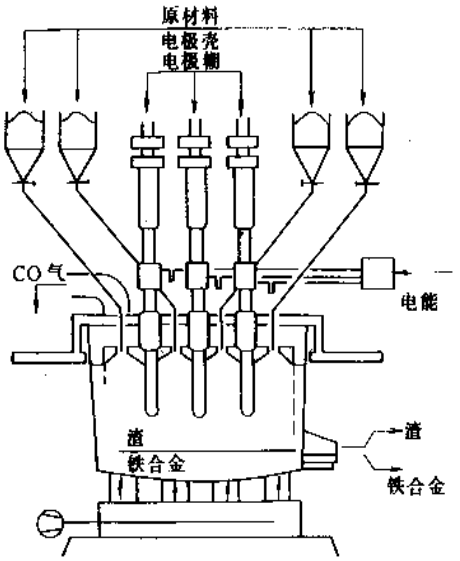



图7　矿热电炉示意图

(1)无熔剂法　当使用优质锰矿时，炉料中不配加石灰，在酸性炉渣和控制适量还原剂的条件下，即可获得高碳锰铁并能得到低磷(0.015～0.03)富锰(38～42%)渣、炉渣可用于锰硅合金的生产。

(2) 有熔剂法　在锰矿的脉石中含 $SiO_2$ 较高时，易与 MnO 生成硅酸锰 ($MnO \cdot SiO_2$ 或 $2MnO \cdot SiO_2$)，这限制了锰的还原，当在炉料中配加石灰后，可有以下反应：

$$MnO \cdot SiO_2 + CaO = CaO \cdot SiO_2 + MnO$$

$$2MnO \cdot SiO_2 + 2CaO = 2CaO \cdot SiO_2 + 2MnO$$

经反应可获得游离的 MnO，它有利于锰的还原，这即提高了锰的回收率，配加的石灰量以使炉渣中的 $CaO/SiO_2$ 在1.2～1.4的范围内为宜。

由于优质锰矿较少，故在生产中多采用有熔剂法。该法的工艺流程如图8所示。

高碳锰铁冶炼系连续加料，间断出铁，首先将加工合格的炉料运至储料仓内，经称量、混料后运入炉顶料仓，再经料管加入电炉中进行冶炼。炉料在炉子上部经脱水，热分解并逐步向下移动；然后经还原、熔化而生成锰合金

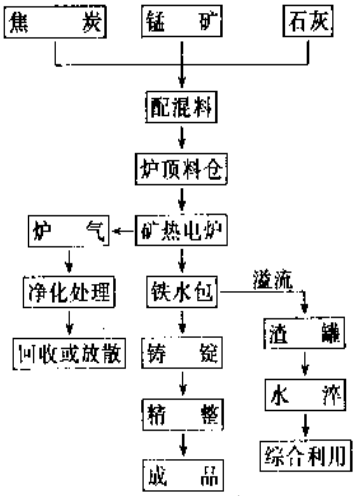



图8　电炉锰铁生产工艺流程图

和炉渣，锰铁沉入下部炉渣浮在上面，当冶炼一定时间后，即打开出铁口进行出铁。出铁时，锰铁和炉渣一起流入铁水包内，炉渣经流槽再溢流至渣罐内。铁水包中的锰铁经浇注、精整后即为成品。炉渣经水淬后可作水泥或建筑材料。炉气经除尘净化后，如是封闭电炉，则将其煤气回收利用，如是敞口或半封闭电炉，即将净化后的气体排放。

电炉冶炼高碳锰铁的主要技术经济指标如表20。

### 3.5.2.　在高炉中生产高碳锰铁

冶炼锰铁高炉的有效容积，在中国为100～300m³，而世界上已达1000m³以上。高炉冶炼反应与电炉基本相同，其炉内冶炼反应区如图9所示。

用高炉冶炼锰铁和生铁相比，其设备结构和操作工艺大体相似，但冶炼锰铁还具有以下特点。锰的回收率比铁低，这是由于锰较铁难还原，而一般锰矿又较铁矿品位低，渣量大，锰相对损失多；焦比高，由于锰的低价氧化物即 MnO 需用碳直接还原；炉衬侵蚀快，冶炼温度高，特别是炉顶温度，故炉衬及炉顶设备寿命都较短。

针对上述特点，冶炼锰铁高炉都作了相应的改进：强化冶炼；使用高碱度烧结矿；改造炉型及炉体结构。

高炉冶炼锰铁的技术经济指标如表21。

## 3.6.　锰硅合金的生产

锰硅合金也可用各种容量的敞口，半封闭或封闭式

表20　电炉高碳锰铁的主要技术经济指标

| 电炉容量<br>kV·A | 电耗<br>kW·h/t | 锰矿耗<br>kg/t | 石灰耗<br>kg/t | 焦炭耗<br>kg/t | 锰回收率<br>% | 锰矿品位<br>% |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1800～9000 | 3300～3500 | 2900～3000 | 550～650 | 550～650 | ～75 | >30 |

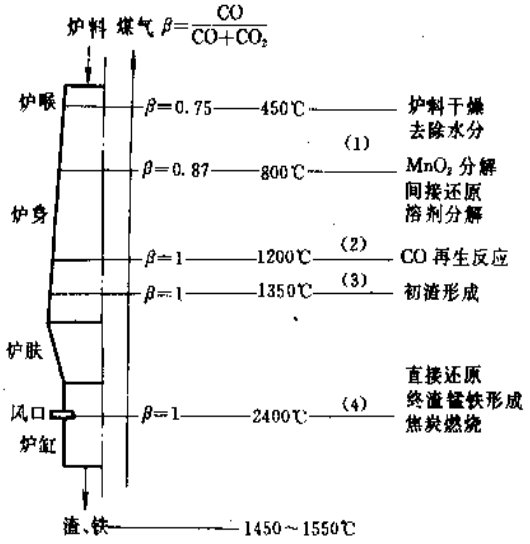



图9 锰铁高炉冶炼简图

**表21 高炉锰铁的主要技术经济指标**

| 高炉容积 $m^3$ | 利用系数 $t/(m^3\cdot d)$ | 焦比 t/t | 矿比 t/t | 锰回收率 % | 锰入炉品位,% |
|---|---|---|---|---|---|
| 80～255 | 0.5～0.6 | 1.8～1.9 | 2.75～3 | 80～82 | 26～29 |

矿热电炉进行冶炼，其冶炼设备逐步向大型化发展。1975年在南非即投产了一座88000kV·A的锰硅合金电炉。

### 3.6.1. 炉内主要反应

冶炼锰硅合金的炉料为锰矿（富锰渣）、硅石、焦炭等。加入电炉的锰矿，其高价锰经热分解或被CO还原成MnO，由于加入了硅石，MnO在未被碳还原时，即与$SiO_2$生成了硅酸锰，因此锰实际是从液态硅酸锰中进行还原的，其反应为：

$$MnO\cdot SiO_2+\frac{4}{3}C=\frac{1}{3}Mn_3C+SiO_2+CO \quad (1)$$

$$SiO_2+2C=Si+2CO \quad (2)$$

$$\frac{1}{3}Mn_3C+Si=MnSi+\frac{1}{3}C \quad (3)$$

其总反应式（1）+（2）+（3）

$$MnO\cdot SiO_2+3C=MnSi+3CO$$

$$\Delta G^\circ=3821656.6-2435.67T$$

$$T=1569K$$

从式（3）中可以看出，硅能置换$Mn_3C$中的碳，当锰硅合金中含硅越高，其含碳就越低。图10中给出锰硅合金中含硅量与含碳量的关系。为此，即可以锰硅合金为中间产品进行中、低碳锰铁及金属锰的冶炼。

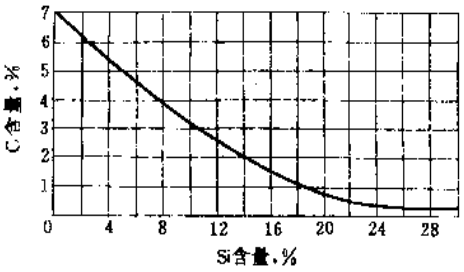



图10 锰硅合金中含硅量与含碳量的关系

### 3.6.2. 冶炼工艺

锰硅合金的配混料、加料、熔炼、出铁和浇注等操作，与电炉高碳锰铁基本相似，但由于锰硅合金冶炼时，易生成低熔点的硅酸锰与还原过程需要高温相矛盾，故在操作上比锰铁难，其冶炼特点为四点。

（1）对原料要求比高碳锰铁严格 由于标准中要求锰硅合金比高碳锰铁的含铁、磷量更低，所以要求其锰矿具有更高的锰铁比和锰磷比，实际生产中多为搭配富锰渣来满足。又因易形成低熔点渣，故要求炉料含水分和粉料愈少愈好，以改善炉子的透气性、减少翻渣，使炉况顺行。

（2）炉料配一定量的硅石 由于锰硅合金中含有较多的硅，故炉料中要配入一定量的硅石，生产实践证明，炉渣碱度一般控制在0.6～0.8，渣中含$SiO_2$ 40～43%时为宜，这既有利于硅而又有利于锰的还原。

（3）炉料中要配足碳量 为了用足碳量，炉膛内必须有较大的反应区，这既有助于锰、硅的还原，又可减少或避免翻渣，使冶炼顺利进行。

（4）保温镇静 使其溶解的碳与SiC上浮至渣中，显著地降低了锰硅合金的含碳量。

锰硅合金冶炼的主要技术经济指标如表22。

## 3.7. 中、低碳锰铁的生产

制取中、低碳锰铁的方法很多，可分为两类，即脱碳法和脱硅法。

### 3.7.1. 脱碳法

脱碳法较早时，是用锰矿氧化高碳锰铁的碳，碳降至4%比较容易，利用提高温度，其含碳最低也只可降至2.5～3%。该法未在实际生产中使用。

伴随着吹氧转炉的发展，也将液态高碳锰铁装入转炉中进行吹氧脱碳来生产中、低碳锰铁。其吹氧反应的自由能与温度的关系如图11。

表22　锰硅合金生产的主要技术经济指标

| 电炉容量 kV·A | 电　耗 kW·h/t | 锰矿耗（富锰渣） kg/t | 硅　石 kg/t | 焦　炭 kg/t | 木　炭 kg/t | 锰回收率 % | 锰入炉品位 % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1800～16500 | 4000～4500 | 2500～3000 | 250～350 | 600～650 | | 75～82 | >30 |
| 1800（炼高硅锰） | 6000～6200 | 1700～1800 | 750～850 | 420～450 | 550～600 | 86～89 | 42～45 |

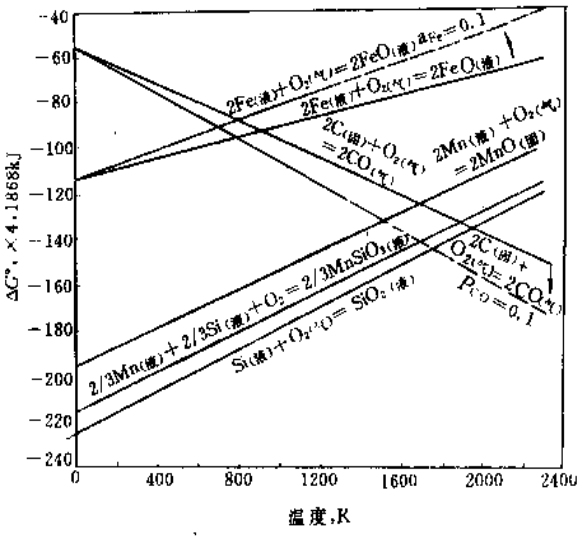



图11　ΔG°与温度的关系

从图11中可以看出，当转炉中兑入1250℃的高碳锰铁进行吹炼时，开始为硅、锰、铁先行氧化并生成 $SiO_2$、MnO、FeO 和 $MnO \cdot SiO_2$ 等。当温度超过1600℃时，碳可以还原 MnO、FeO 和 $MnO \cdot SiO_2$，这就说明当超过此温度碳的氧化可以保护锰不受氧化。故其冶炼的特点是快速升温，脱碳保锰。

该法的优点是："以氧代电"可以节能；吹炼速度快、生产效率高。其存在问题是：吹炼过程磷有富集现象，故对高碳锰铁含磷有更高的要求；锰回收率低，特别是吹炼低碳锰铁；吹炼温度高、炉衬寿命低，有待提高。

### 3.7.2. 脱硅法

该法早期是用电硅热法，现在多采用摇包热兑法。

3.7.2.1. 电硅热法　该法是在精炼电炉中，用锰矿中的氧化物去氧化锰硅合金中的硅，而获得中、低碳锰铁。硅在氧化时，放出大量的热，只需补加部分电能即可进行冶炼，故称其为"电硅热法"。精炼电炉有敞口（或半封闭）固定式和带盖倾动式两类，电炉容量一般为400～3500kV·A。

(1) 炉内主要反应　在高温下，锰矿中的高价氧化物已基本分解为低价氧化物，故其脱硅反应为：

$$\frac{1}{2}Mn_3O_4+Si=\frac{3}{2}Mn+SiO_2$$

$$\Delta H^\circ_{298}=-210.75kJ/mol$$

$$2MnO+Si=2Mn+SiO_2$$

$$\Delta H^\circ_{298}=-92.41kJ/mol$$

$$\frac{1}{2}Fe_3O_4+Si=\frac{3}{2}Fe+SiO_2$$

$$\Delta H^\circ_{298}=-345.818kJ/mol$$

$$2FeO+Si=2Fe+SiO_2$$

$$\Delta H^\circ_{298}=-375.56kJ/mol$$

从上式可以看出，硅氧化可放出大量的热，这是有利于反应进行的，但所生成之 $SiO_2$ 易与 MnO 结合生成 $MnSiO_3$，这就阻止了 MnO 进一步脱硅，为此，需加入石灰使之生成稳定的 $CaO \cdot SiO_2$，而置换出 MnO，使脱硅反应顺利进行。

(2) 冶炼工艺　生产中、低碳锰铁的主要原料为锰矿（富锰渣）、锰硅合金和石灰。在精炼电炉中系间断式冶炼，每炉为一个周期，按操作程序分为五个阶段即：补炉、引弧、加料、熔化、精炼和出铁其操作特点是五点。

a. 减少热停　出铁后立即快速补炉，封堵出铁口、引弧送电，以节省能量，提高作业率。

b. 合理供电　按照电炉熔化期和精炼期的冶炼特点，按图12的电力负荷曲线进行供电，可节省电能，并提高炉衬寿命。

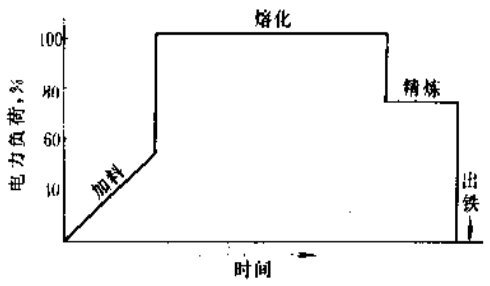



图12　冶炼中低碳锰铁时的电力负荷曲线

c. 适当的炉渣碱度　炉渣碱度过高即渣熔点高，不利于冶炼，渣碱度低会影响脱硅和锰的回收率，故其碱度控制在1.3～1.5为宜。

d. 加强搅拌 在精炼后期加强搅拌，及时取样判硅；可加速脱硅，及时出炉，以缩短冶炼时间。

e. 盖渣浇注 这可脱除铁中的气体，防止碎裂，提高产品质量。

3.7.2.2. 摇包热兑法 该法是把预热过的锰矿、石灰和液态锰硅合金兑入摇包中，进行快速脱硅，它利用炉料的显热和硅氧化反应的热量，使炉料熔化进一步脱硅，而获得中、低碳锰铁。其摇包内反应与电炉内反应相同，主要是大大地加速了反应，使热量得以集中利用。该法的冶炼特点是：冶炼速度快、提高了生产率；不需电能，显著地节省了能量。但其存在问题是：炉料要加热至940℃以上、而且要保温；锰硅合金出炉配合要适宜，这些条件较难控制；由于不补加热量，在合金脱硅和炉渣贫化方面都受到一定限制，故其所炼中、低碳锰铁含硅较高，多为1级品，而渣中含MnO高，使锰回收率偏低；又因在摇包内停留时间较长，化学腐蚀及机械冲刷严重、包衬寿命低。鉴于上述情况，中国的厂家对摇包冶炼工艺进行了改进，并取得良好的综合经济效益。中国摇包热兑冶炼工艺简图如图13所示。其具体操作如下。

a. 首先将精炼电炉内含MnO较高的炉渣与矿热电炉内冶炼的锰硅合金兑入摇包中进行反应，使锰硅合金预脱硅，并使炉渣进一步贫化，提高了锰的回收率。

b. 将经预脱硅后的液态低硅锰硅合金和预热后的炉料（锰矿、石灰）加入精炼炉内，使锰硅合金进一步脱硅，而获得合格的中、低碳锰铁，其含锰较高的炉渣再加入摇包进行贫化。

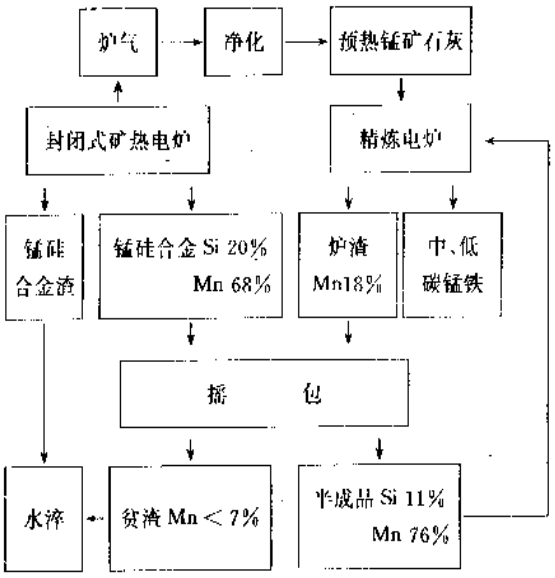



图13 中国摇包热兑冶炼工艺简图

该法的优点是因加入炉内的是预热的炉料和液态的低硅锰硅合金，故耗电很低，每吨仅需500～600kW·h；在电炉内可以充分脱硅，获得优质（低硅）的中、低碳锰铁；在摇包中含硅高的液态锰硅合金，可使渣中MnO进一步降低，大大地提高了锰的回收率；对于炉料预热要求不太严格，便于操作。

脱硅法冶炼中、低碳锰铁的主要技术经济指标如表23。

表23 脱硅法中、低碳锰铁的主要技术经济指标

| 工艺名称 | 电耗 kW·h/t | 锰硅合金（基准） kg/t | 锰矿 kg/t | 石灰 kg/t | 锰回收率 % |
|---|---|---|---|---|---|
| 冷装炉料 | 2095 | 1011 | 1408 | 1184 | 66.78 |
| 热装锰硅 | 1565 | 985 | 1227 | 1043 | 71.55 |
| 摇包热兑 | 624 | 1019 | 1055 | 526 | 88.76 |

## 3.8. 氮化锰铁的生产

氮化锰铁通常是用中、低碳锰铁充氮而获得的。含氮量一般为2～8%。氮化锰铁的生产方法有液态氮化和固态氮化两种。这两种方法均是在密闭的容器内进行的，现多采用真空电阻炉渗氮。

(1) 液态渗氮法 该法是用氮气使液态中、低碳锰铁氮化，由于氮在合金中的溶解度是随温度升高而降低，故合金中只能溶解2%左右的氮、不能完全满足炼钢的要求。

(2) 固态渗氮法 由于其氮化温度较液态的低，所以可以渗入较多的氮量。按照图14，即氮的吸收率与温度的关系曲线来合理地控制氮化温度，以保证锰合金中的含氮量。

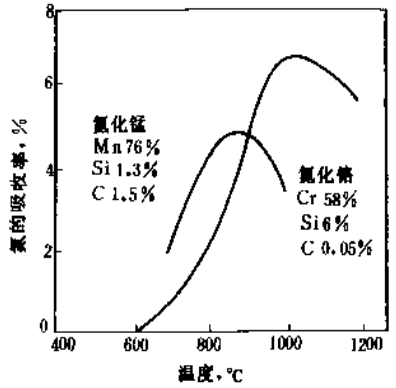



图14 中碳锰铁、铬铁氮饱和吸收率与温度的关系

用400kV·A真空电阻炉制取氮化锰，是把80～100目的中、低碳锰铁粉，加水玻璃调匀压块，经烘干后装入炉内进行氮化，炉内真空度达60Pa开始送电，温度逐步升至1000～1100℃时充氮，在0.1MPa压力下保温充氮1～1.5h，停电自然冷却到400～500℃出炉。制取1t氮化锰铁需1t中、低碳锰铁，电耗为1500kW·h。

## 4. 安全防护与环境保护

现国家及有关部门，对安全生产和环境保护给予极大的关切和重视。在安全生产方面首先树立了安全第一的思想，建全各级安全管理机构，实行全过程的安全管理（设计、施工、试车及生产），在生产中突出预防为主、消除隐患，使生产事故逐年下降，确保安全生产。对于环境保护工作已定为基本国策，国家有环境保护法规、企业有相应的环境保护办法，锰合金和金属锰生产的"三废"及噪声，经过多年的治理和不断改进，已使公害受到严格控制，有些已变废为宝并取得一定的经济效益。其治理可分为废气、废水、废渣和噪声四个方面。

### 4.1. 烟气净化

（1）锰铁高炉煤气净化　生产1t锰铁可产生煤气（标准状况）7000m³，发热值为4600kJ/m³，含尘一般为40～50g/m³，经净化煤气平均含尘降至30mg/m³，它可用于烧热风炉、锅炉和发电。

（2）锰硅电炉烟气净化　封闭电炉生产1t锰硅合金标准状况产生炉气950～1050m³，含CO约70%，$H_2$约10%，发热值10460kJ/m³，含尘45g/m³，经净化平均含尘降至180mg/m³，它可用作燃料。

（3）电解锰生产的废气处理　浸出加热时，将产生较多蒸汽，现将罐体加盖用风机将其排至厂房外。电解时，电解槽将产生氨气、氧气和氯气，同时还夹带出一些槽液，造成环境污染，解决办法是向槽内加烷基磺酸钠，浓度控制在0.03～0.05g/L，它可阻止气体逸散，使车间氨浓度降至10～15mg/m³，达到国家排放标准。

### 4.2. 废水治理

（1）高炉煤气洗涤水　该水中含$CN^-$ 50～95mg/L，悬浮物870～7400mg/L，现多采用向水中加硫酸亚铁生成铁氰配合物沉淀再行过滤的办法解决，处理后悬浮降至40～200mg/L，氰化物可除去20mg/L。

（2）电解锰生产的含铬废水　钝化阴极板的重铬酸钠溶液更新时的废液及钝化，清洗时阴极板带出的含铬废水，其处理方法是用硫代硫酸钠把6价铬还原成3价铬，再加$NH_4OH$使其沉淀，经过滤回收铬渣，水中含铬小于0.5mg/L，即可排放。

### 4.3. 废渣处理

（1）高炉锰铁、电炉锰铁及锰硅合金炉渣　普遍采用水冲渣，再以水渣作水泥原料。

（2）电解锰浸出渣　该渣为中性，含有$MnSO_4$、$(NH_4)_2SO_4$，可用作农肥。

### 4.4. 噪声治理

噪声的治理可分为三个方面。

（1）控制声源　选用低噪声设备，设备安装采取减振措施。

（2）控制噪声传播　采取隔音罩，隔音间措施，并将强噪音设备安装在人员活动少的地方。

（3）对操作者防护　戴防噪声耳罩或耳塞。

## 5. 经济状况

由于90%以上的锰是用于钢铁工业，因此，锰工业与钢铁工业的发展和变化是紧密相关的，从表24中就更明显地说明这一问题。

近些年来，世界的高碳锰铁和锰硅合金的生产量和消耗量如表25所示，从表中可以看出其生产量略大于消耗量，产销基本上是均衡的。

锰合金的价格主要是随着锰矿价格的升降而变化的。尽管在短期内其价格会有一定升降，但从总的发展上来看，由于锰矿的不断消耗，其易采富矿渐少，而必然会增加采矿和选矿的难度，这将使锰矿价格逐步升高，而随之锰合金的价格也将会呈上升趋势。

表24　世界一些产钢国的吨钢锰消耗，kg/t

| 国　别 | 1982年 | 1983年 | 1984年 | 1985年 | 1986年 | 1987年 | 1988年 | 1989年 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 美　国 | 5.85 | 5.34 | 5.37 | 5.36 | 5.10 | 5.89 | 4.89 | 4.92 |
| 日　本 | 5.76 | 5.33 | 5.19 | 5.12 | 4.64 | 4.24 | 4.37 | 4.03 |
| 中　国 | 11.9 | 11.0 | 10.83 | 10.64 | 10.44 | 10.38 | 10.40 | |
| 联邦德国 | 6.42 | 6.20 | 6.48 | 6.49 | 6.29 | 5.99 | 6.77 | 6.75 |
| 法　国 | 5.42 | 5.21 | 5.57 | 5.33 | 4.74 | 4.73 | 4.46 | 4.55 |
| 英　国 | 7.04 | 6.80 | 6.85 | 6.40 | 6.34 | 6.68 | 7.57 | 7.35 |
| 加拿大 | 5.16 | 4.94 | 4.88 | 5.15 | 5.01 | | | |
| 瑞　典 | 6.83 | 7.43 | 7.08 | 6.87 | 6.50 | 6.73 | 7.07 | |
| 意大利 | 5.13 | 4.82 | 5.63 | 5.06 | 4.91 | 4.66 | 4.06 | 3.90 |

表 25 世界高碳锰铁及锰硅合金的产量和消耗量，kt

| 品种 | 产、销量 | 1985 年 | 1986 年 | 1987 年 | 1988 年 | 1989 年 | 1990 年 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 高碳锰铁 | 生产量 | 3679.1 | 3726.1 | 3539.0 | 3798.8 | 3875.3 | 3868.3 |
| | 消耗量 | 3650.0 | 3586.8 | 3604.4 | 3808.5 | 3832.6 | 3794.0 |
| 锰硅合金 | 生产量 | 2165.5 | 2129.7 | 2176.9 | 2257.7 | 2458.7 | 2336.6 |
| | 消耗量 | 2088.2 | 2150.0 | 2146.5 | 2280.1 | 2349.6 | 2290.6 |

据美国矿业局的估计，1983～2000 年世界钢的年平均增长率为 1.4%，依此推算出 2000 年对锰的需要量为 10085.8kt，见表 26。

美国矿业局认为，据世界上锰的储量满足世界 2000 年对锰的需要是绰绰有余的。联邦德国地学和矿物原料研究所及英国皇家国际情报研究所对该问题的研究也得出同一结论，即在 2000 年前不会发生锰的短缺，仅陆地上可用锰的储量，就可保证世界用 131 年，同时陆地上还有许多低品位锰矿和海底蕴藏的巨量锰结核，因此，在较长的时期内锰的供应也是没有问题的。

中国锰矿资源较为丰富，其特点是贫锰矿多，含锰大于 30%的仅占 6.48%；含硅高的锰矿多，占氧化锰矿的 45.28%；及一定数量的铅、锌、镍、钴共生矿。为此，中国今后应增加新锰矿的勘探，加紧选矿研究，并充分利用硅高的矿多生产些锰硅合金，适当增加湿法生产锰的比例，注意回收共生矿中的其他元素，适当进口一部分富锰矿和国内较贫的锰矿搭配使用，以取得较好的指标和经济效益。

## 6. 用 途

现主要用于钢铁冶金工业，有色金属冶炼，电焊条制造等生产部门。

### 6.1. 钢铁工业

锰合金及金属锰的 90%以上分别用于不同含碳、锰各种钢及铸铁中。

(1) 炼钢用锰

a. 脱氧剂：钢用于几乎所有钢种的脱氧，由于锰与氧的亲和力比铁强，故易使 FeO 脱氧，而生成之 MnO 可与 FeO 及 $SiO_2$ 生成低熔点氧化物，易于上浮到渣中，使钢水净化。

b. 脱硫剂：锰与硫有较强的亲和力，使 FeS 生成 MnS，即避免了 FeS 在晶界形成薄膜，又消除了钢的热脆性。

c. 合金添加剂：钢中每增加 1%的锰，可提高强度极限 $9.8\times10^5$Pa，钢的塑性也相应提高。钢可用于冶炼碳素结构钢 (Mn 0.7～1.3%)、低合金结构钢 (Mn 0.9～1.7%)、弹簧钢 (Mn 0.6～1.3%)、轴承钢 (Mn 0.3～1.6%)、工具钢(Mn 0.4～2%)、耐磨钢(Mn 11～15%)、不锈钢 (Mn 0.3～15%)、耐热钢 (Mn 8～21%) 和电工钢 (Mn 17～19%) 等。

(2) 铸铁用锰 铸铁有灰口铸铁、可锻铸铁和球墨铸铁。灰口铸铁含锰较低，一般在炼铁时加入少量锰矿即可，其余两种需在化铁炉中添加锰铁调整成分。可锻铸铁含锰为 0.4～1.2%，锰可消除硫的有害作用，提高铸铁的塑性，故可承受较大的冲击。球墨铸铁含锰为 5～9.5%，经球化和孕育处理，即可获得相当好的机械强度和韧性，它可代替部分高锰钢和铸钢使用。

### 6.2. 有色合金

锰与有色金属可炼制多种合金，常用金属锰和高牌号锰铁加有色金属进行熔炼，应用较广的有锰铜合金、锰铝合金和锰镁合金等。

(1) 锰铜合金

a. 锰黄铜：含锰 1～4%，锰可细化合金组织，提高其强度、韧性、耐磨性和在海水中的化学稳定性，主要用于舰船和弱电零部件。

b. 锰青铜：含锰 1.2～5.5%，它有较高的耐热强度、高塑性和耐蚀性。用于航海、食品和化工部门。

c. 锰白铜：含镍低于 50%的铜镍锰合金，按含锰不

表 26 推测至 2000 年世界需求锰矿量 (锰金属)，10kt

| 国家 | | 1983 年 | 对 1983 年～2000 年预测的范围 | | 估计值 | | 在 1983～2000 年间钢的年平均增长率，% |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 低 | 高 | 1990 年 | 2000 年 | |
| 美国 | 合计 | 60.59 | 59.86 | 114.28 | 75.28 | 83.44 | 1.9 |
| | 累计 | | 1024.91 | 1469.34 | 480.71 | 1278.87 | |
| 世界其他国家 | 合计 | 737.57 | 743.74 | 1260.73 | 798.16 | 925.14 | 1.3 |
| | 累计 | | 12607.30 | 16879.20 | 5405.72 | 14058.50 | |
| 全世界 | 合计 | 798.16 | 803.60 | 1375.01 | 873.44 | 1008.58 | 1.4 |
| | 累计 | | 13662.21 | 18339.54 | 5886.43 | 15337.39 | |

同可分为锰铜（Mn 11～13%）、康铜（Mn 1～2%）和考铜（Mn0.1～1%）三种。它们分别用作高温高压下的冷凝器管，低于600℃的热电偶材料和低于500℃的变阻器及补偿导线等。

（2）铝锰合金　含锰0.5～3%，具有硬度大，抗腐蚀能力强的性能，主要用于航空工业。

（3）镁锰合金　含锰1.3～2.5%，锰可消除铁对腐蚀的有害影响，但含锰高，会使塑性降低，当加入0.15～0.3%的铈时，能提高其强度和塑性，它可用作飞机翼板、壁板及零件。

### 6.3.　焊接工业

锰可用制焊条芯和药皮，焊条芯含锰0.3～7%，它可减少焊缝的热裂并提高其机械性能，焊条药皮中加锰，在焊接时形成熔渣，可防止焊缝的氧化。

### 6.4.　其　他

锰可广泛地用于电池、陶瓷、玻璃等部门。

（1）电池工业　在锌-锰电池中，二氧化锰用作电芯的主要材料。

（2）陶瓷工业　锰是陶瓷器的重要发色元素，它可现褐色、紫色及桃红色等。

（3）玻璃工业　在玻璃熔融体中加入二氧化锰可以褪除硒、钴、铁等杂色，但加入1～1.5%的二氧化锰时，可使玻璃成茶色。

（4）制药工业　锰在医药方面主要用作消毒剂、氧化剂及催化剂。

（5）印染工业　二氧化锰作氧化剂制备还原艳绿印染颜料。

（6）电子工业　锰、锌、铁的氧化物按一定配比烧制成软磁铁氧体，它可作磁性元件、天线磁棒及通讯材料。

（7）制皂工业　在制皂中用高锰酸钾或二氧化锰粉作催化剂。

（8）农业　锰是植物生长不可少的微量元素，它多以硫酸锰的形式使用。

（9）环保　二氧化锰可除去废水中的砷，还可使废气中的硫化物氧化，以净化废气。

## 基本参考文献


1. 王楷如，余进贤等编著，《锰矿开发与加工技术》，湖南科学技术出版社，长沙，1992年。
2. 余进贤主编，《锰》，冶金工业部长沙黑色冶金矿山设计研究院，1980年。
3. Б.Е. 列依金，Е. А. 萨哈鲁克著，重工业部工业教育司译校，《铬与铁合金电冶炼》，下册，重工业出版社，北京，1955年。
4. 李春德主编，《铁合金冶金学》，冶金工业出版社，北京，1991年。
5. 傅蔚平，《锰矿》，地质矿产部全国地质资料局，1987年。
6. 周进华主编，《铁合金生产技术》，科学出版社，北京，1991年
7. 史俊、张荣科等编，《高炉锰铁冶炼》，新余钢铁厂，1979年。
8. 汪传才主编，《铁合金冶炼工艺学》，西安冶金建筑学院，1989年。
9. 崔彬娇译，国外铁合金，(1)，91～102（北京钢铁设计研究总院）（1993）。

menghuahewu

# 锰化合物　Manganese Compounds

王邦枢　湖南大学化学化工系
刘剑光　湖南省化工研究院
徐肇锡　化学工业部天津化工研究院

**1.　综述** …… 606
1.1.　历史沿革 …… 606
1.2.　原料 …… 606
1.3.　通性 …… 606
**2.　氧化物、氢氧化物** …… 608
2.1.　氧化亚锰 …… 608
2.2.　三氧化二锰 …… 609
2.3.　四氧化三锰 …… 609
2.4.　二氧化锰 …… 609
2.4.1.　活性天然二氧化锰 …… 609
2.4.2.　合成二氧化锰 …… 610
2.5.　氢氧化锰 …… 613
**3.　锰盐** …… 613
3.1.　氟化锰 …… 613
3.2.　氯化锰 …… 613
3.2.1.　性质 …… 613
3.2.2.　制法 …… 614
3.2.3.　产品规格及分析方法 …… 614
3.2.4.　原料消耗及贮存 …… 614
3.2.5.　用途 …… 614
3.3.　溴化锰 …… 614
3.4.　碳酸锰 …… 615
3.4.1.　性质 …… 615
3.4.2.　制法 …… 615
3.4.3.　产品规格和分析方法 …… 615
3.4.4.　原料消耗及贮存 …… 616
3.4.5.　用途 …… 616
3.5.　硫酸锰 …… 616
3.5.1.　性质 …… 616
3.5.2.　制法 …… 616
3.5.3.　产品规格和分析方法 …… 617
3.5.4.　经济概况 …… 617
3.5.5.　贮运 …… 618
3.5.6.　用途 …… 618
3.6.　硝酸锰 …… 618
3.6.1.　性质 …… 618
3.6.2.　制法 …… 618
3.6.3.　产品规格 …… 619
3.6.4.　原料消耗及贮运 …… 619
3.6.5.　用途 …… 619
3.7.　磷酸锰 …… 619
3.7.1.　性质 …… 619
3.7.2.　制法 …… 619
3.7.3.　产品规格 …… 620
3.7.4.　用途 …… 620
3.8.　酸式磷酸锰 …… 620
3.8.1.　性质 …… 620
3.8.2.　制法 …… 620
3.8.3.　产品规格和分析方法 …… 621
3.8.4.　原料消耗及贮运 …… 621
3.8.5.　用途 …… 621
3.9.　次磷酸锰 …… 621
3.9.1.　性质 …… 621
3.9.2.　制法 …… 621
3.9.3.　用途 …… 621
**4.　含氧酸盐** …… 621
4.1.　锰酸钾 …… 621
4.1.1.　性质 …… 621
4.1.2.　制法 …… 622
4.1.3.　用途 …… 622
4.2.　锰酸钠 …… 622
4.2.1.　性质 …… 622
4.2.2.　制法 …… 622
4.3.　锰酸钡 …… 622
4.3.1.　性质 …… 622
4.3.2.　制法 …… 622
4.3.3.　用途 …… 622
4.4.　高锰酸钾 …… 622

4.4.1. 性质…… 622
4.4.2. 制法…… 623
4.4.3. 产品规格及分析方法…… 625
4.4.4. 经济概况…… 625
4.4.5. 原料消耗及贮运…… 625
4.4.6. 用途…… 626
4.5. 高锰酸钠…… 626
4.5.1. 性质…… 626
4.5.2. 制法…… 626
4.5.3. 产品规格…… 626
4.5.4. 原料消耗及贮运…… 626
4.5.5. 用途…… 626
4.6. 高锰酸钙…… 627
4.6.1. 性质…… 627
4.6.2. 制法…… 627
4.6.3. 用途…… 627
5. 毒性…… 627
参考文献…… 627

# 1. 综 述

## 1.1. 历史沿革[1,2]

1771年瑞典化学家舍勒(Scheele)在鉴定软锰矿时首先发现锰。1774年瑞典矿物学家甘恩(Gahn)和伯格曼(Bergman)各自用炭还原软锰矿制得金属锰。1807年约翰焙烧碳酸锰制得了氧化锰。1817年切维罗特(P. V. Chevillot)和爱德华兹(W. F. Edwards)通过混合软锰矿、苛性钾和硝酸钾,经熔化得锰酸钾,再经水解转化制得高锰酸钾。1866年法国勒克朗谢(Leclanch)发明了干电池用二氧化锰去极剂。

20世纪初捷克开发固相法制锰酸钾,并首先实现高锰酸钾工业生产。随后美国、德国相继建厂以固相焙烧法制锰酸钾,再电解得高锰酸钾。自1918年阿尔斯达勒(Arsdale)和迈尔(Maier)提出用硫酸锰溶液电化学法制二氧化锰,同年美国伊利斯(Eills)采用碳酸锰热解法制备化学二氧化锰后,推动了合成二氧化锰的研制开发,于20世纪30~40年代末美国保久(Burgess)电池公司和日本三井矿冶公司开始生产电解二氧化锰。1930年劳里(Laurg)用硝酸法制成化学二氧化锰。1949年美国韦尔西(Welsh)发明了氨基甲酸胺法制化学二氧化锰,于1952年在美国锰化学公司投入生产。50年代末美国卡罗士公司开发液相法制锰酸钾工艺,而在前苏联建成以金属锰直接电解制高锰酸钾生产装置。随着高锰酸钾、合成二氧化锰生产工艺的研制发展,其相应中间产品锰酸钾、一氧化锰、硫酸锰、碳酸锰、硝酸锰以及相关的锰化合物产品在60年代已形成较完整的锰化合物体系。

中国于1890年在湖北兴国开始开采锰矿,并于50年代开始生产锰化合物。1953年首先由贵州遵义化工厂利用当地锰矿和上海用固相法生产高锰酸钾。1957年长沙化工厂开始生产硫酸锰。1965~1966年在湖南、广东分别建厂生产电解二氧化锰。1968年在南京实现硝酸法生产化学二氧化锰。1970年湖南建成碳酸锰热解制化学二氧化锰装置。因此,60年代为多种锰化合物开发时期,70年代已形成以高锰酸钾、硫酸锰和电解二氧化锰为主体的锰化合物体系。在80年代,锰化合物的生产技术又有了很大发展。在广州同济化工厂实现了液相氧化法制锰酸钾工艺,提高了锰的收率,改变了生产落后面貌;在广东、湖南、广西出现用硫铁矿和软锰矿两矿渣生产及酸浸一步工艺生产硫酸锰;开发了低温法电解制微粒二氧化锰及氯化锰电解制纤维状二氧化锰的工艺。90年代在湖南首先实现四氧化三锰的研制生产,在广州及重庆分别实现流化床液相氧化及加压液相氧化连续制锰酸钾的工艺,使中国主要锰化合物生产技术水平有了很大进步,主要产品的品种、产量及质量在世界上均占有较重要的地位。

## 1.2. 原 料

在自然界存在大量锰矿,主要以氧化物、碳酸盐、硫化物、硅酸盐、硼酸盐等形式存在[3~8]。关于锰矿的产地、储量、价格等情况可参见锰和锰合金。生产锰化合物的主要原料是软锰矿和菱锰矿。其产品衍生关系见图1。

## 1.3. 通 性[9]

锰(Mn)[7439-96-5]是第4周期第7(ⅦB)族的元素,最外层电子结构为$3d^54s^2$,可生成氧化态为 3~+7的化合物,是过渡金属元素中具有最多氧化态的元素。它可与氮、碳、氧、硅等非金属形成相应的锰化合物,但不与氢作用。锰也能与某些金属如Au、Be、Zn、Al、In、Ti、Ge、Sn、As、Sb、Bi、Ni、Pd形成化合物,与铁(Fe)形成不同比例的锰铁合金。部分锰化合物的热力学数据见表1。

锰以各种氧化态所形成的配离子状态较稳定。如锰以-3~+1氧化态与NO、CO、$NO^+$、$CN^-$和环戊二烯基等配位体形成的配离子;以+5~+7氧化态与氧、氟结合的配离子。锰的最高氧化态的化合物类似氯,如$Mn_2O_7$、$HMnO_4$相应与$Cl_2O_7$、$HClO_4$特性类似,锰的高价态化合物的物化性质还与铁的相应化合物类似。

锰的氧化物的碱性从MnO到$Mn_2O_7$随着氧化态的

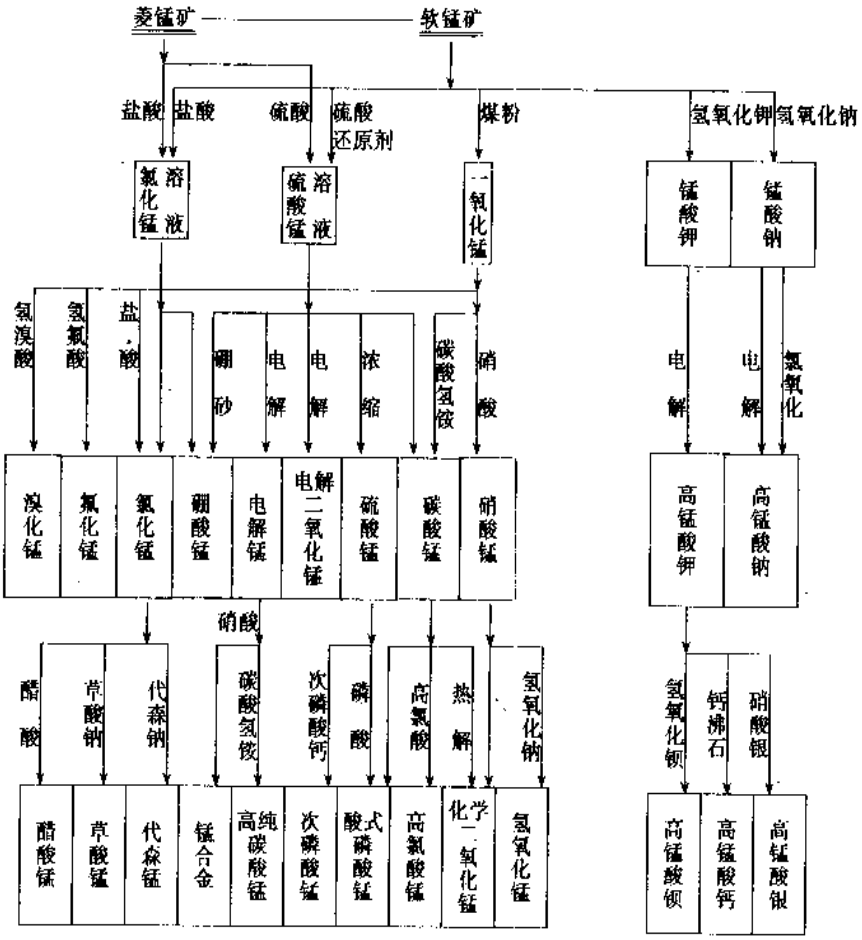



图 1　锰化合物产品结构关系图

**表 1　锰化合物的热力学数据(25℃)**

续表

| 物质 | 形态 | 生成热 $\Delta H^\circ$ kJ/mol | 自由能 $\Delta G^\circ$ kJ/mol | 摩尔熵 $S^\circ$ J/(mol·K) |
|---|---|---|---|---|
| Mn | 气体 | 285.79 | 243.51 | 173.48 |
| Mn | 固体 $\alpha$ | 0 | 0 | 31.74 |
| Mn | 固体 $\gamma$ | 1.55 | 1.38 | 32.28 |
| $Mn^+$ | 气体 | 1002.9 | | |
| $Mn^{2+}$ | 气体 | 2512.1 | | |
| $Mn^{2+}$ | 水溶液 | −222.90 | −227.59 | −83.64 |
| $MnOH^+$ | 水溶液 | | −407.1 | |
| $Mn^{3+}$ | 水溶液 | −112.91 | −81.97 | |
| MnO | 气体 | 144.69 | | |
| MnO | 固体 | −384.73 | 362.99 | 60.22 |
| $HMnO_2^-$ | 水溶液 | | −505.59 | |
| $MnO_2$ | 软锰矿 | −519.39 | −464.61 | 53.11 |
| $MnO_4^-$ | 水溶液 | −542.39 | −449.14 | 187.00 |
| $MnO_4^{2-}$ | 水溶液 | | −503.39 | |
| $MnO_4^{3-}$ | 水溶液 | | −531.4 | |
| $Mn_2O_3$ | 固体 | −970.62 | −887.82 | 92.42 |
| $Mn_3O_4$ | 固体 | −1385.88 | −1279.66 | 148.46 |

| 物质 | 形态 | 生成热 $\Delta H^\circ$ kJ/mol | 自由能 $\Delta G^\circ$ kJ/mol | 摩尔熵 $S^\circ$ J/(mol·K) |
|---|---|---|---|---|
| $Mn(OH)_2$ | 固体 | −697.54 | −614.32 | 88.24 |
| $Mn(OH)_3$ | 固体 | −886.56 | −756.92 | 99.53 |
| $MnF_2$ | 固体 | −790.38 | −748.56 | 92.84 |
| $MnCl_2$ | 固体 | −482.17 | −441.19 | 117.09 |
| $MnCl_2 \cdot H_2O$ | 固体 | −788.29 | −687.93 | 150.13 |
| $MnBr_2$ | 固体 | −379.30 | −365.50 | 134.24 |
| $MnBr_2 \cdot 4H_2O$ | 固体 | −1536.85 | −1291.19 | 291.48 |
| $MnI_2$ | 固体 | −248.00 | −250.50 | 156.82 |
| $Mn(IO_3)_2$ | 固体 | −674.90 | −522.6 | 255.2 |
| MnS | 绿色固体 | −204.08 | −208.68 | 78.20 |
| MnS | 固体沉淀 | | −222.90 | |
| $MnSO_4$ | 固体 | −1063.21 | −955.48 | 112.07 |
| $MnSO_4 \cdot H_2O$ | 固体 | −1377.4 | −1212.9 | 154.8 |
| $Mn_2(SO_4)_3$ | 固体 | −2788.91 | −2392.73 | 257.97 |
| $Mn(N_3)_2$ | 固体 | 385.57 | 513.54 | 185.22 |
| $Mn_3N_2$ | 固体 | −241.71 | | |
| $Mn(NO_3)_2$ | 固体 | −695.53 | −495.97 | 168.53 |

续表

| 物质 | 形态 | 生成热 $\Delta H^\circ$ kJ/mol | 自由能 $\Delta G^\circ$ kJ/mol | 摩尔熵 $S^\circ$ J/(mol·K) |
|---|---|---|---|---|
| $Mn(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ | 固体 | -1485.3 | | |
| $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ | 固体 | -2371.9 | | |
| $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ | 液体 | -2331.7 | | |
| $MnCO_3$ | 固体 | -895.4 | -820.0 | 85.8 |
| $MnCO_3$ | 沉淀 | -882.8 | -811.7 | 113.0 |
| $Mn_3(PO_4)_2$ | 沉淀 | -3224.24 | -2856.24 | 299.42 |
| $K_2MnO_4$ | 固体 | -1179.9 | | |
| $KMnO_4$ | 固体 | -839.3 | -739.7 | 171.5 |
| $BaMnO_4$ | 固体 | -1225.9 | -1121.3 | 154.8 |
| $Mn_3C$ | 固体 | -4.18 | -4.18 | 98.69 |
| $Mn(AsO_4)_2$ | 固体 | | -2117.59 | |
| $FeMnO_4$ | 固体 | | -981.91 | |
| $Mn_2(CO)_{10}$ | 固体 | -1677.4 | | |
| $Mn_2(CO)_{10}$ | 气体 | -1614.6 | | |

增加而减少，因而锰的高价态更易形成锰酸盐。

通过给出各种锰化合物的正常氧化电势，从电势与pH的关系图可了解某些锰化合物不同价态的稳定区域，在室温和总锰浓度 $10^{-2}$mol/L 时，其电势 $E^0$ 与 pH 的关系见图 2。

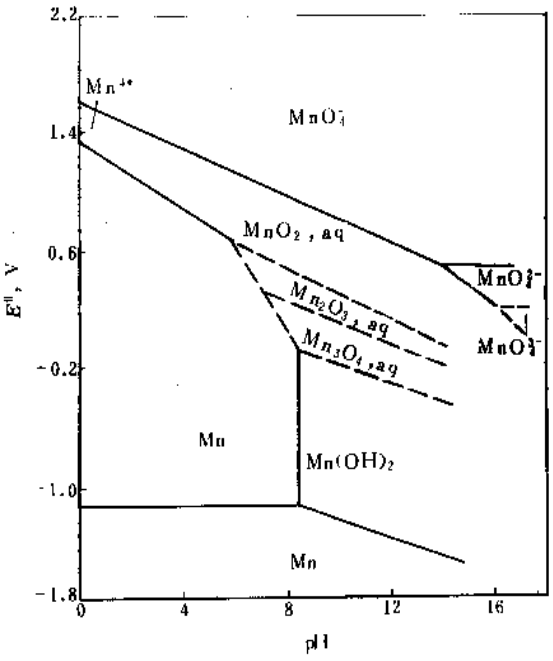



图 2 $E^0$ 与 pH 在总锰浓度 $10^{-2}$mol/L 和室温时的关系图

锰是植物及人体不可缺少的微量元素，但也有一定的毒性[10-12]。

## 2. 氧化物、氢氧化物

锰的氧化物有一氧化锰、二氧化二锰、四氧化三锰、三氧化锰、锰酸酐 [20033-08-3]、高锰酸酐 [12057-92-0]。自然界最常见的锰的氧化物有：软锰矿 ($MnO_2$)、硬锰矿 ($mMnO \cdot MnO_2 \cdot nH_2O$)、偏锰酸矿 ($MnO_2 \cdot nH_2O$)、水锰矿 ($[MnO_2 \cdot Mn(OH)_2]$)、褐锰矿 ($Mn_2O_3$)、黑锰矿 ($Mn_3O_4$) 等，6价的锰酸酐 ($MnO_3$) 和7价的高锰酸酐 ($Mn_2O_7$) 为不稳定的氧化物。

锰的氢氧化物中，最重要的氢氧化物即2价的氢氧化锰 [18933-05-6]。自然界中几种重要的氢氧化物有锰棕石 ($MnO(OH)$)、水锰矿 ($MnO_2(OH)_2$)、羟锰矿 ($Mn(OH)_2$)、偏锰酸矿 ($MnO_2 \cdot nH_2O$)、恩苏塔矿 ($Mn^{+4}_{1-n}Mn^{+2}_{n}O_{2-2n} \cdot (OH)_{2n}$)。

这些天然矿物有些可以直接使用，如放电性能较好的软锰矿和恩苏塔矿可直接用于干电池。由于天然锰矿多年开采，资源日趋枯竭，质量下降，性能不能完全满足人们的需要，所以许多氧化物都要人工合成。

### 2.1. 氧化亚锰[13]

氧化亚锰 (manganese (Ⅱ) oxide) [1344-43-0]，MnO，又称一氧化锰，分子量 70.94，为草绿色或灰绿色粉末，可从氯化钾的熔体中结晶出浅绿色的八面结晶。氧化亚锰在空气中易氧化，加热易转变为四氧化三锰、三氧化二锰、二氧化锰等高价氧化锰。氧化亚锰不溶于水，易溶于酸形成二价锰盐。

氧化亚锰的相对密度为 5.43～5.46，硬度为 5～6，熔点 1784℃。

氧化亚锰在工业上主要用软锰矿进行还原焙烧制得：

$$MnO_2 + C \longrightarrow MnO + CO$$
$$MnO_2 + CO \longrightarrow MnO + CO_2\uparrow$$

将其他任何氧化锰在氢气中加热，或将氢氧化锰或碳酸锰与空气隔绝加热，均可获得氧化亚锰。

工业上采用固定床，通入还原气体(如甲烷和空气)，温度控制在 760～1040℃可避免烧结；采用旋转炉进行还原，将还原剂与锰矿粉碎混合，焙烧温度保持在 800℃，锰收率可达 98%。

氧化亚锰是制取锰盐的中间产品，可用于肥料和动物饲料提供微量营养元素。锰衍生物欧洲公司赛迪马 (SEDEMA S.A.) 是欧洲最大的制造饲料级 MnO (含 Mn 62%) 的公司。美国主要有三家公司，美国皇子农用产品公司 (Prince Agri. Products, Inc.)、美国化冶金属公司 (Chemetals Inc.) 和美国矿产公司 (American Minerals Inc.) 生产饲料和肥料级 MnO，有粉状、粒状，产

品含 Mn 有12%、40%、43%、60%、62%、65%等不同规格，可溶于水进行喷施或掺混肥用。用于饲料的 MnO 必须重金属含量低，对含铅、汞、镉、砷等有要求，通常通过溶液浸取测定其毒性[14]。

## 2.2. 三氧化二锰[15]

三氧化二锰 (manganese (Ⅲ) oxide) [1317-34-6]，$Mn_2O_3$，又称褐锰矿，分子量 157.88。理论含锰量 69.59%，结构式 $Mn^{+2}[Mn^{+4}]O_3$，复合分子式为 $MnO \cdot MnO_2$。天然褐锰矿为褐黑色，密度为 4.7～5.0 g/cm³，硬度为 6，属正方晶系。

当二氧化锰在空气中加热至 530℃时，则生成三氧化二锰。氯化锰或磷化氢气体与浓高锰酸钾溶液作用时，生成三氧化二锰沉淀：

$$2MnCl_2+2KMnO_4 \longrightarrow 2Mn_2O_3\downarrow+2KCl+Cl_2\uparrow+O_2\uparrow$$

$$PH_3+2KMnO_4 \longrightarrow Mn_2O_3\downarrow+K_2HPO_4+H_2O$$

硫代硫酸钠与高锰酸钾共热时，即有硫酸钾，硫酸钠和三氧化二锰生成。

六氰合锰(Ⅰ)酸钾溶液在蒸发时，可被氧化生成六氰合锰(Ⅲ)酸钾和三氧化二锰：

$$12K_4Mn(CN)_6+3O_2+6H_2O \longrightarrow$$

$$4K_3Mn(CN)_6+4Mn_2O_3 \longrightarrow +36KCN+12HCN$$

三氧化二锰与二氧化硫作用可生成四氧化三锰和三氧化硫；三氧化二锰与盐酸作用，产生氯化锰和四氯化锰：

$$Mn_2O_3+6HCl \longrightarrow MnCl_2+MnCl_4+3H_2O$$

## 2.3. 四氧化三锰[16,17]

四氧化三锰(trimanganese tetraoxide)[1317-35-7]，$Mn_3O_4$，又名黑锰矿，分子量 228.82，理论含锰量 72.03%，结构式 $Mn^{+2}[Mn_2^{+3}]O_4$，为正方晶系，颜色为黑色，相对密度 4.7～4.9，硬度为 5，天然黑锰矿条痕为浅红或褐色。

将任何其他锰的氧化物在空气中灼烧均可得到棕红色的四氧化三锰粉末，如将二氧化锰加热到 950℃时，则生成四氧化三锰：

$$3MnO_2 \xrightarrow{950℃} Mn_3O_4+O_2$$

硫酸锰在 980℃于密闭容器中加热时，生成四氧化三锰；一氧化锰与二氧化碳作用形成四氧化三锰：

$$3MnO+CO_2 \longrightarrow Mn_3O_4+CO$$

二氯化锰在熔点温度加热后冷却，即生成四氧化三锰：

$$3MnCl_2+2O_2 \xrightarrow{\triangle} Mn_3O_4+3Cl_2$$

采用硝酸锰液相分解制备高纯二氧化锰，再经高温焙烧可得高纯 $\gamma$-$Mn_3O_4$。

四氧化三锰用冷而稀的盐酸处理，生成氯化锰；与加热的浓硫酸作用，生成硫酸锰：

$$Mn_3O_4+8HCl \longrightarrow 3MnCl_2+4H_2O+Cl_2$$

$$2Mn_3O_4+6H_2SO_4 \longrightarrow 6MnSO_4+6H_2O+O_2$$

而用沸的稀硝酸或稀硫酸处理时，只有 2/3 的 $Mn_3O_4$ 溶于酸中。

四氧化三锰主要用于电子工业作铁氧体磁性材料，制作软铁氧体用于复压器和电感器，在软铁氧体内锰组分的重量比为 20%。日本东芝公司提供电子级 $Mn_3O_4$，含 Mn 70%、$SiO_2<0.01$%，比利时 SEDEMA S.A. 公司生产 $Mn_3O_4$ 含 Mn 70%，$SiO_2$ 0.01%，美国的化冶金属公司、南非的锰金属公司 (Manganese Metal Co.) 也提供规格类似的 $Mn_3O_4$ 产品。中国于 90 年代开发研制该产品。

## 2.4. 二氧化锰[18,19]

二氧化锰 (manganese dioxide) [1313-13-9] 是锰最重要的氧化物，各种天然与合成二氧化锰的结构类型较为复杂，由于晶体结构和纯度的不同，天然二氧化锰有 20 多种变体，其晶体类型有 $\alpha$、$\beta$、$\gamma$、$\rho$、$\delta$ 等多种形态；合成二氧化锰也有 $\alpha$、$\gamma$、$\rho$、$\delta$ 等多种晶型，各种二氧化锰除其晶体结构和应用特性稍有不同外，其化学性质基本相同。

### 2.4.1. 活性天然二氧化锰[20]

天然二氧化锰含有许多杂质，经过简单的化学处理能得到多孔而又有化学活性的表面，以提高其放电性能，更适用作电池原料。合成方法主要有直接活化法和焙烧歧化法两种。

(1) 直接活化法　以天然二氧化锰为原料，用热稀硫酸 (或硝酸)进行活化处理，使原二氧化锰改变晶型，扩大晶格空隙，增加孔隙度和比表面积，从而提高电化性能。此法工艺简单，但对原矿品位及质量要求较高。

(2) 焙烧歧化法　在空气中加热天然二氧化锰到 600～800℃，或与还原剂 (如煤粉、天然气) 存在下，在 300℃下反应，首先被还原成三氧化二锰，然后用热硫酸与 $Mn_2O_3$ 反应，生成高活性 $\gamma$-$MnO_2$ 和硫酸锰：

$$2MnO_2+CO \longrightarrow Mn_2O_3+CO_2\uparrow$$

$$Mn_2O_3+H_2SO_4 \longrightarrow MnO_2\downarrow+MnSO_4+H_2O$$

实际上所形成 $\gamma$-$MnO_2$ 粒子覆盖在沉淀物的表面，而硫酸锰溶解在液相中，大部分矿物中的杂质也溶解在液相中，得以排除。这样有效活性范围得以扩大。最后沉淀固体混合物进行过滤、冲洗、干燥，得到活性天然二氧化锰。

此法的特点是天然锰矿中的二氧化锰经过焙烧或还

原及酸浸化后，其化学成分有所改变，产品质量较好。放电性能介于天然二氧化锰与电解二氧化锰之间，而材料消耗及成本远低于电解二氧化锰。其缺点是原料中的锰含量中有一半未形成二氧化锰，所用原料一般为含$MnO_2$>77%的精矿，矿石中酸不溶性杂质无法除去，影响产品质量。

### 2.4.2. 合成二氧化锰

#### 2.4.2.1. 化学二氧化锰

(1) 性质 化学二氧化锰是黑色或灰黑色晶体或无定形粉末。不溶于水和硝酸，可溶于盐酸和草酸，在热浓硫酸中放出氧而成硫酸锰；与苛性碱和氧化剂共熔生成锰酸盐；在盐酸中放出氯而成氯化亚锰；在氢气中，加热至200℃左右生成$Mn_2O_3$和MnO；与$SO_2$共热时，即有连二硫酸锰生成。化学二氧化锰具有较强的吸附性和氧化能力，为一强氧化剂，也是一两性氧化物；其热稳定性因生产方法而不同，用硝酸法生产的，在530℃也无释氧现象，但也有的产品在200℃即分解。

(2) 制法 用化学方法合成二氧化锰的基本原理是：使低价锰化合物氧化生成二氧化锰，或使高价锰化合物还原成二氧化锰。

目前应用于工业生产的方法主要是低价锰盐热解氧化法，此法又可分为碳酸锰热解法与硝酸锰热解法两大类。低价锰盐直接氧化法也有工业应用，但无较大规模生产。至于高价锰化合物还原制取化学二氧化锰的方法，成本过高，不适宜工业生产。

a. 碳酸锰热解法 这是目前较流行的生产方法之一，生产分为碳酸锰的制备、碳酸锰的热解、产品精制三个工序。生产流程见图3。

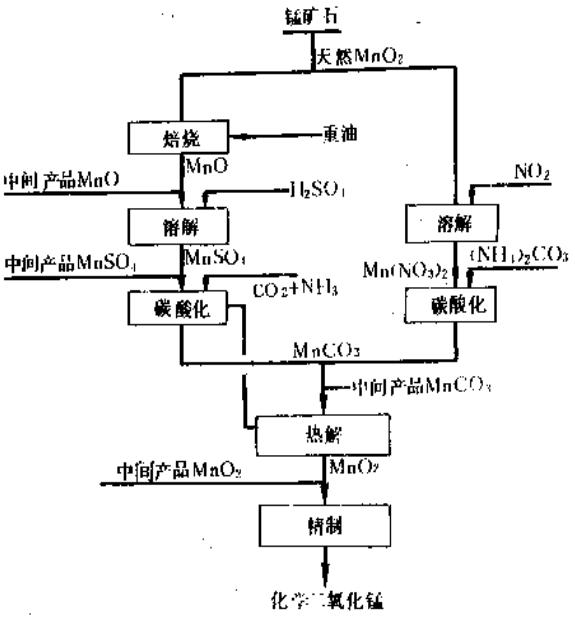



图3 碳酸锰热解法生产化学二氧化锰流程图

碳酸锰的制备方法有二：

(a) 将净化后的硫酸锰溶液与碱金属碳酸盐（碳酸铵、碳酸氢铵、碳酸钠等）发生复分解反应，生成碳酸锰沉淀：

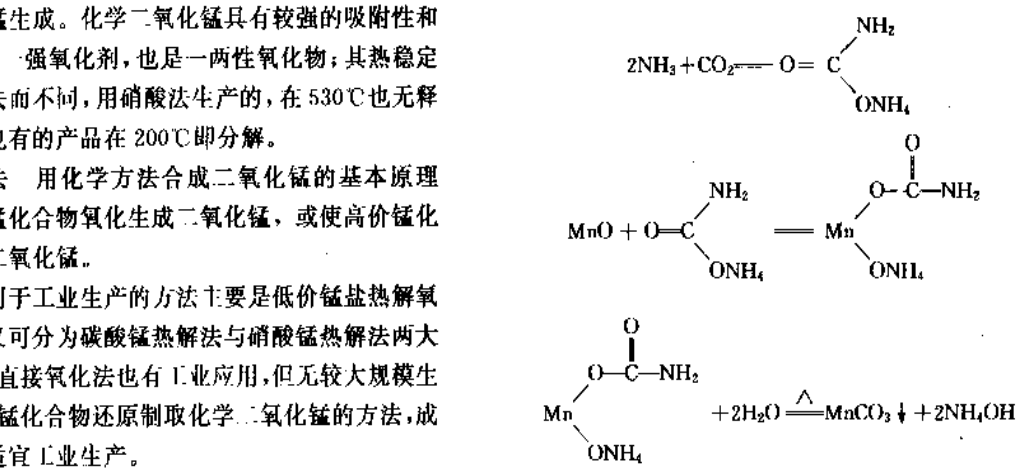
$$MnSO_4+(NH_4)_2CO_3=MnCO_3\downarrow+(NH_4)_2SO_4$$

$$MnSO_4+2NH_4HCO_3=MnCO_3\downarrow+(NH_4)_2SO_4+CO_2\uparrow+H_2O$$

(b) 向净化后的硫酸锰溶液中通入氨和二氧化碳，生成碳酸锰沉淀：

$$MnSO_4+2NH_3+CO_2+H_2O=MnCO_3\downarrow+(NH_4)_2SO_4$$

(c) 将天然二氧化锰还原焙烧制得的一氧化锰直接与氨基甲酸铵反应制取碳酸锰，反应顺序可分解为以下各式：



总的反应式可简单表示如下：

$$MnO+2NH_3+CO_2+2H_2O\cdots MnCO_3\downarrow+2NH_4OH$$

将制得的碳酸锰在含湿富氧的气氛中进行热解氧化反应，制得二氧化锰：

$$2MnCO_3+2H_2O+O_2=2MnO(OH)_2+2CO_2\uparrow$$

$$MnO(OH)_2=MnO_2+H_2O$$

再将所得的二氧化锰精制。精制工序分歧化处理及氧化处理两个步骤。

(a) 歧化处理是将粗二氧化锰用硫酸进行歧化，使二氧化锰提高活性，同时浸出其中低价锰化合物，使之生成硫酸锰或二氧化锰。

$$MnCO_3+H_2SO_4=MnSO_4+H_2O+CO_2\uparrow$$

$$MnO+H_2SO_4\cdots MnSO_4+H_2O$$

$$Mn_2O_3+H_2SO_4=MnSO_4+MnO_2+H_2O$$

$$Mn_3O_4+2H_2SO_4=2MnSO_4+MnO_2+2H_2O$$

(b) 氧化处理是向歧化后的溶液中加入氯酸钠，使歧化形成的硫酸锰氧化为二氧化锰。

$$4H_2O+5MnSO_4+2NaClO_3 = -$$
$$5MnO_2+Cl_2+Na_2SO_4+4H_2SO_4$$

b. 硝酸锰热解法　将硝酸锰通过加热，使其分解成二氧化锰。它与碳酸锰热解法一样，也是沿用已久的方法，生产过程分硝酸锰制备、热解和产品精制三个工序。

制取硝酸锰采用二氧化锰与硝酸、亚硝酸反应，或使二氧化锰矿在二氧化氮水溶液中生成硝酸锰，当其热解时，硝酸锰又重新分解为二氧化锰与二氧化氮及水蒸气。

硝酸锰的热解与加热温度有密切关系，一般采用喷雾加热方式进行热解，使制得粗二氧化锰质量均匀，经精制后的产品比表面积大，活性好。

c. 直接氧化法　将低价锰化合物在一定条件下与氧化剂反应，使其直接氧化为二氧化锰，用不同的氧化剂（氯酸钠、氯气、空气、氧气等）分别组合，可组成不同生产方法，但该法因锰回收率低、成本高等原因，目前尚无大规模生产。

(3) 产品规格　中国衡阳锰制品厂生产的化学二氧化锰各项指标见表2。

表2　化学二氧化锰的规格

| 项　目 | 工业用 | 电池用 | |
|---|---|---|---|
| | | 一级品 | 二级品 |
| $MnO_2$（以干基计），% ≥ | 90 | 90 | 88 |
| 重金属（以Pb计），% ≤ | 0.03 | 0.03 | 0.06 |
| 铁含量，% ≤ | 0.15 | 0.15 | 0.20 |
| 水分，% ≤ | 3 | 3 | 3 |
| pH值 | 4～6 | 4～6 | 4～6 |
| 粗细度（约200目），% ≥ | 95 | 95 | 95 |
| 制成电池（R20）的性能 | | | |
| 开路电压，V | | 1.68～1.75 | 1.60～1.75 |
| 放电时间（终止电压0.9V），min ≥ | | | |
| 5Ω连续放电 | | 520 | 480 |
| 5Ω间歇放电 | | 1150 | 1050 |

(4) 经济概况　在中国由于化学二氧化锰生产的成本过高，污染严重等各种原因，生产化学二氧化锰的装置大部分已先后停产。现在化学二氧化锰的生产厂家仅有辽宁建昌化肥厂，其生产能力为600t/a。全世界化学二氧化锰的产量已从1985年的30kt左右上升至1990年50kt左右。最大的化学二氧化锰生产厂家是比利时的SEDEMA S. A. 公司，年产40kt产品有Faradizer M及Faradizer WS两种，可分别用于锌锰干电池及碱性锌锰电池和锂锰电池，产品性能优越，被世界电池行业采用。另外日本中央电气公司年产6kt。

(5) 用途　化学二氧化锰主要用于锰系列干电池的制造。此外，也可用作有机合成氧化剂，固体电解电容器原料，印染、漂白原料和烟火供氧剂等。

2.4.2.2.　电解二氧化锰[21,22]

(1) 性质　电解二氧化锰纯度较高，二氧化锰含量为90～94%。用电解二氧化锰生产的电池短路电流大，负荷电压高，适于重负荷连续放电。它比化学二氧化锰平均粒径大，有较大的松装密度和敲实密度。

(2) 制法　电解二氧化锰的生产是通过电解，使低价锰盐溶液中锰离子氧化生成二氧化锰。目前工业上通常是通过电解含硫酸的硫酸锰溶液进行的，有高温法和低温法两种，其中高温法是目前各国生产的主要方法。80年代初中国开发以氯化锰电解制二氧化锰工艺，产品具有纤维状的宏观结构，其高压部分放电有突出优点。

a. 高温法　生产流程见图4所示，大致分为原料处理、硫酸锰溶液制备、电解、产品后处理四个工序。

(a) 原料处理　制备硫酸锰溶液所用锰矿原料有菱锰矿和软锰矿两大类。当用二氧化锰矿为原料时，先需还原成一氧化锰，然后用硫酸浸取，再经除去铁、重金属等即得中性硫酸锰溶液。

(b) 硫酸锰溶液制备　用电解废液和硫酸在80～90℃下浸取碳酸锰矿粉或经高温还原的软锰矿粉，反应分别为：

$$MnCO_3+H_2SO_4 \longrightarrow MnSO_4+H_2O+CO_2$$
$$MnO+H_2SO_4 \longrightarrow MnSO_4+H_2O$$

浸取过程中，锰矿中的杂质也都与硫酸发生反应生成相应的硫酸盐，通常采用向溶液中加入二氧化锰粉末，将$Fe^{2+}$氧化成$Fe^{3+}$，再用碳酸钙或石灰乳将溶液中和，使$Fe^{3+}$发生水解生成$Fe(OH)_3$沉淀。向溶液中加入CaS或BaS，以形成重金属杂质沉淀，再进行液固分离得到符合要求的硫酸锰中性液，含$MnSO_4$ 150～160g/L，pH 5～6。

(c) 电解　制备电解二氧化锰的机理颇为复杂，但其总反应式可以表达为：

$$MnSO_4+2H_2O \xrightarrow{} MnO_2\downarrow+H_2SO_4+H_2\uparrow$$

电解是整个生产的关键，因此，正确选择电解条件极为重要。最佳电流密度的确定要从产品质量和经济效益两方面考虑，以单位时间内生产1kg产品所需的阳极表面积$S$与所需的电能$W$之积为最小值的电流密度为最佳密度。工业生产中阳极电流密度一般0.4～1.0A/dm²；提高电解液温度，不仅可提高电流效率、降低槽电压，而且可提高产品质量，一般要求采用90℃以上；同样考虑，工业生产上使用电解液成分：$MnSO_4$ 0.5～0.8mol/L、$H_2SO_4$ 0.3～0.5mol/L；极间距4～5cm；阳极材料已广泛应用钛阳极，取代传统的铅合金阳极和石墨阳极；阴极材料常用石墨和铅合金，电解液蒸发抑制剂

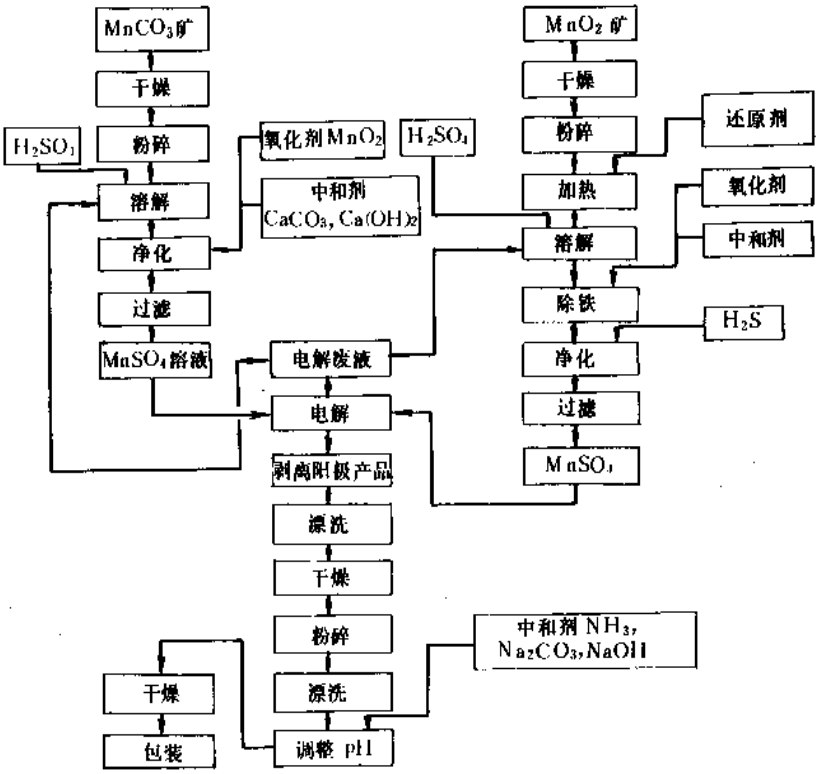



图4 电解二氧化锰生产流程示意图

原先用石蜡，现改用十二醇硫酸钠效果更好。

(d) 产品后处理 将二氧化锰沉积物连同阳极一起从电解槽中取出，用水冲洗或用热水浸泡，再把二氧化锰沉积物从电极上剥离下来，得到块状物，然后经粉碎、洗涤、中和与干燥。由于后处理与产品性能关系极大，为提高产品质量、降低消耗的后处理工艺改进工作一直在进行。日本产品最后处理操作采用二次漂洗二次干燥流程。

b. 低温法 低温法特点是电解液温度低，一般为20～25℃；硫酸浓度高，电解前一般为120～200g/L，电解后达400g/L，阳极电流密度高，一般为500A/dm²。低温法的生产过程一般是间歇进行的，电解生成的二氧化锰不沉积在电极上，而是呈浆状物悬浮于电解液中，经抽滤、漂洗、干燥得微粒电解二氧化锰。该产品粒度细、比表面积大、活性高，因而除用于锌锰干电池外，还可制作$MnO_2$离子筛，用于从盐卤中提取金属锂也已取得较好结果。

除了用硫酸锰溶液外，还可用氯化锰溶液电解[23]。电解氯化锰溶液制二氧化锰较适宜的条件为：$MnCl_2$ 0.5～2.0mol/L，HCl 0.01～1.0 mol/L，电流密度0.5～2.0A/dm²，温度85～95℃，电极材料：石墨电极。电解产品沿垂直电极方向，即长晶方向生长，显示出一束束纤维状态。由于纤维态电解二氧化锰具有类单晶的结构，因而在物理和电化学上具有高活性。电解氯化锰溶液时会产生氯气。加入$Mn(NO_3)_2$于$MnCl_2$溶液电解，不仅可抑制放氯作用，同时还可抑制阴极放氢，用含有15% $Mn(NO_3)_2$的电解液，放氯反应可很好受到抑制。

(3) 产品规格 根据ZBG 13001 86标准规定电解二氧化锰的各项指标见表3。

表3 电解二氧化锰的规格

| 项 目 | 一级品 | 二级品 |
|---|---|---|
| 二氧化锰含量（以干基计），% ≥ | 90 | 87 |
| 水分，% ≤ | 3 | 3 |
| 重金属含量（以Pb计），% ≤ | 0.03 | 0.05 |
| 铁含量，% ≤ | 0.08 | 0.15 |
| 水萃取溶液的pH值 | 5～7 | 5～7 |
| 颗粒度，% ≤ | | |
| 不通过100目筛余量 | 3 | 3 |
| 通过200目筛量 | 90 | 90 |
| 开路电压，V ≥ | 1.68 | 1.66 |
| 放电时间，min | | |
| 2Ω连续放电，终止电压0.9V ≥ | 170 | 160 |
| 3.9Ω连续放电，终止电压0.9V ≥ | 400 | 360 |
| 3.9Ω间歇放电，每周6d，每天30min，终止电压0.9V ≥ | 730 | 690 |

(4) 经济概况　生产1t 电解二氧化锰消耗的主要原料及能源见表 4。

电解二氧化锰是锰盐生产中用量最多的品种，随着家用电器产品增多，电器化程度愈高，干电池消耗也愈多，美、日等国按人口平均每年消耗干电池至少 12～16 节，即消耗二氧化锰 0.45kg 以上[24]。

全世界电解二氧化锰年总产量约为 230kt，日本已成为世界上最大的生产国，其生产能力占世界总量的 40%以上。中国最大的电解二氧化锰生产厂家有湘潭电化厂 (5000t/a) 和张家口电池厂。中国年产量约为 20kt，仅次于日本、美国和俄罗斯，居第四位。

表 4　1t 电解二氧化锰主要消耗定额

| 项　目 | 指　标 |
|---|---|
| 碳酸锰粉 ($MnCO_3$ 100%)，kg | 1800～2300 |
| 硫酸 ($H_2SO_4$ 100%)，kg | 1000～1500 |
| 二氧化锰矿粉 ($MnO_2$ 100%)，kg | 150～300 |
| 小苏打，kg | 15～20 |
| 氯化铵，kg | 8～15 |
| 煤，kg | 4000～5000 |
| 电，kW·h | 2900～3500 |

(5) 用途　电解二氧化锰主要用途是生产高性能干电池，此外还可用作铁氧体磁性材料，用于烟火、医药、水的净化。

## 2.5. 氢氧化锰[25]

氢氧化锰 (manganese hydroxide) [18933-05-6]，$Mn(OH)_2$，又称羟锰矿，分子量 88.95，为浅桃红色六方晶系结晶，相对密度 3.26，硬度 2.5。

氢氧化锰主要用作陶瓷用颜料，生产其他锰化合物的中间原料，油漆催干，锌电解车间含有机物废水处理。

二价锰盐与碱作用，即得白色的氢氧化锰沉淀：

$$Mn^{2+}+2OH^- \longrightarrow Mn(OH)_2\downarrow$$

但若用氨水，特别是有铵盐存在时，沉淀很不完全，甚至根本不沉淀。它在空气中很快即被氧化成棕色。可以利用它测定水中所溶的氧量。

另外用天然二氧化锰与二氧化硫作用生成硫酸锰和连二硫酸锰，再用石灰乳中和即得氢氧化锰沉淀：

$$MnO_2+SO_2 \longrightarrow MnSO_4$$
$$MnO_2+2SO_2 \longrightarrow MnS_2O_6$$
$$MnS_2O_6+Ca(OH)_2 \longrightarrow CaS_2O_6+Mn(OH)_2\downarrow$$
$$MnSO_4+CaS_2O_6 \longrightarrow MnS_2O_6+CaSO_4\downarrow$$

溶液中连二硫酸钙 ($CaS_2O_6$) 被循环使用。

当氢氧化锰与氢氟酸作用时，形成氟化锰。

$$Mn(OH)_2+2HF \longrightarrow MnF_2+2H_2O$$

当氢氧化锰与氧作用后则生成棕色的水合氧化锰。

$$2Mn(OH)_2+O_2 \longrightarrow 2MnO(OH)_2$$

# 3. 锰　盐

锰化合物中含锰阳离子盐类称锰盐，主要包括锰的 +2 价、+3 价、+4 价盐。锰 (Ⅰ) 盐有：氟化锰 [7782-64-1]、氯化锰 [7773-01-5]、溴化锰 [13446-03-2]、碳酸锰 [598 62-9]、硫酸锰 [7785-87-7]、硝酸锰 [10377-66-9]、磷酸氢锰 [18718-07-5]、次磷酸锰 [10043-84-2]、硼酸锰 [12228-91-0]、高氯酸锰 [15364-94-01]、硫氰酸锰 [25853-38-7] 等，锰 (Ⅱ) 盐较稳定，其中大多已有工业化产品；锰 (Ⅲ) 盐有：氟化锰 [7783-53-17]、硫酸锰 [13444-72-9]、磷酸锰 [14986-93-7] 等；锰 (Ⅵ) 盐如原高碘酸锰钠 [25638-62 4]，锰 (Ⅲ) 和锰 (Ⅳ) 盐不稳定，大多尚未有工业化产品。

## 3.1. 氟化锰[26]

氟化锰 (manganese fluoride) [7782-64-1]，$MnF_2$，也称氟化亚锰，分子量 92.93。为金红石型结构的红色或粉红色结晶。相对密度 3.98，熔点 856℃；不溶于水、醇和醚，溶于稀的氢氟酸，几乎不溶于浓的氢氟酸；有毒，受热或遇水均分解，需密封保存。

将精制的碳酸锰溶于过量的浓氢氟酸中，浓缩所得溶液，在室温下与溶液成平衡的固相是四水氟化锰。因在水中溶解度小，故易生成结晶。在 110℃下加热脱水，可得无水氟化锰。

氟化锰用于陶瓷工业；作有色金属焊接原料；作氟化剂。

## 3.2. 氯化锰[27,28]

### 3.2.1. 性　质

氯化锰 (manganese chloride) [7773-01-5]，$MnCl_2$，也称氯化亚锰，常以四水氯化锰 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 的形式存在。分子量 197.91，为淡红色单斜晶系结晶。有两种形态，α 形较稳定，属于单斜晶系柱状结晶；β 形不稳定，属于单斜晶系板状结晶。密度 2.01g/cm³，熔点 58℃，沸点 198℃。易溶于水，在 100g 水中的溶解度为 151g (10℃)、256g (30℃)、625g (62.5℃)。可溶于乙醇，不溶于乙醚。有吸水性，易潮解。在 106℃时失去一分子结晶水，在 200℃则失去全部结晶水而成无水氯化锰。在空气中加热无水氯化锰，则被空气中水分所分解而放出氯化氢，并进一步氧化成四氧化三锰。

在浓硫酸上减压干燥四水合氯化锰，或在 20℃下使

饱和氯化锰溶液用氯化氢饱和它，则生成二水合氯化锰，该产品为淡红色的针状结晶。无水氯化锰为淡红色叶状结晶，相对密度2.97，熔点650℃，沸点1190℃。有潮解性。在100g水中的溶解度为77.2g（25℃），112.7g（80℃）。溶于乙醇，不溶于乙醚。

### 3.2.2. 制 法

菱锰矿经盐酸分解，再经净化处理，结晶，分离后即制得氯化锰。若用二氧化锰矿经煤还原焙烧成一氧化锰，再与盐酸作用也可制得氯化锰。生产流程见图5。

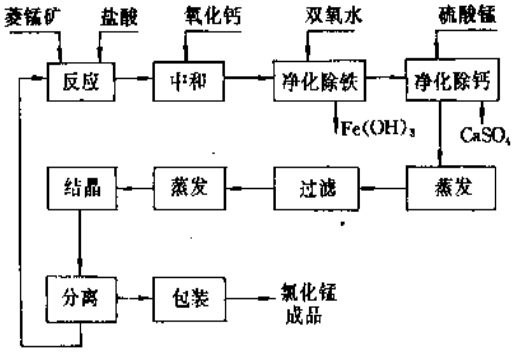



图5 生产氯化锰流程示意图

经粉碎的菱锰矿在反应器中与盐酸反应，维持盐酸过量。反应完成后加入石灰中和过量盐酸，并控制酸度在pH为4左右，加入过氧化氢以氧化除铁。然后在溶液中加入硫酸锰除去因中和过量盐酸而带入的氯化钙。反应为：

$$MnCO_3 + 2HCl = MnCl_2 + H_2O + CO_2\uparrow$$

$$2Fe^{2+} + H_2O_2 + 2H^+ = 2Fe^{3+} + 2H_2O$$

$$Fe^{3+} + 3H_2O = Fe(OH)_3\downarrow + 3H^+$$

$$CaCl_2 + MnSO_4 = MnCl_2 + CaSO_4\downarrow$$

### 3.2.3. 产品规格及分析方法[29]

根据湘Q/HG 59—80标准规定，工业氯化锰各项指标见表5。

表5 工业氯化锰的规格

| 项 目 | 一级品 | 二级品 |
|---|---|---|
| 氯化锰含量（$MnCl_2 \cdot 4H_2O$），% ≥ | 99 | 99 |
| 硫酸锰（$SO_4^{2-}$），% ≤ | 0.01 | 0.10 |
| 铁（Fe），% ≤ | 0.01 | 0.03 |
| 重金属（Pb），% ≤ | 0.01 | |

分析方法是用0.5%络黑T作指示剂，用乙二胺四乙酸二钠标准溶液滴定，测定四水合氯化锰的含量。

### 3.2.4. 原料消耗及贮存

盐酸法生产1t氯化锰消耗的主要原料见表6。

表6 1t氯化锰消耗主要原料

| 原 料 名 称 | 指 标 |
|---|---|
| 碳酸锰，kg | 1100 |
| 盐酸，kg | 500 |
| 硫酸锰，kg | 150 |

氯化锰应贮存在通风、干燥的地方，防止受潮，密封保存。

### 3.2.5. 用 途

用作有机物氯化的催化剂；作燃料添加物，汽油抗震剂的原料，可增加辛烷值，减少气体排出；油漆催干剂；化学肥料、饲料辅助剂及分析试剂；也用于染料和颜料的制造、铝合金冶炼、棕黑色砖瓦生产；可以纯化天然煤气；也应用于医药、干电池行业等。

## 3.3. 溴化锰[30]

溴化锰（manganese bromide）[13446-03-2]，$MnBr_2$，常以四水合溴化锰 $MnBr_2 \cdot 4H_2O$ 的形式存在。分子量286.81。为粉红色结晶。易溶于水，有潮解性，应密封保存。熔点64℃（部分分解）。四水合溴化锰在100g水中溶解度见表7。

表7 四水合溴化锰的溶解度

| 温度，℃ | 0 | 10 | 20 | 30 |
|---|---|---|---|---|
| 溶解度（$MnBr_2 \cdot 4H_2O$），g | 127.3 | 135.9 | 146.9 | 157.1 |
| 温度，℃ | 40 | 50 | 60 | 70 |
| 溶解度（$MnBr_2 \cdot 4H_2O$），g | 169 | 181.7 | 197 | 212.5 |

以氢溴酸与一氧化锰、碳酸锰或氢氧化锰作用，可制得溴化锰。在耐酸反应罐中配制浓度为15～70%的氢溴酸水溶液（注意放热），向反应罐中加入浆化的一氧化锰、碳酸锰或氢氧化锰，反应即迅速发生。直到所加入的浆状物不溶解为止，pH值约为4～5，再反应一段时间，进行过滤。滤液泵入耐酸搪瓷蒸发釜，用氢溴酸调pH值至2～3进行浓缩，浓缩到有膜状物出现，再放入冷却结晶器中，在室温下冷却结晶，用不锈钢离心机分离母液，得粉红色结晶产物，母液可再行过滤浓缩，化学反应为：

$$2HBr+MnO \longrightarrow MnBr_2+H_2O$$

或　$$2HBr+MnCO_3 \longrightarrow MnBr_2+CO_2\uparrow+H_2O$$

$$2HBr+Mn(OH)_2 \longrightarrow MnBr_2+2H_2O$$

将化学计量的溴水和金属锰粉在醚存在时制浆进行反应。沉淀出无水溴化锰，吸滤后在 100℃温度下除去醚，得高纯度无水溴化锰。化学反应为：

$$Mn+Br_2 \longrightarrow MnBr_2$$

产品用作医药用原料、催干剂等。

## 3.4. 碳酸锰[31,32]

### 3.4.1. 性　质

碳酸锰（manganese carbonate）　[598-62-9]，$MnCO_3$，也称碳酸亚锰，锰白。分子量 114.95。为粉红色粉末。密度 3.13g/cm³。不溶于水，但稍溶于含二氧化碳的水中。溶于无机酸，微溶于普通有机酸中，不溶于液氨。在潮湿状态下易被氧化，生成三氧化二锰而变为棕黑色。干燥状态的纯产品在空气中稳定。碳酸锰常常含水，在 70～100℃下经长时间加热即完全脱水。减压下于 70℃时可失去二氧化碳而成碱式盐。受热时分解生成四氧化三锰和二氧化碳。与水共沸时水解，在沸腾的氢氧化钾中生成氢氧化锰。

### 3.4.2. 制　法

碳酸锰是基本的锰化合物母体产品，制备方法较多，根据所用原料有软锰矿和菱锰矿，经浸取加工成硫酸锰溶液或氯化锰溶液，再经复分解法制取碳酸锰，为制备高纯碳酸锰，需将溶液进行特别净化处理，或以金属锰作原料，经硝酸溶解后再制得碳酸锰。

（1）硫酸锰法　将除去杂质后的碳酸氢铵（或钠盐）与硫酸锰复分解而成，主要化学反应为：

$$MnSO_4+2NH_4HCO_3 \longrightarrow MnCO_3\downarrow+(NH_4)_2SO_4+CO_2\uparrow+H_2O$$

生产流程见图 6。

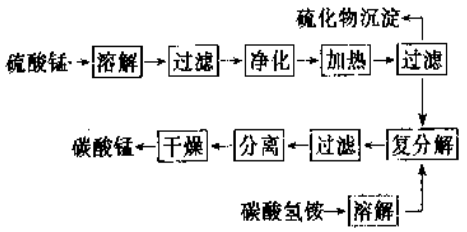



图 6　硫酸锰复分解法生产碳酸锰流程示意图

在反应器中用水溶解硫酸锰，过滤除去不溶物，再用硫化氢净化 2.5～3.0h 以除去重金属杂质，加热煮沸，趁热过滤。即得纯净的硫酸锰溶液。然后在反应器中与碳酸氢铵溶液于 25～30℃下进行复分解反应，生成碳酸锰沉淀。经吸滤、洗涤、脱水后，在 80～90℃下进行热风干燥，即得碳酸锰成品。

（2）氯化锰法[33]　氯化锰溶液在 pH 为 5 的条件下，加入硫化钠除去重金属离子，然后加入沉降剂进行沉降，净化后的氯化锰溶液与计算量固体碳酸氢铵进行中和反应，再经过滤、洗涤、干燥，制得低重金属含量碳酸锰，母液回收得氯化铵。其反应式如下：

$$MnCl_2+2NH_4HCO_3 \longrightarrow MnCO_3+2NH_4Cl+H_2O+CO_2\uparrow$$

（3）金属锰法　将金属锰溶解于硝酸中，生成的硝酸锰溶液用硫化氢净化除重金属，净化后的硝酸锰溶液与碳酸氢铵复分解反应，生成碳酸锰再经过滤、洗涤、干燥可得高纯碳酸锰产品，其反应式如下：

$$Mn+4HNO_3 \longrightarrow Mn(NO_3)_2+2NO_2\uparrow+2H_2O$$

$$Mn(NO_3)_2+2NH_4HCO_3 \longrightarrow MnCO_3\downarrow+2NH_4NO_3+H_2O+CO_2\uparrow$$

### 3.4.3. 产品规格和分析方法

根据 GB 10503－89 标准规定软磁铁氧体用碳酸锰的各项指标如表 8 所示。

表 8　软磁铁氧体用碳酸锰的规格

| 项　目 | Ⅰ型 | Ⅱ型 | | Ⅲ型 | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | 一等品 | 合格品 | 一等品 | 合格品 |
| 碳酸锰（Mn），% | 44.0～46.0 | | | | ≥43.5 |
| 硫酸盐（$SO_4^{2-}$），%≤ | 0.05 | 0.30 | 0.30 | 0.30 | 0.50 |
| 氯化物（$Cl^-$），%≤ | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.02 | 0.03 |
| 二氧化硅（$SiO_2$）%≤ | 0.01 | 0.01 | 0.02 | 0.02 | 0.05 |
| 铝（Al），%≤ | 0.01 | 0.01 | 0.02 | 0.02 | 0.05 |
| 钾（K），%≤ | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.02 |
| 钠（Na），%≤ | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.03 |
| 钙（Ca），%≤ | 0.03 | 0.03 | 0.10 | 0.35 | 1.0 |
| 镁（Mg），%≤ | 0.02 | 0.02 | 0.05 | 0.10 | 0.50 |
| 铅（Pb），%≤ | 0.01 | 0.005 | 0.01 | 0.01 | 0.02 |
| 粒度，（0.45μm 试验筛筛余物）≤ | 1.0 | 3.0 | 3.0 | | |

分析方法是在磷酸介质中，于 220～240℃下用硝酸铵将试样中的＋2 价锰定量氧化成＋3 价锰，以 *N*-苯代邻氨基苯甲酸作指示剂，用硫酸亚铁铵标准溶液滴定，测定碳酸锰的含量。

### 3.4.4. 原料消耗及贮存

各种方法制1t碳酸锰消耗的主要原料见表9。

碳酸锰应贮存在干燥的库房中密封保存。贮存和运输中应防止破损、防潮、防热、防变质。

表9 1t碳酸锰的原料消耗定额

| 原料名称 | 硫酸锰法 | 氯化锰法 | 金属锰法 |
|---|---|---|---|
| 硫酸锰 ($MnSO_4 \cdot H_2O$ 98%), t | 1.414 | | |
| 碳酸氢铵, t | 1.474 | 1.7 | 2.0 |
| 软锰矿 ($MnO_2$ 60%), t | | 2.1 | |
| 盐酸 (HCl 31%), t | | 3.0 | |
| 金属锰 (Mn 99.7%), t | | | 0.5 |
| 硝酸 ($HNO_3$ 97%), t | | | 1.65 |

### 3.4.5. 用 途

碳酸锰主要用于制造纯金属锰和收音机、录音机、电视机、计算机等电子电器使用的磁棒、磁环、磁杯、磁芯等；广泛用作瓷釉的颜料；也可用作清漆催干剂；脱硫催化剂和各种锰盐的生产原料以及饲料添加剂。此外也用于机械零件的磷化处理；在焊接时用它可使新金属表面形成气体保护屏，并增加熔融金属流动性。

## 3.5. 硫酸锰[34~36]

### 3.5.1. 性 质

硫酸锰 (manganese sulphate) [7785-87-7]，$MnSO_4$，是一种水溶性锰盐，极易溶于水，不溶于乙醇，其水溶液接近中性，具有+2价锰离子和硫酸根的特征反应。

硫酸锰可以形成含有1、3、4、5、7个结晶水的不同晶种。在-4~9℃间析出的是七水合硫酸锰，在9~27℃间析出的是五水合硫酸锰，在27~200℃间析出的是一水合硫酸锰，在200℃以上析出的是无水硫酸锰。此外，将五水合硫酸锰放置在硫酸真空干燥器中干燥，则可制得四水合硫酸锰。含不同结晶水的硫酸锰，呈不同程度的玫瑰红色。

一水合硫酸锰 $MnSO_4 \cdot H_2O$，分子量169.01，属于单斜晶系的结晶，相对密度2.95，在100g水中的溶解度为98.47g (48℃)，79.77g (100℃)。不溶于乙醇。在空气中风化，200℃以上开始失去结晶水，280℃时失去大部分结晶水，500℃左右失去全部结晶水成无水硫酸锰。无水硫酸锰为无色斜方晶系结晶，相对密度3.23。易溶于水，具有吸潮性。700℃成熔融物，850℃时开始分解，因条件不同而放出二氧化硫、二氧化硫、氧，残留的黑色的不溶性四氧化三锰约在1150℃完全分解。

硫酸锰水溶液与碳酸根离子作用，能生成白色的碳酸锰沉淀。硫酸锰在微酸性环境下与硫离子反应生成粉红色硫化锰沉淀。与氯化钡反应时，则生成氯化锰和硫酸钡沉淀。与过硫酸盐共热，即生成棕色的水合氧化锰 ($MnO(OH)_2$ 或 $MnO_2 \cdot H_2O$)。

$$MnSO_4 + (NH_4)_2S_2O_8 + 3H_2O \xrightarrow{\triangle} MnO(OH)_2 + (NH_4)_2SO_4 + 2H_2SO_4$$

如果上述反应中有足够过量的过硫酸盐及银离子存在时，则能进一步氧化成高锰酸，而使溶液变为紫红色[37]。

$$2MnSO_4 + 5(NH_4)_2S_2O_8 + 8H_2O \xrightarrow{Ag^+} 2HMnO_4 + 10NH_4HSO_4 + 2H_2SO_4$$

硫酸锰在酸性环境下能被铋酸盐直接氧化成高锰酸盐。

$$4MnSO_4 + 10NaBiO_3 + 14H_2SO_4 = 5Bi_2(SO_4)_3 + 4NaMnO_4 + 3Na_2SO_4 + 14H_2O$$

在中性环境中，也能被高锰酸根离子氧化成水合氧化锰。

$$3MnSO_4 + 2KMnO_4 + 7H_2O = 5MnO(OH)_2\downarrow + K_2SO_4 + 2H_2SO_4$$

硫酸锰水溶液与氢氧化钠反应也能生成棕色的水合氧化锰[38]。

$$MnSO_4 + 2NaOH \quad Mn(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4$$

$$2Mn(OH)_2 + O_2 = 2MnO(OH)_2$$

五水合硫酸锰为淡红色三斜晶系的板状结晶，密度2.10g/cm³。加热至54℃即溶于结晶水中。在100g水中溶解度为142g (5℃)，200g (35℃)。

七水合硫酸锰为淡红色单斜晶系的板状结晶。极易风化，相对密度2.09。在100g水中溶解度为142g(5℃)，251g (14℃)。

### 3.5.2. 制 法

生产硫酸锰按所用原料分为软锰矿法、菱锰矿法和副产回收法

(1) 软锰矿法 一般用煤粉还原焙烧，再用硫酸浸取，其工艺流程见图7。

将二氧化锰在65%以上软锰矿粉与无烟煤粉以100∶20 (重量比) 的配料比混合，在还原焙烧炉中进行还原焙烧以生成一氧化锰。然后在水夹套转鼓冷却器中，隔绝空气的条件下冷却至室温。将冷却后的一氧化锰在稀硫酸中进行酸解，硫酸浓度为15~20%。软锰矿中的杂质 (Ca、Mg、Fe、Al等) 皆在酸解过程中生成相应的硫酸盐，可借助二氧化锰作氧化剂使+2价铁离子氧化

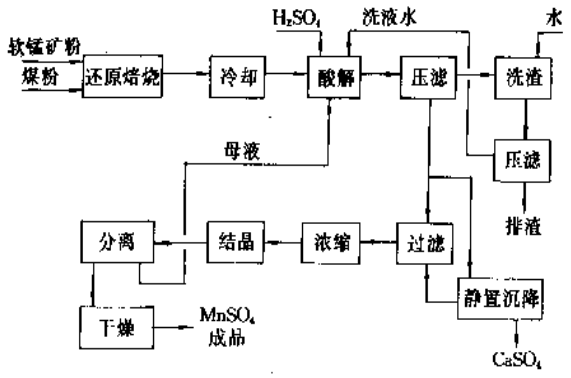



图 7　软锰矿法生产硫酸锰流程示意图

成+3 价铁离子，控制 pH 值小于 5.2，此时+3 价铁离子和部分铝离子水解生成氢氧化物沉淀，再通过压滤，以除去+3 价铁离子及部分铝离子和其他酸不溶物，利用静置净化的方法可进一步除去杂质。静止 48h 后的溶液再经压滤则得硫酸锰精滤液，精滤液经蒸发、浓缩、结晶、离心分离后，再经热风干燥而得成品。主要化学反应为：

$$MnO_2+C \xrightarrow{} MnO+CO$$

$$MnO_2+CO \xrightarrow{} MnO+CO_2$$

$$MnO+H_2SO_4 \xrightarrow{} MnSO_4+H_2O$$

也可用硫铁矿还原焙烧，将软锰矿和硫铁矿干燥、粉碎，然后配料混合，在 500～600℃下焙烧 0.5～1.0h，熟料用稀硫酸锰溶液浸取，分离湿渣后进行精滤，再经蒸发、浓缩、离心分离，湿料经干燥、粉碎制得硫酸锰产品。其反应式如下：

$$8MnO_2+4FeS_2+11O_2 \longrightarrow 8MnSO_4+2Fe_2O_3$$

还可在液相中将软锰矿、硫酸和一定量还原剂混合直接浸取得硫酸锰溶液，选用还原剂有硫酸亚铁、黄铁矿、铁屑、淀粉、木屑等均可。浸液经过滤净化，再经浓缩、结晶、分离、干燥制得硫酸锰产品，以黄铁矿浸取直接制硫酸锰溶液为例，其反应如下：

$$FeS_2+H_2SO_4+6H_2O \longrightarrow FeSO_4+2H_2SO_4+5H_2\uparrow$$

$$MnO_2+H_2SO_3 \longrightarrow MnSO_4+H_2O$$

$$H_2+H_2SO_4+MnO_2 \longrightarrow MnSO_4+2H_2O$$

$$2FeSO_4+2H_2SO_4+MnO_2 \longrightarrow MnSO_4+Fe_2(SO_4)_3+2H_2O$$

(2) 副产回收法　由苯胺与二氧化锰氧化反应生成对苯二酚时副产大量含硫酸锰、硫酸铵的废液。通常经石灰乳中和除去杂质，然后加热脱氨得硫酸锰。其反应如下：

$$2C_6H_5NH_2+4MnO_2+5H_2SO_4 \longrightarrow$$

$$2(OC_6H_4O)+4MnSO_4+(NH_4)_2SO_4+4H_2O$$

$$(NH_4)_2SO_4+Ca(OH)_2 \longrightarrow CaSO_4\downarrow+2NH_3\uparrow+2H_2O$$

副产回收法制得的产品质量稍低。

用硫酸直接浸取菱锰矿也可得硫酸锰溶液，但通常因原料中的钙、镁含量高，耗酸量大，溶液净化难，故常用电解二氧化锰的原料液。

### 3.5.3.　产品规格和分析方法

根据 GB 1622—86[39]标准规定，工业硫酸锰的各项指标见表 10。

表 10　工业硫酸锰的规格

| 项　　目 | 指　标 |
|---|---|
| 硫酸锰 ($MnSO_4 \cdot H_2O$),% ≥ | 98.0 |
| 铁 (Fe),% ≤ | 0.004 |
| 氯化物 ($Cl^-$),% ≤ | 0.004 |
| 水不溶物,% ≤ | 0.05 |
| pH | 5.0～7.0 |

根据 GB 5253—87 标准规定，饲料级硫酸锰的各项指标见表 11。

表 11　饲料级硫酸锰的规格

| 项　　目 | 指标 |
|---|---|
| 硫酸锰 ($MnSO_4 \cdot H_2O$),% ≥ | 98.0 |
| 锰 (Mn),% ≥ | 31.8 |
| 砷 (As),% ≤ | 0.0005 |
| 重金属 (以 Pb 计),% ≤ | 0.0015 |
| 水不溶物,% ≤ | 0.05 |
| 细度 (通过 2.5μm 试验箱),% ≥ | 95 |

分析方法是在磷酸介质中，于 220～240℃下用硝酸铵将样品中的+2 价锰定量氧化成+3 价锰，再用 *N*-苯代邻氨基苯甲酸作指示剂，用硫酸亚铵标准溶液滴定硫酸锰的含量。

### 3.5.4.　经济概况

世界上生产和消费硫酸锰最多的国家是美国，年产量为 50～55kt，需求比较稳定，主要生产厂家为 Eagle-Picher Industries Inc. 和 Eastman Chemical Products Inc.。1987 年美国 Industrios Sulfamax 公司在墨西哥兴建了一座年产 20kt 硫酸锰工厂，1991 年还将进一步扩展到 36kt。比利时 SEDEMA 公司年产粉末状硫酸锰 24kt。

中国的硫酸锰工业自 1957 年由长沙化工厂开始生产，目前已有生产厂 50 多家，年生产能力达 60～65kt，因国内销售量约 3500t/a，产品主要供出口，从 1957 年开始出口，出口量历年增加，70 年代出口量 5～6kt/a，80 年代已逐步上升到 10kt/a，到 1993 年出口量已近 30kt。硫酸锰主要销往西欧如英、法、德、芬兰、荷兰和东欧罗马尼亚，其次是日本及东南亚。产品因质量好在国际市场中已占有一定地位。

生产1t硫酸锰消耗的主要原料见表12。

**表12 生产1t硫酸锰的消耗定额**

| 原料名称 | 菱锰矿法 | 软锰矿法 |
|---|---|---|
| 软锰矿（$MnO_2$ 100%），kg | 36 | 1080 |
| 硫酸（$H_2SO_4$ 100%），kg | 900 | |
| 碳酸锰矿（Mn 24%），kg | 1600 | |
| 硫铁矿（S 35%），kg | | 1240 |
| 煤，kg | 1500 | 2250 |
| 电，kW·h | | 440 |

### 3.5.5. 贮 运

工业硫酸锰一般外用编织袋、内用塑料袋包装。贮存和运输过程中应防止包装破损及产品受潮结块。

### 3.5.6. 用 途

硫酸锰是重要的基础锰盐，是制造电解金属锰和其他锰盐的原料。它是重要的微量元素肥料，是植物合成叶绿素的催化剂，多种经济作物施以适量的硫酸锰溶液，可使生长良好，增加产量。它也可以作饲料添加剂，在畜牧业和饲养业中，为使动物骨骼发育正常，常将适量硫酸锰加进饲料中可使牲畜和家禽发育良好，有催肥效果。它还可用作油漆催干剂、合成脂肪酸的催化剂、作油墨催干剂、陶瓷着色剂、纺织印染剂、矿石浮选剂。

## 3.6. 硝酸锰[40]

### 3.6.1. 性 质

硝酸锰（manganese nitrate） [10377-66-9]，$Mn(NO_3)_2$，常以六水合硝酸锰 $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 的形式存在，分子量287.04，为粉红色的长针状菱形结晶，密度1.81g/cm³、熔点25.8℃，沸点1294℃。它易潮解，极易溶于水，溶于乙醇。在160～200℃分解成二氧化锰。硝酸锰在100g水中的溶解度如表13所示。另有无水、1水、3水、4水结晶的硝酸锰。

**表13 硝酸锰在水中的溶解度**

| 温度，℃ | −16 | 0 | 11 | 25.8 |
|---|---|---|---|---|
| 硝酸锰，g | 82 | 100 | 122 | 166 |

### 3.6.2. 制 法

硝酸锰的生产方法较多，按所用原料来分有软锰矿、菱锰矿、工业碳酸锰及金属锰等。软锰矿法应选择高品位的锰矿粉，$MnO_2$ 含量达70～75%，杂质铁和重金属元素含量低，便于净化；菱锰矿法要求杂质元素少，含量低，其伴生矿 $MgCO_3$ 是随酸浸后进入溶液，尚未有好的分离方法；以工业碳酸锰为原料生产硝酸锰操作简单、设备少，通常不用浓缩可制得50%浓度的液体产品；以金属锰为原料可制得高纯硝酸锰。

（1）软锰矿法 将原料矿经焙烧还原成一氧化锰，用硝酸浸取，经净化、浓缩结晶得硝酸锰。主要化学反应为：

$$MnO_2+C \xrightarrow{} MnO+CO\uparrow$$

$$CO+MnO_2 \xrightarrow{} MnO+CO_2\uparrow$$

$$MnO+2HNO_3 \xrightarrow{} Mn(NO_3)_2+H_2O$$

软锰矿法生产流程见图8。

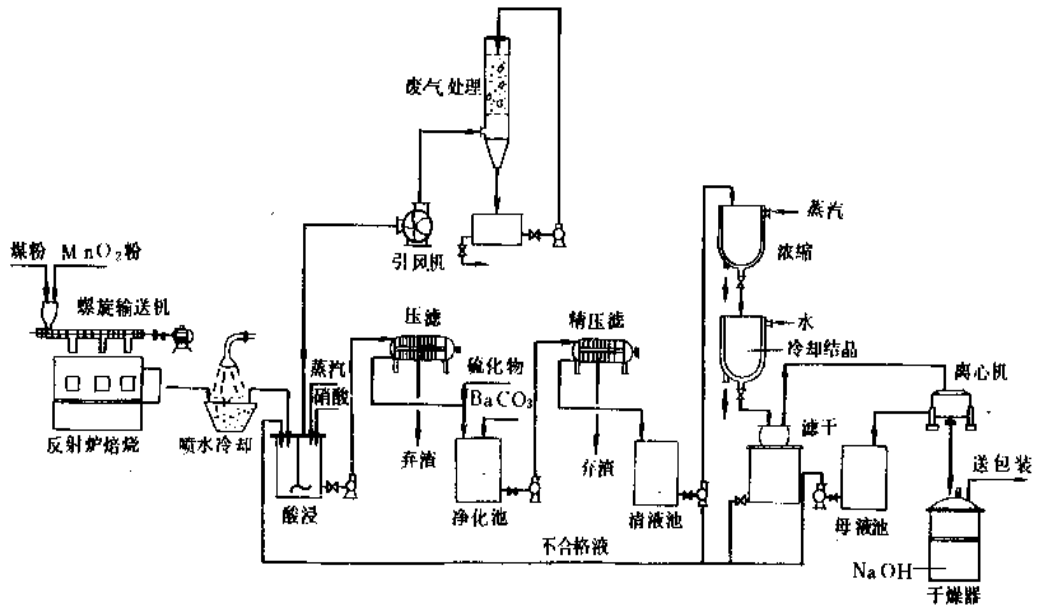



图8 软锰矿法生产硝酸锰流程图

将合格的软锰矿与煤粉混合，焙烧还原成一氧化锰，经冷却后，用含 $Mn^{2+}$ 的废液及浓度15～18%的硝酸溶液浸，经调pH除铁，通过加入 $H_2S$ 水溶液沉淀重金属，净清液浓缩到密度1.63g/cm³时，经冷却低于25℃可得六水硝酸锰。

(2) 菱锰矿法　原料矿与硝酸反应生成硝酸锰，因原料中伴生 $CaCO_3$、$MgCO_3$ 及 $FeCO_3$，经强酸高温反应，当pH>4以上可除铁，酌量加入 $MnSO_4 \cdot H_2O$ 可除部分钙，但镁离子在反应液中难以去除，会影响产品质量，其主要反应如下：

$$2HNO_3+MnCO_3 \longrightarrow Mn(NO_3)_2+H_2O+CO_2\uparrow$$

如以工业碳酸锰为原料，可简化净化步骤，直接制取50%硝酸锰溶液。

(3) 金属锰法　金属锰与硝酸作用，可生产高纯度硝酸锰，主要化学反应为：

$$Mn+2HNO_3 \longrightarrow Mn(NO_3)_2+H_2\uparrow$$

但在温度升高，硝酸浓度增大时会发生如下反应：

$$Mn+4HNO_3 \longrightarrow Mn(NO_3)_2+2NO_2\uparrow+2H_2O$$

$$3Mn+8HNO_3 \longrightarrow 3Mn(NO_3)_2+2NO\uparrow+4H_2O$$

### 3.6.3. 产品规格

中国工业级硝酸锰溶液(50%)、美国硝酸锰产品的各项指标如表14所示。

表14　硝酸锰的规格①

| 项　目 | 美国 | 中国工业品 |
|---|---|---|
| 硝酸锰的含量，% ≥ | 61 | 50 |
| 水不溶物，% ≤ | | 0.05 |
| 氯化物 ($Cl^-$)，% ≤ | 0.0005 | 0.02 |
| 硫酸盐 ($SO_4^{2-}$)，% ≤ | 0.02 | 0.05 |
| 铁 (Fe)，% ≤ | 0.005 | 0.05 |
| 锌 (Zn)，% ≤ | 0.01 | |
| 重金属 (以Pb计)，% ≤ | | |
| 硫化铵不沉淀物，% ≤ | 0.01 | |

① 硝酸锰的含量以无水硝酸锰计算，中国市售硝酸锰商品为粉红色透明液体，密度为1.54g/cm³。

### 3.6.4. 原料消耗及贮运

几种方法生产1t硝酸锰原料消耗见表15。

硝酸锰属于二级无机氧化剂，危险编号23023。应贮存在20℃以下、阴凉通风、干燥的库房中，防止受潮、受热，在炎热夏季应特别注意防止熔化。应与有机物、易燃物（硫、磷）、还原剂隔离存放，密封保存。搬运时应轻装、轻卸、保持包装完整，防止吸潮变质。

表15　硝酸锰的主要原料消耗定额

| 原料名称 | 软锰矿法 | 碳酸锰法 | | 金属锰法 |
|---|---|---|---|---|
| | $Mn(NO_3)_2$ 50% | $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ | $Mn(NO_3)_2$ 50% | $Mn(NO_3)_2$ 50% |
| 二氧化锰(70%)，kg | 1000 | | | |
| 碳酸锰(90%) kg | | 470 | 380 | |
| 金属锰(99.7%)，kg | | | | 163 |
| 硝酸(97%) kg | 480 | 450 | 400 | 400 |

### 3.6.5. 用　途

是制造二氧化锰的原料；用作陶瓷着色剂和金属磷化剂；也可作化学分析试剂，用于测定锑；分离银和稀土元素；此外，还用作硬化油的催化剂和生产电阻及铁氧体的原料。

## 3.7. 硼酸锰[41,42]

### 3.7.1. 性　质

硼酸锰(manganese borate)[12228-91-0]，$MnB_4O_7$，分子量210.17。为淡红色或白色粉末，密度2.50g/cm³，溶于稀酸，微溶于水、氢氧化钠、油，不溶于醇。长期接触水能引起分解，吸潮后在空气中的氧化作用加速，对植物油有催干作用。

### 3.7.2. 制　法

硫酸锰法是将硼砂水溶液与硫酸锰水溶液反应，氢氧化锰法是将硼砂与氢氧化锰作用制得。

硫酸锰法生产流程见图9。

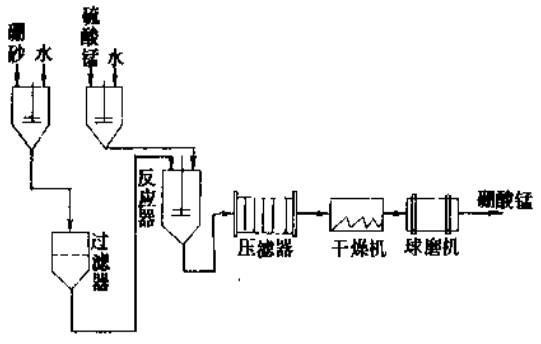



图9　硫酸锰法生产硼酸锰流程图

硼砂经加水溶解，过滤后，在反应器中稀释至6.5°Bé (°Bé与密度 $\rho$ (g/cm³) 的换算：当 $\rho>1g/cm^3$ 时，$\rho=145/(145-°Bé)$；当 $\rho<1g/cm^3$ 时，$\rho=140/(130+°Bé)$)(50℃)左右。将硫酸锰加水溶解为8.6°Bé(68℃)

的清晰溶液。在充分搅拌下逐渐加入盛有硼砂溶液的反应器中进行反应，即有白色硼酸锰沉淀生成。加料完毕以后继续搅拌1.5h，此时溶液pH值约为8。反应后进行压滤，此时应注意不宜用大量冷水冲洗，以免导致产品变棕色而影响质量。将滤饼在70～80℃温度下烘干，磨粉，即得产品。化学反应为：

$$Na_2B_4O_7+MnSO_4 \longrightarrow MnB_4O_7\downarrow+Na_2SO_4$$

生产1t硼酸锰消耗硼砂（$Na_2B_4O_7\cdot 10H_2O$，99%）2160kg，硫酸锰（$MnSO_4\cdot H_2O$，98%）980kg。

### 3.7.3. 产品规格

根据企业标准规定硼酸锰规格见表16。

表16 硼酸锰的规格

| 项　目 | 指　标 |
|---|---|
| 外观 | 白色（带有棕色）均匀粉末 |
| 含水量，%≤ | 4 |
| 干燥性（硼酸锰:3#油=1:3） | 在105～110℃烘10min内表面结膜 |
| 流动性 | 与标准样品接近 |

### 3.7.4. 用　途

硼酸锰用作清漆和熟油（亚麻油）的干燥剂及制造油墨和油漆催干剂的原料；也用于陶瓷、玻璃及皮革工业等。

## 3.8. 酸式磷酸锰[43,44]

### 3.8.1. 性　质

酸式磷酸锰（manganese dihydrogen phosphate）[18718-07-5]，$Mn(H_2PO_4)_2$，也称磷酸二氢锰，常以二水合酸式磷酸锰$Mn(H_2PO_4)_2\cdot 2H_2O$的形式存在，分子量284.94，为无色或浅红色结晶。其吸湿性极强，易溶于水并发生水解作用生成絮状沉淀，水溶液呈酸性。它不溶于醇，与氧化物接触极易引起变质，有腐蚀作用。

以磷酸二氢锰为主体，含有少量铁的磷酸盐和磷酸氢锰所组成的粉末，俗称马日夫盐，在冷水中溶解，不溶于醇。

### 3.8.2. 制　法

（1）磷酸-碳酸锰法　用磷酸溶解工业碳酸锰而制得。也可用硫酸锰为原料，与纯碱反应生成碳酸锰，然后用磷酸溶解碳酸锰而制得。化学反应为：

$$2H_3PO_4+MnCO_3 \longrightarrow Mn(H_2PO_4)_2+CO_2\uparrow+H_2O$$

生产流程见图10。

采用工业碳酸锰为原料，将磷酸缓慢地加入用母液浆化碳酸锰的反应罐中，加热使之溶解。必要时加入适量过氧化氢使高价锰还原。再进行净化处理，加入适量碳酸钡除去硫酸根。控制pH值大于5，过滤、冷却，使钙离子沉淀为磷酸二氢钙和二水合磷酸氢钙，再进行第二次过滤。调节pH值至2～3，再浓缩至61～62°Bé，放料冷却结晶，离心分离得成品，母液返回供浸取碳酸锰用。

（2）磷酸-二氧化锰法　以软锰矿为原料，将其用碳还原成一氧化锰，直接用热磷酸浸取制得。主要化学反应为：

$$MnO_2+C \longrightarrow MnO+CO$$
$$MnO_2+CO \longrightarrow MnO+CO_2$$
$$MnO+2H_3PO_4 \longrightarrow Mn(H_2PO_4)_2+H_2O$$

（3）磷酸-金属锰法　磷酸与电解金属锰直接作用，可制得高纯产品。化学反应为：

$$Mn+2H_3PO_4 \longrightarrow Mn(H_2PO_4)_2+H_2\uparrow$$

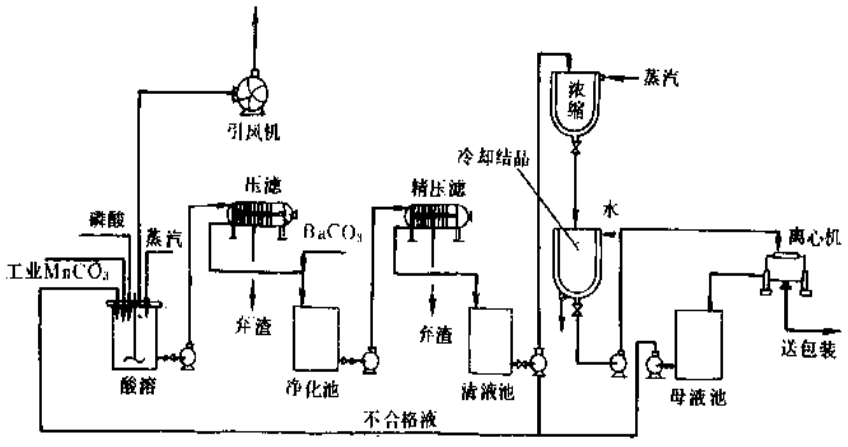



图10 磷酸-碳酸锰法生产酸式磷酸锰流程图

### 3.8.3. 产品规格和分析方法

根据中国上海 Q/HG 11－075－82 标准规定，酸式磷酸锰各项指标见表 17。

样品用盐酸溶解，加入镁混合剂，生成焦磷酸镁，然后烘干、灰化，于800℃灼烧至恒重，测定五氧化二磷的含量。用高锰酸钾标准溶液滴定，测定锰的含量。

表 17　酸式磷酸锰规格

| 项　目 | 指　标 |
|---|---|
| 磷酸及磷酸盐含量（以 $P_2O_5$ 计），% ≥ | 46～52 |
| 锰（Mn），%≥ | 14.5 |
| 铁（Fe），%≤ | 0.2 |
| 氧化钙（CaO），%≤ | 0.06 |
| 氯化物（$Cl^-$），%≤ | 0.05 |
| 硫酸盐（$SO_4^{2-}$），%≤ | 0.07 |
| 水不溶物，%≤ | 6 |
| 水分，%≤ | 15 |

### 3.8.4. 原料消耗及贮运

用不同方法生产 1t 酸式磷酸锰的主要原料消耗见表 18。

表 18　酸式磷酸锰的原料消耗定额

| 原料名称 | $H_3PO_4$-$MnCO_3$ 法 | $H_3PO_4$ $MnSO_4$ 法 | $H_3PO_4$ $MnO_2$ 法 | $H_3PO_4$-Mn 法 |
|---|---|---|---|---|
| 磷酸（$H_3PO_4$ 85%）kg | 836 | 840 | 980 | 820 |
| 碳酸锰（$MnCO_3$ 90%），kg | 356 | | | |
| 硫酸锰（$MnSO_4 \cdot H_2O$ 98%），kg | | 508 | | |
| 碳酸钠（$Na_2CO_3$ 98%），kg | | 330 | | |
| 二氧化锰（$MnO_2$ 70%），kg | | | 850 | |
| 电解金属锰（Mn 99.7%），kg | | | | 150 |

酸式磷酸锰要密封保存。内包装为双层塑料袋，外包装为圆木桶。应贮存在通风干燥处，不得露天堆放。在运输中严防淋雨、受潮。

### 3.8.5. 用　途

用作钢铁制品防锈处理的磷化剂。

## 3.9. 次磷酸锰[45]

### 3.9.1. 性　质

次磷酸锰（manganese hypophosphite）［10043-84-2］，常以一水合次磷酸锰 $Mn(H_2PO_2)_2 \cdot H_2O$ 的形式存在，分子量 266.95。为桃红色结晶或粉末，无嗅、无味、溶于水，不溶于乙醇。

### 3.9.2. 制　法

（1）次磷酸钙与硫酸锰作用　将次磷酸钙与硫酸锰溶液混合，在温热条件下反应，滤出硫酸钙沉淀，再经真空浓缩、结晶、分离而制得。化学反应为：

$$Ca(H_2PO_2)_2 + MnSO_4 = Mn(H_2PO_2)_2 + CaSO_4\downarrow$$

（2）次磷酸钙与草酸锰作用　先将硫酸锰溶解在草酸溶液中，再加入次磷酸钙溶液，滤出草酸钙沉淀。再经真空浓缩、结晶、分离而制得。化学反应式为：

$$Ca(H_2PO_2)_2 + MnC_2O_4 = Mn(H_2PO_2)_2 + CaC_2O_4\downarrow$$

（3）次磷酸钡与硫酸锰作用　先将次磷酸钡溶解于反应罐中，开动搅拌器，加入硫酸锰溶液。滤出硫酸钡沉淀。再经真空浓缩、冷却、结晶、分离而制得。化学反应为：

$$Ba(H_2PO_2)_2 + MnSO_4 = Mn(H_2PO_2)_2 + BaSO_4\downarrow$$

### 3.9.3. 用　途

医药上用它生产复方次磷酸糖浆，作强壮剂，治贫血症，也可与鱼肝油及其他乳剂混合制成滋补糖浆。作食品添加剂。还可用作生产无光泽缩聚纤维的原料。

# 4. 含氧酸盐

锰的含氧酸盐包括亚锰酸盐、锰酸盐、高锰酸盐。要包括锰的五价、六价、七价盐。五价锰酸盐在亚锰酸盐中锰的氧化态为＋5，如亚锰酸钠［12163-41-6］、亚锰酸钾［12142-41-5］；在锰酸盐中锰的氧化态为＋6，如锰酸钠、锰酸钾、锰酸钡；在高锰酸盐中锰的氧化态为＋7，如高锰酸钾、高锰酸钠、高锰酸钙、高锰酸钡［7787-36-2］、高锰酸银［7783-98-4］等。亚锰酸盐不稳定，需在特定条件下存在，在水溶液中也易歧化成二氧化锰和锰酸盐，目前工业产品主要是锰酸盐和高锰酸盐。

## 4.1. 锰酸钾[46]

### 4.1.1. 性　质

锰酸钾（potassium manganate）［10294-64-1］，

$K_2MnO_4$，分子量197.13。为黑绿色斜方晶系结晶，相对密度5.18，在190℃时分解。外观与高锰酸钾相似，加热至500℃以下，即放出氧而变成$K_2MnO_3$。在水或酸性溶液中发生歧化反应变成二氧化锰和高锰酸钾。它为强氧化剂。

#### 4.1.2. 制 法

锰酸钾是制备高锰酸钾的中间产品，以软锰矿为原料与氢氧化钾反应，可用固相法和液相法制取。为制取纯锰酸钾工业产品可由煮沸高锰酸钾和浓氢氧化钾溶液，再经冷却结晶、分离、干燥得锰酸钾产品。其化学反应为：

$$4KMnO_4+4KOH\longrightarrow 4K_2MnO_4+O_2+2H_2O$$

#### 4.1.3. 用 途

在酸性溶液中作强氧化剂，用于羊皮及纤维漂白；也用作毛的媒染剂，以及净水用杀菌剂。

### 4.2. 锰酸钠[47]

#### 4.2.1. 性 质

锰酸钠（sodium manganate） [15702-33-7]，$Na_2MnO_4$，分子量164.92。十水合锰酸钠为黑绿色单斜晶系针状结晶。在17℃时熔融。因其晶体结构与十水合硫酸钠，十水合铬酸钠等属于同一类型，故可制成混晶。

六水合锰酸钠为美丽的黑绿色柱状结晶，120℃时失去4分子水，而在170～200℃时发生分解。

四水合锰酸钠是与六水合锰酸钠极为相似的结晶。

#### 4.2.2. 制 法

(1) 将高锰酸钠和2倍量的氢氧化钠加热至125℃左右，化学反应为：

$$4NaMnO_4+4NaOH\xlongequal{}4Na_2MnO_4+O_2+2H_2O$$

停止加热，在容器底部可得呈紫色反射光的近似黑色的无水物。将无水物溶于强碱性水溶液，用石棉过滤后再结晶，即得黑绿色针状或柱状的六水合锰酸钠结晶。用5%的氢氧化钠水溶液再结晶时，可得六水合锰酸钠和外观极为相似的四水合锰酸钠。将锰酸钠水溶液用冰和氯化钠冷却，则可得十水合锰酸钠。

(2) 将二氧化锰磨成极细的粉末，与大致等量的氢氧化钠和硝酸钠一起灼烧，连续加热，直至取出其中一部分物料，经冷却固化后大部分可溶于水为止。然后，将生成的熔融物溶解于少量水中，溶液用石棉过滤，在0℃及减压下，放置在浓硫酸上进行浓缩结晶，即得十水合锰酸钠。

### 4.3. 锰酸钡[48,49]

#### 4.3.1. 性 质

锰酸钡 (barium manganate) [7787-35-1]，$BaMnO_4$，分子量256.27，为暗绿蓝色的六方晶系结晶，其结构与硫酸钡属同一类型。相对密度5.20，熔点1150℃，不溶于水，但遇水或稀酸发生歧化反应变成二氧化锰和高锰酸钡。

#### 4.3.2. 制 法

高锰酸钾与氢氧化钡作用 在反应釜中加热溶解氢氧化钡至沸腾饱和状态，再加入65℃的高锰酸钾饱和溶液进行反应，煮沸0.5h，趁热过滤（滤液回收氢氧化钾），滤饼用热水充分洗涤，除去可溶物，抽滤干。然后放置在烘箱内，控制温度为110℃进行干燥、冷却。化学反应式：

$$4KMnO_4+4Ba(OH)_2\xlongequal{}4BaMnO_4\downarrow+4KOH+2H_2O+O_2\uparrow$$

#### 4.3.3. 用 途

它是油漆、涂料的原料，可代替亚砷酸铜作无毒绿色颜料。

### 4.4. 高锰酸钾[50,51]

#### 4.4.1. 性 质

高锰酸钾 (potassium permanganate) [7722-64-7]，$KMnO_4$，俗称灰锰氧，分子量158.03。为黑紫色有金属光泽的粒状或针状结晶，属斜方晶系。溶于水，在100g水中的溶解度2.83g（0℃），6.51g（20℃），32.35g（75℃）。其水溶液呈深紫红色。稍溶于丙酮、甲醇、冰醋酸、硫酸。遇乙醇，过氧化氢则分解。相对密度2.703。加热至240℃以上时，则按下式分解放出氧气。

$$2KMnO_4\longrightarrow K_2MnO_4+MnO_2+O_2$$

它是一种强氧化剂，被还原的产物因介质的酸碱性不同而异，在酸性介质中被还原成+2价的锰离子，在中性及普通碱性介质中被还原成二氧化锰，在强碱性介质中被还原成锰酸根离子。现以亚硫酸钾作还原剂说明其氧化性。

酸性介质中：

$$2KMnO_4+3H_2SO_4+5K_2SO_3\xlongequal{}6K_2SO_4+2MnSO_4+3H_2O$$

中性、弱酸性或弱碱性介质中：

$$2KMnO_4+H_2O+3K_2SO_3\xlongequal{}3K_2SO_4+2MnO_2\downarrow+2KOH$$

强碱性介质中：

$$2KMnO_4+2KOH+K_2SO_3 \rightleftharpoons K_2SO_4+2K_2MnO_4+H_2O$$

高锰酸钾可与+2价锰盐作用生成中间价态的二氧化锰，此为锰化合物的一个特征反应：

$$2MnO_4^-+3Mn^{2+}+2H_2O \rightleftharpoons 5MnO_2+4H^+$$

高锰酸钾无论在中性，酸性或碱性溶液中，当有还原剂或有机物存在时，都会放出活性氧，化学反应为：

$$2KMnO_4+3H_2O \rightleftharpoons 2MnO(OH)_2+2KOH+3[O]$$

在冷却情况下，浓硫酸与高锰酸钾粉末作用时，析出高锰酸酐（$Mn_2O_7$），为黑绿色的油状液体。高锰酸钾与浓硫酸接触易发生爆炸，与有机物接触、摩擦、碰撞时会引起燃烧。

### 4.4.2. 制　法[52]

生产高锰酸钾，首先要制备锰酸钾。锰酸钾制备工艺有固相焙烧法和液相氧化法。固相焙烧法按所用设备及工艺有平炉一步法、二步法、转炉间歇法及连续二步焙烧法、喷雾预焙烧与沸腾床二次焙烧法等；液相氧化法有间歇法和连续法工艺，自1990年2月中国科学院与广州同济化工厂成功开发了流化床连续制锰酸钾之后，重庆嘉陵化工厂开发了三相加压连续氧化制锰酸钾，近期开发的三相连续氧化法制锰酸钾工艺，具有流程简短、生产连续、对原料二氧化锰适应性强、节能效果显著、操作条件优良的特点。

用锰金属或锰铁合金在钾盐溶液中阳极氧化一步法制高锰酸钾工艺，电流效率仅40%，能耗15kW·h/kg，因而仅在前苏联曾采用。

#### 4.4.2.1 固相焙烧法

软锰矿粉与氢氧化钾溶液混合成浆液，在250～300℃下，用空气使二氧化锰氧化成锰酸钾。化学反应为：

$$2MnO_2+4KOH+O_2 \rightleftharpoons 2K_2MnO_4+2H_2O$$

用稀碱液溶解锰酸钾，经过滤除杂，配制成电解液，再经电解氧化使锰酸钾转化成高锰酸钾。电解过程化学反应为：

$$K_2MnO_4+H_2O \rightleftharpoons KMnO_4+KOH+\frac{1}{2}H_2\uparrow$$

生产流程图见图11，生产工序如下：

(1) 氧化焙烧　软锰矿经粉碎机，管磨机粉碎，与氢氧化钾溶液混合成悬浮浆，用压缩空气将物料喷入焙烧转炉加热，除去水分，使二氧化锰转化成锰酸钾和亚锰酸钾（$K_3MnO_4$），此产物进入第二个焙烧转炉（流程图未画出），温度稍低，使锰酸钾进一步氧化完全。

(2) 溶浸、电解氧化　锰酸钾焙烧物在溶解槽用稀碱液或回收洗涤水溶解，然后经沉淀分离器除去不溶杂质，残渣经过滤、洗涤后除去。净化后的锰酸钾溶液连续进入多级电解槽。电解槽采用镍阳极和软钢阴极，相互串联连接。电解液流经电解槽，使其氧化成高锰酸钾溶液。

(3) 结晶和母液处理　电解后的高锰酸钾溶液在真空浓缩结晶器内，进行连续真空蒸发、浓缩和结晶。然后再在多极板式冷却器内继续结晶。经离心机分离出高锰酸钾结晶，母液有部分可直接再循环，有部分经蒸发浓缩回收锰后，再用石灰苛化回收氢氧化钾，返回配料工序使用。

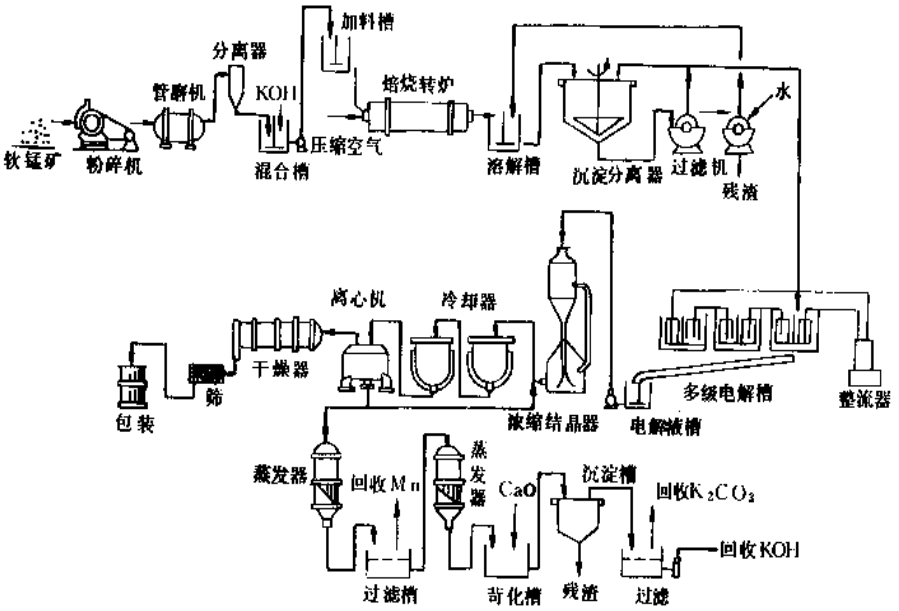



图11　焙烧法生产高锰酸钾流程图

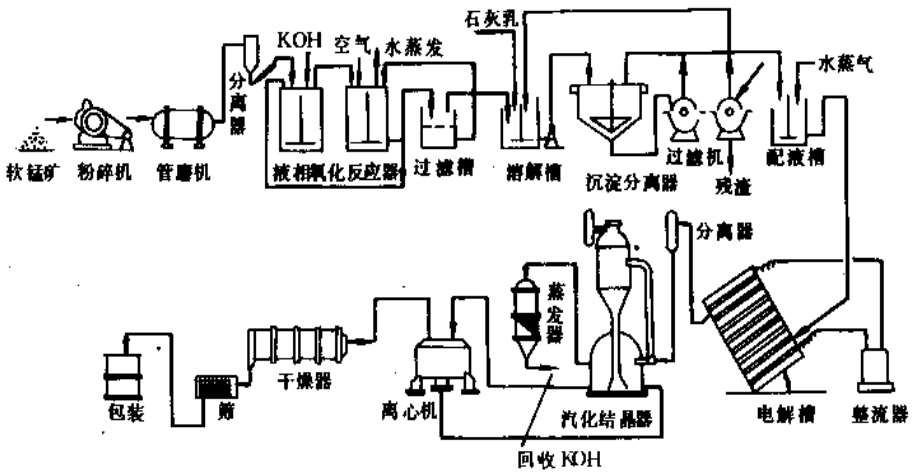



图12 液相氧化法生产高锰酸钾流程图

(4) 产品的干燥和包装 分离后的高锰酸钾结晶，经连续干燥器干燥，再经筛分，然后包装于铁筒内。

4.4.2.2. 液相氧化法 软锰矿粉在氢氧化钾水溶液中大体分二步氧化成锰酸钾。化学反应为：

$$2MnO_2+6KOH+\frac{1}{2}O_2\xrightarrow{170\sim350℃}2K_3MnO_4+3H_2O$$

$$2K_3MnO_4+H_2O+\frac{1}{2}O_2\longrightarrow 2K_2MnO_4+2KOH$$

生成的锰酸钾沉淀，分离后溶于含氢氧化钙的稀碱液中，再经沉降分离得净化的锰酸钾溶液，然后进行电解氧化，使锰酸钾氧化成高锰酸钾。生产流程见图12。生产工序为。

(1) 液相氧化 软锰矿经粉碎机，管磨机粉碎，加到经预热到200℃以上浓度大约为80%的氢氧化钾水溶液中。在第一反应器中使 $KOH/MnO_2$ 摩尔比在30~60之间，温度300℃，使二氧化锰转化为亚锰酸钾，溢流到第二反应器，通空气或氧气并强烈搅拌，使亚锰酸钾进一步氧化成锰酸钾。反应后浆液大约有2/3连续循环到第一反应器，并加入浓度为50%氢氧化钾以补充在过程中蒸发的水，维持碱浓度。

(2) 分离、洗涤和净化 反应后部分浆液大约1/3趁热过滤，并趁热用100℃浓度为60%的氢氧化钾溶液洗涤，然后使滤饼溶于含石灰乳的稀碱液或洗水中，再经沉降分离除去固体杂质，净化的锰酸钾溶液，经蒸汽加热至75℃进入电解槽。

(3) 电解氧化 电解液以一定速率连续进入双极电解槽电解，电解槽倾斜一定角度使其连续流出，经气体分离器进入汽化结晶器，在真空下浓缩和冷却结晶，制得的高锰酸钾结晶沉降在下部，上层母液再循环到汽化结晶器。

(4) 分离与干燥 大约含30%高锰酸钾结晶的湿料，从汽化结晶器底部排出，再经分离、洗涤和干燥制得高锰酸钾产品。离心分离后的母液再循环到结晶器中。

4.4.2.3. 三相连续氧化法 液相法生产锰酸钾固-液-气反应过程中，为使三相物料充分接触，中国科学院与广州同济化工厂于1990年2月成功地开发了三相反应器连续生产锰酸钾。三相反应器是一种液相自循环三相流化床，每层由汽液分布板、三相流化床层、汽液固分离室和液相自循环管四部分组成。三相连续氧化法制锰酸钾生产系统见图13。

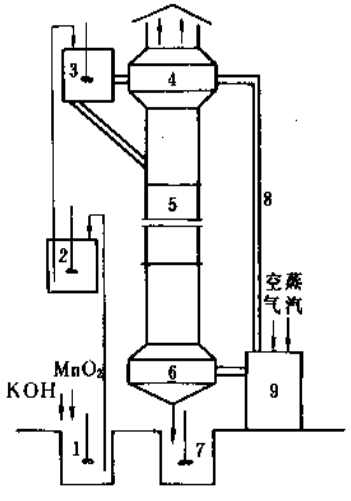



图13 流化床连续制锰酸钾生产系统

1—调浆槽；2—预反应器；3—加料器；4—汽、液、固分离室；5—反应器；6—分离室；7—受槽；8—自循环管；9—饱和器

原料 $MnO_2$、KOH 在调浆槽中调成悬浮液后，先进

入预反应器加热，经加料器进入反应器。空气、蒸汽及自循环液流通过饱和器共同进入底部，由气液分布板使气泡分散于三相流化床层，与分布板上方的固体颗粒不断悬浮流化反应，当上升进入气液固分离室后，气体从顶部排出，分离气体后的液流进入自循环管。因三相流化床层内混合流体的表观密度小于自循环管内流体的表观密度，依靠汽提原理不需外加动力引起液相自循环流，进行自循环连续氧化，生成的锰酸钾与未转化的 $MnO_2$ 及由锰粉带入杂质生成的反应物通过分离室，使锰酸钾分离排出，直接送去配制电解始液。

重庆嘉陵化工厂开发三相加压连续氧化制锰酸钾，反应塔高度 20m，塔体结构由外循环改为内循环，采用加压多层汽提流化床空气氧化的多层氧化塔，反应温度保持在 214～225℃，比常压下反应温度降低 40～45℃，缩短了反应时间，提高了二氧化锰的转化率，分离出锰酸钾含量可达 70%。

### 4.4.3. 产品规格及分析方法

根据 GB 1608—86 标准和 GB 2513－87 标准规定工业级、食品添加剂高锰酸钾各项指标见表 19。

表 19　高锰酸钾的规格

| 项　目 | GB 1608—86（工业级） | GB 2513—87（食品添加剂） |
|---|---|---|
| 高锰酸钾($KMnO_4$)，% ≥ | 99.3 | 99.3 |
| 氯化物($Cl^-$)，% ≤ | 0.10 | 0.01 |
| 硫酸盐($SO_4^{2-}$)，% ≤ | 0.05 | 0.05 |
| 水不溶物，% ≤ | 0.20 | 0.20 |
| 砷(As)，% ≤ | | 0.002 |

日本、英国、美国高锰酸钾各项指标见表 20。

表 20　日本等国高锰酸钾的规格

| 项　目 | 日本 JISK 1436－1971 | 英国药典 1980 | 美国药典 1980 |
|---|---|---|---|
| 高锰酸钾($KMnO_4$)，% ≥ | 99.3 | 99 | 99 |
| 二氧化锰($MnO_2$)，% ≤ | 0.2 | | |
| 氯化物($Cl^-$)，% ≤ | 0.02 | 0.02 | |
| 硫酸盐($SO_4^{2-}$)，% ≤ | 0.15 | 0.05 | |
| 水不溶物，% ≤ | 0.2 | 1 | 0.2 |
| 砷(As)，% ≤ | 0.005 | | |

分析方法是在硫酸溶液中及适当的温度范围内，用高锰酸钾滴定草酸钠。终点后微过量的高锰酸根使溶液呈现粉红色，指示滴定终点的到达。

### 4.4.4. 经济概况

目前全世界大约有 10 余个国家生产高锰酸钾，总生产能力约为 60kt/a。高锰酸钾主要生产国家的企业及生产能力见表 21。

表 21　高锰酸钾生产企业及能力

| 国　别 | 企业名称 | 建厂时间 | 生产能力 t/a |
|---|---|---|---|
| 前捷克斯洛伐克 | 沃斯蒂厂 | 1900 | 3000 |
| 前民主德国 | 比特菲尔德化学联合公司 | 1920 | 4000 |
| 印度 | 史华迪希化学公司 | 1950 | 2200 |
| 前苏联 | 罗斯托氮肥厂 | 1957 | 500 |
| | 沙其兼马厂 | 1959 | 5000 |
| 英国 | 布兹公司 | 1963 | 4000 |
| 日本 | 日本化学工业公司 | 1971 | 3000 |
| 西班牙 | 亚斯脱坚密加公司 | 1972 | 5000 |
| 美国 | 卡罗士化学公司 | 1918 | 14000 |

目前中国高锰酸钾生产能力 25kt/a，生产能力和产量均已超过美国，占世界总量的 1/3。

高锰酸钾是中国传统的无机盐出口产品，外销遍及 40 多个国家地区，主要有西欧、美国、日本、东南亚。自 1957 年试销出口以来，由于质量稳定，国家标准远高于国际通用的英国药典标准，深受国外用户欢迎。中国高锰酸钾历年出口量及价格见表 22。

表 22　中国高锰酸钾出口量及价格[53,54]

| 年　份 | 1970 | 1978 | 1980 | 1982 | 1986 | 1988 | 1991 | 1992 | 1993 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 出口量，t | 503 | 1176 | 3279 | 4945 | 4793 | 6838 | 9204 | 6633 | 8950 |
| 价格，$/t | 493 | 1135 | 1634 | 1096 | 1164 | 1060 | 860 | 930 | 780 |

美国卡罗士公司开发高锰酸钾用于水处理和污水净化，也用在采矿和冶炼方面。估计今后高锰酸钾的用量每年将以 10%的速度增长。

### 4.4.5. 原料消耗及贮运

不同方法生产 1t 高锰酸钾主要原料消耗见表 23。

表 23　高锰酸钾的主要消耗定额

| 原　料　名　称 | 焙烧法 | 液相氧化法 |
|---|---|---|
| 软锰矿($MnO_2$ 100%)，kg | 593 | 686 |
| 氢氧化钾(KOH 100%)，kg | 414 | 426 |
| 生石灰(CaO 100%)，kg | 190 | 215 |
| 重油，kg | 2940 | 3075 |
| 煤，kg | 400 | 293 |
| 直流电，kW·h | 1101 | 1317 |

高锰酸钾属于一级无机氧化剂，危险编号21021。装于圆形铁桶内，每桶净重50kg，铁桶外壁应注明“氧化剂”、“危险品”专用标志。应密封贮存在干燥通风、温度较低的场所，防止日晒雨淋。贮运时严禁与其他商品混放，运输过程中轻拿轻放，不可遇火，不可撞击，并仔细检查包装是否完整。

#### 4.4.6. 用 途

可用作糖精、维生素C、异烟肼及安息香酸等产品的氧化剂；特殊织物、蜡、油脂及树脂漂白剂；防毒面具的吸附剂；木材及铜的着色剂；无机盐产品提纯的氧化剂；在医药上用作防腐剂、消毒剂、除臭剂及解毒剂。能用于除去水中气味及铁、锰、硫化物等杂质，可以脱色，抑制藻类生长，本身还原后生成二氧化锰可起二次氧化和吸附作用，因而是一种理想的净水剂，用于水处理和污水净化。在采矿和冶炼方面，可有助于从铜中分离钼，从锌和镉中经氧化浮选除杂质。

### 4.5. 高锰酸钠[55,56]

#### 4.5.1. 性 质

高锰酸钠 (sodium permanganate) [10101-50-5]，常以三水合高锰酸钠 $NaMnO_4 \cdot 3H_2O$ 的形式存在，分子量195.93，为黑紫色晶体或粉末。密度2.47g/cm³，在170℃分解。不易得无水盐。可溶于水、乙醇和乙醚，溶于液氨，在碱中分解。它易潮解，氧化性较强。其他化学性质与高锰酸钾相似。

#### 4.5.2. 制 法

氯气氧化法 将软锰矿粉放置于烘炒锅中，控制温度在350～450℃进行焙炒。然后按锰粉与烧碱以1∶0.95的比例加入烧碱进行碱熔，充分拌匀，控制温度在400～500℃。再移入平炉内控制温度500℃焙烘5h(表面吸氧)，要经常翻动，使二氧化锰转化成锰酸钠，再出炉冷却。化学反应为：

$$2MnO_2+4NaOH+O_2 \xlongequal{} 2Na_2MnO_4+2H_2O$$

在溶浸槽中按锰酸钠与水以1∶2的比例，将水注入冷却的焙烧料中，开动搅拌器和通风机，用蒸汽加热至100℃，通入氯气，控制反应pH值为6.6～6.8，使锰酸钠进一步氧化，制得高锰酸钠。化学反应为：

$$2Na_2MnO_4+Cl_2 \xlongequal{} 2NaMnO_4+2NaCl$$

$$Na_2MnO_4+2Cl_2+4NaOH+MnO_2 \xlongequal{} 2NaMnO_4+4NaCl+2H_2O$$

反应结束后，过滤，滤液即为液体高锰酸钠产品。生产流程见图14。

为提高二氧化锰的氧化率，可将软锰矿与氢氧化钠和硝酸钠一起混合，经加热熔化制得粗制锰酸钠，将其溶于水，通入氯气进行二次氧化、过滤，滤液经蒸发浓缩、冷却、结晶，可制得三水合高锰酸钠产品。

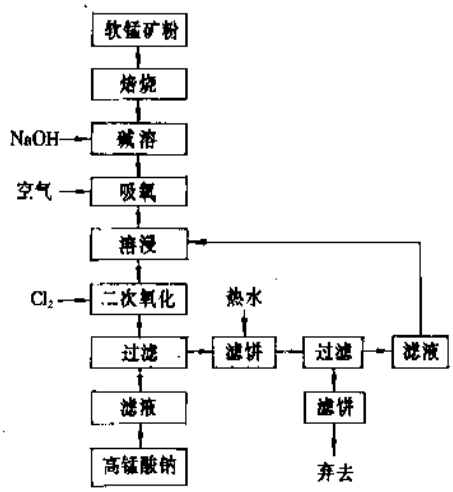



图14 氯气氧化法生产高锰酸钠流程示意图

#### 4.5.3. 产品规格

根据企业标准规定，高锰酸钠各项指标如表24所示。

表24 高锰酸钠的规格（水溶液）

| 项 目 | 指 标 |
|---|---|
| 高锰酸钠含量 ($NaMnO_4$)，% ≥ | 13～14 |
| 外观 | 紫红色液体 |
| pH值 | 6～7 |
| 游离碱，% ≤ | −1～0 |

#### 4.5.4. 原料消耗及贮运

氯气氧化法生产1t高锰酸钠消耗主要原料见表25。

表25 高锰酸钠的主要消耗定额

| 原 料 名 称 | 指 标 |
|---|---|
| 软锰矿 ($MnO_2$ 60%)，kg | 1181 |
| 烧碱 (NaOH 100%)，kg | 1194 |
| 液氯 ($Cl_2$ 100%)，kg | 869 |

高锰酸钠属一级无机氧化剂，危险编号21021。液体产品贮罐应密闭，防止漏失。应贮存在干燥、通风、温度较低的场所，防止日晒雨淋。严禁与其他商品混放贮运。应轻拿轻放，远离火种热源，失火时可用水及砂土扑救。

#### 4.5.5. 用 途

用作氧化剂、消毒剂、杀菌剂、吗啡和磷的解毒剂等；

也用于糖精的制造及有机合成；可作高锰酸钾的代用品。

## 4.6. 高锰酸钙[57,58]

### 4.6.1. 性　质

高锰酸钙 (calcium permanganate) [7789-81-3]，常以四水合高锰酸钙 $Ca(MnO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 的形式存在，分子量 349.95，为黑色柱状结晶，密度 2.40g/cm³。溶于水，100g 水中溶解度为 331g (14℃)，388g (25℃)，水溶液呈紫色。亦溶于氨，在 140℃熔融并放出氧气。有潮解性。

### 4.6.2. 制　法

(1) 高锰酸钾与钙沸石作用　将高锰酸钾配成稀溶液，连续通过钙沸石床 ($CaAl_2Si_3O_{10} \cdot 3H_2O$)，将流出液浓缩，使过剩的高锰酸钾结晶分离后再结晶制得产品。化学反应为：

$$2KMnO_4 + CaAl_2Si_3O_{10} \cdot 3H_2O = Ca(MnO_4)_2 + K_2Al_2Si_3O_{10} \cdot 3H_2O$$

钙沸石用浓氯化钙溶液再生。

(2) 高锰酸钡与硫酸钙作用　将高锰酸钡配成 20% 的溶液，逐渐加入硫酸钙，使生成难溶的硫酸钡沉淀，反应后过滤除去硫酸钡沉淀，再将滤液浓缩结晶制得产品。化学反应为：

$$Ba(MnO_4)_2 + CaSO_4 = Ca(MnO_4)_2 + BaSO_4\downarrow$$

(3) 电解锰酸钾和氯化钙溶液　控制流量将锰酸钾和氯化钙溶液从隔膜电解槽的阴极区加入。通电后，在阳极区内锰酸根离子失去电子氧化成高锰酸根离子，将阳极区溶液浓缩、冷却、结晶，分离出高锰酸钙和氯化钾，再浓缩结晶即得产品。

### 4.6.3. 用　途

用作织物的漂白剂、杀菌防感染剂、氧化剂、过氧化氢燃料的释氧催化剂、脱臭剂、防毒面具吸毒剂、饮用水净化剂，还用作电焊条复料及牙科用药。

## 5. 毒　性[10,11]

锰是植物生长不可少的微量元素，若其量不足将使骨骼生长不正常、生殖机能紊乱，但若量过多会使肌肉活动不协调、神经衰弱。锰的毒性主要表现为慢性中毒，损害中枢神经系统，表现为头痛、头晕，记忆减退。重者出现锰性帕金森氏综合症，特点为面部呆板、无力、走路前冲、后退，极易跌倒。

在生产过程中应注意锰烟尘和粉尘，粉尘可通过呼吸进入肺部，长期吸入粉尘可能产生矽肺。由于接触锰化合物过多或吸入以气溶胶形式存在的锰，其含量超过 500μg/m³，易患职业性锰中毒[12]，锰尘的 $LD_{50}$ 为 9000mg/kg (大鼠经口)，而锰酸盐的 $LD_{50}$ 为 1090mg/kg (大鼠经口)，锰酸盐吸入后可引起呼吸道损害，高浓度接触严重损害粘膜、皮肤。

为了减少职业病的发生率，应注意工厂卫生，提高工人对锰毒性的认识；保证厂房内锰尘含量降至 2～6 mg/m³，以减轻锰尘的危害，并定期对职工进行身体检查。

最高容许浓度：锰的凝聚性气溶胶 (按 Mn 计) 0.03mg/m³，粉碎性气溶胶 (按 Mn 计) 0.2mg/m³。

## 参考文献


[1] 丁楷如、余逊贤编著，《锰矿开发与加工技术》，900～902 页，湖南科学技术出版社，长沙，1992 年。

[2] 化学工业部天津化工研究院，无机盐工业，(5)，36 (1979)。

[3] 余逊贤，无机盐工业，(6)，7(1980)。

[4] 同[1]，61 页。

[5] Karen Harries-Rees, *Industrial Minerals*, (11), 25 (1993).

[6] "Kirk Othmer", 3rd ed., vol. 14, p. 844, 1981.

[7] 同[5]，(11)，42(1993).

[8] 同[1]，63 页，788～794 页。

[9] 同[6]，pp. 845～861.

[10] H. B. 拉扎列夫，И. Д. 加达斯基娜主编，北京医科大学公共卫生学院组织翻译，《工业生产中的有害物质手册》，第三卷，化学工业出版社，北京，1986 年。

[11] 同[6]，p. 885.

[12] 申葆诚等编著，《中国大百科全书·环境科学》，269 页，中国大百科全书出版社，北京，1983 年。

[13] 化学工业部天津化工研究院等编著，《无机盐工业手册》，上册，822～824 页，化学工业出版社，北京，1979 年。

[14] 同[5]，(11)，42(1993).

[15] 同[1]，10 页。

[16] 吴义添，中国锰业，(1)，32～35(1990)。

[17] 同[5]，(11)，43(1993).

[18] 同[1]，36～41 页。

[19] 陈大为，无机盐工业，(1)，11(1985)。

[20] 同[1]，941～942 页。

[21] 同[1]，907～928 页。

[22] 化学工业部天津化工研究院等编，《化工产品手册·无机化工产品》，第二版，486 页，化学工业出版社，北京，1993 年。

[23] 张其昕等，无机盐工业，(2)，1(1981)。

[24] 湘潭市电化厂，"电解二酸化マンガン日中技術交流会技術資料"，日本三井金属鉱山株式会社，1979 年(内部资料)。

[25] 同[1]，13～14 页。

[26] 日本化学会编，安家驹、陈之川译，《无机化合物合成手册》，第二卷，449 页，化学工业出版社，北京，1986 年。

[27] 同[13],798～803页。
[28] 同[26],449页。
[29] 同[22],479页。
[30] 同[1],883页。
[31] 同[13],795～798页。
[32] 同[26],452页。
[33] 曾喜华,无机盐工业,(3),11(1982)。
[34] 同[1],807～839页。
[35] 同[26],451页。
[36] 同[13],803～812页。
[37] 陈寿椿编,《重要无机化学反应》,第二版,298页,上海科学技术出版社,上海,1982年。
[38] 戴安邦等编著,《无机化学》,下册,915页,高等教育出版社,北京,1958年。
[39] 中国化工信息中心等,无机化学品技术经济快讯,(7),3(1994)。
[40] 同[1],849～857页。
[41] 同[13],204～205页。
[42] 同[1],879～880页。
[43] 化学工业部天津化工研究院等编,《无机盐工业手册》,下册,67～69页,化学工业出版社,北京,1981年。
[44] 同[1],875～878页。
[45] 同[1],879页。
[46] 同[26],455页。
[47] 中国医药公司上海化学试剂采购供应站编,《试剂手册》,第二版,771页,上海科技出版社,上海,1984年。
[48] 同[1],884～885页。
[49] 同[26],455～456页。
[50] 同[26],456～457页。
[51] 同[1],795～807页。
[52] 胡日勤等,无机盐工业,(2),15(1991)。
[53] 中国化学工业年鉴编辑部编,《93/94中国化学工业年鉴》,293页,中国化工信息中心,北京,1994年。
[54] 同[39],(7),3(1994)。
[55] 同[26],456页。
[56] 同[1],873～874页。
[57] 同[26],457页。
[58] 同[1],885～886页。

mi
# 醚 Ethers

王常有　太原工业大学化工系
索奎钤　山西大学


1. **概述** …… 631
2. **物理性质** …… 632
3. **化学性质** …… 635
3.1. 锌盐的生成 …… 635
3.2. 醚键断裂 …… 635
3.3. 过氧化物的生成 …… 635
3.4. 芳醚的取代和重排反应 …… 636
4. **生产方法** …… 636
4.1. 醇脱水 …… 636
4.1.1. 醇液相催化脱水 …… 636
4.1.2. 醇气相催化脱水 …… 636
4.2. 威廉森合成法 …… 636
4.3. 其他方法 …… 637
5. **脂肪族醚** …… 637
5.1. 二甲醚 …… 637
5.1.1. 物理性质 …… 637
5.1.2. 生产方法 …… 638
5.1.3. 用途 …… 639
5.2. 二乙醚 …… 639
5.2.1. 物理性质 …… 639
5.2.2. 化学性质 …… 640
5.2.3. 生产方法 …… 641
5.2.4. 产品规格和分析方法 …… 642
5.2.5. 安全与毒性 …… 642
5.2.6. 用途 …… 643
5.3. 二丙醚 …… 643
5.3.1. 物理性质 …… 643
5.3.2. 生产方法 …… 643
5.3.3. 用途 …… 643
5.4. 二异丙醚 …… 643
5.4.1. 物理性质 …… 643
5.4.2. 化学性质 …… 644
5.4.3. 生产方法 …… 644
5.4.4. 产品标准与检测方法 …… 645
5.4.5. 安全与毒性 …… 645
5.4.6. 用途 …… 645
5.5. 丁醚 …… 645
5.5.1. 物理性质 …… 645
5.5.2. 化学性质 …… 646
5.5.3. 生产方法 …… 646
5.5.4. 毒性 …… 646
5.5.5. 用途 …… 646
5.6. 甲基叔丁基醚(MTBE) …… 646
5.7. 正戊醚 …… 646
5.7.1. 物理性质 …… 646
5.7.2. 生产方法 …… 647
5.7.3. 用途 …… 647
5.8. 异戊醚 …… 647
5.8.1. 物理性质 …… 647
5.8.2. 制备方法 …… 647
5.8.3. 用途 …… 647
5.9. 乙烯基乙醚 …… 647
5.9.1. 物理性质 …… 647
5.9.2. 生产方法 …… 647
5.9.3. 用途 …… 648
5.10. 乙烯基丁基醚 …… 648
5.10.1. 物理性质 …… 648
5.10.2. 生产方法 …… 648
5.10.3. 用途 …… 648
5.11. 氯烃基醚 …… 648
5.11.1. 氯甲醚 …… 648
5.11.2. 双(氯甲基)醚 …… 649
5.11.3. 双(氯乙基)醚 …… 649
5.11.4. 双(2-氯异丙基)醚 …… 649
5.12. 2-羟丙基烃基醚 …… 650
5.12.1. 2-羟丙基甲醚 …… 650
5.12.2. 2-羟丙基乙醚 …… 650
5.12.3. 2-羟丙基丁醚 …… 650
5.13. α-烯丙基甘油醚 …… 650
5.13.1. 物理性质 …… 650

5.13.2. 生产方法 …… 650
5.13.3. 毒性与贮运 …… 651
5.13.4. 用途 …… 651
5.14. 环氧氯醚 …… 651
5.14.1. 生产方法 …… 651
5.14.2. 用途及毒性 …… 651
5.15. 三氟化硼乙醚络合物 …… 651
5.15.1. 物理性质 …… 651
5.15.2. 生产方法 …… 651
5.15.3. 毒性与防护 …… 651
5.15.4. 用途 …… 651
**6. 芳香族醚** …… 651
6.1. 苯甲醚 …… 652
6.1.1. 物理性质 …… 652
6.1.2. 生产方法 …… 652
6.1.3. 毒性 …… 652
6.1.4. 用途 …… 652
6.2. 对甲基苯甲醚 …… 652
6.2.1. 物理性质 …… 652
6.2.2. 生产方法 …… 652
6.2.3. 用途 …… 652
6.3. 2,4-二硝基苯甲醚 …… 652
6.3.1. 物理性质 …… 652
6.3.2. 生产方法 …… 653
6.3.3. 用途 …… 653
6.4. 丁基苯基醚 …… 653
6.4.1. 物理性质 …… 653
6.4.2. 生产方法 …… 653
6.4.3. 用途 …… 653
6.5. 叔丁基-4-羟基苯甲醚 …… 653
6.5.1. 物理性质 …… 653
6.5.2. 生产方法 …… 653
6.5.3. 产品质量 …… 654
6.5.4. 毒性 …… 654
6.5.5. 用途 …… 654
6.6. 二苯醚 …… 654
6.6.1. 物理性质 …… 654
6.6.2. 生产方法 …… 654
6.6.3. 产品标准和分析方法 …… 654
6.6.4. 毒性 …… 654
6.6.5. 用途 …… 654
6.7. 十溴二苯醚 …… 655
6.7.1. 物理性质 …… 655
6.7.2. 生产方法 …… 655
6.7.3. 用途 …… 655
6.8. 除草醚类 …… 655
6.8.1. 除草醚 …… 655
6.8.2. 草枯醚 …… 656
6.8.3. 甲酯除草醚 …… 656
6.9. 4,4′-二羟基二苯醚 …… 657
6.9.1. 物理性质 …… 657
6.9.2. 制备方法 …… 657
6.9.3. 用途 …… 657
6.10. 4,4′-二氨基二苯醚 …… 657
6.10.1. 物理性质 …… 657
6.10.2. 生产方法 …… 657
6.10.3. 毒性 …… 658
6.10.4. 生产概况 …… 658
6.10.5. 用途 …… 658
6.11. 对苯二酚二苄醚 …… 658
6.11.1. 物理性质 …… 658
6.11.2. 生产方法 …… 658
6.11.3. 毒性与包装 …… 659
6.11.4. 用途 …… 659
6.12. 氟甲消草醚 …… 659
6.12.1. 物理性质 …… 659
6.12.2. 生产方法 …… 660
6.12.3. 毒性 …… 660
6.12.4. 用途 …… 660
6.13. 苯偶姻醚类 …… 660
6.13.1. 物理性质 …… 660
6.13.2. 生产方法 …… 660
6.13.3. 包装与贮运 …… 661
6.13.4. 毒性与防护 …… 661
6.13.5. 生产概况 …… 661
6.13.6. 用途 …… 661
6.14. 碘柳醚 …… 661
6.14.1. 物理性质 …… 661
6.14.2. 制备方法 …… 661
6.14.3. 毒性 …… 661
6.14.4. 用途 …… 661
6.15. 双胺酚醚 …… 661
6.15.1. 物理性质 …… 662
6.15.2. 生产方法 …… 662
6.15.3. 毒性 …… 662
6.15.4. 用途 …… 662
6.16. 硝硫氰醚 …… 662
6.16.1. 物理性质 …… 662
6.16.2. 制备方法 …… 663
6.16.3. 用途 …… 663
**7. 毒性与安全** …… 663
**8. 应用** …… 663
**9. 硫醚** …… 663
9.1. 性质 …… 664

9.1.1. 氧化反应 …… 664
9.1.2. 锍盐的生成 …… 664
9.1.3. 分解反应 …… 664
9.2. 制备方法 …… 664
9.3. 硫醚代表物 …… 664
9.3.1. 二乙硫醚 …… 664
9.3.2. 羟基乙硫醚 …… 665
9.3.3. 4,4′-二羟基二苯基硫醚 …… 665
9.3.4. 对氯苯氯甲基硫醚 …… 665
**10. 冠醚** …… 665
10.1. 物理性质 …… 667
10.2. 化学性质 …… 667
10.2.1. 与阳离子形成络合物 …… 667
10.2.2. 增溶与相转移作用 …… 669
10.3. 制备方法 …… 669
10.3.1. 多甘醇或邻苯二酚与 α,ω-二氯多甘醇醚反应（威廉森合成法） …… 669
10.3.2. 多甘醇与其二甲苯磺酸酯缩合反应 …… 670
10.3.3. 环氧乙烷环齐聚反应 …… 670
10.3.4. α,ω-二氨基多甘醇醚与相应的二酰氯反应 …… 671
10.4. 毒性和安全使用 …… 671
10.5. 经济概况 …… 671
10.6. 应用 …… 671
10.6.1. 分离金属离子方面的应用 …… 671
10.6.2. 分析化学中的应用 …… 672
10.6.3. 有机化学中的应用 …… 672
10.6.4. 其他方面的应用 …… 674
**参考文献** …… 674

## 1. 概 述

醚是一类重要有机化合物。

醚的通式为 R—O—R′、Ar—O—R 和 Ar—O—Ar′。R、R′代表脂肪族烃基，Ar、Ar′代表芳香族烃基。醚分子中连接两个烃基的氧基—O—叫做醚键。按它所连接的烃基结构和方式不同，醚可作如下分类：

(1) 脂肪族饱和醚

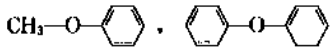
单醚，R＝R′，例如 $CH_3CH_2—O—CH_2CH_3$

混醚 R≒R′，例如 $CH_3—O—CH_2CH_3$

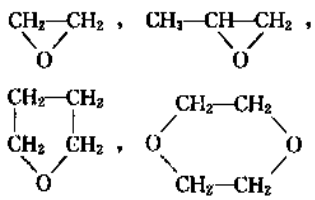
(2) 脂肪族不饱和醚 所连烃基有一个或两个不饱和基，例如：

$CH_3—O—CH_2—CH=CH_2$ ， $CH_2=CH—O—CH=CH_2$

(3) 芳醚 RO 或 ArO 与芳基相连接叫芳醚，例如：



(4) 环醚 例如：



(5) 硫醚 硫原子置换氧原子与两个烃基相连（见本条目 9.）。

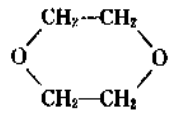
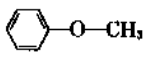
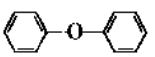
(6) 冠醚 （见本条目 10.）。

醚的命名方法有习惯命名法和系统命名法之分。

简单的醚，一般都用习惯命名法。将氧（或硫）原子所连接的两个烃基的名称，小的在前，大的在后，最后缀以“醚”字，即得简单醚的习惯名称。芳醚则将芳烃基放在脂烃基之前进行命名。单醚可在相同烃基名称之前加“二”字（“二”字也可省略）。

比较复杂的醚，则用系统命名法命名。碳链最长的烃基为母体，烷氧基作为取代基，称为“某”烷氧基（代）“某”烷。

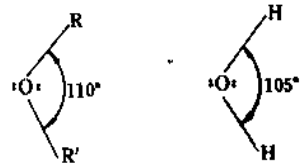
两种命名方法的实例如下：

| 化合物 | 习惯命名法 | 系统命名法 |
|---|---|---|
| $CH_3—O—CH_3$ | (二)甲醚 | 甲氧基甲烷 |
| $CH_3—O—C_2H_5$ | 甲乙醚 | 甲氧基乙烷 |
| $C_2H_5—O—C_2H_5$ | (二)乙醚 | 乙氧基乙烷 |
| $(CH_3CH_2CH_2)_2O$ | (二)丙醚 | 丙氧基丙烷 |
| $(CH_3)_2CHOCH(CH_3)_2$ | (二)异丙醚 | 异丙氧基异丙烷 |
| $CH_3OCH_2CH_2CH_3$ | 甲正丙醚 | 甲氧基丙烷 |
| $CH_3CH_2OCH=CH_2$ | 乙基乙烯基醚 | 乙氧基乙烯 |
| $CH_2=CHOCH=CH_2$ | (二)乙烯基醚 | 乙烯氧基乙烯 |
| $CH_3OCH_2CH_2OCH_3$ | 乙二醇二甲醚 | 1,2-二甲氧基乙烷 |
|  | 氧化乙烯，噁烷，氧丙环 | 环氧乙烷 |
|  | 1,4-二氧六环，二噁烷 | 1,4-二氧杂环己烷 |
|  | 茴香醚，苯甲醚 | 甲氧基苯 |
|  | 二苯醚 | 苯氧基苯 |

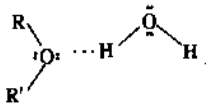
本条目的第9、10两节分别详细讨论硫醚和冠醚，2至8节的内容均为脂肪族醚和芳香族醚，未涉及硫醚、冠醚和环醚。

## 2. 物理性质

醚可以被视为是水分子中的两个氢原子都被烃基取代的衍生物：




除甲醚（沸点－23.7℃）和甲乙醚（沸点7.6℃）为气体外，其余的醚大多是无色、有令人愉快气味的流动液体，密度小于1g/cm³。低级醚类的沸点比同碳原子数的醇类的沸点低得多。这是因为醚分子中没有可形成氢键的羟基，所以醚分子间不发生缔合现象，极性（偶极矩）也不大。但乙醚与丁醇在水中的溶解度相同，均约为8g/100g，这是由于醚和醇都可以与水分子发生氢键缔合：




醚与水之间的氢键

醚一般微溶于水，易溶于有机溶剂，醚是很好的溶剂[1]。

醚类的红外吸收光谱，唯一可鉴别的特征是在1060～1300cm⁻¹范围内有强大而宽的C—O伸缩振动谱带，参见图1和图2。烷基醚1060～1150cm⁻¹；芳基醚和乙烯基醚1200～1275cm⁻¹［以及在1020～1075cm⁻¹（较弱）］。

醚类的物理性质见表1a和表1b。

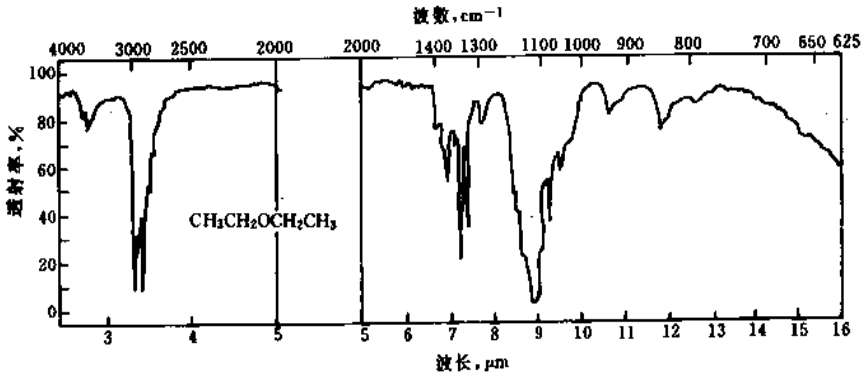



图1　乙醚的红外吸收光谱

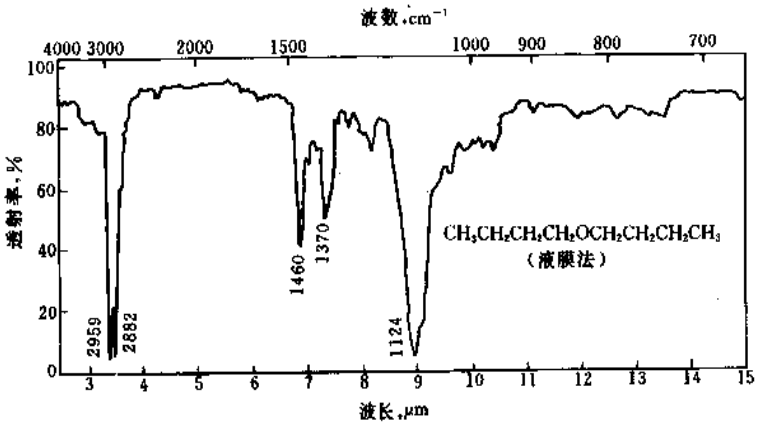



图2　（二）正丁醚的红外吸收光谱

1124cm⁻¹：C—O（伸缩振动）；－$CH_2$—O—$CH_2$－基特征；

2959和2882cm⁻¹：$CH_3$中或$CH_2$中C—H（伸缩振动）；

1460cm⁻¹：$CH_3$中和$CH_2$中C—H（变形振动）；

1370cm⁻¹：甲基中C—H（变形振动）

表 1a　醚的物理性质 1

| 醚 | CAS 登录号 | 沸　点 ℃(kPa) | 密度(20℃) g/cm³ | 折射率 $n_D^{20}$ |
|---|---|---|---|---|
| 脂肪族醚 | | | | |
| 饱和,对称 | | | | |
| 甲基醚① | [115-10-6] | −23.7 | 1.617(空气) | |
| 2-甲氧乙基醚(二甘醇二甲醚) | [111-96-6] | 162 | $0.9451_{20}$ | 1.4097 |
| 乙基醚① | [60-29-7] | 34.5 | 0.7146 | 1.3527 |
| 1-氯乙基醚 | [6986-48-7] | 116～117 | $1.1060^{25}$ | $1.4186^{25}$ |
| 正丙基醚① | [111-43-3] | 90.5 | 0.7360 | 1.3809 |
| 异丙基醚① | [108-20-3] | 68.4 | 0.7257 | 1.3682 |
| 正丁基醚① | [142-96-1] | 142.0 | 0.7704 | 1.3981 |
| 仲丁基醚 | [6863-58-7] | 122.0 | $0.7590^{25}$ | 1.3931 |
| 异丁基醚 | [628-55-7] | 123.0 | $0.7612_{15}^{15}$ | |
| 叔丁基醚 | [6163-66-2] | 108.0 | 0.7622 | 1.3946 |
| 正戊基醚① | [693-65-2] | 188.0 | 0.7849 | 1.4119 |
| 异戊基醚① | [544-01-4] | 173.0 | 0.7777 | 1.4085 |
| 仲戊基醚 | [56762-00-6] | 161.0 | $0.7830_{20}$ | 1.4058 |
| 正己基醚 | [112-58-3] | 223(102) | 0.7936 | 1.4204 |
| 正庚基醚 | [629-64-1] | 258.5(102) | 0.8008 | 1.4275 |
| 正辛基醚 | [629-82-3] | 286～287 | 0.8063 | 1.4327 |
| 双(氯甲基)醚① | [542-88-1] | 105 | 1.315 | 1.4346 |
| 双(2-氯乙基)醚① | [111-44-4] | 178 | 1.2199 | 1.4572 |
| 双(2-氯异丙基)醚① | [39638-32-9] | 187.1 | 1.1127 | 1.4505 |
| 饱和,不对称 | | | | |
| 甲基正丙基醚 | [557-17-5] | 38.9 | 0.738 | 1.3579 |
| 甲基异丙基醚 | [598-53-8] | 32.5(104) | $0.7237^{15}$ | 1.3576 |
| 甲基正丁基醚 | [628-28-4] | 70.5 | 0.7443 | 1.3736 |
| 甲基异丁基醚 | [625-44-5] | 105～106(96) | 0.7549 | $1.3852^{25}$ |
| 甲基叔丁基醚 | [1634-04-4] | 55.1 | 0.7406 | 1.3690 |
| 乙基正丁基醚 | [628-81-9] | 91.5 | 0.7490 | 1.3818 |
| 乙基正戊基醚 | [17952-11-3] | 118.0 | 0.7622 | 1.3927 |
| 2-乙氧基乙醇(溶纤剂) | [110-80-5] | 135 | $0.931_{20}$ | $1.406^{25}$ |
| 2-(2-乙氧基)乙氧基乙醇(卡必醇,二甘醇乙醚) | [111-90-0] | 196 | $0.9855^{25}$ | 1.4273 |
| 不饱和 | | | | |
| 乙烯基醚 | [109-93-3] | 28～31 | $0.767^{25}$ | |
| 乙烯基甲基醚 | [107-25-5] | 5～6 | 0.7511 | |
| 乙烯基乙基醚 | [109-92-2] | 35.0 | 0.7533 | $1.3739^{25}$ |
| 乙烯基正丁基醚 | [111-34-2] | 93.5 | $0.7735^{25}$ | $1.3997^{25}$ |
| 烯丙基醚 | [557-40-4] | 95.0 | 0.8053 | 1.4163 |
| 双(2-甲基烯丙基)醚 | [628-56-8] | 105.4 | 0.8627 | 1.4206 |
| 烯丙基乙基醚 | [557-31-3] | 67.6 | 0.765 | 1.3881 |
| 烯丙基缩水甘油基醚 | [106-92-3] | 75.0(6.7) | | $1.4310^{30}$ |
| 乙炔基乙基醚 | [927-80-0] | 49.0 | 0.8001 | 1.3796 |
| 乙炔基丁基醚 | [3329-56-4] | 104.0 | $0.8078^{25}$ | $1.4033^{25}$ |
| 芳　醚 | | | | |
| 甲基苯基醚 | [100-66-3] | 153.8 | 0.9954 | 1.5179 |
| 4-甲氧基甲苯醚 | [104-93-8] | 176.5 | 0.9689 | 1.5124 |
| 乙基苯基醚 | [103-73-1] | 172 | 0.9792 | 1.5076 |
| 1-甲氧基-4-反丙烯基苯(反茴香脑) | [4180-23-8] | 253<br>熔点 21 | 0.9882 | 1.5615 |
| 1-甲氧基-4-烯丙基苯(对烯丙基茴香醚,蒿脑) | [140-67-0] | 215 | 0.9645 | 1.5230 |

续表

| 醚 | CAS登录号 | 沸　点 ℃(kPa) | 密度(20℃) g/cm³ | 折射率 $n_D^{20}$ |
|---|---|---|---|---|
| 苯基醚 | [101-84-8] | 258<br>熔点28 | 1.0863 | 1.5780 |
| 2-甲氧基苯酚(愈创木酚) | [90-05-1] | 205.5 | 1.1287 | 1.5385 |
| 1,2-二甲氧基苯(藜芦醚) | [91-16-7] | 206.7<br>熔点22～23 | 1.084 | |
| 1,4-二甲氧基苯 | [150-78-7] | 212.6<br>熔点58～60 | $1.0526_{55}^{55}$ | |
| 2-甲氧基-4-烯丙基苯酚 | [97-53-0] | 255 | 1.0664 | 1.5410 |
| 1,2-二甲氧基-4-烯丙基苯 | [93-15-2] | 248 | 1.055 | 1.532 |
| 1-烯丙基-3,4-甲烯二氧基苯(黄樟脑) | [94-59-7] | 234.5 | 1.0950 | 1.5383 |
| 1-丙烯基-3,4-二甲烯二氧基苯(异黄樟脑) | [93-16-3] | 252 | 1.1224 | 1.5782 |
| 2-甲氧基-4-顺-丙烯基苯酚(顺-异丁子香酚) | [5912-86-7] | $134_{1.7}$ | 1.0851 | 1.5700 |
| 2-甲氧基-4-反-丙烯基苯酚(反-异丁子香酚) | [5932-68-3] | $141_{1.6}$ | 1.0852 | 1.5782 |
| 1-苄氧基-2-甲氧基-4-反-丙烯基苯<br>(苄基-异丁子香酚) | [120-11-6] | 熔点58 | | |
| 丁基化羟基苯甲醚(BHA) | [25013-16-3和<br>55947-47-8的混合物] | $264～270_{98}$<br>熔点48～55 | | |
| 2-叔丁基-4-甲氧基苯酚 | [121-00-6] | | | |
| 3-叔丁基-4-甲氧基苯酚 | [88-32-4] | | | |
| 硫　醚 | | | | |
| 甲硫醚 | [75-18-3] | 37.5～38.0<br>熔点-83.2 | $0.8458^{21}$ | |
| 乙硫醚 | [352-93-2] | 92<br>熔点-102.1 | 0.837 | 1.44233 |
| 甲乙硫醚 | | 66<br>熔点-104.8 | 0.837 | |
| 1,2-环硫乙烷[硫(杂)丙烷] | [420-12-2] | 55～56 | 1.0368 | $1.4914^{18}$ |
| 噻酚[硫(杂)茂] | [110-02-1] | 84.12<br>熔点-38.30 | 1.0644 | 1.5287 |
| 烯丙基硫醚 | [592-88-1] | 138.6(140～142) | $0.88765^{27}$ | $1.4877^{27}$ |

注：1. 环醚见环氧化物。2. 冠醚见第10节。

① 工业上重要的醚。

**表1b　醚的物理性质2**

| 对称醚 | 蒸发(潜)热 kJ/mol | 闪点 ℃ | 着火温度 ℃ | 爆炸极限(在空气中)醚,%(体积) |
|---|---|---|---|---|
| 甲基醚 | | -42 | 240 | 3.0～18.6 |
| 乙基醚 | 362 | -45 | 180 | 1.7～48 |
| 正丙基醚 | | -21 | | |
| 异丙基醚 | 285 | -28 | 443 | 1.0～21 |
| 正丁基醚 | 288 | 25 | 194 | 0.9～8.5 |
| 正戊基醚 | 276① | 57① | 171① | |
| 双(2-氯乙基)醚 | 268.4 | 55 | 365 | |
| 双(2-氯丙基)醚 | | 85 | * | |

① 工业级。

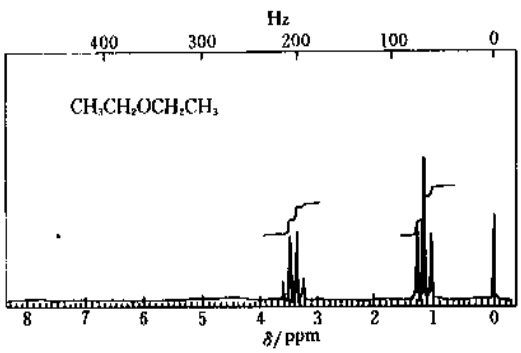



图3　乙醚的质子核磁共振谱

在质子核磁共振谱中，醚分子中的 —CH—O— 质子化学位移与醇相似，$\delta$ 值是3.4～4.0。图3给出乙醚的质子核磁共振谱。

## 3. 化学性质

非取代醚的化学性质很稳定。室温下，既不与碱金属作用（所以可以用金属钠脱除醚中的微量水），也不进行碱性水解；对酸也是惰性的，唯一例外是可被氢碘酸所分解生成碘代烷类，这个反应是Zeisel法，用以鉴定烷氧键。在一定条件下，醚可以发生以下反应。

### 3.1. 锌盐的生成

醚分子中氧原子上有孤电子对，是一个路易斯碱。醚（R—O—R′）的 $pK_b \approx 17.5$，可与强酸（浓盐酸、浓硫酸等）作用生成锌盐：

$$R-\ddot{O}-R' + HCl \rightleftharpoons [R-\overset{H}{\overset{|}{\ddot{O}}}-R']^+Cl^-$$

锌盐

$$R-\ddot{O}-R' + H_2SO_4 \rightleftharpoons [R-\overset{H}{\overset{|}{\ddot{O}}}-R']^+HSO_4^-$$

锌盐

锌盐只存在于低温和浓酸中。在冷却条件下，小心用水稀释锌盐溶液可以得到原来的醚。若水解时温度偏高，则部分醚可能水解生成醇。

锌盐溶于浓硫酸。不溶于水的醚能溶于浓硫酸就是由生成锌盐的缘故。利用醚的这一性质，可以把醚与烷烃、卤代烷区别开来，也可以把烷烃、卤代烷中所含的少量醚除去。

此外，醚既是路易斯碱，所以还可与许多路易斯酸（例如三氟化硼、无水三氯化铝、格氏试剂等）生成络合物，兹以乙醚为例表示如下：

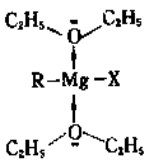
$$(C_2H_5)_2\ddot{O}: + AlCl_3 \longrightarrow (C_2H_5)_2\overset{+}{\ddot{O}}-\overset{-}{AlCl_3}$$

或 $(C_2H_5)_2\ddot{O}\longrightarrow AlCl_3$

$$(C_2H_5)_2\ddot{O}: + BF_3 \longrightarrow (C_2H_5)_2\overset{+}{\ddot{O}}-\overset{-}{BF_3}$$ 或 $(C_2H_5)_2\ddot{O}\longrightarrow BF_3$

沸点 34.5℃ −101℃ 126℃

$$2C_2H_5\ddot{O}C_2H_5 + R-Mg-X \longrightarrow$$



在得不到钢瓶装三氟化硼时，可用三氟化硼乙醚溶液。格氏试剂之所以在醚（乙醚、四氢呋喃等）中较易生成，与醚同格氏试剂生成较稳定的络合物有关。

### 3.2. 醚键断裂

醚键可被强酸所断裂，一般是在较高温度下进行：

$$(CH_3)_2CHOCH(CH_3)_2 + 2HBr \xrightarrow{140℃} 2(CH_3)_2CHBr + H_2O$$

$$C_6H_5OCH_3 + HI \xrightarrow{130℃} C_6H_5OH + CH_3I$$

可使醚键断裂的酸还有：磷酸、吡啶盐酸盐、三溴化硼、三氯乙酸及硝酸等。

除氢碘酸、氢溴酸外，对于较易断裂的醚键，例如叔烷基醚、烯丙基醚等也可用盐酸或硫酸使之断裂。在质子性溶剂中，这些强酸的活性顺序是：HI＞HB＞HCl＞$H_2SO_4$。

对于芳基烷基醚的断键，常常是生成酚，因为芳烃碳-氧键结合得较烷烃碳-氧键更为牢固。对于不对称醚，则得醇和卤代烷的混合物。

对于甲基伯烷基醚和甲基仲烷基醚，其醚键较牢固，最常用的是强酸HI，且属于 $S_N2$ 断键历程，所以是按下列方式进行的：

$$CH_3-O-R \xrightarrow[\text{快}]{H^+} CH_3-\overset{+}{\underset{H}{O}}-R \xrightarrow[S_N2,\ \text{慢}]{I^-} CH_3I + ROH$$

（R为伯烷基或仲烷基）

对于含叔烷基的醚，醚键较易被酸断裂，不仅可用HI，而且还可被HCl乃至 $H_2SO_4$ 所断裂，并按下列方式进行：

$$CH_3-O-C(CH_3)_3 \xrightarrow[\text{快}]{H^+} CH_3-\overset{+}{\underset{H}{O}}-C(CH_3)_3$$

$$\xrightarrow{\text{慢}} \begin{cases} (CH_3)_3C^+ \xrightarrow{I^-} (CH_3)_3C-I & (S_N1) \\ (CH_3)_3C^+ \xrightarrow{-H^+} (CH_3)_2C=CH_2 & (E1) \end{cases}$$

$$\xrightarrow{\text{慢}} CH_3OH$$

醚也可与强碱性试剂作用，特别是某些烷基碱金属与醚反应，发生醚键断裂；醚与反应能力弱的碱作用，在高温、高压下，也能发生类似的醚键断裂反应[2]：

$$CH_3Na + CH_3CH_2OCH_2CH_3 \longrightarrow$$

$$CH_4 + CH_2=CH_2 + CH_3CH_2ONa$$

### 3.3. 过氧化物的生成

醚是潜在的危险化学品。

醚对氧化剂较稳定。与空气长期接触，可被空气氧化生成过氧化物。一般认为氧化发生在 $\alpha$-碳-氢键上，先生成氢过氧化物，然后经过几个步骤进一步生成更复杂的过氧化物。其过程如下。

引发：$CH_3CH_2OCH_2CH_3 \longrightarrow CH_3\dot{C}HOCH_2CH_3$

增长：$CH_3\dot{C}HOCH_2CH_3 \longrightarrow CH_3\underset{\displaystyle OO\cdot}{\underset{|}{C}}HOCH_2CH_3$

$$CH_3\underset{\displaystyle OO\cdot}{\underset{|}{C}}HOCH_2CH_3 + CH_3CH_2OCH_2CH_3 \longrightarrow CH_3\underset{\displaystyle OOH}{\underset{|}{C}}HOCH_2CH_3 + CH_3\dot{C}HOCH_2CH_3$$

终止：$2CH_3\dot{C}HOCH_2CH_3 \longrightarrow CH_3\underset{\displaystyle CH_3CHOCH_2CH_3}{\underset{|}{C}}HOCH_2CH_3$

过氧化物和氢过氧化物都不易挥发，受热极易爆炸[3,4]。所以在蒸馏或处理醚之前，必须检验有无过氧化物存在，以防意外。过氧化物的检验方法如下。

① 用KI-淀粉试纸检验，如有过氧化物存在，KI中的$I^-$被氧化成$I_2$，而使淀粉试纸变为蓝紫色。

② 在醚中加入$FeSO_4$和KCNS溶液，如有红色$[Fe(CNS)_6]^{3-}$络离子生成，则证明有过氧化物存在。

消除过氧化物的方法：

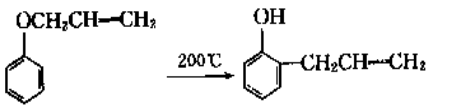
① 在醚中加入还原剂，如$Na_2SO_3$或$FeSO_4$，充分搅拌，以破坏所生成的过氧化物。醚的蒸馏不宜蒸干，以免过氧化物过度受热发生爆炸。

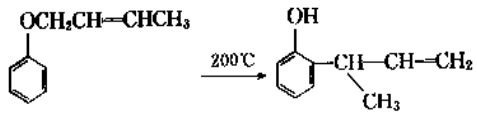
② 贮藏时，应在醚中加入少许金属钠或铁屑，以免形成过氧化物。

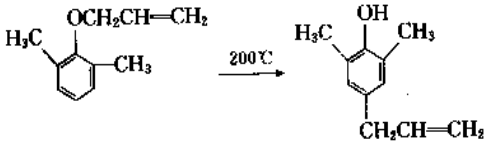
## 3.4. 芳醚的取代和重排反应

类似于其他芳香族化合物，芳醚的芳环上也可与亲电试剂进行取代，例如可以进行硝化、卤代和磺化反应，也发生Friedel-Crafts反应、烷基化和酰基化。

苯烯丙基醚类高温下可顺利进行重排，生成邻烯丙基苯酚类；若两个邻位都被占据，则生成对烯丙基苯酚类，此反应称谓Claisen重排[5]。




# 4. 生产方法

醚主要有下列三种生产方法。

## 4.1. 醇脱水

### 4.1.1. 醇液相催化脱水

醇液相催化脱水常用的催化剂有：

强酸，特别是浓硫酸，还有磷酸、氢氯酸等，强酸与强酸和弱碱生成的盐共用更为有效；

亲电金属；

非金属卤化物，特别是三氯化磷、三氯化铝、三氟化硼等。

在上述脱水催化剂存在下，采用适宜的温度，醇分子间脱水生成醚：

$$C_2H_5\text{:}OH + H\text{:}OC_2H_5 \xrightarrow[140℃]{\text{浓 } H_2SO_4} C_2H_5OC_2H_5 + H_2O$$

温度过高会使醇分子内脱水生成烯烃。

这是从伯醇制备单醚的最简单的方法，适宜于制备较低级的单醚，例如乙醚、正丁醚、异戊醚。该法是可逆反应，应不断将生成的醚从反应系统中蒸出，以使生成醚的反应顺利进行。这种方法不适用于仲醇和叔醇。对于仲醇，醚的产量很低。对于叔醇，只得到烯烃。用两种伯醇制备混醚，由于得到的是复杂的混合物，混醚的产量也很低，一般说来没有实用价值。

### 4.1.2. 醇气相催化脱水

用三氧化二铝、无水矾土或铁铝氧石（铁矾土）为脱水剂，热至180～250℃，乙醇脱水可得乙醚：

$$2C_2H_5OH \xrightarrow[250℃]{Al_2O_3} C_2H_5OC_2H_5 + H_2O$$

产率可达75%。

这是工业上应用广泛、工艺成熟和较原始醚的生产方法，许多企业仍在使用。

醇液相或气相催化脱水的方法不适合于以酚类为原料制备二芳基醚。

## 4.2. 威廉森合成法[6]

制备混醚最常用的方法是威廉森（Williamson）合成法[7,8]。该法用醇钠与卤代烃反应得醚：

$$RX + NaOR' \longrightarrow ROR' + NaX$$

氢氧化钠和醇的混合物可以代替醇金属。

可用硫酸二烃基酯代替卤代烃，此法特别适用于生产酚醚：

$$(RO)_2SO_2 + C_6H_5ONa \longrightarrow C_6H_5OR + ROSO_3Na$$

通常芳烃卤代物不能直接与酚氧离子反应生成二芳基醚，若卤代芳烃被一个或若干个亲电子基团所取代，例如硝基或羧基，则属例外。

Ullmann 反应系用细铜粉或铜盐为催化剂，使酚钠与卤代芳烃反应制得二芳基醚。

威廉森法也适用于合成脂肪族单醚。

单醚还可用类似的方法，使卤代烃与氧化银反应制备。例如二叔丁基醚是比较难合成的一种醚，它可用叔丁基氯与碳酸银反应制得[9]。

在威廉森合成法的反应中，若用二甲亚砜为溶剂，可显著提高醚的产率[10]。

### 4.3. 其他方法[11,12]

醇或酚与烯烃加成则是合成醚的另一重要方法。反应在酸的催化下进行，所用的酸催化剂主要有硫酸、硼酸、氢氟酸、三氟化硼等：

$$CH_3OH + (CH_3)_2C{=}CH_2 \xrightarrow[100℃]{BF_3} CH_3O\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}{-}CH_3 \quad (CH_3)$$

甲基叔丁基醚（MTBE）

## 5. 脂肪族醚

### 5.1. 二甲醚

二甲醚 [115-10-6] (dimethyl ether)，又名甲醚 (methyl ether)，氧二甲 (methyl oxide)。$CH_3OCH_3$，$C_2H_6O$，分子量 46.07。

#### 5.1.1. 物理性质

二甲醚为无色气体，有令人愉快的气味，燃烧时火焰略有光亮。二甲醚的物理性质见表 2，蒸气压见表 3，二元共沸物见表 4，不同压力下的溶解度见表 5，氯代衍生物见表 6。

表 2　二甲醚的物理性质

| 性　　质 | 数　　据 |
|---|---|
| 沸点(101.3kPa)，℃ | −24.9 |
| 熔点，℃ | −141.5 |
| 闪点(开杯法)，℃ | −41.4 |
| 密度(20℃)，g/ml | 0.661 |
| 临界压力，MPa(atm) | 5.32(52.5) |
| 临界温度，℃ | 128.8 |
| 临界密度，g/ml | 0.2174 |
| 自燃温度，℃ | 350 |
| 爆炸极限(空气中)，%(体积) | 3.45～26.7 |
| 蒸气压(20℃)，MPa(atm) | 0.53(5.24) |
| 燃烧热(气态)，kJ/mol(kcal/mol) | 1455(347.6) |
| 生成热(气态)，kJ/mol(kcal/mol) | −185.5(−44.3) |
| 熔融热，kJ/kg(cal/g) | 107.3(25.62) |
| 蒸发热(−24.8℃)，kJ/kg(cal/g) | 467.4(111.64) |
| 生成自由能，kJ/mol(kcal/mol) | −114.3(−27.3) |

续表

| 性　　质 | 数　　据 |
|---|---|
| 熵(25℃)，J/(mol·K)[cal/(mol·℃)] | 266.8(63.72) |
| 蒸气密度(298.16K，1atm)，kg/m³ | 1.91836～1.91753 |
| 表面张力(气态)，mN/m(dyn/cm) | |
| −40℃ | 21 |
| −20℃ | 18 |
| −10℃ | 16 |
| 介电常数(25℃) | 5.02 |
| 气体粘度，μPa·s | |
| 0℃ | 82.5 |
| 20℃ | 85.5 |
| 甲醚在水中的溶解度(24℃)，%(重量) | 35.3 |
| 水在甲醚中的溶解度(24℃)，%(重量) | 7.0 |
| 甲醚在汽油中的溶解度，%(重量) | |
| −40℃ | 64 |
| 0℃ | 19 |
| 25℃ | 7 |
| 甲醚在四氯化碳中的溶解度(25℃)，%(重量) | 16.33 |
| 甲醚在丙酮中的溶解度(25℃)，%(重量) | 11.83 |
| 在苯中的溶解度(25℃)，%(重量) | 15.29 |
| 在氯苯中的溶解度[25℃，106kPa(795mmHg)]，%(重量) | 18.55 |
| 在乙酸甲酯中的溶解度，[25℃，93.86kPa(704mmHg)]，%(重量) | 11.1 |

表 3　二甲醚的蒸气压[18]

| 温　度 K | 蒸　气　压 | |
|---|---|---|
| | kPa | mmHg |
| 171.63 | 0.66 | 4.97 |
| 177.71 | 1.13 | 8.46 |
| 178.21 | 1.18 | 8.82 |
| 183.41 | 1.84 | 13.80 |
| 194.93 | 4.68 | 35.13 |
| 202.49 | 8.12 | 60.91 |
| 207.90 | 11.71 | 87.80 |
| 213.12 | 16.31 | 122.37 |
| 218.01 | 21.91 | 164.34 |
| 223.25 | 29.56 | 221.71 |
| 228.05 | 38.33 | 287.53 |
| 233.13 | 49.81 | 373.61 |
| 238.05 | 63.40 | 475.55 |
| 241.97 | 76.21 | 571.59 |
| 245.48 | 89.36 | 670.27 |
| 248.24 | 100.85 | 756.42 |

注：170～190K 时，蒸气压用下列公式计算：

$$\lg P_{mmHg} = (4245.203/T) + 120.4931\lg T - 0.1225960T - 272.249320$$

190～240K 时，蒸气压用下列公式计算：

$$\lg P_{mmHg} = (-1691.806/t) - 6.04560\lg t + 0.001957540t + 23.686180$$

1mmHg＝133.322Pa

表 4　二甲醚的二元共沸数据

| 组　分 | 共沸物性质 | | 组　分 | 共沸物性质 | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 组分含量,%(重量) | 共沸点,℃ | | 组分含量,%(重量) | 共沸点,℃ |
| 三氯化硼 | 60 | 127 | $SO_2$ | | |
| HCl | 38 | −2 | 101.3kPa(1atm) | 65 | 0 |
| $NH_3$ | | | 5.67MPa(56atm) | 60 | 6.6 |
| 101.3kPa(1atm) | 42.5 | −37 | 7.81MPa(77.1atm) | 60 | 12.1 |
| 1.11MPa(1atm) | 56 | 25 | 11.01MPa(108.7atm) | 60 | 26.7 |

表 5　二甲醚在几种溶剂中不同压力下的溶解度(25℃)

| 四氯化碳 | | 丙　酮 | | 苯 | | 氯　苯 | | 乙酸甲酯 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 压　力 mmHg | 甲　醚 %(摩尔) | 压　力 mmHg | 甲　醚 %(摩尔) | 压　力 mmHg | 甲　醚 %(摩尔) | 压　力 mmHg | 甲　醚 %(摩尔) | 压　力 mmHg | 甲　醚 %(摩尔) |
| 11.24 | 0.00 | 229.2 | 0.00 | 93.7 | 0.0 | 11.6 | 0.0 | 213.4 | 0.0 |
| 237.6 | 3.00 | 311.7 | 1.79 | 196.9 | 2.30 | 120.4 | 6.21 | 293.2 | 1.75 |
| 360.1 | 5.96 | 403.1 | 3.78 | 372.6 | 6.32 | 310.5 | 7.20 | 440.6 | 5.08 |
| 464.8 | 8.52 | 548.2 | 7.01 | 503.0 | 9.32 | 423.3 | 9.74 | 576.0 | 8.17 |
| 612.8 | 12.17 | 650.8 | 9.33 | 634.8 | 12.29 | 550.8 | 12.78 | 704.4 | 11.17 |
| 782.4 | 16.33 | 762.3 | 11.83 | 761.4 | 15.29 | 795.3 | 18.55 | 812.3 | 13.65 |
| 932.7 | 19.93 | 939.1 | 15.77 | 913 | 18.84 | 957.9 | 22.14 | 923.5 | 16.27 |
| 1072.9 | 23.30 | 1075.0 | 18.93 | 1006.7 | 21.00 | 1072.1 | 24.71 | 1039.7 | 19.50 |

注：1mmHg=133.322Pa。

表 6　二甲醚的氯代衍生物

| 分子式 | 沸点,℃ | 折射率 $n_D^{20}$ | 密度(20℃) g/cm³ | 分子式 | 沸点,℃ | 折射率 $n_D^{20}$ | 密度(20℃) g/cm³ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $ClCH_2OCH_3$ | 61 | 1.0605 | 1.3974 | $(Cl_2CH)_2O$ | 14.3 | 1.4728 | $1.558^{30}$ |
| $(ClCH_2)_2O$ | 103～105 | 1.4421 | 1.4351 | $Cl_3COCH_3$ | 106～110.5 | 1.4536 | 1.4391 |
| $Cl_2CHOCH_3$ | 84.5 | 1.4299 | 1.270 | $Cl_3COCHCl_2$ | 159 | | |
| $Cl_2CHOCH_2Cl$ | 129 | 1.4622 | $1.464^{30}$ | | | | |

### 5.1.2.　生产方法

工业上二甲醚是通过甲醇脱水生产。甲醇脱水有液相和气相两种方法。

液相法是将甲醇与硫酸的混合物加热得到二甲醚：

$$2CH_3OH \xrightarrow[\triangle]{H_2SO_4} CH_3OCH_3 + H_2O$$

气相法是将甲醇蒸气通过催化剂，进行气相脱水可得二甲醚。生产流程如图 4。

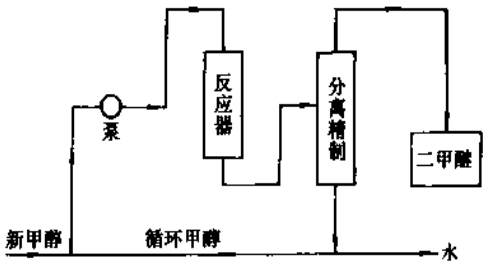



图 4　气相法二甲醚生产流程示意图

所用催化剂主要有氧化铝、结晶硫酸铝、ZSM-5 型分子筛等。随催化剂的不同，反应条件也不尽相同。以工业精甲醇为原料（含水量 0.5%），一般反应温度 290～310℃，压力 0.4～0.6MPa（表压），甲醇液体空速 $1h^{-1}$，甲醇转化率约为 75%，二甲醚收率 94～95%，选择性大于 99%。可得纯度≥99.5%的二甲醚。

因醇脱水制醚为可逆反应，催化剂对原料甲醇的含水量较为敏感，故以用工业精甲醇为好。

实验室可以原甲酸三甲酯为原料，以三氯化铁为催化剂，经分解制得：

$$HC(OCH_3)_3 \xrightarrow{FeCl_3} CH_3OCH_3$$

收率可达 95%。

高纯度二甲醚可由碘甲烷与甲醇钠经威廉森反应制得。

国际上二甲醚生产能力已超过 120kt/a，中国有少量生产，尚未形成生产能力，没有工业装置。

### 5.1.3. 用 途

二甲醚为甲醇的下游产品，用途广泛，可用为气溶胶推进剂、致冷剂、甲基化剂，广泛用于化工、染料、医药、农药及日化工业等；也可用作溶剂、浸出剂、麻醉药。二甲醚与发烟硫酸或三氧化硫进行气相反应可得硫酸二甲酯。二甲醚与苯胺蒸气反应可生成高纯度的 *N*,*N*-二甲基苯胺。美国 Mobil 公司曾获用甲醇经二甲醚脱水制取乙烯的专利。中国也有这方面的报道[13~17]。

二甲醚可以替代氯氟烃用作致冷剂和推进剂（如气溶胶、喷发胶等）。因氯氟烃对臭氧层的破坏，限制和禁止使用已迫在眉睫。而二甲醚在大气中降解时间短，8～14d 即可分解为二氧化碳和水，不破坏臭氧层，且成本低，制造技术简单，是一代新的理想气雾剂和致冷剂。可用二甲醚及丙烷/丁烷或两者的混合物替代氯氟烃。二甲醚又是管道煤气，天然气与石油液化气不能普及地区的方便、安全和卫生的新型民用燃料。

## 5.2. 二乙醚

二乙醚 [60-29-7] (diethyl ether)，简称乙醚 (ethyl ether)，乙氧基乙烷 (ethoxy ethane)，$CH_3CH_2OCH_2CH_3$，$C_4H_{10}O$，分子量 74.12。

### 5.2.1. 物理性质[19,20]

乙醚是醚类中最重要的一种，为无色透明、易挥发和可燃性流动液体。具有甜味和刺激性，与味觉器官接触能引起灼烧感。

乙醚的物理性质见表 7，饱和蒸气压见表 8，在水中的溶解极限、二元共沸物常数、蒸发潜热和比热容性质及定压比热容数据分别列于表 9～12。

表 7 乙醚物理性质

| 性　　质 | 数　　据 |
|---|---|
| 熔点，℃ | −116.3 |
| 沸点(101.3kPa,760mmHg)，℃ | 34.48 |
| 密度(0.53kPa,4mmHg)，g/cm³ | |
| 0℃ | 0.7364 |
| 20℃ | 0.7145 |
| 30℃ | 0.7019 |
| 折射率 $n_D^t$ | |
| 15℃ | 1.3555 |
| 20℃ | 1.3527 |

续表

| 性　　质 | 数　　据 |
|---|---|
| 蒸气相对密度(空气=1) | 2.55 |
| 粘度(20℃)，mPa·s(=cP) | 0.23 |
| 表面张力(20℃)，mN/m(=dyn/cm) | 17.30 |
| 蒸气压力 $p$，kPa | |
| 0℃ | 18.89 |
| 10℃ | 38.88 |
| 20℃ | 56.28 |
| 30℃ | 86.29 |
| 40℃ | 122.8 |
| 60℃ | 231.1 |
| 80℃ | 396.4 |
| 100℃ | 647.2 |
| 比热容 $C_p$，kJ/(kg·K)(cal/(g·℃)) | |
| 0℃ | 2.21(0.529) |
| 30℃ | 2.29(0.547) |
| 120℃ | 3.36(0.803) |
| 180℃ | 4.36(1.041) |
| 临界温度，℃ | 194 |
| 临界压力，MPa(atm) | 3.63(35.51) |
| 临界密度，kg/m³ | 262.5 |
| 燃烧热(20℃)，kJ/mol(kcal/mol) | 2728.5(651.7) |
| 蒸发热(30℃)，kJ/mol(kcal/mol) | 26.02(6.215) |
| 生成热(25℃)，kJ/mol(kcal/mol) | −273.0(−65.2) |
| 蒸发速率(以乙酸丁酯为 100) | 3300 |
| 闪点(闭杯法)，℃ | −49 |
| 自燃点，℃ | 180～190 |
| 空气中爆炸极限，%(体积) | 1.85～48.0 |
| 体积膨胀系数，℃⁻¹ | 0.00164 |
| 介电常数(26.9℃,85.8kHz) | 4.197 |

表 8 乙醚的饱和蒸气压

| 温度，℃ | 蒸气压，mmHg | 温度，℃ | 蒸气压，mmHg |
|---|---|---|---|
| −20 | 63 | 70 | 2294 |
| −10 | 111.8 | 80 | 2991 |
| 0 | 184.9 | 90 | 3840 |
| 10 | 291.8 | 100 | 4859 |
| 20 | 442.4 | 110 | 6070 |
| 30 | 647.9 | 120 | 7496 |
| 40 | 921.2 | 130 | 9157 |
| 50 | 1276 | 140 | 11078 |
| 60 | 1728 | 160 | 15788 |

注：1mmHg=133.322Pa。

表9 乙醚-水体系溶解极限

| 温度,℃ | 水在乙醚中,%(重量) | 乙醚在水中,%(重量) |
|---|---|---|
| 0 | 1.00 | 11.7 |
| 10 | 1.09 | 8.7 |
| 20 | 1.19 | 6.5 |
| 30 | 1.30 | 5.2 |
| 60 | 1.80 | 3.6 |
| 100 | | 2.1 |

表10 乙醚的二元共沸物

| 组　分 | 组分的含量,%(重量) | 共沸点,℃ |
|---|---|---|
| 水 | | |
| 98kPa | 1.26 | 34.15 |
| 231kPa | 2.0 | 60 |
| 1080kPa | 4.5 | 114 |
| 乙醛 | 76.5 | 18.9 |
| 甲酸甲酯 | 50 | 28.2 |
| 戊烷 | 32 | 33.4 |
| 氧化丙烯 | 49.6 | 32.6 |

表11 蒸发潜热和比热容

| 蒸发潜热 | | 比　热　容(液体)<br>按雷诺公式 $c=0.529+0.000592t$ | | |
|---|---|---|---|---|
| $t$,℃ | $r$,kcal/kg | $t$,℃ | $c$<br>kcal/(kg·℃) | $c$<br>kcal/(mol·℃) |
| −3.7 | 94.4 | −91 | 0.514 | 38.1 |
| 0 | 92.0 | −50 | 0.517 | 38.3 |
| 15.5 | 89.2 | −30 | 0.511 | 37.9 |
| 30 | 85.2 | −2 | 0.523 | 38.7 |
| 34.8 | 84.5 | 0 | 0.529 | 39.2 |
| 40 | 82.8 | 30 | 0.547 | 40.5 |
| 80 | 73.5 | 80 | 0.690 | 51.1 |
| 100 | 68.4 | 120 | 0.803 | 59.5 |
| 120 | 62.2 | 140 | 0.822 | 60.9 |
| 160 | 46.1 | 180 | 1.041 | 77.1 |

注：1cal=4.1868J。

表12 乙醚蒸气的定压比热容

| $t$,℃ | $c_p$<br>kcal/(kg·℃) | $t$,℃ | $c_p$<br>kcal/(kg·℃) |
|---|---|---|---|
| 25～111 | 0.428 | 285 | 0.547 |
| 27～189 | 0.462 | 350 | 0.601 |
| 69～224 | 0.480 | | |

注：1cal=4.1868J。

从表9中不难看出，乙醚在水中的溶解度是很小的，可以利用乙醚萃取溶解于水中的有机物。乙醚亦能溶解像溴、碘、硫、氧化铬、氧化铁、氯化亚锡（当有有机物存在时）和氯化汞等无机物。

从表10可知，乙醚可与水及部分有机溶剂形成二元共沸物。

乙醚能与许多无机盐类，如溴化镁等形成加成物。乙醚本身不溶解硝化纤维，但它与乙醇的混合物则是硝化纤维的良好溶剂。

乙醚还能溶解于浓硫酸，它在浓硫酸中与硫酸形成加成物 $[(CH_3CH_2)_2O\cdot H_2SO_4]$。如将新配制的乙醚硫酸溶液用冰和水处理，又可重新释出乙醚。如上述溶液放置过久，则生成乙基硫酸酯，利用这一特性，可以回收硝化纤维生产中所生成的乙醚-乙醇蒸气，工业上曾广泛应用，因经济原因，现已较少使用。

乙醚易溶于甲酚，低温时能形成不稳定加成物。乙醚亦易溶于盐酸，并生成氧鎓盐，故用乙醚处理盐酸时，可从盐酸中提取氯化氢。乙醚与无水硝酸接触会发生爆炸。

### 5.2.2. 化学性质

乙醚的化学性质相当稳定，常温下不与碱、稀酸、金属钠、五氯化磷等反应。但它的许多化学性质是值得重视的。

5.2.2.1. 生成过氧化物　醚类易生成过氧化物，乙醚的过氧化物对人肺有刺激作用，故在制取医用乙醚时必须将它除去。乙醚的过氧化物遇弱酸即分解释出过氧化氢。在乙醚中加入适量还原剂（如5%硫酸亚铁或亚硫酸钠等）即可有效地除去过氧化物。为了鉴别粗乙醚或贮存过久的乙醚中是否有过氧化物，可用碘化钾进行鉴别，其反应式如下：

$$C_2H_5\text{—}O\text{—}O\text{—}C_2H_5+2KI+H_2O\longrightarrow(C_2H_5)_2O+2KOH+I_2\downarrow$$
（黄色）

5.2.2.2. 与强氧化剂作用　在强烈氧化条件下，乙醚会发生裂解。例如乙醚与无水硝酸作用会发生爆炸，然而乙醚蒸气却可安全地与硝酸反应[21]生成硝酸甲酯、硝酸乙酯和硝基乙醚。乙醚蒸气和空气在100℃下通过铜或铂黑催化剂时生成乙醛和甲醛。氧化铬或硝酸可使乙醚氧化生成乙酸。

5.2.2.3. 与酸酐反应　乙醚可以与酸酐（如 $SO_3$，$P_2O_5$，$N_2O_5$）作用。在氯化镁存在下，乙醚可与酸酐（包括有机酸酐）反应生成酯，如硫酸二乙酯、硫酸乙酯等；在适当条件下，这些酯又可转化为乙醚，例如硫酸二乙酯与氧化铜共热、碳酸二乙酯或草酸二乙酯与氯化锌共热、有机酸乙酯与三氯化铁共热，都可以得到乙醚。

5.2.2.4. 与金属卤化物加成　乙醚与氯化铍、溴化汞、三氯化铝、四氯化钛等金属卤化物作用，生成 $(C_2H_5)_2O\cdot BeCl_2$ 等加成物。与三氯化硼反应可得三氯

化硼乙醚盐 $(C_2H_5)_2O \cdot BF_3$，是略具香味的液体，沸点125.7℃，凝固点－60.4℃，是酰化、烷基化、聚合、缩合、脱水等反应的催化剂。

5.2.2.5. 卤化反应　乙醚分子中的氢原子，在一定条件下可被卤素原子所取代。乙醚与氯反应可在室温条件下（不需光照）生成1,2-二氯乙醚 $CH_2ClCHCl—OCH_2CH_3$，在较低温度下则可得1-氯乙醚[22]。阳光直接照射下，乙醚与氯反应甚为剧烈，甚至会发生爆炸；在漫射光下则较为缓和，根据不同反应条件，乙醚可被氯化生成各种衍生物。

乙醚为气体碘化氢所饱和时，可分解生成乙醇和碘乙烷：

$$C_2H_5OC_2H_5+HI \longrightarrow C_2H_5OH+C_2H_5I$$

当与浓氢碘酸共热时，则可生成碘乙烷和水：

$$C_2H_5OC_2H_5+2HI \longrightarrow 2C_2H_5I+H_2O$$

### 5.2.3. 生产方法

5.2.3.1. 乙醇-硫酸法　1809年P. Boullay首先用硫酸使乙醇分子间脱水制得乙醚，几经改进沿用至今，工业上称此法为Barbet法，中国的工厂大多采用此法生产乙醚。

该法以乙醇和密度为1.84g/cm³的硫酸为原料，以1∶3的比例装于有防腐蚀衬里的、并有蒸汽夹套的反应锅内，加热至125～140℃，开始发生反应，此时向反应锅内以一定速率通入乙醇蒸气，维持反应温度为127℃。从锅内逸出的气相产物（乙醚、乙醇和水）经碱洗除去微量二氧化硫和酸雾，自碱洗塔顶逸出，送蒸馏工段进行分离提纯。碱洗液含有小量乙醚和乙醇，从塔底进入分馏塔加以回收。水溶液作为废液排出。送入蒸馏塔的乙醚-乙醇馏分先经乙醚塔蒸出工业级乙醚，然后在乙醇塔回收乙醇，水作为废液排放。乙醚的工艺生产流程见图5。

工业级乙醚的收率，以乙醇计，可达94～95%。它仍含有少量乙醇、水、乙醛、过氧化合物及其他杂质。如果要得到高纯度和药用级乙醚，必须经过以下生产过程。

将乙醇缓慢加至硫酸中，70℃保温24h，生成硫酸氢乙酯。再以每小时15～20℃的升温速度，使之升温至110～115℃。在此温度下，将气化的乙醇通至硫酸氢乙酯中，反应温度保持在130℃，压力不超过0.05MPa。反应生成的粗醚混合气体进入中和塔，用2%氢氧化钠溶液洗涤并中和。中和后的气体经第一次分馏，从塔顶馏出的80℃左右的气体再进行第二次蒸馏，塔顶温度保持在36～40℃，冷凝器温度为34～36℃，截取的粗醚密度控制在0.713～0.720g/cm³（25℃）。

所得粗乙醚依次用水、18～20%亚硫酸氢钠溶液、水、4.5%氢氧化钠溶液、水洗涤，再加固体氢氧化钠脱水8h以上。经脱水的醚进行蒸馏，收集33.5～34.5℃馏分，即为成品乙醚。

每t乙醚需用95%乙醇1400kg，98%硫酸45kg。

5.2.3.2. 乙醇气相脱水制乙醚[23]　乙醇在氧化铝上进行脱水反应，反应温度为200～230℃，温度过高主要产物是乙烯，并缩短催化剂寿命。反应器为钢管反应器，管内装有催化剂。94.5%（重量）的乙醇先经气化器气化，然后通过管式反应器。反应热25kJ/mol，以水蒸

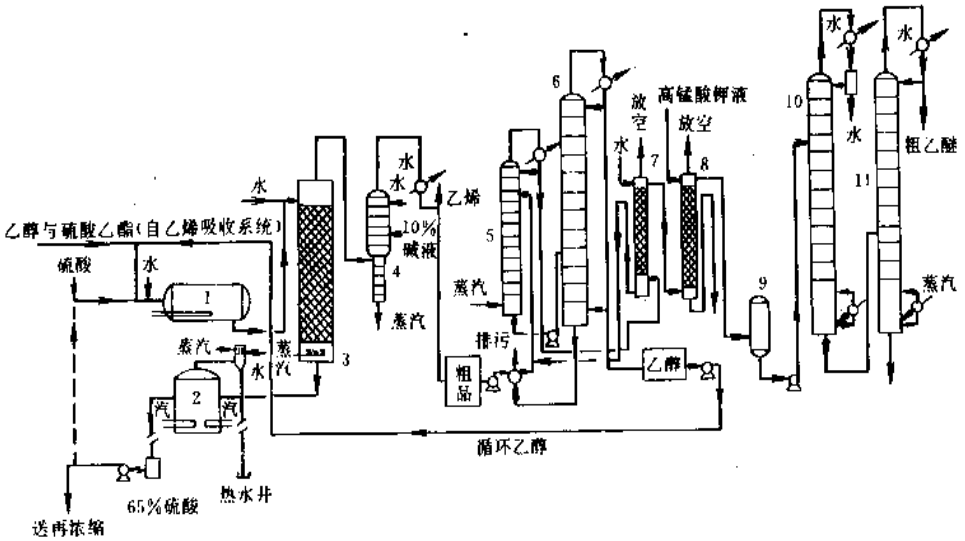



图5　乙醚生产流程示意图

1—反应器；2—真空浓缩器；3—汽提塔；4—碱洗塔；5—乙醚塔；6—乙醇塔；7—水洗塔；8—$KMnO_4$处理塔；9　计量槽；10—脱水塔；11　精制塔

气的泵入量来降低并控制反应器的温度。与催化剂的活性有关，通入乙醇的转化率为60～80%。从反应器逸出的蒸气经冷凝并用稀氢化钠溶液洗涤，以除去硫酸。最高收率可达90%。

尽管气相反应工艺较液相脱水工艺简单，由于无法完全抑制副产物乙烯的生成，单耗较高，目前尚无工业化报道。

5.2.3.3. 从乙烯水合制乙醇过程中回收乙醚　乙烯催化水合制乙醇时副产乙醚，加以回收，这是乙醚的重要工业来源。

用固体磷酸为乙烯水合催化剂时，约有收率2～3%的乙醚副产物生成；在硫酸水合法中，乙醚收率可达8～10%，即在粗乙醇中约含有乙醇量的1/10的乙醚（详细工艺过程见乙醇）。

若对乙烯-硫酸水合装置进行适当调整，并采取相应工艺条件，原有的装置即可兼产乙醇和乙醚，或者专用于乙醚的生产。即在水合第一步生成乙基硫酸中加入乙醇以代替水，所得到的就是乙醚：

$$C_2H_5HSO_4+C_2H_5OH \longrightarrow C_2H_5—O—C_2H_5+H_2SO_4$$

生产中应特别注意的是抑制过氧化物的生成，必要时加入抑制剂α-萘酚等。

### 5.2.4. 产品规格和分析方法

工业乙醚的技术指标，依照中华人民共和国化学工业部部颁标准HG 2-1437-81(1982)，各项具体要求见表13。

表13　工业乙醚产品规格

| 指标名称 | 级别 | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 专用 | 一级 | 二级 | 三级 |
| 外观 | 无色透明液体 | | | |
| 乙醚含量，% | ≥98 | | | |
| 密度(20℃)，g/cm³ | 0.717 | 0.720 | 0.735 | |
| 以下为杂质最高限量 | | | | |
| 酸度(以乙酸计)，mg/100ml | ≤0.3 | 0.5 | 2.0 | 3.0 |
| 醛，酮（以乙醛计），mg/100ml | 10 | 25 | 合格 | 合格 |
| 不挥发物，mg/100ml | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 过氧化物(以$H_2O_2$计)，%(重量) | | | 0.0001 | 0.0002 |
| 硫酸试验 | 合格 | 合格 | 合格 | 合格 |
| 非醚臭味 | 合格 | 合格 | 合格 | 合格 |

注：过氧化物试验不合格，不得进行不挥发物的测定。

药用级乙醚应符合中华人民共和国药典规定。

在检测项目中包括外观、乙醚含量、相对密度、酸度、醛、乙醇、丙酮、不挥发物、过氧化物等。乙醚含量测定采用气相色谱法，热导检测器即可；乙醚中杂质含量包括水、甲醇、乙醛、乙醇等采用定量进样工作曲线法，乙醚含量采用差减法求得。过氧化物用碘化钾淀粉溶液比色法。醛含量采用亚硫酸氢钠、碘淀粉溶液滴定至终点（浅蓝色），再加碳酸氢钠使蓝色消失后用碘溶液滴定法。其他分析测试采用一般实验室方法。

美国对乙醚有三种规格[24]，见表14。

表14　美国乙醚规格

| 指标名称 | 级别 | | |
|---|---|---|---|
| | 工业级乙醚 | 无水乙醚 ACS | 麻醉乙醚 USP XIX ① |
| 色泽 | 水白 | 水白 | 无色 |
| 相对密度 $d_{25}^{25}$ | 0.710～0.713 | 0.7079 | 0.713～0.716 |
| 酸度(以乙酸计)，%(重量) | 0.0025 | 0.0010 | 合格② |
| 过氧化物（最大含量），%(重量) | 合格③ | 0.0001 | 合格③ |
| 醛类(最大含量)，%(重量) | 合格④ | 0.0005 | 合格④ |
| 醇(最大含量)，% | 0.5%(体积) | 0.05%(重量) | |
| 不挥发物（最大含量），%(重量) | 0.002 | 0.0010 | 0.003 |
| 水(最大含量)，%(重量) | 0.3 | 0.0100 | |
| 非醚臭味 | 无 | 合格⑤ | 合格⑤ |

注：无水乙醚是美国化学会(ACS)制定的标准；

麻醉乙醚是美国药典(USP XIX)的标准。

① 用于麻醉；美国药典[25]也允许其纯度略低于氧化乙基（溶剂乙醚）、绝对乙醚和试剂级乙醚。

② 游离酸：25ml乙醚，0.02mol/L NaOH的消耗量不超过0.4ml。

③ 对碘化钾试剂不呈现颜色；美国药典试验。

④ 遇$HgCl_2$-KI-碱试剂不变浊；美国药典试验。

⑤ 当无臭吸收纸上的乙醚最后蒸发掉，无残留异味；美国药典试验。

### 5.2.5. 安全与毒性

乙醚的沸点、闪点都很低，极易燃，所以在生产和操作中，都应特别注意远离火种，防燃防爆。它与空气相混的爆炸极限是（在与空气混合的混合物中乙醚的含量）：下限　1.25%（体积），38g/m³；上限　10.00%（体积）。

乙醚应隔绝空气并避光贮存，以防被空气氧化生成过氧化物，并在乙醚中加入少量铁屑或金属钠。在蒸馏或加热前，必须分析有无过氧化物存在并消除之，以免发生

爆炸。

乙醚毒性不强，对中枢神经系统有抑制作用。它的蒸气易被肺、肠道所吸收，但在人体内不发生化学变化。

在足够高的浓度下，乙醚能造成中毒现象，其症状同酒精中毒相似，昏迷、嗜睡、最终失去知觉。长期暴露下，导致呼吸困难，乃至死亡；在没有达到致死剂量的情况下，通常能迅速和完全恢复正常。

在工业生产环境中，长期暴露在大气中的最大安全浓度，文献中尚无明确记载，但在0.3~0.7%浓度时，工人呼吸相当一段时间，未发现有明显的不良影响。空气中浓度达3.5~6.5%时呼吸30~40min，会使人麻醉甚至失去知觉，但这个浓度也非常容易发生火灾和爆炸，是一个危险的浓度范围。浓度超过10%会使人致死。美国政府和工业界的卫生专家认为空气中的允许极限浓度为400ppm。

#### 5.2.6. 用　途

乙醚在有机合成中主要用作溶剂和介质，例如格氏反应；在无烟火药、火棉胶和照相软片生产中，用乙醚和乙醇的混合溶剂溶解硝化纤维。

由于乙醚在水中的溶解度很小，因而常用它萃取溶解于水中的有机物。乙醚亦能溶解溴、碘、磷、硫、氧化铬、氧化铁、氯化亚锡和氯化汞等无机物。乙醚常用作天然产物的萃取剂。由于乙醚的挥发性大，且带有麻醉性，作为溶剂使用受到一定的局限。

乙醚是最先试用成功的外科麻醉剂，其优点是作用力强，安全性大，对心脏及肝脏毒性小，肌肉松弛较完全，不需加用肌肉松弛剂。缺点是对粘膜有刺激性，麻醉诱导期较长，易燃烧爆炸，苏醒中不良反应较多，趋向于少用或不用。

中国的生产厂有长春化学试剂厂、沈阳市树脂厂、辽阳庆阳化工厂、北京化工三厂、石家庄制药厂、陕西国营惠安化工厂、徐州红卫化工厂、南京长征化工厂、上海市嘉定马陆制药厂、浙江嘉兴市家具四厂、安徽桐城县南演化工厂、湖北老河口市化工三厂及广州化学试剂二厂等厂。

### 5.3. 二丙醚

二丙醚 [111-43-3] (dipropyl ether)，又名正丙醚 (*n*-propyl ether)、丙醚 (propyl ether)、丙氧基丙烷 (propoxy propane)、氧化二丙烷 (1,1-oxybispropane)，$CH_3CH_2CH_2OCH_2CH_2CH_3$，$C_6H_{14}O$，分子量102.18。

#### 5.3.1. 物理性质

二丙醚为无色流动液体。熔点 −122℃，沸点90.5℃。相对密度 (20/4℃) 0.7360，折射率1.3809。溶于醇和醚，微溶于水。极易挥发，易燃。二丙醚的共沸数据列于表15。

表15　二丙醚的共沸数据

| 组　分 | 组分的含量，%(重量) | 共沸物的沸点，℃ |
|---|---|---|
| 二元共沸物 | | |
| 水 | | 75 |
| 甲醇 | 72 | 63.8 |
| 乙醇 | 44 | 74.5 |
| 正丙醇 | 32 | 85.8 |
| 2-丙醇 | 52 | 78.2 |
| 异丁醇 | 10 | 89.5 |
| 2-丁醇 | 22 | 87.0 |
| 叔丁醇 | 52 | 79.0 |
| 三元共沸物 | | |
| 水<br>正丙醇 | 11.7<br>20.2 | 74.8 |

#### 5.3.2. 生产方法

正丙醇与硫酸共热脱水而得：

$$2CH_3CH_2CH_2OH \xrightarrow[140\sim150℃]{H_2SO_4} (CH_3CH_2CH_2)_2O$$

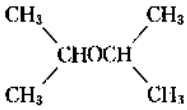
也可用苯磺酸代替硫酸；三氯化硼与正丙醇的加成物进行加热或正丙醇通过Ni-MgO催化剂，200℃下进行气相脱水均可制得丙醚。

#### 5.3.3. 用　途

用作溶剂，也用于有机合成。

中国的生产厂家有北京化工厂，上海试剂一厂。

### 5.4. 二异丙醚

二异丙醚 [108-20-3] (di-iso-propyl ether)，又名异丙醚 (iso-propyl ether)，2,2′-氧化二丙烷 (2,2′-oxybispropane)。  ，$C_6H_{14}O$，分子量102.18。

#### 5.4.1. 物理性质[26]

异丙醚为无色、流动性和具有中等挥发性的可燃液体，有醚类的特殊气味。其物理性质列于表16。

异丙醚在不同温度下的蒸气压见表17。

异丙醚与其他溶剂的共沸数据列于表18。

水-异丙醚系的溶解度数据列于表19。

表16　异丙醚的物理性质[27]

| 性　　质 | 数　　据 |
|---|---|
| 沸点，℃ | 68.4 |
| 闪点，℃ | −22 |
| 冰点，℃ | −86.4 |
| 密度(20/20℃)，g/cm³ | 0.7220～0.7260 |
| 比热容(22～27℃)，kJ/(kg·K)[cal/(g·℃)] | 2.20[0.526] |
| 比容，cm³/g | 1.566 |
| 表面张力(23℃)，mN/m(dyn/cm) | 32 |
| 燃烧热，kJ/mol(kcal/mol) | 3996.7(954.6) |
| 熔化热，kJ/kg(cal/g) | 108.7(25.97) |
| 蒸发热，kJ/kg(cal/g) | 285.5(68.2) |
| 粘度(25℃)，mPa·s(cP) | 0.379 |
| 蒸发速率(醋酸丁酯=100) | 842 |
| 膨胀系数，℃⁻¹ | 0.00149 |

表17　不同温度下异丙醚的蒸气压

| 温度，℃ | −57 | −37.4 | −27.4 | −16.2 | −4.8 |
|---|---|---|---|---|---|
| 压力，mmHg | 1 | 5 | 10 | 20 | 40 |
| 温度，℃ | 3.4 | 13.8 | 30.3 | 48.8 | 68.4 |
| 压力，mmHg | 60 | 100 | 200 | 400 | 760 |

注：1mmHg=133.322Pa。

表18　异丙醚的共沸数据

| 组分名称 | 组分含量 %(重量) | 共沸温度 ℃ |
|---|---|---|
| 水 | 4.5 | 62.2① |
| 水 | 7.6 | 92.0①(203kPa) |
| 乙醇 | 17.1 | 64.0 |
| 2-丙醇 | 14.1 | 65.2 |
| 乙腈 | 17.0 | 61.7 |
| 丙腈 | >4.0 | <67.5 |
| 丙酮 | 61.0 | 54.2 |
| 乙烷 | 47.0 | 67.5 |
| 甲基环戊烷 | <20.0 | <68.0 |
| 水 / 丙酮 | 1.9 / 53.4 | 53.8 |
| 水 / 乙腈 | 5.0 / 13.0 | 59.0① |
| 水 / 乙醇 | 4.0 / 6.5 | 61.0① |
| 水 / 乙醇 | 9.1 / 14.2 | 128.5①(700kPa) |
| 水 / 2-丙醇 | 4.1 / 7.1 | 61.6① |

① 冷凝后分为两相。

表19　水-异丙醚系的溶解度

| 温度，℃ | 10 | 20 | 30 | 50 |
|---|---|---|---|---|
| 水在异丙醚中 %(重量) | 0.50 | 0.55 | 0.61 | 0.84 |
| 异丙醚在水中 %(重量) | 1.35 | 0.88 | 0.70 | 0.59 |

### 5.4.2.　化学性质

异丙醚和多数醚相似，能进行氧化、氯化、C—O键断裂及硝化等反应。

当与无机酸如氢碘酸、硫酸或磷酸反应会引起C—O键的断裂。

异丙醚气相硝化时可生成硝基甲烷、硝基乙烷和β-硝基异丙基异丙醚[$O_2NCH_2CH(CH_3)OCH(CH_3)_2$][28]。

−20℃条件下进行光氯化反应，可生成1,3-二氯丙烷，这是低熔点的催泪性化合物[29]。由于氯代反应不易控制，产物比较复杂。为制得较纯的异丙醚氯代物，由相应的氯代醇制得为好。例如由β-氯丙醇与硫酸脱水制得β,β′-二氯代异丙醚（$ClCH_2CHOCHCH_2Cl$，$CH_3$ $CH_3$）。

异丙醚可用于苯的烷基化反应（在HF作用下），生成1,4-二异丙苯、1,2,4-三异丙苯及1,2,4,5-四异丙苯[30]。

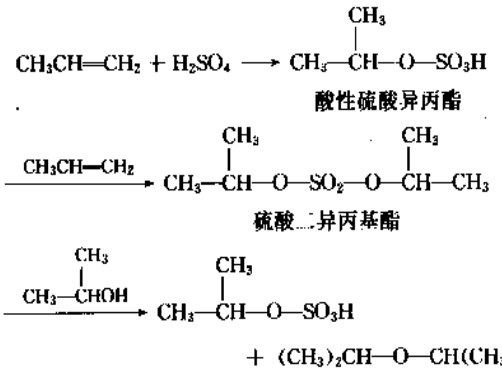
高温和加压下，异丙醚与五氧化二磷作用生成三异丙基磷酸酯。

异丙醚易形成具有爆炸性的过氧化物——过氧化异丙基醚[$(CH_3)_2CH]_2O\cdot O_2$，它极不稳定，易分解为丙酮和水。异丙醚蒸发时，会形成过氧化三丙酮及二聚过氧化丙酮（dimeric acetone peroxide），$(CH_3)_2C(O_2H)OC(O_2H)(CH_3)_2$，其熔点为132℃，易水解，可逆转地生成过氧化丙酮，进一步可水解为丙酮、过氧化氢及异丙醇。过氧化三丙酮为爆炸性化合物。光照下，异丙醚过氧化物生成的速率是生成过氧化乙醚的二倍。为了抑制过氧化物的生成，可在新蒸馏的异丙醚中加入对苯二酚、萘酚或多元酚。若将异丙醚贮存于20%NaOH溶液之上，可抑制过氧化物的生成。对苄氨基苯酚（*p*-benzylaminophenol）常用为市售异丙醚的稳定剂。

### 5.4.3.　生产方法

实验室中，异丙醚可由异丙醇用硫酸脱水制得；也可由异丙醇与丙酮加氢制取，以$PtO_2$为催化剂，异丙醚的收率可达57%[31]。

工业上，可从丙烯硫酸水合制异丙醇的副产物中回收。在生产异丙醇时，副产异丙醚的反应过程如下：




当硫酸水合反应后的物料在解吸塔用蒸汽汽提，使异丙醇与异丙醚从酸液中释出后，通过蒸馏，从塔顶首先得到异丙醚。工业上也有由丙醇用硫酸脱水的方法生产的[32]。

### 5.4.4. 产品标准与检测方法

商品异丙醚的质量应符合表20要求：

表20　异丙醚质量标准

| 性　质 | 数　据 | 性　质 | 数　据 |
|---|---|---|---|
| 色泽 | 水白色 | 酸度，%(重量) | <0.01 |
| 密度(20℃) g/cm³ | 0.7244～0.7266 | 过氧化物，%(重量) | <0.05 |
| 沸程，℃ | 63～69 | 不挥发物，g/100ml | 0.005 |

以过氧化物形式存在的活性氧的测定方法见[33]。此法是以2体积异丙醚用1体积4%碘化钾溶液处理，再进行轻度酸化并比色。比色结果与活性氧的大致含量，可从表21中查得。

表21　异丙醚中活性氧含量的比色

| 异丙醚中活性氧含量，ppm | 定性比色试验 | 异丙醚中活性氧含量，ppm | 定性比色试验 |
|---|---|---|---|
| 30 | 极微黄色 | 100 | 浅棕色 |
| 50 | 微黄色 | 145 | 棕色 |
| 70 | 黄至棕 | 240 | 暗碘色 |

若用本法测得的异丙醚样品呈现深棕色时，则在对此过氧化物未处理以前，不应进行蒸馏。一般应控制异丙醚中活性氧含量小于12ppm[34]。

### 5.4.5. 安全与毒性

异丙醚的麻醉作用较乙醚轻，但麻醉的持续时间长。若人误服或处于浓度高于3%的空气中时，会造成危害，其毒性约为乙醚的1.5～2.0倍。

药理试验结果表明，对于兔类，异丙醚在空气中的致死含量为1.6%；对于猴，异丙醚在空气中的致死含量为3.6%，若每天在异丙醚含量1%的空气中呼吸1h，连续12d或更长一些时间，尚不致造成危害。

异丙醚为易挥发、易燃液体，为了防止着火和中毒，应注意改善生产和贮存场所的通风条件和防火措施。若发现上述地区异丙醚在空气中的含量达危险浓度时，所有人员应及时撤离。除发出警报外，启动所有安全措施。在危险区异丙醚含量尚未达到安全范围前，任何人不得进入现场。

### 5.4.6. 用　途

异丙醚是重要工业溶剂。其沸点高于乙醚和丙醚，所以在某些萃取作业中用异丙醚更为有利。

由于异丙醚不易溶于水，因此它可将某些有机物(如乙酸、乳酸等)从其稀水溶液中萃取出来[26]，可从废水中萃取除去酚[35～37]。它还是动物、植物及矿物性油脂的良好溶剂，也是石蜡及树脂类化合物的良好溶剂。脂肪族石蜡烃在异丙醚-丙酮混合溶剂中很快被溶解，所以工业上常用异丙醚与其他有机溶剂(如丙酮、苯胺、乙酸甲酯等)混合应用于石蜡基油品的脱蜡工艺。

异丙醚还可用于从烟草中提取尼古丁；在制药、无烟火药、涂料、油漆等方面均可用作溶剂。

由于异丙醚有高辛烷值(约98)及抗冻性能，可用作汽油的添加剂。

中国的生产厂有北京化工厂、上海试剂一厂、广州化学试剂二厂、锦州炼油厂等。

## 5.5. 丁　醚

丁醚[142-96-1](butyl ether)[38,39]，又名二正丁醚(di-*n*-butyl ether)、二丁醚(dibutyl ether)、氧化二丁烷(1,1-oxybisbutane)。$CH_3CH_2CH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2CH_3$，$C_8H_{18}O$，分子量130.23。

### 5.5.1. 物理性质

丁醚为无色液体。熔点－98.2℃，沸点142℃，相对密度$d_4^{20}$0.7704，$d_4^0$0.7841，折射率$n_D^{20}$1.3981，闪点(开杯)25℃，蒸发热288kJ/kg (68.8cal/g)，粘度(15℃)0.741mPa·s (cP)，表面张力(15℃)23.47mNm (dyn/cm)，能与乙醇、乙醚混溶，易溶于丙酮，几乎不溶于水，20℃时的溶解度仅为0.03%(重量)。微有乙醚的气味，性质较稳定。

丁醚在不同温度下的蒸气压列于表22。

表22　丁醚在不同温度下的蒸气压

| 温度，℃ | 11.3 | 29.7 | 66.8 | 127.7 |
|---|---|---|---|---|
| 蒸气压，mmHg | 7.5 | 14.5 | 57.04 | 570.5 |

注：1mmHg=133.322Pa。

丁醚的共沸物与组成见表23。

表23　丁醚的共沸数据

| 组　分 | 组分的含量，%(重量) | 共沸温度，℃ |
|---|---|---|
| 二元共沸物 | | |
| 水 | 33 | 92.9 |
| 正丁醇 | 82.5 | 117.6 |
| 正戊醇 | 50 | 134.5 |
| 异戊醇 | 65 | 129.8 |
| 乙二醇 | 6.4 | 139.5 |
| 乙酸丁酯 | 95 | 125.9 |
| 2-甲氧基乙醇 | 68 | 122 |
| 2-乙氧基 | 50 | 127 |
| 2-丙氧基 | 37 | 138.5 |
| 三元共沸物 | | |
| 水 | 29.9 | 90.6 |
| 正丁醇 | 34.6 | |
| 水 | 31.2 | 45(1.3kPa) |
| 正丁醇 | 24.6 | |
| 水 | 24.7 | 86.6 |
| 2-丁醇 | 56.1 | |
| 四元共沸物 | | |
| 水 | 30 | |
| 正丁醇 | 13 | 90.6 |
| 乙酸正丁酯 | 51 | |

### 5.5.2. 化学性质

丁醚氧化和硝化时都会发生C—O键的断裂。当丁醚与磷酸、五氧化二磷和碘化钾的混合物共同加热时，可以高收率地得到碘丁烷；与四氯化钛共热可得氯化物。丁醚进行气相胺化可得80%胺化物，它是单、二和三丁基胺的混合物。

### 5.5.3. 生产方法

正丁醇经硫酸脱水可制得：

$$2CH_3(CH_2)_3OH \xrightarrow[-H_2O]{H_2SO_4} CH_3(CH_2)_3O(CH_2)_3CH_3$$

将正丁醇和硫酸加至反应锅中，搅拌加热，110℃下回流并分出水分，随反应的进行不断有水分分出，温度逐渐升高，达135℃时反应基本完成。水洗、硫酸洗、再水洗，经无水氯化钙干燥，蒸馏，收集139～142℃馏分，得丁醚。也可将正丁醇以三氯化铁，硫酸铜或氧化铝进行催化脱水制得丁醚。

丁醚与其他醚一样，也会生成有爆炸性的过氧化物(但不如乙醚显著)，所以在蒸馏前必须除去过氧化物。

### 5.5.4. 毒　性

丁醚毒性较乙醚、丙醚低，对大鼠的$LD_{50}$是：丁醚$LD_{50}$为8.70g/kg，二异丙醚$LD_{50}$8.47g/kg，乙醚$LD_{50}$3.56g/kg。除像醚类对人体有麻醉作用外，还能引起类似乙醚的中毒作用，如引起疲倦、麻痹、失去意识等。在通常使用情况下，操作相当长的时间也未引起临床症状。特别是丁醚，较其他醚的毒性小。对兔子进行眼睛刺激试验发现，乙醚和二异丙醚均有影响，而丁醚则几乎没有影响。

### 5.5.5. 用　途

由于丁醚的蒸气压较低，且基本上不溶于水，所以它是比乙醚更为良好的萃取剂。在格氏试剂反应和其他有机合成中常用作溶剂和惰性介质。对许多天然及合成油脂、树脂、橡胶、有机酸酯、生物碱、激素等的溶解能力很强，是化学性质极其稳定的溶剂和萃取剂。和磷酸丁酯的混合溶液可用作分离稀土元素的溶剂。

日本的昭和乙醚公司和三乐大泽公司都生产丁醚。中国的北京化工厂、天津化学试剂二厂、上海试剂一厂等厂均有生产。

## 5.6. 甲基叔丁基醚(MTBE)

(见甲基叔丁基醚)。

## 5.7. 正戊醚

正戊醚[693-65-2](*n*-amyl ether)，又名二正戊醚(diamyl ether)，戊醚(amyl oxide，pentyl ether)，氧化二戊烷(1，1′-oxybispentane)。$(CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2)_2O$，$C_{10}H_{22}O$，分子量158.28。

### 5.7.1. 物理性质

正戊醚为无色乃至浅黄色液体。凝固点－69.43℃，沸点188℃，相对密度(25/4℃)0.7849，0.7792；折射率1.4119，闪点57℃。能与醇、醚混溶，几乎不溶于水。工业戊醚的蒸气压示于表24。正戊醚和异戊醚的共沸数据示于表25。

表24　工业戊醚的蒸气压

| 温度，℃ | 18.6 | 57 | 96 | 129 | 150 |
|---|---|---|---|---|---|
| 蒸气压，kPa | 0.133 | 1.33 | 8.00 | 26.6 | 53.3 |

工业戊醚沸程：初沸点＞170℃，馏出物＞95%时＜200℃，终馏点＜210℃，水含量0.2%(重量)，相对密度(20/20℃)0.78～0.80，折射率1.4198，凝固点＜－75℃，蒸气压(20℃)89Pa，比热容(20℃)2.15kJ/(kg·K)，表面张力(20℃)24.8mN/m。

表25　正戊醚和异戊醚的共沸数据

| 组　分 | 正戊醚的共沸物 | | 异戊醚的共沸物 | |
|---|---|---|---|---|
| | 正戊醚含量%(重量) | 沸点℃ | 异戊醚含量%(重量) | 沸点℃ |
| 水 | | 98.4 | 46 | 97.4 |
| 乙二醇 | | 168.8 | 81 | 162.8 |
| 乙酸乙二醇酯 | 52 | 180.8 | 72 | 170.2 |
| 2-丁氧基乙醇 | 33 | 169.0 | 46 | 164.95 |
| 双(2-氯乙基)乙醚 | | <176.5 | 61 | 169.35 |

### 5.7.2. 生产方法

用正戊基氯制正戊醇时所得的副产物，或由戊醇钠与溴戊烷合成：

$$CH_3(CH_2)_4ONa+CH_3(CH_2)_4Br \longrightarrow CH_3(CH_2)_4O(CH_2)_4CH_3$$

将金属钠放入反应瓶中，于油浴上缓缓加入正戊醇，将油浴加热至60～70℃，使钠完全溶解变成醇钠，然后加入溴戊烷，回流3～4h，蒸馏，倾入水中，分出油状物，用氯化钙脱水蒸馏，收集180～192℃馏分，再加入金属钠回流3～4h，再蒸馏，收集183～190℃馏分而得成品。收率约68%。

工业上用正戊醇经硫酸脱水制得。

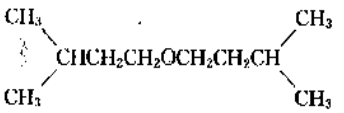
### 5.7.3. 用　途

工业戊醚是正戊醚和异戊醚的混合物。工业戊醚为无色或浅黄色液体，性质稳定。不溶于水，能溶于甲醇、乙醚、乙酸乙酯、丙酮、脂肪族及芳香族碳氢化合物、油酸、热的脂肪酸、热的脂肪蜡。它与乙醇的混合物不同于低级醚，不能溶解硝酸纤维素，但80%的戊醚与20%的乙醇的混合物能溶解乙基纤维素。

用作有机合成原料、溶剂、萃取剂。

## 5.8. 异戊醚

异戊醚[544-01-4] (iso-Amyl ether, iso-pentyl ether) 又名二异戊醚 (di-iso-amyl ether)，氧化二(3-甲基丁烷)[1,1'-oxybis (3-methyl butane)]，二(3-甲基丁基)醚 (di-3-methyl butyl ether)。



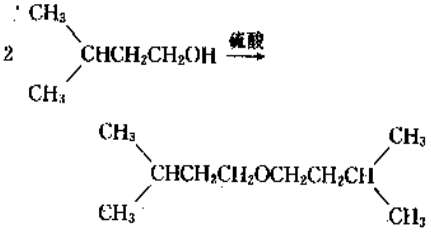
$C_{10}H_{22}O$，分子量158.28。

### 5.8.1. 物理性质

异戊醚为无色液体。沸点为172.5～173℃，60℃(1.333kPa)，密度0.7777g/cm³，折射率1.4085。能与乙醇、乙醚、氯仿混溶，不溶于水。微有果香味。对酸、碱稳定，在空气中能生成过氧化物。

### 5.8.2. 制备方法

异戊醇经硫酸脱水制得异戊醚



在装有自动分水器、回流冷凝器和温度计的250ml烧瓶中，加入50g异戊醇及7g浓硫酸，加热回流约1.5h，使反应物升温至148～150℃，分出水5ml。然后用水蒸汽蒸馏，馏出液的上层经无水碳酸钾干燥。蒸馏，收集135～150℃馏分（Ⅰ）14g，150～168℃馏分（Ⅱ）10g，及168～174℃馏分（Ⅲ）10g。合并（Ⅰ）和（Ⅱ），加入金属钠3g回流1h。再蒸馏，馏出液与（Ⅲ）合并，再加少量金属钠，蒸馏，收集170～171.5℃的馏分，得产品24g，产率约为53%。

因异戊醚含有水、过氧化物、双戊烯及少量戊醚的异构体等杂质，可经过下列方法加以精制。将异戊醚与10%(重量)碘化钾振荡，再与10%硫代硫酸钠振荡，除去游离碘。水洗后边冷边加入浓硫酸以除去不饱和烃。经无水硫酸钠干燥后蒸馏。

### 5.8.3. 用　途

用作油脂、香料、生物碱等的溶剂。

## 5.9. 乙烯基乙醚

乙烯基乙醚[109-92-2]又名乙基乙烯醚(ethyl vinyl ether)，乙氧基乙烯 (ethoxyethene, ethoxyethylene)，$CH_2{=}CHOC_2H_5$，$C_4H_8O$，分子量72.11。

### 5.9.1. 物理性质

乙烯基乙醚为无色液体。凝固点－115℃，沸点35.5℃，相对密度0.754 (20/20℃)，折射率1.3739，闪点--45℃。微溶于水，仅为0.9%（重量）。粘度(20℃)为0.22mPa·s。自燃温度219.4℃。易聚合，常加入0.1%氢氧化钾作稳定剂；也可加入少量其他碱性物质作稳定剂，如0.1%三羟基乙胺或二-2-乙基己胺。在空气中的爆炸极限为1.7～28%。

### 5.9.2. 生产方法

以乙炔和乙醇为原料，经氢氧化钾催化加成可得乙烯基乙醚：

$$CH{\equiv}CH + C_2H_5OH \xrightarrow[110\sim150℃]{KOH\text{-}C_2H_5OH} CH_2{=}CHOC_2H_5$$

将制好的催化剂(氢氧化钾乙醇溶液吸附在石灰载体上)装入反应塔内，夹层用油预热至135℃，连续通入乙炔和乙醇的混合气体，控制反应温度在145～150℃。所得反应气体产物为乙烯基乙醚，含量75%左右。粗产品经连续分馏可得含量≥95%的成品。每批催化剂的寿命约为200h。其消耗定额约为：电石（1或2级）1468kg，无水乙醇（99.5%）888kg，氢氧化钾（工业品）138kg。

### 5.9.3. 用　途

乙烯基乙醚性质活泼，易燃，能麻醉中枢神经，其麻醉能力比乙醚强，因此医药上用作麻醉剂、镇痛剂。是精细化学品的中间体，可用于药物磺胺嘧啶、消毒剂戊二醛、聚合物、涂料等的生产。也可用于香料及润滑油添加剂的生产。

中国的生产厂有上海第二制药厂、湖南制药厂等。

## 5.10. 乙烯基丁基醚

乙烯基丁基醚[111 34-2] (vinyl-*n*-butyl ether)，又名丁基乙烯基醚 (butyl vinyl ether，BVE)，丁氧基乙烯 (butoxyethylene)，乙烯氧基丁烷 (1-ethenyloxybutane)。$CH_3(CH_2)_3OCH{=}CH_2$，$C_6H_{12}O$，分子量100.16。

### 5.10.1. 物理性质

乙烯基丁基醚为无色液体。熔点　92℃，沸点93.5℃，相对密度0.7735 (25/4℃)，0.7888 (20/4℃)，折射率 $1.3997^{25}$，闪点－9℃。易溶于醇和醚，微溶于水。

### 5.10.2. 生产方法

由乙炔与丁醇加成制得：

$$CH{\equiv}CH + C_4H_9OH \xrightarrow{KOH} CH_3(CH_2)_3OCH{=}CH_2$$

这个反应是德国人 W. J. Reppe 首先发现的，故又称 Reppe 反应。工业上用碱金属氢氧化物作催化剂，反应通常在液相中进行。乙炔用氮稀释后从反应器底部引入，与自上而下的丁醇逆流接触，生成的乙烯基丁基醚随未反应的乙炔和氮气从顶部引出。经分离、精馏，可得产品。反应可在常压或加压下130～180℃进行。此法所需设备少，选择性高。

另一方法是以乙醛和正丁醇为原料经缩合和裂解反应制得：

$$CH_3CHO \xrightarrow[H_2SO_4]{C_4H_9OH} CH_3CH(C_4H_9O)_2 \xrightarrow{石棉硼酸} CH_2{=}CHOC_4H_9$$

先将乙醛、正丁醇、硫酸的混合物加热回流15h，反应生成乙醛缩丁醇，再在催化剂石棉硼酸存在下，于390～410℃反应得粗产品。经碱洗、干燥、分馏，收集91～94℃馏分为成品乙烯基丁基醚。

这种由缩醛裂解的方法是乙烯基醚类通用的工艺。

另一种较新的方法是由醇、乙烯和氧在氯化钯-氯化铜催化剂存在下进行反应，也可得乙烯基醚。

### 5.10.3. 用　途

有机合成的原料，用来聚合和共聚生产聚乙烯基醚，用于涂料、胶粘剂、助剂、增塑剂等。

它是易燃液体，有报道其闪点为－1℃。

中国的生产厂为上海试剂一厂。

## 5.11. 氯烃基醚

### 5.11.1. 氯甲醚

氯甲醚[107-30-2] (chloromethyl ether)，又名一氯甲基甲醚 (monochloromethyl methy ether)，$CH_3OCH_2Cl$，$C_2H_5OCl$，分子量80.85。

5.11.1.1. 物理性质　氯甲醚为无色或略带黄色易挥发性液体，带有刺激味。遇微量水即水解。其物理性质见表26。

表26 氯甲醚的物理性质

| 性　质 | 数　据 |
|---|---|
| 沸点 (101.3kPa，760mmHg)，℃ | 59 |
| 熔点，℃ | －103.5 |
| 相对密度 $d_4^{20}$ | 1.06～1.09 |
| 折射率 $n_D^{20}$ | 1.39737 |

5.11.1.2. 生产方法　氯甲醚是以甲醛、甲醇、氯化氢气为原料制得[41]。在氯化钙存在下，将氯化氢气体通至甲醛-甲醇的混合液中，在45℃下，发生醇醛缩合和加成反应得到：

$$CH_3OH + HCHO + HCl \xrightarrow[CaCl_2]{45℃} ClCH_2OCH_3 + H_2O$$

亦可用三聚甲醛代替甲醛：

$$(CH_2O)_3 + 3CH_3OH + 3HCl \longrightarrow 3ClCH_2OCH_3 + 3H_2O$$

不论用哪种方法都必须有氯化氢回收系统。

1,1'-二氯甲醚是由甲醛与硫酰氯反应来制备[40]：

$$2CH_2O + 2ClSO_3H + H_2O \longrightarrow (ClCH_2)_2O + 2H_2SO_4$$

不论是一氯、还是二氯或多氯甲醚均不能由甲醚直接氯化制得，因为氯化深度不同，产物极为复杂，难于分离出单一的、较为纯净的产物。每t氯甲醚的消耗定额

为：98%的甲醇550kg，36%的甲醛1,180kg，34%盐酸2,500kg，92%硫酸3,000kg。

氯甲醚质量标准：

| | |
|---|---|
| 沸程（56～60℃），%（体积） | ≥60 |
| 相对密度 $d_4^{20}$ | 1.06～1.09 |
| 含氯量，% | ≥41 |

5.11.1.3. 毒性、防护与贮运　氯甲醚是剧毒化合物和致癌物，尤其是副产的二氯甲醚，毒性更甚，有强刺激性。空气中的允许浓度为1ppm。应防止跑、冒、滴、漏，保持通风良好；当与人体接触时，要用大量水冲洗。

用聚乙烯桶包装，密封性要求良好。贮存于干燥、阴凉、通风处，防晒、防潮。

5.11.1.4. 用途　是氯甲基化剂，主要用于生产阴离子交换树脂。苯用氯甲醚甲基化可得苄基氯。

中国的生产厂有上海树脂厂、辽宁丹东化工二厂、沈阳红卫化工厂、河北新河县化工厂等。

### 5.11.2. 双（氯甲基）醚

双（氯甲基）醚[542-88-1][bis (chloromethyl) ether]，又名二氯二甲基醚 (dichlorodimethyl ether)，$ClCH_2OCH_2Cl$，$C_2H_4OCl_2$，分子量114.96。

5.11.2.1. 物理性质　双(氯甲基)醚为透明液体，对眼睛和呼吸系统有强刺激性，其物理性质见表1。

5.11.2.2. 生产与用途　聚甲醛与氢磺酸在硫酸(65%)存在下，冷却至26～28℃进行反应制得。须控制反应产生的氯化氢气逸出，并应加以吸收。双（氯甲基）醚是有效的氯甲基化剂，凡不易为甲醛和氯化氢所氯甲基化的化合物，如芳香族化合物及*N*-（某）酰苯胺，均可用双(氯甲基)醚进行氯甲基化。

### 5.11.3. 双(氯乙基)醚

双(氯乙基)醚[111-44-4](dichloroethyl ether)，又名二（2-氯乙基）醚[bis (2-chloroethyl) ether]。$ClCH_2CH_2OCH_2CH_2Cl$，$C_4H_8OCl_2$，分子量143.01。

5.11.3.1. 性质　双(氯乙基)醚为无色液体，有类似氯仿的气味，对眼睛和口腔粘膜有刺激性。

物理性质见表1。它可与大多数有机溶剂混溶(烷烃除外)。40℃时在水中的溶解度为1.1%；在此温度下，水在双（氯乙基）醚中的溶解度为0.5%。它的共沸物数据列于表27。蒸气压列于表28。比热容(20～30℃)1.55kJ/(kg·K)，粘度（25℃）2.065mPa·s，表面张力（25℃）41.8mN/m。

与双(氯甲基)醚不同，双（氯乙基）醚很难水解。与固体氢氧化钠共热至200～220℃，可得2-氯乙基乙烯基醚[110-75-8]；在氮存在下与氢氧化钾共热至200～240℃，可制得二乙烯基醚[109-93-3]。与伯芳胺反应得到*N*-芳基吗啉；与肼反应则得4-氨基吗啉。

表27　双（氯乙基）醚共沸物数据

| 组　分 | 组分含量，%(重量) | 共沸物沸点，℃ |
|---|---|---|
| 二元共沸物 | | |
| 水 | 65.5 | 98 |
| 乙二醇 | 12.5 | 170.5 |
| 二甘醇 | 8 | 174.6 |
| 2-乙基己醇 | 10 | 96(6.7kPa) |
| 异戊醚 | 61 | 169.35 |
| 三元共沸物 | | |
| 水 | 53 | 97.5 |
| 2-氯乙醇 | 25 | |

表28　双(氯乙基)醚的蒸气压

| 温度，℃ | 23.5 | 49.3 | 101.5 | 134.0 |
|---|---|---|---|---|
| 蒸气压，kPa | 0.133 | 0.667 | 8.00 | 26.7 |

5.11.3.2. 生产方法　双（氯乙基）醚是生产2-氯乙醇时的副产物，集中于蒸馏残液中，经减压蒸馏提纯。它也可由2-氯乙醇与硫酸于90～100℃下反应或用乙烯和氯于85℃下饱和2-氯乙醇的水溶液而得到。

工业级的双（2-氯乙基）醚的标准是：$d_{20}^{20}$1.219～1.224；沸程175～181℃；水含量≤0.1%，酸含量（以HCl计）≤0.05%；二氯乙烷含量≤1.0%。

5.11.3.3. 用途　双（氯乙基）醚是天然和合成树脂的良好溶剂，可溶解乙基纤维素；含10～30%乙醇的双（氯乙基）醚溶液是其他纤维素脂的重要溶剂。

它还是纺织工业的染色、洗涤及丝光处理的溶液。可用它从$C_4$馏分中抽提蒸馏出丁二烯。双(氯乙基)醚还用为杀虫剂和杀螨剂。

### 5.11.4. 双(2-氯异丙基)醚

双(2-氯异丙基)醚[39638-32-9][bis(2-chlonoisopropyl)ether]，$(CH_2Cl)(CH_3)CHOCH(CH_3)(CH_2Cl)$，$C_6H_{12}OCl_2$，分子量171.07。

5.11.4.1. 物理性质　双(2-氯异丙基)醚为无色液体。物理性质见表1。此外它的挥发性很低，其他物理、化学性质与双(2-氯乙基)醚相似。在水中的溶解度很低，仅为0.17%(20℃)。不与2-氯丙醇(propylene chlorohydrin)形成共沸物，而与62.6%（重量）的水形成沸点为98.5℃的二元共沸物。

5.11.4.2. 制法　2-氯异丙醇经硫酸脱水可得双(2-氯异丙基)醚。产品的技术标准是：色度40APHA为最大值；$d_{20}^{20}$1.113～1.119；沸程180～190℃；水含量≤0.1%；酸含量（以盐酸计）≤0.01%。

5.11.4.3. 用途　与双（2-氯乙基）醚类似。

## 5.12. 2-羟丙基烃基醚

$$CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_2-O-R$$

### 5.12.1. 2-羟丙基甲醚

2-羟丙基甲醚[107-98-2](2-hydroxy propyl methyl ether)，$CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_2-O-CH_3$，$C_4H_{10}O_2$，分子量90.1223。

5.12.1.1. 物理性质　2-羟丙基甲醚为无色易燃液体，低毒。沸点120.1℃；相对密度$d_{20}^{20}$ 0.9234；密度（25℃）917.6kg/m³；折射率$n_D^{25}$1.402；闪点36.1℃（97℉）。可溶于水、甲醇、乙醚。

5.12.1.2. 生产方法　过量甲醇和环氧丙烷在催化剂催化下反应，然后脱醇、减压蒸馏得成品：

$$\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2-CH-CH_3} + CH_3OH \longrightarrow CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_2-O-CH_3$$

产品质量为：

含量，%　≥95　　外观　无色透明液体

酸度（以醋酸计），%≤0.2　不挥发残渣，%　≤0.01

每t2-羟丙基甲醚的消耗定额为：

工业环氧丙烷　730kg　　工业甲醇　440kg

5.12.1.3. 用途及贮运　在涂料、油墨、印染、农药、丙烯酸酯等工业中用作溶剂，也用为燃料抗冻剂、清洗剂、萃取剂等。毒性极小，可按一般化工生产防护。可用聚氯乙烯塑料桶、马口铁桶、镀锌铁桶包装，不可用铝制容器贮存。按易燃化工产品规定运输。

中国生产厂为上海大华化工厂。

### 5.12.2. 2-羟丙基乙醚

2-羟丙基乙醚[52125-53-8](2-hydroxypropyl ethyl ether)，$CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_2-O-C_2H_5$，$C_5H_{12}O_2$，分子量104.1492。

5.12.2.1. 物理性质　2-羟丙基乙醚为无色液体。沸点131℃；相对密度$d_4^{20}$0.9028；折射率$n_D^{20}$1.4075。可溶于水、乙醇和乙醚。

5.12.2.2. 生产方法　用过量乙醇和环氧丙烷在三氟化硼催化下反应，然后脱醇、减压蒸馏得产品。

$$\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2-CH-CH_3} + CH_3CH_2OH \xrightarrow{BF_3} CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_2-O-CH_2CH_3$$

每吨2-羟丙基乙醚的消耗定额为：

工业环氧丙烷　625kg　　工业乙醇　500kg

产品质量为：

外观　无色透明液体　　含量，%　≥95

酸度（以乙酸计），%　≤0.2　不挥发残渣，%　≤0.01

5.12.2.3. 用途与贮运　2-羟丙基乙醚在涂料、油墨、印染、农药等工业中用作溶剂，还用为清洗剂、萃取剂和燃料的抗冻剂，也可为有机合成原料。

毒性极小，按一般化工产品防护。采用聚乙烯塑料桶、马口铁桶、镀锌铁桶包装，不可用铝制容器包装。应贮存于阴凉通风处，按易燃化工产品贮运。

中国上海大华化工厂生产该产品。

### 5.12.3. 2-羟丙基丁醚

2-羟丙基丁醚[29387-86-8](2-hydroxypropyl butyl ether)，$CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_2-O-C_4H_9$，$C_7H_{16}O_2$，分子量132.2029。

5.12.3.1. 物理性质　2-羟丙基丁醚为无色液体。沸点168～175℃；相对密度$d_4^{20}$1.0035；折射率$n_D^{20}$1.4168。可溶于乙醇、乙醚、苯、甲醇和四氯化碳。

5.12.3.2. 生产方法　与2-羟丙基乙醚相似，消耗定额为：工业环氧丙烷480kg，工业丁醇640kg。

产品质量要求、用途、贮运及产地均与2-羟丙基乙醚相同。

## 5.13. α-烯丙基甘油醚

α-烯丙基甘油醚（α-allyl glyceroether），$CH_2=CH-CH_2-O-CH_2-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-\underset{\underset{OH}{|}}{CH_2}$，$C_6H_{12}O_3$，分子量132.1596。

### 5.13.1. 物理性质

α-烯丙基甘油醚为无色透明液体，有吸湿性。沸点（133.3Pa）84.5℃；相对密度$d_4^{20}$1.0679。

### 5.13.2. 生产方法

以氯丙烯、甘油为原料，酒精作为稀释剂，一步合成α-烯丙基甘油醚，经过过滤，回收酒精、精馏得产品；

$$CH_2=CH-CH_2Cl + \underset{\underset{OH}{|}}{CH_2}-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-\underset{\underset{OH}{|}}{CH_2} + NaOH \xrightarrow[120\sim140℃]{\text{乙醇}} CH_2=CH-CH_2-O-CH_2-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-\underset{\underset{OH}{|}}{CH_2} + NaCl + H_2O$$

产品质量：无色或浅黄色透明液体

羟基值，%　24～25.76

不饱和度，%　95～100

#### 5.13.3. 毒性与贮运

无毒，按一般化工产品进行防护。用塑料桶或镀锌铁皮桶包装。贮存与运输中注意密封并防潮。

#### 5.13.4. 用　途

α-烯丙基甘油醚是链增长剂，可用于不饱和聚酯型聚氨酯橡胶中不饱和双键引入单体，使硫化得以进行；也用于涂层和改进聚氯乙烯的机械性能。

中国生产厂有南京橡胶厂。

### 5.14. 环氧氟醚

环氧氟醚 [141386-28-9]　(fluoro epoxy ether)，$HCF_2—CF_2—CF_2—CF_2—CH_2—O—CH_2—\underset{\diagdown O \diagup}{CH}—CH_2$，

$C_8H_8F_8O_2$，分子量 288.1376。

#### 5.14.1. 生产方法

以四氟乙烯和甲醇为原料，经调聚和精馏得氟醇。氟醇与环氧氯丙烷合成环氧氟醚粗产品，经水洗、精馏，得成品环氧氟醚：

$$nCF_2=CF_2 + CH_3OH \xrightarrow[(C_4H_9)_2O]{BuO} H\text{-}(CF_2—CF_2)_n\text{-}CH_2OH$$

$n=1\sim12$

$$H\text{-}(CF_2—CF_2)_n\text{-}CH_2OH + Cl—CH_2—\underset{\diagdown O \diagup}{CH}—CH_2 + NaOH \longrightarrow H\text{-}(CF_2—CF_2)_n\text{-}CH_2OCH_2—\underset{\diagdown O \diagup}{CH}—CH_2 + NaCl + H_2O$$

$n=1\sim12$

当 $n=2$ 时，得产品

$$HCF_2—CF_2—CF_2—CF_2—CH_2OCH_2—\underset{\diagdown O \diagup}{CH}—CH_2$$

产品质量用环氧值衡量：0.3472±0.003mg 氢氧化钾/100g

每吨环氧氟醚的消耗定额为：

工业氟醇　1000kg　　工业环氧氯丙烷　1200kg

#### 5.14.2. 用途及毒性

主要用作特种聚醚含氟橡胶、含氟胶粘剂、含氟涂料及含氟增塑剂的原料。

有毒，见氟化合物　有机氟化合物。

500ml 玻璃瓶装，外加木箱。

中国武汉长江化工厂生产该产品。

### 5.15. 三氟化硼乙醚络合物

三氟化硼乙醚络合物 [109-63-7] (boron trifluoride ether complex)，$BF_3·(C_2H_5)_2O$，$C_4H_{10}BF_3O$，分子量 142.6432。

#### 5.15.1. 物理性质

三氟化硼乙醚络合物为无色可燃液体，剧毒。沸点 143.9℃，闪点 81.7℃。

#### 5.15.2. 生产方法

硫酸、氢氟酸、硼酸作用生成三氟化硼气体，然后与乙醚合成三氟化硼乙醚粗产品，再经精馏得成品。

$$3HF + H_3BO_3 \xrightarrow{H_2SO_4} BF_3 + 3H_2O$$

$$BF_3 + (C_2H_5)_2O \longrightarrow BF_3·(C_2H_5)_2O$$

产品质量：

| | |
|---|---|
| 外观 | 无色或微黄色透明液体 |
| 含量(以 $BF_3$ 计)，% | 46.8～47.8 |
| 相对密度 $d_4^{20}$ | 1.12～1.14 |
| 水分，% | ≤0.5 |

消耗定额：

| 原　料 | 规格，% | 消耗定额，kg/t |
|---|---|---|
| 硼酸 | ≥98 | 560 |
| 氯化钙 | ≥90 | 1150 |
| 发烟硫酸 | 104.5 | 4100 |
| 乙醚 | ≥99 | 725 |

#### 5.15.3. 毒性与防护

剧毒。含氟化合物的毒性较大。氟化氢对人体的危害比二氧化硫大 20 倍。主要使骨骼受害，上下肢长骨疼痛。受害者骨质疏松，骨质增殖或变形，并易发生自发性骨折。人体常因缺钙引起抽搐、痉挛，重者呼吸困难、麻痹而死亡。其次损害皮肤，表现为发痒、疼痛、湿疹及各种皮炎等。

氟化氢的最高允许浓度为 1mg/m³。生产设备要严格密闭，防止跑、冒、滴、漏，生产现场应通风良好，操作人员应戴好防护用具。

采用塑料桶外加木桶或密闭不锈钢罐包装。贮存于凉爽、干燥、阴暗处。

#### 5.15.4. 用　途

用为有机合成的催化剂(如烷基化、顺丁橡胶和聚甲醛)及分析试剂；是制造硼氢高能燃料和提取同位素的基本原料；也用作环氧树脂的固化剂。

中国北京长阳化工厂、上海致冷剂厂、江苏太仓制药厂等生产。

## 6. 芳香族醚

简称芳香醚或芳醚。其通式为 Ar—O—Ar′和 Ar—

O—R；当 Ar－Ar′时，称为对称的醚，如二苯醚 $C_6H_5OC_6H_5$；当 Ar≠Ar′和 Ar—O—R 时，均称为不对称的醚。芳醚种类很多，结构、性能和用途也各异。

(1) 物理性质[42]　通常将芳醚视为中性化合物，气味芳香。微溶或不溶于水，易溶于有机溶剂。沸点与分子量和结构近似的烃类的沸点相近。

(2) 化学性质　芳醚是比较不易发生反应的化合物，因芳醚的C—O键较脂肪族醚更不易断裂，故芳醚在有机合成中用作惰性溶剂。但芳醚能与特别强的碱，特别是与某些碱金属烷基化合物反应可得裂解产品；与不太强的碱反应时，只在高温下才能裂解。

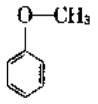
芳醚在高温下用酸处理也能裂解。

芳基烷基醚裂解时总是生成酚，因为芳香环上的C—O键远比脂肪族C—O键要强。

曾用于使芳醚裂解的酸有：磷酸、氢溴酸、氢碘酸、溴化硼、三氟醋酸、硝酸等；还有吡啶盐酸盐。

芳醚芳环上的氢可被亲电子取代基所取代，可进行硝化、卤化、磺化、Friedel-Crafts 反应、酰化。

## 6.1. 苯甲醚

苯甲醚 [100-66-3] (phenyl methyl ether)[43,44]，又名大茴香醚、茴香醚 (anisole)、甲氧基苯 (methoxybenzene)。  ，$C_7H_8O$，分子量 108.14。

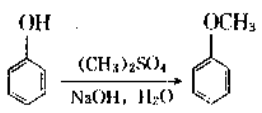
### 6.1.1. 物理性质

苯甲醚为无色液体。熔点－37.5℃，沸点 155.5℃，相对密度 $d_4^{18}$ 0.9956，折射率 1.5179，闪点 51℃。

溶于乙醇、乙醚，不溶于水。有芳香气味。

### 6.1.2. 生产方法

苯酚经硫酸二甲酯甲基化可得苯甲醚。将苯酚与氢氧化钠溶液混合，于10℃以下缓缓加入硫酸二甲酯。加完后升温至40℃回流反应18h。静置，分出油层，用无水氯化钙干燥，减压蒸馏得苯甲醚。




苯甲醚也是制药工业的副产品。

### 6.1.3. 毒　性

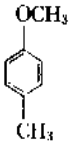
大鼠口服 $LD_{50}$3700mg/kg。

### 6.1.4. 用　途

用于有机合成，也用作香料、溶剂和驱虫剂。

中国上海试剂三厂、日本栗化学公司生产。

## 6.2. 对甲基苯甲醚

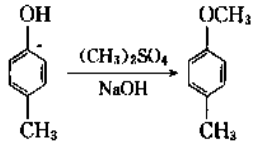
对甲基苯甲醚 [104-93-8] (*p*-cresyl methyl ether)，又名甲基对甲苯酚 (methyl-*p*-cresol)、对甲基大茴香醚 (*p*-methyl anisole)、4-甲氧基甲苯 (4-methoxytoluene)。  ，$C_8H_{10}O$，分子量 122.17。

### 6.2.1. 物理性质

对甲基苯甲醚为无色液体。沸点 174℃，密度 0.969g/cm³，折射率 1.5112，闪点 53℃。溶于3倍80%的乙醇，溶于乙醚，不溶于水。

### 6.2.2. 生产方法

对甲苯酚经硫酸二甲酯甲基化制得：



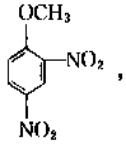

反应后经中和洗涤、分离分层、减压蒸馏得产品。操作过程与苯甲醚相似。

### 6.2.3. 用　途

有香紫罗兰的香气及依兰依兰花香。自然界存在于依兰依兰油及卡南加依兰油中，是醚中较为重要的一种。用于调制依兰依兰、卡南加、紫罗兰、水仙、金雀花等香精，用于皂用香料也较安定。还可用作其他一些香精的中间体。

中国上海轻工实验厂、嘉定大陆综合厂、川沙县吕三综合厂等均有生产。

## 6.3. 2,4-二硝基苯甲醚

2,4-二硝基苯甲醚 [119-27-7] (2,4-dinitrophenyl methyl ether)[45,46]，又名 2,4-二硝基茴香醚 (2,4-dinitroanisole)、二硝基茴香醚、甲氧二硝基苯 (1-methoxy-2,4 dinitrobenzene)。  ，$C_7H_6N_2O_5$，分子量 198.13。

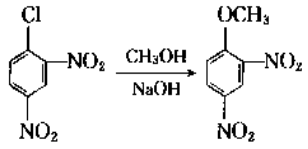
### 6.3.1. 物理性质

2,4-二硝基苯甲醚为无色至黄色单斜针状晶体。熔

点83℃（88℃），沸点（1.6kPa）206～207℃，密度1.341 g/cm³。溶于醇和醚，微溶于水。

### 6.3.2. 生产方法

2,4-二硝基氯苯经甲氧基化制得：




在反应釜中投入熔融的2,4-二硝基氯苯900kg和甲醇1800L，加热至40℃左右，在4h内先快后慢地加入30%氢氧化钠溶液579kg，控温于58～60℃。取料液在酚酞试纸上测试，呈桔红色时为反应的终点。经后处理得2,4-二硝基苯甲醚。收率95%。

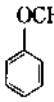
### 6.3.3. 用　途

用作染料中间体，用于生产大红色基RC（2-甲氧基-5-硝基苯胺盐酸盐）。它也是一种杀虫卵剂，对于蛾类、虱、蟑螂、家具及地毯内虫卵或甲虫等均有效。

中国上海染化九厂等生产。

## 6.4. 丁基苯基醚

丁基苯基醚[1126-79-0]（*n*-butyl phenyl ether）[47]，又名苯丁醚、丁氧基苯（butoxybenzene）。



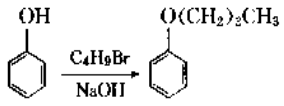

$C_{10}H_{14}O$，分子量150.22。

### 6.4.1. 物理性质

丁基苯基醚为无色液体，易燃。熔点　19.4℃，沸点210℃，95℃（2.27kPa），密度0.9351g/cm³，折射率1.4969，闪点82℃。溶于乙醇、乙醚和丙酮，不溶于水。

### 6.4.2. 生产方法

由苯酚与溴丁烷作用制得：



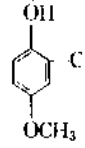

在搪玻璃反应釜中，依次加入无水乙醇、无水苯及固体烧碱，搅拌加热，75～77℃下回流5h，使氢氧化钠尽可能溶解。冷却至40～50℃，加入苯酚，搅拌溶解，缓缓升温至79～83℃，回流2h。冷却至50℃，加溴丁烷，回流6h。反应液由深红转为橙黄，蒸去乙醇和苯，残渣冷至40℃过滤，取滤液，蒸馏，收集200～210℃馏分即为成品。

### 6.4.3. 用　途

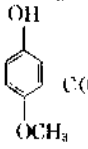
用于有机合成，制造香料、杀虫剂和医药（局麻药盐酸达克罗宁）的原料。

## 6.5. 叔丁基-4-羟基苯甲醚

叔丁基-4-羟基苯甲醚[25013-16-5]（*tert*-butyl-4-hydroxyanisole）[48]，又名叔丁基羟基茴香醚（*t*-butyl hydroxy anisole，BHA）、叔丁基-4-羟基茴香醚。




2-BHA




3-BHA

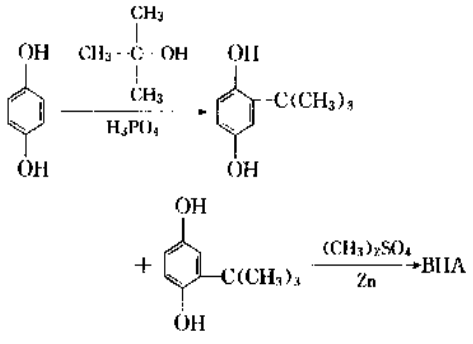
，$C_{11}H_{16}O_2$，分子量180.25。

### 6.5.1. 物理性质

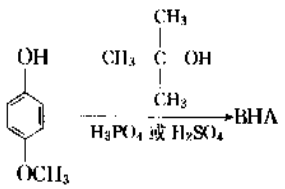
叔丁基-4-羟基苯甲醚系2-BHA和3-BHA的混合物，白色或微黄色蜡样结晶性粉末。熔点48～64℃，沸点264～270℃（97.709kPa）。不溶于水，在下列物品中的溶解度为：猪油（50℃）中为30%，玉米油（25℃）中为30%，花生油（25℃）中为40%，丙二醇（25℃）中为50%，丙酮（25℃）中为60%，乙醇（25℃）中为60%，甘油（25℃）中为1%。有酚类臭和刺激性气味，对热相当稳定，在弱碱性条件下不易被破坏。

### 6.5.2. 生产方法

对苯二酚在磷酸催化下与叔丁醇反应生成2-叔丁基对苯二酚和3-叔丁基对苯二酚，再与硫酸二甲酯在锌粉催化下反应制得：




另一种方法是用磷酸或硫酸为催化剂，对羟基苯甲醚与叔丁醇在80℃下反应制得。生成物经水洗、10%氢氧化钠溶液洗、减压蒸馏、重结晶得成品：



### 6.5.3. 产品质量

外观为白色或微黄色结晶性粉末，熔点 48～63℃，灼烧残渣≤0.05%，砷(以 As 计)≤0.0002%，重金属(以 Pb 计)≤0.0005%。

市售商品含 3-BHA 应在 90%以上。两种异构体的含量与熔点的关系为：

| | 熔点，℃ |
|---|---|
| 3-BHA | 64 |
| 含 95%3-BHA | 62 |
| 含 90%3-BHA | 57 |
| 含 85%3-BHA | 54 |

### 6.5.4. 毒　性

BHA 对大鼠口服 $LD_{50}$为 2900mg/kg。

ADI（一日允许摄取量）暂定为 0～0.5mg/kg。

### 6.5.5. 用　途

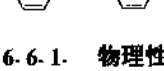
抗氧化剂，添加于食品中的抗氧化作用 3-BHA 比 2-BHA 强 1.5～2 倍，但两者混合有一定的协同作用，故含有高比例 3-BHA 的混合物其效力几乎与纯 3-BHA 相似。BHA 能与油脂氧化过程产生的过氧化物作用，使油脂自动氧化的连锁反应中断，防止油脂继续氧化。BHA 与其他抗氧化剂混合、与增效剂柠檬酸等并用，其抗氧化作用更为显著。除抗氧化作用外，BHA 还具有相当强的杀菌力，具有抗霉效果。作为食品添加剂，用于油脂、猪油、鱼贝的盐腌及干制品、椒盐饼干、炸马铃薯薄片、方便面、油炸点心等的油的抗氧化剂。

也用作饲料添加剂和汽油添加剂。

3-叔丁基-4-羟基苯甲醚(2-BHA)还用作生化试剂。

中国上海试剂一厂、上海益民食品四厂等均生产 BHA。

## 6.6. 二苯醚

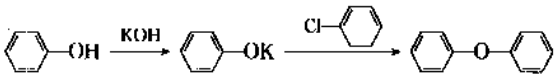
二苯醚 [101-84-8] (diphenyl ether)[49~53]，又名苯醚 (phenyl ether)、氧化二苯 (diphenyl oxide)。  ，$C_{12}H_{10}O$，分子量 170。

### 6.6.1. 物理性质

二苯醚为无色结晶或淡黄色液体。熔点 37～39℃(28℃)，沸点 259℃，密度 1.075g/cm³，折射率 1.5795。溶于醇、苯、醚、冰醋酸，不溶于水。有天竺葵气味。

### 6.6.2. 生产方法

以铜为催化剂，氯苯与苯酚在苛性碱溶液中缩合而得：




氢氧化钾、苯酚、氯苯按摩尔比 1∶1.4∶1.06 混合，加入铜粉，搅拌加热进行缩合反应。反应结束后，用酸处理，分出二苯醚油层，经减压蒸馏得二苯醚成品。

二苯醚的另一工业来源是氯苯水解制苯酚时的副产物。在上述工艺过程中，约有 10%的氯苯转化成二苯醚，有些工艺这个比例可达 20%。经萃取精制得二苯醚产品。由于由氯苯水解制苯酚的工业没有得到发展，所以由此副产得到的二苯醚量并不很多。

实验室中使溴苯与苯酚钾盐反应，在铜粉存在下，搅拌加热至 220℃，反应 3h 后，冷却至 50℃，滴加 20%硫酸酸化，过滤，洗涤，减压蒸馏，精制而得成品。

### 6.6.3. 产品标准和分析方法

二苯醚的产品标准和分析方法见中国行业标准 ZB G 17005　87，指标和方法如下：

(1) ZB G 17005—87 的技术要求

| 指标名称 | | 指标 | |
|---|---|---|---|
| | | 优级品 | 一级品 |
| 色度(铂-钴)，号 | ≤ | 30 | 50 |
| 结晶点，℃ | ≥ | 21.5 | 26.5 |
| 水分，% | ≤ | 0.04 | 0.05 |
| 二苯醚，% | ≥ | 99.0 | 98.0 |
| 酚，% | ≤ | 0.01 | 0.02 |
| 总硫，ppm | ≤ | 8 | 10 |
| 游离氯 | | 合格 | 合格 |

注：总硫、游离氯两项为抽检项目。

(2) 试验方法

测定所需标准液、杂质标准溶液、制剂及制品按 GB 601—77《标准溶液制备方法》、GB 602—77《杂质标准溶液制备方法》和 GB 603—77《制剂及制品制备方法》之规定进行。

(3) 含量测定　气相色谱法，火焰离子化检测器。

### 6.6.4. 毒　性

低毒，工作场所最高允许浓度为 1ppm (7mg/m³)。

### 6.6.5. 用　途

主要用作有机高温热载体组分之一。由二苯醚和联苯按质量比 73.5∶26.5 配制得的混合物称导生 A。使用温度范围：气相 232～399℃，液相 21～399℃，工作温度不超过 400℃，可在 350℃下长期使用。由二苯醚和甲基联苯组成的混合物称导生 LF，凝固点低，在 -30℃仍可

使用，是低温、低粘度热载体。

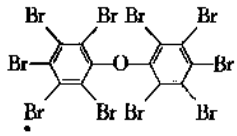
二苯醚有香叶和洋海棠的香气，也带有甜橙和洋水仙的香调，在香料行业中称之为结晶香叶油或人造香叶油。二苯醚对碱性较稳定，故多用于调配皂用香精，也常用作香叶油的代用品，适用于调制花香型化妆品、除臭剂等。

还是有机合成的重要中间体，用于香料工业、合成树脂和其他有机合成生产。

中国生产厂家有：苏州溶剂厂、上海香料厂、上海香料二厂、上海试剂一厂、上海试剂三厂等。

## 6.7. 十溴二苯醚

十溴二苯醚[1163-19-5](decabromodiphenyl ether，decabromodiphenyl oxide)[54,55]，



$C_{12}Br_{10}O$，分子量 959.22。

### 6.7.1. 物理性质

十溴二苯醚为白色或淡黄色粉末。熔点 304～309℃，几乎不溶于所有溶剂。热稳定性良好。

### 6.7.2. 生产方法

有两种生产方法。

(1) 溶剂法　将二苯醚溶于溶剂，加入催化剂，然后加溴进行反应。反应完毕后，过滤、洗涤、干燥，得十溴二苯醚。常用的溶剂有二溴乙烷、二氯乙烷、二溴甲烷、四氯化碳、四氯乙烷等。

(2) 过量溴化法　用过量溴作溶剂，将催化剂溶于溴中，向溴中滴加二苯醚。反应结束后，将过量溴蒸出，然后中和、过滤、干燥得成品。

工业十溴二苯醚为白色粉末，溴含量 81～83%。每吨产品约需二苯醚 180kg，溴（99.5%）1400kg。

### 6.7.3. 用　途

为添加型阻燃剂，用途广泛，可用于聚乙烯、聚丙烯、ABS 树脂、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、硅橡胶、三元乙丙橡胶等制品中。

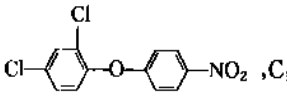
用作阻燃剂时，在物性和经济性两方面都比较好。缺点是耐候性差，并会使树脂发黄。用于高冲击聚苯乙烯中的添加量为 12～15%，若再与 5～8%的三氧化二锑并用，可提高其阻燃效果。

中国江苏启东化工厂生产十溴二苯醚。

## 6.8. 除草醚类

### 6.8.1. 除 草 醚

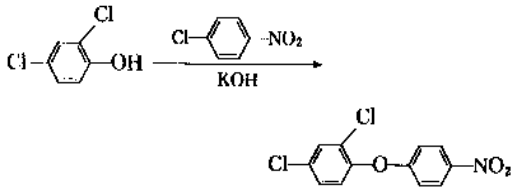
除草醚[1836-75-5](nitrofen)[56]，学名 2,4-二氯-4′-硝基二苯醚，[2,4-dichloro-4′-nitrodiphenyl ether，2,4-dichloro-1-(4-nitrophenoxy)benzene]，商品名 Tokkorn。



$C_{12}H_7Cl_2NO_3$，分子量 284.1。

6.8.1.1.　物理性质　除草醚为奶油色针状结晶。熔点 70～71℃，沸点 370℃。22℃时，在水中的溶解度仅为 0.7～1.7ppm。易溶于甲苯、乙醇等有机溶剂。化学性质稳定，对金属无腐蚀作用。

6.8.1.2.　生产方法　2,4-二氯苯酚与对硝基氯苯在氢氧化钾（或氢氧化钠）存在下直接缩合制得：



先将 45～48%的氢氧化钾溶液加至缩合锅内，搅拌下，按对硝基氯苯：2,4-二氯苯酚：氢氧化钾＝1：1.3：1.3（摩尔比），将熔融对硝基氯苯和 2,4-二氯苯酚混合料投至缩合锅中，升温脱水、缩合，在 195℃左右反应 2h。将反应物降温至 100℃以下，用冷水或温水洗涤至 pH 为 7～8。在搅拌下减压干燥脱除水分或用直接蒸汽干燥，出料，即得除草醚原粉。一级品含量≥95%，二级品含量≥90%。每吨产品的消耗定额为 2,4-二氯苯酚约 780kg，对硝基氯苯约 610kg。

如果缩合溶剂改用三氯苯或 DMF 等，则应采用碳酸钾为脱酸剂，反应平稳，收率可达 94%。具体操作实例为：

在装有搅拌器、温度计和冷凝器的 500ml 的三口烧瓶中加入 66.7g 对硝基氯苯，44.45g 碳酸钾，73.6g2,4-二氯苯酚及三氯苯 144ml。开始搅拌，油浴升温，减压脱水，开始有三氯苯随水蒸气经冷凝器馏出，待温度上升至 200℃时，停止抽气。升温至 208～210℃，保温反应 2h，然后直接进行水蒸气蒸馏。三氯苯与水共沸蒸出，未反应的对硝基氯苯亦随水蒸气蒸出，直至无油状物馏出为止。从馏出液中分出三氯苯加以回收。倾出反应液，分去上层水层（可从中回收酚类），再用热水洗涤 2～3 次，分出油层，冷却、过滤、干燥，得黄色除草醚成品。

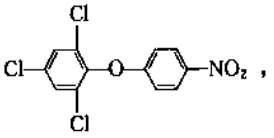
6.8.1.3.　毒性　对大鼠口服 $LD_{50}$ 为 2630mg/kg，对鲤鱼 TLM（median tolerance limit 中等容忍极限）(48h) 为 34mg/L。

6.8.1.4.　用途　除草醚为芽前、芽后早期使用的接触性除草剂，可杀死大多数一年生杂草，例如水田中稗草、牛毛草、鸭舌草、三棱草等；也可杀死旱田中的马唐、狗尾草、旱稗等。对胡萝卜、芹菜、白菜等伞形花科和十字花科的菜地可防除杂草，也适用于茶、桑果园及苗圃。

对许多多年生杂草也有一定抑制作用，但不能根除。

中国生产厂家较多，主要有北京油漆厂、沈阳农药厂、吉林磐石县农药厂、牡丹江农药厂、佳木斯农药一厂、上海联合化工厂、上海东风农药厂、无锡农药厂、浙江鄞县农药厂、湖北天门县化工厂、广州军区农药厂、广东中山石岐农药厂。

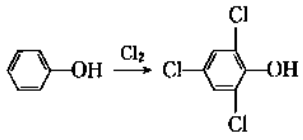
### 6.8.2. 草枯醚

草枯醚 [1836-77-7] (chloronitrofen)[57~59]，又名2,4,6-三氯苯基-4′-硝基苯醚(2,4,6-trichlorophenyl-4′-nitrophenyl ether)。  ，$C_{12}H_6Cl_3NO_3$，分子量 318.43。

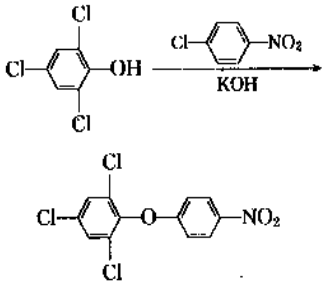
6.8.2.1. 物理性质　草枯醚为黄色结晶粉末。熔点 107℃，沸点 (799.9～933.3Pa) 210℃，相对密度 $d_4^{23}$ 1.6424。109℃时蒸气压为 46.7Pa。易溶于苯、甲苯，微溶于醚，难溶于水 (25℃时为 0.25ppm)。

6.8.2.2. 生产方法　苯酚经氯化、与对硝基氯苯缩合而得。

氯化　将熔融的苯酚加至氯化釜内，在 60～65℃时通入氯气，生成的氯化氢气体用水吸收。随氯化反应的进行，釜内出现结晶，提高反应温度至 70～75℃，至反应液相对密度 $d_4^{75}$ 达 1.498～1.501 时，停止通氯。反应完成后，所得 2,4,6-三氯苯酚用其重量 5%的亚硫酸钠(溶于 40 倍重量的水中) 处理，得精制的 2,4,6-三氯苯酚。收率达 97.3%。



缩合　将 2,4,6-三氯苯酚移至反应釜内，搅拌加热升温至 70℃，缓慢加入碱液，成盐后升温脱水，当温度升至 120℃时加入熔融的对硝基氯苯。然后再升温至 230～250℃，保温 10h。出料至水洗锅，加水搅拌 30min。静置、降温、分层，吸去上层废水，再水洗一次，除水，减压蒸馏，得成品草枯醚。收率 85%左右。

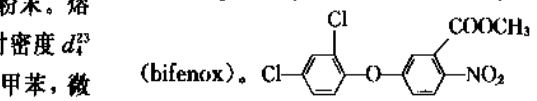


6.8.2.3. 毒性　小白鼠经口 $LD_{50}$ 为 14500mg/kg。每亩施用 25%草枯醚可湿粉剂按有效成分 1000～2200g，48h 检查，对草鱼、鲢鱼、鳙鱼安全。

6.8.2.4. 用途　草枯醚系高效、低毒、低残留的除草剂，具有适应性强、杀草谱广、药效稳定、残效期长 (40d) 及使用安全等特点。对防除水田瓜皮草、鸭舌草、稗草等有效；也可防除大豆、花生、棉花、玉米等旱地作物中的马唐、狗尾草等杂草。每亩用量为有效成分 100～200g (1 亩＝666.7m²)。

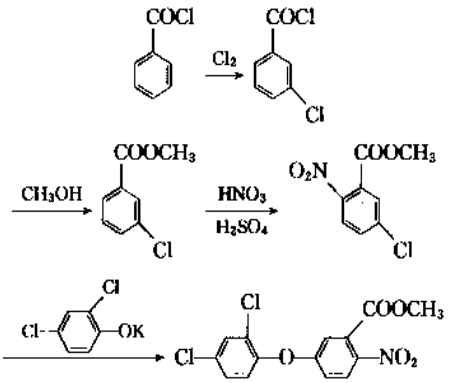
中国张家口宣化农药厂、广东石岐农药厂等生产草枯醚。

### 6.8.3. 甲酯除草醚

甲酯除草醚 [42576-02-3] (modown)，学名 5-(2,4-二氯苯氧基)-2-硝基苯甲酸甲酯 [methyl 5-(2,4-dichlorophenoxy)-2-nitrobenzoate]，又名芳毒，治草醚 (bifenox)。  ，$C_{14}H_9Cl_2NO_5$，分子量 342.14。

6.8.3.1. 物理性质　甲酯除草醚为黄色结晶。熔点 84～86℃，290℃分解，密度 1.155g/cm³。蒸气压 (30℃) 为 $3.2\times10^{-4}$Pa。溶解度 (g/kg)：丙酮 400，二甲苯 300，氯苯 50，乙醇 10，水 0.35mg。其水溶液 pH 为 5～7.3 时是稳定的，当 pH 为 9 时立即分解。

6.8.3.2. 制备方法　以苯甲酰氯、氯气、2,4-二氯苯酚为主要原料，按下述反应制得：



间氯苯甲酰氯的制备　将苯甲酰氯 281g、铁粉 1.4g 及硫黄 0.56g 投入反应瓶中，保温 20℃下通入氯气氯化，约 2.5h。然后通入氮气赶除生成的光气和氯化氢气得到产品。

间氯苯甲酸甲酯的制备　将甲醇缓慢地加入搅拌的间氯苯甲酰氯中 (酰氯：甲醇＝1.0：1.1 摩尔比)。在 25～68℃间进行酯化反应，回流 2～3h，反应过程中有大量氯化氢放出，回收过量的甲醇得产品。

5-氯-2-硝基苯甲酸甲酯的制备　将间氯苯甲酸甲酯 853g 加至反应瓶中，再加入 1,2-二氯乙烷 500g，冷至 −10℃，滴加 338g95%发烟硝酸 (5.1mol) 和 816g96%

硫酸（8mol）的混酸，约3h滴完。在－10℃下搅拌反应2h，再升温至30℃搅拌反应3h。分出有机层，过滤，干燥得产品。

甲酯除草醚的制备　将固体碳酸钾（约97%）189g加入在搅拌下的2,4-二氯苯酚（97%）419g及960ml二甲基甲酰胺溶剂中，加热回流1h，伴有二氧化碳逸出，约50%的二甲基甲酰胺蒸出之后，将5-氯-2-硝基苯甲酸甲酯(80%)638g加入至搅拌的95℃左右生成的酚钾盐中。加毕后，于100℃下反应3h。脱溶剂后加甲醇使产品溶解，冷却，滤除氯化钾。滤液经冷却，产品结晶析出。熔点84～86℃。配制成10%颗粒剂、21%乳油、25%可湿性粉剂供应用。

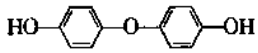
6.8.3.3.　毒性　急性口服毒性 $LD_{50}$ 鼠大于6400mg/kg，急性经皮毒性 $LD_{50}$ 兔大于20000mg/kg。

TLM 鲤鱼（48h）为1.22ppm。

6.8.3.4.　用途　甲酯除草醚是一种光合作用抑制剂，能被叶片较快地吸收，在植物体内传导速度较慢。它是芽前除草剂，主要用于大豆除草。具有施药量少、除草谱广、对土壤适应性强、不受气温影响等特点。

## 6.9.　4,4′-二羟基二苯醚

4,4′-二羟基二苯醚 [1965-09-9]（4,4′-dihydroxydiphenyl ether），又名4,4′-氧化二苯酚（4,4′-oxybiphenol，4,4′-oxydiphenol）对二苯酚醚（*p*-diphenol ether）。

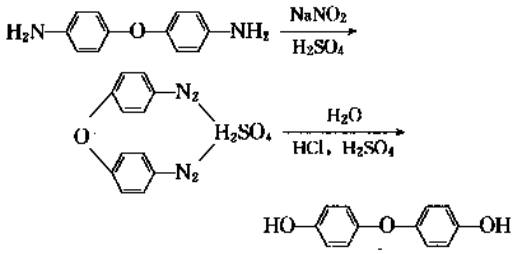

，$C_{12}H_{10}O_3$，分子量202.21。

### 6.9.1.　物理性质

从水中得到的4,4′-二羟基二苯醚是鳞片状结晶，熔点164～165℃（165～167℃）。易溶于醇、醚、丙酮和热苯，溶于热水，微溶于冷水，不溶于冷苯。

### 6.9.2.　制备方法

4,4′-二氨基二苯醚经重氮化、水解制得：



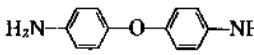
将4,4′-二氨基二苯醚加到预热至50℃的硫酸和盐酸的混合溶液中，溶解后冷却至5℃以下，用亚硝酸钠重氮化，放置过夜。重新加热至沸，取样用β-萘酚-氢氧化钠检验，至不呈红色为终点。重氮盐完全水解约需4h，趁热过滤。向滤液中加入食盐，溶解后放置冷却，过滤、水洗，再经水重结晶，得成品。

### 6.9.3.　用　途

为有机合成中间体，还具有雌激素作用和杀菌作用。

## 6.10.　4,4′-二氨基二苯醚

4,4′-二氨基二苯醚[101-80-4][38,60~65][4,4′-diaminodiphenyl ether，DADPE；4,4′-bis (aminophenyl) ether；bis(4-aminophenyl)ether]，又名氧联二苯胺(4,4′-oxydianiline，ODA，4,4′-oxybisbenreneamine)，4,4′-二氨基苯基氧化物（4,4′-diaminophenyl oxide）。


，$C_{12}H_{12}N_2O$，分子量200.24。

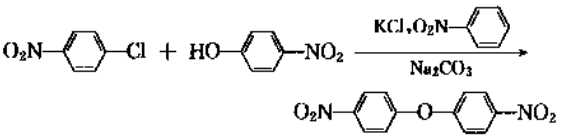
### 6.10.1.　物理性质

4,4′-二氨基二苯醚为白色晶体，熔点186～187℃。易溶于盐酸，不溶于水。

### 6.10.2.　生产方法

在硝基苯溶液中，对硝基氯苯与对硝基苯酚，在氯化钾催化下进行缩合，得4,4′-二硝基二苯醚。然后在丁醇介质中，用氯化铵为催化剂，用铁粉使之还原。得粗产品，经蒸馏、脱色、中和、升华得产品。工艺过程如下：

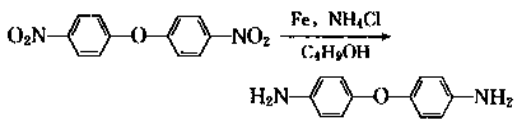
6.10.2.1.　缩合　缩合反应如下：



依次往反应锅内加入硝基苯617kg（515L）、对硝基氯苯145kg、对硝基苯酚123.5kg、碳酸钠95.7kg、氯化钾6.18kg。搅拌下升温，当反应锅内温度达210～215℃后，保温反应24h完成。反应初期之蒸出物经冷却后，废水流至废水贮槽，硝基苯回流至锅内。

缩合反应完成后，冷却1h，将缩合物抽至蒸馏釜内，先真空蒸馏，待硝基苯蒸出量达350～400L时改用水蒸气蒸馏。待无硝基苯蒸出即达终点。吸滤，洗涤至滤液不带颜色。缩合收率95%。

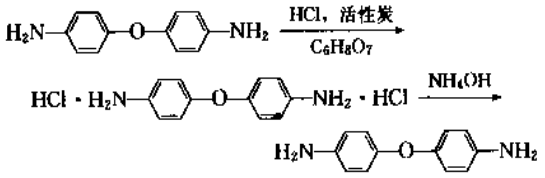
6.10.2.2.　还原　反应如下：



还原锅内加入丁醇1100L（密度0.83～0.84g/cm³），搅拌下加入氯化铵10kg、铁粉50kg，升温至95℃时加入缩合物25kg（干重，下同）；隔0.5h加入第二批铁粉40kg、缩合物20kg；再隔0.5h投入第三批铁粉40kg、缩

合物 20kg。全部加完后，在 95～100℃维持 1.5h，取样检察终点。反应结束后，加入亚硫酸氢钠 12kg，趁热将物料抽至结晶槽冷却，结晶约 8h，吸滤。丁醇母液抽至贮槽，蒸馏后循环使用。滤饼水洗至无丁醇味为止。还原收率约为 75%。

6.10.2.3.　酸碱处理、升华、反应如下：



溶解锅内加水 340L、30%盐酸 60kg，开动搅拌，加入还原物料、柠檬酸 1.5kg、亚硫酸氢钠 1kg。加热升温至 60℃，加入活性炭 9kg，再升温至 80℃维持 0.5h，取滤液样应无色。冷却、过滤，滤液抽至中和锅，搅拌下加入亚硫酸氢钠 0.5kg。30℃以下，往中和锅中缓慢加入氨水中和至 pH8～9。过滤，洗涤至中性及无氯离子为终点。抽滤，经真空干燥后再升华提纯。

升华在真空下进行。每升华皿装粗料 400g，升华器中抽真空至 26.7Pa 以下，然后加热至 185～190℃，此时 DADPE 升华逸出至结晶室，冷却结晶，结晶室温度控制在 135～145℃。当结晶室温度显著下降，升华结晶结束。冷却升华室使结晶室降温至 50℃时出料，得成品。每次升华操作约需 10h。后处理和升华收率为 80%。

产品为白色或浅黄色晶体，熔点≥187℃，含量（以氨基值计）≥99.0%。

每吨产品的消耗定额：

对硝基氯苯 1400kg，活性炭（约用）1663kg，对硝基苯酚（90%）1200kg，氯化铵（98.5%）350kg，铁粉 2918kg，氨水（20%）3895kg，氯化钾（93%）100kg。

### 6.10.3.　毒　性

4,4′-二氨基二苯醚有毒。人体吸入其蒸气或粉末，或者被皮肤吸收均可引起中毒。它损害人的神经组织，使血形成变性血红蛋白，并有溶血作用。

### 6.10.4.　生产概况

美国的杜邦公司和日本三井东压化学公司均在大批量生产 4,4′-二氨基二苯醚及其上述下游产品；由于日本用量大，其国内生产不敷需要，故仍从杜邦公司进口其下游成品。美国、日本等国均在扩大 DADPE 的生产规模和改善与提高相关生产技术，以适应迅速发展的需要。

中国只有天津合成材料厂生产。

### 6.10.5.　用　途

DADPE 是耐热性塑料聚酰亚胺树脂、聚马来酰亚胺树脂、聚酰胺-酰亚胺树脂、聚酯-酰亚胺树脂等的原料；此外还可用作耐热性环氧树脂、聚氨酯等高分子化合物的原料及交联剂。各类耐热树脂的性能等列于表 29。在耐热树脂中，聚酰亚胺（polyimide）的性能最为优异，连续使用温度可达 250℃。

根据电气、电子设备小型化、轻量化、高可靠性、长寿命等要求，以及海洋工程、空间技术、新能源技术等苛刻环境中的实际应用，对耐热性高分子绝缘材料的要求在逐渐提高。特别是半导体器件对耐热高分子绝缘用材料的需求尤为活跃和苛刻。目前主要以聚酰亚胺系列为主的芳杂环聚合物为中心，例如聚酰亚胺薄膜、绝缘漆、芳香族聚酰胺绝缘纸、电子封装用塑料、尺寸稳定性好的耐热印刷线路基板等。据报道，日本聚酰亚胺年增长率达 40%，需求增长最快的是薄膜。在美国，薄膜主要用于以下几个方面。

（1）电线、电缆的被覆　如飞机耐热电缆的内部和外部绝缘。与过去的产品相比，体积要缩小 50%，重量减轻 25%。一些军用飞机的绝缘薄膜，全部用这种树脂。航天及火箭等均大量使用这类绝缘电线。

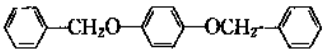
（2）电机槽沟的衬垫　这种材料高温时也较坚韧，具有优良的绝缘性能，故可用为可靠性高的电机的槽沟衬垫。

（3）变压器的层间绝缘　与过去的绝缘材料相比，可以在更高的温度下使用，因此可以使设备小型化。

（4）其他　此外，还用于电容器、磁带、挠性印刷电路、隔热材料及用于制造清漆及聚酰亚胺树脂漆，这种树脂漆用于日本高速电气化铁路新干线的电机中。

## 6.11.　对苯二酚二苄醚

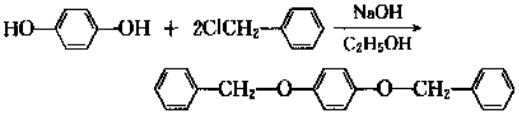
对苯二酚二苄醚 [621-91-0]（hydroquinone dibenzyl ether），又名氢醌二苄醚。


，$C_{20}H_{18}O_2$，分子量 290.36。

### 6.11.1.　物理性质

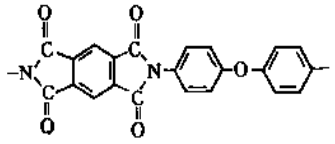
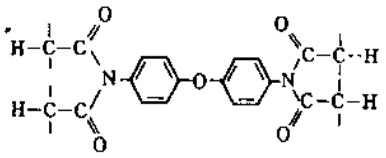
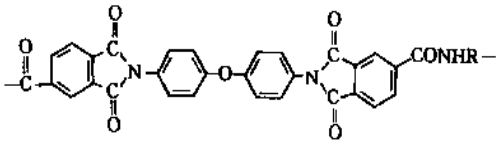
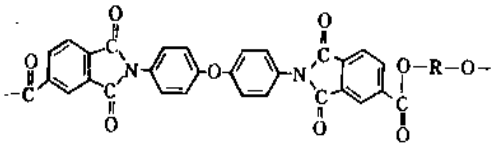
纯品为银白色片状结晶。熔点 130℃。溶于丙酮、苯及氯苯，微溶于水、酒精及汽油中。

### 6.11.2.　生产方法



将对苯二酚溶于酒精中，加入固体烧碱，加热回流，边回流边加入酒精-氯化苄混合液，进行醚化反应。反应结束后，冷却结晶、过滤、洗涤、干燥、打粉，即得成品。过

表29　耐热树脂的种类

| 种　类 | 分子结构 | 耐热性①/℃ | 商品名 | 生产厂家 |
|---|---|---|---|---|
| 聚酰亚胺<br>polyimide |  | 250 | Kapton | 杜邦公司 |
| 聚马来酰亚胺<br>polymaleimide |  | 20 | Kinel<br>Geman | 罗纳-普朗克公司<br>通用电器公司 |
| 聚酰胺-酰亚胺<br>polyamide-imide |  | 190 | Alpolymer<br>Amanim<br>2225 | 阿莫科(Amoco)公司<br>拜耳公司<br>威斯汀豪斯(Westing-house)公司 |
| 聚酯-酰亚胺<br>polyester-imide |  | 180 | Imipex<br>Terebec | 通用电器公司(GZ)<br>贝克(Dr. Beck)公司 |

① 连续使用温度。

滤母液和洗涤液经蒸馏回收酒精，循环使用。

消耗定额

| 原　料 | 规　格,% | 消耗定额，kg/t |
|---|---|---|
| 对苯二酚 | >98 | 420 |
| 氯化苄 | >95 | 1140 |
| 酒　精 | 95 | 1120 |
| 烧　碱 | >95 | 350 |

产品质量

| | |
|---|---|
| 外观 | 白色至银白色粉末 |
| 熔点,℃ | ≥125 |
| 水分,% | ≤1.0 |
| 灰分,% | <0.5 |
| 氯离子,% | <0.03 |
| 细度（通过100目标准筛),% | 99 |

### 6.11.3.　毒性与包装

低毒，按一般化学品规定防护。用内衬塑料袋的木桶或纤维板桶包装。贮存于阴凉、干燥、通风处，注意防火、防潮。按一般化学品规定贮运。

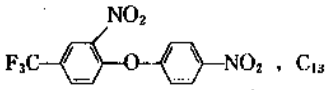
### 6.11.4.　用　途

对苯二酚二苄醚是橡胶中等强度的防老剂，特别适用于乳胶、海绵橡胶制品及浅色橡胶制品。使用中无刺激、不污染、不变色，即使在长期日光曝晒下也不变色。

中国的生产厂有南京助剂厂、江苏启东化工厂等厂。

## 6.12.　氟甲消草醚

氟甲消草醚 [14547-05-3] (fluorodifen)，学名 2-硝基-1-（4′-硝基苯氧基）-4-（三氟甲基）苯 [2-nitro-1-(4′-nitro phenoxy)-4-(trifluoromethyl) benzene]；fluorodiphen，preferan，soyex。



$C_{13}H_7F_3N_2O_5$，分子量 328.21。

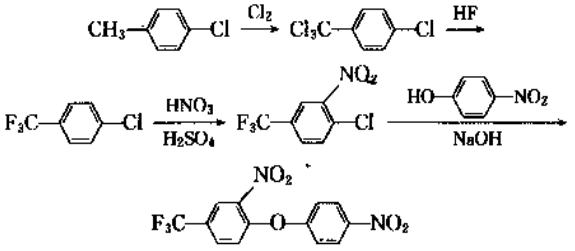
### 6.12.1.　物理性质

黄棕色结晶。熔点 93～94℃。20℃时的蒸气压为 $9.3\times10^{-6}$Pa。20℃时在下列溶剂中的溶解度分别为：水 2ppm，丙酮 75%（重量/体积），苯 52%（重量/体积），二氯甲烷 68%（重量/体积），异丙醇 12%（重量/

体积)。

### 6.12.2. 生产方法

以对氯甲苯为起始原料经氯化、氟化、再经硝化、缩合制得：



6.12.2.1. 对氯三氯甲苯的制备　将506g(4mol)对氯甲苯加热至80～90℃，通入氯气，用高压汞灯光照射，维持110～130℃反应5～10h。用氮气吹扫余氯及溶解的氯化氢气体，得浅黄色透明液体，密度达1.4881g/cm³，为纯度96～97%的对氯三氯甲苯。

6.12.2.2. 对氯二氟甲苯的制备　将460g(2mol)对氯三氯甲苯和100g(5mol)无水氟化氢和少量催化剂加至高压釜中，于50～60℃反应5～10h，取出反应液，洗涤、干燥，常压下蒸馏，收集135～136℃馏分，得纯度为97%以上的对氯二氟甲苯。

6.12.2.3. 3-硝基-4-氯三氟甲苯的制备　先将密度为1.83g/cm³的浓硫酸1kg加至反应釜内，低温下边搅拌边缓慢地滴加密度为1.40g/cm³的浓硝酸210g。滴加完毕，升温至55～60℃，小心滴加361g对氯二氟甲苯，滴加时的反应温度维持在55～60℃之间。滴加毕，冷却至室温，分离、水洗、干燥，得纯度为95%的3-硝基-4-氯三氟甲苯。

6.12.2.4. 氟甲消草醚的制备　将14g对硝基苯酚、6.1g氢氧化钾、50ml极性溶剂及22.6g 3-硝基-4-氯三氟甲苯搅拌加热，回流3～5h，脱溶剂得块状物。水洗，过滤得粗产品。经95%乙醇重结晶，得浅黄色针状晶体，即为成品。

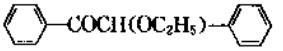
### 6.12.3. 毒　性

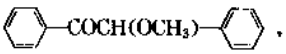
大白鼠经口 $LD_{50}$ 为9000mg/kg，经皮 $LD_{50}$ 大于3000mg/kg。

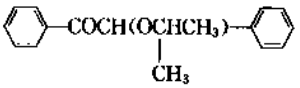
### 6.12.4. 用　途

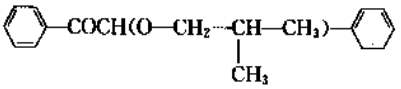
为触杀型芽前或芽后除草剂。适用于大豆、花生、水稻田除草，持效8～12星期。

## 6.13. 苯偶姻醚类

苯偶姻乙醚 [574-09-4] (benzoin ethyl ether)[66～69]，又名安息香乙醚，2-乙氧基-2-苯基苯乙酮(2-ethoxy-2-phenylacetophenone)，2-乙氧基-1,2-二苯基-1-乙酮(2-ethoxy-1,2-diphenyl-1-ethanone)。  ，$C_{16}H_{16}O_2$，分子量240.30。

苯偶姻甲醚 [3524-62-7] (benzoin methyl ether)  ，$C_{15}H_{14}O_2$，分子量226.28。

苯偶姻异丙醚 (benzoin iso-propyl ether)  ，$C_{17}H_{18}O_2$，分子量254.33。

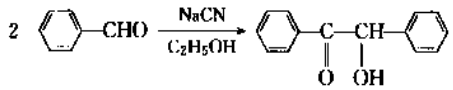
苯偶姻异丁醚 [22499-12-3] (benzoin iso-butyl ether)  ，$C_{18}H_{20}O_2$，分子量268.36。

### 6.13.1. 物理性质

苯偶姻醚类的物理性质见表30。

### 6.13.2. 生产方法

以苯甲醛为起始原料，经安息香缩合反应得苯偶姻，再经乙醇醚化得苯偶姻乙醚：



安息香，苯偶姻 (benzoin) [119-53-9]

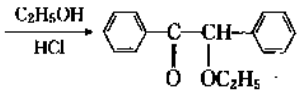


表30　苯偶姻醚类的物理性质

| 名　称 | 性　状 | 熔　点,℃ | 沸　点,℃ | 相对密度 $d_4^{20}$ | 折射率 $n_D^{20}$ | 溶解性能 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 苯偶姻乙醚 | 白色或浅黄色结晶 | 62 | 194～195$^{2.67kPa}$ | 1.1016$^{17/4}$ | 1.5727$^{17}$ | 溶于醇、醚和苯，不溶于水 |
| 苯偶姻甲醚 | 白色或浅黄色针状结晶 | 49～50 | 188～189$^{2kPa}$ | 1.1278$^{14/4}$ | | |
| 苯偶姻异丙醚 | 白色或淡黄色结晶 | 72～75(77～81) | | | | 溶于有机溶剂，微溶于水 |
| 苯偶姻异丁醚 | 淡黄色液体 | | 187～189 ($133^{66.7Pa}$含量为90%的商品) | 0.985 | 1.5485 | 溶于乙醇、丙酮、氯仿、苯，不溶于水 |

6.13.2.1. 苯偶姻的制备　苯甲醛的乙醇溶液中加入氰化钠，加热煮沸回流，即生成苯偶姻。氰离子为一特殊催化剂，可使同一种或不同两种的混合芳醛进行安息香缩合。

将苯甲醛溶于乙醇，用氢氧化钠溶液调节 pH 值至 7～8，加入 3%的氰化钠溶液，在 75～80℃下回流 0.5h，降温至 10℃以下过滤，滤饼洗至无氰根并吸干，得苯偶姻，收率在 90%以上。

6.13.2.2. 苯偶姻乙醚的制备　苯偶姻与无水乙醇缩合得苯偶姻乙醚。每吨产品消耗苯甲醛 1500kg，无水乙醇 3900kg。用相同的方法可以由苯偶姻分别与甲醇、异丙醇及异丁醇缩合得相应的醚。

### 6.13.3. 包装与贮运

除苯偶姻异丁醚为液体罐装外，其余均为粉末，用塑料袋外加木箱包装。避光保存。按一般化学品规定贮运。

### 6.13.4. 毒性与防护

低毒，对人体无直接或间接危害。

苯偶姻及其醚为化学合成品，勿与天然安息香及其衍生物混淆。不能作吸入剂或口服祛痰剂。

### 6.13.5. 生产概况

日本生产苯偶姻醚的厂家有和光纯药公司、精工化学公司、大阪有机公司和黑金化成公司等四家。近年来斯托弗-日本合资公司所建的厂以生产苯偶姻异丁醚为主。日本国内产量不敷需要，尚需一定量进口。

中国的生产厂家有上海淮海制药厂、北京化工厂、天津市化学试剂一厂、上海试剂三厂、广州化学试剂厂、成都化学试剂厂、江苏省金坛县第二化工厂等厂。

### 6.13.6. 用　途

苯偶姻乙醚主要用于感光性树脂用的光增感剂，也用于照相凹版油墨、光固化型涂料等。尤其最近用于速干性涂料。需求量低于苯偶姻异丁醚和苯偶姻异丙醚。作为光增感剂，在性能方面苯偶姻乙醚最佳，其次为苯偶姻异丙醚和苯偶姻异丁醚；在产品的稳定性方面以苯偶姻异丁醚为最佳。

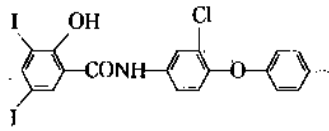
苯偶姻甲醚的用途与苯偶姻乙醚相同，因稳定性低于苯偶姻乙醚、异丙醚和异丁醚在逐渐被淘汰。

苯偶姻异丙醚的用途与苯偶姻乙醚相同，性能和需求量均处于苯偶姻异丁醚和苯偶姻乙醚之间。

苯偶姻异丁醚的用途与苯偶姻乙醚相同，性能略低于苯偶姻乙醚，稳定性和需求量均大于苯偶姻乙醚。

## 6.14. 碘柳醚

碘柳醚 [22662-39-1] (rafoxanide)[70~76]，学名 2-羟基-3,5-二碘-3-氯-4′-（对氯苯氧基）水杨酰苯胺 [2-hydroxy-3,5-diiodo-3-chloro-4′-(*p*-chlorophenoxy) salicylanilide]，又名 flukanide，ranide，MK990。




$C_{19}H_{11}Cl_2I_2NO_3$，分子量 626.01。

### 6.14.1. 物理性质

碘柳醚为结晶性粉末。可溶于丙酮、乙腈，不溶于水。熔点 168～170℃。

### 6.14.2. 制备方法

以 3,5-二碘水杨酸为起始原料，在氧氯化磷作用下与 3-氯-4（对氯苯氧基）苯胺缩合制得。中间体 3,5-二碘水杨酸可由水杨酸与氯化碘作用得到。3-氯-4-（对氯苯氧基）苯胺由对氯苯酚在氢氧化钾作用下与 3,4-二氯硝基苯缩合，然后经雷尼 Ni（Raney Ni）还原制得（见反应式 I）。

### 6.14.3. 毒　性

本品耐受性好，绵羊可耐受 60mg/kg，增大剂量至 150mg/kg 时，有严重反应，但未出现死亡，故其极限剂量为 150mg/kg，是治疗剂量的 15～20 倍（参考 6.15.4. 绵羊肝片吸虫病用药量）。

### 6.14.4. 用　途

碘柳醚有抗肝片吸虫作用，是控制牛、羊肝片吸虫病、大片吸虫成虫和幼虫病的高效药物。对 2～3 周龄的绵羊、牛的大片吸虫减虫率为 100%；对 4～8 周龄绵羊和牛肝片吸虫减虫率达 98%以上。用药期间，既不引起慢性胆管炎和钙质的沉着，也不引起严重的慢性肝间质炎。对捻转血矛线虫成虫，羊鼻蝇幼虫（第 1～3 期）也显示高效，给药后可将鼻蝇幼虫排出体外，或使虫体崩溃。其用量如下：

绵羊大片吸虫幼虫病：口服 10～20mg/kg

绵羊肝片吸虫病：口服 4～8mg/kg

牛肝片吸虫幼虫病：口服 10～20mg/kg

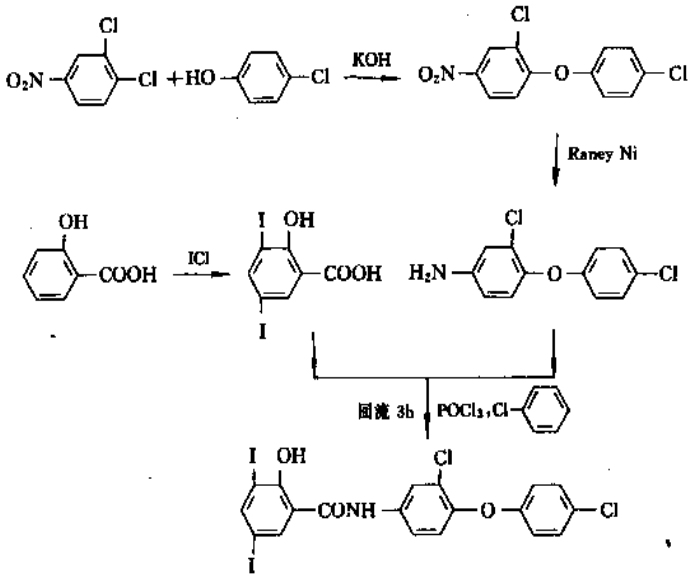
羊鼻蝇病：按 7.5mg/kg 单剂口服

捻转血矛线虫病：按 7.5mg/kg 给药。

该药是 Merck Sharp & Dohme 公司创制。制剂为口服水混悬剂。

## 6.15. 双胺酚醚

双胺酚醚 [36141-82-9] (diamphenethide)[77~84]，学名 β,β′-双(4-乙酰氨基苯氧基)乙醚 [β,β′-bis-(4-aceta-



反应式 I

midophenyloxy) ethyl ether]，又名 acemidophen，diamfenetide，coriban。

$CH_3CONH-C_6H_4-OCH_2CH_2OCH_2CH_2O-C_6H_4-NHCOCH_3$

$C_{20}H_{24}N_2O_5$，分子量 372.42。

### 6.15.1. 物理性质

双胺酚醚为白色或浅黄色结晶性粉末。微溶于乙醇，不溶于水。熔点 142℃。

### 6.15.2. 生产方法

以乙酰氨基苯酚为原料，与 β,β′-二氯乙醚或与 $CH_3-C_6H_4-SO_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2OSO_2-C_6H_4-CH_3$ 在二甲亚砜中缩合制得。

$$2CH_3CONH-C_6H_4-OH + ClCH_2CH_2OCH_2CH_2Cl \xrightarrow{NaOH} CH_3CONH-C_6H_4-OCH_2CH_2OCH_2CH_2O-C_6H_4-NHCOCH_3$$

β,β′-二氯乙醚由氯乙醇经浓硫酸脱水制得。转化率 20～25%。也可由双甘醇经吡啶催化，与氯化亚砜反应制得，收率为 65%。

$$HOCH_2CH_2OCH_2CH_2OH \xrightarrow[\text{吡啶}]{SOCl_2} ClCH_2CH_2OCH_2CH_2Cl$$

### 6.15.3. 毒　性

双胺酚醚毒性低，耐受性好，其治疗指数较现有其他抗肝片吸虫幼虫药为高。小鼠经口、经皮下、腹腔给药 $LD_{50}$ 均大于 3,000mg/kg；绵羊以 400～1,600mg/kg 剂量给药，只有少数发生死亡、脱毛和暂时性视觉障碍。对泌乳期、妊娠期及虚弱的家畜无不良影响，对产乳量和乳质亦无影响。

### 6.15.4. 用　途

双胺酚醚是抗肝片吸虫幼虫新药，由英国巴勒斯-惠尔康（Burroughs-Wellcome）公司创制，已载入 1977 年版英国兽药典。它对 6 周龄以前的各期幼虫效果显著，减虫率几乎达 100%。增加剂量对成虫效果也颇满意。对绵羊、山羊、黄牛、水牛自然感染的大片形吸虫，按 100～150mg/kg 给药，虫卵逐渐减少，2 周后转阴性。

鉴于它对早期肝片吸虫幼虫显示高效，故使用得当，还可用作预防性药物。大剂量使用双胺酚醚（240～300mg/kg）时，对枝睾腔吸虫病亦有效，减虫率达 90%。

国外报道介绍，本品可与四咪唑、丙硫苯咪唑并用，或与其他药物配成复方制剂使用。

治疗牛、羊肝片吸虫幼虫病，单剂口服 100mg/kg。预防绵羊肝片吸虫病，10mg/（kg·d），连用 14～21d。预防牛肝片吸虫病，30mg/（kg·d）。

所用剂型为水混悬液（18%），粒度为 3～6μm。

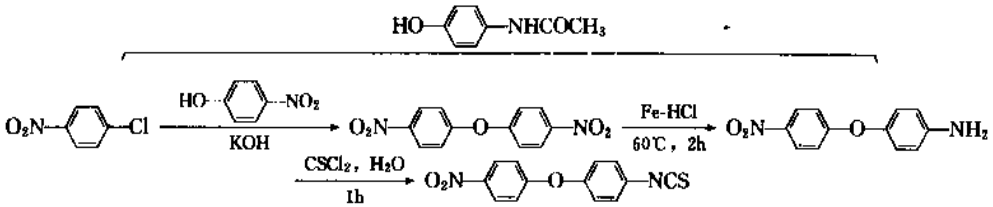
## 6.16. 硝硫氰醚

硝硫氰醚 [35160-05-5]（nitroscanate）[85～88]，学名 1-异硫氰基-4-(4-硝基苯氧基) 苯 [1-isothiocyanate-4-(4-nitrophenoxy) benzene]；又名 cantrodifen，lopatol，CGA 23654。

$O_2N-C_6H_4-O-C_6H_4-NCS$，$C_{13}H_8N_2O_3S$，分子量 272.27。

### 6.16.1. 物理性质

硝硫氰醚为晶体。熔点 107～113℃（124～125℃）。溶于丙酮，不溶于水。



反应式 I

### 6.16.2. 制备方法

以硝基氯苯为原料，在氢氧化钾作用下，与硝基苯酚缩合得 1-(4-硝基苯氧基)-4-硝基苯，经铁粉还原成 1-(4-氨基苯氧基)-4-硝基苯（该中间体也可由对硝基氯苯与扑热息痛缩合制得），最后与硫光气或五硫二磷反应制得（反应式 I）。

### 6.16.3. 用 途

硝硫氰醚为驱绦虫新药，对细粒棘球绦虫成虫和蚴虫均有显著药效，驱虫率达 92.6%。此外，对线虫、血吸虫亦有良好效果。

对于细粒棘球绦虫蚴虫病，口服 400mg/kg。对于血吸虫病，口服 60～80mg/kg。

其制剂为水混悬剂，含量为 25%。将本品制成 5μm 以下的粒度，其生物利用度比粗粉有明显提高，降低剂量，药效不受影响，且动物对药物的耐受性也有所改善。

## 7. 毒性与安全

除在每种具体醚中已详细介绍各自的毒性与安全因素外，此处再作一综合叙述。

醚类虽不是特别危险的化学品，但使用时应注意防火、毒性及某些意外事故。

因为醚在空气中易燃，对它们的闪点和燃点要有充分的认识和估计。可燃性液体的闪点和燃点表明其发生爆炸或火灾可能性的大小，对运输、贮存和使用的安全有着极大的关系。表 31 列出了常见醚的闪点和燃点。

表 31 常见醚的闪点和燃点[89]

| 醚 | 闪 点，℃ | 燃 点，℃ |
|---|---|---|
| 乙 醚 | −45 | 180 |
| 二异丙醚 | −28 | 443 |
| 正 丁 醚 | 25 | 194 |
| 二乙烯基醚 | −30 | 360 |
| 二 噁 烷 | 12 | 180 |
| 四氢呋喃 | −14 | 321 |

表中列出燃点最低的两种醚，乙醚和二噁烷。

醚类与人的皮肤接触易被吸收。吸入后会引起昏迷、乏力及各种症状，过量乃至死亡。

醚类有轻微刺激性味道，人吞服 30～60ml 有致命危险[90]；吸入大量 2-甲氧基乙醇 ($CH_3OCH_2CH_2OH$) 会中毒致死[91]。

醚类与人的皮肤长期或反复接触，可引起细胞组织脱脂、脱水而刺激皮肤。二噁烷和 1-烯丙基-3,4-亚甲基二氧苯（又名黄樟脑，黄樟素）已被 OSHA（美国职业安全及卫生管理局）定为致癌物。

吸入是醚类进入人体的最主要途径，多数醚会引起麻醉、刺激鼻腔、咽喉及口腔粘膜，造成慢性和急性中毒。通常醚类抑制中枢神经系统，所以乙醚和乙烯基醚常用作麻醉剂。

检定醚的过氧化物的存在及其浓度的物理和化学方法见文献 [92]。

## 8. 应 用

脂肪族醚用于有机反应和萃取，用作增塑剂、其他化合物的赋形剂及麻醉剂。

醚一般不溶于水，但能溶解多数有机化合物，广泛用于涂料、油漆和除漆剂。是橡胶、树脂、蜡、润滑油等的高沸点溶剂。

某些醚的蒸气对昆虫有毒杀作用，故常用作农业杀虫剂、熏蒸剂。

较低分子量的工业醚是工业上最廉价、最常用的醚。

芳醚具有特殊的香味，故有些品种可用于香料工业。

由于芳醚具有对热稳定的特点，有些高沸点芳醚可用作热载体，如二苯醚等。

许多芳醚可作为有机中间体用于有机合成、合成染料、农药、医药等。还有些芳醚（如愈疮木酚等）可用作食品的保护剂和抗氧剂。

## 9. 硫 醚

醚分子中的氧原子被硫原子所代替的化合物叫做硫醚 (thioether)。硫醚可用通式 R—S—R′、R—S—Ar、Ar—S—Ar′来表示。

硫醚的分类与醚相同，命名与醚相似，只要在醚字前面加一个“硫”字。例如：

$C_2H_5$—S—$C_2H_5$　　$CH_3$—S—$CH(CH_3)_2$

乙硫醚 (diethyl thioether)　　甲异丙硫醚 (methyl-isopropyl thioether)

$CH_2=CH-S-CH_2CH=CH_2$

烯丙基乙烯基硫醚

(allyl vinylthioether)

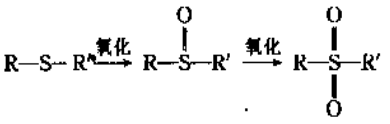
## 9.1. 性 质

低级硫醚为无色液体，有臭味，中高级硫醚为固体。沸点比相应的醚为高，例如 $CH_3OCH_3$ 的沸点为 −23.6℃，而 $CH_3SCH_3$ 的沸点则为 37.6℃。不溶于水，不能与水形成氢键。

硫醚的性质相当稳定，但易被氧化。

### 9.1.1. 氧化反应

常温下，硫醚可被浓硝硫、三氧化铬或过氧化氢氧化生成亚砜 (sulfoxide)；加热时，硫醚可被发烟硝酸、过氧化氢-冰醋酸、高锰酸钾氧化生成砜 (sulfone)：



硫醚　　亚砜　　砜

工业上，最重要的亚砜和砜是二甲亚砜和环丁砜。

二甲亚砜 (dimethyl sulfoxide)，简写为 DMSO，$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{S}-CH_3$ 或表示为 $CH_3-\overset{\overset{O^-}{|}}{S^+}-CH_3$，是无色具有强极性的液体，沸点 189℃。既可与水混溶，吸湿性很强，又可以溶解多种有机化合物和无机盐；它既是一种重要的极性非质子溶剂，广泛应用于工业(例如石油和高分子工业的优良溶剂)和实验室，又是一个重要试剂，用于有机合成；也用作脱硫剂。

环丁砜 (sulfolane，tetramethylene sulfone)，$CH_2-CH_2$ 或表示为 $CH_2-CH_2$，是无色低熔点固体，熔点 27.5℃，沸点 285℃，所以有时也是无色透明液体。无腐蚀性。对芳香族化合物的溶解度特大。溶解于水，也是一个重要的极性非质子溶剂而广泛应用于工业。它是吸收 $CO_2$、$H_2S$、RSH 等气体的净化剂。

苯丙砜 (phenyl propyl sulfone) $C_6H_5-SO_2-C_3H_7$，是一个治疗麻疯病的药物。

### 9.1.2. 锍盐的生成

硫醚与卤烷作用生成锍盐：

$$R-\ddot{S}-R'+R''X\longrightarrow[\ R-\overset{\overset{R''}{|}}{\ddot{S}}-R'\ ]^+X^-$$

锍盐较稳定，易溶于水，能导电，在水中离解生成 $[\ R-\overset{\overset{R''}{|}}{S}-R'\ ]^+$ 和 $X^-$ 离子。

### 9.1.3. 分解反应

硫醚和硫醇相似，可发生氢解反应和热解反应，工业上借此进行脱硫：

$$C_2H_5-S-C_2H_5\ \begin{cases}\xrightarrow[340\sim400℃]{2H_2,\ 钼酸钴} 2C_2H_6+H_2S\\ \xrightarrow{400℃} 2CH_2=CH_2+H_2S\end{cases}$$

## 9.2. 制备方法

硫醚的制法与醚相似。

单硫醚可由硫化钾与卤代烷或烷基硫酸酯作用来制备：

$$2CH_3I+K_2S\xrightarrow{\triangle}(CH_3)_2S+2KI$$

$$2(CH_3)_2SO_4+K_2S\xrightarrow{\triangle}(CH_3)_2S+2CH_3OSO_2OK$$

单硫醚和混硫醚均可以采用 Williamson 法进行合成：

$$CH_3CH_2SH+NaOH\longrightarrow CH_3CH_2S^-Na^++H_2O$$

$$CH_3CH_2CH_2Br+CH_3CH_2S^-\xrightarrow{S_N2}CH_3CH_2CH_2SCH_2CH_3+Br^-$$

## 9.3. 硫醚代表物

### 9.3.1. 二乙硫醚

二乙硫醚 [597-35-3] (diethyl thioether)[93~96]，又名乙硫醚 (ethyl sulphide)、硫代乙醚 (thioethyl ether)、硫二乙烷 (1,1-thiobisethane)。

$C_2H_5SC_2H_5$　$C_4H_{10}S$，分子量 90.19。

9.3.1.1. 物理性质　无色油状液体。凝固点 −102.05℃ (−99.5℃)，沸点 92℃。相对密度 $d_4^{20}$ 0.837。折射率 1.4423。闪点 −9℃。能与醇、醚混溶，不溶于水。易燃。

9.3.1.2. 制备方法　由硫酸钾乙酯与硫化钾加热，经蒸馏而得：

$$2C_2H_5OSO_2OK+K_2S\xrightarrow{\triangle}C_2H_5SC_2H_5+2K_2SO_4$$

粗乙硫醚经蒸馏可得纯度为 99%以上的产品。纯度为 99.8%的乙硫醚可由下法获得：将 1mol 氯化汞加至 1250ml 乙醇中，再滴加 0.5mol 乙硫醚。乙硫醚与氯化汞形成络合物，络合物进行重结晶后，加入含有盐酸的水中，加热分离出乙硫醚，经水洗、氯化钙干燥即得纯品。

9.3.1.3. 用途　二乙硫醚为有机化合物、树脂、无水天然盐的溶剂，也用于金、银的电镀和有机合成。

### 9.3.2. 羟基乙硫醚

羟基乙硫醚 [110-77-0] (β-hydroxydiethyl sulfide)[97]又名α-乙巯基醚 (α-ethylmercaptoether)，乙基2-羟基乙基硫醚 (ethyl 2-hydroxyethyl sulfide)，2-乙硫基乙醇[2-(ethylthio)ethanol]。$CH_3CH_2SCH_2CH_2OH$，$C_4H_{10}OS$，分子量106.19。

9.3.2.1. 物理性质　羟基乙硫醚为无色液体。沸点184.5℃，99℃ (3.733kPa)。相对密度 $d_{20}^{20}$ 1.015～1.025。易溶于水，在水中的溶解度为26%，在饱和食盐水中的溶解度为1.9%，也易溶于有机溶剂。在空气中逐渐氧化成砜，高温能聚合。在碱性溶液中易水解。

9.3.2.2. 生产方法　2-氯乙醇与乙硫醇钠反应制得：

$$ClCH_2CH_2OH+CH_3CH_2SNa \xrightarrow{NaCl} CH_3CH_2SCH_2CH_2OH$$

将氢氧化钠溶液加至反应锅内，搅拌降温，当温度降至10℃以下时，缓缓加入乙硫醇，反应温度不超过25℃，静置分层，取出下层为乙硫醇钠溶液。将其加热至40℃，加入氯乙醇和食盐，控温在70～80℃，投料后继续反应1h。冷至50℃，静置分出下层废水。所得粗产品进行减压精馏，得羟基乙硫醚纯品。

羟基乙硫醚为有毒产品。

中国天津农药厂生产该产品。

9.3.2.3. 用途　羟基乙硫醚为农药内吸磷、甲基内吸磷的中间体，也是精细化学品的中间体。

### 9.3.3. 4,4′-二羟基二苯基硫醚

4,4′-二羟基二苯基硫醚 [2664-63-3] (4,4′-dihydroxy diphenyl thioether)[98～100]，又名4,4′-二羟基二苯基硫醚(4,4′-dihydroxydiphenyl sulfide)，4,4′-硫化二苯酚 (4,4′-thiobisphenol)，二 (4-羟基苯基) 硫醚 (di (4-hydroxyphenyl) sulfide)。HO—C$_6$H$_4$—S—C$_6$H$_4$—OH，$C_{12}H_{10}O_2S$，分子量218.28。

9.3.3.1. 物理性质　叶状结晶。熔点151℃。易溶于热水、乙醇和乙醚。

9.3.3.2. 生产方法　由苯酚与二氯化硫反应制得：

$$2\ C_6H_5OH \xrightarrow[CCl_4]{SCl_2} HO-C_6H_4-S-C_6H_4-OH$$

9.3.3.3. 用途　用于有机合成，农药双硫酐的中间体。

### 9.3.4. 对氯苯氯甲基硫醚

对氯苯氯甲基硫醚 [7205-90-5] (chloromethyl 4-chlorophenyl sulfide)，Cl—C$_6$H$_4$—S—$CH_2Cl$，$C_7H_6Cl_2S$，分子量193.09。

9.3.4.1. 物理性质　对氯苯氯甲基硫醚为透明液体。沸点128～129℃ (1.6kPa)。密度1.346g/cm$^3$。折射率1.6055。

9.3.4.2. 生产方法　由对氯苯硫酚与甲醛和盐酸反应制得：

$$Cl-C_6H_4-SH + HCHO + HCl \longrightarrow Cl-C_6H_4-SCH_2Cl$$

在500l搪玻璃反应釜中加入35%浓盐酸200kg，在搅拌下缓缓加入30%甲醛30kg，约20min加完。再继续搅拌15min。加热至40℃，滴加对氯苯硫酚的苯溶液85kg，加完后升温至55℃反应2h。冷却至30℃，静置分层，上层为硫醚用水洗涤二次，减压下蒸去苯，即得对氯苯氯甲基硫醚。

9.3.4.3. 用途　杀虫剂二硫磷的中间体。

此外，尚有烯丙基硫醚[592-88-1](allyl sulfide，diallyl sulfide)

$CH_2=CH-CH_2SCH_2-CH=CH_2$ $C_6H_{10}S$，分子量114.21。

自然界存在于大蒜油中，又称为合成大蒜素。

## 10. 冠　醚

王冠化合物是一类大杂环化合物。在杂环内一般含有重复的{ Y $CH_2-CH_2$ }$_n$单元，其中Y是杂原子，如氧、氮、硫等。环内的杂原子可以是相同的，也可以是不相同的。有单环王冠化合物，也有多环王冠化合物(见图6)。

环中的杂原子都是氧原子时，则属于醚类，这些分子的立体形像与王冠十分相似，所以把这类环状化合物统称为王冠醚，简称冠醚 (crown ethers)。若冠醚分子中部分氧原子被氮或硫原子取代，则称作氮杂冠醚、硫杂冠醚或氮硫杂冠醚。冠醚环上还可以含有各种取代基团，例如，芳香环、氢化芳香环、杂环、烃基、卤素等；除了只含醚键的以外，还有含酯基、酰氨基、亚氨基、肟基、β-二酮基的。根据所含取代基的种类，冠醚可分为脂肪冠醚、芳香冠醚、脂环冠醚、杂环冠醚等。

在多环冠醚化合物中，除了分子内含有相互隔离的复数冠醚环的化合物外，多是以N原子为桥头的笼状二环或三环冠醚，这类化合物叫作窝穴体 (cryptands)。窝穴体形成络合物的能力比单环冠醚强，而且选择性和稳定性高。它的络合物叫作窝穴物 (cryptates)。窝穴体由于桥头氮原子有内 (endo) 和外 (exo) 两种构型，因此有内-内 (endo-endo)、外-外 (exo-exo) 和内-外 (endo-exo) 这三种异构体。它们在溶液中是相互处于动态平衡关系。

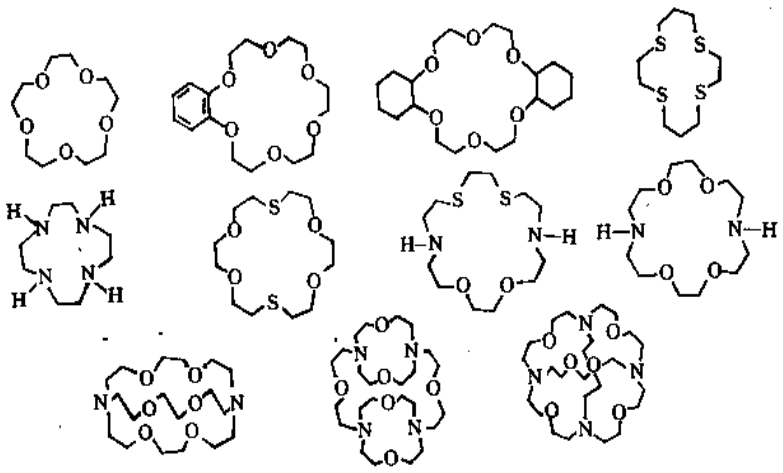
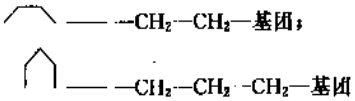
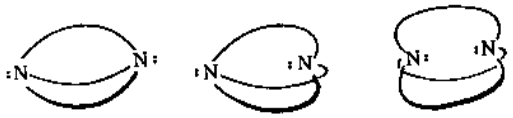
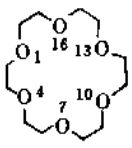


图6　王冠化合物举例

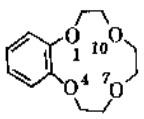


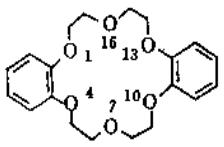

冠醚化合物的命名[101,102]，若采用IUPAC规则命名，它的特点是严格、明确、能反映出结构特点，但比较繁杂，使用不方便。为了简化冠醚的命名，C. J. Pedersen根据冠醚化合物外形上类似王冠的特征规定了一种很简单的命名规则（也叫习惯命名法）。这种名称是由冠醚环上取代基团的数量和种类、冠醚环的总原子数、类别名"王冠"和冠醚环中氧原子的数目等部分，按顺序用连接号组成。例如：



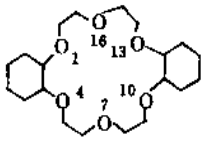
IUPAC名称：1,4,7,10,13,16-六氧杂环十八烷
1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclooctadecane
习惯名称：18-王冠-6或18-冠-6



IUPAC名称：2,3-苯并-1，4，7，10-四氧杂环十二-2-烯
2,3-benzo-1,4,7,10-tetraoxacyclododeca-2-ene
习惯名称：苯并-12-冠-4



IUPAC名称：2,3,11,12-二苯并-1,4,7,10,13,16-六氧杂环十八-2,11-二烯
2,3,11,12-dibenzo-1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclooc tadeca-2,11-diene
习惯名称：二苯并-18-冠-6



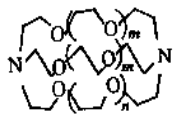
IUPAC名称：2，3，11，12-二环己并-1，4，7，10，13，16-六氧杂环十八烷
2,3,11,12-dicyelohexano-1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclooct adecane
习惯名称：二环己并-18-冠-6

在以上四例中IUPAC名称是参照CCS（中国化学会）命名原则来命名的。

对于氮杂冠醚和硫杂冠醚等化合物常使用习惯名称，例如：18-二氮杂冠-6，但很难甚至不可能表示杂原子的准确位置，使用IUPAC规则命名更恰当。

对于窝穴体也多用习惯名称。它们的命名规则是在"窝穴"这个类名后的方括号中，按数目字由大到小的顺

序列出各个桥链中所含氧原子的数目。例如：



$m=0$，$n=1$ 时，叫窝穴 [2,1,1]
$m=1$，$n=0$ 时，叫窝穴 [2,2,1]
$m=1$，$n=1$ 时，叫窝穴 [2,2,2]

## 10.1. 物理性质[101,103,104]

各种类型的冠醚在室温下均是液体或固体，其中脂肪冠醚是无色粘稠液体或低熔点固体，芳香冠醚是无色结晶体，窝穴体是油状液体或低熔点固体。

冠醚一般能溶解在许多有机溶剂中(如四氢呋喃、二氯甲烷、三氯甲烷、乙腈、醋酸乙酯、苯等)，但因类型不同在溶剂中溶解度也有所不同。芳香冠醚在室温下难溶于水、醇和常用有机溶剂，较易溶于二氯甲烷、三氯甲烷、吡啶、甲酸等中。脂环冠醚比对应的芳香冠醚的溶解度大，较易溶于水、醇、芳烃，甚至可溶于石油醚中。窝穴体易溶于水和大多数有机溶剂。

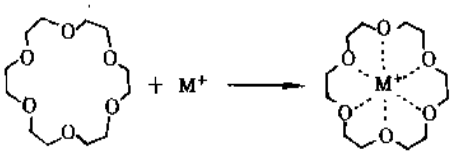
冠醚一般有良好的热稳定性。然而，因冠醚分子中有醚键，在高温和熔融状态下会被空气中的氧所氧化，因此高温处理冠醚时，应在氮气保护下进行。常见冠醚的物理性质在表 32 中列出。

## 10.2. 化学性质[102,108~113]

冠醚的化学性质与普通醚相似，是比较稳定的化合物。由于冠醚具有大环聚醚结构使它表现出一种突出的特性，即可以与金属盐、铵盐或有机离子化合物的阳离子形成稳定的络合物。

### 10.2.1. 与阳离子形成络合物

冠醚的最重要特性是它能作为“主体”分子与作为“客体”的金属离子和铵离子等形成稳定的主-客体络合物。这种络合物是由阳离子与冠醚分子中氧原子的未共用电子对之间借静电离子-偶极作用而形成的。氧原子的未共用电子对向着环的内侧，与阳离子保持均等距离，因此对形成络合物的熵是有利的。



冠醚可以与多种金属离子（$Li^+$、$Na^+$、$K^+$、$Rb^+$、$Cs^+$、$Cu^{2+}$、$Ag^+$、$Au^+$、$Ca^{2+}$、$Sr^{2+}$、$Ba^{2+}$、$Cd^{2+}$、$Hg^{2+}$、$Tl^+$、$Sn^{2+}$、$Pb^{2+}$、$Mn^{2+}$、$Co^{2+}$、$Ni^{2+}$、镧系元素、锕系元素）和铵离子（$NH_4^+$、$RNH_3^+$）等形成络合物。制备和分离冠醚络合物最常用的方法是将冠醚与盐溶液或盐的悬浮液在搅拌下加热，过滤后冷却，将析出的络合物滤出即可。用这种方法可制备出一些典型冠醚与金属盐形成的结晶络合物（见表 33）。

从表 33 中看出络合物组成（冠醚与盐的摩尔比）并不永远是 1∶1，有些是 2∶1 或 3∶2。可以设想在这些络合物中阳离子的直径较冠醚的空穴大时，它们才可能具

表 32　常见冠醚的物理性质[105~107]

| 冠醚名称 | CAS 登录号 | 分子式 | 分子量 | 外　观 | 熔　点 ℃ | 沸　点 ℃ | 相对密度 $d_4^{20}$ | 折射率 $n_D^{20}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 12-冠-4 | [294-93-9] | $C_8H_{16}O_4$ | 176.21 | 无色液体 | 16 | 61～70 (0.066kPa) | 1.089 | 1.4630 |
| 15-冠-5 | [33100-27-5] | $C_{10}H_{20}O_5$ | 220.27 | 无色粘稠液体 | | 100～135 (0.026kPa) | 1.109 | 1.4650 |
| 18-冠-6 | [17455-13-9] | $C_{12}H_{24}O_6$ | 264.32 | 无色结晶 | 42～45 | | | |
| 苯并-15-冠-5 | [14098-44-3] | $C_{14}H_{20}O_5$ | 268.31 | 无色结晶 | 78～80 | | | |
| 苯并-18-冠-6 | [14098-24-9] | $C_{16}H_{24}O_6$ | 312.37 | 无色结晶 | 43～45 | | | |
| 二苯并-18-冠-6 | [14187-32-7] | $C_{20}H_{24}O_6$ | 360.41 | 无色细针状结晶 | 163～164 | | | |
| 二环已基-18-冠-6 (异构物的混合物) | [16069-36-6] | $C_{20}H_{36}O_6$ | 372.50 | 无色结晶 | 38～53 | | | |
| 二苯并-24-冠-8 | [14174-09-5] | $C_{24}H_{32}O_8$ | 448.52 | 白色结晶 | 103～104 | | | |
| 二环已基-24-冠-8 | [17455-23-1] | $C_{24}H_{44}O_8$ | 460.61 | 无色粘稠液体 | | | 1.102 | 1.4880 |

表 33　典型冠醚与盐形成结晶络合物[101,108,114,115]

| 冠　　醚 | 熔　点,℃ | 盐 | 熔　点,℃ | 冠醚/盐（摩尔比） | 络合物熔点,℃ |
|---|---|---|---|---|---|
| 二苯并-14-冠-4 | 150～152 | LiSCN | | 1∶1 | 300 |
| 苯并-15-冠-5 | 79～79.5 | $AgNO_3$ | 210 | 1∶1 | 134～135 |
| | | NaSCN | 323 | 1∶1 | 162～165 |
| | | KSCN | 175 | 2∶1 | 176 |
| | | $NH_4SCN$ | 149 | 2∶1 | 131～132 |
| 二苯并-18-冠-6 | 164 | $LiI_3$ | | 1∶1 | 134～139 |
| | | KI | 685 | 1∶1 | 232～234 |
| | | NaSCN | 323 | 1∶1 | 230～232 |
| | | $NaNO_2$ | 271 | 1∶1 | 154～157 |
| | | KSCN | 175 | 1∶1 | 248～249 |
| | | $NH_4SCN$ | 149 | 1∶1 | 187～189 |
| | | RbSCN | 195 | 1∶1 | 184～185 |
| | | RbSCN | 195 | 2∶1 | 175～176 |
| | | CsSCN | | 2∶1 | 146～147 |
| | | | | 3∶2 | 145～146 |
| 二环已基-18-冠-6 | 38～53 | KI | 685 | 1∶1 | 123～170 |
| | | KSCN | 175 | 1∶1 | 72～122 |
| | | $NH_4SCN$ | 149 | 1∶1 | 107～110 |
| 二苯并-24-冠-8 | 103～104 | KSCN | 175 | 1∶1 | 113～114 |
| 离穴[2,2,2] | 70～73 | $AgNO_3$ | 210 | 1∶1 | 200,分解 |
| | | NaI | 661 | 1∶1 | 280,分解 |
| | | KSCN | 175 | 1∶1 | 156～157 |
| | | RbSCN | 195 | 1∶1 | 163～164 |

有夹层（三明治）结构。这种设想已由 X 射线分析等方法证实。

10.2.1.1.　冠醚络合物的稳定性　冠醚与金属盐的络合反应是平衡反应。

$$L+M^+X^- \overset{K_1}{\rightleftharpoons} (LM)^+ + X^-$$

$$L+(LM)^+ \overset{K_2}{\rightleftharpoons} (L_2M)^+$$

式中的 $M^+X^-$ 和 L 分别表示金属盐和冠醚，$(LM)^+$ 和 $(L_2M)^+$ 分别表示 1∶1 和 2∶1（摩尔比）的络合物。在络合反应中平衡常数被定义为络合物在溶液中的稳定常数，它表示形成络合物的能力（程度）和稳定性。从热力学观点考虑稳定常数可看作是在络合反应中热值和熵变化的大小，因为形成的络合物的稳定性是随反应热值和熵增加而增高。络合物稳定常数可由比色滴定法、离子选择性电极的电位滴定法和光谱法测定。

影响络合物稳定性的因素很多，主要有下面几种。

(1) 冠醚分子中杂原子在空间形成的空穴大小，最好能与被络合金属离子的直径相匹配。这样形成的络合物最稳定，选择性也最好。如空穴太小，容纳不下金属离子，这样就容易形成夹层型络合物；相反，如果空穴太大，杂原子与金属离子键合作用太弱，络合物的稳定性也会降低。一般来说，14-冠-4 适于络合 $Li^+$，15-冠-5 适于络合 $Na^+$，18-冠-6 适于络合 $K^+$。碱金属离子直径和相应冠醚的空穴大小见表 34。

表 34　碱金属离子直径和冠醚空穴直径[108]

| 阳离子 | 离子直径,0.1nm | 冠醚 | 冠醚空穴直径,0.1nm① |
|---|---|---|---|
| $Li^+$ | 1.20 | 12-冠-4 | 1.2～1.5 |
| $Na^+$ | 1.90 | 15-冠-5 | 1.7～2.2 |
| $K^+$ | 2.66 | 18-冠-6 | 2.6～3.2 |
| $Rb^+$ | 2.96 | 21-冠-7 | 3.4～4.3 |
| Cs | 3.34 | 24-冠-8 | >4 |

① 数据下限由 Corey-Pauling-Koltun 模型估计而得，上限由 Fiseher-Hirschfelder-Taylor 模型估计而得。

由于存在上述空穴效应，冠醚与常见的其他类型的络合剂不同，它们具有独特的识别金属离子的能力。所以冠醚具有优良的选择性。

(2) 冠醚分子中杂原子的数量、共平面性、对称性和杂原子种类对冠醚的络合性能影响很大。一般来说，冠

醚分子中所含杂原子越多，杂原子共平面性越好，对称性越高，则该冠醚的络合能力越强。

杂原子的种类对络合物的稳定性影响更大。冠醚中杂原子与阳离子络合时，也遵守软硬酸碱规则。当然，这只是从杂原子种类的角度来考虑。络合物的稳定性与冠醚的整体结构也有一定关系，有些特定结构的含氧冠醚对过渡金属阳离子也有很好的络合能力。

(3) 冠醚因其结构不同，杂原子在空间振动范围也不同。因此有刚性强的冠醚和柔性大的冠醚之分。为了得到选择性高，冠醚应尽可能是刚性强的。但是，刚性强也意味着与阳离子交换速度慢。因此，在实际应用上，将在选择性和交换速度之间加以折衷考虑。

影响络合物稳定性的因素还很多，如被络合阳离子的电荷、结构，阴离子的种类和冠醚分子中的环数以及环上取代基团的类型等等。

10.2.1.2. 冠醚络合物的解络[116] 冠醚与阳离子络合后，还可以进行解络，解络方法一般有以下几种：

(1) 使用与阳离子络合作用更强的试剂，以释放出冠醚。

(2) 使用对冠醚溶解度较高的溶剂，把冠醚萃取出来。

(3) 酸化或改变其他条件也可以释放出冠醚。

(4) 冠醚一般较稳定，可用加热、减压蒸馏方法将它回收。

### 10.2.2. 增溶与相转移作用[117~119]

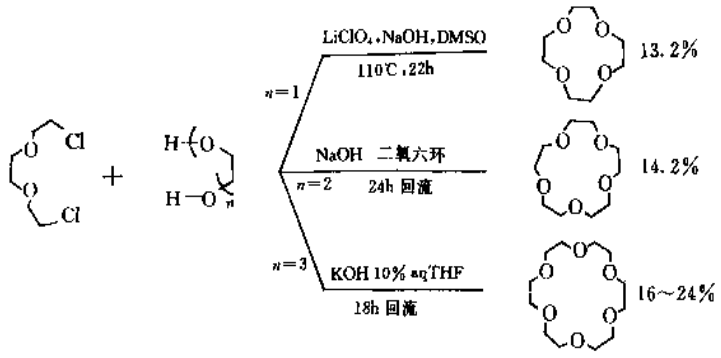
金属盐或碱的阳离子被络合在冠醚分子空穴中后，由于冠醚一般都具有脂溶性外壳，所以生成的络合阳离子与阴离子组成的离子对具有很好的脂溶性，从而使许多金属盐或碱溶于原来不溶的溶剂中。结果使金属盐或碱在有机溶剂中的溶解度大大增加，即所谓之冠醚有增溶作用。由于这种作用，冠醚能使金属盐从水相转移到有机相。这样即可以与有机相中的另一物质反应，得到产物。随着反应进行，冠醚还可以不断地将金属盐从水相转移到有机相，使反应不断进行。当金属盐或碱与冠醚络合而溶于有机溶剂后，阴离子与冠醚络合阳离子形成的离子对是比较松散的。在有机溶剂中，阴离子周围没有水分子存在，阴离子成为未溶剂化的“裸阴离子” (naked anion)，所以活性很高，具有很强的亲核性或碱性，从而降低了反应的活化能，使得本来在一般条件下不能或不易进行的许多反应不但成为可能，而且可以在温和条件下进行。能够产生“裸阴离子”也是冠醚作为相转移催化剂的一个特点。

## 10.3. 制备方法

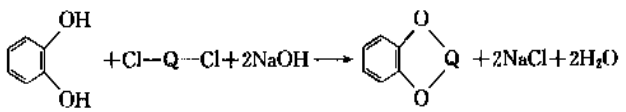
自1967年C. J. Pedersen在合成双酚-A时，偶然地得到了一种白色纤维状物质——二苯并-18-王冠-6，而且发现这种物质可以与碱金属及碱土金属形成稳定的络合物，以此为开端合成了一系列的冠醚。冠醚的合成方法很多，最常用的方法有下述几种。

### 10.3.1. 多甘醇或邻苯二酚与α,ω-二氯多甘醇醚反应(威廉森合成法)[101,103,120~123]

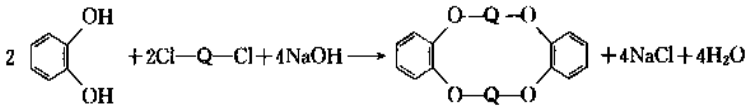
反应式中 Q与T——双官能团的基，一般是



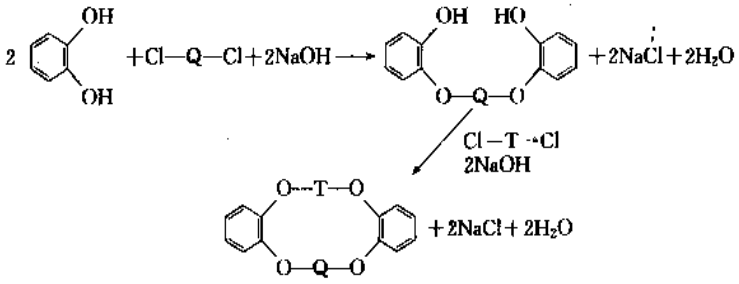

(1)



(2)



(3)



(4)

$\leftarrow CH_2CH_2O\rightarrow_n CH_2CH_2-$ ($n\geqslant 1$)。

从反应可以看出原料是用双官能团化合物，为了降低形成线型聚合副产物，常使用高度稀释和两步缩合等方法。在合成含有奇数氧原子的二苯并冠醚时，使用在碱性环境中稳定的保护基团(如苄基等)将邻苯二酚的一个羟基保护后与 Cl—Q—Cl 缩合，然后去掉保护基团再与 Cl—T—Cl 缩合。C. J. Pedersen 用此方法合成了多种芳香冠醚，仅将其代表性化合物的合成方法和收率列于表 35。在这些化合物中，也有不用高度稀释法而得到较好收率，是因为反应溶液中钠或钾离子适合于与反应物的氧原子络合，而有利于环化反应的进行。这种作用叫做模板效应(template effect)，参与环化反应的钠或钾离子则叫做模板剂(template agent)。

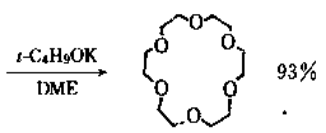
表 35　具有代表性的冠醚的合成方法[101]

| Q 与 T 中 $n$ 的数目 | 冠　醚 | 反应式 | 收率 % |
|---|---|---|---|
| Q　$n=1$ | 苯并-15-冠-5 | (2) | 62 |
| Q　$n=2$ | 苯并-18-冠-6 | (2) | 60 |
| Q　$n=1$ | 二苯并-18-冠-6 | (3) | 45 |
| Q=T　$n=n'=1$ | 二苯并-18-冠-6 | (4) | 80 |
| Q≠T　$n=1$　$n'=2$ | 二苯并-21-冠-7 | (4) | 36 |
| Q=T　$n=n'=2$ | 二苯并-24-冠-8 | (3) | 38 |

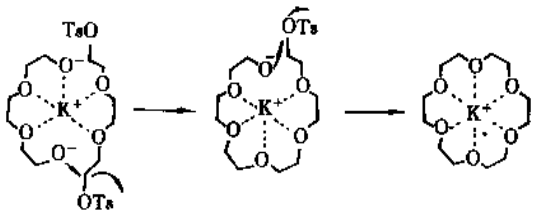
上述方法可以制备脂肪冠醚、单芳香冠醚及双芳香冠醚。脂环冠醚可由相应的芳香冠醚进行氢化来制备。若用硫原子置换醇或酚中的氧原子则可以得到硫杂冠醚。

### 10.3.2.　多甘醇与其二甲苯磺酸酯缩合反应[124,127]

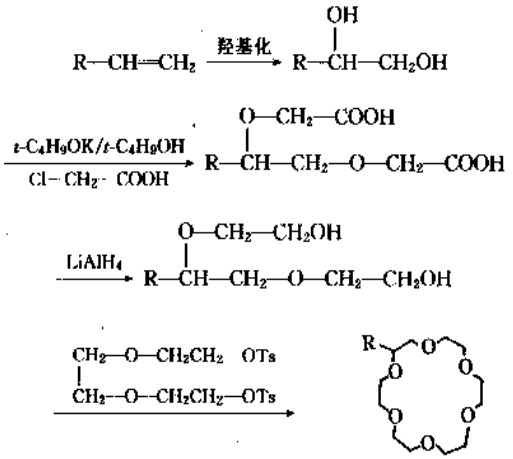
$HO\leftarrow CH_2CH_2O\rightarrow_3 H + TsO\leftarrow CH_2CH_2O\rightarrow_3 Ts$



在 Williamson 合成法(1)中，虽然使用了 $Li^+$、$Na^+$、$K^+$作为模板离子，收率仍然不高(13～24%)。这种方法合成脂肪冠醚一般收率较高，例如，以 DME 作溶剂，可以得到 93%收率的 18-冠-6。反应产物是以 18-冠-6 和 TsOK (1∶1) 的络合物形式分离出来，产物的收率与浓度无关。若用 $(n\text{-}C_4H_9)_4N^+OH^-$ 代替 $t\text{-}C_4H_9OK$ 时其收率显著下降，而线型聚合物为主要产物，这些事实可以说明反应是由于 $K^+$ 在环化时的模板效应的结果。



从反应式看出用带有取代基的多甘醇作原料可以合成含有取代基如烃基或卤素等冠醚。



### 10.3.3.　环氧乙烷环齐聚反应[128,129]

以各种金属离子作模板剂，$BF_3$、$PF_5$ 或 $SbF_5$ 为催化剂，HF 为助催化剂，在二氧六环、乙醚、苯或己烷中(30℃以下)，环氧乙烷发生环齐聚化反应得到环状四、五、六等齐聚体混合物(12-冠-4、15-冠-5、18-冠-6 等)。反应转化率大约是 20%，产物分布如表 36 所示。若在催化剂中，添加各种碱金属、碱土金属或过渡金属的 $BF_4^-$、$PF_6^-$ 或 $SbF_6^-$ 盐，在冰冷却的二氧六环、苯或二氯甲烷中环氧乙烷进行环齐聚合，聚合物是以络合物形式从体系中析出，在减压下热解再分馏或分步结晶后再热解，可得

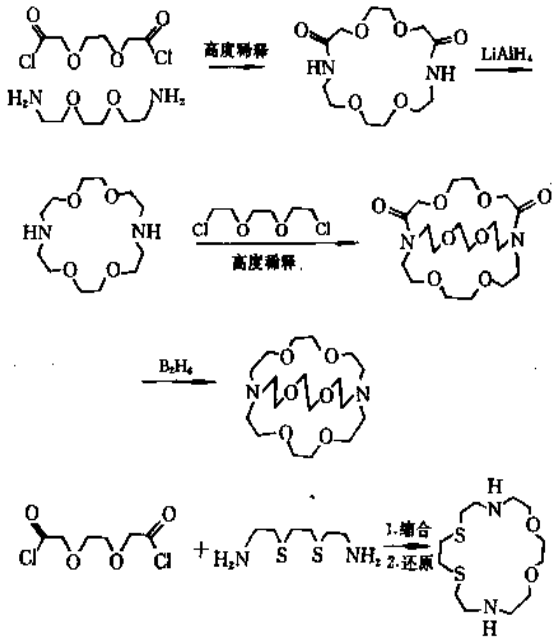
到各种冠醚。由于模板效应的作用，冠醚的空穴直径和添加金属阳离子的直径是相互匹配的，选择适当的金属阳离子可以得到以某一冠醚为主的环齐聚产物。

表 36　用 $BF_3$-HF 催化剂时环氧乙烷生成环状齐聚体的比率[128]

| $n$ | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 比率,% | 40 | 1 | 15 | 5 | 4 | 3 |
| $n$ | 8 | 9 | 10 | 11 | ≥12 | |
| 比率,% | 2 | 2 | 1 | 1 | 25 | |

### 10.3.4.　α,ω-二氨基多甘醇醚与相应的二酰氯反应[102,130~134]

氮杂冠醚最基本的合成方法是使用适宜的二胺与二酰氯在高度稀释下进行缩合，再用氢化锂铝或硼烷进行还原。若原料改用 α,ω-二氨基多甘醇硫醚，可以得到氮硫杂冠醚。氮杂冠醚再与二酰氯进行缩合而桥联，后用硼烷还原可得到窝穴体。




## 10.4.　毒性和安全使用[135]

由于冠醚具有与碱金属和碱土金属等离子络合的特性，则必然表现出一定的生理活性。钾、钠、镁、钙等离子是生物体中所必需的，对维持生命起着重要的作用，破坏了这些离子在生物体中正常分布状态，必然对生物体功能将产生干扰作用。关于冠醚类化合物毒性的系统研究不多，数据也有限。现对常见的冠醚的毒理学实验数据介绍如下：

（1）二苯并-18-冠-6　$LD_{50}$（鼠）：＞300mg/kg，ALD（近似致死剂量）（豚鼠）：7,500mg/kg。豚鼠眼睛接触后产生暂时性中等程度的结膜刺激，对角膜或虹膜没有变化。

（2）二环己基-18-冠-6　$LD_{50}$（鼠）：＞300mg/kg，ALD（近似致死剂量）（兔）：130mg/kg。兔眼睛接触后产生一般性角膜损伤，用水冲洗也不能消除对眼睛的伤害而且是永久性的。

（3）二苯并-24-冠-8　$LD_{50}$（鼠）：＞300mg/kg。

（4）12-冠-4　$LD_{50}$（鼠）：3.15±0.06g/kg，鼠口服后对中枢神经有影响，兔皮肤接触后对中枢神经有影响。

（5）15-冠-5　$LD_{50}$（鼠）：1.02±0.1g/kg，鼠口服后对中枢神经有影响，兔皮肤接触后仅使皮肤微红。

（6）18-冠-6　$LD_{50}$（鼠）：0.705±0.08g/kg，鼠口服后对中枢神经有影响，兔皮肤接触后仅使皮肤微红。

在一般情况下，应避免直接接触冠醚或它的溶液。若接触大量流出事故，要穿上防护衣。在小量时要使用橡胶手套、围裙、护目镜等。若不慎皮肤或眼睛接触了冠醚，应立即用肥皂和大量水洗，严重时需医生诊治。

## 10.5.　经济概况

自本世纪 70 年代以来，典型的芳香脂肪和脂环冠醚，如 12-冠-4、15-冠-5、18-冠-6、苯并-15-冠-5、苯并-18-冠-6、二苯并-18-冠-6、二环己基-18-冠-6 等主冠化合物已由日本、美国、德国及中国等国家在市场上以试剂规格出售。

有些冠醚已实际应用在精细有机合成工业中，但由于冠醚价格比较高，在使用上还受到限制。

## 10.6.　应　用

自 1967 年以来在合成了一系列冠醚化合物的同时，对它的应用研究也取得了很大的进展。

### 10.6.1.　分离金属离子方面的应用

由于冠醚对金属离子选择性地络合，形成的络合物在有机溶剂中溶解度较大，经萃取分离后的络合物再进行解络即可得金属离子，所以冠醚可用于金属的浓缩、分离、精制和回收。一般是使用萃取、层析及膜等技术来分离各种元素[136~138]。用离子交换法可将 I A 族五种离子完全分离[139,140]。碱土金属的分离与 I A 族的情况相似，值得重视的是对碱土金属同位素的分离工作，如用二环己基-18-冠-6 的氯仿或二氯甲烷溶液进行液-液萃取分离 $^{40}Ca^{2+}/^{44}Ca^{2+}$[141]和用二环己基-18-冠-6 的氯仿溶液从大量的 $Ca^{2+}$ 中分离小量的 $Sr^{2+}$，$Sr^{2+}$ 的回收率可达 97%[142]。过渡金属分离方面的研究工作也取得了不少很

有价值的成果，如 R. B. King 等利用苯并-15-冠-5 和二苯并-18-冠-6 将轻族和重族镧系化合物分开，并用二苯并-18-冠-6 作填料用柱层析法将镨和钕完全分离[143]。类似的研究已扩展到锕系元素。法国用冠醚以化学交换法已成功地得到了浓缩$^{235}U$。

### 10.6.2. 分析化学中的应用

离子选择性电极是电分析化学的一个重要课题。由于冠醚对金属离子选择性络合的特性，它已被制成了多种离子选择性电极[144]。就 $K^+$ 电极而言，缬氨霉素 PVC 膜 $K^+$ 电极有很高的选择性，但缬氨霉素非常昂贵而且难以合成，从而限制了它的推广应用。因此已研究出性能接近缬氨霉素 $K^+$ 电极[145~148]。如用 4,4′-二甲基二苯并-30-王冠-10 和 4,4′-二叔丁基二苯并-30-王冠-10，作为 $K^+$ 选择性电极 PVC 膜的中性载体具有很多优点，制作简便，性能稳定，响应快速，寿命较长，而且线性范围广。使用双环冠醚和高分子冠醚亦可制成离子选择性电极[144]。各种冠醚 PVC 膜 $K^+$ 电极可广泛应用于海洋分析、土壤分析、化工流程控制以及医药、水质、地质、临床化验等方面。

冠醚在其他分析领域中也有不少应用，如氢氧化钾与二环己基-18-冠-6 的苯或甲苯溶液，可以用在非质子溶剂中进行酸碱滴定。窝穴体与氨基钠络合在非质子溶剂中为强碱，可用来滴定极弱的酸如内酰胺或吡咯烷酮[149]。在光度分析方面，合成了很多含冠醚的新试剂，在测定钾、钠、锶、锡等方面得到了很好效果。在有机分析上，有的使用冠醚作为色谱固定相已成功地将多种氨基酸分开。更有意义的是对有机外消旋体的拆分，D. J. Cram 利用光学活性冠醚具有手征性识别对映体的能力，使用光学活性联萘基的冠醚与外消旋的伯铵盐或氨基酸盐作用得到为非对映体关系的两种络合物，因为它们相对稳定性有差别，它们生成的比例也不同。利用光学活性冠醚的特性，可以将外消旋氨基酸的盐或酯拆分开[150~153]。

### 10.6.3. 有机化学中的应用

冠醚络合、增溶、相转移及产生裸阴离子的性质，使它在有机合成化学中作为相转移催化剂来使用。无论是用于液-液相转移或固-液相转移都是将被络合的盐或碱转移到有机相中参与反应；反应后冠醚再次与另一相(水相或固相)中的盐或碱络合，再转移到有机相，使反应不断进行。在相转移反应中，通常使反应在非质子性溶剂中进行，以便使阴离子以裸阴离子形式存在而不被溶剂化。

冠醚作为相转移催化剂使用，在化工生产和精细合成中可使许多反应加速、提高反应收率或使许多难于进行的反应得以进行，下面简单介绍在有机类型反应中的应用。

10.6.3.1. 取代反应[154~158]　对亲核取代反应来说，冠醚是极有效的相转移催化剂，它的特点是用量少，反应时间短，反应温度低，收率高及处理方便等。如与卤离子和氰离子的反应均证明了这些特点。最值得注意的是氟化反应，由于 $F^-$ 有很强的溶剂化倾向，KF 一般不能直接作为亲核试剂，但在这里由于产生了亲核性很强的裸 $F^-$ 离子，它可直接与伯卤代烷、苄基氯、乙酰氯及磺酰氯等反应生成氟化物，收率几乎是定量的。这不仅提高了收率，而且可以直接使用没有腐蚀性的 KF 作为氟化剂，这在氟化物制备上是很有意义的。

$$n\text{-}C_6H_{13}Br + KCN \xrightarrow[CH_3CN\ \ 83℃]{\text{18-冠-6 (0.19mol)}} n\text{-}C_6H_{13}CN \qquad 100\%$$

$$n\text{-}C_8H_{17}Br + KI \xrightarrow[80℃]{\text{二环己基-18-冠-6 (0.01mol)}} n\text{-}C_8H_{17}I \quad 100\%$$

(饱和水溶液)

$$C_6H_5CH_2Br + KF \xrightarrow[CH_3CN\ \ 83℃]{\text{18-冠-6 (0.19mol)}} C_6H_5CH_2F \qquad 100\%$$

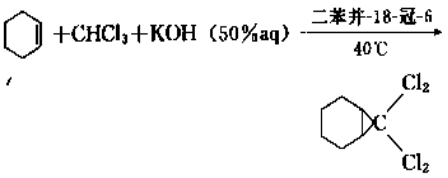
$$n\text{-}C_8H_{17}Br + KF \xrightarrow[CH_3CN\ \ 83℃]{\text{18-冠-6 (0.19mol)}} \underset{92\%}{n\text{-}C_8H_{17}F} + \underset{8\%}{C_6H_{13}CH{=}CH_2}$$

伯卤代烷反应一般收率很高，但仲卤代烷反应收率比较低，是因同时发生了消除反应。

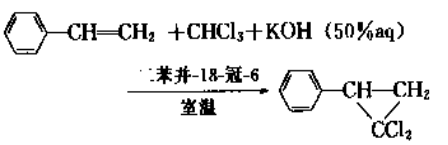
冠醚对有机硅化合物的亲核取代也有很好效果，如氟化三甲基硅烷就是用此法制成，它是有机合成新试剂，应用很广。

10.6.3.2. 消除反应[159~164]　$\beta$-消除反应常常是亲核取代反应的副反应。冠醚对 $\beta$-消除反应产物的顺反异构体比例有显著影响。在合成上却更重视相转移催化的 $\alpha$-消除反应，特别是在制备卡宾上意义更大。

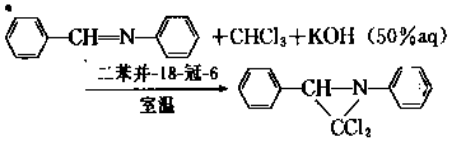
冠醚与季铵盐一样，在 $CHCl_3$ 与 NaOH 水溶液反应中作为相转移催化剂，在室温下很容易得到二氯卡宾。它能直接与 C═C 和 C═N 键加成外，还可以发生很多反应，可得到二氯环丙烷衍生物，腈类，异腈及重氮甲烷等。



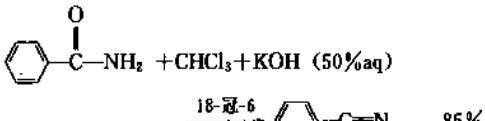

61%



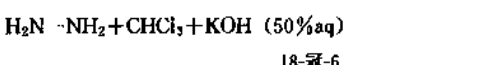

87%



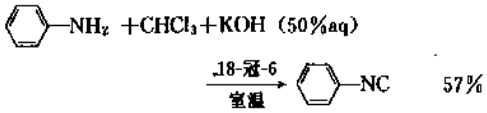

80%



85%

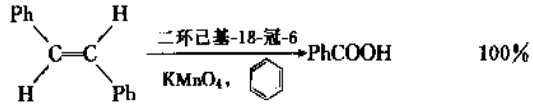


48%

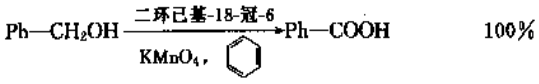


57%

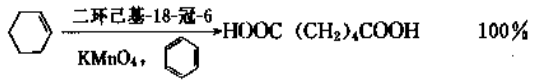
10.6.3.3. 氧化反应[165~167] 高锰酸钾在有机溶剂中不溶，而在冠醚作用下高锰酸钾甚至可以溶于苯而显紫色。由于裸阴离子$MnO_4^-$存在于这种“紫苯”中，使它的氧化能力显著提高。这种“紫苯”在室温下能将烯烃、醇、醛等氧化成酸。



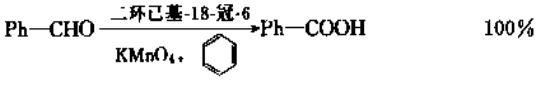
100%



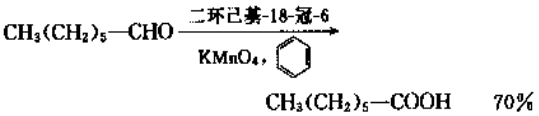
100%



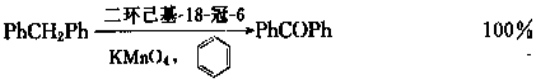
100%



100%

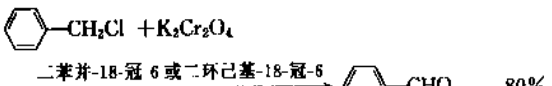


70%

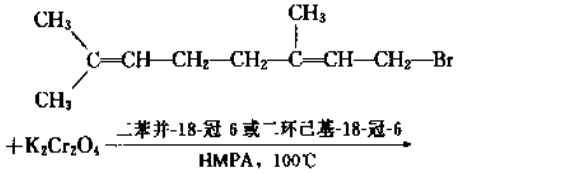


100%

铬酸钾与高锰酸钾一样，可以由冠醚从水相或固相转移到有机相进行氧化反应。铬酸钾可以把伯卤代烃氧化成相应的醛。在这反应中双键不受影响，所以对于合成不饱和醛有重要意义。



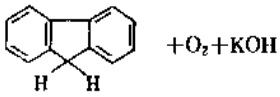
80%

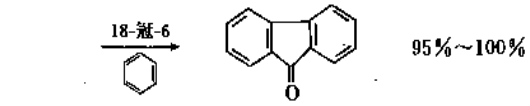




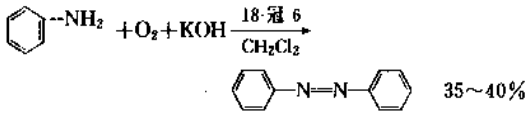
82%

在冠醚作用下，芴等在氢氧化钾存在时可进行空气氧化。



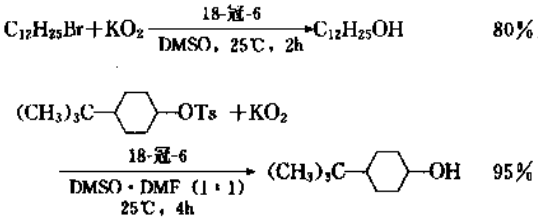


95%~100%

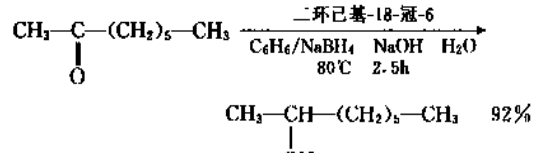


35~40%

$KO_2$ 在冠醚作用下，卤代烷及磺酸酯等反应得到醇。



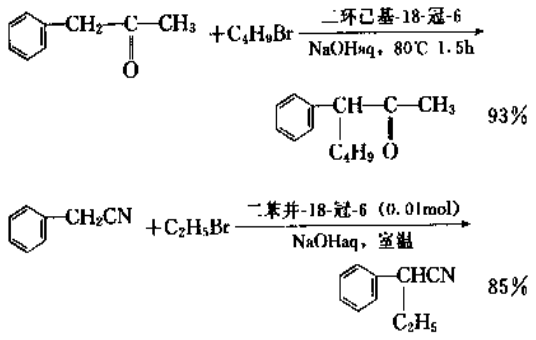
10.6.3.4. 还原反应[156,168] 冠醚对还原反应的催化作用不甚明显，仅有少数还原反应可以使用冠醚作为相转移催化剂使用。碱金属的硼氢化物是性能优良的还原剂，在冠醚存在下，它的还原效果显著提高。羰基化合物的硼氢化钠相转移催化反应很有效。2-辛酮用 $NaBH_4$ 还原为 2-辛醇，若冠醚存在时，反应时间大大缩短，收率在 90%以上。



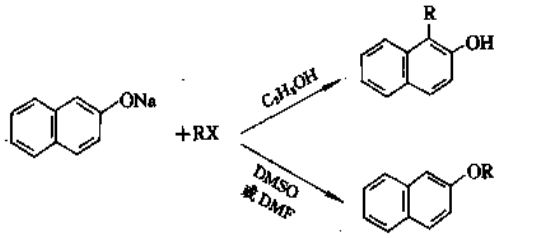
92%

Wolff-Kishnen-黄鸣龙反应是把羰基还原成亚甲基的一种常用方法。而这方法是两相反应，反应温度较高，溶剂较昂贵。黄起鹏等人用二苯并-18-冠-6 作为相转移催化剂，以苯或甲苯作溶剂代替了二缩或三缩乙二醇，改进了这一反应，使反应条件变得温和，操作亦较简便。在大多数情况下，对多种芳香族羰基化合物的还原，其产率优于已有的文献收率。

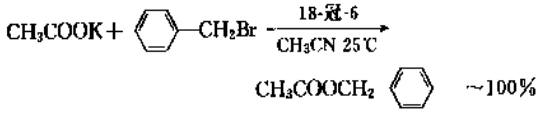
10.6.3.5. 烷基化反应[156,169,170] 以冠醚作相转移催化剂的 C-烷基化反应曾作过许多研究，C-烷基化一般发生在 α 位上。



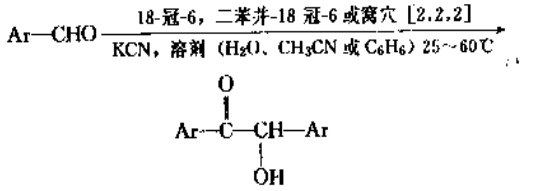
当使用不同的溶剂，可以改变烷基化的位置，例如，β-萘酚钠盐与卤代烷作用时，若在质子性溶剂中反应发生在碳原子上，而在极性非质子性溶剂中反应发生在氧原子上。若用催化剂量的冠醚或窝穴体存在时，不管在质子性溶剂（水）中，还是在非质子性溶剂（苯）中反应都主要发生O-烷基化。



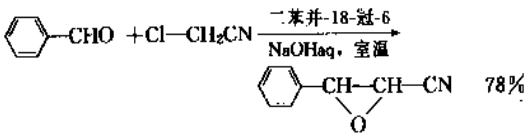
在18-冠-6存在下，由于裸$CH_3COO^-$阴离子有很强亲核性能，在乙腈中室温下溴化苄与醋酸钾在2h内就可以完成反应。



10.6.3.6. 缩合反应[160,171,172] 冠醚和窝穴体可作为液-液或固-液相转移催化剂在缩合反应中使用。例如，安息香缩合由于冠醚活化了氰离子，反应可以在水或乙腈中进行，苯甲醛和对甲基苯甲醛在60℃反应收率在78～99%。糠醛也可以进行反应，但收率较低，收率在55%左右。



苯甲醛与氯乙腈在二苯并-18-冠-6和氢氧化钠作用下，可发生Darzens反应。



10.6.3.7. 聚合反应[173～178] 冠醚和窝穴体作为相转移催化剂时，阴离子聚合反应进行的非常顺利。S. Boileau等人比较全面地研究了窝穴体对乙烯系化合物阴离子聚合的影响。他们发现诱导期短，聚合速度大大增快，聚合度高。冠醚与窝穴体还表现出使一些原来不能进行阴离子聚合的盐和碱在它们的作用下迅速引发聚合。如醇钠本来不能引发苯乙烯的阴离子聚合，但加入窝穴[2.2.2]后，就可以在苯中瞬时引发聚合。

冠醚用于缩聚反应的例子也很多，K. Soga对聚碳酸酯和Y. Imai对聚磺酸酯作了研究，他们用不同的冠醚进行了研究，在少量冠醚存在时，聚合速度很快，产物分子量高，收率在90%以上。

### 10.6.4. 其他方面的应用

在一些工业生产中使用冠醚，可以简化工艺并能提高产品质量。

在醇酸树脂涂料中加入少量冠醚和铬酸盐，可使铝、镁和钢材等表面具有防腐蚀性能。

在电子工业中，用冠醚或窝穴体的溶液用作半导体材料的清洗剂。

冠醚与硫脲或巯基咪唑啉的络合物用作橡胶硫化促进剂。

## 参考文献


[1] Patai, S. (et.), "The Chemistry of Ether Linkage", Wiley Interscience, New York, 1967.

[2] 同[1], chap. 2.

[3] Davies, A. G., "Organic Peroxides", p. 79, Butterworths, London, Eng., 1961.

[4] Karnojitzky, V. J., *Chim. Ind. (Paris)*, **88**, 233(1962). Hamstead, A. C., *Ind. Eng. Chem.*, **56**, (6), 37～42 (1964).

[5] 同[1], chap. 14.

[6] Williamson, A., *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **77**, 37 (1851); **81**, 373(1852).

[7] Buehler, C. A., Pearson, D. E., "Survey of Organic Syntheses", vol. 1, Ch. 6, Wiley-Interscience, New York, 1970.

[8] Buehler, C. A., Pearson, D. E., "Survey of Organic Syntheses", vol. 2, Ch. 6, Wiley-Interscience, New York, 1977.

[9] Erickson, J. L., Ashton, W. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 1769(1941).

[10] Smith, R. G. etal., *Can. J. Chem.*, **47**, 2015～2019 (1969).

[11] Sjoberg, B., Sjoberg, K., *Acta Chem. Scand*, **26**, 275 (1972).

[12] Grady, G. L., Chokshi, S. K., *Synthesis*, 483～484 (1972).

[13] US 3894106(1975);4062905(1977).
[14] Chang C. D, Silveslvi, A. J. ,*J. Catal.* ,47,249～259 (1977).
[15] Kaeding, W. W. , Butter, S. A. ,*J. Catal.* ,61,155～164 (1980).
[16] 天然气化工,5,21(1981)。
[17] 天然气化工,2,8～15(1983)。
[18] Kennedy, P. H. , Sagenkahn, M. ,*J. Am. Chem. Soc.* ,63, 2267(1941).
[19] Marsden, C. ,"Solvent Guide", p. 203, 1963.
[20] П. Т. 查克盖依娟著,贾靖宏译,《乙醚制造》,国防工业出版社,北京,1956年。
[21] Hass, H. B. , Hudgin, D. V. , *J. Am. Chem. Soc.* , 76, 2692～2694(1954).
[22] Hall, G. E. , Umbertini, F. M. ,*J. Org. Chem.* ,15,714～719(1950).
[23] Miller, S. A. ,"Ethylene and Its Industrial Derivatives", pp. 792～801, Ernest Benn Ltd. , 1969.
[24] "Kirk-Othmer", 3rd ed. , vol. 9, p. 390, 1980.
[25] "The Pharmacopoeia of the United States of America", 19th ed. , (USP XIX), Mack Publishing Co. , Easton, Pa. , 1975; USPXX-NFXF, 1980.
[26] Sushchenya, V. I. , Solomakka, G. P. , Blyakhman, L. I. , *Zh. Prikl. Kleim*(*Leningrad*), 51, 437(1968).
[27] Ibert Mallan, "Industrial Solvents Handbook", p, 270, 1970. Marsden, C. , "Solvent Manual", p. 158, 1954. Marsden, C. , "Solvent Guide", p. 229, 1963.
[28] Hass, H. B. , Hudgin D. V. ,*J. Am. Chem. Soc.* ,76,2692～2694(1954).
[29] Hall, G. E. , Sirel, I. ,*J. Am. Chem. Soc.* ,74,836(1952).
[30] Simons, J. H. , Archer, S. ,*J. Am. Chem. Soc.* ,62,1623 (1940).
[31] Verzele, M. , Acke, M. , Anteunis, M. , *J. Chem. Soc.* , 5598～5600(1963).
[32] US 2105508(1939).
[33] Hoffmann, E. ,*Chem. Abstr.* ,34,2578～9(1940).
[34] Hamstead, A. C. ,*Ind. Eng. Chem.* ,56(6),37(1964).
[35] Filippow, I. W. et al. ,*Kaks Khim*,12,46(1963);14,2063 (1965).
[36] Nyarep, E. Yu, Sheloumov, V. V. ,*Tr. Nauch-Issled Inst. Slantser*,17,108(1968).
[37] Edmonds, R. G. , Jenkins, G. F. ,*Chem. Eng. Proger.* ,50, 111(1950).
[38] "8683の化学商品",化学工業日報社,1983.
[39] "ファインケミカル年鑑",1976年版,シーエムシー株式会社.
[40] Ruc, S. R. , "Organic Synthesis", vol. 36, p. 1, 1956.
[41] Summers, R. ,*Chem. Rev.* ,55,301～353(1956).
[42] "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 63rd ed. , C-65, CRC Press, Boca Raton, 1982.
[43] "Merck Index", 10th ed. , p. 98, 1983.
[44] "Org. Synthesis", Coll. vol. 1, p. 58, John Wiley & Sons Inc. , New York, 1932.
[45] Henry, R. A. ,*J. Org. Chem.* ,27,2637(1962).
[46] "Org. Synthesis", Coll. vol. 1, p. 219, John Wiley & Sons Inc. , New York, 1932.
[47] Vogel, A. I. ,*J. Chem. Soc.* ,616(1948).
[48] US 2459540, 2470902(1949).
[49] "Merck Index", 10th ed. , p. 1051, 1983.
[50] Pew, J. C. et al. ,*Chem. Abstr.* ,65,2462e(1964).
[51] NL 6411079(1965);*CA*,63,9872a.
[52] FR 1540827(1968);*CA*,72,43129x.
[53] Milyakh, S. V. et al. ,*Chem. Abstr.* ,79,104842y(1973).
[54] US 3959387.
[55] GB 1472383.
[56] US 3080225(1960);*CA*,59,2114.
[57] Datta, R. L. et al. ,*J. Am. Chem. Soc.* ,41,2032(1919).
[58] Sah, P. P. T. et al. ,*Rect. Trav. Chim. Pays-Bas*,59,357 (1940).
[59] Nekrasova, V. A. et al. ,*Zh. Prikl. Khim.* (*leningrad*), 38,1407(1965);*CA*,63,6897.
[60] 化学工业部科学技术情报研究所,《世界精细化工手册》续编,1077～1079页,化学工业出版社,北京,1986年。
[61] 章思规主编,《精细有机化学品技术手册》,上册,128～129页,科学出版社,北京,1991年。
[62] "ファインケミカル年鑑",1982年版,シーエムシー株式会社.
[63] Reynolds, G. A. et al. , *J. Am. Chem. Soc.* , 73, 4996 (1951).
[64] Shamis, E. M. et al. , *J. Org. Chem. USSR* (Engl. Transl), 3, 1005(1967).
[65] Frankovskii, C. S. et al. , *J. Org. Chem. USSR*(*Engl. Transl.*), 6, 2305(1970).
[66] Kenyon, J. et al. ,*J. Chem. Soc.* ,435(1965).
[67] Kreiser, W. ,*Justus Liebigs Ann. Chem.* ,745,164(1971).
[68] Ohgo, Y. ,et al. ,*Chem. Lett.* ,1327(1974).
[69] Kudo, T. et al. ,*Bull. Chem. Soc. Jpn.* ,48,2969(1975).
[70] Mrozik, H. et al. ,*Experientia*,25,883(1969).
[71] *Vet. Bull.* ,43,5621(1973).
[72] Snijders, A. J. et al. ,*J. S. Afr. Vet. Med. Assoc.* ,44(3), 251～263(1973).
[73] 同[72],43(3),295～297(1972).
[74] US 3,914.418(1975);*CA*,84,30707(1976).
[75] DD 106030(1974);*CA*,81,151816(1974).
[76] ZA 67,03,354(1968);*CA*,72,31468(1970).
[77] *Vet Bull.* ,51,5709(1981).
[78] *Vet. Bull.* ,44,1686(1974).
[79] 同[78] p. 3190.
[80] *Vet. Bull.* ,46,5109(1976).
[81] *Vet. Bull.* ,45,2545(1975).
[82] US 3862226(1975);*CA*,82,125127(1975).
[83] DE-OS 2166359(1974);*CA*,81,3626(1975).

[84] DE-OS 2143570(1972);*CA*,**77**,19404(1972).
[85] FR 1491477(1967);*CA*,**69**,76923(1968).
[86] DE 1932690(1970);*CA*,**72**,100265(1970).
[87] JP-KoKai 76-75031(1976);*CA*,**85**,159650(1976).
[88] Schantz,P. M. et al. ,*Amer. J. Vet. Res.* ,**37** 621～622 (1976).
[89] 同[1],pp. 683～685.
[90] Gleason,M. N. et al. ,"Clinical Toxicology of Commercial Products", The Williams and Wilkins Co. , Baltimore,Md. 1957.
[91] Young,E. G. ,Wollner,L. B. ,*J. Ind. Hygiene Toxicol.* **28** 267(1947).
[92] Gordon , A . J . , Ford , R . A . , " The Chemist's Companion", p. 427 , Wiley-Interscience , New York , 1972.
[93] Brandsma,L. et al. ,*Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*,**82**,68 (1963).
[94] Drefahl,G. et al. ,*Z. Chem.* ,**4**,347(1964).
[95] Wilson,G. et al. ,*Tetrahedron lett.* ,379(1972).
[96] Eujisawa,T. et al. ,*Chem. lett.* ,1241(1973).
[97] Bergmann,*J. Am. Chem. Soc.* ,**74**,829(1952).
[98] Castrillon,J. P. A. etal. ,*J. Org. Chem.* ,**30**,1338 (1965).
[99] Chiraleu,I. F. ,*Rev. Roum. Chem.* **11** 999(1966);*CA*, **66**,50508.
[100] Oas,S. ,*Bull Chem. Soc. Jpn.* ,**40**,951(1967).
[101] Pedersen,C. J. ,*J. Am. Chem. Soc.* ,**89**,7017(1967).
[102] Lehn,J. M. , "Structure and Bonding", vol. 16 , p. 1 , Springer-Verlag,1973.
[103] Pedersen,C. J. ,*Org. Synth.* ,**52**,66(1972).
[104] Dietrich,B. et al. ,*Tetrahedron*,**29**,1629(1973).
[105] Hiraoka , M . , " Crown Compounds Their Characteristics and Applications", pp. 18～19 , Elsevier Science Publishing Co. ,New York,1982.
[106] Gokel G . W . , Korzeniowski , S . H . , " Macrocyclic Polyether Syntheses", pp. 55 , 58 , Springer-Verlag , New York,1982.
[107] " Catalog Handbook of Fine Chemicals " , Aldrich Chemical Co. Milwaukee,1992～1993.
[108] Pedersen,C. J. ,Frensdorff,H. K. ,*Angew. Chem. Intern. Ed.* ,**11**,16(1972).
[109] Hiraoka,M. ,*Yuki Gosei Kagaku*,**33**,782(1976).
[110] Christensen,J. J. et al. ,*Science*,**174**,459(1971).
[111] Izatt,R. M. et al. ,"Structure and Bonding",vol. 16,p. 113,Springer-Verlag,1973.
[112] Christensen,J. J. et al. ,*Chem. Revs.* ,**74**,351(1974).
[113] Takagi , M . , Matsuda , T . , *Kagaku - no - Ryoiki (Japanese)*,**31**,208,348(1977).
[114] Pedersen,C. J. ,*J. Am. Chem. Soc.* ,**92**,386(1970).
[115] Pedersen,C. J. ,Frensdorff,H. K. ,*Angew. Chem.* ,**84**, 16(1972).
[116] 姚仲麟,《原子能参考资料(核燃料部分)》,34 页,1977 年。
[117] Dye,J. L. et al. ,*J. Phys. Chem.* ,**79**,3065(1975).
[118] Dehmlow. E. V. ,*Angew. Chem. Intern. Ed.* ,**13**,170 (1974).
[119] 小田良平,化学と工業,**26**,322(1973).
[120] Gokel,G. W. et al. ,*J. Org. Chem.* ,**39**,2445(1974).
[121] Cook,F. L. et al. ,*Tetrahedron Lett.* ,4029(1974).
[122] Pedersen,C. J. ,*J. Org. Chem.* ,**36**,254(1971).
[123] Bradshaw,J. S. et al. ,*J. Heterocycl. Chem.* ,**10**,1 (1973).
[124] Dale , J. , Kristiansen , P. O. , *Chem. Commun.* , 670 (1971).
[125] Dale,J. ,Kristiansen,P. O. ,*Acta Chem. Scand.* ,**26**, 1471(1972).
[126] Greene,R. N. ,*Tetrahedron Letters*,1793(1972).
[127] Ginguini,M. ,Tundo. P. ,*Synthesis*,**8**,516(1976).
[128] Dale,J. et al. ,*Acta. Chem. Scand.* ,**B**,**28**,378(1974).
[129] Dale , J. , Daasvaln , K. , *J. C. S. Chem. Comm.* , 295 (1976).
[130] Dietrich,B. et al. ,*Tetrahedron Lett.* ,2885(1969).
[131] Lehn,J. M. ,*Tetrahedron Lett.* ,2889(1969).
[132] Lehn , J. M. , Sauvage , J. P. , *Chem. Commun.* , 440 (1971).
[133] Cheney,J. Lehn,J. M. ,*Chem. Commun.* ,487(1972).
[134] Dietrich. B. et al. ,*Chem. Commun.* ,1055(1970).
[135] 同[105],pp. 265～272.
[136] Hiraoka,M. ,"Shinzairyo Guide Book",p. 75,1975.
[137] Hiraoks,M. ,*Shinkizoku Kogyo (Japanese)* ,**21** ,105 (1976).
[138] Shoho,T. ,"Grown Ether no Kagaku(Japanese)",Kagaku-Dojin,Kyoto,1978.
[139] Danesi , P. R. etal. , *J. Inorg. Nucl. Chem.* **37** ,1479 (1975).
[140] 杨恩波,徐永源,核化学与放射化学,4(1),14(1982)。
[141] Jepson,B. E. ,Dewitt,R. ,*J. Inorg. Nucl. Chem.* ,**38**,6, 1175(1976).
[142] Kimura,T. et al. ,*Chem. Lett.* ,563(1977).
[143] King , R. B. , Heckley , P. R. , *J. Am. Chem. Soc.* , **96** , 3118(1974).
[144] Kimura , K. etal. , *J , Electro. Anal. Chem.* , **95**(1)91 (1979).
[145] Ryba , O. , Petranck , J. , *J. Electroanal. Chem. Intenfacial Electrochem.* , **64**,425(1973).
[146] Ryba,O. ,Petranck,J. ,*J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* ,**67**,321(1976).
[147] Ryba,O. ,Petranek,J. ,*Talanta*,**23**,158(1976).
[148] Petranek , J. , Ryba , O. , *Anal. Chim. Acta* , **72** , 375 (1974).
[149] Bauer,D. ,Caillet,A. ,*Analysis*,**3**,440(1975).
[150] Kyba,E. P. et al. ,*J. Am. Chem. Soc*,**95**,2692(1973).

[151] Cram, D. J., Cram, J. M., *Science*, **183**, 803(1974).
[152] Cram, D. J. et al., *Pure Appl. Chem.*, **43**, 327(1975).
[153] Sogah, G. D. Y., Cram, D. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 3038(1976).
[154] Liotta, C. L., Harris, H. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 2250 (1974).
[155] Zubrick, J. W. et al., *Tetrahedron Lett.*, 71(1975).
[156] Landini, D. et al., *Chem. Commun.*, 879(1974).
[157] Cook, F. L. et al., *J. Org. Chem.*, **39**, 3416(1974).
[158] Bianchi, T. A., Cate, L. A., *J. Org. Chem.*, **42**, 2031 (1977).
[159] Bartsch, R. A. etal., *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 6745 (1973).
[160] Makosza, M. Ludwikow, M., *Angew. Chem. Intern. Ed.*, **13**, 665(1974).
[161] Kostikov, R. R., Molchanov, A. P., *Zhur. Organ. Khim.*, **11**, 1767(1975).
[162] Makosza, M., Kacprowicz, A., *Rocz. Chem.*, **48**, 2129 (1974).
[163] Sepp, D. T. et al., *Tetrahedron Lett.*, 2983(1974).
[164] Weber, W. P., Gokel, G. W., *Tetrahedron Lett.*, 1637 (1972).
[165] Sam, D. J., Simmons, H. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 4024(1972).
[166] Gardillo, G. et al., *J. C. S. Chem. Commun.*, 190, (1976).
[167] San Filippo, J. et al., *J. Org. Chem.*, **40**, 1678(1975).
[168] 黄起鹏等，化学通报，**6**，524～525(1979)。
[169] Akabori, S. et al., "Preprints of 36th Spring Meeting of Japan Chemical Soeiety", p. 623, 1977.
[170] Liotta, C. I. et al., *Tetrahedron Lett.*, 2417(1974).
[171] Makosza, M., Ludwikow, M., *Angew. Chem.*, **86**, 744 (1974).
[172] Akabori, S., Ohmami, M., *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **49**, 746(1976).
[173] Boileau, S. etal., *J. PolymerScie. Polym. Lett. Ed.*, **12**, 203(1974).
[174] Boileau, S. etal., *J. PolymerScie. Polym. Lett. Ed.*, **12**, 211(1974).
[175] Boileau, S. etal., *J. PolymerScie. Polym. Lett. Ed.*, **12**, 217(1974).
[176] Lacoste, J. etal., *J. PolymerScie. Polym. Lett. Ed.*, **14**, 201(1976).
[177] Soga, K. etal., *J. PolymerScie. Polym. Lett. Ed.*, **15**, 611(1977).
[178] Imai, Y. et al., *Makromol. Chem.*, **179**, 2085(1978).

mi

## 苿 Mesitylene

见多甲基苯。

mizuo jiqi yanshengwu

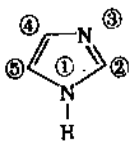
# 咪唑及其衍生物　Imidazole and Its Derivatives

许育明　南开大学化学系


1. **概述**…… 679
2. **物理性质**…… 680
3. **化学性质**…… 682
3.1. 芳香性…… 682
3.2. 酸碱性及互变异构…… 682
3.3. *N*-原子上的亲电取代反应 …… 682
3.4. *C*-原子上的亲电取代反应…… 683
3.5. 亲核取代反应…… 684
4. **合成方法**…… 684
4.1. Radziszewski 反应 …… 684
4.2. α-卤代酮与脒的反应 …… 685
4.3. α-氨基酮与亚氨酯的反应 …… 685
4.4. Cornforth 合成法 …… 685
4.5. 分子内合环法…… 686
4.6. 环加成反应…… 686
4.7. 从杂环化合物的转化制备咪唑衍生物…… 687
5. **重要的咪唑衍生物及其用途**…… 687
5.1. 苯并咪唑及其衍生物…… 687
5.2. *N*-取代衍生物 …… 689
5.3. *C*-取代衍生物…… 690
6. **质量规格和分析方法**…… 691
6.1. 质量规格…… 691
6.2. 分析方法…… 692
7. **毒性**…… 692
7.1. 咪唑…… 692
7.2. 烷基咪唑…… 692
7.3. 硝基咪唑…… 692
**参考文献**…… 693
**基本参考文献**…… 696

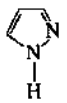

## 1. 概　述

咪唑（1）[288-32-4]，$C_3H_4N_2$，分子量 68.10，又名 1，3-二唑（1，3-diazole），是二唑（diazole）的一种。早期文献中称为甘嗪啉（glyoxalines），盖取自合成之原料始于乙二醛（glyoxal）。起初，人们只知其经验式为 $C_3H_4N_2$[1]。然而其衍生物洛粉碱（lophine）却先于咪唑被合成出来[2]。后来洛粉碱被证明是咪唑的三苯基衍生物[3]。19 世纪末，逐渐确立了咪唑的结构式并演化为现行的通用名称：咪唑（imidazole）。



(1)

咪唑环分子中的氮、碳原子之位置以固定的序号标出，如（1），其同分异构物还有吡唑（pyrazole）（2）及异咪唑（3）。

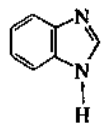


(2)

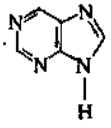


(3)

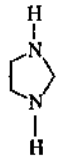
稠杂环及咪唑氢化衍生物的名称与结构式举例如下：苯并咪唑（benzimidazole）（4），嘌呤（purine）（5），四氢咪唑（imidazolidine）（6），3-咪唑啉（3-imidazoline）或 2,5-二氢咪唑（2，5-dihydroimidazole）（7），4-咪唑啉（4-imidazoline）或 2，3-二氢咪唑（2，3-dihydroimidazole）（8），2-咪唑啉（2-imidazoline）或 4,5-二氢咪唑（4,5-dihydroimidazole）（9），组氨酸（histidine）（10），毛果芸香碱（pilocarpine）（12）。



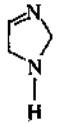
(4)



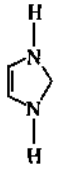
(5)



(6)



(7)

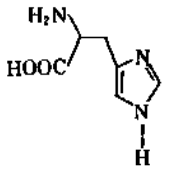


(8)

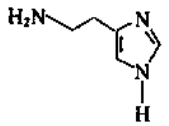


(9)

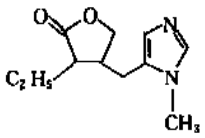
咪唑的衍生物存在于生物机体中，无异在科学研究与工业生产中比咪唑本身更重要。它们以①取代咪唑，②并合的咪唑杂环化合物及③氢化咪唑及其衍生物等三种形式存在于自然界中。其中以组胺 (histamine) (11) 在代谢中，腺嘌呤 (adenine) (14) 及鸟嘌呤 (guanine) (13) 在 DNA 中的作用最为重要并有广泛深入的研究。



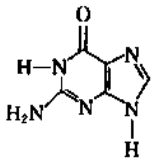
(10)



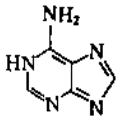
(11)



(12)



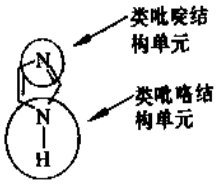
(13)



(14)

其他如血蛋白、血红素以及血红素铁及珠蛋的配合物等。

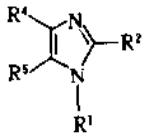
与苯环类似，咪唑环的芳香性决定了它及其衍生物在机体中的稳定存在。其化学性质可归纳为吡啶与吡咯的综合。这两个结构单元恰恰在酶中组氨酸作为酰基转移试剂在类脂水解的催化中起重要作用。




## 2. 物理性质

咪唑为针形晶体（苯中），熔点 90℃，沸点 256℃；$d_4^{101}$ 1.0303；$n_D^{101}$ 1.4801。溶于水(24.1g/100g 水，20℃)、醇、醚、丙酮及氯仿。粘度（100℃）2.696mPa·s。燃烧热 12.96kJ/mol，汽化热（220～265℃）57.12kJ/mol。咪唑及其衍生物的物理常数见表 1。纯净状态下，咪唑由 20 个分子缔合成链，在 $CCl_4$ 中则仅 2～12 个[4]。*N*-取代衍生物无缔合，所以熔点及沸点变低。溶解度也受缔合影响，有自由 N H 基团的咪唑易溶于极性或质子性溶剂[5]。该规律可用于分离及萃取。如分离之前转化为 1-取代物使之解除缔合，则易于在气相色谱中分离。

表 1 咪唑及其衍生物的物理常数



| $R^1$ | $R^2$ | $R^4/R^5$ | 分子量 | 熔点,℃ | 沸点,℃ | CAS 登录号 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| H | H | H/H | 68.1 | 90 | 256 | [288-32-4] |
| Me | H | H/H | 82.1 | −1 | 198.5 | [616-47-7] |
| H | Me | H/H | 82.1 | 145 | 270 | [693-98-1] |
| H | H | Me/H 或 H/Me | 82.1 | 46 | 271 | [822 36-6] |
| H | Et | H/H | 96.1 | 77 | 268 | [1072-62-4] |
| H | *i*-Pr | H/H | 110.1 | 134 | 278 | [36947-68-9] |
| H | Et | Me/H 或 H/Me | 110.1 | 45 | 260 | [931-36-2] |

续表

| $R^1$ | $R^2$ | $R^4/R^5$ | 分子量 | 熔点,℃ | 沸点,℃ | CAS登录号 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| H | Ph | H/H | 144.2 | 145 | 336 | [670-96-2] |
| $CH_2$═CH | H | H/H | 94.1 | | 80 (1.3kPa) | [1072-63-5] |
| H | H | Me/$HOCH_2$ 或 $HOCH_2$/Me | 112.1 | 138 | | [29636-87-1] |
| H | H | $NO_2$/H 或 H/$NO_2$ | 113.1 | 305(分解) | | [3034-38-6] |
| H | Me | $NO_2$/H 或 H/$NO_2$ | 127.1 | 244(分解) | | [696-23-1] |
| H | *i*-Pr | $NO_2$/H | 155.2 | 184 | | [13373-32-5] |
| Me | H | H/$NO_2$ | 127.1 | 59 | | [3034-42-2] |
| Me | Me | H/$NO_2$ | 141.1 | 139 | | [551-92-8] |
| Me | *i*-Pr | H/$NO_2$ | 169.2 | 56 | | [14885-29-1] |
| $HOCH_2CH_2$ | Me | H/$NO_2$ | 171.2 | 155 | | [443-48-1] |
| Me | Me | H/H | 96.1 | 37～39 | 204 或 93～94(2.3kPa) | [1739-84-0] |
| $PhCH_2$ | Me | H/H | 172.2 | 45～50 | 158～162 (0.3kPa) | [13750-62-4] |
| $PhCH_2$ | H | H/H | 158.2 | 69 | 310 | [4238-71-5] |

低温下X射线分析表明,咪唑分子为平面、五元环结构,其键长、键角[6]及电子云密度[7]如图1、图2。图中可见,键长趋于平均化。依Hückel定则,分子为芳香结构、6π电子体系(3个碳原子各供1个 $p$ 电子,吡咯组分供2个,吡啶组分供1个 $p$ 电子)。

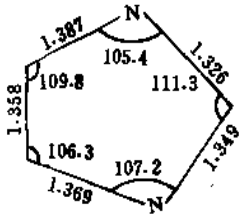



图1　咪唑环结构

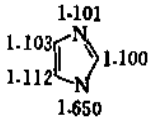



图2　咪唑环上各原子的电子密度

红外光谱显示[8],咪唑衍生物的红外吸收分布于三个主要区间:①环骨架振动,约1550,1490,1325cm$^{-1}$;②环伸缩及C—H在平面上的变形,约1260,1140,1060cm$^{-1}$;③ C—H平面外的变形,约940,840,760cm$^{-1}$。N-H伸缩在2200～3600cm$^{-1}$之间,由于分子间缔合导致该峰很宽。*N*-取代的酰基衍生物分子中,酰基上的羰基吸收(如1-乙酰基咪唑,1747cm$^{-1}$)要略高于正常值(酮中1765～1725cm$^{-1}$),更高于二取代酰胺(1650cm$^{-1}$),这表明共轭效应的存在从而导致羰基振动移向高波数。

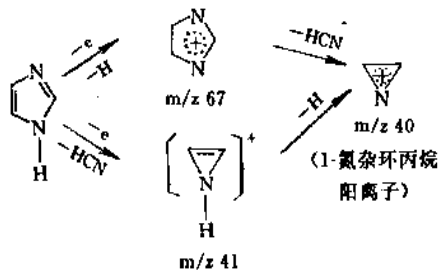
咪唑紫外光谱(UV)最大吸收 $\lambda_{max}$(水中)为265nm(ε=1500)和207.5nm(ε=3500),这与其芳香性有关。与苯并咪唑不同,咪唑无 $n\rightarrow\pi^*$ 迁移。环上任意位置的烷基取代物,207.5峰略有红移;*C*-或*N*-芳基取代物 $\lambda_{max}$ 在350～300nm之间;而2-醛基取代物则为285nm(ε=12500);4-醛基取代咪唑则为257nm(ε=11800)。紫外吸收与测试介质有关,如1-硝基咪唑,在水中 $\lambda_{max}$ 325nm(ε=3950);酸性介质中298nm(ε=3910);碱性介质中372nm(ε=4130)[9]。

质子核磁共振显示两组吸收峰:δ7.64ppm(三重峰,1H,2-位);δ7.01ppm(双重峰,2H,4-及5-位),偶合常数 $J_{2H\,5H}=J_{2H\,4H}=1.0$Hz 数量级[10]。N—H则表现为一个宽峰,其化学位移强烈依赖介质,在非质子溶剂(如苯、丙酮、氯仿)中δ10ppm以上[11]。在$D_2O$中,室温下C—H(4-,5-位)质子发生同位素交换,2-位质子则在中性或碱性介质中发生同位素交换。在250℃,1-,2-,4(5)三个氢均可发生同位素交换[12]。$^{13}$C NMR见表2。

表2　咪唑的核磁共振谱

| 质体 | $^1$H NMR,ppmTMS | | | $^{13}$C NMR,ppm苯内标 | |
|---|---|---|---|---|---|
| | H-2 | H-4(5) | 介质 | C-2 | C-4(5) |
| 咪唑 | 7.86 | 7.25 | $CDCl_3$ | −7.69 | +6.21 |
| 阳离子 | 8.82 | 7.66 | $CF_3COOH$ | −6.05 | +8.44 |
| 阴离子 | 7.80 | 7.21 | 2mol/L NaOH | −16.55 | +1.78 |

咪唑的质谱图中存在着明显的分子离子峰($M^+$)，这是环的高稳定性所致。其谱图中的强离子峰为m/z40，是由两个先后的竞争过程（失氢或失HCN）而成[13]：

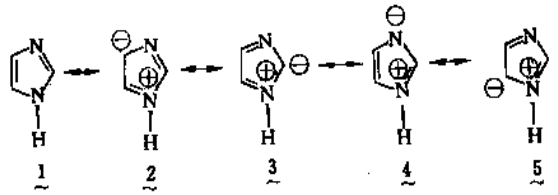



同位素标记研究表明，咪唑首先失去H，而其衍生物则首先失去HCN。

## 3. 化学性质

### 3.1. 芳香性

咪唑在400℃下仍稳定。能抗拒$Cr^{VI}$、$Mn^{VII}$及硝酸的氧化作用。苯并咪唑在经受$KMnO_4$氧化后，仅使苯环部分遭破坏。迄今无咪唑催化加氢报道，而芳基咪唑经催化氢化则获脂基咪唑。不发生双烯加成反应[14,15]。容易发生芳香族特有的亲电取代反应：碱性介质中易受亲电进攻，发生卤代、烷基化、偶联等反应；酸性介质中，咪唑以阳离子形式存在，亲电进攻较难，但易受亲核进攻。C-2被活化，往往开环。其共振能为60kJ/mol(14.2kcal/mol)[16,17]，转动常数(rotation constant)及惯性矩(moment of inertia)测定表明[18]，其分子维持以下离域：

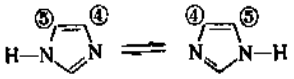



其中4具有最大的偶极矩。受到分子间缔合作用的影响，偶极矩对浓度有依赖性。未取代的咪唑的偶极矩为3.8～4.0D，表明尚未达到离子型极化[19]。结构研究表明杂环为平面，这与其芳香性化学表现一致。

### 3.2. 酸碱性及互变异构

咪唑是一个中强碱($pK_b=7.0$；$pK_a=14.9$)，在氯仿或二氯甲烷中与盐酸成盐。此反应常用于分离及提纯咪唑及其衍生物。引入给电子取代基使碱性增强；引入吸电子取代基则使碱性减弱。这与吡啶衍生物的碱性规律相似。咪唑又是一个弱酸，N-1上的氢可离去而成盐，生成一个亲核性的咪唑阴离子，盐的阳离子可为Ag、Cu、Zn、MgX等。咪唑衍生物的酸性强度与其取代基有如下关系：吸电子取代基能增强其酸性。质子交换研究表明，除了N-H之外，碳上氢的酸性强度有如下次序：$H_{c2}>H_{c-4(5)}$[20]。

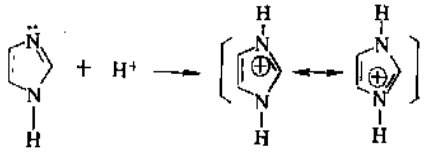
$^1$HNMR研究表明，C-4/C-5上的质子出现同一个单峰；N-1/N-3上的质子存在着可逆性交换，这都证明咪唑互变异构的存在：



显然4-与5-位取代物无法分离。但也有例外，环上的吸电子取代基有利于C-4位取代物的存在，所以在以上互变异构体系中，4-硝基咪唑与5-硝基咪唑的比例为300∶1。定量地估算互变异构平衡每个组分的比重，可依Hammett方程[21]。

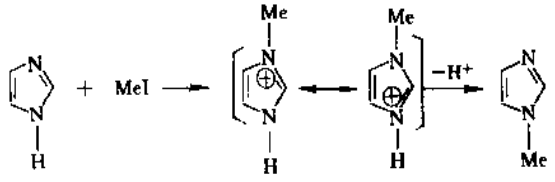
### 3.3. *N*-原子上的亲电取代反应

*N*-3上带有孤对电子，亲电试剂与咪唑反应首先发生在这个叔氮原子上。最简单的反应是质子酸与咪唑反应生成稳定的盐：



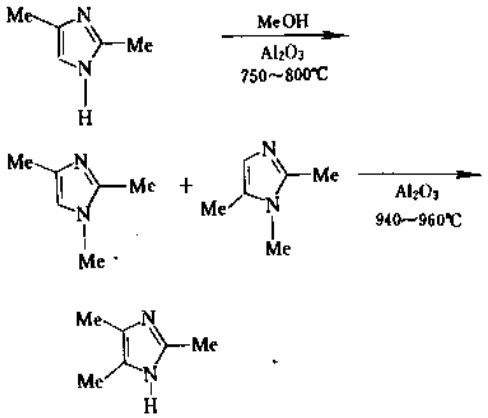
常形成草酸、硝酸、盐酸、苦味酸、氯铂酸的盐作为分离或纯化的手段。咪唑还与金属离子($Co^{2+}$、$Cu^{2+}$、$Cd^{2+}$、$Hg^{2+}$、$Ni^{2+}$、$Zn^{2+}$)形成稳定的配合物(像维生素$B_{12}$、红蛋白等均以这种配合形式作为结构单元存在)。

在酸性(特别是Lewis酸)条件下，咪唑被钝化，不发生Friedel-Crafts反应。而烷基化反应乃是季铵化(quaterisation)，首先发生于N-3[22]，有时转化为N-1烷基咪唑，但反应发生在碱性介质中(NaOH、RONa、液$NH_3$、$K_2CO_3/PhNO_2$)等)：



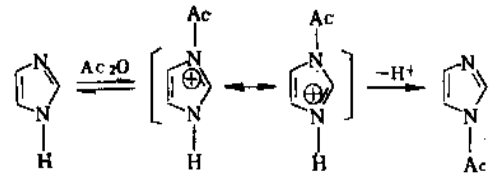

相转移催化法可使产率达64～86%[23]。继续烷基化则发生于N-3，可获得1,3-二甲基咪唑，所以反应常得到两种产品的混合物。

另一种烷基化反应以甲醇为原料在气相中进行[24]：

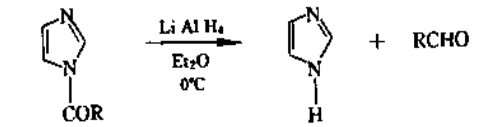



新型催化剂可在 300℃下完成该反应，如 $Al_2O_3/H_3PO_4$、硅胶/$H_3PO_4$ 等[25,26]。

酰基化反应有类似的过程：

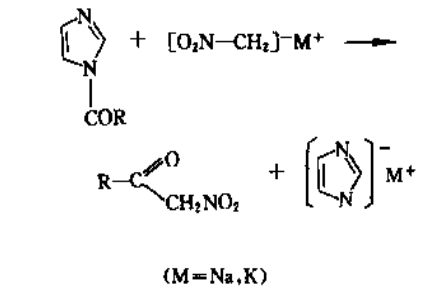



产物能水解得到咪唑，它还是一种常用的酰化剂[27,28]。在水解酶的生物化学过程中即有此反应。1-酰基咪唑还原可得到咪唑和一个醛，如：



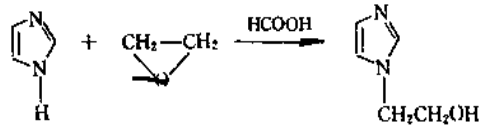

(R=$n$-$C_5H_{11}$)

还与硝基甲烷的碱金属盐反应可得到 $\chi$-硝基酮[29]：



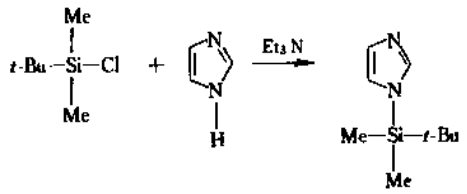

(M=Na,K)

$N$-羟乙基化反应，从环氧乙烷开始[30]：




$N$-羟乙基化也可由碳酸亚乙烯酯为试剂来完成[31]。

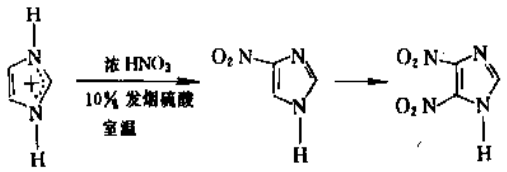
咪唑引入有机硅基后，产物在合成、分析上有广泛用途[32～34]：




## 3.4. $C$-原子上的亲电取代反应

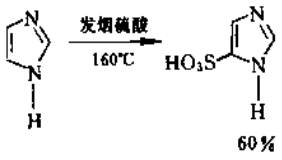
受环上两个 N 原子的影响，咪唑环上碳原子的卤代反应较容易；硝化与磺化反应活性与苯相近。Friedel-Crafts 反应不能发生，$C$ 烷基化反应常以硫酸酯为原料在碱性介质中进行[35,36]。实际上卤代反应是经 $N$-卤代产物转化而来[37]。

硝化反应　在酸性介质中进行，被进攻的是咪唑阳离子。



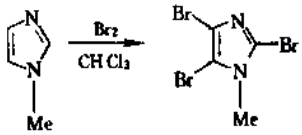

反应条件较苛刻。也可以混酸硝化剂，但需 120～150℃并先取代在 C-4 上、继而在 C-5 上。C-2 抵制硝化[38,39]。若制备 C-2 取代硝基咪唑，需另辟途径，从 2-氨基咪唑经重氮化、Gattermann 反应实现[40]。

磺化反应　发生于 C-5。

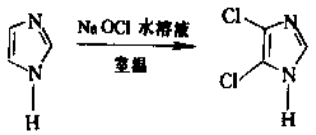



60%

卤化反应　溴化反应容易，即使有吸电子取代基存在也发生反应[41]；室温下，$Br_2/H_2O$ 即可，NBS[42]也是较好的溴化剂。

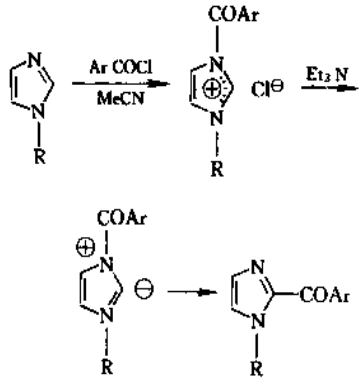



氯化反应则不同，碱性介质中受进攻的质体为阴离子，取代发生在 C-4 及 C-5，收率达 77%：



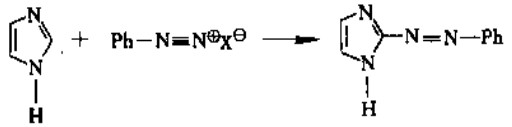

碘代反应与之类似，当 pH≥7，咪唑与碘反应发生于 C-4 及 C-5，产率高达 90%。

酰基化反应　由于路易斯(Lewis)酸的存在使咪唑环钝化，所以酰基化反应止于 *N*-原子上的取代。作为特例，C-2 上芳香酰基化可以实现[29]：



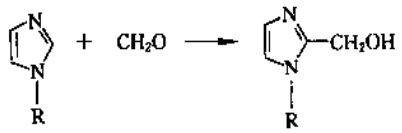

若 N 上无取代基，酰氯又属脂肪酰氯(RCOCl)，则此反应不发生。当烷氧基引入 N-1 位时，酰基化反应可实现。反应完成之后从 N-1 上移去烷氧基，从而得 2-脂肪酰基咪唑衍生物。

重氮偶联反应　咪唑环必须被活化，N-1 转化为共轭碱即可发生。1-烷基咪唑不发生重氮偶联反应。该反应取向 C-2；若 C-2 被占有，须提高反应条件取向 C-4 或者 C-5：

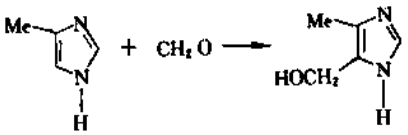


咪唑的偶氮化合物是红、橙、黄色染料。

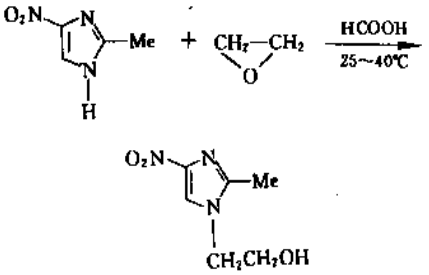
羟甲基化反应　N-1 取代咪唑与甲醛反应，生成 2-羟甲基咪唑[43]，如 C-2 被占有，羟甲基化反应发生在 C-4 或 C-5：



环上若有吸电子取代基则反应不能发生。N-1 若无取代基，反应取向 C-4 或 C-5[44]：

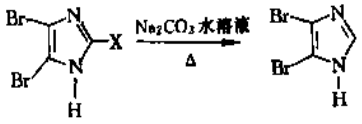


反应可在酸[45]或碱性[46]介质中进行。类似的 Mannich 反应在酸性介质中发生在 N-1；碱性介质中反应可逆并得到混合产物[47]。在酸性介质中反应如下[48]：

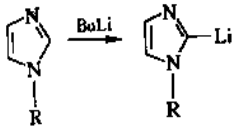



### 3.5. 亲核取代反应

广义地说，极少发生咪唑环上的亲核取代反应，C-2 上的取代基优先离去。如卤代咪唑的水解反应：




1-烷基咪唑可与丁基锂反应得 1-烷基-2-锂咪唑[49]：

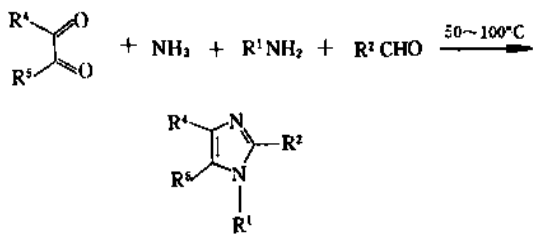



## 4. 合成方法

本世纪 50 年代实现工业化生产，目前已有数十种咪唑衍生物作为产品销售。实验室内以酒石酸与甲醛为原料方便地制取咪唑[50]。

### 4.1. Radziszewski 反应

Radziszewski 反应[51]是最基本的工业生产方法，有广泛的实用意义。以 α-二酮与氨(及胺)及醛一步反应制得各类咪唑衍生物：

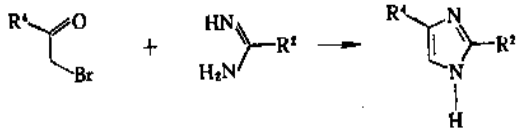



当 R′=H，R 或 Ar，反应通常在水或水-醇中进行。原料组分中的 N 还可来源于 $CH_3CO_2NH_4$[52] 或者 $HCONH_2$[53]。

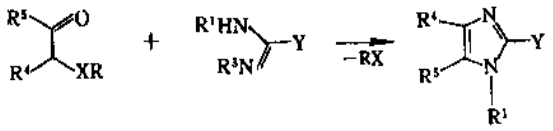
主要原料 α-二酮可从醛与 1,3-二巯基丙烷合成[54]，也可以酵酮(acyloin)替代或用糖伴以 Cu(Ⅱ)催化剂[55]。

因原料易得、条件温和，产率在 60～80%，故此法获得广泛应用。用原料乙二醛、甲基乙二醛，甲醛、乙醛、丙醛、异丁醛，氨、甲胺，可以制得非常重要的咪唑类化合物：咪唑，1-甲基咪唑，2-甲基咪唑，2-乙基咪唑，2-异丙基咪唑，4(5)-甲基咪唑，2-乙基-4(5)-甲基咪唑。经过蒸馏、萃取、结晶等过程，纯度可大于 99%。

### 4.2. α-卤代酮与脒的反应[56]

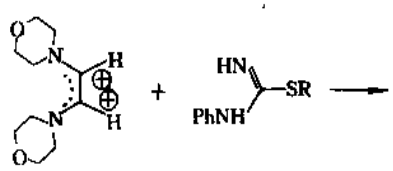


替代 α-卤代酮为原料，还可选用 α-羟基酮[57]、α-二酮[58]、乙酰乙烯基鏻[59](acylvinyl phosphonium salts)。

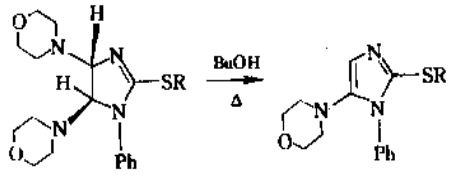


$R=>\overset{\oplus}{C}HPPh_3$；X=Cl,Br；Y=H,R,Ar,SR

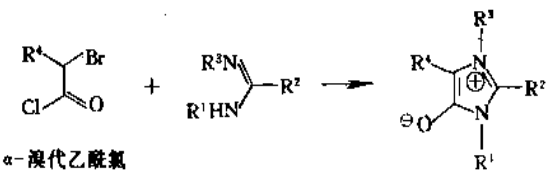
二亚胺盐(diiminium salts)也能与脒、异脲、异硫脲反应，继而芳构化[60]，如：



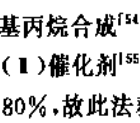
1,2－二亚胺盐



若选用 α-溴代酰氯或卤代乙腈(haloacetonitriles)与脒反应则有如下产品[61]：

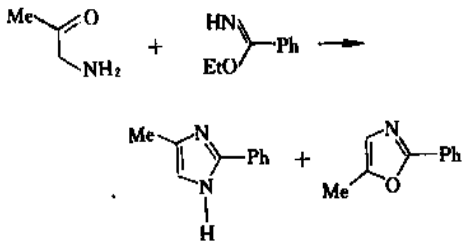


α-溴代乙酰氯

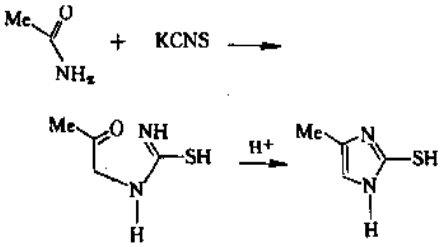
脒可用其前体[62](如  ，X=Cl,OR)或胍[63]等替代为反应原料。

### 4.3. α-氨基酮与亚氨酯的反应

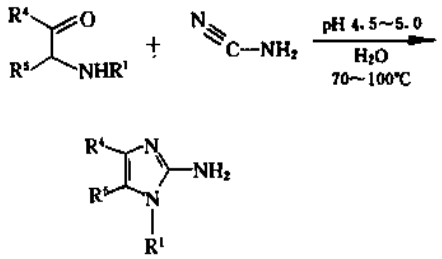
该反应可得到咪唑衍生物及伴生之噁唑，后者可借助于产物的碱性差异而分离出去[64,65]。



以硫氰酸钾代替亚氨酯则得到咪唑衍生物，反应中间物 2-巯基咪唑衍生物经过一个脱硫过程(desulphurisation)[66]：



毛果芸香碱(pilocarpine)(12)就从此反应开始[67]。若以氰胺代替亚氨酯则得到 2-氨基咪唑[68,69]。

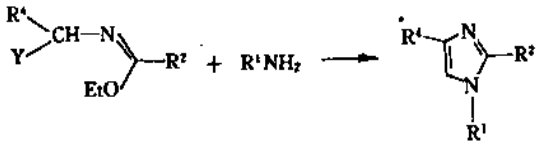


由于 α-氨基醛或酮较容易制备[70]，所以这一反应有广泛的实用价值。

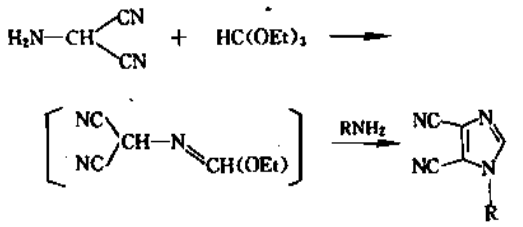
类似的方法尚有：α-氨基腈与亚氨醚或其盐(formamidine hydrochloride)[71,72]；α-羟亚胺酮(α-hydroximinoketone)与醛亚胺(aldimines)[73]；α-羟亚胺与醛肟[74]；β-二酮(或 β-二酮酸酯)的羟氨衍生物与苯胺[75]等均可得到咪唑的衍生物。

### 4.4. Cornforth 合成法

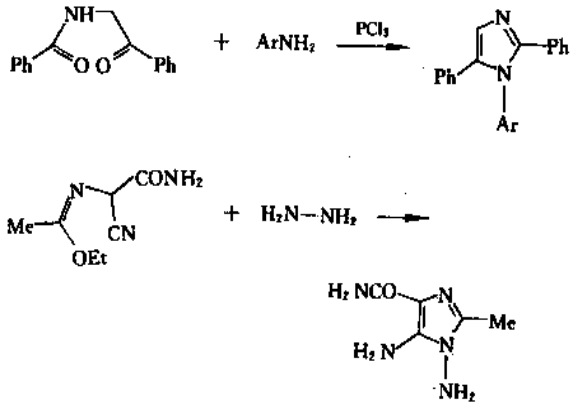
Cornforth 合成法[76]以 N-取代亚胺酯(imidates)与氨或伯胺反应：



其中，R′= R，Ar，$NH_2$，$CH_2COOEt$；$R^2$ = H，R；$R^4$= H，R，$CONH_2$，COOEt；Y = H，$NH_2$。因为亚胺酯可从 α-氨基丙二腈(aminomalononitrile)与正碳酸酯反应而制得[77]，并依序进行环化，所以该反应也有广泛实用价值：

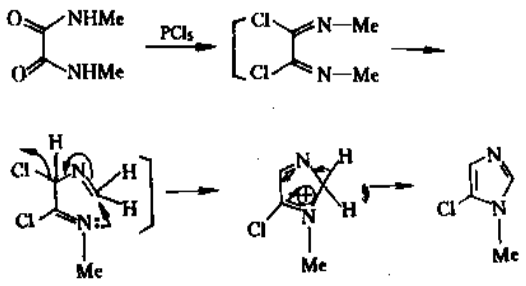


类似骨架的原料，可通过 Peal-Knorr 环化反应合成咪唑的衍生物[78,79]：



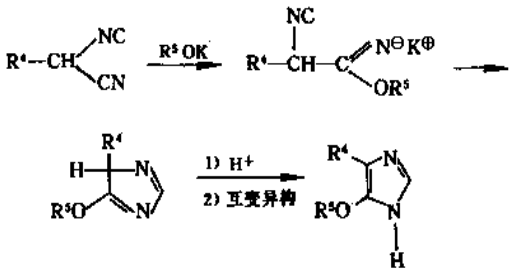
## 4.5. 分子内合环法

分子内合环(Wallach 合成法)是在 $PCl_5$ 作用下，*N*-取代草酰胺转化为 5-氯-1-甲基咪唑[80,81]：



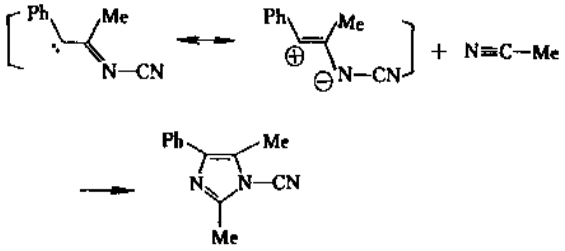
本合成方法在制备氯取代咪唑中具有实用价值[82]。其反应经过一个氯化过程[83]。类似原料 1，2-二酮亚胺(1，2-diketimines)也在加热条件下环化生成氯代咪唑[84]，或者以 α-酰氨基酮亚胺[α-acylaminoketimines，$R^4$—C(═$NR^2$)—$CH_2$—$NHCOR^2$][85]为原料也可实现此合成。

从 2-异氰基烷基腈起始，在碱性介质中也实现分子内合环反应[86]：

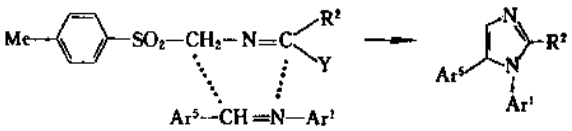


## 4.6. 环加成反应

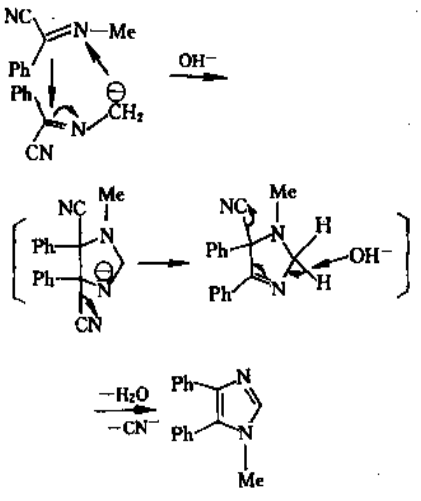
氰亚胺与乙腈进行 1，3-偶极环加成反应条件温和，有实用价值[87,88]：



另一个形成 C—C 键并按 4，2-环化加成为[89,90]：

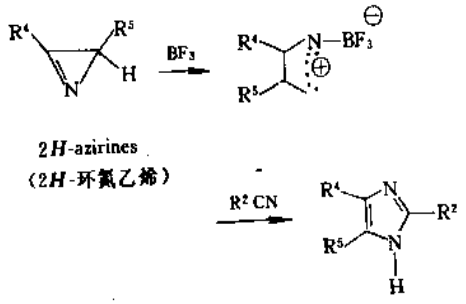


*N*-甲基氰亚胺的环加成反应机制借助于以下过程得以理解[91]：

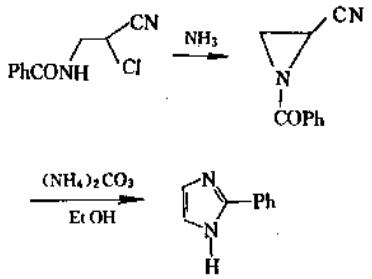


### 4.7. 从杂环化合物的转化制备咪唑衍生物

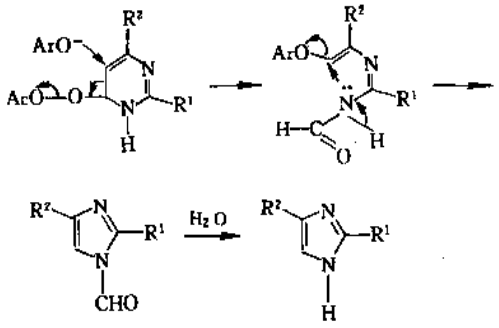
五元杂环中杂原子的置换法合成咪唑的反应已发现百余年[92]，但无实用价值。以杂环化合物的扩大与缩小却能制得咪唑的衍生物。如三元杂环的扩大[93]：



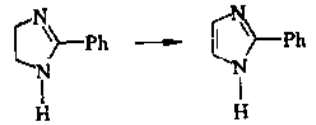

其他如 1-苯甲酰基-2-氰基吖啶(1-benzoyl-2-cyanoaziridine)在乙醇中与碳酸铵反应可获得 2-苯基咪唑[94]，其原料吖啶则来源于 α-氯-β-苯甲酰氨基丙腈与氨的反应：



在过酸的作用下，2,4-二取代噁唑缩环得到 2,4-二取代咪唑[95]：



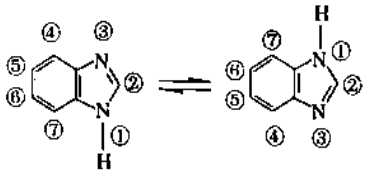
咪唑啉衍生物的脱氢(芳构化)是具有生产价值的方法。$\Delta^2$-咪唑啉可来源于二胺、二醛，它们在气相中(300～500℃)脱氢而生成咪唑衍生物[96,97]：



## 5. 重要的咪唑衍生物及其用途

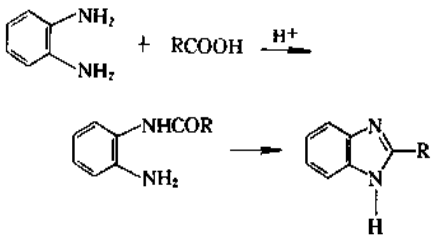
### 5.1. 苯并咪唑及其衍生物

1857 年发现苯并咪唑 (benzimidazoles)[98]，直到 $VB_{12}$分子中发现这一结构单元后才引起重视[99]。其衍生物多为杀菌剂（如 benomyl 苯霉特）或者作为聚合物单体[100]。苯并咪唑是片状晶体、熔点 170.5℃、沸点 360℃，$pK_a$ 5.48 (25℃)，弱碱性。微溶于水、醚，不溶于苯、石油醚，但易溶于醇。溶于酸或碱的水溶液。与咪唑类似，存在互变异构现象（如 15），分子内原子的标号仅在苯环部分有差异。



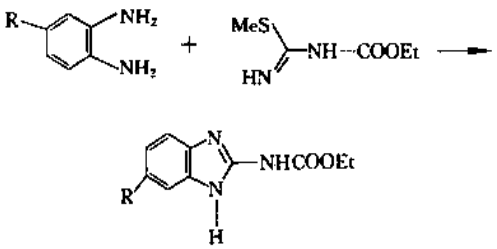
(15)

苯并咪唑的合成途径主要为 Phillips 法[101]，邻苯二胺为基本原料，与羧酸反应则为：



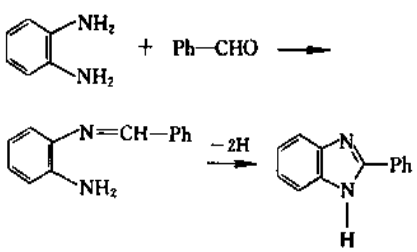
当 R=H 产品即为母体化合物苯并咪唑。此法通常用于生产 2 位取代苯并咪唑。R 还可为脂肪酸基，于是原料可取自一系列二元酸（如草酸、丁烯二酸等）。芳香羧酸的反应条件略苛刻，需提高温度 (180℃) 或者以多聚磷酸为催化剂[102,103]。

羧酸衍生物如酯、酰卤、酰胺、酐、碳酸酯、硫代羧酸或异硫脲衍生物等均能与邻苯二胺反应[104,105]。如：

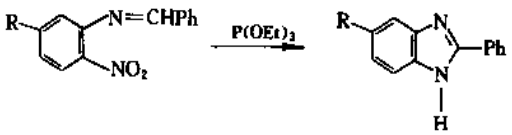


反应原料异硫脲可方便地由硫脲与氯乙酸乙酯反应而得。

醛也能与邻苯二胺反应生成一个席夫(Schiff)碱，后者经氧化合环而得 2-取代苯并咪唑[106]，如：

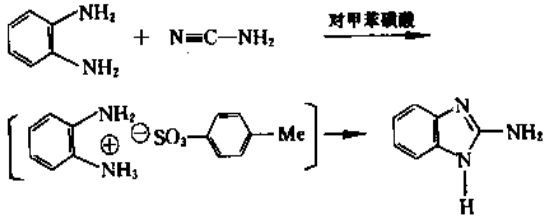


类似的 Schiff 碱还可在亚磷酸酯作用下合环[107]：

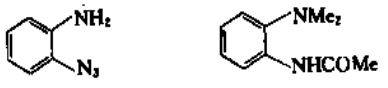


这个反应原料发生分子内的氧化还原反应，硝基承担了氧化剂的作用。

溴化氰（cyanogen bromide）[108]或者氨基腈（cyanamide）[109]也能与邻苯二胺反应：



可能替代邻苯二胺为原料的还有：2-叠氮苯胺（16）（2-azidoanilines）[110]、2-二甲氨基乙酰苯胺（17）（2-dimethylaminoacetanilide）[111]、*N*-苯基丙烯脒（18）（*N*-phenylaerylamidine）[112]、或 2-氨基缩苯胺（19）（2-aminoanils）[113]。



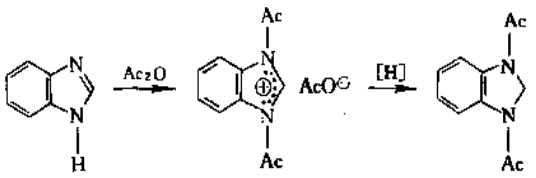
（16）　（17）



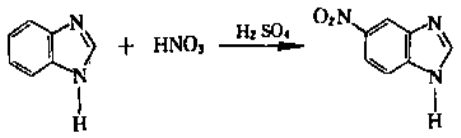
（18）　（19）

咪唑与苯稠合之后，增加了电子的离域，故而碱性降低，酸性略有增强。与金属仍可成盐或形成配合物[114]。对热、氧化及还原均表现稳定。

苯并咪唑容易发生 *N*-酰基化反应并生成 1，3-二酰基苯并咪唑阳离子，后者易被还原形成 1，3-二酰基苯并咪唑啉[115,116]：



亲电取代反应仅发生在苯环部分：



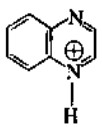
苯环上原有取代基的性质对进一步亲电取代有影响。C-5 若存在氨基或羟基，则 C-4 被活化；C-5 若存在硝基，则再次硝化发生在 C-6 并得到 5，6-二硝基苯并咪唑。在二氯乙烷中发生溴化反应取向 C-5 或 C-6。但在强酸性介质中磺化反应发生在咪唑环上。

与咪唑比较，苯并咪唑更易于发生亲核取代反应。如与氨钠反应得到 2-氨基苯并咪唑（chichibabin 反应）。

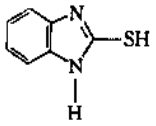
苯并咪唑的光谱性质与咪唑雷同[117]。亚胺（ NH ）的红外吸收在 3400～3200（固态）或者 3400cm$^{-1}$（非极性溶剂中）。受取代基的部分影响，两个稠合环的骨架振动出现在 1650～1400cm$^{-1}$。900cm$^{-1}$以下的强吸收带表明苯环上取代基的方位。咪唑环部分，C-2 取代基的吸收受其电子氛的影响，如 2-乙酰基苯并咪唑的羰基吸收在 1664cm$^{-1}$。

因苯环与咪唑环的稠合导致紫外区 $n\rightarrow\pi^*$ 跃迁，波长大于 265nm。

质谱的显著特性是，2-甲基苯并咪唑失去一个氢之后通过扩环形成（20）；而 2-酰基或 2-苯甲酰基苯并咪唑只失去羰基。这与它们相应的苯衍生物不同[118,119]。



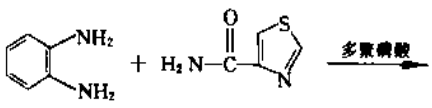
（20）

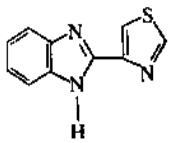


（21）

苯并咪唑重要的衍生物有 2-巯基苯并咪唑（21）（防老剂 MB），淡黄粉末，熔点＞285℃，溶于乙醚、丙酮，难溶于二氯甲烷、氯仿、苯等。不溶于水。为二次防老剂。

2-(4-噻唑基) 苯并咪唑（又名 TBZ）[120]：

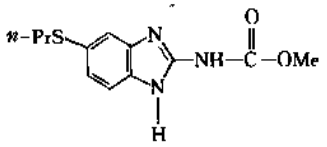




TBZ

流动性粉末，熔点300℃（升华），化学稳定，不溶于水，难溶于有机溶剂。对多种霉菌有效，又是驱虫剂、保鲜剂。

丙硫苯咪唑（阿苯达唑，albendazole）（**22**）是人畜兼用高效广谱抗寄生虫药[121]，毒副作用都很小。若将丙硫基改为苯硫基，则称为苯硫苯咪唑（fenbendazole），也是广谱驱虫药。

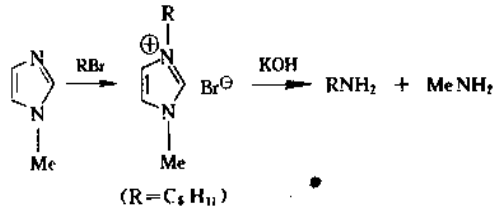


(**22**)

## 5.2. *N*-取代衍生物

1-取代的咪唑衍生物常常是保护农作物的杀真菌剂、抗菌剂[122]。3-位咪唑盐（季铵）还兼有杀藻类的功效[22]。1-乙烯基咪唑是阳离子聚合反应的单体[123]。烷基咪唑又是环氧树脂及聚氨酯塑料的固化剂，有时用于感光材料及染料。

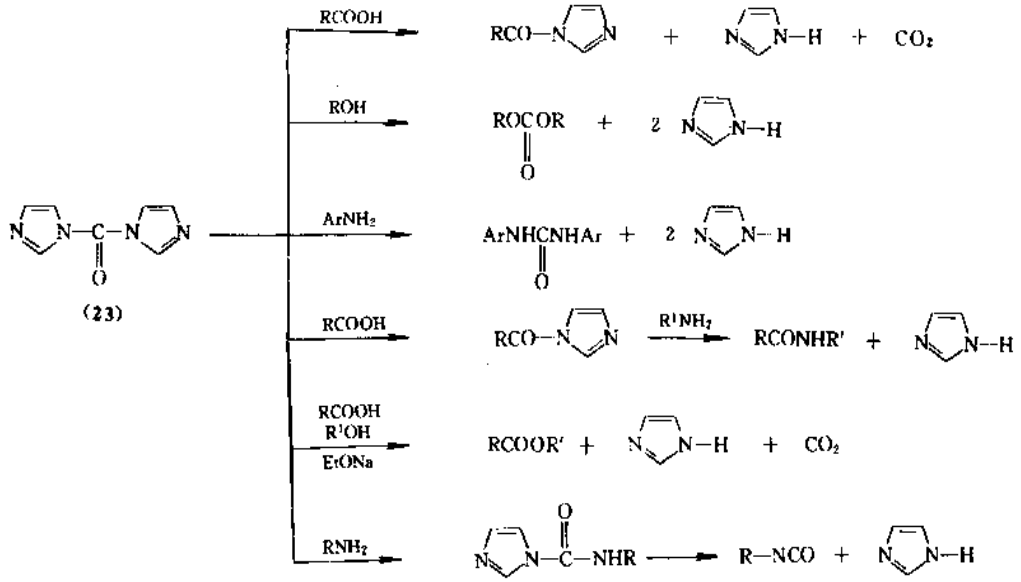
*N*-取代烃基化合物通常在氢氧化钾/丙酮中咪唑与卤代烃作用而制取[124]。其化学特性为：①甲基能经重排从N-1到C-2位[125]；②*N*-烷基衍生物还能与卤代烃反应而实现季铵化，但在热分解条件下，该反应可逆；③季铵盐在热碱中分解为两个伯胺[126]：



*N*-酰基取代物中最重要的试剂是*N*，*N*′-羰基二咪唑（**23**），熔点116℃，它是一分子光气与二分子咪唑的酰基产物。它有诸多合成上的用途。在合成酶过程中作为转移试剂[127]。由于分子中羰基吸引电子，因而对于亲核试剂很敏感，反应产物在室温下快速水解并放出二氧化碳，反应几乎定量进行。图3可见其羰基转移。

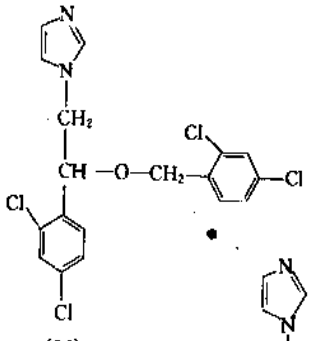
*N*-1取代的咪唑衍生物为优良的杀(真)菌药物[122]。如咪康唑[128]（miconazole）[22916-47-8]（**24**）、enilconazole [35554-44-0]（**25**）、climbazole [38083-17-9]（不仅抗霉菌还用于去头皮屑洗发香波）（**26**）、克霉唑（clotrimazole）[23593-75-1]（**27**）、咪鲜安prochloraz [67747-09-5]（**28**）、zinoconazole或E-851 [84697-21-2]（**29**）、联苯苄唑（bifonazole）[60628-96-8]（**30**）。

其他具有实用价值的二元或三元取代咪唑有：抗甲状腺药物甲巯咪唑（methimazole）[60-56-0]（**31**），抗原虫及各种细菌药物二甲硝咪唑（达美索）（dimetridazole）[129] [551-92-8]（**32**），抗猪寄生虫兼作生长促进剂的洛硝达唑（ronidazole）[7681-76-7]（**33**），抗

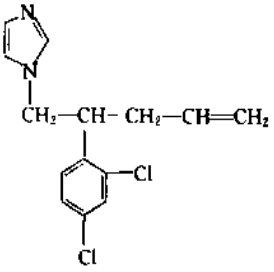


(**23**)

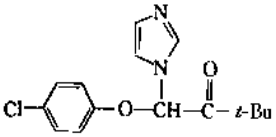
图3　*N*，*N*′-羰基二咪唑的羰基转移



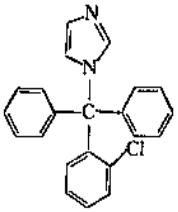
(24)



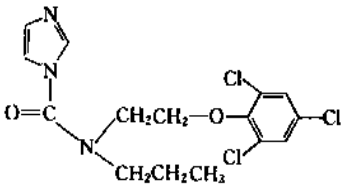
(25)



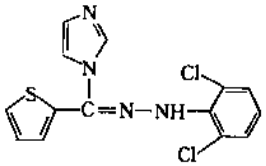
(26)



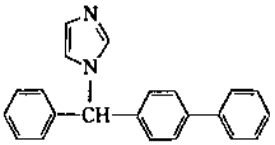
(27)



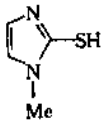
(28)



(29)

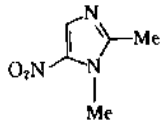


(30)

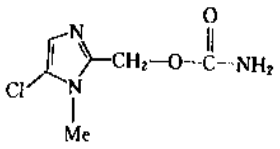


(31)

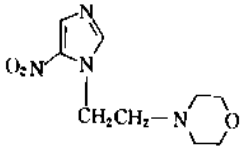
滴虫药硝基咪吗啉 (nitrimidazine) [6506-37-2] (**34**)，5-氨基-1-(2-吡啶基)-咪唑[130] [76055-07-6] (**35**)，甲亢平 (carbinazole)[131][22232-54-8](**36**)、阳离子红 M-4GL (cation Red M-4GL) (CI Basic Red 51)[132] (**37**)，异丙硝哒唑 (ipronidazole) [14885-29-1] (**38**) 等。



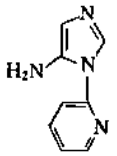
(32)



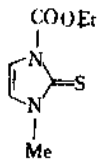
(33)



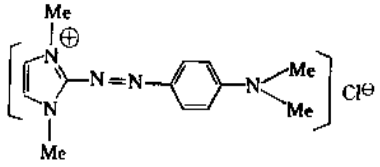
(34)



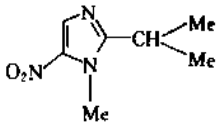
(35)



(36)



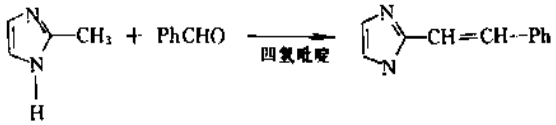
(37)



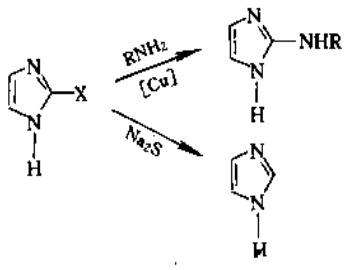
(38)

## 5.3. *C*-取代衍生物

在 *C*-原子上的取代反应以及 *C*-取代咪唑衍生物的制法已如前述。位于 C-2 上的甲基有特殊活性，能发生类似羟醛缩合反应：

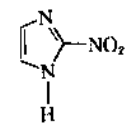



连在 C-2 上的卤素发生亲核取代[133]，也能还原为咪唑：

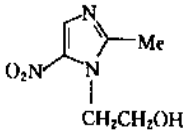


直接连在咪唑环上的硝基能够活化卤素，使之对亲核试剂敏感。硝基本身能被取代，这被认为是该类衍生物抗生活性的根源[134]。

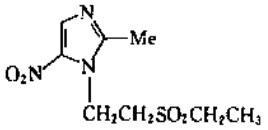
硝基咪唑是优良的抗菌或抗原生物药。如硝苯唑(azomycin)[135] [527-73-1] (39)、甲硝唑(metronidazole)[136] [443-48-1] (又是放射致敏剂)(40)、磺甲硝咪唑(tinidazole)[137] [19387-91-8](又是抗滴虫药)(41)、氯醇硝唑(ornidazole)[138] [16772-42-5] (42)、secnidazole[139] [3369-95-8] (43)、卡咪唑(carnidazole)[140] [42116-76-7](又是抗滴虫药)(44)。



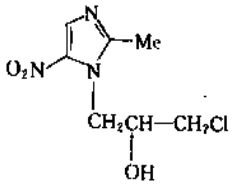
(39)



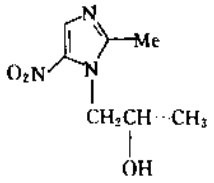
(40)



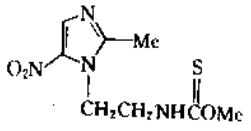
(41)



(42)



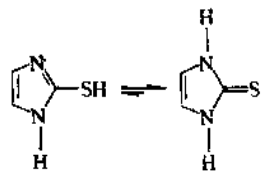
(43)



(44)

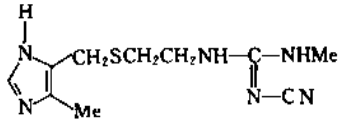
硝基衍生物有一系列光谱特征：紫外光谱中，4-硝基咪唑仅在220～260nm有一拐点，pH=6.95 ($H_2O$)，而5-硝基咪唑却有最大吸收。$^1$H NMR中，4-位或5-位取代衍生物具有不同的耦合常数，并依此能确认结构[141]。质谱方面，1-甲基-5-硝基咪唑失去CHO碎片[142]；4-甲基-5-硝基咪唑失水[143]；1-烷基-5-硝基咪唑裂解后消除醛或酮之后还发生重排[144]。

巯基咪唑存在互变异构平衡并以酮式居多：



它可在硫原子上发生烷基化、酰基化反应，或者还原成咪唑[145]，或者氧化成磺酸基，后者水解仍得到咪唑。

咪唑含硫衍生物的重要性质是能吸收$H_2$，因而是吸氢活性接受体。该过程与抗组胺有密切联系[146]。如甲腈咪胺(cimetidine)[147] [51481-61-9] (45)是治疗胃溃疡的解酸药。



(45)

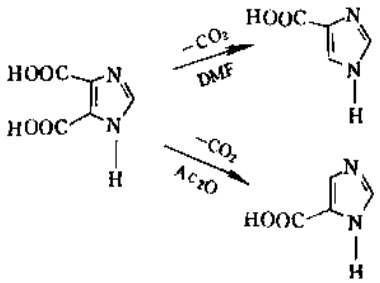
含醇基的咪唑经转化为卤代烃基咪唑，再经氨化或者氰化/还原则得到氨基烃基咪唑：

$$HO(CH_2)_x\text{-Im} \xrightarrow{HX} X(CH_2)_x\text{Im} \xrightarrow{NH_3} H_2N(CH_2)_x\text{Im}$$

组胺(11)是这类化合物中最重要的一个。其熔点84℃，沸点210℃ (2.4kPa)。它来源于4-羟甲基或4-β-羟乙基咪唑[148]。其衍生物具有重要的生理活性。

羰基咪唑可通过羟甲基咪唑在温和条件下氧化($MnO_2/Et_2O$)而得[149]。羰基咪唑较稳定，具有各种亲核加成反应性能，如与胺缩合、Wittig反应等。紫外光谱表明，C-2上的羰基(或酰基)导致红移近20nm[150]。红外光谱也有类似现象。其质谱与酰基苯不同，已观察到失去CO及H[151]。

羧基连在咪唑环上仍具有羧酸通性。能脱羧得到咪唑[152]。二元羧基咪唑则因条件而异：在二甲基甲酰胺中脱羧得C-4羧基咪唑；在乙酐中则得C-5羧基咪唑[153]：



4-氨基咪唑-5-甲酸是合成嘌呤的中间体，它还存在于生理过程中(磺胺抑菌过程中被富集)[154]。L-组氨酸是蛋白质水解产物，又是营养强化剂，用于氨基酸输液、治疗胃溃疡、贫血症等。

## 6. 质量规格和分析方法

### 6.1. 质量规格[179]

咪唑类化合物，由于用于药物生产，对纯度要求很高，一般纯品的纯度大于99%。

典型的咪唑质量规格如下：

| | |
|---|---|
| 咪唑（最小） | 99.5% |
| 2-甲基咪唑（最大） | 0.2% |
| 水分（最大） | 0.2% |
| 其他化合物（最大） | 0.1% |

比利时巴斯夫公司（1984. 3）产品规格[180]如表3。

表3 比利时巴斯夫公司（1984. 3）咪唑产品规格

| 规格名称 | 规格 |
|---|---|
| 外观 | 固体 |
| 分子量 | 68.1 |
| 纯度，% | 约99 |
| 沸程(取样100ml，1.3kPa，5～95ml)，℃ | 136 |
| 熔点，℃ | 88～90 |

## 6.2. 分析方法

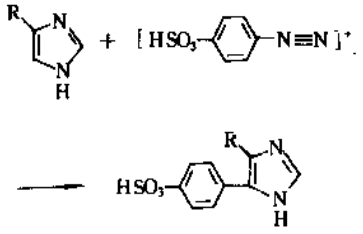
作为含氮杂环，咪唑及其衍生物的含氮量测定有成熟方法(Kjeldahl)[155,156]，其各种官能团测定均依经典方法进行[155]。

纯品咪唑及其衍生物的红外、紫外、核磁共振谱等光谱分析方法已被广泛采用。

色谱法在分离、鉴定方面获得越来越多的实用价值。纸色谱发展较早[157,158]，薄层分析在分离鉴定方面最为普遍[159]，柱色谱则易于实现较大量的分离[160]。因咪唑及其衍生物均为固体，气相色谱有一定局限，仅挥发性咪唑衍生物纯度可采用毛细管柱气体色谱分析，一般的要采用反相高压液相色谱(HPLC)测定其纯度。咪唑的气-液色谱进行过研究[161]。

咪唑类药物与NBS（*N*-溴代丁二酰亚胺）的反应具有明显的荧光活性变化规律，此荧光分析方法具有广泛的应用前景[162]。

比色法测定源于咪唑衍生物与重氮盐的Pauly反应，得到红色溶液[163]：



反应首先发生在1-位，进而转移到5-位，所以该反应要求咪唑环上，1-位的氢要保留；如1-位已被取代，则该反应不能发生。

## 7. 毒 性

### 7.1. 咪 唑

毒性甚低（$LD_{50}$，小鼠，610mg/kg，静脉注射；1880mg/kg，经口）[164]。大剂量的主要症状是中风、颤抖、失去平衡或背部肌肉痉挛。2-苯基咪唑可消除这种性质。这种中枢神经系统刺激与痉挛被证明有抗抑郁作用[165]。

管饲小鼠500mg/（kg·d）可导致肝肿大但并不致命；对于怀孕小鼠，在怀孕期12～13天内口服240mg/kg对后代无影响[166]。

咪唑的主要毒害是对皮肤及眼睛的腐蚀性，严重时导致坏疽。

### 7.2. 烷基咪唑

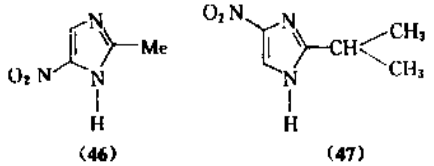
甲基在N-1或者C-2的甲基咪唑均无严重毒性。在C-4时最有毒，是该类化合物中最强的痉挛剂，对反刍动物可导致后天损害[164,167]。其痉挛致死剂量：200mg/kg（兔）；400mg/kg（小牛，经口）；165mg/kg（雄性小鼠，静脉注射）；370mg/kg（雄性小鼠，经口）；350mg/kg（大鼠，经口）[168]。

### 7.3. 硝基咪唑

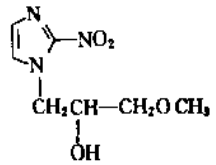
硝基咪唑经新陈代谢可转化为亲电性中间体[169]，后者可令细菌中毒并使细菌发生基因突变。这种新陈代谢可在无氧条件下进行[170]。

硝基咪唑的毒性从一般到剧毒。其毒性除结构外还与pH值有关。$LD^{50}$：4(5)-硝基咪唑1660mg/kg(小鼠，经口)，1-甲基-5-硝基咪唑约200mg/kg(小鼠，经口)，甲硝唑(metronidazole)3800mg/kg(小鼠，经口)。所有硝基咪唑衍生物均对眼睛有刺激。

以下硝基咪唑衍生物具有基因突变性(mutagenicity)[171～174]，如(**32**)、(**33**)、(**38**)、(**40**)、(**42**)、及2-甲基-4(5)-硝基咪唑[696-23-1](**46**)、2-异丙基-4-硝基咪唑[13373-32-5](**47**)、(misonidazole)[13551-87-6](**48**)等。其中(**40**)经服用数月，1200mg/d，发现白细胞周围的染色体异常增加2～4倍[175]。企图通过衍生化或者说取代反应以降低其基因诱变性的研究正在进行中[176]。



(**46**) (**47**)



(48)

咪唑衍生物致癌性较低。对于(40)进行过广泛研究，在低剂量时并不增加肿瘤发病率[177]，令小鼠口服 90、225、450、750mg/kg 时，发现与剂量有关的肺肿瘤、淋巴瘤发病率增加。对人体的长期观察表明，癌症发病率并不明显[178]。

## 参考文献


[1] Debus, H., *Ann.*, **107**, 199(1858).

[2] Laurent, A., *J. Prakt. Chem.*, **35**, 455(1845).

[3] Radziszewski, B., *Ber.*, **15**, 1493(1882).

[4] Anderson, D. M. W., Duncan, J. L., Rossotti, F. S. C., *J. Chem. Soc.*, 2156(1961)

[5] Hückel, W., Datow, J., Simmersbach, E., *Z. Phys. Chem.*, **186A**, 129(1940).

[6] Martinez-Carrera, S., *Acta Cryst.*, **20**, 783(1966).

[7] Katritzky, A. R., "Handbook of Heterocyclic Chemistry", p. 91, Pergamon, London, 1985.

[8] Cordes, S., Walter, J. L., *Spectrochim. Acta*, **24A**, 237 (1968).

[9] Schofield, K., Grimmett, M. R., Keene, B. R. F., "Heteroaromatic Nitrogen Compounds: The Azoles", Cambridge University Press, Cambridge, 1976.

[10] Wang, S. M. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 4592(1966).

[11] Joop, N., Zimmermann, H., *Z. Electrochem.*, **66**, 541 (1962).

[12] Harris, T. M., Randall, J. C., *Chem. & Ind. (London)*, 1728(1965).

[13] Bowie, J. H. et al., *Austral J. Chem.*, **20**, 1613(1967).

[14] Diels, O., Alder, K. et al., *Ann.*, **498**, 1(1932).

[15] Acheson, R. M., Taylor, G. A., *J. Chem. Soc.*, 4600 (1960).

[16] Bedford, A. F., Edmondson, P. B., Mortimer, C. T., *J. Chem. Soc.*, 2927(1962).

[17] Zimmerman, H., Giesenfelder, H., *Z. Electrochem.*, **65**, 368(1961).

[18] Griffiths, J. H. et al., *Nature*, **216**, 1310(1967).

[19] Jensen, K. A., Friediger, A., *Kgl. Danske Videnskab. Selskab, Math.-fys. Medd.*, **20**(20), 1～54(1943); Minkin, V. I., Osipov, O. A., Garnovskii, A. D., Siminov, A. M., *Russ. J. Phys. Chem.*, **36**, 245(1962).

[20] Harris, T. M., Randall, J. C., *Chem & Ind. (London)*, 1728(1965).

[21] Charton, M., *J. Chem. Soc.*, B. 1240(1969).

[22] Shepard, E. R., Shonle, H. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2269(1947).

[23] Guida, W. C., Mathre, D. J., *J. Org. Chem.*, **45**, 3172 (1980).

[24] US 3177223(1965), Erner, W. E. (Air Products and Chemicals, Inc.).

[25] DE 1670293 (1976), Spänig, H., Steimmig, A., Sand, J. (BASF).

[26] DE—AS2233908(1977), Dockner, T., Krug, H. (BASF).

[27] Paul, R., Anderson, G. W., *J. Org. Chem.*, **27**, 2094 (1962).

[28] Paul, R., Anderson, G. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 4569 (1960).

[29] Baker, D. C., Putt, S. R., *Synthesis*, 478(1978).

[30] FR 1379915(1965), Podesva, C., Vagi, K. (Rhône-Poulenc S. A.).

[31] US3178446(1965), Sannicolo, R. (Instituto Luso-Farmaco s. a. e..); JP 13872(1965), Sawa, N. (Toho Rayon Co.).

[32] Quilliam, M. A., Ogilvie, K. K., Westmore, J. B., *J. Chromatgr*, **105**, 297(1975).

[33] Wyss, P. C., Schönholzer, P., Arnold, W., *Helv. Acta*, **63**, 1355(1980).

[34] Reetz, M. T., Neumeier, G., *Ann.*, 1234(1981).

[35] Häting, M., *Helv. Chim. Acta*, **42**, 1845(1959).

[36] Grimison, A., Ridd, J. H., Smith, B. V., *J. Chem. Soc.*, 1357(1960).

[37] Baumgaertel, H., Zimmermann, H., *Z. Naturforsch.*, **18b**, 406(1963).

[38] Austin, M. W., Blackborow, J. R., Ridd, J. H., Smith, B. V., *J. Chem. Soc.*, 1051(1965).

[39] Austin, M. W., Brickman, M., Ridd, J. H., Smith, B. V., *Chem. & Ind. (London)*, 1057(1962).

[40] Beaman, A. G., Tautz, W., Gabriel, T., Duachinsky, R., *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 389(1965).

[41] Balaban, I. E., Pyman, F. L., *J. Chem. Soc.*, 947(1922).

[42] Calo, V., Ciminale, F., Lopez, L., Naso, F., Todesco, P. E., *J. Chem. Soc. Perkin II*, 1567(1972).

[43] Jocelyn, P. C., *J. Chem. Soc.*, 3305(1957).

[44] Ewins, A. J., *J. Chem. Soc.*, 2052(1911).

[45] EP 0015516(1982), Kempe, U., Dockner, T., Frank, F., Karn, H. (BASF).

[46] DE—OS 2934925(1978), Hubert-Brirre, Y. A. (Delalande, S. A.).

[47] Masashige, Y., Masaichiro, M., *Chem. Pharm. Bull.*, **24**, 1480(1976).

[48] DE--OS 1470200(1970), Podesva, C., Vagi, K., (Rhone Poulenc).

[49] Roe, A. M., *J. Chem. Soc.*, 2195(1963).

[50] Snyder, H. R., Handrick, R. G., Brooks, L. A., "Org.

Synth. Coll", vol. 3, p. 471, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1955.

[51] Radziszewski, B., *Ber.*, **15**, 2706(1882).

[52] Davidson, D., Weissand, M., Jelling, M., *J. Org. Chem.*, **2**, 319(1937).

[53] Bredereck, H., Gompper, R., Hayer, D., *Ber.*, **92**, 338 (1959).

[54] Corey, E. J., Seebach, D., *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.*, **4**, 1075(1965).

[55] Weidenhagen, R., Hermann, R., *Ber.*, **68**, 1953(1935).

[56] Bredereck, H., Gompper, R., Schuh, H. G., Theilig, G., in "Newer Methods of Preparative Organic Chemistry", vol. 3, p. 241, Academic Press, New York, 1964.

[57] Kunckell, F., *Ber.*, **34**, 637(1901); Kulisch, V., *Ber.*, **17**, 300(1896).

[58] Cornforth, J. W., Huang, H. T., *J. Chem. Soc.*, 731 (1948).

[59] Webb, R. L., Lewis, J. J., *J. Heterocyclic Chem.*, **18**, 1301(1981).

[60] Citerio, L., Rivern, E., Saccarello, M. L., Stradi, R., *J. Heterocyclic Chem.*, **17**, 97(1980); Meola, S. et al., *J. Heterocyclic Chem.*, **17**, 1041(1980).

[61] Potts, K. T., Chen, S. J., *J. Org. Chem.*, **42**, 1639 (1977).

[62] Sattler, H. J., Lennartz, H. G., Schunak, W., *Arch. Pharm.*, **310**, 1019(1977).

[63] Nishimura, T., Kitajima, K., *J. Org. Chem.*, **44**, 818 (1979).

[64] Cornforth, J. W., Hung, H. T., *J. Chem. Soc.*, 1960 (1948).

[65] Ellinger, L. P., Goldberg, A. A., *J. Chem. Soc.*, 263 (1949).

[66] Wohl, A., Marckwald, W., *Ber.*, **22**, 568, 1353(1889); **25**, 2354(1892).

[67] De Graw, J. I., *Tetrahedron*, **28**, 967(1972).

[68] Lawson, A., *J. Chem. Soc.*, 307(1956).

[69] Cavalleri, B., Ballotta, R., Lancini, G. G., *J. Heterocyclic Chem.*, **9**, 979(1972).

[70] Ochiai, E., Ikuma, S., *Ber.*, **39**, 1147(1936); Lawson, A. J., Morley, H. V., *J. Chem. Soc.*, 1695(1955); *J. Chem. Soc.*, 566(1957); Bauerlein, E., Trasch, H., *Ann.*, 1818 (1979).

[71] Cook, A. H., Heilbron, I., Davis, A. C., Thomas, G. H., *J. Chem. Soc.*, 1071(1949); Cook, A. H., Heilbron, I., Smith, E., *J. Chem. Soc.*, 1440(1949).

[72] Cusack, N. J., Shaw, G., Logemann, F. I., *J. Chem. Soc. Perkin I*, 2316(1980).

[73] Ferguson, I. J., Schofield, K., *J. Chem. Soc. Perkin I*, 275 (1975).

[74] Krieg, B., Wohllebell, W., *Ber.*, **108**, 3900(1975).

[75] Veronese, A. C. etal., *J. HeterocyclicChem.*, **17**, 1723 (1980).

[76] Cornforth, J. W., Cornforth, R. H., *J. Chem. Soc.*, 96 (1947).

[77] Kadir, K., Shaw, G., Wright, D., *J. Chem. Soc. Perkin I*, 2728(1980).

[78] Poplin, O. N., Tishchenko, V. G., *Chem. Heterocyclic Compds. (Engl. Trans.)*, **8**, 1142(1972).

[79] Naylor, R. N., Shaw, G., Wilson, D. V., Butler, D. N., *J. Chem. Soc.*, 4845(1961).

[80] Wallach, O., Schulze, E., *Ber.*, **14**, 420(1881).

[81] Wallach, O. *Ann.*, **214**, 278(1882).

[82] Godfroi, E. F., Van der Eycken, C. A. M., Janssen, P. A. J., *J. Org. Chem.*, **32**, 1259(1967).

[83] Janousek, Z., Huys, F., Renc, L., Masquelier, M., Stella, L., Merenyi, R., Viehe, H. G., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **18**, 616(1979).

[84] Mehrotra, K. N., Giri, B. P., *Indian J. Chem.*, **18B**, 374 (1979).

[85] Engel, N., Steglich, W. *Ann.*, 1916(1978).

[86] Schöllkopf, U., Hantke, K., *Ann.*, 1602(1979).

[87] Hunt, J. T., Bartlett, P. A., *Synthesis*, **10**, 741(1978).

[88] Danion, D., Arnold, B., Regitz, M., *Angew. Chem.*, **93**, 118(1981).

[89] Houwing, H., Wildeman, J., Van Leusen, A. M., *Tetrahedron Lett*, 143(1976).

[90] VanLeusen, A. M., Schut, J., *TetrahedronLett.*, 285 (1976).

[91] Clark, N. G., Cawkill, E., *J. Chem. Soc. PerkinI*, 244 (1980).

[92] Lewy, M., *Ber.*, **21**, 2194(1888); Cornforth, J. W., Cornforth, R. H., *J. Chem. Soc.*, 96(1947).

[93] Bader, H., Hansen, H. J., *Helv.*, **61**, 286(1978).

[94] JP 9152(1965), Wakasa, R., Inoue, G. (Asahi Chemial Industry Co., Ltd.).

[95] Yamanaka, H., Ogawa, S., Sakamoto, T., *Heterocycles*, **16**, 573(1981).

[96] US 2847417(1958), Erner, W. E. (Houdry Process Corp.).

[97] EP 0000208(1979), Dockner, T., Frank, A. (BASF).

[98] Ladenburg, A., *Ber.*, **8**, 677(1857).

[99] Bonnett, R., *Chem. Rev.*, **63**, 573(1963).

[100] Preston, P. N., *Chem. HeterocyclicCompds.*, **40**, 531 (1981).

[101] Phillips, M. A., *J. Chem. Soc.*, 2393(1928), 2820 (1929).

[102] Hein, D. W., Alheim, R. J., Leavitt, J. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 427(1957).

[103] Kapen, K. C., Tamborski, C. J., *FluorineChem.*, **18**, 243(1981).

[104] Neef, G., Eder, V., Sauer, G., *J. Org. Chem.*, **46**, 2848

(1981).
[105] US 3010968(1961), Loux, H. M. (E. I. Du Pont de Nemours & Co.); Rajappa, S., Sreenivasan, R., *Indian J. Chem.*, **19B**, 533(1980).
[106] Smith, J. G., Ho, J., *Tetrahedron Lett.*, 3541(1971).
[107] Cadogan, J. I. G., *Synthesis*, 1, 11(1969); Rao, C. V. C., Reddy, K. K., Rao, N. V. C., *Indian J. Chem.*, **19B**, 655 (1980).
[108] Leonard, N. J. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2459 (1947).
[109] Adcock, B., Miles, D., *J. Chem. Soc.*, 5120(1961).
[110] Kreher, R., Bergmann, U., *Heterocycles*, **14**, 1725 (1980).
[111] Meth-Cohn, O., Suschitzky, H., *J. Chem. Soc.*, 2609 (1964).
[112] Grenda, V. J., Jones, R. E., Gal, G., Sletzinger, M., *J. Org. Chem.*, **30**, 259(1965).
[113] Bhatnagar, I., George, M. V., *Tetrahedron*, **24**, 1293 (1968).
[114] Sundberg, R. I., Martin, R. B., *Chem. Rev.*, **74**, 471 (1974).
[115] Bauer, H., *J. Org. Chem.*, **26**, 1949(1961).
[116] Kato, T., Daneshtalab, M., *Chem. Pharm. Bull.*, **24**, 1640(1976).
[117] Preston, P. N., *Chem. Heterocyclic Compds.*, **40**, 1 (1981).
[118] Lawesson, S. O., Schroll, G., Bowie, J. H., *Tetrahedron*, **24**, 1875(1968).
[119] Natalis, P., Franklin, L. I., *J. Phys. Chem.*, **69**, 2943 (1965).
[120] US 3017415(1962), Brown, H. D., Sarett, L. H. (Merck & Co., Inc.).
[121] US 3915986(1975), Gyurik, R. J., Theodorides, V. J. (Smithkline Corp.).
[122] Perkow, W., "Wirksubstanzen der Pflanzenschutz-und Schädlingsbekämpfung-smittel", 2nd ed., Verlag Paul Parey, Berlin-Hamberg, 1985.
[123] US3538039(1970), Lantz, W. L., Manasia, J. P. (Shell Oil Co.).
[124] Kikugawa, Y., *Synthesis*, 24(1981).
[125] Giesemann, H., Hälschke, G., *Ber.*, **92**, 92(1959).
[126] Pinner, A. P., Schwarz, R., *Ber.*, **35**, 2441(1902).
[127] Staab, H. A., Rohr, W. in "Newer Methods of Preparation Organic Chemistry", vol. 5, p. 61, Academic Press, New York, 1968.
[128] US 3660577(1972), Büchel, K. H., Regel, E., Plempel, M. (Farbenfabriken Bayer AG.); DE—OS 1940388 (1970), Godefroi, E. F., Heeres, J. (Janssen Pharmaceutica N. V.).
[129] Bhagwat, V. K., Pyman, F. L., *J. Chem. Soc.*, **127**, 1832 (1928).
[130] Gusack, N. J., Shaw, G., Logemann, F. I., *J. Chem. Soc. Perkin I*, 2316(1980).
[131] US 2161938(1939), Sohn, A. (Soc. pour l'ind. chim. a Bâle).
[132] "Ullmann", vol. A16, p. 508, 1990.
[133] Whittle, C. P., *Austral. J. Chem.*, **33**, 1545(1980).
[134] Goldman, P., Wuest, J. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 6224(1981).
[135] US3865823(1975), Beaman, A. G., Tautz, W. P. (Hoffmann La Roch, Inc.).
[136] US 2944061(1960), Jacob, R. M., Pegnies, G. L., Grisan, C. (Societe des Usines Chimiques Rhône - Poulenc).
[137] ZA 6607466(1968), Butler, K. (Pfizer, Chas. and Co.); US 3376311, (1968), Butler, K. (Pfizer, Chas. and Co.).
[138] US3435049(1966); 3493582(1970), (F. Hoffmann-LaRoche&Co. AG.); Hoffer, M., Grunberg, E., *J. Med. Chem.*, **17**, 1019(1974).
[139] FR M 3270(1965), (Rhone-Poulenc S. A.).
[140] AT345277(1978), Schlager, L. H. (Gerot-Pharmazeutika Dr. Walter Otto K.-G.); Heeres, J. et al., *J. Med. Chem., Chim. Ther.*, **11**, 237(1976).
[141] Matthews, H. R., Rapport, H. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 2297(1973).
[142] Luijten, W. C. M., Thuijl, J. Van., *Org. Mass Spectrom.*, **16**, 199(1981).
[143] Lord, G. H., Millard, B. J., *Org. Mass Spectrom.*, **2**, 547 (1969).
[144] Van Lear, G. E., *Org. Mass Spectrom.*, **6**, 1117(1972).
[145] Cook, A. H., Heilbron, Sir I. et al., *J. Chem. Soc.*, 1260, 1340, 2028(1948).
[146] Ganellin, C. R., Durant, G. L., in Burger's "Medicinal Chemistry", 4th ed., part III, p. 487, John Wiley & Sons, Inc., New York, NY, 1981.
[147] DE OS2344779(1974), Durant, G. J. (Smith Kline and French Laboratories).
[148] Carford, B., Pyman, F. L., *J. Chem. Soc.*, 489(1935).
[149] Gompper, R., Herlinger, H., *Ber.*, **89**, 2816(1956).
[150] Iwasaki, S., *Helv.*, **61**, 2843(1978).
[151] Bowie, J. H. et al., *Austral. J. Chem.*, **20**, 1613(1967).
[152] Fargher, R. G., Pyman, F. L., *J. Chem. Soc.*, 115 (1919).
[153] Takahashi, K., Mitsuhashi, K., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **53**, 557(1980).
[154] Shive, W. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 725(1947).
[155] Cheronis, N. D., Ma, T. S., "Organic Functional Group Analysis by Micro and Semimicro Methods", pp. 279～288, p. 573, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1964.
[156] Nomura, A., Morita, Y., Kogure, Y., *Kagaku Gijustu Kenkyusho Hokoku*, **79**, 533(1984).

[157] Huebner, C. F., *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 4667(1951).
[158] Grimmett, M. R., Richards, E. L., *J. Chromatog.*, **20**, 171(1965); DeSilva, J. A. F., Munno, N., Strojny, N., *J. Pharm. Sci.*, **59**, 201(1970); Cole, E. R., Grank, G., Sheikh, A-S., *J. Chromatog.*, **78**, 323(1973).
[159] Grimmett, M. R., Verweij, A., *J. Chromatog.*, **24**, 473 (1966).
[160] Richards, E. L., *J. Chem. Soc.*, 3751(1965).
[161] Ramsey, J. D., Terence, D. L., *J. Chromatog.*, **184**, 185 (1980).
[162] Baeyers, W., Abael, F. F., DeMoerloose, P., *Pharmazie.*, **41**, 636(1986).
[163] Pesez, M., Bartos, J., "Colorimetric and Fluorimetric Analysis of Organic Compounds and Drugs", p. 383, Marcel Dekker, Ind., New York, 1974.
[164] Nishie, K. et al., *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **14**, 301 (1969).
[165] Ferrari, F., *Arch. Int. Pharmacodyn. Ther.*, 303(1985).
[166] Ruddick, J. A. et al., *Teratology*, **13**, 2631(1976).
[167] Fairbrother, T. E. et al., *Vet. Hum. Toxicol.*, **29**, 312 (1987).
[168] Hidaka, M., *Okayama Igakkai Zasshi*, **88**, 653(1976).
[169] Edwards, D. I., Dye, M., Carne, H., *J. Gen. Microbiol.*, **76**, 135(1973).
[170] Blumer, J. L. et al., *Cancer Res.*, **40**, 4599(1980).
[171] Lindmark, D. G. et al., *Antimicrob. Agents Chemother.*, **10**, 476(1976).
[172] Voogd, C. E. et al., *Mutat. Res.*, **86**, 243(1981).
[173] Suzangar, M. et al., *Biochem. Pharmacol.*, **36**, 3743 (1987).
[174] Walsh, J. S. et al., *J. Med. Chem.*, **30**, 150(1987).
[175] Mitelman, F. et al., *Lancet*, 802(1976).
[176] Walsh, J. S. et al., *J. Med. Chem.*, **30**, 150(1987).
[177] Rustia, M., Shubik, P., *J. Nat. Cancer Inst.*, **48**, 721 (1972).
[178] Beard, C. M. et al., *Mayo Clin. Proc.*, **63**, 147(1988).
[179] "Ullmann", 5th ed., vol. A13, p. 663, 1989.
[180] 化学工业部标准化研究所,《国外化工产品质量规格汇编》,206页,1986年(内部资料)。

## 基本参考文献

1. Hoffmann, K., "The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Imidazole and Derivatives", Interscience Publisher, New York, 1953.
2. Ansell, M. F., in "Rodd's Chemistry of Carbon Compounds", vol. Ⅳ, part C, Elsevier, 1986.
3. Grimmett, M. R., in "Comprehensive Heterocy, Clic Chemistry", vol. 5, Pergamon Press, 1984.
4. Joule, J. A., Smith, G. F., "Heterocyclic Chemistry", 2nd ed. Van Norstrand Reinhold, 1978.
5. Katritzky, A. R., Boulton, A. J., "Advances in Heterocyclic Chemistry", vol. 12, Academic Press, 1970.

mifengjian

# 密封件　Sealing

蔡仁良　华东理工大学化工机械研究所

1.　概述…… 697
1.1.　基本要求…… 697
1.2.　分类…… 697
1.3.　紧密度…… 698
1.4.　应用范围…… 698
2.　静密封…… 698
2.1.　法兰连接与垫片…… 698
2.1.1.　结构特点…… 698
2.1.2.　密封面…… 698
2.1.3.　垫片…… 699
2.2.　胶密封…… 703
2.2.1.　液体密封胶…… 703
2.2.2.　粘结剂…… 703
3.　动密封…… 703
3.1.　接触密封…… 703
3.1.1.　机械密封…… 703
3.1.2.　填料密封…… 705
3.2.　非接触密封…… 709
3.2.1.　间隙密封…… 709
3.2.2.　迷宫密封…… 710
3.2.3.　螺旋密封…… 711
3.2.4.　铁磁流体密封…… 712
参考文献…… 712
基本参考文献…… 713

## 1.　概　述[1,2]

密封的功用是阻止流体发生泄漏。起密封作用的机械构件称为密封件，亦简称密封。较复杂的密封，尤其是带有密封系统的称为密封装置。密封件或密封装置在现代技术中，尤其是化工、石油化工等生产部门具有重要作用，它们是工艺设备、管路、流体动力机械等不可缺少的组成部分。密封有静密封与动密封之分。相对静止的接合面（即密封面）间的密封称为静密封，如各种化工容器设备、管道阀门或机壳等结合面密封。动密封指彼此有相对运动的接合面之间的密封，如各种离心泵的旋转轴相对泵壳、压缩机的活塞杆相对缸体之间的密封等。

化工生产处理大量流体性质物料，且大多为有毒性或易燃易爆、腐蚀性物质，生产过程又多数在非常压常温下连续运行，因此密封好坏对产品质量、机器设备的可靠性、安全性、环境保护都有很大影响，密封还直接关系到降低能耗和减少物料损失等提高经济效益的问题。近年来由于工业、军事和商业等方面的要求日益严格，寻求有效的密封已成为工程技术人员的主要课题，因此密封技术随着现代工业生产的发展，在密封理论、密封材料、密封结构和试验技术等方面有很大的进步，并逐步发展成一门涉及许多其他学科和知识领域的全新学科——密封学。

### 1.1.　基本要求

化工生产对密封件或密封装置的基本要求如下。

（1）密封性　用于比较和评定密封功用的有效性，可用密封性或紧密性这个概念。针对特定的密封件或密封装置则要求对一定的密封介质能有效地不超过规定的泄漏标准，或称为紧密度。

（2）耐久性　密封件或密封装置的耐久性或寿命是指维持所要求紧密度的保证时间期限或机器的工作周期（循环数）。

（3）经济性　经济性包括为了达到一定的紧密度所采用密封件或密封装置材料的加工工艺性、结构的复杂性以及运转过程中的功率消耗和非计划停车损失等。

此外，力求材料与制造成本较低，保证产品的互换性等。

### 1.2.　分　类[3]

密封根据作用机理、主体材料、结构与用途等进行分类。对密封进行分类的目的在于识别特征，以对所涉及的

问题更容易比较分析。因此，可将密封分成两大类：静密封与动密封。

静密封通常依型式区分，如垫片、密封胶和直接接触，垫片又可进一步按材料分类，如非金属垫片、金属垫片和半金属垫片；或者按其结构划分为平垫片、螺旋缠绕式垫片、金属包覆垫片、金属齿形垫片、金属环形垫等。

动密封按耦合的两个密封面是否接触分成两种基本类型，即接触型密封和非接触型密封。前者包括软填料密封、硬填料密封、成型填料密封、机械密封等；后者包括间隙密封、迷宫密封、螺旋密封和铁磁流体密封等；按运动方式可再分成旋转轴和往复轴密封。接触型密封按接触位置可分为径向密封和轴向密封。上述密封分类方法见图1。

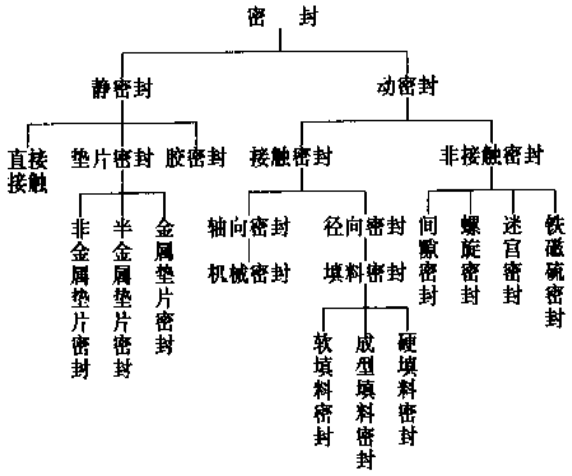



图1 化工密封装置的分类

## 1.3. 紧密度

泄漏是一个相对的概念，由于机械加工的结果，构成密封连接的表面必然存在各种缺陷和形状、尺寸偏差，在有流体介质的设备或机器的连接处不可避免存在间隙，当两侧存在压差时，就会通过间隙而泄漏。因此对连接处的紧密性指密封介质通过连接处间隙的泄漏低至工作条件允许的最低限度。对不同凝聚状态，物理、化学等性能不同的介质，在同类连接处其紧密性是不同的，因此紧密性是相对一定的密封介质而言的。通常用单位时间允许介质通过密封面或以单位周边长度的最大体积或重量泄漏量即泄漏率表示，定义为紧密度或允许泄漏率。允许泄漏率取决于密封装置的重要程度，工作条件以及相应测漏装置的灵敏程度等，应根据具体情况而定。例如，就静密封而言，美国宇航局规定用于宇宙飞船的允许泄漏率为$1\times10^{-6}cm^3/s$（标准压力温度条件下的氦气），用于运载火箭的允许泄漏率为$1\times10^{-4}cm^3/s$（标准压力温度条件下的氦气）[4]，此外美国压力容器研究委员会（PVRC）在垫片密封的研究中将紧密度分成五个等级，用于评定垫片的密封性，按标准压力温度下的氦气，即$T_1[\leqslant2\times10^{-1}mg/(s\cdot mm)]$、$T_2[\leqslant2\times10^{-3}mg/(s\cdot mm)]$、$T_3[\leqslant2\times10^{-5}mg/(s\cdot mm)]$、$T_4[\leqslant2\times10^{-7}mg/(s\cdot mm)]$和$T_5[\leqslant2\times10^{-9}mg/(s\cdot mm)]$[5]。

## 1.4. 应用范围

由于密封件和密封装置应用范围广泛，而不同的使用场合，有与之相适应的结构，不同结构的密封机理也不同。因此，对于具体应用必须从所要解决的密封问题出发，综合考虑使用、制造、材料、维修等各种因素，以作出正确的选择。表1为当前密封技术的水平，不同的密封结构将对应一定的工况，满足不同机械设备对密封的要求[6]。

表1 当前密封的技术水平

| 项 目 | 静密封 | 动密封 |
|---|---|---|
| 压力（真空） | $1.3\times10^{-7}Pa$ ～$10^3MPa$ | $1.3\times10^{-6}Pa$ ～$5\times10^2MPa$ |
| 温度，℃ | −200～1040 | −240～600 |
| 线速度，m/s | | <150 |
| 泄漏量，ml/h | $10^{-5}$ | $10^{-3}$ |
| 平均寿命，a | >5 | >3 |

# 2. 静密封

## 2.1. 法兰连接与垫片

法兰连接是化工设备、压力容器、管道和机壳等最常见的可拆连接形式。用于堵塞法兰结合面处间隙的主要密封元件是垫片。为了形成有效的密封，垫片必须与法兰的结合面（或称密封面）相适应。只有当垫片材料确实将密封面的微小间隙填满时，才能有效地防止泄漏，因此垫片形式和材质在法兰连接中起非常重要的作用。

### 2.1.1. 结构特点

图2为一法兰连接结构。法兰连接由法兰对、垫片和螺栓组成。借助螺栓紧固力把两部分壳体（或管道）连在一起，同时压紧垫片，使连接处实现密封。实际上法兰连接不是独立的承载部件，而是包含一个法兰螺栓垫片系统，因此法兰连接的密封性主要取决于垫片的性能，但不排斥法兰连接系统本身的刚度、温差和温度膨胀的影响，以及安装和使用等各方面的正反作用的影响[7]。

### 2.1.2. 密封面

垫片密封属于接触型密封。因此密封面的形状和表面状态对紧密度和密封工作寿命具有不可忽视的影响。对不同型式的垫片，各种应用场合及使用条件，有其相适应的密封面。最常用的密封面的几种基本型式见图3[8]。

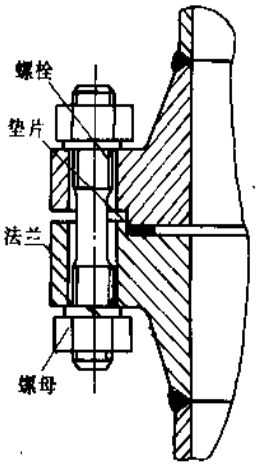



图 2　法兰连接系统

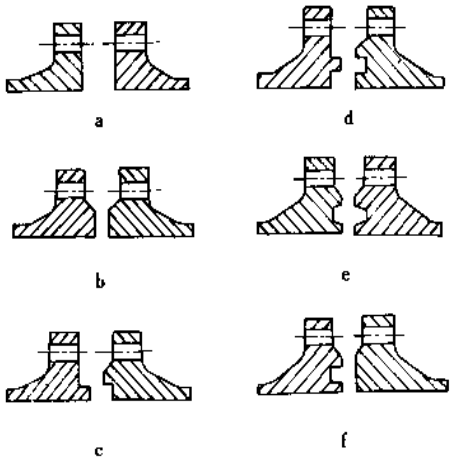



图 3　常用密封面型式

a. 全面；b. 突面；c. 凹凸面；
d. 榫槽面；e. 环连接面；f. 槽-平面

图 3 中 a～e 这些型式因密封面其他部分不与相邻密封面接触，密封载荷完全由垫片承担，而型式 f 对于初始密封不需要很大预紧载荷，且工作时垫片的密封能力与其无关。

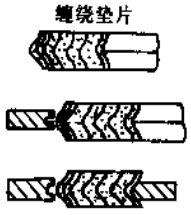
### 2.1.3.　垫　片

(1) 种类及适用范围　由于化工生产使用条件各异，需要各类垫片。各种化工过程、温度、压力和流体种类要求垫片具有不同的形状、材料和性能，常用垫片的种类与适用范围见表 2[9~11]。

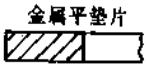
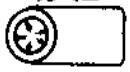
表 2　常用垫片种类

| 垫片 | | 适用范围 | | |
|---|---|---|---|---|
| 种类 | 材料 | 压力,MPa | 温度,℃ | 介质 |
| 皮垫片 | 牛皮或浸油、蜡、合成橡胶、合成树脂的牛皮 | | −60～100 | 水,油,空气等 |
| 纸垫片 | 软钢纸板 | <0.4 | <120 | 燃料油,润滑油,水等 |
| 橡胶垫片 | 天然橡胶 | 约 0.6 | −60～100 | 水,海水,空气,惰性气体,盐类水溶剂,稀盐酸,稀硫酸等 |
| | 普通橡胶板 | | −40～60 | 空气,水等 |
| 夹布橡胶垫片 | 夹布橡胶 | 约 0.6 | −30～60 | 海水,淡水,空气,润滑油和燃料油等 |
| 软聚氯乙烯垫片 | 软聚氯乙烯板 | ≤1.6 | <60 | 酸碱稀溶液及氨,具有氧化性的蒸气及气体 |

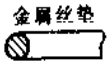
续表

| 垫片 | | 适用范围 | | |
|---|---|---|---|---|
| 种类 | 材料 | 压力,MPa | 温度,℃ | 介质 |
| 聚四氟乙烯垫片  | 聚四氟乙烯板 | ≤3.0 | −180～250 | 浓酸、碱、溶剂、油类 |
| 聚四氟乙烯包垫片  | 聚四氟乙烯薄膜包橡胶石棉板或橡胶板 | | | |
| 橡胶石棉垫片  | 高压橡胶石棉板 | ≤6.0 | ≤450 | 空气,压缩空气,惰性气体,蒸汽,气态氨,变换气,焦炉气,裂解气,水,海水,液态氨,冷凝水,≤98%硫酸,≤35%盐酸,盐类,硝铵液,硫铵液,尿液,卡普隆生产介质,聚苯乙烯生产介质,烧碱,氟里昂,氢氰酸,青霉素,链霉素等 |
| | 中压橡胶石棉板 | ≤4.0 | ≤350 | |
| | 低压橡胶石棉板 | ≤1.5 | ≤200 | |
| | 耐油橡胶石棉板 | ≤4.0 | ≤400 | 油品(汽、柴、煤、重油等),油气,溶剂(包括丙烷、内酮、苯、酚、糠醛、异丙醇),浓度小于30%的尿素,氢气,润滑油,碱类 |
| 非石棉纤维垫片  | Aramid纤维与丁腈橡胶 | ≤7.0 | −90～370 | 烃、油、汽油、水蒸气和弱酸及弱碱 |
| | Aramid纤维与丁苯橡胶 | ≤5.6 | | 水蒸气、水和惰性气体 |
| | Aramid纤维与氯丁橡胶 | ≤7.0 | | 油、燃料、水蒸气、致冷剂、卤素等 |
| | Aramid纤维与三元乙丙橡胶 | ≤7.0 | | 水蒸气、碱类等 |
| O形橡胶圈  | 耐油、耐低温、耐高温橡胶 | 约32.0 | −60～200 | 燃料油、润滑油、液压油,空气,水蒸气,热空气等 |
| | 耐酸、碱橡胶 | <10.0 | −25～80 | 浓度20%的硫酸、盐酸、氢氧化钠、氢氧化钾 |
| 夹金属丝(网)垫  | 铜(钢或不锈钢)丝和石棉柔性石墨 | ≤6.4 | 约600 | 内燃机、石油化工生产介质,水蒸气等 |
| 缠绕垫片  | 金属带:0Cr19Ni9,0Cr17Ni12Mo2,00Cr17Ni14Mo2等<br>非金属带:石棉纸,聚四氟乙烯,陶瓷纤维,柔性石墨,非石棉纸等 | ≤6.4 | 约600 | 蒸汽,氢气,压缩空气,天然气,裂解气,变换气,油品,溶剂,渣油,蜡油,油浆,重油,丙烯,烧碱,熔融盐载热体,酸、碱、盐溶液,液化气,水 |

续表

| 垫片 | | 适用范围 | | |
|---|---|---|---|---|
| 种类 | 材料 | 压力,MPa | 温度,℃ | 介质 |
| 金属包　垫片<br>  <br>波形金属包垫片<br>  | 金属:紫铜,软钢,铝,不锈钢,合金钢<br>非金属:石棉板,橡胶石棉板,聚四氟乙烯板,陶瓷纤维板,柔性石墨板 | ≤6.4 | 约600 | 蒸汽,氢气,压缩空气,天然气,裂解气,变换气,油品,溶剂,渣油,蜡油,油浆,重油,丙烯,烧碱,熔融盐载热体,酸、碱、盐溶液,液化气,水 |
| 金属平垫片<br>  | 紫铜,铝,铅,软钢,不锈钢,合金钢 | 约20.0 | 约600 | 蒸汽,氢气,压缩空气,天然气,裂解气,变换气,油品,溶剂,渣油,蜡油,油浆,重油,丙烯,烧碱,熔融盐载热体,酸、碱、盐溶液,液化气,水 |
| 金属齿形垫片<br>  | 10(08)钢,1Cr13(0Cr13)铝,0Cr19Ni9,0Cr17Ni12Mo2 | ≥4.0 | 约600 | |
| 金属八角垫<br>  <br>金属透镜垫<br>  <br>金属椭圆垫<br>  | 10钢,0Cr13,0Cr19Ni9,0Cr17Ni12Mo2 | ≥6.4 | 约600 | 蒸汽,氢气,压缩空气,天然气,裂解气,变换气,油品,溶剂,渣油,蜡油,油浆,重油,丙烯,烧碱,熔融盐载热体,酸、碱、盐溶液,液化气,水 |
| 金属空心O形环:<br>普通型<br>  <br>开孔型<br>  <br>充气型<br>  | 圈:铜、低碳钢、铜镍合金、蒙乃尔合金、镍、不锈钢、因康镍合金<br>镀层:镉、铟、银、金、聚四氟乙烯、镍、铜 | 真空~高压 | 低温~高温 | |

续表

| 垫片 | | 适用范围 | | |
|---|---|---|---|---|
| 种类 | 材料 | 压力,MPa | 温度,℃ | 介质 |
| 金属丝垫  | 铜丝,无氧铜丝,高纯铝丝,金、银丝 | $10^{-12}$mmHg | −196～450 | |

注:1mmHg=133.322Pa。

(2) 材料　垫片按材料分为非金属垫片、金属垫片和组合金属与非金属的半金属垫片。大体上说,要求垫片材料必须在有效螺栓预载荷下使之变形以适应密封面的凹凸不平或变形的不均匀性,而工作时在抵消流体轴向载荷后仍与密封面保持贴合。因此对垫片结构与材料的性能要求主要是压缩回弹性、柔软性、蠕变松弛性、抗拉强度、耐流体介质性、抗渗透性、抗老化性和密封性等方面,此外价格与加工性能也是需要考虑的因素。用于制造垫片的材料主要有以下几种。

a. 非金属材料　列举以下4类。

(a) 石棉。石棉是最常用的垫片材料,主要有白石棉与青石棉两种类型。一般用白石棉,但青石棉耐酸性尤为突出。石棉常与橡胶、填料等混合后压制成各种石棉橡胶板,从石棉橡胶板割取的垫片具有良好的耐热性。使用温度可达550℃,化学稳定性好,只受强无机酸类的侵蚀,抗松弛性、压缩回弹性也较好。近年来由于石棉对健康的危害性,已出现不少用其他无机或有机合成纤维代替石棉纤维增强橡胶板,其中有的在性能上已接近石棉橡胶板[12]。

(b) 橡胶。橡胶是通用的垫片材料。橡胶分为天然橡胶和合成橡胶。天然橡胶有很好的弹性,容易加工,但不耐油、受热易软化,在空气中易老化,仅用于一般温度的低压水和空气介质,而各种人工合成橡胶,如丁腈、丁苯、乙丙、氟橡胶、聚氨酯、硅橡胶、氯丁橡胶等,它们除保证良好的弹性外,在耐油,耐化学品,耐溶剂性和耐热性等方面都优于天然橡胶,因此在化工生产中适中的温度和压力范围内有广泛的应用。表3为常用合成橡胶的工作温度极限[13]。

表3　常用合成橡胶的工作温度极限

| 名称 | 温度范围 ℃ | 名称 | 温度范围 ℃ |
|---|---|---|---|
| 丁腈橡胶 | −50～130 | 氟橡胶 | −50～230 |
| 氯丁橡胶 | −40～120 | 聚氨酯橡胶 | −40～100 |
| 丁苯橡胶 | −40～70 | 硅橡胶 | −100～250 |
| 乙丙橡胶 | −40～135 | 天然橡胶 | −50～50 |

(c) 聚四氟乙烯。聚四氟乙烯(PTFE)是一种耐化学腐蚀特别优异的热塑性树脂材料,仅熔融态的碱金属和高温高压下的氟化物才能使其受蚀。但纯聚四氟乙烯其弹性及抗松弛性多不及石棉橡胶板或合成橡胶,作为改进对其进行各种力学改性,如填充补强、短纤维增强、膨胀聚四氟乙烯、用其包封各种橡胶板和石棉板等组成聚四氟乙烯包覆垫,扩大了它的使用范围。

(d) 柔性石墨。柔性石墨材料属于纯石墨材料中的一个分支,是将天然鳞片石墨经化学处理、高温瞬时急速气化,致使石墨体积急剧膨胀后,再经机械加工成板材等成品。它既保留了石墨良好的耐热和耐化学品性能又表现出特殊的柔软性。它在真空或非氧化性介质中可在−200～2000℃的广泛温度范围内使用,并保持良好的密封性与耐高辐照性能,能耐一切无机与有机介质腐蚀,应力松弛也较小,因此纯柔性石墨板材、带材以及由柔性石墨与金属骨架或金属带缠绕组合,或与高分子材料复合的各类垫片广泛用于化工与石油化工的密封装置。

其他非金属垫片材料还有皮革、纸、毛毡、软木、软木橡胶等也使用在不同的场合。

b. 金属材料　一般当压力和温度分别超过10MPa和450℃时,纯非金属材料垫片已不能胜任,此时通常用金属材料制的实心垫片或金属与非金属材料的组合垫片结构,有时也常在5MPa压力以上的设备上使用,有时作成C型或V型环作为管线或设备上的弹性密封环。选用金属材料按使用条件和装配应力不同而改变,如软铁、低碳钢、不锈钢、蒙乃尔、镍、钛、银、铜、铝等,各种金属垫片金属的温度范围如表4所示[14]。

表4　金属垫片金属的极限使用温度

| 名称 | 极限温度 ℃ | 名称 | 极限温度 ℃ |
|---|---|---|---|
| 铅 | 100 | 0Cr18Ni9(304) | 540 |
| 黄铜 | 260 | Cr18Ni12Mo2Ti | 540 |
| 紫铜 | 320 | 0Cr13 | 650 |
| 铝 | 430 | Cr23Ni13 | 870 |
| 银 | 650 | 1Cr18Ni9Ti | 870 |
| 镍 | 760 | Cr18Ni11N6 | 870 |
| 钛 | 820 | 因钢(inconel) | |
| 蒙乃尔(Monel) | 540 | 哈斯特洛(Hestelloy) | 1040 |
| 软铁、低碳钢 | 540 | | |

## 2.2. 胶密封[15]

胶密封是将胶涂敷在接合面上，当紧固或经过一定时间后形成粘着性或固着性的膜，起到密封和胶粘的作用。胶密封按起作用的主要方面不同分为两类，即胶粘剂和密封胶。胶粘剂主要用于建筑等行业材料的粘结，以起强度作用为主，也起密封作用，但不可拆卸。密封胶是一种液态密封材料，着重于密封，在某些场合也有粘着作用（另见密封胶）。广泛用于化工装置机泵、阀门管道的密封，可代替垫片或其他静密封，故亦称液体垫片。

### 2.2.1. 液体密封胶

液体密封胶以合成橡胶或合成树脂等高分子物质为主要成分，加入填充剂、溶剂、增塑剂、固化剂、防老剂等组成液体或膏体。液体密封胶种类众多，按化学成分、应用场合、成膜性状、固化特性有不同的分类。用液体密封胶进行密封结构简单、不受材料限制、施工方便、成本低、密封性和稳定性好，但在耐压、耐温及抗老化等方面较差。此外，由于化工生产都连续运转，因此近年来开发并应用注射密封胶料进行不停车堵漏，对消除泄漏、保证生产起了较好作用而获得多方面应用。

通常按涂敷后的成膜性状分为三类，即非硬化型、半硬化型和硬化型。非硬化型密封剂粘结性有限，属于软性或湿性密封剂。半硬化型或硬化型密封剂两者均为固化型粘结剂，不同之处在于最后形成的连接分别为挠性或刚性的。

### 2.2.2. 粘结剂

粘结剂或称厌氧胶是单组分常温固化密封胶，其浸润性好，填充连接件之间空隙造成粘合，车身又是电绝缘体，使不同金属之间不产生电偶腐蚀，因此广泛用于螺纹连接上，也用来固定轴承、衬里、衬套、键等，还可代替焊接、铆接与螺栓连接，除能防泄漏，防止表面腐蚀，还具有一定的抗冲击和抗振性能。

胶密封材料的选用要按照使用条件，密封件材质及密封面表面状态、密封介质的种类以及施工工艺等综合考虑，才能有效地起到粘接或密封作用。

# 3. 动密封

## 3.1. 接触密封

在机械密封分类中已指出动密封有两种主要种类：接触式密封与非接触式密封。接触式密封又分为轴向密封与径向密封。本节先介绍接触式轴向密封的主要形式——机械密封，然后介绍主要的径向密封形式——填料密封，这些是化学工业、石油化工等有关工业中常用的密封装置。

### 3.1.1. 机械密封

（1）基本结构与作用原理　机械密封亦称端面密封，是一种旋转件与机体之间的接触型动密封。典型结构如图4所示，由动环、静环、弹性元件（如弹簧、弹簧座）和辅助密封圈（如O型圈）等组成。

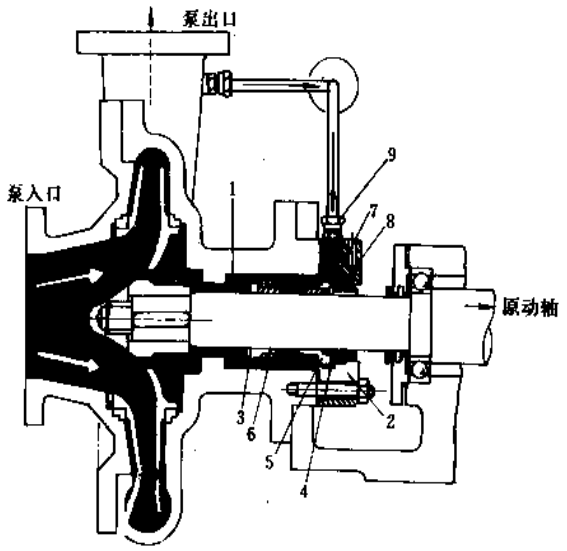



图4　典型机械密封装置

1—密封腔；2—密封腔端盖；3—弹簧座；
4—静环；5—动环；6—弹簧；
7—动环辅助密封；8—静环辅助密封；9—冲洗接头

机械密封主要是靠一对或数对动环与静环组成的平面摩擦副完成。动环与轴连在一起转动，静环固定在壳体上。在弹性元件或（和）流体压力作用下，它们的端面保持摩擦接触并达到密封。它是机械密封的主密封，决定了机械密封的摩擦、密封性能和工作寿命，因此对摩擦副的材质、接触端面的加工状态（粗糙度和几何形状偏差等）、润滑条件、接触比压等有很高的要求。此外，静环与壳体、动环与转轴之间的密封基本上是静密封，相对前者较次要。

与填料密封相比，机械密封可以达到很小的泄漏率，一般仅为填料密封的1%；摩擦功耗小，仅为软填料密封的10～50%；寿命长，正常工作下不需要维护，一般介质下可以连续使用1～2年或更长时间，因此机械密封适用范围广泛，可在高压、真空、低温、不同转速以及各种易燃、有毒、腐蚀性介质及含颗粒介质下满足不同工艺过程的需要。机械密封也有缺点，主要是结构较复杂，工艺安装要求高，损坏时维修不便，成本相对软填料密封要高。机械密封的工艺水平国际上已发展到从1.33mPa（$10^{-5}$Torr）的高真空到35.0MPa的压力下都

可以满意使用的程度，新材料和特殊的金属波纹管密封已有把握使用到高达1000℃和低至深冷的范围，转速可达50000 r/min[16]。

(2) 分类 为适应不同的转动设备与工艺条件的密封要求，机械密封有许多结构型式。按不同的分类方法有以下几种基本结构类型[17~18]，见图5。

(a) 按密封介质的泄漏方向分——内流式与外流式(图5a)；

(b) 按密封介质作用在密封端面上的载荷程度分——平衡式与非平衡式(图5b)；

(c) 按密封端面的对数分——单端面与多端面(图5c)；

(d) 按弹性元件的运动状态分——静止式与旋转式(图5d)；

(e) 按密封组件的安装位置分——内装式和外装式(图5e)。

此外，还可按用途分为泵用机械密封、釜用机械密封等。

(3) 密封系统 由于机械密封的动环与静环端面直接接触且有相对滑动，因而运转中在坚硬的接触面间即使有良好的润滑条件，也会由于摩擦产生热与磨损，这种热量的不断积聚，最后引起密封环的热裂、变形等破坏，因此接触面间非常薄的润滑膜是获得机械密封良好性能的关键，如仅从材料和结构考虑往往只是达到事倍功半的结果。为了提高机械密封工作的稳定性、可靠性、延长密封寿命，采取对机械密封工作条件，包括介质种类(气体或液体)、粘度、压力、温度、腐蚀性、含颗粒量等提供人造环境，即机械密封的循环系统——机械密封系统，采用冲洗、润滑、加热或冷却、净化、封隔等工作方式，保证密封件有一个理想的工作环境。

按照循环的方式和密封流体的种类，有4个系统，16种流程，即介质冲洗系统、冲洗液体冲洗系统、隔离液体循环系统、隔离液体热对流系统(见图6)[19]。

密封系统采用的主要器件有压力罐、增压罐、换热器、过滤器、旋液器等，国内已开发了多种型号规格的产品可供用户选用。

(4) 密封件与材料 摩擦与磨损是影响机械密封性能和密封件寿命的两项主要因素，而摩擦、磨损与摩擦副

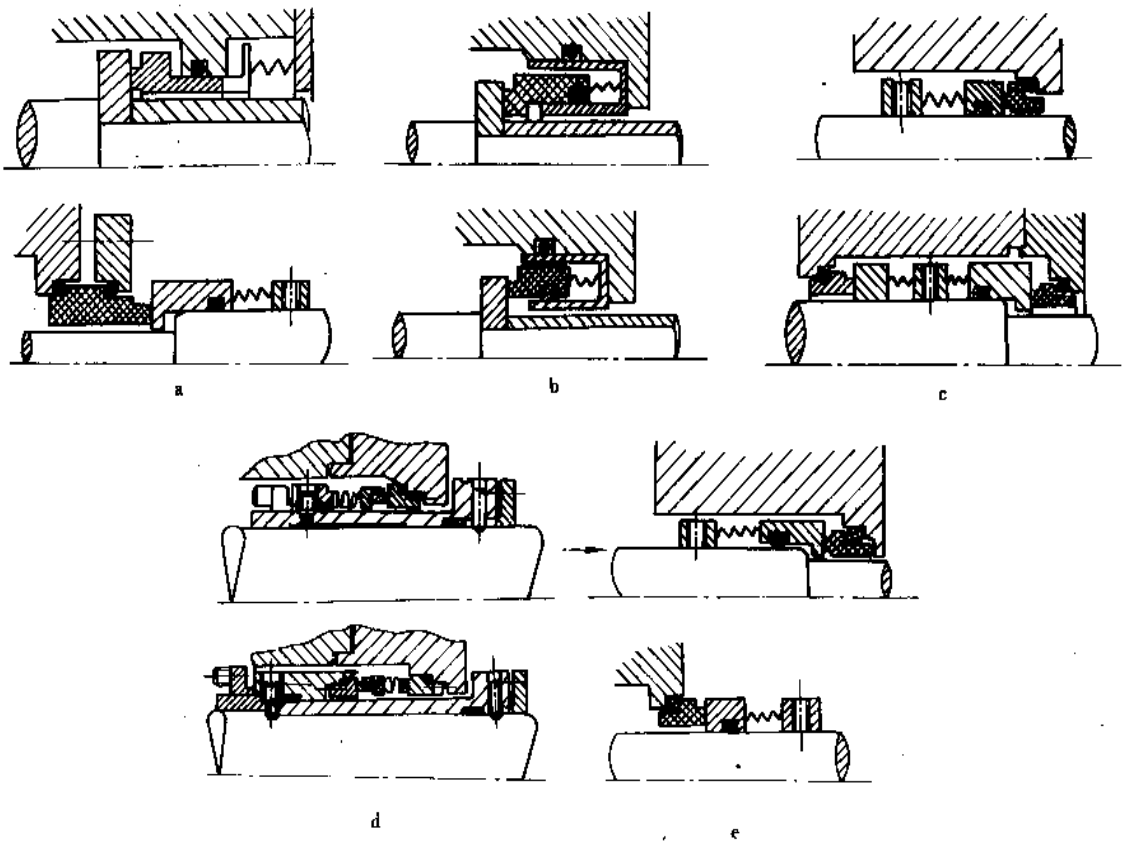



图5 机械密封的分类

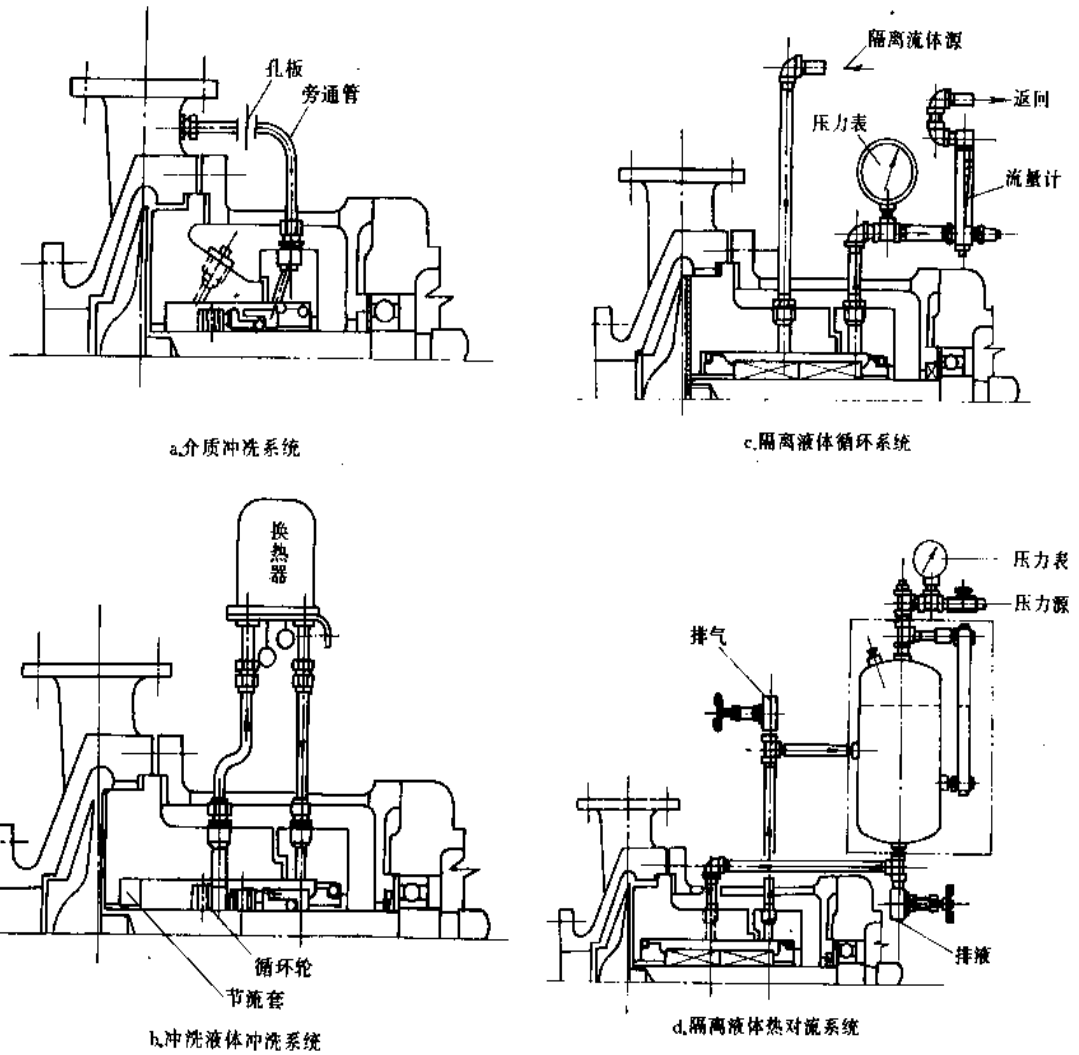



图 6　机械密封系统

材料、密封介质性质和压力、温度、摩擦速度以及表面粗糙度等许多因素有关，并且往往受到复杂的相互作用的联合影响。虽然密封件材料的力学、化学、热、耐辐射性能是选择的主要因素，因机械密封的主密封件是动环与静环组成的一对摩擦副，其材料的选择要考虑适当的组对，即相容性问题，其中以密封介质性质，摩擦副的 $PV$ 值及摩擦系数为影响组对的主要因素。作为具体选择摩擦副材料一般要求具有高弹性模量、高拉伸强度、良好减摩性和较低摩擦系数，并具有较低热膨胀系数、良好导热性、较高耐冲击能力，而且在急剧温度波动中，其尺寸稳定性好，对密封介质有足够的耐化学腐蚀和耐射线辐射能力，此外尽量选用加工经济，成本低廉的材料。

机械密封的辅助密封常用橡胶、聚四氟乙烯等材料制造。密封面的偏斜与振动，以保证动、静环的紧密贴合。为此要求辅助密封材料具有良好弹性、摩擦系数低、抗化学介质腐蚀或其他介质的溶胀、老化等，耐高低温、不粘着或不变硬脆等，常用材料为橡胶、聚四氟乙烯、金属波纹管等，根据密封介质、工作温度选用。表 5 为几种机械密封材料及适用介质[120]。

### 3.1.2.　填料密封

(1)密封结构、分类与机理　填料密封主要是作为一种接触型动密封结构。在化工搅拌设备、泵和压缩机、阀门等的固定零件与运动零件之间存在一个环形缝隙，工程上采用一个称为填料函的结构，即在上述环隙中放入弹塑性材料或具有弹性作用的元件，以阻止工作流体从其中流过而泄漏出来。按其填入的材料型式不同，可以分为下列三类：软填料密封、硬填料密封和成型填料密封。

表 5　机械密封材料选用表

| 介质 | | | 动环 | 静环 | 辅助密封圈 | 弹簧 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 名称 | 浓度，% | 温度，℃ | | | | |
| 清水 | | 常温 | 9Cr18、1Cr13 堆焊斯特里特合金(sterlite alloy)，铸铁、陶瓷 | 酚醛或呋喃树脂浸渍石墨，青铜，酚醛塑料 | 丁腈橡胶，氯丁胶橡 | 3Cr13<br>4Cr13<br>1Cr18Ni9Ti<br>铍青铜<br>磷青铜 |
| 河水 | 含泥砂 | | 斯特里特合金，碳化钨 | 浸铅石墨，碳化钨 | | |
| 海水 | | | 碳化钨，1Cr13 堆焊斯特里特合金，铸铁 | 呋喃树脂浸渍石墨，浸青铜石墨，碳化钨，金属陶瓷 | | |
| 过热水 | | >100 | | | 硅橡胶 | |
| 汽油、机油、液态烃等 | | 常温 | 碳钢，铸铁，碳化钨，1Cr13 堆焊斯特里特合金，陶瓷 | 铜合金，酚醛树脂浸渍石墨，巴氏合金浸渍石墨，酚醛塑料 | 丁腈橡胶 | 3Cr13<br>4Cr13<br>65Mn<br>60Si2Mn<br>50CrV |
| | | >100 | 碳化钨，1Cr13 堆焊斯特里特合金 | 酚醛树脂浸渍石墨，浸青铜，浸铅石墨 | 聚四氟乙烯，氟橡胶 | |
| | 含颗粒 | | 碳化钨 | 碳化钨 | 丁腈橡胶 | |
| 重油 | | | 铸铁，陶瓷，45 号钢淬火，碳化钨 | 浸铅石墨，铜 | 丁腈橡胶 | |
| 石油 | | | 钨铬钴合金，陶瓷 | 呋喃树脂浸渍石墨 | 聚四氟乙烯 | |
| 液化石油气，染色液 | | | 钨铬钴合金，硬质合金 | 呋喃树脂浸渍石墨 | 丁腈橡胶，聚四氟乙烯 | |
| 液氧、液氮 | | | 金属镀铬 | 呋喃树脂浸渍石墨 | 丁腈橡胶 | 奥氏体金属 |
| 碱 | 任意 | 常温 | 碳化钨、陶瓷，镍铸铁，铬钢淬火，镍铜合金堆焊钴铬合金 | 填充聚四氟乙烯，环氧或呋喃树脂浸渍石墨，耐磨铸铁 | 聚四氟乙烯，丁腈橡胶，氯丁橡胶 | 1Cr18Ni9Ti，Cr18Ni12Mo2Ti |
| | 含颗粒 | <120 | 碳化钨 | 碳化钨，耐磨铸铁 | 聚四氟乙烯，硅橡胶 | |
| | | >120 | 碳化钨+碳化钛 | 碳化钨+碳化钛 | | |
| 尿素 | 39.6 | 140 | 碳化钨，铬钢堆焊斯特里特合金，铸铁 | 树脂浸渍石墨，填充聚四氟乙烯，酚醛塑料 | 聚四氟乙烯<br>聚硫橡胶 | 3Cr13<br>4Cr13 |
| 苯 | <100 | 沸点以下 | | | | |
| 酮、醇、醛、醚 | | | | | 聚四氟乙烯 | |
| 硝酸 | 3 | 常温 | 陶瓷，高硅铸铁 | 填充玻璃纤维聚四氟乙烯，环氧树脂浸渍石墨 | 聚四氟乙烯<br>氟橡胶 | 1Cr18Ni9Ti，Cr18Ni12Mo2Ti，$C_4$，$C_6$ |
| | 10 | 30～85 | | | | |
| | <66 | 常温～沸腾 | 陶瓷 | 填充玻璃纤维聚四氟乙烯 | | |
| | 浓 | 30～100 | | | 聚四氟乙烯 | |
| | 发烟 | | | | | |
| 硫酸 | 发烟 | | 碳化钨+碳化钛-碳化钨+碳化钛，填充玻璃纤维聚四氟乙烯-陶瓷 | | 聚四氟乙烯 | Cr18Ni12Mo2Ti，哈氏 B，941 钢 |
| | 浓 | | 碳化钨+碳化钛-碳化钨+碳化钛，填充玻璃纤维聚四氟乙烯-陶瓷，填充玻璃纤维聚四氟乙烯-高硅铸铁 | | | |
| | 稀 1～75 | 常温 | 石墨-陶瓷，石墨-高硅铸铁，碳化钨-填充聚四氟乙烯 | | 聚四氟乙烯，氟橡胶 | |
| | 稀 42 | 100 | | | | |

续表

| 介质 | | | 动环 | 静环 | 辅助密封圈 | 弹簧 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 名称 | 浓度,% | 温度,℃ | | | | |
| 盐酸 | <36 | 常温 | 石墨-陶瓷,填充聚四氟乙烯-陶瓷 | | 聚四氟乙烯,氟橡胶 | 哈氏B,钛钼合金(Ti32Mo) |
| | 任意 | 沸点以下 | | | | |
| 碳酸 | | | 喷涂陶瓷-石墨,碳化钨-石墨 | | | |
| 磷酸 | | | 碳化钨-碳化钨 | | | |
| 丙烯酸 | | | 喷涂$Cr_2O_3$陶瓷-石墨,碳化钨-石墨 | | | |

注：1. 哈氏B，即Hastlloy B镍钼合金。

2. 斯特里特合金即钨铬钴合金。

3. 941钢即0Cr12Ni25Mo3Cu3Si2Nb。

4. $C_4$即00Cr14Ni14Si4。

5. $C_6$即00Cr20Ni24Si4Ti。

a. 软填料密封[21]　软填料密封的典型结构如图7所示，由填料函本体、底衬套、压盖、封液环和填料组成。底衬套的作用是防止填料挤出，对于卧式机器则对轴杆起导向作用。封液环与泵、压缩机或外界相连，将压力液体注入环内，使填料函达到更加可靠的密封，并使填料有足够的润滑和冷却。通过拧紧螺栓，均匀地将力通过压盖传递给填料，填料在受到轴向压紧力的作用下，本身被轴向压缩，其径向变形受到填料函及轴杆的约束，从而与轴杆产生径向贴紧达到密封。对于高温介质中工作的填料函，为了将填料冷却，填料函本身还带有冷却夹套，在更高的介质温度时，为了避免冷却液会气化，在冷却夹套前还加有一段空气冷却翅片。软填料密封结构简单，密封的可靠性也较高，材料来源广泛，价格便宜，制造、使用和维护容易，适用范围广泛，但对轴杆的磨损较大，使用寿命短，密封性能相对较低，因此一般常用于泵及搅拌器密封、各种阀门的阀杆密封。根据所用填料材质不同，适用范围亦不同。如对非金属软填料而言，密封流体压力从真空（1.33kPa即10mmHg）到35MPa；操作温度－200～400℃（氧化性介质）；运动速度2～40m/s。

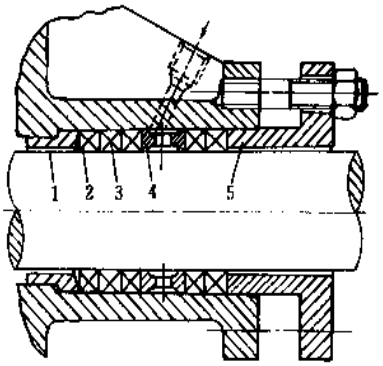



图7　软填料密封

1—底衬套；2—填料箱体；3—填料；4—封液环；5—压盖

b. 硬填料密封　硬填料密封是靠硬质填料的弹性结构和流体压力的作用，使填料环的工作表面与轴杆贴紧而产生密封作用。主要用于高速、高压、高温下工作的内燃机、活塞式压缩机、柱塞泵等，工作压力可达50MPa，温度达500℃，最大线速度为110m/s。根据填料环的结构不同，硬填料密封又可分为三类：径向压紧填料密封、轴向压紧填料密封和双向压紧填料密封。图8是典型的径向硬质填料密封结构，其中填料环由有色金属或石墨、硬塑料制成，它被切割成3部分和6部分，每两个环组成一级，放在一个由铸铁环形成的空间内。填料环的外周边上箍有螺旋形弹簧，产生径向预紧力，而当流体压力作用时形成径向自紧力，使填料环内表面与轴杆可靠贴紧。填料环本身对磨损、热变形等有补偿作用和追随能力。同软填料密封一样，填料环组的中间可设油封环，润滑油在压力下送入形成液封。此外，增加设置软填料函的作用是收集油垢并改善密封结构的润滑性，以减少轴杆表面与填料环的磨损。

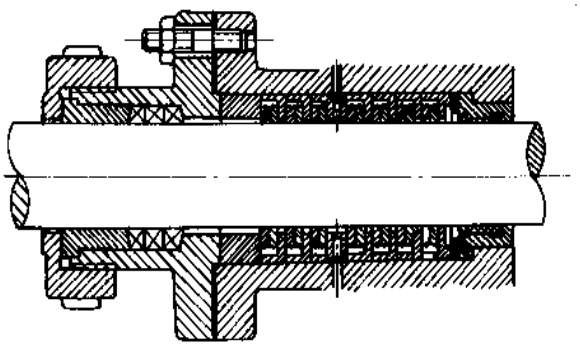


图8　硬填料密封

c. 成型填料密封　成型填料密封泛指经机械加工或模压制成的橡胶、塑料、金属环状密封圈，其密封机理与硬填料密封相同，靠密封圈受到机械的预压缩作用获得预密封，在受到流体压力后的自紧作用，提高密封的可靠性，因此密封性能良好，加上结构简单紧凑，工作参数宽广，品种规格众多，特别是在机器设备的往复或静密封中获得广泛的应用。成型填料按工作原理分为挤压型密封圈和唇型密封圈两类。前者应用最广，如各种O型密封圈，而后者比前者的自紧作用更显著。两者的典型结构如图9所示，其材料为橡胶、经树脂浸渍的各种纤维编织物、皮革、聚四氟乙烯和金属（碳钢、巴氏合金、青铜等）。此外，被列为填料密封的一种的油封实际上也是一种唇形密封，只是其回弹能力更大，因广泛用于密封低压油润滑系统中作旋转密封件，且品种繁多，故常单独列为一列。

(2) 填料的材料及适用范围[22~24]　在填料密封中，填料是主要密封元件。根据密封要求，密封流体性质、操作参数（温度、压力、往复或旋转线速度等）以及填料箱选择不同的材料。合适的填料应具有较好的弹塑性、足够的化学稳定性、不渗透性、自润滑性能良好、导热性好，而且制造工艺简单、装拆方便、价格便宜等。有许多种填料在结构型式、材料组分和制造工艺等方面各不相同，按它们用在上述填料密封结构的不同可以分为两个基本类型。

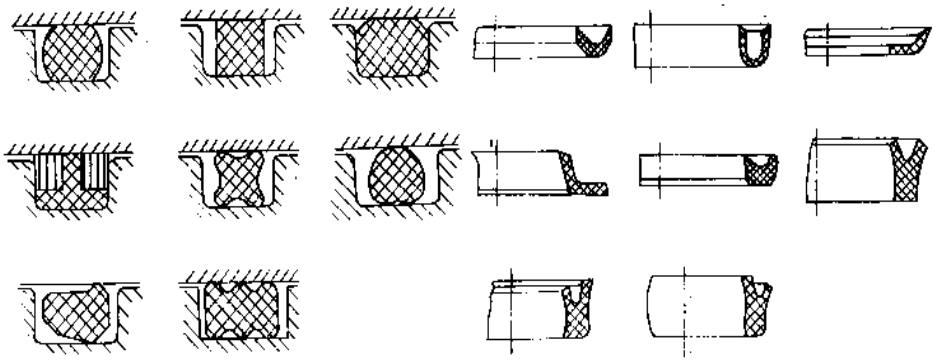
(a) 金属填料。金属填料还可分为软金属填料和硬金属填料两种。

硬金属填料　硬金属填料是铸成的或车制的有色金属或铸铁环。采用硬金属填料的目的是在高压、高速下或连续运转下避免经常更换填料环，有较长的维修周期和工作寿命。但由于它由多个零件构成，结构较复杂，对装配维护要求高，并缺少互换性。用于制造硬金属填料的材料为铸铁或有色金属，如巴氏合金、青铜等，还有石墨等。

软金属填料　软金属填料是采用铜、铅丝编织或用铜、铝、锡箔切成长条卷制而成的填料，其密封性能介于硬金属填料与软填料之间，能用于高压、高温的密封，而耐冲击、耐磨损，导热性能好，如铜软填料可在35MPa，500℃高压蒸汽中工作，铅箔填料可在200℃，1.6MPa和25m/s工况使用。

(b) 软填料。软填料主要由天然纤维（棉、麻、毛等）、矿物纤维（石棉、氧化铝、氮化硅等）、合成纤维（玻璃、聚四氟乙烯、酚醛、芳砜纶、芳纶等）、碳-石墨（柔性石墨、碳素纤维等）为骨架经编织而成的非金属软质填料。为了提高填料的耐压、耐热、润滑及不透性等，除了骨架材料外，在填料中还添加石墨、二硫化钼、铅粉、含氟树脂液、润滑油等作为润滑剂或填充剂，也有加入有色金属丝、箔、粉末形成复合填料，因此软填料的结构类型更多。按照骨架材料、制造方法、加入的浸渍材料和夹入的特殊材料不同对软填料进行分类。如按制造方法分为散状、编织（穿心、发辫、扭编、夹心套层等）、叠层等，如图10所示。

棉、麻、毛等天然纤维编织的填料仅用于100℃以下低压水、油、海水等介质。石棉编织填料可以用到1.6MPa和低于350℃的水蒸气、酸、弱碱、油、溶剂等介质。用铜丝增强的石棉石墨编织填料适用于450℃以下的水蒸气、油品等介质，用其他金属丝增强的石棉填料，可适合更高温度与压力的蒸汽、油品介质。对于腐蚀性介质应选用合成纤维，如聚四氟乙烯纤维编织填料耐磨耗，自润滑性很好，抗腐蚀性能优良，可在压力10~3.5MPa，温度-200~260℃，线速度2~8m/s，pH0~14范围内使用；又如柔性石墨编织填料具有与聚四氟乙烯同样优良的抗化学腐蚀性、自润滑性和耐磨耗性，但其温度上限可达450℃（氧化性介质），在非氧化性介质下



a. 挤压型密封圈　　b. 唇型密封圈

图9　成型填料

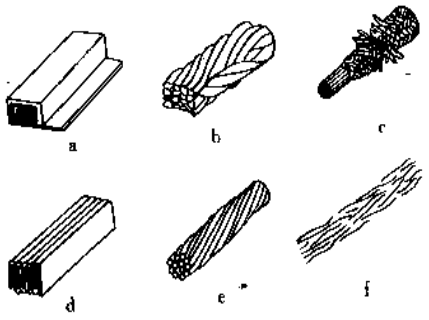



图 10　软填料结构

a. 卷制；b. 穿心编结；c. 夹心编结；
d. 叠层；e. 扭制；f. 散状

可耐更高的温度（1650℃）；碳纤维填料则在强度、耐高低温、导热性、耐磨耗、抗化学腐蚀性、自润滑性等方面更具有良好的综合性能，它可适用于 pH 1～13，温度范围－250～260℃，线速度 15～25m/s，压力≤20MPa 等比较苛刻的工况。

## 3.2.　非接触密封

如果密封面的相对滑动速度很高或者温度很高，上述接触密封就很难保持理想的润滑或者摩擦热升高而失去控制，因此非接触密封是避免密封面的相互发生接触，以密封间隙为特点应运而生。由于非接触密封的密封面之间不发生机械摩擦，因此没有磨损，使用可靠，寿命长；部件的运转速度不受种种限制；因不需要润滑，减少了运转费用，污染工作介质以及维护工作等，但是非接触密封的基本工作原理是依靠两个密封面之间长时间维持极小的间隙，在设计的流体通道上产生一个极高的流阻，因此对制造、装配和运转均提出更高的要求，制造费用比接触密封高得多。此外，非接触密封通常是非完全密封，除特殊结构型式外。

按照密封结构型式，非接触密封可以分为间隙密封、迷宫密封、螺旋密封和磁流体密封等，下面分别予以简要介绍。

### 3.2.1.　间隙密封[25]

间隙密封有两种形式，即固定环密封和浮动环密封。

（1）固定环密封　固定环的作用犹如一只外加的轴承，因环与轴的间隙比轴承间隙大，增加了泄漏量，但其结构简单、紧凑，故应用广泛，常用于低压离心机轴端、离心泵口环、液压元件、柴油发动机喷油泵等。如图 11 所示即为依靠装于离心泵壳上的口环与叶轮之间微小间隙内的流阻作用而达到密封目的。

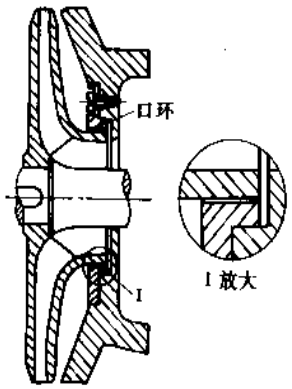



图 11　固定环密封示例

选用环的材料时，要考虑到摩擦的可能性，因此多半采用软金属，例如巴氏合金、石墨衬套，对于较高的温度则采用铸铁、铁、青铜、不锈钢等。

（2）浮动环密封

a. 工作原理与特点　浮动环在径向可以自由浮动，因此在工作过程中具有自动对中的性能。图 12 为浮动环密封的简图，套在轴上的浮环因与轴偏心，造成“液楔”。当轴旋转时，把粘性液体带入液楔，使液膜产生动压，与浮环的重力平衡，浮环向轴对中并维持一定的偏心距，同时该液膜阻止了介质在压差作用下通过，达到阻漏。

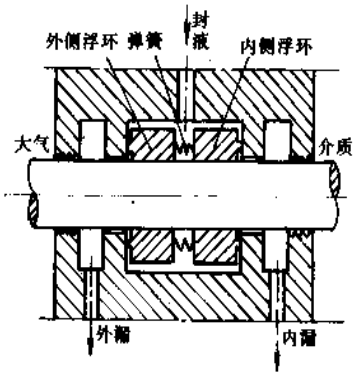



图 12　浮动环密封

（浮）动环密封的自动对中特性，可设计很小的间隙，既不与轴接触又不增大流阻效应，故适用于高速、操作稳定、磨耗小，可用于密封较高压力的气体，但制造要求高。一般情况下比机械密封泄漏量大，在某些密封气体的情

况下，需要比较复杂的辅助密封系统。浮动环密封多用于离心式压缩机、氢冷汽轮发电机等，当用于离心式压缩机时轴的线速度低于 90m/s，压力 30MPa 以下。

b. 结构类型 浮动环密封分为剖分型和整体型。剖分型的浮动环与腔体均剖为两半，这类结构安装维修方便，适用于低压，如氢冷汽轮发电机轴端密封，被封的气体压力为 0.2MPa 以下。整体型的浮动环成整体，可用于高压。图 13 和图 14 分别为剖分型和整体型的两种典型结构示例。

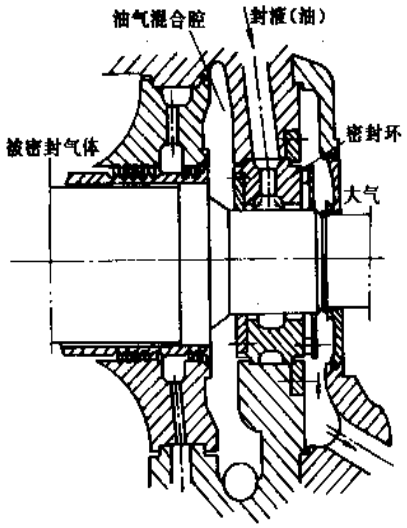



图 13 剖分型浮动环密封

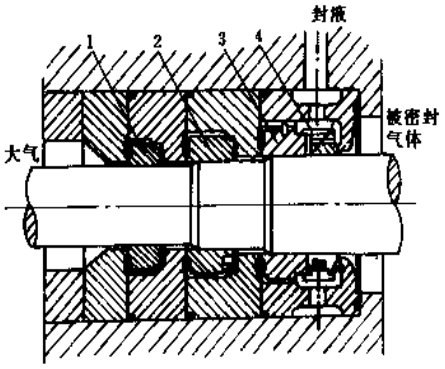



图 14 整体型浮动环密封

1，2，3—低压侧浮动环；4 高压侧浮动环

c. 浮动环材料 浮动环材料取决于封液，水用浮动环材料为青铜 (SnPb5-25)，38CrMoAl，沉淀硬化不锈钢 17-4pH，不锈钢堆焊钴铬钨等；油用浮动环材料为碳钢浇注白合金 (ChSnSb11-6)，浸树脂石墨，锡青铜内孔镀银等。

### 3.2.2. 迷宫密封[10]

(1) 密封机理与特点 迷宫密封如图 15 所示，由一组或几组环状密封齿组成，齿组与轴之间形成一系列节流间隙与膨胀空腔，被封流体在压差推动下挨次通过曲折间隙，因节流效应逐级消耗能量，使压力降低到大气压，实现了不漏目的。迷宫密封特别适用于高压、高温、高速和大尺寸工况，最多用于气体密封，如汽轮机、燃气轮机、压缩机、鼓风机的轴端和级间密封或其他动密封的前置密封。其他流体机械如泵、水轮机也经常采用，还可作为活塞密封和防尘密封。和其他非接触密封一样，不产生机械摩擦，故工作可靠、维修少、功耗低、使用寿命长，唯加工精度高、装配困难，在密封有毒、易燃、易爆气体时要适当选用某种安全的密封气体；迷宫密封也不能做到完全密封。

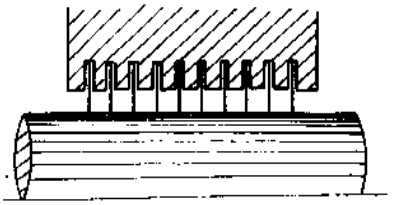


图 15 迷宫密封

(2) 结构型式 迷宫密封按密封齿的结构和型式不同分为密封片和密封环，平齿、高低齿和阶梯型齿以及斜齿和直齿等 (图 16)，按布置方向分为径向密封、轴向密封和轴径向混合密封 (图 17)。

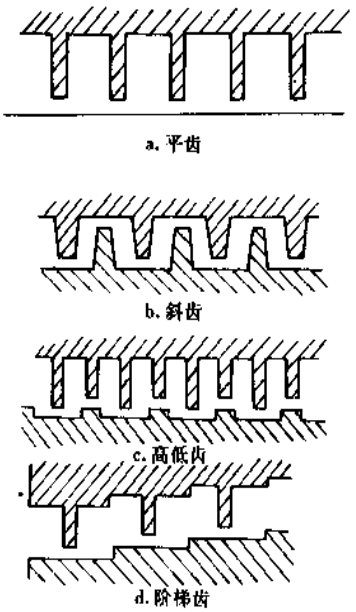



图 16 迷宫密封齿的结构型式

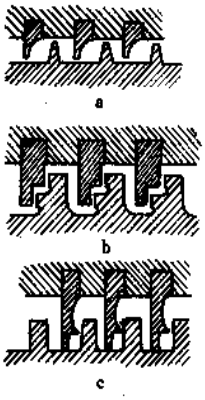



图 17　迷宫密封的种类

a. 径向密封；b. 轴向密封；c. 轴向径向混合型密封

密封片结构紧凑，且拆换方便，密封环结构尺寸较大，加工复杂，因此不及密封片应用广泛。平齿结构简单，安装容易，但密封效果较差，常用于低压场合；高低齿比平齿好，因强制改变气流方向，节流效果、密封性能比平齿好；阶梯齿便于安装，但径向尺寸大。斜齿比直齿的密封性能好，唯加工困难。

### 3.2.3.　螺旋密封[26]

(1) 基本结构与工作原理　螺旋密封包括螺旋粘滞密封与螺旋迷宫密封，螺旋粘滞密封又称粘性密封。图 18 为螺旋粘滞密封的基本结构，其工作原理相当于一个“螺杆容积泵”。当刻有螺纹槽的轴（或机壳内表面）转动时，对充满密封间隙中的流体产生一个粘性泵送压头，当该压头与密封介质压力相平衡，从而阻止了介质的泄漏。密封气体时需要向密封腔提供封液。

螺旋迷宫密封如图 19 所示，此时旋转轴和机壳内表面同时切有螺纹槽，因此当轴旋转时，流体在旋向相反的螺纹间发生涡流摩擦而产生压头，阻止流体泄漏。螺旋迷宫密封比粘滞密封可以获得更高的压头。

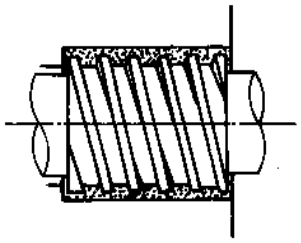


图 18　螺旋粘滞密封

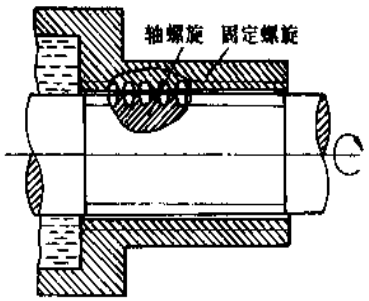
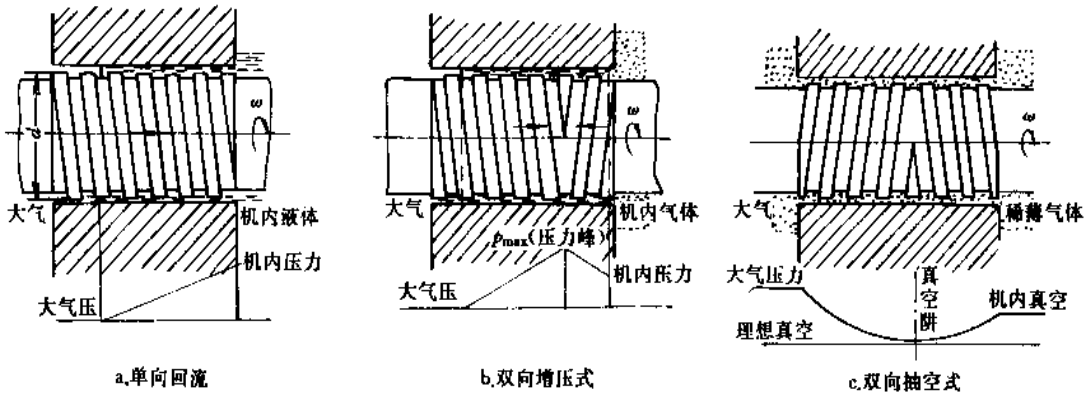



图 19　螺旋迷宫密封

由于两者皆属于非接触密封，不存在固体零件间的摩擦和磨损问题，因此在较高转速下，使用寿命长、密封性能好，在石油化工中用于输送原油、渣油和重油泵的轴封。螺旋粘滞密封在停车及低速下，将失去密封能力，往往需要与停车密封共用而使装置复杂并尺寸加大。螺旋迷宫密封适宜低粘度流体，可产生较高压头，但不适用于高粘度流体。螺旋密封在作气相密封时，当密封压差不大时，封液无需循环冷却，系统简单，此外在高速工作时，封液易出现乳化现象。目前螺旋密封主要用在原子能和空间技术方面，在一般工业部门应用尚不广泛。

(2) 结构类型　螺旋密封根据螺旋段的布置方式可分为单向回流式、双向增压式及双向抽空式，如图 20 所示[11]。后两者均在两段螺旋的结合部位形成液压或真空屏障而起阻漏作用。




a.单向回流　　b.双向增压式　　c.双向抽空式

图 20　螺旋密封类型

### 3.2.4. 铁磁流体密封

(1) 工作原理与特点[27] 铁磁流体密封的原理如图21所示，两块环形软铁组成极板，其间夹有环形永久或电磁铁，它们与轴构成一磁路，环形磁极与轴间隙中充满铁磁流体。因磁铁与极板产生高强磁场，将磁流体聚集在密封间隙中，从而形成一磁性液体环膜，把间隙堵住达到完全密封作用。

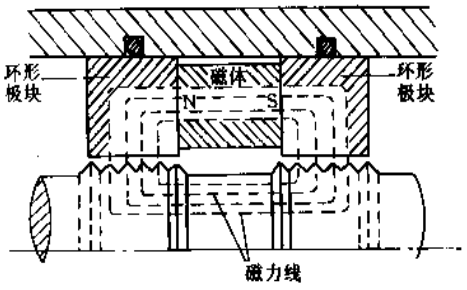
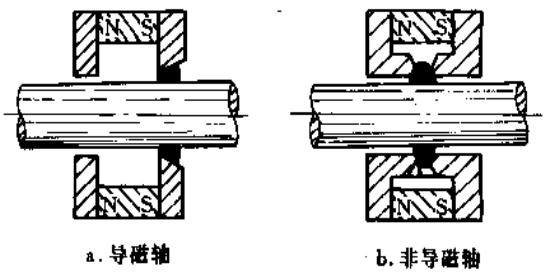



图21 铁磁流体密封

铁磁流体密封是60年代后期发展起来的非接触密封技术，其突出优点是可以达到零泄漏，无显著磨耗与磨损，无需停车密封，结构简单等特点，尤适宜高转速(15000r/min)、高真空(0.13μPa即$10^{-9}$mmHg)密封，但不耐高压差(<0.2MPa)及高温(<100℃)和受被封流体的限制。

(2) 密封结构 铁磁流体密封按照磁通过轴和不经过轴有两种基本结构，如图22所示。前者轴系磁性材料，耐压能力较大。为了提高耐压能力，通常采用多级结构，一般每级压差不超过0.035MPa。由于铁磁流体会有损失以及摩擦发热液温升高影响密封功能，故需设置铁磁流体补充和冷却装置。




a. 导磁轴 b. 非导磁轴

图22 铁磁流体的两种基本类型

(3) 铁磁流体 铁磁流体是一种含超微磁粒的载体组成的胶体悬浮液，对其性能的主要要求是具有很好的稳定性、磁饱和度高、初导磁率较高、低粘度和挥发性等。

铁磁流体主要由3种成分组成，即超微粒铁、分散剂和载体。铁磁微粒由四氧化三铁、γ氧化铁、二氧化铬、纯铁、锰铁等，用湿式球磨法、水溶液中吸附有机相分散法或胶溶法制成，大小为10nm以下，分散剂为各种表面活化剂，如油酸、二脂酸、氟醚酸等，作用是使铁磁微粒在载液中不凝聚。载体可用水、矿物油、高分子化合物、氟油、硅油等。

按载体不同任一磁流体都可由任意种类基体形成，以产生一系列的磁性强度，如碳氢化合物基体，水基体、碳氟化物基体、酯基体等，根据被封介质性质、工作温度选取。通常水基体形成较高磁饱和度($600\times10^{-4}$T即600G)和初磁导率(1.3H/m)，碳氢化合物基体具有很好稳定性和低粘度，磁饱和度较低($100\times10^{-4}$T即100G)，而碳氢化合物基体为一种氟烷基聚醚，应用的温度范围广，较高的粘度和较低挥发性。酯基可在很低温度下使用，并具有较低粘度和较低挥发性。

## 参考文献

[1] 胡国桢等主编，《化工密封技术》，1～11页，化学工业出版社，北京，1990年。

[2] Белый，В. А.，Пинчук，Л. С.，"введение в материаловедение герметизирующих систем"，стр. 1～10，НАУКА И ТЕХНИКА，МИНСК，1979.

[3] Frank，L. B.，"Introduction to Seal and Gaskets Engineering"，1st ed.，p. 1，Systems Company，Washington，1988.

[4] 阀门管件设计编译组编译，《美国阀门管件设计手册》，155页，机械工业出版社，北京，1987年。

[5] 蔡仁良，化工设备设计，(2)，14～17(1994)。

[6] 顾永泉著，《流体动密封》，10页，烃加工出版社，北京，1990年。

[7] 孙志光，化工与通用机械，(12)，20～29(1976)。

[8] Jawad，M. H.，James，R. F.，"Structural Analysis and Design of Process Equipment"，1st ed.，p. 279，John Wiley & Sons，Inc.，New York，1984.

[9] 电机工程手册编辑委员会编著，《机械工程手册·第23篇·密封(试用本)》，第一版，10页，机械工业出版社，北京，1980年。

[10] 刘后桂编著，《密封技术》，17～83页，湖南科学技术出版社，长沙，1981年。

[11] HGJ 44～76—91，《钢制管法兰、垫片、紧固件》，203～237页，北京，1991年。

[12] 蔡仁良，石油化工设备，23(4)，42～46(1994)。

[13] VALQUA，"Seals Handbook"，3rd ed.，pp. 716～719，日本バルカー工業株式会社，東京，1986.

[14] 保坂正直，高圧ガス，10(1)，13～17(1974).

[15] 夏文干等编著，《胶粘剂和胶接技术》，1～8页，国防工业

出版社，北京，1986 年。

[16] Summers-Smith, J. D., "Mechanical Seal Practice for Improveded Performance", 1st ed., pp. 1～109, Mechanical Engineering Publications Ltd., London, 1990.

[17] 石油化工设备设计建设组，《机械密封》，4～13 页，燃料化学工业出版社，北京，1974 年。

[18] E. Mayer 著，姚兆生译，《机械密封》，第六版，1～14 页，化学工业出版社，北京，1981 年。

[19] 陈德才、崔德容编著，《机械密封设计制造与使用》，188～196 页，机械工业出版社，北京，1993 年。

[20] 化工机械手册编委会，《化工机械手册》，20～21 页，天津大学出版社，天津，1991 年。

[21] И. М. 鲍罗霍夫，A. C. 甘申著，汪子云译，《软质密封填料》，1～16 页，中国工业出版社，北京，1965 年。

[22] 鹫田彰著，潘鸿猷译，《机械密封》，17 页，化学工业部设备设计技术中心站，北京，1978 年。

[23] 近森德重译，赖耿阳编译，《密封迫紧技术》，165～177 页，復漢出版社，台南，1992 年。

[24] 机械电子工业部通用机械研究所，《密封技术——填料静密封技术专题论文汇编》，243～274 页，1991 年。

[25] 陈匡民等编，《流体动密封》，196～237 页，成都科技大学出版社，成都，1990 年。

[26] 合肥通用机械研究所《动密封》编写组，化工与通用机械，(9)，33～39(1976)。

[27] 杨宗浩、马炯译，化工与通用机械，(1)，58～65(1979)。

## 基本参考文献

1. Buchter, H. H., "Industrial Sealing Technology", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1979.
2. Waring, R. H., "Seals and Sealing Handbook", Trade & Technical Press Ltd., Houston, 1981.
3. 徐灏主编，《机械设计手册》，第四卷，机械工业出版社，北京，1991 年。
4. K. 塔鲁达纳夫斯基著，李均卿、才云康译，《非接触密封》，机械工业出版社，北京，1986 年。
5. 沈锡华编，《密封材料手册》，中国石化出版社，北京，1991 年。
6. 中国石油化工总公司设备管理协会密封技术专业组编，《石油化工设备密封技术文集》，第一～六集，中国石油炼制学会，北京，1979～1994 年。

mifengjiao

# 密封胶 Sealants

陈运熙　化学工业部北京橡胶工业研究设计院


**1. 综述** …… 716
1.1. 定义 …… 716
1.2. 发展史 …… 716
1.3. 分类 …… 717
1.4. 基本组成 …… 717
1.5. 密封机理 …… 717
**2. 液态密封胶** …… 718
2.1. 聚硫密封胶 …… 718
2.1.1. 特性 …… 718
2.1.2. 产品类型 …… 718
2.1.3. 配合及应用 …… 719
2.2. 硅橡胶密封胶 …… 719
2.2.1. 特性 …… 719
2.2.2. 配合及应用 …… 720
2.3. 聚氨酯密封胶 …… 720
2.3.1. 特性 …… 720
2.3.2. 配合及应用 …… 720
2.4. 丁基橡胶类密封胶 …… 721
2.4.1. 特性 …… 721
2.4.2. 配合及应用 …… 721
2.5. 聚丙烯酸酯密封胶 …… 721
2.5.1. 特性 …… 721
2.5.2. 配合及应用 …… 722
2.6. 氯丁橡胶密封胶 …… 722
2.6.1. 特性 …… 722
2.6.2. 配合及应用 …… 722
2.7. 氯磺化聚乙烯密封胶 …… 722
2.7.1. 特性 …… 722
2.7.2. 配合及应用 …… 723
2.8. 丁腈橡胶密封胶 …… 723
2.8.1. 特性 …… 723
2.8.2. 配合及应用 …… 723
2.9. 氟橡胶密封胶 …… 723
2.9.1. 特性 …… 723
2.9.2. 配合及应用 …… 723
2.10. 酚醛树脂密封胶 …… 723
2.10.1. 特性 …… 723
2.10.2. 配合及应用 …… 724
2.11. 环氧树脂密封胶 …… 724
2.11.1. 特性 …… 724
2.11.2. 配合及应用 …… 724
2.12. 聚醋酸乙烯(酯)密封胶 …… 724
2.12.1. 特性 …… 724
2.12.2. 配合及应用 …… 724
2.13. 聚酯密封胶 …… 724
2.13.1. 特性 …… 724
2.13.2. 配合及应用 …… 724
2.14. 脲醛树脂密封胶 …… 725
2.14.1. 特性 …… 725
2.14.2. 配合及应用 …… 725
2.15. 呋喃树脂密封胶 …… 725
2.15.1. 特性 …… 725
2.15.2. 配合及应用 …… 725
2.16. 厌氧密封胶 …… 725
2.16.1. 特性 …… 725
2.16.2. 配合及应用 …… 725
2.17. 石油树脂密封胶 …… 725
2.17.1. 特性 …… 725
2.17.2. 配合及应用 …… 726
2.18. 聚四氟乙烯密封胶 …… 726
2.19. 胶乳密封胶 …… 726
**3. 半固状密封胶** …… 726
3.1. 油基嵌缝密封胶 …… 726
3.2. 聚氯乙烯胶泥 …… 726
3.3. 非硫化丁基胶预成型密封带 …… 727
3.4. 其他嵌缝密封胶 …… 727
**4. 热熔密封胶** …… 727
4.1. 沥青热熔密封胶 …… 727
4.2. 聚乙烯醋酸乙烯热熔密封胶 (EVA 热熔胶) …… 727

4.3. 聚酰胺热熔密封胶 …… 727
4.4. 聚酯热熔密封胶 …… 728
4.5. 聚氨酯热熔密封胶 …… 728
5. 固体定形高分子密封材料 …… 728
6. 密封胶的制造和施工 …… 728
6.1. 密封胶的制造 …… 728
6.2. 密封胶的施工应用 …… 728
6.2.1. 密封胶的选择 …… 728
6.2.2. 密封胶的施工 …… 729
7. 密封胶的性能测试及标准 …… 729
8. 经济概况 …… 730
9. 毒性与安全 …… 731
参考文献 …… 731
基本参考文献 …… 732

# 1. 综 述

## 1.1. 定 义

密封胶又称密封剂，是以油脂、橡胶、树脂类的高分子材料配合其他助剂经加工制作而成的一种密封材料。一般用于机械、仪表、管道及建筑构件的接合部位，以防止外部介质如水、尘埃、气体侵入构件内部，或内部介质的泄漏；同时兼具是防振、抗冲击的作用，从而达到密封、隔音、隔热、绝缘及缓冲等目的[1~3]。

密封胶是从胶粘剂中派生演变而来的，它们之间有着密切的联系。现在密封胶已成为和胶粘剂并列的分支，但二者是有区别的。密封胶以密封作为主要目的，有一定的厚度，结构强度比较小，与被密封体界面有良好的粘附，能适应被密封物热胀冷缩引起的尺寸变化；而胶粘剂的作用是通过构件的表面把两个构件粘合在一起，一般涂层较薄，以粘合的结构强度和耐久性作为主要目的，密封性能则作为第二位的考虑因素。然而这种区分并不十分严格，有的密封胶就具有很好的粘合性能，而有的胶粘剂也具有很好的密封性能。因此，有的密封胶同时也是胶粘剂，同样有的胶粘剂也可以作为密封胶使用，一般要由它的主要用途来区分。

嵌缝胶（caulk）属于密封胶之列。嵌缝胶一般是指半固状的膏状密封材料，也称为腻子，这类密封胶用刮刀、抹子等工具进行施工。嵌缝胶和密封胶没有截然区别，所有的嵌缝胶都属于密封胶，但不是所有的密封胶都是嵌缝胶[1,2]。

此外，密封胶作为一种不定形密封材料和固体垫片、密封环这样的定形密封材料是有明显的区别。前者基本属于无定形的密封材料，无一定形状，使用时填满被密封体之间的间隙，经溶剂挥发或者交联固化、固定而起密封作用；后者则有一定的形状，系利用压缩可产生的弹性而达到密封效果。此外，密封胶一般用于静态密封，定型的固态密封垫、密封环既可用于静态密封也可用于动态密封[1,2]。

密封胶的应用主要有4个领域：交通运输业、建筑业、民用消费市场及其他工业部门。在交通运输业方面应用包括汽车密封（其中最重要的是汽车挡风玻璃密封），航空和宇航业密封；在建筑业方面的应用包括各种工业建筑、民用建筑的嵌缝密封，玻璃安装，隔音、隔热，管道安装密封及建筑物的维修；工业应用方面包括除建筑、交通运输以外的其他工业领域，例如印刷线路板、电子线路制造、油罐及液体容器、工业机械连接部分的密封等；民用消费市场则是办公用品、家庭生活用品的密封、维修等[4]。

## 1.2. 发 展 史

在人类社会的发展过程中，人们很早就会使用胶粘剂如柏油和填料作成防水密封剂，用于船板的密封。1663年人们用水和石灰制造了可固化（变硬）的膏状材料，被称之为灰膏，用于房屋密封，后来又有人用水和粘土制造嵌缝料。这些材料在干燥以后即失去粘合力，作为工业用有必要进行改进。于是用不干性的油代替水使用各种矿粉代替粘土，这就是在土木建筑及其他工业用的油性填缝材料的开始。

随着工业的发展，传统的密封材料已经不能满足需要，合成高分子材料的出现大大加速了密封胶工业的发展。以天然高分子改性的材料及合成高分子材料作为主体材料的密封胶相继出现。1950年美国开始使用聚硫密封胶。此种密封胶系以液态聚硫胶作为主体材料，加入固化剂、填充剂等成为有弹性的密封材料。它有很好的密封效果和耐久性，而且具有耐油、耐化学药品性能，1960年初开始用于汽车挡风玻璃密封以及航空机械、燃料罐等许多领域。以后又陆续开发了以聚氨酯、聚丙烯酸酯、环氧树脂、聚硅氧烷、丁基橡胶、氯丁橡胶等合成高聚物作为主体材料的密封胶[1,3]。

在中国，真正的密封胶工业是从建国以后发展起来的。50年代出现了马牌油膏，后来又出现了以鱼油和桐油配制的油膏及胶粉改性油膏；70年代出现聚氯乙烯（PVC）胶泥（油膏）；70年代到80年代由于建筑工业大发展，促进了密封胶工业的发展，相继出现了氯丁橡胶密封胶、聚丙烯酸酯密封胶、聚硅氧烷密封胶、聚氨酯密封胶、聚硫密封胶、丁基密封胶等[5]。

目前世界上已有数百种有工业价值的密封胶。在各

类密封胶中占主导地位的是聚硅氧烷、聚氨酯、聚丙烯酸酯、聚硫和丁基橡胶密封胶。发展最快的是聚硅氧烷和聚氨酯密封胶。随着科学技术的发展和进步，对密封胶的要求也日益提高。为满足各领域的需求，近年来密封胶工业发展很快，新的品种不断出现；产量也在逐年增长，同时在对现有品种改性、降低成本，改进施工如发展单组分密封胶并改进固化速度、开发无底涂密封胶等方面进行了大量的工作并取得了很大的进展[4,6,7~10]。

## 1.3. 分　类

密封胶有各种分类方法。按材料性质可分为弹性型、塑弹性型、塑性型三类；按主体材料化学组成可分为橡胶型、树脂型、复合型；按自身性状可分为液态密封胶、半固态密封胶、固态密封胶；按固化情况可分为固化型和非固化型，其中固化型又有单组分、双组分之分；按与被密封材料的粘合强度可分为粘结型和非粘结型[3,6,11~13]；在 ISO 密封胶分类标准 (ISO/DIS 11600) 中按活动量把密封胶分成 25、20、12.5、7.5 四个等级，分别表示活动量为±25%、±20%、±12.5%和±7.5%。

为叙述方便，本文采用以密封胶的性状及主体材料化学组成进行分类叙述。其分类情况如表 1 所示。

表 1　密封胶的分类

- 密封胶
  - 液态密封胶
    - 无溶剂密封胶
      - 聚硫密封胶
      - 聚硅氧烷密封胶
      - 聚氨酯密封胶
      - 环氧树脂密封胶
      - 聚酯密封胶
      - 厌氧密封胶
    - 溶剂型密封胶
      - 丁基橡胶密封胶
      - 聚丙烯酸酯密封胶
      - 氯丁橡胶密封胶
      - 氯磺化聚乙烯密封胶
      - 丁腈橡胶密封胶
      - 氯橡胶密封胶
      - 酚醛树脂密封胶
      - 脲醛树脂密封胶
      - 石油树脂密封胶
      - 呋喃树脂密封胶
    - 乳液型密封胶
      - 聚丙烯酸酯密封胶
      - 聚醋酸乙烯密封胶
      - 聚四氟乙烯密封胶
  - 半固态密封胶（腻子）
    - 油基嵌缝密封胶
    - 聚氯乙烯密封胶
    - 非硫化丁基预成型密封带
  - 热熔密封胶（固态密封胶）
    - 沥青密封胶
    - 聚乙烯醋酸乙烯密封胶
    - 聚酰胺密封胶
    - 聚酯密封胶
    - 聚氨酯密封胶

## 1.4. 基本组成

密封胶一般由以下几种成分组成。

(1) 主体材料　亦称为基体或基材。是指密封胶中的各种天然或合成高分子材料如沥青、油脂、天然橡胶、聚硅氧烷、聚氨酯等，一般而言主体材料的性能决定了密封胶的基本特性。主体材料可以是一种也可以是几种材料并用。

(2) 补强、填充剂　是密封胶的重要组成，它不仅可以提高密封胶的内聚强度、减少收缩，而且可以降低成本。常用的有炭黑、白炭黑、碳酸钙、陶土等。

(3) 防老剂（或者稳定剂）　可防止密封胶在使用过程中受空气中的氧、阳光等作用产生的老化。常用的品种有防老剂 4010、防老剂 A、抗氧剂 1010 等。

(4) 交联剂　亦称硫化剂或固化剂。可使密封胶的分子之间产生交联，从而提高密封胶的内聚强度。可选用的交联剂品种有硫黄、有机或无机过氧化物等。

(5) 促进剂（或催化剂）　起加速或催化交联反应的作用。常见的有促进剂 M、DM、TMTD 等。

(6) 增粘剂　加入增粘剂的目的是增加密封胶的粘性，使其对被密封面有更好的粘附性。常用的增粘剂有松香、各种树脂等。

(7) 增塑剂　可增加密封胶的柔软度，如邻苯二甲酸酯。

(8) 溶剂或稀释剂　可用于调整密封胶的粘度，以满足施工的需要。常见的溶剂如溶剂汽油、乙酸乙酯、甲苯等。

(9) 其他配合剂　是出于某些特殊需要而加入密封胶中，如着色剂、消泡剂、分散剂等。

## 1.5. 密封机理

密封胶按其对接合面的粘附情况分为粘结型和非粘结型。粘结型密封胶的密封主要通过密封胶与接合面之间的粘结强度来达到密封作用。对此，目前有机械理论、扩散理论和静电理论(另见胶粘剂)。非粘结型密封胶中，干性密封胶的最终使用状态为固态。因此，其密封机理与定形的固状密封材料如 O 形环等基本相似，主要有阻断理论、自封理论和过盈理论。

不干性密封胶和半干性密封胶的最终使用状态是粘稠的液状或胶状物质，一般需要结合流体力学和弹性力学的有关理论讨论它们的密封机理，研究胶液在运动和平衡中的规律。从流体力学的观点出发，把胶液看成是连续分布的物质；从弹性力学的观点出发研究胶液在受力情况下、弹性极限内的应力和应变规律，把胶液看成只有弹性变形和塑性变形的物质。对应于这两种不同的角度，目前有两种理论：粘性流动理论和流动能量理论[11]。

粘性流动理论认为此类密封胶之所以有密封作用，是因为胶液能有效地防止界面泄漏和渗透泄漏。一旦密封失效，是因为胶液在接合面之间被内部介质压力挤出去而造成的。这种泄漏称为粘性流动泄漏。如果胶液为牛顿流体，接合表面为理想平面(如图1所示)，胶液在接合面之间作平行流动时，泄漏量$Q$可以用下式表示。

$$Q=\frac{9.8\times10^5bh^3}{12\eta L}P$$

式中 $Q$——泄漏量，$cm^3/s$；

$b$——接合面长度，cm；

$h$——缝隙距离，cm；

$\eta$——胶液粘度，mPa·s；

$L$——接合面宽度，cm；

$P$——内压，$kgf/cm^2$($1kgf/cm^2=98.06665kPa$)。

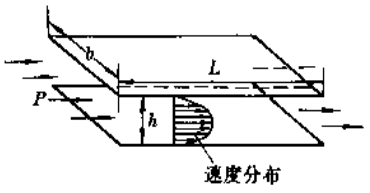



图1 平行接合面流动情况

从式中可以得出如下结论。

(1) 胶液粘度越大，密封效果越好。这里所指的粘度应是胶液涂布后的最终状态粘度。

(2) 接合面之间的缝隙越小，密封效果越好。这里所指的缝隙是名义值。

(3) 在进行接缝部位结构设计时，应尽可能增加接合表面的宽度。这对减少胶液粘性流动泄漏也是很重要的。

流动能量理论则认为胶液在接合面上承受内压而发生变形的过程中，能不断地吸收内压的能量，从而使内压产生的能量不至于达到足以导致泄漏的程度。通常情况下，非粘结型密封胶之所以具有密封作用，是因为胶液发生变形以致泄漏所需要的能量，一般均大于内压在接合面之间所产生的能量，因而可以起到密封作用。

## 2. 液态密封胶

液态密封胶其形态为粘稠的液状或膏状物。主体材料是由一种或几种高聚物组成，为提高性能及便于施工往往要加入补强填充剂、防老剂、增塑剂、溶剂及其他配合剂。此类密封胶包括无溶剂型、溶剂型及乳液型3种类型；按其最终使用状态又分干性密封胶、半干性密封胶和不干性密封胶。干性密封胶初始状态为粘度大小不一的粘稠液体，施工涂布于接合面上后，经溶剂挥发或者固化变成固态，牢固地附着于接合面上。这类密封胶目前被大量使用，其性能接近于定形固态密封材料，具有优良的耐热、耐压及耐老化性能，而其施工性能较固态密封材料好，但其可折性差，不能重复使用。特别是树脂型密封胶，硬度大、弹性小，在振动和冲击力作用下，易产生断裂和剥落。半干性密封胶通常采用柔韧而富有弹性的线型合成树脂作为主体材料大多含有溶剂，胶液粘度因溶剂挥发由较稀的液态变为粘稠的糊状或胶状，在使用中长期保持粘弹性而不干硬，具有良好的耐振动性和可折性，能适应各种不同工作条件。此类密封胶几乎都是非固化型。不干性密封胶一般以低分子量的高聚物作为主体材料，不含溶剂或仅含少量溶剂，胶涂布后粘度基本不变，始终保持良好的粘性及浸润性，具有良好的施工性能和密封效果[13]。液态密封胶按其主体材料化学组成可划分聚硫密封胶、聚硅氧烷密封胶、聚氨酯密封胶、聚丙烯酸酯密封胶、丁基橡胶密封胶等。

### 2.1. 聚硫密封胶

#### 2.1.1. 特 性

聚硫密封胶是以聚硫橡胶作为主体材料的密封胶。聚硫橡胶是最早开发的合成橡胶之一，最先由美国Thiokol Chemical公司于1929年实现批量生产[14]。它是以甲醛或二氯代烷烃和多硫化钠基本原料，经缩聚反应而制得。其分子结构为$\text{—R—S}_x\text{—}_n$，主链上含有单硫或多硫键，分子中没有不饱和键，因而聚硫橡胶具有优良的耐油、耐溶剂、耐老化性能，低透气性、良好的粘附性及低温屈挠性能。其缺点是有一种令人不快的气味。液态聚硫橡胶是由高分子量的聚硫橡胶的水分散体经部分裂解而制得的，其分子结构如下[14]。

$$\text{HS}\left[\text{—(CH}_2\text{)}_2\text{—O—CH}_2\text{—O—(CH}_2\text{)}_2\text{—S—S}\right]_n$$
$$\text{—(CH}_2\text{)}_2\text{—O—CH}_2\text{—O—(CH}_2\text{)}_2\text{—SH}$$

中国生产的液态聚硫橡胶的牌号和性能如表2所示。

#### 2.1.2. 产品类型

聚硫密封胶按组分可分为单组分型和双组分型（或三组分型）。绝大部分的聚硫密封胶是可以室温硫化的。

(1) 单组分聚硫密封胶　单组分聚硫密封胶只有一个组分。其固化作用依靠和聚合物共存于一体中的潜在固化剂起作用，例如过氧化钙、过氧化钡等碱性金属过氧化物在有水存在的情况下使聚合物交联。单组分密封胶施工方便，不用在施工前临时混合，可大大简化施工操作，但这种密封胶低温下固化速度很慢，冬天6mm厚的密封胶约需要1个月以上才可固化，和大气接触的表面

表 2　中国生产的液态聚硫橡胶牌号及性能

| 牌号 | JLY-124 | JLY-125 | JLY-121 | Y-14 | JLY-115 | JLY-155 | JLY-324 | JLY-215 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 外观 | 棕色或褐色半透明均匀粘稠状 | | | | | | | |
| 分子量 $\overline{M}_n$ | 4000±500 | 2500±500 | 1000±200 | 500～800 | 5000±500 | 5000±500 | 4000±500 | 5000±500 |
| 总含硫量，% | 37～40 | 37～40 | 37～40 | 37～40 | 37～40 | 37～40 | 28～30 | 37～40 |
| pH 值 | 6～8 | 6～8 | 6～8 | 6～8 | 6～8 | 6～8 | 6～8 | 6～8 |
| 三官能团物，% | 2 | 2 | 2 | 2 | 1 | 0.5 | 2 | 1 |
| 相应美国牌号 | LP-2 | LP-5 | LP-3 | LP-8 | LP-12 | LP-32 | | |

很易固化，而内部很难达到完全固化[7]。最近日本触媒公司和美国 Courtaulds，Aerospace 公司合作研制了单组分改性聚硫密封胶 MP-1，主体聚合物主链中含有聚氨酯链段，末端有 -SH 基，这种密封胶由氧固化成为弹性体。具有优良的耐反复疲劳性、良好粘合性和耐天候老化性，在很宽的温度范围内保持良好的弹性[8]。

(2) 双组分（或三组分）聚硫密封胶　三组分聚硫密封胶由 A 组分——密封胶主体，B 组分——固化剂膏，C 组分——促进剂组成。在双组分密封胶中通常把促进剂加入到 A 组分或 B 组分中，或者不加促进剂。这类密封胶贮存稳定性好，固化速度快、受温度影响小，固化后胶料性能优良。但施工时需要把几种组分按比例进行混合，且混合后的密封胶使用期较短。这类聚硫密封胶应用范围很广，在 2.1.3. 中例举的前两个配合例即属此类。

### 2.1.3.　配合及应用

聚硫密封胶主要由液态聚硫橡胶、补强填充剂、触变剂、增粘剂、增塑剂、固化剂、促进剂和硫化阻滞剂组成。作为液态聚硫橡胶的固化剂一般用金属氧化物如氧化锌，金属过氧化物如二氧化锰、过氧化钙，有机过氧化物如过氧化氢异丙苯及其他氧化剂如铬酸盐及重铬酸盐；作为促进剂一般用胺类化合物如二亚乙基三胺、二苯胍等；补强填充剂常用各种炭黑、碳酸钙、陶土等；增粘剂使用酚醛树脂或环氧树脂；增塑剂使用邻苯二甲酸酯类；触变剂是为防止聚硫密封胶施工过程中流淌而添加的，一般用沉淀法白炭黑（二氧化硅）；聚硫胶固化时对 pH 值比较敏感，所以酸性介质可作为阻滞剂，常用硬脂酸、丙酸酐、苯甲酸酐等[7,14~16]。下面例举 3 个典型配合，配合组成均为重量份（以下相同）。

配合例 1　双组分聚硫密封胶[17]

| | | |
|---|---|---|
| A 组分 | 聚硫橡胶（LP-3） | 100 |
| | DMP-30 | 10 |
| | 硅酸铝 | 54 |
| B 组分 | 环氧树脂 | 125 |
| | 硅酸铝 | 49 |

混合比例：A：B=100：100

性状：膏状

硬化时间：室温 5～7 天

可使用时间：27℃，30min

配合例 2　三组分聚硫密封胶

| | | |
|---|---|---|
| A 组分 | 液态聚硫胶 | 100 |
| | 二氧化硅 | 20 |
| | 硫 | 0.3 |
| B 组分 | 二氧化锰 | 6 |
| | 邻苯二甲酸二丁酯 | 4 |
| | 环氧 E44 | 8 |
| C 组分 | 二苯胍（促进剂 D） | |

混合比例：A：B：C=100：17.6：0.3

可使用时间（0～25℃）：2～6h

配合例 3　单组分聚硫密封胶基本配合

| | |
|---|---|
| 液态聚硫聚合物 | 30～45 |
| 增塑剂 | 15～25 |
| 填充剂 | 15～25 |
| 着色剂 | 0.5～5 |
| 过氧化钙 | 7～15 |
| 氧化铅 | 2～5 |

聚硫密封胶广泛用于土木建筑、汽车制造行业的嵌缝密封及油箱、燃料罐、航空机械和复合玻璃的密封等方面。

## 2.2.　硅橡胶密封胶

### 2.2.1.　特　性

硅橡胶密封胶（硅胶密封胶、聚硅氧烷密封胶）主体材料为硅橡胶（聚硅氧烷），其主链结构为 $\left(\begin{array}{c}R\\|\\Si—O\\|\\R\end{array}\right)_n$。硅橡胶于本世纪 40 年代开发成功，并由 Dow Corning 公司和 General Electric 公司投入批量生产。硅橡胶由其分子结构决定它具有优良的耐高低温性能，可在 -65～250℃温度下保持良好的弹性，同时具有优良的耐天候老化及耐臭氧性能、优良的电绝缘性能。缺点是机械强度较低和耐介质性能较差。由于施工条件限制，硅胶密封胶一般作成室温硫化型，即目前普遍使用的室温硫化

(RTV)硅橡胶[4]。室温硫化硅橡胶又分为双组分和单组分两种，双组分室温硫化硅橡胶在本世纪50年代出现，是将主体密封胶和固化剂分开作成两个组分，在施工前按比例混合均匀后使用。这类密封胶贮存稳定性好，硫化时间短，硫化速度可调节，但由于增加混合工序，施工单位使用不方便。单组分硅胶密封胶则是把所有的配合剂配合在一起。根据硫化机理不同单组分硅胶密封胶可分为缩合型和加成型。缩合型是依靠水分存在加水、缩合而硫化，缩合型硅胶密封胶又有醋酸型、肟型、氨基型等，它们硫化时放出低分子物，表面硫化快而内部较慢；加成型是用加热的方法使体系中的抑止剂挥发或分解而完成硫化，硫化不需要水，也不产生低分子物，硫化反应在表面和内部同时均匀进行[9]。单组分硅胶密封胶施工简单、使用方便，但贮存稳定性较差，硫化反应受空气中的湿度影响较大，或者需要加热硫化[4,9,18]。

通过聚合物改性可以赋予密封胶各种不同的特性。最近由日本钟渊化学工业公司首先开发成功的单组分改性硅胶密封胶，是以带烷基硅氧烷的各种聚合物作为主体材料，其硫化机理和单组分硅胶密封胶基本相同，而且具有较好的性能-价格平衡，是仅次于硅胶密封胶的耐候性能优良的密封材料，有着较好的发展前景[10]。

### 2.2.2. 配合及应用

硅胶密封胶通常由硅橡胶、补强填充剂、硫化剂和催化剂组成。常用的补强剂为白炭黑；双组分硅胶密封胶的硫化剂为三官能基硅烷（如三氨基甲基硅烷）、正硅酸乙酯、钛酸丁酯等，用量一般为1～10份；催化剂常用二月桂酸二丁基锡，用量为0.5～5份；单组分硅胶密封胶交联剂为带二个以上遇水分解基团的硅烷或硅氧烷，催化剂为有机锡化合物。

**配合例1 双组分硅胶密封胶**

| | | |
|---|---|---|
| A组分 | 羟端基二甲基硅橡胶 | 100 |
| | 气相法白炭黑 | 20 |
| | 苯端基二甲基硅氧烷聚酯 | 20 |
| | 硼酐 | 0.4 |
| B组分 | 正硅酸乙酯 | 5 |
| | 硼酸正丁酯 | 3 |
| | 钛酸正丁酯 | 2 |
| | 二月桂酸二丁基锡 | 1.8 |
| | γ-缩水甘油氧化丙基三甲氧基硅烷 | 3 |

调节AB组分用量可以控制硫化时间（室温硫化）

**配合例2 单组分硅胶密封胶**

| | |
|---|---|
| 端羟基二甲基硅胶 | 100 |
| 甲基三醋酰基硅烷 | 2.5～9 |
| 气相法白炭黑 | 10～25 |
| 二月桂酸二丁基锡 | 0.1 |

定温硫化，用于电子灌封等用途

硅胶密封胶是目前世界上消耗量最大的一类密封胶。它广泛用于飞机、汽车、双层玻璃密封，建筑门窗嵌缝密封及电子灌封等方面。

## 2.3. 聚氨酯密封胶

### 2.3.1. 特 性

聚氨基甲酸酯（简称聚氨酯）是本世纪40年代开发出来的新型弹性体。系由分子量较高的二元醇如带羟端基的聚醚或聚酯，和二异氰酸酯如甲苯二异氰酸酯的共聚物（另见聚氨酯）。聚氨酯橡胶具有很高的拉伸强度，优良的耐磨、耐油和耐寒性能，其硬度变化范围大，流动性好，缺点是耐水性差，特别是耐碱水性差，易发生水解。

作为密封胶用聚氨酯橡胶通常用分子量为800～4000末端带羟基的聚酯或聚醚和二异氰酸酯反应所得的预聚物。由于所用的材料不同，所制得的预聚体性能差别很大。聚酯型聚氨酯预聚体有较好的耐候性及热稳定性，但低温柔性不好，不耐水解；聚醚型预聚体则有较好的低温柔顺性，较好的耐水性、耐燃性及韧性。预聚体制造所用的二异氰酸酯主要是甲苯二异氰酸酯（TDI）[1,11]。最近的研究表明以二苯基甲烷二异氰酸酯（MDI）为原料的预聚体可以与以TDI为原料的预聚体抗衡，以高对位结构MDI为原料的预聚体所制造的密封胶性能接近以TDI为原料的预聚体所制造的密封胶，且具有较快的硫化速度、低粘度、低硬度，因而可以成为以TDI为原料的密封胶的取代物[19]。

聚氨酯密封胶按其硫化情况可分为室温硫化型、加热硫化型及热塑型。其中室温硫化型使用最为广泛，又可分成双组分型和单组分型两种。双组分聚氨酯密封胶系将预聚体、硫化剂分别作成两个组分，在临用前按比例混合均匀后使用。其优点在于贮存稳定性好，硫化速度快且可以进行调节。单组分聚氨酯密封胶则是把预聚体、交联剂及其他配合剂全部混合在一起，此种密封胶施工简单、方便，但贮存稳定性差，硫化速度慢，且对温度、湿度依赖性强[20,21]。线型聚氨酯低聚物可以作成不干性密封胶，用于密封间隙较小的机械设备。

### 2.3.2. 配合及应用

聚氨酯密封胶是由聚氨酯预聚体、填充剂、交联剂、增粘剂、防老剂，增塑剂组成。填充剂如炭黑、碳酸钙、陶土可调节密封胶稠度、减少收缩，交联剂一般用多元醇或多元胺，两者配合使用可以得到硬度适中的产品。目前用得最多的是3,3′-二氯-4,4′-二氨基二苯基甲烷（MOCA）。为降低固化温度可加辛酸亚锡、苄基二甲胺

等促进剂，使硫化在室温或较低温度下进行。在硫化反应中由于会生成二氧化碳，为避免气泡形成可添加氧化钙或氢氧化钙以吸收放出的二氧化碳。增塑剂一般用邻苯二甲酸酯类。此外根据需要还要加增粘剂、防老剂、触变剂等。

**配方例 1　双组分聚氨酯密封胶[19]**

| | | |
|---|---|---|
| A 组分 | 端异氰酸基聚氨酯 | |
| | 预聚物① | 100 |
| | 二氧化钛 | 13.5 |
| | 氧化锌 | 3.5 |
| | 滑石粉 | 57 |
| B 组分 | 聚丙二酸（$\overline{M}_w$4100） | 33.5 |
| | 催化剂 | 0.8 |
| | 抗氧剂 | 1.0 |

① $\overline{M}_n$（数均分子量）为 2000 的聚乙二醇加入填料、甲苯脱水后再与 TDI 80 反应的预聚物。

**配方例 2　单组分聚氨酯密封胶[20]**

| | |
|---|---|
| 端异氰酸酯预聚物 | 43 |
| DOP | 7 |
| 二氧化钛 | 5 |
| 碳酸钙 | 35.8 |
| 炭黑 | 0.2 |
| 白炭黑 | 3.5 |
| 二月桂酸二丁基锡 | 0.005 |
| 二硫代氨基甲酸镍 | 0.07 |
| 消泡剂 | 5 |

**配方例 3　不干性聚氨酯密封胶**

| | |
|---|---|
| 线型聚氨酯 | 100 |
| 环氧树脂 | 40 |
| 陶土 | 120 |
| 邻苯二甲酸二丁酯 | 2 |

此配方可在－40～100℃长期使用。

聚氨酯密封胶是目前世界上增长速度最快的两种密封胶之一，广泛用于建筑物、广场、公路作为嵌缝密封材料，同时在汽车制造业、玻璃安装、电子灌装、潜艇火箭密封等方面大量使用。

## 2.4.　丁基橡胶类密封胶

### 2.4.1.　特　性

丁基橡胶类密封胶简称丁基密封胶，其主体材料是丁基橡胶或聚异丁烯。由于丁基橡胶主链饱和度高，只含少量不饱和双键，使之具有优异的耐天候老化性能，优良的气密性、耐热、耐酸碱性能，优良的电绝缘性能及减震性能。广泛用于制造密封胶、胶粘剂、气密制品及阻尼制品（另见橡胶　2. 合成橡胶）。丁基橡胶密封胶可作成溶剂型（液态）、预成型胶带（半固状）及热熔密封胶。低分子量的聚异丁烯（分子量 2000～4000）可以作成不干性密封胶和半固性密封腻子。丁基密封胶接头活动范围根据其组成不同，最小为±5%，最大可达到±25%[13]。

### 2.4.2.　配合及应用

丁基密封胶的组成除主体聚合物丁基橡胶外，还需加入补强填充剂如炭黑、白炭黑、碳酸钙等，增粘剂如松香、石油树脂，增塑剂如邻苯二甲酸酯类及防老剂。作为溶剂型密封胶则要在上述配合剂混合均匀后加入适量的溶剂，溶解、搅拌均匀。此类密封胶靠溶剂挥发而达到硬化，因此也叫溶剂释放型。丁基预成型密封胶带则是将配合剂和胶混炼均匀后，按所需要的形状挤出成条状用防粘纸进行包装。以上两种密封胶为非硫化型。如果要求密封胶达到更高的内聚强度则可加入硫化剂和促进剂，但这样密封胶贮存期缩短，为增长贮存期，硫化型丁基密封胶可作成双组分的[72]。

**配方例 1　溶剂型丁基密封胶**

| | |
|---|---|
| 丁基橡胶 | 100 |
| 石油树脂 | 25 |
| 松香季戊四醇 | 6 |
| 陶土 | 18 |
| 沉淀法白炭黑 | 275 |
| 纤维 | 68 |
| 二氧化钛 | 34 |
| 溶剂汽油（120#） | 154 |

此配方可用于建筑及公路嵌缝密封。

**配方例 2　不干性丁基密封胶**

| | |
|---|---|
| 低分子量聚异丁烯（分子量 1500～3000） | 100 |
| 松香 | 10 |
| 碳酸钙 | 50 |
| 陶土 | 60 |

此配方用于小间隙密封。

丁基密封胶是目前用量最大的四大密封胶之一，由于其优良的性能-价格平衡而广泛用于机械、管道密封，中空玻璃密、玻璃安装、电缆接头密封，建筑物及水利工程嵌缝止水密封等方面

## 2.5.　聚丙烯酸酯密封胶

### 2.5.1　特　性

聚丙烯酸酯密封胶是以聚丙烯酸酯橡胶作为主体材

料的密封胶。聚丙烯酸酯是以丙烯酸烷基酯作为主要成分的共聚物弹性体，目前有20多个牌号。丙烯酸酯橡胶具有优良的耐热、耐油性能，可在160～180℃温度下长期使用，此外还具有良好的耐臭氧、耐紫外线性能、优良的气密性及抗屈挠性能。其缺点是压缩永久变形大，在水中有膨胀现象，耐寒性也较差。丙烯酸酯密封胶有溶液型和乳液型两种，按组分又可分为单组分和双组分两种类型。乳液型丙烯酸酯密封胶本世纪60年代开发出来，由于是水分散体，成本低，毒性小、施工方便、无臭味可以在湿态下施工等特点，近年来发展很快。其缺点是耐水性较差，未硬化前易被水冲走，不能长期泡在水中。

### 2.5.2. 配合及应用

双组分丙烯酸酯密封胶主要由丙烯酸酯单体、填料、引发剂等组成，其中单体和引发剂分别作成两个组分，分开存放临用前混合。

单组分聚丙烯酸酯密封胶由聚丙烯酸酯溶液或乳液再配合以增塑剂如邻苯二甲酸二丁酯、氯化石蜡，稳定剂如十二烷基苯磺酸钠、聚偏磷酸钠，无机填充剂如炭黑、二氧化钛、氧化锌等组成[23]。

**配合例1　双组分聚丙烯酸酯密封胶**

| | | |
|---|---|---|
| A组分 | 聚甲基丙烯酸甲酯 | 63～72 |
| | 50～80%甲基丙烯酸甲酯<br>50～20%甲基丙烯酸乙二醇酯 | 37～28 |
| B组分 | 过氧化苯甲酰 | 0.02 |

常温30～60℃固化，透明有弹性，可作电子元件灌封用。

**配合例2　单组分聚丙烯酸酯密封胶**

| | |
|---|---|
| 聚丙烯酸酯乳液（含固量50%） | 41.9 |
| 稳定剂 | 1.7 |
| 增塑剂 | 9.5 |
| 乙二醇 | 32 |
| 二氧化钛 | 1.7 |
| 陶土 | 42.7 |
| 溶剂汽油 | 0.3 |

此配方可用于建筑预制板密封。

聚丙烯酸酯密封胶目前发展较快，其主要用途是作为建筑用高温处理的轻质预制板（ALC板）密封。近年来随着ALC板生产量的增加，聚丙烯酸酯密封胶用量也逐年增加。除此之外还可用于建筑物室内楼孔、楼板密封及电子灌封等方面。

## 2.6. 氯丁橡胶密封胶

### 2.6.1. 特　性

氯丁橡胶系由氯丁二烯在乳液状态下聚合而成。它最早由美国杜邦公司在30年代开发并商品化。氯丁橡胶是一种极性橡胶，具有很高的拉伸强度，大的伸长率，优良的耐天候老化性能和耐热性能（另见橡胶　2. 合成橡胶）[24]。氯丁橡胶密封胶一般为溶剂型可作成双组分和单组分型。双组分氯丁橡胶密封胶是将快速促进剂作成第二组分临用前混合，双组分密封胶可在室温硫化。单组分氯丁密封胶靠溶剂挥发而硬化，一般不交联或需要很长时间才交联[25]。

### 2.6.2. 配合及应用

氯丁橡胶密封胶一般由主体材料氯丁橡胶、补强填充剂、硫化剂、促进剂、防老剂、增粘剂、溶剂组成。补强剂一般用炭黑、白炭黑、陶土等，氯丁胶的硫化剂常用金属氧化物如氧化锌、氧化铅等，促进剂为亚乙基硫脲，防老剂如2246，4010等，常用的增粘树脂为叔丁基苯酚甲醛树脂，作为氯丁胶的溶剂有甲苯、溶剂汽油和醋酸乙酯的混合溶剂等。在氯丁胶配合中氧化镁常作为酸吸收剂使用，因为氯丁胶在加工及使用中会放出氯化氢气体。

**配合例1　双组分氯丁密封胶**

| | | |
|---|---|---|
| A组分 | 氯丁橡胶（LDJ120） | 100 |
| | 氧化镁 | 4.0 |
| | 氧化锌 | 5.0 |
| | 防老剂4010 | 2.0 |
| | 甲苯 | 300 |
| B组分 | 列克纳（三苯基甲烷三异氰酸酯） | 2～4 |

**配合例2　单组分氯丁密封胶**

| | |
|---|---|
| 氯丁胶（LDJ230） | 100 |
| 氧化镁 | 4 |
| 氧化锌 | 5 |
| 叔丁基苯酚甲醛树脂 | 30 |
| 甲苯 | 280 |

氯丁密封胶常用于需要有一定耐油、耐化学药品的场合的密封、水泥管道密封、公路及建筑物用预成型密封带的辅助密封等方面。

## 2.7. 氯磺化聚乙烯密封胶

### 2.7.1. 特　性

氯磺化聚乙烯商品名为海帕隆，是把聚乙烯溶解在四氯化碳、四氯乙烯或六氯乙烷中以偶氮二异丁腈为催化剂通入氯和二氧化硫混合气体，或用亚磺酰氯处理而得到。由于分子链饱和使之具有优异的耐臭氧、耐热、耐化学药品性能，以及优良的耐老化性能和着色稳定性，同时还有良好的物理机械性能和耐燃性，可在－50～150℃

温度下使用。缺点是压缩永久变形大。氯磺化聚乙烯密封胶一般为溶剂型。

### 2.7.2. 配合及应用

氯磺化聚乙烯密封胶由主体聚合物氯磺化聚乙烯、硫化剂、促进剂、酸吸收剂、补强填充剂、溶剂组成。硫化剂一般用金属氧化物如氧化铅，酸吸收剂用氧化镁，促进剂可用橡胶常用的促进剂如DM、TMTD等，补强填充剂则用炭黑及其他橡胶用填充剂。把聚合物及除溶剂外的其他配合剂混炼均匀，溶于溶剂中搅拌均匀即配制成密封胶。一般作成单组分。氯磺化聚乙烯和氯丁胶共混胶也可制成密封胶。

**配合例　单组分氯磺化聚乙烯密封胶**

| | |
|---|---|
| 氯磺化聚乙烯 | 17.5 |
| 氯化石蜡 | 17.5 |
| 石棉或其他填料 | 20.0 |
| 二氧化钛 | 14.0 |
| 氧化铅 | 7.5 |
| 邻苯二甲酸二丁酯 | 19.0 |
| 溶剂(异丙醇) | 4.5 |

此密封胶可在室温下硫化形成具有良好粘合力的柔韧的密封胶层。

氯磺化聚乙烯密封胶广泛用于建筑行业，作幕墙、预制板、外窗玻璃及屋顶接缝密封。

## 2.8. 丁腈橡胶密封胶

### 2.8.1. 特　性

丁腈橡胶是丁二烯和丙烯腈的共聚物，根据丙烯腈含量不同可分为高、中、低丙烯腈含量三大类。丁腈橡胶具有优异的耐油性能，较好的耐磨、耐热、耐老化性能[26]。以丁腈橡胶作为主体材料的丁腈密封胶一般为溶剂型，可制成双组分或单组分型密封胶。

### 2.8.2. 配合及应用

丁腈密封胶和其他密封胶一样需配合硫化剂如硫黄，促进剂如促进剂M、PX，增粘树脂如2123酚醛树脂，以及补强剂、防老剂等。上述配合剂和丁腈胶一起混炼均匀，然后溶于溶剂中搅拌均匀即为丁腈密封胶。

**配合例　单组分丁腈密封胶**

| | |
|---|---|
| 丁腈橡胶(丁腈40) | 100 |
| 酚醛树脂 | 20 |
| 磷酸三苯酯 | 2 |
| 沉淀法白炭黑 | 36 |
| 甲乙酮 | 300 |

此配方具有较好的粘合力，可在140℃温度，0.98～1.18MPa（10～12kgf/cm²）压力下工作。

丁腈密封胶常用于机械设备的油箱等部位的密封，也用于贮油罐及其他需要耐油的部位。

## 2.9. 氟橡胶密封胶

### 2.9.1. 特　性

氟橡胶系指主链或侧链的碳原子上带有氟原子的一类弹性体。其分子结构决定了它具有优异的耐热、耐油、耐各种化学介质的性能，优良的物理机械性能，耐天候老化性能、耐燃性能及优良的电性能。其缺点是耐寒性能不理想，价格昂贵。氟胶密封胶一般作成溶剂型。可分双组分和单组分两种类型。

### 2.9.2. 配合及应用

氟橡胶密封胶一般由主体聚合物、硫化剂、补强剂、酸吸收剂组成，为增加韧性也可加入少量增塑剂。硫化剂主要用有机过氧化物和胺类，氧化镁作为酸吸收剂，补强剂常用喷雾炭黑和白炭黑，作为增塑剂可加入低粘质氟硅油[27]。

**配合剂　双组分氟胶密封胶**

| | | |
|---|---|---|
| A组分 | 26型氟橡胶（分子量10万） | 45 |
| | 液体氟橡胶（分子量3.6万） | 55 |
| | 氧化镁 | 15 |
| | 氟硅油 | 8 |
| | 热裂法炭黑 | 15 |
| | 甲乙酮 | 20 |
| B组分 | 双异丁基酮和乙二胺缩合物 | 3.2 |

此配方粘度小，可在室温下24h硫化。

氟胶密封胶目前主要用于接触高温、强酸、强碱、强氧化剂或腐蚀性介质的密封部位。

## 2.10. 酚醛树脂密封胶

### 2.10.1. 特　性

酚醛树脂是合成树脂中开发最早的品种，系以酚和醛经缩合、脱水而制得。根据原材料配比、使用的催化剂不同，可分为热固性酚醛树脂和热塑性酚醛树脂，热固性酚醛树脂加热即可交联固化，热塑性酚醛树脂则需添加交联剂方可固化。

由于酚醛树脂含有大量极性的羟甲基，使之对金属、非金属都具有良好的粘结性能。酚醛树脂密封胶经固化后具有刚性大、耐老化、耐油、耐水、耐化学介质等优点，其缺点是质地较脆，一般需加热固化，因而常用其他聚合物进行改性[28]。酚醛树脂密封胶一般作成溶剂型。

### 2.10.2. 配合及应用

低分子量的酚醛树脂可溶于水或醇。早期的酚醛树脂密封胶是用酚醛树脂的水溶液或醇溶液加入石棉粉等填充剂及交联剂制作成膏状。现在人们常在酚醛树脂中加入一些柔性聚合物以改善其脆性[29]。

**配合例 单组分酚醛树脂密封胶**

| | |
|---|---|
| 热固性酚醛树脂 | 125.0 |
| 丁腈26橡胶 | 100.0 |
| 古马隆树脂（甲阶段） | 12.5 |
| 二氧化硅（300目） | 45.0 |
| 石棉粉 | 75.0 |
| 丙酮 | 700.0 |

此配方可于室温下缓慢固化，也可以在70℃下2h固化。

酚醛树脂密封胶一般作为设备、容器的修补、填缝、补平用。

## 2.11. 环氧树脂密封胶

### 2.11.1. 特 性

环氧树脂系由双酚A和环氧氯丙烷经开环缩合反应而制得，是一种线型聚合物。环氧树脂的环氧基活性大，易与很多的官能团如氨基、羧基、羟基等发生化学反应而固化。环氧树脂密封胶具有很好的粘附性和浸润性，固化后具有优良的耐热、耐老化性能和良好的耐介质性能，其缺点是脆性较大、耐水性欠佳。环氧树脂密封胶一般是无溶剂、双组分型[28,29]。

### 2.11.2. 配合及应用

环氧树脂密封胶一般由环氧树脂，填充剂如陶土、碳酸钙，增韧剂如邻苯二甲酸酯类、合成橡胶以及固化剂等组成。

**配合例 双组分环氧树脂密封胶**

| | | |
|---|---|---|
| A组分 | 环氧树脂E-51 | 100.0 |
| | 轻质碳酸钙 | 50.0 |
| B组分 | 六氢邻苯二甲酸酐 | 80.0 |
| | 苄基二甲胺 | 1.0 |

此配方为室温固化，可用于大型零件封装。

环氧树脂密封胶广泛用于各种机械、容器的填缝、电子元件灌装、汽车、飞机密封等方面。

## 2.12. 聚醋酸乙烯(酯)密封胶

### 2.12.1. 特 性

聚醋酸乙烯(酯)是以醋酸乙烯为单体经溶液或乳液聚合而成。聚醋酸乙烯（酯）密封胶50年代后期投放市场，此种密封胶具有较好的粘附性能。大部分为单组分靠溶剂或水分挥发而硬化，不产生交联。成本低廉。经改性的醋酸乙烯(酯)-丙烯酸酯乳液共聚物为主体材料的密封胶，其施工性能与乳液丙烯酸酯密封胶一样容易，但柔性较差、老化后发硬，且室外耐久性差[30]。

### 2.12.2. 配合及应用

聚醋酸乙烯酯密封胶一般由聚醋酸乙烯酯乳液、表面活性剂、改性剂和颜料组成(与聚丙烯酸酯密封胶组成大体相同)。总固含量为70%左右。

**配合例 乳液型单组分聚醋酸乙烯(酯)密封胶**

| | |
|---|---|
| 醋酸乙烯（酯）共聚乳液（60%固含量） | 59.0 |
| 混合二甲苯 | 9.0 |
| 羟乙基纤维素水溶液（2.5%） | 15.0 |
| 丙二醇 | 3.8 |
| 群青 | 0.01 |
| 钛白粉 | 4.2 |
| 碳酸钙 | 11.0 |
| 硅酸铝（总固含量74%） | 5.7 |

聚醋酸乙烯(酯)密封胶主要用于住宅墙砖、墙板接缝密封，浴罐密封胶等方面。

## 2.13. 聚酯密封胶

### 2.13.1. 特 性

聚酯树脂系由二元酸和二元醇经缩聚反应而制得，其分子结构为 $H\{OR_1COOR_2CO\}_n OH$。不饱和聚酯和不饱和单体混合加热可交联形成网状结构。聚酯具有较高的耐热性，良好的耐候性、耐水性及弹性，同时具有较好的物理机械性能。作为密封胶用聚酯多为分子量2000～3000的不饱和聚酯。聚酯密封胶为无溶剂型，可作成不固化型不干性密封胶和固化型双（或三）组分密封胶。

### 2.13.2. 配合及应用

聚酯密封胶的组成包括基材聚酯，补强填充剂如白炭黑、碳酸钙，引发剂如过氧化苯甲酰，不饱和单体如苯乙烯，促进剂等。

**配合例1 不干性聚酯密封胶**

| | |
|---|---|
| 聚酯树脂 | 102.8 |
| 酚醛树脂 | 60.0 |
| 液体聚硫胶 | 18.5 |
| 滑石粉 | 40.2 |

| | |
|---|---|
| 甲苯 | 10.5 |
| 丁酮 | 55.0 |

**配合例2　三组分聚酯密封胶**

| | | |
|---|---|---|
| A组分 | 不饱和聚酯307 | 20.0 |
| | 不饱和聚酯182 | 20.0 |
| | 石英粉（200目） | 适量 |
| B组分 | 引发剂2# | 4.0 |
| C组分 | 促进剂2# | 1.0～2.0 |

注：引发剂2#为含50%过氧化环己酮的苯二甲酸二丁酯糊状物；促进剂2#为环烷酸钴。

聚酯密封胶常用于填补裂缝，汽车车身修补等方面。

## 2.14.　脲醛树脂密封胶

### 2.14.1.　特　性

脲醛树脂的生产已有70多年的历史了。系由尿素和甲醛在酸性催化剂存在下缩聚脱水而成，其低分子产物是粘稠状液体，可作为密封胶的主体材料。脲醛树脂较酚醛树脂颜色浅，耐光性好，粘附性好，强度较酚醛树脂差[31]（另见氨基树脂）。

### 2.14.2.　配合及应用

脲醛树脂密封胶由低分子量的脲醛树脂液体（或水溶液），加入填料如木粉、石英粉，固化剂如甲苯磺酸混合均匀即可制成室温固化型密封胶。典型的配合是1mol尿素和1.5～2.5mol甲醛在酸性催化剂存在下缩合到一定缩合度后，将缩合液中和使之稳定，再真空脱水，冷却后加入酸性催化剂和填料，即成为可室温固化的密封胶。

脲醛树脂密封胶可作为管道密封。

## 2.15.　呋喃树脂密封胶

### 2.15.1.　特　性

呋喃树脂系由糠醛与糠醇，或糠醛与丙酮，糠醇与丙酮在酸性催化剂或碱性催化剂的作用下缩聚反应所得产物的总称，这类树脂具有很高的强度，优良的热稳定性可在300～350℃温度下长期工作，具有很好的粘合性能、耐腐蚀性能及电绝缘性能，可在低温下固化。其低分子物可作成密封胶。一般为双组分型。

### 2.15.2.　配合及应用

作为密封胶一般用其水溶液或低聚物（粘度一般为300～2000mPa·s）。加入填充剂如木粉、石英粉、催化剂如苯磺酰氯，即可配制成可室温固化的密封胶。例如用呋喃树脂加入少许填料及1～3%的苯磺酰氯，就可以作为室温固化的密封胶。为加速固化也可适当加温。它也经常和其他树脂并用以增加耐腐蚀性能[32]。

呋喃树脂广泛用于化工设备、耐高温设备堵漏密封。

## 2.16.　厌氧密封胶

### 2.16.1.　特　性

厌氧密封胶简称厌氧胶，是近30年发展起来的一类密封胶。其主体材料是热固性树脂，目前大多数为丙烯酸酯型。其密封原理是靠它在隔绝氧气下的固化交联来达到的，厌氧的名称也由此而来。厌氧胶在通常情况下是低粘度的液体，只要与空气接触便长期保持此状态。一旦与空气隔绝，例如涂于接合面上，使两个接合面压紧，或将螺钉紧固把空气挤掉后，胶液便迅速交联成固体。这种固化反应也和弹性体硫化交联一样属自由基型，但又不同于一般的自由基。由于它的固化特点使它自成独立的产品系列。厌氧密封胶也可以是一种胶粘剂，具有很高的粘合强力，突出的耐压、耐振动性能，高的内聚强度。厌氧胶属非溶剂型密封胶。

### 2.16.2.　配合及应用

厌氧胶由基体胶、引发剂和促进剂组成。根据不同的使用要求还可加入增稠剂、阻聚剂、溶剂等。引发剂一般用有机过氧化物如过氧化苯甲酰、异丙苯过氧化氢等，用量为1～10%。促进剂主要为胺类如二甲基苯胺、三乙胺等，含硫化合物如苯基硫脲、四甲基硫脲等，羧酸盐及金属螯合物如乙酰丙酮、环烷酸铜等。

**配合例　丙烯酸酯型厌氧胶**

| | |
|---|---|
| 二缩三乙二醇双甲基丙烯酸酯 | 100.0 |
| 过氧化异丙苯 | 10.0 |
| 氧化亚铜 | 0.1 |
| 氯化钠 | 0.2 |
| 对苯二酚 | 0.01 |

此胶在隔绝空气下7min固化。可用于机械零件密封。

厌氧密封胶广泛用于作法兰、螺钉等机械零件的密封，还可用于金属构件嵌缝、螺丝扣紧固、零件粘合等。

## 2.17.　石油树脂密封胶

### 2.17.1.　特　性

石油树脂密封胶的主体材料是石油裂解副产物（主要是$C_4$、$C_5$和$C_9$馏分的烯烃和环烯烃），进行聚合或者与醛类、芳烃、萜烯等共聚而制得的热塑性树脂。作为密封胶的主体材料，大多采用液状脂肪族石油树脂。石油树

脂具有耐水、耐酸碱、耐腐蚀、耐光老化，同时具有良好的粘附性和分散性，成本低，广泛用于作半干性密封胶。

#### 2.17.2. 配合及应用

石油树脂密封胶由主体材料石油树脂、填充剂、防老剂、溶剂等组成，有时加入低分子弹性体以改进柔韧性。

**配合例 单组分半干性密封胶**

| | |
|---|---|
| 石油树脂 | 92.0 |
| 聚异丁烯 | 60.4 |
| 碳酸钙 | 26.5 |
| 石棉粉 | 3.6 |
| 甲苯 | 110.0 |
| 防泡剂 | 16.5 |

石油树脂密封胶广泛用于各种机械、设备和容器的密封。

### 2.18. 聚四氟乙烯密封胶

聚四氟乙烯有优良的耐介质、耐腐蚀性能，可耐任何浓度的强酸、强碱和强氧化剂，还具有优良的耐高低温性能及电气绝缘性能，可在 -195～250℃下使用，缺点是加工性能差，成型后有冷流和蠕变现象。作为密封胶基体一般使用聚四氟乙烯乳液。配合时一般要加入填充剂、润滑剂及少量溶剂，有时可与其他聚合物并用以改进加工成型性能及施工性能。

**配合例 聚四氟乙烯乳液密封胶**

| | |
|---|---|
| 聚四氟乙烯乳液 | 45.0 |
| 聚丁烯 | 30.0 |
| 铝粉 | 40.0 |
| 硬脂酸 | 1.0 |
| 三氯乙烯 | 7.0 |

此配方可在250℃高温下使用。

聚四氟乙烯密封胶主要用于需要耐高温、或接触强酸、强碱、或强氧化剂的部位密封。

### 2.19. 胶乳密封胶

胶乳密封胶是液态密封胶的一种，它随着乳胶、涂料工业的发展而迅速发展。胶乳密封胶的主体材料是各种高聚物的乳液（水分散体）。如在聚丙烯酸酯乳液、聚醋酸乙烯（酯）乳液、氯丁胶乳、丁苯胶乳等配入填充剂、表面活性剂、增塑剂等即可制作而成，一般为单组分。这种密封胶的分散介质是水而不是易挥发的溶剂，因此，无毒、无污染、价格低，施工简单且可以直接在潮湿的表面施工。此种密封胶大量用于轻型建筑如住宅、学校、公寓等，主要在室内使用。缺点是复原性差，收缩率高达30%，重量损失15～20%，且不耐水泡。

## 3. 半固状密封胶

半固性密封胶俗称腻子，又称嵌缝胶，呈现半固可塑状。它是以油脂、树脂、沥青、低分子聚丁烯等为主体材料，加以大量的填充剂、增粘剂及少量溶剂炼制而成，总固含量在80%以上。按溶剂含量可分热施工和冷施工两种。此类密封胶主要用于民用建筑伸缩缝及门窗密封。施工时主要使用刮刀、刮板、抹子或注压枪将密封胶压入缝或间隙中，待溶剂挥发，干固而起密封作用，是用得最早的一类密封胶。它用于活动接头处（如伸缩缝）时最大的循环活动量为5%，可使用2年左右，若基本上静止的可以使用到5年。

### 3.1. 油基嵌缝密封胶

油基嵌缝密封胶（防水油膏）的主体材料为矿物油，动、植物油、煤焦油、石油沥青、液体聚异丁烯等，配以大量填充剂和少量溶剂加工而成。使用时通过氧化硬化而干固。中国60年代，广泛用于建筑行业的以蓖麻油为基材的马牌油膏和以硫化鱼油改性的沥青鱼油油膏都属于这类密封胶。此类密封胶成本低、可塑性好、可以用刮刀施工，但接头活动能力小，使用年限为2～5年。为改善其弹性和延伸率可加入少量橡胶[13,33]。这类密封胶主要用于住宅玻璃安装及维修等方面。

**配合例 防水油膏**

| | |
|---|---|
| 生亚麻油 | 80.0 |
| 熟化亚麻油 | 20.0 |
| 大豆脂肪酸 | 1.0 |
| 细粒子碳酸钙 | 320.0 |
| 腻子填料 | 369.0 |
| 硅酸镁 | 10.0 |
| 碱式碳酸铅 | 2.0 |

此配方可用于建筑窗户密封，用此材料前大部分应涂底胶，因油脂很易渗入基材中。

### 3.2. 聚氯乙烯胶泥

聚氯乙烯(PVC)胶泥是目前用的较多的一种低档次的密封胶，也称塑料油膏。它实际是一种用聚合物改性的沥青油膏，主要成分是煤焦油和聚氯乙烯。这种密封胶价格低，防水性好、有弹性，有较好的耐热性和耐寒性，是一种热施工油膏，按配方不同在60～110℃温度下热灌。调整配方也可以进行冷施工，但收缩较大。

PVC胶泥组成为主体材料聚氯乙烯、煤焦油，填充

剂如碳酸钙、滑石粉、增塑剂及少量溶剂[30,33]。

配合例　PVC胶泥

| | |
|---|---|
| PVC | 20～24 |
| 煤焦油 | 100 |
| 增塑剂 | 6～10 |
| 溶剂 | 10～15 |
| 填料 | 15～40 |

PVC胶泥常用于要求不高的建筑物接缝、管道密封等方面。

### 3.3. 非硫化丁基胶预成型密封带

非硫化丁基胶预成型密封带又称冷粘丁基胶条，是一种具有塑弹性的胶条。以丁基橡胶作为主体材料，配合填充补强剂如炭黑、碳酸钙、软化剂如液体聚异丁烯，增粘剂如松香及防老剂等经混炼挤出成型而成为有粘性的密封胶条。为保护表面的粘性，一般用防粘纸进行包装。此种密封胶条具有优良的耐天候老化性能，良好的粘附性能、大的伸长率、较好的可塑性并具有一定的弹性和拉伸强度。单独用或与其他液态密封胶如环氧密封胶配合使用可达到很好的密封效果。

丁基胶预成型密封胶条广泛用于水利工程、建筑物的嵌缝止水密封，电缆接头密封，中空玻璃密封等方面[13,34]。

配合例　丁基胶预成型密封胶条

| | |
|---|---|
| 丁基橡胶268 | 100.0 |
| 液体聚丁烯 | 10.0 |
| 三元乙丙胶 | 15.0 |
| 铝粉（200目） | 15.0 |
| 炭黑 | 75.0 |
| 松香 | 20.0 |

此配方可用于建筑物嵌缝止水密封。

### 3.4. 其他嵌缝密封胶

其他高分子材料如聚硫橡胶、聚丙烯酸酯、氯磺化聚乙烯、硅橡胶都可以制作成高固含量的腻子型密封胶。

## 4. 热熔密封胶

热熔密封胶的主体材料是沥青、改性沥青、乙烯醋酸乙烯共聚物（EVA）、聚酰胺、聚氨酯等高分子化合物。将上述主体材料加入适量的增粘树脂、填充剂及软化剂配制而成为热熔密封胶。此类密封胶的主要特点是常温下为固体，加热至一定温度后可熔融成粘稠状液体，它的名称即由此而来。利用这个特点将其加热熔融成为粘流体后，即可进行涂布或灌注，冷却后又自然恢复到固态。热熔密封胶对各种材料包括一些难粘的非极性材料都具有良好浸润性和粘结性，且价格低、施工方便，是一种有前途的密封胶[29,33]。

### 4.1. 沥青热熔密封胶

沥青或改性沥青作为密封胶应用已经有几个世纪了。沥青类热熔胶粘附性好，成本低廉，施工方便，但温度高时有冷流现象，温度低时又较脆，因此常加入废橡胶粉以及环氧树脂等以改进其脆性、冷流性，增加韧性。沥青密封胶常用于高速公路、民用建筑的接缝密封[29,34]。

### 4.2. 聚乙烯醋酸乙烯热熔密封胶（EVA热熔胶）

作为热熔密封胶的主体材料，聚乙烯醋酸乙烯的醋酸乙烯含量一般控制在25～28%，熔体指数控制在16～40。聚乙烯醋酸乙烯热熔胶浸润性和粘附性好，有弹性，耐候性也好。配制时还须加入稀释剂如石蜡，增粘剂如松香、石油树脂，增塑剂如邻苯二甲酸二丁酯，填充剂如碳酸钙、滑石粉以及防老剂等[29,33]。

配合例　EVA热熔密封胶

| | |
|---|---|
| 乙烯醋酸乙烯共聚物 | 100.0 |
| 香豆酮茚树脂 | 25.0 |
| 合成石蜡 | 7.0 |
| 滑石粉 | 20.0 |
| 2,6-二叔丁基对甲酚 | 2.0 |

此配方为通用型，软化点72～80℃，脆化温度为-40℃，对各种材料具有很好的粘合、密封性。

EDA热熔密封胶主要应用于汽车及其他机械的静接合部位。

### 4.3. 聚酰胺热熔密封胶

目前用作此类密封胶的主体材料聚酰胺，主要由不饱和脂肪酸如亚油酸、豆油酸的二聚体与二元胺如乙二胺、己二胺经缩聚反应而制得，其分子量一般控制在1000～1900范围内。由于聚酰胺具有较高的熔点，与EVA相比耐热性更好。另一个特点是它在加热和冷却时树脂的熔融和固化都在较窄的温度范围内进行，一旦冷却即固化变硬。聚酰胺密封胶制作时还需加入增粘树脂、增塑剂、稀释剂等。

配合例　聚酰胺热熔密封胶

| | |
|---|---|
| 聚酰胺树脂 | 89.0 |
| 磷酸三苯酯 | 9.0 |
| 石蜡 | 2.0 |

此配方制作的密封胶施工固化后可在140～160℃温度下长期使用。

此类密封胶常用于各种机械静接合部位的粘合密封。

### 4.4. 聚酯热熔密封胶

此类密封胶的主体材料聚酯是由多元酸和多元醇经缩聚反应而制得的线型热塑性树脂。通常以对苯二甲酸、间苯二甲酸、乙二醇或丁二醇为原料制取聚酯。除主体材料外需加入稀释剂如低聚苯乙烯树脂，增粘剂如二甲苯树脂，填料如滑石粉等。聚酯热熔胶与聚酰胺热熔胶一样有较高的耐热性，良好的耐候、耐水性及弹性，缺点是熔融时粘度较大，操作比较困难。

配合例 聚酯热熔密封胶

| | |
|---|---|
| 聚酯树脂 | 100.0 |
| 低聚苯乙烯树脂 | 35.0 |
| 二甲苯树脂 | 20.0 |
| 滑石粉 | 12.0 |
| 2,6-二叔丁基对甲酚 | 1.5 |

此配方可在－45～120℃长期使用[29,34]。

聚酯热熔密封胶多作为耐振动嵌缝密封材料，用于工作条件比较苛刻、长期受高温和外力的接合部位。

### 4.5. 聚氨酯热熔密封胶

此种密封胶通常用末端带羟基的大分子二元醇、二异氰酸酯和扩链剂三组分反应而生成的热塑性聚氨酯，软化点一般为90～130℃。和其他热熔胶相比，一个显著特点是不用加其他添加剂，基体本身的浸润性、熔融粘度和粘结强度都比较好[33]。

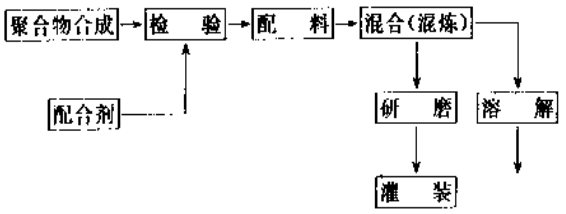
## 5. 固体定形高分子密封材料

固体定形高分子密封材料是与无定形密封胶不同的另一大类密封材料，它品种多，应用范围广，按材质又分橡胶、塑料两大类。一般加工制作成有一定形状、尺寸的产品，如胶条、胶板、垫片及各种模压制品如O形圈、异形密封（如骨架油封、Y形密封）等。其加工工艺比较复杂成本也较高，但由于可预先加工成一定形状、尺寸安装方便，可以拆卸，有可换性，尺寸精度高，可用于静密封，也可以用于动密封。此类密封产品大量应用于机械行业。

## 6. 密封胶的制造和施工

### 6.1. 密封胶的制造

密封胶的制造一般按下面的工艺流程进行。




(1) 聚合物的合成 作为密封胶主体材料的聚合物一般由专业生产厂进行合成，密封胶生产厂按密封胶性能要求向聚合物生产厂购买有关型号的聚合物，并进行性能检验。也有由密封胶生产厂直接自行合成的情况。

(2) 配料 在配料之前应对所用的原材料进行检验，合格方可按配方准确称取各种物料，置于特定的容器中，液体物料可由计量泵直接输入混合罐中。

(3) 混合或混炼 将按配方称好的物料按顺序加入混合设备中进行混合。液态聚合物和固体物料的混合一般在立式或卧式搅拌罐或捏合机中进行；热塑性树脂和固体物料混合可在双螺杆混合机或电加热开放式混炼机中进行，固态橡胶则可在密闭式或开放式炼胶机中进行，此工序的目的是将物料混合均匀。

(4) 溶解 混炼好的高分子固态物料经切粒或切片加入溶剂使之溶解成均匀的粘流体。溶解一般在立式或卧式搅浆机中进行。

(5) 研磨 为了使固体物料很好地分散于液态聚合物或聚合物乳液中，应把混合好的物料进一步在三辊研磨机上进行多次研磨，使之分散均匀成为粘流体或膏状物。对于粘度较小的液态混合物亦可以在砂磨机中进行。

(6) 灌装（包装） 制备好的密封胶一般用灌装机充入200～500ml的塑料或金属筒或管中，筒或管的材料可以是聚乙烯、聚氯乙烯或铝板。大包装可以用5～20kg的铁皮桶或不锈钢圆桶[17,18]。

### 6.2. 密封胶的施工应用

#### 6.2.1. 密封胶的选择

密封胶施工之前要根据密封胶的使用部位、被密封构件的材质、受力状况、周围环境、被密封介质、操作条件等情况选用适合的密封胶。密封胶的类别、活动量（移动量）、物理形态、特性、施工性能等都是选择密封胶时应考虑的主要性能。表3列出了几种密封胶的主要性能[34]。密封胶按活动量可分成高、中、低3个档次。它对密封胶是极重要的一个指标。例如一个24mm宽的接缝，采用了一种活动能力为25%的密封胶，那么该密封胶可以允许接缝压缩到18mm或膨胀到32mm，密封胶不会因粘附破坏或内聚破坏而失效。其次密封胶的粘附性、使用寿命、材料成本也是很重要的，除此之外还要考虑密封胶的硬度、弹性、耐候性、抗污染性、耐腐蚀性、阻燃性、固化时间、施工流淌性、施工后的膨胀收缩、密封胶本身的毒性等[1,11,34]。

选好密封胶后，根据被密封构件的结构、工艺要求、密封胶的性能和施工要求进行接缝设计[3,34]。

表3　密封胶的选择和应用指南

| 性　能 | 不挥发分%(重量) | 密度 lb/gal | 最大移动量% | 接缝移动后回缩率①% | 收缩率% | 户外使用寿命③年 | 固化类型 | 实际使用温度 F | 对通用未处理材料粘附性④ | 组分单、双带(T) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 石油沥青 | 70～90 | 9～12 | 5 | P | 10～20 | 1～2 | 挥发 | 150～0 | 良 | 1 |
| 油性树脂沥青 | 96～99 | 14～20 | 5 | P | 4 | 2～10 | 氧化 | 150～0 | 良 | 1 |
| 聚丁烯 | 99 | 13～14 | 5～10 | NA② | 1 | 5～10 | 不固化 | 180～－40 | 良,优 | 1,T |
| 丁基橡胶 | 74～99 | 10～13 | 10～15 | F～G | 12～0 | 5～15 | 挥发 | 200～－70 | 良 | 1,T |
| 海帕隆 | 85～90 | 10～11 | 10～15 | F | 10～15 | 5～15 | 化学 | 225～－25 | 差、良 | 1 |
| 氯丁橡胶 | 80～85 | 11～12 | 10～15 | P—F | 10～20 | 5～15 | 化学 | 210～－25 | 差 | 1 |
| 丁苯橡胶 | 60～70 | 9～10 | 5～10 | P～F | 20～30 | 3～10 | 挥发 | 180～－10 | 差 | 1 |
| 丙烯酸酯溶液 | 80～85 | 12～13 | 10～15 | F | 10～20 | 5～20 | 挥发 | 180～0 | 优 | 1 |
| 聚丙烯酸酯乳液 | 80～85 | 12～14 | 5～10 | F | 10～20 | 2～20 | 挥发 | 180～0 | 良 | 1 |
| 聚醋酸乙烯酯 | 70～75 | 12～13 | 5 | P—F | 20～25 | 1～3 | 挥发 | 150～0 | 差、良 | 1 |
| 聚硫 | 90～99 | 12～15 | 25 | F | 10 | 10～20 | 化学 | 250～45 | 良 | 1,2 |
| 聚氨酯 | 94～99 | 11～12 | 25～40 | G | 6 | 20' | 化学 | 250～－40 | 良 | 1,2 |
| 有机硅 | 98 | 10～12 | 25～50 | E | 2 | 30' | 化学 | 400～－90 | 差、良 | 1,2 |
| 氟聚合物 | 99 | 14～16 | 10～20 | F—G | 1 | 10～20 | 化学 | 500～－70 | 差 | 2 |

① E，<10%压缩变形；G，10～20%；F，20～30%；P>30%。

② NA，不应用。

③ 中等苛刻条件。

④ 所有材料用适当底胶改进后的粘附力。

### 6.2.2.　密封胶的施工

施工前应对所用的密封胶及配套材料进行检验，合格方可使用。同时对被密封构件的情况如材质、表面状态、接缝宽度及操作环境如环境温度、湿度等进行了解，并确定施工方案。一般按下面的程序施工。

(1) 预处理　涂胶前要对接合面进行预处理。首先对接缝的表面状况如平整度、波纹走向及间隙大小要进行了解、检查，并进行修理如修平表面，修整缝隙间距使之均匀，对机械接缝进行喷砂等。然后进行接缝的表面处理，如除去表面灰尘、浮土、油污、水分、铁锈等，必要时可用溶剂清洗表面并晾干，以保证接合面的清洁、干燥。为保证密封胶和被密封构件之间有良好粘附力，达到良好的密封性能，往往要在处理过的清洁表面涂一层底胶。等底胶晾干方可进行下步操作。

表面处理在整个密封胶施工中是很重要的一道工序，它对保证接缝质量乃至整个构件的质量都是不可缺少的。

(2) 配胶　对双组分密封胶，在临用前按所要求的比例称量A、B组分，置于小型混合器中充分搅拌均匀，即可使用。配制好的双组分密封胶必须马上用完，否则就会固化失效，因此在配制时应按所需要的量进行配制，避免浪费。

(3) 涂布　配好的胶可进行涂布或灌胶。涂布工具可用刷子、竹板、刮刀、橡胶辊、海绵辊、注压枪、高压喷枪或专用自动注胶机。按要求将密封胶涂于接合面上或压入接缝中，涂布完应立即进行必要的修整，将多余的胶铲除，并将接缝表面抹平。

(4) 干燥及固化　单组分非固化的溶剂型密封胶或乳液型密封胶要等溶剂或水充分挥发、干固后方可紧固或组装。干燥时间根据密封胶溶剂种类、含量、胶层厚度及环境温湿度不同而不同。

对固化型密封胶则要在施工后停放一定时间待胶层基本固化后才能进行构件的紧固、组装。

(5) 压合、紧固　密封胶干固或固化后即可进行组装和紧固。有的接缝在组装前还要对接缝用灰浆填平、贴以硫化胶片等操作，如建筑物的伸缩缝[3,33,35,36]。

## 7.　密封胶的性能测试及标准

对不同的密封胶有不同的性能要求。其中活动能力、粘附力、使用寿命及材料成本是密封胶最常使用的基本性能指标。活动能力是指密封材料破坏前所能承受的运动量（移动量），以伸长（＋）和压缩（－）百分率表示。它是密封结构设计者在进行结构设计和组装时首先要考虑的问题。粘附力是衡量密封胶和被密封体表面粘合力大小的指标，粘附力不足则密封胶很容易从接缝表面被剥下来（称为粘附破坏）而使密封失效。密封胶的使用寿命则受密封胶本身质量、应用的气候条件、温度及化学环境而变化。此外，密封胶的其他物理机械性能如内聚强度、硬度、撕裂强度、耐老化性能，施工性能如流淌性、

有效时间、流动性等也是非常重要的。表4列举了常用的密封胶的性能项目。

表4 密封胶的性能项目

| 性能项目 | 单位 | 性能项目 | 单位 |
|---|---|---|---|
| 非固化型 | | 2. 抗臭氧 | |
| 1. 结皮时间 | min | 3. 污染/吸垢 | |
| 2. 不粘时间 | h | 4. 变色性 | |
| 3. 下垂、流淌性 | mm | 5. 施工湿度范围 | |
| 4. 挤出速度 | g/min | 7. 粘附力 | |
| 5. 流动性 | s | 8. 耐久性 | |
| 固化型 | | 9. 相容性 | |
| 1. 硬度 | Shore A | 10. 压缩变形 | % |
| 2. 拉伸强度 | MPa | 11. 耐溶剂性 | |
| 3. 伸长率 | % | 12. 使用寿命 | |
| 4. 模量 | MPa | 成本 | |
| 5. 撕裂强度 | N/m | 1. 材料 | |
| 6. 剥离强度 | N/m | 2. 设备 | |
| 应用 | | | |
| 1. 抗紫外线 | | | |

以上各项性能的测试方法及标准由各个国家材料试验学会、标准化组织、胶粘剂密封胶协会等组织制定，它们成立了制定有关密封胶性能测试、应用标准的专门机构。如美国材料和试验协会（ASTM）成立了C－24“建筑密封胶和密封委员会”，德国材料试验标准委员会成立了NMP 457“密封材料试验工作委员会”，国际标准化组织59技术委员会8分会（ISO/TC59/SC—8）“房屋建筑用粘结产品委员会”，1983年在美国召开了首届胶粘剂和密封胶国际会议，最初10年中主要从事试验方法标准化起草工作，提出了密封胶分类和技术要求标准，并于1991年以ISO/DIS/11600标准讨论稿正式出版[12]。近年美国、日本、德国、法国、英国等国家已发表了密封胶术语、分类、性能测试方法、技术评价、应用方法等方面的许多标准或草案[3,12,37]。中国也陆续制定和发表了有关密封胶的性能测试方法国家标准或企业标准，如硬度、针入度试验，挤出性试验、流动性试验、粘附性能试验、耐久性试验等都已制定了有关的试验方法标准[38]。

## 8. 经济概况

密封胶作为国民经济不可缺少的重要配套材料广泛地应用于各行各业，最大的用户是汽车和航空制造业，其次是建筑业，工业装配及民用消费市场。表5、表6分别列举了1992年美国各类密封胶的消耗量及各主要工业领域密封胶的消耗量[2]。

表5 1992年美国密封胶消耗量（按产品分类）

| 产品类型 | 消耗量，亿美元 |
|---|---|
| 硅橡胶类 | 3.25 |
| 丁基橡胶 | 2.15 |
| 聚丙烯酸酯 | 1.65 |
| 聚氨酯 | 1.45 |
| 聚硫橡胶 | 0.90 |
| 沥青 | 0.35 |
| 其他 | 4.50 |
| 合计① | 14.25 |

① 包括码蹄脂、PVC塑溶胶。

表6 1992年美国密封胶消耗量（按用户分类）

| 最终用户 | 消耗量，亿美元 |
|---|---|
| 交通运输业 | 5.20 |
| 建筑业 | 4.15 |
| 消费市场 | 3.50 |
| 其他工业领域 | 1.40 |
| 合计 | 14.25 |

目前硅胶密封胶正在迅速取得普及，价格有下降趋势，其他合成橡胶、聚硫、聚丙烯酸酯系密封胶的需求也呈增长趋势，预计汽车用聚氨酯密封胶，航空用聚硫密封胶会有较大的增长，而天然材料如油基嵌缝胶只限于现有的用途。表7列出了商务通讯公司对1992～1997年美国各种密封胶发展速度预测[2]。

表7 1992～1997年各类密封胶预计增长速度（按产品分类）

| 产品类型 | 年增长速率，% |
|---|---|
| 硅橡胶 | 3～6 |
| 聚氨酯 | 3～6 |
| 聚丙烯酸酯 | 1～2 |
| 沥青 | 0 |
| 丁基橡胶 | 0 |
| 聚硫橡胶 | －1～－3 |
| 其他 | 0 |
| 平均 | 1～2 |

从各主要工业发达国家看，日本密封胶工业发展较快，1989年产量为85kt，比上年增长11.5%，联邦德国、法国和英国分别为80、70、和85kt，居欧洲市场前3位[39]。中国1983年密封胶产量仅为20.6kt，但增长速度较快，比1982年增长18.6%[5]。因此，不难看出密封胶作为一个新发展起来的工业有着广阔的前景，并将以较快速度发展。

## 9. 毒性与安全

由于密封胶组分中含有各种有害物质，因此在制造、贮存、运输和使用中应引起注意，采取适当的防护措施，使从事这方面工作的人员的健康和安全得到保证。

其中各种密封胶所含的溶剂、增塑剂大部分有刺激性，对皮肤、粘膜、眼睛有害，部分溶剂有微毒，而且绝大部分易燃、易挥发，因此，密封胶的配制和施工都须在通风良好的条件下进行，现场不得有明火，贮运也应注意场所的通风、避光。密封胶应避免和食物及饮用水长期接触(除非经特殊制造、并经卫生防疫部门检验合格的品种可用于食品器具和医疗卫生用品)，操作中应尽量避免和手及皮肤直接接触 。

组分中石棉粉或二氧化硅等粉状填料易飞扬，吸入人体亦会危害人体健康，故在混炼等工艺操作中应采取吸尘措施。

某些高分子材料本身就会有一些有害气体逸出，如聚硫密封胶可放出硫化氢而发出难闻的气味，特别在加热时放出的硫化氢更多，因此聚硫密封胶不要在高温下使用，制造和施工时应注意通风。

双组分聚氨酯密封胶中的二异氰酸酯是有毒的，施工时必须有通风装置。通常认为聚氨酯固化后是无毒的，因此可加热使之快速固化毒性即可消失。

氯磺化聚乙烯及氯丁胶密封胶中可能会含有卤化芳烃及铅的氧化物，它们是有毒的，在使用中除注意通风之外还要注意不要使密封胶接触食品皮肤等。

沥青固态和液态都是易燃的，应注意防火。除此之外，沥青加热时的挥发物中含有很多有毒的低分子物(带苯环)，为防止毒害人体应注意排风。大多数的热熔胶也都是易燃的，应采取适当的防护措施。

固化聚酯所用的引发剂或催化剂如过氧化苯甲酰，都是极不稳定的化合物，可能因撞击而引起爆炸，因此最好溶于液体介质中使用，并采取防爆措施。

苯乙烯是可燃的同时也有毒，应注意通风，并使室内的苯乙烯浓度低于 10ppm。

环氧树脂的固化剂胺类都是糜烂剂，应避免与皮肤接触及吸入胺类烟雾，注意排风。

酚醛树脂及脲醛树脂中放出的醛类对人体也是有害的，同时酸类固化剂易引起皮肤发炎，应采取相应措施避免醛蒸气吸入人体。呋喃树脂的固化剂同样会引起皮肤发炎，使用时应穿工作服，用油膏涂皮肤加以防护。

## 参考文献


[1] 川那道实，接着，37(4)，13～20(1993).

[2] Melven，M.，Schlechter，*Adhesives Age*，(April)，30～36(1993).

[3] 国家建材局苏州混凝土水泥制品研究院情报室，《国外建筑密封膏概况》，1987 年(内部发行)。

[4] George Maguire，*Adhesives Age*，(Mag)，29～32(1992).

[5] 中国化学会应用化学委员会，《化学建材学术报告论文集》，1～5 页，1986 年。

[6] 川那道实，接着，37(2)，5～13(1993).

[7] 堂蹊範明，日本接着学会誌，29(3)，36～40(1993).

[8] 森岡盛治，同[7]，41～47(1993).

[9] 箸皓一郎，同[7]，24～29(1993).

[10] 奥野英一，同[7]，30～35(1993).

[11] 三浦一泰，"液状パキン"，pp. 11～108，日刊工業新聞社，1962.

[12] Andreas T．Wolf，*Adhesives Age*，(April)，37～40(1993).

[13] Polysar Co.，"Elastormers in Sealants"，Polysar Limited，Sarnia，Ontario，Canada，1980.

[14] 坂田年，並河太一郎，"ウレタンエラストマー，多硫化ゴム"，pp. 131～150，大成社，1972.

[15] Mahajan，S. S.，Ghatge，N. D.，*Polymeric Materials*，(2)，145～147(1983).

[16] 锦西化工研究院，《聚硫胶粘剂的性能与应用》，1～7 页，1982 年(内部发行)。

[17] 郝解玲、郝幼玲，中国胶粘剂，2(5)，23～25(1993)。

[18] 郑珍，粘合剂，(2)，40～42(1991)。

[19] David，E.，Basque，*Adhesives Age*，(May)，32～33(1992).

[20] 濑沢克，同[7]，48～53(1993).

[21] C. 赫普伯恩著，高景晨等译，《聚氨酯弹性体》，107～153 页，烃加工出版社，北京，1987 年。

[22] AIRCO Chemicals and Plastics Co.，*Adhesives Age*，(Sept)，30～31(1969).

[23] 河端健二，同[7]，57～61(1993).

[24] 日本電気化学工業株式会社，"DENKA Chloroprene"，1992(Bullatin).

[25] Du Pont，《NEOPRENE 溶剂基粘合剂》，1990(Bullation).

[26] 小宝経治，户各義私，松川純一，"合成ゴム加工技術全書，ニトリルゴム"，大成社，1969.

[27] Arnold，R. G.，Barney，A. L.，*Rubber Chemistry and Technology*，46(3)，619～652(1991).

[28] 王致禄、陈道义，《聚合物胶粘剂》，82～145 页，上海科学技术出版社，上海，1988 年。

[29] 李子东，《实用粘接手册》，60～69 页，上海科学技术出版社，上海，1987 年。

[30] 王孟钟、黄应昌，《胶粘剂应用手册》，98～99 页，化学工业出版社，北京，1987 年。

[31] 曹维诚、龚云表，《胶接技术手册》，22～65 页，175～187 页，上海科学技术出版社，上海，1988 年。

[32] 贝有为，《合成胶粘剂及其性能测定》，38～169 页，燃料化学工业出版社，北京，1973 年。

[33] 苑青峦、王异，《新型防水及装饰材料手册》，157～169 页，黑龙江科学技术出版社，哈尔滨，1987 年。

[34] 北京粘接协会编译,《胶粘剂技术与应用手册》,618～641页,宇航出版社,北京,1991。
[35] 八木喬,同[7],29(5),41～46(1993).
[36] 加藤正守,同[7],16～23(1993).
[37] 国家建材局苏州混凝土水泥制品研究院,《建筑密封膏美、日、德、英、法标准选编》,1985年(内部资料)。
[38] 金士九、金晟娟,《合成胶粘剂的性质和性能测试》,352～363页,科学出版社,北京,1992年。

## 基本参考文献

1. 裴云表、石安富,《高分子密封材料》,第一版,上海科学技术出版社,上海,1983年。
2. 谢遂志等,《橡胶工业手册》,修订版,第一分册,化学工业出版社,北京,1989年。
3. 李忠扬等,《常用胶粘剂密封胶配方简明手册》,化学与粘合编辑部,1986年。

mi'an

## 蜜 胺 Melamine

见氰胺类化合物。

mi'an shuzhi

## 蜜胺树脂 Melamine Resin

见氨基树脂与塑料。

mian
# 棉 Cotton

王德洛　国家纤维检验局


1. **概述** …… 733
1.1. 种类 …… 734
2. **棉纤维** …… 734
3. **棉短绒** …… 734
4. **栽培与生产** …… 735
4.1. 栽培 …… 735
4.2. 采摘 …… 735
4.3. 轧棉 …… 735
5. **商业分级** …… 735
5.1. 分级项目 …… 735
5.2. 中国的棉花分级 …… 736
5.3. 美国的棉花分级 …… 736
5.4. 前苏联的棉花分级 …… 736
6. **棉纤维主要特性** …… 736
6.1. 径向尺寸 …… 736
6.2. 细度 …… 737
6.3. 成熟度 …… 737
6.4. 强力与抗拉强度 …… 737
6.5. 长度整齐度与短纤维 …… 737
6.6. 色污染 …… 737
6.7. 蜜露 …… 737
6.8. 光泽 …… 737
7. **结构** …… 737
8. **组分** …… 738
9. **化学性质** …… 738
9.1. 微观结构 …… 738
9.2. 反应 …… 739
10. **经济概况** …… 740
11. **健康与安全** …… 740
**参考文献** …… 740
**基本参考文献** …… 740


## 1. 概 述

大约5000年前，人类就懂得利用棉株上生长的纤维。现属巴基斯坦的印度河流域河谷地带，曾发现一些棉织物和线绳，经考证是公元前3000年之物。这些标本已被霉菌分解，但能看出曾用茜草类植物染料染色。也有一些不太充分的证据表明，早在公元前12000年，埃及就种植和利用棉花，早于亚麻的种植和利用。然而，人们通常认为古印度是棉花的发源地。中国植棉已有2000多年历史。公元前2、3世纪，东南海岛居民已有棉织品服饰。公元10世纪左右，中国开始商业性种植棉花，公元798年传入日本。14、15世纪，普及到长江和黄河流域，成为中国重要经济作物，并传入高丽。几千年来，棉花一直是制做纺织品最重要的植物纤维。

"棉"有两项释义，一是作为特定植物的名称，二是指棉株上生长的纤维。中国也把"棉"称作"棉花"，而且用得更为广泛，棉子上的纤维称"花衣（旧语）"，从棉子上分离下来的棉花称"皮棉"，用作纺织原料的皮棉称"原棉"。

棉花最适宜生长条件是17～27℃（平均温度）。温暖的气候和潮湿的亚砂土壤比沃土更宜植棉。在干燥土壤植棉，能得到细而短但强韧的纤维。

下种后，7～10天出芽，34～50天后现蕾，21～25天后开花。如肥力充足，开花1天后就可迅速进入结桃期，45～90天棉桃成熟并吐絮，吐絮的早迟取决品种与环境条件。充足的阳光和水分能使棉株得到充分发育。许多陆地棉在生长旺盛期间，需75～130mm降水量。作物成熟时，需要干燥气候以抑止生长。

棉桃内有3～5个棉囊。每个囊瓣中通常有7～9粒棉子。棉子表面覆有纤维以及很短的棉绒——棉短绒。每粒棉子至少覆有10000根纤维。每个棉桃约有500000

根纤维。

### 1.1. 种 类

棉是锦葵目锦葵科棉属植物，广泛生长在世界气候温和地域，大多数棉株是高约1.2～1.8m的灌木，也有几种是高达4.5～6.0m的乔木。最重要的栽培种有陆地棉、海岛棉、木本棉和草本棉。此外，还有许多野生棉种，主要用于育种。棉属中的海岛棉和木本棉栽培种中的多年生木本品种，也常被称作"木棉"，但这两种木棉都不属于木棉属的木棉（kapok）。

陆地棉 原产中美洲，墨西哥马亚时期就已存在，是世界上种植最广泛的栽培种，属一年生灌木，最大株高1.8m。原始种子覆有绿色短绒而呈绿色。纤维长度中等、稍粗，按手扯长度可分成2.5cm以下的短纤维陆地棉，2.6～2.8cm中纤维陆地棉以及长于2.8cm长纤维陆地棉。陆地棉是世界上用途最广的棉花。

海岛棉 属多年生灌木或一年生亚灌木。株高1.8～4.5m，黑子，纤维手扯长度可达5.7cm，但单产很低。主要品种有海岛、埃及吉萨、美国比马和秘鲁坦圭斯，其中海岛品种纤维最长、最柔软，能纺制120～300S细支纱。现在国际上习惯称谓的海岛棉，实际上泛指海岛品系的长绒棉。

木本棉 属多年生灌木。印度种植较多，中国、土耳其、伊朗、伊拉克、南欧、非洲南部有少量种植。印度或亚洲种的棉株均能长到4.5～6.0m。种子覆有绿色短绒。纤维手扯长度约2cm左右。

草本棉 属亚灌木。印度原种棉，一般株高1.2～1.8m。纤维短而粗，呈灰白色。种子覆有灰色短绒。纤维手扯长度2.0～2.5cm。木本棉与草本棉适宜制做粗厚织物或与羊毛混纺。历史上，中国上海吴淞附近生产的这种粗绒棉被国际上称作"百万美元棉"，是当时品质最佳的粗绒棉，价格高于其他产地的同类产品。印度大部分为此棉种。伊朗、伊拉克、土耳其和前苏联也有商业性生产。

## 2. 棉纤维

棉纤维是个单细胞，也是至今已知最大单细胞之一。约在开花的同时，子壳上就长出此种单细胞，并逐渐生长。随着棉桃长大，细胞逐渐增长到最大程度，通常为其宽度的2500倍。其长宽比，较大程度受棉种和生长条件的影响。此时的细胞仅是一层覆有蜡质与果胶质的薄壁，壁内充满原生质和植物液。实际上，棉桃生长到一半时，即大约在开花后17～25天，纤维就达到最大长度，并开始在胞壁即初生层内淀积纤维素。每天淀积一次呈同心圆状的生长轮或称日轮，如同树的年轮一样，见图1，直到纤维从初生层到中腔淀积较厚的次生层为止。纤维中心的空心部分称中腔。

棉桃开裂时，棉纤维仍是充满液体的长管状细胞，并含若干有活力的原生质，但次生层淀积就此结束。细胞中水分随棉桃裂开而迅速蒸发，使细胞凹塌成为扁带状，并产生许多扭曲（称转曲）和加厚的边缘。这种转曲使子棉瓣在棉桃内明显扩张，形成通常见到的吐絮棉桃那样的外观。在棉纤维干涸和凹塌期间，原生质也随之干涸。最终形成附在次生层内壁的薄层，也是白棉之所以呈奶脂色的根源。

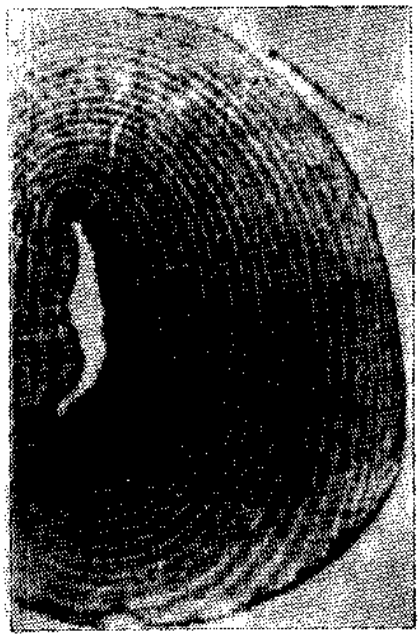


图1 润胀单纤维横截面中的生长轮

陆地棉通常呈浅奶脂色（参见6.6.色污染），海岛棉和埃及棉则深一些，野生棉和原始棉呈淡棕色或土黄色。美国通过实验，已获得棕色、浅棕色、绿色、桔黄色的天然彩色棉。棕色棉除了色素以外，其长度和细度与其他棉纤维无明显差异；有些纤维颜色很深，纤维中腔充满色素。棕色棉制成的织物，水洗色牢度很好，但在日光下易褪色。绿色棉纤维具有均匀分布的绿色色素，但易褪成暗黄绿色，而且胞壁发育不成熟，产量也很低。前苏联培育了不需染色的黑色棉、绿色棉、蓝色棉和棕色棉。

## 3. 棉短绒

可用长度、宽度、颜色以及与种子的附着力等特性作为基础来鉴别。棉短绒生长与棉极为相似，但其细胞的出现和发育要比棉纤维滞后。棉短绒有较厚的次生层、较少的生长轮。生长轮厚而明显。并且不具有转曲，使棉纤维显得粗而硬。顶端呈楔形没有中腔，与棉纤维顶端的楔形不完全相同。

棉短绒通常只有0.33cm长（棉纤维通常长2.5cm），径向是棉纤维的两倍，约32μm。颜色较棉纤维深，有绿

色、黄色、棕色、甚至炒米色和灰色。

用轧花机把棉纤维从棉子上分离出来后，棉短绒仍然留存在棉子上。只有用剥绒机才能剥下棉短绒，剥绒机剥下的棉短绒中，往往含有未被轧花机分离的棉纤维，或因纤维断裂使根端部分仍残留在棉子上的棉纤维。棉子上的棉短绒含量，相当于棉子重量的10～15%。

棉短绒按剥绒道次，分成一、二、三共3类，每类各分3级。一类棉短绒一般为头道绒，长度在13mm以上，通常作粗纺产品、脱脂棉、高级纸张的原料。二、三类棉短绒是提取纤维素的上好原料，进而可制无烟火药、化学玻璃、高强度粘纤以及塑料制品等。二、三类棉短绒商业性分级主要项目是成熟度、硫酸不溶物和灰分。

## 4. 栽培与生产

### 4.1. 栽 培

中国、美国和前苏联是世界上三大棉产国。植棉较多的国家还有印度、巴基斯坦、巴西、土耳其和埃及。前苏联有6个加盟共和国植棉。其中乌兹别克、土库曼和塔吉克3国的植棉面积占前苏联总植棉面积的85%，另3个植棉国是阿塞拜疆、哈萨克和吉尔吉斯。

西半球植棉范围约在北纬37℃与南纬32℃之间；东半球在北纬47℃与南纬30℃之间。各国栽培棉有明显差别，甚至一个地区内也是如此。

棉田必须因地施肥，同时注意所用肥料种类。要在土质试验基础上制定有效的施肥方法，确定氮、磷、钾、硼的需要量。

棉铃象鼻虫和棉铃虫对棉株危害极大，并已威胁着世界植棉业。1992和1993两个年度，中国因棉铃虫危害，共损失570kt棉花。美国每年因虫害损失上亿美元，外加每年控制这种毁灭性虫害的近亿美元的杀虫剂。

### 4.2. 采 摘

棉桃成熟、棉纤维干涸蓬开后，就可采摘。植棉劳力多的国家几乎全部用人工采摘，所摘子棉洁净，很少附着碎叶等外来物。人少地广的国家或地区则用摘棉机收获棉花。

美国除了极少量的高品级棉外，99%的棉花用机械采摘。为了不使叶片连同子棉一并被摘棉机摘取，实施操作前，先用脱叶剂或干燥剂处理。使用这些收获剂的成功与否，要视天气和棉株条件。前苏联手摘与机摘棉兼存。中国基本上全部为手摘棉，其余棉产国也是如此。

摘棉宜在60%相对湿度的气候、棉花不潮湿情况下进行。贮存潮湿子棉，会影响棉纤维品质和种子发芽。由于轧花厂生产进度总是滞后于采摘进度，因此应妥善贮存子棉。

### 4.3. 轧 棉

为能利用棉纤维，首先应把纤维从棉子上分离出来，此种工序称轧棉或轧花，纤维的质量通常约为子棉的1/3。轧花机大致分两种——皮辊式轧花机和锯齿式轧花机。前者对纤维损伤较少但效率低、成本高，宜加工长绒棉品种的子棉。后者对纤维损伤较大但生产效率高，宜加工陆地棉和纤维较短粗的子棉。

美国农业部研究表明，用锯齿式轧花机加工子棉，如纤维长度小于28.6mm（$1\frac{1}{8}$in），子棉水分不能超过12%；超过此长度，子棉水分不宜超过8%。超越水分限度，会使加工的皮棉品质恶化，应人工烘干后再加工。美国轧花厂都装有子棉烘干机，棉包含水率较低。前苏联，由棉花收购中心把购进的子棉烘干，然后运交轧花厂加工。中国绝大多数轧花厂不装备烘干机，对水分超限的子棉采取由棉农摊晒后再收购和轧花的办法。

轧花厂都配备打包机，把松散的皮棉立即打成密度较高的棉包，以利贮存、运输和防火。棉包的包覆材料宜用棉布；不宜用麻织品、合纤织品或塑料编织品，这些织品一旦混入原棉就会影响棉纱品质和染色。需长途运输的棉包宜打成高密度棉包，缩小棉包体积，提高运输效率。设备先进的轧花厂除了装有烘干设备外，还装有高效清杂机、自动打包机、计算机操纵生产工艺、无尘车间和电子记录磅秤。

## 5. 商业分级

为了保证棉花品质和交易秩序，一些棉产大国的政府制定了法律进行监督。美国有棉花期货法和棉花标准法，对棉花品质和贸易行为作了规范。中国有棉花国家标准（细绒棉）[1]，是中国农产品第一个国家标准，并设立了专业纤维检验机构对商品棉品质进行监督检查。前苏联有皮棉分级规格和子棉实物标准以及棉纤维试验方法国家标准。中小棉产国和消费国由民间行会管理这方面的事务。

### 5.1. 分级项目

除美国和前苏联，多数国家基本上采用传统的观感法品级和手扯长度两个项目，对商品棉分级。有些国家把棉花长度作为品级的一个属性。国际贸易则在品级、手扯长度的基础上，增加马克隆或卜氏强度指标。

各国采用自行制定的品级实物标准确定本国生产的商品棉品级。有些购买美国产陆地棉的外国经济社团，采用美国陆地棉品级实物标准，因而此种标准也称“万国标准（Universal Standards）”。确定品级高低的基本理论之一是：棉花应是白色，如果变黄或变灰，表示品质下降。品级由类型与级别两个内容组成，类型按黄色着色程度

划分，级别按灰色着色程度划分。ISO（国际标准化组织）推荐采用色温7500K的模拟昼光评定棉花色特征。

长度用手扯长度表示，国际上对手扯长度的定义还未取得共识，但大多认为手扯长度应适宜用作调整纺纱设备的一种尺度。多数国家尤其是大量使用美棉的国家，采用美国农业部制做的棉花长度标准作为参考物质。在已有的众多长度测定法中，手扯法具有快速、简便、实用等优点。手扯长度与棉纱强力最为相关。因此，手扯长度是原棉最主要特性之一。

在棉种已知的前提下，马克隆与棉纱品质和落棉量有较好的相关性。马克隆是表示棉纤维样品团（定容定积）透气性的指标，其量值称马克隆值或马爱克(mike或mic)，是无量纲单位。马克隆采用气流法测定，具有快速、重复性好的优点。美国在60年代把马克隆列为与品级、长度并驾的三大品质、结价指标之一，并已被国际贸易普遍采用。

卜氏强度是表示棉纤维抗拉强度的方式之一，用卜氏强力机测定束纤维断裂负荷，通过换算求得抗拉强度值。卜氏强度分零隔距和3mm（1/8in）隔距两种方式。零隔距符合材料力学原理，宜用于棉花考种。3mm(1/8in)隔距能反映纤维弱环的影响，宜用作原棉性能测定。

## 5.2. 中国的棉花分级

皮棉分级指标为品级和长度两项，并用水分、杂质含量计算交易棉花的公量（即商业质量）。如是子棉，须用皮辊式轧花机把子棉样品轧制成皮棉样品，再进行品级和长度分级，并根据皮棉样品水分、杂质含量计算子棉货批的衣分和皮棉公量。近年来，已试用小型锯齿式轧花机试轧。

棉花品级由成熟程度、色泽特征和轧工质量三要素构成。其中色泽特征按棉花黄色程度或灰色程度进一步分成白棉、黄棉和灰棉3种类型。白棉类型设1～7级，共7个级别。黄棉和灰棉类型各设4～7级，各有4个级别。

棉花长度用手扯长度表示，长度级距为2mm。中国纤维检验局制备有陆地棉（细绒棉）手扯长度标准棉样，作为手扯长度的标准物质。

水分测定的标准方法为烘验法。

杂质测定的标准方法为杂质分析机法。

## 5.3. 美国的棉花分级

经过20年的开拓，美国农业部于90年代初，把传统的品级、长度、马克隆3项改用高度自动化的快速试验系统（high volune instruments system）对棉农售前棉包进行强制性逐包分级。HVI系统能测定棉花多种重要特性，其中色度、叶屑、长度、强度、马克隆5项作为商业结价指标；长度整齐度、糖分和成熟度作为用户工艺参考指标。测定结果用“绿卡”方式通知棉农，使棉农知道每个棉包的品质，保护棉农的市场交易利益。绿卡随棉包同行，用户根据绿卡所列品质数据就可投料配棉。HVI系统很昂贵，使用条件严格，在今后较长时期内，难以在全球迅速取代传统分级。

## 5.4. 前苏联的棉花分级

棉农、农庄或农场生产的子棉，用国家制定的子棉实物标准自行分级，共设4个级。棉花收购中心用仪器测定所收子棉的成熟度、杂质和水分，再把子棉烘干，整理并除杂。品质一致的子棉数量达到300～600t，便运往轧花厂。子棉在轧花厂受到严格检测，并由轧花厂用全苏统一的轧花工艺加工成符合国家标准的皮棉[2]。棉花品质、轧工和棉包规格之优为世界公认。

前苏联国家标准ГОСТ 3279/77对皮棉分级规格的划分作了规定，共分七个级，见表1。

表1 前苏联皮棉的分级规格[3]

| 级别 | 断裂强力最小 cN | 成熟指数最小 | 含水率，% | 最大含杂率，% | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | 上限 | 下限 |
| 0 | 4.9 | 2.1 | 8 | 1.9 | 3.0 |
| Ⅰ | 4.4 | 2.0 | 8 | 2.1 | 4.0 |
| Ⅱ | 3.9 | 1.8 | 9 | 2.6 | 5.5 |
| Ⅲ | 3.4 | 1.6 | 10 | 3.5 | 7.0 |
| Ⅳ | 3.0 | 1.4 | 11 | 5.3 | 10.0 |
| Ⅴ | 2.5 | 1.2 | 12 | 8.6 | 14.0 |
| Ⅵ | <2.5 | <1.2 | 12 | 12.5 | 16.0 |

与其他国家相比，前苏联的皮棉分级有许多独特之处，色特征不作为皮棉分级要素；长度级距为1mm；不采用国际公认的回潮率，而按级别确定含水率；用杂质分析机按批测定含杂率；水分和杂质低于或超过规格，须调整公量；断裂强力用成熟指数换算而得，仲裁采用测力机确定断裂强力。在西欧市场出售的前苏联棉花，按标样为依据或附加保证马克隆值，不采用中国分级方式[3]。

# 6. 棉纤维主要特性

原棉和改性棉主要用作纺织原料，它们的纤维主要特性多数是从纺织角度上予以考虑。商业分级由于检测手段所限，国际交易只能考虑品级、长度、马克隆和卜氏强度，许多国家在国内交易中仅限于品级、长度两项。实际上，棉纤维还有许多特性与纺织染色关系密切。

## 6.1. 径向尺寸

由遗传特性决定，并在很大程度上受土质和气候影响，单根棉纤维自身径向尺寸不一致性也很大，典型的棉纤维横截面呈腰子形，大多数品种的棉纤维，其径向不一

致性也很大，从圆形到扁带形都有。一般借助仪器观察一束纤维的横截面，确定细、中、粗或其所占的比率。

径向尺寸的一致性主要取决于品种和成熟度，可以用纤维横截面长轴与短轴的量值表示。进一步可表示壁厚和中腔宽度，或把这两者结合起来表示成熟度。

### 6.2. 细　度

除了可用径向尺寸表示外，还可用线密度或单位长度的重量表示。当今国际上较普遍地把马克隆视作细度，这是不严格的。粗纤维只能纺粗支纱，细纤维则能纺细支纱。

### 6.3. 成 熟 度

其定义在国际上有多种说法，但均不严格。总的趋向是用次生层厚度与纤维横向尺寸的比值表示，是相对量值。成熟度与强力、棉结以及染色密切相关。因此可用染料，如刚果红使纤维着色，视着色深浅确定成熟度，此法也可用于棉短绒成熟度检测。

### 6.4. 强力与抗拉强度

棉纤维在初加工和精加工工艺中，要承受各种应力尤其是拉力。棉纤维抗拉性能，在量的方面主要取决于纤维横截面中纤维素占有的面积。纤维素淀积层加厚，能增大纤维的抗拉力，但也增大了纤维的线密度，使可纺性受到限制；在质的方面主要取决于组成纤维素的分子链长度与取向度[4]。

为了区别这两种不同机理的抗拉性能，国际棉花界一般用"强力"表示纤维横截面纤维素总面积所承受的断裂负荷；用"抗拉强度"表示纤维横截面纤维素单位面积所承受的断裂负荷。前者属绝对强度方式，后者属相对强度或比强度方式。

棉纤维必须具有较好的强力，才不致在加工中被拉断。有些品种的纤维，其纤维素分子链长度和取向度均突出，有良好的抗拉强度，如果次生层太薄或纤维过细，仍会不能承受较大的拉力。因此强力和抗拉强度是两个不可偏废的抗拉性能指标。成熟的厚壁粗纤维(相当中国称谓的粗绒棉)，单纤维强力在 0.088～0.17N(9～13gf)范围内；中等细度(细绒棉)和细纤维品种(长绒棉)的单纤维强力在 0.04～0.09N(4～9gf)范围内。正常情况下，棉纤维的抗拉强度为 $4.1\times10^8$～$8.3\times10^8$Pa (60000～120000 lbf/in$^2$)，粗纤维趋于下限，细纤维趋于上限。

### 6.5. 长度整齐度与短纤维

棉花是农产品，纤维长度不一致性很大，即使同一棉子上的纤维，其长度也不会一样。国际上，多数国家用长度整齐度表示长度不一致性。长度整齐度越高，所纺纱支条干就越均匀、强力也越高。棉纺业一般把长度在 12mm 以下的短纤维视作不宜纺纱。在纺细支纱时，需要用精梳机梳去一些不太长的纤维，以提高纱支中的长纤维比率和长度整齐度。

### 6.6. 色 污 染

棉花界把正常生长条件下吐絮的棉花称白棉。实际上，白棉不同程度呈现类似奶脂那样的浅黄色，深浅程度与品种有关。日光会对这种浅黄色产生消色作用。

棉花除了这种先天的浅黄色外，还可因雨霜、气候等后天原因，使棉桃中的色素以及与吐絮棉花相接触的叶片、棉枝或者沙土中的色素渗入纤维，使纤维受到外来的黄色或棕色污染。程度较轻者污染呈点状；较重者呈块状，颜色也较深；严重者则整体呈深黄甚至棕红色。这些色污染可用漂白法除去。

棉花吐絮后，如采摘潮湿子棉而且不及时予以干燥，或子棉长期敞露在田间，棉纤维就会发霉变灰。灰色污染难以漂白，适宜织造牛仔布。染色后，色调感觉胜于白棉制品。

许多国家把色污染棉称着色棉 (colored cotton)，以区别于白棉和彩色棉 (color cotton)。

### 6.7. 蜜　露

是粘附在棉纤维表面上的外来的粘性物，它不属于棉纤维固有的特性。蜜露能引起加工困难，国际棉花界趋向把它列为纤维品质项目。

棉纤维产生粘性，可因棉蜡太多所致，也可因棉花生长期和摘棉阶段所施化学品所致，但最重要的原因则是蜜露，同翅类白蝇和蚜虫等害虫的分泌物中都含有蜜露。蜜露的组分及其导致粘性的糖的类型，随棉花品种而异。蜜露中最常见的糖类是葡萄糖、果糖、蔗糖[5]，其他糖类有葡聚糖、甘露糖。在棉纺加工前，可用喷水给湿法、汽蒸法，也可用糖化酶给湿法降低原棉粘性。

### 6.8. 光　泽

棉纤维光泽除了天然因素外，还取决于纤维形状，而与纤维重量、长度、粗细、转曲的多少都无关。它与纤维的近似椭圆形横截面的长轴与短轴的比例有关。比例越小，光泽越强。丝光棉的横截面是圆形的；与未经丝光处理的原棉相比，它具有强烈的光泽。

## 7. 结　构

棉纤维顶部呈锥形，其余部分有转曲，时有反向转曲出现。转曲对棉纱中的纤维互相抱合有利。

成熟棉纤维具有初生层、次生层和中腔。进一步观察，会发现还有一角质层和一卷绕层。初生层的纤维素具有由微原纤形成的网状组织形式，其上淀积有非纤维素物质，形成角质层。初生层下面是卷绕层，也是次生层的

初始层次。卷绕层是一层由微原纤构成的单层原纤束，并与纤维轴呈一夹角。纤维的总体是一个紧密充有纤维素的圆柱体。在一定化学膨胀条件下，会形成25～50层同心层。这些同心层密集地平行于纤维轴，具有比卷绕层更细密更规则的结构。

用电子显微镜可观察到棉纤维组织相对宏观结构。微原纤包括其孔隙、沟道和凹坑，在棉的化学改性中都起着重要作用，原纤按螺旋方式分布，与纤维轴呈约30°夹角，时而出现反向。可以认为，棉纤维在长度方向上出现的弱环，就发生在反向区域内。次生层中的微原纤宽10～40nm。这些微原纤自身又由3～6nm宽的基原纤（晶粒）组成。

棉纤维化学改性必须在这种结构颇为复杂的物理组织中完成。反应生成物的分布与反应一致性必然受纤维整体的扩张、湿润和收缩速率的影响。此外，在整理工艺中，也受纤维中各个结构元的膨胀和收缩的影响。

## 8. 组 分

原棉的纤维素含量范围为88～96%，见表2；非纤维素物质主要是蜡质、果胶和氮化物，大部分存在于初生层，少量在中腔。非纤维素物质中，以氮化物数量最大，它通常以蛋白质形式出现。这种蛋白质是活细胞逐渐干涸而残留下来的原生质，几乎全部存在于中腔内。假定每根纤维内具有相同的细胞液，就可设想用含氮量直接度量胞壁厚度，可是至今还未曾开发出有实用精度的试验方法。用洗涤法可容易地除去全部果胶，对棉纤维性能不会有多大影响。大多数棉纤维蜡质是软性和低熔点的，但各品种间在络合上有一些差异。含有绿色色素的彩色棉的纤维约含有17%高熔点蜡质。高含量的蜡质会影响纤维成熟度的准确评估。用化学法除去蜡质，可增大纤维间以及纤维与金属间的摩擦。

表2 棉纤维的化学组分

| 组成物 | 组分，%（干重）① | |
|---|---|---|
| | 典型的 | 范围 |
| 纤维素 | 94.0 | 88.0～96.0 |
| 蛋白质（%氮×6.25） | 1.3 | 1.1～1.9 |
| 果胶 | 0.9 | 0.7～1.2 |
| 灰分 | 1.2 | 0.7～1.6 |
| 蜡质 | 0.6 | 0.4～1.0 |
| 有机酸 | 0.8 | 0.5～1.0 |
| 总含糖 | 0.3 | |
| 色素 | 微量 | |
| 其他 | 0.9 | |

① 回潮率约为8%。

棉纤维在100℃下加热，会变得刚硬并发脆。在120～130℃下加热，经几个月后，会完全碳化。但纤维素纤维可经受200～300℃短时间加热。纤维分解的放热过程在270℃开始，反应温度瞬间可升高80℃或更高。纤维素分解阶段，放出其分解的一切的主要产物。温度继续升高。会放出少量液态和气态物质。

蒸馏棉纤维素可得到下列产物：碳38.82%，二氧化碳10.35%，一氧化碳4.15%，甲烷0.27%，乙烷0.17%，水34.52%，醋酸1.39%，丙酮0.07%，焦油4.18%，其他有机物5.14%。

## 9. 化学性质

### 9.1. 微观结构

棉纤维在干涸期间，形状由圆形成为扁形，但不是绝对干燥，只是失去许多水分而已，纤维内仍附有水分。水分含量可用含水率或回潮率表示。通常情况下，回潮率约为7～11%。

棉纤维含高纤维素，其化学性质基本上是纤维素聚合物性质，实际上，ACS（美国化学协会）一个专业委员会通过的标准纤维素就是单一的提纯纤维素。与其他形式的纤维素一样，棉纤维的分子链是由1～4键连接起来的脱水葡萄糖单元。这些葡萄糖键使棉纤维素具有多糖特性，水解、酸解或氧化后会分解成短链。降解彻底时，产生二糖或葡萄糖衍生物。

棉纤维是天然形成的聚合物，因而其分子链长度不一。测定棉的溶液流度（或粘度的倒数）可得到平均链长。低流度表明棉纤维素是高分子量。未经处理的棉纤维如果流度增大，表明纤维素已遭水解或氧化损害。也可用亚甲蓝染色吸收法、或测定铜值、或羧基滴定法测定氧化损害。如果氧化严重，呈碱溶特征。棉纤维素特性除受链长与链长分布影响外，还受初级原纤内的纤维素线状长链高分子可及程度的影响。

60年代，曾把原纤假设为良序晶态与低序非晶态区两部分。这些由高氢键初级原纤组成的致密晶体可以被看成是纤维素特征X射线晶体图的基础。非晶区是由无序、非平行高分子聚集体组成，是X射线晶体图的漫射本底。因而，可以从X射线图估计晶化纤维素与非晶化纤维素的相对量。

近期的实验结果认为，纤维素X射线图中观察到的差别，是由不同可及性的表面所致的结构缺陷引起的，说明纤维素是次晶物质。然而，以前则是根据晶态和非晶态区的水解与氧化化合物的反应速率和程度来判断。对此，现在可以认为。这些论据仅能指示可及性差异。

缔合成初级原纤的分子链与纤维轴不平行，其螺旋角与微原纤单元也就是分子链形成的极限单元的角度大致相同。此外，由于螺旋角频繁反复逆转，螺旋形构型是不规则的。在此复杂的自然结构内，纤维素分子链的化学

反应性能受初级原纤表面上分子配置的影响。高键合表面形成的不可及区，由于螺旋或反向的存在，处于应变的表面具有最多的可及区。

## 9.2. 反 应

丝光作用是最早懂得的棉纤维改性方法之一。传统上，用低温浓缩氢氧化钠工艺处理棉纱或织物，随之洗涤，并用稀醋酸中和处理。在全部工艺中，要对织物施以张力。所得到的丝光棉有较好商业价值的光泽和可染性，强度稍有提高。现今，此工艺改用热氢氧化钠，棉织物一直浸在碱液中，直到冷却。十分彻底的渗透，可提高丝光工艺的效率。如果棉纱在与碱液接触期间随意收缩，就形成弱丝光，此种技术可产生延伸性特别好的产品——弹性棉纱，已应用在医学和服装业。把棉纱置于挥发性胺类或氨中，可以得到与氢氧化钠丝光法类似的效果。提高光泽和强度的方法与氢氧化钠丝光法相同，但不能提高可染性。氢氧化钠丝光法与液氨丝光法之间，在化学上有一个截然不同的区别。在实验室条件下，氢氧化钠法可使原棉中的纤维素Ⅰ转化为纤维素Ⅱ。但在液氨丝光法条件下，却是非水相的抑制，产生纤维素Ⅲ。两种丝光法都增大了可及性，但在染料接受方面有差别。估计是氢氧化钠与液氨处理两者间的溶胀域有差异。

位于脱水葡萄糖基体2，3和6的羟基十分活泼，凭藉它们的官能团，能为多种现有的棉纤维素改性赋以独特的性能提供格点。棉纤维素羟基最常见的两种改性是酯化与醚化，以及用不饱和配料通过加成反应，产生纤维素醚。纤维素酯分有机酯和无机酯。

纤维素活性染料最新助剂是膦酸和磷酸染料类。染料的膦酸或磷酸基通过酯化与棉相附。

棉乙酰化时，只要乙酰基稍大于21%，就可使棉纤维具有良好的抗霉和抗微生物降解能力，但耐高温能力要比原棉低。乙酰化不改变纤维外观以及物理性能。X射线衍射图表明，此种取代程度只使棉纤维中可及区得到乙酰化。纤维素有机酯和无机酯结构之间在反应速率上的差别，取决于棉的微细结构内纤维素羧基参与反应的可获量。有机反应物能到达大部分可及区，因而有机酯化作用的过程是逐层进行的。无机酯化时，溶胀引起微细结构扩张，形成新的可及区，使纤维结构中各层次基本上同时参与反应。

工业上，棉纤维素改性绝大多数通过醚化实现。例如，为赋以耐久压烫、干燥自平或抗皱性，通过甲基酰胺醚基，使相邻纤维素链交联，实现棉的工业化改性。通常采用浸轧——烘干工艺完成交联。虽然用浸轧——烘干甲醛处理法可完成亚甲基即低聚交联，但所得到的纤维强度损失很多。大多数交联棉纤维素的反应物是二元或多官能的酰胺羟甲基的化合物。交联的总后果是增加了弹力，相反地伸长度、强度和吸湿性有所下降。交联后，用液氨处理棉织物，以减少强度损失以及与之伴成的抗磨性下降。

醚化时，纤维中的含水量既会影响乙醚化纤维微结构对溶胀和溶解的反应，也会影响棉纤维的物理性能。因此，在水介质中用甲醛交联的棉纤维所得到的抗层胀性，使纤维能在未处理纤维与浸轧——烘干交联纤维之间的状态自由溶胀。当水分处于正常回潮率时，气相甲醛与交联棉纤维的层胀。跟常规交联纤维的反应相似。处于溶胀态的并联棉纤维在非大气条件下，潮湿能使其增加弹性。反应时，如果纤维中含水量减少，湿弹性就下降，而大气条件下的弹性则增加。用非甲醛法对棉织物耐久定形整理时，聚羧酸使棉纤维素酯化是非酸性催化。处理浴对织物中环状脱水中间产物的形成以及纤维素酯的形成，随着处理浴的pH下降而增大[6]。

棉纤维素与单或双环氧化合物的碱催化反应所形成的纤维素醚，也会增大织物的弹性。从单或双环氧化合物整理的织物取得的超薄切片显微镜观察表明，前者的交联要少得多。环氧化合物醚化，不但可获得弹性，棉与单体氟化环氧化合物反应，还可获得抗油抗水性。棉的另一种碱催化的醚化，是在双酚与纤维素之间的交联反应，可使织物无论在湿态或大气条件下都具有较大的弹性。

某些纤维素酯是阻燃的。也曾采用氨置换的长链烷基单羟环脲，通过醚化制成防水棉。其他用于棉的防水整理是采用交联硅树脂。此外，对棉用含磷聚合物聚合，能起阻燃作用；与硅树脂聚合能起抗油作用。含氟聚合物能使棉具有抗油性并且不必在棉上作永久性附着。

用不饱和化合通过乙烯基连接，使纤维素醚化的实例之一是棉的氰乙基化。它能赋于棉织品有抗腐、耐热、耐酸以及对酸性或酯酯染料吸收性。用钴60辐射源，能使棉与丙烯腈实现辐照聚合。用辐照法得到的另一种接枝在纤维素上的单体是苯乙烯。这些纤维素接枝聚合物的化学性能、机理和纺织品性能都汇总在参考文献[7]中。棉的接枝聚合也可由化学和光化学诱发。棉的伽马射线辐照效应在参考文献[8～10]中作了叙述。此外，伽马射线辐照棉具有碱离子交换性。用近紫外线（325～400nm）辐照原棉，会产生纤维素自由基和轻度氧化降解。随着辐照时间增加，纤维素中羟基或含羟基物增多，聚合度和抗拉强度下降。

棉纤维其他重要反应是与离子化大气相作用，基本上是一种表面反应。在空气中对棉纱进行辉光放电处理，能增加吸水性和强度。在射频辐照产生的低压氩等离子照射下，棉织物表面依存性会剧烈变化。由于只能产生很少的高能电子（10～15eV），试验腔内要保持环境温度。光学显微术检查表明，处理后的原棉纤维表面变得光滑些了，但电镜观察却未发生变化。光谱变化证明原棉出现氧化，碳与氧的比值下降。所形成的游离基与钴60辐照的结果相似。此外，还形成了高电荷物质，使类似苯这样

的惰性单体能与棉聚合，也有使键断裂的能力；吸湿和放湿能力也有了增大，说明有潜在的需要吸附性的最终用途。在95℃的大气压力下，用氩电晕气束瞬间处理棉条，可增加纤维摩擦力和抱合力。在频率为2070Hz、15keV情况下，看不到对棉条有任何化学效应，对染色性、手感、吸湿性也无影响。

在人类历史中，纺织品与使用不溶粘性化合物是同时发展的。早在青铜器时代，利用直接染料对棉染色的技术已有相当高的水平。除前面已经讨论过的纤维用活性染料外，所有其他染料——直接性、还原性和硫化染料在纤维内都是不溶粘的。后两种还需经过氧化工艺(见染料和染料中间体)。不溶粘的金属氧化物已用于阻燃棉。一些锆化合物对棉是不溶粘的，通过矿物染料工艺，已用来生产抗微生物和防霉织物。不溶粘性以及其他5种能使棉具有抗微生物的方法，可参阅参考文献[11]。这些方法都已在前面所述一些化学反应中归类，包括形成亚稳键的纤维反应、通过热定作用接枝、配位化合结构、离子交换法、潜在接枝的聚合结构以及一种再生法。在再生法中，化合物被键合在棉纤维素上。此种化合物能与臭氧、光以及来自水和臭氧中的过氧化物或洗涤剂内化学品中的抗霉物质起可逆反应。随着抗霉物质消耗，会复合出新的抗霉物质，使消耗得以再生。有前途的抗霉制品有卤化纤维素织物以及含有醋酸氧锆过氧络合物的棉织物。

## 10. 经济概况

棉农生产的棉花往往要经过流通渠道才能到达用户。美国的子棉加工业属农业生产范畴，棉农出售成包皮棉。美国棉农可以直接把棉包卖给用户，也可以卖给棉商、合作社或兼营棉花的轧花厂主，然后转售给用户或出口商；或把棉包抵押给政府，以取得政府贷款，贷款额度取决于棉包品质。到期如不能偿还贷款和利息，棉包就被政府没收予以出售。前苏联的棉农、农庄或农场向国家棉花收购站交售子棉，由国家轧花厂加工成皮棉，再由国家按计划配售给用户或出口。中国、埃及等其余棉产国的子棉加工属流通中的一个环节，棉农以出售子棉为主。棉花消费国由进口商从国外购进棉花供给用户。流通环节越多，成本越大。

棉花是天然纤维，具有许多先天的优良特性。随着棉纤维改性技术的长足进步，使棉织品增加了许多能与人造纤维竞争的条件。生活水平的提高更促使消费者增强了回归大自然的心理因素和消费要求，对棉织品日趋青睐并出现追求高品位的精梳纯棉织品。这种形势使全球棉花消耗量增大，长绒棉需求量也不断增长。1993/1994年度，世界棉产量预计可达19.30Mt，比1992/1993年度增加1.40Mt。当前影响棉产量大幅度增长的主要原因是虫害。预计全球棉产量在较长时期内呈增长趋势，以满足市场需求。

## 11. 健康与安全

棉屑沉着病是一种职业性肺病，类似于矽肺病，有些长期在棉尘场合下工作的纺织工人会患棉屑沉着病。可采取降低工作场所尘屑量来控制此种疾病的发生。

## 参考文献


[1] GB 1103—72(试行草案)。

[2] 杨建生，纤维标准与检验，(6)，30(1986)。

[3] 王德络译，纤维标准与检验(6)，29(1991)。

[4] Rollins, M. L., in Hamby, D. S. (ed.), "The American Cotton Handbook", 3rd ed., vol. 1, pp. 110～131, Interscience Publishers, Inc., New York, 1965.

[5] 姚穆、杨建忠，纤维标准与检验，(3)，22(1994)。

[6] Yang, C. Q., *Text. Res. J.*, **63**, 706(1993).

[7] Arthur, J. C., Jr., Blouin, F. A., *Am. Dyest. Rep.*, **51** (26), 1024(1962).

[8] Blouin, F. A., Arthur, J. C., Jr., *Text. Res. J.*, **28**, 198 (1958).

[9] Arthur, J. C., Jr., *Text. Res. J.*, **28**, 204 (1958).

[10] Demint, R. J., Arthur, J. C., Jr., *Text. Res. J.*, **29**, 276 (1959).

[11] Gagliardi, D. D., *Am. Dyest. Rep.*, **51**, 49(1962).


## 基本参考文献


1. Mauersberger, H. R., "Textile Fibers", 6th ed., Textile Book Publisher, Inc., New York, 1951.
2. Merrill, G. R., Macormac, A. R., Mauersberger, H. R., "American Cotton Handbook", 2nd ed., Textile Book Publisher, Inc., New York, 1949.
3. B. M. 尼基琴著，天津大学化工系译，《木材与纤维素化学》，高等教育出版社，北京，1955年。
4. 王德络编著，《美国棉花检测技术》，中国纤维检验局，北京，1985年。

mianyi yaowu

# 免疫药物　Immuotherapeutic Agents

李晓玉　中国科学院上海药物研究所(1.,2.,3.1.,3.2.,3.4.,3.5.,4.1.,4.2.,4.4.,4.5.)
丁振阁　军事医学科学院毒物药物研究所（3.3.，4.3.）

**1.　免疫系统简介**…… 742
1.1.　免疫反应基本功能…… 742
1.2.　免疫活性分子…… 742
1.2.1.　免疫球蛋白…… 742
1.2.2.　补体…… 742
1.2.3.　细胞因子…… 743
1.2.3.1.　白介素…… 743
1.2.3.2.　干扰素…… 744
1.2.3.3.　胸腺多肽…… 744
1.2.4.　前列腺素…… 744
**2.　免疫调节药物的特点**…… 745
**3.　免疫增强剂**…… 746
3.1.　概述…… 746
3.2.　分类…… 747
3.3.　药物性状及制备…… 747
3.3.1.　左旋咪唑…… 747
3.3.2.　异丙肌苷…… 748
3.3.3.　马兜铃酸…… 748
3.3.4.　替洛隆盐酸盐…… 748
3.3.5.　莫罗肽精…… 749
3.3.6.　灵菌素…… 749
3.3.7.　香菇多糖…… 749
3.4.　作用机制…… 750
3.5.　临床用途…… 750
**4.　免疫抑制剂**…… 750
4.1.　概述…… 750
4.2.　分类…… 751
4.3.　药物性状及制备…… 751
4.3.1.　硫唑嘌呤…… 751
4.3.2.　甲氨蝶呤…… 752
4.3.3.　环磷酰胺…… 752
4.3.4.　苯丁酸氮芥…… 752
4.3.5.　泼尼松…… 753
4.3.6.　羟基脲…… 753
4.3.7.　环孢素…… 753
4.3.8.　雷公藤甲素…… 754
4.4.　作用特点…… 755
4.5.　临床应用…… 755
**参考文献**…… 756
**基本参考文献**…… 756

免疫药物是一类新的治疗药物。免疫治疗不同于以往抗病毒或抗肿瘤等化疗方式，而是从调整机体免疫状态的角度，纠正免疫异常，达到新的平衡，使疾病得以痊愈。有人称免疫治疗是一种“向宿主”(prohost)治疗，并认为这种治疗方式将是21世纪药物发展的方向，也是药理学发展的新阶段[1]。

近20年来，分子生物学和细胞生物学的重大进展，赋予免疫学以崭新的内容。免疫反应过程已可从基因、细胞和分子水平上得到不同程度的阐明。例如对免疫球蛋白氨基酸组成序列、空间构象及其与抗原结合形式的研究，阐明了抗原-抗体结合的特异性；从基因表达和抗体变异的关系，阐明了抗体独特性和多型性的由来；从免疫活性细胞膜结构和功能的研究，阐明了免疫细胞表面受体如何识别不同种类的抗原，如何将信息传入核内基因去指导合成特定的功能蛋白质(如免疫球蛋白、细胞因子等)。各型高度分化的专职细胞与活性因子通过分工协作，相互制约，组成了维持机体自身稳定的免疫网络系统，揭示了生命活动中又一重大的领域。免疫学的发展必将导致它向有关学科的渗透，从而孕育出许多新的分支学科。对免疫反应分子调控的研究，就促进了免疫药物的诞生。也就是说，利用药物来研究细胞间和细胞内信息、受体、基因在分化和激活过程中的关系，并加以控制和利用。因此，免疫治疗的对象是机体本身[2-4]。

以重组DNA技术和单克隆抗体为核心的生物工程

技术，使大规模生产内源性免疫调节因子成为可能。目前利用基因工程研制和开发的免疫药物已达数十种，例如干扰素、白介素2等，临床应用已取得可喜的结果，成为新一代的免疫药物[5]

现代医学上一些重大的问题如肿瘤、病毒感染、自身免疫病、器官移植和衰老等，都与机体的免疫功能异常有关。如何利用药物进行调节，使过低的免疫反应增强，使过高的免疫反应降低，趋于正常化，必将为控制以上疾病提供合理的防治手段。

## 1. 免疫系统简介

### 1.1. 免疫反应基本功能

免疫系统是机体识别“自我”和“非我”的过程。正常的免疫应答能起到消灭病原，保护机体，维持内环境统一平衡的作用，如抗感染免疫和抗肿瘤免疫；但在某些情况下对机体不利，如变态反应、自身免疫病和移植免疫的排斥反应，称为免疫病理。

免疫反应具有认识、记忆和特异性3个基本特征。免疫系统的基本功能是：(1) 通过对导构抗原的识别产生特异性细胞免疫和体液免疫反应，以防御病原体的侵袭；(2) 机体对自身组织抗原呈免疫耐受状态，但可清除体内抗原性改变了的损伤或衰老细胞，以维持自身稳定；(3) 监督体内突变细胞，防止肿瘤发生。

机体的免疫反应过程包括识别、活化和效应3个阶段和细胞与体液两种不同的免疫反应。由T细胞介导细胞免疫，B细胞是成熟的抗体分泌细胞的前身，一般在T细胞协助下负责体液免疫。免疫细胞在静止、活化、增殖、效应和终止5个时相中，根据需要各释放不同的活性物质，这种活性物质不仅调节处于同期各种免疫细胞的相互作用，并且推动着免疫反应的过程，由一个时相转移到另外一个时相。

识别阶段的中心环节是巨噬细胞摄取并处理抗原，把免疫信息递呈给有关的淋巴细胞。巨噬细胞的活化对其他淋巴细胞起了启动和调节的作用，这是免疫反应的第一步。阻断网状内皮系统的药物可取消这一阶段的免疫反应。

免疫细胞的活化是整个免疫反应的中心环节。在抗原的刺激下，淋巴细胞表面标志发生了变化，出现了膜的去极化，阳离子（$K^+$等）进入细胞增多，鸟苷环化酶浓度升高，引起cGMP的增加，使细胞发生增殖。T细胞活化后可形成有各种免疫功能的致敏淋巴细胞，B细胞活化后成为能合成并分泌免疫球蛋白的浆细胞，有一部分淋巴细胞在中途停顿下来，成为记忆细胞。免疫抑制药物如抗代谢药、烷化剂及蛋白合成抑制剂等影响这一阶段。

免疫效应阶段可分为体液免疫和细胞介导免疫两种方式。机体产生何种免疫效应与抗原的性质、刺激方式和有无佐剂等因素有关。例如在微生物感染中，胞外菌主要刺激机体产生抗体，胞内菌则刺激细胞介导免疫。在过敏性疾病中，第Ⅰ、Ⅱ型变态反应由抗体介导，第Ⅲ型则由细胞免疫介导。移植免疫和肿瘤免疫也属细胞介导免疫范畴。在免疫效应阶段中，抗体生成、致敏的T细胞及其产生的淋巴因子引起的细胞杀伤、补体激活及各种炎症介质的释放，导致血管通透性增高、溶酶体酶活化及白细胞趋化等反应，造成入侵微生物及肿瘤细胞死亡。过高的免疫反应往往可造成组织破坏及变态反应，抗炎药物、特异性受体阻断剂及循体激素等阻断这些不利的影响。

机体的免疫系统包括胸腺、脾脏、淋巴组织和多种形态相似而功能不同的淋巴细胞。它们从骨髓多能干细胞分化成胸腺依赖的T淋巴细胞、骨髓依赖的B淋巴细胞、抗体依赖毒性细胞（K细胞）及自然杀伤细胞（NK细胞）等。淋巴细胞虽种类繁多，但分工明确，相互间有协作、有制约，以完成机体的免疫反应。

### 1.2. 免疫活性分子

T细胞、B细胞和巨噬细胞等免疫活性细胞可以分泌多种内源性免疫活性物质，研究它们的分子生物学本质，可为我们设计免疫调控药物提供线索。实际上，很多内源性免疫活性分子已经在临床应用，成为对肿瘤和免疫功能缺陷病等有效的治疗药物。

#### 1.2.1. 免疫球蛋白

免疫球蛋白（immunoglobulin，Ig）包括抗体及结构类似的其他球蛋白。抗体由两条主链（分子量50000）和两条轻链（分子量25000）通过二硫键相连组成。用木瓜酶消化后可得到两个片段，一个为能与抗原结合的Fab片段，另一为能固定补体的Fc片段。通过对轻链的氨基酸顺序分析，发现自*N*端开始约有一半（110个氨基酸）数目的氨基酸的组成和排列顺序有很大的变异，称为可变区（V区），而另一半数目的氨基酸排列与组成较稳定，称为恒定区（C区）。Ig与相应抗原决定簇千变万化的特异性结合，取决于基因结构和装配方式。Ig的C区和V区分别由DNA的不同片段所编码，这种不连续的Ig基因被内含子所分隔，须经重新装配才具有功能。Ig有5种类型，分别称为IgG、IgM、IgA、IgD和IgE，分子量从15万至90万，其生物学特性有：(1) 与相应抗原特异性结合；(2) 激活补体，IgG和IgM与补体Clq相结合激活经典通路；(3) 亲细胞活性，IgE可通过Fc段与肥大细胞或嗜碱性白细胞膜结合，促使细胞脱颗粒，释放组织胺等引起Ⅰ型变态反应；(4) 调理吞噬与杀伤等。

#### 1.2.2. 补 体

至少由11种血清球蛋白组成，在免疫溶细胞杀菌、

调理吞噬及清除致病性免疫复合物中起重要作用。补体(complement)通常在抗原抗体结合的免疫复合物存在时被依次地激活,形成一系列的酶,引起细胞膜的溶解和破坏。补体激活过程中,各成分作用大致可分为 3 个阶段:(1) 识别和报警($C_1qrs$);(2) 激活和放大 $C_4$,$C_2$,$C_3$;(3) 溶细胞攻击 $C_5$~$C_9$,这种激活程序称为"经典通路"。此外,某些细菌多糖、内毒素或蛇毒因子(CVF)等可以不通过抗体及 $C_1$、$C_2$、$C_4$、等步骤直接激活 $C_3$,它的激活酶称为 B 因子,可被酵母多糖、$C_{3b}$、及 Mg 离子存在时所吸附而活化,这条途径称为"替代通路",它在微生物感染早期特异性抗体尚未形成时,起着重要的免疫防卫作用。补体系统的激活对入侵的微生物固然构成威胁,但 $C_3$、$C_5$ 等裂解产物也是炎症和过敏反应的重要介质,因此过度的反应往往对宿主自身细胞也有害。为了避免补体系统不正常的激活,血清中常有一系列的抑制因子。研究体内补体调控的机理,不仅可以充实免疫药理学的基础理论,还可为免疫复合物病、变态反应病和自身免疫病等提供合理的药物。

### 1.2.3. 细胞因子

细胞因子(cytokines)是免疫细胞在抗原或丝裂原刺激下产生的一组异质性的可溶性活性因子。从淋巴细胞产生的统称淋巴因子(lymphokines),由单核吞噬细胞产生的统称为单核因子(monokines)。由于细胞来源、检测方法和指标的不同,文献中报道的各种细胞因子已多达百余种,它们在免疫调节中起重要作用。了解这些因子的化学结构和生物活性,可以利用基因工程大量生产,提供临床应用,并设计药物模拟或改变其作用,是免疫药物的重要研究课题之一。

1.2.3.1. 白介素

(1) 白介素(interleukin, IL)-1 (IL-1)　系巨噬细胞产生的一种单核因子,由一条构型紧密的含糖的肽链构成,肽链本身的分子量为 17ku (1u = $1.660540\times10^{-27}$kg)。IL-1 的活性不受主要组织相容性复合物(major histocompatibility complex, MHC)的约束,所以没有种属特异性。IL-1 在丝裂原植物血凝素(PHA)、大肠杆菌脂多糖(LPS)、T 细胞依赖性抗原、卡介苗及转移因子等刺激下产生。IL-1 本身的致分裂作用很弱,它主要通过作用于 T 细胞,使之产生 IL-2 后起作用如下:

(a) 促进胸腺细胞和外周 T 细胞增殖;

(b) 通过激活辅助性 T 细胞(Th)加强细胞免疫;

(c) 激发 T 细胞的细胞毒作用;

(d) 激活辅助性 T 细胞后促进 B 细胞对抗原的应答;

(e) 有致热作用,参与炎症反应。

(2) 白介素-2 (IL-2)　以往称为 T 细胞生长因子(TCGF),在抗原和 IL-1 的诱导下由 T 细胞合成释放。细胞毒性 T 细胞(TC)较辅助性 T 细胞(Th)和抑制性 T 细胞(Ts)对 IL-2 具有较大的亲和力。而静止的 T 细胞对 IL-2 不发生反应。IL-2 是一种糖蛋白,已纯化,肽链本身的分子量为 15ku,活性稳定,可能不受 MHC 的约束。目前已经利用基因工程技术生产 IL-2。IL-2 有广谱的免疫增强作用:

(a) 能维持 Th、Tc 在体外长期存活和增殖;

(b) 诱导 Tc 前体细胞并大大增强 Tc 的杀伤效应;

(c) 直接激活 B 细胞和裸鼠脾细胞产生抗体;

(d) 提高正常和裸鼠 NK 细胞活性,增加干扰素的生成。

IL-2 的研究不仅可用于肿瘤治疗,还解释了衰老和自身免疫功能下降的原因,并提供了治疗手段。IL-2 的研究,还以新的角度阐明了免疫调节剂的作用机理,例如,已证明环胞素 A 对 T 细胞增殖的抑制作用首先是抑制了 IL-2 的产生和反应细胞上 IL-2 受体的表达;糖皮质激素抑制 IL-2 的产生但不能阻止反应细胞对 IL-2 的反应;吲哚美辛及胞壁酰二肽的作用也都与 IL-2 有关。

IL-2 增强 NK 和 Tc 杀伤功能及促进干扰素生成。在肿瘤免疫治疗中起重要作用。1980 年美国 Rosenberg 利用淋巴细胞和 IL-2 接触后产生的一种淋巴因子激活的杀伤细胞(lymphokine activated killer cell, LAK),具有高效抗肿瘤活性,提出一种"肿瘤继承免疫治疗法"。即从癌症患者体内取出一定数量的白细胞,与 IL-2 在体外一起培养,生成大量 LAK 细胞,并与激活的 NK 和 Tc 细胞一起重新注入患者体内,可以杀伤原发性肿瘤细胞,有的甚至转移病灶也完全消失。这种治疗方法不影响正常细胞,因是自身移植,没有排异反应,也不抑制宿主免疫反应。临床试用对黑色素瘤、肾癌及某些白血病有一定疗效。目前 IL-2 已可通过生物工程技术大量生产,除在肿瘤治疗外,对人类免疫缺陷病毒(HIV)导致 T 细胞摧毁的艾滋病(AIDS)也有疗效。艾滋病患者 IL-2 产生能力的损害程度与疾病的进程是一致的,病人血清中含有多种因子能抑制正常 T 细胞合成 IL-2 或抑制 IL-2 受体表达,因此补给 IL-2 能缓解病情。

生物工程药物给肿瘤、AIDS 等难治疾病带来了希望,但在扩大应用中也发现了一些不足之处,例如血浆半衰期短,体内不稳定;缺乏明显的量效关系及大剂量注射后引起发热、寒战、心力衰竭等严重副反应等,使药物学家又面临新的课题,如何经过蛋白质分子改造,提高稳定性,降低副反应,以制备新一代的重组基因产物。

(3) 白介素-3 (IL-3)　最初引起人们注意的是它对 T 细胞分化成熟的影响。IL-3 可介导裸小鼠(无 T 细胞小鼠)脾细胞或骨髓细胞表达 20α-羟甾体脱氢酶(SDH)酶,然后出现 T 细胞标志 Thy-1 抗原,诱导细胞分化过程。IL-3 是分子量 28000 的糖蛋白,肽链由 133 个氨基酸残基所组成。现已证实 IL-3 的生物学意义不仅限

于对T细胞的作用，它还能促进造血多能干细胞的定向分化与增殖，因此对嗜中性粒细胞、巨噬细胞、巨核细胞、嗜酸性粒细胞等多种细胞的分化成熟有调节作用。IL-3还参与调节不同发育阶段的红细胞成熟与扩增，因此人们认为IL-3是体内造血功能的旁路调节。

(4) 白介素-4 (IL-4) 文献中不同的名称有B细胞刺激因子 (BSF-1)，B细胞生长因子 (BCGF-1)，B细胞分化因子 (BCDF) 等。它刺激B细胞活化、增生和分化，诱导IgG的产生而不影响IgM、IgA或IgE水平[6]。

(5) 白介素-5 (IL-5) 它的功能是：

(a) 作用于静止期及活化期B细胞，诱导IL-2受体；

(b) 使B细胞分化产生IgM，IgG及IgA抗体；

(c) 促进未成熟的嗜酸性白细胞分化；

(d) 与IL-2共同诱导杀伤性T细胞。

(6) 白介素-6 (IL-6) IL-6是1988年才被正式肯定的白介素，近年来研究进展很快。它原名B细胞分化因子 (BCDF) 或B细胞刺激因子-2 (BSF-2)。80年代初就已经发现，激活的T细胞能分泌多种B细胞因子，促进B细胞增生和分泌抗体。IL-6由184个氨基酸残基组成，分子量为20781，等电点5.5～6.5，对胰蛋白酶和加热十分敏感，但能耐受低温，可在-80℃保存。

IL-6还有多种生物学作用：

(a) 诱导造血多能干细胞分化；

(b) 诱导T杀伤细胞的成熟；

(c) 具有神经生长因子样作用；

(d) 刺激肝细胞分泌急性期蛋白；

(e) 促进骨髓瘤和杂交瘤细胞的生长。

IL-6的缺失将导致低丙种球蛋白血症。IL-6的异常增高常常伴有自身抗体的出现，在某些骨髓瘤及自身免疫性疾病，IL-6的含量常明显高于正常[7]。

1.2.3.2. 干扰素 干扰素 (interferon，IFN) 是在某些诱导剂作用下，由细胞基因组控制产生的多种蛋白质，是机体防卸病毒入侵、维持自身稳定的免疫活性物质。干扰素可分为$\alpha$、$\beta$、$\gamma$三族蛋白质，具有不同的抗原性和生物效应。一般而言，其作用具有种属特异性。干扰素的生物活性很广泛：

(1) 抗病毒作用，对各种病毒抑制程度不同；

(2) 抑制正常、肿瘤和胚胎细胞的增殖；

(3) 抑制抗体形成、延迟型超敏反应、移植物抗宿主反应及补体固定等免疫反应；

(4) 增强巨噬细胞功能，但可被前列腺素和氢化可的松所对抗；

(5) 增强NK细胞的杀伤活性；

(6) 调节细胞表面抗原的表达，IFN-$\gamma$的作用较$\alpha$、$\beta$为强。

由于天然干扰素纯化困难，并有一定的副作用，现已能通过基因重组制造，广泛应用于病毒感染、肿瘤及其他免疫性疾病。合成的小分子干扰素诱导剂如替洛隆、聚肌胞核苷等有一定的应用价值。

1.2.3.3. 胸腺多肽 (thymopeptides) 由细胞免疫的中心器官胸腺分泌。胸腺分泌的多种多肽激素对免疫活性细胞起着重要的分化和调节作用。文献报道较多的有以下几种：

(1) 胸腺素 (thymosin) 由Goldstein[8~9]从小牛胸腺中提到的一族多肽 (F5)，分别作用于T细胞的不同亚群，并协同或序贯地作用于淋巴细胞成熟分化的全过程。其中胸腺素$\alpha_1$为28肽，已纯化并由人工合成，其生物活性较F5高1000倍；$\alpha_7$能诱导Ts细胞，作用很强。

(2) 胸腺生成素 (thymopoietin) 为胸腺上皮细胞分泌的49肽，能使T细胞分化为Th和Ts。

(3) 胸腺体液因子 (THF) 为酸性31肽，能促进骨髓细胞分化，对抗可的松和抑制自我识别。

(4) Bach因子 为血液中提出的9肽，它依赖胸腺存在，40岁后血中已查不到；

(5) Ubiquitin 广泛存在于生物界中，为74肽，对T、B细胞均有分化诱导作用，它是细胞核中非组蛋白A24的一部分。

胸腺多肽不仅能促进T细胞的发育和成熟，使T细胞表现出非抗原性标记并分化为不同功能的T细胞亚群，还能识别和排斥体内恶性细胞，负责免疫监督功能。胸腺机能减退在机体免疫衰老中起决定性作用，胸腺多肽的研究和应用也将对人类防治衰老有重要意义。

### 1.2.4. 前列腺素

前列腺素 (prostaglandins，PGs) 是花生四烯酸经环氧酶作用后产生的一族代谢产物，它们作用广泛，对心血管、呼吸、内分泌、神经和消化系统均有作用，现略述其对免疫系统的影响。

一般认为单核巨噬细胞是分泌PGs的主要免疫细胞。前列腺素E对细胞免疫主要起抑制性影响：

(1) 抑制T淋巴细胞摄取$^3$H-胸腺嘧啶核苷，即抑制其DNA的合成；

(2) 抑制淋巴因子的产生，如使IL-2分泌减少，抑制白细胞游走抑制因子 (LIF) 的产生等；

(3) 抑制杀伤T细胞通过cAMP调节靶细胞溶解反应，即抑制淋巴细胞毒作用；

(4) 抑制NK细胞活性。

PGs对体液免疫的研究较少，资料说明它对抗体形成有抑制作用，其机理可能是直接作用于分泌抗体的B细胞或作用于Th与Ts等调节T细胞。巨噬细胞分泌的PGs可抑制巨噬细胞自身的增殖，同时又可促进巨噬细胞的吞噬功能与增加膜上受体的数目。一般认为PGs对淋巴细胞的作用是通过激活细胞膜上的腺苷环化酶，使

细胞内 cAMP 增加而发挥作用的，因此 cAMP 可能是 PGs 的第二信使。前列腺素 F 的作用一般与前列腺素 E 相反。

PGs 对免疫系统有负反馈调节作用，因此可望用于治疗某些免疫功能过高的自身免疫病。

## 2. 免疫调节药物的特点

免疫调节是一种“亲宿主”(prohost) 治疗，必然涉及机体、病原和药物三者间复杂的相互关系：机体的免疫状态可以左右疾病的过程和影响药物的作用，疾病本身也可改变机体的免疫状态和药物作用，而药物和其剂量、疗程的选择适当与否又能导致迥然不同的治疗效果。因此，只有掌握这三者之间相互作用的规律性，才能获得预期的治疗效果。

影响免疫治疗效果的各种因素归纳如图 1 所示。

多数作用于免疫系统的药物有正、反两方面的作用，一般将提高机体免疫功能的药物称为免疫增强剂 (immunopotentiator)，抑制机体免疫反应的药物称为免疫抑制剂 (immunosuppressor)。有些药物有“适应原”样作用，能使原来免疫反应低的予以提高，反应高的予以降低，使体液免疫和细胞免疫水平朝着需要的方向转移，称为免疫调节剂 (immunomodulator) 或生物修饰剂 (biological response modifier)。卡介苗、多糖类及多聚核苷与抗原同时投用时可增强免疫反应，但在抗原刺激后在应用则抑制免疫反应，称为免疫佐剂(immunoadjuvant)。免疫系统的天然产物如胸腺激素和淋巴因子是免疫活性细胞发育和功能的诱导剂，作为药物是一种补充疗法，称为免疫替代剂 (immunosubstituent)。一般而言，(1) 引起细胞增生的为免疫增强剂；(2)抗增殖或诱导抑制功能的是抑制剂或调节剂；(3)直接引起淋巴细胞增生或巨噬细胞激活的为调节剂或佐剂。

免疫增强剂最有效的是应用在抗原刺激之后；免疫佐剂应同时投入，如长期应用免疫佐剂而不考虑抗原刺激的关系，可导致不能耐受的毒性反应。免疫细胞一特别是巨噬细胞的激活剂，最好应用在抗原刺激之前。诱导细胞分化的药物在抗原刺激前后均可应用。在多数情况下，用药时抗原已存在于体内，免疫反应已经发生，可以再一次用抗原（如疫苗）强化，以增强免疫佐剂和激活剂的作用。

抗原或药物进入机体途径不同，对免疫系统可产生不同的效果，有时甚至可使正反应变为负反应。一般而言，药物释放缓慢或为淋巴系统直接吸收者，对免疫系统刺激较强，故在制备高效价抗血清时，往往将抗原及佐剂注入足蹠等皮下组织或直接注入淋巴结内。

应用免疫药物时应选择最适剂量。高剂量的免疫增强剂往往作用减弱，如香菇多糖对肿瘤 S-180 的疗效以 0.5mg/(kg·d) 10 天疗程最为合适，大于 5mg/kg 或小于 0.1mg/kg 时抗瘤作用均大为降低。左旋咪唑在混合淋巴细胞培养中最适剂量为 0.6μg/ml，大于 1.4μg/ml 时转为抑制作用。

在治疗肿瘤、感染等疾病时，免疫调节药物往往与抗癌药或化疗药合并应用，以减少副反应，取得更好的效果。免疫抑制剂环磷酰胺、硫唑嘌呤或泼尼松对自身免疫病均有治疗作用，若在以一个药为主的基础上，合并应用 2～3 种药物，可减少各药用量，收到更好的疗效。抗癌药物多是强大的免疫抑制剂，可导致机体免疫力的降低，因此在肿瘤化疗或放疗间歇期内，加用增强免疫功能的药物，以消灭残余的癌细胞，恢复机体抵抗力是必要的。

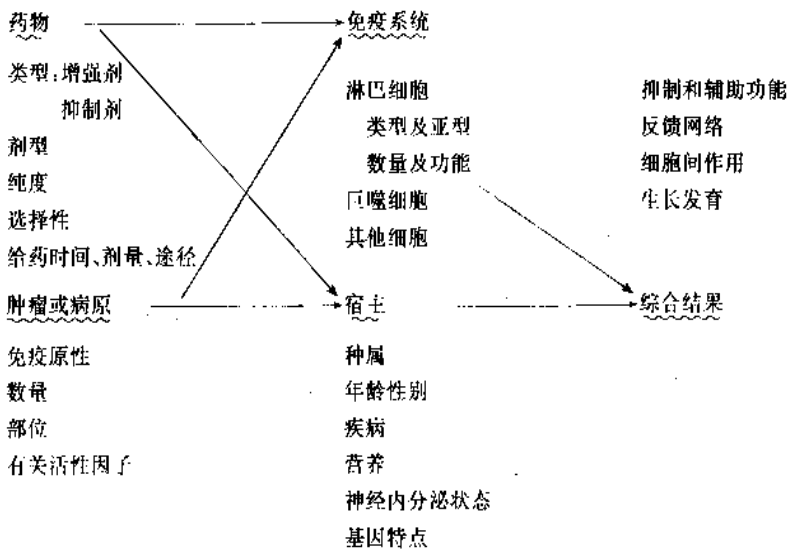



图 1　免疫治疗各因素的关系

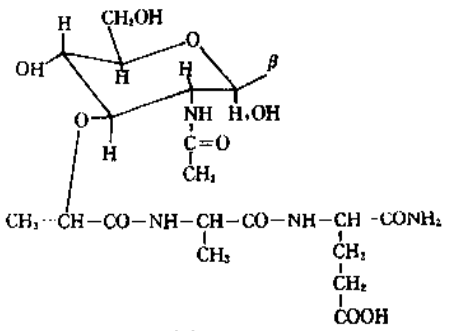
免疫系统是复杂的网络系统，给我们提供了如何利用药物和控制它们的多种途径，但同时应注意药物作用的选择性，即药物只作用于免疫反应的某些环节而不影响整体的其他免疫功能，如抑制过强的自身免疫反应而不影响抗感染功能，恢复缺损的免疫机能而不过分刺激整个免疫系统。药物可以在不同的水平上，对免疫反应加以增强或抑制。决定药物选择性因素包括药物的理化特性、对靶细胞的通透性、药物与酶蛋白的结合能力以及酶蛋白在不同细胞中的含量、药物在不同细胞中的代谢和分解影响等。

## 3. 免疫增强剂

### 3.1. 概 述

多数作用于免疫系统的药物具有增强或抑制两方面的作用。免疫增强剂是指能非特异性增强机体原来低下的免疫功能，提高机体抗病能力的药物，但不包括特异性的免疫制剂（如疫苗、抗毒素）及免疫替代剂（如丙种球蛋白等）。它们往往和抗原刺激同时或稍后应用时作用最强。

早期的免疫增强剂来源于细胞及其产物。1921年法国Calmette和Guérin分离培养到减毒的牛型结核杆菌，制成的活菌苗称为卡介苗（bacille Calmette-Guérin，BCG），成功地用于预防人结核和麻疯病。1942年Freund发现了卡介苗的免疫佐剂作用，并始作为免疫增强剂用于肿瘤的免疫治疗。此后，短小棒状杆菌菌苗（*Corynebacterium parvum*，CP）、溶血性链球菌制剂OK-432、流产布氏杆菌制剂Bru-Pel等也先后在临床应用。20年来，各国学者对细菌制剂的活性成分进行分离、纯化及结构改造，找到了一些生物活性较高、副作用较小、化学结构较简单的免疫增强剂。例如以BCG中曾得到有效的甲醇提取残渣（MER）及甲醇部分溶液（MFS），纯蛋白衍生物（PPD）；从奴卡氏菌的细胞壁骨架提取到有效的水溶性佐剂（WSA）等。应用这些制剂往往在注射局部出现硬结或溃疡，并伴有全身发热寒颤等不良反应，长期应用病人难以耐受。1980年以来，法国Chedid和Lederer从BCG的水溶液部分中进一步分离活性成分，并人工合成了分枝杆菌细胞壁中具有免疫增强活性作用的最小活性成分——胞壁酰二肽（muramyl dipeptide，MDP）[53678-77-6]（1），$C_{19}H_{32}N_4O_{11}$，分子量492[10]。现已合成了数百种衍生物，研究了构效关系，证明了其亲脂性衍生物6-*O*-mycolates及MDP-L-Ala-glycerol-mycolate有抗瘤性质，但无muramyl的L-Ala-D-Glu glycerol-mycolate有抗感染作用而无佐剂样作用，其分子中D异谷氨酰胺是免疫佐剂活性的最基本结构。近年来临床试验证明莫罗肽精（muroctasin）系胞壁酰二肽，通过赖氨酸与硬脂酸相连而成的衍生物，在抗肿瘤的辅助治疗中具有较好的前景。另外胞壁二肽的衍生物与乙型肝炎表面抗原（HBsAg）、白喉和疟疾疫苗、甾体激素或合成抗原等合用，可提高其免疫效力，开辟了更为广泛的应用前景。



(1)

随着对机体免疫调节机理的深入研究，一些来源于人体或动物组织的内源性免疫调节物质如胸腺激素、干扰素、转移因子及免疫球蛋白制剂开始进入临床使用，为免疫缺陷性疾病提供高效、低毒、更符合生理条件的治疗。

1970年Renoux发现了驱肠虫药左旋咪唑（levamisole）有调节细胞免疫的功能并成功地应用于临床，其后各国学者合成了一批新的免疫调节剂，如异丙肌苷（isoprinosine）、二乙胺基二硫代甲酸钠（二硫卡钠，ditiocarb sodium，DTC）、替洛隆（tilorone）、叠氮美克（azimexone）等，逐渐取代了第一代天然大分子免疫促进剂。

从天然物质中寻找免疫增强剂，多糖类物质的研究也是一个活跃的领域。多糖的化学结构较复杂，其组分单糖的品种及连接方式比蛋白质和核酸更为多样化，而且往往以糖蛋白或糖脂的结合形式存在，因此其分子构象和活性基团的位置可以千变万化，既保证了细胞表面抗原的特异性，也是细胞识别的标记分子。细胞间信息的产生、传递和感受都与细胞膜上多糖体的介导有密切关系，它们也是细胞表面对各种抗原、激素和药物的受体，参与细胞接触、转化和细胞周期的调节。

多糖类免疫活性物质有共性也有特性。一般说来，它们都是非特异性的免疫促进剂，分子量大者较分子量小者作用为强，水溶者较水不溶者为强。多糖类的免疫活性与分子构型有关，β构型在体内较α型不易被水解，活性也较强。各种免疫增强多糖的作用机理也不尽相同，如香菇多糖主要先活化T细胞，通过$T_h$作用于B细胞，而脂多糖（LPS）为B细胞佐剂，不依赖胸腺，在胸腺切除或无胸腺小鼠同样有效，它促进IgM生成较IgG和IgA更明显，如表1所示。

葡聚糖的β-1，3-结构方式具有兴奋巨噬细胞、增强细胞免疫和抗体形成的作用，可能是动物和植物界所有宿主防御机制的基本诱发基团，它既可使动物抗拒细胞、病毒、真菌、寄生虫及肿瘤的侵犯，也可使植物免遭病害，因此认为，β 1，3-葡聚糖能诱导所有生物机体产生具有

抗

**表1　具有免疫刺激作用的多糖**

（来自真菌、地衣及藻类）

| 名　称 | 主　键 | 分子量 |
|---|---|---|
| 酵母多糖(zymosan) | β-1,3 | 50～120000 |
| 香菇多糖(lentinan) | β-1,3 | 约500000 |
| 茯苓多糖(pachyman) | β-1,2 | |
| 新茯苓多糖(pachymaran) | β-1,6 | |
| 裂褶多糖(schizophyllan) | β-1,3<br>↓↑<br>β-1,6 | 约400000 |
| 云芝多糖(krestin,PSK) | β-1,4<br>↓<br>β-1,6 | 50～100000 |
| 地衣多糖(lichenan) | β-1,3<br>β-1,4 | 100～500000 |
| 昆布多糖(laminaran) | β-1,3<br>β-1,6 | 100～500000 |
| 异地衣多糖(isolichenan) | α-1,3<br>α-1,4 | 100～500000 |
| 石脐素(pustulan) | β-1,6 | 100～500000 |

微生物特性的“植物防御素（phytoalexins）”。所有微生物细胞壁都具有这种结构，因此葡聚糖具有广谱的免疫增强作用[11]。联邦德国 Wagner 认为，来源于高等植物的异质多糖比来源于低等植物者活性更高，更有开发前途。

## 3.2.　分　类

（1）微生物来源的粗制剂　如卡介苗（BCG）、短小棒状杆菌菌苗（CP）、溶血性链球菌制剂 OK-432、土壤丝菌制剂 NCWS。

（2）微生物来源的制剂　其化学结构比较明确，如胞壁酰二肽（MDP）、海藻糖二脂（trehalose dimycolate，TDM）、羟氨苯丁酰亮氨酸（bestatin，BTT）、灵菌素（prodigiosine）。

（3）多糖类物质　如葡聚糖（glucan）、香菇多糖（lentinan，LNT）、云芝多糖（Krestin）、裂褶多糖（schizophyllan）、甘露多糖（mannan）。

（4）人体或动物组织的生物制剂　如干扰素（interferon）、胸腺多肽（thymus peptides）、转移因子（transfer factor）、免疫核糖核酸（iRNA）、免疫球蛋白（immunoglobulin）。

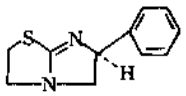
（5）化学合成药物　如左旋咪唑（levamisole）、异丙肌苷（isoprinosine）、二硫卡钠（ditiocarb sodium）、叠氮美克（azimexone）、莫罗肽精（muroctasin）、替洛隆（tilorone）、聚腺尿核苷（poly A：U）、聚肌胞核苷（poly I：C）。

（6）植物中的免疫调节活性成分　如黄芪、刺五加和人参的多糖，人参和三七的皂甙，堆心菊、细叶土青木香的内酯，千金藤、乌头中的生物碱，马兜铃酸（aristolochic acid）。

## 3.3.　药物性状及制备

### 3.3.1.　左旋咪唑

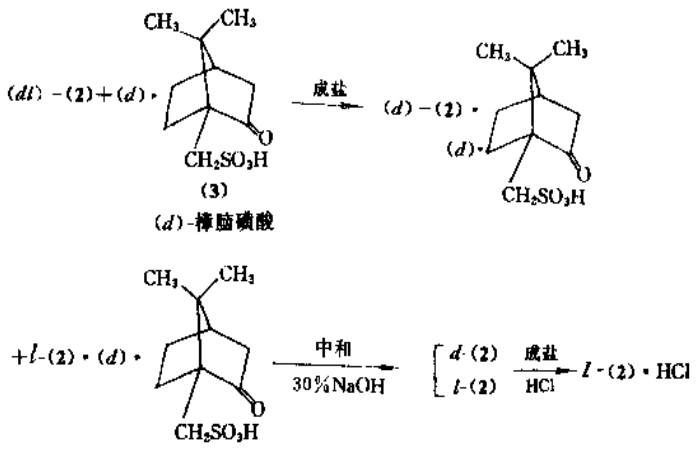
左旋咪唑（左咪唑，levamisole，L-tetramisol）[14769-73-4]（2），$C_{11}H_{12}N_2S$，分子量 204.31。L-（－）-2，3，5，6-四氢-6-苯基咪唑并[2，1-*b*]噻唑{L-（－）-2，3，5，6-tetrahydro-6-phenylimidazo[2，1，-*b*] thiazole}。商品名 Totalone。



（2）

为白色结晶粉末，几乎无臭。溶于稀醋酸、氯仿。熔点 60～61.5℃。$[\alpha]_D^{25}$　85.1°（$c$=10，氯仿）。其盐酸盐[16595-80-5]为白色或类白色无臭结晶性粉末。溶于水和甲醇，微溶于氯仿，几乎不溶于乙醇。熔点 227～229℃。$[\alpha]_D^{25}$　124°（$c$=0.9，水）。

制备方法[12]如式（1）所示。

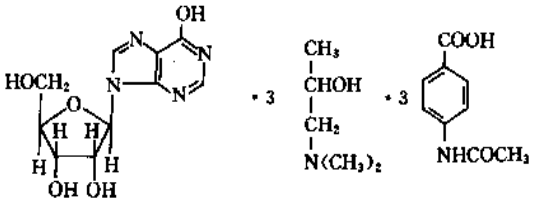



（1）

本品为广谱驱虫药，并具有免疫增强作用[13,14]。临床上常用于自身免疫病如类风湿关节炎的治疗和肿瘤的辅助治疗。一般剂量150～250mg/d，连服3日，休息11日，然后再进行下一疗程。

### 3.3.2. 异丙肌苷

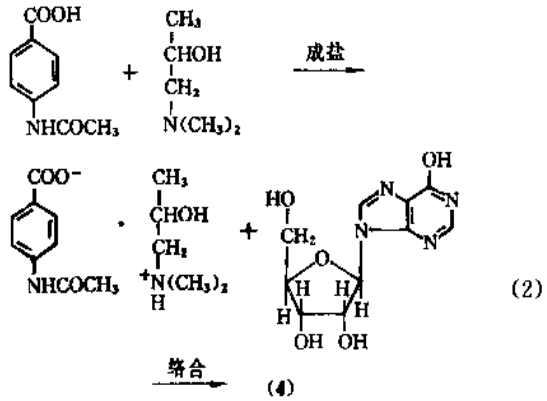
异丙肌苷（isoprinosine，inosine pranobex）[36703-88-5]（4），$C_{52}H_{78}N_{10}O_{17}$，分子量1115.26。肌苷、4-乙酰氨基苯甲酸及1-（二甲氨基）2-丙醇盐以1∶3∶3摩尔比结合而成的复合物｛inosine，mono［4-(acetylamino) benzoate］(salt)，compound with 1-(dimethylamino)-2-propanol (1∶3)｝。



(4)

为微黄色或无色粉末，易吸湿。熔点81～83℃。易溶于水。

制备方法[15]如式（2）所示。

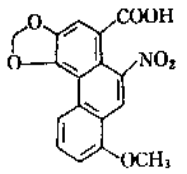


(2)

本品是一种有效的复合物，任何单一成分的效果均差或无效。具有增强细胞免疫功能的作用。治疗多发性口角炎、局灶性生殖器炎，效果显著。口服剂量：每次1～1.5g，2～3次/d。

### 3.3.3. 马兜铃酸

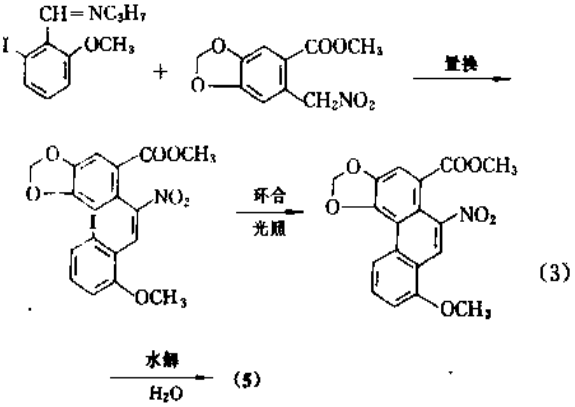
马兜铃酸（增噬力酸，木通甲素，aristolochic acid，aristolochin）[313-67-7]（5），$C_{17}H_{11}NO_7$，分子量341.29。8-甲氧基-6-硝基菲并［3，4-*d*］-1，3-二氧唑-5-羧酸｛8-methoxy-6-nitrophenanthro-［3，4-*d*］-1，3-dioxole-5-carboxylic acid｝。



(5)

为带光泽的棕色叶状结晶（二甲基甲酰胺-热水）。熔点281～286℃（分解）。$\lambda_{max}^{EtOH}$ 390，318，250nm（ε 6500，12000，27000）。能溶于乙醇、氯仿、乙醚、丙酮、乙酸、碱性溶剂，微溶于水，几乎不溶于苯及二硫化碳。

制备方法[16]如式（3）所示。

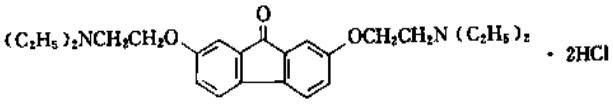


(3)

本品是马兜铃科植物马兜铃（*Aristolochia debilis* Sieb. et Zucc）种子和根的有效成分[17]。具有明显增强巨噬细胞的吞噬功能，提高机体抗菌能力及细胞免疫功能的作用。临床上用于治疗气管炎、肾炎及前列腺等疾病。尚可用于肿瘤病人因化疗或放疗引起的白细胞下降。口服剂量：每次0.15～0.3mg，3次/d，饭前服；或每日1次服0.6～0.9mg。

### 3.3.4. 替洛隆盐酸盐

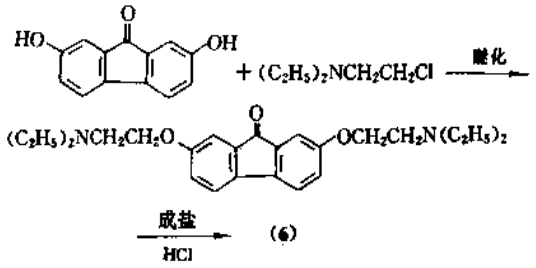
替洛隆盐酸盐（泰洛龙，tilorone hydrochloride）[27591-69-1]（6），$C_{25}H_{30}Cl_2N_2O_3$，分子量483.48。2，7-双［2-（二乙氨基）乙氧基］-9*H*-芴-9-酮盐酸盐｛2，7，-*bis*［2-(diethylamino) ethoxy］-9*H*-fluoren-9-one hydrochloride｝。



(6)

为桔黄色结晶（丁酮-甲醇），熔点235～237℃，$\lambda_{max}^{H_2O}$ 269nm（$E_{1cm}^{1\%H_2O}$ 1600），易溶于水。

制备方法[18]如式（4）所示。



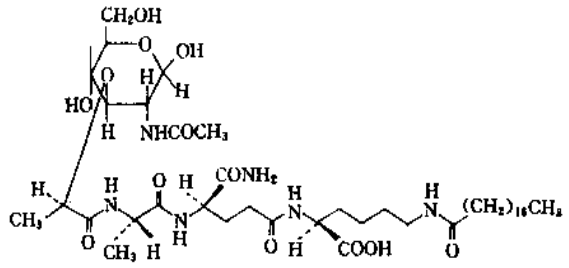

(4)

(6)

本品为抗病毒药，是可口服、广谱的小分子干扰素诱导剂，能增强机体的体液免疫功能，已用于治疗病毒性皮肤病及黑色瘤等。一般口服剂量：0.5g/d，可连服 7～10 天。

### 3.3.5. 莫罗肽精

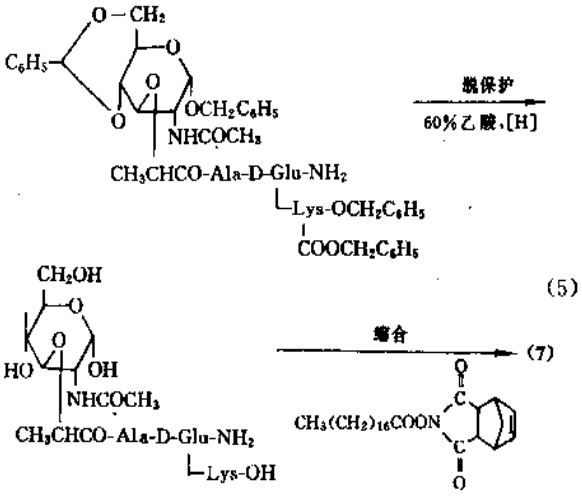
莫罗肽精[muroctasin，romutide，MDP-Lys(L18)][78113-36-7](7)，$C_{43}H_{78}N_6O_{13}$，分子量 887.12。$N^2$-[$N^2$-[$N$-($N$-乙酰胞壁酰)-L-丙氨酰]-D-$\alpha$-谷氨酰胺酰]-$N^6$-(硬脂酰)-L-赖氨酸{$N^2$-[$N^2$-[$N$ ($N$-acetylmuramoyl)-L-alanyl ]-D-$\alpha$-glutaminyl ] $N^6$-( 1-oxooctadecyl )-L-lysine}。



(7)

为无气味、无味的白色粉末，熔点 176～178℃，$[\alpha]_D^{20}$+24.9°（$c$=1，MeOH）。能溶于二甲基甲酰胺、甲醇及乙醇，几不溶于丙酮、乙腈、氯仿和水。

制备方法[19]如式（5）所示。

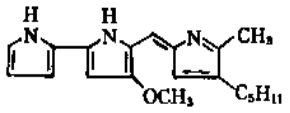



(5)

本品系胞壁酰二肽（MDP）的衍生物，具有较强的免疫调节活性，致热原性及致炎性较小[20]，目前，临床上主要用于接受化疗或放疗的继发性骨髓抑制，能有效的促进外周白细胞和血小板数目的增加。皮下注射剂量：200～400μg/d，连续用药 6 日。

### 3.3.6. 灵菌素

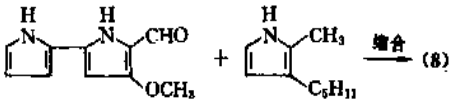
灵菌素（prodigiosine）[82-89-3](8)，$C_{20}H_{25}N_3O$，分子量 323.40。4-甲氧基-5-[(5-甲基-4-戊基-2$H$-亚吡咯-2-基)甲基]-2,2′-二-1$H$-吡咯{4-methoxy-5-[(5-methyl-4-pentyl-2$H$-pyrrol-2-ylidine) methyl ]-2,2′-$bi$-1$H$-pyrrole}。



(8)

为有光泽的棱形结晶（带有绿色反光的暗红色）。熔点 151～152℃（石油醚）。易溶于氯仿、溴仿、苯，溶于乙醇和醚，几乎不溶于水。碱性或中性溶液呈桔黄色，酸性溶液呈红色。$\lambda_{max}^{PrOH}$ 466nm（ε 43000）；336，280nm。其盐酸盐[112373-40-7]，品红色结晶。熔点 148.5～150℃（分解）。$\lambda_{max}^{i\text{-}PrOH}$ 540，294nm（ε 70700，10800）。

制备方法如式（6）所示。



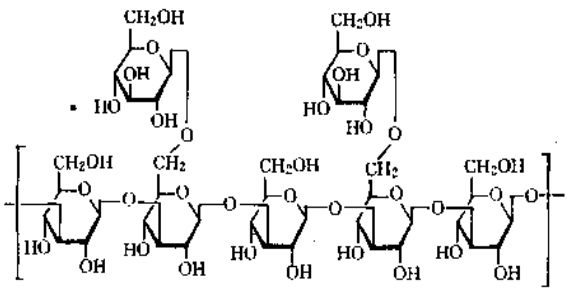

(6)

本品是灵色素杆菌 [*Chromobacterium Prodigiosum* (*Serratia marcescens*)] 产生的抗生素色素，可从菌体中分离获得[21]。并能从合成方法制得[22]。

该品具有激活机体非特异性免疫防御系统及增强免疫的作用。临床上可用于治疗慢性附件炎及盆腔炎，还可预防化疗及放疗引起的白细胞减少。

### 3.3.7. 香菇多糖

香菇多糖（lentinan，LC-33）[80738-42-7]（9），$(C_6H_{10}O_5)_n$，分子量约 500000。是 2$\beta$-1,6-吡喃葡糖连接主链 $\beta$-1,3-D-葡聚糖。



(9)

为白色粉末，熔点250℃（分解），溶于碱液、甲酸，微溶于热水及二甲亚砜，不溶于冷水、乙醇、乙醚、氯仿，吡啶及六次甲基磷酰胺。 $[\alpha]_D^{20}$ +13.5～14.5°（2% NaOH）；+19.5～21.5°（10% NaOH）。

本品是由食用蕈香菇［*Lentinus edodes*（Berk.）Sing］中分离提纯的中性多糖。具有抗癌作用[23]。对T淋巴细胞显示特异性增强作用[24]。治疗复发的乳腺癌、结肠癌和胃癌能明显延长存活期。静注剂量为0.5～5mg/d，每周两次效果为好。

### 3.4. 作用机制

Spreafico等[25]认为，非特异性免疫增强剂可能作用于：(a) 影响抗原的持续性、分布、表达和处理过程；(b) 影响免疫前体细胞的产生和分化；(c) 影响成熟免疫细胞的输送和更新；(d) 影响调节和效应分子的生成、释放和代谢；(e) 影响有关细胞（如嗜中性细胞、肥大细胞）及体液机制的数量、分布及功能；(f) 影响非免疫性的调节机理（如激素自稳机理）等。举例说明如下。

(1) 对巨噬细胞的作用　BCG和多糖类免疫增强剂能加强单核巨噬系统活力，激活巨噬细胞，从而增强其吞噬和溶菌能力，并促进白细胞间介素-1的产生，以增强T细胞功能。另外，免疫增强剂还能选择性地提高巨噬细胞杀伤肿瘤细胞及细菌的能力。活化的巨噬细胞还可通过膜受体加速清除血循环中的抗原抗体复合物。

(2) 对体液免疫的作用　多数免疫增强剂可加强机体对各种抗原的应答能力，促进B细胞分化为抗体形成细胞，有人认为这是通过增强$T_h$功能的结果。

(3) 对细胞免疫的作用　MDP可促进淋巴细胞转化和混合淋巴细胞反应，增强特异性玫瑰花结形成细胞；某些多糖类能增强迟发性超敏反应及移植物抗宿主等细胞免疫反应。

(4) 抗肿瘤及抗感染作用　BCG等治疗实验性肿瘤，可以抑制瘤细胞生长，减少转移，延长动物生存时间，其效果与肿瘤的抗原性强弱，宿主的免疫应答能力及注射BCG的时间和途径有关。一般对抗原性强的肿瘤、早期瘤内直接注射效果最好，甚至可使肿瘤完全消失，但在临床上的应用效果，到目前还未有肯定结论。左旋咪唑等合成药的抑瘤作用较弱，改变给药程序或与其他化疗药合并应用才有效。在感染病毒、细菌、真菌或寄生虫病早期，应用BCG及多糖类免疫增强剂，可加强机体抵抗力，保护动物免于死亡。这些作用与激活巨噬细胞，诱导干扰素和增强NK细胞活力有关。合成的小分子化合物抗感染作用不显著。

(5) 抗衰老作用　衰老与机体免疫功能减退有关。在老年鼠长期应用免疫增强剂，可对抗衰老引起的细胞免疫低下和抗体形成减少，并能减少肿瘤发病率，延长生命，其中以羟氨苯丁酰亮氨酸作用较明显[28]。

### 3.5. 临床用途

(1) 肿瘤辅助治疗　肿瘤的发生和发展与人体对肿瘤抗原的免疫反应不足有关，因此在手术、放疗和化疗之外，加以免疫刺激，可以提高肿瘤治愈率。黑色素瘤病人瘤内注射BCG或CP后半数有效，它们对白血病患者可延长平均生存率，亦用于肺癌、结肠癌、乳癌等辅助治疗，可对抗化疗药物引起的白细胞减少等副作用。多年来肿瘤免疫治疗的经验认为：(a) 对肿瘤引起的免疫缺损应有更敏感、更特异的检测方法；(b) 每个患者的免疫机能状态不同，治疗应区别对待；(c) 提高药物的选择性，并展对肿瘤相关抗原的疫苗或单克隆抗体研究；(d) 药物应能调节由肿瘤本身造成的免疫缺陷。

(2) 细菌或病毒慢性感染　机体免疫功能低下易于招致感染，而严重感染又能抑制免疫功能，使疾病反复发作，迁延不愈，形成恶性循环。应用免疫增强剂提高机体细胞免疫功能，增加抗体形成，有利于病情缓解，是防治慢性感染的有效途径。

(3) 免疫缺陷　对原发性或获得性免疫缺陷病如艾滋病等T细胞功能不足者可应用IL-2、胸腺素、转移因子等替代疗法，对先天性无丙球蛋白血症则可用丙种球蛋白治疗。由免疫机能减退所致早衰，应用免疫增强剂如传统扶正中药，也有一定裨益。

临床应用免疫增强剂时，应特别注意它们对免疫系统可能产生的不良影响，如药物是否有抗原性或过敏原性；微生物制剂如不吸收，长期滞留体内可影响单核巨噬系统功能甚至引起癌变。作为一个生物效应增强剂，在临床试验前要求了解：(a) 药物的化学结构或能稳定控制其化学质量；(b) 无致癌作用；(c) 无抗原性及过敏原性；(d) 应知其对免疫活性细胞的代谢、酶活力及蛋白合成的影响；(e) 其单独及合并用药时的药代动力作用。总之，应根据病人免疫功能缺损的不同情况，选择不同的药物及用药方案。没有一个万灵药能治好一切的病，但免疫治疗为这些顽症开辟了一条有希望的途径，前景应该是光明的[27]。

## 4. 免疫抑制剂

### 4.1. 概　述

免疫系统在调节机体自身稳定的过程中，既有兴奋的一面，也需要抑制不正常的或过度的免疫反应所造成的病理损害。T细胞、B细胞和巨噬细胞都有专司抑制作用的亚型细胞，直接或间接参与调节机体的平衡和统一。兴奋和抑制往往是相伴而存在的，免疫增强剂对某一反应或某一亚型（如Ts）细胞可能表现为抑制作用，而免疫抑制剂如只选择性作用于抑制性细胞，则引起整体免疫反应的增强，故二类药物有时也难以截然划分。目前所

谓的免疫抑制剂是指在治疗剂量下，可以在整体产生明显的免疫抑制效应的药物。

60年代初期就注意到一些抗癌药物能降低外周淋巴细胞，减少抗体生成，抑制机体免疫反应。硫唑嘌呤最初用于肾脏移植，对抗排斥反应，取得较好的效果，因此引起了人们对免疫抑制剂的重视。近年来，由于免疫学基础理论的迅速发展和免疫病理学的深入研究，对自身免疫病有了较深的认识，如系统性红斑狼疮、类风湿性关节炎、慢性活动性肝炎、甲状腺机能亢进及重症肌无力等临床上常见疾病的发病机理过去一直不明，因此诊断和治疗都缺乏有效措施。现知自身免疫病是机体在某些内因与外因的诱发下，加之遗传基因造成的易感性，使免疫系统对自身组织抗原产生了不正常的免疫反应，导致B细胞产生自身抗体，T细胞中介细胞毒，造成对自身组织细胞的杀伤与破坏。在这种情况下，应用免疫抑制剂往往能缓解症状，取得明显的疗效。

由于临床对免疫抑制剂的需要，已发展成为一类独立的药物。免疫抑制剂的研究经历了3个时期[28]：(a)对增殖细胞（如肿瘤、淋巴细胞）杀伤的药物，如环磷酰胺、硫唑嘌呤等；(b)淋巴细胞毒药物，如抗淋巴细胞血清（ALS）、L-天门冬氨酸酶、甾体激素、放射性照射等；(c)选择性的免疫抑制剂，只针对引起病理的免疫反应而不影响正常的抗感染或肿瘤监督功能的药物。70年代中期，瑞士Sandoz药厂从真菌 *Tolypocladium inflatum Gams* 的代谢产物中分离到一个含有11个氨基酸的环肽，命名为环孢素（ciclosporin，cyclosperin A，CsA），它是一个作用很强的免疫抑制剂，对骨髓的毒性较小。不少学者认为CsA能选择性作用于Th细胞，它干扰抗原或致裂原刀豆素A（Con A），植物血凝素（PHA）触发的T细胞激活过程，因此能中断T细胞的早期激活过程，对于已经激活的T杀伤性细胞则影响较小。CsA还能降低IL-1和IL-2的产生并抑制T细胞对IL-2的反应性，但却有利于Ts的产生。

CsA的选择性免疫抑制作用应用于器官移植，取得了满意的结果，降低了排斥反应，大大提高了成功率。综合各家报告，CsA处理的病人排斥现象的发生率只有17%，而传统疗法为54%。CsA应用后，感染发生率降低，而以往用糖皮质激素的病人很易发生菌血症、脓肿及肺部感染。临床用CsA有效的器官移植包括肾、肝、胰、骨髓、心脏及心-肺联合移植等，其中肾移植的1年存活率达80%以上。在过去不能进行器官移植的糖尿病患者，移植物存活率也达78%，是至今最有效的免疫抑制剂。在CsA取得巨大成功的启发下，各国学者纷纷寻找新的抗排异药。日本学者从 *Streptomyces tsukubanesis* 代谢产物中找到FK506，它的作用比CsA强100倍，短期给药即可长期延长大鼠心和肝的移植及患自身免疫病动物的存活时间，其肾毒性发生率较CsA为低。1989年起，在美国、日本等进行多中心临床试验。

从中国传统中草药中发掘有效的免疫抑制药也已取得可喜的进展，如青蒿素、雷公藤等的临床和药理研究都有一定成果，值得进一步深入研究。

## 4.2. 分　类

许多药物具有免疫抑制作用，但作用机理尚未明了，目前只能从类型上作粗略分类。

(1) 抗代谢药　如硫唑嘌呤（azathioprine）、6-巯基嘌呤（6-mercaptopurine）、甲氨蝶呤（methotrexate）、氟尿嘧啶（fluorouracil）、羟基脲（hydroxycarbamide）、阿糖胞苷（cytarabine）。

(2) 烷化剂　如氮芥（chlormethine），环磷酰胺（cylophosphamide）、苯丁酸氮芥（chlorambucil）、塞替派（thiotepa）、丙卡巴肼（procarbazine）、白消安（busulfan）。

(3) 抗生素　如放线菌素D（dactinomycin）、柔红霉素（daunorubicn）、博莱霉素（bleomycin）、环孢素（ciclosporin）。

(4) 肾上腺皮质激素类药　如泼尼松（prednisone）、地塞米松（dexamethasone）、氢化可的松（hydrocortisone）。

(5) 酶制剂　如门冬酰胺酶（asparaginase）。

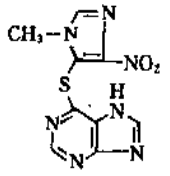
(6) 植物有效成分　如长春碱（vinblastin）、长春新碱（vincristine）、秋水仙碱（colchicine）、雷公藤甲素（triptolide）。

(7) 抗体　如抗淋巴细胞血清（anti-lymphocyte serum，ALS）、各种单克隆抗体（monoclonal antibodies）。

## 4.3. 药物性状及制备

### 4.3.1. 硫唑嘌呤

硫唑嘌呤（依木兰，azathioprine，imurel，imuran，AZP）[446-86-6]（**10**），$C_9H_7N_7O_2S$，分子量277.29。6-[(1-甲基-4-硝基-1*H*-咪唑-5-基)硫]-1*H*-嘌呤{6-[(1-methyl-4-nitro-1*H*-imidazol 5-yl)thio]-1*H*-purine}。

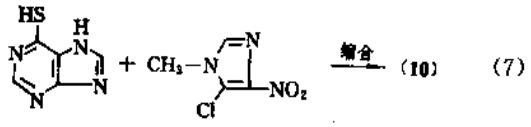


(**10**)

为淡黄色轻质结晶，无臭，味微苦。熔点243～244℃（分解）。$\lambda_{max}^{MeOH}$ 276nm，（ε 18200）；$\lambda_{max}^{0.1mol/L\ HCl}$ 280nm（ε 17300）；$\lambda_{max}^{0.1mol/L\ NaOH}$ 285nm（ε 15500）。能溶于稀氢氧化

钠液，微溶于水、乙醇、氯仿及稀无机酸液中，在浓碱液中分解。

制备方法[29]如式（7）所示。

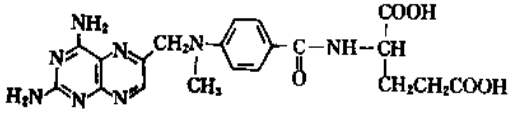


(7)

本品在体内分解为6-巯基嘌呤（6-MP）而发挥抑制T淋巴细胞作用，广泛用于风湿性关节炎、红斑狼疮等自身免疫性疾病，并已用于肾移植的抗排斥治疗药物之一。口服剂量：1～4mg/（kg·d）。用于器官移植，2～5mg/（kg·d）维持量[30]为0.5～3mg/（kg·d）。

### 4.3.2. 甲氨蝶呤

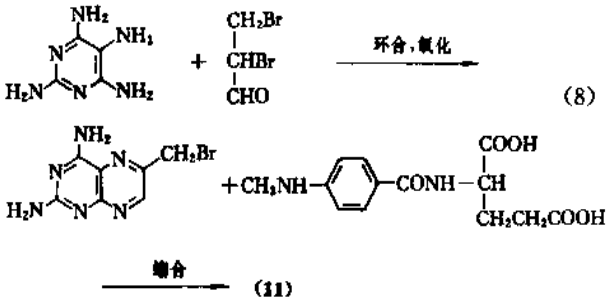
甲氨蝶呤（氨甲蝶呤，methotrexate，emtexate）[59-05-2]（**11**）$C_{20}H_{22}N_8O_5$，分子量454.46。*N*-[4[[2,4-二氨基-6-蝶啶基）甲基]甲氨基]苯甲酰]-L-谷氨酸{*N*-[4-[(2,4-diamino-6-pteridinyl)methyl]methylamino]benzoyl]-L-glutamicacid}。



(11)

为桔黄色结晶，从稀酸中得到结晶为单水合物，熔点185～204℃（分解，浴温热至160℃，插入样品）。$\lambda_{max}^{0.1mol/L\ HCl}$ 244，307nm；$\lambda_{max}^{0.1mol/L\ NaOH}$ 257，302，370nm。易溶于碱液，并可被分解，微溶于盐酸，几乎不溶于水、醇、氯仿和乙醚。应避光贮存。

制备方法[31]如式（8）所示。

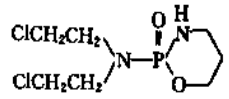


(8)

本品为叶酸拮抗剂，具有很强的免疫抑制作用，临床上主要用于多肌炎、多发性肉芽肿等自身免疫性疾病。口服剂量：每周10～15mg，于3日内分次连续服用，或2～5mg/d，分2～3次服用，7～14日为一疗程。静注用量：每次25～50mg，每周一次，显效减量为每月25～50mg。

### 4.3.3. 环磷酰胺

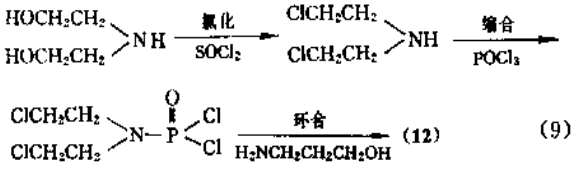
环磷酰胺（癌得星，cyclophosphamide，cytoxan，endoxan）[50-18-0]（**12**），$C_7H_{15}Cl_2N_2OP$，分子量261.10。*N*,*N*-双(2-氯乙基)四氢-2*H*-2-磷杂-1,3-噁嗪-2-胺2-氧化物[(*N*,*N*-*bis*(2-chloroethyl)tetrahydro-2*H*-1,3,2-oxazaphosphorin-2-amine 2-oxide]。



(12)

为白色结晶或结晶性粉末，无臭，味微苦。熔点51.5～52.5℃。一水合物熔点41～45℃。能溶于水，微溶于乙醇、苯、亚乙基二醇、四氯化碳及二噁烷，难溶于乙醚和丙酮，水溶液不稳定。（*R*）型熔点65～66℃。$[\alpha]_D^{25}$ +2.48°（*c*=10，甲醇），（*S*）型熔点67～68℃。$[\alpha]_D^{25}$ −2.46°（*c*=10，甲醇）。

制备方法[32]如式（9）所示。

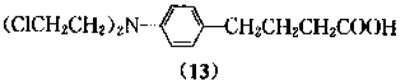


(9)

本品已是目前应用的各种免疫抑制剂中作用最强的药物之一，也是烷化剂免疫抑制剂应用最多的药物。临床除用于各种自身免疫性疾病外，还适用于器官移植时抗排斥反应。口服剂量：50～150mg/d，分2次服用，连服4～6周。静注用量：每次100～200mg，每日或隔日1次，连用4～6周。

### 4.3.4. 苯丁酸氮芥

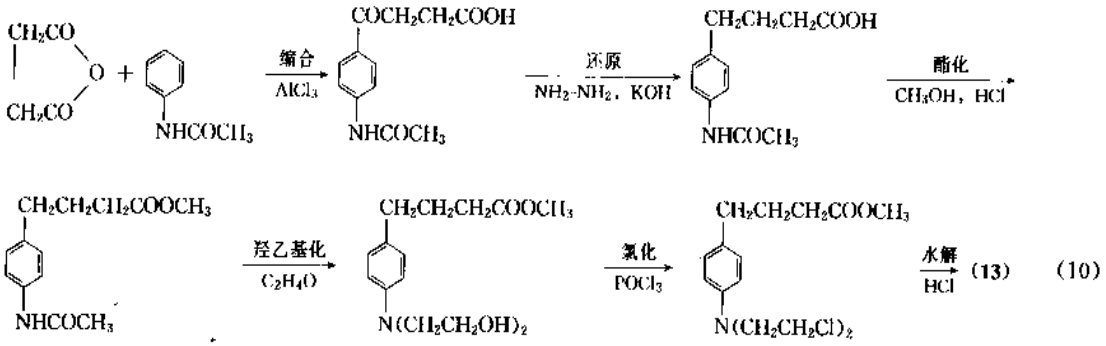
苯丁酸氮芥（瘤可宁，chlorambucil，leukeran）[305-03-3]（**13**），$C_{14}H_{19}Cl_2NO_2$，分子量304.23。4-[双(2-氯乙基)氨基苯丁酸{4-[*bis*(2-chloroethyl)amino]benzenebutanoic acid}。



(13)

为白色或淡黄色针状结晶，微臭。熔点64～66℃（分解）。$\lambda_{max}^{MeOH}$ 302，258nm。$\lambda_{min}^{MeOH}$ 281，225nm。能溶于碱液、乙醇、氯仿、丙酮和乙醚。阴凉密闭避光贮存。

制备方法[33]如式（10）所示。

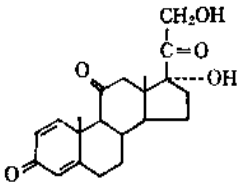



(10)

本品是烷化剂类中可口服的免疫抑制剂，免疫抑制诱导时间较长，对淋巴组织有较高的抑制作用，胃肠道反应比氮芥轻。临床上治疗韦格内氏肉芽肿及红斑狼疮有较好疗效。常用剂量：口服 3～6mg/d，早饭前 1h 或晚饭后 2h 服用，连服数周，待疗效或骨髓抑制出现后减量，总量一般为 300～500mg。

### 4.3.5. 泼尼松

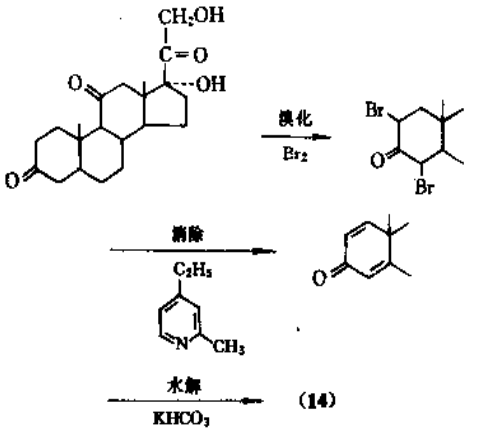
泼尼松（强的松，去氢可的松，prednisone）[53-03-2]（**14**），$C_{21}H_{26}O_5$，分子量 358.44。17$\alpha$，21-二羟基孕甾-1，4-二烯-3，11，20-三酮（17$\alpha$，21-dihydroxypregna-1，4-diene-3，11，20-trione）。




(**14**)

为白色或类白色结晶粉末。熔点 233～235℃（分解），$[\alpha]_D^{25}$ +172°（二噁烷），$\lambda_{max}^{MeOH}$ 238nm（ε 15000）。能溶于氯仿，乙醇，微溶于甲醇及二噁烷，几乎不溶于水。

制备方法[34]如式（11）所示。

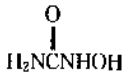



(11)

本品为人工合成的糖性皮质激素，经肝脏代谢为氢化泼尼松而作为免疫抑制剂治疗炎症、过敏及自身免疫等疾病，也用于器官移植。口服剂量：20～60mg/d，如疗效不显，可逐渐增至 100mg/d，维持量为 10mg/d。用于肾移植：一般术后 4mg/(kg·d)，维持量 10～20mg/d。

### 4.3.6. 羟基脲

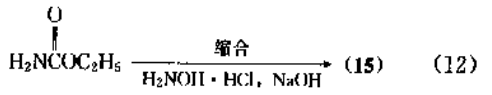
羟基脲（hydroxycarbamide，hydroxyurea，hedrea）[127-07-1]（**15**），$CH_4N_2O_2$，分子量 76.06。氨甲酰羟基胺（carbamylhydroxylamine）。




(**15**)

为白色针状结晶，无臭，无味。熔点 133～136℃（分解），易溶于水和热乙醇，微溶于冷乙醇，不溶于乙醚及苯。固体干燥状态较稳定，对热不稳定，室温久贮易分解，吸湿后更促进分解，水溶液不稳定。干燥，密闭及于阴凉处贮存。

制备方法[35]如式（12）所示。

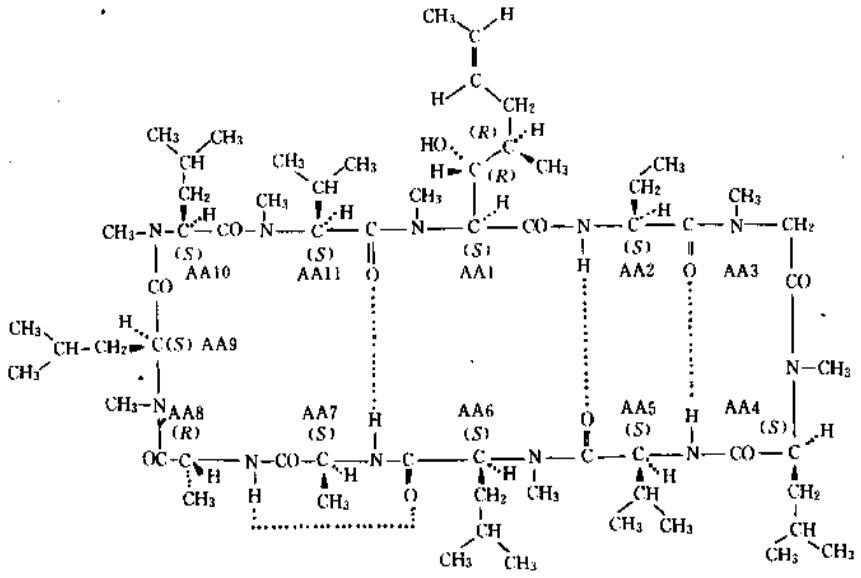



(12)

本品是核苷酸还原酶抑制剂，已试用于治疗免疫功能失调的疾病及恶性黑色素瘤等肿瘤病有效。

### 4.3.7. 环孢素

环孢素（山地明，ciclosporin，cyclosporin A，CsA）[59865-13-3]（**16**），$C_{62}H_{111}N_{11}O_{12}$，分子量 1202.63。环-[[(*E*)-(2*S*，3*R*，4*R*，)-3-羟基-4-甲基-2-甲氨基-6-辛烯酰]-L-$\alpha$-氨基丁酰-*N*-甲基甘氨酰-*N*-甲基-L-亮氨酰-L-缬氨酰-*N*-甲基-L-亮氨酰-L-丙氨酰-D-丙氨酰-*N*-甲基-L-亮氨酰-*N*-甲基-L-亮氨酰-*N*-甲基-L-缬氨酰]{*cyclo*[[(*E*)-(2*S*，3*R*，4*R*，)-3-hydroxy-4-methyl-2-methylamino-6-octenoyl]-L-$\alpha$-aminobutyryl-*N*-methylglycyl-*N*-methyl-L-Leucyl-L-Valyl-*N*-methyl-L-Leucyl L-



(16)

$$H\text{-MeBmt-Abu MeGly-MeLeu-Val-MeLeu-Ala-oBzl} \xrightarrow[\text{连接}]{\text{Boc-D-Ala-MeLeu-MeLeu-MeVal-OH}} \text{Boc-D-Ala-MeLeu-MeLeu-MeVal-MeBmt-Abu-MeGly-MeLeu-Val-MeLeu-Ala-oBzl} \xrightarrow{\text{脱保护}} H\text{-D-Ala-MeLeu-MeLeu MeVal-MeBmt-Abu-MeGly-MeLeu-Val-MeLeu-Ala-OH} \xrightarrow{\text{环合}} \textbf{(16)} \quad (13)$$

MeBmt=(4*R*)-4 [(*E*)-2-丁烯基]-4,*N*-二甲基-L-苏氨酸[(4*R*)-4-((*E*)-2-butenyl)-4-*N*-dimethyl-L-threonine]

Abu=L-2-氨基丁酸(L-2-amieobutyric acid)

Alanyl-D-Alanyl-*N*-methyl-L-Leucyl-*N*-methyl-L-Leucyl-*N*-methyl-L-Valyl]}。

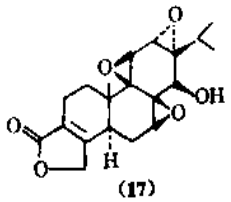
为针状结晶（丙酮），熔点 148～151℃，$[\alpha]_D^{29}$ −224°（$c$=0.6，氯仿），溶于甲醇、乙醇、丙酮、乙醚、氯仿、不挥发油，微溶于水。

本品是多孢木霉菌（*Trichoderma polysporum*）和柱孢霉菌（*Cylindrocarpon lucidum*）产生的代谢产物，已分离鉴定得 26 种，其中 A,C,G 等都有强的免疫抑制作用，A 种（**16**）已应用于器官移植于临床，由于经验的积累，治疗方案的改进，已成为器官移植的主要抗排斥药物，也可治疗自身免疫病。目前已实现如（13）式的全合成[36]。市场所售产品均由发酵生产[37]。

肾移植口服剂量：内服液 12mg/（kg·d），每两周减量 2mg/（kg·d），维持量，4mg/（kg·d）。宜以（**16**）血中浓度和临床症状，适当增减用量。骨髓移植口服剂量为 6～12mg/（kg·d），连续 3～6 个月后徐徐减量。

### 4.3.8. 雷公藤甲素

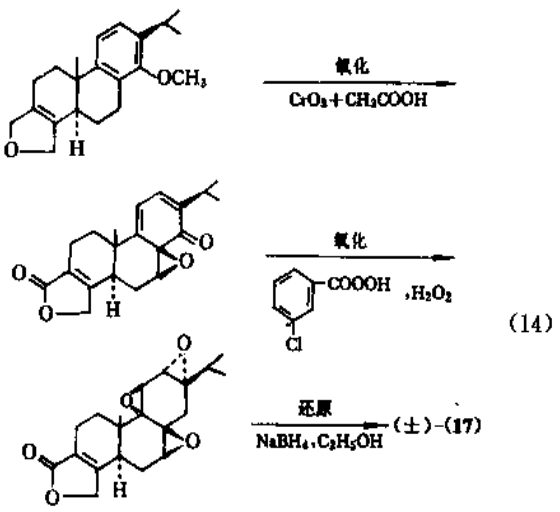
雷公藤甲素（雷公藤内酯醇，triptolide）[38748-32-2]（**17**），$C_{20}H_{24}O_6$，分子量 360.39。[3b*R*-（3b$\alpha$，4a$\alpha$，5a*S**，6$\beta$，6a$\beta$，7a$\beta$，7b$\alpha$，8a*S**，8b$\beta$）]-3b，4a，6，6a，7a，7b，8b，9，10-十氢-6-羟基-8b-甲基-6a-（1-甲基乙基）-三环氧乙烯并[4b，5：6，7：8a，9]菲并[1，2-C]呋喃-1（3*H*）-酮{[3b*R*-（3b$\alpha$，4a$\alpha$，5a*S**，6$\beta$，6a$\beta$，7a$\beta$，7b$\alpha$，8a*S**，8b$\beta$）]-3b，4a，6，6a，7a，7b，8b，9，10-decahydro-6-hydroxy-8b-methyl-6a-(1-methylethyl)-trioxireno[4b,5：6,7：8a,9]phenanthro[1，2-C] furan-(3*H*)-one}。其中*示相对构型。



(17)

为无色结晶（二氯甲烷-乙醚），熔点 227～228℃。$[\alpha]_D^{25}$ −154°（$c$=0.369，二氯甲烷），$\lambda_{max}^{乙醇}$ 218nm（ε 14300）。

本品系从卫矛科植物雷公藤（*Tripterygium wilfordii* Hook.*f*.）或昆明山海棠（*T.hypoglaucum* Hutch）的根中提纯的有效成分之一[38]。（**17**）消旋体的全合成也已完成[39,40]。如式（14）所示。




(14)

该品具有体液免疫抑制作用[41]，临床上用于治疗类风湿性关节炎、红斑狼疮、白血病及免疫性皮肤病。一般口服剂量：0.5～0.75mg/d，分 3 次服用[42]。

## 4.4. 作用特点

(1) 选择性　多数免疫抑制剂选择性不高，常可同时影响机体正常的免疫应答，因此长期应用可以降低机体对病原体的抵抗力，易于招致感染。另外，机体的免疫监督功能受抑制后易患肿瘤。发展新的选择性强的免疫抑制剂具有很大意义。环孢素 A 的发现是一突破，它对 T 细胞有较高的选择性，作用于 T 细胞激活早期，阻断 IL-1 受体的形成，抑制 IL-2 的合成和从 Th 释放。另一方面，CsA 激活并表达 Ts，抑制未成熟的 T 杀伤细胞。CsA 也作用于 B 细胞，抑制其抗体形成，这样就在抗排斥和自身免疫反应的几个重要环节上起到了针对性的作用[43]。

(2) 给药时间的影响　动物实验证明，免疫抑制剂的作用与抗原刺激的间隔时间和先后次序有很大影响。环磷酰胺在抗原攻击前给药，往往不表现抑制效应，反可增强细胞免疫(如迟发型超敏反应)和对某些抗原的抗体反应[44]。环磷酰胺对快速分裂的短寿抑制性细胞作用较强，如在抗原刺激前给药，抑制性细胞受阻，则免疫反应加强，如果调节该反应的前体细胞是长寿的，环磷酰胺就不表现免疫增强作用。

(3) 作用强度问题　免疫抑制剂抑制初次免疫应答的能力一般较再次免疫应答为佳。由于正在建立中的免疫应答较已经建立的免疫反应易于控制，这一现象似可解释免疫抑制剂为什么对自身免疫病的疗效不如抗排斥反应，自身免疫病在用药前异常的免疫反应早已建立，并造成病理损害。

(4) 动物种属差异　小鼠、大鼠和兔对甾体激素很敏感，而豚鼠、灵长类和人不敏感，现有研究工作多在敏感动物上进行，其结果难以推论及人。其次，同种动物不同的淋巴细胞亚型对甾体激素的敏感程度也不同，成熟的 Ts 细胞对激素不敏感，这点与环磷酰胺的作用似不相同。

理想的免疫抑制剂应是选择性强、作用快速、有效、停药后作用可逆，毒性低，不损伤免疫功能的药物。新的免疫抑制剂除上述环孢素和 FK506 外，其他真菌来源的免疫治疗剂新月环六肽（环免肽，cyclomunine，CyMu）在较高剂量（体外 5～10μg/ml，体内 12.5mg/kg）能抑制淋巴细胞转化率，延长肾和皮肤移植存活时间，而低剂量（体外 $10^{-6}$，$-10^{-3}$μg/ml，体内 500μg/kg 以下）能增强抗体应答，促进 Ts 功能，并加强干扰素的抗病毒能力。体内给药还能使胸腺髓质比例增加，提高循环中胸腺素水平，因此有较广泛的免疫调节作用。白细胞抑素(chalones) 已提出 10 余年，过去对它的细胞特异性、种属非特异性及无毒性的可逆性抑制作用持怀疑态度，近年在粒细胞和淋巴细胞中分出了 600u 和 1400u 的多肽，在治疗髓样白血病中有一定疗效，但量少，纯化困难，在人体应用不易。白细胞抑素的研究最近已有新的进展。单克隆抗体是选择性最高的免疫抑制剂，如将抗 Ia 抗体作为药物或毒物的载体，可在免疫调节中发挥巨大作用。对自身抗体的个体基因型单克隆抗体可用于自身免疫病。此外，改变药物剂型，如将免疫抑制剂装入脂质体 (liposomes)，被巨噬细胞吞噬后可选择性地影响巨噬细胞对抗原的处理，从而影响免疫反应。免疫抑制剂的研究正方兴未艾，希望能出现更多更好的诱导和调节抑制性细胞的药物。

## 4.5. 临床应用

(1) 器官移植　器官移植的关键问题是排异反应。自从组织分型 HLA（人白细胞抗原）匹配成功及器官保存技术发展以来，移植成功率已大大提高，但还需要药物抑制排异发生。1972 年以后，硫唑嘌呤与皮质激素的合并应用，使同种器官移植取得了很大进展，并辟了现代医学的新领域。目前，肾、心、肝、肺、骨髓、骨、角膜等的移植都已成功，尤其是自从环孢素 A 问世以来，不仅大大提高了肾和骨髓的移植成功率，而且副作用小，多毛、厌食、龈增生等副作用在停药后即消失。一些器官移植中心认为，环孢素 A 合并皮质激素的效果更好，可使肾移植的一年存活率提高为 83.5%，而硫唑嘌呤合并皮质激素仅 67%获得成功。

(2) 自身免疫病　对自身免疫病 (autoimmune disease) 的治疗目前仍以甾体激素、烷化剂和硫唑嘌呤单独或合并治疗为主。中国临床上应用雷公藤制剂及其有效成分治疗自身免疫病者日益增多。最佳的治疗方案和剂量需因人因病而异。大多数病人有自身抗体，在病变病

位（如肾小球基底膜、心瓣膜、关节及皮肤等）的微血管有免疫复合物沉积，造成组织损害。应用免疫抑制剂可减少自身抗体生成，清除炎症介质，改善和恢复脏器功能，有利于缓解症状，阻止病理损害的发展。自身免疫病有多种，可以用免疫抑制剂治疗的主要有类风湿性关节炎、系统性红斑狼疮、重症肌无力、肾病综合症、溃疡性结肠炎及慢性活动性肝炎等。

(3) 寄生虫病　环孢素A对实验性血吸虫病及疟疾均有效，可能通过宿主作用于血红蛋白酶，降低虫体蛋白水平，在抑制免疫的亚剂量下给药几次即有效；在感染同时给药效果最好[28]。环磷酰胺可增加小鼠血清补体$C_3$的合成；补体是免疫复合物的清除剂，在血吸虫病和疟疾感染时循环免疫复合物明显上升，加重病理损害，免疫抑制剂可清除这一病理过程。另一方面，抗疟药青蒿素有免疫抑制作用[45]，对某些自身免疫病也有效，其合成的衍生物蒿甲醚[46]可对抗鼠疟引起的红细胞免疫损害，清除致病性免疫复合物，保持红细胞膜的稳定性和受体功能，故也可用于其他免疫复合物病。

## 参考文献


[1] 李晓玉，药学学报，**22**(1)，75(1987)。

[2] 李晓玉，《药理学进展》，244页，人民卫生出版社，北京，1981年。

[3] 周金黄，生理科学进展，**14**(1)，6(1983)。

[4] 周金黄，药学学报，**19**(5)，321(1984)。

[5] Henderson, B. et al., *Trends. Pharmacol. Sci.*, **13**, 145 (1992).

[6] Ben Sasson, S. Z. et al., *J. Immun.*, **145**, 1127(1990).

[7] Kishimoto, T. et al., *Int. J. Immunopharmacol.*, **14**, 431 (1992).

[8] Goldstein, A. L. et al., "Immunological Aspects of Aging", p. 371, Marcel Dekker, New York, 1981.

[9] Denning, S. M. et al., *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A.*, **85**, 3125(1988).

[10] Lederer, E. J., *Med. Chem.*, **23**, 819(1980).

[11] Di Luzio, N. R., *Trends Pharmacol. Sci.*, **4**, 344(1983).

[12] Bullock, M. W. et al., *J. Med. Chem.*, **11**, 169(1968).

[13] Hadden, J. W. et al., *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **284**, 139 (1977).

[14] Schneiden, H., *Int. J. Immunopharmacol.*, **3**, 9(1981).

[15] DE 1965431(1971), Gordon, P. (Newport Pharma).

[16] Kupchan, S. M. et al., *J. Org. Chem.*, **30**, 3792(1965).

[17] 江纪武等编著，《植物药有效成分手册》，79页，人民卫生出版社，北京，1991年。

[18] US 3592819 (1971), Fleming, R. W. (Richardson Merrel).

[19] EP-A 21367(1981), Shiba Tetsuo (Daiichi Seiyaku).

[20] Tsubura, E. et al., *Arzneim-Forsch.*, **38**, 951(1988).

[21] Vogel, H., *J. Biochem. Biophys. Acta.*, **19**, 578(1956).

[22] Boger, D. L. et al., *J. Org. Chem.*, **53**, 1405(1988).

[23] Chihara, G. et al., *Cancer Res.*, **30**, 2776(1970).

[24] Maeda, Y. Y. et al., *Nature*, **229**, 634(1971).

[25] Spreafico, F. et al., in Hadden, J. W. (ed.), "Advances in Immunopharmacology", vol. 2, p. 745, Pergamon Press, Oxford, 1983.

[26] Florentin, I. et al., in Hadden, J. W. (ed.), "Advances in Immunopharmacology", vol. 1, p. 311, Pergamon Press, Oxford, 1981.

[27] Renoux, G., *Int. J. Immunopharmacol.*, **4**, 291(1982).

[28] White, D. J. G. (ed.), "Cyclosporin A", p. 5, p. 209, Elsevier, Amsterdam, 1983.

[29] US 3056785(1962), Hitchings, G. H., Elion, G. B. (Burroughs Wellcome).

[30] Chan, G. L. C. et al., *Pharmacotherapy*, **7**, 165(1987).

[31] Piper, J. R. et al., *J. Heterocycl. Chem.*, **11**, 279(1974).

[32] US 3018302(1962), Arnold, H. (Asta Werke AG Chemische Fabric).

[33] US 3046301 (1962), Philips, A. P. (Burroughs Wellcome).

[34] US 2897216 (1959), Eugene, P., Oliveto (Schering Corp.).

[35] Dreghenghi, R., in Newman, M. (ed.), "Organic Synthesis", vol. 40, p. 60, John Wileg & Sons, Inc., New York, 1960.

[36] Wanger, R. M., *Helv. Chim. Acta.*, **67**, 502(1984).

[37] US 4117118(1978), Harri, E., Ruegger, A. (Sandoz).

[38] 云南省植物研究所植物化学研究室及河南省医学科学研究所药理室，科学通报，**22**(10)，458(1977)。

[39] Lai, C. K. et al., *J. Org. Chem.*, **47**, 2364(1982).

[40] Richard, S. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **102**, 1200(1980).

[41] 张覃沐等，中国药理学报，**2**，128(1981)。

[42] 李瑞琳，舒达夫主编，《雷公藤的研究与临床应用》，中国科学技术出版社，北京，1989年。

[43] Britton, S. et al., *Immunol. Rev.*, **65**, 5(1982).

[44] Turk, J. L. et al., *Immunol. Rev.*, **65**, 99(1982).

[45] 沈明等，中国科学B辑，**10**，928(1983)。

[46] 李晓玉等，中国药理学报，**7**，471(1986)。


## 基本参考文献


1. 李晓玉，"免疫药理学"，载于杨藻宸等主编，《药理学总论》，467～488页，人民卫生出版社，北京，1989年。

2. 张罗修主编，《免疫药理学》，30～44页，上海医科大学出版社，上海，1990年。

3. 荣康泰编著，《免疫药理学概论》，94～178页，浙江科学技术出版社，杭州，1987年。

4. 周金黄、李晓玉、荣康泰主编，《免疫药理学进展：基础与临床》，31～43页，中国科学技术出版社，北京，1993年。

5. 陈新谦等编著，《新编药物学》，第13版，人民卫生出版社，北京，1992年。

6. 汪泽民等编著，《当代药物结构全集》，北京科学技术出版

社，北京，1993年。

7. 胡熙明等编著，《中国药物大全》，人民卫生出版社，北京，1991年。

8. Hadden, J. W. etal. (eds), "AdvancesinImmunopharmacology", Pergamon Press, Oxford, 1989.

9. Gilman, S. C., Rogers, T. J. (eds), "Immunopharmacology", The Telford Press, Galdwell, 1989.

10. Hadden, J. W., Szentivanyi, A. (eds), "Immunopharmacology Reviews", vol. 1, Plenum Press, New York, 1990.

11. Budavari, S. (ed.), "The Merck Index", 11th ed., Merck & Co., Inc., 1989.

12. Elks, J., Ganellin, C. R. (eds), "Dictionary of Drugs", Chapman and Hall Scientific Data Division, London, 1990.

13. Dollery, C. (ed.), "Therapeutic Drugs", vol. 1., p. 2, Churchill Livingstone, London, 1991.

miehuoji

# 灭 火 剂　Fire Extinguishing Agents

黄崇艺　北京市劳动保护科学研究所


**1. 火灾与灭火机理** …… 760
1.1. 火灾分类 …… 760
1.2. 灭火机理 …… 761
**2. 水及其添加剂** …… 762
2.1. 水 …… 762
2.1.1. 性质 …… 762
2.1.2. 灭火作用 …… 762
2.1.3. 应用范围 …… 762
2.2. 水的添加剂 …… 763
2.2.1. 润湿剂 …… 763
2.2.2. 增粘剂 …… 763
2.2.3. 冰点降低添加剂 …… 763
2.2.4. 流动性能改进剂 …… 763
**3. 泡沫灭火剂** …… 764
3.1. 分类和组成 …… 764
3.1.1. 分类 …… 764
3.1.2. 组成 …… 764
3.1.3. 主要性能指标 …… 764
3.2. 化学泡沫灭火剂 …… 764
3.2.1. 基本组成和性能 …… 764
3.2.2. 灭火作用和应用范围 …… 765
3.3. 蛋白泡沫灭火剂和氟蛋白泡沫灭火剂 …… 765
3.3.1. 组成 …… 765
3.3.2. 灭火性能和应用范围 …… 765
3.4. 水成膜泡沫灭火剂 …… 766
3.4.1. 组成与性质 …… 766
3.4.2. 灭火性能和应用范围 …… 766
3.5. 其他泡沫灭火剂 …… 766
3.5.1. 高倍数泡沫灭火剂 …… 766
3.5.2. 抗溶泡沫灭火剂 …… 767
**4. 液化气体灭火剂** …… 767
4.1. 二氧化碳灭火剂 …… 767
4.1.1. 性质 …… 767
4.1.2. 灭火性能 …… 767
4.1.3. 应用范围 …… 768
4.2. 卤代烷灭火剂 …… 768
4.2.1. 性质 …… 768
4.2.2. 灭火性能 …… 769
4.2.3. 应用范围 …… 769
4.2.4. 毒性与环境影响 …… 769
**5. 干粉灭火剂** …… 770
5.1. 分类和组成 …… 770
5.2. 性能指标 …… 770
5.3. 灭火作用和应用范围 …… 771
5.4. 金属火灾粉末灭火剂 …… 772
**6. 其他灭火剂** …… 772
6.1. 烟雾灭火剂 …… 772
6.2. 金属火灾液体灭火剂 …… 773
**附：灭火试验分级表** …… 773
**参考文献** …… 774
**基本参考文献** …… 774


火的利用是人类文明进步的标志，但同时火灾亦随之发生。火灾的控制和灭火一直受到人们的关注。水是应用最广也是最早使用的灭火剂，可扑灭许多固体物质或材料发生的火灾。随着科学技术的进步，出现了新的工业产品，如石油产品、塑料制品、化学合成材料、可燃金属等。扑灭这些产品发生的火灾，用水不能满足要求，就需要新的灭火剂。

水是人类长期扑救火灾最方便、最经济的灭火剂。为了提高水的灭火效率，人们对水的使用形态进行了研究，发现水的分散程度不同，其灭火效率和应用范围也不同。直流水、滴状水和雾状水就是现今用于灭火的几种主要形态。

在水中加入一些添加剂可改善灭火性能。用普通水扑救一些物质的深层火时，往往难以奏效，加入少量表面活性剂，降低水的表面张力，提高水润湿能力的润湿水；在扑救森林火灾时，普通水容易飘散，加入一些增粘剂，提高水的附着能力成为增粘水。在水中加入添加剂，降低水的冰点成为抗冻水；在水中加入添加剂以改善水的流动性，便于远距离输送，这就是“滑水”。

随着石油化学工业的发展，石油及其制品火灾增多。对于这类液体和气体燃料火灾，水的作用是很有限的，泡沫灭火剂、卤代烷灭火剂和干粉灭火剂就先后出现了。1900年，最初出现泡沫灭火剂，与后来的化学泡沫类似。随着表面活性剂技术的发展，引入各种表面活性剂为发泡剂，研究开发了一系列泡沫灭火剂，如蛋白泡沫、氟蛋白泡沫、水成膜泡沫、高倍数泡沫等。这些泡沫对于扑救非极性燃料如石油及其制品有较好的效果，但对于扑救极性燃料如醇、酮、醛、醚等火灾，由于这些物质的消泡作用，灭火效果很差。自本世纪30年代以来，开发出一系列抗溶泡沫。

作为第一个卤代烷灭火剂的四氯化碳，自30年代以来一直沿用多年。50年代，卤代烷1211和1301的开发和应用取得重要进展，而四氯化碳由于毒性大，60年代以后逐渐被淘汰。卤代烷灭火剂的应用，毒性和环境影响仍是人们十分关注的问题。

无机盐类粉末对火焰有熄灭作用是在19世纪末发现的。干粉灭火剂的研究与开发则是在本世纪30年代。首先开发使用的是以碳酸氢钠为基料的干粉，此后逐渐出现了碳酸氢钾、氯化钾、硫酸钾、甲氨酸钾等为基料的一系列干粉灭火剂。这些灭火剂只适用于扑救液体、气体和可溶化固体的火灾，不适用于一般固体物质火灾。50年代研究开发的磷酸铵为基料的干粉，成为适用于各类火灾的多用干粉灭火剂。

随着原子能工业的发展，需要有能对可燃金属火灾的灭火剂。由于这些金属的燃烧特点，水以及其他灭火剂均不适用。自30年代以后研究开发了一系列金属火灾粉末灭火剂和金属液体灭火剂TBM。

中国灭火剂研究开发起步是在60年代，通过30多年的努力，对上述这些品种的灭火剂，中国均已有生产。

就世界情况看，化学灭火剂中泡沫灭火剂约占销售量的55%，干粉灭火剂约占45%，卤代烷灭火剂只占很小比例。

## 1. 火灾与灭火机理

### 1.1. 火灾分类

根据物质的燃烧特性可将火灾分为四类[1]。这种分类法对于防火灭火，特别是对选用灭火剂扑救火灾有指导意义。

(1) A类火灾 指固体物质火灾，这种物质往往具有有机物性质，一般在燃烧时能产生灼热的余烬，如木材、棉、毛、麻、纸张火灾等。

(2) B类火灾 指液体火灾和可熔化的固体物质的火灾，如汽油、煤油、柴油、原油、甲醇、乙醇、沥青、石蜡火灾等。

(3) C类火灾 指气体火灾，如煤气、天然气、甲烷、乙烷、丙烷、氢气火灾等。

(4) D类火灾 指金属火灾，如钾、钠、镁、钛、锆、锂、铝镁合金火灾等。

美国和加拿大亦将火灾分为四类，A类火灾与D类火灾与中国分类相类似，但B类火灾是指易燃可燃液体、气体和油脂的火灾，C类火灾是指带电设备火灾。欧洲所用的火灾分类法与中国的分类法相同。

不同类别的火灾所选用的灭火剂见表1。

表1 灭火剂适用范围表

| 灭火剂 | 适用火灾范围 | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | A类 | B类 | | C类 | D类 |
| | | 非水溶性 | 水溶性 | | |
| 水及添加剂 | | | | | |
| 直流水 | ○ | × | × | | × |
| 滴状水 | ○ | × | × | | × |
| 雾状水 | ○ | | | | × |
| 润湿水 | ○ | | | | × |
| 增粘水 | ○ | | | | × |
| 泡沫灭火剂 | | | | | |
| 化学泡沫 | ○ | ○ | × | × | × |
| 蛋白泡沫 | ○ | ○ | × | × | × |
| 氟蛋白泡沫 | ○ | ○ | × | × | × |
| 水成膜泡沫 | ○ | ○ | × | × | × |
| 高倍数泡沫 | ○ | ○ | × | × | × |
| 抗溶泡沫 | ○ | ○ | ○ | × | × |
| 液化气体灭火剂 | | | | | |
| 二氧化碳 | | ○ | ○ | | × |
| 卤代烷1211 | | ○ | ○ | ○ | × |
| 卤代烷1301 | | ○ | ○ | ○ | × |
| 干粉灭火剂 | | | | | |
| 碳酸氢钠 | | ○ | ○ | ○ | × |
| 碳酸氢钾 | | ○ | ○ | ○ | × |
| 氯化钾 | | ○ | ○ | ○ | × |
| 硫酸钾 | | ○ | ○ | ○ | × |
| 氨基甲酸钾 | | ○ | ○ | ○ | × |
| 磷酸铵（多用） | ○ | ○ | ○ | ○ | × |
| 金属火灾灭火粉末 | × | × | × | × | ○ |
| 其他 | | | | | |
| 烟雾灭火剂 | × | ○ | × | × | × |
| TMB灭火剂 | × | × | × | × | ○ |

注：○表示适用；×表示不适用。

根据中国火灾分类原则，即根据物质的燃烧特性，未将带电设备火灾分为一类。电气火灾一般是由于电器故障造成高温、电弧或火花引燃周围物质形成的，因此，切断电源，撤除着火源后，即可按上述火灾分类处理。在未撤除着火源，进行带电设备火灾扑救时，应根据着火物质的性质，选择适当的非导电性的灭火剂并保护电气设备不受损害。

## 1.2. 灭火机理

燃烧是一种剧烈的氧化反应。燃烧必须具备的三个条件是可燃物、氧化剂和温度。对 C 类火灾，还必须有适当的链式反应以支持燃烧。因此又提出“燃烧四面体”（可燃物、氧化剂、温度和适宜的化学反应途径）来解释燃烧条件。

可燃物在燃烧反应中为还原剂。可燃物种类繁多，有天然物质，亦有合成材料和产品。在氧化反应中，均将形成更稳定的物质并放出热量。在日常生活中，接触最多的可燃物为碳氢化合物，在燃烧后生成二氧化碳和水。可燃物的物态有固态、液态和气态。

氧化剂即助燃剂，本身并不燃烧，它可为游离态，亦可为化合态。从化学反应看，在燃烧过程中，凡能使可燃物燃烧而本身还原的物质均为氧化剂。在一般燃烧过程中，氧化剂几乎都是来自空气中的氧。

仅有可燃物和氧化剂并不能发生燃烧，还必须有一定的点火能量，即燃烧的发生还要有一定的温度或热量。不同物质的点火能量不同，同一物质的点火能量又和它的分散状态有关，分散态比凝聚态的点火能量低。这说明为什么木屑或碎片比整块木材容易着火燃烧。着火所需的温度条件可能来自外界，也可能来自可燃物本身。明火、电火花，受热等是外部条件，由于堆放发热则来源于可燃物内部。

在具备上述燃烧三条件后，在某些情况下，还要有适当的化学反应，燃烧才能持续进行。链式反应就是这一条件。气体和易挥发液体燃料的燃烧可看作是链式反应过程，虽然有些机理至今尚不十分清楚[2]。

可燃的气体和蒸气受热后从大分子分裂为小分子，与能量较高的自由原子或自由基反应引起链式反应。其过程包括链的引发、链的传递和链的中止。分子互相碰撞和外部能量加入都可能产生自由原子或自由基从而引发链式反应。链的传递可分为直链反应和支链反应两种方式，后者会产生更多的自由基，因而反应更剧烈。自由基与器壁碰撞或某种能抑制自由基生成的物质的加入，均可实现链的中止。现以甲烷燃烧说明链式反应过程：

$$O_2+H^\cdot \longrightarrow OH^\cdot +O$$
$$CH_4+OH^\cdot \longrightarrow H_2O+CH_3^\cdot$$
$$O_2+CH_3^\cdot \longrightarrow OCH_2^\cdot +OH^\cdot$$
$$OCH_2^\cdot +O \longrightarrow HCO^\cdot +OH^\cdot$$
$$HCO^\cdot \longrightarrow H^\cdot +CO$$
$$CO+OH^\cdot \longrightarrow CO_2+H^\cdot$$
$$2OH^\cdot \longrightarrow H_2O+O$$
$$2O+M \longrightarrow O_2+M$$
$$CH_4+2O_2 \longrightarrow 2H_2O+CO_2$$

从上述反应式可以看出，维持甲烷燃烧链式反应的主要因素是 $H^\cdot$、$OH^\cdot$ 自由基和 O 自由原子。

不同类型火灾燃烧方式各不相同。A 类火灾需在固体被加热至一定温度或产生足够的可燃气体时才能燃烧，一般包括固体的热解、着火、热反馈过程。开始时是固体表面燃烧（有焰燃烧），放出热量并传给固体本身，进而引起内部燃烧或深层燃烧。其特点是内部灼热，反应速度和热损失速度均较慢。固体燃烧与分散度有关，分散度愈大，引燃愈容易，燃烧速度愈快。

B 类火灾发生于可燃液体表面，液体蒸气压愈高、闪点愈低，着火的危险性愈大。表面蒸气燃烧产生的热加热液体本身，受热液体中的轻组分上升，重组分下沉，产生更多的蒸气，燃烧持续进行。C 类火灾为气体扩散燃烧，可燃气体通过扩散与空气混合，当达到爆炸极限时，就可能出现瞬间燃烧而发生爆炸。B 类火灾和 C 类火灾均以链式反应维持稳定燃烧。

D 类火灾为金属燃烧。一些金属不仅在空气中迅速氧化，而且可与水、二氧化碳、碳酸氢钠干粉发生剧烈反应，甚至发生爆炸。

如上所述，燃烧必须要有可燃物、氧化剂、温度和适当的链式反应方可发生。因此，灭火实质上就是撤除其中的一个条件以终止燃烧反应。

降低燃烧物的温度（冷却作用），即将固体可燃物冷却至自燃温度以下，防止进一步热分解；将液体可燃物冷却至闪点以下，阻止大量蒸发达到灭火目的。用水灭火主要是冷却作用。

阻止氧化剂的供给（窒息作用），即阻止着火区的空气供给或稀释空气中的氧浓度达到灭火目的。用惰性气体如二氧化碳、氮灭火主要是窒息作用。

阻止可燃物的供给（隔离作用），即切断可燃物的来源，如关闭着火的气源阀门，转移尚未燃烧的可燃物质。此外，用泡沫灭火剂在燃烧的固体或液体表面形成一层泡沫隔离层使可燃物与火焰隔开。也都是隔离作用。

终止链式反应（抑制作用），即利用灭火剂使燃烧的链式反应终止达到灭火目的。卤代烷灭火剂对燃烧能起抑制作用。现以三氟一溴甲烷（1301）为例加以说明。

在火焰条件下，灭火剂分解并释放出溴原子：

$$CBrF_3 \longrightarrow CF_3^\cdot +Br^\cdot$$

$Br^\cdot$ 可与烃分子反应生成溴化氢：

$$R-H+Br^\cdot \longrightarrow R^\cdot +HBr$$

HBr 与 $H^\cdot$ 或 $OH^\cdot$ 自由基反应：

$$HBr+H^{\cdot}\longrightarrow H_2+Br^{\cdot}$$

$$HBr+OH^{\cdot}\longrightarrow H_2O+Br^{\cdot}$$

在此过程中，作为链式反应的载体 $H^{\cdot}$ 和 $OH^{\cdot}$ 不断地从火焰中被除去，而作为抑制剂的 HBr 不断产生。

与此相类似，干粉灭火剂亦具有抑制自由基作用。以 $NaHCO_3$ 为例，在火焰条件下：

$$NaHCO_3\longrightarrow CO_2+OH^{\cdot}+Na^{\cdot}$$

$OH^{\cdot}$ 和 $Na^{\cdot}$ 与火焰中的活性自由基 $H^{\cdot}$ 反应：

$$OH^{\cdot}+H^{\cdot}\longrightarrow H_2O$$

$$Na^{\cdot}+H^{\cdot}\longrightarrow NaH$$

生成的 NaH 又与火焰中的活性 $OH^{\cdot}$ 反应：

$$OH^{\cdot}+NaH\longrightarrow Na^{\cdot}+H_2O$$

因此，火焰中的 $OH^{\cdot}$ 和 $H^{\cdot}$ 自由基不断被除去，作为抑制剂的 $Na^{\cdot}$ 不断产生。这种情况，同样也适用于碳酸氢钾、氯化钾、硫酸钾和磷酸铵。

## 2. 水及其添加剂

水是最常见的灭火剂，应用时间最久也最广泛。这是因为水对 A 类火灾有良好的灭火能力，价格低廉，也容易得到。除了直接用水作灭火剂之外，为了改善其灭火性能，加入各种添加剂以满足不同的要求。

### 2.1. 水

#### 2.1.1. 性 质

水是一种重要的溶剂，可溶解多种无机和有机物质。在灭火时，通过溶解、稀释作用，可扑灭可溶于水的固体或液体的火灾。在水中加入添加剂，可改善灭火性能。

水可与多种物质发生化学反应，有些反应伴随有热的释放、可燃或有毒气体的放出，甚至发生燃烧、爆炸。水与碱金属（锂、钠、钾等）剧烈反应，放出氢气，发生燃烧和爆炸。与一些金属粉末如镁、锆、钛、铝和锌作用，水会发生缓慢反应，放出热量，引起燃烧，在高温下，这些反应会加剧。水还与氢化物、碳化物、过氧化物等多种化合物反应，放出热量和可燃气体。与磷化物、氯化物等反应，放出有毒气体。

水具有很高的热稳定性，在 1900℃以下，水的热分解可以忽略。在此温度以上，水可明显分解为氢和氧，在与高温的金属表面作用时，这一过程会加剧。

#### 2.1.2. 灭火作用

用水灭火首要的是其冷却作用。由于水具有较高的比热容和汽化潜热，当水作用于燃烧物体时，受热迅速汽化，吸收大量的热量。木材、纸张和棉麻制品等有机物，其燃烧热一般不大于 25000kJ/kg，因此 10kg 水足以吸收 1kg 上述物质燃烧放出的热量。A 类火灾主要依赖于固体表面热裂解生成可燃气体以维持燃烧。水的汽化吸收大量的热量使表面温度降低，从而降低可燃气体生成的速度，降低可燃气体的浓度，达到控制以至停止燃烧。

1kg 水从 0℃变成 100℃蒸汽，其体积膨胀达 1700 倍。大量水蒸汽覆盖于燃烧物的表面，置换空气，使氧浓度下降，对燃烧起窒息作用。

对可燃物的稀释，是水的又一种灭火作用。有些极性可燃液体可溶于水形成水溶液，当这些物质着火时，如果液体量不多，着火范围不大，可用水扑救。水的加入，使溶液中可燃物质的浓度下降，蒸气浓度下降，当下降到燃烧浓度以下时，火即自行熄灭。

水的另一功能是其冲击隔离作用。从高压水枪中射出的柱状水流，压力可达到几百至几千 kPa，具有较大的冲击力。当用这种水流冲击火焰时，可使火焰与燃烧表面隔开。用水扑救密度大于 $1g/cm^3$ 的液体燃料着火时，水浮于燃料表面，将燃料与火焰隔开。

#### 2.1.3. 应用范围

用水扑救火灾时，可以直流水、滴状水和雾状水三种形态应用。根据不同的火灾情况，采用不同形态的水，可得到满意的灭火效果。

以水泵加压从直流水枪中射出柱状水流称为直流水。直流水在未分散前，具有较高的压力和动能，线速度较大，有较远的射程和较强的冲击力。由于受重力和空气阻力的影响，射程较远时，一部分已呈分散形态。由开花水枪、自动灭火系统喷出的开花水流称为滴状水或开花水。这种水具有较好的分散性，水滴直径一般在 0.1mm 以上。由喷雾水枪、雾化喷嘴喷出的水称为雾状水，其水滴直径一般在 0.1mm 以下。

直流水和滴状水一般用于扑救 A 类火灾，适用于煤炭、木制物品、棉麻制品、纸张、橡胶和谷物等。由于直流水具有较大的冲击力和穿透力，能有效地控制火势，但可能冲散燃烧物，使着火面积扩大，且吸收热量的能力不及滴状水，所以用滴状水扑救 A 类火灾更为有效。

用直流水扑救带电设备的火灾时，须特别慎重，最好不用直流水。因为自来水或天然水均含一定量盐类，电阻率下降，射出的水流成为导电体，危及消防人员的安全。泄漏电流的大小与灭火用水的电阻率、带电设备的电压、水柱的长度和喷嘴的直径有关。

扑救 B 类和 C 类火灾须用雾状水。对于沸点在 80℃以上的可燃液体和可燃气体的小面积火灾，用雾状水扑救往往是有效的。对于大面积火灾，则效果不大。雾状水具有很大表面积，与火焰的接触面积大，吸热反应快，有利于燃烧表面降温，提高灭火效率。为了提高水的灭火效果，减少水用量，避免水渍损失，有些国家推广使用高压喷雾灭火技术。水以高压泵加压至 25MPa，从喷枪中喷

出，速度可达音速的三分之二，实现原子化，从而提高水的冷却效应、窒息效应和穿透能力。

有些金属和化合物与水发生化学反应，导致燃烧、爆炸或放出有毒气体，不能用水扑救这些物质的火灾。这些物质包括碱金属、部分金属粉末、氢化物和碳化物等。对于沸点低于 80℃、不溶于水的可燃液体火灾也不能用水扑救。

## 2.2. 水的添加剂

水中溶解少量添加剂可改善水的灭火性能。水的添加剂主要有润湿剂、增粘剂、冰点降低添加剂和改进流动性能添加剂。

### 2.2.1. 润 湿 剂

水是 A 类火灾的主要灭火剂，但由于水的表面张力大，对于一些固体物质，特别是疏水性物质如塑料、橡胶和合成纤维等浸润性差，影响水与燃烧物体的接触，不能有效地吸收热量，特别是对于深层燃烧，水难以渗入内部，影响灭火效率。在水中加入少量润湿剂成为润湿水，就可以改善灭火性能。这种润湿剂就是表面活性剂。

表面活性剂的分子由疏水基团和亲水基团两部分组成，溶于水时，亲水基团指向溶液内部，疏水基团指向空气，在溶液表面形成单分子层。于是水的表面张力下降，一般可达 0.04N/m，大大增加了水的润湿能力。表面活性剂的疏水基团为烷基、烯基、芳烃基等非极性基团。亲水基团有 4 类，即阳离子型（如季铵盐）、阴离子型（如磺酸盐、羧酸盐）、两性型（如分子中具有季铵基和羧基的内盐）和非离子型（如聚氧乙烯）。灭火用水的润湿剂主要是阴离子型和非离子型表面活性剂。

润湿水的应用与水相同，主要用于 A 类火灾，其限制也与水相同。使用时润湿剂以浓缩液按比例加入水中，配制浓度为 0.5～5%，可利用各种灭火设备扑救火灾。灭火经验表明，用润湿水比用普通水扑救同一条件的火灾，节约用水量达 20～40%，缩短灭火时间一半以上。

### 2.2.2. 增 粘 剂

在扑救 A 类火灾时，在水中加入增粘剂制成增粘水，可取得较好的灭火效果。

一般采用两种类型的增粘剂：一是有机凝胶剂，二是膨润土。将增粘剂加入水中形成稀的胶体溶液，增大水的粘度，提高水在固体表面的附着力，减少流失的无功水量，燃烧后形成的木炭层吸湿率降低，起保水、省水作用[3]。试验研究表明，增粘水的灭火性能只与粘度有关，与增粘剂的性质和结构无关。在粘度适当时，可缩短灭火时间，降低灭火用水量，比普通水的灭火效率提高近一倍。但粘度过大时，则灭火性能下降，且容易发生复燃。

上述两种增粘剂均与硫酸铵或磷酸铵结合使用。这些铵盐是良好的阻燃剂，与增粘剂一起附着于燃烧物的表面，能有效地阻止有焰或无焰燃烧。增粘水在扑救森林火灾时显示其优越性，并已得到应用[4]。

### 2.2.3. 冰点降低添加剂

水的冰点为 0℃，在寒冷地区，当气温达到零下时，就会发生冻结，用作灭火剂受到很大限制。为了克服这一缺点，往水中加入冰点降低添加剂，以满足寒冷地区应用的要求。

为了降低水的冰点，常用两种类型的添加剂。一类是无机盐类，主要有氯化钙、碳酸钾、醋酸钾、氯化锂等。氯化钙有较好的冰点降低作用，当其浓度达到 400g/L 时，冰点可下降至－50℃，因而得到广泛应用。但氯化钙对金属有腐蚀性。碱金属盐同样可起降低冰点作用，且腐蚀性较小。另一类是有机多元醇，主要有乙二醇、丙二醇、甘油和二甘醇等，也可降低水的冰点，如乙二醇在水中浓度达到 53%（体积）时，冰点为－40℃。这些多元醇虽可降低冰点，但浓度太高时，影响水的灭火性能，且有的多元醇（如乙二醇和二甘醇）有毒性，灭火用水系统应与饮用水源分开。

这种防冻水主要用于储藏室、仓库的自动喷水灭火系统以及饭馆、厨房的灭火系统中。采用无机钾盐作添加剂，除防冻外，对 B 类火灾还有一定的灭火能力。

### 2.2.4. 流动性能改进剂

在灭火过程中需要高流速、大流量的水流。消防用水往往通过管道或软管经过远距离输送到灭火地点。在水的输送过程中会造成压力损失。压力损失的原因，一是水与管道的摩擦，由摩擦造成的压力损失只占总压力损失很小一部分。这种压力损失可通过采用内壁光滑的管道、铺设时尽量减少折角来克服。二是水在管道中高速流动产生湍流，这是压力损失的主要原因。

试验研究表明，为了减小由于湍流引起的压力损失，在水中加入少量聚氧乙烯（0.1%），可改进流动性能。在相同压力损失的条件下，加入聚氧乙烯的水比不加的水，流量增加 50～70%，等于增加一条同样管道的输水能力。所以将这种水称为滑水或快速水。

聚氧乙烯易溶于水，使用十分方便。流动性能改进作用对淡水和海水有相同的效果。不过目前尚未获得广泛应用。

90 年代初，有一种 YZF❶ 新型灭火液面世。这是一种自由基型水溶液灭火剂，除含有乳化剂、润湿剂、渗透剂等之外，还引入能终止链式反应的物质。这种灭火液，保留了水、泡沫和卤代烷灭火剂的优点，克服了其缺点，从而成为可用于扑救 A、B、C 类火灾的水型灭火剂。

---

❶ YZF 意为抗溶药液。

## 3. 泡沫灭火剂

泡沫灭火剂是应用最广的一种灭火剂。泡沫的形成是在水中加入发泡剂和其他添加剂通过化学或机械方法使液膜分割成互相连接的小气泡。这是改进水的粘性，提高其灭火性能的又一种方法。

### 3.1. 分类和组成

#### 3.1.1. 分 类

按照泡沫产生的方法可分为化学泡沫灭火剂和空气泡沫灭火剂。化学泡沫是由酸性和碱性两种物质的水溶液混合时产生泡沫，一般气泡中充入二氧化碳气体。空气泡沫是由泡沫液与水混合在泡沫发生器中产生，气泡中充入的一般为空气。

按照发泡剂的类型和用途可分为蛋白泡沫、氟蛋白泡沫、水成膜泡沫、合成泡沫和抗溶泡沫。

按照发泡倍数可分为低倍数泡沫(20倍以下)、中倍数泡沫(20～200倍)和高倍数泡沫(200～1000倍)。中、高倍数泡沫属于合成泡沫类型。

#### 3.1.2. 组 成

泡沫灭火剂是多组分的混合水溶液，通常包含发泡剂、泡沫稳定剂、耐液(抗溶)性添加剂、助溶剂、抗冻剂等。

发泡剂是泡沫灭火剂的主要组分，其作用在于降低水的表(界)面张力，使水溶液容易形成泡沫。发泡剂有两类，一类是天然产物水解蛋白，另一类是各种合成的表面活性剂。灭火剂用的发泡剂要求临界胶束浓度小、发泡力强、表面张力小和水溶性好。

泡沫稳定剂的作用主要是增加泡沫表面的粘性，降低泡沫内气体的渗透性，从而延长析液时间。一些醇、醚和酰胺类化合物可用作泡沫稳定剂。

在用泡沫扑救水溶性可燃液体火灾时，由于溶解作用使泡沫遭到破坏。为了提高普通泡沫扑救水溶性液体火灾的能力，需加入一些耐液性添加剂以提高在极性燃料中的稳定性。用作耐液性添加剂的化合物有脂肪酸金属盐类、多糖等。

助溶剂和抗冻剂的作用在于保护泡沫灭火剂中的发泡剂和其他添加剂在使用温度范围内都能保持溶解，不致因温度变化而影响其性能。常用的助溶剂有醇、醚、某些酰胺和无机盐等。这些化合物同时具有冰点降低作用，增强泡沫的抗冻性能。

此外，在泡沫液中还加入一些防蚀剂和防腐剂。

#### 3.1.3. 主要性能指标

泡沫液的性能指标有密度，pH值、粘度、流动点、沉降物含量、混合液沉淀物含量、热稳定性、腐蚀率、混合比和发泡倍数等10项。泡沫的性能指标有25%析液时间、90%控制时间、灭火时间和回燃时间等4项。

在上述性能指标中，流动点是指泡沫液能保持流动状态的最低温度，是泡沫液贮存和使用的温度下限。混合比是指泡沫液用于灭火时与水混合的体积百分数。低倍数泡沫灭火剂常用3%型和6%型两种泡沫液，3%型是用3份泡沫液加97份水，6%型是用6份泡沫液加94份水分别配成泡沫灭火剂使用。25%析液时间是指从生成泡沫到析出25%(重量)液体所需的时间，是有关泡沫稳定性的指标，这个时间越长，则泡沫越稳定。90%控制时间是指从喷射泡沫开始灭火至90%燃烧面积被扑灭的时间，是灭火性能的重要指标。灭火时间是指从喷射泡沫开始灭火至火焰全部熄灭的时间。回燃时间是指一定量的泡沫在规定面积的火焰热辐射作用下，泡沫全部被破坏的时间。这是泡沫的热稳定性和抗烧性能的指标。回燃时间越长，泡沫的热稳定性越好。参考文献[5]对灭火泡沫的性能和要求作了评述。

### 3.2. 化学泡沫灭火剂

化学泡沫灭火剂是由两种不同物质的水溶液在互相混合时发生化学反应产生泡沫，并依赖自身的压力将泡沫喷射的灭火剂。这种灭火剂早期应用广泛。由于空气泡沫灭火剂技术的成熟，灭火效率高，价格便宜，使用方便，已逐渐取代了化学泡沫。所以，现在化学泡沫灭火剂主要是充装于小型灭火器，用于扑救初起小型火灾。

#### 3.2.1. 基本组成和性能

化学泡沫灭火剂由酸性物质(内剂)和碱性物质(外剂)所组成。酸性物质为无机酸或酸性盐类，常用硫酸铝。碱性物质为碳酸盐或酸式碳酸盐，常用碳酸氢钠。这两种物质配制成水溶液，按一定比例混合时，发生以下化学反应：

$$Al_2(SO_4)_3+6NaHCO_3 \longrightarrow 3Na_2SO_4+2Al(OH)_3+6CO_2$$

生成的二氧化碳，作为泡沫的填充气体，并给灭火器施放泡沫提供压力。

为了得到可用于灭火的泡沫，还须包含一些添加剂，这些添加剂都是溶于外剂中。首先需要有发泡剂。对于YP❶型化学泡沫灭火剂，发泡剂是水解蛋白。水解蛋白是以动物的蹄角粉、禽类的羽毛或植物的豆饼、菜籽饼等为原料，在碱液中蒸煮，然后中和、过滤，加入稳定剂和其他添加剂，制成泡沫液，有报道霞草也可作水解蛋白的原料[6]。外剂中水解蛋白的固体含量一般在10%以下。水解蛋白的成分主要为多肽、氨基酸和无机盐等。

对于YPB❶型化学泡沫灭火剂，发泡剂是合成表面

❶ YP意为泡沫药剂，YPB意为表面泡沫药剂。

活性剂，如碳氢表面活性剂、氟碳表面活性剂和有机硅表面活性剂等。

水解蛋白的原料丰富、加工过程简单、价格便宜，泡沫稳定性好，但泡沫僵硬发脆，流动性能差。合成表面活性剂生成的泡沫流动性能好，且有一定的热稳定性。

除了上述化学品外，还须加入其他添加剂，如水解蛋白的泡沫液需加防腐剂，合成表面活性剂泡沫液则无需加防腐剂。

化学泡沫灭火剂的技术性能应符合国家标准要求[7]。

#### 3.2.2. 灭火作用和应用范围

化学泡沫灭火剂适用于扑救小型 A 类、B 类（指油类）初起火灾。

这种灭火剂通过内剂和外剂水溶液的化学反应产生泡沫，并通过自身的压力喷射至着火表面，形成连续泡沫层。反应中生成的胶体氢氧化铝附着于泡沫颗粒的表面，使泡沫具有一定的粘性，增强稳定性和抗烧性。水解蛋白和合成表面活性剂本身不参与化学反应，只起发泡和稳定泡沫的作用。

对于 A 类火灾，由于泡沫具有一定的粘性和润湿性，容易附着于固体表面，起表面封闭和冷却作用，从而扑灭固体火灾。

对于 B 类（油类）火灾，由于泡沫的流动性，能迅速覆盖油类表面，形成一层“泡沫毯”，起冷却、阻止表面蒸发和隔离氧的作用。YP 型和 YPB 型普通泡沫灭火剂适用于非极性燃料火灾，不能用于扑救水可溶燃料火灾。YPD❶型多功能化学泡沫灭火剂则可适用于极性和非极性燃料的火灾。

化学泡沫灭火剂也是水型灭火剂，不能用于金属火灾、带电电器火灾和其他能与水反应生成有害气体物质的火灾。

由于化学泡沫灭火剂本身存在的缺陷，也由于空气泡沫灭火剂技术的发展，化学泡沫灭火剂在许多国家早已淘汰。70 年代中国禁止将化学泡沫灭火剂用于固定灭火装置，80 年代后期又开始禁止在小型灭火器上使用。

### 3.3. 蛋白泡沫灭火剂和氟蛋白泡沫灭火剂

蛋白泡沫灭火剂是以动植物蛋白质为原料经水解后加入稳定剂、抗冻剂、防腐剂等添加剂制成泡沫液，按一定比例与水混合，通过泡沫发生器吸入空气以产生泡沫的灭火剂。氟蛋白泡沫灭火剂是在上述泡沫液中加入氟碳表面活性剂组成的灭火剂[8]。由于泡沫中填充的是空气，所以称为空气泡沫灭火剂。

#### 3.3.1. 组　成

蛋白泡沫灭火剂由水解蛋白、稳定剂、防冻剂、防腐剂等组成。水解蛋白系天然两性表面活性剂，分子中既含阴离子羧基，又含阳离子氨基，具有发泡性能和泡沫稳定性能。稳定剂为金属离子，以 $Fe^{2+}$、$Zn^{2+}$效果最好，可改善灭火剂的发泡性能、25%析液时间和抗烧性能。防冻剂改善灭火剂在寒冷地区使用的性能，由于水解蛋白中含较高浓度的钠盐和铵盐，使冰点下降，一般不需另行加入防冻剂。如在高寒地区使用，可加适量的乙二醇、丁二醇等防冻剂。防腐剂可用苯酚、甲苯酚等防止水解蛋白在贮存过程中腐败变质。

氟蛋白泡沫灭火剂除了蛋白泡沫灭火剂所含的成分外，还含氟碳表面活性剂、碳氢表面活性剂和适当的溶剂。常用氟碳表面活性剂“6201”是以四氟乙烯的四聚体或五聚体为基体，再经苯酚醚化、磺化、中和制得。它们分别称为四氟乙烯四聚体对氧苯磺酸钠（$C_8F_{15}OC_6H_4SO_3Na$）和四氟乙烯五聚体对氧苯磺酸钠（$C_{10}F_{19}OC_6H_4SO_3Na$）。在它们的分子中同时含亲水基（$-SO_3^-$）、疏水基（$-OC_6H_4^-$）和疏水疏油基（$C_nF_{2n-1}-$）。在泡沫液膜表面上，亲水基指向水溶液，疏水基指向空气，而疏水疏油基在最外层。氟碳表面活性剂在泡沫液中的浓度很低，主要不是作发泡剂而是泡沫的增效剂。它的存在使蛋白泡沫的表（界）面张力显著下降，从而提高泡沫的疏油能力和流动性能。碳氢表面活性剂包括烷基磺酸钠、烷基萘磺酸钠等阴离子表面活性剂，其作用是促进表面张力降低，提高泡沫对燃料的乳化能力，减小泡沫的剪切应力，增强流动性能。溶剂有异丙醇、尿素等。“6201”微溶于水，但溶于醇与水的混合溶液中，通常将其制备为 40%水、30%异丙醇、30%的“6201”（重量比），称为“6201”预备液，并以这种溶液贮存使用。

#### 3.3.2. 灭火性能和应用范围

蛋白泡沫灭火剂和氟蛋白泡沫灭火剂的技术要求和灭火性能见表 2[9]。

蛋白泡沫灭火剂是应用最广的灭火剂之一。由于蛋白泡沫的稳定性好，可长时间起封闭作用，有良好的冷却、窒息和隔离作用，可防止复燃。蛋白泡沫灭火剂主要适用于扑救 B 类非极性燃料火灾，也适用于 A 类火灾，但不能用于扑救 B 类极性燃料火灾。对于不能用水扑救的火灾，如可燃金属和带电电器火灾，同样不能用蛋白泡沫扑救。

虽然蛋白泡沫在扑救石油火灾中得到广泛应用，但仍存在不少弱点，如泡沫流动性差、灭火时间长、抗燃料污染能力差、不能用于燃料液面下的喷射灭火、不能与干粉灭火剂联用。氟蛋白泡沫是在蛋白泡沫的基础上加入氟碳表面活性剂以克服上述弱点，改善了蛋白泡沫的灭火性能。流动性提高 1 倍，可迅速覆盖燃烧的油面，提高

❶ YPD 意为多功能表面泡沫药剂。

表 2 蛋白泡沫灭火剂和氟蛋白泡沫灭火剂技术指标和灭火性能

| 项目 \ 技术指标 \ 类型 | | 蛋白泡沫灭火剂 | | | | 氟蛋白泡沫灭火剂 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 植物蛋白型 | | 动物蛋白型 | | 6%型 | 3%型 |
| | | 6%型 | 3%型 | 6%型 | 3%型 | | |
| 密度（20℃），g/cm³ | ≥ | 1.11 | | 1.12 | 1.16 | 1.12 | 1.16 |
| pH值（20℃） | | 6.0~7.5 | 6.0~7.5 | 6.0~7.5 | 6.0~7.5 | 6.0~7.5 | 6.0~7.5 |
| 粘度（20℃），mPa·s | ≤ | 15 | | 15 | 50 | 15 | 50 |
| 流动点，℃ | ≤ | −5 | −5 | −10 | −10 | −10 | −10 |
| 沉降物，% | ≤ | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| 沉淀物，% | ≤ | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| 腐蚀率，mg/（d·dm²） | ≤ | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 |
| 90%控制时间，s | ≤ | 70 | 70 | 70 | 70 | 60 | 60 |
| 灭火时间，s | ≤ | 120 | 120 | 120 | 120 | 90 | 90 |
| 抗烧时间，min | ≥ | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 |

灭火速度。由于泡沫的疏油性质，不易受油类污染，可用于液面下喷射灭火。与干粉灭火剂联用，可取得好效果[10]。氟蛋白泡沫灭火剂的应用范围和限制与蛋白泡沫灭火剂相同。

## 3.4. 水成膜泡沫灭火剂

### 3.4.1. 组成与性质

水成膜泡沫（aqueous film forming foam）灭火剂简称为AFFF，美国以“轻水”为商标牌号出售[11]，是一种高效灭火剂。它是由氟碳表面活性剂、碳氢表面活性剂、泡沫稳定剂、溶剂等组成。

这种灭火剂所用的氟碳表面活性剂在结构与功能上和氟蛋白泡沫所用的相同，但要求其疏油能力更强，水溶液的表面张力更小，因而有更强的油面扩散能力。氟碳表面活性剂的分子结构一般包含氟代烃基（疏油疏水基）、季胺基（亲水基）和烃基（疏水基）。一种液体在另一种液体表面形成薄膜的条件取决于扩散系数$S$，如式（1）所示。

$$S=\gamma_f-\gamma_A-\gamma_i \qquad (1)$$

式中$\gamma_f$、$\gamma_A$、$\gamma_i$分别为下层燃料、上层AFFF溶液、燃料与AFFF之间的表（界）面张力。只有$S>0$方可成膜。为了进一步降低$\gamma_i$，提高膜的扩散性，加入碳氢表面活性剂Ninol [$C_{11}H_{23}CON(CH_2CH_2OH)_2$]可改进成膜性能。

水成膜泡沫灭火剂（6%型）的主要技术性能是：密度0.992g/cm³，pH值8.4，粘度4.8mPa·s，凝固点−3℃，表面张力$\gamma_A$ 0.016N/m，发泡倍数7.5，25%析液时间3.0min，90%控制时间25s，灭火时间40s，回燃时间>5min。

### 3.4.2. 灭火性能和应用范围

水成膜泡沫主要是通过泡沫和水膜双重作用实现灭火。当这种灭火剂喷射到燃料表面，由于泡沫的流动性好，迅速在燃料表面扩展，又由于泡沫的析液作用，在燃料表面形成一层水膜。氟碳表面活性剂分子中的亲油基指向油面，亲水基指向水膜，疏油疏水基则指向空气。泡沫析出的液体吸收油面的热量使其冷却，形成的水膜抑制燃料蒸发。所以这种灭火剂灭火效率高，灭火速度快。

水成膜泡沫灭火剂适用于扑救B类非极性燃料火灾。抗溶性AFFF也用于B类极性燃料火灾。由于其良好的流动性和封闭性，不仅适合于静止的平面火灾，也适用于流动的溢流火灾。这种灭火剂可用于液下喷射灭火，也可与干粉灭火剂联用。

由于水成膜泡沫的表面张力小，对固体物质有浸润性，因而也是A类火灾的良好灭火剂。

水成膜泡沫不能用于扑救与水反应的金属火灾，也不能用于扑救带电电器火灾。

## 3.5. 其他泡沫灭火剂

### 3.5.1. 高倍数泡沫灭火剂

高倍数泡沫亦称高膨胀（HiEx）泡沫，是一种大量小气泡的聚集体，是将泡沫液与水混合喷洒在发泡网（金属网或棉线网）上，混合液将网润湿形成连续液膜，利用鼓风机吹入空气或其他气体，从网眼中放出的大量泡沫。泡沫由发泡剂，稳定剂、溶剂、抗冻剂等组成。常用的发泡剂有十二醇硫酸钠和聚氧丙烯十二醇醚硫酸钠。前者的钙稳定性差，不耐海水，只能用淡水配制，称淡水型。后者既可用淡水也可用海水配制，称海水型。发泡剂所产生的泡沫不稳定，需加入泡沫稳定剂。常用月桂醇、十四醇等脂肪醇作稳定剂。发泡剂的低温溶解度一般都较低，需加入溶剂如甲基溶纤剂、道氏醇等。一些低级醇、酮类化合物也可作为溶剂和抗溶剂，与泡沫稳定剂配合使用，可起保持泡沫水分的作用，也起泡沫稳定作用。

高倍数泡沫灭火剂（YEGZ6B）的主要性能为：密度1.04g/cm³，pH值7.0～7.5，粘度10～15mPa·s，发泡倍数850～900，25%析液时间＞3min，90%控制时间30～40s，灭火时间45～55s。

这种灭火剂发泡量大，发泡倍数除依赖于发泡剂本身性质外，还依赖于鼓风的风速、网孔的直径和喷液装置的结构。一般单位时间的发泡量是低倍数泡沫的100倍。虽然其析液时间短，但因泡沫补充快，可迅速将着火面包围。由于泡沫的比重小，流动性好，可通过软管将泡沫输送至着火地点，并能充满着火的有限空间。因此，这种泡沫适用于扑救A类和B类非极性燃料火灾，特别是建筑物室内、矿井、地下设施等有限空间内的火灾，但不能用于扑救B类极性燃料、遇水反应金属和带电电器的火灾。对于油罐火灾，由于热气流能将泡沫吹散，灭火效果不佳。

新近研制的YETS型低、中、高倍数通用泡沫灭火剂，以合成表面活性剂为主要基料，加入一定的阻燃、抗烧、抗冻、稳泡、助溶等添加剂，组成泡沫浓缩液。使用时与水按不同比例混合，通过低、中、高泡沫发生装置，分别产生低、中、高不同倍数的空气泡沫。应用于不同类型的火灾，具有良好的灭火效果。

#### 3.5.2. 抗溶泡沫灭火剂

上述几种泡沫灭火剂都不能用于扑救B类极性燃料火灾，这是因为当这些泡沫与极性燃料接触时泡膜溶于极性燃料，泡沫遭到破坏，失去灭火作用。抗溶泡沫正是为扑救B类极性燃料火灾而研究生产的灭火剂。抗溶泡沫灭火剂主要有三种类型：金属皂型、凝胶型和改性水解蛋白型。金属皂泡沫是以水解蛋白为发泡剂，加入辛酸锌胺络合皂（金属皂）制成泡沫液，此时为匀相溶液。在灭火过程中，泡沫液与水混合，金属皂水解生成辛酸锌。辛酸锌既不溶于水也不溶于极性燃料，于是在泡膜上形成一层连续的固体微粒膜，增强了泡沫的抗溶性能。凝胶泡沫是以合成表面活性剂为发泡剂，加入触变性多糖制成泡沫液。多糖是一种生物胶，可溶于水，但不溶于极性溶剂中。与极性燃料接触时，立即形成凝胶沉淀，并在燃料表面形成一层凝胶薄膜，阻止泡沫在极性燃料中溶解。改性水解蛋白泡沫又称多功能氟蛋白泡沫，是在水解蛋白分子中引入氟碳化合物基团形成新的表面活性剂，可溶于水，但不溶于极性燃料。灭火时，在燃料表面形成一层粘稠的聚合物薄膜，防止上层泡沫与燃料接触。

以凝胶型抗溶泡沫灭火剂（YEKJ-6A）为例，其主要性能为：密度1.010～1.050g/cm³，pH值7.0～9.0，粘度＜1Pa·s，凝固点＜－3℃，发泡倍数7.0～9.0，25%析液时间≥4.5min，90%控制时间≤60s，灭火时间≤90s。

抗溶泡沫灭火剂适用于扑救B类极性液体燃料和非极性液体燃料火灾。金属皂型泡沫液在用水稀释时即产生沉淀，只能在灭火时通过比例混合装置与水混合使用，不能预混。凝胶型和多功能氟蛋白泡沫灭火剂则可以预混合后使用。这种泡沫灭火剂还适用于扑救A类火灾，但不能用于扑救与水反应的金属火灾和带电电器火灾。

## 4. 液化气体灭火剂

液化气体灭火剂是一些通过压缩可以液化的气体。主要有两类：一类是二氧化碳，它通过高浓度窒息燃烧达到灭火目的，是惰性气体灭火的典型实例。另一类是卤代烷灭火剂，它通过中断链式化学反应达到灭火目的，其灭火机理不同于上述各种灭火剂。气体灭火剂还有氮、氩等惰性气体，但很少应用。

### 4.1. 二氧化碳灭火剂

#### 4.1.1. 性　质

二氧化碳（$CO_2$）又称碳酸气，在常温常压下为无色无味的气体。固态二氧化碳又称干冰，为白色结晶物。二氧化碳以何种状态存在取决于温度和压力。在对二氧化碳进行定容压缩时，可达到临界点和三相点，临界温度为31.0℃，临界压力为7.4MPa，三相点的温度为－56.2℃，压力为0.5MPa。只有温度低于31.0℃时，二氧化碳才可被液化，液化所需的最小压力为7.4MPa。温度高于31.0℃，则不管压力多高也不能将二氧化碳液化。温度在31.0～－56.2℃范围内，为气液两相共存区，低于－56.2℃，二氧化碳凝结成干冰。在正常大气压下，温度为－78.4℃时，干冰升华为气体。二氧化碳为空气重量的1.529倍，熔解热为（－56.2℃）189.28kJ/kg，蒸发热（－78.4℃）577kJ/kg，比热容（0℃）0.147J/（kg·K）。

二氧化碳是一种化学性质不活泼的化合物，在一般情况下，不与其他物质发生化学反应，但在高温条件下，可与锂、钠、钾、镁、铝、钛等金属反应发生燃烧，放出大量热量。它与炽热的碳反应生成一氧化碳。二氧化碳溶于水，在常温常压下，1体积水约可溶解1体积二氧化碳，生成碳酸，使水溶液呈酸性。空气中含有低浓度二氧化碳时，人体生理无任何反应，浓度超过4%（体积）时，可引起不舒服感觉，不宜在此区域内长时间停留。

#### 4.1.2. 灭火性能

二氧化碳灭火主要是窒息作用，其次还有一定的冷却作用。当液化二氧化碳从灭火器的喷嘴喷出时，由于体积迅速膨胀，从环境吸热，并导致自身温度的下降。但与水相比，熔解热与蒸发热均小得多，因而冷却作用是很小的。

二氧化碳从液态变为气态，在常温常压下，体积膨胀约为500倍。由于它比空气重，可迅速覆盖燃烧表面并排除氧气，对燃烧起窒息作用。不同物质达到维持燃烧所需的极限氧含量是不同的。用二氧化碳排除氧气只有在达到该物质的极限氧含量以下才能达到灭火的目的。根据极限氧含量，通过式（2）可计算出不同物质的二氧化碳最低灭火浓度。

$$C=\frac{21-[O]}{21}\times 100\% \qquad (2)$$

式中 [O] 为极限氧含量。例如乙醇在二氧化碳-空气中维持燃烧的极限氧含量为13.0%（体积），计算出乙醇的二氧化碳最低灭火浓度为38%（体积），与实测值36%（体积）十分接近。实验研究表明，当二氧化碳浓度达到30～35%(体积)时，大多数物质的火灾都是可以扑灭的。

作为灭火剂的二氧化碳的技术要求列于表3[12]。

表3 二氧化碳灭火剂（液相）的技术要求

| 项目 | 技术要求 | |
|---|---|---|
| | 一级品 | 二级品 |
| 纯度，%（体积），≥ | 99.5 | 99.0 |
| 水含量，%（重量）≤ | 0.015 | 0.100 |
| 油含量 | 无油斑 | |
| 乙醇等其他有机物 | 无 | |

#### 4.1.3. 应用范围

二氧化碳灭火剂适用于A类、B类、C类和带电电器火灾，是一种易得、价廉的灭火剂。这种灭火剂是一种“清洁”的灭火剂，灭火后不会在现场留下残余物，也不会给现场的设备、仪器带来损害，因此适合于贵重、精密仪器设备灭火；由于它是不导电气体，可用于带电电器灭火；以自身压力释放灭火，不必充入其他气体增压。它的缺点是：灭火时需要高浓度，对人有窒息作用，在室内使用时要注意人员安全；贮存时要求用专用设备，如高压钢瓶或利用冷冻设备维持在低温（－17.8℃）和低压(2.1MPa)；由于这些都是高压容器，操作时应注意安全。

二氧化碳灭火剂可充装于手提式灭火器使用，亦可以专用的全淹没系统使用。为了克服高压二氧化碳灭火的缺点，有些国家正在推广低压二氧化碳灭火装置。

二氧化碳与燃烧金属可发生化学反应，因而不能用于钾、钠、铝、镁等金属火灾。对于自身能供氧燃烧的物质如硝化纤维、火药等的火灾，也不能用二氧化碳扑救。

### 4.2. 卤代烷灭火剂

#### 4.2.1. 性 质

卤代烷灭火剂又称“哈龙”(Halon)灭火剂，是低碳烷烃(主要是甲烷和乙烷)分子中部分或全部氢原子被卤素原子取代后生成的一系列化合物。由于这些化合物的化学名称书写复杂，为简化起见，将化学符号以数字代表。表示方法是，将化合物中的元素按碳、氟、氯、溴、碘顺序排列，氢不记入。再按各元素的原子数顺序排列，如无该元素则记为0，末位为0时不记。例如三氟一溴甲烷记为卤代烷1301。

几种卤代烷的主要性质列于表4，为便于比较，将二氧化碳的数据亦列入。

表4 一些卤代烷灭火剂的名称、代号及有关性质

| 性质 | 一溴甲烷 | 一氯一溴甲烷 | 二氟二溴甲烷 | 三氟一溴甲烷 | 二氟一氯一溴甲烷 | 四氟二溴乙烷 | 四氯化碳 | 二氧化碳 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 化学式 | $CH_3Br$ | $CH_2ClBr$ | $CF_2Br_2$ | $CF_3Br$ | $CF_2ClBr$ | $C_2F_4Br_2$ | $CCl_4$ | $CO_2$ |
| 卤代烷号 | 1001 | 1011 | 1202 | 1301 | 1211 | 2402 | 104 | |
| 分子量 | 94.94 | 129.39 | 209.84 | 148.93 | 165.38 | 259.82 | 153.82 | 44.01 |
| 沸点，℃ | 3.56 | 67.8 | 24.5 | -58 | -4 | 47.5 | 76.7 | -78.4 |
| 熔点，℃ | -84 | -88 | -80 | -160.5 | -165.5 | -110.5 | -22.9 | -56.2 |
| 汽化热，kJ/kg | 252.21 | | 121.8 | 118.8 | 132.6 | 104.7 | 194.90 | 577 |
| 熔化热，kJ/kg | 62.99 | | | | | | 16.38 | 189.28 |
| 升华热，kJ/kg | | | | | | | 212.07 | 573.73 |
| 临界温度，℃ | 191 | | 189.2 | 67 | 153.8 | 214.5 | 283.15 | 31.0 |
| 临界压力，MPa | | | 4.08 | 3.96 | 4.10 | 3.40 | 4.56 | 7.4 |
| 水中溶解度，g/100g | 0.1 | 0.9 | | 0.03 | | | | |
| 抑爆峰值，%（体积） | 9.7 | 7.6 | 4.2 | 6.1 | 9.3 | 4.9 | 11.5 | 32.0 |
| 灭火剂近似致死浓度，ppm | 5900 | 29000 | 54000 | 832000 | 324000 | 126000 | 28000 | 658000 |
| 分解产物近似致死浓度，ppm | 9600 | 4180 | 1850 | 14000 | 7650 | 1600 | 300 | 65800 |

表 4 所列卤代烷灭火剂，除卤代烷 1301 和 1211 外，其他都因毒性较大，使用受到限制。卤代烷 1301 由于常温下蒸气压较低，亦未得到广泛应用，实际上应用最多的是卤代烷 1211。

卤代烷 1211 和 1301 在常温常压下均为无色气体，液化后为无色透明液体。它们的临界温度高于二氧化碳，临界压力低于二氧化碳，比较容易液化。在常温时，它们的蒸气压均较低，且蒸气压随温度下降迅速下降，在使用时，这两种灭火剂均需充装氮气增压。

这两种灭火剂化学性质稳定，常温下一般不同其他物质发生化学反应。它们在水中的溶解度很小，但与水缓慢发生水解反应，生成卤氢酸，因而对金属有一定腐蚀作用。液态卤代烷对橡胶、塑料有一点溶胀作用。卤代烷 1211 和 1301 在温度超过 500℃时，发生热解，其灭火作用正是基于碳-卤链的分裂。分解产物主要是卤化氢、游离卤素和少量卤化碳酰（如 $COCl_2$、$COF_2$）。

### 4.2.2. 灭火性能

卤代烷灭火剂，灭火机理主要是抑制化学反应。在灭火条件下，卤代烷分解出卤素原子，它与碳氢化合物中的氢反应生成卤化氢。卤化氢分别与链式反应的自由基 $H^{\cdot}$ 和 $OH^{\cdot}$ 反应，使链式反应失去赖以维持的载体，在此过程中又不断产生卤素原子和卤化氢，与 $H^{\cdot}$ 和 $OH^{\cdot}$ 反应，从而使燃烧终止。

评价卤代烷灭火剂性能通常用抑爆峰值。抑爆峰值从实验测得。当向燃料—空气混合物中引入卤代烷灭火剂时，该体系的爆炸上限与爆炸下限的浓度范围会缩小。继续增加卤代烷至一定浓度时，爆炸上、下限重合。此时灭火剂的浓度称为抑爆峰值或峰值可燃性灭火剂浓度，在此浓度及以上时，该体系不能燃烧。表 4 列出几种灭火剂的抑爆峰值。与二氧化碳相比，卤代烷灭火剂的灭火浓度要低得多。

灭火剂卤代烷 1211 和 1301 的技术要求见表 5[13,14]。

**表 5　卤代烷 1211 和 1301 灭火剂的技术要求**

| 项　　目 | | 1211 | 1301 |
|---|---|---|---|
| 纯度，%（摩尔） | ≥ | 99.0 | 99.6 |
| 水分，mg/kg | ≤ | 20 | 10 |
| 酸性物（以 HBr 计），mg/kg | ≤ | 3 | 3 |
| 蒸发残渣，mg/kg | ≤ | 80 | 50 |
| 卤离子 | | 合格 | 合格 |
| 原灌装容器蒸气相中永久性气体（以空气表示），%（摩尔） | | | 1.5 |
| 悬浮物或沉淀 | | | 合格 |
| 色度 | | 合格 | |

### 4.2.3. 应用范围

卤代烷灭火剂的灭火机理虽与二氧化碳灭火剂不同，但在应用范围上基本上相同。它适用于 A 类、B 类、C 类和带电电器火灾。与二氧化碳相比，灭火剂用量小、灭火速度快、效率高。它们也是“清洁”的灭火剂，不会在灭火现场留下残余物，也不会损坏现场的仪器设备，由于不导电性质，可以用于扑救带电电器设备、飞机和车辆的发动机以及类似场所发生的火灾。由于灭火剂的蒸气压较低，一般均以氮气增压。卤代烷 1211 在 21℃为气体，但蒸气压只有 253kPa，沸点为 −3.9℃，以手提式灭火器使用时，用氮气加压至 584kPa，以液流喷射灭火，使用十分方便。卤代烷 1301 在 21℃时为气体，蒸气压为 1.5MPa，但随温度下降蒸气压迅速下降，例如在 −40℃时，蒸气压为 117kPa，因此也需用氮气增压。由于灭火剂的压力较高，使用时应注意操作安全。用卤代烷灭火剂扑救 A 类深层火时，可控制燃烧火势，但在灭火剂消散后，往往存在复燃的危险。用以扑救发动机火灾时，含卤代烷灭火剂的空气对发动机的性能有影响[15]。

卤代烷灭火剂可以手提式灭火器、推车式灭火器和固定式灭火系统使用。卤代烷 1301 主要用于全淹没系统，手提式灭火器较少。卤代烷 1211 手提式灭火器使用方便，也用于灭火系统。

不能用卤代烷灭火剂扑救的火灾有：自身包含氧化剂的燃料如火药、火箭推进剂、硝化纤维等；活泼金属如钾、钠及其共熔合金、镁、钛等；金属氢化物如氢化锂等。

### 4.2.4. 毒性与环境影响

随着卤代烷灭火剂的广泛应用，人们对其毒性进行了深入的研究。卤代烷的毒性涉及两种来源，即卤代烷蒸气本身和灭火过程中产生的分解产物。评价毒性通常采用近似致死浓度（approximate lethal concentration，ALCO），即在 15min 内不会导致试验动物死亡的最大灭火剂浓度，此值愈大，则毒性愈小。有关灭火剂及其分解产物的 ALCO 列于表 4。就灭火剂蒸气本身而言，卤代烷 1301 比二氧化碳的毒性小，而 1211 的毒性则比二氧化碳大。表中所列其他卤代烷的毒性均大于这两种卤代烷。人体接触卤代烷的试验研究表明，1301 浓度为 7%（体积），1211 浓度 2～3%（体积）对人体没有任何影响。当卤代烷 1301 的浓度达到 7～10%（体积），1211 为 3～4%（体积）时，人开始感到头晕，感觉迟钝。卤代烷 1301 的浓度超过 15%（体积），1211 超过 5%（体积）时，长时间接触有死亡危险。

卤代烷分解产物的毒性与卤代烷蒸气相比要高得多。分解产物主要是卤代氢、游离卤素和少量的卤化碳酰。分解产物的成分及其浓度与卤化烷的组成有关，也与着火空间的大小、燃烧面积、灭火前的预燃时间有关。为

了使分解产物保持在低浓度，灭火时间越早、施放灭火剂的速度越快越好。卤代烷分子中的卤-碳键的稳定性以氟最稳定，依次是氯和溴。卤代烷的毒性以氟化物最低，依次是氯化物和溴化物。

80年代后期，人们对卤代烷灭火剂对环境的影响颇为关注。因为卤代烷进入大气可造成高空臭氧层的破坏。1987年国际上签订的蒙特利尔议定书将卤代烷1211、1301和2402列为A类控制物质。它们的臭氧破坏潜能值(ODP)分别为：卤代烷1211为3.00，1301为10.00，2402为6.00，比起氟利昂系列要高得多。在随后的限量修正案中又规定，对上述三种物质要逐年控制产量，并在2000年之前停止生产。因此，研究开发能替代上述灭火剂的替代物，成为当务之急[16]。虽有一些卤代烷类或非卤代烷类的替代灭火剂出现，但要在ODP值、毒性、灭火效能等性能方面都能兼顾，还有一定困难。

## 5. 干粉灭火剂

干粉灭火剂又称干化学灭火剂，是一类易于流动的、具有灭火作用的固体细微粉粒。灭火效率最高，用量仅次于泡沫灭火剂。它们可分为普通干粉灭火剂和多用干粉灭火剂。金属火灾粉末灭火剂与干粉灭火剂有类似之处，亦在此处叙述。

### 5.1. 分类和组成

普通干粉适用于B类、C类火灾，故又称BC干粉。多用干粉适用于A类、B类和C类火灾，故又称ABC干粉。普通干粉所用的基料有碳酸氢钠、碳酸氢钾、氯化钾、氯化钠、硫酸钾等。多用干粉所用的基料有磷酸铵、硫酸铵及其混合物等。有报道用层状蛭石扑救液态烃类火灾[17]。除基料外，灭火剂中还需包含适当的添加剂。

添加剂的作用在于改善干粉的吸湿性、抗结块能力和流动性。干粉基料为无机盐类，为了制成干粉，需经破碎、研磨至粉粒的粒度分布为5～108μm范围，其平均粒径约为20～30μm。由于粉粒粒径小，比表面积很大，一般为2000～4000cm²/g。这样的粉粒，表面具有很强的吸附能力，能从空气中吸附水蒸气，使粉粒表面溶解、重结晶，在粉粒间形成"盐桥"，将粉粒互相连结起来，造成粉粒结块，失去流动性。

为了防止结块、改善流动性能，须加入适当的添加剂。添加剂有两类。一类是固体细微粉粒。将这种粉粒加入基料粉粒，经充分混合，附着于基料粉粒的周围，阻止基料形成"盐桥"，并对基料粉粒起"轴承"、润滑作用，既防止结块，也改善了流动性。这一类的代表物质是硬脂酸盐(钙、镁、锌等)。另一类是硅油。处理方法是先将硅油溶于汽油等溶剂中，在聚合催化剂存在下，与基料粉粒充分混合，聚合成硅氧烷，涂敷于基料粉粒的表面。硅氧烷分子中的极性端(硅氧端)指向极性基料粉粒表面，其非极性端(烷基端)指向空气，在粉粒表面形成一层疏水膜，改善流动性。常用的有甲基硅油和含氢硅油。

普通干粉灭火剂，按基料不同的特点如下。

(1) 碳酸氢钠为基料的钠盐干粉　过去是用硬脂酸镁作为促进流动的添加剂。这种干粉热稳定性差，不能同蛋白泡沫相容，可与水成膜泡沫(AFFF)相容。后来用硅油代替硬脂酸镁，可改善与蛋白泡沫的相容性能。

(2) 碳酸氢钾为基料的钾盐干粉　称紫钾盐干粉(purple K)，是由于灭火时灭火剂在火焰中呈显紫蓝色。钾盐干粉的灭火效率是钠盐干粉的两倍，对高压气体火灾特别有效，加工方法与硅油钠盐方法相同。

(3) 氯化钾为基料的干粉　是作为与蛋白泡沫相容的灭火剂而开发的，灭火效率大致与紫钾盐干粉相同。它特别适用于飞机失事火灾，缺点是有一定腐蚀性。

(4) 氯化钠为基料的干粉　其灭火范围与氯化钾干粉基本相同，但原料易得，成本更低，在采用先进工艺处理后，提高了其防潮能力，降低了腐蚀作用。不仅适用于B、C类火灾，也可用于扑救钠、镁、铝等D类火灾[18]。

硫酸钾为基料的干粉的灭火效率不及碳酸氢钠干粉，因而用途不多。

氨基甲酸钾(potassium carbamate)是尿素和碳酸氢钾的合成物($NH_2COOK$)，商品名monnex；其灭火效率高于碳酸氢钾干粉10～15%。由于价格昂贵，效率高于碳酸氢钾不多，因而应用受到限制，中国还没有正式生产。

这种干粉基料是磷酸一铵(MAP)，除了通常的促进流动和抗结块添加剂外，还包含一定量的硫酸铵、磷酸二铵或硫酸钾。MAP的含量不得低于80%，低于此含量，对A类和B类火灾的灭火效率下降。

多用干粉呈酸性，同碱性的碳酸氢钠干粉发生反应，应避免将这两种干粉混合，否则可能损坏灭火设备。甚至有时两种干粉的混合会引起手提式灭火器爆炸。

### 5.2. 性能指标

干粉灭火剂的技术性能决定其灭火性能和应用范围，有关技术性能如下。

(1) 松密度　是指干粉在自然充填(不受振、压)状态下，干粉质量与充填体积之比，是充填灭火设备时的重要参数之一。

(2) 比表面积　是指单位质量干粉粉粒表面积之总和，表示粉粒的分散程度，同干粉的灭火效率有密切关系。粉粒小，比表面积大，分散程度高，灭火时与火焰接触的面积增大，灭火效率提高。但比表面积过高，粉粒易受火场的气流影响，喷射的粉粒尚未到达火区就已被气流带走，不能发挥灭火作用。因此，干粉灭火剂的比表面积要求有一定的范围。

(3) 含水率　是指干粉中水分含量的质量百分数。

含水率高，会造成干粉压实、结块，流动性差，甚至会造成喷嘴堵塞，影响贮存和使用性能。

(4) 吸湿率　是指将一定量干粉置于指定的温度和湿度环境中，经过一定时间后，干粉吸湿增重的百分率。这是干粉抗湿能力的指标。吸湿率的大小会影响干粉的贮存性能和使用性能。

(5) 流动性　是指干粉在常压下的流动性能。一般用玻璃砂钟法或砂漏法测定。

(6) 针入度　是衡量干粉结块趋势的指标，是以一定重量的标准针垂直自由落入干粉，一定时间内所达到的深度来表示。针入度越大则结块趋势越小。

(7) 斥水性　是衡量结块趋势的另一个指标。是指干粉与水接触时的疏水性能。将干粉用水浸泡一段时间后，将容器倒置，观察水中干粉开始流动的时间，时间越短，斥水性越好。

(8) 低温特性　是衡量干粉在低温条件下的流动性能。将干粉在规定的低温下冷冻，将容器倒置，观察开始流动的时间，时间越短，低温流动性越好。

(9) 粒度分布　是指干粉灭火剂中不同粒径的粉粒所占的重量比例。粒度分布会影响干粉的流动、灭火性能。

(10) 充填喷射率　是衡量干粉灭火剂在实用时的流动性能的指标。将干粉充填于标准灭火器中，经震实后，用规定的二氧化碳钢瓶加压喷射，以喷射量与总量之比的百分率表示。

碳酸氢钠干粉灭火剂主要性能见表 6[19]。

**表 6　碳酸氢钠干粉灭火剂主要性能**

| 项　　目 | 技　术　指　标 |
|---|---|
| 松密度，g/cm³≥ | 0.85 |
| 比表面积，cm²/g | 2000～4000 |
| 含水率，%≤ | 0.20 |
| 吸湿率，%≤ | 2.00 |
| 流动性，s≤ | 8.0 |
| 低温特性，s≤ | 5 |
| 结块趋势 | |
| 针入度，mm≥ | 16.0（表面松散） |
| 斥水性，s≤ | 5 |
| 粒度分布，% | |
| 60 目以上 | 0.0 |
| 60～100 目 | 0.0～5.0 |
| 100～200 目 | 0.0～10.0 |
| 200～325 目 | 5.0～20.0 |
| 底盘 | 75.0～95.0 |
| 充填喷射率，%≥ | 90 |
| 灭火效能 | 3 次试验至少 2 次灭火 |

## 5.3.　灭火作用和应用范围

干粉灭火剂可能是所有灭火剂中最有效的一类灭火剂，其灭火作用主要是由于干粉粉粒捕获自由基，中断链式反应，从而抑制燃烧。对什么是干粉中抑制化学反应的物质，目前尚有争论。一种看法认为，捕获链式反应中自由基的是干粉中的金属原子[20]。例如，碳酸氢钾干粉在火焰中受热分解：

$$KHCO_3 \longrightarrow CO_2 + OH^{\cdot} + K^{\cdot}$$
$$K^{\cdot} + H^{\cdot} \longrightarrow KH$$
$$KH + OH^{\cdot} \longrightarrow K^{\cdot} + H_2O$$

从上面的反应可以看出，作为燃烧链式反应的载体 $OH^{\cdot}$ 和 $H^{\cdot}$，由金属原子钾捕获而消失，金属原子钾在最后的反应中得到再生。

另一种看法认为，捕获自由基的物质是碱金属氢氧化物。仍以碳酸氢钾为例，在受热后按下式分解，捕获自由基：

$$2KHCO_3 \longrightarrow H_2O + 2CO_2 + K_2O$$
$$K_2O + H_2O \longrightarrow 2KOH$$
$$KOH + H^{\cdot} \longrightarrow K + H_2O$$
$$KOH + OH^{\cdot} \longrightarrow KO + H_2O$$

通过以下反应，KOH 得到再生：

$$2K + O^{\cdot} \longrightarrow K_2O$$
$$K_2O + H_2O \longrightarrow 2KOH$$

以碱金属盐为基料的干粉的灭火性能，随以下顺序增强：锂、钠、钾。以卤化物盐为基料的干粉的灭火性能随以下顺序增强：氟、氯、溴。

有的干粉如甲氨酸钾，在火焰中存在“烧爆”现象，即粉粒受热爆裂，产生更微细的粉粒，增大与火焰接触的面积，从而提高灭火效率。

干粉分解时吸收热量，对火焰有一定的冷却作用。分解反应所生成的气体如水蒸气、二氧化碳等，稀释空气中的氧，对火焰有一定的窒息作用。但与上述抑制作用相比，这些作用是很微小的。

普通干粉灭火剂适用于 B 类（极性和非极性燃料）、C 类火灾，多用干粉灭火剂除了适用于 B、C 类外，也适用于 A 类火灾。扑救 B、C 类火灾时，干粉灭火剂主要用于可燃液体、高温下可熔化的固体、高压气体和石油天然气井喷火灾[21]。扑救一般固体如木材、纸张等 A 类火灾时，应使用多用干粉灭火剂。磷酸盐在高温下熔化形成一种玻璃状物，覆盖在燃烧物表面，起窒息作用。由于干粉灭火是靠化学抑制作用，对于火场面积较大，预燃时间较长或存在深层燃烧的情况下，用干粉灭火后，容易发生复燃。因此，干粉灭火剂应与水、泡沫等其他灭火剂联用，以取得更好的灭火效果[22]。

在与泡沫灭火剂联用时，干粉灭火剂可与氟蛋白泡沫、水成膜泡沫、多功能泡沫相容，灭火效果好。但它不

能与蛋白泡沫、高倍数泡沫灭火剂联用，因为干粉对这些泡沫有破坏作用。

扑救带电电器火灾时，干粉适用于变压器和油浸开关等，但不宜用于继电器和电器触点开关以及精密电器设备。因为干粉会留下残渣，其绝缘性能使电器停运，清扫干粉残渣可能损害精密设备的性能。

不能用干粉扑救的火灾有：自身能供氧的物质如硝化纤维的火灾；钾、钠、镁、铝等可燃金属的火灾；固体深层燃烧火灾等。

干粉灭火剂的基料都是无机盐类，如碱金属的碳酸盐、硫酸盐、磷酸盐、卤化物等，这些盐类本身及其分解产物都是无毒的。部分添加剂虽有一定毒性，但加入量很少。根据多年来的实用经验，尚未发现干粉灭火剂的毒性记录。但它是一种细微粉粒，长时间在高浓度粉尘中停留，会引起呼吸不舒服感觉。工业卫生标准规定，粉尘的最高容许浓度不得超过 10mg/m$^3$[23]。

干粉灭火剂可装入手提式灭火器、推车式灭火器、大型灭火车和固定式灭火系统设备中使用。一般以氮或二氧化碳等气体加压，将干粉从灭火器喷射出，以粉雾状态灭火。

### 5.4. 金属火灾粉末灭火剂

一些金属及其合金，如锂、钠、钾、镁、铝、钛、锆和钾钠合金，化学性质十分活泼，在适当条件下，同氧起剧烈的氧化反应，放出大量热，同水反应放出氢气，往往导致燃烧和爆炸。其中有些金属熔点低，在反应过程中熔化成液态，可能流动而使火灾蔓延。由于这些特点，上述各种灭火剂均不能满足扑救可燃金属火灾的要求，而采用金属火灾的专用灭火剂。

金属火灾粉末灭火剂有多个品种。与干粉灭火剂类似，其基料为固体物质，并破碎成一定粒度。基料成分为无机盐类或石墨，再加入其他添加剂以制成灭火剂。常用的灭火剂有以下几种。

(1) G-1 粉末 它是以石墨为基料并加入有机磷酸盐增塑剂为添加剂的粉末灭火剂，石墨是热导体，吸收燃烧金属表面的热，有助于降低表面温度。有机磷酸盐分解放出的气体，充满石墨粉末颗粒间的孔隙，使金属表面与大气中的氧隔开。这样，通过冷却和窒息作用达到灭火目的。它适用于几乎所有的可燃金属的火灾，使用时用铲子或勺子铺在燃烧金属上。

(2) Lich-X 粉末 这种粉末也是以石墨为基料，加入改进流动性能添加剂的灭火剂。灭火作用与 G-1 粉末相近。本来是开发用于扑救锂火灾，但也适用于其他可燃金属。使用时可用铲子或勺子铺洒，也可装入灭火器喷射。

(3) MET-L-X 粉末 它是氯化钠为基料的灭火剂，加入磷酸三钙以改进流动性能、硬脂酸盐以防潮、二氯乙烯聚合物以改善封闭燃料表面的性能。由于它的粘结性能好，可用于垂直表面灭火。它适用于几乎所有的可燃金属火灾，使用时可用铲子或勺子铺洒或以手提式灭火器或固定式灭火系统使用。

(4) Na-X 粉末 它是以碳酸钠为基料加入适当添加剂的灭火剂。由于含氯量低，腐蚀性小，可用于不锈钢设备周围的火灾。本来它的开发是用于增殖反应堆灭火，适用于钠、钾及钾钠合金火灾。由于它含有氧，不能用于其他可燃金属如镁的火灾。使用时，上述三种器材均可采用。

(5) Pyromet 粉末 它是由氯化钠、磷酸-铵或磷酸三钙、蛋白、白土以及防水剂所组成。它对钠和钙火灾有效，也适用于镁、铝火灾。

(6) TEC 粉末 TEC 是三元低共熔氯化物 (ternary eutectic chloride) 的缩写，是由氯化钾、氯化钠和氯化钡所组成。熔化后可隔绝空气，封闭金属表面，对镁火灾有较好的灭火效果。

(7) 干砂 干砂用于扑救可燃金属火灾已有多年，有较好效果。应用时必须保持干燥。在用干砂覆盖燃烧金属表面后不得搅动，直至全部冷却，否则，由于干砂含氧，一经搅动，可能导致更强烈的火灾。

## 6. 其他灭火剂

### 6.1. 烟雾灭火剂

这是中国研究开发的一种灭火剂。烟雾灭火剂类似于黑色火药，充装于特制的容器内。当发生火灾、环境温度达到 110℃时，其引火头盖上方的易熔合金熔断，头盖脱落。装在内部的引火线被点燃，并点燃内装的烟雾灭火剂，喷射出大量的惰性气体和烟雾。燃料表面上形成的一层浓密烟雾层，将表面封闭，阻挡上层空气向燃料表面输送，又阻挡燃料蒸气向上层空气扩散。烟雾层既有隔离作用，又有窒息作用。

烟雾灭火剂是一种深灰色粉末，组成如下 (%)[24]：硝酸钾 50.5，木炭 12.5，硫黄 3，三聚氰胺 26，碳酸氢钠 8。这些组分的作用是，硝酸钾为氧化剂，供给容器内燃烧所需的氧。木炭、硫黄和三聚氰胺为还原剂，亦即烟雾剂中的燃烧物质。碳酸氢钠为燃烧速度控制剂，控制燃烧反应缓慢进行，以免发生爆炸，使烟雾喷射持续一段时间，增强灭火效果。燃烧生成的气体，主要是氮和二氧化碳。烟雾灭火剂的主要性能指标和燃烧气体组成见表 7。

烟雾灭火剂适用于中小型可燃液体贮罐灭火。它安装于罐内，借助于浮漂装置随油面升降。灭火剂的用量取决于贮罐的直径和燃料的种类。灭火效果与罐顶开口的大小和液面的高低有关。贮罐直径为 16m 时，约需灭火剂 110kg。

表 7　烟雾灭火剂的性能和燃烧气体组成

| 项　　目 | 性　　能 |
|---|---|
| 水分，% | 0.6 以下 |
| 粒度 | 全部通过 140 目筛 |
| 燃速，s | 80～100 |
| 燃烧发气量，$m^3/kg$ | 0.25～0.3 |
| 燃烧气体组成，%（体积） | |
| $CO_2$ | 40.8 |
| $N_2$ | 44.3 |
| $O_2$ | 0.2 |
| CO | 7.5 |
| $NH_3$ | 0.4 |
| $CH_4+H_2$ | 4.6 |
| 其他 | 2.2 |

若罐顶开口面积较大和贮罐的液位较高，由于难于形成惰性烟雾层，灭火效果差。对于低沸点可燃液体，由于蒸发速度快，可燃蒸气容易穿过惰性烟雾层，在上层燃烧。

当贮罐发生火灾时，一般在 1min 内灭火剂就会喷射烟雾，2～3min 就可扑灭火灾。这是一种设备简单、灭火迅速、节省人力物力的灭火方法。但直径大于 16m 的贮罐或低沸点燃料贮罐不宜采用。

## 6.2.　金属火灾液体灭火剂

这种灭火剂的组分是偏硼酸三甲酯，缩写为 TMB，又称 7150 灭火剂。分子式为 $(CH_3O)_3B_3O_3$。这是一种无色透明的液体，熔点为－31.5℃，沸点为 122℃，闪点为 15.5℃。温度在闪点以上时，它可被明火点燃，持续燃烧。因此，它本身就是可燃液体。

TMB 受潮水解，生成甲醇和硼酸。受热发生两种反应：分解反应和氧化反应。分解反应如下式：

$$(CH_3O)_3B_3O_3 \longrightarrow (CH_3O)_3B+B_2O_3$$

氧化反应如下式：

$$2(CH_3O)_3B_3O_3+9O_2 \longrightarrow 9H_2O+6CO_2+3B_2O_3$$

这两种反应生成共同的产物硼酐（$B_2O_3$）。硼酐在金属燃烧的高温下熔化生成粘稠的玻璃状液体，在金属表面流动，覆盖金属表面并渗入金属缝隙中，形成保护层，起窒息作用。这个保护层还保护金属不再与水反应。用 TMB 灭火后，再用喷雾水或泡沫来冷却金属，可达到更好的灭火效果，但不得将金属冲散，否则会再次发生燃烧或爆炸。

TMB 适用于扑救镁、铝、镁铝合金、海绵钛的火灾，也可用于控制钾、钠及其合金的小型火灾，但大型火灾不适用。TMB 通常是充装于贮压式灭火器中，用空气或氮加压，不用二氧化碳加压，因为二氧化碳在 TMB 中有较大的溶解度。TMB 是可燃液体，在贮存、运输、使用时应注意安全。

## 附：灭火试验分级表[25,26]

表 A　A 类火灭火试验分级

| 级别代号 | 横向木条每层根数 根 | 纵向木条长度 cm | 引燃油盘 长×宽×高 cm | 金属支架 长×宽×高 cm |
|---|---|---|---|---|
| 3A | 3 | 30 | 40×60×10 | 30×90×25 |
| 5A | 5 | 50 | 60×60×10 | 50×90×25 |
| 8A | 8 | 80 | 90×60×10 | 80×90×25 |
| 13A | 13 | 130 | 140×60×10 | 130×90×25 |
| 21A | 21 | 210 | 220×60×10 | 210×90×25 |
| 34A | 34 | 340 | 350×60×10 | 340×90×25 |
| 55A | 55 | 550 | 560×60×10 | 550×90×25 |

表 B　B 类火灭火试验分级

| 级别代号 | 油盘面积 $m^2$ | 油面离沿口距离 mm |
|---|---|---|
| 1B | 0.2 | 80 |
| 2B | 0.4 | 80 |
| 3B | 0.6 | 80 |
| 4B | 0.8 | 80 |
| 5B | 1.0 | 80 |
| 6B | 1.2 | 80 |
| 7B | 1.4 | 80 |
| 8B | 1.6 | 80 |
| 9B | 1.8 | 80 |
| 10B | 2.0 | 150 |
| 12B | 2.4 | 150 |
| 14B | 2.8 | 150 |
| 16B | 3.2 | 150 |
| 18B | 3.6 | 150 |
| 20B | 4.0 | 150 |
| 24B | 4.8 | 150 |
| 30B | 6.0 | 150 |
| 35B | 7.0 | 200 |
| 45B | 9.0 | 200 |
| 65B | 13.0 | 200 |
| 90B | 18.0 | 200 |
| 120B | 24.0 | 250 |

表 C　灭火剂扑救 A 类火的能力

| 级别代号 | 干粉 kg | 水或泡沫 L |
|---|---|---|
| 3A | 1 | |
| 5A | 2～3 | 6～7 |
| 8A | 4～5 | 9 |
| 13A | 6～8 | |
| 21A | 10 | |

表D 灭火剂扑救B类火的能力

| 级别代号 | 干粉 kg | 卤代烷 kg | 二氧化碳 kg | 泡沫 L |
|---|---|---|---|---|
| 1B | | 0.5 | 2 | |
| 2B | 1 | 1 | 3 | 6 |
| 3B | | | 5 | |
| 4B | | 2 | 7 | 9 |
| 5B | 2 | | | |
| 7B | 3 | | | |
| 8B | | 4 | | |
| 10B | 4 | | | |
| 12B | 5 | 6 | | |
| 14B | 6 | | | |
| 18B | 8 | | | |
| 20B | 10 | | | |

以上4表取材于：

1) 国家标准GB 4351—84《手提式灭火器通用技术条件》；

2) 国家标准GB 8109—87《推车式灭火器性能要求和试验方法》。

## 参考文献


[1] GB 4968—85《火灾分类》。

[2] Morris, R. A. et al., *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **121**(1～2), 95～109(1992).

[3] 叶宏烈、哈青，消防科技，(4)，9～13(1990)。

[4] 叶宏烈、哈青，消防科技，(3)，3～5(1987)。

[5] Mulligan, D., *Speciality Chemicals*, **11**(5), 343～344, 346～347(1991).

[6] 丁平源，消防科技，(2)，25(1985)。

[7] GB 4395—87《化学泡沫灭火器用灭火剂》。

[8] Szonyi, S., Cambon, A., *Fire Saf. J.*, **16**(5), 353～365(1990).

[9] GN 13～14—82《蛋白泡沫灭火剂和氟蛋白泡沫灭火剂技术条件和试验方法》。

[10] 贺扬先，消防科技，(4)，21～24(1990)。

[11] 虞祖兴，消防科技，(2)，22～24(1985)。

[12] GB 4396—84《二氧化碳灭火剂》。

[13] GB 4065—83《二氟一氯一溴甲烷灭火剂(1211)》。

[14] GB 6051—85《三氟一溴甲烷灭火剂(1301)》。

[15] Huettenbain, S. H. et al., *Fresenius J. Anal. Chem.*, **340**(3), 197～200(1991).

[16] 任学文，消防科技，(3)，8～10(1992)。

[17] Sharma, T. P. et al., *Combust. Flame*, **89**(2), 229～34(1992).

[18] 李棣云，消防技术与产品信息，(4)，60(1993)。

[19] GB 4066—83《碳酸氢钠干粉灭火剂》。

[20] 陈振豪等，消防科技，(2)，20～23(1985)。

[21] 刘玉身，消防科技，(2)，35～38(1987)。

[22] 贺扬先，消防科技，(4)，21～24(1990)。

[23] TJ 36—79《工业企业设计卫生标准》。

[24] 郑学志编著，《工业企业常用灭火剂的选择与计算》，第一版，128页，群众出版社，北京，1983年。

[25] GB 4351—84《手提式灭火器通用技术条件》。

[26] GB 8109—87《推车式灭火器性能要求和试验方法》。


## 基本参考文献


1. 《消防设备全书》编委会，《消防设备全书》，第一版，陕西科学技术出版社，西安，1990年。
2. 《防火检查手册》编辑委员会，《防火检查手册》，第一版，上海科学技术出版社，上海，1982年。
3. 施莱别尔、鲍尔斯特著，洪福有译，《灭火剂》，第一版，群众出版社，北京，1982年。
4. 《消防手册》译审委员会译校，《消防手册》(译自"Fire Protection Handbook", 16th ed., 1986)，下卷，知识出版社，北京，1991年。

miejun jishu

# 灭菌技术　Sterilization Techniques

鲍竞雄　上海医药工业研究院


1. 基本理论 …… 775
1.1. 微生物死亡对数残留定律 …… 775
1.2. 速率常数 $k$ 和 $D$ 值 …… 776
1.2.1. 速率常数 $k$ …… 776
1.2.2. $D$ 值 …… 776
1.2.3. $Z$ 值 …… 776
1.2.4. $F(T, Z)$ 或 $F_T^Z$ …… 777
1.2.5. $F_0$ 值 …… 777
2. 灭菌方法 …… 777
2.1. 干热灭菌 …… 777
2.2. 湿热灭菌 …… 777
2.3. 气体灭菌 …… 779
2.3.1. 影响气体灭菌的因素 …… 779
2.4. 电离辐射灭菌 …… 779
2.5. 紫外线辐射灭菌 …… 779
2.6. 过滤除菌 …… 780
2.6.1. 深层过滤 …… 780
2.6.2. 筛过滤 …… 780
2.7. 其他灭菌剂和灭菌方法 …… 780
2.7.1. 醇类 …… 781
2.7.2. 过氧乙酸 …… 781
2.7.3. 戊二醛 …… 781
2.7.4. 焦碳酸二乙酯 …… 781
2.8. 无菌包装 …… 781
2.9. 药品灭菌 …… 782
2.10. 啤酒、饮料灭菌 …… 782
2.11. 防止污染杂菌 …… 782
2.12. 无菌检查 …… 783
参考文献 …… 783
基本参考文献 …… 783


法国科学家 L. 巴斯德 (Louis Pasteur，1822～1895 年) 发现有机物质的发酵与腐败是由于空气中微生物的污染，传染病的流行是由于病原微生物的传播造成的。应当在工业发酵过程中注意消毒和密封，根绝外界微生物的污染源，则不论肉汤和麦酒都不致变质。这一发现为解决工业发酵染菌、防治危害人、畜烈性传染病提供了依据，也为其后 L·巴斯德提出的理论，以及消毒、灭菌和无菌操作奠定了基础。灭菌技术就是在这个基础上发展起来的。

灭菌是应用物理或化学方法杀死或除去物料、器具或环境中的一切微生物，包括营养细胞、细菌芽孢和孢子。传统的灭菌概念是绝对的。一种灭菌方法应能完全杀灭一切微生物。然而微生物的杀灭或清除遵循概率函数，一些微生物总是以有限的机会得以保留。因此，灭菌只是要求把微生物存活的概率减少到最低限度。

杀死或除去物料、器具或环境中的微生物的方法还有消毒、防腐、保存和清洁等，但都不能达到灭菌的要求，只有灭菌的方法才可达到消毒、防腐、保存、清洁的目的。

灭菌技术在医疗保健、食品工业、医药工业和宇航事业等方面都有广泛的用途。

杀灭微生物细胞应有判辨准则，应用合适的培养基和培养条件进行培养，以证明微生物的死亡。因受到采样、试验方法等限制，不能快速得到可靠的结论。

为了设计可行的灭菌程序，必须研究灭菌技术的基本理论。

## 1. 基本理论

### 1.1. 微生物死亡对数残留定律

灭菌过程中 (加热灭菌、气体灭菌或辐射灭菌)，微生物的数量随灭菌时间增加而以对数速率减少，称为微生物死亡对数残留定律。对微生物数量来说，其减少速率 $-\frac{dN}{dt}$ 与任何瞬间残留微生物数成正比，为一级动力学反应，如式 (1) 所示。

$$-\frac{dN}{dt}=kN \quad (1)$$

式中 $N$——微生物残留数，个；

$t$——时间，s；

$-\frac{dN}{dt}$——灭菌时微生物数量的瞬间变化，个/s；

$k$——灭菌速率常数。

将式（1）积分，得

$$\frac{N_t}{N_0}=e^{-kt}$$

取自然对数

$$\ln\frac{N_t}{N_0}=-kt$$

即

$$t=\frac{2.303}{k}\lg\frac{N_0}{N_t} \quad (2)$$

式中 $N_0$——灭菌前原有微生物数，个；

$N_t$——时间为 $t$ 时残留微生物数，个；

$k$——灭菌速率常数。

从式（2）可以看出，如果达到彻底灭菌，$N_t=0$，则 $t$ 为∞，式（2）无意义，事实上也不可能。微生物的杀灭遵循概率函数，一些微生物总是以有限的机会得以保留。可被接受的无菌标准为 $N_t=10^{-6}$，即 $10^6$ 次灭菌中，可以有一次失败。在实际应用中，根据灭菌过程的方式或目的，决定无菌标准，即决定 $N_t$ 值。例如工业发酵中的培养基灭菌，采用 $N_t=10^{-3}$，即 1000 次灭菌中，有一次失败。

## 1.2. 速率常数 $k$ 和 $D$ 值

### 1.2.1. 速率常数 $k$

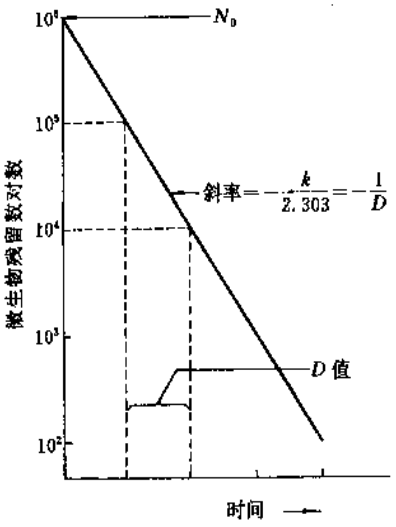



图 1 灭菌过程中微生物残留数对数与时间的关系

以微生物残留数的对数 $\lg N_t$ 与灭菌时间相对应作图可得一直线，此直线的斜率即灭菌速率常数 $k$ 如图 1 所示。

$k$ 值也可以式（3）求得。

$$k=\frac{2.303}{t}\lg\frac{N_0}{N_t} \quad (3)$$

$k$ 值随菌株及灭菌温度而异。在相同温度下，$k$ 值愈大，灭菌时间愈短。

### 1.2.2. $D$ 值

$D$ 值是在给定温度下，杀灭 90%微生物所需时间（加热灭菌、气体灭菌或辐射灭菌）。$D$ 值为 10，表示在该温度下灭菌 10 分钟，微生物杀灭率可达 90%（或微生物减少一个对数级）。$D$ 值越大，灭菌速率越慢。$D$ 值为 $k$ 值的倒数，即 $D=\frac{2.303}{k}$。$D$ 值图解如图 1 所示，也可以式（4）求得。

$$D=\frac{t}{\lg N_0-\lg N_t} \quad (4)$$

式中 $t$——灭菌时间，s；

$N_0$——灭菌前原有微生物数，个；

$N_t$——时间为 $t$ 时残留微生物数，个。

例如，121℃灭菌 5min，微生物数 $2\times10^5$ 个降至 $6\times10^3$ 个，121℃灭菌的 $D$ 值为：

$$D_{121}=\frac{5\text{min}}{\lg(2\times10^5)-\lg(6\times10^3)}=3.28\text{min}$$

即 121℃灭菌，该微生物每 3.28min 减少 90%。

几种芽孢杆菌 121℃时的 $D$ 值和 $k$ 值如表 1[1]所示。

表 1 121℃几种芽孢杆菌的 $D$ 值和 $k$ 值

| 芽孢杆菌名称 | $D$, min | $k$, $min^{-1}$ |
|---|---|---|
| 枯草杆菌芽孢 FS5230(*B. subtilis*, FS5230) | 0.6～0.69 | 2.6～3.8 |
| 嗜热脂肪芽孢 FS1518(*B. stearothermophilus*, FS1518) | 3 | 0.77 |
| 生孢梭菌 PA3679(*Clostridium sporogenes*, PA3679) | 1.8 | 1.8 |

环氧乙烷灭菌，由于微生物和环氧乙烷发生较为复杂的相互作用而产生热，同时改变气体浓度和环境的湿度，较难得到精确的 $D$ 值，只能固定热及湿度，改变气体浓度，估计得出 $D$ 值[2]。

### 1.2.3. $Z$ 值

$Z$ 值指在任何温度下，$D$ 值降低 90%或一个对数级所需升高温度的值，为微生物对热敏感性指标。$Z$ 值愈大，微生物对热的抵抗力愈大，如式（5）所示。

$$Z=\frac{T_2-T_1}{\lg D_1-\lg D_2} \tag{5}$$

**1.2.4.　$F(T, Z)$ 或 $F_T^Z$**

温度 $T$ 时，指定 $Z$ 值所需的灭菌时间，或称为该温度下的热死亡时间。微生物对热的耐受力越强，热死亡时间越长。

**1.2.5.　$F_0$ 值**

温度为 121℃时，$Z$ 值为 10℃时所需的微生物热死亡时间。其定义亦可用式 (6) 及式 (7) 两个方程式表示。

$$F_0=\Delta t\Sigma 10^{\frac{T-121}{10}} \tag{6}$$

式中　$\Delta t$ ——测得灭菌温度的间隔时间，min；

$T$ ——灭菌温度，℃。

$$F_0=D_{121}\ (\lg N_0-\lg N_t) \tag{7}$$

测得灭菌温度 $T$，代入式 (6) 即可得到 $F_0$。例如，从 0 至 30min，每隔 5min 测得的灭菌温度为 25℃，110℃，118℃，121℃和 100℃，则：

$$F_0=5(0+0.79+0.501+0.794+5.000+0.0079)$$

$$F_0=5(6.382)$$

$$F_0=31.91\text{min}$$

按上述定义，假设 $Z$ 为 10℃，即灭菌过程中，温度每升高 10℃，$D$ 值减少 90%或 1 个对数级。

由式 (7) 可以看出，不论灭菌达到何种程度，通常灭菌终了，微生物存活数 $N_t$ 取 $10^{-6}$。当给出 $D_{121}$，$N_0$ 和 $N_t$，即可得到 $F_0$。

假设 $D_{121}=1\text{min}$；$N_0=10^2$；$N_t=10^{-6}$则：

$$F_0=1(\lg 10^2-\lg 10^{-6})$$

$$F_0=8\text{min}$$

已知 $D_{121}$，$N_0$ 和 $F_0$，可以计算得到应用此灭菌过程达到的灭菌程度，即 $N_t$。

例如，假设 $D=2\text{min}$，$N_0=10^2$，$F_0=8\text{min}$，则：

$$N_t=\text{antilg}\left(\lg N_0-\frac{F_0}{D_{121}}\right)$$

$$N_t=\text{antilg}\left(\lg 10^2-\frac{8}{2}\right)$$

$$N_t=10^{-2}$$

$F_0$ 和 $Z$ 的关系如式 (8) 所示。

$$Z=\frac{T_2-T_1}{\lg F_0^1-\lg F_0^2} \tag{8}$$

不同温度灭菌过程的效果亦可利用 $F_0$ 值作出比较。如式(9)所示。

$$F_0^{121}=\frac{t}{\text{antilg}\dfrac{121-T}{Z}} \tag{9}$$

$F_0^{121}$ 值如采用 12，试验菌嗜热脂肪芽孢杆菌 (*Bacillus stearothermophilus*) 的 $Z$ 值为 10℃，代入式 (9)，得 132℃时热死亡时间为 0.9min，或 135℃时为 0.5min。

$F_0$ 值广泛地应用于蒸汽灭菌过程设计和验证。

蒸汽灭菌过程 $F_0$ 值的应用总结如下。

(1) 应用 $F_0$ 值可以计算得到相当于灭菌温度 121℃灭菌效果的灭菌温度。

(2) $F_0$ 提供的单一数值表示灭菌过程的加热时间，此时间相当于 121℃灭菌效果所需的时间。

(3) $F_0$ 结合加热或冷却温度-时间得到热对微生物的总致死效果。

(4) 应用 $F_0$ 表示灭菌锅的温度最低部位的灭菌效果，可以决定最安全可靠的灭菌时间。

$F_0$ 值也可应用于干热灭菌过程的设计与验证。但参考温度不是 121℃而是 170℃，$Z$ 值不是 10℃而是杀灭枯草杆菌黑色变种(*Bacillus subtilis* var. *niger*)芽孢的 22℃和杀灭内毒素 (endotoxin) 的 54℃[3,4]。

## 2.　灭菌方法

热力、紫外线、电离辐射、过滤等物理方法均可用于灭菌或除滤。若干化学药剂也是常用的灭菌剂。根据灭菌的目的和要求决定灭菌方法。灭菌效率高、设备及操作费用低廉、技术管理方便的灭菌方法，才能被广泛采用。

### 2.1.　干热灭菌

利用电热或红外线在一定设备内加热；将金属或其它耐热材料制成的器物在火焰上灼烧；或将污染物焚烧等方法杀灭微生物称为干热灭菌。

干热对微生物有氧化、蛋白质变性和电解质浓缩引起中毒等作用，氧化作用导致微生物死亡是干热灭菌的主要根据。

微生物对干热的耐受力要比湿热强得多，需要较高的灭菌温度。参考温度为 170℃，$Z$ 值为 22～54℃。灭菌时间与温度成反比例。例如，180℃灭菌 2h，可被 260℃灭菌 45min 所取代。灭菌时间 2h 或 45min 均不包括灭菌物料自室温升至灭菌温度和自灭菌温度冷却至室温所需时间[2]。

干热灭菌一般在电热烘箱中进行，采取强制通风，以使箱内温度均匀。

干热灭菌的效果不及湿热灭菌，只应用于油类、封闭容器和受潮易损坏的物料的灭菌。

### 2.2.　湿热灭菌

湿热灭菌又称蒸汽灭菌，系借助蒸汽释放的热能使微生物细胞中的蛋白质、酶和核酸分子内部的化学键，特别是氢键遭到破坏，引起不可逆的变性，使微生物死亡。

有水分存在的情况下，蛋白质更易因受热而凝固变性。卵蛋白水分含量与凝固温度的关系[5]，如表 2 所示。水分含量增加，蛋白凝固温度显著减低，这是湿热灭菌的主要根据之一。

表 2 蛋白质水分含量和凝固温度

| 卵蛋白水分含量,% | 凝固温度,℃ |
|---|---|
| 50 | 56 |
| 25 | 76 |
| 15 | 96 |
| 5 | 149 |
| 0 | 165 |

各种微生物对湿热的抵抗力相差悬殊，生物对湿热的相对抵抗力如表 3 所示。细菌芽孢比大肠杆菌对湿热的抵抗力约大 3000000 倍[6]。微生物对热的抵抗力又称热阻，营养细胞的热阻比较小，60℃经过几分钟即可杀灭。细菌芽孢的热阻大，能在 121℃耐受 20min，甚至更长时间。彻底灭菌应以杀死所有细菌芽孢为判断标准。

表 3 微生物对热的相对抵抗力

| 微生物名称 | 相对抵抗力 |
|---|---|
| 大肠杆菌 | 1 |
| 细菌芽孢 | 3000000 |
| 霉菌芽孢 | 2～10 |
| 病毒和噬菌体 | 1～5 |

湿热灭菌是将饱和蒸汽输入压力锅，对置放在压力锅中的物料进行灭菌。灭菌温度可以是 115℃，常用的为 121℃或更高。蒸汽具有很强的穿透性，灭菌易于彻底。又因蒸汽本身无毒，来源容易，费用低廉，所以湿热灭菌是广泛采用的最有效的灭菌方法之一，但不能用于受潮易损坏的物料灭菌。

压力锅如图 2 所示。蒸汽从总阀 7 自压力锅上部输入，锅内的空气自下部的冷凝水泄出器 16 排出，也可将泄出器与喷射泵或水环真空泵连接，先将锅内空气抽去，再输入蒸汽。亦可利用蒸汽脉冲，使压力锅产生真空。根据排出气体的温度，即水银温度计 2 指示的温度，可以判定压力锅内的空气是否排除净尽。若水银温度计 2 指示温度达 100℃，表示压力锅内空气已排除净尽。如果压力锅内残留有空气，将影响灭菌温度，即达不到灭菌温度。不同残留空气压力与温度的关系如表 4 所示[7]。灭菌压力锅除了安装压力计 8、9 指示压力外，还应安装压力式温度计 6，以测量灭菌温度。压力计和温度计的安装位置须能正确指示压力锅内的压力和温度，并定时校验压力计指示的压力及其相对应的温度。如图 2 所示，压力计 8 和 9 应在蒸汽总阀（即蒸汽进入压力锅）的上方，水银温度计 2 安装在冷凝水泄出器处。校验蒸汽压力的压力式温度计 6 安装在靠近蒸汽总阀处。压力锅内装有蒸汽挡板 12，使蒸汽均匀分散以便更好地穿透至灭菌物料的所有部位。灭菌时间应自达到灭菌温度 121℃和压力 1.03kPa（表压）开始计算。不同结构的灭菌压力锅和灭菌物料的放置，需要不同的灭菌时间。灭菌终了，排出蒸汽减压。

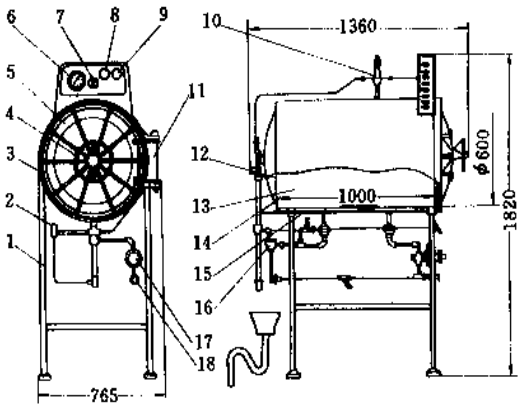



图 2 YXQ. WY22.600—ⅡR 型压力锅

1—管架；2—水银温度计；3—门圈；4—门紧锁装置；5—门；6—压力式温度计；7—总阀；8—压力计（套层用）；9—压力计（灭菌室用）；10—安全阀；11—铰锁；12—蒸汽挡板；13—灭菌室；14—夹套外层；15—绝热层；16—冷凝水泄出器；17—蒸汽减压阀；18—蒸汽控制阀

表 4 不同残留空气压力与温度的关系

| 压力 kgf/cm²（表压） | 温度,℃ | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 空气完全排除残留空气压力为 0 kPa | 空气排出 2/3 残留空气压力 33.73kPa | 空气排出 1/2 残留空气压力 50.66kPa | 空气排出 1/3 残留空气压力 69.46kPa | 空气不排出空气压力为 101.325 kPa |
| 0.35 | 109 | 100 | 94 | 90 | 72 |
| 0.70 | 115 | 109 | 105 | 100 | 90 |
| 1.05 | 121 | 115 | 112 | 109 | 100 |
| 1.40 | 126 | 121 | 118 | 115 | 109 |
| 1.75 | 130 | 126 | 124 | 121 | 115 |
| 2.10 | 135 | 130 | 128 | 126 | 121 |

注：1kgf/cm²=98.0665kPa。

蒸汽灭菌的主要参数为灭菌温度、时间、空气清除情况、蒸汽质量等。灭菌温度和时间如式（9）所示。

放置在最不易被加热部位的灭菌物料，在灭菌时间内都要保持一定的温度。灭菌物料的所有部位都能被干燥的饱和蒸汽输达，才算开始加热。这种状态应连续至灭菌结束。

锅炉输出的蒸汽的水分含量应少于 3%，或蒸汽含量大于 97%。要防止过热蒸汽。

设计或选择灭菌方案时，要选择标准参考菌株，并了

解其热致死反应，根据灭菌物料中假设存在菌的总数，最后决定可能的失败。例如，工业发酵中采取 $10^3$ 次灭菌中有一次失败为可接受的数字，但须保证低于此数。对有的产品要求低于 $10^6$、$10^8$ 或 $10^9$ 次灭菌中有一次失败。

已知 $D$ 值的嗜热脂肪芽孢杆菌（*B. stearothermophilus*）常用作蒸汽灭菌的生物指示剂监控灭菌过程。指示菌可以置熔封的安瓿中或涂抹在纤维条或纸条上。灭菌完毕，将指示菌在合适的温度和条件下进行培养，彻底灭菌应以指示菌不生长为根据。生物指示剂监控灭菌过程的缺点是至少需要 3 天或更长时间才能得到培养结果，确证灭菌是否彻底。

蒸汽灭菌过程的监控，除了以嗜热脂肪芽孢杆菌作为生物指示剂外；还可以辅以化学指示剂。例如，将琥珀酸酐熔封在安瓿中，置放在压力锅中或各个灭菌物料处，若安瓿中的琥珀酸酐熔融，表示该放置处的温度已达 119.6℃（即琥珀酸酐的熔点）。常用的其他化学指示剂如表 5 所示[8]。

**表 5　常用化学指示剂**

| 化合物名称 | 指示温度（熔点）℃ |
|---|---|
| 安息香酸酚 | 110 |
| 安替比林 | 111～113 |
| 乙酰苯胺 | 113～115 |
| 苯甲酸 | 121～123 |
| 二苯乙烯（芪） | 124 |

此外，在 2%琼脂内加入新三氮四氯（NTC）趁热吸取 1ml 熔封于安瓿中作为蒸汽灭菌的化学指示剂。温度达 120±1℃时，维持 15min，管内的无色琼脂变为紫蓝色，若温度未达，或时间未到则不变色。这是既能指示灭菌温度又能指示灭菌温度维持时间，较为理想的化学指示剂。但是仍需要以生物指示剂验证。一般化学指示剂只能指示达到灭菌温度，不能指示维持此温度的时间，也不能指示温度变化情况。

## 2.3.　气体灭菌

许多化学药品对微生物有毒害作用，但作为气体灭菌剂的化学药剂不多，广泛应用的只有环氧乙烷和甲醛。$\beta$-丙内酯曾作为强灭菌剂，后来发现有致癌作用[9]，已不采用。这些化合物以气相用于对热敏感的物料灭菌。灭菌剂与灭菌物料不发生化学反应，不被灭菌物料吸附或吸收，对人体无毒害，灭菌完毕，可以从灭菌物料上快速、完全清除。这是气体灭菌剂的要求，也可以说是气体灭菌的优点。

### 2.3.1.　影响气体灭菌的因素

影响气体灭菌效果的因素有气体浓度、温度、环境的相对湿度和灭菌物料的物理性质。

在 54℃，环氧乙烷浓度为 600mg/L，相对湿度 50%，枯草杆菌芽孢（*B. subtilus* spores）的 $D$ 值约为 3min。灭菌前把灭菌室排空，可以提高灭菌效果。

环氧乙烷 0.5ml/L，用于微孔滤膜灭菌，维持 3h，即可完成。环氧乙烷用于过滤器灭菌，对过滤器无任何影响，是过滤器最好的灭菌方法之一。

微生物在干燥状态下比在相对湿度高时抵抗力要强许多倍。同样，微生物的 $D$ 值在不吸潮的物料上，如金属、玻璃等的抵抗力比在吸潮物料上，如棉花、纤维等要高得多。

环氧乙烷气体具爆炸性，一般以 $CO_2$ 或其他惰性气体如氟化烃稀释，便于贮运。使用时参考标示量。

在 25℃，相对湿度 50%，甲醛浓度 3.5mg/L 或更高，暴露 3h 可获较好灭菌效果。温度较低时，灭菌物料表面可形成聚合物，活性降低，提高温度可以减少这种影响。

将多聚甲醛气化或以 2 份 37%甲醛溶液与 1 份 $KMnO_4$ 混合，或将 37%甲醛溶液直接加热，都可以产生气态甲醛用于灭菌，也可将 37%甲醛溶液喷雾，使扩散至空气中，用于杀灭空气中的微生物。

甲醛的穿透力差，灭菌效果不如环氧乙烷。

## 2.4.　电离辐射灭菌

利用 $\gamma$ 射线或电子辐射能穿透物体，杀死其中的微生物的灭菌方法称为电离辐射灭菌。

电离辐射灭菌，被照射物料不发生热交换，可用于不耐热物料的灭菌，在食品工业和制药工业中有广阔的应用前景。

辐射源为放射性同位素，常用的为 $^{60}Co$，也有用 $^{137}Cs$ 的。$^{60}Co$ 每次衰变放射 $\beta$ 射线和 $\gamma$ 射线。$\gamma$ 射线能量高，穿透力强，适合于辐射灭菌的照射。$^{137}Cs$ 衰变放射 $\gamma$ 射线的能量较 $^{60}Co$ 低得多，穿透力弱，自吸严重，能量利用率低，目前用于灭菌的 $\gamma$ 射线源几乎都是 $^{60}Co$。

另一辐射源为粒子加速器，即把带电粒子如电子或质子在强电场的作用下，经过真空管道，加速到一定能量的设备。利用加速后的电子或离子直接对物料进行照射灭菌。

物料吸收了电离辐射的能量，产生的效应与吸收的能量有关，亦即吸收剂量（radiation absorbed dose）。其单位为 rad 与 Gy。rad 指每 g 质量的照射物料吸收射线能量为 100erg 所吸收的剂量，1rad＝10mGy。用短小芽孢杆菌（*B. pumilus*）作为生物指示剂监控离子辐射灭菌过程。

剂量计（dosemeter）用于测定物料吸收剂量。

## 2.5.　紫外线辐射灭菌

紫外线属电磁波辐射，但非电离辐射。其波长范围为

328～210nm(3280～2100Å)。商店出售的汞蒸气灯发射的紫外线90～95%以上波长为280～240nm，接近最大杀死微生物作用的波长253.7nm。紫外线释放的能量低，穿透力较弱，不及其他辐射的杀菌力强，可被玻璃、塑料等物料吸收。尽管紫外线辐射效果有这么多的不足之处，仍在某些情况下用于空气或器物灭菌。

紫外线辐射的杀菌力取决于紫外线的输出量。输出能量决定于灯的类型、功率和使用时间。输出能量以W为单位，灯管均标示输出能量。一般使用寿命为3000～4000h，使用久后逐渐衰老，减低或失去灭菌作用。

## 2.6. 过滤除菌

过滤除菌是以物理方法阻留流体中的微生物。20多年来，随着电子、宇航、稀有金属冶炼等现代工业的发展而建立起空气净化技术。经过净化的空气在一定空间沿着水平或垂直方向近似层流状态流动，以不断移去空间内原有的以及新生的亚微粒子及颗粒尘埃和附着的微生物，从而达到洁净要求。净化了的空气是通过过滤除菌得到的。

热敏液体如药物制剂、饮料等，可以应用过滤除菌获得无菌产品。

过滤除菌分为深层过滤和筛过滤。

### 2.6.1. 深层过滤

深层过滤又称为介质过滤。

棉花、玻璃纤维、颗粒状活性炭、砂砾、腈纶、维尼纶、丙纶及其他合成纤维的无纺布等都可作为介质，填充成一定厚度进行深层过滤。介质间的空隙大于被滤除的尘埃和微生物。各种过滤介质具有或组成网状微孔结构，能除去流体中的微生物和尘埃，其机理有如下几种。

(1) 截留 空气中的微生物和尘埃表面与过滤介质表面简单接触，微生物和尘埃吸着在介质表面。纤维愈细，填充密度愈大，截留效果愈好。截留作用在深层过滤中并不是去除微生物和尘埃的主要功能。

(2)沉降 气流速度缓慢时，微粒因重力产生沉降现象。低速度的气流通过过滤介质时，微粒沉降在过滤介质表面，实际上由于气流速度大于微粒沉降速度，沉降效果不明显。深层过滤中，沉降是去除微生物的次要因子。

(3)惯性碰撞 气流中的微尘，包括微生物，具有一定惯性力，当气流遇到过滤介质而改变方向时，微尘和微生物仍作直线运动以致与过滤介质碰撞而被阻拦在过滤介质表面。气流速度达一定值时，惯性碰撞是深层过滤除菌的主要因子。

(4) 凝聚现象 直径小于1μm的粒子，在气流中呈不规则的直线运动，称为分子运动，又称布朗运动，使较小微粒凝聚为较大微粒，随即可能产生重力沉降或被过滤介质截留。微粒愈小，分子运动的速度愈大。气流速度大时，凝聚现象为惯性碰撞所取代。

(5) 静电吸附 许多微生物及其孢子和尘埃都带有电荷，约有75%的孢子带有1～60负电子单位，15%的孢子带有5～14正电子单位。其余10%的孢子为中性。深层过滤中带电荷的粒子可被带相反电荷的过滤介质吸引而除去。

深层过滤系统中，截留和静电吸附不会因外界的影响而改变，只有当要滤除的尘埃、微生物或过滤介质不同时才有变化。其他现象则因气流速度变化而有改变。气流速度小，惯性碰撞不明显，沉降及凝聚现象占优势。气流速度增加，惯性碰撞代替了沉降和凝聚。

50～60年代，以棉花-活性炭作为过滤介质广泛应用于工业发酵深层过滤空气除菌。比较了棉花、腈纶、涤纶、丙纶、维尼纶、玻璃纤维、无纺布等近20种过滤介质，空气流速<1.5m/s，维尼纶纤维作为过滤介质的空气过滤效能最高[10]。

### 2.6.2. 筛过滤

筛过滤又称绝对过滤。早年应用陶瓷、硅藻土、玻璃、青铜、银等的粉末烧制成微孔滤器用作筛过滤。现在这些滤器已逐渐为各种微孔薄膜所取代。微孔的直径小于被滤除的微生物，流体通过后，微生物被筛除。

陶瓷、硅藻土、玻璃或金属粉末烧制的滤器，具有筛过的功能，但仍然可以认为是深层过滤器械，与深层过滤器的性能和作用原理大致相同，与薄膜滤器相比差别较大。

薄膜过滤兼有吸附功能，但其过滤机理尚待进一步研究探讨。

如前所述，筛过滤过滤器的微孔小于被滤除微生物的直径，实际上仍然有一些微孔大于被滤除物，一些微生物有可能漏隙进入滤液[11]。某些商品微孔滤膜标明在特定情况下，允许限量微生物通过滤膜。过滤的液体量很大，全部滤液均供检测，漏隙的微生物可被检出。若过滤的液体中微生物含量不多，极微量微生物漏隙进入滤液，在过滤除菌中可以略而不计[12]。

## 2.7. 其他灭菌剂和灭菌方法

酚类、醇类、醛类、酸、卤素、氧化剂、去污剂、染料、重金属盐、硼、抗生素等化学物质，有的能使蛋白质沉淀或变性，或氧化微生物原生蛋白活性基团，并和蛋白质的氨基结合而使其变性，或吸附于细菌细胞壁，改变细胞壁的通透性，某些化合物中的阳离子或阴离子分别与细菌蛋白质的羧基或氨基结合，而影响细菌的代谢作用，或抑制细菌的酶系统，或使细菌原生质变性、凝聚，使细胞壁溶解，或干扰核酸代谢——复制及转录。除了前面提到的甲醛和环氧乙环作为气体灭菌剂外，许多化学物质都有灭菌功能。化学药品灭菌应具备下列条件。

(1) 杀菌谱广；

(2) 有效浓度低微；

(3) 杀灭微生物的速度快；

(4) 性质稳定；

(5) 易溶于水；

(6) 可在常温下使用；

(7) 不受有机物、酸、碱与其他物理、化学因素的影响；

(8) 无腐蚀性；

(9) 无色、无味、无臭，灭菌后易于去除残留药物；

(10) 无毒；

(11) 使用安全，不易燃烧爆炸；

(12) 价格低廉。

由于有这许多要求，化学药品灭菌的应用就受到限制。

应用化学药品灭菌方法有浸泡、添加、擦拭、喷洒、熏蒸等。使用方便是化学药品灭菌的优点之一。

#### 2.7.1. 醇　类

醇类是使用较早的消毒灭菌剂。乙醇能使细菌蛋白变性沉淀，有快速杀菌作用，是常用的、较好的化学灭菌剂之一。70%乙醇水溶液用于消毒灭菌，穿透力最强，杀菌作用也最强。但对细菌芽孢的杀灭作用较弱。一般以擦拭皮肤、器皿进行消毒灭菌。

异丙醇、甲醇、乙二醇等都有杀死营养细胞作用，但较少使用。

#### 2.7.2. 过氧乙酸

过氧乙酸 (peracetic acid)，$C_2H_4O_3$，分子量 76.05。为强氧化剂，是广谱、高效、速效化学灭菌剂，对营养细胞、细菌芽孢、真菌孢子和病毒都有杀灭作用。

过氧乙酸水溶液浸泡灭菌的浓度为 0.02～0.2%。亦有用 1～2%的。喷雾或过氧乙酸蒸气灭菌的浓度为 0.1～0.2mg/L (用于不能浸泡灭菌的器物，如墙壁、家具等)。相对湿度 80%灭菌效果较好。

过氧乙酸灭菌的优点：

(1) 杀菌谱广，浓度低至 0.01%，几分钟内即可杀灭营养细胞；

(2) 温度低至 −40℃，只要适当添加防冻剂如乙二醇，仍有杀菌作用；

(3) 0.2%过氧乙酸水溶液对人体无毒害，也无公害；

(4) 使用方便，应用范围广泛。

过氧乙酸灭菌的缺点：

(1) 有腐蚀性，不能用于无保护层金属器皿灭菌；

(2) 贮存中易分解而失效。

近年来，过氧乙酸灭菌已在医疗、卫生及农副产品消毒灭菌方面广泛地应用，应用范围扩展至医院、卫生防疫站、部队、幼儿园、托儿所、饮食店、理发店、影剧院、饲养场，以及用于污水、蔬菜、果品、蛋类、肉类、车辆、公共场所、公用物品等的消毒灭菌。

过氧乙酸曾应用于“无菌”动物 (germ free animal) 饲养周围环境灭菌。

工业发酵中使用的 pH 复合电极，按常规 121℃蒸汽灭菌，pH 复合电极反复多次受热易趋老化，灵敏度锐减，按 pH 复合电极生产厂商标示，pH 复合电极只能耐受 121℃蒸汽灭菌 20～30 次。用 2%过氧乙酸浸泡 pH 复合电极，使用 100 次以上，其灵敏度完好如初[13]。

#### 2.7.3. 戊二醛

戊二醛 (glutaral，glutaraldehyde)，$C_5H_8O_2$，分子量 100.11。对正在增殖阶段的革兰氏阳性和阴性细菌具有快速杀灭作用，对耐酸菌、细菌芽孢、真菌和病毒也都有杀灭作用，为广泛使用的一种广谱、高效、速效杀菌剂。

戊二醛水溶液杀菌效用最适 pH 值为 7.5～8.5，但酸性时较稳定。以 2%水溶液浸泡器皿 5～20min 即可达到灭菌要求。

#### 2.7.4. 焦碳酸二乙酯

焦碳酸二乙酯 (pyrocarbonic acid diethyl ester，diethyl pyrocarbonate)，$C_6H_{10}O_5$，分子量 162.14。为无色液体，微有水果香味。水中溶解度为 0.6%。水解可产生 $CH_3CH_2OH$ 和 $CO_2$。水解持续时间 20℃约 8h，10℃约 20h。在 pH8 水溶液中，杀死细菌和真菌的浓度为 0.01～0.1%，pH4.5 或低于 4.5 时，杀菌力更强，是比较理想的不耐热培养基灭菌剂。由于它在水中的溶解度小，灭菌时应机械地将其均匀加入。

焦碳酸二乙酯能切断噬菌体单链 DNA，抑制噬菌体 DNA 和蛋白质合成，并抑制宿主细胞自溶，是杀灭噬菌体有效的化学药剂。

### 2.8. 无菌包装

器皿、用具不是在使用时间和地点进行灭菌，而是制造厂商在其生产器皿、用具后即行灭菌，然后以经过灭菌的密封的材料包装。包装已经灭菌的器皿、用具在无菌室或有层流装置的洁净区进行。使用时只需拆御外包装即为无菌器皿、用具。例如，医院使用的注射器、手套、衣帽等，都不是在使用场所临用时灭菌的。外包装必须能耐受贮存、运输、频繁传递。贮存时间愈长，再污染的机会愈多。外包装上应标明灭菌日期。合理的灭菌设计、良好的包装材料和包装方法，无菌包装可以长期使用。有的规定贮存期限。

另一种是制造商将器皿、用具置于特殊设计的包装内，标明使用前应用何种方法灭菌。这种包装必须能使标

示的灭菌剂穿透包装材料及其内容物。拆卸无菌包装应防止污染。

## 2.9. 药品灭菌

药品灭菌，特别是非肠道给药的药物制剂（即注射剂）灭菌是药品制造的重要环节。《中华人民共和国药典》(1990 年版）规定了药品灭菌规范[14]。美国药典也规定了药品灭菌规范[15]。此外，美国食品、药品管理局(FDA)颁布了药品灭菌法规[16]。许多国家也都颁布了类似的法规。

耐热的注射剂，如葡萄糖-盐水注射液，一般先行灌装，然后以 121℃蒸汽灭菌。也可采用灌装前在无菌环境中，通过微孔薄膜筛过滤除菌，然后进行无菌分装的生产工艺。为防止薄的微孔被溶液中的微小颗粒或微生物堵塞，筛过滤速率减慢，可先行深层预过滤，滤除部分颗粒和微生物，控制预过滤滤液中微生数在 100 个/ml 左右，再以孔径 0.45μm 微孔滤膜筛过滤。热敏的注射剂，多采用微孔滤膜筛过滤除菌。

微孔滤膜筛过滤可以滤除细菌，但不能滤除病毒、内毒素、某些酶或支原体等。为此，有的注射剂在微孔薄膜筛过滤后，还要应用正电子过滤器过滤或超滤，除去比细菌更小的内毒素、病毒、支原体[17a]。

非流体药物制剂，即使耐热的，也不能放置封闭容器中，置放在压力锅中以 121℃蒸汽灭菌。不耐热的和耐热的非流体药物制剂多采用环氧乙烷气体灭菌。每 L 容器容积含环氧乙烷 0.5ml，3h 即可达到灭菌要求[12]。

## 2.10. 啤酒、饮料灭菌

啤酒不同于药品，产量大，单价低廉，灭菌的设备费用和操作费用必须低廉。

早期啤酒工业采用巴氏消毒法杀灭病原微生物及酵母细胞碎片，以保持室温储运中啤酒的质量。膜技术兴起后，微孔滤膜筛过滤取代了巴氏消毒，不但降低了啤酒灭菌的设备费用和操作费用，更好地保持了啤酒原有的色、香、味。

用于啤酒筛过滤的微孔滤膜的微孔孔径为 1μm，其通过滤膜的流速比采用微孔孔径 0.2μm 的滤膜大 10 倍。也可采用深层预过滤，去除较大颗粒，防止滤膜的微孔过早堵塞，降低过滤速率。

饮料大多不耐热，不能加热灭菌。微孔滤膜筛过滤滤除病原微生物和微小颗粒，是提高澄明度，保持原有色、香、味的较好方法。

啤酒、饮料经过薄膜筛过滤，只除去病原微生物，不是除去所有微生物，实际上就是消毒。

## 2.11. 防止污染杂菌

无菌物料、器物、无菌操作、无菌室、工业发酵过程等都要防止再次污染杂菌。微生物深层发酵为纯种培养过程，除了培养的纯种微生物外，要防止污染杂菌。细菌培养约需 40～50h，放线菌培养约需 120～150h，真菌培养可达数百小时，组织细胞培养需时更长。长时间的无杂菌环境中，需要定时或不定时补充无菌培养基，有的需要连续输入无菌空气，并搅拌发酵液，促使空气中的氧气溶解，以利纯种微生物利用，定时从发酵罐中采集样品，检测培养物的生物化学变化，并作无杂菌试验。这些需求增加发酵过程中污染杂菌的机会。

40 年代中后期和 50 年代初，抗生素工业兴起，深层发酵中防止污染杂菌是抗生素工业生产中的重要问题之一，为防止深层发酵过程污染杂菌，化费了巨大的人力、物力。如能把许多工程技术用于培养基和设备灭菌，则发酵染菌的机率可以低于 2%。欲达到这一指标是一项费时、费钱的发展项目[17b]。

总结深层发酵污染杂菌原因有：(1) 种子夹带杂菌；(2) 培养基和设备灭菌不彻底；(3) 设备渗漏；(4) 空气夹带杂菌。针对污染杂菌原因，采取防止措施，可使深层发酵染菌率显著降低[18]。

防止深层发酵污染杂菌的困难之一是不能及时发现污染杂菌，采取防止措施。例如深层发酵的发酵罐体积庞大，每次无菌试验仅取样数 mL，如作平皿划线培养，样品量更少。当发酵罐污染杂菌菌量不多时，假设每 ml 样品中平均只有 1 个杂菌，则在通称容积 50m³（实装 40m³）发酵罐中，杂菌总数仅为 $4\times10^7$ 个。若能在每次采集样品中检查出杂菌，发酵罐中污染杂菌总数必定已大大超过 $4\times10^7$ 个。由于杂菌污染发酵罐时间早于采集样品时间。假定开始污染发酵罐的杂菌是 1 个，繁殖、生长成为 $4\times10^7$ 个所需时间应为：

设杂菌每 20min(1/3h)繁殖一代，且都作对数生长，则生长速率常数 $k$ 为：

$$k=3\times\ln2=2.08h^{-1}$$

从 1 个杂菌繁殖到 $4\times10^7$ 个所需时间为：

$$t=\ln\frac{N_2}{N_1}\cdot\frac{1}{k}=\frac{\ln4\times10^7}{2.08}=8.4h$$

以上计算说明，若有 1 个杂菌污染 50m³ 发酵罐，每 ml 发酵液中平均达到 1 个杂菌所需时间至少需要 8.4h。只有每 ml 内杂菌数达到 1 个以上时，才有可能采样培养被检查出来。因此可以说杂菌早在采样前若干小时就已进入发酵罐内[19]。

无菌包装、药物制剂、啤酒、饮料、食品、医疗器械、无菌环境都应该防止杂菌污染。

防止污染杂菌和灭菌的目的都是杀灭或清除微生物，从上述事例看，在某些情况下，防止污染杂菌比灭菌困难。

## 2.12. 无菌检查

无菌检查的目的是验证灭菌方法，将经过灭菌的物料采样在合适培养基和培养条件下进行培养，根据培养结果，判断经灭菌的物料是否无菌。

受热而未被杀死的芽孢菌，在菌体结构的某些部位，虽然受到损伤，遇合适条件又可复活。无菌检查的一个重要手段，就是使这种受损伤的芽孢得以复活、生长，以证明灭菌是否彻底。经高温或其他灭菌剂作用未被杀死的芽孢菌，需要较为丰富的培养基，才能复活。这就要求对无菌检查的条件如特殊营养成分、pH、温度、气压、培养时间、离子浓度等特殊要求给以应有的满足。酵母膏是丰富培养基中影响芽孢能否顺利生长的主要成分，质量差的酵母膏连 A 组溶血性链球菌也难于长出。其他如新鲜牛奶、肉汤、生物素、蛋白、血清、谷氨酸等成分及培养条件都是受热损伤芽孢菌复活所必需的条件[20]。

生物指示剂进行培养的同时，应将未经灭菌剂处理的生物指示剂，与被灭菌物料的样一起进行培养。

灭菌物料中含有微量抗菌药物，如抗生素，灭菌物料样品培养作无菌检查时，抗菌药物抑制细菌生长，出现假阴性，影响检查结果。采用大量无菌水或培养基稀释无菌试验样品至其中的抗菌药物至最低抑菌浓度（MIC）以下，则可消除样品中存在抗菌药物的影响，防止假阴性。此法因样品经过大量无菌水或培养基稀释，样品中若有少量未被杀灭的少数芽孢菌，为数更为稀少，只能粗略估计。若将液态无菌试验样品在无菌环境中，通过微孔滤膜过滤，除去抗菌物质，微孔滤膜经无菌水淋洗，除去粘附在滤膜表面的抗菌物质，将微孔滤膜置培养基中在合适条件下培养，则可获得比较可靠的结果[21,22]。

无菌器械在灭菌环境中以无菌水淋洗，淋洗液通过无菌的微孔滤膜过滤，置微孔滤膜于培养基中培养，验证无菌器械灭菌效果[22]。

无菌检查的样品应有代表性，即采集的样品能代表全部灭菌物料。若灭菌物料为液体，体积庞大，灭菌后其中未被杀灭而残存的菌数非常少，少数仅有的残存菌在采集样品时未被采到而造成假阴性（参见 2.11. 防止污染杂菌）。遇此情况，应加大无菌样品的采集量，无菌检查中延长培养时间。

要防止无菌检查的每个环节，如采样、接种、培养等污染杂菌而呈现假阳性。如操作者训练有素，这种可能性可降至最小。

## 参 考 文 献


[1] Moss, M. O., Smith, J. E., "Industrial Application of Microbiology", p. 47, Surrey University Press, London, 1977.

[2] Lachman, L., Lieberman, H. A., Kanig, J. L., "The Theory and Practice of Industrial Pharmacy", p. 621, Lea & Febiger, Philadelphia, Pa., 1986.

[3] Molin, G., Östlund, K., *Can. J. Microbiol.*, **22**, 359 (1976).

[4] Tsuji, K., Harrison, S. J., *Appl. Environ. Microbiol.*, **36**, 710 (1978).

[5] Salle, A. J., "Fundamental Principles of Bacteriology", p. 255, McGraw-Hill Book Company, New York, 1973.

[6] Rahn, O., *Bacteriol. Rev.*, **9**, 1～47 (1945).

[7] Frobisher, M., "Fundamentals of Microbiology", p. 250, W. B. Sauder Co., Philadelphia, Pa., 1957.

[8] 薛广波、郭振东、郭俊生，《实用消毒学》，154 页，人民军医出版社，北京，1986 年。

[9] Walpole, A. L. etal, *Brit. J. Pharmacol. Chemoth.*, **9**, 306～323 (1954).

[10] 屠天强，范强生，奚建丽，抗生素，**6**，10～25 (1980)。

[11] Johnston, T. A., Meltz, T. H., *Pharmaceutical Technology*, **3**, 66～71 (1979).

[12] Brock, T. D., "Membrane Filtration", p. 142, Science Tech., Inc., Madison, Wisconsin, 1983.

[13] 顾觉诚、章村，食品与发酵工业，**4**，37～40 (1982)。

[14] 中华人民共和国药典编纂委员会，《中华人民共和国药典》，二部附录，109 页，化学工业出版社，人民卫生出版社，北京，1990 年。

[15] "The United States Pharmacopeia" XXII (USP XXII - NF XVII), pp. 1705～1710, The United States Pharmacopeial Convention, Inc., Rockville, Md., 1989.

[16] "Code of Federal Regulation", vol. **21**, p. 436, U. S. A.

[17a] Hou, K., Gerba, C. P., Goyal, S. M., Zerda, K. S., *Appl. Environ. Microbiol.*, **40**, 892～896 (1980).

[17b] Perlman, D., "Annual Report on Fermentation Processes", vol. 1, p. 1, Academic Press, New York, 1979.

[18] 章村、鲍竞雄、沈义，《抗生素发酵染菌的防止》(修订本)，88～89 页，化学工业出版社，北京，1987 年。

[19] 同[18]，90 页。

[20] Adams, D. M., *Advances in Appl. Microbiol.*, **23**, 245～260 (1978).

[21] 同[2]，p. 637.

[22] 同[12]p. 158.


## 基本参考文献


1. Block, S. S., "Disinfection, Sterilization, and Preservation", 3rd ed., Lea and Febinger, Philedelphia, Pa., 1983.
2. Sykes, G., "Disinfection and Sterilization", 2nd ed., Spon, London, 1965.
3. Russell, A. D., Hugo, W. B., Ayliffe, G. A. J., "Principles and Practice of Disinfection, Preservation and Sterilization", 1st ed., Blackwell (Scientific Publications), Oxford, 1982.

4. Canned Foods, "Principles of Thermal Process Control and Container Closure Evaluation", 2nd ed., Food Processor Institute, Berkeley, California, 1975.

mieluoyao

## 灭螺药 Molluscacides

见寄生虫感染化疗药物。

mingan cailiao

# 敏感材料　Sensing Materials

周志刚　清华大学材料科学与工程系


1. **概述**…… 785
2. **敏感材料**…… 786
2.1. 陶瓷敏感材料…… 787
2.1.1. 热敏陶瓷…… 787
2.1.2. 气敏陶瓷…… 789
2.1.3. 湿敏陶瓷…… 790
2.1.4. （电）压敏陶瓷…… 791
2.1.5. 光敏陶瓷…… 792
2.2. 金属敏感材料…… 793
2.2.1. 形状记忆合金…… 793
2.2.2. 磁致伸缩合金…… 796
2.2.3. 金属间化合物…… 796
2.2.4. 颜色记忆合金…… 797
2.3. 高聚物敏感材料…… 798
2.3.1. 高聚物固体电解质…… 798
2.3.2. 高聚物驻极体…… 799
2.3.3. 高聚物压电材料…… 799
2.3.4. 高聚物导电材料…… 800
2.3.5. 高聚物光致变色材料…… 801
2.4. 非晶态敏感材料…… 802
3. **敏感材料设计**…… 804
3.1. 目标和方法…… 804
3.2. 敏感材料设计…… 805
4. **发展趋势**…… 805
**参考文献**…… 806
**基本参考文献**…… 806


## 1. 概　述[1,2]

敏感材料是指利用物理效应（现象）和化学、生物反应原理，做成敏感元件（sensing element）或传感器（sensor）的主体材料。敏感元件是传感器的一部分，它是一种将各种物理和化学信息转换成电（或光等）信号的功能元、器件。通常它具有信息感受、变换和传输等功能，如由微处理机或电子计算机进行信息处理，并与原指令比较后，还具有对象识别和自动控制功能。可见，敏感材料在信息工程中占有重要地位（见图1）。

按输入信息不同，敏感元件和传感器分物理敏（physical sensor）和化学敏（chemical sensor）两大类，各有不同特点。物理敏是将热、力、光、磁、电、声和射线等宏观物理量转换成电（或光等）信号的敏感元件和传感器，诸如热敏（温敏）、（压）力敏、光敏、磁敏、（电）压敏、电流敏、声敏、速度敏和射线敏等都是常见的物理类敏感元件或传感器，其他模拟人的五官的视觉、听觉、触觉和压觉的敏感元件或传感器以及利用物理原理做成的某些气敏和温敏元件都属于物理敏的范畴。

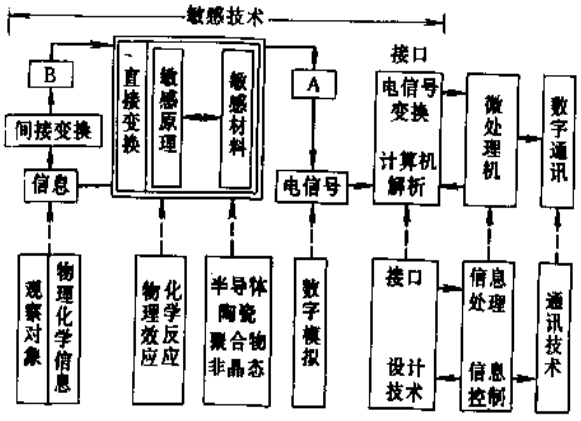



图1　敏感材料在敏感元件和传感器中的功用

化学敏是指将化学量转换成电（或光等）信号的敏感元件和传感器。它的输入信息是特定的化学物质的种类、浓度和组分等宏观化学量，或化学反应、化学变化过程中化学量的变化。模拟生物的生态做成的生物敏感元件或传感器（例如酶素敏、微生物敏、免疫敏和组织敏等）以

及利用化学反应原理作成的气敏、湿敏、离子敏和电子血糖计等都属于化学敏的范畴。

一般认为，物理敏主要是电子过程，机制比较简单、现阶段应用比较普遍；化学敏主要是离子过程，机制比较复杂，发展前景比较广阔。物理敏和化学敏的主要特征见图2所示。

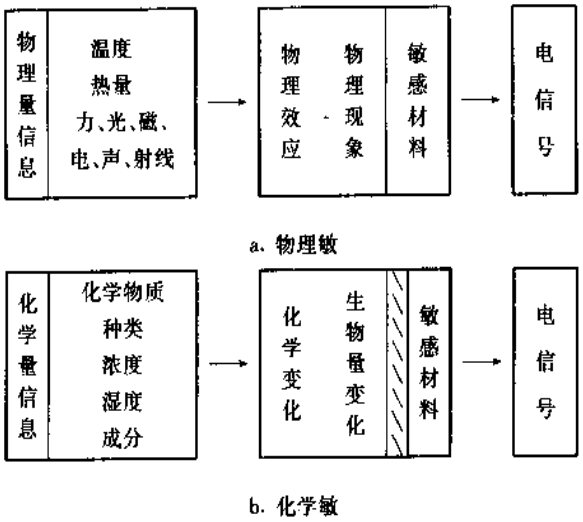



图2 物理敏和化学敏的主要特征

表1 敏感元件和传感器的分类

| 分类依据 | 敏感元件和传感器的名称举例 |
|---|---|
| 1. 应用范围 | 信息计测(灵巧型)，人工智能 |
| 2. 检测功能 | 单功能——热敏，光敏，磁敏，力敏，湿敏，气敏等<br>多功能——热敏-湿敏，湿敏-气敏等 |
| 3. 输入信息 | 物理敏，化学敏(包括生物敏，物理化学敏) |
| 4. 功能效应 | 热阻、热释电、温差电、光电、热磁、压电、湿阻、吸附 |
| 5. 信息控制 | 能量控制——电阻，电容，热阻，压阻，磁阻，霍尔效应，约瑟夫森效应<br>能量变换——压电，铁电，热释电，温差电，光电，热磁，热电磁效应 |
| 6. 敏感材料 | 单晶，多晶，非晶态，金属，陶瓷，聚合物，半导体，介电体，导电体，铁磁体 |
| 7. 制造方法 | 分立，集成，厚膜，薄膜，纤维，多孔，超微粒子，块体，复合，多层混合膜 |
| 8. 输出信号 | 模拟，数字 |
| 9. 能量传递 | 有源，无源，直接变换(一次敏感)，间接变换(二次敏感) |
| 10. 使用条件 | 接触式，非接触式 |

表2 敏感元件、传感器和敏感材料的性能要求

| 敏感元件性能 | 对敏感材料要求 |
|---|---|
| 功能特性 | |
| 检测范围/动态范围 | 检测范围宽，适用范围广 |
| 感度/检测极限 | 感度大，检测极限高 |
| 响应速度/频率 | 响应速度快 |
| 选择性 | 选择性良好 |
| 精度 | 精度高，输出特性易于调整和补偿 |
| 可靠性 | |
| 准确度 | 漂移，滞后在一定范围内长期稳定 |
| 耐超载能力 | 耐超载(过负荷)输入 |
| 坚固性 | 耐震、耐冲击和温度变化 |
| 耐环境性 | 耐酸、碱、高湿腐蚀和尘埃污染 |
| 寿命 | 耐老化和磨损 |
| 经济性 | |
| 耐久性 | |
| 互换性 | 生产重现性和互换性好 |
| 耐久性 | 长期贮存老化小 |
| 贮存成本 | 污浊，损坏，变质的损耗低 |
| 生产性 | |
| 工艺简便 | 生产重现性和互换性好 |
| 生产成本 | 易于批量生产，成品率高 |
| 材料成本 | 尽量不用或少用高价原料 |

截至90年代，在很多领域得到实际应用的敏感元件和传感器已有上万种，各种敏感元件和传感器的共同要求是：高功能、高可靠和高效益。几种敏感元件和传感器的分类和性能要求汇列于表1和表2。

## 2. 敏感材料

敏感材料是敏感元件和传感器的基体材料。也是一种结构敏感性的功能材料，它的物理-化学-力学性能与材料的组成、晶体结构、显微组织、杂质和缺陷等密切相关。

敏感材料的种类成千上万，它的分类方法有多种。按结晶状态分单晶、多晶和非晶等三种；按电子结构和化学键可分金属、陶瓷和聚合物等三大类；按功能特性分为半导体、介电体、导电体、铁磁体、铁电体、热电体、压电体、铁电体和磁弹体等几种；按材料的形态则又可分为块材、厚薄膜、纤维、多孔体和粉体等。

敏感材料的应用始于19世纪。霍尔效应(1879年)和磁阻效应(1883年)发现的同时，金属敏感材料即作为霍尔元件、磁阻元件和应变计等的基体材料，在结构型敏感元件和传感器中得到了应用。20世纪30年代氯化锂等材料已用于制作电阻湿度计。随着现代工业和固态科学技术的发展，50年代末已用金属半导体材料和陶瓷半

导体材料制作热敏电阻器，60 年代用压电陶瓷材料和高聚物压电材料制作水声和超声器件，70 年代用石英玻璃制作光纤传感器。随着航天技术、自动化技术、微电子技术、计算技术、能源和环境工程以及材料科学的发展，敏感技术已成为举世瞩目的关键技术。因此，80 年代被誉为"传感器年代"，敏感材料和传感器得到了世界规模的飞跃发展。

在中国，敏感材料的研制与敏感元件和传感器的生产始于 20 世纪 50 年代。在 60～70 年代得到了不少发展。进入 80 年代，在国际形势的推动下，得到了引人注目的进展，逐渐形成了敏感材料与敏感元件和传感器的规模生产。

下面分别按陶瓷敏感材料，金属敏感材料，高聚物敏感材料和非晶态敏感材料作进一步阐述。

## 2.1. 陶瓷敏感材料

凡是材料的物理性能或化学性能能随热、湿、气、光、声、磁或力等外界条件的变化而具有敏感效应的陶瓷，统称陶瓷敏感材料或敏感陶瓷(sensing ceramics 或 ceramics for sensors)。它是一种用粉末冶金或厚膜、薄膜等方法制成的精细陶瓷，具有物理、化学稳定性好，性能易于调节和控制，生产简便，价格低廉等特点，是制作多种敏感元件和传感器的主要材料。常见的敏感陶瓷按功能特性分热敏陶瓷、气敏陶瓷、湿敏陶瓷、(电)压敏陶瓷和光敏陶瓷等。

### 2.1.1. 热敏陶瓷[3,4]

利用半导体陶瓷的电阻值或磁性瓷的磁导率对温度的敏感特性作成的热敏电阻器或热敏元件是一种重要的温度传感器。按热敏电阻器的电阻-温度特性，热敏半导体陶瓷又可分为正温度系数(positive temperature coefficient，简称 PTC)热敏陶瓷、负温度系数(negative temperature coefficient，简称 NTC)热敏陶瓷和临界温度电阻(critical temperature resistance，简称 CTR)陶瓷等三种，如图 3 所示。通常 NTC 热敏陶瓷在较宽的温度范围内，电阻的温度变化比较均匀；而 PTC 和 CTR 热敏电阻陶瓷则是在某一特定温度时，电阻值发生剧变，并以此检测特定的温度。电阻值随温度变化呈线性关系的称线性热敏电阻陶瓷，电阻值随温度变化呈指数(或对数)关系的称非线性热敏电阻陶瓷。在非线性热敏电阻陶瓷中，其阻值在一个很窄的温度范围内可变化几个数量级，称为开关型热敏电阻陶瓷。

(1) PTC 热敏陶瓷　$BaTiO_3$ 陶瓷是一种典型的钙钛矿型结构的铁电材料，但是 $BaTiO_3$ 系半导体陶瓷却是一种重要的 PTC 热敏陶瓷，其电阻-温度特性如图 4 所示。在工作温度范围内的阻温曲线上有两个拐点 $T_{p1}$、$T_{p2}$。当温度低于 $T_{p1}$ 时，由温度引起阻值变化的灵敏度较低；当温度达到 $T_{p1}$ 时(即温度高于 $T_{p1}$ 以后)，电阻值随温度升高而按指数规律增大，在温度升至 $T_{p2}$ 时，正温度特性就消失了。

为了制造性能优良的 PTC 热敏陶瓷，使 $BaTiO_3$ 陶瓷半导化是主要技术关键。通常采用两种方法：①掺入施主杂质。选用化合价高于 $Ba^{2+}$ 的元素取代 $Ba^{2+}$ 位(如 $La^{3+}$ 等)或用化合价高于 $Ti^{4+}$ 的元素取代 $Ti^{4+}$ 位(如 $Nb^{5+}$)，使其在禁带中形成施主能级，$BaTiO_3$ 成为 n 型半导体陶瓷；②将材料在还原气氛中烧结，使之产生氧缺位，在禁带中产生施主能级，在室温下形成 n 型电导。此外，在配料中引入适量的 $Al_2O_3$、$SiO_2$ 和 $TiO_2$(又称 AST)，这种玻璃相可以吸附或吸收原料中带入的对半导化有害的杂质，降低材料电阻率。在原料不纯时，应适当降低最高烧结温度、缩短保温时间，并采用快速降温与阶段保温等措施降低材料的起始电阻率。$Pb^{2+}$ 和 $Sr^{2+}$ 等离子称为居里点移动剂。引入 $Pb^{2+}$ 可以提高居里温度，引入 $Sr^{2+}$、$Sn^{4+}$ 或 $Zr^{4+}$ 则可以降低居里温度(参见图 3)。

关于 $BaTiO_3$ 半导体陶瓷的 PTC 效应的机制至今尚没有一种完善的理论解释。但通常认为单晶材料没有

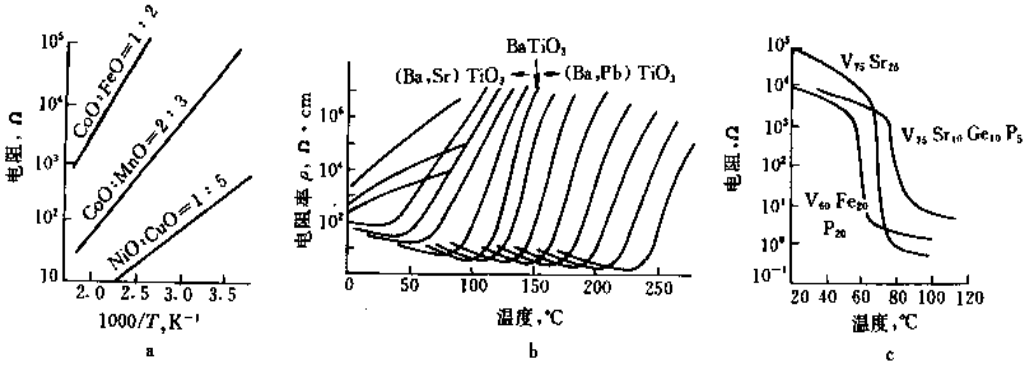



图 3　各种温敏半导体陶瓷的典型的电阻-温度特性

a. NTC —— CoFe，CoMn 和 NiCu 等氧化物陶瓷；b. PTC ——$(Ba,Sr)TiO_3$，$(Ba,Pb)TiO_3$ 氧化物陶瓷；c. CTR —— VSr 和 VGeP 混合氧化物陶瓷

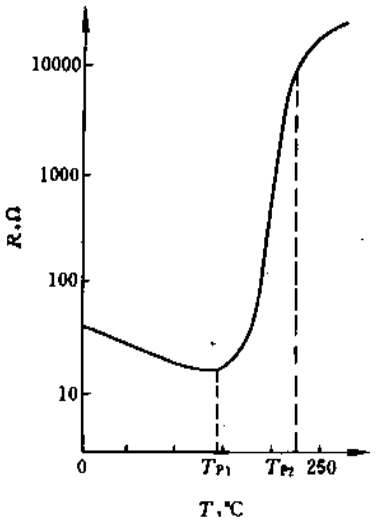



图4 正温度系数热敏陶瓷的电阻-温度曲线

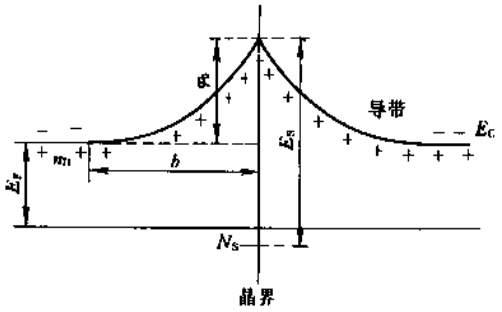



图5 晶界表面势垒能带图

PTC 效应，PTC 效应起源于半导体陶瓷的晶粒边界。Heywang 认为施主掺杂 $BaTiO_3$ 半导体陶瓷的晶界存在着二维受主型表面态，它与晶界内载流子相互作用，而在晶粒表面形成势垒层，其能带结构见图5。在耗尽的前提下，求解泊松方程可得晶界表面势垒高为：

$$\varphi_0=\frac{e^2n_D}{2\varepsilon_0\varepsilon_{eff}}b^2=\frac{e^2n_s^2}{2\varepsilon_0\varepsilon_{eff}n_D}$$

式中 $n_D$ 为施主浓度，$n_s$ 为表面受主态被电子占据密度（即表面电荷密度），$b$ 为耗尽层厚度，$\varepsilon_0$ 为真空介电常数，$\varepsilon_{eff}$为材料在高电场下有效介电常数。图5中 $E_C$ 为导带底，$E_F$ 为费米能级，$E_S$ 为表面态距导带底距离（即受主激活能）。由上式可见，$\varphi_0$ 与 $\varepsilon_{eff}$密切相关，在居里温度以下，$\varepsilon_{eff}$值很高，$\varphi_0$ 很低；但在居里温度附近，表面态处于导带底 $E_S$，而远离费米能级；高于居里温度以上时，由于 $\varepsilon_{eff}$按居里-外斯定律下降，$\varphi_0$ 即随之升高。此外，在居里温度以下时，自发极化导致表面电荷被极化强度的垂直分量所补偿，有效 $n_S$ 大幅度下降，也使 $\varphi_0$ 下降；但在居里温度以上，由于自发极化消失，有效 $n_S$ 增多，$\varphi_0$ 进一步增高，而致电阻率急剧上升。

PTC 热敏陶瓷主要用于温度传感器、温度补偿器、过热过电流保护器、时间延迟元件、自动消磁器、电机启动器和加热器等。

(2) NTC 热敏陶瓷 常温 NTC 热敏陶瓷通常属于尖晶石型氧化物半导体陶瓷，其中包括二元系及多元系陶瓷材料。二元系主要有 $CuO-MnO-O_2$、$Co-MnO-O_2$、$NiO-MnO-O_2$ 系等金属氧化物；三元系有 Mn-Co-Ni 系、Mn-Cu-Ni 系和 Mn-Cu-Co 系等含 Mn 的金属氧化物以及不含 Mn 的 $Cu-Fe-Ni$、$Cu-Fe-Co$、$V_2O_5-SrO-PbO$、$Cd-Sb_2O_3-WO_3$ 和 $CdO-SnO_2-WO_3$ 等。

尖晶石结构的分子通式为 $A^{2+}B_2^{3+}O_4^{2-}$ 如图6所示并有两种结构类型，即甲、乙类。按 A、B 离子在晶体结构中所占位置的不同分正尖晶石、反尖晶石和半反尖晶石等三种。正尖晶石结构是指+2价金属离子 A 全部处于晶格中氧四面体位置（也称 A 位置），+3价金属离子处于晶格中氧八面体位置（也称 B 位置）。反尖晶石是指全部 A 离子都处于 B 位置，其分子式可表示为 $B^{3+}(A^{2+}B^{3+})O_4^{2-}$。如果部分 A 离子进入 B 位置，其分子式为 $A_{1-x}^{2+}B_y^{3+}(A_x^{2+}B_{2-y}^{3+})O_4^{2-}$ 则称为半反尖晶石。金属离子的价数除 2、3 价以外，也可能存在 2、4 价等，只要正离子的总价数等于 8，满足电中性条件即可。

研究表明，价键交换（即离子间的电子交换）是 NTC 热敏陶瓷导电的主因。正尖晶石由于离子间距离较大、需要较大的激活能而属于绝缘体；只有全反尖晶石和半反尖晶石材料在八面体位置的 $A^{2+}$ 离子和 $B^{3+}$ 离子之间发生电子交换而成为半导体，才能用来作为NTC热敏

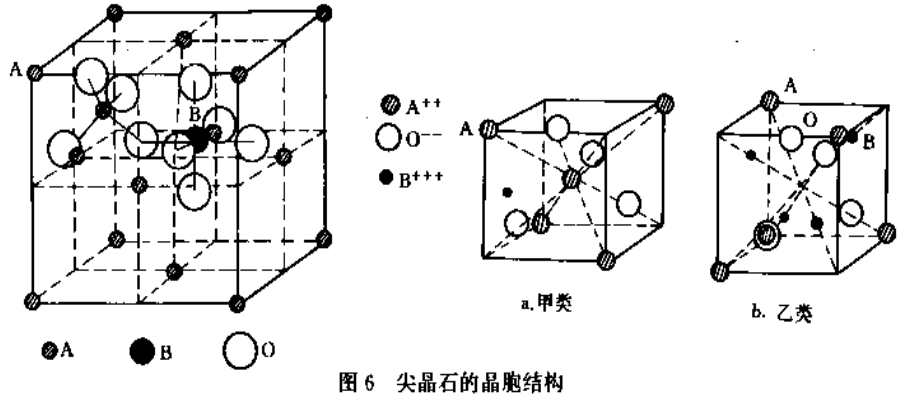



图6 尖晶石的晶胞结构

陶瓷。

NTC 热敏陶瓷主要利用其阻温特性作为测温和控温元器件等；利用其伏安特性作为稳压器、限幅器、功率计和放大器等；利用其热惰性则可作为时间延迟器等。

(3) CTR 热敏陶瓷　某些氧化物陶瓷在特定温度下电阻值发生突变，具有很大的负温度系数。阻值突变的温度称为临界温度 $T_c$，不同材料的 $T_c$ 值各不相同。如 $VO_2$ 为+68℃，$V_2O_3$ 为−100℃，$Fe_3O_4$ 为　150℃，$V_2O_5$ 为+140℃。$T_c$ 的高低可以通过掺杂予以调节，如在 $V_2O_5$ 中掺入 Ge，$T_c$ 可控制在 100~140℃。

在临界温度附近，电阻值的突变，起因于材料的相变。如室温时 $VO_2$ 为金红石结构单斜相，温度大于 68℃时为四方相。按能带结构而言，温度小于 $T_c$ 时为半导体，温度大于 $T_c$ 时为导体，以致阻值突然降低。

CTR 热敏陶瓷可用作温度开关和控温元件，也可用于通讯机、启动器、火灾报警机、浪涌吸收器和延时器等。近来，PTC 热敏陶瓷、NTC 热敏陶瓷和 CTR 热敏陶瓷相互组合应用，可以满足不同的需要，也是热敏陶瓷的一个重要发展方向。

### 2.1.2.　气敏陶瓷[5,6]

气敏陶瓷是陶瓷类气体敏感元件或传感器的基体材料。它是利用材料表面吸附气体后导致电导率的变化，实现对不同气体进行检漏、监控、防灾和报警。主要的气敏陶瓷分两大类：金属氧化物和复合氧化物。前者有 $SnO_2$ 系、ZnO 系和 $Fe_2O_3$ 系，后者则有 $BaTiO_3$ 系、$Si_3N_4$ 系等几种。至于固体电解质气敏材料则主要是 $ZrO_2$ 系。几种主要气敏半导体陶瓷见表 3 所列。

表 3　主要的半导体气敏陶瓷材料

| 主体材料 | 添加物质 | 检测气体成分 | 使用温度 ℃ |
|---|---|---|---|
| $SnO_2$ | PdO、Pd | CO、$C_3H_8$、$C_2H_5OH$ | 200~300 |
| $SnO_2$ + $SnCl_2$ | Pd、过渡金属 | CO、$C_3H_8$ | 200~300 |
| $SnO_2$ | PdO+MgO | 还原性气体 | 150 |
| $SnO_2$ | $Sb_2O_3$、$TiO_2$ | 液化石油、城市煤气 | 250~300 |
| $SnO_2$ | $V_2O_5$ | 酒精、丙酮 | 250~400 |
| $SnO_2$ | Ti、Nb | $C_3H_8$ | 280 |
| $SnO_2$ | $ThO_2$ | CO | 200 |
| $SnO_2$ | Rh | $H_2$ | 97 |
| $SnO_2$ | $Bi_2O_3$、$WO_3$ | 碳化氢还原性气体 | 200~300 |
| ZnO | | 还原性、氧化性气体 | |
| ZnO | $V_2O_5$、$Ag_2O$ | 酒精、丙酮 | 250~400 |
| ZnO | Pd、Pt | 可燃性气体 | |
| γ-$Fe_2O_3$ | | $C_3H_8$ | 350 |
| γ-$Fe_2O_3$ | Pt、Ir | 可燃性气体 | 250 |
| α-$Fe_2O_3$ | | 可燃性气体 | 400~420 |
| $BaTiO_3$ | $SnO_2$、ZnO 稀土族 | 排气气体 | 100~400 |
| $Si_3N_4$ | Pt | CO | 195 |
| $TiO_2$ | | $O_2$ | 350~700 |
| $V_2O_5$ | Ag | $NO_2$ | 300 |
| $In_2O_3$ | Pt | 可燃性气体 | |

$SnO_2$ 是一种重要的气敏材料，属金红石型结构四方相晶系，禁带宽度 3.7eV，是一种 n 型半导体。$SnO_2$ 半导体陶瓷对气体的吸附分物理吸附和化学吸附两种。一般认为室温下主要是物理吸附，高温下主要是化学吸附；但在温度高于 300℃后，物理吸附和化学吸附都将减弱，使电导率减小，灵敏度(指在清洁空气中的电阻 $R_{air}$ 和在一定浓度气体中的电阻 $R_{gas}$ 的比值)下降。对于同一种气敏陶瓷检测不同气体或不同气敏陶瓷检测相同气体时的灵敏度与温度关系各不相同，峰值温度各异。因此，选用不同的工作温度可以提高对某种气体检测的灵敏度(参见表 3)。$SnO_2$ 和 ZnO 气敏陶瓷的对丙烷气体的检测灵敏度与温度关系见图 7。

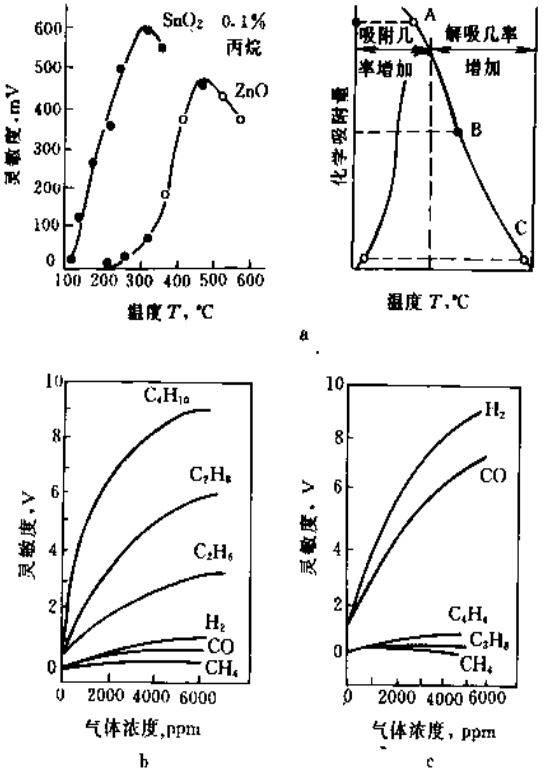



图 7　$SnO_2$ 和 ZnO 气敏陶瓷的灵敏度

a. 灵敏度与工作温度和化学吸附量关系；

b. 掺 Pt 的 ZnO 气敏陶瓷的灵敏度；

c. 掺 Pd 的 ZnO 气敏陶瓷的灵敏度

为了降低气敏陶瓷的工作温度，提高常温下的灵敏度，通常需要掺加各种催化剂。$SnO_2$ 气敏陶瓷中常用的催化剂有 Pd、Pt、$ThO_2$、$SiO_2$、CaO 等。如在 $SnO_2$ 中添加 2%(重量)的 $PdCl_2$ 就可大大提高对还原性气体的灵敏度。

至于金属氧化物类气敏陶瓷的导电机制，虽然还没有一个统一的理论模型，但大致可归纳为：能级生成理论、晶界势垒理论、表面电荷层理论和原子价控制理论等四种，分别从不同角度解释不同类型气敏陶瓷的工作原理。

(2) 固体电解质气敏材料 $ZrO_2$ 系材料常用来检测氧气。$ZrO_2$ 系氧传感器主要用于控制汽车发动机的空/燃 (A/F) 比。氧传感器安装在汽车的尾气管道，并与催化-净化系统联合使用，通过检测废气中的氧分压控制空/燃比至理想配比，以起到净化排气和节能的作用。

气敏陶瓷的种类很多，用途很广，主要用于防灾报警、环境保护、计量检测和空气调节等。气敏陶瓷材料今后着重研究的方向是提高它的稳定性、可靠性和选择性。

### 2.1.3. 湿敏陶瓷[7,8]

湿敏陶瓷是对空气或其他气体、液体和固体物质中水分含量敏感的陶瓷材料。它是利用材料的电阻、电容或磁通量随湿度变化来检测和控制空气中的湿度（或物质中水分含量）。湿敏陶瓷按所测环境湿度的不同，分高湿型（相对湿度 (RH) 大于 75%）、低湿型（相对湿度小于 45%）和全湿型（相对湿度在 0～100%）三种类型，可根据不同要求选定。

湿敏陶瓷的工作参量，除标称电阻（或电容）值和额定功率外常以湿度灵敏度 $\beta_H$（%/%RH，即相对湿度变化 1%时，阻值或容量变化的百分数）、湿度温度系数 $\alpha_{HT}$（温度变化 1℃时相对湿度的变化率%RH/℃）和湿敏响应速度 $\tau$（吸湿和脱湿时间，又称响应时间 $s$）等表征。通常，在全湿范围内湿敏陶瓷的电阻率变化 2～4 个数量级，介电常数变化 1～3 个数量级；湿敏陶瓷的灵敏度 $\beta_H$ 在 1～15%/%RH 之间；湿度温度系数 $\alpha_{HT}$ 值在 0.1～0.3%RH/℃之间，响应时间 $\tau$ 小于 30s（有的可小于 1s，响应非常迅速，如探空气球、人工降雨与气象火箭等）。

湿敏陶瓷的种类很多，按主晶相的结构可分为尖晶石型、钙钛矿型和其他结构等三大类。

(1) 尖晶石型湿敏陶瓷 $MgCr_2O_4$-$TiO_2$ 系（其主晶相是 $MgCr_2O_4$），$MgFe_2O_4$-$ZnFe_2O_4$ 系和 $ZnCr_2O_4$-$LiZnVO_4$ 系是最重要的三种尖晶石型湿敏陶瓷。$MgCr_2O_4$ 是正尖晶石，为绝缘体虽不宜作感湿材料，但加入适量杂质 $TiO_2$，瓷体中呈现过量的 MgO 时，$MgCr_2O_4$-$TiO_2$ 即成为半导体，随着相对湿度的增加，阻值下降。其感湿温度系数 $\alpha_{HT}$ 约为 -3.8%RH/℃，响应时间 $\tau$ 小于 10s（见图 8）。在 $MgFe_2O_4$-$ZnFe_2O_4$ 系中，$MgFe_2O_4$ 属半反尖晶石，$ZnFe_2O_4$ 属正尖晶石。该复合氧化合对湿度并不灵敏，但当掺入适当碱金属离子 $Li^+$、$Na^+$ 或 $K^+$ 后，其灵敏度即明显提高，如图 9 所示。由反尖晶石 $ZnCr_2O_4$ 与感湿玻璃 $LiZnVO_4$ 组成的复合氧化物是一种多孔玻璃-陶瓷复合的湿敏材料。感湿玻璃

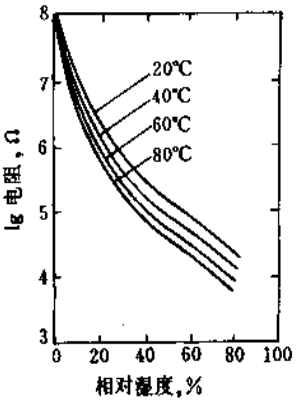



图 8 $MgCr_2O_4$-$TiO_2$ 系湿敏陶瓷的电阻-温度关系

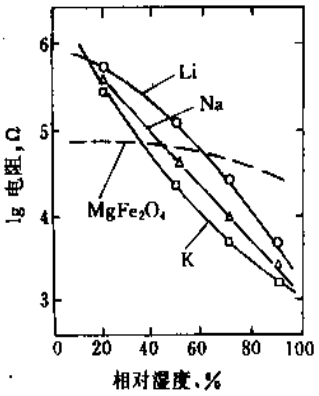



图 9 碱金属离子对提高 $MgFe_2O_4$-$ZnFe_2O_4$ 感湿灵敏度影响

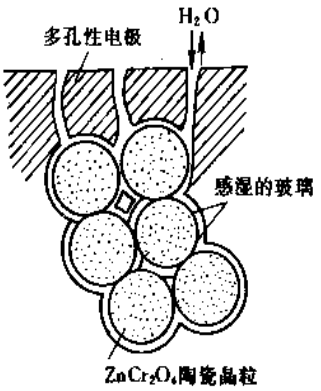



图 10 三维多孔玻璃陶瓷骨架示意图

$LiZnVO_4$ 包裹在 $ZnCr_2O_4$ 晶粒周围，构成三维多孔骨架，如图 10。由于其不易于极性水分子牢固结合，在感湿体表面进行可逆的吸湿和脱湿，性能稳定而无需进行加热清洗，使用寿命较长。

(2) 钙钛矿型湿敏陶瓷 它主要用于高温湿度传感器。由于碱土金属离子有强烈的亲水性，所以其主晶相可由碱土金属氧化物合成。$CaTiO_3$，$CaSnO_3$，$SrTiO_3$，$SrSnO_3$ 和 $BaSnO_3$ 等具有较高感湿灵敏度。但由于起始电阻率较大，实际应用中多掺入 La 部分替代 A 位的

Ca、Sr 或 Ba。这类湿敏陶瓷的响应时间较长，约为 5min，主要用于锅炉、烟囱和高温干燥。

(3) 其他湿敏陶瓷　其他湿敏陶瓷的种类很多：有常温下测定相对湿度 (15～100%RH) 的 $TiO_2$-$V_2O_5$ 系；有高温下 (400～800℃) 测定绝对湿度 (1～10ppm) 的 $ZrO_2$-MgO 系；有抗污染能力强，性能稳定的水合磷灰石 $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ 系湿敏陶瓷；也有借助于电容量随相对湿度变化而测定微量水分的 $Al_2O_3$ 系和 $Ta_2O_5$ 系等。

为了增加水分子接触的活性表面，有利于水分子的吸附和凝聚，湿敏陶瓷的显微结构多呈三维开通的多孔结构，开口气孔率一般为 25～40%，气孔平均孔径小于 0.5μm，晶粒的平均粒径小于 2μm。孔径愈小，表面吸附量愈大，感湿灵敏度愈高。至于湿敏机制主要有表面电子电导和表面离(质)子电导两种。湿敏陶瓷今后应致力于解决的关键是提高湿敏稳定性。

### 2.1.4.　(电) 压敏陶瓷[9~11]

是一种电阻值 $R$ 在外加电压 $V$ 作用下呈非线性关系的半导体陶瓷，用来制作压敏电阻器 (variable resistor)，又称 varistor (变阻器) 陶瓷。常见的压敏陶瓷有 SiC，ZnO，$BaTiO_3$，$SrTiO_3$，$Fe_2O_3$，$SnO_2$ 和 $TiO_2$ 等。其中 SiC、ZnO 和 $SrTiO_3$ 等主要利用晶界的非欧姆特性，而 $BaTiO_3$ 和 $Fe_2O_3$ 则是利用电极与陶瓷界面的非欧姆特性。以 ZnO 和 $SrTiO_3$ 应用最为广泛。

压敏陶瓷的电参量可由电流-电压 ($I$-$V$)，电阻-电压 ($R$-$V$)，非线性系数 $\alpha$，非线性电阻 $C$，漏电流，电压温度系数以及压敏电阻器的蜕变和流通量等的大小来表征。压敏陶瓷的电流 $I$ 随外加电压 $V$ 的变化呈非线性关系，即：

$$I=(V/C)^{\alpha} \qquad (1)$$

式 (1) 中，$\alpha$ 为非线性系数，是衡量非线性强弱的重要参量；$C$ 为材料常数，即 $\alpha=1$ 时的欧姆电阻值；$C$ 值大，在一定电流下对应的电压也高。从图 11 中可见，$\alpha$ 值愈大，$I$-$V$ 曲线愈陡，非线性愈强，$\alpha$ 值可达 60 以上。研究表明，压敏电阻的 $I$-$V$ 特性曲线可分三个区域 (见图 12)。电流在 $10^{-5}$A 以下的是小电流区，又称为预击穿区，在该区域 $I$-$V$ 特性呈 $\lg I \propto V^{\frac{1}{2}}$ 关系；电流在 $10^{-5}$～$10^{3}$A 区间是中电流区，也称为击穿区，曲线呈现非常高的非线性；在电流大于 $10^{3}$A 区域称为大电流区，非线性较弱。漏电流是指一定温度和最大直流电压下，流过压敏电阻器的电流，它与材料的组成和制备技术密切相关，也随电压和温度的升高而加大。一般漏电流应尽可能小(一般控制在 50～100μA 之间)，漏电流高于 100μA 以后，变阻器的可靠性较差。电压温度系数是指零功率下，温度每变化 1℃时压敏电压 (指漏电流为 1mA 时的电压 $V_{1mA}$) 的相对变化率，一般可控制在 $10^{-3}$～$10^{-4}$/℃。压敏电阻器的蜕变是指在长期的交直流或浪涌电流负荷的冲击后，$I$-$V$ 特性变坏，漏电流上升，压敏电压下降而致预击穿区的 $I$-$V$ 特性曲线向高电流方向移动的现象。一般蜕变发生在线性区和预击穿区，对击穿以上的特性影响不大 (见图 13)。通流容量是指满足压敏电压下降要求，所能承受的最大冲击电流，又称通流能力或通流量。上述电参量与材料的化学组分、工艺及几何尺寸等因素密切相关。合理设计材料的配方和制备工艺是获得优良性能压敏陶瓷的可靠保证。

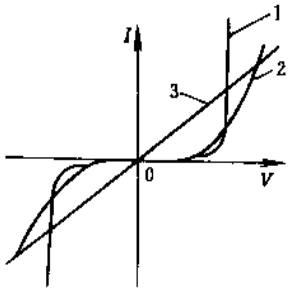



图 11　压敏电阻器的 $I$-$V$ 特性曲线

1—ZnO 压敏电阻器；2—SiC 压敏电阻器；3—线性电阻器

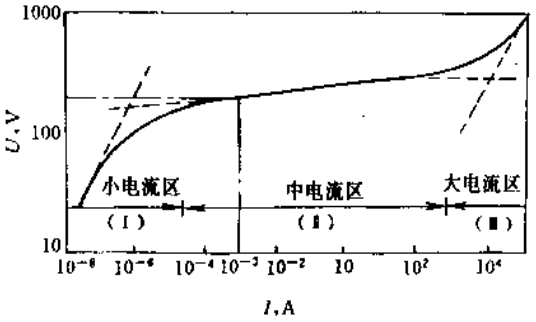



图 12　ZnO 压敏电阻器的 $I$-$V$ 特性

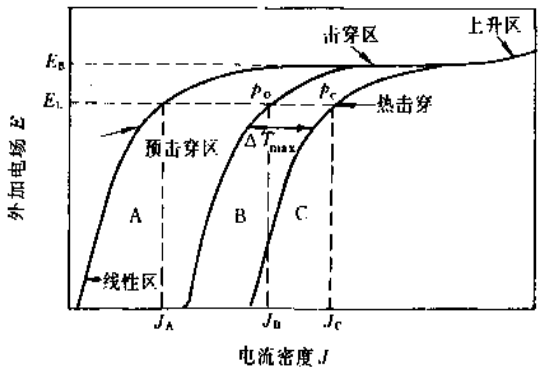



图 13　蜕变前后的 $I$-$V$ 特性曲线

(1) ZnO 压敏陶瓷　它是由纤锌矿结构的 ZnO 为主成分并掺入 $Bi_2O_3$，$Sb_2O_3$，$Co_2O_3$，$MnO_2$ 和 $Cr_2O_3$ 等金属氧化物组成的半导体陶瓷。它的相组成与化学成分和制备技术密切相关。一般认为，晶粒的主晶相为 ZnO，晶界上富集不连续分布的尖晶石相 ($Zn_7Sb_2O_{12}$) 和焦绿石相 ($Zn_2Bi_3Sb_3O_{14}$) 以及连续分布的富铋相 ($Bi_2O_3$)。晶

粒与晶界呈三维网络结构，如图14所示。主晶相ZnO中Zn为填隙原子，或借施主杂质（如Al、Co和Sb等）的掺入而成为n型半导体，室温电阻率为0.5～2.7Ω·cm，对压敏陶瓷的*I-V*特性以及大电流下的电压降有决定性影响。尖晶石相在高温下可与ZnO和富铋相共存，抑制晶粒生长，促使富铋液相生长，有利于提高非线性。焦绿石相虽对非线性影响不大，但在高温下有利于富铋液相的发育。富铋相则能熔解ZnO和$Sb_2O_3$，其与$Co_2O_3$、$MnO_2$互熔后，也有利于提高非线性。

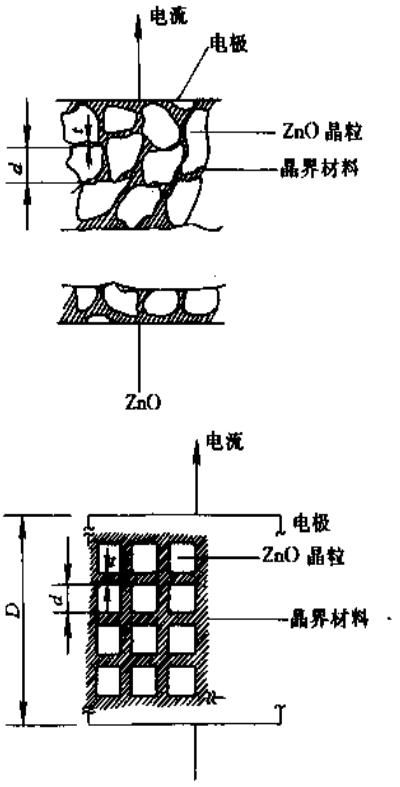



图14 ZnO压敏陶瓷的显微结构示意图

ZnO压敏陶瓷的导电机理起因于某种结效应。在ZnO晶粒之间的富铋层具有负电荷，使晶粒表面处的能带弯曲，形成电子势垒，图15即为由各种深能级陷阱所形成的分立的双肖特基（Schottky）势垒。图中$b$为耗尽层厚度，$\varphi_b$为势垒高度，$E_c$为导带底能级，$E_F$为平衡态费米能级，$E_v$为价带顶能级，$\varphi_n$为电子热激发能。

ZnO压敏陶瓷已在家用电器、工业电子设备、通讯、汽车以及电力设备的过电压保护、稳压和浪涌电压吸收等方面得到广泛的应用。今后还将在低功率、低电压以及高能、高压等方面得到进一步研究和应用。

（2）$SrTiO_3$压敏-电容复合功能陶瓷 $SrTiO_3$是一种钙钛矿结构的掺杂半导体陶瓷。通常可以在$SrTiO_3$中添加$Nb_2O_5$、$Ta_2O_5$等降低晶粒电阻率；也可添加CuO、$CeO_2$和$Na_2O$等提高非线性系数，调节压敏电压。制备时采用通常的陶瓷工艺，在还原气氛下烧成，使其充分半导化（晶粒电阻率仅为0.1Ω·cm），然后进行氧化处理，以形成高阻的晶界层。它具有压敏电压低、非线性系数大和电容量高等特点，弥补了ZnO压敏电阻介电常数$\varepsilon$小、损耗角正切tgδ大、电容量低以及低压时非线性系数小，压敏效应不足等缺点。它不仅可以吸收浪涌电流，而且可以消除噪声，可广泛用于微型电机、电子电路、电动控制和计算机的线路控制。提高稳定性和降低成本是今后需要研究的两个主要方面。

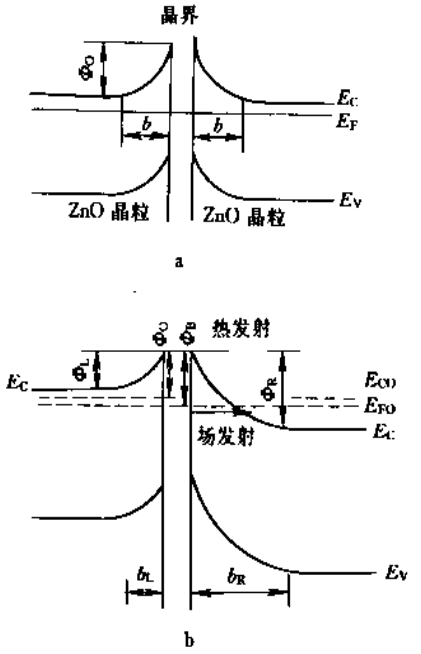



图15 晶界处两种分立的双肖特基势垒示意图[12]
a. 莫里斯（Morris）模型；b. 津田 孝-模型

### 2.1.5. 光敏陶瓷[13,14]

光敏陶瓷是一种半导体陶瓷，它可以在光的照射下，产生光电导或光生伏特效应，用作制作光敏电阻器或光电池（又称太阳能电池）。

光敏电阻陶瓷的主要光电特性可用光谱特性、灵敏度和响应时间等来表征。光谱特性是指光敏电阻灵敏度最高处的光谱波长。光电导灵敏度是指一定的光照条件下所产生的光电流的强弱。它在无光照时的电阻值称暗电阻，光照后的电阻值称为亮电阻，光照前后的电阻值之差与亮电阻之比值称为电阻灵敏度，反之与暗电阻之比值称为相对灵敏度。响应时间是指光照前后的亮电流达稳定值所需的上升时间和衰减时间的总和。响应时间的快慢取决于照射光的强弱与灵敏度的高低。通常，照射光强时响应时间快，照射光弱时响应时间慢；响应时间快则灵敏度低，反之灵敏度高则响应时间长。研制光敏陶瓷时，要根据使用要求，予以综合考虑。

（1）CdS-CdSe系光敏陶瓷 Ⅱ-Ⅵ族化合物是一种常用的光敏电阻陶瓷，CdS相对灵敏度的峰值波长为

520nm，CdSe 则为 720nm，CdS-CdSe 固溶体的峰值波长可在 520～720nm 之间连续变化如图 16 所示。其光敏特性的光电导值可通过掺杂予以调节。在 CdS 中掺入 $Cl^-$ 取代 $S^{2-}$ 形成的施主能级位于导带下 0.03eV，使 CdS 成为 n 型半导体。图 17 表明控制 $Cl^-$ 离子的含量不变时改变铜的掺量可以调节暗电流和亮电流的强弱。在 CdS 中掺入铜离子和银离子，也可以调整光电特性，见图 18。

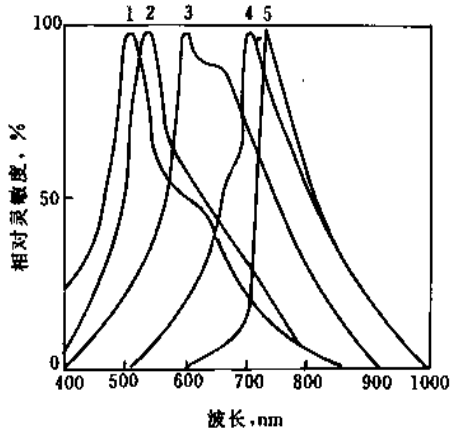



图 16　CdS-CdSe 固溶体的光谱特性

1—CdS 100%；2—CdS-CdSe 15%；3—CdS-CdSe 40%；4—CdS-CdSe 60%；5—CdSe 100%

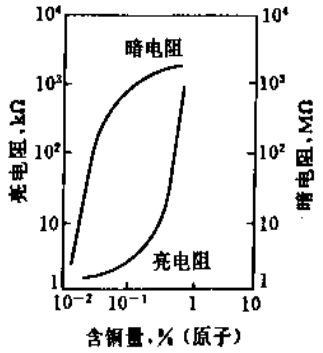



图 17　CdS 光敏陶瓷的暗、亮电阻与铜掺量的关系

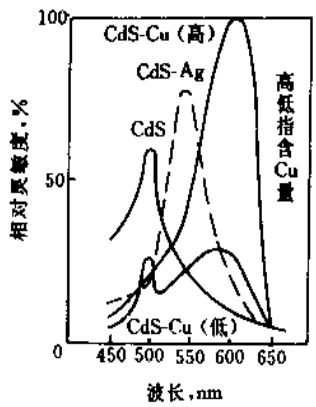



图 18　CdS 光敏陶瓷的 Cu 掺量与灵敏度关系

光敏电阻瓷的应用十分广泛，利用其照度特性的非线性可作多种自动装置（如送料、给水、爆光亮度和时间、计数和报警等）的光电控制器件。用于红外光谱区的光敏器件称为红外探测器，主要材料有 PbS 和 InSb 等。

（2）$Cu_2S$-CdS 太阳能源陶瓷　太阳能电池是利用太阳光作光源，以其光生伏特效应而作成的光电池。由于它有重量轻、可靠性好、寿命长、能承受各种环境变化，而在民用和空间技术中得到广泛应用，是一种很有前途的能源材料。

常用几种陶瓷敏感材料及其应用举例如表 4 所列。

## 2.2.　金属敏感材料

金属敏感材料在敏感技术应用和发展中也具有广阔的前景而引人注目。它也是利用金属材料在外场（力、热、磁、声、光等）下产生的功能效应或功能形态转换效应，转换成另一种物理量的变化，用来制作各类敏感元件和传感器件。常见的形状记忆合金、磁致伸缩合金、金属间化合物的功能材料和铜合金的热致变色合金等都得到了相应的发展。

### 2.2.1.　形状记忆合金[15～17]

通常由两种以上的金属元素构成的具有形状记忆效应的合金称为形状记忆合金（shape memory alloys，简称 SMA）。形状记忆效应是指在高温下处理成一定形状的金属材料急冷后，在低温下经过塑性变形成为另一种形状，然后再加热到高温稳定态时，材料能自动恢复到低温塑性变形前的形状。形状记忆的机制如图 19 所示。

形状记忆效应是由马氏体相变导致，参与马氏体相变的高温相和低温相分别称为母相和马氏体相。

形状恢复驱动力是在加热温度下母相和马氏体相的自由能之差。但是，为了使形状恢复完全，马氏体相变必须是晶体学上可逆的热弹性马氏体相变，即加热时马氏体相必须恢复成晶体结构和晶体取向与原始母相完全相同的母相，所以通常（除个别外）把能进行热弹性马氏体相变的合金看做形状记忆合金（见形状记忆合金）。

按形状恢复形式，可将形状记忆效应分为单程、双程和全程记忆效应等三种类型。凡在马氏体状态下受力变形，加热时恢复高温相形状，冷却时不恢复低温相形状的现象称为不可逆形状记忆效应或单程记忆效应。加热时恢复高温相形状，冷却时恢复低温相形状，即通过温度升降自发地可逆地反复恢复高低温相形状的现象称为可逆形状记忆效应或双程记忆效应，加热时恢复高温相形状，冷却时变为形状相同而取向相反的高温相形状的现象称为全程记忆效应，它是一种特殊的双程记忆效应，只能在富镍的 Ti-Ni 合金中出现。图 20 表示三种不同类型形状记忆效应的对照示意图。

根据热力学的 Clausius-Clapeyron 方程，呈现形状

表4 常用几种陶瓷敏感材料及其应用举例

| 分类 | | 材料主要成分 | | 检测功能 | 应用举例 |
|---|---|---|---|---|---|
| 热敏 | 半导体 | PTC | $(Ba,Sr)TiO_3$,$(Ba,Pb)TiO_3$<br>Ba-Ti-Nb-Mn 系氧化物 | 电阻变化 | 电气设备过热保护家用电器、恒温发热、彩电消磁装置、定温控制和温度警报器 |
| | | CTR | $VO_2$ 系列,$Ag_2S$ 系列 | | |
| | | NTC | Mn-CO 系列,Ni-Fe 系列<br>$Al_2O_3$-CO-MnO-$CaSiO_3$ 系列<br>$Mg(Al,Cr,Fe)_2O_4$ 系列<br>$ZrO_2$-$Y_2O_3$<br>SiC,BN,TaN | | 温度计<br>喷气机排气口温度检测<br>燃气轮机排气口温度检测<br>锅炉、汽车废气温度检测<br>炼钢炉温度检测<br>低温～中温温度计 |
| | 铁氧体 | Mn-Zn 系,Mn-Ni 系氧化物 | | 磁导率或磁感应强度变化 | 电子釜、煤气釜温度开关 |
| 湿敏 | 电介质 | 多孔物理吸附 | $TiO_2$-$V_2O_5$ 系列<br>$ZnCr_2O_4$-$LiZnVO_4$,磷灰石<br>$Al_2O_3$,$Ta_2O_5$,$MnO_2$(薄膜) | 电阻变化<br>电容变化 | 集尘装置排气及各种干燥装置<br>民用空调系统湿度检测<br>集成电路封装内部非破坏性湿度检测 |
| | 铁磁体 | | Li 铁氧体、Ni 铁氧体、$\alpha$-$Fe_2O_3$ | 电阻变化 | 民用空调系统湿度检测 |
| | 半导体 | 多孔物理化学吸附 | $MgCr_2O_4$-$TiO_2$ 系列 | | 电烤箱、电子灶及各种空调湿度控制 |
| 湿敏 | 电介质 | 微波吸收 | $MgTiO_3$-$CaTiO_3$-$TiO_2$ | Q 值变化 | 谷物、木材、烟草纸张水分检测 |
| | 电解质 | 离子电导 | LiCl 系列(植物纤维浸渍) | 电导变化 | 湿度计 |
| | | 蒸发凝聚 | LiCl 饱和溶液 | | 录像机等用露点敏 |
| 气敏 | 半导体 | 电子电导 | $SnO_2$+Pd,ZnO+Pt(Pd)<br>$Ag_{0.04}V_2O_5$,ZnO-$Ga_2O_3$+Pd(Pt)<br>$TiO_2$,$Co_{1-x}Mg_xO$,$La_{1-x}Sr_xCoO_3$ | 电导变化 | 家用煤气泄漏防爆报警器、乙醇 $NH_3$、$H_2S$、$NO_2$ 和 CO、$Cl_2$ 气等的检测和控制<br>氧气的检测和控制 |
| | 固体电解质 | 离子电导 | $ZrO_2$-$M_2O_3$(M=Sc、Yb、Y、Sm、La 等)<br>$ThO_2$-$Y_2O_3$,$ZrO_2$-CaO-MgO<br>$K_2SO_4$,$K_2CO_3$,$Ba(NO_3)_2$ | 电位变化 | 锅炉、汽车燃烧控制、钢水中含氧量的检测和控制,pH 计<br>$SO_2$,$SO_3$,CO,$CO_2$,NO 和 $NO_2$ 检测与控制 |
| | 铁磁体 | 电子电导 | $\gamma$-$Fe_2O_3$,$\alpha$-$Fe_2O_3$ | 电阻变化 | 甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、氢与异丁烷等还原性气体检测和控制 |
| | 半导体 | 多孔物理化学吸附 | $MgCr_2O_4$-$TiO_2$ 系列 | 电阻变化 | 硫化氢、胺、乙醇、炭酸、乙醛和酮等有机还原性气体检测 |
| (电)压敏 | 半导体 | ZnO,SiC | | 电流变化 | 电气设备过电保护<br>电网高压避雷器 |
| 位置敏速度敏 | 压电体 | $Pb(Zr,Ti)O_3$,$PbTiO_3$ | | 反射波的波形变化 | 鱼群探测仪<br>探伤仪<br>血流计 |
| 光敏 | 热电体 | $LiNbO_3$,$LiTaO_3$,PZT,$SrTiO_3$ | | 电流变化 | 非接触式温度检测仪<br>火灾报警器 |
| | 铁电体 | $Ba_2NaNb_5O_{15}$,$Ba_{0.4}Sr_{0.6}Nh_2O_6$ | | 电流变化 | 红外检测仪 |
| | 热光效应 | $CaF_2$ | | 流明变化 | 热光量度计 |

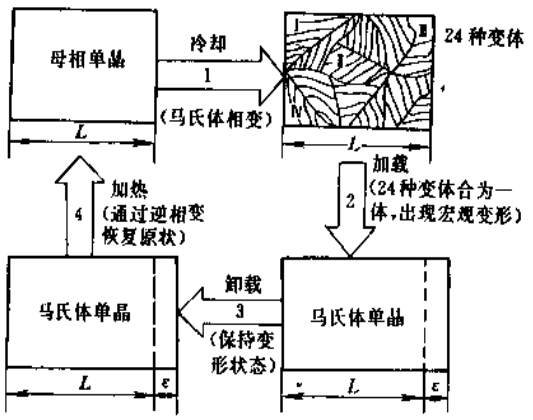



图19　形状记忆机制示意图（拉应力状态）

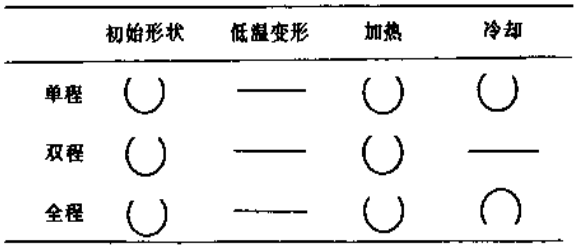



图20　三种类型形状记忆效应的示意图

记忆效应（shape memory effect，简称SME）和超弹性（superelasticity，简称SE）的条件可用图21所示应力-温度曲线表示。

普通金属受塑性变形后，不管卸载还是受热，都不能恢复原状。记忆合金卸载后不能恢复原状，但受热后即恢复原状。而超弹性材料卸载后即恢复原状，如图21所示。

(1) 实用形状记忆合金目前只有Ti-Ni和Cu-Zn-Al两种合金，其性能及记忆特性列于表5。

(2)形状记忆合金的新发展　众所周知，一般形状记忆合金只能在低于100℃温度下使用，而且温度滞后较大（加热时马氏体逆相变开始温度$A_s$与冷却时马氏体相变开始温度$M_s$之差，即$A_s$-$M_s$）、屈服强度不高，限制了在敏感技术上的应用。今后形状记忆合金将向高温、窄滞后和高屈服等方向发展。

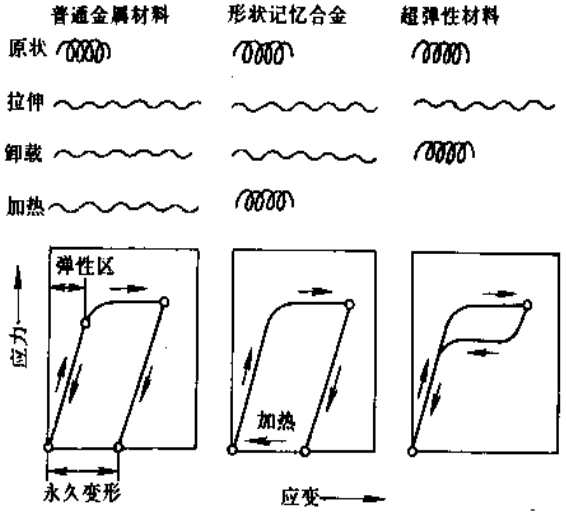



图21　不同金属材料的变形行动图解和应力-应变曲线示意图

Cu-12Al-5Ni-2Mn-1Ti可作成$M_s$为100～200℃的热敏元件，Ti-Ni-Pd或Ti-Pd合金的$M_s$可达200～500℃，而Ti-Ni-Pt或Ti-Pt合金的$M_s$为200～1000℃。在Ti-Pd合金中添加Fe或Cr取代Pd后，$M_s$虽有所下降，但Ti-Pd-Fe和Ti-Pd-Cr等高温形状记忆合金可作核反应堆中热敏传感器和驱动器。

充分利用经冷加工和低温退火的Ti-Ni合金中的R相变（它是一种不同于马氏体相变的独立相变），它的温度滞后小于2℃（比马氏体相变温度滞后（20～30℃）小一个数量级）。在Ti-Ni合金中添加Fe、Co后进行高温退火也能呈现R相变。利用R相变的Ti-Ni基窄滞后记忆合金可用来制作高灵敏度热敏传感器。

**表5　实用形状记忆合金的物理和力学性能**

| 合　金 | 熔点，K | 密度，$Mg/m^3$ | 弹性模量 GPa | 比热容 kJ/(kg·K) | 潜　热 J/mol | 电阻率 $10^{-3}\Omega\cdot m$ | 热导率（室温） W/(m·K) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Ti-Ni | 1553① | 6.45① | 82① | 0.46 | −1548±846② | 80① | 10 |
| Cu-Zn Al | 1230④ | 7.94④ | 70④ | 0.39 | 无 | −297 | 9④ |

| 膨胀系数 $10^{-5}$/K | 磁化系数 (77～823K)，$10^{-6}H/m$ | 弹性常数 GPa | 弹性各向异性 $A=2C_{44}/(C_{11}-C_{12})$ | 抗拉强度 MPa | 延伸率 % | 疲劳强度 MPa |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 10.4① | 0.8～1.4 | $C_{11}$=34.77 | 2.1① | 1000③ | 60③ | 480 ($2.5\times10^7$) |
| 120 | 180.0④ | $C_{44}$=86±1.0 | 14.8④ | 700 | 8 | 250 ($1\times10^4$) |

① Ti-50.0%（原子）Ni；　② Ti-50.2%（原子）Ni；
③ Ti-50.6%（原子）Ni；　④ Cu-25.9%（重量）Zn-4.0%（重量）Al。

在Ni-Ti合金中适当增加Ni含量或添加第三元素，并采用低温时效等方法作成的高屈服Ti-Ni记忆合金可作为机械储能装置的贮能元件。

鉴于形状记忆合金兼有传感和驱动双重功能，将可使机械电子系统转化为材料电子系统，实现控制系统的微型化和智能化。形状记忆合金薄膜亦将成为在显微镜下操作的毫米级超微型机械手的理想材料。此外，由于形状记忆合金机械人的动作除温度外，不受任何环境条件的影响，因而除一般自动控制外，还可在反应堆、加速器和太空实验室等高技术领域中广泛应用。

### 2.2.2. 磁致伸缩合金[18,19]

经过退磁的铁磁物质被磁化时其外形产生变形的现象称为磁致伸缩效应，具有磁致伸缩效应的合金称为磁致伸缩合金。磁致伸缩的强弱用磁致伸缩系数 $\lambda$ 表征，它是指沿圆棒长度 $l$ 方向上磁化所产生伸长 $\delta l$ 与圆棒长度 $l$ 的比值 $\delta l/l$。例如铁和镍的 $\lambda$ 数量级为 $10^{-5}$，正号表示伸长，负号表示缩短。磁致伸缩效应的工作原理如图22所示。

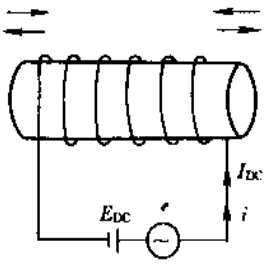



图22 磁致伸缩效应的工作原理

传统磁致伸缩材料有Ni及Ni合金，Fe合金，铁氧体材料。它们的饱和磁致伸缩 $\lambda_s$ 都在 $10^{-5}$ 量级以上，已在敏感技术中得到不少应用。80年代以来发现 $RFe_2$ 系金属间化合物在室温下具有极大的磁致伸缩效应。这是因为在稀土铁化合物中具有很大的磁各向异性、较强的磁交换相互作用和很高的磁有序温度，其 $\lambda_s$ 在 $10^{-3}$ 量级，亦称为超磁致伸缩材料（super magnetostrictive materials，简称SMSM）。传统的和超磁致伸缩材料的室温饱和磁致伸缩系数 $\lambda_s$ 见表6。

为了能在较低的外磁场下获得较大的磁致伸缩量和较小的磁各向异性，90年代以后着重开发三元系磁致伸缩合金 $Tb_{1-x}Dy_xFe_{2-y}$。研究表明，将其他稀土元素R′加入 $RFe_2$ 化合物后形成 $(R_{1-x}R_x')Fe_2$ 化合物的磁性和机械特性都得到改善，性能远优于二元系合金。例如 $Tb_{1-x}Dy_xFe_2$ 化合物的 $\lambda_S$ 在 $x=0.7\sim0.73$ 时出现峰值，可达 $1.6\times10^{-3}$。今后在制备上要求精炼原料、去除杂质、控制组分和降低成本。

表6 磁致伸缩材料的饱和磁致伸缩系数（多晶、室温）

| 传统材料 | $\lambda_s\times10^6$ | 新材料 | $\lambda_s\times10^6$ |
|---|---|---|---|
| Ni | −33 | $SmFe_2$ | −1560 |
| Co | −62 | $GdFe_2$ | 39 |
| Fe | −9 | $YFe_2$ | 1.7 |
| 60Co. 40Fe | 68 | $TbFe_2$ | 1753 |
| 60Ni. 40Fe | 25 | $TbNi_{0.4}Fe_{1.6}$ | 1151 |
| 87Fe. 13Al | 40 | $TbCo_{0.4}Fe_{1.6}$ | 1487 |
| $NiFeO_4$ | −26 | $TbFe_2$（非晶态） | 308 |
| $Y_3Fe_5O_{12}$ | −2 | $DyFe_2$ | 433 |
| $CoFe_2O_4$ | −110 | $DyFe_2$（非晶） | 38 |
| $Fe_3O_4$ | 40 | $HoFe_2$ | 80 |
| 新材料 | $\lambda_s\times10^6$ | $ErFe_2$ | −299 |
| $Tb_2Ni_{17}$ | −4 | $TmFe_2$ | −123 |
| $YCo_3$ | 0.4 | $SmFe_3$ | −211 |
| $TbCo_3$ | 65 | $TbFe_3$ | 693 |
| $Y_2Co_{17}$ | 80 | $DyFe_3$ | 352 |
| $Pr_2Co_{17}$ | 336 | $HoFe_3$ | 57 |
| $Tb_2Co_{17}$ | 207 | $ErFe_3$ | −69 |
| $Dy_2Co_{17}$ | 73 | $TmFe_3$ | −43 |
| $Er_2Co_{17}$ | 28 | $Tb_2Fe_{17}$（铸造） | 131 |
| 85%（重量）Tb-Fe | 539 | $Ho_2Fe_{17}$ | −106 |
| 70%（重量）Tb-Fe | 1590 | $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe_2$ | 1600 |

由于超高磁致伸缩合金可以将电能转换成机械能，或将机械能转变成电能，而可制成多种超高精度的致动器，使伺服系统大为简化，输出力也大为增加。此外还可作成各种水声器件（如声纳和回声探测仪等）和压力传感器、速度传感器以及加速度传感器等。

### 2.2.3. 金属间化合物[20,21]

两种（或两种以上）金属以整数比（化学计量）组成的化合物称为金属间化合物（intermetallic compound，简称IC）。它们背离传统的化学价的概念，按照金属键结合，并具金属的特性（如金属光泽、金属导电及导热性等）。它的结构与其组成的两金属组元不同，形成有序的超点阵结构，两个组元原子各占据固定点阵，最大程度地形成异类原子之间的结合，所以也称为有序金属间化合物。许多金属间化合物的组分偏离化学计量时，仍保持其结构的稳定性，在相图上形成固溶体相区。

由于金属间化合物具有长程有序的超点阵结构，保持很强的金属键结合，使它具有许多特殊的物理、化学和力学性质，在敏感技术中得到了广泛的应用。

（1）超导金属间化合物　不少金属间化合物具有不低的超导转变温度和较高的临界磁场。例如 $Nb_3Ge$（$T_c=23.2K$）可在液态氢条件下工作，利用约瑟夫森效应，可作成多种约瑟夫森器件，例如量子型高精度电压传

感器、电磁波振荡器和量子干涉仪（简称 SQUID）等。

（2）强磁金属间化合物　不少金属间化合物具有很强的磁性。例如稀土合金 TbFe 和 GdFe 非晶薄膜在可见光和红外波长范围内具有明显的磁光效应，可用于激光唱盘、激光录像盘和计算机存储器。又如 $Fe_3(SiAl)$，又称 Sen dust 合金具有极高磁导率和很低矫顽力（初始磁导率 $\mu_0=35000Gs/Oe$，最大磁导率 $\mu_m=120000Gs/Oe$，矫顽力 $H_c=0.05Oe$，电阻率 $\rho=80\mu\Omega\cdot cm$）可作为音频和视频磁头，在磁记录上得到了重要的应用。

（3）半导体金属间化合物　不少金属间化合物具有良好的半导体特性。例如Ⅰ-Ⅵ族化合物半导体是由ⅡB族的 Zn、Cd、Hg 元素与ⅥA族 S、Se、Te 元素化合组成。其中窄禁带 HgCdTe 是重要的红外探测器和热象仪的关键部件，在预警、侦察、夜视、制导技术中有重要的应用。宽禁带的 GaAs 和 InGaP 是平面彩色显示器、激光器、发光器、光波导和光调制器件的核心部件。

（4）形状记忆金属间化合物　已发现几十种金属间化合物具有形状记忆效应，其中典型代表是 NiTi 化合物，其他还有 CuZn、CuSi、CuGe、$Cu_3Al$、MnCu、FeNi 和 CdAu 等二元系化合物和 Fe-Ni-Ti、Cu-Zn-Al、Cu-Zn-Si 和 Cu-Zn-Sn 等三元系化合物，其机制和应用详见 2.2.2.。

（5）其他金属间化合物　稀土金属的硼化物有很高的热电子发射性质和中子吸收性质，$LaB_6$ 是电子显微镜上使用的高电子发射阴极材料，而 $Zr_3Al$ 具有低热中子俘获截面的优良性质。钡与镁的化合物有良好的光电子发射性质，化合物 EuS 和 $CdCr_2Se_4$ 是铁磁性半导体，在敏感技术上都有良好的应用前景。

### 2.2.4.　颜色记忆合金[22,23]

Cu14Al4Ni 是一种在相变前后，随晶体结构改变，色泽也相应变化的先进铜合金。众所周知，金属与合金的色泽，取决于其电子层结构和电子运动状态，导致不同频率光波的吸收与反射，而电子层结构与电子运动状态又与晶体结构密切相关。Cu14Al4Ni 合金马氏体相变的可逆过程引起的色泽的反复变化，可将之发展为颜色记忆合金。

鉴于 Cu14Al4Ni 难于轧制成薄带，而可采用辊筒激冷法制成的箔材，其内在组织是高温 $\beta$ 相转变的 $\beta_1$ 相（$DO_3$ 型结构），合金色泽在光谱反射率曲线上表现的特点是：在 700nm 以上的波长（红色）反射率较高，在 600nm 以下的波长（黄色）反射率较低，由此，合金的色泽以红色（铜色）为主调（见图 23）。将具 $\beta_1$ 结构的合金，又在不同的温度（473～1023K）下时效热处理（保温时间均为 600s），473K 时合金为红铜色，573K 时颜色开始转变，673～973K 时为金黄色，达到 1023K 又回到红铜色。合金呈金黄色时，其光谱反射率在 600nm 以上波段都较高，即黄色与红色的色度都较高，呈现金黄色。X 射线鉴定结果，合金此时的结构为 $\gamma_2$ 相（体心立方的 Cu9Al4），$\alpha$ 相（面心立方 CuAlNi 固溶体）以及 $\gamma_1'$ 相（$\beta_1$ 转变成 $\gamma$ 马氏体，具有 {1 2 1} 孪晶的面心四方结构）的混合结构。

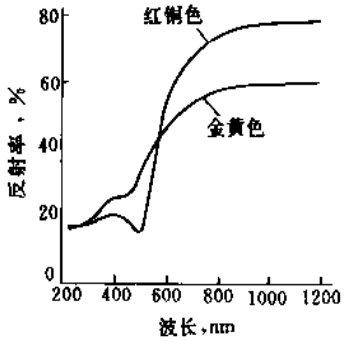



图 23　Cu14Al4Ni 合金呈红铜色和金黄色的光谱反射率特征曲线

表 7　几种金属敏感材料及其应用举例

| 分类 | | 材料主要成分 | 检测功能 | 应用举例 |
|---|---|---|---|---|
| 磁敏 | 霍尔效应 | Al，Cu，Ag，Au，Cs，Zn，Cd，Fe，Sb，Rb | 磁感应电流 | 霍尔元件，电流计，角度计，转速仪，高斯计和位移计 |
| | 磁声效应 | Ni，Fe<br>Fe-Co-Si-B | 超声波检测<br>磁致伸缩 | 超声波检测器<br>超声波发生器 |
| | 约瑟夫森效应 | Sb，Pb，Nb | 约瑟夫森器件 | 量子型高精密度电压传感器<br>电磁波振荡器 |
| 力敏 | 压阻现象 | Ni-Cr，Cu-Ni，Cu-Ni-Cr，Pt-Ir | 电阻变化 | 电阻应变计，电阻式位移传感器和线性位移传感器 |
| | 应变现象 | Cu-Ni，Ni-Cr，Pt-Ir，Cr-Ni-Al-Fe，Pt，Pt-W | 形变变化 | 电阻应变计<br>应变式位移传感器 |
| | 形状记忆效应 | Fe-Mn-Si，Ti-Ni<br>Cu-Zn-Al，Mn-Cu-Al | 形状变化 | 机器人部件及机械-电子控制系统部件 |
| 热敏 | 热电效应 | Cu-Cu·Ni<br>Fe-Cu·Ni<br>Fe-NiCr<br>CrNi-NiAl<br>Pt-PtRh<br>W-Ir | 温度<br>-200～400℃<br>-200～800℃<br><900℃<br><1200℃<br><1600℃<br><2100℃ | 热电偶，温度计及机器人部件 |
| | 热致变色记忆效应 | Cu14Al14Ni | 马氏体相变导致颜色的可逆变化<br>红铜色 -金黄色-<br>(473K)(673～973K)<br>红铜色<br>(1023K) | 图像信息存储器，温度显示器<br>光盘记录仪 |

表8 常用几种半导体敏感材料及其应用举例

| 分类 | | 材料主要成分 | 检测功能 | 应用举例 |
|---|---|---|---|---|
| 力敏 | 压阻压电 | Si,Ge,GaAs,InSb CdS,ZnO | 压力、应变 | 压力计、应变仪、液位计、加速度计和流量计 |
| 光敏 | 光导电效应 | $Sb_2S_3$, CdSe, PbO, ZnS-CdTe Se系, $AS_2Se_3$系 PbO PbS, PbO-$Sb_2S_3$ InSb,Hg-Cd-Te,Pb-Sn-Te | 可见光 紫外线 红外线 | 摄像管靶面材料测辐射热计和红外检测仪 |
| | 光电效应 | InAs,GaAs,InP Au-ZnS,Ag-ZnS Si,Ge | 红外线 紫外线 可见光 | 光电二极管,光电晶体管,CCD |
| | 热电 | Bi-Te,Bi-Sc-Te | 红外线 | 电子致冷,热发电 |
| 光敏 | 光电子发射 | Cs-Te | 可见光 | 微弱光精密测定 |
| | Pn结 | GaAlAs,InGaAsP | 可见光 | 光通信,光信息处理电视唱片 |
| | Pin结 | Si,Ge,GaP,GbAsP, ZnS,ZnSe | 可见光 | 发光二极管显示装置 |
| | 光电效应 | GaAs,GbAlAs | 红外线 | 红外发光二极管光耦合器 |
| 磁敏 | 磁阻 | InSb, InAsBi, InSb-NiSb | 磁感应强度 | 磁阻元件,磁泡检测大磁场高斯计、振荡器和乘法器 |
| | 霍尔效应 | InSb, InAs, Si, Ge, GaAs | 磁感应强度 电流 | 霍尔元件,角度计,转速仪,电流计,小磁场高斯计和乘法器 |
| | 约瑟夫森效应 | Pb-Sn-Nb, Nb Te-Nb | 磁感应强度 磁场 | 超导量子磁通计(SQUID),极低温磁化率测定生物磁场检测超高速度开关,脉冲电源和译码器 |
| | 磁光效应 | MnBi, MnAlGe, MnGaGe | 磁感应强度 | 光记录和热磁记录 |

虽然Cu14Al4Ni合金的冷加工性能较差，影响了它在形状记忆元件中的应用进程，但可以采用表面成形技术，发挥其颜色记忆的功能，如用辊筒激冷法制取该合金箔片，可采用热喷涂、热浸渍、离子溅射或真空镀膜等工艺，使该合金薄层沉积在其他金属或陶瓷基板上，这种具颜色记忆功能的复层原件，可设想应用于图像信息存储器、温度显示器、光盘记录仪等。

常用几种金属敏感材料和半导体敏感材料及其应用举例如表7和表8所列。

## 2.3. 高聚物敏感材料

功能高聚物是由许多重复单元组成的高分子材料，因其具有各种功能效应而得名。在敏感技术中应用的功能高聚物称为高聚物敏感材料或敏感高聚物，按主键的化学特征分碳链聚合物、杂键聚合物和网络聚合物等几种，各有一定特点。高聚物敏感材料由于性能独特而深受重视。下面分别按高聚物固体电解质，高聚物驻极体，高聚物压电材料，导电聚合物和光致变色材料等作进一步阐述。

### 2.3.1. 高聚物固体电解质[24~28]

高聚物固体电解质 (polymeric solid electrolytes) 又称高聚物电解质 (polymer electrolytes)、高聚物快离子导体 (polymer fast ion conductor) 或导离子高聚物 (ion conducting polymer)。高聚物固体电解质是一种高的离子传导性的高分子与无机盐的复合物。它完全依靠高分子自身的极性与金属离子盐相溶，并借助于高分子与金属离子间的相互作用促进金属离子盐的解离。

为了获得高离子传导率的高聚物固体电解质，一般使用无定形结构的聚合物，而且要求具有给体结构、主链柔软、玻璃化温度低、能溶解金属离子盐，并与金属离子间有一定的相互作用。常用的高分子材料有聚醚、聚酯、聚酰亚胺、聚有机硅氧烷衍生物以及含聚醚链段的聚合物等。常见的金属盐主要是阴离子半径小的各种锂盐，如$LiClO_4$、$LiCF_3SO_3$、LiSCN和$LiBF_4$以及锂的各种卤化物，有时也使用其他碱金属和$Cu^{2+}$、$Mg^{2+}$、$Hg^{2+}$和$Ag^+$等离子的盐类。

高聚物固体电解质大多采用溶剂流延法制成膜片。膜片材料的制备方法和干燥条件对离子传导率有一定影响，在制备中应严加控制；特别在评价不同体系的高聚物固体电解质的离子传导性能时应格外注意。

提高单离子高聚物固体电解质离子传导率的主要方法有两个：其一是适当提高金属离子盐浓度，其二是直接引进能促进离子解离及迁移的高分子链段如图24和图25所示。目前，室温下最高离子传导率为$10^{-5}$S/cm，有的已接近$10^{-4}$S/cm。此外，作为离子传导材料还要求有高的离子传导密度，良好的耐化学、电化学性能，热稳定性能及高的力学强度等综合性能。

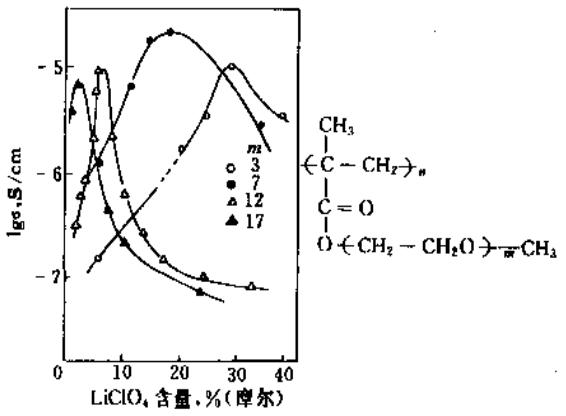



图24 聚甲基丙烯酸聚醚酯与$LiClO_4$复合物膜的离子传导率
(m为链节单元数，表示高聚物中侧链聚醚链的长短)

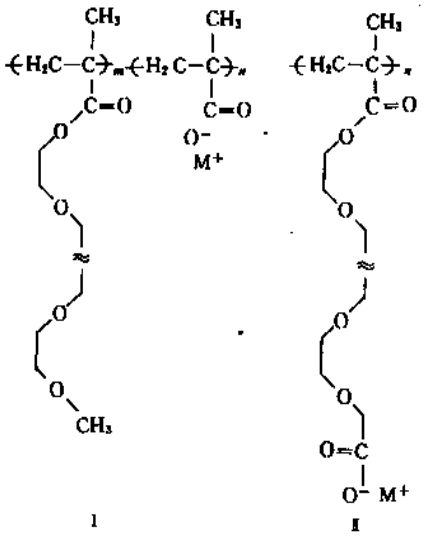


图 25　某些单离子传导的高聚物固体电解质的分子设计

Ⅰ. 甲基丙烯酸锂盐与甲基丙烯酸聚醚酯的共聚物，室温下离子传导率可达 $10^{-7}$S/cm；

Ⅱ. 甲基丙烯酸聚醚酯中的甲基聚醚的末端甲基氧化成羧酸；然而再合成锂盐型的单离子高聚物固体电解质，室温下离子传导率为 $10^{-10}$S/cm

高聚物固体电解质在敏感技术上的应用主要集中在离子和气体传感器。此外，尚可在机敏窗（smart window）中用作电致变色显示材料（electrochromic display materials），在进一步降低成本后可作为汽车和飞机等使用的显示材料以及袖珍电视等一系列薄型显示材料。

### 2.3.2.　高聚物驻极体[29~31]

它是在无外场存在下，能半永久保持电极化状态并向周围环境施加电作用力的电介质（dielectrics）。聚合物中长期储存的电荷可以是真实电荷，也可以是极化电荷，或两者并存。真实电荷通常由表面电荷或体积电荷所组成。前者是被陷阱俘获在聚合物表面附近的正或负载流子层，后者则是储存在材料体内的电荷。极化电荷处于冻结的偶极子取向态，在材料中呈均匀分布或是深度的函数。

高聚物充电有许多方法。常见的有在高温时施加直流电场的热驻极法（又称热充电法或热极化法）、电晕充电法、液体接触法和电子注入法等，可根据聚合物的厚薄、电极的分布方式和聚合物的性能要求择优选定。几种驻极方法联合使用可以达到更好效果，制成性能更加稳定的驻极体。

高聚物驻极体的种类很多，几乎所有的高聚物都可以成为驻极体。但有工业实用价值的驻极体为数不多，常用的有：聚四氟乙烯（PTFE）、四氟乙烯（TFE）与六氟丙烯（SFP）共聚物（teflon-FEP）、聚丙烯（PP）驻极体等。此外，改性的聚四氟乙烯（FPA）有良好的加工性，也可作成稳定的驻极体。它们的共同特点是绝缘阻抗非常高、驻极稳定性好。根据充电的电荷种类又可将聚合物驻极体分为真实电荷驻极体和偶极子极化驻极体两大类。一般而言，后者的驻极稳定性较差，但聚偏氟乙烯（PVDF）及其共聚物、聚氟乙烯（PFE）和聚氯乙烯（PVC）等仍能产生永久的偶极极化。

高聚物驻极体不能象电池那样输出电流，只是作为一种电压源而应用，因而表面电荷寿命、对温度及湿度的稳定性十分重要。例如聚四氟乙烯体积阻抗高，且憎水性强，因而直到很高温度，表面电荷不衰减。一般认为同号电荷驻极体的寿命 $\gamma$ 取决于体积阻抗 $\rho$ 与介电常数 $\varepsilon$、$\varepsilon_0$ 的乘积，即：

$$\tau=\rho\varepsilon\varepsilon_0$$

试验表明，利用四氟乙烯-六氟丙烯共聚物代替聚四氟乙烯，在 220℃将它热处理后，所制得驻极体的热稳定性增加，直到 210℃表面电荷仍不见衰减。

电声换能器与电-机械换能器是驻极体应用的最重要领域。驻极体传声器具有电容式传声器的一切重要特性而又结构十分简单，它亦可用于监视噪音污染，由于自身噪音较低而使污染的检出阈值降低一个数量级以上。利用驻极体传声器的光声谱变化也可用来检测火箭排出的气体。在电-机械变换方面，驻极体可制成多种敏感元件和传感器，如继电器开关、光显示面板、留声机拾音器、接触式及键式传感器。

为了得到长期稳定的高性能驻极体，应深入研究电荷在聚合物中的储存机制，寻求性能优良的新型驻极体及驻极化方法。此外还必须进一步发展驻极体的新应用，建立新的测试方法（以更好的判析电荷的分布）等方面作进一步研究。

### 2.3.3.　高聚物压电材料[32,33]

通常统称具有压电效应的高聚合物为高聚物压电材料（polymeric piezoelectricity materials，简称 PPM）。压电效应是指对该电介质施加应力时，能产生与此应力成正比的极化；反之，施加电场时能产生与电场成正比的应变现象。前者称为正压电效应，后者称为逆压电效应。

根据制备方法的不同，压电高聚物材料可分成拉伸型和极化型两大类。拉伸型高聚物除一些光活性高聚物（如聚 γ-谷氨酸酯、醋酸纤维素和聚氧化丙烯等）外还有铁电液晶高分子。极化型高聚物又分铁电高聚物（如聚偏氟乙烯（PVDF）、偏氟乙烯/三氟乙烯共聚物（VDF/TrFE）、亚乙烯基二氰/醋酸乙烯交替共聚物（VDCN/VAC）和尼龙 11 等）极化高聚物（如聚氯乙烯）和压电复合物（如锆钛酸铅/聚偏氟乙烯，PZT/PVDF）等三类

各有一定特点。下面着重就聚偏氟乙烯(PVDF)的结构、压电机制、压电性能及其应用作进一步说明。

PVDF具有$+CF_2CH_2+_n$的分子结构。由于试样的处理方式不同而可以有多种晶型。一般常见的是Ⅰ型($\beta$)、Ⅱ型($\alpha$)及Ⅲ型($\gamma$)。由热压法制膜时可得$\alpha$型，经过4倍单向拉伸，晶型转变为$\beta$型。Ⅰ型($\beta$)晶体中分子链取平面锯齿形，每个晶胞包含两个$CF_2$-$CH_2$单体，各分子链的偶极矩方向相同，构象为TT，空间群为Cm2m。由于$CF_2$偶极矩朝同一方向，所以晶体中存在自发极化。每个单体单元的偶极矩为$7.0\times10^{-30}$C·m(约合2.1D，D为德拜单位)，由此计算出的自发极化为0.13C/m$^2$或13μc/cm$^2$。Ⅱ型($\alpha$)晶体的分子呈平面顺形($2_1$螺旋轴)，分子链的构型为TGTG，空间群为$P\,na\,2_1$。各单体单元的平均偶极矩为$3.5\times10^{-30}$C·m(约合1.05D)，方向相差120°。在每个晶胞中具有两个分子链存在，大小相等、方向相反的偶极矩，自发极化为零。就VDF/TrFE共聚物而言，由于F的范德华半径较大，共聚物中VDF单体量达一定比例时，不经拉伸即能形成Ⅰ型($\beta$)晶体，具有良好的压电性而受到广泛的重视。PVDF和VDF/TrFE属于无序-有序型铁电体，单体单元的偶极子取向是自发极化的起因。

表9 一些典型压电高聚物的物理性能

| 物理性能 | PVDF | VDF/TrFE | P(VDCN/VAC) | PZT-4A |
|---|---|---|---|---|
| 密度，$10^3$kg·m$^{-3}$ | 1.78 | 1.88 | 1.20 | 7.5 |
| 音速，km·s$^{-1}$ | 2.26 | 2.40 | 2.62 | 4.63 |
| 耦合系数$k_t$ | 0.20 | 0.30 | 0.22 | 0.51 |
| 压电常数 | | | | |
| $e_{33}$，cm$^{-2}$ | 0.16 | 0.23 | 0.14 | 15.1 |
| $d_{31}$，pC·N$^{-1}$ | 25 | 12 | 6.0 | 110 |
| $g_{33}$，V·mN$^{-1}$ | 0.32 | 0.38 | | 0.017 |
| $d_{33}$，pC·N$^{-1}$ | 15 | 20 | | 255 |
| 介电常数$\epsilon/\epsilon_0$ | 6.2 | 6.0 | 5.7 | 1200 |
| 自发极化($P_c$)，mC·m$^{-2}$ | 55 | 82 | 35 | |
| 居里点$T_c$，℃ | 170 | 130 | | 327 |
| 矫顽电场$E_c$，MV·m$^{-1}$ | 45 | 38 | | |
| 结晶度，% | 约50 | 约90 | | |

几种常用的高聚物压电材料的物理性能与锆钛酸铅(PZT)压电陶瓷的比较列于表9。由于介电常数小，PVDF和VDF/TrFE的压电常数$g_{33}$大，就使高聚物压电材料作成的传感器具有较高的接收灵敏度。它的压电常数$d_{31}$和耦合系数$k_t$都较小使其发射功率较低，虽然影响了它在许多方面的应用，但是由于高聚物压电材料具有柔软、易加工、机械性能好、声阻抗与人体接近而容易匹配等优点，而有利于作为人体信息的变换材料。

压电高聚物PVDF及其共聚物的应用十分广泛。利用其压电效应可以作成多种音频换能器(如扬声器，送、受话器，加速度计和医用传感器等)、超声及水声换能器(如超声发送及接收器，声纳，超声显微镜和超声诊断器等)、电-机械换能器(如留声机拾音器，非接触开关，血压计，机器人的触觉传感器和位移传感器等)以及红外及光学器件(如红外探测器，摄像仪，火灾报警器和非接触温度计等)。

为了提高压电性和机电耦合性能，今后必须对压电高聚物结构与性能关系以及产生压电效应的机制进行深入的研究。与此同时应重视研究开发新型压电材料，例如将压电陶瓷PZT与树脂复合成兼有PZT优良压电性与高聚物良好的加工性和机械性能的有机/无机复合压电材料。此外，新型压电高聚物——芳香聚脲(分子链中有-NH-CO-NH-基团，偶极矩高至4.9D，极化后呈现压电性及热电性，而稳定性较好)的研究也应受到重视。

### 2.3.4. 高聚物导电材料[34,35]

导电高聚物(conducting polymers)按导电机理分复合物型和结构型两大类。前者是指由炭黑、金属或电解质等离子导电体与高分子绝缘体的混合物，后者则是指高聚物本身具有导电载流子的高分子聚合物(另见导电聚合物)。本文着重讨论结构型导电高聚物，有时也称电响应高聚物(electro-responsive polymers)或电活性高聚物(electro-active polymers)。

聚乙炔是公认的第一个有机导电高聚物，它是在60年代首先合成的黑色粉末。80年代，用$I_2$或$AsF_5$与聚乙炔反应，检测到聚乙炔的电导率从$10^{-9}$S/cm提高到$10^3$S/cm数量级。从此，聚乙炔作为一种导电高聚物引起了人们广泛的注意，开展了系统的研究。后来，在一些共轭体系聚合物中又发现了几十种可导电的高聚物，重要的有聚对苯、聚吡咯、聚噻吩、聚苯胺和聚对亚苯乙烯等，电导率可达$10^0$～$10^3$S/cm数量级。由于环境和化学稳定性较好，受到了普遍的重视。

众所周知，纯净的聚乙炔并不导电，而是经过结构变化后才有导电能力。这是因为，聚乙炔经$I_2$或$AsF_5$处理后，$I_2$或$AsF_5$即进入聚乙炔，使高分子链变成导电结构，产生导电载流子所致。掺杂后的聚合物可以呈半导体性，也可以呈金属性，而取决于掺杂的程度，以聚乙炔为例，

摩尔掺杂率在 1%左右，即可以观察到半导体性与金属性之间的转变，如图 26。

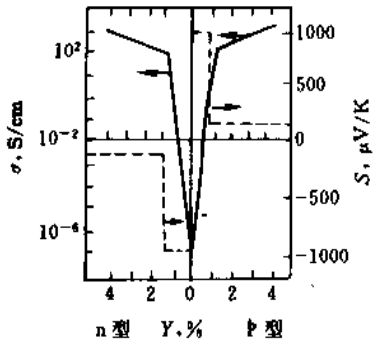



图 26　半导体-金属转变时电导率 $\sigma$ 和热电势 $S$ 变化与掺杂率 $Y$ 关系示意图

最初，人们借助于传统的“一维结构”的半导体理论来解释高分子的导电现象，认为长链共轭分子中的 $\pi$ 电子的最高占有轨道（HOMO）和最低空轨道（LUMO）分别形成连续的价带和导带，它们之间存在能隙或禁带。在无激发条件下，价带填满电子导带全空，因而表现为绝缘体。在热、光或掺杂等激发条件下，价带中失去电子形成空穴或导带获得电子。这些载流子的浓度和迁移率决定电导率的大小。这虽然可以说明很多聚合物的导电现象，但对导电聚合物的许多电学、光谱和磁学行为却并不能作出合理的解释。当聚乙炔的掺杂率在 1%至 6%之间变化时它呈现金属导电性，但它的 Pauli 磁化率 $\chi_P$ 却几乎为零，直至掺杂度超过 6%，磁化率才显著增加（如图 27）。这表明聚乙炔的导电载流子不带自旋，因而既不是电子，也不是空穴，而必须用“一维晶格”的结构模型-孤子（soliton）理论来近似。孤子是一种局域化状态（其生成能约 0.4eV，有效质量是电子的 6 倍，运动活化能仅为 0.002eV）介于 A、B 或 B、A 两相（例如受激前，反式聚乙炔的长短键或单双键结构为 A 相；受激后，它的链段产生分子轴向的原子位移成为 B 相）之间，分别称为孤子或反孤子（反孤子与孤子的生成能相等，孤子对的生成能是单一孤子的两倍）。形成孤子后，电子的能态结构发生了变化，在原来的价带和导带之间形成一个束缚能级——孤子能级，恰好处于能隙的中心位置。掺杂导致孤子能级失去或再获得一个电子，则整个体系即带电荷 $\pm e$ 而没有自旋。由此可以认为孤子是反式聚乙炔分子链的长短键交替结构的一种激发态，既有波动性，又有粒子性，既容易产生，又容易运动。这样，荷电孤子和荷电反孤子作为中等程度掺杂时反式聚乙炔的导电载流子，就可以满意地解释图 27 所示结果以及一系列光谱现象。

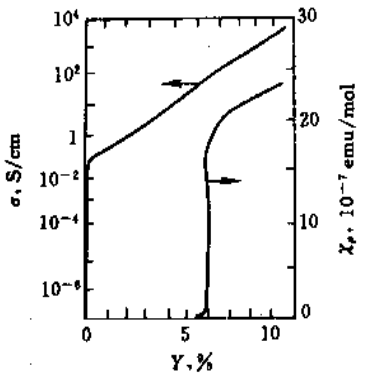



图 27　钠掺杂的聚乙炔的电导率 $\sigma$ 和 Pauli 磁化率 $\chi_P$ 随掺杂率 $Y$ 的变化

对于顺式聚乙炔、聚对苯、聚吡咯和聚噻吩等的导电现象则可用极化子（polaron）或双极子（bipolaron）来描述。它是另一种导电载流子。极化子是由一个中性孤子和一个荷电反孤子或者一个荷电孤子与一个中性反孤子接近到一定程度而产生的一种新的束缚状态，其能量高于单个孤子却低于孤子-反孤子对。因而当受外来扰动仅仅引起局部相转变时，极化子将是最可能的激发态，它带电荷 $\pm e$ 和带自旋 1/2。极化子也是反式聚乙炔轻度掺杂时的导电载流子，可用来解释它具有自旋浓度很高的实验结果。

鉴于导电聚合物导电行为的多样性，决定了它具有广阔的应用前景。它除了能作可充电电池外，在敏感技术上尚可作成二极管、三极管、电致变色（electrochromism）和显示器件以及多种传感器和检测器（例如聚呋喃湿度传感器，聚噻吩电子射线剂量测定器和聚吡咯 NO、$NO_2$、CO 气体检测器和葡萄糖检测器的酶电极等）。此外，导电聚合物与高聚物电解质搭配使用，作成的全固态显示器将可能实现显示技术的一大突破；而导电聚合物作为一种新型的微波或电磁波吸波材料，将使导电聚合物在电磁屏蔽和抗静电以及航天技术上得到新的应用。

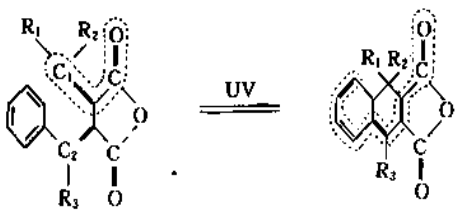
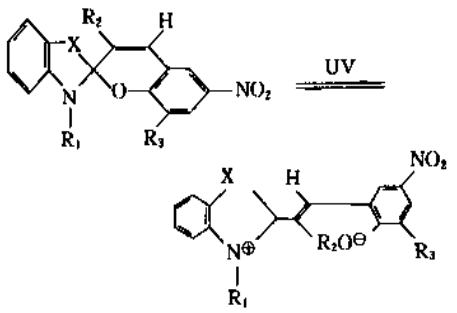
在着重改善导电聚合物的加工性、提高稳定性和结构的均匀性的同时，应不断开拓它在超高电导、分子导电和光电磁多功能方面的新应用，推进敏感技术和信息科学技术的变革和突破。

### 2.3.5.　高聚物光致变色材料[36,37]

光致变色（optochromism）存储材料是利用光活性的有机化合物均匀地分散在高聚物薄膜中所呈现的光致异构化可逆反应来实现信息的记录和擦除。

常用的高聚物除聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）和聚碳酸酯（PC）外还有聚苯乙烯及二甲苯等。光活性有机化合物种类繁多，异构化反应亦各不相同，常用的几种光致变色材料列于表 10。

表10 几种光致色变材料及其异构化反应

| 种 类 | 光 致 色 变 反 应 |
| --- | --- |
| 俘精酸酐类 |  |
| 螺吡喃类闭环开环反应 |  |
| 偶氮苯类反式顺式反应 |  |

以俘精酸酐类化合物为例，说明光致变色现象。如将这类化合物均匀分散在二甲苯、PMMA或PC中制成感光胶片，再用λ=365nm的紫外光（UV）照射，样品即从淡黄色变为蓝色，这种现象叫做光呈色反应（photocoloration）。呈色反应速率很快，例如用能量为8mJ的激光作闪光光解实验，在不到1ns的时间内就发生反应。这类化合物发生光呈色反应的最大吸收波长在600～650nm之间。已发生呈色反应的样品再用100W的白炽灯照射，则样品又从蓝色变为黄色，这种逆过程叫做光消色反应（photodecoloration）。光致色变材料正是利用这样的双稳态来区别介质的写入态和擦除态。

螺吡喃的单重态和三重态都有光活性反应，它在光未作用前具有闭环结构，呈浅黄色。在紫外光作用下，由闭环变成开环，呈深蓝色或深紫、紫红色。可以用1.06μm或630nm波长的激光使它消色。

80年代后国内外正在开发一种金属-四氰基对二亚甲基苯醌（M-TCNQ）光致色变薄膜材料，它是金属与特种有机分子相结合的双稳态材料，具有电荷转移性光致异构化反应，其特点是光频响应范围很宽，写入的阈值功率几乎与可见光、近红外光的波长无关，适应性很强。

光致变色材料除作为光信息存储外尚可作为光敏和射线敏感材料在敏感技术上有良好的应用前景（见生色物质）。

常用几种高聚物敏感材料及其应用举例如表11所列。

## 2.4. 非晶态敏感材料[6]

非晶态敏感材料，尤其是光导纤维敏感材料可以作成多种新型敏感材料和传感器，在80年代以来得到了引人注目的发展。常见的光导敏感纤维可以分成功能型（functional fiber，简称FF型）和非功能型（non functional fiber，简称NFF型）两大类。前者利用光导纤维本身在外场（温度、压力、电流和磁场等）下的变异作成水听器、温度传感器、电流传感器和磁场传感器；后者借助于光纤端部的传感器探头进行检测，而光导纤维仅起传输光波作用常被用作非电量测的位移传感器、非接触式温度传感器和振动传感器等。

由于光导纤维传感器在灵敏度和抗电磁干扰等方面有明显的优点，又具有抗腐蚀性和可靠性高等特性，不仅解决了很多测试技术的难题，又开拓了很多新的应用。80年代以来在非接触式检测以及信息的遥测和遥感方面得到了新的应用，因而在石油化工、矿山开采等易燃易爆场所和微细加工和生物医学方面也得到了新的开拓。

常用的光导纤维是由石英玻璃为基础的，近来氟化

表 11　常用几种高聚物敏感材料及其应用举例

| 分类 | | 材料主要成分 | 检测功能 | 应用举例 |
|---|---|---|---|---|
| 热敏 | 导电体 | 炭黑＋合成树脂（或橡胶、石蜡），聚酰胺 TCNQ（四氰基对二亚甲基苯醌）系络合物 | 电阻变化 | 电子鞋、电子围巾、保温衣、保温垫、房顶、跑道等融雪、感温元件和二次电阻元件 |
| | 热电体 | PVDF（聚偏氟乙烯）<br>PVDF＋PZT 微粉（或 PT） | 表面电荷变化 | 非接触型热敏元件红外检测仪、夜视仪 |
| | 热光效应 | 胆甾基液晶 | 反射率或透光波长的变化 | 显示装置和开关元件 |
| 力敏 | 压电体 | PVDF，PVDF＋PZT 微粉（或 PT） | 电压变化 | 压电测力计，角速度计，加速度计，位移发生器，无触点开关和电子血压计 |
| | 光学 | 光学纤维＋光弹性元件 $LiNbO_3$ | 变形时传输光强度的变化 | 加速度计 |
| 声敏 | 压电体 | PVDF，PVDF＋PZT | 声阻抗变化 | 生物超声波断层剖析观察 |
| 导电敏 | 超导 | TTF，TCNQ（四硫富瓦烯与四氰基对二亚甲基苯醌） | 电导率变化 | 开关元件和记忆元件 |
| | 导电 | 炭黑＋金属等导电微粉 | 电导率变化 | 防止电晕、放电和静电 |
| 光敏 | 光导电 | PVK（聚乙烯咔唑） | 电阻变化 | 电子照相感光胶片（纸）微缩胶片传真记录 |
| | 热电体 | PVDF（聚偏氟乙烯），PA（聚乙炔） | 表面电荷变化 | 太阳能电池 |
| 湿敏 | 湿阻效应 | 纤维素、尼龙、离子交换树脂<br>聚丙烯酸＋聚乙烯基吡啶<br>亲水性（吸湿性）高分子＋炭黑 | 电阻变化 | 轻纺、食品、电子和精密机械、仪器仪表生产、贮藏的湿度控制以及电子湿度调节器、烘干机、温室、谷物和果品仓库的湿度控制 |
| | 离子电导 | PSS（聚苯乙烯磺酸及其盐类）<br>聚丙烯酸 | 电阻变化 | |
| | 电子电导 | 聚乙二醇＋$Fe_2O_3$ 微粉 | | |
| 气敏 | 电化学反应 | 多孔高分子膜＋$O_2$ 电极（$O_2$ 选择性透过）<br>多孔高分子膜＋pH 电极（$CO_2$ 选择性透过）<br>Cu 肽青 | 电流变化<br>电位变化<br>电阻变化 | 氧气的检测和控制<br>$CO_2$ 和 $NH_3$ 的检测和控制<br>$NO_2$，NO 和 $SO_2$ 的检测和控制 |
| 离子敏 | 电化学反应 | 含高分子膜电极的环状肽高分子膜（例如聚氯乙烯） | 电位变化 | $K^+$，$Na^+$各种离子的检测与控制 |
| 生物敏 | 电化学反应 | 固定生物的高分子膜＋电极 | 电流或电位变化 | 酵素敏、微生物敏和抗原敏 |
| 色敏 | 光色效应 | 多种掺杂聚乙炔，螺吡喃 | 颜色变化 | 商品指示器，照相介质的彩色显示与打印 |

物玻璃也得到了不少的应用，其物理性能如表12所示。

表12 常见光导纤敏感材料的性能

| 项 目 | 第一代 短波长 | 第二代 长波长 | 第三代 长波长 | 第四代 超长波长 |
|---|---|---|---|---|
| 工作波长 μm | 0.83 | 1.3 | 1.55 | 2～5 |
| 光纤材料 | 熔石英 | 熔石英 | 熔石英 | 氟化物玻璃 |
| 损耗,dB/km | 2～3 | 0.5～1 | 0.1～0.3 | 0.1～0.001 |
| 传输距离,km | ～10 | ～30 | ～100 | >500 |
| 挠曲性 | 可以承受半径 20mm，上90°，50 多次曲折而不折断 | | | |
| 直径 | 光纤(包括芯子,包层和保护层)直径在 1mm 左右 | | | |
| 重量 | 每公里几百克(不含保护层重量) | | | |
| 绝缘性能 | 能受高压达 80kV/20cm | | | |
| 高温性能 | 石英玻璃纤维的融点高达 1700℃以上 | | | |
| 抗电磁干扰性 | 能承受高冲击性电磁波干扰而不显任何影响 | | | |
| 耐化学腐蚀性 | 可在弱化学腐蚀溶液中不受腐蚀 | | | |

必须指出，当前敏感材料是敏感元件和传感器进一步发展的薄弱环节之一，而敏感材料又是敏感元件和传感器进一步发展的基础，也是敏感技术通向应用领域的桥梁。因此，采取各种措施使传统的敏感材料(如元素半导体 Si 等)获得新的应用，使新型敏感材料(如功能陶瓷、功能有机高聚物和光导纤维等功能非晶态材料等)不断涌现，大力促进敏感技术的发展，是中国发展敏感技术体系的当务之急。

## 3. 敏感材料设计[38～41]

选择和使用敏感材料虽然有很多方法，但主要还是凭经验，做试验，在很大程度上缺乏预见而带有筛选的性质(即所谓的试验-修正法 trial and error method)，它不仅效益低、消耗大，材料的性能也不够理想。

材料设计(material design)的设想始于50年代，其目的在于“按指定性能来‘制作’新材料，按生产要求来设计”最佳的制备和加工方法。80年代后，首先由于固体理论，量子化学和化学键理论的发展，使人们对材料的结构和性能的关系有了系统的了解，对材料制备和使用过程中的化学和物理变化有了较深的认识。其次是计算机信息处理技术的建立和发展，尤其是人工智能、模式识别、计算机模拟、知识库和数据库等技术的发展，使人们能将化学、物理的理论和大量的实验资料，采用归纳-演绎法对新材料的研制作出决策，为新材料的设计提供了行之有效的方法。材料制备新技术和制备方法的优化设计亦为材料设计开拓了新的方向。

### 3.1. 目标和方法

现代材料研究是由材料的性质、材料的组成与结构、材料的使用性能和材料的制备与加工等四方面组成的。根据使用要求和实际条件从原子、离子和分子的尺度确定材料的组成与结构是材料设计的中心环节，利用人工智能或计算机模拟方法预报材料的使用性能及相应的制备技术是材料设计的重要内容，材料的制备与加工则是实现材料设计最终目标的重要手段，材料使用方法的研究和设计也是材料设计的重要组成部分。材料的“智能加工”(intelligent processing)是指运用传感器对正在制备或加工的材料作实时监测，采集信息，用专家系统对制备和加工过程进行“智能控制”(intelligent control)，以提高材料质量、重现性和成品率，通过实现智能加工制造出预定性能的材料。材料设计过程如图28所示。

材料设计的方法有归纳法、演绎法和归纳-演绎法等三种。各有所长，应相互补充。归纳法是指在大量的试验

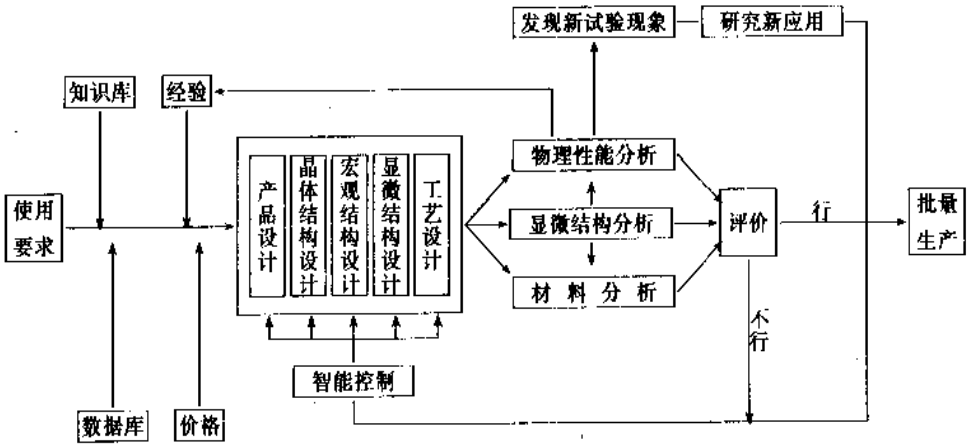



图28 材料设计过程示意图

现象和计算机模拟基础上，为新材料设计提供实验设计和优化控制方法。演绎法则是一种从固体理论、量子化学和化学键理论出发来计算具有预定性能的材料的方法。单纯的演绎法只能解决一些简单的材料设计，而单纯的归纳法不能预测全新的现象。只有采用归纳-演绎法，使大量的试验现象与超级计算机和人工智能相结合才是材料设计的有效途径。中国学者提出的 KDSPQ 系统为材料设计提供了一个行之有效的方法。其中 K 代表知识库 (knowledge base)，D 代表数据库 (data base)，S 代表计算机模拟 (computer simulation)，P 代表化学模式识别 (chemical pattern recognition)，Q 代表量子化学和量子力学 (quantun chemistry and quantun mechanics)。这种专家系统除了靠人机对话与用户接口外，还可与传感器和控制系统接口，用于材料制备和加工的智能控制。现在已经能在微机上建立一些小型专家系统的原型。应当指出，“人造材料” (artificial material) 及由“原子级加工”制造特定结构的低维材料和器件的出现，为材料设计开拓了新的方向。

### 3.2. 敏感材料设计

和多数功能材料一样，除了在某些情况下可在原子、分子的尺度上对敏感材料及其结构进行理论计算外，比较实用的材料设计方法有以下几种：

(1) 基于数据库和知识库的人工智能方法　指人们利用实验和生产中所获得的经验数据和规律，找出材料组分、结构、工艺和性能之间的关系，用以进行推理，即由已知推出所求的未知。80 年代以来，由于传统的人工智能方法在知识的获取和表示方面所遇到的困难，一种新的人工智能技术——计算智能正在兴起，它包括人工神经网络、模糊系统和进化算法。其中人工神经网络以其自学能力，能自动由已知数据中获取知识 (规则)，用以进行材料性能预测和材料设计。它特别适用于处理那些规律不明显的、多维的、非线性的问题。

(2) 化学模式识别　是一种借助于计算机模式识别技术和化学理论相结合，从大量复杂混乱的数据和曲线中总结半经验规律的方法。

可以预见，将化学模式识别技术和数据库、知识库相结合，将对材料设计产生积极作用。采用化学键参数和材料的数据库相结合，由化学键参数-模式识别方法总结出若干规律构成知识库，所建成的若干小型的 KDP (即知识库、数据库和化学模式识别) 专家系统，可以对一些敏感材料的性能进行预测。

(3) 计算机模拟　它可以由模拟连续介质的输运过程出发，用联立微分方程数值解方法估计材料设计问题，也可求解从微观结构的变化研究材料设计问题。当前，利用大型计算机已可为某些敏感材料 (如湿敏、气敏、磁光记录材料) 的研制和设计提供许多有益的帮助。

## 4. 发展趋势

2010 年以前，敏感材料、敏感元件和传感器的发展趋向可概括为下列几个方面。

(1) 提高质量、降低成本、扩大应用　积极采用新技术，努力提高质量，不断降低成本，大力开拓新应用是扩大敏感材料、敏感元件和传感器应用范围的前提。目前，物理敏感技术相对比较成熟，技术经济效益显著。在今后一个时期内物理敏仍将起主导作用，化学敏亦将得到飞跃的发展。2010 年以前敏感元件和传感器的某些优先开发领域汇于表 13。

表 13　敏感元件和传感器的发展预测领域

| 应用领域 | 开　发　项　目 |
|---|---|
| 工业生产自动控制和人工智能 | 石油化工、冶金、机械制造等部门的生产、管理的监测和自动控制。物理、化学和生物的信息处理和数字化。液体、气体中各种组分和浓度的敏感元件和传感器群的监测和自动控制 |
| 能源和资源开发利用 | 地下和海洋的油田、矿产和渔业资源的勘探和开发。余热利用、太阳能、核能、地热能、海洋能的开发利用和煤的液化。森林生长和农作物生长状态 |
| 交通运输管理 | 路标及车辆前方障碍物识别、图像显示和车速控制。海港和航空港的信号控制和运行管理。汽车、火车和轮船操纵系统的敏感系统化和智能化 |
| 环境保护和气象预报 | 大气、水质、噪音、恶臭和放射性污染监测和控制。土壤污染和地基下沉监测和防止。宏观气象预报 |
| 灾情预测 | 里氏 6 级以上地震 (1 个月前) 预报。局部地区暴雨、洪水、山崩预报。煤矿瓦斯爆炸早期预报。森林火灾，农作物干旱、霜冻、虫灾的早期预报 |
| 家用电器和智能住宅 | 饮食、烹调、洗涤空调、防灾、安全等家务管理的全自动控制。墙挂电视、终端电视、袖珍电视、智能采光和智能空调 |
| 生物医学 | 超小型敏感元件记录和控制人体内各个器官工作状态、科学的管理人的健康状况和清洗血管的超微小型机器人。手表型非接触式、无约束状态、长时间连续可读数字式血压计 |

(2) 微细化、多功能化和集成化　敏感材料的微细化和纳米材料在敏感元件和传感器中的应用是提高可靠性、一致性和敏感效益的有效途径。70 年代以前所使用的敏感元件和传感器大多是单功能的，80 年代以后多功能敏感元件也取得了不少进展，如 $MgCr_2O_4$-$TiO_2$ 和 ZnO 气敏-湿敏，$BaTiO_3$-$SrTiO_3$ 和 $BaTiO_3$-$BaSnO_3$ 等湿

敏-热敏等多功能敏感元件和传感器的出现，有利于提高经济效益和社会效益。敏感元件和传感器的集成化是一个重要的发展趋向。集成化的敏感元件和传感器可以使信息感受和信息处理部分(各种功能电路)制作在同一基片上而具有反馈功能，为敏感元件和传感器的微小型化和薄型化以及提供高质量、长寿命、小能耗、低售价和特异功能的新一代敏感元件创造了条件。

(3) 敏感技术的智能化 敏感材料的智能化与敏感元件和传感器的智能化是敏感技术智能化的两个重要环节。使敏感材料具有信息感受、信息处理和信息执行功能是敏感材料智能化的重要内容，为单个或多个(同功能或异功能)敏感元件和传感器群提供人工智能，在信息工程中占有重要地位。

## 参考文献


[1] 周志刚，"敏感材料和敏感元件的研究与发展"，传感器技术，2(1.2)，1(1983)。

[2] 周志刚，"电子敏感元件的研究与发展"，电子科学技术，13(6)，1(1983)。

[3] 徐廷献等编著，《电子陶瓷材料》，286页，天津大学出版社，天津，1993年。

[4] 周志刚等编著，《铁氧体磁性材料》，27页，科学出版社，北京，1981年。

[5] 同[3]，340页。

[6] 徐同华编著，《新型传感器基础》，148页，247页，机械工业出版社，北京，1987年。

[7] 同[3]，353页。

[8] 同[6]，292页。

[9] 同[3]，324页。

[10] Shobata, T. et al., "Grain Boundary Phenomena in Electronic Ceramics", in Levinson, L. M. (ed.), "Advances in Ceramics", vol. 1, p. 349, Amer. Cer. Soc., 1981.

[11] Eda, K., in Leamy, H. J., Pike, G. E. (eds.), "Grain Boundaries in Semiconductors", p. 381, North-Hol land, 1982.

[12] 同[3]，336～337页。

[13] 同[3]，373页。

[14] 同[6]，82页。

[15] 干东范，"形状记忆合金"，载于(曾汉民主编)《高技术新材料要览》，160页，中国科学技术出版社，北京，1993年。

[16] 宫崎修一等，"形状記憶材料"，金属，(8)，2(1989)。

[17] Wayman, C. M., *J. Metals*, **32**(6), 129(1980).

[18] 祝景汉，"超高磁致伸缩材料"，同[15]，155页。

[19] 同[4]，648页。

[20] 林栋梁，"金属间化合物"，同[15]，129页。

[21] Reynold, R. A., *J. Vac. Sci. Technol.*, A7, 269(1989).

[22] 李洁兰，"先进铜合金"，同[15]，112页。

[23] Minemura et al., *J. of Mat. Science*, **22**(3), 392(1987).

[24] 方世璧，"高聚物固体电解质"，同[15]，448页。

[25] 土田英俊，户嶋直树，西出宏之 共编，"電子機能"，学会出版センター，東京，1990.

[26] MacCallum, J. R., Vincent, C. A., "Polymer Electrolyte Reviews-1", Elsevier Applied Science, London, 1987.

[27] MacCallum, J. R., Vincent, C. A., "Polymer Electrolyte Reviews-2", Elsevier Applied Science, New York, 1989.

[28] 黄德培、方培生、牛文成等编著，《离子敏感器件及其应用》，5页，51页，79页，180页，271页，科学出版社，北京，1987年。

[29] 闻建勋，"高聚物驻极体"，同[15]，454页。

[30] Sessler, G. M., in Pfister, G. (ed.), "Electronic Properties of Polymers", pp. 109～160, John Wiley & Sons, Inc., 1982.

[31] Van Turnhour, J., "Thermally-Stimulated Discharge of Polymer Electrets", pp. 97～152, Elsevier, Amsterdam, 1975.

[32] Mason, W. P., "Piezoelectric Crystal and Their Application to Ultrasonics", D. Van Nostrand, 1950.

[33] 周志刚，"压电物理基础"，载于(李远等编著)《压电与铁电材料的测量》，1～59页，科学出版社，北京，1984年。

[34] 景遐斌、王佛松，"导电高分子"，同[15]，457页。

[35] 雀部博之编，曹镛等译，《导电高分子材料》，科学出版社，北京，1989年。

[36] 戎霭伦，"光致变色材料"，同[15]，737页。

[37] Reichmanis, E., Thompson, L. F., "Polymer Materials for Microlithography", *Chem. Rev.*, **89**, 1273(1989).

[38] Hippel, A. V., "Molecular Science and Molecular Engineering", pp. 166～181, pp. 277～291, pp. 309～328, Chapman & Hill, Ltd., London, 1958.

[39] 三岛，岩田，"新材料开発と合金材料学"，秋科学出版社，東京，1985.

[40] Chen Nianyi, Xu Zhihong et al., in "Computer Handling and Dissemination of Data", p. 205, Elsevier Science Publishers, North Holland, 1987.

[41] 陈念贻、熊家炯，"材料设计"，同[15]，9页。


## 基本参考文献


1. 自動化技術編集部編，"やさしいセンサ技術"，工業調査会，東京，1980.

2. エレセラ出版委员会编，"セラミックセンサ"，学献社，東京，1980.

3. 二木久夫，村上孝一，"温度センサ"，日刊工業新聞社，東京，1980.

4. 猪口敏夫，"セラミックセンサ"，エレセラ出版委员会編，技献社，東京，1979.

5. 高橋清，小長井編著，"センサエレクトロニクス"，昭晃堂，東京，1984.

6. 大越孝敬等编，刘时衡等译，《光学纤维基础》，人民邮电出版社，北京，1980年。

7. 坂野久夫著，"ニューセラミックス"，パワー社，東京，1986.

8. 周东祥、龚树萍编著，《PTC材料及应用》，华中理工大学出版社，武汉，1989年。

9. 李楚、郑宏才主编,《位移、长度、角度及速度传感器》,湖北科学技术出版社,武汉,1986年。
10. 张福学编著,《传感器电子学》,国防科技出版社,北京,1991年。
11. Yamazoe, N. et al. (eds), "Proceedings of the Fourth International Meeting on Chemical Sensors", Elsevier Sequcia S. A. Press, Netherlands, 1993.
12. Yamazoe, N. (ed.), "Proceedings of the East Asia Conference on Chemical Sensors", *Chemical Sensors*, **9**, Supplement B, Tokyo, 1993.
13. 田民波、杨邦朝、刘德令等编译,《薄膜科学与技术手册》,机械工业出版社,北京,1991年。
14. 王家骅、李长键、牛文成等编著,《半导体器件物理》,科学出版社,北京,1983年。
15. 高橋清,小長井誠,"センサ技術新時代",工業調査会,東京,1981.
16. 一ノ瀬昇,小林哲二共編,"センサとその応用",総合電子出版社,东京,1982.
17. 莫以豪、李标荣、周国良编,《半导体陶瓷及其敏感元件》,上海科学技术出版社,上海,1983年。
18. エレセラ出版委员会编,"チタバリ系半導体",技献社,東京,1977.
19. Lines, M. E., Glass, A. M., "Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials", Clarendon oxford, 1977.
20. Skotheim, T. A., "Handbook of Conducting Polymers", vol. 1～2, Maycel Dekker, New York, 1986.

mingjiao

# 明　胶　Gelatin

彭必先　中国科学院感光化学研究所


1. **概述** …… 809
2. **胶原的类型和构造** …… 809
2.1. 胶原的类型 …… 810
2.2. 胶原的构造 …… 810
2.3. 胶原中的联结键 …… 811
2.4. 胶原的 α 链的一级结构 …… 811
3. **明胶的组成** …… 811
3.1. 含硫化合物 …… 811
3.2. 核酸 RNA、DNA 及其降解产物 …… 811
3.3. 糖类 …… 811
3.4. 醛类 …… 812
3.5. 金属杂质 …… 813
3.6. 其他 …… 813
4. **明胶的分类和标准** …… 813
4.1. 照相明胶 …… 813
4.2. 药用明胶 …… 813
4.3. 食用明胶 …… 813
5. **明胶的主要性质** …… 813
5.1. 凝冻 …… 813
5.2. 两性 …… 814
5.3. 变性 …… 814
5.4. 复性 …… 814
5.5. 沉降 …… 814
5.6. 水解 …… 814
5.7. 显色 …… 815
6. **明胶的制备** …… 815
6.1. 原料处理工序 …… 815
6.1.1. 选料与碾骨 …… 816
6.1.2. 脱脂、干燥与分级 …… 816
6.2. 浸酸、浸灰工序 …… 817
6.2.1. 浸酸 …… 817
6.2.2. 浸灰 …… 817
6.2.3. 中和 …… 818
6.3. 抽提工序 …… 818
6.4. 蒸发工序 …… 819
6.5. 干燥工序 …… 819
7. **应用** …… 819
7.1. 卤化银乳剂颗粒分散剂 …… 819
7.2. 卤化银乳剂微晶体的沉降剂 …… 820
7.3. 医药工业 …… 820
7.4. 食品工业 …… 820
7.5. 其他 …… 821
8. **经济概况** …… 821
**参考文献** …… 821
**基本参考文献** …… 821


## 1. 概　述

明胶是一种把动物（牛、马、猪）的胶原结缔组织和皮经过一系列化学处理后得到的蛋白质，由 20 种氨基酸所组成，其中甘氨酸占 1/3，白氨酸占 1/4，脯氨酸与羟基脯氨酸共占 1/3。主要组分为 $\alpha_1$、$\alpha_2$、$\beta$ 以及 $\gamma$ 三联体。呈微黄色。易溶于水，随温度升高或降低具有溶胶与凝胶可逆转化的优良特性。干燥后的明胶涂层呈透明状，具有一定的机械强度。明胶在感光工业、医药工业、食品工业以及其他工业中有非常广泛的应用。

## 2. 胶原的类型和构造

胶原是明胶的前身，明胶是胶原降解的产物。按形态的对称性来划分，胶原是一种白色、不透明、无支链的纤维蛋白质，呈棒状。按溶解性来说，胶原是一种难溶于水、盐和稀酸/碱溶液的硬蛋白。胶原的主要功能是起到联结、保护和支撑生物体的作用。胶原是脊椎动物和无脊椎动物支持结构的主要组成，在人体中是皮肤、筋、软骨及

结缔组织最主要的蛋白质，在鸟类和鱼类中有相似的作用。在无脊椎动物中是体壁的主要成分。降解后胶原——明胶仍然保留着胶原的某些构象与属性。

## 2.1. 胶原的类型[1]

迄今为止，已经了解到胶原是动物体结缔组织的重要成分之一，如它存在于动物的皮、骨、腱等硬、软组织中。已知胶原有5种类型，见表1。

表1 胶原的类型

| 种类 | 组成链 | 存在组织 |
|---|---|---|
| I | $[\alpha_1(I)]_2\alpha_2$ | 皮、腱、骨等 |
| II | $[\alpha_1(II)]_3$ | 透明软骨 |
| III | $[\alpha_1(III)]_3$ | 皮、腱、骨以及网硬蛋白等 |
| IV | $[\alpha_1(IV)]_3$ | Basement 膜、胎盘、主动脉 |

各种类型胶原的构成不同，有其特异的功能。I型胶原由两条$\alpha_1$链、一条$\alpha_2$链构成，有很强的支持能力；II型胶原由3条$\alpha_1$链组成；III、IV型胶原有很强的韧性，应力-应变性能良好，拉伸能力很强。胶原主要来源于哺乳动物的皮与骨。

## 2.2. 胶原的构造

胶原是由原胶原单体［如$\alpha_1$（I）、$\alpha_2$（I）等］组成的。胶原分子为细棒状，长280nm（2800Å），直径1.5nm（15Å），分子量将近300000。每一个胶原分子由3条肽链组成。

I、II、III型胶原的α肽链盘绕成三联体（三级结构）的模式见图1[2]。由图1可以看出，3根α链交联的部位和交联数目的多少都有很大差别，而二硫键只存在于III型胶原中。

不同类型胶原的氨基酸组成很不相同。这是由进化过程中自然选择与自然适应的原则所决定的。人体组织内从I型到V型胶原α肽链的氨基酸组成及相对含量见表2。

从表2可以看出，$\alpha_1$链所含亲水性氨基酸（天门冬氨酸、谷氨酸、赖氨酸、精氨酸等）的含量高于$\alpha_2$链，而$\alpha_1$（III）、α（IV）、$\alpha_1$（V）链的亲水性氨基酸的含量更高。这与不同类型胶原的功能是分不开的。由III型胶原构成的软骨组织柔韧性好，亲水性基团含量必然高于I型胶原；而构成胎盘、视网膜、主动脉的III型、IV型、V型胶原要求有更高的韧性和承受张力的能力，其亲水性氨基酸含量又更高一些。另外，胶原的亲水性除了与其组成有

表2 人体组织内从I型到V型胶原的α链的氨基酸组成

| 氨基酸 | $\alpha_1$(I) | $\alpha_2$(I) | $\alpha_1$(II) | $\alpha_1$(III) | $\alpha_1$(IV) | $\alpha_2$(V) | $\alpha_1$(V) | $\alpha_3$(V) | 1α | 2α |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 3-羟脯氨酸 | 1 | 1 | 2 | 0 | 7 | 3 | 5 | 1 | | |
| 4-羟脯氨酸 | 108 | 93 | 97 | 125 | 133 | 106 | 110 | 91 | 98 | 93 |
| 天门冬氨酸 | 42 | 44 | 43 | 42 | 51 | 50 | 49 | 42 | 46 | 50 |
| 苏氨酸 | 16 | 19 | 23 | 13 | 20 | 29 | 21 | 19 | 17 | 25 |
| 丝氨酸 | 34 | 30 | 25 | 39 | 37 | 34 | 23 | 34 | 25 | 28 |
| 谷氨酸 | 73 | 68 | 89 | 71 | 79 | 89 | 100 | 97 | 107 | 98 |
| 脯氨酸 | 124 | 113 | 120 | 107 | 65 | 107 | 130 | 98 | 109 | 119 |
| 甘氨酸 | 333 | 338 | 333 | 350 | 328 | 331 | 332 | 330 | 334 | 327 |
| 丙氨酸 | 115 | 102 | 103 | 96 | 37 | 54 | 39 | 49 | 54 | 49 |
| 半胱氨酸 | 0 | 0 | 0 | 2 | 0.1 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| 缬氨酸 | 21 | 35 | 18 | 14 | 28 | 27 | 17 | 29 | 28 | 18 |
| 蛋氨酸 | 7 | 5 | 10 | 8 | 13 | 11 | 9 | 8 | 10 | 9 |
| 异亮氨酸 | 6 | 14 | 9 | 13 | 29 | 15 | 17 | 20 | 15 | 16 |
| 亮氨酸 | 19 | 30 | 26 | 22 | 52 | 37 | 36 | 56 | 35 | 39 |
| 酪氨酸 | 1 | 4 | 2 | 3 | 2 | 2 | 4 | 2 | 2 | 3 |
| 苯丙氨酸 | 12 | 12 | 13 | 8 | 29 | 11 | 12 | 9 | 11 | 11 |
| 羟赖氨酸 | 9 | 12 | 20 | 5 | 49 | 23 | 36 | 43 | 38 | 40 |
| 赖氨酸 | 26 | 18 | 15 | 30 | 9 | 13 | 14 | 15 | 19 | 15 |
| 组氨酸 | 3 | 12 | 2 | 6 | 6 | 10 | 6 | 14 | 6 | 11 |
| 精氨酸 | 50 | 50 | 50 | 46 | 26 | 48 | 40 | 42 | 45 | 48 |
| Gal-羟赖氨酸 | 1 | 1 | 4 | | 2 | 3 | 5 | 7 | | |
| Glc-gal 羟赖氨酸 | 1 | 2 | 12 | | 30 | 5 | 29 | 17 | 28 | 34 |

注：残基总含量为1000。

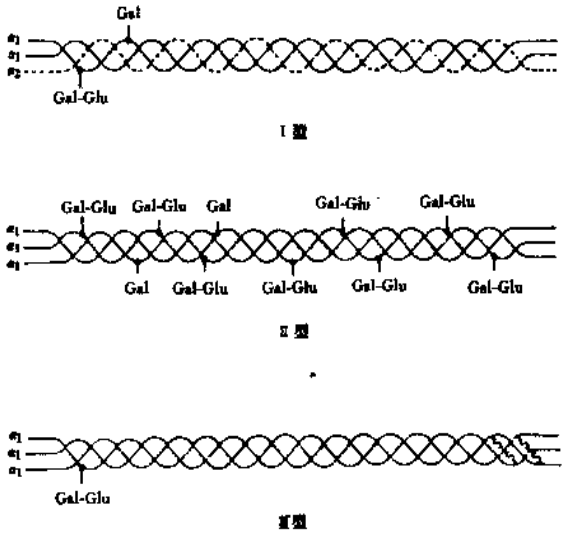



图 1　Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ型胶原的 α 肽链盘绕成三联体的三级结构
Gal—半乳糖；Glu—谷氨酸

关外，与 α 链的连接方式关系也很大。

### 2.3.　胶原中的联结键

人们已经了解到胶原肽链的主链联结方式和侧链联结方式。侧链联结方式除了熟知的离子键（盐键）、氢键、非极性基团的疏水键和范德华力外，还有一些交联键，这些交联键是共价特性的。胶原中的交联键是胶原在老化过程中逐步形成的。现已证明，胶原分子内和分子间有醛醇缩合交联、醛胺缩合交联和醛醇组氨酸交联[3]。

赖氨酸在胶原的交联中起主要的作用。这 3 种交联可以把胶原的 2 条或 3 条肽链牢固地连接起来，使胶原原纤维的韧性增加，从而可以承受很大的张力。

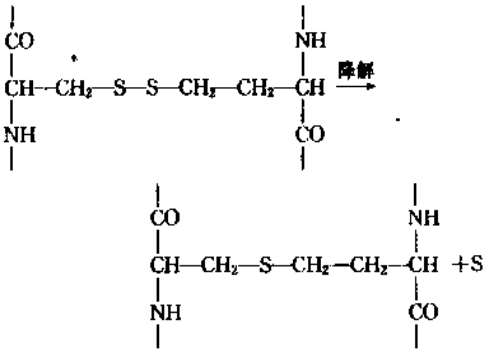
### 2.4.　胶原的 α 链的一级结构[12]

对胶原采用选择性降解，分离出碎片（fragment），然后用氨基酸程序分析仪检测，对Ⅰ～Ⅴ种不同类型胶原中 α 链的一级结构进行了比较系统的研究，其中尤其对Ⅰ型胶原的 $\alpha_1$ 和 $\alpha_2$ 研究得更为彻底，取得了一致的结果，这是当代胶原生物化学取得的最突出的成就之一。Ⅰ型胶原的 $\alpha_1$ 和 $\alpha_2$ 链的一级结构见图 2，它是研究胶原和明胶必备的结构基础知识，也是从分子水平上探讨胶原与性能关系的起点和依据。

## 3.　明胶的组成

### 3.1.　含硫化合物

明胶中硫化物的来源是：①在浸灰降解的过程中，含有胱氨酸和半胱氨酸的胶原降解生成硫，后者由于和碱及氧作用而生成硫化物；②在缺乏蒸气杀菌消毒条件时，往往采用通入二氧化硫气体来杀死嗜气菌，这也是硫化物的一个重要来源。一般前一种来源是主要的，其发生的过程可以用下面的反应式表示：




$$6NaOH + 12S \longrightarrow Na_2S_2O_3 + 2Na_2S_5 + 3H_2O$$
$$2Na_2S_5 + 3O_2 \longrightarrow 2Na_2SO_3 + 8S$$
$$Na_2SO_3 + S \longrightarrow Na_2S_2O_3$$
$$2Na_2S_2O_3 + 2O_2 \longrightarrow Na_2S_3O_6 + Na_2SO_4$$

### 3.2.　核酸 RNA、DNA 及其降解产物

胶原是结缔组织（皮、骨及筋）的主要成分。在未加工的骨料中含有核酸。用紫外光谱和离子交换层析方法曾成功地指出：在浸酸（去矿物质）这一工序中，能抽提出核酸大分子，而且抽提速度在室温也是比较大的。如果不经过酸处理，如同工业用骨胶生产那样，那么在抽提产物中核酸的含量非常丰富，高达 400ppm。通过测定核糖及脱氧核糖来检测碱法加工明胶（抽提液）中 RNA 和 DNA，这些糖的含量相当于 0.02～0.42mg/g RNA 和 0.12～4.90mg/g DNA。看来，有机杂质 RNA、DNA 以及它们的降解产物腺嘌呤和鸟嘌呤等小分子含氮碱，主要还是来源于浸酸及浸灰这两道工序。

### 3.3.　糖　类

与哺乳动物的胶原相连结的糖类主要有：

（1）多糖、粘多糖、多糖醛酸、玻璃（糖醛）酸和软骨素硫酸盐，这些糖类水解以后给出中性糖，如岩藻糖、甘露糖、葡萄糖、半乳糖、氨基糖（葡萄氨、乳糖胺）和糖醛酸（葡萄糖醛酸、半乳糖醛酸）等；

（2）唾液酸，主要是 *N*-乙酰基神经氨酸，其含量为 30～300ppm；

（3）脱氧核糖和核糖，这是分别由 DNA 和 RNA 水解产生的。

原料中的糖类在浸酸和浸灰的过程中降解，同时在换新酸和新灰液时除去了相当一部分。但糖类的去除永远不会完全。水解时所得的单糖水分子还会扩散到已经溶胀了的胶原当中去，并且在抽提时溶解出来。商品明胶中所留存的糖类多半是乳糖和葡萄糖（后者少一些）、己糖醛、核糖和脱氧核糖，有一部分是游离的，而且有一部分可能在不同程度上是连结在大分子上的。

GPMGPSGPRGLXGPXGAXGPQGFQGPXGEXGRXGASGPMGPRGPXGPXGKNGDDGEAGKP
GRXGERGPXGPQGARGLXGTAGLXGMYGHRGPSGLDGAKGDAGPAGPKGEXGSXGENGAX
GQMGPRGLXGERGRXGAXGPAGARGNDGATGAAGPXGPTGPAGPXGPXGAVGAKGEAGPE
GARGSEGPQGVRGEXGPXGPAGAAGPAGNXGADGQXGAKGANGAXGIAGAXGPXGARGPS
GPQGPSGPXGPKGNSGEXGAXGNKGDTGAKGEXGPTGIQGPXGAAGEEGKRGARGEXGPS
GLXGPXGERGGXGSRGFXGADGVAGPKGPAGERGAXGPAGPKGSXGEAGRXGEAGLXGAK
GLTGSXGSXGPDGKTGPXGPAGQNGRXGPXGPXGARGQAGVMGFXGPKGAAGEXGKAGER
GVXGPXGAVGPAGKDGEAGAQGPXGPAGPAGERGEQGPAGSXGFQGLXGPAGPXGEAGLX
GEQGVXGALGAXGPSGARGERGFXGERGVEGPXGPAGPRGANGAXGNDGAKGDAGAXGAX
GSQGAXGLQGMXGERGAAGLXGPKGDRGDAGPKGADGAPGLDGVRGLTGPIGPXGPAGAX
GDKGEAGPSGPAGPTGARGAXGDRGEXGPXGPAGFAGPXGADGQXGAKGEXGDAGAKGDA
GPXGPAGPAGPXGPIGNVGAXGPYGARGSAGPXGATGFXGAAGRVGPXGPSGNAGPXGPX
GPAGKEGSKGPRGETGPAGRXGEVGPXGPXGPAGEKGAXGADGPAGAXGTPGPQGIAGQR
GVVGLXGQRGERGFXGLXGPSGEXGKQGPSGASGERGPXGPMGPXGLAGPXGESGREGAX
GAEGSXGRDGSXGAKGDRGETGPAGPXGAXGAXGAXGPVGPAGKSGDRGETGPAGPIGPV
GPAGARGPAGPQGPRGDYGETGEEGDRGIYGHRGFSGLQGPXGPXGSXGEQGPSGASGPA
GPRGPXGSAGSXGKDGLNGLXGPIGXXGPRGRTGDAGPAGPXGPXGPXGPXGPP

$\alpha_1$

GPMGLMGPRGPXGASGAXGPQGFQGPXGEXGEXGQTGTAGARGPXGPXGKAGEDGHXGLP
GRXGERGVPGPQGARGFXGTXGLXGFYGIRGHNGLDGLTGQXGAXGVYGEXGAXGENGTX
GQYGARGLXGERGRVGAXGPAGARGSDGSVGPVGPAGPIGSAGPXGFXGAXGPYGELGPV
GNXGPAGPVGPRGEVGLXGLSGPVGPXGNAGPNGLXGAYGAAGLXGVAGAXGLXGPRGIX
GPVGAAGATGARGLVGEXGPAGSYGESGNKGEXGAVGQXGPXGPSGEEGKRGSTGEIGPA
GPXGPXGLRGNXGSRGLXGADGRAGVMGPAGSRGTSGPAGVGGPNGDSGRXGEXGLMGPR
GFXGSXGNIGPAGKEGPVGLXGIDGRXGPIGPAGPRGQAGAIGFXGPKGPTGEXGKAGEK
GHAGLAGARGAXGPDGNNGAQGPXGLQGVQGGKGEQGPAGPXGFQGLXGPAGTAGEAGKX
GERGIXGEPGLXGPAGARGERGPXGESGAAGPTGPIGSRGPSGPXGPDGNKGEAGNVGPA
GAPGPAGPSGIXGERGVAGVXGGKGEKGAXGLRGDTGATGRDGARGLXGAIGAXGPAGSA
GDRGEAGPAGPAGGGGARGIRGERGEXGPVGPNGFAGPAGAAGQXGAYGERGTKGPVGEQ
GPVGPQGPVGAAGPXGPNGPXGPAGSRGDAGPXGATGFXGAAGRTGTXGPSGLTGPXGPX
GPAGKEGIRGPRGDQGPVGRSGETGASGPXGFVGEKGPSGEXGTAGPXGTXGPQGLLGAX
GFLGLXGSRGERGLXGVAGSVGEXGPLGIAGPXGARGPXGNVGNXGVNGAXGEAGRDGNX
GNDGPXGRDGQXGHKGERGTXGNAGPXGAXGAXGAXGPVGPAGKRGNRGEXGPAGAVGPA
GAVGPRGPSGPQGIRGDDGEXGDKGDYGLYGDRGHNGLQGLXGLAGSHGDQGAXGAVGPA
GPRGPAGPSGPAGKIGRIGQXGPAGAXGIRGSQGSQGPAGPXGPXGPXGPXGPP

$\alpha_2$

图2 用单字符表示的 $\alpha_1$（Ⅰ）、$\alpha_2$（Ⅰ）结构

A—丙氨酸；D—天门冬氨酸；E—谷氨酸；F—苯丙氨酸；G—甘氨酸；H—组氨酸；
I—异亮氨酸；K—赖氨酸；L—亮氨酸；M—蛋氨酸；N—天门冬酰氨酸；P—脯氨酸；Q—谷酰氨酸；
R—精氨酸；S—丝氨酸；T—苏氨酸；V—缬氨酸；Y—酪氨酸

### 3.4. 醛 类

明胶中的醛包括乙二醛、甘油醛、丙酮醛等小分子醛以及明胶大分子或与杂质 RNA 和 DNA 相联结的醛。

在动物的结缔组织的白色纤维当中，60%是水，其余40%是有机及无机固体，在这40%当中，主要成分为胶原蛋白（约32%），还有弹性蛋白（1～2%）、可凝蛋白（1%）、类粘蛋白（1～2%）、脂类（约1%）等。类粘蛋白为简单蛋白质与粘多糖所组成的结合蛋白质。

类粘蛋白在浸灰过程中降解，产生醛糖、葡萄糖醛酸、2，3-二羟基丙烯醛，后者再降解就成为甲醛和乙二醛或其衍生物。

醛类的另一来源是脂膏的降解，如亚油酸经氧化生成过氧化物，后者再降解就成为腐醛。一般表皮组织含有较多的脂膏，由这种原料所制得的明胶含较多的醛类，就是佐证。

有3种试剂用来测定醛：①TBA（硫代巴比妥酸）；②MBTH（3-甲基-2-苯并噻唑酮腙氯水化合物）；③TTC

表3　各种照相明胶的质量指标[1]

| 分　类 | 胶冻强度 g | 粘度 (6.67%，60℃) mPa·s | pH值 | 灰分 % | 熔点 ℃ | $Cl^-$ μg/g | $SO_2$ μg/g | $S_2O_3$ μg/g | $Ca^{2+}$ μg/g | $Mg^{2+}$ μg/g | $Cu^{2+}$ μg/g | $Fe^{3+}$ μg/g |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 活性胶 | 200～220 | 4.50 | 5.5～6.0 | 1.0～1.7 | 30 | 200 | 100～200 | 2～5 | <5000 | <500 | 3～5 | 10～15 |
| 半活性胶 | 200～230 | 4.50 | 5.5～6.0 | <1.8 | 30 | 150 | 25～50 | 2.5 | <4000 | <500 | 3～5 | 5～10 |
| 惰胶 | 250～260 | 4.71 | 5.5～6.0 | 0.6～0.7 | 32 | 200 | 10 | 1～3 | 2500～5000 | 500～800 | 3 | 5～10 |
| 去离子胶 | 260～280 | 4.71 | 5.5～6.0 | <0.5 | 30 | 150 | <1 | <1 | 100 | <100 | <1 | <3 |
| 低钙胶 | 250～260 | 4.7 | 5.5～6.0 | <0.5 | 30 | 100 | 0 | 0 | 60 | 50 | <1 | <3 |
| 表面胶 | 240～260 | 4.70 | 5.0～6.0 | 0.4 | 30 | 350 | 0 | 0 | 100 | <50 | <1 | <3 |
| 分散胶 | 240～260 | 4.5 | 5.0～6.0 | 0.4 | 30 | 100 | 0 | 0 | 100 | <50 | <1 | <3 |
| 锁底胶 | 150 | 4.0 | 5.5～6.0 | <2.0 | 28 | 200 | 0 | 0 | 2000 | <100 | 1～3 | <3 |
| 改性胶 | 160～180 | 3.8 | 5.5～6.0 | <2.0 | 26 | 200 | 15 | <5 | <4000 | <300 | <3 | <5 |

① 根据世界上几个主要明胶厂（Rousselot，DGF，PB等）的厂控指标整理综合而成。

(2，3，5-三苯基吡鎓盐)。

### 3.5.　金属杂质

金属杂质的来源，首先在于结缔组织本身所含的元素。一般结缔组织中含磷酸钙(80～85%)、碳酸钙(10～12%)、磷酸镁(1～1.5%)和钾钠盐(0.5%)，剩下的是其他微量重金属。在浸酸过程这些盐类溶于盐酸，水洗过后仍会残留少量无机离子。除此之外，在浸灰碱解的过程之后，也可能会引入一些氧化钙中所含的金属盐类。

### 3.6.　其　他

其他杂质还有胱氨酸、半胱氨酸及亚硝酸盐。

胱氨酸及半胱氨酸是由角朊母体、活动细胞、筋腱、腺等细胞蛋白质变性降解所致。角朊中胱氨酸含量异乎寻常地高，为5%。

亚硝酸盐是由硝酸盐被细菌还原而产生的。

## 4.　明胶的分类和标准

### 4.1.　照相明胶

照相明胶共有8种：惰胶，去离子胶，低钙胶，活性胶，半活性胶（中等活性胶），表面胶，锁底胶，改性胶。表面胶包括了分散胶。

不同照相明胶的主要物性及其照相性能汇见表3。

### 4.2.　药用明胶

药的包装分片剂、水剂和胶囊。药用明胶主要用作生产胶囊。胶囊用胶有两种：A型为用猪皮、牛皮为原料，采用酸法工艺（也有人用碱法）制造的；B型为碱法骨明胶。二者以一定比例配合使用。

此外，还有供肠溶胶囊生产用的明胶。

### 4.3.　食用明胶

食用明胶有颗粒型和散页（sheet）型两种。散页型在欧洲广为使用，它以薄层易溶的特点而深受用户欢迎。水解明胶也属于食用明胶之列，它可以在冷水中溶解，广泛用作保健食品的拼料。

## 5.　明胶的主要性质

明胶蛋白的分子量分布很广，从几千、几万一直到几十万，甚至百万。大分子在很大程度上保留了原来的小氨基酸的特性，C端的羧基、N端的氨基、侧链上的ε氨基、β或γ羧基、β羟基的物理及化学属性仍在蛋白质的性能中发挥重要的作用。

### 5.1.　凝　冻

明胶优良的物性之一，就是它的溶液在常温(32℃以下）下形成凝胶胶冻，并具有一定的胶冻强度。通常用6.67%明胶溶液在10℃下恒温16h，再用Bloom强度仪

表4　分子量与Bloom值[4]

| 组　分 | 分　子　量 | 胶冻强度，g |
|---|---|---|
| $\alpha_1$ CB3 | 14000 | 84 |
| $\alpha_1$-CB8 | 25500 | 116 |
| $\alpha_1$-CB6.7 | 44000 | 130 |
| $\alpha_2$-CB3.5 | 62000 | 187 |
| SLK | | 300 |
| $\alpha_2$ | 96000 | 390 |
| $\alpha_1$ | 97000 | 483 |
| $\beta_{12}$ | 193000 | 425 |

来测定胶冻强度值。这一 Bloom 值是感光、药用和食用明胶最重要的技术参数之一。定量研究表明，分子量与胶冻强度密切相关，见表 4。由表 4 可见，尽可能防止小分子量的肽链进入明胶中，是提高明胶的胶冻强度的根本途径。

## 5.2. 两　性

明胶分子的链中含有庞大数目的电离性的基团，如羟基、氨基、胍基、羧基、疏基和咪唑基。这些基团在不同介质的 pH 值条件下表现出不同的电离性质，特别是碱性氨基酸与酸性氨基酸的比例，决定了明胶具有自己特有的等电点（PI）。当介质的 pH 值等于等电点时，明胶大分子呈两性，既带正电（$—NH_3^+$），又带负电（$—COO^-$）。若把这种处于等电点的蛋白质置于直流电场内，则既不向正极移动，也不向负极移动。若介质的 pH 值相对于明胶等电点的 pH 值来说呈酸性，则 $—COO^-$ 基团受到封闭，成为 —COOH，蛋白质分子带正电，在直流电场中向负极移动；相反，若介质的 pH 值相对于明胶等电点的 pH 值来说呈碱性，则 $—NH_3^+$ 被中和，蛋白质分子带负电，在直流电场中移向正极。明胶大分子的这种两性可用下式表示：

$$NH_3^+—Gel—COOH$$

质子化带正电

$$\xrightarrow{H^+\ pH<PI}$$

$$NH_3^+—Gel—COO^-$$

$$\xrightarrow{OH^-\ pH>PI}$$

$$NH_2—Gel—COO^- + H_2O$$

去质子化带负电

明胶大分子的两性特性在感光乳剂制备中起着非常重要的作用。

## 5.3. 变　性

明胶大分子在保存或处理过程中，受到一些物理因素（热、剧烈振荡、压力等）及化学因素（脲、胍、酸、碱、硫醇、表面活性剂）的影响，会破坏肽链间的氢键或（和）其他次级键（但不破坏一级结构），使得分子中肽链的规则性紧密排列方式（包括螺旋肽链的折叠卷曲）变为规则的松散的排列方式（包括肽链的伸展），甚至成为无规卷曲。多级结构的这种崩溃导致了原来性质的全部或部分的变化。例如，溶解度降低，结晶性不复存在，反应活性基团的屏蔽作用减弱，肽链易于被酶消化等。这种现象称为蛋白质的变性。

蛋白质变性生成的那些不规则的松散的蛋白分子相互凝聚、结合在一起，以致完全变为不溶的蛋白块，就导致蛋白质的凝固作用。

明胶蛋白是光敏性的卤化银乳剂微晶体的优良分散介质。明胶蛋白的 α 螺旋在感光涂层中的数量及分布，对于涂层的物理机械性能和影象质量都有较大的影响。

## 5.4. 复　性

蛋白质受物理化学因素影响变性以后，如果消除使之变性的条件（如使较高温度降低到较低温度，用透析的方法使破坏氢键的尿素除去等），并掌握好缔合的一定条件，则有可能使变性的蛋白再回复到天然状态，使其性能（溶解度、结晶性、吸收光谱等）和原蛋白质完全一样或大致差不多，这种逆转作用叫做复性。

明胶在乳化过程中，经受温度（45～75℃）、酸碱和成熟补加剂的影响，其 α 螺旋的三联体的解旋作用是很严重的。而复性程度大小与涂层的物理力学性能密切相关。

## 5.5. 沉　降

明胶受到某些有机溶剂（如乙醇）、化学试剂（酸、重金属盐类等）、生物碱试剂（如单宁酸、苦味酸、钼酸、钨酸、磷钼酸和三氯醋酸等），甚至某些高聚集物（聚苯乙烯磺酸盐类）的作用，会脱离水相而沉降。

明胶亲水胶粒的沉降是一种很复杂的现象，既与溶解度有关，也涉及到胶粒表面电荷的相互作用问题，而某些因素促进疏水键的形成，往往起到关键的作用。加入乙醇沉降蛋白质，主要是破坏了蛋白质的乳胶状态；中性盐类是将蛋白质乳胶的溶剂水夺去，增加在同链或邻链的疏水侧链之间的接触机会，削弱了氢键，强化了疏水键，导致了溶解度的降低；某些金属离子（$Zn^{2+}$、$Cu^{2+}$、$Hg^{2+}$、$Pb^{2+}$ 和 $Fe^{3+}$ 等）能络合或螯合蛋白质的氨基或羧基，形成不溶性的重金属蛋白盐而沉降，这种情况在碱性的 pH 值范围内尤为严重。

明胶蛋白的沉降作用在感光化学和工艺学中占有重要的地位。明胶等电点的测定，改性明胶沉降剂的开发和应用，明胶卤化银乳剂受中性盐类、改性明胶和高聚物的影响而发生凝结沉淀，都与蛋白质这一重要的属性密切相关。

## 5.6. 水　解

蛋白质受酸、碱、酶甚至某些专一试剂（如溴化氰）的作用，会不断地发生降解，经过变性蛋白（又称脲）、蛋白胨、蛋白胨、多肽、二肽，最后生成氨基酸小分子。由蛋白质降解成胨（不溶于水）和脲（不溶于水，但溶于稀酸及稀碱），α 螺旋三联体已经彻底解体，并开始了肽链的降解；由脲到胨和胨（溶于水，遇热不凝固），肽链降解严重，分子量已小到以千计。

胶原蛋白受酸和碱的降解过程是制备明胶全过程中的两道很重要的工序，对这两道工序控制的精细程度，将直接影响到明胶蛋白的粘度，冻点、分子量分布、胶冻强

表 5　明胶蛋白质的显色反应

| 反应名称 | 试　　剂 | 颜　色 | 反应基团 | 有此反应的蛋白质及氨基酸 |
|---|---|---|---|---|
| 双缩脲 | 氢氧化钠及稀硫酸铜溶液 | 紫，粉红 | 两个以上的肽链 | 所有蛋白质 |
| 米伦 | $[HgNO_3 \cdot Hg(NO_3)_2]$，$HNO_3$ 混合物共热 | 红 | 酚基 | 酪氨酸 |
| 黄色 | 浓硝酸及氨 | 黄橘 | 苯 | 酪氨酸，苯丙氨酸 |
| 乙醛酸 | 乙醛酸试剂及浓硫酸 | 紫红 | 吲哚 | 色氨酸 |
| 茚三酮 | 茚三酮试剂 | 蓝 | 自由氨基及羧基 | α-氨基酸 |
| 酚试剂 | 碱性硫酸酮及磷钨酸-钼酸 | | | |

度和物理抑制性的大小。

## 5.7.　显　色

明胶的显色反应汇总于表 5。

# 6.　明胶的制备

明胶的制备包括选料、砸碎、脱脂、分级、浸酸、中和、抽提、浓缩、干燥等过程。

图 3 为从牛骨、牛皮和猪皮制造明胶的工艺流程图。现以碱法骨明胶为例，做一介绍。

## 6.1.　原料处理工序

原料处理工序包括选料、砸碎，脱脂、干燥与震动分级等过程。

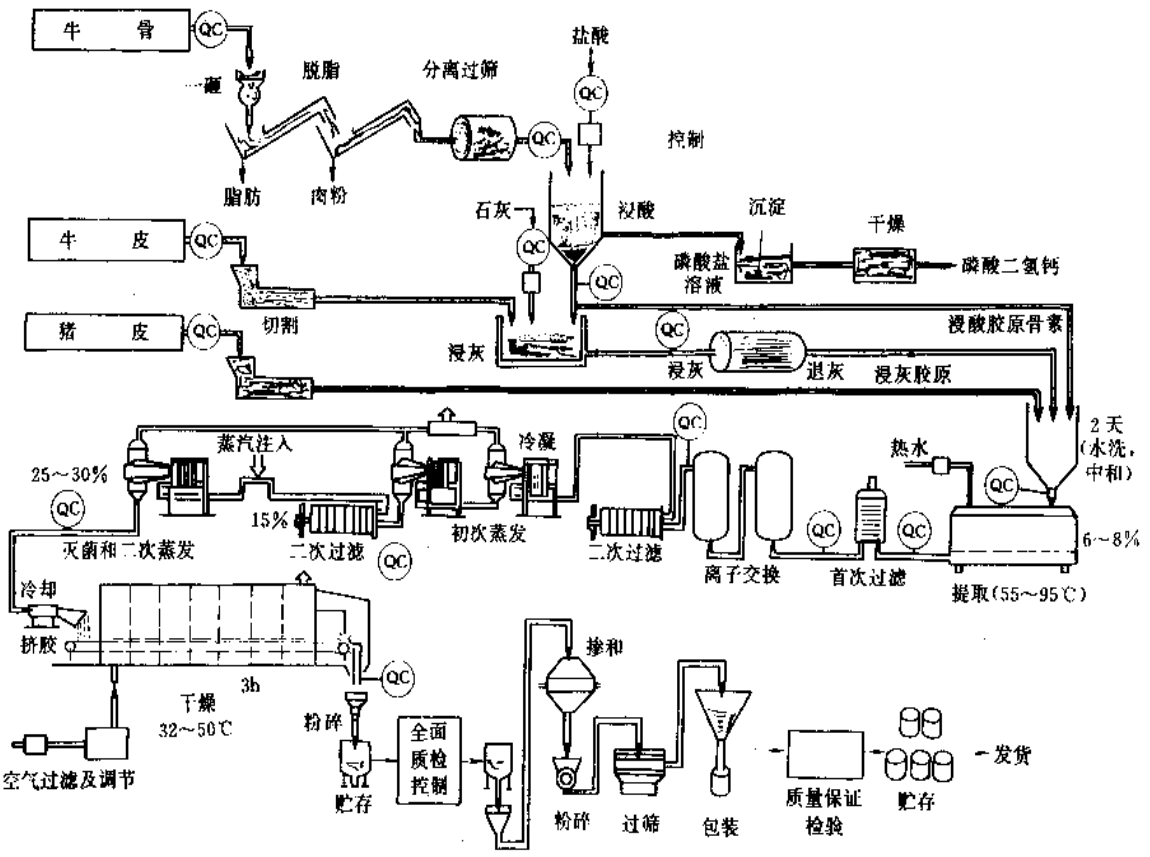



图 3　明胶生产工艺流程

### 6.1.1. 选料与砸骨

明胶的质量不仅和生产过程有关，而且也与牲骨的不同种类、部位和兽龄有关。不同牲骨组成的差别见表6。牲骨是一种结缔组织，表层坚实，内层组织呈海绵状，既坚硬又富于弹性，这种特性是由于胶原纤维和矿物盐的结合而引起的。

表6 牲骨的组成

| 骨　类 | 油脂,% | 含氮物,% | 矿物质,% |
|---|---|---|---|
| 椎骨 | 22.65 | 31.85 | 45.5 |
| 髋骨 | 22.34 | 29.58 | 48.08 |
| 肋骨 | 11.72 | 35.94 | 52.43 |
| 管骨 | 9.88 | 29.68 | 60.44 |
| 股骨 | 2.90 | 37.08 | 60.32 |
| 胫骨 | 0.50 | 30.23 | 69.27 |

选料是按兽种及部位（骼骨、椎骨、肋骨、管骨、股骨、胫骨）分类，剔出风化变黑变黄的陈骨和其他杂质。一般认为，制取照相明胶时，以牛骨中的管骨为最好。在工业发达国家，新牲骨料直接从屠宰场用冷藏车运到明胶厂，不用分检，直接进入砸碎工序。砸骨经过初砸和细砸两道工序。初砸是一种对辊式的，细砸是一种剪切式（类似铰肉机）的。初砸后骨块尺寸范围为20～45mm左右，细砸后再减少到5～25mm范围。砸骨机的设备示意见图4。

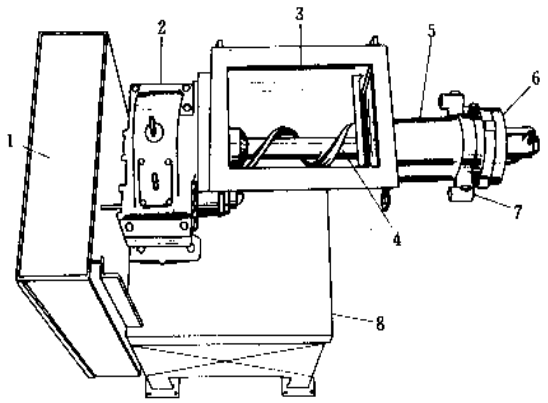



图4 砸骨机（二砸）顶视图

为了显示孔板及供料螺杆，在此图上料斗及孔板防护罩未装上

1—皮带防护罩；2—减速箱；3—料斗；4—供料螺杆；5 机头；6—孔板夹紧环；7—孔板防护罩固定支架；8—机座（电机下置）

### 6.1.2. 脱脂、干燥与分级

新鲜牲骨平均含油脂量在10%左右，即使是经初步熬煮过的杂骨，其含油量也约4%。制取胶用的骨料含脂量有一定的规定，不能超过2%，含脂量过多，在随后的浸灰工序中会生成难溶的脂肪酸钙，沉积在骨素的表面，并且结块，严重妨碍碱水解反应的进行。此外，油脂残留量过多会影响胶的色泽和透明度，影响胶的亲憎（水）性能，因此，需将牲骨细胞内壁的脂肪分离出来。

脱脂有几种不同方法。

（1）有机溶剂脱脂　利用苯或三氯乙烯在高温气相或低温液相间接脱脂。方法是将一定规格的骨料投入提油锅内，加入苯（或三氯乙烯），用蒸汽加热，使苯温度徐徐上升，若采用低温，则取45～60℃，若采用高温，则取75℃，共提出10h，最后在85～90℃维持0.5h，出锅。溶剂法脱脂效率较高，骨块中油残留率较小（一般小于1%）。主要缺点是由于苯易燃，要注意安全生产。此外，

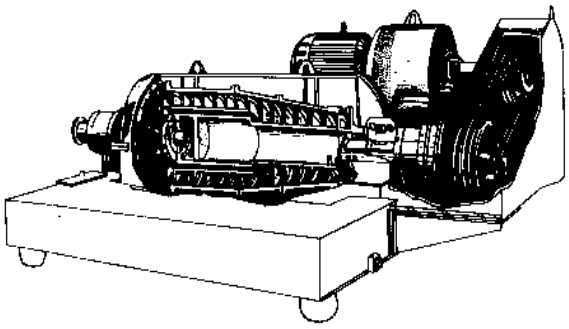


图5 卧式离心机的内部结构

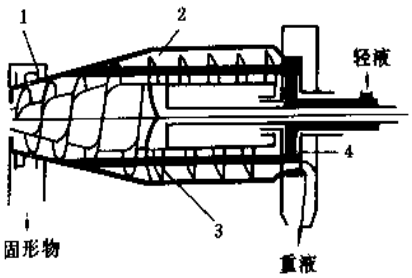



图6 卧式离心机的工作原理

料浆经向心泵导管进入转鼓，在离心力作用下，固相物（滤渣）沉降到最外环，被螺旋输送器推至转鼓小端的干燥区，经排渣口排出；转鼓内的液相由于相对密度不同，形成轻、重两液环，转鼓大端挡板将轻、重液分开，轻液经向心泵由轻液口流出，重液由重液口排出

1—刮刀；2—转鼓；3—螺旋输送器；4—叶轮

溶剂对胶原质地有一定影响，明胶产品中残留的苯难以驱尽。溶剂脱脂法在工业发达国家已经不再使用。

（2）水力脱脂法　水力脱脂是采用高温和低 pH 值的水对骨块（加上机械的摩擦挤压）进行脱脂。脱脂工序采用高温水（90～95℃），在低酸度（pH 值为 5），料水比为 1∶1 的条件下于 10～15min 内进行脱脂。

脱脂后进入卧式离心机将油水与骨块进行分离。卧式离心机的构造见图 5，原理见图 6。随后骨料进入干燥机进行干燥。干燥机按供热方式分为过热蒸汽式、天然气式和燃油式，空气温度 100℃，干燥时间 45～60min。最后进入振动筛，按骨料的大小和相对密度（硬度）进行分级。特硬骨一般用作照相用胶，硬骨用作食用胶及药用胶，海绵骨用作生产骨胶。

采用水力脱脂的原料处理工艺流程见图 7。

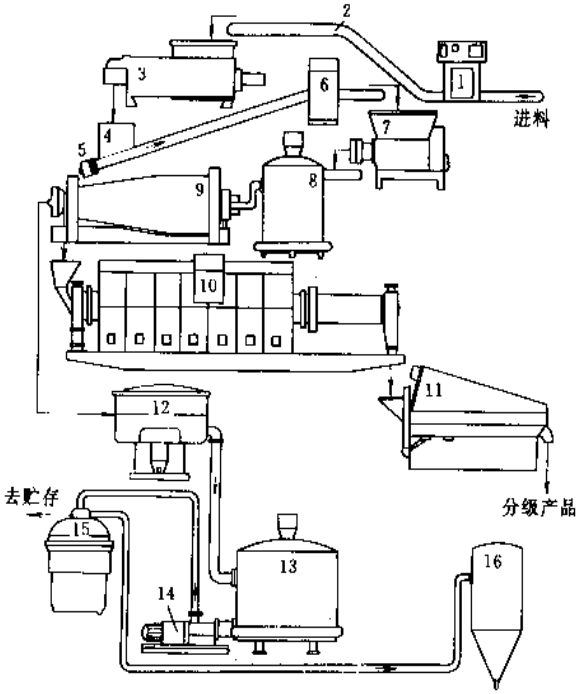



图 7　采用水力脱脂的原料处理工艺流程

1—金属探测器；2—检查传送带；3—初砸；4—缓冲室；5—提升传送带；6—磁铁；7—二砸；8—脱脂罐；9—卧式离心机；10—干燥机；11—振动筛分级体系；12—油水分离机；13—处理桶；14—输送泵；15—澄清离心机；16—水循环

## 6.2.　浸酸、浸灰工序

### 6.2.1.　浸　酸

牲骨的矿物质主要成分是磷酸钙，约占物质总量的 80%，此外还有碳酸钙、碳酸镁等。

明胶制备的主要工序是胶原的水解，但在胶原水解之前，必须先将坚硬矿物质去掉，否则浸灰过程很难进行。浸酸池的容积一般为 $20m^3$，深浸酸池可达 50～$60m^3$。

脱脂以后的骨料在浸酸时发生以下反应：

$$Ca_3(PO_4)_2+4HCl\longrightarrow 2CaCl_2+Ca(H_2PO_4)_2$$

固态的 $Ca_3(PO_4)_2$ 溶解成水溶解性的 $Ca(H_2PO_4)_2$ 这一过程，开始进行得很快，以后由于盐酸往骨料内部渗透的速度减慢，酸解的速度也降低。用压缩空气不断搅拌，有助于反应的加速进行。从酸解反应方程来看，盐酸的浓度必须充分，若盐酸浓度不够，反应中生成的 $Ca(H_2PO_4)_2$ 和 $Ca_3(PO_4)_2$ 作用，还会生成不溶性的 $CaHPO_4$ 沉淀：

$$Ca(H_2PO_4)_2+Ca_3(PO_4)_2\longrightarrow 4CaHPO_4\downarrow$$

而 $Ca(H_2PO_4)_2$ 又会分解生成磷酸及不溶性的 $CaHPO_4$。盐酸的浓度一般控制在 5%，随季节的不同可稍加变化，冬季 4.5～5%，夏季 3～3.5%。在 20℃时，浸酸时间多为 7～8 天。若盐酸的浓度提高，则必须严格控制浸酸的时间，否则会损坏骨料的生胶质。浸酸终点是：注入新酸搅拌后，酸的 pH 值在 2～4h 内变化甚微，骨素的粗厚部分用小刀切开容易，折曲时具有弹性。到浸酸终点的骨素水洗到 pH 值 4～4.5 后等待浸灰。

### 6.2.2.　浸　灰

浸灰的过程就是以石灰乳处理胶原（主要是骨胶原蛋白）。浸灰池大小与浸酸池相仿。

在浸灰过程中，有以下几个反应是同时发生的：

（1）使胶原蛋白的端基——酰胺基缓慢水解。在天然胶原的羟基中，有 37%是以不电离的酰胺基形式存在的，这些基团浸灰时水解生成羧基并放出氨气，例如谷酰胺及天门冬酰胺变为谷氨酸及天门冬氨酸。随着浸灰时间的延长，等离子点（PI）由 6.4 逐渐降低到 4.7 左右。

（2）使胶原膨胀。骨胶原与水的重量比（即膨胀因素）逐渐增加，聚缩氨基酸部分肽链遭到破坏，直到链段的平均分子量达到几万到几十万的范围，这时胶原的卷缩温度由 67℃降到 45℃左右。

（3）使骨蛋白以外的其他一些蛋白（弹性蛋白、血球蛋白、粘蛋白等）生成可溶性物质，随废物除去。

（4）使石灰乳皂化掉经脱脂仍残存下来的少量油脂。

石灰乳的功效不仅仅归功于它的碱性，而且还与 $Ca^{2+}$ 的作用有关。

若浸灰不足，残余的杂质就会在煮胶时浸入胶液，使胶的色泽变深，透明度下降。当然，过度的浸灰会造成胶原大分子的过分降解，使得明胶的冻点和胶冻强度下降过甚。

浸灰是在大水泥池中进行，每池配以压缩空气搅拌器，石灰乳的浓度以氧化钙计为 4%，冬季适当增高，夏季酌情降低。每批骨素需浸 50～80 天左右。如果池子内颜色变黄，或 pH 值低于 10，应立即换灰，每次换灰时还

得水洗几次。浸灰的终点一般通过测定骨素的等电点或含氮量来确定。

### 6.2.3. 中　和

浸灰以后的胶原，表面粘附有许多灰液，内层pH值约为9.0～9.5。将其置于转鼓洗涤器中洗一定时间，然后用0.2%的盐酸中和，首次加酸搅拌后，酸水pH值大于5时即放酸，一直洗到骨素的pH值为3.8～4.0为止。退酸水，用水洗10次左右。骨素洗到pH值6.0±0.5约需10～12h。中和一定要处理得彻底，不均一的中和往往留下后患，即在下一抽提工序时会造成pH值过高或过低的变化，过高或过低的pH值都有使聚缩氨基酸肽链继续降解的倾向，导致明胶的物理力学性能变坏。

制备不同性能的照相明胶，在中和工序选择什么样的无机酸也是有讲究的，要制备高活性的明胶，主张用钙盐溶解度较低的酸；相反，要制备无杂质的惰性胶，所用的酸一定要能生成强烈电离度的钙盐。

## 6.3. 抽提工序

抽提就是处理过的骨胶原在水中的热溶出过程。抽提出的明胶的主要成分为$\alpha_1$、$\alpha_2$、$\beta$、$\gamma$以及比$\alpha$组分分子还小的肽（$\alpha_P$），如图8所示[5]。

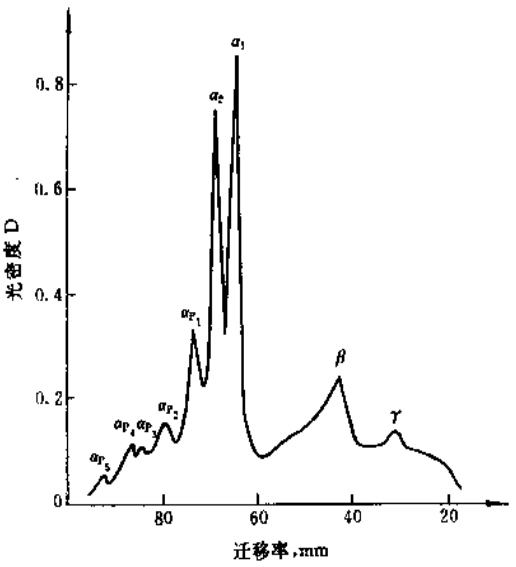



图8　明胶的不同组分的电泳图[5]

原则上说，抽提过程应不再破坏骨胶的聚缩氨基酸肽链的共价结构，但却能而且也应该破坏掉胶原的三联体的螺旋结构，这种螺旋结构是借助于氢键来维持的。

抽提过程的主要控制因素是温度、时间和pH值。温

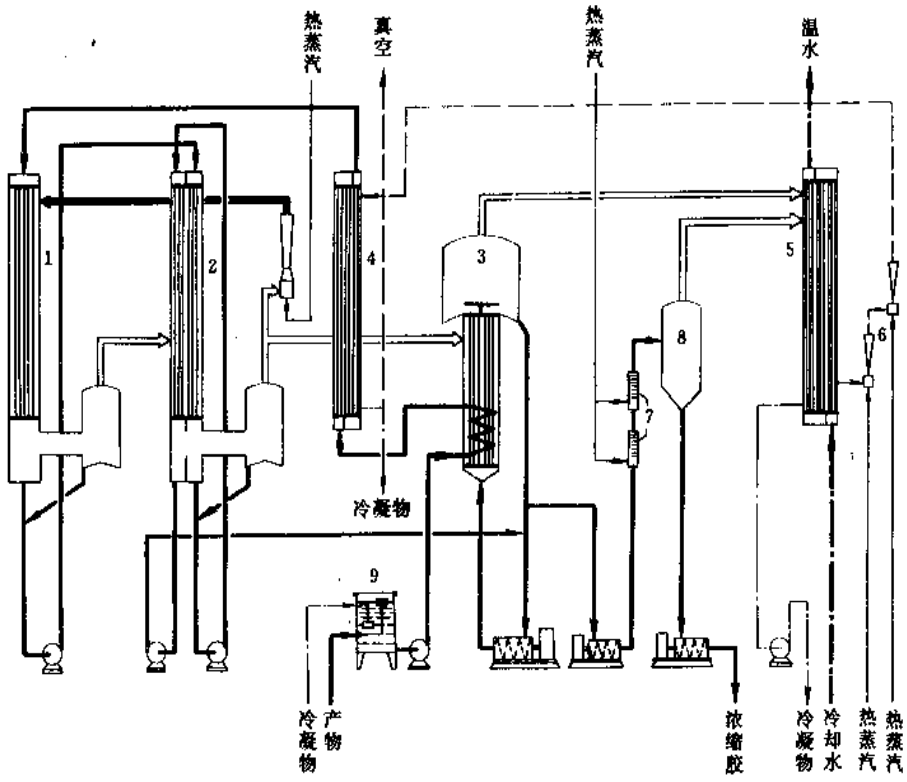



图9　三效蒸发工艺流程

1—一效蒸发；2—二效蒸发；3—强制循环蒸发；4—预热器；5—表面冷凝器；6—蒸汽喷射用真空泵；7—DSI单元；8—冷却器；9—平衡桶

度过高、每次抽提时间过长的话，会引起已抽出明胶的热降解，损害明胶的粘度及胶冻强度；过低则影响抽提效率。所以，一般分5～6次抽提，第1次50～65℃，第2次65～70℃。第3次70～75℃，第4次75～85℃，第5次90～95℃。一般只有前3次抽提出来的明胶可以用作照相胶，若骨料新鲜，即使第4道胶和第5道胶也还可作药用及食用胶。抽提时的pH值取6.0左右，有工作表明，pH值超过6.5时，缩氨基酸链的热降解更明显；但pH值也不能过低，若低至pH值4以下，则明胶在提胶温度（80℃）下的水解也是不可避免的。近10年来已普遍采用动态循回提胶方法。

抽提出来的胶液浓度约6%，其中仍然含有少量的油脂和其他机械杂质。使用高速离心机进行离心，得到纯净的明胶溶液。离心时胶液温度保持50℃。

明胶中各种组分含量随着抽提次数的不同会有很大的变化，这种变化又与明胶的物理性能密切相关，因此，巧妙地运用不同的抽提次数和抽提深度，彼此有机地结合，则可以制备出各种不同类型的明胶[6]。

### 6.4. 蒸发工序

蒸发是在减压下通过加热使水分逸出，以增大胶液的浓度，为凝冻和干燥创造条件。为了尽量少损坏明胶质量，又能使水分迅速蒸出，采用三效真空蒸发器[60.0～66.7kPa (450～500mmHg)]，浓缩到25%为止。三效蒸发的工艺流程见图9。

三效蒸发成套设备由两个降膜式蒸发器和一个强制循环蒸发器组成（带有热蒸汽压缩机），最后一道工序是瞬间高温灭菌。三效整套设备的蒸发速度已高达2.160kg/h，浓度由6%增大到25～35%，比蒸发消耗（spec. steam consumption）26%，比原来的双效蒸发（36%）节省10%。

为了进一步降低蒸汽的消耗，国际上一些三效蒸发设备制造厂家、明胶厂开发部门已经开始引入膜技术，可以在低得多的温度下操作，同时有流量高、能耗低、压力损失小等优点。国际上有的胶厂已经开始用膜技术来代替第一效蒸发膜的材料。膜材隔板配套、组装方式、水流走向参阅图10。图10是膜材盘绕的多层结构，中间部分是渗透管，管上有孔，管外铺有渗透膜，后者用隔离板分隔开，并盘绕成多层结构。明胶溶液经渗透膜后分为截留物——明胶浓溶液和透过物——水。

### 6.5. 干燥工序

经三效蒸发和灭菌的明胶溶液（25～35%），经过冷冻和挤胶机加工成凝胶条，再输送入长网干燥机进行干燥，脱去70%左右的水分。

在长网烘干机前设置有一个挤胶机（内有冷冻及凝胶挤压传送部件），不断供应凝胶胶条。一个往返输送带

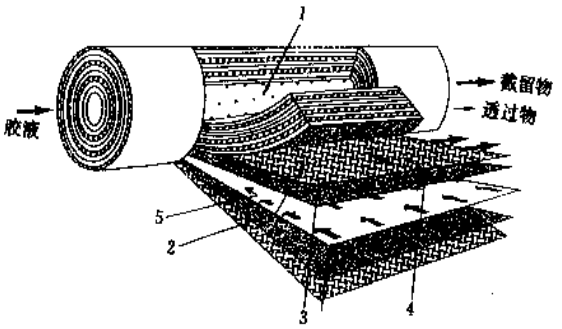



图10　膜材盘绕的多层结构
1—渗透管；2—隔板；3—膜；4—通道截留；5—渗透流动

将凝胶条源源不断地送到长网干燥机的第一干燥区（温度一般25℃，R.H.42%）。第一干燥区的温度和湿度要确保胶条（带70%水）不被熔化，同时又不断地除去胶条中的水分，随后进入第二干燥区（温度35～40℃，R.H. 38%）和第三干燥区（温度45～50℃，R.H.38%）继续除去水分，最后有一个平衡段让干燥后的明胶回复到30℃的温度和42%湿度，上述几个不同干燥区的底板都是由可以自由通过空气的材料做成的，整个长网借助链式机械传动在一个封闭的通道中运行，一般对凝胶条进行干燥所需用的热空气都是采用氯化锂去湿。一次干燥约需4h。

干燥好的明胶送往锤式粉碎机中粉碎，过筛，包装，放入平衡室内，经大吨位混合器（4～10t）混匀以后，实行大批号包装再发货。

## 7. 应　用

### 7.1. 卤化银乳剂颗粒分散剂

成熟时，明胶的浓度对卤化银乳剂颗粒的分散度有明显影响。在一定限度内，浓度小时，分散度低，颗粒分布广，相对颗粒尺寸增大，感光度较高；反之，分散度高，反差增加，感光度偏低。

Klein、Moisar等的工作表明，明胶卤化银乳剂的分散，受介质和pH值，pAg及明胶的PI（等电点）的影响[7]。

在pAg<6和pAg>6的不同范围内，明胶对于分散度的影响表现出截然不同的结果，见图11、图12。在pAg<6时，有两种情况，若介质的pH<PI，此时明胶大分子质子化，带正电，而在pAg<6时卤化银颗粒由于$Ag^+$过剩也带正电，正正相斥，AgBr表面明胶层覆盖度较低，双电层薄，$Ag^+$和$Br^-$传质容易，晶体容易长大，生成灰雾的倾向会有所增加。

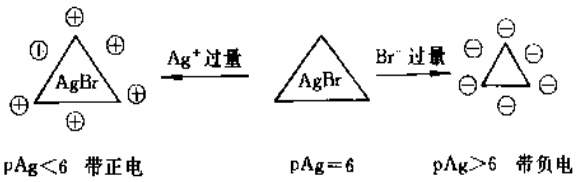



图11 AgBr颗粒在不同pAg下的电荷现象

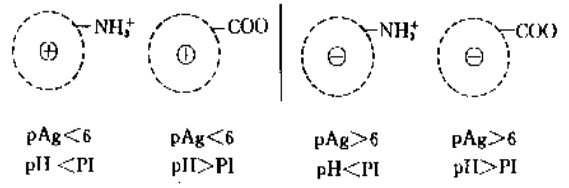
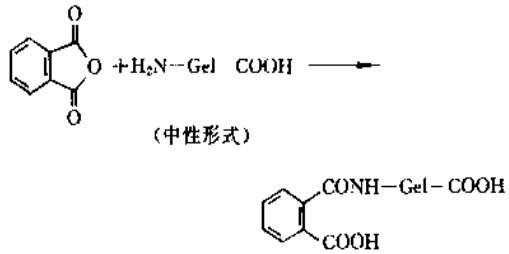



图12 不同的pH和pAg对明胶大分子的影响

若介质的pH>PI，此时明胶大分子去质子化，带负电，而pAg>6，AgBr颗粒带正电，因此，对分散度的影响与上述情况截然相反。

## 7.2. 卤化银乳剂微晶体的沉降剂

将明胶水溶液（一般10～20%）在pH值8.5～9.0的条件下，与粉状（1目）的酸酐如邻苯二甲酸酐反应，就生成酞酰化明胶，简称PA改性胶：




进行这一反应的主要是明胶蛋白质中的赖氨酸 ε-$NH_2$ 基团。

此外，用等电聚焦法测定改性前后的等电点及其分布表明，改性前的原胶的等电点分布范围为4.2～4.8（峰值4.8），而改性以后的等电点分布降低有0.6pH值单位，约在3.6～4.0（峰值3.80）。

PA胶做成熟用胶，物理成熟完结以后，用10%的HAc溶液或稀$H_2SO_4$溶液调乳剂pH值到4.0，开始絮凝，降到pH值3.6，乳剂全部沉降，母液清亮，制备乳剂时所生成的大部分的盐类留在水相中；倾去母液，将沉降物用蒸馏水（或去离子水）洗3次（每次10～15min），其pBr值即可达到3.6～4.0；加入$Na_2CO_3$溶液，再根据配方加入补加胶和水（视浓度而定），即可使乳剂复溶。

沉降的机制研究得还很少，改性以后，明胶的等电点降低到3.8（峰值），由于分子内正负电荷之间的吸引，分子之间的内聚力增加，此外，接枝反应的结果是在每一根长链大分子中引入一个苯环，此苯环是疏水的（苯环上的羧基在此pH值下也呈COOH状态，不解离），整个肽链的疏水集团（特别是亮氨酸、缬氨酸、异亮氨酸、苯丙氨酸、组氨酸、色氨酸、酪氨酸等）与疏水集团的熵联（entropy union，受熵驱动的过程，$\Delta S$为正值）作用，可能使得疏水集团从水的分子环境变到自己相互接触，形成无数的疏水微区，这种疏水微区的作用超过亲水作用，从而导致乳剂絮凝沉降。

PA改性明胶沉降剂的应用，不但能使制备浓缩乳剂成为可能，而且还能起到节省金属银、改善乳剂层保存性的作用。

## 7.3. 医药工业

胶囊是以明胶为主要原料制成的。明胶在医药工业中广泛应用，是由于它具有以下一些优点：

（1）装在胶囊中的粉剂比片剂溶解得快；

（2）存放过程中药物的稳定性大大改善，这对于那些见光、遇湿易变质的药物来说尤为重要，因为胶囊可以着色（加入染料）防止光线透过；

（3）胶囊无味，极易吞服；

（4）缓释作用，维持药物的长效性能。

除了硬胶囊以外，还有软胶囊，如鱼肝油软胶囊。微胶囊技术可用来控制及延长药物释放到肠胃消化道的时间，俗称缓释胶囊，这种微胶囊可装入硬胶囊里，也可以作为药片（丸）的一个组成部分。

此外，明胶还是药片（丸）的结合剂和调料剂，糖衣的主要成分，保护性辅料，外科手术止血海绵，栓剂，血浆扩张剂的主要成分。药物明胶的生产量占整个明胶产量的40%左右。

## 7.4. 食品工业

明胶由于色浅、无异味、胶冻透明、有一定粘度、强度好、起泡能力强、熔点低、可溶于口腔等优点，而在食品工业中获得非常广泛的应用。明胶在肉制品和糖制品上一般都用作胶冻剂，如冷盘肉冻、罐装火腿、野餐食品、压缩食品、透明衣子、冻汁肉、明胶果汁软糖、牛皮糖、棉花糖、水果软糖、软太妃糖等。

此外，明胶还在食品工业中用作稳定剂（冰淇淋、乳酪等）、乳化剂（人造奶油）、增稠剂（肉汁）、粘结剂（糖浆、糖锭、甜食等）。食用明胶的消耗量约占整个明胶产量的35～40%。

表 7　世界明胶生产概况（1992 年）

| 国家或地区 | 各种明胶总生产量，kt | 照相胶生产量，kt |
|---|---|---|
| 法国罗赛洛（根特，伊勒索，康普） | 29 | 10 |
| 美国（Kind & Knox，衣阿华州） | 22 | 0 |
| 德国（DGF，梅明根，明登，伊伯巴赫） | 12 | 4 |
| 比利时（PB，李诺，尼堡） | 12 | 4 |
| 前苏联（肖斯卡，喀山，莫斯科） | 12 | 5 |
| 日本（新田，日皮，宝　宫城） | 11 | 4 |
| 美国（伊斯曼柯达公司） | 10 | 10 |
| 中国（大陆） | 6 | 1 |
| 意大利 | 5 | 0 |
| 德国（原民主德国地区） | 5 | 1 |
| 英国（克罗达） | 4 | 2 |
| 德国（海罗布朗） | 4 | 1 |
| 澳大利亚 | 4 | 0 |
| 墨西哥 | 3.5 | 0 |
| 荷兰（德洛福） | 3 | 0 |
| 法国（韦斯海德） | 3 | 0 |
| 阿根廷 | 3 | 0 |
| 巴西 | 3 | 0 |
| 瑞典 | 3 | 0 |
| 印度 | 3 | 0 |
| 波兰 | 2 | 0 |
| 巴基斯坦 | 2 | 0 |
| 西班牙 | 1.5 | 0 |
| 哥伦比亚 | 1.5 | 0 |
| 韩国 | 1 | 0 |
| 中国（台湾） | 1 | 0 |
| 总计 | 166.5 | 42 |

### 7.5.　其　他

此外，在无碳纸生产、纸张整理、印刷材料（碳素纸、珂珞版、丝网印刷、凹版印刷、水洗印刷、墨辊筒等），砂布、火柴、胶纸带、不干胶、纸板盒、家具、装订、全息干版、衍射光栅、离子交换树脂聚合（分散剂）、细菌培养基、电解金属精炼、纸币制造、化装品等部门中，也应用明胶作为材质或助剂。

## 8.　经济概况

明胶的国际生产状况、总产量、照相胶所占比例，列入表 7。

## 参考文献


[1]　Nimmi, M. E., *Arthrities Rheum*, **8**, 1 (1983).

[2]　Hulme, D. J. S., *J. Molec. Biol.* **79**, 137 (1973).

[3]　Ramachandran, Reddi, "Biochemistry of Collagen", 1978.

[4]　Peng, B., *J. Imaging Science and Technology*, **36** (6), 544~549 (1992).

[5]　陈丽娟、王彤，明胶科学与技术，13(1)，17~29(1993)。

[6]　陈丽娟、彭必先，感光科学与光化学，**11** (4)，(1993)。

[7]　Klein, E., Moisar, E., Roch, E., *J. Photogr. Sci.*, **19**, 55 (1971).


## 基本参考文献


1.　A. G. 沃德、A. 考茨主编，李文湖等译，彭必先总校，《明胶的科学与工艺学》，轻工业出版社，北京，1982 年。

mo　1.　juhewu fenlimo

# 膜　1. 聚合物分离膜　Membranes　1. Polymeric for Separation

徐纪平　中国科学院长春应用化学研究所
胡家俊　北京工业大学环境化学系

**1.　聚合物分离膜的分类**…… 824
1.1.　按膜的形貌结构分类…… 824
1.2.　按膜分离过程分类…… 824
1.3.　按膜组件形式分类…… 826
1.4.　按膜材料分类…… 826
**2.　分离膜用高分子材料**…… 826
2.1.　纤维素及其衍生物…… 826
2.1.1.　再生纤维素…… 827
2.1.2.　醋酸纤维素类…… 827
2.1.3.　硝酸纤维素…… 827
2.2.　聚砜类…… 827
2.3.　聚酰胺类…… 828
2.4.　聚酰亚胺类…… 829
2.5.　聚烯烃类…… 829
2.5.1.　聚乙烯…… 829
2.5.2.　聚丙烯…… 830
2.6.　乙烯基聚合物…… 830
2.6.1.　聚氯乙烯…… 830
2.6.2.　聚丙烯腈…… 830
2.6.3.　聚乙烯醇类…… 831
2.7.　含氟聚合物类…… 831
2.7.1.　聚四氟乙烯…… 831
2.7.2.　聚偏氟乙烯（PVDF）…… 831
2.7.3.　聚三氟氯乙烯…… 831
2.8.　聚酯类…… 831
2.8.1.　聚甲基丙烯酸甲酯…… 831
2.8.2.　双酚A型聚碳酸酯…… 831
2.8.3.　PEC-1000复合膜…… 832
2.9.　含硅聚合物类…… 832
2.10.　甲壳素和壳聚糖…… 832
**3.　分离膜的制备方法**…… 832
3.1.　核径迹法制造微滤膜…… 833
3.2.　拉伸法制造微滤膜…… 833
3.3.　相转移法制造分离膜…… 834
3.4.　分离膜的制备过程…… 834
3.5.　分离膜的制造工艺和设备…… 834
3.5.1.　平板膜…… 835
3.5.2.　中空纤维膜…… 835
3.5.3.　管式膜…… 835
3.5.4.　复合膜…… 836
3.6.　分离膜的表面改性…… 836
3.7.　分离膜组件制备…… 837
**4.　分离膜的应用领域**…… 837
4.1.　水资源再利用…… 837
4.2.　环境保护…… 837
4.3.　微电子工业…… 837
4.4.　化学工业…… 837
4.5.　食品工业及医药工业…… 838
4.6.　生物工程…… 838
4.7.　膜催化…… 838
**5.　展望**…… 838
**参考文献**…… 838
**基本参考文献**…… 839

膜分离技术是一门发展较晚的高新技术，是近代化工学科中分离科学技术的前沿，是正在发展中的新领域。与传统分离方法（蒸馏、分馏、减压蒸馏、减压分馏、结晶等）比较，它没有相的变化，不需要耗费能量于潜热和冷冻；与萃取、吸附相比，它不需要耗能于回收萃取剂或再生吸附剂。膜分离的特点是节能、设备简单及操作方便。膜分离的重要应用与环境保护（废水、废气处理）和水资源再利用密切有关。随着人类文明的发展，能源短缺、水资源短缺和环境污染问题日趋严重，膜分离技术正日益显示其重要性。

膜分离技术在50年代开始实现工业应用，至1990年已发展成为年产值达22亿美元的产业，主要集中在美国（占55%）、日本（占18%）及欧洲（占23%）。50至70年代大部分用于水再生，若咸水及海水淡化等领域，70年代至80年代是气体膜法分离从无到有快速发展的年代。

膜分离是一个综合的多学科交叉的领域，它包括材料合成及表征，膜的制备和表征，组件设计与制造，以及在各个领域的应用。涉及有机合成、高分子化学、无机化学（陶瓷、玻璃、金属）、物理化学、化工设计以及电子、食品、纺织、汽车、化工乃至市政等行业的有关知识。

膜分离技术的发展特点是材料更新换代快、制膜技术进步快、应用领域拓展快，竞争激烈，因而各国对膜技术的研究和开发投入了大量的人力和财力，研究开发所用经费高达产值的6～9%。

20世纪50年代以前是膜分离技术基础研究理论准备的时期。

| | | |
|---|---|---|
| 1748年 | Nollet | 发现渗透现象[1] |
| 1855年 | Fick | 提出气体的扩散定律[2] |
| 1861年 | Graham | 发现透析现象[3] |
| 1886年 | Graham | 发现气体透过膜的现象[4] |
| 1860～1887年 | VantHoff | 研究了渗透压[5] |
| 1907～1918年 | Zsigmondy | 研究了微滤膜[6] |
| 1911年 | Donnan | 提出分配定律[7] |
| 1930年 | Theorell | 出现膜电位[8] |
| 1944年 | Kolff | 实现了血液透析[9] |

50年代前膜技术未获得重大发展的原因在于：

1）通量太小——膜厚，扩散慢，只能限于实验室使用；

2）选择性不够好——分离不净；

3）组件水平低——限于板框式过滤；

4）能源相对不紧张。

50年代后，先是由于滤除细菌（战地饮用水处理）的需要发展了微滤技术[10]和苦咸水淡化用的电渗析技术[11]。50年代末Loeb和Sourirajan发展的不对称膜使膜表面致密皮层的厚度降至0.1μm以下，比一般均质膜的厚度10～30μm降低了两个数量级，使膜的渗透通量提高到可以实用化的水平，反渗透膜及超滤膜得以大规模生产及使用[12]。

60年代末Ward将相分离法制得的湿不对称膜。用溶剂逐步过渡法制备了能保持原有孔结构的不对称干膜，便于运输和保存，并可用于气体分离[13]。

70年代，Du Pont公司纺制了PET聚脂均质超细中空丝，外径20μm，壁厚3～5μm使中空纤维组件的膜面积达到$10m^2$量级。Ward用水面连续延展超薄膜，并与多孔底膜复合，每层超薄膜的厚度进一步降到20nm[14]。

70年代末期，Monsanto公司的Henis和Tripodi发展聚砜的中空纤维膜并用硅橡胶涂层封闭表面的微孔，从而成功地实现气体分离的实用装置，Prism分离器被广泛应用于氢气的回收，得到很大的经济效益，大大促进了气体分离膜的研究和生产[15]。

80年代初期，Cadotte用界面缩聚法在多孔底膜上复合交联芳香聚酰胺超薄膜，开创了新一代反渗透复合膜的应用[16]。

80年代中期，Dow Chemical以聚4-甲基戊烯纺制成超细中空丝，组装成组件成功地用于氧氮分离[17]。

30多年来，膜技术从实验室规模应用发展成为庞大的膜工业，关键在于降低分离层的厚度和提高组件单位体积中充填的膜面积，两者结合在一起使通量提高了4个数量级以上。

渗透汽化（pervaporation）研究到80年代末期已实现了从乙醇（80～95%）制备无水乙醇的工业装置[18]。这标志着继水膜和气体分离膜之后，渗透汽化膜将在有机液体的膜分离技术中起重大作用，有可能改变整个化学工业的面貌。

## 1. 聚合物分离膜的分类

### 1.1. 按膜的形貌结构分类

可分为均质膜、多孔膜、不对称膜和复合膜。

均质膜（homogeneous membrane）一般用作阻透气膜和包装用膜等。由于均质膜很难制备成小于10μm的薄膜，作为分离用膜其通量或透量很低没有实用价值，唯一用于气体分离的均质膜是聚4-甲基戊烯的超细中孔丝膜，其外径只20μm，壁厚2～3μm（如Dow Chemical的Generon），由于充填纤维数量庞大，φ20.32cm×101.6cm（φ8″×40″）的组件，膜面积可达5～$10m^2$。

多孔膜（porous membrane）是分离膜的最常见形式，它的分离原理是基于筛分原理，重要的是控制孔径（平均孔径及最大孔径）和孔径分布。

不对称膜（Loeb Sourirajan膜）通过表面蒸发及相分离制得，它将多孔支撑层与致密皮层（可有孔或无孔）有机结合在一体，大大提高了膜的通量和强度。

复合膜（composite membrane）将多孔支撑底膜与超薄活性分离致密层复合而成，复合方法有涂层法、水面连续成膜叠合法、界面缩聚法、表面聚合法、表面接枝法等。

### 1.2. 按膜分离过程分类

可分为如下几种。

微滤（MF）、超滤（UF）、纳滤（NF）及反渗透（RO）用膜；

透析（D）、电渗析（ED）、倒极电渗析（EDR）、加压透析（piezodialysis）用膜；

气体分离（GS）、渗透汽化（pervaporation）、蒸汽

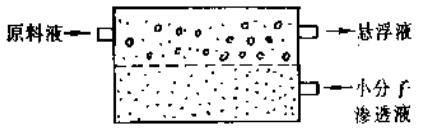
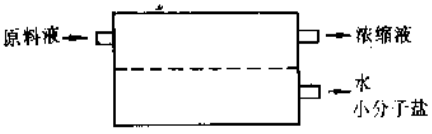
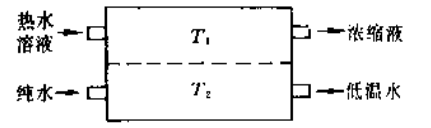
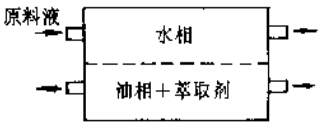
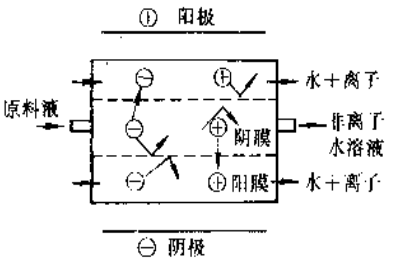
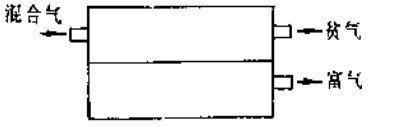
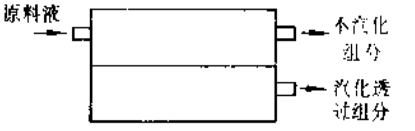
渗透（vapor permeation）用膜；

膜分相、膜萃取、膜蒸馏、渗透膜蒸馏用膜；

膜酶（微生物）反应器及膜催化用膜。

表 1 为各种膜分离过程原理。

**表 1　各种膜分离过程原理示意**

| 过程 | | 概念示意 | 膜类型 | 推动力 | 透过物质 | 被截留物质 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 多孔膜 | 微滤 MF |  | 多孔膜<br>非对称膜 | 压力差<br>0.1～2<br>kg/cm² | 水，溶剂溶解成分 | 悬浮物质（胶体、细菌）各种微粒 |
| | 超滤 UF |  | 非对称膜 | 压力差<br>1～10<br>kg/cm² | 在分子量切割范围以下的大分子 | 生物制品、胶体和各类大分子（分子量 1000～300000） |
| | 透析 D |  | 非对称膜<br>离子交换膜 | 浓度差 | 离子、低分子量有机质 | 分子量大于 1000 的溶解物和悬浮物 |
| | 膜蒸馏 MD |  | 憎水多孔膜 | 水蒸汽压差 | 纯水 | 所有溶解物 |
| | 膜萃取 ME |  | 多孔膜 | 溶解度分配 | 可被萃取的溶质 | 水 |
| 致密膜 | 反渗透 RO |  | 非对称膜<br>复合膜<br>动力膜 | 压力差<br>10～70<br>kg/cm² | 水 | 全部悬浮物、溶解物和胶体 |
| | 电渗析 ED |  | 离子交换膜 | 电位差 | 离子 | 所有非离子和大分子颗粒 |
| | 气体分离 GS |  | 均质膜<br>复合膜 | 压力差<br>(1～150atm) | 气体，蒸气 | 不透过膜的气体和蒸气 |
| | 渗透汽化 PV |  | 均质膜<br>复合膜 | 浓度差 | 蒸汽 | 液体 |

### 1.3. 按膜组件形式分类

一般分为平（板）膜、管式膜、中空纤维膜三大类。中空纤维膜中又可按纤维的粗细分为中空纤维膜、超细中空丝膜等。

### 1.4. 按膜材料分类

参见本条 2. 分离膜用高分子材料。

## 2. 分离膜用高分子材料

能用于制备分离膜的材料有天然高分子，半合成高分子和合成高分子。分离膜用高分子材料的发展历史，就是由天然高分子到半合成高分子到合成高分子。现在的分离膜用高分子材料几乎包括了所有合成高分子的均聚物、共聚物和共混物。其性能正在逐渐地优于天然高分子材料和半合成高分子材料。

膜的分离性能是由膜材料的化学结构和物理结构所决定的，对于不同的渗透物的相对分离性能，又取决于渗透物和膜相互作用的物理化学因素，宏观上还取决于膜的使用形态和过滤方式。影响分离膜性能的因素很多，详见表 2[19]。

### 2.1. 纤维素及其衍生物

纤维素是普遍存在的天然高分子化合物，它是由 β-1，4-糖甙键连接的脱水葡萄糖组成，侧基有一个伯羟基，两个仲羟基，能发生取代、酯化和氧化等反应（另见反渗透），在酸性介质中，纤维素大分子中的 1-4β 甙键发生断裂，使纤维素聚合度降低。在 150℃以下的碱溶液中，产生“剥皮反应”，也使聚合度降低。

1855 年 Fick 采用陶瓷管浸入硝酸纤维素溶液制成透析膜[20]。1930 年 Elford 发展了有实用性的不同系列的硝酸纤维素微滤膜[21]。1960 年 Loeb 和 Souriajan 研制出具有工业价值的高脱盐率和高透水量的二醋酸纤维素反渗透膜[22]。

这一阶段分离膜使用的高分子材料主要是纤维素型的。据 20 世纪 80 年代中期统计，27 家欧美公司和 15 家日本公司膜组件所用高分子材料，纤维素及其衍生物仍占 53%，包括二醋酸纤维素、三醋酸纤维素、丙酸纤维素、丁酸纤维素、硝酸纤维素、纤维素醚类和再生纤维素等。

表 2 影响分离膜性能的结构因素

| 结构因素 | 一次因素（材料高分子化学结构） | 二次因素（形态结构） | 三次因素（微细结构） | 四次因素（凝聚结构） | 五次因素（膜及利用形态） | 六次因素（滤过形态） |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 对象大小 | 0.1～1nm | 1～10nm | 5～$10^3$nm | 20～$10^4$nm | $10^3$～$10^6$nm | $10^4$～nm |
| 相对物性 | 耐热性——→<br>←——力学性质——→<br>耐药性——→<br>气体透过——溶解/扩散——表面扩散——自由分子流动——→——粘性流动——→<br>液体透过——溶解/扩散——分子间相互作用——立体因素——→粘性因素——分别因素（堵孔）——→ | | | | | |
| 结构因素 | ·化学结构（单体、异种结合分枝、架桥）<br>·分子量，分子量分布<br>·立体规则性<br>·共聚物（组成，块，接枝，组成分布）<br>·混合组成 | ·形态结构<br>·螺旋，无规线圈<br>·分子链取向<br>·结晶变态（液晶）<br>·结晶/无形领域的结构<br>·分子热运动性（结晶转移，液晶转移，玻璃转移，自由体积） | ·取向（分子链取向，结晶面取向）<br>·结晶尺寸，结晶化度，薄片厚度<br>·结晶/无定形领域的分散状态 | ·孔形（圆形，非圆形），孔径，孔径分布，空孔率<br>·厚度（活性层与支持层）<br>·均匀性（孔形，孔的取向）<br>·厚度方向的组成及孔结构的变化（对称膜，非对称膜，表面粗糙，荷电多层膜，复合膜）<br>·内部孔形状，液体膜 | ·膜的形态片（平膜）圆柱（中空纤维）球状（微囊）管状螺旋状摺状 | ·滤过方式（流动滤过，静置滤过）<br>·浓度极化（胶体化，胶化膜、结饼，堵孔、污染、表面腐蚀） |

### 2.1.1. 再生纤维素

纤维素主要用来制造渗析膜，特别是用于血液渗析的重要天然高分子材料。膜用纤维素最佳是用棉籽绒，要求α-纤维素纯度在99%以上和高分子量级，精制短棉绒质量的优劣直接影响纤维素渗析膜的质量。

可溶解纤维素以配制铸膜液的溶剂有：深蓝色的铜氨溶液[23]，无水二甲基亚砜和三聚甲醛的混合物[24]，*N*-甲基吗啉-*N*-氧化物[25]和含5～8% LiCl的*N*，*N*-二甲基乙酰胺溶液[26]，纤维素在碱性介质中与二硫化碳反应生成纤维素黄原酸盐。铜氨溶液是生产纤维素渗析膜的传统方法，但污染环境较严重，纤维素黄酸盐法制备的渗析膜含有硫化物，需澈底除去。

### 2.1.2. 醋酸纤维素类

醋酸纤维素的性能用乙酰基重量百分含量或结合醋酸重量百分含量，取代度（DS）又称酯化度，以及落球粘度表示。

$$\text{乙酰基}\,\% = \frac{\text{乙酰基}(\ CH_3C(=O)-\ )_n,\text{mol}}{\text{醋酸纤维素},\text{mol}} \times 100\%$$

$$\text{结合醋酸}\,\% = \frac{\text{结合醋酸}(\ CH_3C(=O)-OH\ )_n,\text{mol}}{\text{醋酸纤维素},\text{mol}} \times 100\%$$

$$\text{取代度} = \frac{\text{纤维素分子中乙酰基},\text{mol}}{\text{乙酰基},\text{mol}} = \frac{\text{纤维素分子中结合醋酸的总重量}}{\text{醋酸},\text{mol}}$$

分离膜使用的醋酸纤维素材料的取代度范围在2.3～2.8之间。美国Eastman公司生产的醋酸纤维素膜材料的牌号表示为：E398-3，E394-60等，E代表经过过滤后沉淀析出来的醋酸纤维素，其后数字代表乙酰基百分含量为39.8%，39.4%等，短横后数字代表落球粘度为3s，60s等。

醋酸纤维素是一种多功能膜材料，可制成性能优良的反渗透（另见反渗透）超滤膜，微滤膜和电泳膜等。也能制成各种形态的膜，管式、平板式和中空纤维[27]。它的成本低，有广泛的粘度等级，卓越的易加工性和合适的耐氯氧化性。三醋酸纤维素（CTA）易溶于二氯甲烷、三氯甲烷、三氟乙醇，*N*，*N*-二甲基甲酰胺，*N*，*N*-二甲基乙酰胺和*N*-甲基吡咯烷酮中。工业上制造的中空纤维反渗透膜是二醋酸纤维素和三醋酸纤维素共混物，取代度约2.5，乙酰基含量约40%。三醋酸纤维素制备的反渗透膜随乙酰基含量增加脱盐率增加而透水量降低。这是因为乙酰基含量越高，相邻链段间的平均距离越小，亦可理解为平均孔径越小[28]。

二醋酸纤维素（CA）易溶于丙酮，二噁烷，甲酰胺等溶剂中。工业上用于制造微滤膜、超滤膜和反渗透膜的卷式组件，并适当添加三醋酸纤维素。

广州化学所将二醋酸纤维素剩余的羟基与丙烯腈加成而得到腈乙基代二醋酸纤维素，它有很好的防霉菌侵蚀效果[29]。

### 2.1.3. 硝酸纤维素[30]

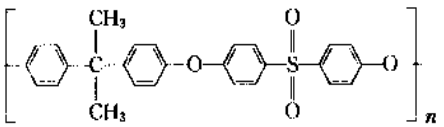
硝酸纤维素是纤维素中的醇羟基和硝酸反应后生成的纤维素硝酸酯 $[C_6H_7O_2(ONO_2)_3]_n$。一硝酸纤维素的含氮量为6.77%，取代度为1；二硝酸纤维素的含氮量为11.13%，取代度为2；三硝酸纤维素的含氮量为14.14%，取代度为3。制作微滤膜的硝酸纤维素含氮量为11.8～12.3%，取代度约2.5。硝酸纤维素易溶于丙酮及酯类，仅微溶于醇类，而不溶于氯化烃。所以硝酸纤维素微滤膜还可用于过滤含醇的溶液和氯化烃溶液这一性能优于聚砜和聚偏二氟乙烯。其耐高压消毒时的收缩作用优于三醋酸纤维素和二醋酸纤维素。

制备硝酸纤维素微滤膜的铸膜液，必须混合不同沸点的有机溶剂：沸点在100℃以下的，沸点在120℃以上的和沸点在150℃以上的。例如必须使用不同比例的甲醇、乙醇、丁醇、甘油，水和硝酸纤维，才能在全蒸发相转移时得到不同孔径的微滤膜。

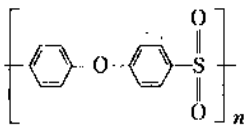
## 2.2. 聚砜类

分离膜用聚砜类高分子材料是指含有砜基的芳香族化合物[31]。它们的结构式如下：

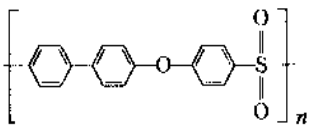
聚砜（polysulfone，PSF或Udel polysulfone PSU）：



聚芳醚砜（polyether sulfone，PES或victerxfone，PSV）：



聚苯砜（radel polyphenyl sulfone）：



由于聚砜中的砜基是与苯环共轭的吸电子基团，因而使聚砜分子成为平面刚性结构，蠕变性小，其中醚基又使聚砜具有一定的柔顺性。聚砜有较好的热稳定性、抗氧化性、耐酸碱和抗辐射的能力。

聚砜易溶于氯仿、二氯甲烷，*N*，*N*-二甲基甲酰胺，*N*，*N*-二甲基乙酰胺，*N*-2-甲基吡咯烷酮和二甲基亚砜中。它能用湿法相转移制备超滤膜和微孔膜，致孔剂可用聚乙二醇、聚乙烯吡咯烷酮和聚醚，但至今未制成反渗透膜。广泛用作复合膜的多孔支撑体，用于反渗透和气体分离。还能制成管式，平板、卷式和中空纤维等形态的膜。是90年代生产量最大和最重要的膜材料。

聚砜无毒，价格低，制成的膜性能较好，所以在超过滤领域中占主导地位。但由于玻璃化温度为170℃，所以聚砜膜不能在80℃时长期使用。双酚S与二氯二苯砜合成的聚芳醚砜玻璃化温度为235℃，可在140℃长期使用，所以在138℃蒸汽杀灭杂菌时膜性能不会改变，适用于生物工程产品的分离和膜生物反应器[32]，但价格较贵。

聚砜还是气体分离膜的基本材料，最早用于美国Monsanto公司的Prism分离器中，从工业合成氨尾气回收氢气，用的是不对称中空纤维，并采用了硅橡胶堵塞其微孔。为进一步改善聚砜中空纤维的皮层结构，将聚砜溶于Lewis酸和Lewis碱的络合溶剂中纺丝，可得到梯度皮层结构，进一步提高了气体透过率，使之可实际用于大于95%富氮气体的制备[33]。

酚酞型聚醚砜(PES-C)由酚酞与二氯二苯砜在环丁砜中缩聚而得，庞大的侧基使其$T_g$提高到279℃，耐温性能比PES又有极大提高[34]。

双酚A型聚砜（PSF）具有优异的抗蠕变性能，继CA之后发展成为现今最重要、生产量最大的膜材料，可用作微滤和超滤膜及复合膜的底膜。

聚砜类高分子材料经磺化或氯甲基化，能得到带负电荷或正电荷的荷电膜，可制备分子量切割范围在200～1000的纳滤膜，用于相同电荷物质的浓缩和分离，如阳离子或阴离子电泳漆，使分离膜不易产生浓差极化。

## 2.3. 聚酰胺类

分离膜用聚酰胺高分子材料是指在主链结构中具有多个重复的酰胺基团（  ），它由多元酸和多元胺或氨基酸缩聚而成。可分为全脂肪族的，半芳香族的，全芳香族的，含杂环环芳香族和脂环族等五类。极性的酰胺基能够形成分子内和分子间氢键，从而使聚酰胺结晶度高，机械性能好，坚韧、耐磨，耐溶剂，耐油和热稳定性好，能在-40～+100℃使用。

从亲水性和憎水性的平衡观点看，其Hansen's溶解度参数氢键分力$\delta_h=4\sim10$，色散分力$\delta_d=7\sim10$的聚合物适合用作反渗透膜材料[35]，聚酰胺类的$\delta_h$和$\delta_d$都在上述范围之内，而聚丙烯，聚砜等$\delta_d$和$\delta_h$都小，聚乙烯醇等又过大都未能制成反渗透膜。表3为某些分离膜用聚合物的溶解度参数。

表3 某些分离膜用聚合物的溶解度参数，$cal^{1/2}cm^{-2/3}$②

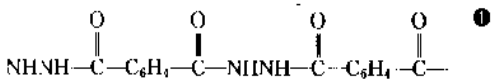
| 聚合物 | $\delta_{sp}$① | $\delta_d$ | $\delta_h$ |
|---|---|---|---|
| 芳香族聚酰胺 | 15.89 | 9.30 | 9.27 |
| 芳香族聚酰肼 | 16.25 | 9.20 | 9.60 |
| 芳香族聚酰胺-酰肼（PPPH8273） | 16.07 | 9.25 | 9.44 |
| 聚脲（NS-100） | 12.22 | 7.87 | 6.25 |
| 聚哌嗪酰胺（PIPF） | 12.07 | 8.15 | 4.50 |
| 聚苯并咪唑酮（PBIL） | 17.13 | 9.32 | 7.84 |
| 聚酰胺6 | 12.43 | 8.45 | 6.66 |
| 芳香族聚酰亚胺 | 19.00 | 9.75 | 8.23 |
| 聚（醚/酰胺）（PA-300） | 14.95 | 8.33 | 8.98 |
| 纤维素 | 24.08 | 7.36 | 11.85 |
| 聚砜 | 12.61 | 8.97 | 3.66 |
| 聚乙烯醇 | 19.06 | 7.82 | 11.68 |
| 聚乙烯醇缩丁醛 | 9.83 | 7.67 | 3.25 |
| 聚乙烯 | 8.56 | 8.32 | 0 |
| 聚丙烯 | 8.02 | 7.65 | 0 |
| 聚苯乙烯 | 10.55 | 8.80 | 0 |
| 聚氯乙烯 | 11.03 | 8.65 | 1.45 |
| 聚丙烯腈 | 14.39 | 8.51 | 3.65 |

① $\delta_{sp}$溶解度参数。

② 1cal=4.1868J。

聚酰胺从$\delta_h$，$\delta_d$看都是较好的反渗透膜材料[36,37]。但是聚酰胺的结晶度不仅影响其加工性，而且也影响其亲水性。聚酰胺基之间的强氢键使聚酰胺高度结晶，平均链间距离很短，显然，不同结构的聚酰胺分子所制成的反渗膜性能优劣也大不相同。在$\alpha$-螺旋的多肽中脂肪族聚酰胺和全对位取向的芳香族聚酰胺所形成的氢键N H…O小于0.31nm，在这些聚合物里，铸膜液中的溶剂和水分子很难破坏形成的结晶结构，为了保持氨基的自由，以便与极性溶剂或水分子相互作用，设计某些不规则的结构是必要的，如在共聚物中有间位芳香族聚酰胺，或引进庞大的取代基是有效的。人们都知道NH…O的距离大于0.33nm，氢键就不能形成，并会有很大的溶解度，而分子内和分子间的氢键会增加膜的强度，这样看来又必须保持一些结晶度。据此推论，脂肪族聚酰胺只能改变分子中亚甲基憎水基团和酰胺基亲水基团之比，使其易于被水或者难于被水润湿，氢键仍能存在，难于得到反渗透膜，甚至超滤膜，现在工业上使用的都是微滤膜。芳香聚酰胺或杂环的芳香聚酰胺就有可能改变氢键形成的情况，从而得到一系列的反渗透膜材料及其复合膜材料。

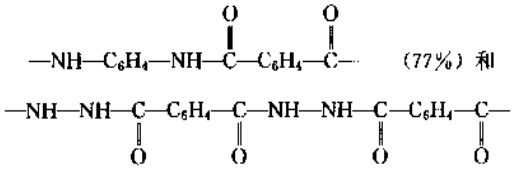
芳香聚酰肼（PH）



❶ $C_6H_4$的取代位置是间位和对位。

芳香族聚酰胺酰肼

PPPH 1115

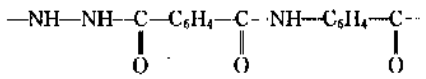


(77%) 和

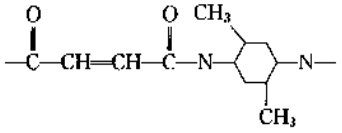


(23%)

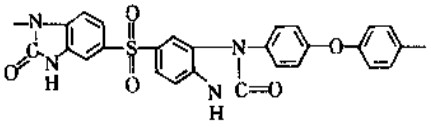
PPPH 8273



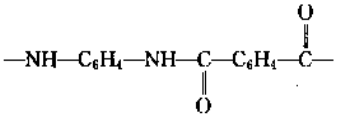
聚哌嗪酰胺 (PIP)



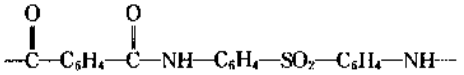
聚苯并咪唑酮 (PBIC)



芳香族聚酰胺 (PA)



聚砜酰胺 (PSA)

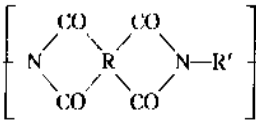


杂环芳香聚酰胺因制备困难，而被间位芳香聚酰胺所代替。Du Pont 公司将间苯二胺，间苯二酰氯合成的聚酰胺 Nomex 纺成中空纤维反渗透膜[38]；Toray 的 Kurihara 实现了芳三胺与芳二酰氯的交联聚芳酰胺[39]；新一代的高脱盐率，高透量的反渗透膜可由不同配比的芳二胺、芳三胺和不同配比的芳二酰氯、芳三酰氯制得。美国 Film Tec 公司用二元官能团的芳香胺和三元官能团的均(或偏)苯三甲酰氯，在聚砜支撑膜上聚合，得到了 FT-30 反渗透膜的基本结构，增加了膜的耐压性和机械强度。

聚酰胺类最主要的缺点是耐游离氯性能不如醋酸纤维素分离膜，而游离氯又是使用方便，价格便宜的灭菌剂。聚砜酰胺由于砜基的共轭效应使得其耐氯性有所提高，是颇具特色的微滤和超滤膜材料，但其反渗透膜水通量略低。

## 2.4. 聚酰亚胺类

分离膜用聚酰亚氨类高分子材料是指含酰亚氨基



的脂肪族聚酰亚胺和芳香族聚酰亚胺。芳香族聚酰亚胺有优良的热和化学稳定性，耐溶剂和高强度。由于假设聚酰亚胺的骨架中不存在 -NH- 官能团，因此聚酰亚胺是抗氯的氧化的，可能是由于聚酰胺酸向聚酰亚胺的转化是不定量的，也可能由于苯环的卤化，已证明聚酰亚胺并不抗氯，因而作为反渗透膜就不适合了。现在聚酰亚胺膜主要用于非水溶液超滤，特别是气体分离和气体除湿。

聚酰亚胺在气体分离时，具有较高的选择透过性，但气体的透过速率很慢，缺乏实用价值。在聚酰亚胺结构中引入六氟异亚丙基团，在酰亚胺的 $\alpha$ 位引入甲基，异丙基或卤素，有利于增加聚合物的自由体积，使气体透过系数可以增加 1～2 个数量级，而选择性下降不多。聚酰亚胺首先在氢气回收中得到应用，与醋酸纤维素和聚砜等气体分离组件相比，选择性高得多，能在较高温度下使用，特别是聚酰亚胺在烃类中不溶胀，所以从含烃气体(石油气、炼厂气等) 中回收氢气具有无可比拟的优点[40]。聚酰亚胺组件还可用于气体除湿，露点降至 −40℃。某些结构的聚酰亚胺对 $CO_2/CH_4$，和 $O_2/N_2$ 有较高的选择分离系数，在 $CO_2$ 回收，天然气除酸性气体以防输送管道的腐蚀，以及富氮 (>95%) 制备上都有很好的实用前景[41]。

## 2.5. 聚烯烃类

主链完全由碳-碳键组成的碳链高分子都具有较大的柔性，如聚乙烯、聚丙烯等。主链上有内双键时，如果不是共轭双键，尽管双键本身不能内旋转，但与之邻接的单键却更易内旋转，有时比纯碳-碳链中单键的内旋转位垒还要低得多，它们都具有内聚能低、玻璃化温度低和强烈的疏水性等非极性聚合物的特征。

### 2.5.1. 聚乙烯

聚乙烯内聚能为 33.1 $(J/cm)^{\frac{1}{2}}$，玻璃化温度为 −70℃，单键内旋转能为 13.8kJ/g，有强烈的疏水性，由于没有取代基，具有空间立构规整性和对称性，因而结晶度高，有优良的耐溶剂性和耐酸碱性。高密度和高结晶度的聚乙烯只能用拉伸半晶质膜的办法来制备多孔的 Celgard 膜。透过是通过亚微米大小的晶间孔隙进行的，而不是通过无定形相区的自由体积。尽管高密度聚乙烯有很高的结晶度，但低密度聚乙烯膜呈现的气体渗透范围与橡胶所呈现的范围一样，这显然是无定形区内的低内聚力允许高分子链段有相当淌度所致。另外，高结晶度和高密度型的聚乙烯的无定形体积只有低密度聚乙烯的 1/5，所以它的渗透性也只有 1/5。由于低密度聚乙烯有较高的气体渗透性，因此较适合无孔障碍层气体分离的

要求。

低密度聚乙烯在220℃时完全溶解于二羟乙基牛脂胺(dihydroxyethyl tallow amine, DHTA),并能制成完整皮层的微孔热相转移膜[37]。

聚乙烯膜常用做微孔滤膜、膜蒸馏、渗透蒸发和气体分离膜,但在特定的化学环境中,加较低的压力就会使膜破裂,这被认为是聚乙烯膜的致命弱点,当然高分子量级(熔体指数MI<0.4)的聚乙烯这种现象要小得多。聚乙烯中加入少量的第二种烯烃如丙烯或1-丁烯共聚,可控制短链分支,同时减少结晶度和微晶大小,从而使其性质有很大的改变。聚乙烯微孔膜还能经受γ射线的消毒,就医用膜来说这是一个很重要的性质。因为聚乙烯受γ射线照射时不仅产生降解,使数均分子量$\bar{M}_n$减少,而且也能进行交联,使重均分子量$\bar{M}_w$和Z均分子量$\bar{M}_z$增加。

### 2.5.2. 聚丙烯

等规立构聚丙烯,因甲基阻碍了碳-碳键的旋转,使链的柔顺性下降,还破坏了链的对称性,影响了结晶度,使自由体积增加,有更低的密度,从而渗透性增加。聚丙烯的熔融温度为174℃。玻璃化温度为15℃,比聚乙烯高80℃,这意味着有更高的最大使用温度和较好的柔顺性,在加压环境中更不易碎裂。但因玻璃化温度$T_g$较高,所以在0℃左右脆点太高,更易被氧化和辐射所降解。

等规聚丙烯是一种刚性的结晶聚合物,熔化温度$T_m$较高,有优良的耐溶剂能力,在商业上等规聚丙烯的结晶度为90~95%,其中无规聚丙烯却是一种无用的无定形聚合物,可用己烷抽提。由于链段中含叔碳原子较聚乙烯多,所以不耐辐射,易于降解。因此,往往在丙烯中掺入高达3%的乙烯,形成嵌段的质异晶聚合物,以克服其作为膜材料的缺陷。

聚丙烯厚膜在拉伸过程中无定形区被拉伸劈裂形成微孔;故经低温拉伸、高温拉伸,再热定型可得到微孔滤膜,孔的形状为狭缝状,孔的大小为0.02×0.2μm或0.04×0.4μm,拉伸致孔的微滤聚丙烯膜厚度约25μm[42],除用于微滤外,也可作为复合气体分离膜的底膜。拉伸致孔的聚丙烯中空纤维[43]广泛用于微滤及人工肺,其缺点是膜的强度有各向异性,沿拉伸方向易于撕裂,狭缝状孔在运行过程中可能变性而使较大质点漏过,及不易制得宽幅膜,一般幅宽为30cm。中国科学院北京化学所实现了β-聚丙烯的双向拉伸制备各向同性的聚丙烯多孔膜,孔形状接近圆形的椭圆孔,开孔率与单向拉伸的接近[44]。

大量立体专一聚合物等规聚丙烯,作为Celgard膜和热相转移膜的材料,已取得了很大的成功,通过热相转移制得的聚丙烯膜,在控制释放的应用中具有光明前景[45]。

聚4-甲基-1-戊烯PMP由丙烯二聚制得,具有等规立体结构,分子链呈螺旋构型,是热塑性塑料最轻的,耐腐蚀,但不耐光氧化,耐冲击性和耐应力开裂性较差。它有较高的气体透过速率,仅次于硅橡胶,而选择性远高于硅橡硅,是有希望用于氧氮分离的新一代材料[46]。熔融温度为240℃。日本DIC公司实现了纺制其不对称中空纤维技术,拟用于水体脱氧,减少含空气水对高压锅炉和管道的锈蚀[47]。图1为PMP熔融纺丝制备的不对称中空纤维膜。

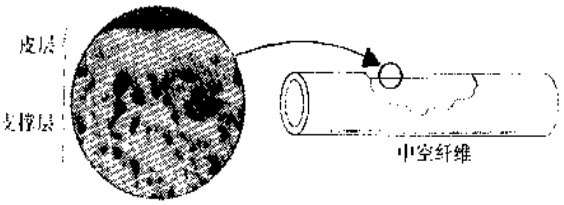



图1 PMP熔融纺丝制备的中空纤维膜

## 2.6. 乙烯基聚合物

### 2.6.1. 聚氯乙烯

在聚氯乙烯中,由于氯原子的存在,碳-碳链的旋转受到了极大的阻碍,极性的增加使具有较高的内聚能,因而结晶度降低。商业上的聚氯乙烯是在50℃下通过自由基引发氯乙烯来制备的,是具有大量分支的无规和无定形聚合物,但仍能占有5%的近似于晶体间同立构链段。聚氯乙烯中的氯原子的强电负性,使其成为路易氏酸,可溶于路易氏碱的溶剂中,如*N*,*N*-二甲基甲酰胺、*N*,*N*-二甲基乙酰胺、四氢呋喃、*N*-甲基吡咯烷酮中。所以用它可以制备湿法相转移膜,现在已开发了微孔滤膜和超滤膜[48],还可作为复合膜的支撑体,但其反渗透膜至今未见报道。聚氯乙烯价格低,耐酸碱和溶剂,化学稳定性也好,并能抗微生物侵蚀,经无毒化处理后,是良好的食品工业用膜材料。

### 2.6.2. 聚丙烯腈

聚丙烯腈的分子链中含有极性很强的氰基,高分子链间作用力强,柔韧性小,链的对称性差,所以聚丙烯腈处于无定形态,其纤维的机械强度很低,手一拉就断;通过加热拉伸可以增强机械强度,因为拉伸时分子链顺着作用力的方向被拉直排列起来,使分子间作用力比原来增加,还是可以纺制中空纤维膜的,但聚合度越大越好,聚丙烯腈耐一般溶剂,但溶于*N*,*N*-二甲基甲酰胺,*N*,*N*-二甲基乙酰胺,二甲基亚砜中,不易水解,抗氧化,化学稳定性和耐细菌侵蚀性都较好,但对碱不稳定,玻璃化

温度为90℃。聚丙烯腈是轻微憎水性的，因此聚丙烯腈至今除了用等离子体处理多孔表面获得有致密活化层的反渗透膜外，只制备了聚丙烯腈微滤膜和超滤膜和渗透汽化复合膜的底膜，聚乙烯醇与聚丙烯腈底膜复合的渗透汽化量远远大于聚乙烯醇与聚砜底膜的复合膜，所以牢固地占据着用于醇类脱水的渗透汽化膜市场。聚丙烯腈中空纤维膜也用于透析型人工肾装置。

### 2.6.3. 聚乙烯醇类

聚乙烯醇是由聚乙酸乙烯酯的水解或醇解制得，它的性质随聚合度、醇解度不同而异，能溶于水，因而不能制成脱除水中盐分的反渗透膜。聚乙烯醇多选用40～50mPa·s，聚合度约2000的产品。除了用做渗透汽化膜外，普遍用作临时性的保护层，如FT-30和PEC-1000的反渗透复合膜均涂有聚乙烯醇保护层，使用过程中聚乙烯醇逐渐被溶解，这样便在组装等过程中保护了极薄的反渗透活性层。

聚乙烯醇的醇基能发生醇基的一切反应，与醛或酮反应生成缩醛产物，与乙二醛、二异氰酸酯等发生交链。所以聚乙烯醇缩甲醛、缩乙醛、缩丁醛等都曾制成反渗透膜。80年代以来，由于渗透汽化膜分离技术的发展，特别是在无水乙醇制备过程中，交联聚乙烯醇具有高的吸湿性和水蒸汽透过性，因而有较大的分离因子得到普遍的采用，但因机械性能较差，在酒精低的料液中长期使用时，膜性能恶化，研究中采用了与壳聚糖共混，或作为复合膜的表面材料与底膜交联等方法，以企图改善膜性能。

## 2.7. 含氟聚合物类

### 2.7.1. 聚四氟乙烯

聚四氟乙烯是线型聚合物，很少或没有分支，因为氟原子体积太大，不能进入像聚乙烯的平面锯齿状结晶区，故可以认为是氟原子紧密地盘旋在碳骨架上的构型。氟原子的紧密排布导致分子僵硬，聚集体的结晶度高（$T_m$高），热稳定性好，长期使用温度为－250～＋260℃，热变形温度在0.45MPa时为121℃。抗拉强度和蠕变阻力没有相近$T_m$的其他聚合物高。由于分子间的内聚力非常低（$\delta$－6.2），所以在室温下没有适合的溶剂。聚四氟乙烯化学稳定性好，耐强酸、强碱、强氧化剂和油脂、酮、醚、醇等有机溶剂；耐老化性极好，不吸水，不粘不燃。但回弹性差，弯曲强度低，连续载荷作用下易发生塑性形变。

聚四氟乙烯微孔膜的制备是把含四氟乙烯小球的挥发油浆料挤压成薄膜，加热除去挥发油烧结拉伸使晶间区域形成孔隙而成膜，能在各种化学环境中使用。由于其表面张力极低，用拉伸致孔法制得的微滤膜不易被堵塞，极易清洗，甚至可用压缩空气将堵塞物反吹除去。应用于食品医药生物制品等行业很有优势。现在还不能制得超滤膜，限制了其使用范围。但由于聚四氟乙烯微滤膜在高温下也是强疏水性的，所以可用于膜蒸馏。

### 2.7.2. 聚偏氟乙烯（PVDF）

偏二氟乙烯的均聚物为白色粉末状结晶性聚合物。结晶度60%，分子量$2.5\sim10\times10^5$。耐大多数化学药品和溶剂，但在发烟硫酸和正丁胺中降解，在丙酮、醋酸乙酯、甲乙酮等溶剂中溶胀或部分溶解，在*N*，*N*-二甲基甲酰胺，*N*，*N*-二甲基乙酰胺，二甲基亚砜中溶解。玻璃化温度$T_g$为－39℃，热变形温度在1.82MPa下为90℃，使用温度－40～＋150℃韧性和耐磨性都较好，抗紫外及辐射，可制成微滤膜或超滤的卷式组件或中空纤维组件。能经受住138℃的蒸汽消毒。不易堵塞，易清洗，是食品、医药、生物工程、酶制剂的浓缩分离等需要较高温度运行操作的较理想材料，特别是兆位电路高纯水制备中，作为最后的把关微滤或超滤聚偏氟乙烯组件时，溶出物少，超纯水电阻降低（掉兆）少，是较理想的膜材料。

### 2.7.3. 聚三氟氯乙烯

聚三氟氯乙烯为白色粉状，结晶度85～90%。由于氯原子的存在破坏了主链的对称性，降低了聚合物链的均匀性，阻碍相近链段相互接近，改进了聚合物的物理性能。其化学和高温稳定性仅次于聚四氟乙烯，耐强酸、强碱、油类及大多数有机溶剂，可在四氯化碳、甲苯、醋酸乙酯、三氯乙醚、碳酸二乙酯中高温时溶胀或溶解，被热胺所浸蚀因而能制备热相转移膜。熔融温度211～216℃玻璃化温度－58℃，热变形温度在0.45MPa下为129℃，工作温度－200～＋200℃，分解温度＞315℃，因而能熔融纺制中空纤维微滤或超滤膜。

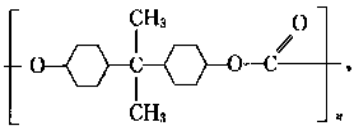
## 2.8. 聚酯类

### 2.8.1. 聚甲基丙烯酸甲酯

无规聚甲基丙烯酸甲酯体现了聚合物的无定形玻璃态的缩影，它的硬度高、刚性强、而且透明。处于$\alpha$位上的甲基从空间保护了酯基，使其很难水解。与此相反，聚丙烯酸甲酯没有这种保护作用，因而容易水解。无规聚甲基丙烯酸甲酯溶于甲苯、醋酸乙酯和三氯甲烷。由于它的韧性比聚苯乙烯大，但比纤维素小，以前制备微孔膜的尝试均失败了，现在还用平板膜作核径迹膜材料。然而，间规和等规聚甲基丙烯酸甲酯已制成渗析膜和血液处理用的中空纤维膜。

### 2.8.2. 双酚A型聚碳酸酯

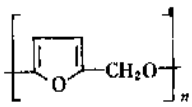
双酚A型聚碳酸酯的链节为



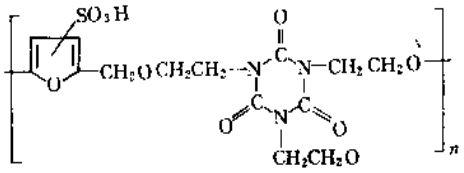
，无毒，透明，熔融温度220～230℃，玻璃化温度140～150℃。溶于二氯甲烷、环己酮，*N*，*N*-二甲基甲酰胺和*N*，*N*-二甲基乙酰胺中。被醋酸乙酯、四氢呋喃和苯溶胀。机械强度高，耐冲击，韧性好，尺寸稳定性好，耐老化等特点，其薄膜用作核径迹膜材料，由于不耐碱，所以在氢氧化钠中刻蚀。还可用作气体分离膜，但应注意内应力和应力开裂对膜性能的影响。

### 2.8.3. PEC-1000复合膜

PEC-1000复合反渗透膜是日本东丽公司的栗原优等在80年代开发的[49]，是较好的反渗透膜。它具有脱盐率高达99.9%，透水量比其他反渗透膜大，能在较宽的pH范围中运行，使用温度较高的优点，对有机物分离性能好，但耐氧化和耐氯性能差。从专利看出[50]，它是在聚砜支撑膜上，用1，3，5-三（2-羟乙基）氰尿酸（THEIC）为活性单体，在硫酸催化下与呋喃甲醇缩合而成，据红外光谱分析[51]，推测其脱盐层主体结构为：

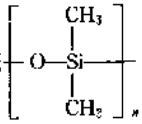


其整体结构为：

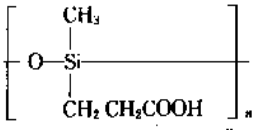


## 2.9. 含硅聚合物类

碳-硅链和硅-氧链的主链结构聚合物是适用于气体分离的膜材料。聚二甲基硅氧烷



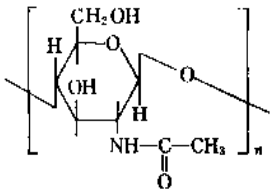
是目前工业化氧氮分离中氧透过率最高的膜材料。由于难于制备出0.1nm超薄化分离膜，所以分离系数低。当前，商业上制作的聚二甲基硅氧烷分离膜的厚度，最薄也只能达10nm，其原因主要是它的高分子链间的凝聚能密度较小所致。因此聚二甲基硅氧烷改性的焦点是在其支链上赋予极性基团或活性氢，以增加高分子链间的凝聚能。把具有极性质子性羧基的聚2-羧乙基二甲基硅氧烷



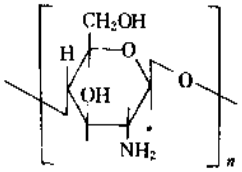
同二甲基硅氧烷按照4∶1或1∶1熔融共混所得的膜，其渗透系数略有降低，而分离提高很多，更主要的是可以超薄化，从而增大渗透率。曾系统合成了含甲基以外基团的硅氧烷，但都在提高选择性的同时，气体透过速率下降。硅橡胶也被涂覆到多孔超滤底膜上用于氧氮分离，涂层厚度达1～5μm，为进一步减薄表层厚度，曾合成了聚二甲基硅氧烷与各种硬段（聚砜、聚碳酸酯、聚羧基苯乙烯等）的嵌段共聚物，并采用在水面展开成超薄膜再与底膜复合的方法，工艺较复杂，没有被大规模应用。其他还有聚三甲硅烷基丙炔，聚三甲硅烷乙烯都有很高的渗透率，只是分离系数也低。

## 2.10. 甲壳素和壳聚糖[52]

甲壳素是由α-乙酰氨基-2-脱氧-D-吡喃葡萄糖以β-1，4甙键结合而成的直链多糖，甲壳素脱去乙酰基就生成了壳聚糖。甲壳素和壳聚糖由于其骨架结构与纤维素结构相似，且制成的膜强度大，生物相容好，所以一直在研究甲壳素或壳聚糖单独或与其他合成聚合物共混，以制备反渗透膜，超滤膜和渗透汽化膜等。



甲壳素



壳聚糖

# 3. 分离膜的制备方法

分离膜的制备是一个系统工程，从铸膜液的配制到生产工艺，受制膜设备和制膜环境等等因素影响很多，而任何因素的改变，最终都表现到膜性能的改变，因此，膜性能的良好重复性，就表征了分离膜工业生产技术水平的高低。

从分离膜的形态结构分类，不论是反渗透膜，超滤膜和微滤膜或渗透汽化膜；气体分离膜还是液体分离膜，都具有三种形态结构，一是平板膜，二是中空纤维膜，三是管式膜。而中空纤维和管式膜根据膜的致密层是在内部还是在表面，又分为内压式和外压式。据此，分离膜的制备方式可区分为平板分离膜的制备，中空纤维膜的制备

和管式膜的制备。

用高分子材料制备有分离功能的三种形态结构膜的工业生产方式可分为相转移法，拉伸法和核径迹法三类。拉伸成孔和核径迹成孔只能用于制备以筛分为机理的微孔膜。制备分离膜的最主要方法是相转移法，它不但能制备各种形态结构的膜，也能制备从 μm 到 0.1nm 各种孔径的膜和致密膜。

### 3.1. 核径迹法制造微滤膜[53,54]

核径迹微孔滤膜制造工艺主要包括：(1) 打孔，即用经过准直的高能带电粒子轰击选定的绝缘薄膜，主要是双酚 A 型聚碳酸酯，也可用聚对苯二甲酸乙二醇酯，以及醋酸纤维素，硝酸纤维素，聚甲基丙烯酸甲酯等或无机材料石英。使轰击粒子的射程大于薄膜厚度，膜被粒子轰击后，形成穿透的周围为狭窄辐射损伤区的超微孔。(2) 蚀刻扩孔，将打过孔的薄膜放入适当的化合物溶液中进行蚀刻。如双酚 A 型聚碳酸酯和聚对苯二甲酸乙二醇酯可用约 28%（重量）浓度的氢氧化钠，醋酸纤维素和硝酸纤维素用约 40%（重量）的氢氧化钾，聚甲基丙烯酸甲酯则必须用王水与氟化氢的混合物（王水：氟化氢＝6：1）。在一定温度下蚀刻时，由于辐射损伤区的蚀刻速度大于薄膜本身的蚀刻速度，从而把小孔扩大，形成圆柱形基本与表面垂直的微孔，通过调节化学试剂的浓度，温度和蚀刻时间等因素，可制成 0.015～12μm 范围的微孔，孔密度控制范围在 $1\sim6\times10^9/cm^2$，孔径尺寸均匀，只有少数两联或三联孔，而不是像相转移膜的孔径呈两重正态分布，见图 2。此法存在的问题是孔密度低，只能制得膜面宽度为 220mm 的膜，还不能制得 nm 级的微孔，大规模工业运用存在一定困难。所以核径迹膜只能用于微过滤。



图 2　核径迹微滤膜

核微孔膜多用双酚 A 型聚碳酸酯高分子膜材料，膜的两面极其光滑，平整，膜表面波峰至波谷差距仅约 0.03μm，透明度好，还可用于采集和显示样品。

### 3.2. 拉伸法制造微滤膜[55]

Celgard 法生产聚丙烯、聚乙烯和聚四氟乙烯微孔膜是比较理想的方法。用拉伸法制备不溶热塑性聚合物微孔膜，不需要溶剂，生产速率高，可以大规模工业生产。

该法首先把平均分子量高于 20 万的，等规度大于 95% 的聚丙烯，在略高于熔融温度（165～175℃）下，在拉伸速度远高于挤出速率时，挤压成薄膜或中空纤维，并使熔体骤冷至 70℃以下，生成 β 聚丙烯，拉伸到原长的 150～400%，并在略低于熔点温度下热处理，结果形成一种顺机械方向的狭缝形的多孔互连网络，一般狭缝长可达 0.2μm，宽约 0.02μm，孔隙率 40%，孔密度 $9\times10^8/cm^2$。平板膜用双向拉伸法，可以得到近似圆形的孔。

图 3、4 为拉伸致孔法的聚丙烯和聚四氟乙烯膜。

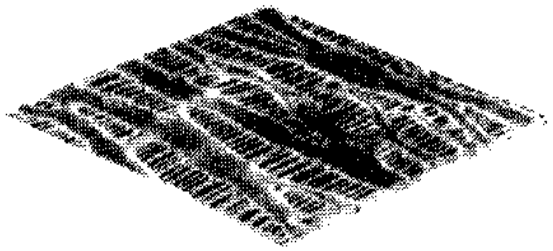


图 3　拉伸致孔聚丙烯膜



图 4　拉伸致孔聚四氟乙烯膜

### 3.3. 相转移法制造分离膜

相转移法制造分离膜，一直在分离膜的工业生产中占主导地位，使用不同的制造工艺设备可以得到不同形态结构的膜；改变制膜条件就可得到多孔膜，不对称膜和致密膜。因此，了解相转移法制备分离膜的过程和工艺设备是很有必要的。图5为相转移法不对称膜。




图5 相转移法不对称膜

### 3.4. 分离膜的制备过程

(1) 铸膜液的配制 铸膜液是由聚合物、良溶剂、一种或多种致孔剂组成均匀粘稠的高分子溶液。良溶剂的沸点必须低于致孔剂，可以是单一的或者是路易斯酸性良溶剂和路易碱性良溶剂的混合溶剂。致孔剂可以是水、无机盐、聚合物、有机溶胀剂或非溶剂。良溶剂和致孔剂都必须易溶于凝胶介质。制膜工业最常用的凝胶介质就是水。

影响膜分离性能的因素有聚合物的种类，良溶剂的种类，致孔剂的种类。以及三者之间的重量百分比，相互物化性能的影响。还有聚合度或特性粘度也有一定影响。此外聚合物在铸膜液中的重量百分比高，或致孔剂的重量百分比低，分离膜表现为透水量降低，截留率升高，其极限是成为致密膜，水不能透过，截留率当然为百分之百。反之，透水量升高，截留率降低，其极限是因聚合物浓度太低而不能形成多孔膜。保持聚合物和致孔剂的重量百分比率不变，有助于在聚合物浓度高时获得分离性能较好的膜。

制备微孔滤膜的铸膜液，要求聚合物的聚合度高，百分浓度低，但需保持一定粘度，良溶剂和致孔剂都能按沸点高低先后挥发。超滤膜的铸膜液要求聚合物浓度较高，良溶剂和致孔剂都可以不蒸发。反渗透膜的铸膜液要求聚合物浓度高，良溶剂必须蒸发。

制备平板膜和管式膜的铸膜液中聚合物浓度低于纺制中空纤维的聚合物浓度。

(2)蒸发条件的控制 在流涎成膜过程中，铸膜液的蒸发时间和膜的分离性能有密切关系。制备微孔膜是在室温下把微孔膜铸膜液中的良溶剂、致孔剂全部挥发掉，只剩下已相转移生成的多孔聚合物膜，在膜的孔隙中充满甘油类的保湿剂。超滤膜铸膜液一般不需要蒸发。而反渗透铸膜液需要一定的蒸发时间，良溶剂从铸膜液表面蒸发，表层下短时间内逃逸的溶剂很少，在膜表面形成致密层成为不对称膜。随蒸发温度的升高，或随蒸发时间的延长，膜的透水量减少，截留率升高。为了使反渗透膜的透水量和截留率匹配，都有一最佳值，蒸发温度和蒸发时间随铸膜液组分的变化有一最优化值。

蒸发时的环境对膜性能也会有影响，如湿度，室温，空气洁净度，环境气体的性质和流动状态等。

(3) 凝胶条件的控制 蒸发后的铸膜液形成的液体薄膜浸入凝胶介质中，立即产生决定膜性能的双向扩散，即凝胶介质-水要进入薄膜内，而薄膜中的良溶剂、添加剂要溶入水中。当水向膜中的扩散速度大于膜内良溶剂、添加剂向水中的扩散速度时，易形成多孔超滤膜；反之易形成致密的反渗透膜。膜中良溶剂与凝胶介质交换速度快，膜的凝胶快，在膜表面易形成大孔和指状结构的膜；膜中的良溶剂和致孔剂与凝胶介质交换速度慢，膜的凝胶慢，这使膜表面易形成小孔和海绵状结构的膜。

铸膜液和凝胶介质间温度差越大，凝胶速度越快，反之则凝胶速度减慢。两者的绝对温度越低凝胶越慢。也可以在凝胶介质中加入良溶剂以降低凝胶速度，如良溶剂浓度较大，还可以阻止致密层增厚，使透水量增加，而截留率不变。把无机盐类加入凝胶介质中也是降低凝胶速度的方法之一。应该注意的是不同的铸膜液组成，其影响程度也不同，各自都存在最佳凝胶温度。

(4) 后处理条件的控制 后处理的目的是稳定经凝胶已获得的膜结构，换句话说就是要继续除去膜中的良溶剂，低沸点的良溶剂可以用热处理膜的方法，使良溶剂蒸发，高分子链的热运动使膜孔进一步缩小，高沸点的良溶剂则必须用水漂洗后沥干，再浸入甘油等保湿剂中，而后烘干，便得到能长期保存的分离膜。

良溶剂是否彻底除去，热处理温度是否恰当，保湿剂的浓度和浸泡时间是否合适，最后干燥的温度是否正确，都会影响膜的分离性能。一般膜经过后处理，性能会略有降低。

### 3.5. 分离膜的制造工艺和设备

分离膜的分离性能不同，其结构形状各异，其制备工

艺和设备必然不同，由于影响分离膜的性能的基本因素是相同的，这样就能用类似的设备，控制不同的工艺条件，得到所需要的分离膜。

### 3.5.1. 平板膜[56]

平板膜主要用于卷式组件的制造，也用于板框式组件和膜盒中。一般膜宽1～1.5m，并用非织造布增强，在刮膜机上自动地，连续生产。简要说明见图6、7。

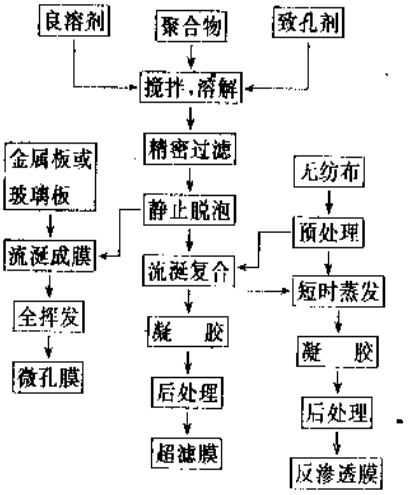



图6　平板膜制造工艺示意

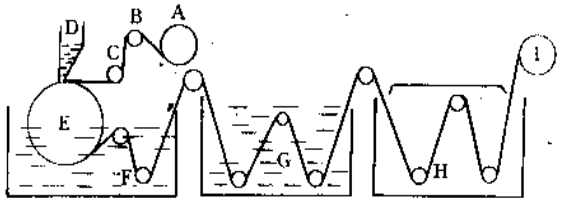



图7　平板膜制造示意图

A—展平辊；B—导辊；C—导向辊；D—浇铸刀槽；E—大辊；F—凝胶浴；G—热处理槽；H—干燥箱；I—成品辊

缠绕在辊A上的非织造布经展平辊A和导向辊C后，到达大辊E和可调浇铸膜厚度的浇铸刀槽D之间，在这里固定厚度的膜液被浇铸刀刮在非织造布上，在进入凝胶浴F的液面之前的时间为蒸发时间，进入凝胶浴F的液面到出其液面为凝胶阶段，再经热处理槽G，干燥箱H，干燥后的增强膜收集在辊I上。根据需要调整膜在各个阶段运行的时间，或增减改变某些设备就可以得到所需要的分离膜。

### 3.5.2. 中空纤维膜[57]

中空纤维膜制造关键主要在喷丝板，插管式喷丝板铸膜液中聚合物浓度低于三C喷丝板，其中空纤维也较粗，但拉伸速度也是控制中空纤维的重要方法。简要说明见中空纤维膜制造工艺示意图8和中空纤维膜制造示意图9。纺丝料液在气体压力下，经过滤器，进入喷丝板，插管式喷丝板由插管提供带压的液体或气体，三C喷丝板则不需要。喷丝后，经一甬道，超滤中空纤维膜不需要在甬道内加热，直接进入凝胶浴，反渗透中空纤维膜则必须在甬道加热，使中空纤维表面良溶剂蒸发，再进入凝胶浴以形成致密表层。漂洗、干燥后收集在滚筒上。

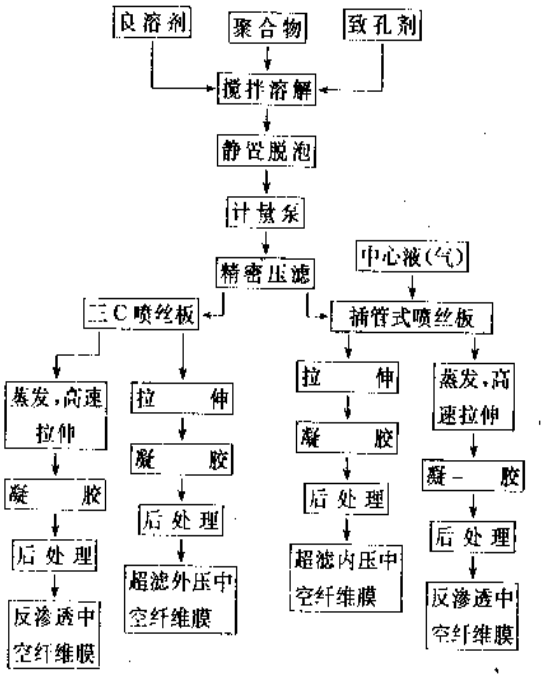



图8　中空纤维膜制造工艺示意图

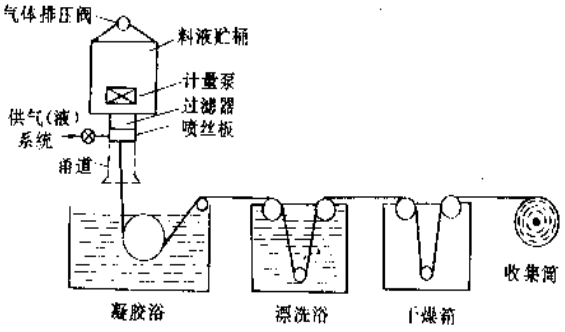



图9　中空纤维制造示意图

### 3.5.3. 管式膜[58]

管式膜也有内外压之分，但都组成管束式元件来使用。内压管式膜的制造见图10，选用聚乙烯或聚丙烯烧结的多孔管，要求无大孔，内径均匀。在管中放置一锥锤和一定量的已过滤和脱泡的铸膜液后，多孔管匀速向下运动，使在锥锤与管内壁间隙处留下的一层铸膜液，决定了分离膜的厚度。当多孔管浸入凝胶槽中后，铸膜液凝胶收缩，形成附在多孔管内壁的分离膜，称为内压管式膜。

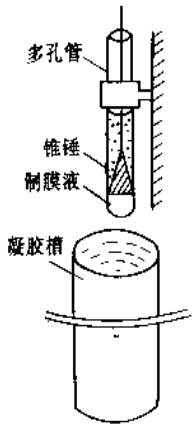



图 10 内压管式膜制造图

制外压管式膜见图 11，选择尺寸适合的多孔管，使其向下通过定向环和底部有一锥孔的制膜液贮筒，这样多孔管外壁就涂上一层均匀的制膜液，落入凝胶浴中，形成了外压管式膜。

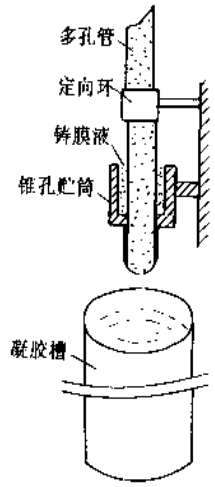



图 11 外压管式膜的制造

管式膜由于膜的装填密度小，膜面积少，产水量小，所以不用于反渗透，而只用于超过滤。

### 3.5.4. 复合膜[59]

工业中复合膜的制备方法有界面聚合法，和涂布法连续生产。界面聚合法制造复合膜流程示意见图 12。

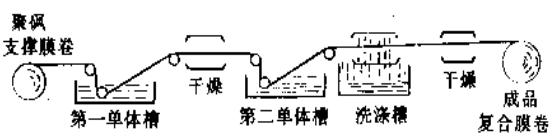



图 12 界面聚合法制造复合膜示意图

聚砜支撑膜先通过第一槽，吸附第一单体后经初步干燥，接着进入第二单体槽，在这里反应成超薄复合膜，经洗涤除去未反应的单体，再干燥后制得成品复合膜。影响膜性能的因素是复合膜不能厚于 0.1～0.2μm，而且不能有缺陷，关键是控制单体浓度和涂层厚度。

涂布法是把涂布辊浸入盛有涂布液的槽内，聚砜支撑膜包紧在涂布辊上，以恒速向前移动，使涂布液均匀涂布在聚砜支撑膜上，如图 13。如使用聚二甲基硅氧烷 0.05～1%（重量）浓度的戊烷液，可制得聚二甲基硅氧烷厚度为 500～50nm 的薄膜，涂布速度限制在 20m/min 以下，若需涂布二次以上，以避免膜的缺陷，可以用红外灯干燥后再涂布。界面聚合涂布单体的装置相同。

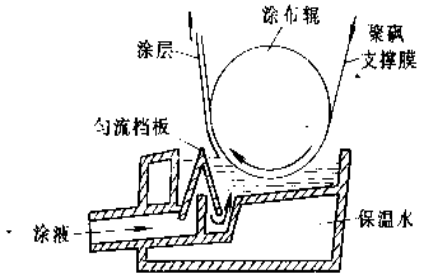



图 13 涂布法制造复合膜示意图

图 14 为硅橡胶/聚砜复合膜（Prism 气体分离膜）。

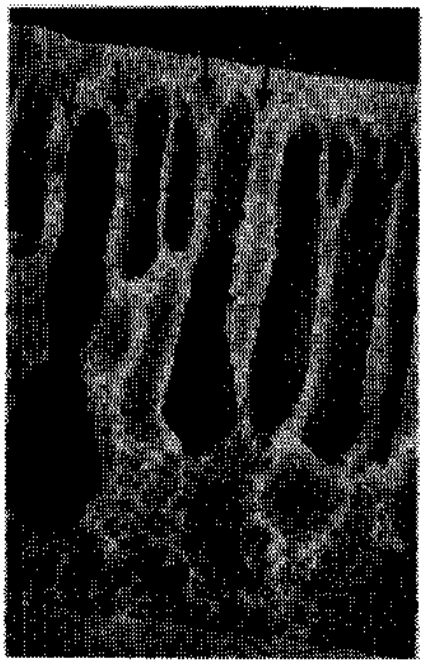


图 14 硅橡胶/聚砜复合膜

## 3.6. 分离膜的表面改性

膜分离技术发展到现在，实际常用的聚合物品种已有数十种，新膜材料的合成工作（尤其是气体分离膜和渗

透汽化膜材料)仍在继续进行的同时，现有分离膜的表面改性愈来愈重要，它可赋予老材料以新的性能以满足应用的不同需要。据估计表面改性的分离膜将占膜生产总值的 1/3～1/2。

表面改性可以改变分离膜的亲水和疏水性，亲水分离膜的表面疏水化可提高膜蒸馏膜的通量，疏水分离膜的表面亲水化则可以提高微滤超滤等的水通量。

在分离膜表面引入各种功能基团可赋予分离膜以新的分离功能，如引入磺酸、羧酸(及其金属盐)和引入季胺盐基团可以得到荷负电或正电的荷电膜，在超滤膜的防堵塞和纳滤膜(分子量切割范围 200～500Dalton)❶制备中可起重要作用，并可用作亲和膜(affinity membrane)分离生化制品，如各种氨基酸。

膜材料用化学法引入取代基，可以增加膜的自由体积而使其气体透过速率大增；用光化学法及辐射法改变膜表层的交联程度，可以提高气体选择透过性。

等离子体表面处理、表面沉积(聚合)和气相接枝可以大范围改变或调节其表面的气体透过性。

### 3.7. 分离膜组件制备

板框式组件　是历史最久的组件形式，与压滤机原理相似，进出管道间的板框流道设计很有讲究。由于充填密度低(单位体积内的膜面积小)，除在纸浆废液等固含量较高的情况下尚有使用外，许多场合已被其他组件形式取代。

回转圆盘式组件　由圆盘板框套上滤膜串接在空心圆轴上(滤液由轴端导出)，靠旋转的离心力和圆盘间挡板的剪切力将堵塞物不断清除。也可用双轴式圆盘咬合并以相反方向旋转以增加剪切力。近年已有利用弹簧材料使圆盘来回扭动的方式，可节能，过滤效率高，适用于中小型装置。

百折裙滤芯(pleated cartridge)　由滤膜及非织造布三层平膜折叠成圆柱状两端塑封而成。一般用于微滤及气体净化，其最大优点是换件快速，成本低廉，也可再生使用。

卷式膜(spiral wound)组件　是生产率较高、充填密度较高的组件形式，广泛用于 RO、UF 和 GS。

管式膜组件　有外管式及内管式两种结构，换膜比较方便，充填密度小。

毛细管膜组件　管径在 1mm 左右，每个组件有 $10^3$～$10^4$根，大都用于 UF 和 MF。

中空纤维膜(hollow fiber)组件　管径在 300～500μm，每个 8″ 组件可装填 $10^4$～$10^5$ 根，需耐压的场合用厚壁中空纤维，外内径比可达 3∶1，主要用于气体分离。

超细中空丝　管径 20μm 左右，用薄壁超细均质丝，每个组件可装置 $10^5$ 根以上，只用于气体分离，气体从中心轴径向流至外壳。

## 4. 分离膜的应用领域

### 4.1. 水资源再利用

随着生活水平的提高，人均耗水量也不断上升。所有大城市几乎都面临水荒问题。除节约用水的措施外，水资源的再利用是重要措施。RO 海水脱盐制水在 1988 年全球的总能力已超 $1\times10^7 m^3/d$。苦咸水的淡化以低压反渗透和 EDR 法为主。工业用水和生活用水的再利用也可用 UF，NF 来解决。日本大型高层建筑均配备水再利用的装置。夹带固体质点含量较多的还需要有沉降絮凝等辅助设备。

### 4.2. 环境保护

废水处理　各种工业废水用膜法处理同时，可收到回收有用物质和使排放污水达标的双重作用。电影照相工业废显影液的回用，纺织工业中纤维用乳化油剂的回收，聚乙烯醇退浆水处理及印染废水中染料回用，汽车工业中电泳漆的回收，电镀工业含铬废水处理，造纸工业黑液处理，机械工业切割用乳化油剂回收，石油工业含油废水处理等，都是 UF 和 RO 膜过程的用武之地。城市污水的三级处理采用水池曝晒、生物反应器和微滤。

废气处理　$CO_2$ 的回收和脱除，采用气体分离膜和有机胺吸收相结合的过程。合成氨厂弛放气和石油炼厂弛放气(原由点天灯或送入锅炉作燃料)中氢的回收已取得很大经济效益。汽油等油品储罐含烃空气排放时烃的回收已获成功。$H_2S$，$SO_2$ 等酸性气体的膜法回收和处理现仍处于攻关阶段。

### 4.3. 微电子工业

超纯水和超纯气体是提高微电子器件成品率的关键所在。水道水需经反渗透(或电渗析)离子交换和超滤使金属离子降至 ppb 级，电阻率达 18MΩ·cm。空气的洁净度由 PVDF 微滤膜控制到 1000 级以下。

### 4.4. 化学工业

氯碱工业均已换代到膜法电解池。所用全氟磺酸和羧酸膜的生产为美、日等国垄断，中国虽已攻关多年，现仍仰赖进口。

膜法富氧作为中小型使用方便的氧源，可用于化学工业(和石化工业)易燃易爆储罐和输送管道的覆盖气体。渗透汽化作为有机液体的分离手段有望在今后 10 年

❶ Dalton——原子质量单位(u)，等于 1 个 $^{12}C$ 核素原子质量的 1/12，即 $1.6605\times10^{-24}g$。

内得到蓬勃发展，届时蒸馏分离等传统化工分离过程将被逐步取代。

### 4.5. 食品工业及医药工业

工业发达导致的水质下降，使对饮用水的要求愈来愈高，家用净水器(超滤加活性炭吸附)有着广阔的市场，瓶装饮用水的习俗已从矿泉水转向蒸馏水、太空水(均系经RO过滤的纯水)，软饮料装瓶前大都已经微滤除菌，生啤酒(扎啤)和低度酒(如干葡萄酒等)经微滤除菌，可延长其保质期。

乳清中优质水溶性蛋白质的超滤回收是乳制品厂的一大附加产品。中国豆腐水中水溶性蛋白质的回收利用极待开发。

果汁的浓缩(尤其是中国的一些名贵水果品种)和名茶汁的浓缩是食品工业的重要方面，除传统的反渗透和纳滤技术外，膜蒸馏和渗透膜蒸馏将占一定比重。

### 4.6. 生物工程

原来分离膜(UF)只用于生物工程中酶的回收使用和下游产物的分离。膜酶反应器的出现使酶(或微生物)限制在中空纤维组件的纤维间的空隙中，底物从纤维内经膜进入，产物经膜由纤维中间输出，大大提高了酶的动力和寿命。此装置也可用于细胞和单克隆体的培养。

### 4.7. 膜催化

催化反应尤其是异相催化反应，由气相反应物与固相催化剂接触(一般在高温下)，反应产物组成服从反应平衡，无机UF膜的出现使反应时一种产物(如脱氢反应中的氢)经膜逸出，从而使平衡反应右移，提高单程收率而获得大的经济效益。也可将$H_2$、$O_2$等气体从无机膜管外通过而使之以可控速率经膜向管内扩散。对于可逐步还原或可逐步氧化的反应，可由控制$H_2$、$O_2$的扩散速率而达到反应主要控制在哪一步还原阶段或氧化阶段。

## 5. 展 望

膜发展到80年代，已经不局限于分离膜而与其他过程相结合，如膜萃取、膜分相、膜蒸馏，以及膜法与变压吸附法、膜法与深冷分离的结合、膜分离法与化学吸收的结合等，可望综合发挥各分离方法的优势，在节能、高效方面发展。

膜分离与酶反应或微生物反应结合的酶、微生物膜反应器在生物工程上已显示出重大前景，预计在90年代中将有重大发展。

使用耐温无机膜与催化反应结合的膜催化过程，由膜分离出产物之一(如脱氢反应的氢、氧化反应的氧、水分)而使平衡反应右移，往往可以大幅度提高产物的单程收率而获得重大经济效益，预期将会有蓬勃的发展。

改变分离膜的被动传递模式是一个非常重要的发展趋势，现在使用的分离膜都是溶解-扩散型的被动传递模式，即使效率最高的人工分离膜也只能有生物膜的百分之一的水平，而且难以在常温、常压下进行分离。如能把被动传递模式转变为反应-扩散或络合-扩散的主动传递或促进传递模式其传质效率就高得多。主动传递和促进传递模式的膜有：镶嵌荷电膜，复合酶固定膜，液晶复合膜，液晶高分子膜，对映异构体膜，填充膜和亲和膜等，都能提高分离的选择性和透过性，因而有待开发。

不论膜的传质模式，分离过程和分离物质的千差万别，分离层的厚度始终与透过量成反比。能否制得很薄而且又没有缺陷的分离层是工业应用的关键，如分离层为10μm的气体分离膜和分离层小于0.1μm的气体分离膜，其透过量就差了一百多倍，这是难以用增大一百倍的膜面积来弥补的，这样就增加了一百倍的设备投资和运转费用。增大压力也会使运转费用增加，膜被压实减少使用寿命，何况渗透率也增加不了一百倍。因而分离层的超薄化也是急需解决的问题。

现在的成膜方法所形成的孔径都是随机正态分布，因而难以筛分分子量相差较小的物质，这样就必须重新研究制膜方法和工艺，使之按规定要求成孔，制备窄孔径分布膜，而不形成正态分布。

在膜分离领域中，研究的方向如下。

(1) 深入研究高分子浓溶液的相分离过程，探索亚稳态(binodale)相分离和不稳态(spinodale)相分离的规律，以精确控制不对称膜的皮层孔径和孔径分布以及多孔支撑层的形貌结构。

(2) 研究水膜(微滤、超滤、纳滤、反渗透)的堵塞(污染)机理以及减少堵塞、延长使用周期的方法和有效的清洗方法。

(3) 系统研究高分子化学结构与透气性和选择性的关系，并合成出透气速率和选择性同时提高的膜材料，使膜法气体分离的效率进一步提高。

## 参考文献


[1] Nollet Abbe, Lecons de Physique, "Experimentale", Paris, 1748.

[2] Fick, A., *Pogg. Ann.*, **94**, 59(1855).

[3] Graham, T., *Phil. Trans. Roy. Soc.*, **151**, 1836(1861).

[4] Graham, T., *Phil. Mag.*, **32**, 402(1866).

[5] VanHoff, J. H., *Z. Phys. Chem.*, **1**, 481(1887); *Phil. Mag.*, **26**, 81(1888).

[6] Zsigmondy, R., Bachmann, W., *Z. Anorg. Chem.*, **103**, 119(1918).

[7] Donnan, F. G., *Z. Elektrochem.*, **17**, 527(1911); *Z. Physik. Chem.*, **A168**, 369(19334).

[8] Theorell, T., *Proc. Soc. Exptl. Biol.*, **33**, 282(1935).

[9] Kolff, W. J., Berk, H. T., *Acta Med. Scand.*, **117**, 121

(1944).
[10] Goetz, A., Tsunicshi, N., *J. Amer. WaterWorksAssoc.*, **43**, 943(1951).
[11] Mason, E. A., Juda, W., *AIChEChem. Engr. Prog. Symp. Ser.*, **24**(55), 155(1959).
[12] Loeb, S., Sourirajan, S., *Adv. Chem. Ser.*, **38**, 117 (1962), US 3133132(May 12, 1964).
[13] Vos, K. D., Burris, F. O. Jr., *Ind. Engr. Chem. Prod. Res. Devel.*, **8**, 84(1969).
[14] Ward Ⅲ, W. J., Browall, W. R., Salemmme, R. M., *J. Memb. Sci.*, **1**, 99(1976).
[15] Henis, J. M. S., Tripodi, M. K., *Sep. Sci. Tech.*, **15**, 1059(1980); *J. Memb. Sci.*, **8**, 233(1981); US 4230463(1980).
[16] Cadotte, J. E., King, R. S., Majerle, R. J., Petersen, R. J., *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A15**, 727(1981).
[17] Dow Co., "GENERON", 1984.
[18] Rapin, J. L., "Third Intern. Confer. on Pervaporation ProcessesinChem. Ind.", Nancy, France, Sept. 19～22, 1988.
[19] 徐景文，水处理技术，**13**(6)，330(1987)。
[20] Fick, A., *Ann. Phys. Chemie.*, **94**, 59(1855).
[21] Elford, W., *Proc. Ray. Soc, LondomSer.*, **B106**, 216 (1930).
[22] Loeb, S., Sourirajan, S., *UCLA Report*, **60**, 60(1960).
[23] 刘仁庆编著，《纤维素化学基础》，159 页，科学出版社，北京，1985 年。
[24] Seymour, R., Johnson, E., *Coatings Plastics Prepr.*, **36** (2), 868(1976).
[25] US 3447939(1969), Johnson, D..
[26] McCormick, C., Shen, T., *Chem. Eng. News*, 62(Sept. 7. 1981).
[27] US 3497072(1970), Cannon, C..
[28] R. E. 凯斯廷著，王学松等译，《合成聚合物膜》，第一版，128 页，化学工业出版社，北京，1992 年。
[29] 齐庆惠，化学通讯，(3)，16(1985)。
[30] 同[28]，127 页。
[31] Sourirajan, S., Matsuura, T., "Revers Osmosis/Ultrafiltration Process Priciper", p. 377, National Research Couneil Canada, Ottawa, 1985.
[32] Kai, M. et al., *ACS, Symp. Ser.*, **No. 281**, 21(1985).
[33] Fritzsche, A. K. et al., *Gas Sep. & Purif.*, **3**, 106, (1989); US 4871494(1989); US 4880441(1989).
[34] CN 851017215, 851087515(1985).
[35] Matsuura, T., Sourirajan, S., "Fundamental of Reverse Osmosis", p. 137, National Research Council Canada, Ottawa, 1985.
[36] Hiroshi Sumitomo, Kazuhiko Hashimoto, *Advance in Polymer Science*, **64**, 63(1985).
[37] Hochu, H. H., in Lloyed, D. R. (ed.), "Materials Science of Synthetic Membrane", p. 81, ACS, Washington, D. C., 1985.
[38] US 3497451(1970), 3567632(1972).
[39] Kurihara, M., Himeshima, Y., *PolymerJ.*, **23**(5), 513 (1991).
[40] Nakamura, A., Minoru, H., *ChemEcon. andEng. Rev.*, **117**, 41(1985).
[41] 李悦生，博士学位论文，中国科学院长春应用化学研究所，1992 年。
[42] US 3801404(1974).
[43] US 4055696(1977).
[44] 关家玉等，"一种新的拉伸成型聚丙烯微孔膜"，载于《第一届全国膜和膜过程学术报告会文集》，173 页，大连，1991 年 10 月。
[45] US 4247498(1981), Castro, A..
[46] Lai, J. Y., Wu, G. J., *J. Polym. Sci.*, **34**, 599(1987).
[47] EP 124028(1984); JP 86—101206, 86—101227(1986).
[48] Hirose, S., *J. Appl. Polymer, Sci.*, **26**(33), 1039(1981).
[49] Kurihara, M., Kanamara, N., Harumuju, K., Yoshimura, K., Hagiwara, S., *Desalination*, **32**, 13(1980).
[50] US4366062(1982), Kurihara, M., Watanab, T., Incue, T..
[51] 杨和福、高从阶，水处理技术，**14**(1)，27(1987)。
[52] 公開特許公報　昭 62—170254(1987).
[53] Fiescher, R., Price, P., Walker, R., *Sci, Amer.*, **220**, 30 (1969).
[54] 李长喜、贾成章，膜科学与技术，**13**(4)，46(1993)。
[55] 同[28]，280 页。
[56] Liu, Y. R., Lang, K. M. et al., *Desalination*, **54**, 85 (1985).
[57] Sourirajan, S., "Revers Osmosis and Synthetic Membrane", p. 313, Ottawa, NRCC, 1977.
[58] 朱长乐、刘茉娥等编著，《膜科学技术》，67 页，浙江大学出版社，杭州，1992 年。
[59] US 3744642(1973), Scalal, C..

## 基本参考文献

1. 朱长乐、刘茉娥，《膜科学与技术》，浙江大学出版社，杭州，1992 年。
2. Kesting, R. E., "Synthetie Polymer Membrane", McGraw-Hill, 1985; R. E. 凯斯廷著，王学松等译，《合成聚合物膜》，第一版，化学工业出版社，北京，1992 年。
3. Cabasso, I., "Membranes in Encyclopedia of Polymer Science and Engineerins", 2nd ed., vol. 9, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1985.
4. Bungay, P. M. et al., "Synthetic Membranes: Science, Engineering and Applications", D. Reidel Pubhshing Co., 1990.
5. 王学松，《膜分离技术及其应用》，科学出版社，北京，1994 年。

mo　2. wuji fenlimo

# 膜　2. 无机分离膜　Membranes　2. Inorganic for Separation

徐南平　南京化工大学


1. **结构与表征** …… 842
1.1. 分类 …… 842
1.2. 结构 …… 842
1.3. 表征 …… 843
1.3.1. 孔径与孔径分布测定 …… 843
1.3.2. 膜厚测定 …… 844
1.3.3. 孔隙率、内表面积、曲折率 …… 844
1.3.4. 膜的材料性质 …… 845
2. **无机膜的制备方法** …… 845
2.1. 阳极氧化法 …… 845
2.2. 固态粒子烧结法 …… 846
2.3. 溶胶 凝胶法 …… 846
2.4. 相分离法 …… 847
2.5. 高温分解法 …… 848
2.6. 其他制备法 …… 848
3. **在液体过滤分离中的应用** …… 848
3.1. 工业无机膜组件 …… 848
3.2. 在牛奶工业中的应用 …… 848
3.3. 在果汁澄清中的应用 …… 849
3.4. 在酿酒业中的应用 …… 850
3.5. 在生物化工中的应用 …… 850
3.6. 在水处理领域中的应用 …… 850
3.7. 在其他工业过滤中的应用 …… 851
4. **气体分离与膜催化反应** …… 852
4.1. 气体分离 …… 852
4.2. 无机膜催化反应 …… 852
**参考文献** …… 853


无机膜是固态膜的一种，它是由无机材料，如金属、金属氧化物、陶瓷、玻璃、沸石、分子筛、无机高分子材料等制成的半透膜。

建立于无机材料科学基础上的无机膜具有聚合物分离膜所无法比拟的一些优点：

(1) 化学稳定性好，能耐酸、耐碱、耐有机溶剂；

(2) 机械强度大，担载无机膜可承受几 MPa 的外压，并可反向冲洗；

(3) 抗微生物能力强，不与微生物发生作用，可以在生物工程及医学科学领域中应用；

(4) 耐高温，一般均可在 400℃ 下操作，最高可达 800℃；

(5) 孔径分布窄，分离效率高。

无机膜的不足之处在于造价较高，不耐强碱，并且脆性大，弹性小，给膜的成型加工及组件装备带来很大困难。

无机膜的发展始于 20 世纪 40 年代，至今已经历了二个阶段。第一阶段始于二次世界大战时期的 Manhattan 原子弹计划，采用多孔陶瓷材料分离 $UF_6$ 同位素[1]，在 Knudsen 扩散区，$UF_6$ 气体通过孔径在 6～40nm 的多孔膜，$^{235}UF_6$ 比 $^{238}UF_6$ 具有稍快的渗透速度，其分离系数在 1.0043 左右。由于 $UF_6$ 的腐蚀性，可供选择的材料仅是一些金属或陶瓷材料，在组件上则采用管式结构，多层膜涂在多孔管的内侧。美国在 50 年代建立了几个巨大的气体扩散分离 $UF_6$ 同位素的工厂，归能源部 (DOE) 领导，前苏联也建成了类似的工厂以满足核工业发展的需要。

1973 年石油危机以后，世界各国加快了核能和平应用的步伐，采用陶瓷膜富集 $^{235}UF_6$ 的工业化受到重视，部分欧洲国家（比利时、法国、意大利和西班牙）联合在法国建立了大型气体扩散分离工厂，可为 90 座 90MW 的核反应堆提供浓缩铀，膜面积达 $4km^2$，于 80 年代初建成[2]。

随着激光技术的出现，采用无机膜富集铀已不具备技术上的优势，逐渐退出这一领域中的竞争。失去核工业市场后的陶瓷膜生产厂家急于寻找新的市场，这时聚合物分离膜已经工业化，并且在许多领域中获得了日益广泛的应用，但使用中亦发现这种由高分子材料制成的分

离膜热稳定性和化学稳定性差，机械强度低，膜污染严重，对于比较复杂的体系难以获得满意的结果，这就为无机分离膜的发展提供了极好的机会。无机分离膜进入工业领域是70年代末，因此可以认为无机膜发展的第二阶段是从1980~1990年，这期间主要是发展工业用的无机微滤膜和无机超滤膜。

无机膜的工业应用首先是在法国的奶业，葡萄酒业获得成功，逐渐扩大到食品工业、环境工程、生物化工、高温气体除尘、电子行业气体净化等领域，其销售额1986年为2000万美元，1991年达6600万美元，1994年超过1亿美元，预计到本世纪末，其市场销售额将达4~5亿美元。

由于无机膜的优异性能和无机材料科学的发展，无机膜的应用领域日益扩大，将无机膜与催化反应过程相结合而构成膜催化反应过程，被认为是催化学科的未来三大发展方向之一[3]，将对传统的化学工业、石油化工、生物化工等领域引起变革性的变化，因此世界各国都对无机膜的研究及应用技术开发予以很大的重视。进入90年代以来，无机膜的发展进入了第二阶段，在无机超滤膜工业化的基础上，新型膜材料、新的制膜手段日益得到发展[4]。

中国无机膜的研究始自80年代末，90年代已经能在实验室规模制备出无机微滤膜、超滤膜[5,6]以及高通量的金属钯膜。反应用膜以及微孔膜也正在开发中，但在支撑体生产、工业膜设备及应用技术开发上与世界先进水平尚有较大的差距。

## 1. 结构与表征

### 1.1. 分 类

无机分离膜可以分为致密膜和多孔膜两大类。致密膜主要有各类金属及其合金膜，如金属钯膜、金属银膜以及钯-镍、钯-金、钯-银合金膜，这类金属及金属合金膜主要是利用其对氢的溶解性而透氢，用于加氢或脱氢膜反应器以及超纯氢的制备。另一类致密膜则是氧化物膜，主要是经三氧化二钇稳定的$ZrO_2$膜，这种膜是利用$ZrO_2$传递氧的原理而选择性透氧，其可能的应用领域为氧化反应的膜反应器用膜以及传感器制造等。总之，由于致密膜的结构特性所决定，这类膜的选择性极高，但其渗透性很低，只有超薄型膜才具有工业价值，90年代初开发的支撑金属钯膜及其合金膜，厚度已经达5μm以下，标准状态下，氢透过速度达10~100$cm^3/(cm^2 \cdot min)$[7]，实用价值很高。

据IUPAC制定的标准，多孔无机膜按孔径范围可分为三类：孔径大于50nm为粗孔膜，孔径介于2~50nm之间为过渡膜，孔径小于2nm称之为微孔膜。已经工业化的无机膜均为粗孔膜和过渡膜，处于微滤和超滤范围之内，而微孔膜尚在实验室研制阶段，这种孔径接近分子尺度的微孔膜在气体分离以及膜催化反应领域有着广泛的应用前景，成为研究和开发的热点。

根据结构特点，无机膜又可以分为非担载膜和担载膜，有工业应用价值的主要是担载膜，非担载膜主要是用于研究和实验室小规模应用。

此外，按照制膜材料，无机膜又可以分为金属膜、合金膜、陶瓷膜、高分子金属络合物膜、分子筛复合膜、沸石膜、玻璃膜等。

### 1.2. 结 构

工业无机分离膜一般由三层结构构成：多孔载体，过渡层和活性分离层。

多孔载体的作用是增加膜的机械强度，对其要求是有较大的孔径和孔隙率，以增加渗透性，减小流体输送阻力，多孔载体的孔径一般在10~15μm左右，其形式有平板、管式以及多通道蜂窝状，而以后两者居多。多孔载体一般由三氧化铝、二氧化锆、碳、金属、陶瓷以及碳化硅材料制成。

所谓过渡层则是介于多孔载体和活性分离层中间的结构，有时称之为中间层。过渡层的作用是防止活性分离层制备过程中颗粒向多孔载体渗透，由于有过渡层的存在，多孔载体的孔径可以制备得较大，因而膜组件的阻力小，膜通量大，根据需要，过渡层可以是一层，也可以是多层，其孔径逐渐减小，以与活性分离层匹配。一般而言，过渡层的孔径在0.2~5μm之间，每层厚度不大于10μm。

活性分离层即是膜，它是通过各种方法负载于多孔载体或过渡层上，分离过程主要是在这层薄膜上发生的，分离膜层的厚度一般为0.5~10μm，现在正在向超薄膜发展，已可在实验室制备出几十nm厚的超薄分离层，分离膜的孔径为4nm~5μm，并且正在向微孔膜领域发展。

无机分离膜的结构是非对称的，但具体结构随膜、载体、过渡层的制备方法不同而不同，图1[8]是用粉浆浇注

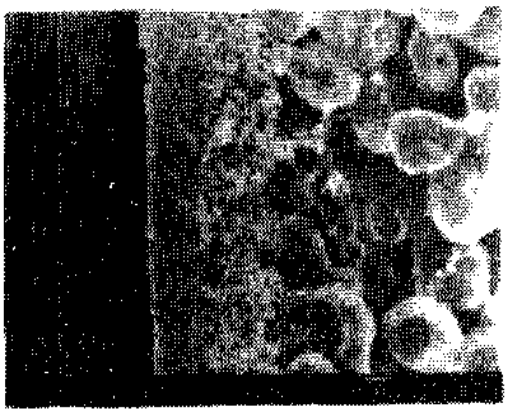


图1 氧化铝膜断面电镜照片

法制备的氧化铝膜的微观结构电镜照片。从照片上可以清晰地看出，多孔载体的孔径较大，流体通过几乎没有阻力，在顶膜和载体之间是两层过渡层，以降低传质阻力，防止顶层膜制备过程中颗粒阻塞多孔载体的孔道。

工业无机膜主要有管式、中空纤维以及多通道蜂窝体和平板式，图 2[8]是采用多通道蜂窝体载体制备的多孔无机分离膜，这种膜机械强度大，耐压高，并且安装，维修均较为方便，装填面积也大于管式膜，是工业无机膜的主要品种。

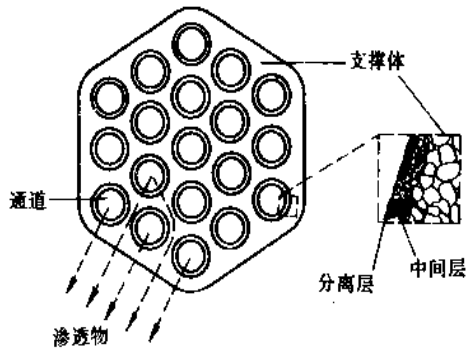



图 2　多通道蜂窝体膜结构示意图

球中，真空吸脱后，加入汞，在一定压力下汞就渗入样品的微孔中，通过汞位变化反映汞的体积变化，由各种压力下进入膜样品中的累积体积，可以得到孔径-孔百分比的累积曲线，微分后即是孔径分布曲线。由于汞的表面张力很大，所以孔越小则所需压力越高，这样压汞法仅能测定孔径 3.2nm 以上的无机膜性能。图 3 是两层 $ZrO_2$ 复合膜的孔径分布曲线[9]，其分离层孔径约 4nm，载体孔径为 0.2μm。

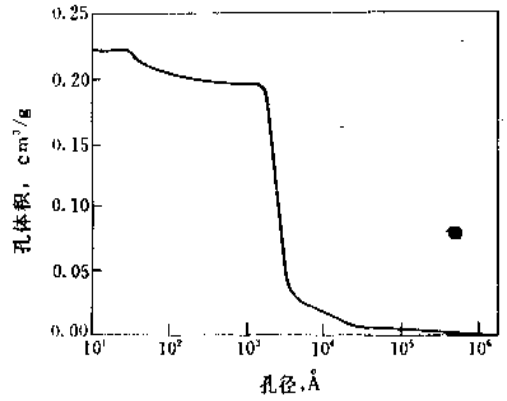



图 3　$ZrO_2$ 复合膜孔径分布曲线

1Å＝$10^{-1}$nm

## 1.3. 表　征

无机分离膜的性质分为两方面，膜的微观结构性质和膜的材料性质。前者包括微孔大小及其分布，微孔长度（膜厚），孔隙率，微孔的贯通性和曲折率；后者包括材料强度，韧性和表面化学性质等。

### 1.3.1. 孔径与孔径分布测定

测定孔径与孔径分布的主要方法有压汞法、气体吸附法以及电子显微镜法，其中以电子显微镜法最为直观。

压汞法是无机材料结构分析的常用方法，商品化的压汞仪可以测定 3.2nm 至 7.5μm 范围内的无机膜孔径，并可以同时给出平均膜孔径、孔径分布曲线以及孔隙率等微观结构数据。

压汞仪的原理是基于毛细孔与表面张力间的关系，如式（1）所示：

$$d=4s\cos\theta/\Delta p \qquad (1)$$

式中　$d$——膜孔径，μm；

$s$——所用液体（即汞）的表面张力，N/m；

$\theta$——膜材料与液体的接触角，rad；

$\Delta p$——是所施加的压力，kPa。

根据施加的压力及其物性数据即可计算出孔径，孔径分布以及孔隙率。

压汞法的基本操作步骤是将一定量的样品放入样品

采用压汞法测定孔径时，一般均需将样品损坏，此外，对于多层复合膜，顶层所占比例很小，其孔径不易测准，必须将顶层部分刮下来进行测定，操作过程比较繁琐。

气体吸附/脱附法测定无机膜孔径则是基于 BET 吸附理论。某种气体在一定压力下在毛细管中凝聚，其规律可用 Kelvin 方程描述，如式（2）所示：

$$\ln\frac{p}{p_0}=-\frac{2\sigma v}{rRT}\cos\theta \qquad (2)$$

式中　$r$——半径，μm；

$p$——毛细管中的气体凝聚压力，mmHg（1mmHg＝133.322Pa）；

$p_0$——饱和蒸气压；mmHg；

$\sigma$——液体表面张力，N/m；

$v$——该气体的摩尔体积，L/mol；

$R$——气体常数；

$T$——温度，K。

从该式出发，利用吸附（或脱附）等温线数据来计算孔隙率，孔径及孔径分布。一般均是采用 78K 下 $N_2$ 的吸附/脱附来测定担载膜的孔径分布曲线。

测定无机膜孔径及表面特性最直观的方法是电子显微镜法。采用扫描电子显微镜（SEM），可以直接对 10～30mm 的大块试样进行观察，并且适用于粗糙表面及断口的观察，图 1 就是 SEM 观察的非对称无机膜的断面照

片。SEM 的放大倍数可达 30 万倍，因此可用于孔径 2nm 以上膜面的观察。图 4 是对三氧化二铝担载膜表面结构的观察。根据电镜照片，可以粗略地算出膜的孔径大小。

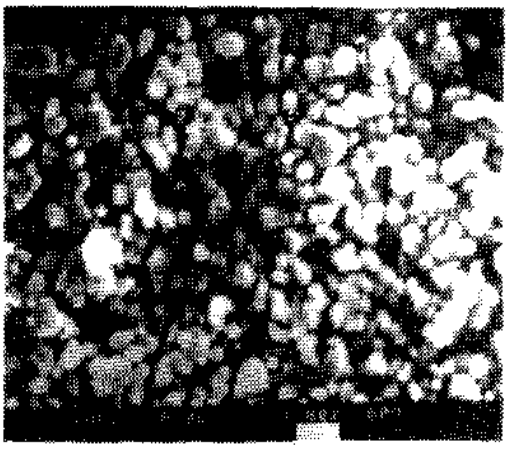


图 4 $Al_2O_3$ 担载膜表面结构电镜照片

透射电镜（TEM）也可用于膜的显微结构分析，并且其分辨率远高于扫描电镜，可用于微孔膜结构的分析，但与扫描电镜相比，其样品制作过程极为复杂，并且观察的面积也小得多，所以膜的显微结构一般均用扫描电镜观察，仅在一些特殊的场合（如 nm 范围内的超细孔）才用 TEM 进行分析，但 TEM 对非对称的复合膜结构分析不适用。

将 SEM 与 X 射线谱仪联用，可以对膜的表面进行元素分析，这种方法可以检测出除碳、氮、氧等轻质元素以外的其他元素，因此可以对膜面和膜孔内的污染物进行成分分析[9]，如图 5a、b 就是三氧化二铝膜的表面 X 射线谱图，图 5a 是未污染前的结果，而图 5b 是经 Fe、Si、Mg 和 Ba 污染后的结果，其中 Au 是在样品制备时蒸镀上去的，而 Al 是膜材料元素。从图中可以看出各种元素在膜面的沉积情况，采用这种方法可以观察到膜的污染程度。

### 1.3.2. 膜厚测定

膜的厚度就是指活性分离层的厚度，对于对称膜而言，就是整个膜的厚度，而对于非对称膜，则是指起分离作用的分离层厚度。一般工业用无机膜的厚度均为微米级。致密的金属膜厚度在 5～10μm 左右，多孔膜厚度约为 5～20μm。

测量膜厚度的主要方法有扫描电镜法、光学显微镜法以及重量法。

采用扫描电镜测膜厚快速直观，准确度较高，是无机膜厚度测定的常用方法。其测定过程亦比较简单，将无机

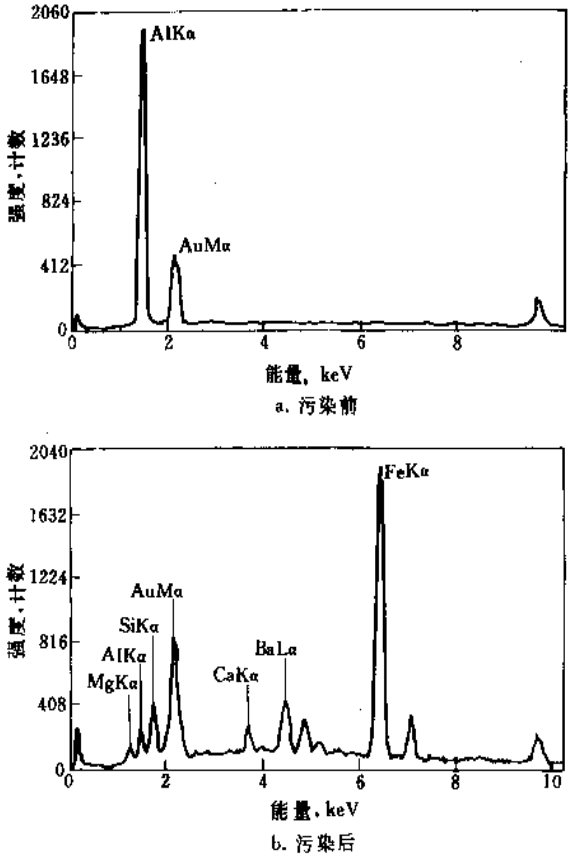



图 5 $Al_2O_3$ 膜污染前污染后的 X 射线谱图

膜断面制样后，用扫描电镜即可方便地得到膜的厚度，如果将扫描电镜与图形处理系统相结合，尚可以测出膜的平均孔径、孔径分布及孔隙率等主要参数。

采用光学显微镜测定膜的厚度更为方便，但其精度不如扫描电镜法，用于超薄膜厚度的测定较为困难。

重量法测定膜厚的原理是根据涂膜前后的增重以及膜面积和膜材料密度计算出膜厚，实验仪器简单，操作十分方便，但膜材料的密度估算误差较大，采用重量法测定膜厚，其误差约在 20%左右。

### 1.3.3. 孔隙率、内表面积、曲折率

孔隙率（porosity）是指膜中孔所占的体积分数；内表面积（internal surface area）是指单位重量膜内膜孔的表面积；曲折率（tortuosity）是指膜厚与实际孔长度的比值。这三个量是衡量膜结构的重要参数，并对膜的渗透性和分离特性起着重要的作用。

如前所述，压汞仪是测定孔隙率的主要方法，对于多孔无机膜而言，分离层孔隙率一般在 20～60%之间，而多孔载体的孔隙率可以更高一些，一般在 40～75%之间。

氮气吸附/脱附法是测定膜孔内表面积的常规方法。

膜孔内表面积与膜制备过程中的烧结温度有关，对于初级粒子相同的制膜过程，烧结温度越高，其内表面积则越小，相应地膜孔径也就变大[10]。

根据无机膜制备方法的不同，膜孔的曲折性质变化很大，有些膜是直通孔，如阳极氧化法制备的膜[11]，有些膜孔是弯弯曲曲的，一般而言，采用粒子烧结成膜的孔都是曲折的，其曲折程度就是由曲折率来描述。曲折率与膜的渗透性、内表面积、孔隙率、孔形状、膜厚度等有关，曲折率的测试可由传递理论的 Kozeny-Carmen 方程结合膜的渗透量来计算[12]，也可由有效离子电导测定，两者的结果是相当一致的[13]。

### 1.3.4. 膜的材料性质

膜的材料性质包括膜的化学性质、表面性质及机械性质。

无机材料优异的化学稳定性来自其晶格结构、化学结合键以及高场强。从热力学观点看，陶瓷材料的稳定性必然对应着大的自由能和生成能，因此三氧化二钇和氧化钍被认为是最稳定的，而氧化铝，氧化铍、二氧化钛和氧化锆也是化学稳定的，但非氧化物陶瓷长期暴露在氧化环境中易受侵蚀，温度越高，这种影响就越剧烈。多孔玻璃膜表现出优异的耐酸性，但在强碱条件下则易受侵蚀。此外，玻璃膜与水长期接触。由于水中溶有 $SiO_2$，将导致玻璃膜产生一些结构上的变化。对于特定的金属氧化物膜，其相态的不同也就呈现出不同的化学性质，例如，随着 $Al_2O_3$ 相密度增加，其化学稳定性增加，如六方 $\alpha$-$Al_2O_3$ 晶体表现出优异的抗化学侵蚀能力，包括强酸，强碱的侵蚀，而立方型晶体 $Al_2O_3$ 就不具备抗强酸强碱侵蚀的能力。

将膜放在特定的环境中一段时间，然后测定膜的重量变化，即可推测出膜的抗侵蚀能力，但这方面的定量数据报道极少。

膜在酸碱性条件下的抗腐蚀性也可以从热力学角度考虑。图 6 是五种金属氧化物在 25℃ 下在不同 pH 值时的饱和浓度[9]。从这些数据可以推测出各种金属氧化物的耐酸碱性，例如 $SiO_2$，从图 6 中就可以看出，由于在相当宽的 pH 条件下其溶解量最多，更易受到侵蚀。

膜表面性质中最重要的是其荷电性。膜的荷电性对膜的通量及选择性有着很大的影响并与膜的污染有着密切的关系。膜的荷电性用 Zeta 势表述。一般均是通过对膜的初始粒子(或是膜粉碎后的粒子)进行电位测量而得出膜的 Zeta 电位，Busscher 等[14]用表面活性剂对玻璃膜进行表面改性处理，然后将膜粉碎测定其 Zeta 电位和表面自由能，并对硅粒子和三甲基氯硅烷改性的三氧化二铝膜进行研究，结果表明，膜的 Zeta 电位改变均较小，并且膜孔径大小变化对表面的荷电性也影响不大，说明这些改性方法对膜性能影响不十分明显。

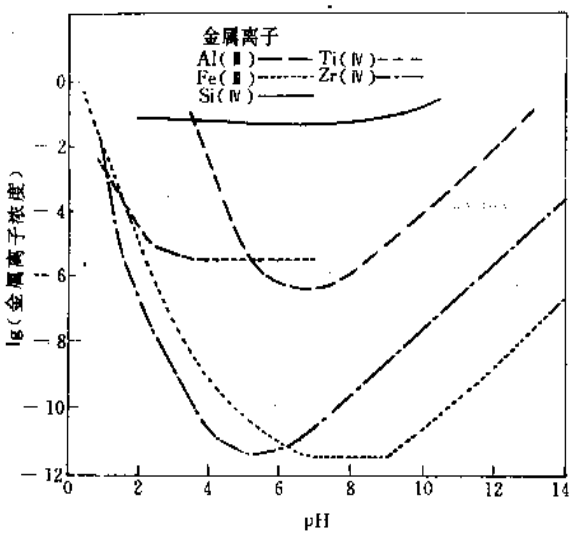



图 6　五种金属在不同 pH 值下的饱和浓度 (25℃)

相比于聚合物膜，无机膜具有更高的机械强度，不易变形，其机械强度可参考 ASTM 所列的相应制膜材料的数据，更合理的方法是对多孔材料的强度进行研究，但这方面的研究工作报道很少。表 1 列举了收集到的几个无机膜公司提供的机械强度的数据[9]。

表 1　几种无机膜的强度性质 (由厂家提供)

| 膜材料 (生产厂家) | 破裂强度 MPa | 抗弯强度 MPa | 抗曲强度 MPa | 抗压强度 MPa |
|---|---|---|---|---|
| $Al_2O_3$ (Alcoa) | >10 | | | |
| $Al_2O_3$ (NGK) | >6 | 5~45 | | |
| Glass (Asahi) | 4 | | 40~70 | 205 |
| Ag (Osmonics) | | | | 1500 |

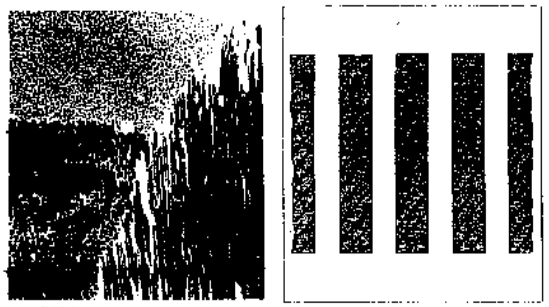
## 2. 无机膜的制备方法

### 2.1. 阳极氧化法

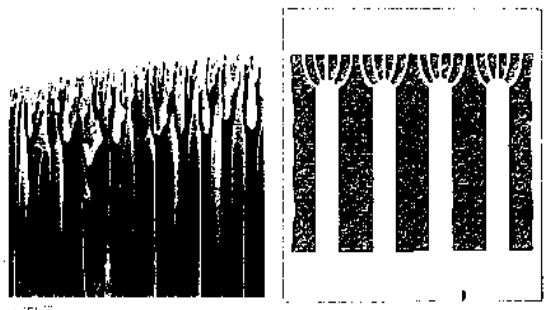
阳极氧化法是将薄的高纯度金属片(如铝箔)在酸性电解质溶液中进行阳极氧化而制备的多孔质分离膜，这种膜具有近似直孔的结构。在氧化过程中，金属片的一侧形成多孔的氧化层，另一侧的金属用酸溶掉后即得多孔膜，这种多孔膜经适当热处理即成为稳定的氧化物膜。采用阳极氧化法特别适宜于制备小块的平板膜，主要用于实验室分析之用。

阳极氧化法制膜的工业化生产由英国的 Anotec Separation 公司从 1986 年开始生产，图 7 是该公司生产

的两种阳极氧化膜的结构照片，第一种是对称膜，膜孔径为200nm，孔隙率达65%以上，第二种是非对称膜，其顶层膜的孔径为25nm，两种膜的厚度均在60μm左右。其生产工艺流程见图8。



a. 对称膜



b. 非对称膜

图7 Anotec Separation 公司的阳极氧化氧化铝膜的结构

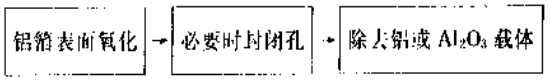



图8 阳极氧化制备氧化铝膜流程示意

阳极氧化法制的氧化铝膜具有良好的耐化学品性，可以用紫外线，γ射线或高温进行消毒处理，在200℃的高温蒸汽或600℃的干热风下不受影响，这种膜的另一大优点是孔径均一，截留率非常高，所以在一次性注射器应用上有着良好的发展前景。

## 2.2. 固态粒子烧结法

固态粒子烧结（solid state sintering）也称之为悬浮粒子法，其原理是在高温下使无机粉粒间接触处部分烧结而形成多孔结构。根据所用粒子大小及烧结条件，固态粒子烧结法可制备出介于10nm到10μm间的多孔膜。一般而言，固态粒子烧结法主要是用于制备多孔载体和过渡层。

采用固态粒子烧结法制备多孔载体时，其微孔结构（如孔隙率、孔径大小及分布）主要受无机粉料粒径大小及分布、悬浮液组成以及成型技术控制，适当控制条件，可以生产出具有50%以上孔隙率的多孔载体。

采用固态粒子烧结法制备分离顶膜和过渡层的原理与制备多孔载体相同，但实验操作则繁杂得多，Vuren等[15]以及Terpstra等[16]对此作过一些讨论，但具体细节均未公开。从报道的资料及研究结果来看，采用固态粒子烧结法制备多孔无机膜的关键在于所用的粒子的粒径必须均一，这样才能保证膜的孔径分布窄，孔隙率高的要求。一般情况下均是采用球磨、超声分散、沉降等分级技术对粒子重新分级，以获得均一粒径的微粉，对于超细粉，则需加入部分表面活性剂而防止粒子的团聚。

## 2.3. 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法（sol-gel）是制备无机分离膜的最重要方法之一，目前工业上成功应用的γ-$Al_2O_3$膜、$ZrO_2$膜大都是采用这种方法制备的。

采用溶胶-凝胶法制膜主要有两条路线，一种是用胶体悬浮（colloidal suspension）法制备溶胶，另一种是采用聚合凝胶（polymeric gel）路线，两种路线制备出的溶胶在性质上是不同的，但都可以通过浸浆在多孔载体上成膜形成凝胶层，经适当热处理即成为担载膜，其工艺路线见图9。

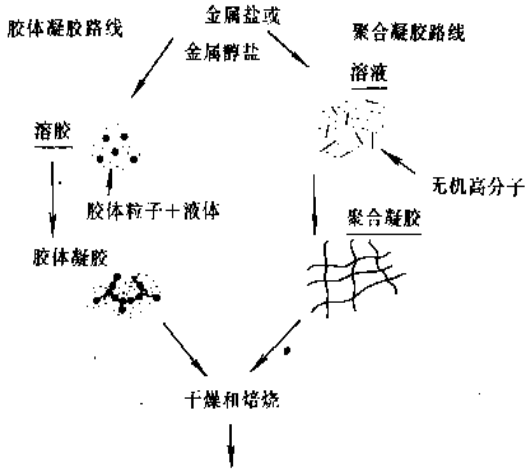



图9 溶胶-凝胶法的工艺流程

在胶体悬浮路线中，无机盐或金属有机化合物在过量水存在下快速水解以得到水合氧化物沉淀，这种沉淀物通过解胶过程而形成稳定的溶胶，初级粒子的粒径一般为3～15nm，经过适当团聚，其大小可达1000nm，可以通过诸如超声分散或让粒子带电等方法将团聚体大小控制在一定的范围内。根据Partlow和Yoldas等人[17]的研究结果，通过改变粒子的带电性，可以在很大程度上改变凝胶时粒子的填充密度，这意味着pH值和电解质的性质对凝胶点有很大的影响，并且决定了粒子间的斥力，

而这种斥力的存在正是稳定溶胶存在的保证，所以溶胶制备过程中，对于解胶的电解质离子种类及电解质浓度控制极为严格，研究工作做得也最多。一般而言，用于解胶的电解质离子首要条件是不能与形成膜的金属离子产生络合反应，其次是必须控制电解质浓度，调整 pH 值，使得胶粒远离 0 电位点，以防止团聚，只有接近等电点时，才可以得到松散结构的膜，采用以上方式，可以得到排列有序的初级粒子的团聚体，这将是得到完整无缺陷膜的最初保证。

在聚合形成溶胶的过程中，制备方法是在大量醇盐的溶液中引入水，使醇盐在分子水平上水解并聚合，可以通过分步加水或选择水解速度较慢的原料而控制水解速度，由这种方法形成的凝胶呈网状结构，如图 9 所示[9]，这与胶体悬浮路线是不同的，并且凝胶过程在液相中也可以产生，而在胶体悬浮路线中则要脱除这些液体才能得到凝胶。反应所需要的水可以采用三种方式加入：一是向醇盐溶液中缓慢加入水或醇水混合物，另一种是通过有机酸与醇盐溶液反应生成水，三是在醇盐溶液中加入碱或水合盐而产生水。

在制备溶胶的基础上，采用浸浆成型（silp-casting）工艺可以在多孔载体上成膜，其过程可以分成三步：浸浆、凝胶干燥、焙烧成膜，其中每一步要求均极为严格。

多孔载体在浸浆过程中，由于毛细管压力降的作用，分散介质（常为水或醇水溶液）渗透到载体的毛细孔中，在孔的入口处势必产生颗粒的堆集，溶胶浓度升高，很快会形成凝胶，这也就是溶胶-凝胶制膜名称的由来。由于形成凝胶过程很快，因此固体粒子就不可能渗透到载体的孔中。要求料浆的固体浓度不能太低，料浆要尽可能地接近凝胶态，并且载体的孔与料浆中粒子的尺度不能相差太大。当然，如果料浆中粒子在载体孔入口处能产生快速团聚则又另当别论。一般而言，料浆中粒子小而均一，团聚不明显，则就能得到孔径小而分布窄的无机膜。

在溶胶-凝胶制膜过程中另一个重要因素是控制膜的厚度，这不仅是因为厚膜会增加传质阻力，更重要的是厚的膜在热处理过程中容易开裂，但膜过于薄则易造成缺陷。控制膜厚度的关键在于浸浆过程，随着料浆浓度的增高和载体孔径的下降，膜的厚度将增加，在其他条件不变的情形下，膜的厚度近似与浸渍时间的平方根成正比[18]。

对膜性能有重要影响的另一个因素是料浆的粘度，通过它可以调整凝胶层形成速度，有利于防止料浆中的粒子进入载体的孔中，料浆粘度可用粘结剂进行调整。

在载体上形成凝胶后，成膜的关键就是干燥和焙烧，为防止处理过程中膜的开裂，溶胶中应加入粘结剂和增塑剂，如聚乙二醇、醋酸纤维素等。焙烧过程升温快慢，最终温度以及焙烧时间对膜的晶形及孔径大小有着重要的影响，通过热处理的适当控制，采用溶胶-凝胶法可以制备平均孔径从 3～6nm 至 50～200nm 的多孔膜。

采用溶胶-凝胶法已成功地制备出 $\gamma$-$Al_2O_3$[18] 和 $TiO_2$[19,20] 载体膜以及 $SiO_2$ 膜[21]，在工业应用及实验室研究中有着广泛的应用价值。

## 2.4. 相分离法

玻璃膜是采用相分离法生产的，这种膜称之为 Vycor 膜，已有商品供应，膜呈中空纤维状，平均孔径为 4nm。

在一定的条件下，均相玻璃可分为两相，其中一相富含 $SiO_2$，它在矿物酸中是不溶的，另一相富含碱硼酸盐，称之为硼酸相，在矿物酸中可溶，如果用矿物酸将硼酸相溶出，则就留下了富含 $SiO_2$ 的多孔框架结构，根据这种原理即可生产出玻璃膜。

具体操作过程是先将玻璃拉成毛细管或中空纤维状，然后在 500～800℃ 下进行分相处理，用矿物酸进行浸取，即可得到具有多孔结构的中空纤维膜，通过适当控制玻璃组成、退火时间和温度，可以得到孔径分布均一的玻璃膜，如图 10 所示，膜的孔径大小可以通过退火处理进行调整，从 4nm 可调到 200nm，孔隙率随孔径增大而提高。

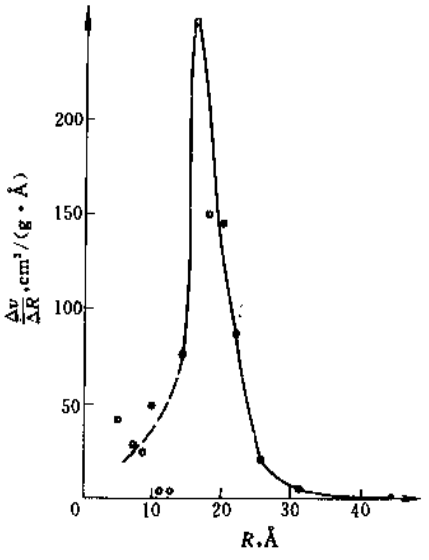



图 10　多孔 Vycor 玻璃膜孔径分布曲线

1 Å = $10^{-1}$nm

玻璃膜的主要缺陷是在高温下表面不稳定，其原因在于表面有活泼的硅氧（silanol）基团，因此需引入一些化学改性方法进行“钝化”处理，让硅氧基团转化为稳定的≡Si－C≡和≡Si－O－C≡键，其处理方法见图 11[21]。

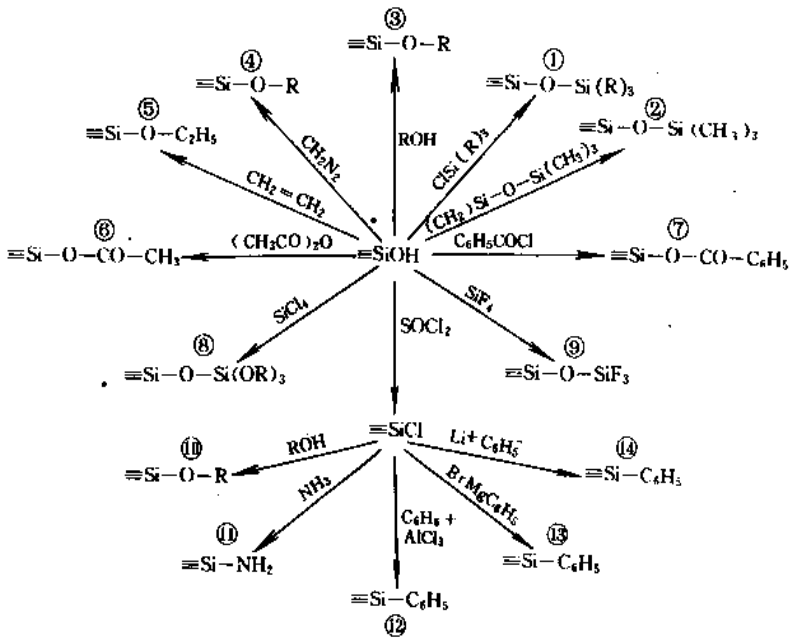



图 11 玻璃的表面反应与改性

### 2.5. 高温分解法

由纤维素、酚醛树脂、聚偏氯乙稀等热固性聚合物制成的膜在高温下分解可以制备出碳分子筛膜，其制备过程主要有两步：首先是将聚合物膜在惰性气氛中加热裂解形成多孔性物质，然后在氧化气氛中进行活化，以得到开孔的分子筛膜。

除热固性高分子材料外，硅橡胶也可通过热解而得到硅膜。

### 2.6. 其他制备法

除上述介绍的几种相对成熟的制膜方法以外，尚有一些正在开发中的制膜方法，如薄膜沉积法，包括物理气相沉积 (PVD)、化学气相沉积 (CVD)，痕迹蚀刻法，致密膜制备中的化学镀、电镀制膜技术以及各种膜的表面改性方法等。

## 3. 在液体过滤分离中的应用

### 3.1. 工业无机膜组件

无机膜工业化应用主要是在液体过滤分离方面。按孔径大小，工业化的无机膜组件主要有两类：微滤 (MF) 和超过滤 (UF)。在全球范围内，有十几家公司提供无机膜组件产品，膜的形式主要有两种：管式和多通道蜂窝体，实验室还常用平板式。排列方式有单管、多管和管束，这此产品见图 12[9]。中国目前工业无机膜装置生产基本为空白，正在积极研究开发。

表征无机膜性能的参数主要有纯水通量和截留率。表 2 和表 3 是一些商品微滤膜和超滤膜的参数及 20℃

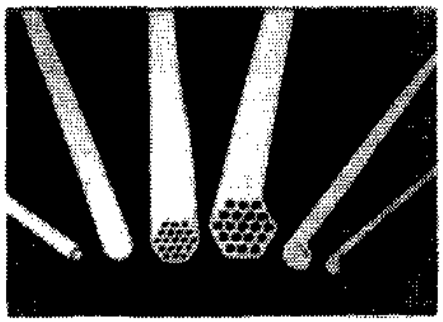


图 12 担载氧化铝膜

下的纯水通量。一般而言，无机膜均具有比较高的截留率。

### 3.2. 在牛奶工业中的应用

无机膜在牛奶工业中的应用始于 70 年代，首先应用的是乳酪生产，然后扩展至乳清蛋白的增浓，牛奶粉和凝乳的制造以及蛋白和肽的分离等领域，而且在脱脂牛奶的除菌和牛奶的浓缩方面有着很好的应用前景。

采用错流过滤技术 (膜孔径在 1～1.5μm) 除去低脂 [0.5% (重量)] 和中脂牛奶 [1% (重量)] 中的细菌，平均滤速达 500L/(m²·h)，除菌率达 99.6%，对于低脂牛奶，可达 750L/(m²·h)，浓缩倍数可达 20，一般每隔 5～10h 再生一次。由这种工艺生产出来的牛奶，其低温保存期由未处理的 6～8d 延长至 16～21d。处理过程中膜的污染问题十分严重，因为牛奶中脂肪颗粒的直径在 1～8μm，而细菌大小约为 0.025～0.3μm 脂肪是造成污染的主要原因，通过提高膜面的流速以尽可能减少膜的

表 2　商品微滤膜性能（20℃）

| 制造厂家（商品名） | 膜材料 | 孔径 μm | 膜元件构型 | 渗透性 L/（m²·MPa·h） |
|---|---|---|---|---|
| Alcoa/SCT（Membralox） | α $Al_2O_3$ | 0.2 | 多通道蜂窝式 | 200 |
| Anotec/Alcan（Anopore） | α $Al_2O_3$ | 0.2 | 平板 | 360 |
| Carbon Lorraine | C | 0.2 | 管式 | 150 |
| Ceramen | $SiO_2$、$Al_2O_3$ | 0.2 | 多通道蜂窝式 | 40 |
| Ceram filters | SiC | 0.2 | 平板多通道 | |
| Dupont（PRO 86） | 堇青石、Muttile 等 | 0.5 | 卷式中空纤维 | 50 |
| Mott | SS，Ni 等 | 0.5 | 管式 | 130 |
| WGK | α-$Al_2O_3$ | 0.2 | 多通道蜂窝式 | 150 |
| Norton（Ceraflo） | α-$Al_2O_3$ | 0.2 | 多通道蜂窝式 | 250 |
| Osmonics（Hytrex） | Ag | 0.2 | 管式，平板 | 900 |
| Pall | SS，Ni 等 | 0.5 | 管式，平板 | 150 |
| Tech Sep（Carbosep） | $ZrO_2$ | 0.14～0.2 | 管式 | 60 |

表 3　商品超滤膜性能（20℃）

| 制造厂家（商品名） | 膜材料 | 孔径 nm | 膜元件构型 | 渗透性 L/（m²·MPa·h） |
|---|---|---|---|---|
| Alcoa/SCT | γ-$Al_2O_3$ | 4 | 多通道蜂窝式 | 1 |
| （Membralox） | $ZrO_2$ | 50 | 管式 | 30 |
| | | 20 | 多通道蜂窝式 | 40 |
| | | 50 | 多通道蜂窝式 | 80 |
| | | 100 | 多通道蜂窝式 | 150 |
| Anotec/Alcan（Anopore） | γ-$Al_2O_3$ | 20 | 平板 | 100 |
| Carre/Dupont | Zr（OH）$_4$-PAA（动力膜） | | 管式 | |
| Geramen | $SiO_2$、$Al_2O_3$ | 50 | 多通道蜂窝式 | 25 |
| Gaston Couty（Ucarsep） | $ZrO_2$（动力膜） | | 管式 | |
| Schott Glass | $SiO_2$（玻璃） | 10 | 管式 | |
| Tech Sep（Arbosep） | $ZrO_2$ | 23 | 管式 | 7 |
| | | 83 | 管式 | 30 |
| TDK（Dynaceram） | $Al_2O_3$ | 50 | 管式 | 25 |

污染。

将巴氏灭菌过程和无机膜过滤过程相结合可以生产出浓缩的巴氏杀菌牛奶。Membralox 和 Carbosep 膜在这方面均取得成功，采用的微滤膜孔径为 0.1～0.2μm，脱脂牛奶在 50～70℃ 范围内过滤浓缩，在过滤浓缩的同时即可进行杀菌，较高的温度又可以提高膜通量。采用 0.1μm 的 Membralox 膜，料液速度为 5～6m/s，操作压力为 0.5MPa 时，膜通量可稳定在 100L/（m²·h）左右，自 1985 年以来，已有多套装置在世界各地运转。

采用 0.1～0.2μm 的无机膜浓缩全脂牛奶已实现工业化[22]，其优点在于可生产蛋白含量高于 21%的奶制品。由于膜的污染问题，其难度高于脱脂牛奶的处理。采用无机膜时，其通量比同类型高分子膜约高 2 倍左右，蛋白的截留率达 98%以上，过滤通量在 50～80L/（m²·h）之间。膜的清洗是用碱性表面活性剂溶液，并用稀释的硝酸溶液处理，处理后膜的水通量基本完全恢复。

采用无机膜超滤技术浓缩乳清蛋白制备蛋白粉的技术也在开发之中[23]，例如，100nm 的 Membralox 膜水通量为 50～60L/（m²·h），浓缩倍数可达 20，蛋白浓度增至 25%（重量）。

### 3.3. 在果汁澄清中的应用

在果汁澄清方面的应用是无机膜最为成功的例子之一。由于无机膜所具有的特点，可以采用蒸汽对设备消毒，高压进行反向冲洗，所以应用于果汁澄清比高分子膜优越，这方面的市场已逐渐被无机膜所取代。

用于果汁澄清的膜处于微滤范围，其基本参数见表 4。

在苹果汁澄清方面，160m² 的工业装置已运转多年[24]，Membralox，Ceraflo 和 Carbosep 膜均有成功的经验，采用的膜有 α-$Al_2O_3$ 膜，$ZrO_2$ 膜以及多孔不锈钢膜[25]，后者是由 Carre 公司和 Clemsen 大学食品科学系

表4 各种果汁澄清的典型操作参数

| 果　汁 | 流量 L/(m²·h) | 膜孔径 μm | 操作温度 ℃ | 流速 m/s |
|---|---|---|---|---|
| 苹果汁(70～71 Brix)① | 17.5 | 0.2 | 5 | 4.9 |
| 苹果汁(1～2%固含量，1%果胶) | 250 | 0.2 | 3.5 | 4.9 |
| 苹果汁(12.5Brix)(1%不溶物，1%果胶) | 460 | 0.2 | 4 | 6.7 |
| 橙汁(10.5Brix) | 50 | 0.2 | 1.5 | 4.4 |
| 酸果蔓果汁(5%固含量) | 167 | 0.45 | 1.5 | 4.9 |
| 红果汁(12～12.4Brix) | 20 | 0.45 | 3.5 | 4.6 |
| 风梨汁(7%可溶物) | 240 | 0.2 | 7.0 | 5.3 |
| 葡萄抽汁 | 22 | 0.2 | 1.5 | 4.9 |

① $x$°Brix 表示 100ml 溶液中含糖 $x$ g。

联合开发的，称之为 Ultrapres™过程，得到的果汁品质优良，比传统的过滤加巴氏灭菌生产的果汁更具芳香味。这种过程也在胡萝卜和甜菜汁的澄清及浓缩方面获得应用。

原则上讲，无机膜可以在各类果汁澄清与浓缩过程中取代传统技术，其商业市场正在发展之中，通过现场使用和评估，无机膜在这一领域中的前景是十分广阔的。

## 3.4. 在酿酒业中的应用

在各种酒的澄清过程中，无机膜的市场也在日益扩大，在青酒、黄酒、啤酒、醋的过滤等方面已有5～15年历史。一般而言，无机膜对白酒过滤通量可达 150～250L/(m²·h)，对红酒，则只有 50～100L/(m²·h)，这与酒的成分有关。在酒的过滤中，主要目标是除去酵母和菌体，尤其希望不经过预处理即可用膜进行错流过滤，这样可以将传统工艺中的压榨、离心、硅藻土过滤等过程部分或全部取消，这将为酿酒业带来巨大的变化。例如，在啤酒生产中，采用错流过滤技术，可将传统过程得到简化，如图13所示，采用 0.5μm 的陶瓷膜，色度截留率仅为3%，发泡蛋白没有显著损失，除菌率达100%，这样过滤出的啤酒风味醇厚，是高分子膜过滤所无法比拟的。

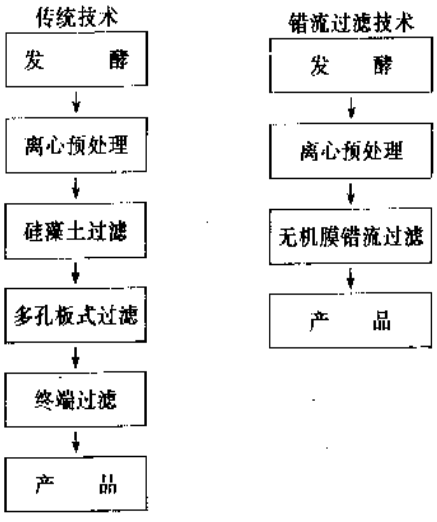



图13 啤酒过滤流程图

## 3.5. 在生物化工中的应用

错流过滤膜组件在生物化工下游产品的分离以及无机膜反应领域中将有广阔的应用市场，80年代后期有关的应用研究十分活跃，涉及领域包括细胞脱除[26]，无菌水生产以及低分子有机产物的澄清和生物膜反应器[27]。在生物产品分离中，膜的污染问题是关键，因此有关膜的防污染与清洗技术研究倍受重视[28,29]，有效的办法是采用脉冲压缩空气反向冲洗，由于污染在几分钟内即十分严重，因此反向冲洗十分频繁，但经过几秒钟的反冲即可再生，图14是细胞悬浮液过滤时膜通量与污染及反冲的关系[26]。由于无机膜具有耐微生物侵蚀的优点，一旦解决膜的污染问题或找到合适的再生方法，无机膜在生化领域中必将具有广泛的应用前景。

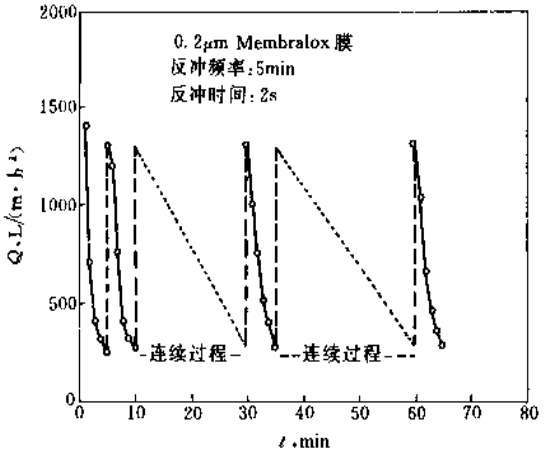



图14 细胞悬浮液过滤时反冲对膜性能的恢复情况

## 3.6. 在水处理领域中的应用

无机膜在水处理中的应用主要有两方面：一是生产无菌低浊度的饮用水，二是为环保目的而对废水进行处理。用无机膜生产低浊度（0.1～0.2NTU）饮用水装置始建于1984年，90年代已有十几套在欧洲运转，产水量从 7m³/h 至 120m³/h 不等。

采用 0.2μm 的陶瓷膜一步可以将地表水和矿泉水处理成饮用水，表5是典型的处理结果[30]。

表 5　原水和过滤水的物性（0.2μm Membralox 膜）

| 性　质 | 原　水 | 过滤水 |
|---|---|---|
| 浊度，NTU | 100～120 | 0.1～0.25 |
| 有机物，mg/L $O_2$ | 6.5～7.3 | 0.5 |
| Al，μg/L | 2700 | 15 |
| Fe，μg/L | 3000 | 40 |
| Mn，μg/L | 45 | 24 |
| 细菌（20℃和37℃） | >1000 | 0 |

采用陶瓷膜生产饮用水，膜通量可以由反冲得以部分再生，并且其通量受原水的浊度影响较大。与高分子膜相比，无机膜具有较高的细菌截留率和水通量[31]，0.2μm的Membralox膜与3nm的Romicon聚砜膜产生的水质基本相同，但膜通量却大得多，如图15所示。

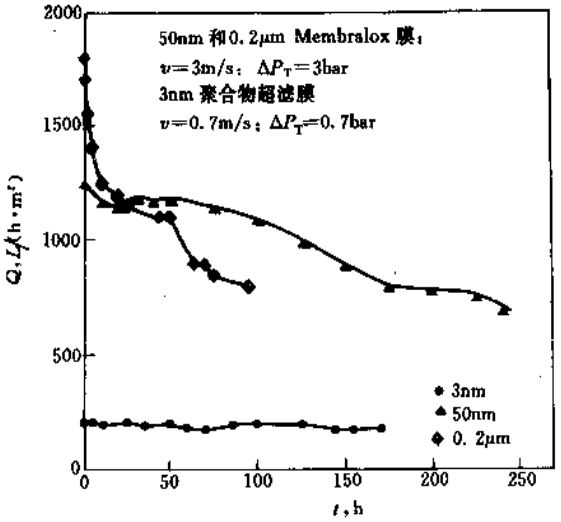



图 15　孔径大小对地表水过滤通量的影响

1bar=$10^5$Pa

无机膜在纺织和造纸业废水处理方面的应用也在开发之中[32]，从工艺角度而言是成功的，面临的问题在于投资和操作费用较高。其应用前景将取决于环保政策的执行程度。采用无机膜处理纺织和造纸业废水的基本情况见表6。

采用无机膜在乳胶废水处理方面70年代中期就已工业化，其性能明显优于高分子膜，并有可能将废水中的乳胶浓缩至40%以上而予以回收。此外，无机超滤膜在食品工业废水处理中也有成功的应用。

采用无机膜处理含油废水从70年代即已开发成功，80年代后又获得广泛的注意，采用0.2～0.8μm的$\alpha$-$Al_2O_3$膜处理100～575ppm含油废水，透过水含油量为1～2ppm，并且固含量可由100～400ppm降至1ppm以下，采用反向冲洗的方法可以有效地恢复膜的性能，有时由于化学物质在膜表面的吸附或者固体物质堵塞在膜孔内，则反向冲洗的作用就不很明显，因此对废水进行预处理和选择适当膜孔径是非常重要的，这在设计工程时要通过实验和废水成分分析来予以考虑。

## 3.7.　在其他工业过滤中的应用

由于无机膜的特殊性能，可以预见在诸如化学工程，石油化工等领域有着广泛的应用前景，但这些工艺过程正在开发之中，报道的文献有限，目前工业化的主要有以下几例。

纺织工业中的废碱液回收。废碱液中NaOH含量约为3～10%，经$Zr(OH)_4$-PAA动力膜过滤后[33]，80～90%的NaOH可以回收应用，节约了大量原料，又可降低环境污染程度。在95℃，6MPa下操作，膜通量可达20L/（$m^2$·h），其经济和社会效益相当可观。这一装置已在1986年实现工业化。

废油的高温超滤回收。年处理5000t废油回收的装

表 6　无机膜处理纺织和造纸业废水简况

| 染料或化学品 | 透余物中染料与化学品的百分比 | 膜类型（厂家） | 膜孔径 nm | 温　度 ℃ | 压　差 MPa | 颜色脱除率 | 流　率 L/($m^2$·h) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 直接染料 | 1～2 | $Zr(OH)_4$-PAA① (Carre) | | 60～80 | 3.5～5 | 86～89 | 100～150 |
| 黄酸(分子量=749) | 0.1 | 杂聚硅氧烷 | 约1 | 20 | 2 | 100 | <10 |
| 可溶染料(无表面活性剂) | 0.5～2 | $\alpha$-$Al_2O_3$(Membralox) | 200 | 20 | 3 | 14～62 | 20～40 |
| 可溶染料(有表面活性剂) | 0.5～2 | $\alpha$-$Al_2O_3$(Membralox) | 200 | 20 | 3 | 96～98 | 60～100 |
| 不溶染料 | 0.5～1 | $\alpha$ $Al_2O_3$(Membralox) | 200 | 20 | 3 | 98 | 100～200 |

① PAA—聚丙烯酸。

置已投产[34]，采用金属氧化物超滤膜（孔径20～40nm），在200～350℃，0.5MPa压力下，进行错流超滤，废油回收膜通量为20～30L/(m²·h)，采用这种工艺回收汽车、摩托车排出的废油，可以减少环境污染，并可产生明显的经济效益。

在化学工业中，无机膜尚可以对工艺原料进行净化处理，如催化剂微粒的脱除。随着无机膜性能及操作条件的改进，无机膜在化工领域中的应用将不断扩大。

## 4. 气体分离与膜催化反应

### 4.1. 气体分离

截至90年代中期，无机膜在气体分离方面的实际应用仅有铀同位素分离一例。气体通过无机膜的扩散机理有多种，但主要有以下四种机理导致气体的分离。

a. Knudsen扩散 当分子与膜孔壁的碰撞机率高于分子之间碰撞机率时，Knudsen扩散占主导地位，这时气体分离因子与分子量的平方根成正比。

b. 表面扩散 通过膜孔壁上的吸附态分子的浓度分布而进行的扩散，这种扩散过程主要受压力、温度和膜表面性质影响，在较低温度和较高压力下，表面扩散占主导地位。根据表面扩散机理可以对不同性质的气体进行分离，其分离因子比Knudsen扩散分离因子大，最高可达5倍左右，但更大的提高已不可能，这是由于吸附量与膜孔壁面的流动是一对矛盾。采用降低膜孔径的方法可有效地提高表面流量。

c. 毛细管凝聚 当温度更低、压力更高，或者分子与膜孔壁面作用力更大时，吸附的物质不断增多，产生毛细冷凝现象，堵塞毛细孔，不凝气体难以通过，这时可凝组分的通量有大幅度的提高，利用这一原理可进行重组分的回收，原料气脱湿以及有机溶剂回收和共沸物质的分离。毛细冷凝机理可产生较高的分离因子，当然必须产生可凝组分才行，这对温度、压力以及体系均有较为严格的限制，并希望膜孔径尽可能小以产生较大的毛细冷凝压力差。

d. 分子筛分效应 这是一种理想的分离历程，由于膜孔的筛分作用，大分子被膜截留，小分子通过，其分离因子可接近无穷。当然这种过程的实现必须有分子大小级别的微孔膜，其渗透性较低，膜必须非常薄才有实际意义，因此超薄型微孔膜是一大发展方向。

致密膜的分离则基于溶解-扩散机理，其分离系数很大，但通量很小。致密无机膜的应用已有数十年的历史，主要是利用钯膜、银膜透氢，但更多的是合金膜，80年代以来，致密膜在膜催化反应中的应用日益增多。

虽然无机膜在气体分离领域中有着广阔的市场，但目前仅有铀同位素分离一个实例，其原因在于无机膜造价较高，多孔膜的分离系数均较低，分子筛膜制备难度大，成本高，尤其是无机材料的特点决定了无机膜组件装填密度小，因此无机膜在气体分离领域目前尚难以与高分子膜竞争。但是，无机膜具有优异的高温稳定性和化学稳定性，这是高分子膜所不能比拟的，在应用开发上必须立足于这一点，才能在技术上具有竞争力，因此无机膜在高温气体分离、腐蚀性气体分离以及反应性气体分离中有着广阔的应用前景。尽管无机膜用于气体分离还有许多技术上的障碍，然而这一领域的研究却在很多实验室里展开，这是因为这一技术的开发不仅在气体分离领域有广阔的市场，而且对于膜催化反应技术的研究至关重要。

### 4.2. 无机膜催化反应

将无机膜与催化反应过程相结合即构成了无机膜催化反应技术。膜催化反应最初成功的例子是采用薄壁钯膜用于乙烯加氢精制以及对加氢选择性要求特别高的合成香料，医药制品与化学试剂等工艺。

相比于传统反应，膜催化反应可以通过打破反应平衡而提高反应的转化率或者通过改变反应路径而增加选择性。膜与反应器结合方式有以下两种形式。

a. 膜是反应区的一个分离元件 这时膜只有分离功能，通过有选择性地将反应产物的部分或全部从反应区移出，从而打破化学平衡的限制，提高了不可逆反应的反应速率，使可逆反应的转化率提高，采用这种结合方式对反应平衡转化率低的反应过程进行了广泛的研究，如环已烷脱氢在钯膜反应器中转化率几近100%，而在同样条件下热力学平衡转化率仅为18.9%。

b. 膜具有催化活性 膜本身是催化剂或者膜是用催化活性物质进行处理而具有催化功能，这种膜催化剂有着常规催化剂难以比拟的优点，它扩散阻力小，温度极易控制，选择性高，能够进行不产生副产物的序贯反应。如果制成的膜具有选择透过功能，可以获得高纯产品，而不需要或减少反应后的分离加工。例如用PbO处理的多孔陶瓷管作反应器，其甲烷氧化偶联制乙烯的$C_2$烃选择性在97%以上[35]。

用于膜反应器的主要膜材料有金属膜和合金膜，多孔金属膜，多孔陶瓷膜，分子筛复合膜，多孔玻璃以及负载型复合膜，其应用情况见表7。

膜反应器的主要类型有如下几种。

(1) 反应促进型膜反应器 这类膜催化反应器主要是由反应器与分离膜组合而成，反应物与产物的分离通过膜在反应过程中同时完成，以促进正向反应或抑制副反应，这类反应多用于催化脱氢反应。例如Wu等[39]开发的用于乙苯脱氢膜反应器，膜具有三明治型的多层氧化铝复合膜，反应产物氢连续从膜透过分离，乙苯转化率比普通填充床反应器提高15%。

(2) 直通双室型膜反应器 这类反应器被膜分隔成

表7　用于膜反应器的主要膜材料

| 分　类 | 代表类型 | 应用举例 |
|---|---|---|
| 多孔金属膜及金属膜 | Pd膜，Pd-Ag，Ni，Rh合金膜 | 水蒸气变换反应[36]，乙烷脱氢[37] |
| 多孔陶瓷膜 | $Al_2O_3$膜，$SiO_2$-$Al_2O_3$膜，$ZrO_2$膜 | 丙烷脱氢[38]，乙苯脱氢[39] |
| 多孔玻璃膜 | $SiO_2$膜，Vycor膜 | 硫化氢脱氢[40] |
| 复合膜 | $SiO_2$改性膜，CVD改性膜 | 脱氢[41] |

室，反应物从膜的一侧通入，加氢后产物离开，氢从另一室加入，通过膜扩散与反应基质结合，因而提高了反应区域氢的浓度，从而有效地提高了反应收率，如采用Pd-Ru膜双室型膜反应器，硝基苯加氢反应由于氢通过膜扩散生成高活性的原子氢参与反应，苯胺产率比常规反应提高100倍左右[42]。

(3) 氧泵型膜催化反应器　涉及氧传递的膜催化反应器的膜材料主要有金属银膜和氧化锆陶瓷膜，也有采用复合氧化膜进行研究的，研究的反应主要有$CO_2$或水的高温热分解，乙烯或乙苯的氧化，氨的氧化及苯甲基和烯丙基化合物催化氧化脱氢二聚等。例如，Nigara和Cales等研究了$CO_2$在$ZrO_2$膜上的高温热分解反应[43]，在2227℃下，$CO_2$有21.5%（摩尔）转化成CO，而常规反应的转化率才有1.2%（摩尔）。

(4) 共轭型膜催化反应器　能够传递氢的膜，在其一侧进行催化脱氢反应，而在另一侧进行催化耗氢反应，两种反应同时进行，称之为共轭型膜催化反应器，同样共轭型膜催化反应器也可适用偶合氧化与还原反应，而从催化工艺和催化技术而言，这类型的膜催化反应器是十分值得重视的。例如在Pd-Ru膜反应器中，一侧进行环己烷脱氢，而另一侧进行苯酚加氢成环己酮[31]，苯酚还原所消耗的氢来自另一侧脱除的氢，在683℃下，苯酚的转化率为39%，环己酮的选择性为95%。

膜催化反应技术将膜科学和技术与反应工程学科结合在一起，展现出广阔的工业应用前景，预计在今后若干年，必将取得技术应用方面的巨大突破，并创出化学工业的新时代。

## 参考文献


[1] Egan, B. E., "Using Inorganic Membranes to Separate Gases: R/D Status Review", Oak Ridge National Laboratory, Report ORNL/TM-11345, 1989.

[2] Charpin, J., Rigny, P. Prof., "1st Intl. Conf. Inorganic Membranes", pp. 1～16, Montpellier, 3～6 July, 1990.

[3] 黄仲涛、温镇杰，化学反应工程与工艺，7(2)，177(1991)。

[4] Julbe, A., Guizard, C., Larbot, A., Cot, L., Giroir Fendler, A., *J. Membrane Sci.*, **77**, 137(1993).

[5] Xu Nanping, Wang Pei, Yang Nanru, "Proc. Third Conf. Inorganic Membranes", 10～14 July, Worcester, USA, 1994.

[6] 王沛、徐南平、时钧，《第二届全国青年化学工程学术研讨会论文集》，166页，广州，1993年。

[7] 王学松，石油化工，**21**，43(1992)。

[8] Hsieh, H. P., Bhave, R. R., Fleming, H. L., *J. Membrane Sci.*, **39**, 221(1988).

[9] Ramesh R. Bhave, "Inorganic Membranes Synthesis, Charateristics and Applications", p. 75, Van Nostr & Reinhold, New York, 1991.

[10] Leenaars, A. F. M., Keizer, K., Burggraaf, A. J., *J. Mater. Sci.*, **19**, 1077(1989).

[11] Zaspalis, V. T., Van Praag, W., Keizer, K., Ross, J. R. H., Burggraaf, A. J., *J. Mater. Sci.*, **27**, 1023(1992).

[12] Leenaars, A. F. M., Burggraaf, A. J., *J. Colloid Interface Sci.*, **105**(1), 27(1985).

[13] Shimizu, Y. K., Matsushita, I. Miura, Yazawa, T., Eguchi, K., 日本精細化工学会学術論文誌, **96**(5), 556(1988).

[14] Busscher, H. J., Uyen, H. M., Kip, G. A., Arends, J., *Colloids & Surface*, **22**, 161(1987).

[15] Vuren, R. J., Bonekamp, V. B. C. et al., in Vincenzini, P. (ed.), "Materials Science Monographs", vol. 38, p. 2235, 1981.

[16] Terpstra, R. A., Bonekamp, B. C., Veringa, H. J., Desalination, 70, 395(1988).

[17] Parlow, D. E., Yoldas, B. E., *J. Non-Crystalline Solids*, **46**, 153(1981).

[18] Leenaars, A. F. M., Burggraaf, A. J., *J. Colloid Interface Sci.*, **105**(1), 27(1985).

[19] Auderson, M. A., Gieselman, M. L., Xu, Q., *J. Membrane Sci.*, **39**, 243(1988).

[20] Larbot, A. A., Tulbe, Guizard, C., L. Cot., *J. Membrane Sci.*, **44**, 289(1989).

[21] Schnabel, R., Vaulont, W., *Desalination*, **24**, 249(1978).

[22] Bennasar, M. & B. Tarodo de la Fuente., *Lait*, **63**, 246(1983).

[23] Merin, V., Daufin, G., "Proc. 1st Intl. Inorganic Membranes", pp. 271～281, 3～6 July, Montpellier, 1990.

[24] Guibaud, J., "Proc. 1st Conf. Inorganic Membrane", pp. 343～348, 3～6 July, Montpellier, 1990.

[25] Tomas, R. L., "Paper Read at the 2nd Intl. Conf. of North American Membrane Society", pp. 1～3, Syracuse, 1988.

[26] Mastsumoto, K., Kawahara, M., Ohya, H., *J. Ferment. Technol.*, **66**(2), 199(1988).

[27] Hoffmann, H., Scheper, T., Schugerl, K., *Chem. Eng.*

*J.*, **34**, 1313(1987).

[28] Clark, W. M., Bansal, A., Sontakke, M., Ma, Y. H., *J. Membrane Sci.*, **55**, 21(1991).

[29] Dumon, S., Barnier, H., *J. Membrane Sci.*, **74**, 289 (1992).

[30] Bourdon, F., Bourbigot, M. M., Faivre, M., *L'Eau Industrie Des Nuisances*, **121**, 35(1988).

[31] Pain, A. T. C., Moulin, M. Fairre, Bourbigot, M. M., Rumeau, M., "Proc. 5th World Filtration Congress", pp. 29~35, Niu, France, 1990.

[32] Soma, C., Rumeau, M., Sergent, C., "Proc. 1st Intl. Conf. Inorganic Membranes", pp. 523~526, 3~6 July, Montpellier, 1990.

[33] Brandon, C. A., US EPA 600/S2-85/139, 1986.

[34] Charpin, J., Rigne, P., "Proc. 1st Intl. Conf. Inorganic Membranes", pp. 1~16, 3~6 July, Montpellier, 1990.

[35] Omata, K. et al., *Appl. Catal.*, **52**, L1~L4(1989).

[36] Kikuchi, E., Wemiya, S., Sato, N., Inoue, H., Ando, H., Matsuda, T., *Chem. Lett.*, **3**, 489(1989).

[37] US 3209406(1966), Pfeffevie, W. C..

[38] GB 8629135(1986), Biffer, J. G. A..

[39] Wu, J. C. S., Gerdes, T. E., Pszczolkowski, Bhave, R. R., Liu, P. K. T., *Separ. Sci. Technol.*, **25** (13~15), 1489(1990).

[40] Kameyama, T., Dokiya, M., Fujishige, M., Yokohawa, H., Fukuda, K., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **20** (1), 97(1981).

[41] Lin, Y. S., De Vries, K. J., Burggraaf, A. J., "Proc. 7th Europ. Conf. on Chemical Vapor Deposition", vol. C5, p. 861, 1989.

[42] Armor, J. N., *Appl. Catal.*, **49**, 1(1989).

[43] Nigara, Y. et al., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **59**, 1997 (1980).

mojishu

# 膜技术 Membrene Technology

王学松　中国科学院大连化学物理研究所


**1. 膜分离技术中的主要传递机制** …… 859
1.1. 溶解-扩散模型 …… 859
1.2. 液体的水力学透过 …… 860
1.3. 孔传递模型 …… 860
1.4. 孔隙开闭学说 …… 861
1.5. 筛分理论 …… 861
1.6. 优先吸附-毛细管流动机制 …… 862
**2. 膜组件的主要形式** …… 864
2.1. 板框式 …… 864
2.1.1. 系紧螺栓式 …… 864
2.1.2. 耐压容器式 …… 864
2.2. 圆管式 …… 864
2.2.1. 内压型单管式 …… 865
2.2.2. 内压型管束式 …… 865
2.2.3. 外压型管式 …… 866
2.3. 螺旋卷式 …… 866
2.4. 中空纤维式 …… 866
2.5. 各种膜组件形式的优缺点 …… 868
**3. 反渗透** …… 868
**4. 超过滤** …… 869
4.1. 基本原理 …… 869
4.2. 超过滤膜 …… 869
4.3. 超过滤装置 …… 869
4.3.1. 薄层流道超过滤膜组件 …… 873
4.3.2. 中空丝型超过滤组件 …… 873
4.4. 经济效益 …… 874
4.5. 中国的发展概况 …… 874
4.6. 应用 …… 875
4.6.1. 淀粉工业废水的处理 …… 875
4.6.2. 显影废水的处理 …… 875
**5. 微孔过滤** …… 876
5.1. 微孔滤膜 …… 876
5.1.1. 主要特征 …… 876
5.1.2. 微孔滤膜的特性测定 …… 876
5.1.3. 微孔滤膜的形态结构 …… 876
5.1.4. 微孔滤膜的截留机理 …… 877
5.2. 微孔过滤装置 …… 878
5.2.1. 板框式过滤装置 …… 878
5.2.2. 折叠筒式过滤组件 …… 878
5.2.3. 针头过滤器 …… 878
5.3. 应用 …… 879
5.3.1. 用于实验室 …… 879
5.3.2. 用于工业生产 …… 879
**6. 气体膜分离** …… 879
6.1. 气体分离膜及分离机制 …… 879
6.1.1. 多孔膜 …… 880
6.1.2. 非多孔膜（均质膜） …… 881
6.1.3. 非对称膜 …… 882
6.2. 气体分离膜的主要特性参数 …… 882
6.3. 应用 …… 883
6.3.1. 由合成氨弛放气中回收氢气 …… 883
6.3.2. 回收有机蒸气 …… 884
6.3.3. 制取富氧空气 …… 884
**7. 渗析** …… 885
7.1. 扩散与渗析 …… 885
7.2. 渗析原理 …… 886
7.3. 渗析膜及其材质 …… 886
7.3.1. 荷电膜 …… 886
7.3.2. 非荷电膜 …… 887
7.4. 渗析膜的表征 …… 887
7.4.1. 溶质透过系数 …… 888
7.4.2. 过滤系数 …… 888
7.4.3. 含水率 …… 889
7.5. 应用 …… 889
7.5.1. 人工肾 …… 889
7.5.2. 从人造丝浆压榨液中回收碱 …… 889
7.5.3. 耐酸铝（alumite）废酸的回收 …… 890
**8. 电渗析** …… 890
**9. 渗透蒸发** …… 891
9.1. 基本原理 …… 891
9.2. 渗透蒸发膜及膜材料的选择 …… 892
9.2.1. 对称均质无孔膜 …… 892

9.2.2. 非对称膜 …… 892
9.2.3. 复合膜 …… 892
9.2.4. 离子交换膜 …… 892
9.3. 渗透蒸发膜的组件结构 …… 892
9.4. 渗透蒸发法过程 …… 893
9.5. 应用 …… 894
9.5.1. 二元近沸点有机溶剂的分离 …… 894
9.5.2. 生产无水乙醇 …… 894
9.5.3. 异丙醇的脱水浓缩 …… 895
**10. 液膜** …… 895
10.1. 液膜的分类 …… 895
10.1.1. 乳化液膜 …… 895
10.1.2. 支撑液膜 …… 896
10.2. 液膜的透过机理 …… 896
10.2.1. 乳化液膜的透过机理 …… 896
10.2.2. 支撑液膜的透过机理 …… 897
10.3. 应用 …… 897
10.3.1. 金属的分离 …… 897
10.3.2. 氨基酸的生成和分离 …… 898
**11. 膜蒸馏** …… 898
11.1. 原理与特征 …… 899
11.2. 膜蒸馏用膜及其性能参数 …… 900
11.3. 膜蒸馏组件 …… 900
11.3.1. 膜组件 …… 900
11.3.2. 各种因素对膜蒸馏通量的影响 …… 900
11.4. 应用 …… 902
11.4.1. 盐水的淡化 …… 902
11.4.2. 甘蔗榨汁液的浓缩 …… 902
**12. 膜传感器** …… 902
12.1. 分类 …… 902
12.2. 原理与结构 …… 903
12.3. 酶膜传感器 …… 904
12.4. 微生物膜传感器 …… 904
12.5. 免疫响应膜传感器 …… 906
12.6. 微型酶薄膜传感器 …… 906
**13. 反应膜** …… 906
13.1. 酶膜生物反应器 …… 906
13.1.1. 基本原理及结构形式 …… 906
13.1.2. 酶固定化膜的制法 …… 907
13.1.3. 应用 …… 908
13.2. 钯膜反应器 …… 908
13.2.1. 钯膜及反应分离原理 …… 908
13.2.2. 支撑钯膜的制备 …… 908
13.2.3. 钯膜反应器的特点 …… 909
13.2.4. 应用 …… 909
**14. 控制释放膜** …… 909
14.1. 控制释放的主要机理 …… 910
14.1.1. 扩散控制体系 …… 910
14.1.2. 溶剂活化体系 …… 911
14.2. 膜式控释制剂的制法 …… 911
14.2.1. 口服微型胶囊 …… 912
14.2.2. 外用透皮膜剂 …… 912
14.3. 控制释放膜的性能评价 …… 912
14.4. 应用 …… 912
**参考文献** …… 913

膜科学技术是20世纪发展起来的边缘科学和高科技，它的功能包括膜分离技术（如溶液和气体的分离等）和非分离膜技术（如能量转换、阻止渗透和反应控制等）。

膜是指能以特定形式限制和传递各种物质的分隔两相的界面。膜可以是气相、液相和固相，或它们的组合；也可以是均相或非均相的，对称型和非对称型的；中性的或荷电的。其厚度可以从0.1μm到几个mm。膜涉及多种物质和多种结构，也涉及各种不同的用途。膜在生产和研究中的使用技术称之为膜技术。

1748年Nollet首次看到水会自发地扩散穿过猪膀胱而进入酒精中，从而发现渗透现象。1854年Graham发现渗析（dialysis）现象，人们才重视了对膜的研究。最初许多生理学家使用的主要是动物膜，直到1864年，Traube才成功地制得历史上第一张人工膜——亚铁氰化铜膜，后来Preffer用这种膜以蔗糖和其他溶液进行了细致的实验，他把渗透压同温度和溶质浓度关联起来。其后由Vanthoff着手，以Preffer的结论为出发点，建立了稀溶液的完整理论。

1953年初，Reid在美国佛罗里达大学首先发现了醋酸纤维素有良好的半透性，令人遗憾的是其水通量非常的小，不能满足要求；与此同时，在加利福尼亚大学工作的Loeb和Sourirajan等人也进行了膜材料的广泛筛选工作，结果也发现了醋酸纤维素具有特异的半透性质。为了改进它的透水性能，他们采用高氯酸镁水溶液为添加剂，经过反复研究和试验，结果终于在1960年首次制成了世界上第一张具有历史意义的高性能非对称整体蒙皮的醋酸纤维素反渗透膜。这一发展激发了工业界和学术界的兴趣，于是反渗透法首先应用于海水与苦咸水的淡化，后来又逐步面向其他的膜过程和应用。这可以说是膜技术的黄金时代（1960～1980年）。

这20年间，膜技术的各个方面，如研究手段、化学与物理构造、成膜工艺、构型与包装、应用等，都取得了

很大进展（见表 1）。截至 90 年代，除了化学构造（需进行无数次的化合和变换）以外，膜工艺领域已臻成熟，但一些增长较快的专用膜的裁制与最佳化还仅仅是开始，并将持续到下一世纪[1]。

膜分离是利用膜的特殊性能和各种分离装置单元使溶液和悬浮液中的某些组分较其他组分更快地透过，从而达到分离、浓缩的目的。目前已工业化的大型膜分离方法有反渗透、超过滤、微孔过膜、气体膜分离、渗析、电渗析、渗透蒸发、液膜等，它们依靠浓度、电位和压力的梯度驱动进行工作。

功能膜是指膜本身具有一定特异性能，如分离、识别、反应、能量转换、导电、发光等，从而使它有可能被开发成具有特殊用途的膜。表 2 为具有代表性的功能膜按功能的分类；表 3、表 4 分别为按推动力和孔径大小对膜的分类。

分离膜和膜分离技术有很高的工业效率和商业价值，已在国民经济的各个领域中发挥越来越重要的作用，研究、开发和应用的发展速度极快。但是在解决某一具体的分离任务时，往往不能由单一的膜过程来解决，而需要综合利用多种分离过程，使之各尽所长，这称为集成膜过程（integrated membrane process）。例如微电子工业用超纯水要综合絮凝、砂滤、微滤、反渗透、离子交换和超滤；用发酵法制无水酒精要用膜反应器、膜蒸馏、反渗透或分馏及渗透蒸发等。

随着膜材料和膜功能的开发，膜分离过程与其他过程相结合正在产生一系列新的杂化膜过程（hybrid

**表 1　膜技术黄金时代（1960～1980 年）的一些重大进展**

| 方　面 | 进　　展 | 日期或期间 | 当时的重要意义 |
|---|---|---|---|
| 应用 | 血液透析 | 1965～1975 | 最高容积的膜应用 |
| | HF（反渗透）脱盐和水的净化 | 1967～1980 | 可以代替蒸馏的廉价方法 |
| | ED（电渗析）用于氯-碱电解槽中 | 1970～1980 | 在 $NaOH/Cl_2$ 产品费用中降低了能量消耗 |
| | UF（超过滤）电泳漆回收 | 1972 | 节约成本并控制污染 |
| | MF（微孔过滤）药品和 LVPs（大容积非胃肠道）的消毒（灭菌） | 1970～1980 | 热敏溶液的有效消毒 |
| | MF 在电子工业中从溶剂和腐蚀性流体里去除微粒 | 1975～1980 | 提高电镀元件的收率 |
| | 气体分离 | 1980 | 潜在的有效气体分离法 |
| | 控制释放 | 1980 | 药品、除草剂等的稳定释放 |
| | 遗传工程 | 1980 | 对微生物培养和产品分离的方便框架 |
| 聚合物膜 | 凝胶渗透色谱（GPC） | 1960 | 分子量分布 MWD 的常规研究 |
| 研究工具膜 | 扫描电子显微镜（SEM） | 1965 | 近于胶体粒子的形态学 |
| 形成过程 | 湿法制蒙皮膜 | 1960 | 反渗透膜实用化，是当时引人注目的关键大事 |
| | 辐射轨迹膜 | 1963 | 唯一商品化的膜为圆柱状孔隙 |
| | 薄膜（复合体） | 1971 | 用于高性能的皮层与底层分离最佳化 |
| | 凝胶纺丝法制中空纤维 | 1971 | HF 与透析中空纤维 |
| | 湿式纺丝法制中空纤维 | 1971 | HF 与 UF 中空纤维 |
| | 干法制蒙皮膜 | 1972 | 易操纵，干湿可逆性 |
| | 熔融/水解法制全氟化离子型离聚物 | 1972 | $NaOH/Cl_2$ 生产中可以节能 |
| | 微孔拉伸的聚丙烯 | 1974 | 耐溶剂的 MF 膜 |
| | 微孔拉伸的聚四氟乙烯 | 1976 | 最耐溶剂的 MF 膜 |
| | 干式纺丝法制中空纤维 | 1978～1980 | 经济地生产透析 MF 和 UF 纤维 |
| | 热倒相过程 | 1980 | 首次倒相法制聚丙烯膜，用于 MF 和控制释放 |
| 化学构造 | 非纤维素均聚合物膜 | 1963～1980 | 具有优异的力学性能、耐热和对环境稳定性 |
| | 共混膜 | 1965～1980 | 经济地代替共聚合物膜 |
| | 离子型聚合物膜 | 1970～1980 | 具有超高特性 |
| | 共聚合物膜 | 1970～1980 | 裁制的聚合物 |
| | 可交联的热塑性聚合物 | 1970～1980 | 为提高稳定性的混杂热塑/热固膜 |
| | 界面薄膜缩聚物 | 1980 | 由单体现场形成的高性能薄膜 |
| 物理构造 | 整体蒙皮的超凝胶体 | 1960 | 第一个实用的 HF 膜 |

表2 功能膜分类

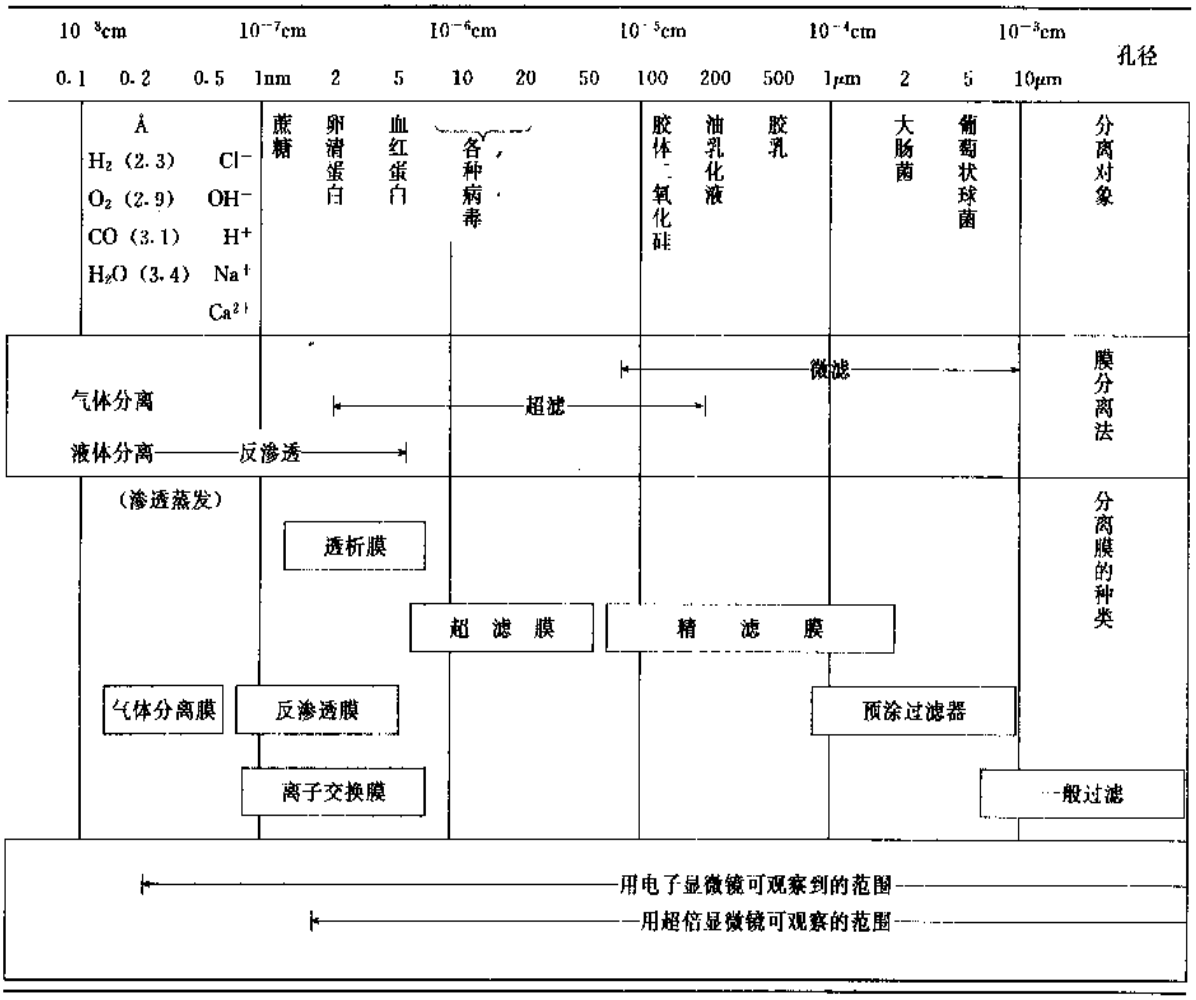
| 膜分类 | 膜功能 | 驱动力 | 能量转换 | 用途 |
|---|---|---|---|---|
| 分离膜 | 液体分离<br>气体分离<br>离子交换<br>离子输送 | 压力差<br>压力差<br>电位差<br>电位差 | | 海水淡化、纯水、超纯水制备<br>有机溶剂分离和浓缩，富氧、高氧制备，氮氧分离，生物活化物质的分离和浓缩等 |
| 渗透膜 | 调节渗透速率<br>阻止渗透 | 溶度、浓度差<br>溶度差 | | 控制释放<br>包装、涂层 |
| 生物膜 | 物质识别（传感膜）<br>分离透过<br>反应分离透过 | 浓度差<br>压力、浓度差<br>催化、压力差<br>浓度差 | 化学能→电能 | 传感器<br>生物反应器（固定化酶膜、固定化细胞膜、固定化微生物膜）<br>人工肾、血液透析、血浆分离、人工肺，人工皮肺 |
| 能量转化膜 | 浓差能量转化<br>光能转化<br>光转化膜<br>光电膜<br>光感应膜<br>机械能转化（压电膜）<br>电能转化<br>发光膜<br>导电膜<br>热能转化（热电膜） | 浓度差<br>光能<br><br><br><br>机械能<br>电能<br><br><br>热能 | 化学能→机械能，电能<br><br>光能→化学能<br>光能→电能<br>光能→机械能，热能<br>机械能→电能<br><br>电能→光能<br><br>热能→电能 | 利用浓差发电或转变为机械能<br><br>光合成、光分解、光电池<br>光控制、信息转换<br>反应控制 |

表3 按推动力对功能高分子膜的分类

| 膜系统 / 推动力 | 膜过程 | 功能膜 | 膜形态 | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | 均质 | 非对称 | 复合 |
| 压力差 | 反渗透 | 反渗透膜 | | ○ | ○ |
| | 超过滤 | 超过滤膜 | | ○ | ○ |
| | 微滤 | 微孔滤膜 | ○ | ○ | |
| | 气体分离 | 气体分离膜 | ○ | ○ | ○ |
| 电位差 | 电渗析 | 离子交换膜 | ○ | | |
| 浓度差 | 渗析 | 非对称或离子交换膜 | | ○ | |
| 浓度差 | 控制释放 | 微孔膜 | ○ | | |
| 浓度差（分压差） | 渗透蒸发 | 渗透蒸发膜 | ○ | ○ | ○ |
| 浓度差+化学反应 | 液膜 | 乳化或支撑液膜 | ○ | | |
| 浓度差+化学反应 | 膜传感器 | 微孔或酶等固定化膜 | ○ | | |
| 化学反应 | 反应膜 | 催化剂等固定化膜 | ○ | | |
| 温度差 | 膜蒸馏 | 微孔膜 | ○ | | |

membrane process)。如膜分相、膜萃取、膜蒸馏、膜生物反应器（酶-膜反应器）、膜催化（反应），最近又有亲和超滤、冷冻过滤(cryofiltration)用于稀水溶液浓缩、选择沉淀过滤等。其中膜催化由于在催化反应同时分离出反应产生的气体，如乙苯脱氢制苯乙烯，甲醇脱氢制甲醛，酯化反应及苯酚丙酮缩合时的脱水，使化学反应平衡右移，从而大幅度提高产率。本条目主要介绍膜分离技术，并兼顾非分离膜的一些其他内容。

表 4　各种分离膜根据孔径不同的分类




注：1Å＝0.1nm。

## 1.　膜分离技术中的主要传递机制

溶剂或溶质通过膜的传递，根据膜的构造和性质不同，其机制也不相同。任一组分通过膜的传递，都受该组分横跨该膜的自由能差或化学位差所推动。这些推动力可能是位于膜的上游侧和下游侧之间的压力差、浓度差、电位差或这些因素相结合的结果产生的。

通常，可以把透过物通过膜的传递能力用下列渗透系数 $P$ 来表征，即：

$$P=\frac{Jl}{\Delta\phi} \tag{1}$$

式中　$J$——透过物通量（水相，$cm^3/(cm^2\cdot h)$；气相，$cm^3$ (STP) / $(cm^2\cdot s)$)；

$l$——膜的厚度，cm；

$\Delta\phi$——推动力。上游和下游侧流体相之间的水力学压力差、分压差、浓度差或电位差等。

### 1.1.　溶解-扩散模型[2]

一种组分通过膜传递的主要步骤是在膜的上游表面，透过物分子溶解进入膜内，然后依靠分子扩散，沿其浓度梯度到达膜的下游侧表面。并被蒸发或溶解而进入相邻的流体相中，这就是所谓的溶解-扩散模型。这一机制仅对物质通过致密膜或非对称膜的致密皮层有效。由于在膜表面和相邻的流体相之间将发生渗透剂组分的热力学平衡分配。于是，由式 (1) 所定义的渗透系数将变成透过物通过膜的热力学分配系数和分子扩散系数的乘积。

Fick 第一定律可用来解释上述膜中的分子扩散。这里组分 1 的通量式可被改写成能用于二元体系的式 (2)[3]。

$$n_1=-\rho D_{12}\nabla\omega_1+\omega_1(n_1+n_2) \tag{2}$$

式中　$\omega_1$——组分 1 的质量分数，% (重量)；

$\rho$——混合物的密度，$g/cm^3$；

$D_{12}$——二元体系的扩散系数，$cm^2/s$；

$n_1$，$n_2$——组分 1，2 的质量流速，g/s。

式右方的第二项是一个参考系统项 (frame of reference term)[4]，在某些场合还相当重要。当组分 2 是膜

时，$n_2=0$（即 $x$ 向单向传递），于是式（2）将变成：

$$n_1=-\frac{\rho D_{12}}{1-\omega_1}\frac{\mathrm{d}\omega_1}{\mathrm{d}x} \quad (3)$$

当组分1的质量分数远远小于1时，式（3）被改写成更简化的式（4）：

$$n_1=-\rho D_{12}\frac{\mathrm{d}\omega_1}{\mathrm{d}x}=-D_{12}\frac{\mathrm{d}\rho_1}{\mathrm{d}x} \quad (4)$$

## 1.2. 液体的水力学透过

液体通过致密膜的水力学强制渗透，可以按溶解-扩散机制进行[5~7]。图1的上图表示邻接于一多孔支撑板的膜，它能自由传递液体组分1，当施加一个压力差 $p_0-p_l$ 时，液体1通过膜的通量可表成下式：

$$J_1=K(p_0-p_l)/l \quad (5)$$

式中 $J_1$——组分1的渗透速率，$cm^3/(cm^2\cdot s)$；

$p_0$，$p_l$——分别为水相的上游和下游压力，kPa；

$K$——水力学渗透系数，$cm^3\cdot cm/(cm^2\cdot s\cdot kPa)$；

$l$——膜的厚度，cm。

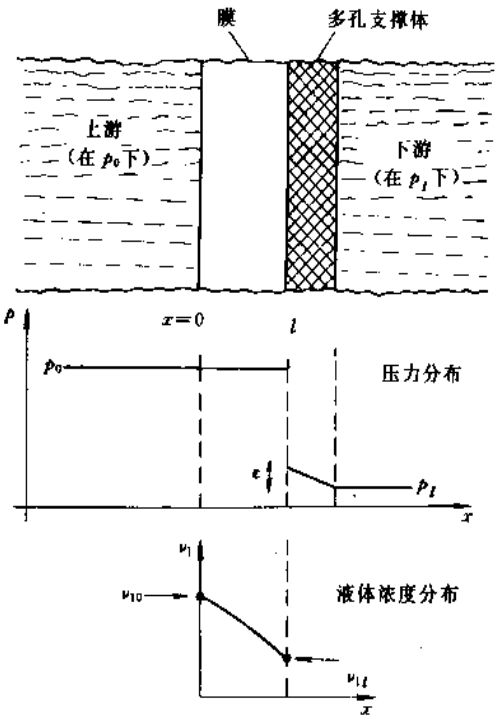



图1 水力学透过膜的图解示意

在这里，膜的内部压力是均匀的 $p_0$。然而，压力差却使膜中形成一个组分1的浓度梯度。由热力学分析表明：在上游表面处的膜中，组分1的体积分数是 $\nu_{10}$，其平衡值为 $\nu_1^*$；而在下游表面处1的体积分数则被降为 $\nu_{1l}$。这种下降是因 $x=l$ 处膜与液相之间的压力差所致，结果降低了组分1在膜相中的活度 $a_{1l}^m$。

$$a_{1l}^m=a_{1l}^l\exp[-(p_0-p_l)V_1/RT] \quad (6)$$

结合吸着等温线 $\nu_1=f(a_1)$，就可以采用式（6）计算出 $\nu_{1l}$。

如果把式（3）改写成体积通量和体积分数：

$$J_1=-\frac{D}{(1-\nu_1)}\frac{\mathrm{d}\nu_1}{\mathrm{d}x} \quad (7)$$

可在 $D$ 为常数的条件下进行简单地积分，以使通量同浓度差（$\nu_{10}-\nu_{1l}$）相关起来。

这里比较麻烦的是式（7）分母中的（$1-\nu_1$）项，不过假设差值不大，可以写成：

$$J_1=\frac{D}{(1-\nu_1^*)}\frac{(\nu_1^*-\nu_{1l})}{l} \quad (8)$$

差值小意味式（5）中的 $K$ 不取决于（$p_0-p_l$），因而在这个区间内，水力学渗透系数可被写成：

$$K=\frac{DV_1\nu_1^*}{RT(1-\nu_1^*)\left(\frac{\partial\ln a_1}{\partial\ln\nu_1}\right)} \quad (9)$$

式中 $D$——相互（mutual）扩散系数；

$V_1$——液体1的摩尔体积。

分母中的导函数是一热力学参数，它可由吸着等温线被算出。通常由下：

$$D=D_1\left(\frac{\partial\ln a_1}{\partial\ln\nu_1}\right) \quad (10)$$

于是式（9）可改写为：

$$K=\frac{D_1V_1\nu_1^*}{RT(1-\nu_1^*)} \quad (11)$$

其中 $D_1$ 取决于因液体透过导致聚合物膜的膨胀度。

## 1.3. 孔传递模型

对于一种在单位面积上具有 $n$ 个均匀圆柱孔的膜，其流体的质量通量可以用 Hagen-Poiseuille 关系[3,8]表示（假设雷诺数小于2100）：

$$J=n\rho\frac{\pi r^4}{8\mu l}(p_0-p_l) \quad (12)$$

式中 $r$——孔半径；

$\mu$——流体粘度；

$\rho$——流体密度［对气体可取在平均压力（$p_0+p_l$）/2下］。

基于体积通量的水力学渗透系数为：

$$K=n\pi r^4/8\mu=\varepsilon r^2/8\mu \quad (13)$$

对复杂孔结构的膜可采用下列 Darcy 定律：

$$J=\frac{K}{\mu}\frac{(p_0-p_l)}{l} \quad (14)$$

流过这种类型膜时，一般没有组分分离，除非某一组

分由于大小或电荷原因被孔物理地排斥。

当流体是气体，其平均自由行程多半大于孔的直径。在这种情况下，气体分子主要是和孔壁碰撞而不是相互间的碰撞，因而传递是 Knudsen 型[9]的而不是 Poiseuille 型流。根据动力学理论，在 Knudsen 状态下，气体通过一条长圆柱毛细管时的摩尔速率可表成：

$$\text{摩尔速率}=\frac{8\pi r^3}{3\ (2\pi RMT)^{1/2}}\frac{(p_0-p_1)}{l} \tag{15}$$

对于其他的孔几何形态也可建立类似的关系。例如对多孔膜，通常可表成下式：

$$\frac{\text{气体流的摩尔速率}}{\text{孔的截面积}}=\frac{G}{(2\pi RMT)^{1/2}}\left(\frac{(p_0-p_1)}{l}\right) \tag{16}$$

式中　$G$——与孔几何形态相关的系数；

$M$——气体的分子量。

这些关系可以被改写成扩散公式的形式，经积分后则得下列对气体组分 $i$ 的渗透速率公式：

$$J_i=D_{Ki}\frac{\Delta C_i}{l}=\frac{D_{Ki}}{RT}\frac{\Delta p_i}{l} \tag{17}$$

在微孔膜中组分 $i$ 的 Knudsen 扩散系数可以被写成内含平均孔半径、曲度系数和空隙率的下列模型公式：

$$D_{Ki}=k\frac{\bar{r}\varepsilon}{\tau}\sqrt{\frac{T}{M_i}} \tag{18}$$

对于多组分气体来说，因为此时的碰撞主要是和孔壁而不是气体分子相互。由此从这个机制可以得出：组分的分离是由于分子量差导致的。理想的基于摩尔分数的分离系数可由式 (19)，(20) 给出如下：

$$\alpha_{12}=\frac{(y_{i1}/y_{i0})}{(y_{i2}/y_{i0})} \tag{19}$$

$$\therefore\quad \alpha_{12}=\sqrt{\frac{M_2}{M_1}} \tag{20}$$

此原理已被用来实现气体的分离。

## 1.4. 孔隙开闭学说[10]

此学说认为在膜里没有固定的连续孔道。所谓渗透性只不过是由于聚合物的链经常振动而在不同时间和空间内渗透性的平均值而已。

如图 2 所示，当离子 a 在一个周期的时间里若能前进 $\Delta y_s$ 以上，就可前进；若不超过 $\Delta y_s$ 就后退到原处。该学说认为聚合物的链在未受压力时只是无秩序的布朗运动，一旦受压就产生振动。由于通过膜的流动而损失的一部分机械能转化为聚合物链的热运动，于是就变成如图 2 那样有秩序的振动。随着压力的增高，吸收的能量变大，聚合物链的振动次数就增加。振动次数增加，聚合物链之间的距离将缩短，离子通过就变得困难。做为离子的迁移，此学说认为是由于同水流动的偶合及扩散跳动的结果。扩散跳动的分布函数如下式所示：

$$N/N_0=\exp(-y/\lambda_s) \tag{21}$$

式中　$N$——在距离为 $y$ 的上部扩散跳动的次数；

$N_0$——1s 内扩散跳动的次数；

$\lambda_s$——标准扩散跳动长度。

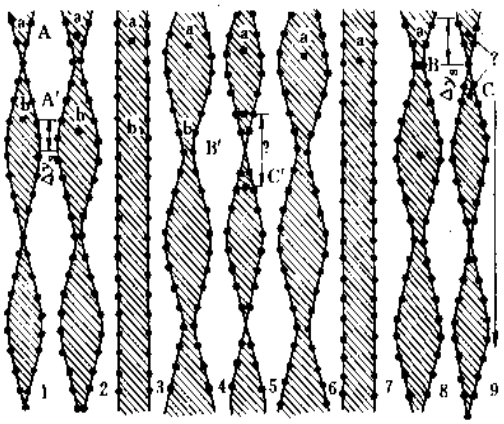



图 2　振动模型（由 1 到 9 表示一周期）

对于为了越过障壁所必需的最小长度 ($\Delta y_m$)，要考虑与水偶合带来的离子迁移问题，因为只有移动一定距离以上才能构成离子的流动。如此，根据离子透过率 ($P$) 的计算结果得到了下式：

$$P=\frac{D't_0^2}{2t_w\lambda_s^2}\exp\left(-\frac{\Delta y_m}{\lambda_s}\right) \tag{22}$$

式中　$D'$——扩散系数，$D'=N_0\lambda_s^2$；

$t_w$——孔开闭一个周期的时间；

$t_0$——在一周期中孔张开的时间。

## 1.5. 筛分理论[11]

此理论已被广泛用来形象地解析膜分离机理，它主要是把膜的表面看成具有无数微孔，正是这些实际存在的不同孔径的孔眼像筛子一样截留住直径相应大于它们的溶质和颗粒，从而达到了分离的目的。

图 3 展示了各种渗透膜的大体孔径范围和它们的截留物及其分子量截留区段。

图 4 为各种渗透膜对不同大小的物质的截留功能示意[12,13]。

一般来讲，反渗透主要是截留无机盐类那样的小分子而超过滤则是从溶剂和小分子溶质中将比较大的溶质分子和微粒筛分出来[14]。由于前者的溶质是小分子而渗透压比较高，所以为了使溶剂透过必须施加高压。至于后者，由于所处理的是高分子溶液，即使溶质浓度再高，因为渗透压比较低，所以可以在低压下进行超滤。两者不仅所用膜的性能有差异，在装置和操作上也有所不同。

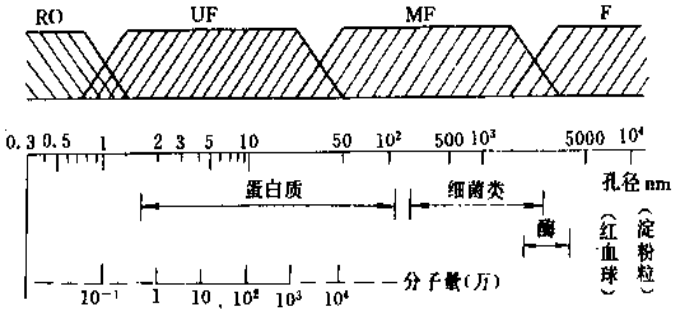



图 3 各种渗透膜的截留区段

RO—反渗透；UF—超过滤；MF—微孔过滤；F—过滤

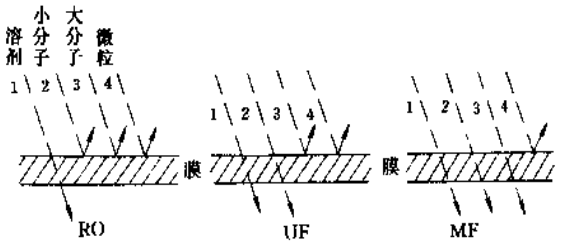



图 4 各种渗透膜对不同物质的截留示意

应当指出的是不能绝对地说膜孔径的大小是物料分离的唯一支配因素，因为有时膜材质表面的化学特性起到了决定性的截留作用[15]。譬如有些膜的孔径既比溶剂分子大、又比溶质分子大，本应不存在截留功能，但令人意外的是它却仍具有明显的分离效果。

所以，比较全面一些的解释应该说，在膜分离过程中，膜的孔径大小和膜表面的化学特性等分别起着不同的截留作用。Sourirajan 博士曾指出："不能简单地分析超滤现象，孔结构是重要因素，但不是唯一因素，另一重要因素是膜表面的化学性质"[16]。

## 1.6. 优先吸附-毛细管流动机制[12]

优先吸附-毛细管流动机制 (preferential sorption-capillary flow mechanism) 主要是由 Sourirajan 提出来的。他认为在膜与溶液接触的界面上存在一种纯水层，其理论依据是下面的吉布斯 (Gibbs) 吸附方程：

$$\Gamma=-\frac{1}{RT}\left[\frac{\partial \sigma_0}{\partial \ln a_0}\right]_{T\cdot A} \tag{23}$$

式中 $\Gamma$——在单位界面上的溶质吸附量，mol/cm²；

$\sigma_0$——溶液的表面张力，mN/m (dyn/cm)；

$a_0$——溶质的活度；

$R$——气体常数，cal/ (mol·K)；

$T$——热力学温度，K；

$A$——溶液-膜的界面面积，cm²。

如图 5 所示，水溶液是与具有微孔的薄膜互相接触。由于膜的化学性质使它对水溶液中的溶质具有排斥作用，结果靠近膜表面的浓度梯度急剧下降，从而在溶液-膜的界面上将形成一层被膜吸附的纯水层。反渗透就是在压力存在下使纯水不断通过膜上的毛细孔渗出。

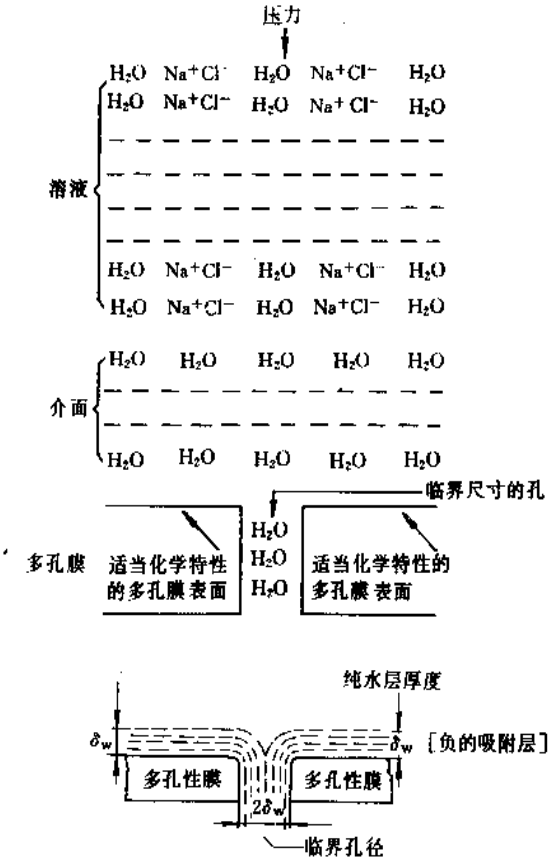



图 5 优先吸附-毛细管流动机制示意

纯水层的厚度，通常可由下式求得：

$$\delta_w = -\frac{1000a'}{2RT}\left[\frac{\partial\sigma_0}{\partial\,(a'm_0)}\right]_{T,A} \qquad (24)$$

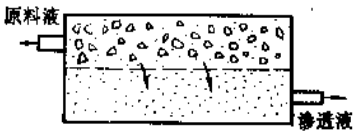
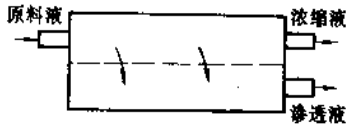
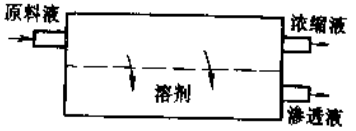
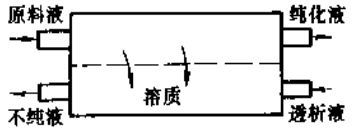
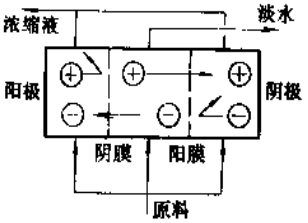
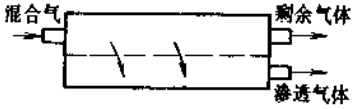
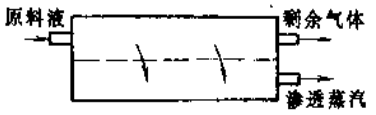
式中　$\delta_w$——纯水层的厚度，cm；

$a'$——溶液中盐的活度系数；

$m_0$——溶液的质量摩尔浓度，mol/kg $H_2O$。

根据这个模型、膜孔径的大小最好是纯水层厚度 $\delta_w$ 的两倍（称之为临界直径）。如果孔径大于 $2\delta_w$，那么在微孔的中心将出现一个直径为孔径 $2\delta_w$ 的溶液流，从而使溶质也乘虚而出，导致脱盐率下降。反之，如果孔径小于 $2\delta_w$，虽然分离功能达到最大，但渗透性能却下降。

表 5　主要膜过程的概念示意及其特征[16a]

| 过程 | 概　念　示　意 | 膜类型 | 推动力 | 透过物质 | 被截留物质 |
|---|---|---|---|---|---|
| 微过滤 |  | 多孔膜<br>非对称膜 | 压力差<br>(0.01～0.2MPa) | 水，溶剂、溶解成分，胶体 | 悬浮物质(胶体，细菌)各种微粒 |
| 超过滤 |  | 非对称膜 | 压力差<br>(0.1～1MPa) | 溶剂和离子及小分子(分子量<1000) | 生物制品、胶体及各类大分子(分子量1000～300000) |
| 反渗透 |  | 非对称膜<br>复合膜 | 压力差<br>(1～7MPa) | 水 | 全部悬浮物，溶解物和胶体 |
| 透析 |  | 非对称膜<br>离子交换膜 | 浓度差 | 离子，低分子量有机质，酸，碱 | 分子量大于 1000 的溶解物和悬浮物 |
| 电渗析 |  | 离子交换膜 | 电位差 | 离子 | 所有非解离和大分子颗粒 |
| 气体分离 |  | 均质膜<br>复合膜 | 压力差<br>(0.1～15MPa) | 气体 | 不易和不可渗透气体 |
| 渗透气体 |  | 均质膜<br>复合膜 | 浓度差 | 易渗物 | 难渗物 |

由上说明，膜材质的亲水性质和膜中孔隙直径的大小非常重要。

表5为主要膜过程的概念示意及其特征。

## 2. 膜组件的主要形式

各种膜分离装置主要包括膜分离器、泵、过滤器、阀、仪表及管路等。膜分离器是将膜以某种形式组装在一个基本单元设备内，然后在外界驱动力作用下能实现对混合物中各组分分离的器件。膜分离器又称为膜组件(module)。在膜分离的工业装置中，根据生产需要，可设置数个至数千个膜组件。

工业上常用的膜组件形式主要有：

(1) 板框式，(2) 圆管式，(3) 螺旋卷式，(4) 中空纤维式等4种类型。

经验证明，一种性能良好的膜组件应具备以下条件[12]：

(1) 对膜能提供足够的机械支撑并可使高压原料液(气)和低压透过液(气)严格分开；

(2) 在能耗最小的条件下，使原料液(气)在膜面上的流动状态均匀合理，以减少浓差极化；

(3) 具有尽可能高的装填密度(即单位体积的膜组件中填充较多的有效膜面积)并使膜的安装和更换方便；

(4) 装置牢固、安全可靠、价格低廉和容易维护。

下面主要以反渗透法淡化(脱盐)咸水为例，分别介绍上述四种主要膜组件形式的内部结构和流体在其中的流动方式等。

### 2.1. 板框式

板框式膜组件是膜分离历史上最早问世的一种膜组件形式。与管式、螺旋卷式及中空纤维式等膜组件相比，板框式膜组件的最大特点是构造比较简单而且可以单独更换膜片。这不仅有利于降低设备投资和运行成本，而且还可作为试验机将各种膜样品同时安装在一起进行性能检测。此外，由于原料液流道的断面积可以适当增大，压降较小，线速度可高达1～5m/s。而且不易被纤维屑等异物堵塞。为了促进板框式膜组件的湍流效果，有些厂家将原液导流板的表面设计成各式凹凸或波纹结构或在膜面配置筛网等物。

#### 2.1.1. 系紧螺栓式[12]

如图6所示，系紧螺栓式膜组件是先由圆型承压板、多孔支撑板和膜经粘结密封构成脱盐板，再将一定数量的这种脱盐板多层堆积起来，用O形密封圈，最后用上、下头盖(法兰)以系紧螺栓固定组成而得。原水由上盖进口流经脱盐板的分配孔，在诸多脱盐板的膜面上逐层流动，最后从下盖的出口流出。透过膜的淡水则流经多孔支撑板后，于承压板的侧面管口处被导出。

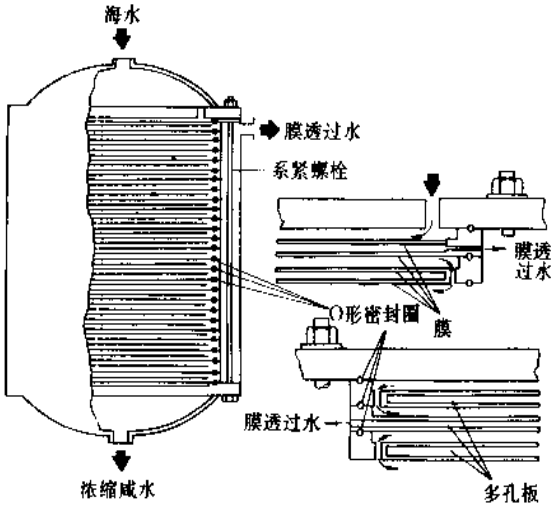



图6 系紧螺栓式板框式膜组件

承压板由耐压、耐腐蚀材料如环氧-酚醛玻璃钢模压制成，或由不锈钢、铜材等制成。

支撑材料的材质可选用各种工程塑料、金属烧结板，也可选用带有沟槽的模压酚醛板等非多孔材料。其主要作用是支撑膜和为淡水提供通道。

#### 2.1.2. 耐压容器式

耐压容器式膜组件主要是把多层脱盐板堆积组装后，放入耐压容器中而成。原水从容器的一端进入，浓水由容器的另一端排出。容器内的大量脱盐板是根据设计要求串、并联相结合，其板数是从进口到出口依次递减，以保持原水流速变化不大而减轻浓差极化现象。

系紧螺栓式结构简单、紧凑、安装拆卸及更换膜均较方便。缺点是对承压板材的强度要求较高，由于板需要加厚，因而膜的填充密度较小。耐压容器式靠容器承受压力，对板材的要求较低，可做得很薄，从而膜的填充密度较大，缺点是安装、检修和换膜等均十分不便。

为了改善膜表面上原水的流动状态，降低浓差极化，上述两种形式的膜组件均可设置导流板。

板框式膜组件由于缺点较多(特别是装填密度较小)，在工业上已较少使用。但丹麦的De Danske Sukkerfabrikker公司首创的以DDS型为代表的某些板框式膜组件，由于结构设计巧妙，迄今仍在世界范围内，特别是在欧洲被广泛应用[17]。

图7为DDS板框式膜组件中20～40型的内部结构示意[18]。

### 2.2. 圆管式

圆管式膜组件最早应用于1961年。其结构主要是把

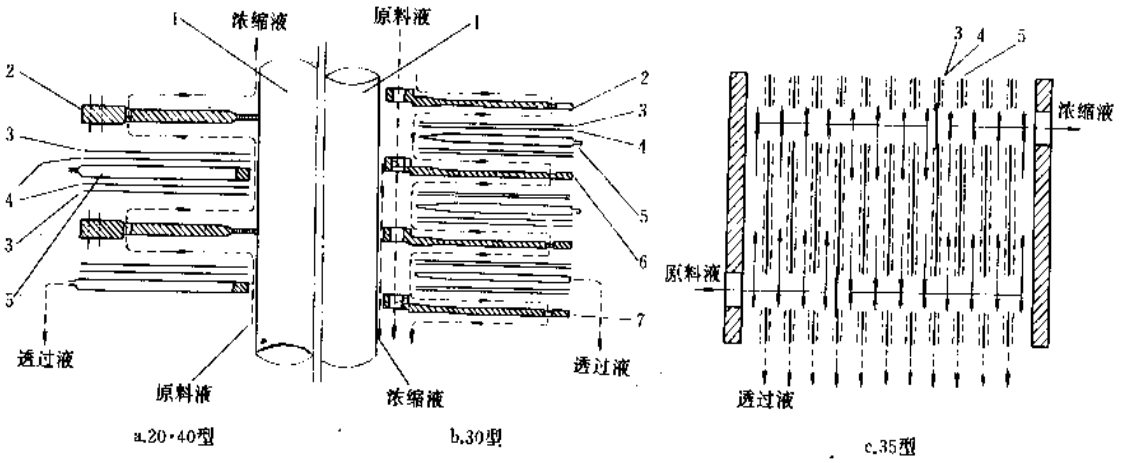



图 7　DDS 板框式膜组件的断面图

1—中央螺栓；2—框；3—膜；4—滤纸；5—板；

6—浓缩液导出板；7—原料液输入板

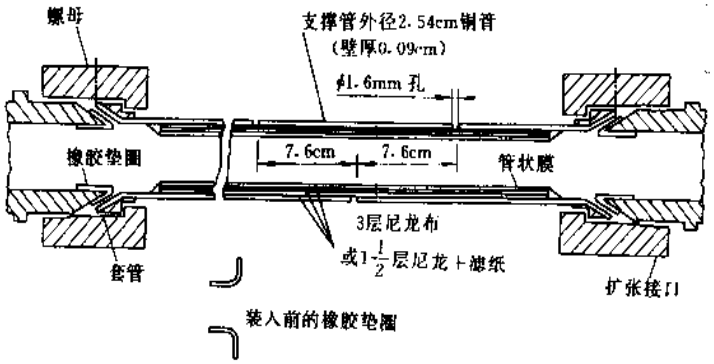



图 8　内压型单管式反渗透膜组件

膜和支撑体均制成管状，两者装在一起；或者将膜直接刮制在支撑管内（或管外），再将一定数量的膜管以一定方式联成一体而组成，其外形极类似列管式换热器。

圆管式膜组件的形式较多，按其联结方式可分为单管式和管束式；按其作用方式又可分为内压型管式和外压型管式。

### 2.2.1.　内压型单管式

图 8 为内压型单管式反渗透膜组件的结构示意图。其中膜管裹以尼龙布、滤纸一类的支撑材料并被装入耐压管内。膜管的末端被做成喇叭形，然后以橡皮垫圈密封。原水由管式组件的一端流入，于另一端流出。淡水透过膜后，于支撑体中汇集，再由耐压管上的细孔中流出。许多这种管式组件被并联或串联组成单管式反渗透组件。为了进一步提高膜的装填密度，也可采用同心套管式组装方式。

### 2.2.2.　内压型管束式

其结构如图 9 所示。这是在多孔性耐压管内壁上直接喷注成膜，再把许多耐压膜管装配成相连的管束，然后把管束装置在一个大的收集管内，构成管束式淡化装置。原水由装配端的进口流入，经耐压管内壁的膜管，于另一端流出，淡水透过膜后由收集管汇集。

还有一种树脂粘结砂芯支撑管，膜直接在砂芯孔内塑成。砂芯既起支撑作用，也起集水作用。为了防止原水进入渗透水中，可采用新的化学张膜法，将膜管密封固定在砂芯的端部表面上确保不漏（参见图 10）。

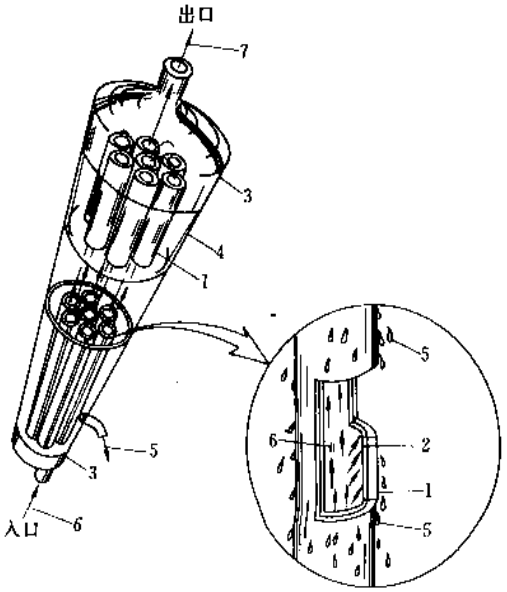



图 9 内压型管束式反渗透膜组件
1—玻璃纤维管；2—反渗透膜；3—末端配件；
4—PVC 淡化水搜集外套；5—淡化水；
6—供给原水；7—浓缩水

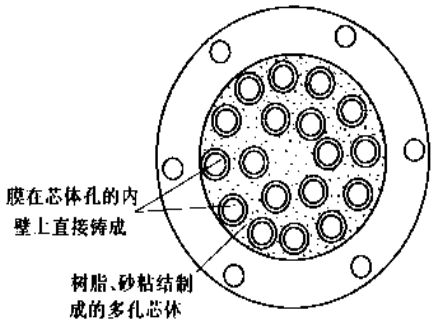



图 10 树脂粘结砂芯管膜支撑体的端部平面图

### 2.2.3. 外压型管式

与内压型管式相反，分离膜是被刮制在管的外表面上。水的透过方向是由管外向管内。

外压型管式装置早期因流动状态不好，单位体积的透水流量小，且需耐高压容器，采用者不多。后来改用了小口径细管（直径约 0.15～0.6cm）和某些新工艺，提高了膜的装填密度，增大了单位体积的透水流量，且膜的装拆更换较易，膜更能耐高压和抗较大的压力变化，因而，该种形式有了发展。

管式膜组件中的耐压管的直径一般在 0.6～2.5cm 之间。其材料常用多孔性玻璃纤维环氧树脂增强管或多孔性陶瓷管；非多孔性但钻有小孔眼（直径约 0.16cm）或表面具有淡水汇集槽的增强塑料管、不锈钢管或铜管。

管式组件中的接头和密封是一个关键问题。单管式用 U 形管联接，采用喇叭口形，再用“O”形环进行密封。管束式的联接主要靠管板和带螺栓的盖，管板上配有装管的管口，盖内有匹配好的进出口和适当的密封元件。

影响管式组件成本的主要水力学参数是：管径、进口流速、回收率、原水浓度、操作压力和速度比（管出口与进口的流速比）等。

管式组件的优点是：流动状态好，流速易控制。安装、拆卸、换膜和维修均较方便。而且能够处理含有悬浮固体的溶液。同时，机械清除杂质也较容易。此外，合适的流动状态可以防止浓差极化和污染。

管式膜组件的不足之处是：与平板膜比较，管膜的制备条件较难控制。其次，单位体积内有效膜面积较低。此外，管口的密封也比较困难。

## 2.3. 螺旋卷式

螺旋卷式（简称卷式）膜组件主要是由美国 Gulf General Atomic（GGA）公司于 1964 年开发研制成功。它的结构是由中间为多孔支撑材料，两边是膜的“双层结构”装配组成的。其中 3 个边沿被密封而粘结成膜袋状，另一个开放的边沿与一根多孔中心产品水收集管（集水管）连接，在膜袋外部的原水侧再垫一层网眼型间隔材料（隔网），也就是把膜-多孔支撑体-原水侧隔网依次迭合，绕中心集水管紧密地卷在一起，形成一个膜卷（或称膜元件），再装进圆柱型压力容器里，构成一个螺旋卷式膜组件（见图 11）。

在实际应用中，通常是把几个膜元件的中心管密封串联起来，再安装到压力容器中，组成一个单元。原料液（原液）及浓缩液沿着与中心管平行的方向在隔网中流动，浓缩液由压力容器的另一端引出。透过液（产品水）则沿着螺旋方向在两层膜间（膜袋内）的多孔支撑体中流动，最后汇集到中心集水管中而被导出（见图 12）。

影响螺旋卷式装置成本的主要水力学参数是原液浓度、进口流速、回收率、操作压力和隔网的厚度等。

螺卷式膜装置的主要优点是结构紧凑、单位体积内的有效膜面积大（830～1660$m^2/m^3$）。缺点是当原液中含有悬浮固体时使用有困难；此外，透过侧的支撑材料较难满足要求，不易密封，同时膜组件的制作工艺复杂、要求高，尤其用于高压操作时难度更大。

## 2.4. 中空纤维式

中空纤维膜最早是由美国 Dow 化学公司开发成功，采用醋酸纤维素为原料，并在工业上得到应用。50 年代末，Du Pont 公司也开展了这方面的研制工作，并于 1967 年提出了以尼龙 66 为膜原料的 B-5 permasep 渗透器。

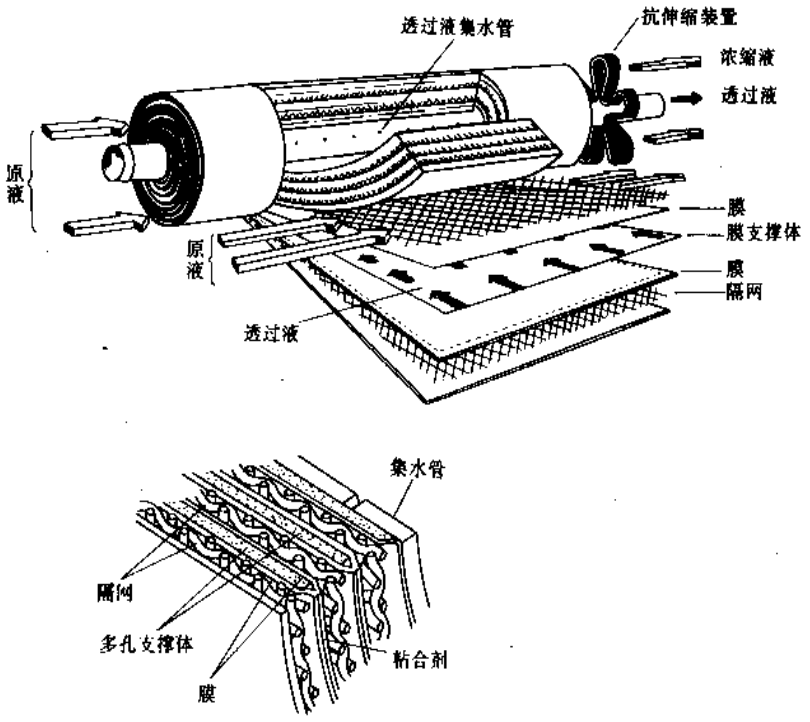



图 11　螺旋卷式膜元件

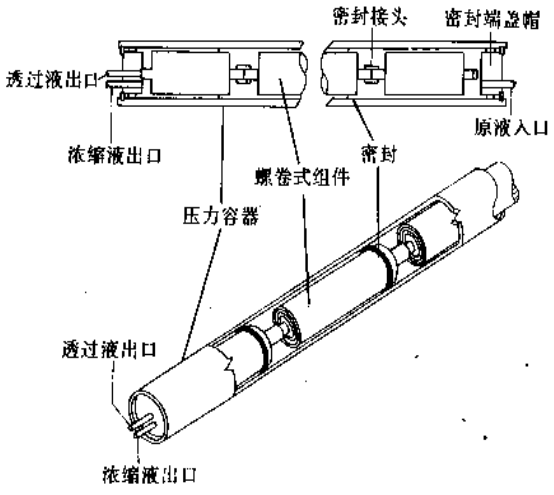



图 12　螺旋卷式组件的装配图

意义更大的是 1970 年 12 月，该公司以芳香聚酰胺为膜原料，首创了 B-9 permasep 渗透器，从而找到一种最有效的苦咸水淡化方法，并获得了 1971 年 Kirk-patrick 最高化工奖，这就使反渗透技术在工业化方面跨出了重要的一步。在此基础上，Du Pont 公司又于 1973 年 9 月发表了用于高浓度盐水淡化的新型中空纤维反渗透器——B-10 permasep 渗透器，并投入到海水的一级淡化现场使用。

中空纤维膜[19]是一种极细的空心膜管，它本身勿需支撑材料即可耐很高的压力。它实际上是一根厚壁的环柱体，纤维的外径有的细如人发，约为 50～200μm，内径为 25～42μm。其特点是具有在高压下不产生形变的强度。

中空纤维膜组件的组装是把大量（有时是几十万或更多）的中空纤维膜，如图 13 那样弯成 U 形而装入圆筒型耐压容器内。纤维束的开口端用环氧树脂浇铸成管板。纤维束的中心轴部安装一根原料液分布管，使原液径向均匀流过纤维束。纤维束的外部包以网布使纤维束固定并促进原液的湍流状态。淡水透过纤维的管壁后，沿纤维的中空内腔经管板放出，浓缩的原水则在容器的另一端排出。

高压原料液在中空纤维的外部流动有如下的好处：首先纤维壁承受的向内压力要比向外抗张力大；其次，原液在纤维的外部流动时，如果一旦纤维强度不够，只能被压瘪，直至中空内腔被堵死，但不会破裂，这就防止了透过液被原料液污染。反过来，若把原液引入这样细的纤维内腔，则很难避免这种因破裂造成的污染。而且一旦发生这种现象，清洗将十分困难。不过，随着膜质量的提高和某些分离过程的需要（如为了防止浓差极化），也在采用使原料流体走中空纤维内腔（即内压型）的方式。

中空纤维膜组件的壳体最早是采用钢衬耐腐蚀环氧酚醛涂料，由于钢材较重，同时内衬涂料容易剥落，使用不安全，现在多改用不锈钢壳体。另外又开发了一种缠绕

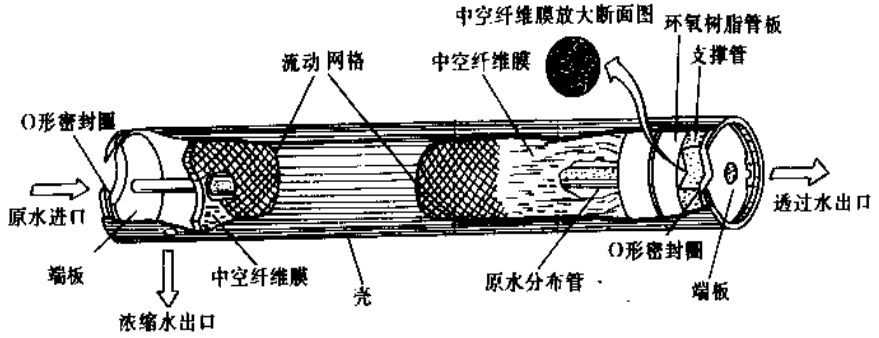



图13 中空纤维式膜组件结构

1″—2.54cm

玻璃纤维的环氧增强塑料(即玻璃钢)壳体，两端的端板也使用了这种材料。

膜组件加工中的一个问题是中空纤维在分布管上的排列方式，这涉及中空纤维束的装填密度和流体的合理分布。中空纤维是以U形方式沿着中心分布管径向均匀紧密地排列，整个纤维束分10层，每一层的外部以非织造布包一层。纤维束的最外层包有导流网、有时纤维U形弯曲端也用环氧粘接，以使流体的合理分布。

中空纤维膜组件的优缺点为：

(1) 不需要支撑材料 由于中空纤维是一种自身支撑的分离膜，所以在组件的制造中，勿须考虑膜的支撑问题，免去了支撑材料的生产工序；

(2) 结构紧凑 单位组件体积中所具有的有效膜面积(即装填密度)最高，一般可达16000～30000$m^2/m^3$，优于其他所有组件形式；

(3) 透过液侧的压力降较大 由于透过半透膜的水流出系外时，必须通过极细的纤维内腔，因而流动阻力较大，压力降有时达数百kPa；

(4) 再生清洗困难 同圆管式组件相比，因无法进行机械清洗(如以清洗球)，所以一旦膜被污染，膜表面的污垢排除十分困难，因此，对原液要严格的前处理；

(5) 中空纤维膜的制作技术相对复杂，管板的浇注工艺也比较困难。

## 2.5. 各种膜组件形式的优缺点

上述各种类型膜组件的优缺点对比列于表6[20]，螺旋卷式和中空纤维式单位体积的产水量是所有类型中最高的，因此，工业上的大型实用装置大多采用这两种形式。然而从装置的膜面清洗角度来说，管式装置，有它独有的特点。另外，板框式组件尽管是最古老的形式，本身有不足之处，但由于它仍具有一定特色而受到产业界的重视，迄今尚占有相当市场。

总之，采用何种组件形式，须根据原料液情况和产品要求等实际条件，具体分析，全面权衡，优化选定。

表6 各种膜组件的比较[21]

| 比较项目 \ 组件型式 | 板框式 | 圆管式 | 螺旋卷式 | 中空纤维式 |
|---|---|---|---|---|
| 组件结构 | 非常复杂 | 简单 | 复杂 | 复杂 |
| 膜装填密度 $m^2/m^3$ | 160～500 | 33～330 | 650～1600 | 16000～30000 |
| 膜支撑体结构 | 复杂 | 简单 | 简单 | 不需要 |
| 膜清洗 | 易 | 内压式易<br>外压式难 | 难 | 难(内压中空纤维超过滤易) |
| 膜更换方式 | 更换膜 | 更换膜(内压)或组件(外压) | 更换组件 | 更换组件 |
| 膜更换难易 | 尚可 | 内压式费时<br>外压式易 | 不能 | 不能 |
| 膜更换成本 | 中 | 低 | 较高 | 较高 |
| 对水质要求 | 较低 | 低 | 较高 | 高 |
| | | 除50～100μm微粒 | FI<4 | FI<3 |
| 水质前处理成本 | 中 | 低 | 高 | 高 |
| 要求泵容量 | 中 | 大 | 小 | 小 |

## 3. 反渗透

反渗透现象由Ried 1953年首先发现，1960年由Loeb和Sourirajan采用醋酸纤维素制成了世界上第一张具有实用水平的反渗透膜。

半透膜是反渗透器的核心分离介质，其性能好坏将直接决定装置的效能。它通常有一种非对称膜，由厚度仅为0.1μm左右的致密层和提供强度的多孔支撑层(约100μm)构成。膜的材质主要有：醋酸纤维、芳香聚酰胺、聚砜等。其微观形态根据制备方法的不同，大体可分为非对称型和复合型。

膜的制备最常用的是流延法，经于水中凝胶后即得非对称膜。其次还可采用涂层工艺或等离子聚合法制得

复合膜。成膜和反渗透组件的形式，迄今主要有平板式、圆管式、螺卷式和中空纤维式，其中以后二者应用较多。

在反渗透应用中比较知名的复合膜有日本东丽公司的 PEC-1000，日本电工公司的 NTR-7100，美国 Film Tech 公司的 FT-30 等，它们都已商品化，其中 PEC-1000 的材质为聚醚，具有很高的脱盐率水平（99.7%），对高浓度（42000ppm）和高温（40℃）的中东海水，一级淡化即达饮用水标准。

沙特阿拉伯的 Jedda 建有世界上最大的反渗透海水淡化装置，日产淡水 56800t。

在食品工业中，反渗透法被广泛用于果汁、牛奶和咖啡等的分离浓缩。此外，在处理石油、造纸、电镀、印染和医药工业废水，反渗透法可化害为利，变废为宝。有关反渗透的机理、设备、性能参数等参见反渗透。

## 4. 超过滤

超过滤（简称超滤）法自 20 世纪 20 年代问世以来特别是 60 年代以后，很快从一种实验规模的分离手段发展成为重要的工业单元操作，并已日益被广泛用于某些含有各种小分子可溶性溶质和高分子物质（如蛋白质、酶、病毒等）溶液的浓缩、分离、提纯和净化，因而推动了工业生产、科学研究、医药卫生、国防和废水处理及其回收利用等方面的技术改造和经济建设。

超过滤法具有与反渗透法类似的特征，例如相态不变、无需加热、所用设备简单、占地面积小、能量消耗低等明显优点，此外，还具有操作压力低、对泵、管材料要求不高等特点。因此，深受国内外广大工程技术界的注意和欢迎[22]。

### 4.1. 基本原理

最简单的超过滤器工作原理如图 14 所示，即在一定的压力作用下，当含有大、小分子物质两类溶质的溶液流过被支撑的膜表面时，溶剂和小分子溶质（如无机盐类）将透过薄膜，作为透过物被搜集起来；大分子溶质（如有机胶体等）则被薄膜截留而作为浓缩液被回收。

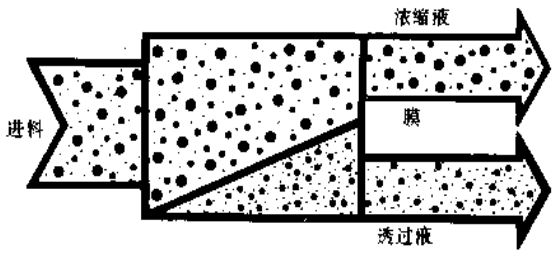



图 14　超过滤器工作原理示意图[23]

●—大分子；●—小分子；·—水

通常凡是能截留分子量在 500 以上高分子的膜分离过程就被称为超过滤。

在超过滤中，大分子溶质等之所以不能像溶剂那样容易通过膜，主要是因为下列几种原因[1]：

（1）被吸附在过滤膜的表面上和孔中（基本吸附）；

（2）被保留在孔内或者从那里被排出（堵塞）；

（3）机械地被截留在过滤膜的表面上（筛分）。

### 4.2. 超过滤膜

超过滤膜的结构主要是各向异性膜，它是由一层极薄的表面“皮层”和一层较厚的起支撑作用的“海绵层”组成的薄膜，也称之为非对称膜。通过电子扫描显微镜，已证明超过滤膜的皮层是多孔的，孔径范围约为 2～200nm，根据孔径对分离膜的分类可参见表 4。应当指出，当制膜时高分子含量较低时，上述海绵层将变成指状孔结构。图 15 为以扫描电子显微镜拍摄的超过滤膜断面结构照片。




图 15　超过滤膜的断面扫描照片

工业上常用的超过滤材料主要有醋酸纤维、聚砜、芳香族聚酰胺、聚丙烯、聚乙烯、聚碳酸酯和尼龙等高分子材料。

表示超过滤膜基本性能的参量和反渗透膜的大体相同，主要包括：

水通量　以 $cm^3/(cm^2 \cdot h)$ 表示；

截留率　以%表示；

化学物理稳定性（包括机械强度）。

一般要求是有较大的水通量，较高的截留率和较好的化学物理稳定性。

超过滤若使用得当，通常能连续运转 1～2 年。暂时不用时，可保存在 1%甲醛水溶液或者 50%甘油水溶液中。

目前国际市场上主要商品膜的特性见表 7。

### 4.3. 超过滤装置

超过滤装置一般由若干超过滤组件构成。超过滤组件的形式与反渗透组件的基本相同。通常也分为板框式、管式、螺旋卷式和中空纤维式等 4 种主要类型。

表7 国际市场上商品超滤膜的特性

| 制造厂家 | 类型 | 化学成分① | 构形② | 水的渗透性 $m^3/(d\cdot m^2\cdot MPa)$ | 切割③ 道尔顿×$10^{-3}$ | 限制范围 pH | 温度,℃ | 压力 kPa | Cl ppm |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Abcor | HFA | CA | P | 14 | 15 | 2~8 | 50 | 500 | 2 |
| | | | T | 14 | 15 | 2~8 | 50 | 400 | 2 |
| | HFD | | P | 14 | 8 | 2~12 | 80 | 500 | 0 |
| | | | T | 35 | 8 | 2~12 | 80 | 400 | 0 |
| | HFM-100 | PVDF | P | 18 | 10 | 0.5~13 | 90 | 600 | 10 |
| | | | T | 59 | 10 | 0.5~13 | 90 | 400 | 10 |
| | HFM-180 | PVDF | P | 18 | 18 | 0.5~13 | 90 | 600 | 10 |
| | HFM-251 | | T | 70 | 18 | 0.5~13 | 90 | 400 | 10 |
| | HFK | | P | 18 | 5~10 | 2~14 | 90 | 600 | |
| | | | T | 60 | 5~10 | 2~14 | 90 | 400 | |
| Amicon | YCOS | | P | 2 | 0.5 | | | | |
| | YM2 | 再生纤维素 | P | 1 | 1 | | | | |
| | 5 | (低蛋白质 | | 4 | 5 | | | | |
| | 10 | 结合性) | | 6 | 10 | 2~11 | 75 | 500 | |
| | 30 | | | 50 | 30 | | | | |
| | PM10 | PS | P | 100 | 10 | 1.5~13 | 75 | | |
| | 30 | | | 300 | 30 | | | | |
| | XM50 | | | 60 | 50 | | | 400 | |
| | XM100A | Dynel | P | 250 | 100 | 1.5~13 | 50 | 100 | |
| | X300 | | | 250 | 300 | | | 100 | |
| | P1 | | HF(1.1) | 10 | 1 | | | | |
| | P2 | | HF(1.1) | 10 | 2 | | | | |
| Romicon | 5 | PS | (1.1/0.5) | 20 | 5 | 1.5~13 | 75 | 180 | |
| | 10 | | (1.1/0.5/0.2) | 30 | 10 | | | | |
| | 30 | | (1.1) | 30 | 30 | | | | |
| | 50 | | (1.1) | 50 | 50 | | | | |
| | 100 | | (0.5/1.1) | 60 | 100 | | | | |
| | X50 | 丙烯共聚物 (阳离子) | (1.1) | | | | | | |
| Asahi | HL-HC-HH | PAN | HF(0.75) | 17 | 6~50 | 2~10 | 50 | 290 | |
| | | PS | | | 3~6 | | | | |
| Berghof/ Nuclepore | BM 或 A0.5 | | | 0.8 | 0.5 | | | | |
| | 1 | | P | 1.5 | 1 | | | | |
| | 5 | PA | | 7 | 5 | | | | |
| | 10 | | P | 10 | 10 | 2~12 | 80 | | 0 |
| | 50 | | | 32 | 50 | | | | |
| | 100 | | | 55 | 100 | | | | |
| | BPR 或 A 2 | PA | HF | 2.5 | 2 | | | | |
| | 10 | | (0.6/1.1) | 30 | 10 | 2~12 | 80 | 200 | 0 |
| | 50 | | | 60 | 50 | | | | |
| | F 5 | | P | 7 | 5 | | | | |
| | 10 | | | 10 | 10 | | | | |
| | 50 | | | 60 | 50 | | | | |
| | 100 | 含氟聚合物 | P | 90 | 100 | 1~14 | 130 | | 高 |
| | 300 | | | 200 | 300 | | | | |
| | 500 | | | 250 | 500 | | | | |
| | 1000 | | | 400 | 1000 | | | | |

续表

| 制造厂家 | 类型 | 化学成分① | 构形② | 水的渗透性 $m^3/(d\cdot m^2\cdot MPa)$ | 切割③道尔顿×$10^{-3}$ | 限制范围 | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | pH | 温度,℃ | 压力 kPa | Cl ppm |
| Nuclepore | C 0.5 | 改性纤维素(低吸附-亲水的) | P | 0.8 | 0.5 | 2～10 | 90 | | 0 |
| | 1 | | | 1.5 | 1 | | | | |
| | 5 | | | 8 | 5 | | | | |
| | 10 | | | 16 | 10 | | | | |
| | 20 | | | 25 | 20 | | | | |
| | 50 | | | 80 | 50 | | | | |
| | 100 | | | 160 | 100 | | | | |
| Daicel | DUY-NH | PAN | T | 5 | 5 | | 45 | 3000 | |
| | DUY-H | | | 10 | 10 | | | 1000 | |
| | DUY-M | PAN | T (14.5) | 16 | 20 | | 45 | 1000 | |
| | DUY-L | | | 26 | 40 | | | 1000 | |
| | DUS-40 | PS(聚醚砜) | T | 40 | 40 | | 90 | 1000 | |
| | PLS-HHA | PAN | P | 3 | 5 | | 45 | 1000 | |
| | PLS-HA | | | 6 | 10 | | | | |
| | PLS-MA | | | 12 | 20 | | | | |
| | PLS-LA | | | 20 | 40 | | | | |
| D.D.S | CA600PP | CA | P | 10 | 20 | 2～8 | 50 | 1000 | 20 |
| | CA800PP | | | 5 | 8 | 2～8 | 50 | 2000 | 20 |
| | GR51PP | PS | P | 24 | 50 | 1～13 | 80 | 1000 | 200 |
| | 60PP | | | 18 | 25 | | | 1000 | 50 |
| | 61PP | | | 24 | 20 | | | 1500 | 200 |
| | 81PP | | | 12 | 6 | | | 1500 | 200 |
| | FS50PP | | P | 20 | 30 | 1～12 | 80 | 1000 | |
| | 61PP | | | 20 | 20 | | | 1000 | 高 |
| | 81PP | | | 12 | 6 | | | 1500 | |
| | GS61PP | | P | 18 | 20 | | | | |
| | 81PP | | | 18 | 6 | 1～13 | 80 | 1500 | |
| | 90PP | | | 7 | 1.5 | 2～12 | 60 | 2000 | |
| 脱盐系统 | A | CA | P | | | 3～9 | 40 | | |
| | E | 改性聚砜 | | | | 1～13 | 100 | | |
| Dorr-oliver | C2 | CA | P | | 1 | 3.5～10.5 | 75 | | |
| | 5 | | | | 5 | | | | |
| | 10 | | | | 10 | | | | |
| | 30 | | | | 30 | | | | |
| | D50 | DYNEL | P | | 50 | 2～12 | 60 | | |
| | 100 | | | | 100 | | | | |
| | 300 | | | | 300 | | | | |
| | S10 | PS | P | | 10 | 1～13 | 75 | | |
| | | | | | 30 | | | | |
| Kalle | TU AF20 | CA | T | | 2～100 | 2～8 | 40 | 2000 | |
| | AG20 | | P | | | | | | |
| | TU AK30 | PA | P | | 20～100 | 2～12 | 40 | 1000 | |
| | AL30 | | T | | | | | | |
| | TU AN4 | PS | P | | 8～25 | 1～14 | 90 | 1000 | |
| | AO4 | | T | | | | | | |
| Millipore | PTGC | PS | P | 48 | 10 | 1～4 | | 700 | 50 |
| | TK | | | | 30 | | | | |
| | NK | | | 120 | 100 | | | | |

续表

| 制造厂家 | 类型 | 化学成分① | 构形② | 水的渗透性 $m^3/(d \cdot m^2 \cdot MPa)$ | 切割③ 道尔顿×10⁻³ | 限制范围 pH | 温度，℃ | 压力 kPa | Cl ppm |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Millipore | PSAC | | | 8 | 1 | | | | |
| | PSED | | P | 16 | 25 | 2～10 | | | |
| | PSVP | | | 24 | 100 | | | | |
| Nitto | NTU2006 | PO（亲水的） | T(11.5) | 2 | 6 | | | | |
| | 2020 | | | 10 | 20 | 1～13 | 50 | 1000 | |
| | 20100 | | | 20 | 100 | | | | |
| | NTU3020 | PS | T(11.5) | 45 | 20 | 1～13 | 60 | 1000 | 高 |
| | NTU4206 | PI | T(11.5) | 1.5 | 6 | 2～8 | 40 | 2000 | |
| | 4220 | | | 3 | 20 | | | | |
| | NTU8010 | PA | HF | 50 | 10 | | 60 | 300 | |
| | 8050 | | | 1.2 | 50 | | | | |
| Osmonics | SEPACAO | | | 6 | 1 | 2～8 | | | |
| | 20K | CA | P | 23 | 20 | | | | 50 |
| | 50 | | | 1 | 0.6 | | | | |
| | PSO | | | 12 | 1 | 0.5～13 | | | |
| | 20K | PS | P | 46 | 20 | | | | |
| | 50K | | | | 50 | | | | |
| | PI50 | PI | P | 0.5 | 0.6 | 4.5～11 | | | 0 |
| Patterson candy | T2A | CA | T(12.5) | 1 | 1 | 2～8 | 30 | 2500 | 1 |
| | T4A | | | 6 | 10 | | | 1000 | 1 |
| | T6B | | T(12.5) | 3 | 20 | 2～11 | 60 | 1000 | 10 |
| Rhone poulenc | IRIS3038 | PAN 共聚物（聚电解质）（络合物）（阳离子） | P | 60 | 15 | 3～10 | 40 | 400 | 高 |
| | 3042 | | | 110 | 20 | | 50 | 400 | |
| | 3050 | | | 100 | 20 | 3～10 | 40 | 400 | 高 |
| Sartorius | SM145 39 | CTA | P | 60 | 10 | 4～8 | 50 | 400 | |
| | 49 | | | | 20 | | | | |
| Sfec | Carbosep | 无机的（$ZrO_2$/碳）（$ZrO_2$/氧化铝） | T（6）（15） | 10 | 10 | 1～13 | 95～120 或 300 | 2000 | 高 |
| | | | | | 20 | | | | |
| | | | | | 100 | | | | |
| Teijin | TU10T | PS | T | 36 | | | | | |
| | 10L | | | 90 | | | 90 | 1000 | |
| | 10S | | | 90 | | | | | |
| Waflin | WFS8010 | （无纤维质的） | T(14-4) | 12 | 20 | | | 1000 | |
| | 6012 | | | 20 | 35 | 2～12 | 85 | 700 | 100 |
| | 5010 | | | 40 | 100 | | | 300 | |
| | WFA7010 | （无纤维质的） | T(14-4) | 6 | | | | | |
| | 5010 | | | 12 | | 2～10 | 55 | | 30 |
| | 4010 | | | 20 | | | | 900 | |
| | 3010 | | | 40 | | | | 500 | |

① PS：聚砜；PI：聚酰亚胺；PAN：聚丙烯腈；PA：聚酰胺；PO：聚烯烃；CA：醋酸纤维素；CTA：三醋酸纤维素；PVDF：聚偏氟乙烯。

② P：平板；T：管式（内径为 mm）；HF：中空纤维（内径为 mm）。

③ 所谓切割（cut-off）是指制造厂家指定的关于溶质通过的分子量上限，超过这种上限溶质的通过就会少于5%或10%，它是以道尔顿（dalton）表示的。

由于超过滤法处理的对象液体大多含有水溶性高分子、有机胶体、多糖类及微生物等，这些物质极易粘附和沉积于膜表上，造成严重的浓差极化和堵塞。为了尽量减少此等因素造成的透水量衰减情况，通常必须大幅度提高原液流过膜面的流速（超过 2m/s）使传质强化，从而最大限度地缩小由于极化或沉积所导致的不利影响。

此外，为消除浓差极化等的影响，在超滤器的实际使用中，还往往采用湍流促进器。例如：安装螺旋导流板、网栅或通以泡沫塑料球等，均可以提高组件的水通量。

一般说来，当原水中含有易产生凝胶的溶质或存在一定量悬浊物时，采用管式或板式组件为宜。不论采用哪种形式的组件，待超滤的原水最好都进行一定的前处理，特别是一些水质较差、浊度较高（FI>4）的原水，均必须采取严格的前处理措施。

表 7 为国际市场上商品超滤膜的特性[23a]。

表 8 为天津纺织工学院膜分离工程研究所生产的中空纤维式超过滤装置的型号及性能。

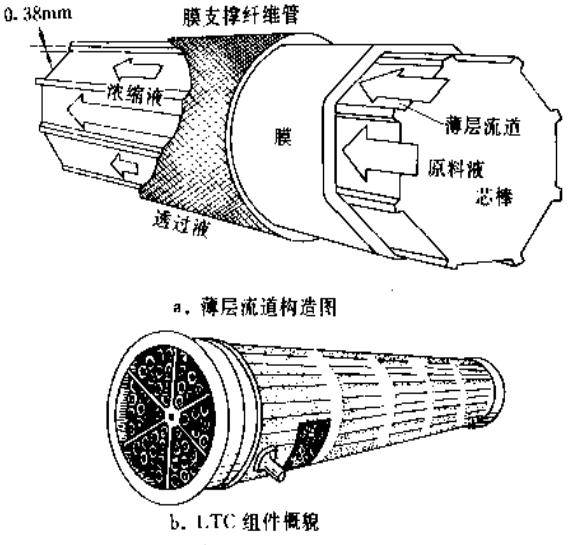
**表 8　天津纺织工学院超过滤装置性能**

| 型号 | 外径 mm | 长度 mm | 截留分子量 | 膜面积 $m^2$ | 纯水超滤速率 $cm^3/min$ |
|---|---|---|---|---|---|
| TF-05 | 90 | 1000 | 20000<br>6000 | 14.0 | 7000～9000 |
| TF 03 | 90 | 500 | 20000<br>6000 | 8.0 | 4000～6000 |
| TF-01 | 70 | 600 | 20000<br>6000 | 4.0 | 1500～2000 |
| TF-005 | 70 | 400 | 20000<br>6000 | 2.5 | 800～1200 |
| TF-003 | 50 | 600 | 20000<br>6000 | 2.0 | 400～600 |
| TF-001 | 50 | 400 | 20000 | 1.5 | 300～400 |

下面介绍两种性能优异、结构独特的超过滤膜组件。

### 4.3.1.　薄层流道超过滤膜组件[17]

图 16 所示为美国 Romicon 公司开发的 LTC 型圆管式超过滤膜，它属内压管式结构，膜管内装有一根八角形芯棒，芯棒周边表面刻有深度为 0.38mm 或 0.76mm 的沟槽，膜被卷绕在芯棒周围，原料液在沟槽和膜之间的狭窄流道中通过，因此被称为薄层流道型，膜的外部缠有一层耐压增强布，透过液由其外部渗出。每个组件内装有 60 根这种膜管。组件直径为 150mm，长为 1090mm，膜面积为 1.3$m^2$，膜材料为合成聚合物。其主要优点是在低进料流量下，可达到高线速和大通量。




a. 薄层流道构造图



b. LTC 组件概貌

图 16　Romicon 公司的 LTC 型组件

### 4.3.2.　中空丝型超过滤组件[12]

中空丝型超滤组件内填装的中空丝膜系以特殊组成的丙烯腈为原料，在一定条件下拉丝而成的膜。

中空丝超滤组件的组装方法与中空纤维膜组件相类似，其主要特性如表 9 所示。

**表 9　中空丝超过滤膜的特性**

| 特性 \ 型号 | HC 1 | HC 5 |
|---|---|---|
| 中空丝内径，mm | 0.8 | 1.4 |
| 中空丝外径，mm | 1.4 | 2.3 |
| 额定截留分子量 | 13000 | 13000 |
| 水通量，$m^3/(m^2 \cdot d)$ | 4.8 | 3.6 |
| 常用最高压力，$kgf/cm^2$ | 3 | 3 |
| 常用 pH 范围 | 2～10 | 2～10 |
| 常用最高温度 | 50 | 50 |

注：$1kgf/cm^2 = 98.0665kPa$。

这种中空丝膜与一般的超过滤膜相比较，有以下优点：

(1) 化学稳定性好，在 pH 值为 2～10 范围内，可用 1 年以上。有抗氯和抗其他有机溶剂的性能。

(2) 可随时反冲洗，这对通常的膜组件是不可能的。反冲洗是每隔 30～60min 自动进行的。

(3) 与众不同的是这种中空丝膜的内外两表面上都有活化层。因此，从两面任何方向都能过滤。

(4) 对含有较多沉淀物的被处理液，也可使用。

一般的中空纤维膜最怕堵塞。此组件内中空丝设计得更粗（$\phi$1.4～2.3），故前处理只用数十目筛孔经简单过滤足够。

根据以上特点，它的主要处理对象液体是高、低粘性液体和含悬浮物的污水等。

此组件系由日本旭化成株式会社研制成功，1975年开始大批生产，成套出售。

## 4.4. 经济效益[24]

超过滤法的一大特点是可以避免由于相变而造成的许多有害效应。它能够在室温或特定温度下脱除高达90%的水分，防止了对处理物的热降解或氧化降解作用。

此外，它与蒸发、冷冻等过程相比，由于勿需相变，能量费用及设备投资可大为降低。

表10是不同生产能力的超过滤法的总生产费用估算（包括设备折旧、换膜、辅助设施和人工等费用）。

表10 超过滤法总生产费用

| 设备生产能力，$m^3/d$ | 每$m^3$超滤液费用，美元 |
|---|---|
| >1900 | 0.026～0.106 |
| 37.85～1900 | 0.26～1.32 |

一般情况下，超过滤法比反渗透法水通量大得多，因而极易产生膜表面的浓差极化等现象。为了强化传质，势必要加大流速，因此超滤法的动力费用较大。

此外，和其他浓缩方法相比，超过滤法不能直接得到干粉，对于像蛋白质等溶液，通常只能浓缩到一定程度，尚需采用蒸发等过程进一步浓缩。

## 4.5. 中国的发展概况[25,26]

中国最早发展的超滤膜是醋酸纤维素膜，1975年开始研究聚砜超滤膜，由于聚砜具有耐热、耐酸碱、耐生物腐蚀以及力学强度好和廉价等优点，许多研究部门从不同角度相继开展了这方面的研究，并制成不同构型的膜，已研制的超滤膜有二醋酸纤维素膜(CA)、三醋酸纤维素膜（CTA）、氰乙基醋酸纤维素膜（CN-CA）、聚砜膜(PS)、磺化聚砜膜（SPS）、聚砜酰胺膜（PSA）、酚酞侧基聚芳砜膜（PDC）、聚偏氟乙烯膜（PVDF）、聚丙烯腈膜（PAN）、聚酰亚胺膜（PI）、甲基丙烯酸甲酯-丙烯腈共聚物膜（MMA-AN）、纤维素膜等，此外还有动态形成的超滤膜（参见表11）[25]。

表11 中国研制的超滤膜及应用

| 研究单位 | 膜材料 | 截留分子量 | 纯水透过速率 ml/（$cm^2$·h） | 组件构成 | 应用 |
|---|---|---|---|---|---|
| 北京环保所 | CA | 20000 | 10（245kPa） | 内压管式 | 电泳漆回收，洗毛废水处理，EVA乳液水处理 |
| | PSA | 20000 | 18（245kPa） | 内压管式 | |
| 北京工业大学 | PS | 10000～60000 | 10～100 | 平板及管式 | 乳化切削冷却液处理，饮料除菌和澄清，酒的纯化，生物制品的纯化、浓缩和分离 |
| | PSA | 10000～60000 | 18～100 | | |
| 中科院生态环境研究中心（原环化所） | PS | 10000 | 3～8（98kPa） | 平板管式及中空纤维 | 彩色显影液回收，印染废水处理，纺丝油剂回收，含原油废水的处理，聚乙烯醇退浆废水处理，医药工业中用于除菌、病毒和热源等，饮料除菌和澄清，酒纯化，生物制品的纯化、浓缩和分离 |
| | | 60000 | 20 | | |
| | | 10000 | 60～120 | | |
| | SPS | 10000 | 10 | | |
| 中国电子工程设计院（北京） | CA | | | 管式 | |
| 中国纺织大学（上海） | 纤维素 | | | 中空纤维 | |
| 大连化物所（中科院） | PS | | | 中空纤维 | 电子工业超纯水制备，饮用水制备 |
| | PSA | | | | |
| 淡化和水处理开发中心（杭州） | CA | 1000 | 0.3（196kPa） | 板式 | 电泳漆的回收，医药工业中用于除细菌、病毒和热源等，生物制品的纯化、浓缩和分离，电子工业超纯水制备，饮用水制备 |
| | | 5000 | 3.5～5.6 | | |
| | | 10000 | 6.0 | 卷式 | |
| | | 40000 | 8～10 | | |
| | | 50000 | 10～12 | | |
| | PAN | 40000 | 50～300 | | |
| | PSA | 45000 | 40～200 | | |
| 膜科学技术研究所（兰州） | CA | 500～5000 | 2～4（490kPa） | 管式 | 印染废水处理，医药工业中用于除细菌、病毒和热源，饮料除菌和澄清，酒的纯化，生物制品的纯化，浓缩和分离，电子工业超纯水制备，饮用水制备 |
| | PS | 25000 | 2～20 | 管式与中空纤维 | |
| | | 500～5000 | 0.1～3 | | |
| | 动态形成膜 | 100～150000 | 2～200 | 管式 | |

续表

| 研究单位 | 膜材料 | 截留分子量 | 纯水透过速率 mL/（$cm^2$·h） | 组件构成 | 应　　用 |
|---|---|---|---|---|---|
| 兰州铁道学院 | CA，PS | 10000～60000 | 27（196kPa） | 管　式 | 印染废水处理，饮用水制备，电子工业超纯水制备 |
| 西北大学 | CA-钛板 | 60000 | 50～100（490kPa） | 板式，管式 | 印染废水处理 |
| 无锡化工研究院 | CA | | | 板式，管式 | 生物制品的纯化，浓缩和分离 |
| 天津膜分离工程研究所（天津纺织工学院） | PS | 60000<br>20000 | 3～4（98kPa） | 中空纤维 | 洗毛废水处理，聚乙烯醇退浆废水处理，医药工业中用于除细菌，病毒和热源，饮料除菌和澄清，酒的纯化，生物制品纯化、浓缩和分离，电子工业超纯水制备，饮用水制备 |
| 上海轻工业研究所 | PS<br>MMA-AN | 50000<br>10000<br>50000 | <br>18<br>24 | 平板式<br>中空纤维 | |
| 上海医药工业研究所 | CA<br>PS | 10000～50000<br>70000 | 20（78kPa） | 平板式<br>中空纤维 | 电泳漆回收，乳化切削冷却液处理，医药工业中用于除细菌、病毒和热源，饮料除菌和澄清，酒的纯化，生物制品的纯化、浓缩和分离，电子工业超纯水制备，饮用水制备 |
| 上海原子核研究所 | SPS | 10000～60000 | | 管　式 | 放射性废水处理，乳化切削冷却液处理，医药工业中用于除细菌、病毒和热源，饮料除菌和澄清，酒的纯化 |
| 上海纺织研究院 | PS | 20000 | 8.6（196kPa） | 中空纤维 | 纺丝油剂回收，电子工业超纯水制备，饮用水制备 |

中国超滤装置的生产主要有以下特点：1）4 种主要构型的膜组件都能生产。主要的膜品种是醋酸纤维素类、聚砜类、聚砜酰胺类和聚丙烯腈类等。2）生产规模正在逐步扩大，产品质量也在不断提高，并引进了国外先进的生产技术和设备。3）产品开始系列化。存在的主要问题是生产工艺条件不够严格和膜产品缺乏统一标准。表 12 为中国超滤装置中空纤维 UF 组件生产单位。

**表 12　中国超滤装置中空纤维 UF 组件生产单位**

| 生　产　单　位 | 膜材料 | 截留分子量 |
|---|---|---|
| 天津纺织工学院 | PS | 6000～5000 |
| 上海纺织科学研究所 | PS | 6000～25000 |
| 中科院生态环境中心 | PS | 6000～60000 |
| 中科院大连化学物理研究所 | PS | 10000～100000 |
| 湖州水处理设备厂 | PS | 6000～100000 |
| 招远纺织器材厂 | PS | 6000～100000 |
| 常州能源设备总厂 | PS | 6000～50000 |
| 航天部武汉仪表厂 | PS | 6000～100000 |
| 无锡藕塘膜分离设备厂 | PS | 10000～50000 |

## 4.6.　应　用

### 4.6.1.　淀粉工业废水的处理[17]

在 30t/d 淀粉的马铃薯淀粉工业中，每天排放内含 1t 非淀粉性固体物的大量废水。其中不溶物可通过沉淀、过滤等方法去掉，余下一些可溶性蛋白质、游离氨基酸、有机酸、糖、无机盐及含 0.5～1.0%固体物，COD 为 9000～14000mg/L，此废水排出量高达 1630t/d。可应用超过滤法处理，回收谷朊等有用蛋白质，并可再借反渗透法将 COD 值降低 93～99%。

### 4.6.2.　显影废水的处理[27]

通常显影液在使用一段时间后，其银化产物和溴离子均有明显增加，继续使用将影响胶片质量。大量排放不仅造成浪费，而且严重污染环境。使用强碱性离子交换树脂处理后，显影液可回收再用，但是大部分胶体脱除不掉。胶体的存在会使显影液质量明显下降，同时还会给显影液的分析化验带来困难。所以脱除显影液中的胶体是回收使用显影液的重要环节。

中国科学院环境化学研究所和八一电影制片厂应用超滤技术对水溶性彩色正片显影液(TSS)进行了除胶试验。所用UF-85型超滤器组件系 $\phi$106×5mm 的玻璃钢管，内装85根外管膜，总有效面积约为 $2m^2$。

试验证明：超过滤法的除胶效果显著，显影液清彻透明。根据感光测定与化学分析结果：超滤液与机器液的对比数据近似，稳定性良好。

超过滤技术是60年代后期迅速兴起的一项新的膜分离方法。它是各种膜过程中工业化生产和使用最早的一种膜技术。它对改革工艺流程、缩短生产周期、降低产品成本等方面都显示出很大的优越性，对推动科学技术的发展具有积极作用[11,28,29]。

## 5. 微孔过滤

微孔过滤(microfiltration，MF)(也称精密过滤)与反渗透、超过滤等同属压力驱动型膜分离过程。但它应用最早、用量最多、经济价值也最大。是现代大工业尤其是尖端技术工业中确保产品质量的必要手段[12]。

### 5.1. 微孔滤膜

微孔滤膜(microporous filter membrane，MFM)通常是由特种纤维素酯或高分子聚合物及无机材质制成。它包括的孔径范围一般在0.1～10μm之间[30]，主要用来从气相和液相中截留微粒、细菌、污染物等以求得净化、分离和浓缩。

以天然或人工合成的高分子聚合物制成的微孔滤膜最早开始于19世纪中叶，主要以硝化纤维素为膜材质，从60年代后才开发了硝化纤维素和醋酸纤维素的混合酯滤膜，由于这种膜容易制备、性能良好、已成为80～90年代应用最广泛的微孔滤膜类型。

#### 5.1.1. 主要特征

(1) 孔径均一　微孔滤膜的孔径十分均匀，例如平均孔径为0.45μm的滤膜，其孔径变化范围在0.45±0.02μm。图17为微孔滤膜与滤纸的孔径分布比较。由图可见，越是"陡直"的曲线，其孔径分布越好，这是微孔滤膜的重要特性指标之一，只有达到孔径的高度均匀，才能提高滤膜的过滤精度。

(2) 高空隙率　微孔滤膜的表面上有无数微孔，约为 $10^7$～$10^{11}$个/$cm^2$，空隙率一般可高达80%左右，通常其通量比具有同等截留能力的滤纸至少快40倍。

(3) 滤材薄　大部分微孔滤膜的厚度都是150μm左右，较一般过滤介质为薄。当过滤一些高价液体或少量贵重液体时，被膜所占有的液体损失量少。其次，运输时单位面积的重量轻(5mg/$cm^2$)，贮存时少占空间也是其优点。

(4) 驱动压力低　由于空隙率高、滤材薄，因而流动阻力小，一般只需较低的压力(约207kPa)就可作为驱动力。

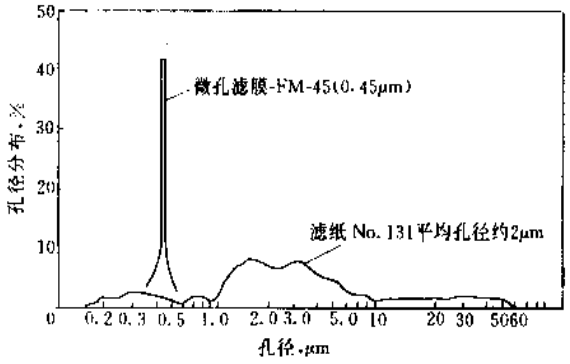



图17　微孔滤膜与滤纸的孔径分布

#### 5.1.2. 微孔滤膜的特性测定

主要是厚度、过滤速度、空隙率、孔径及其分布4个方面。厚度通常用0.01mm的螺旋千分尺测定，较严格的方法是以专用的薄膜测厚仪测定。它的优点是可以在一定的压强下(如1kgf/$cm^2$)，得到较精确的效果。

过滤速度以恒压连续过滤装置测定液体在一定温度和压力下，单位时间内单位膜表示透过的液体量。

通过测定膜的表观密度 $\rho_0$、真密度 $\rho_t$，按式(25)求得空隙率 $\varepsilon$。

$$\varepsilon = \left(1-\frac{\rho_0}{\rho_t}\right)\times 100\% \qquad (25)$$

微孔滤膜的孔径对严格控制成膜条件和选择滤膜的最佳应用极为重要。常用的孔径测定方法有压汞法[17]、泡压法[30~32]、气体流量法和已知颗粒通过法等。由于各法的假设条件和样品膜的情况不同，所得结果往往相差很大。一般应注意尽量结合实际使用的状态来选定测试方法。有些商品膜在出厂标示孔径的同时，通常也都注明所用的测定方法。

#### 5.1.3. 微孔滤膜的形态结构

常见的几种微孔滤膜的电镜扫描图象一般属于多孔体结构，其形态通常可分为以下3种类型[33](参见图18)。

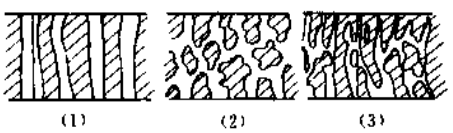



图18　几种有代表性的膜断面结构

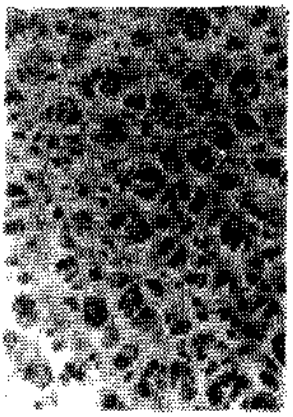
(1) 通孔型　例如核孔 (nuclepore) 膜，它是以聚碳酸酯为基材，膜孔呈圆筒状垂直贯通于膜面，孔径异常均匀。

(2) 网络型　这种膜的微观结构与开孔型的泡沫海绵类似，膜体结构基本上是对称的。

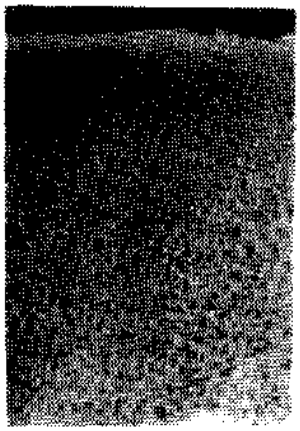
(3) 非对称型　其中有海绵型与指孔型两种，都可以认为是上列两种结构的不同型式的复合。



a. 正面



b. 反面



c. 侧面

图 19　非对称微孔滤膜的电镜照片 (10000 倍)

非对称型微孔滤膜是日常应用比较多的膜品种之一，图 19 为放大 10000 倍的非对称型微孔滤膜正、反两面及横断面的扫描电镜照片。由图可见，膜的正面和反面都有许多不甚规则的圆孔张开着。其孔径由膜正面向着膜的反面方向逐渐缩小。这种正反面同异的结构使得在过滤过程中，正面侧恰好承担了前处理或预滤的任务，从而使透过量偏高。图 20 表明了采用同一种膜的正反两面过滤时在透过量上的差异。由图可见，正面过滤和反面过滤尽管时间一样，但由于过滤方向不同，前者的透过量竟是后者的两倍。

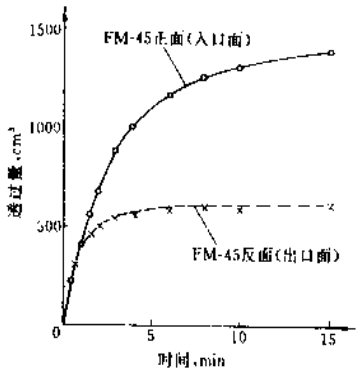



图 20　滤膜正反两面透过量的差异
滤过液：4%糊精水溶液 (1.4mPa·s)
滤器直径：47mm
过滤压力：0.95kgf/cm² (93.16kPa)

从图 17 可见，微孔滤膜网状结构与深层结构的滤纸相比，其孔径分布要陡峭得多。

### 5.1.4.　微孔滤膜的截留机理

微孔滤膜的截留机理因其结构上的差异也不尽相同。叶凌碧等[33]通过电镜观察，认为微孔滤膜的截留作用大体可分为：

(1) 机械截留　指膜可以截留比它孔径大或与孔径相当的微粒等杂质——过筛作用；

(2) 物理作用或吸附截留　Pusch 等人提出除考虑孔径大小以外，还要考虑各种因素 (包括吸附和电的性质) 的影响；

(3) 架桥作用　从电镜观察中可以见到，在孔的入口处，微粒因为架桥作用同样也可被截留；

(4) 网络型膜的网络内部截留作用　微粒并非被截留在膜的表面而是在膜的内部。

如上所述，对滤膜的截留作用来说，机械作用固然相当重要，但微粒等杂质与孔壁之间的相互作用有时比孔径大小更显得突出。

## 5.2. 微孔过滤装置

由于微孔滤膜性脆易碎，机械强度较差，因而在实际使用时，必须把它衬贴在平滑的多孔支撑体上。最常用的支撑体是以烧结不锈钢或烧结镍等，其他还有尼龙布或丝绸等均可，但需以密孔筛板作支撑。为了增加滤膜的强度，也可制成带衬布的微孔滤膜。

和反渗透、超过滤一样，微孔过滤的组件形式也有板框式、管式、螺旋卷式和中空纤维等构型。

在进行微孔过滤时，如果处理量比较大，微滤装置必须采用错流设计的形式，即处理液的流动方向与滤液的流动方向成交叉（直角）状态，避免微孔滤膜被处理液中的微粒和胶体等堵塞，从而缩短滤膜的使用寿命，见图21。这样，由于沉降物不断为处理液的横向液流冲跑，因而不容易将膜面覆盖，有利于滤液通过。

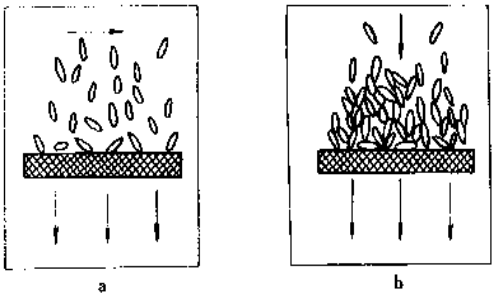



图21 不同流态的过滤效果示意
a. 错流过滤；b. 并流过滤

### 5.2.1. 板框式过滤装置

板框式微滤装置的有效直径一般有 $\phi$13，$\phi$25，$\phi$47，$\phi$90，$\phi$142 和 $\phi$293mm 等。它们大多是由不锈钢或工程塑料制成的。图22是一种小型的单层板式过滤器的内部结构示意，使用时将滤膜放于支撑网的上部并拧紧螺栓。这种过滤器的构造简单、装拆方便、密封性能好，既可以抽滤，也可以压滤。最大的承受压力约 10kgf/cm$^2$，适用于水和空气的超净处理。

对于要求处理量更大的微滤装置，可采用如图23所示的多层板框压滤机。

### 5.2.2. 折叠筒式过滤组件

为了过滤大量液体最好采用折叠型筒式过滤装置，其特点是单位体积中的膜面积大，因而过滤效率高。图24是它的滤芯结构示意。

### 5.2.3. 针头过滤器

针头过滤器是装在注射管和针头之间的一种微型过滤器，以微孔滤膜为过滤介质。其结构形式参见图25，

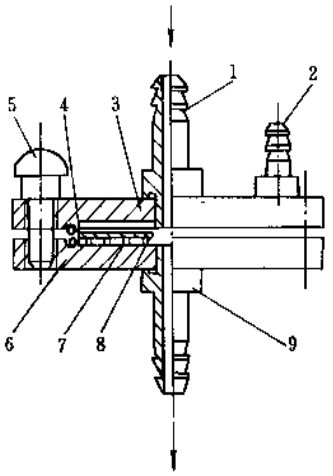



图22 板式过滤器结构示意
1—进口接头；2—放气接头；3—上盖；4—O形密封圈；5—螺栓；6—底座；7—支撑网；8—支撑架；9—出口接头

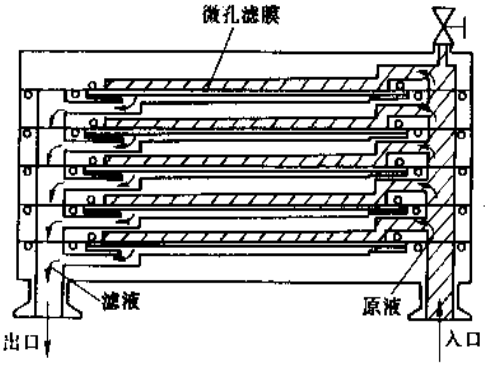



图23 $\phi$293 多层板框过滤装置示意

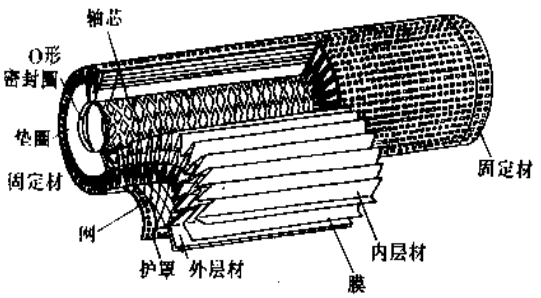



图24 折叠筒式滤芯结构

主要可供少量流体（气、液）过滤净化，以除去微粒和细菌、或作细菌、微粒的测定。常用于静脉注射液的无菌处理。操作时以注射针管推注进行过滤，不须外加推动力。

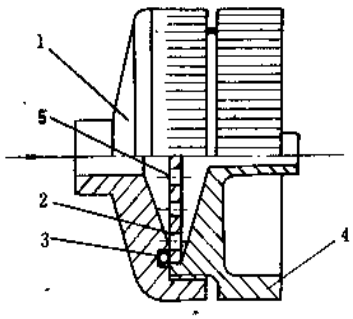



图 25　针头过滤器结构

1—进口接头；2—支撑板；3—O 形密封圈；4—出口接头；5—膜

## 5.3.　应　用

微孔过滤主要用于分离流体中尺寸为 0.1～10μm 的微生物和微粒子。

### 5.3.1.　用于实验室

微孔过滤是检测有形微细杂质的重要分析工具。

(1) 微生物检测　如饮用水中大肠菌群、游泳池水中假单胞族菌和链球菌、啤酒中酵母和细菌、软饮料中酵母、医药制品中细菌的检测和空气中微生物的监测等。

(2) 微粒子检测　如注射剂中不溶性异物、石棉粉尘、航空燃料油中微粒子、水中悬浮物和排气中粉尘的检测、锅炉用水中铁分分析及放射性尘埃的采样等。

### 5.3.2.　用于工业生产

主要用于生产灭菌的液体，制造超纯水和空气过滤。

(1) 制取电子工业用超纯水

a. 反渗透的前处理　主要保证反渗透器的进水 SDI（泥渣浓度指数）值合格。

b. 终端过滤　滤除水中极痕量的悬浮胶体和霉菌等。随着大规模集成电路的发展，电子工业使用的超纯水、光刻胶、有机溶剂、超纯酸和高纯电子用化学试剂等，对纯度和尘埃微粒都有极严格的要求，其最终产品至少要经过 0.22μm 的微孔滤膜过滤。要达到此超净要求，除需环境、包装容器超净外，最主要的就是微孔过滤。

(2) 滤除啤酒中的菌类　通常，生啤酒在装瓶后，需要加热杀死酵母菌，以便长期保存。但是加热的结果会破坏生啤酒的营养并使味道变坏。采用孔径为 0.8μm 的微孔滤膜过滤，可分离去除其中的酵母和细菌，而对啤酒味道起主要作用的蛋白质却能通过膜而保留在啤酒内。如此处理后的啤酒勿需加热就可以在室温下长期保存，从而保持了生啤酒的鲜美口感和营养价值，在国际市场上颇受欢迎。

(3) 空气过滤　核孔滤膜胶盒具备十分有效的密封系统和可靠的孔结构，适于去除空气中的细菌和尘埃。采用这种微滤技术的气体十分纯净，可用于半导体器件在密封包装之前的除尘净化，也可用来满足某些生化反应过程的无菌要求。

总之，微滤技术在精密超净科技领域中，已成为提高产品质量，强化工作效率的重要手段。

## 6.　气体膜分离

人类对气体膜分离技术的研究，早在 100 多年以前就开始了，然而真正大规模工业化应用还只是 80 年代以后的事。

80 年代初期被人们誉为现代气体分离技术的支柱——普里森 (Prism)[34] 中空纤维膜氢气分离器[35,36] 的问世，在全世界引起了很大的反响。其后，气体膜分离相继取得了空前的发展。特别是 80 年代后期，国内外进行气体膜分离方面的开发研究有如雨后春笋，性能优异的新膜材料不断涌现，产值与效益迅猛增高[37,38]。膜法气体分离技术作为膜科学的重要分支之一，已变成日趋成熟的化工分离单元。

### 6.1.　气体分离膜及分离机制

选择性气体渗透膜一般可由各类材料构成，其制备方法也各不相同。表 13 为其大体类别划分。由表可见，通常的气体分离膜可分为多孔质和非多孔质两种，它们各由无机物和有机高分子组成。

表 13　选择性气体分离膜材料[39]

| 类　别 | 无　机　物 | 有　机　高　分　子 |
|---|---|---|
| 多孔质 | 多孔质玻璃，烧结体（陶瓷，金属） | 微孔聚乙烯，多孔醋酸纤维 |
| 非多孔质（均质） | 离子导电性固体（$ZrO_2$，β-氧化铝），钯合金 | 均质醋酸纤维，合成高分子（聚硅氧烷橡胶、聚碳酸酯等） |

多孔质烧结体是将氧化铝、氮化硅、炭、银、钨及多种有机高分子等的微细粉末在高温下烧结而成，孔径大小超过 1μm。

非多孔质无机材料是一种具有只能透过特定的离子或原子特性的物质。例如：氧化锆（只透氧离子），β-氧化铝（只透过钠离子），钯合金（只透过氢），玻璃电极（只透氢阳离子）等。

金属和玻璃在高温下是很好的分离材质。它们在 400～600℃时的渗透性能可与常规条件下的许多聚合物相媲美[37]。

气体通过非多孔高分子膜的渗透，在很大程度上取

表 14　某些高分子膜的气体渗透系数 P 与分离系数 $\alpha$[①][12,42]

| 高分子膜 \ 特性参数 | $P\times10^{10}$, $\frac{cm^3\ (STP)\cdot cm}{(cm^2\cdot s\cdot cmHg)}$ | | | | | $\alpha$ | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $H_2$ | He | $CO_2$ | $O_2$ | $N_2$ | $H_2/N_2$ | $He/N_2$ | $CO_2/N_2$ | $O_2/N_2$ |
| 二甲基聚硅氧烷 | 390 | 216 | 1120 | 352 | 181 | 2.15 | 1.19 | 6.19 | 1.94 |
| 聚苯醚（PPO） | 112.8 | 78.1 | 75.7 | 15.8 | 3.81 | 29.6 | 20.5 | 19.9 | 4.15 |
| 天然橡胶 | 49.2 | | 154 | 23.4 | 9.5 | 5.18 | | 16.2 | 2.46 |
| 聚丁二烯 | 42.1 | | 138 | 19.0 | 6.45 | 6.52 | | 21.4 | 2.95 |
| 乙基纤维素 | 26.0 | 53.4 | 113 | 14.7 | 4.43 | 5.87 | 12.05 | 25.5 | 3.32 |
| 聚乙烯（低密度） | 13.5 | 4.93 | 12.6 | 2.89 | 0.97 | 13.92 | 5.08 | 12.99 | 2.98 |
| 聚砜 | 13.0 | 5.0 | 6.9 | 1.1 | 0.18 | 72.22 | 27.78 | 38.33 | 6.11 |
| 聚碳酸酯 | 12.0 | 19 | 8.0 | 1.4 | 0.3 | 40.0 | 63.33 | 26.67 | 4.67 |
| 醋酸纤维 | 3.80 | 13.6 | 15.9 | 0.43 | 0.14 | 27.14 | 97.14 | 113.57 | 3.07 |
| 聚氯乙烯 | 8.00 | 2.20 | 0.149 | 0.044 | 0.0115 | 695.62 | 191.3 | 12.96 | 3.83 |
| 聚乙烯（高密度） | | 1.14 | 3.62 | 0.41 | 0.143 | | 7.97 | 25.31 | 2.87 |
| 聚丙烯腈 | | 0.44 | 0.012 | 0.0081 | 0.0009 | | 488.9 | 13.33 | 2.0 |
| 聚乙烯醇 | 0.0009 | 0.0033 | 0.00048 | 0.00052 | 0.00045 | 20.0 | 7.3 | 1.07 | 1.16 |

① 在室温下测定。STP 为标准状态。　1cmHg=1333.322Pa。

决于高分子是“橡胶态”抑或是“玻璃态”。橡胶态聚合物具有较高的链迁移性和对透过物溶解的快速响应性。可以看到，气体与橡胶三间形成溶解平衡的过程，在时间上要比扩散过程快的多。

膜材料的性能对气体渗透的影响是十分明显的，例如：氧在硅橡胶中的渗透性（610 Barrer●）要比在玻璃态的聚丙烯腈中（0.0002 Barrer）大几百万倍[37]。

气体分离用聚合物膜的选定通常是在其选择性与渗透性之间采取“折衷”的办法，即两性兼顾。

80年代以来，许多学者对大量高分子聚合物的气体分离性能进行了考察筛选[40]。表 14 为某些主要有效膜材料的特性数据概况[41]。

以膜法分离气体的基本原理，主要是根据混合原料气中各组分在压力作用下，通过半透膜的相对传递速率不同而得以分离。由于各种膜材料的结构和化学特性不同，所以尽管建立了不少模型，但若想对气体渗透各类膜的复杂传输过程用一种统一地解释是不可能的。下面分别就几种典型的气体膜分离机制加以介绍：

### 6.1.1. 多孔膜

混合气体通过微多孔膜进行气体扩散分离的机制，主要是以 Knudsen 的理论为基础的[9,43]。此理论认为在混合气体中的每个分子的能量是等分的，其动能如式（26）：

$$\frac{1}{2}m_1\bar{v}_1^2=\frac{1}{2}m_2\bar{v}_2^2 \tag{26}$$

式中　$m_1$，$m_2$——分子的质量；

$\bar{v}_1$，$\bar{v}_2$——分子的平均速度。

分子量不同，其平均速度也不一样。当多孔质的微孔孔径远远小于气体的平均自由程时，分子在孔的入口和孔道内不经过碰撞而通过孔的分子数与分子的平均速度成正比。此时，通过微孔的流量 $F_0$ 可表成式（27）。

$$F_0=\frac{4}{3}\cdot\frac{r}{l}\bar{v}v_m \tag{27}$$

式中　$r$——微孔的半径；

$l$——微孔的长度。

通常，气体的流动可大体分为粘性流（也称 Poiseuille flow）和处于极小微孔内或接近真空状态的分子流（也称 Knudsen flow）以及介于二者之间的流动。

为了区别上述流动，可采用 Knudsen 数（$K_n$）表示如下：

$K_n=\lambda/2r\gg1$ 时为分子流域（有分离性）；

$K_n\ll1$ 时为粘性流域（无分离性）。

其中 $\lambda$ 代表气体的平均自由程。

一般，当多孔质的孔径大于 1nm 时，分子流与粘性流同时存在。根据 $r/\lambda$ 值的不同，两种流动所占比例不一样，当 $r/\lambda<1$ 时，分子流占优势；当 $r/\lambda>5$ 时，则主要是粘性流（90%以上）。

由于在大气压力下的气体平均自由程是在 100～200nm 范围内，为了使分子流占优势，取得良好的分离效果，膜的孔径必须在 50nm 以下。

图 26 为 $r/\lambda$ 与微孔透过量的关系。

在分子流域内的理想分离系数可表成：

$$\alpha^*=\frac{F_1/m_1}{F_2/m_2}=\frac{\bar{v}_1}{\bar{v}_2}=\sqrt{\frac{m_2}{m_1}} \tag{28}$$

但在实际膜分离操作中，因考虑处理量或最佳操作

● 1 Barrer=$10^{-10}$cm³ (STP) cm/(cm²·s·cmHg)。

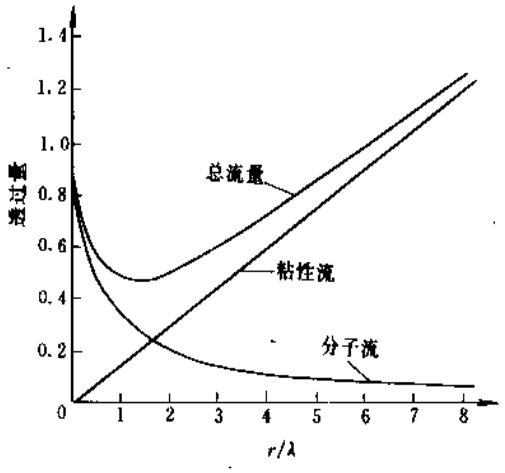



图 26　$r/\lambda$ 与细孔透过量的关系[44]

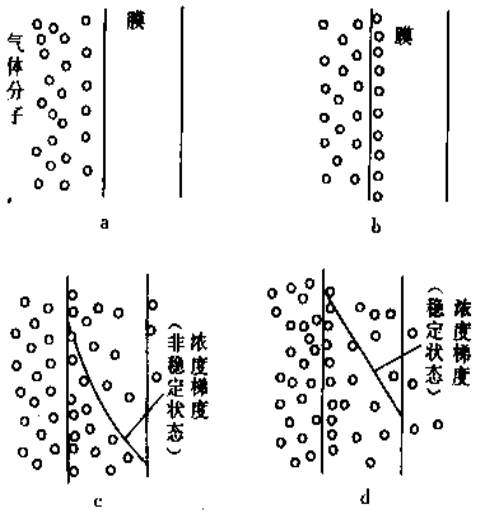



图 27　气体对非多孔膜的渗透机理

条件，经常提高操作压力，从而使分离过程往往受粘性流的影响而多半是在中间流域内进行。假设实际分离系数为 $\alpha$，分离效率 $z$ 可定义如下：

$$z=\frac{\alpha-1}{\alpha^*-1} \tag{29}$$

当分离是在理想状态下进行时，$\alpha=\alpha^*$，即 $z=1$。然而，在实际操作时 $z<1$，这主要是受 back-pressure 等效应影响的结果[43]。

### 6.1.2.　非多孔膜（均质膜）

非多孔膜不论是无机材料还是高分子有机材料都具有渗透性，而且很多是耐热、耐压及抗化学侵蚀的。

非多孔膜的渗透机制如图 27 所示[45]，首先是膜与气体接触（a），接着是气体向膜的表面溶解（溶解过程）（b）。其次是因气体溶解产生的浓度梯度使气体在膜中向前扩散（扩散过程），随后气体就到达膜的另一面，此时过程一直处于非稳定状态(c)，一直到膜中气体的浓度梯度沿膜厚方向变成直线时才达到稳定状态(d)。从这个阶段开始，气体由另一膜面脱附出去的速度也就变为恒定。

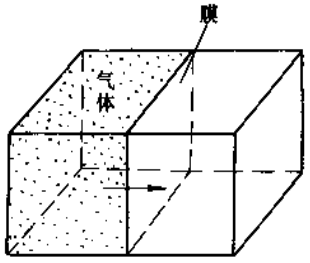



图 28　非多孔膜界面状态

图 28 为膜的界面状态。如果以测压表跟踪，由透过气体带来的低压侧的压力变化，将可得到图 29 所示的气体渗透曲线。

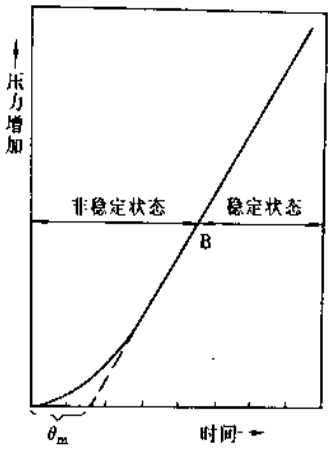



图 29　非多孔膜的气体渗透曲线

图 27 中的 d 即相当于图 29 中的 B 点。

为了定量地描述渗透现象，设想有一张均一的厚度为 $\delta$、面积为 $S_m$ 的膜置于分压不同的两气体之间，假设它是在一定时间后达到了单位时间的渗透量已恒定的稳定状态如图 30 所示。这种稳态流动的公式，通常由下列 Fick 第二定律的扩散式导出。

$$\frac{\partial C_g}{\partial t}=D_g\frac{\partial^2 C_g}{\partial x^2} \tag{30}$$

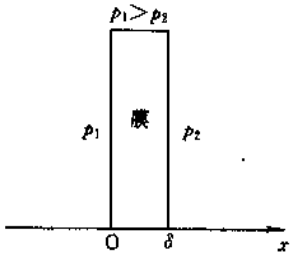



图 30 膜的坐标

其边界条件为：

(1) 对稳态流动

$$\partial C_g/\partial t=0;$$

(2) $x=0$ 时，$C_g=C_{g1}$；

(3) $x=\delta$ 时，$C_g=C_{g_2}$。

将式 (30) 积分并代入边界条件后：

$$C_{gx}=C_{g1}-(C_{g1}-C_{g2})\,x/\delta \tag{31}$$

$$\frac{\partial C_g}{\partial x}=\frac{C_{g1}-C_{g2}}{\delta} \tag{32}$$

式中 $C_g$——膜内的气体浓度；

$x$——由高浓度侧膜表面起始的距离。

式 (31)，式 (32) 表明在稳定状态下，气体通过膜的浓度呈直线变化。在 $t$ 时间内，通过面积为 $S_m$，厚度为 $\delta$ 的膜所移动的气体量 $q$ 可由积分 Fick's 第一定律式 (33) 求得。

$$F_g=-D_g\frac{\partial C_g}{\partial x} \tag{33}$$

式中 $F_g$——透气通量，即单位时间单位面积膜的气体迁移速度；

$D_g$——气体在膜中的扩散系数，$cm^2/s$。

$$q=D_gS_m\int_0^t\left(-\frac{dC_g}{dx}\right)_{x=\delta}dt \tag{34}$$

将式 (32) 代入式 (34) 并经整理后得到气体的透过量：

$$q=\frac{D_g(C_{g1}-C_{g2})S_mt}{\delta} \tag{35}$$

根据 Henry 定律可以认为膜表面上的气体浓度 $C_{g1}$，$C_{g2}$ 同与膜相接触的气体分压 $p_1$，$p_2$ 呈平衡状态；

$$C_{gi}=Sp_i\ (i=1,\ 2) \tag{36}$$

式中 $S$——溶解度系数。

由此，式 (35) 将变为：

$$q=\frac{D_gS(p_1-p_2)S_mt}{\delta} \tag{37}$$

今令 $S_m$，$(p_1-p_2)$，$\delta$ 以 CGS 单位表示而取 1，$q$ 若以 $p$ 表示时，式 (37) 可写成：

$$q=\frac{P(p_1-p_2)S_mt}{\delta} \tag{38}$$

且

$$P=D_gS \tag{39}$$

式(38)系用于计算气体通过非多孔膜渗透性能的基本式。

式(39)是表示渗透系数等于扩散系数与溶解度系数乘积的重要公式。可以认为，通过非多孔膜的气体迁移是根据溶解-扩散的机制进行的。

#### 6.1.3. 非对称膜

上述两种膜各有利弊。均质膜的高分离系数有用，但低渗透系数却妨碍了它的发展；多孔膜虽然具有很高的渗透性，但低选择性却限制了它的应用。

为使高分子膜达到实用化的目的，最理想的气体分离膜是采用一定的成膜工艺制成一种使分离系数较高而渗透系数适中的极薄 (0.1～1μm) 均质膜与同一(或相异)膜材质的多孔膜相结合的所谓非对称膜。根据制膜方法的不同，非对称膜又可被分为如下两种[46]：

(1) 洛布 (Loeb) 膜 这种膜最早是在 1960 年由 Loeb 和 Sourirajan 所首创，采用流延法将铸膜液刮制成膜，然后通过凝胶过程经相转化而得。

(2) 复合 (composite) 膜 其体制法是将铸膜液以极薄的皮层刮制在一种予先做好的微细多孔支撑层上。从膜的断面构造来看，它实际上是两层 (甚至 3 层) 的薄膜复合体。

### 6.2. 气体分离膜的主要特性参数

衡量各种选择性气体分离膜的特性参数主要有如下两项[40]：

(1) 渗透系数 $P$ 表示气体通过膜的难易程度，是体现膜性能的重要指标，由式 (38) 改写可得其计算公式如下：

$$P=\frac{q\delta}{S_mt\Delta p} \tag{40}$$

它的最常用的单位是：$cm^3(STP)\cdot cm/(cm^2\cdot s\cdot cmHg)$。STP 表示标准状态 (即 0℃/atm)。$P$ 的值一般是在 $10^{-8}$～$10^{-14}$的数量级。

对一些非对称膜而言，由于无法准确估算它的致密层厚度，所以不可能用式 (40) 求取 $P$。在这种情况下，通常不考虑它的厚度而多采如式(41)所示的气体渗透通量 (permeation rate) $J_i$ 的形式，

$$J_i=\frac{q}{S_mt\Delta p} \tag{41}$$

其单位为：$cm^3(STP)/(cm^2\cdot s\cdot cmHg)$。

(2) 分离系数 $\alpha$ 各种膜对混合气体的分离效能，一般可用分离系数 $\alpha$ 来表示，它标志着膜的分离选择性

表 15　合成氨弛放气分离前后的物料平衡[13]

| 组　分 | 进水洗塔的原料气 | 进分离器的原料气 | 产品氢气（高压） | 产品氢气（低压） | 燃烧气 | 由氨水洗塔来的产品 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 氢，%（摩尔） | 60 | 61 | 92 | 86 | 7 | |
| 氮，%（摩尔） | 22 | 23 | 4 | 7 | 54 | |
| 甲烷，%（摩尔） | 10 | 10 | 2 | 4 | 25 | |
| 氩，%（摩尔） | 6 | 2 | 3 | 3 | 14 | |
| 氨，%（摩尔） | 2 | (200ppm) | (330ppm) | (270ppm) | | 99 |
| 水分，%（摩尔） | | 0.03 | 0.05 | 0.04 | | 1 |
| 压力，MPa | 13.5 | 13.5 | 7 | 2.8 | 13.2 | 1.7 |
| 温度，℃ | 4 | 35 | 35 | 35 | 35 | 46 |
| 流量，$m^3/h$ | 10200 | 9950 | 2470 | 4150 | 3330 | 250 |

能，通常可写成下式：

$$\alpha_{a/b}=\frac{\left[\frac{\text{a 组分的浓度}}{\text{b 组分的浓度}}\right]_{\text{透过气}}}{\left[\frac{\text{a 组分的浓度}}{\text{b 组分的浓度}}\right]_{\text{原料气}}}$$

$$=\frac{P_a}{P_b}=\frac{\left(1-\frac{p'_a}{p_a}\right)}{\left(1-\frac{p'_b}{p_b}\right)} \tag{42}$$

式中　$p'_a$，$p'_b$ ——a，b 组分在透过气中的分压；

$p_a$，$p_b$ ——a，b 组分在原料气中的分压。

一般来说，当原料气（高压侧）的压力远远高于透过气（低压侧）的压力时，两组分的渗透系数比将等于分离系数。所以只要知道各组分气体的 $P$ 值，就可以把 $\alpha$ 预估出来。

一些高分子膜对若干常见气体的 $P$，$\alpha$ 值如表 15 所示。

## 6.3. 应　用

随着气体膜分离技术的不断发展提高，它在科研生产的各个领域中的应用日益广泛并取得了明显的经济效益。

### 6.3.1. 由合成氨弛放气中回收氢气[13,47]

Monsanto 公司生产的中空纤维复合膜——Prism 分离器（其构造是在聚砜中空纤维多孔质支撑体的外表面以硅橡胶包覆而得，见图 31），最早用于合成氨弛放气中回收氢气是 1979 年 9 月，现已扩大推广了几十套装置，大部分都是日产超千吨的合成氨厂，其代表性的工业流程如图 32 所示。为了消除进料气中杂质对膜的影响，进料气首先要经过水洗塔等前处理装置，将氨等进行回收，然后以 13.5～14MPa 的压力把进料气送入分离系统。在第一段和第二段的 Prism 分离器中，氢是在不同的压力下被回收的，然后分别导入合成压缩机的中压段和低压段循环。

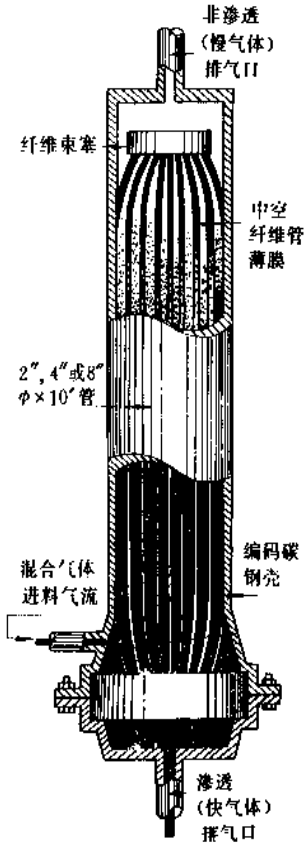



图 31　Prism 分离器的结构示意[36]

如表 12 所示，进料气中的氢浓度大约是 60%，回收氢的平均浓度接近 90%；氢的回收率通常都在 95%以上，有的已达 98.5%。据报道日产 1000t 的合成氨厂由于采用了这种膜分离装置，每天将可增产 50t 氨。

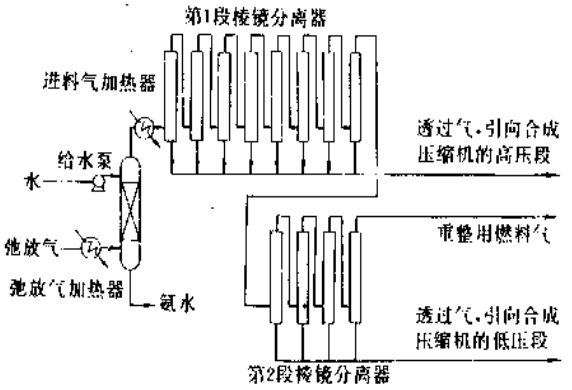



图 32　由合成氨弛放气回收氢的流程

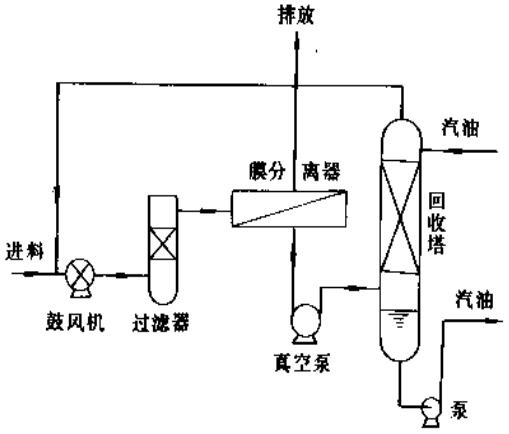



图 34　膜法汽油蒸气回收标准流程[42]

原料气组成，%（体积）

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_3$ | 1.2 | $C_7$ | 0.4 |
| $C_4$ | 10.8 | 空气 | 60.0 |
| $C_5$ | 17.3 | 合计 | 100.0 |
| $C_6$ | 10.3 | | |

| 入口气体条件 | 出口气体条件 |
|---|---|
| 流量　400m³/h | 烃类浓度<5.0%（体积） |
| 压力　大气压 | 烃类去除率>90% |
| 温度　35℃ | 电力消耗约 50kW·h |
| | 汽油回收量约 570L/h |

### 6.3.2.　回收有机蒸气

在许多有机合成、石油化工、油漆涂料、溶剂喷镀和半导体等工业中，每天有大量有机蒸气向大气散发。据推算，1986年美国散发的有机蒸气总量达 31Mt。不论从环保角度回收资源的价值来说，设法回收这些蒸气都是完全必要的。采用膜分离法比其他方法（如活性炭吸附法）都经济可行。

据报道[48]，日本钢管公司和日东电工（株）共同开发成功一种膜分离装置，可以回收有机蒸气。根据昭和壳牌石油工厂的中间试验表明，这种膜分离体系（板框式）较常用吸附法的成本可下降 20%。

膜分离器的分离介质是一种板式复合膜，其断面构造如图 33 所示。可分离的有机蒸气主要是烷烃、酮、酯、醇、芳烃、石脑油及汽油等。根据被分气体的种类不同，其渗透速率大体为 $1.8\sim7.3\times10^{-3}cm^3$ (STP) / ($cm^2\cdot s\cdot cmHg$)，比空气高数十倍，装置的运转过程系全自动无人管理操作，图 34 为膜法回收汽油的标准流程。

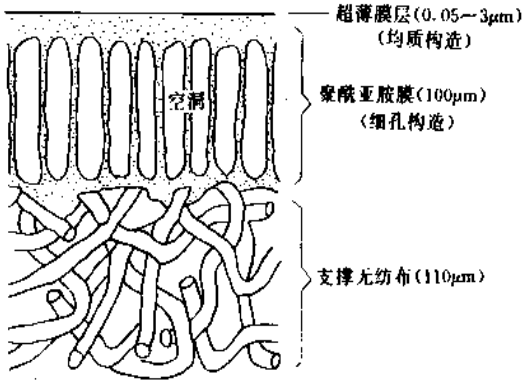



图 33　复合膜的断面构造示意

### 6.3.3.　制取富氧空气

随着冶金、化肥及国防等工业的发展，从节能角度出发，富氧空气的需求量与日俱增。富氧燃烧之所以节能和有较大经济效益，主要是由于随着空气中氮含量的降低，使得燃烧温度不断提高；另一方面是由于排气量的减少，热损失变小，增高了有效热量和排气温度，从而节约了燃料。

工业上常用的富氧空气浓度一般<35%，其富氧化途径主要有深冷法、吸附法和膜法，从发展观点来看，后者被日益关注。

美国的 GE 公司首先开发出了 P-11 型有机膜（硅氧烷为 57%，碳酸酯为 43%的共聚体，$\alpha=2.3$），它是先将 P-11 超薄化成平板膜，然后令其附着在 Millipore VSWP 等一些孔径为 0.025～0.2μm 的微孔膜上制成的。

日本的松下电气产业-大阪瓦斯公司开发出一种采用聚硅氧烷改性膜的富氧装置，其设备投资为 2000 万日元，富氧浓度为 28%，富氧空气量为 450m³/h，燃烧能力为 $25.1\times10^5$kJ/h，使用电力为 30kW。应用此系统可增加氧浓度（23→31%），提高了炉的燃烧效果。与使用普通空气燃料相比，可节约燃料 30～50%。同时可减少铁损失 3%。图 35 为工业富氧燃烧系统的流程示意图。

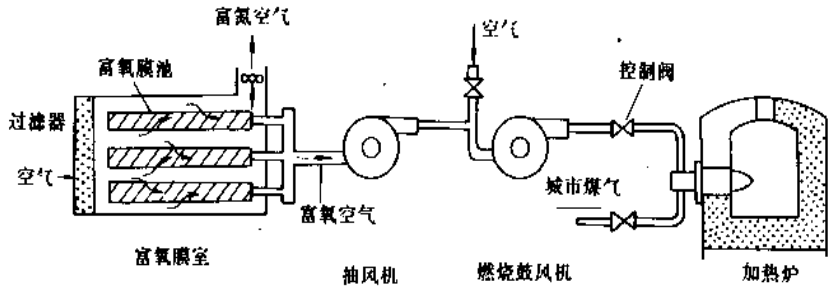



图 35　工业富氧燃烧的流程示意

气体膜分离技术的应用还有从天然气中回收和浓缩氦气、钯膜制取超纯氢、医用富氧器、空气富氮器及膜式超级干燥器等。

## 7. 渗　析

借助膜的扩散使各种溶质得以分离的膜过程就称为渗析（或透析）(dialysis)。

渗析是一种最原始的膜过程，1861 年由 T. Graham 为分离胶体与低分子溶质所采用。最早用于渗析的膜主要是羊皮纸、赛璐玢及火棉胶膜等，分离的主要机制是根据溶质分子大小的差异。尽管在历史上曾在人造丝工业中用于回收碱，但当时缺乏渗析性能优秀而富有化学和机械稳定性的膜，几乎谈不上工业规模的应用。1960 年由于离子交换膜、反渗透膜、超滤膜等合成高分子膜相继被开发，渗析技术开始出现转机。由于与电渗析等借助外力驱动的膜过程相比，处理速度和处理容量都较差，随着超滤技术的发展，渗析法逐渐被前者取代，应用领域不断缩小。然而，当引用外力困难和自身持有足够浓度差时，渗析法仍为有效的膜分离系统，血液透析就是这种典型的实例。其次，由于无须如超滤那样的特殊装置，对少量物料的处理，虽然所用时间较长，但可放任不管，所以渗析的应用仍持续至今。另外，对某些高浓度的蛋白质溶液（百分之几以上）而言，由于浓差极化原因，应用超滤困难，此时采用渗析过程将更显合适，特别是像以人工肾处理，不仅浓度高而且含有固形物的血液来说，渗析法无疑更占优势[14]。据报道，目前全世界用于渗析器的总膜面积，早已超过 $35\times10^6 m^2/a$，通过它净化的患者血量，每年约有 2500ML[49]。

此外，随着膜的性能不同，有时不是按溶质分子的大小，而是根据其他方面的性质差异得以分离。其有代表性的实例是采用离子交换膜进行盐同酸、碱的分离。

### 7.1. 扩散与渗析[50]

扩散过程可以用 Fick 定律表征。当 $x$ 方向存在组分 $i$ 的浓度梯度 $dC_i/dx$ 时，组分 $i$ 的扩散通量（单位时间内通过单位面积的物质量，mol/（$m^2\cdot s$））可表成下列式(43)：

$$J_i=-D_i\frac{dC_i}{dx} \tag{43}$$

式中　$D_i$——扩散系数，$m^2/s$。

$i$ 组分的扩散通量 $J_i$ 一般可被定义为平均分子速度 $v_i$ 和浓度 $C_i$ 的乘积：

$$J_i=v_iC_i \tag{44}$$

由于此驱动力是由化学位 $\mu_i$ 的梯度给出，所以对每个组分 $i$ 的分子而言，该力可表成：

$$\chi_i=\frac{1}{N_A}\frac{d\mu_i}{dl} \tag{45}$$

式中　$N_A$——阿伏加德罗常数。

若使 $f_i$ 为摩擦系数，那么速度 $v_i$ 和力 $\chi_i$ 之间，将存在如下关系：

$$v_i=\frac{\chi_i}{f_i} \tag{46}$$

于是

$$J_i=-\frac{C_i}{f_iN_A}\cdot\frac{d\mu_i}{dx} \tag{47}$$

对于理想溶液来说，由于

$$\mu_i=\mu^\circ_i+RT\ln C_i \tag{48}$$

所以

$$J_i=-\frac{RT}{f_iN_A}\cdot\frac{dC_i}{dx} \tag{49}$$

比较式（43）和式（49）可得：

$$D_i=\frac{RT}{f_iN_A}=\frac{kT}{f_i} \tag{50}$$

式中　$k=R/N_A$——波茨曼常数。

对于非理想溶液来说，

$$\mu_i=\mu^\circ_i+RT\ln a_i,\quad a_i=\gamma_iC_i \tag{51}$$

式中　$a_i$——活度；

$\gamma_i$——活度系数。

所以

$$D_i=-\frac{kT}{f_i}\frac{\mathrm{d}\ln a_i}{\mathrm{d}\ln C_i}$$
$$=-\frac{RT}{f_i}\left(1+\frac{C_i}{\gamma_i}\cdot\frac{\mathrm{d}\gamma_i}{\mathrm{d}C_i}\right) \quad (52)$$

若以膜直接将浓度为 $C_i'$ 和 $C_i''$ 的两溶液隔开而考察通过膜的扩散状况时（见图 36）将发现，此时的扩散通

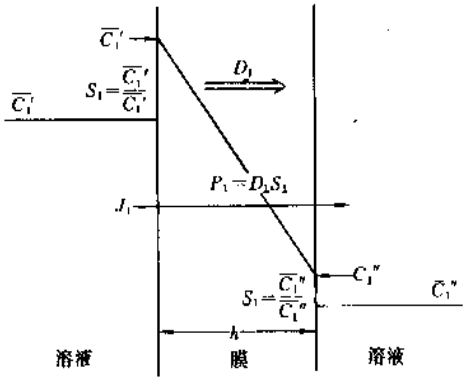



图 36　通过膜的浓差扩散

量非常小，假定在液-膜界面处的溶质 $i$ 的分配处于部分平衡状态，于是此时扩散的稳态扩散通量可由式 53 表示

$$J_i=D_i\frac{\overline{C_i}-\overline{C_i}}{h} \quad (53)$$

式中　上标的“—”表示膜中的值；

$h$ ——膜的厚度。

液相与膜相中的溶质 i 的分配可由下列溶解度系数给出：

$$S_i=\overline{C}_i/C_i \quad (54)$$

如此，式(53)可写成：

$$J_i=D_iS_i\frac{C_i-C_i''}{h} \quad (55)$$

此外，由于膜的透过系数（permeability coefficient）$P_i$ 被定义为：

$$J_i=P_i\frac{\Delta C_i}{h} \quad (56)$$

所以

$$P_i=D_iS_i \quad (57)$$

一般说，借助扩散渗析进行分离，主要是利用各溶质在膜中的扩散系数 $D_i$ 及其向膜中的溶解度系数 $S_i$ 的差完成的。以上所述仅适用于不具有明显多孔结构的均质膜，俗称溶解扩散机制（solution diffusion mechanism）。

## 7.2.　渗析原理

渗析过程的最简单原理如图 37 所示。即中间以膜（虚线）相隔，其 A 侧通原液，B 侧通溶剂。如此，溶质由 A 侧依据扩散而溶剂（水）由 B 侧依据渗透相互进行移动。一般，低分子比高分子扩散的快。

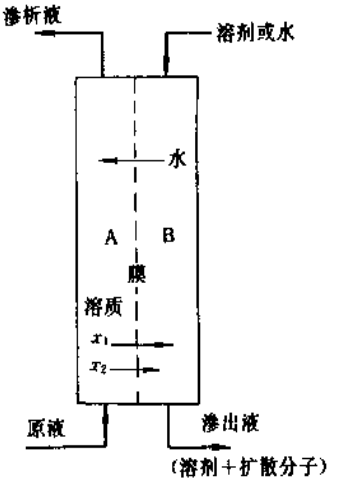



图 37　渗析的原理示意[17]

渗析的目的就是借助这种扩散速度的差，使 A 侧二组分以上的溶质得以分离。不过这里不是溶剂和溶质的分离（浓缩），而是溶质之间的分离。浓度差（化学位）是过程进行的唯一推动力[17]。

## 7.3.　渗析膜及其材质[50]

用于扩散渗析的高分子膜主要可分为荷电膜和非荷电膜。

### 7.3.1.　荷 电 膜

荷电膜是一种在膜上具有固定电荷的分离膜。例如在阴离子交换膜上就带有正的固定电荷。因其排斥阳离子，所以就显示有阴离子的选择透过性。根据式(57)，这种选择透过性主要是溶解度系数 $S_i$ 的贡献，也就是说对阴离子交换膜而言，阴离子向膜中的分配远远高于阳离子的分配。应当指出的是在阳离子中，$H^+$离子的分配却相当高，尤其当采用以仲胺和叔胺为固定解离基的阴离子交换膜时，这种趋势就更为强烈。所以，当以阴离子交换膜作为扩散渗析的隔膜时，盐几乎全部被截留，而酸却能畅通无阻，借此就可以把酸和盐分开。

例如，当把总包渗析系数 $U$ 定义为：

$$J=U\Delta C,\ (U=P/h) \quad (58)$$

时，针对各种酸-金属盐混合溶液所测的总色渗析系数 $U$ 的结果如表 16 所示。由表可见，$U_{(盐)}/U_{(酸)}$已达 $10^{-2}\sim10^{-3}$的选择性，如此，酸和盐肯定将被有效分开。一般金属离子的价数越高，其金属盐的透过性将下降，不过，对

盐酸与金属盐的情况而言，由于金属离子往往同氯化物离子形成络合物，分离性反而变差。

表 16　阴离子交换膜对酸、金属盐混合液扩散渗析的总包渗析系数 $U$

| 系　统 | 浓度 mol/L | | 总包渗析系数 | | $U_{(盐)}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| | 酸 | 盐 | $U_{(酸)}$ | $U_{(盐)}$ | $U_{(酸)}$ |
| HCl-NaCl | 2.0 | 1.0 | 8.6 | 0.47 | 0.055 |
| HCl-$FeCl_2$ | 2.0 | 1.0 | 8.6 | 0.17 | 0.020 |
| $H_2SO_4$-$Na_2SO_4$ | 2.0 | 1.0 | 3.5 | 0.14 | 0.040 |
| $H_2SO_4$-$FeSO_4$ | 2.0 | 1.0 | 3.6 | 0.037 | 0.010 |
| $HNO_3$-$Al(NO_3)_3$ | 1.5 | 1.5 | 9.3 | 0.048 | 0.005 |
| $HNO_3$-$Cu(NO_3)_2$ | 1.5 | 1.6 | 9.6 | 0.017 | 0.002 |
| $H_3PO_4$-$MgHPO_4$ | 3.0 | 0.2 | 0.85 | 0.0018 | 0.002 |

注：$U$ {mol/[h·m²·(mol/L)]}，25℃，Neosepta AFN❶。

有关盐酸及硫酸的浓度同渗析系数的关系，如图 38 所示。由图可见，一般，总包系数将随浓度的增高而降低，不过对 HCl 来说，其总包系数曲线有一个最大值。

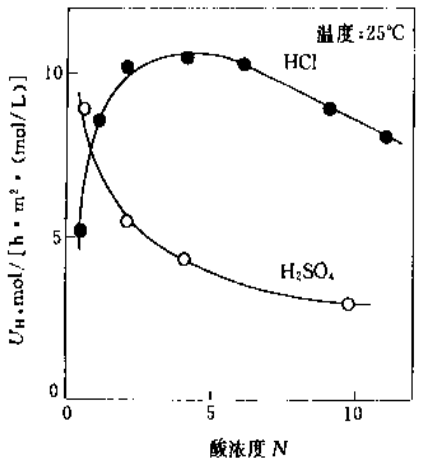



图 38　酸浓度与渗析系数的关系

通常酸的透过性是按 HCl，$HNO_3$>$H_2SO_4$>HF 的顺序进行。

### 7.3.2.　非荷电膜

非荷电膜是一种中性膜，膜上不带电荷。采用扩散渗析来分离物质，最初就是采取这种膜，利用溶质分子的大小差异，即让小分子透过膜上的微孔而与大分子分开的。早期是以对蛋白质等胶体溶液的脱盐精制等为目的，不过这些过程，已大多为反渗透、超滤和微滤等方法所取代。

适于作血液渗析和过滤用膜的高分子材质有许多，其中有一些已经商品化。表 17 为根据聚合物类型分类的渗析膜材质[51]。在这些聚合物中包括由疏水性的聚丙烯腈，聚酰胺及聚甲基丙烯酸甲酯到亲水性的纤维素及聚乙烯醇等多种多样。

表 17　渗析膜材质[51]

| 聚合物型式 | 聚合物材质 | 临床应用 | 商品化 |
|---|---|---|---|
| 线性缩聚（synthetic origin） | 聚酰胺（芳香族） | HF① | |
| | 聚酰胺（脂肪族-芳香族） | HF | ✓ |
| | 聚碳酸酯-聚醚 | HF，HDF | |
| | 聚砜 | HF | ✓ |
| | 聚醚砜 | HF | |
| | 磺化聚砜 | HF | |
| 线性缩聚（cellulosic origin） | 再生纤维素 | HD②，HDF③ | ✓ |
| | 醋酸纤维素 | HD，HDF | ✓ |
| | 二醋酸纤维素 | HD，HDF，HF | ✓ |
| | 三醋酸纤维素 | HF | ✓ |
| 线性加成 | 聚丙烯腈 | HDF，HF | ✓ |
| | 聚丙烯腈-甲代烯丙基磺酸钠 | HDF | ✓ |
| | 聚乙烯-聚乙烯醇 | HD，HDF，HF | ✓ |
| | 聚甲基丙烯酸甲酯 | HD，HDF | ✓ |
| | 聚电解质 | HF | |
| 无　机 | 玻璃 | HF | |

① HF——血液过滤；② HD——血液渗析；③ HDF——血液渗析过滤。

从分子能级来看，决定膜同水的性质（亲水性、疏水性）的因素是聚合物末端的分子结构，如羧基、胺基及羟基等具有氢键的分子，因其对水有亲和性，所以是亲水性的；与此相反，一些炭氢化物因具有疏水性质，所以同水就没有亲和力。浸入水中时，固体表面的电荷取决于表面分子结构的离子解离。当聚合物中含有酸基（羧基或磺酰基等）时，将产生带负电荷的表面；当含胺基时将产生正电荷的表面。另外，当分子内部的电荷分布不均时将产生极性，这不仅对固体表面，即使对蛋白质那样的溶质也会产生。在临床应用中，此等膜材质的亲水性、疏水性及带电荷的膜表面同溶液的相互作用等，都是决定溶质向膜表面吸附或溶质于膜中传递的重要因素。

## 7.4.　渗析膜的表征

从宏观角度来看，渗析膜的表征一般包括透过性（溶质透过性和透水性）、机械强度、生物适应性、溶出物的

❶ 离子交换膜商品名。

有无及灭菌的难易等。下面重点阐述渗析膜的透过性[52]：

由于质量传递速率 $N$，g/s 同浓度差 $\Delta C$，g/cm³ 和膜面积 $A$，cm² 成正比关系，所以 $N$ 可表成下式：

$$N=KA\Delta C \tag{59}$$

式中　$K$ ——总传质系数，cm/s。

如图 39 所示，若使 $K_B$ 及 $K_D$ 分别代表膜面上形成的血液侧界膜及渗析液侧界膜上的界膜传质系数 cm/s 时，则：

$$1/K=(1/K_B)+(1/K_M)+(1/K_D) \tag{60}$$

式中　$K_M$ ——渗析膜的溶质透过系数，cm/s，是一种随溶质、温度变化的膜固有值。

由于传质系数的倒数代表阻力，所以式(50)也可改写成式(51)：

$$R=R_B+R_M+R_D \tag{61}$$

Colton 曾考察了渗析器内由式(61)中所列的 3 种阻力的比例，并得出如图 40 所示的结果[52]。由图可见，渗析膜的阻力对分子量较小的尿素来说，约占总阻力的 60%，而对 $VB_{12}$来说就高达 90%。

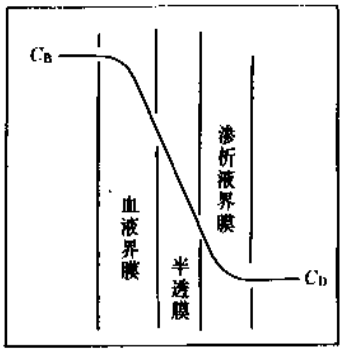



图 39　界膜模型

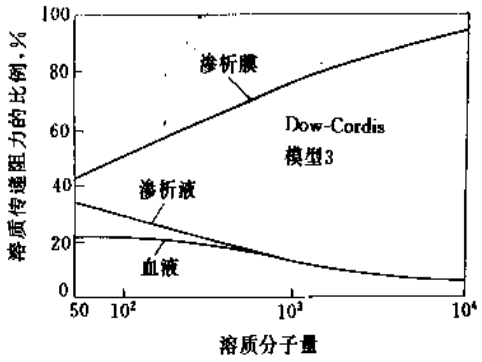



图 40　中空纤维型渗析器中溶质传递阻力的比例

### 7.4.1.　溶质透过系数

为了正确求取溶质透过系数，必须采用流动状态充分的测试装置。对平板膜而言，通常采用如图 41 所示的双槽间歇式渗析装置。根据在不同搅拌桨旋转数下测定的总传质系数，进行威尔逊作图(Wilson plot)即可求得溶质透过系数。

对中空纤维膜而言，通常是将数根中空纤维按束状进行渗析实验，然后根据威尔逊作图法，求取溶质透过系数。

### 7.4.2.　过滤系数

溶剂的过滤系数特别是水的过滤系数，采用渗析器比较容易求取。为了去除附着在膜表面上的甘油，预先以生理盐水洗净，然后在适当的操作条件下，测得血液侧入口和出口压力（$p_{Bi}$和 $p_{Bo}$）及透析液侧入口和出口压力（$p_{Di}$和 $p_{Do}$），于是就可按下式得到膜两侧的压力差 $TMp$，mmHg。

$$TMp=\frac{p_{Bi}+p_{Bo}}{2}-\frac{p_{Di}+p_{Do}}{2} \tag{62}$$

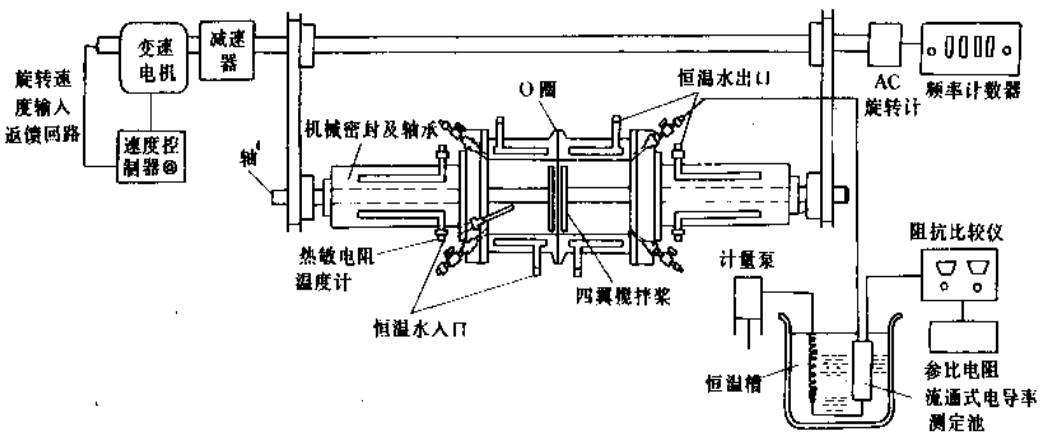



图 41　测定膜透过性用的间歇式透析槽[53]

表 18　血液中的溶质浓度和经血液渗析被去除的溶质浓度[55]

| 溶质，单位 | 正常血中浓度（每升中） | 被尿带走的量（24h） | 肾患者血中浓度 | | 经 6～8h 渗析的去除量 |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | 渗析前（每升中） | 渗析后（每升中） | |
| 水，L | | 1.5～2 | | | 2 |
| $Na^+$，mmol/L | 135～145 | 100～300 | 135～145 | 135～145 | 0～700 |
| $K^+$，mmol/L | 3.5～5.5 | 75～150 | 3.5～5.5 | 3.5～4.0 | 0～150 |
| $Ca^{2+}$，mmol/L | 4.8～5.6 | | 4.8～5.6 | 4.8～5.6 | 0 |
| $Mg^{2+}$，mmol/L | 1.8～2.3 | 5～10 | 1.8～4.0 | 1.8～2.3 | 0～10 |
| $Cl^-$，mmol/L | 97～105 | 100～300 | 97～105 | 97～105 | 0～500 |
| $HCO_3^-$，mmol/L | 25～28 | | 15～22 | 25～32 | |
| P，mg | 30～45 | 1000～1500 | 40～80 | 30～50 | 200～2000 |
| $SO_4^{2-}$，mmol/L | 1 | 25 | 5～10 | 1 | 50～100 |
| 尿素，mg | 50～200 | 12000～30000 | 500～100 | 200～400 | 12000～30000 |
| 肌酸内酰胺，mg | 8～18 | 450～3000 | 80～160 | 40～100 | 10000～5000 |
| 尿酸，mg | 50 | 600 | 100～150 | 50～100 | 1000～4000 |
| 结构不明物，mg（含磷、硫化合物，酚类等） | 不明 | 1000 | 不明 | 不明 | 不明 |

从而再由式（62）求出纯水过滤系数 $PWp$：

$$PWp=\frac{Q_F}{A\times TMp} \tag{63}$$

式中　$Q_F$——滤液流量，$cm^3/h$；

$A$——膜面积，$cm^2$。

应当指出的是必须确认当操作条件改变时，$PWp$ 值不变。对渗析膜来说，通常所用物质的 $PWp$ 值是数 $cm^3/(m^2\cdot h\cdot mmHg)$，但对脱除 $\beta_2$-微球蛋白的高通量膜而言，$PWp$ 值高达 $10cm^3/(m^2\cdot h\cdot mmHg)$ 的膜也已出现[54]。

### 7.4.3. 含水率

溶质透过膜内空隙的含水率可按式（64）求得：

$$H/100=1-\{(M_1+M_2-M_3)/V_m\cdot\rho_{H_2O}\} \tag{64}$$

式中　$H$——含水率；

$M_1$——充满纯水的比重瓶质量；

$M_2$——将中空纤维装入充满纯水的比重瓶后的质量；

$M_3$——所测定中空纤维完全干燥后的质量；

$V_m$——中空纤维样品体积；

$\rho_{H_2O}$——纯水密度。

## 7.5. 应　用

### 7.5.1. 人工肾[16a]

人工肾主要用于肾功能衰竭或尿毒症患者，迄今国内外均已普遍商品化。

人工肾的具体用法主要是首先将连有导管的针头扎入患者的动脉中，导管的另一端则与人工肾渗析装置相连，使血液流经渗析器，然后返回患者的静脉中。一般渗析时间达 3～6h 后，即可使患者的血液净化到正常人的标准。表 18 列示了正常人的血液中溶质浓度和患者在渗析前后血液中溶质的浓度情况。

### 7.5.2. 从人造丝浆压榨液中回收碱[17]

用渗析法分离含在原液（压榨液）中的半纤维素和 NaOH。透析膜是聚乙烯醇制的中空纤维，渗析流程如图 42 所示。原液是沿中空丝的外部自下而上；水则自上而下走中空丝的内腔。运转结果如表 19 所示。

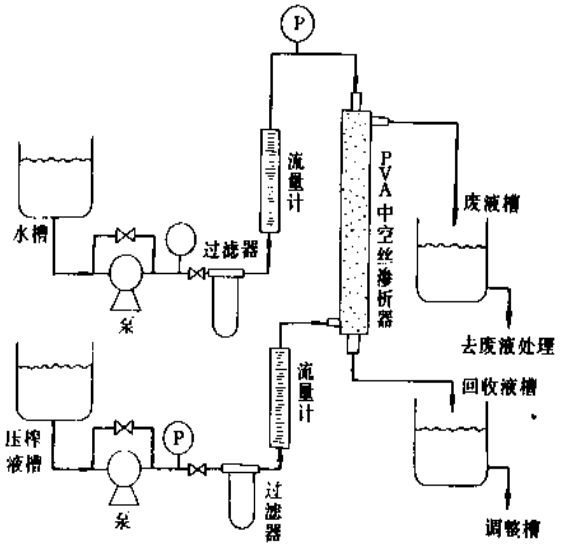



图 42　由人造丝浆压榨液中回收 NaOH 的流程图

膜面积＝100m²；膜型号：A

表 19　纸浆压榨液的碱回收结果

| 项　目 | 压榨液 | | 水 | | NaOH 回收率，% | 半纤维素废弃率，% |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 入口 | 出口 | 入口 | 出口 | | |
| 流量，L/min | 1.4 | 1.8 | 4.3 | 3.9 | 98 | 98 |
| 液体组成，g/L | | | | | | |
| NaOH | 215 | 2.6 | 0 | 76 | | |
| 半纤维素 | 26 | 19.8 | 0 | 0.2 | | |

水同原液的流量比大约是 3，若想使碱回收率提高可再增大该比值；若想使回收的渗出液的碱浓度提高，可将流量比减小（见图 43）。

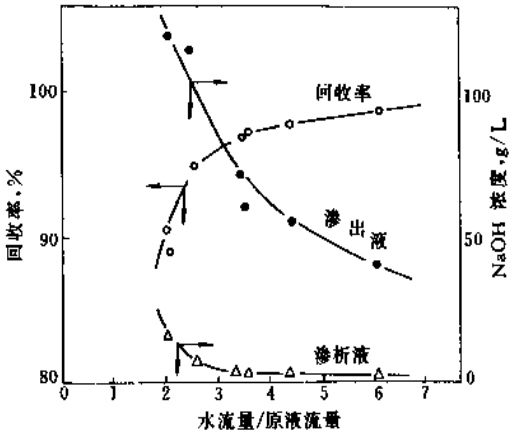



图 43　水的用量与碱回收率及浓度的关系

### 7.5.3.　耐酸铝（alumite）废酸的回收[56]

为了使铝制品耐腐蚀，工业上通常是先将它进行碱腐蚀处理，然后再置于硫酸浴中经表面电解氧化，使其表面形成一层牢固的氧化皮膜。铝窗框（aluminium sash）的酸处理耐蚀化流程简况见图 44。酸浴中的硫酸浓度大约是 100～250g/L。

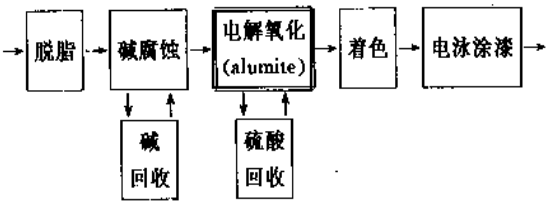



图 44　以渗析法从废酸中回收硫酸

过去，对耐蚀化过程中产生的废酸大多是借助废碱中和处理的办法。但近年来，为节约酸、碱用量，已对它们分别进行了回收工艺。其中硫酸的回收主要是选用了扩散渗析法。图 45 为用于 1000t/月铝窗框工厂的扩散渗析过程的物料平衡实例；年回收效益近千万日元。

## 8.　电渗析

电渗析是本世纪 50 年代发展起来的，与反渗透、超过滤及微孔过滤等同样，是当代最常用的膜分离过程。它的推动力是电位差，分离的核心介质是离子交换膜。

电渗析装置通常是由许多只让阳离子通过的阳离子交换膜 K 和只让阴离子通过的阴离子交换膜 A 交替平行在正负两极电极板之间组成的。最初在所有隔室内，阳

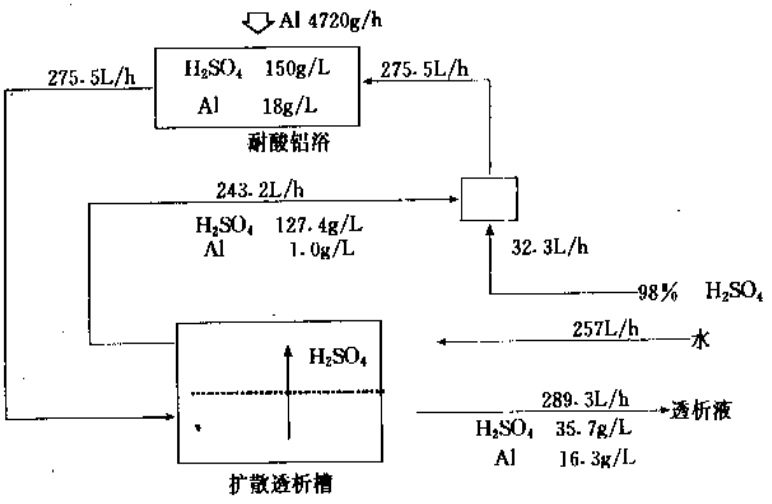



图 45　1000t/月铝窗框厂采用扩散渗析法的硫酸回收过程

离子与阴离子的浓度都均匀一致、且成电的平衡。当施加电压以后，在直流电场的作用下，淡室中的全部阳离子趋向阴极，在通过阳膜之后被浓室的阴膜所阻挡，留在浓室中；而淡室中的全部阴离子则趋向阳极，在通过阴膜之后，被浓室的阳膜所阻挡，也被留在浓室中。于是淡室中的电解质浓度逐渐下降，而浓室中的电解质浓度则逐渐上升。

离子交换膜是一种由高分子材料（例如：聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯等的苯乙烯接枝高聚物）制成的薄膜，其所以具有选择透过性主要是由于膜上离子交换基团的作用。阳膜的活性基团主要是磺酸、磷酸和羧酸基团；阴膜为季胺、叔胺和仲胺等。

电渗析装置的主要部件有：浓、淡水室隔板、离子交换膜、极水隔板、电极以及锁紧装置等。由于设备简单、操作容易，已广泛应用于化工、环保、食品、卫生等各种领域中去（另见电渗析）。

中国电渗析技术的研究最早始于 1958 年。70 年代以来发展迅速，迄今已成功地用于盐水淡化与纯水制备，同时在废水处理与化工过程中，日益发挥作用，产生了明显的经济效益与社会效益。

## 9. 渗透蒸发

渗透蒸发是液体混合物在膜的一侧与膜接触，其中易渗透组分较多地溶解在膜上，并扩散通过膜，在膜的另一侧汽化而被抽出，从而得到分离的膜过程[57~60]。

正因为这一过程是由“permeation”（渗透）和“evaporation”（蒸发）等两个过程所组成，所以合并二词的头尾而被称为“pervaporation”，简称 PV（渗透蒸发或渗透汽化）。

早在 100 多年前，人们就发现了渗透蒸发现象，但由于未找到既有一定分离效果，又有较高通量的膜而一直没能得以实际应用。直到 50～60 年代，以 Kammermyer，Binning，Michaels，Long，Neel 等为代表的学者才开始了渗透蒸发的系统研究。而该技术真正得到广泛重视则是在发生能源危机后的 70 年代末至 80 年代初。由于新的聚合物的合成，膜制备技术的发展，以及工业中降低能耗的实际要求，第一代渗透蒸发膜才走向工业应用。

### 9.1. 基本原理

渗透蒸发的原理如图 46 所示。即在膜的上游连续输入经过加热的液体，而在膜的下游以真空泵抽吸造成负压，从而使特定的液体组分不断变作蒸气透过分离膜，然后，再将此蒸气冷凝成液体而得以从原液体中分离出去。

总括起来，其分离机制可分为 3 步：

（1）被分离的物质在膜表面上有选择地被吸附并被溶解；

（2）通过扩散在膜内渗透；

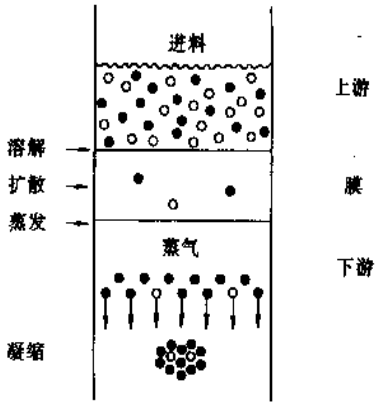



图 46　渗透蒸发的原理[61]

（3）在膜的另一侧变成气相脱附而与膜分离。

渗透蒸发分离物质的过程示意参见图 47。图中描绘了由“○”与“●”组成的液体混合物（40%的“●”），采用可选择渗透“●”的膜，以渗透蒸发过程分离的模式。由图可见，经由上述（1）～（3）的分离机制而到达膜的另一侧，变为蒸气的“●”组分，被进一步冷凝后，将浓缩成 90%的产品。

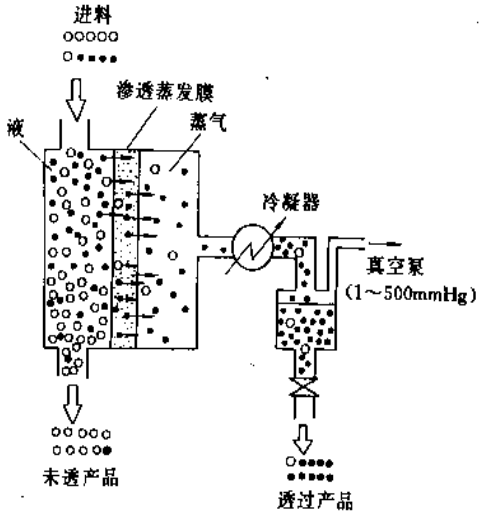



图 47　渗透蒸发的过程原理

1mmHg＝133.322Pa

在渗透蒸发过程中，膜的上游侧压力一般维持常压，而膜的下游侧有 3 种方式维持组分的低蒸气分压：

（1）采取以惰性气体吹扫的方式，也叫扫气渗透蒸发（sweeping gas pervaporation）；

（2）以真空泵获得一定真空的方式，也叫真空渗透蒸发（vacuum pervaporation）；

（3）采用冷凝器连续冷却的方式，也叫热渗透蒸发（thermo pervaporation），其分压差由温差造成[62,63]。

实际上常采用抽真空与冷凝相结合的方法。

渗透蒸发与反渗透、超过滤及气体分离等膜分离方法的最大区别在于前者透过时，物料将产生相变。因此，在操作过程中，必须不断加入至少相当于透过物潜热的热量，才能维持一定的操作温度。此外，由于它的通量还很小，在一般情况下，渗透蒸发技术尚难与常规的分离技术相匹敌，但由于它所特有的高选择性，在某些特定的场合，例如以常规的分离手段无法解决或虽能解决但能耗太大的情况下，采用渗透蒸发则十分合适，如对共沸物和相近沸点物溶液体系的分离等。

## 9.2. 渗透蒸发膜及膜材料的选择

根据渗透蒸发膜材料来分类，一般可分为无机膜和有机高分子膜。若根据膜结构分类则有以下几种。

### 9.2.1. 对称均质无孔膜

这种膜的孔径在1nm以下，膜结构呈致密无孔状。成膜方法多采用自然蒸发凝胶法。这类膜的选择性好、耐压，不过由于结构致密，对组分的扩散阻力大，从而通量往往偏低。

### 9.2.2. 非对称膜

这类膜由同种材料的活性皮层（厚度约为0.1～1μm）及多孔支撑层构成。由于活性层保证膜的分离效果，而支撑层的多孔性又降低了传递阻力。这类膜的生产技术业已成熟，只是目前尚未制得分离性能特别好的渗透蒸发用膜。如今大多用作渗透蒸发复合膜的支撑膜。其应满足的条件是：

(1) 具有非对称结构；

(2) 平均孔径为0.3～0.5μm，通常用超滤膜；

(3) 耐热性能好；

(4) 具有良好的化学稳定性。

成膜方法是流延相转化。

### 9.2.3. 复合膜

复合膜是由不同材料的活性皮层与支撑层组成，以非对称膜作支撑层。其中超薄活性皮层的形成主要有：

(1) 用已合成的聚合物稀溶液作超薄层料，采取浸渍或喷涂的方法使膜液粘附于支撑膜上，再经干燥或交联等形成复合膜。

(2) 将单体直接覆盖在多孔支撑体表面就地聚合。有时为了防止膜液渗入支撑体内，可采用中间凝胶层来遮蔽支撑体表面。这样形成的复合膜，一般最后尚需热处理，以使膜结构稳定，且兼有消除表面针孔的作用。复合膜因其活性皮层与支撑材料不同，大大拓宽了材料选择组合的范围，分别制备活性皮层与支撑层，可按要求改变和控制皮层厚度和致密性，使皮层等各自功能优化。

### 9.2.4. 离子交换膜

这类膜的制备技术在国内外都很普及，80年代后期已应用于渗透蒸发研究，其优点是通量较大。不过，此类膜的化学稳定性限制了其应用，分离系数也有待提高。

此外，还有辐照接枝膜、高分子改性膜等用于渗透蒸发研究中。最新开发的研究还有在高分子中掺杂无机物的膜，应用于醇—水分离[64,65]。

膜材料的选择在取得良好的分离性能方面是至关重要的，指导膜材料选择的理论主要有溶解度参数法[58,59,62,64,66]。

## 9.3. 渗透蒸发膜的组件结构

通常评价渗透蒸发膜的两个基本标准是它所具有的选择性和渗透性，它们分别由分离系数（$\alpha_{i/j}$）和渗透率（$Q_i$）代表。对于一定的膜来说，渗透性和选择性是一对矛盾的因素。增加膜的选择性，必然以牺牲一定的渗透率为代价，反之亦然。在实际中，渗透率与分离系数的选择，应以系统能耗为标准。渗透蒸发的能耗主要是被分离物质的加热、渗透物的冷凝及真空泵的电耗。

渗透蒸发的膜形态也有平板式或中空纤维式等复合膜及非对称膜之分。80年代末，就已工业规模投产的PV膜而言，当推德国GFT公司的由PVA系聚合物为活性层构成的平板式复合膜为先驱。图48为GFT复合膜的构造，图49为GFT复合膜的分离性能。

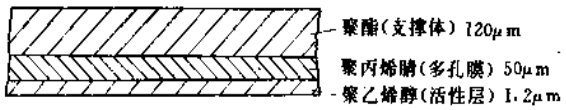



图48 GFT复合膜的构造

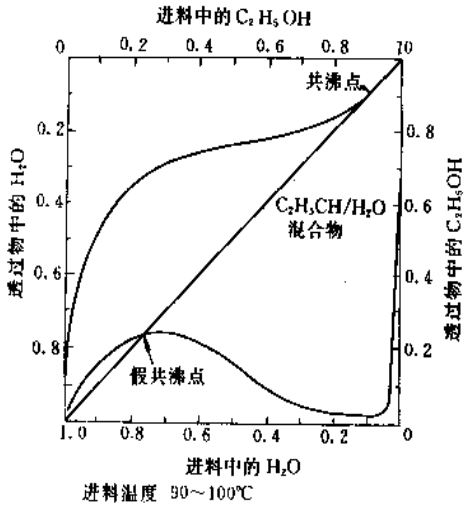



图49 GFT复合膜的分离性能[67]

## 9.4. 渗透蒸发法过程

由于渗透蒸发法是一种相变过程，即它必须经由负压下的气化-冷却-冷凝等工序，一般不宜采用多级流程。为了节能，更以采用单级流程为佳。

图 50 和图 51 分别描绘了以优先透水膜和优先透醇膜采用单级渗透蒸发过程进行乙醇水溶液浓缩时所必需的分离系数[68]。其中 $C_P$ 为透过液的浓度。按照这些数据，若采用优先透醇膜使 2%的乙醇水溶液浓缩至 90%，就必须分离系数为 1000 水平的膜。然而，目前已开发的膜，其分离系数最高也不过几十的程度，同时还由于随着醇浓度的增高，分离系数还要下跌，所以企图采用优先透醇膜进行生物质（biomass）发酵乙醇的一级浓缩是不可能的。但是，对优先透水膜来说，目前分离系数高达 5000 以上的膜都已开发出来，而且已在醇类的精制（脱水）方面实现了工业化[68]。

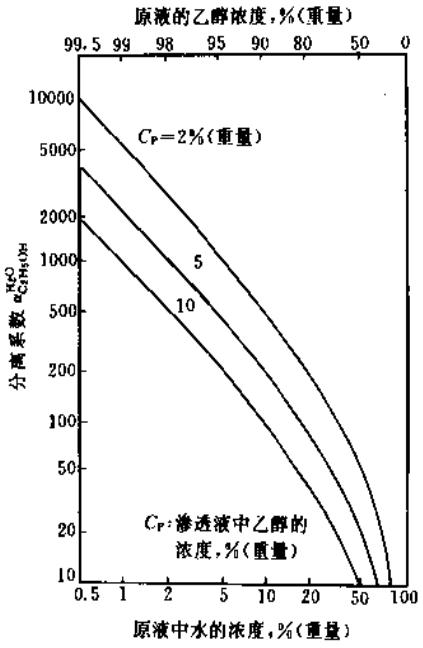



图 50　醇-水一级浓缩所需透水型 PV 膜的分离系数

中根尧[68]在某些给定的条件下，推算了采用 PV 法进行乙醇浓缩时所需的能量。根据他估出的结果得知，当原液温度为 70℃，膜透过液的凝缩温度为－20℃时，若想把 95%（重量）的乙醇水溶液浓缩到 99.5%所需的能量是 19.5kJ/mol $C_2H_5OH$。

表 20 列示了乙醇浓缩所需能量的比较。由表可见，采用乙醇选择性透过膜是最节能的，但可惜目前分离系数达到 2000 的膜还没有问世。而采用优先透水膜进行稀醇水溶液的浓缩时，其所需能量将比传统的蒸馏法高出几倍。

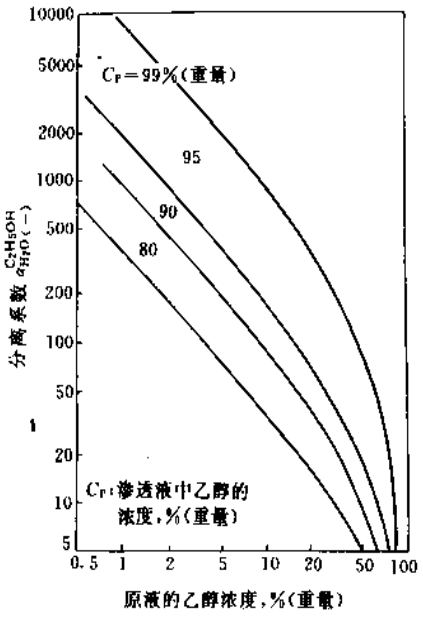



图 51　醇-水一级浓缩所需透醇型 PV 膜的分离系数

据文献报道[68]，比较合理节能的办法是：不单纯使用渗透蒸发法，而是让它同以往的蒸馏或萃取过程相结合，从而达到最佳效果。

图 52 展示了一种蒸馏塔和膜组件结合在一起的乙醇浓缩流程[68]。作为优先透水膜主要采用了 Nafion 膜（阳离子交换膜）。首先使原料浓度为 6.4%（重量）的乙醇水溶液通过蒸馏塔浓缩至 80%（重量），然后，再使其通过 PV 组件脱水，最后得到浓度为 99.5%（重量）的乙醇。由实测结果表明，每获取 1kg 乙醇产品所需的 PV 组件的面积为 2.34m²，回收率为 0.613，所需能量仅为蒸馏法的 70%左右。

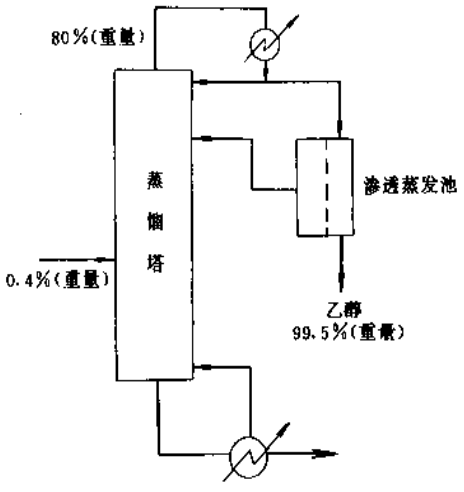



图 52　蒸馏塔与膜结合的乙醇浓缩流程

表 20 乙醇浓缩所需能量的比较

| 乙醇浓度 | 浓缩过程 kJ/mol·$C_2H_5OH$ |
|---|---|
| 10%(重量) | 3650 ($\alpha$>500) 渗透蒸发①（水透过） 165 ($\alpha'$>2000) 渗透蒸发②（乙醇透过） 蒸馏[70] 291 真空蒸馏[71] 600 |
| 90%(重量) | |
| | 24.0 ($\alpha$>1000) 渗透蒸发[69]（水透过） 萃取蒸馏[69] 107～159 |
| 95%(重量) | 165 ($\alpha'$>20) 19.3 萃取蒸馏 153 |
| | 19.5 ($\alpha$>5000) |
| 99.5%(重量) | |

注：$\alpha$——优先透水膜的分离系数（膜透过液的设定浓度为2%（重量）$C_2H_5OH$）。

$\alpha'$——优先透醇膜的分离系数（膜透过液的设定浓度为99.5%（重量）$C_2H_5OH$）。

① 优先透水所需能量被设定为160kJ/mol $H_2O$时。

② 优先透醇所需能量被设定为165kJ/mol $H_2O$时。

## 9.5. 应 用

### 9.5.1. 二元近沸点有机溶剂的分离

在有机溶剂中有许多恒沸或近沸点的混合液体，采用普通的精馏手段很难将它们分开，但如果采用渗透蒸发法将轻而易举的解决，例如对一些结构相似和沸点接近的有机溶剂——苯-环已烷；苯乙烯-乙苯以及二甲苯异构体等的分离，用渗透蒸发法都十分有效。

Cabasso 采用醋酸纤维-聚苯乙烯二乙基磷酸酯复合膜（膜厚度=20μm、醋酸纤维素含量=10.5%），进行了苯-环已烷的渗透蒸发分离。结果表明：在液体沸点温度下，透过量为1L/（$m^2$·h）；分离系数为40。

日本的 Rauteubach 等人采用三段串联式渗透蒸发法，对50∶50的苯-环已烷进行了分离，结果分离的纯度各达到98%[72]。

### 9.5.2. 生产无水乙醇[70]

1988年法国东部 Betheniville 地区的 Bazancourt 糖业组合建成一座渗透蒸发法由乙醇脱水生产无水乙醇的工厂。主要技术来自德国的 GFT 公司，其生产流程如图53所示。

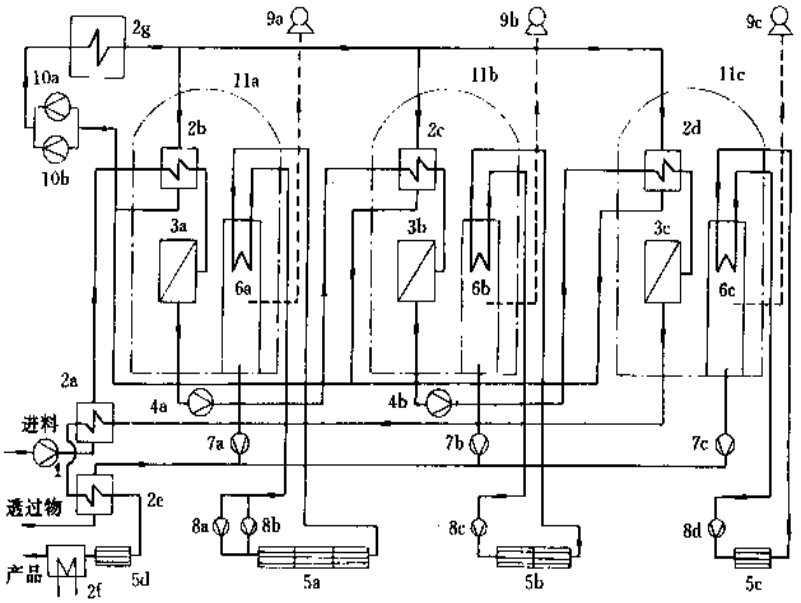



图 53 渗透蒸发工厂的流程

1—进料泵；2a～g—换热器；3a～c—PV 膜组件；4a，b—增压泵；5a～d—翅片式空气冷却器；6a～c—冷凝器；7a～c—透过物泵；8a～d—冷剂用压缩机；9a～c—真空泵；10a，b—热媒用泵；11a～c—真空容器

建厂费约 1200 万法郎，生产能力为 150m³/d。渗透蒸发的组件形式为板框型，膜为 GFT 膜。一台膜组件的膜面积为 50m²，总膜面积为 2100m²。组装是以两台组件（100m²）为一级，各级串联。高度为 6.6m 的真空容器共有 3 座，各真空容器中分别装有 6、7、8 级组件，同时还装有各级的换热器和捕集渗透气用的冷凝器。

该 PV 工厂的运转状况如下：

原料乙醇的进料浓度约为 93%（重量），所得产品乙醇浓度超过 99.8%（重量），温度为 84～98℃，真空度为约 1kPa A，液侧压力为 400kPa G，冷凝器温度：真空容器的第 1 段为 10℃，第 2 段为 0℃，第 3 段为－35℃。

#### 9.5.3. 异丙醇的脱水浓缩[16a]

1987 年，日本的大垣蒸馏工业公司从西德的 GFT 公司引进一套渗透蒸发装置，主要用于异丙醇（IPA）水溶液的浓缩（87%（重量）→99.7%（重量））。装置的尺寸是：长 7.4m，宽 3.3m，高 3.5m。处理能力为 500kg/h，膜材料为聚乙烯醇。运行的流程是：由进料罐送来的原料液首先经过再生器和预热器，使温度提高到 95℃并导入膜组件内。膜组件安装在真空容器内，水蒸气透过内部的真空膜以后，再被引出。用这种渗透蒸发方法对 IPA 进行脱水与传统的共沸蒸馏法的经济比较，如表 21 所示。

表 21　IPA 的脱水所需能量与运转费①

| 项　目 | 渗透蒸发 | 共沸蒸馏 |
|---|---|---|
| 动力消耗 | | |
| 蒸汽，kg/kg | 0.3 | 1.6 |
| 电能，kW·h/kg | 0.03 | 0.01 |
| 冷却水，t/kg | 0.055 | 0.1 |
| 运转费，日元/kg | | |
| 蒸汽 | 0.9 | 4.8 |
| 电能 | 0.6 | 0.2 |
| 冷却水 | 0.55 | 1.0 |
| 夹带剂（苯） | | 0.03 |
| 换膜费② | 1.9 | |
| 合计，日元/kg | 3.95 | 6.03 |

① 动力单价：蒸汽 3000 日元/t；电能 20 日元/（kW·h）；冷却水 10 日元/t。

② 换膜条件：1 次/3 年。

## 10. 液　膜

液膜系液体膜的简称，和固体膜相比，液膜分离法具有选择性高和传质速率大的特点，因此被各界日益重视，迄今许多学者正在采用该法进行气体分离，金属的分离浓缩、烃类的分离，氨基酸及蛋白质等的分离，特别是能借助各种载体的液膜法，已显示出能发挥如生物膜具备的能动输送或促进输送的功能而成为一种高度分离技术。

液膜是 60 年代后期才被开发的。其中有代表性的人物是黎念之博士，他首先提出了乳化型液膜[73,74]，通过实验发现，此法对分离烃类或废水中的有机物十分有效，在经济上优于以往所有方法；后来 Cussler 等人采用莫能菌素（monesin）溶液，开创了支撑型液膜[75]根据膜两侧的 pH 差不同，可使 $Na^+$ 从低浓度侧向高浓度侧能动输送。由于此分离过程不单纯是分离，而且能够浓缩，从而进一步受到人们的广泛关注并投入了更大的力量。1986 年，根据澳大利亚学者的研究[76]，第一次成功地采用乳化液膜由粘胶废液中回收锌的中试装置运转，从而使液膜法的工业化应用迈出了第一步。

### 10.1. 液膜的分类

液态薄半透性壁障称为液膜，从形态上可分为乳化液膜与支撑液膜。

#### 10.1.1. 乳化液膜[77]

乳液通常是由溶剂（水或有机溶剂），表面活性剂（乳化剂）和添加剂制成。其中溶剂构成膜的基体，表面活性剂含有亲水基和疏水基，可以定向排列以固定油水分界面稳定膜形。通常膜的内相试剂与液膜是不互溶的，而膜的内相（分散相）与膜的外相（连续相）是互溶的，将乳液分散在第三相（连续相），就形成了乳化液膜。

（1）乳化液膜的形成　如图 54 所示，首先将回收液（内相）同液膜溶液充分乳化制成 W/O（油包水）型乳液，然后令其分散于原液（外相）中形成 W/O/W（水包油包水）型多相乳液。通常，内相的微滴直径为数 μm，而 W/O 乳液的滴径约为 0.1～1mm，膜的有效厚度为 1～10 μm，因而单位体积中膜的总面积很大，透过速率相当快。

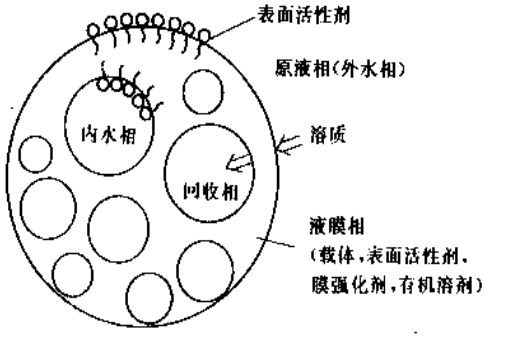



图 54　W/O/W 型乳化液膜

（2）表面活性剂　表面活性剂在乳化液膜中是不可缺少的组分。它是由亲水基和疏水基两部分构成，两种

活性基团构成了不同的亲油平衡值(hydrophile lipophile balance，HLB)。若要形成油包水（W/O）型液膜，可选用HLB值为3～6的表面活性剂；若要形成水包油（O/W）型液膜，则选用HLB值为8～18的表面活性剂[78]。

已往最常用的表面活性剂主要是司本-80 (Span-80)和多胺-ECA4360。但它们都有不足之处。乳化液膜要求优异表面活性剂必须具备的性质是：既能形成稳定的液膜，同时还能破乳容易和使用寿命长，为满足这些条件，许多学者正热心致力于新表面活性剂的合成开发[79～82]。

(3) 破乳　为了让用过的乳液重新再用，需将上述形成并经分离操作的乳相打破，分出膜相和内相，进行分别处理。

破乳过程对乳化液膜分离的成功与否非常重要，它是整个分离操作的关键步骤。

破乳的方法通常有化学法、静电法、离心法及加热法。从使用效果来看，其中以静电法最好。

### 10.1.2. 支撑液膜

一般，用于水溶液处理的支撑液膜如图55所示。液膜支撑体主要采用疏水性多孔膜，液膜溶液则借助微孔的毛细管力含浸于其中。支撑液膜的性能与支撑体材质、膜厚度及微孔直径的大小、关系极为密切。支撑体一般多采用聚丙烯、聚乙烯、聚砜及聚四氟乙烯等疏水性多孔膜，膜厚为25～50μm，微孔直径为0.02～1μm。通常孔径越小，液膜越稳定。但孔径过小将使空隙率下降，从而将降低透过速率。为使支撑液膜分离过程达到实用化目的，如何开发透过速度较大，性能稳定耐久和膜比表面积较大的膜组件是重要的技术关键。

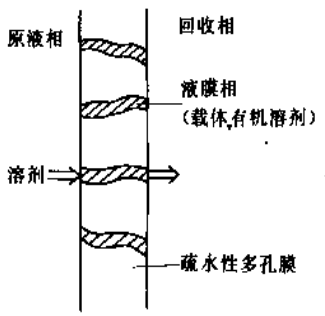



图55　支撑液膜

(1) 支撑液膜的稳定性　支撑液膜的性能衰减原因主要有两个，一为被微量污物污染；二为微孔中的液膜溶液不断向水相中流失，从而导致液膜性能劣化。

80年代后期，开始研究使液膜液不断向支撑体中连续供应的支撑液膜[77]。图56为80年代末期文献[83]报道的使油膜液连续向支撑液膜输送的方式一例。

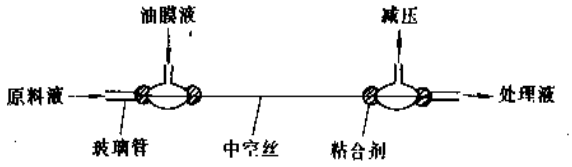



图56　油膜液的连续供应原理示意

(2) 支撑液膜的组件　支撑液膜组件的过程中，首先必须选择具有一定的机械强度、液膜液容易含浸、由膜液导致的膨润或劣化作用应尽量小以及具备易于组件组装性质的膜材质。其次，应选定膜的比表面积大、劣化膜的再生或膜液的补充方便以及制作和放大简单的膜组件形式。

为使支撑液膜实用化而采用的膜组件主要有中空丝式和螺旋卷式（见图57）。

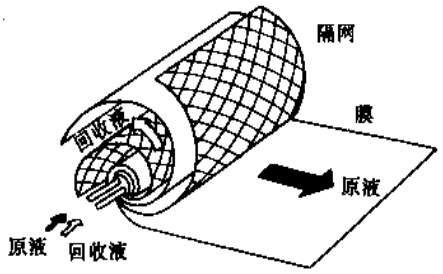



图57　螺旋卷式膜组件

图57所示的螺旋卷式膜组件是80年代试制出来的[77]。采用Celgard 2502（聚丙烯制，孔径为0.4×0.04μm，孔隙率为45%，膜厚度为25μm的膜重叠成的膜，宽度为30.5cm）作为支撑体的膜，原液输送管和回收液输送管设于轴部，并按隔网（原液流道）、膜、隔网（回收液流道）、膜的顺序、分层卷成螺旋卷，膜的两端以环氧树脂系胶粘剂密封。这种组件适用于Co、Ni和Zn的浓缩，已取得良好的结果。螺旋卷组件与中空丝组件相比，虽然膜的比表面积较小，但其制作工序简单。

## 10.2. 液膜的透过机理

有关溶质向乳化液膜、支撑液膜中透过的机理，虽已做了大量研究，但各家说法不一，尚无定论。

### 10.2.1. 乳化液膜的透过机理

乳化液膜的透过模型如图58所示[84]。

外水相的溶质$M^{2+}$首先是按图中的1、2、3各过程，然后再经4与5的并联过程向内水相透过。在此等过程中，问题的关键是如何设定3的油薄层厚度及4的乳化

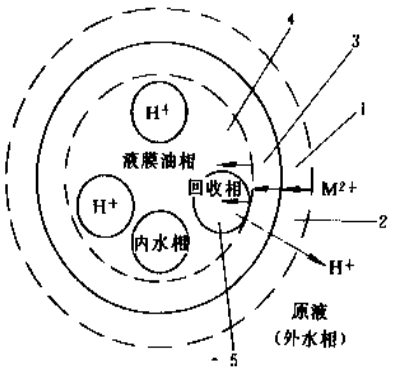



图 58　乳化液膜及其透过机理

1　外水相界膜的扩散；2--在外水相-液膜油相界面上的萃取反应；3—油薄层的扩散；4--乳化相的扩散；5—在液膜油相－内水相界面上的反萃取反应

相的扩散系数值。该油薄层厚度的理论推算方法[85]和通过实验将 3 的扩散阻力同 1、2 两过程合并构成的总包阻力的求取方法及 4 的推算，主要是采用 Russell[84]，Jefferson 等[86]的公式取得。其次，有人还提出了包括 3 与 4 两过程的乳化液膜内有效扩散系数公式[84]。另外，考虑了内水相促进扩散的有效扩散系数推算式也有文献报道[84,87]。

### 10.2.2.　支撑液膜的透过机理

图 59 中的 b 是支撑液膜透过机理的典型代表[84]。这里描绘的是中空丝内原液相的溶质 $M^{2+}$ 向中空丝外侧的回收相传递时的透过模型。此时溶质的透过阻力等于（1）原液相边界层扩散，（2）在膜内壁面的反应，（3）液膜中络合物的扩散，（4）在膜外壁面的反应和（5）在回收相的边界层扩散等各部阻力之和。其中（1）可由理论计算求得，（2）及（4）可由反应机理和正、逆反应速度推算，（3）则可根据络合物的扩散系数、膜的厚度、曲折率及空隙率等值确定。（5）的扩散阻力由于很小，通常可忽略不计。

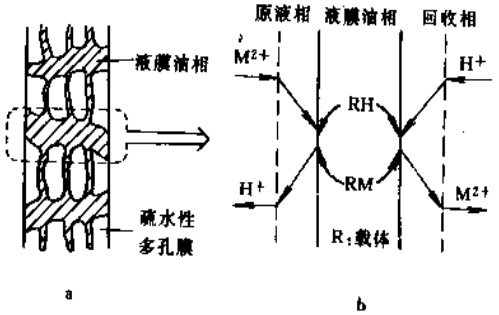



图 59　支撑液膜及其透过机理

a. 支撑液膜；b. 透过机理

## 10.3.　应　用

### 10.3.1.　金属的分离

采用液膜法进行金属分离的应用领域，原先主要是湿法冶金（包括铬、汞、镉、铜、铬、镍和钴等重金属）和废水处理方面。随着液膜技术的提高，进一步扩大了分离对象，正逐步向稀土类[77]、金[88]、铂[77]等贵金属及钚、锝[77]等的分离发展。

不少学者正在悉心开发可达到更高分离程度的液膜法，复合支撑液膜就是其中的一种。如图 60 所示的钴-镍分离实例[77]，其复合支撑液膜是一种让含载着不同载体的两种支撑液膜介于水溶液之间交替排列的体系。只要是载体和溶液组成选择得恰当，将取得比一种支撑液膜更好的分离效果。当使 1 室的溶液中含有 Co（Ⅰ）0.01M 和 Ni（Ⅰ）0.01M 并进行实验时，各室（1，2，3 室）的溶液中 Co（Ⅰ）和 Ni（Ⅰ）的浓度随时间的变化如图 61 所示，1 室的 Co（Ⅰ）几乎可透过所有 3 个室，而 Ni（Ⅱ）却几乎都透不过，所以二者可被很好地分离。此时，在膜 A 处是根据式（65）的界面反应；在膜（B）处是根据式（66）的界面反应使金属得以透过，这主要是利用了 Co（Ⅰ）与 Ni（Ⅱ）载体之间反应性之差进行的。

$$\left.\begin{aligned} &M^{2+}+n\,\overline{(HX)_2}\xrightarrow{\text{萃取}}\overline{M(HX_2)_2(HX)_{2n-4}}+2H^+\\ &\overline{M(HX_2)_2(HX)_{2n-4}}+4Cl^-+2H^+\\ &\xrightarrow{\text{反萃取}}MCl_4^{2-}+n\,\overline{(HX)_2} \end{aligned}\right\}\quad(65)$$

$$\left.\begin{aligned} &MCl_4^{2+}+2\,\overline{TLAHCl}\xrightarrow{\text{萃取}}(TLAH)_2MCl_4+2Cl^-\\ &\overline{(TLAH)_2MCl_4}+2OH^-\xrightarrow{\text{反萃取}}\\ &2\,\overline{TLA}+2H_2O+4Cl^-+M^{2+} \end{aligned}\right\}\quad(66)$$

M—金属离子

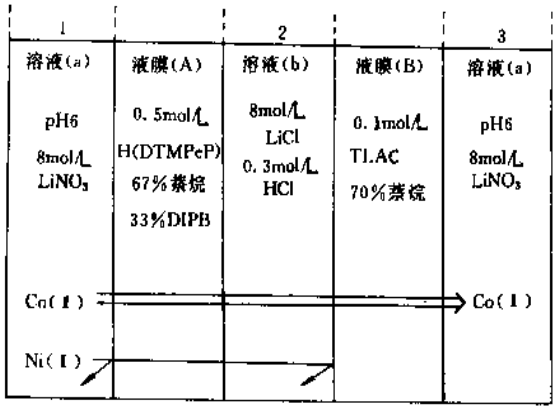



图 60　镍-钴分离用复合支撑液膜的结构

H(DTMPeP)——双(2,4,4-三甲基戊基)膦酸；

TLAC——氯化三[十一烷基]铵；

DIPB——二异丙苯

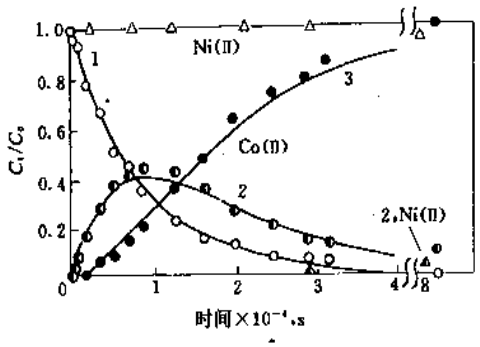



图 61　在复合支撑液膜的各室溶液中 Co(Ⅰ)和 Ni(Ⅰ)浓度随时间的变化。1 室中的初始浓度为 [Co]=[Ni]=0.01mol/L；$C_t$ 为时间等零时的浓度；$C_0$ 为时间等 $t$ 时的浓度

表 22 列示采用与图 60 相同的溶液及膜而仅改变溶液和膜的组成数时的分离效果。例如：当回收液的 Co(Ⅱ)浓度为 $9.9\times10^{-3}$mol/L，通常若采用 1 种支撑液膜时，Ni(Ⅰ)的浓度为：$2.5\times10^{-4}$mol/L；然而，当以图 60 的复合支撑液膜处理时，Ni(Ⅱ)浓度将变为 $6.4\times10^{-6}$mol/L 仅为前者的 1/40。

表 22　以复合支撑液膜分离 Co-Ni

| 溶液和膜的排列组合 | 伴随 Co 回收($[Co^{2+}]/[Co^{2+}]_0=0.990$)中 Ni 的存在量$[Ni^{2+}]/[Ni^{2+}]_0$ |
|---|---|
| ⓐ—(A)—ⓑ | $2.50\times10^{-2}$ |
| ⓐ—(A)—ⓑ—(B)—ⓐ | $6.4\times10^{-4}$ |
| ⓐ—(A)—ⓑ—(B)—ⓐ—(A)—ⓑ | $1.5\times10^{-5}$ |

注：$[Co^{2+}]_0=[Ni^{2+}]_0=0.01$mol/L。

### 10.3.2.　氨基酸的生成和分离

采用将酶固定化在内水相中的乳化液膜做酶反应器，可以进行氨基酸的生成和分离。人们在以 α-酮异己酸的还原氨基化生成 L-亮氨酸的过程中，采用了如图 62 所示的乳化液膜系统[77]。在内水相中含有作为酶的亮氨酸脱氢酶（LEUDH）同甲酸脱氢酶（FDH）及被用作辅酶的 NADH。液膜相的载体是甲基三烷基氯化铵（Adogen 464）。外水相的甲酸根和酮异己酸作为阴离子同载体形成络合物被带进内水相，$NH_3$ 则溶解于液膜相，向内水相渗透。在内水相经酶反应生成的 L-氨基酸作为阴离子和 $CO_2$ 以 $HCO_3^-$ 的形式借助载体被向外水相输送。此时辅酶的 NADH 将被连续再生。针对此一体系，已对外水相的基质和生成物的浓度变化进行了测定。图 63 表示了搅拌槽的滞留时间为 170min 时的结果。

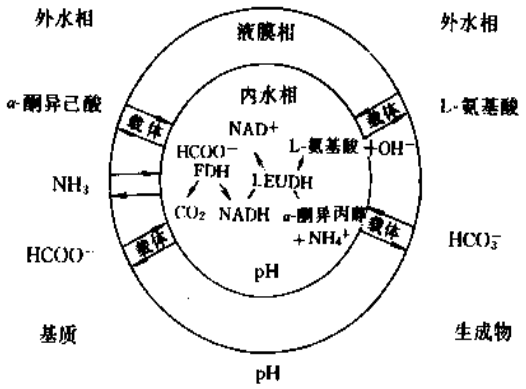



图 62　乳化液膜法氨基酸的生成与透过机理

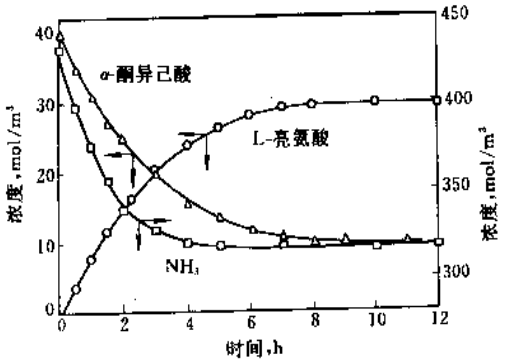



图 63　在连续操作中基质和生成物浓度随时间的变化（滞留时间：170min）

氨基酸的光学异构体分离是非常困难的问题。80 年代有人采用王冠醚作载体[89]，解决了各种氨基酸的光学异构体的分割问题，使 D-体同 L-体氨基酸的透过速度比提高到 6.0～22.7，同时使液膜的稳定性长达数月之久（见图 64）。

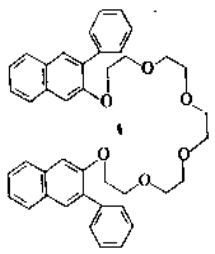


图 64　具有使氨基酸光学分割功能的载体：(R)-1

## 11.　膜蒸馏

膜蒸馏并不是一个新概念，早在 60 年代 Findley 就

首先描述了这种分离技术，但限于当时的技术条件，他只能选用一些如纸板、玻璃纸等材料以及某些防水掺合物制成隔离膜。随后一些专利文献中也介绍了这一分离技术并描述了用于海水脱盐的膜蒸馏装置的工艺设计，所采用的膜材料也有明显的改进。1982年Gore报道了采用一种被称为Gore-Tex膜的聚四氟乙烯膜进行膜蒸馏和潜热回收的情况，并论述了采用这种技术进行大规模海水淡化的可能性，引起了人们的重视[89]。

严格来说，膜蒸馏实属于渗透蒸发法的一种[90]。渗透蒸发法可分为以压力差为推动力的渗透蒸发法和以温度差为推动力的热渗透蒸发法。后者根据膜种类不同可分为选择渗透膜法和非选择渗透膜法。膜蒸馏法就是一种可被称为采用非选择渗透膜的热渗透蒸发（thermo pervaporation）法。

## 11.1. 原理与特征

膜蒸馏的分离模型如图65所示[90]，在疏水性多孔膜的一侧与高温原料水溶液相接（即暖侧）而在膜的另一侧则与低温冷壁相邻（即冷侧）。正是借助这种相当于暖侧与冷侧之间温度差的蒸气压差促使暖侧产生的水蒸气通过膜的细孔，再经扩散到冷侧的冷壁表面被凝缩下来，而液相水溶液由于多孔膜的疏水作用无法透过膜被留在暖侧，从而达到与气相水分离的目的。需要指出的是这里的冷侧既可如图所示设一与膜保持一定距离（Z）的冷壁（间接接触法），亦可不设冷壁而直接与冷却水相接（直接接触法）[91]。

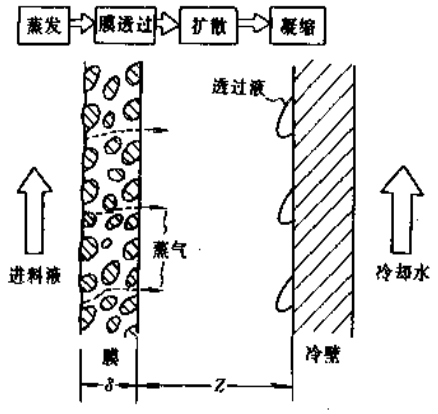



图65　膜蒸馏法原理

δ—膜的厚度；Z—扩散层厚度

图66a描绘了膜蒸馏过程中的传质、传热模型。

当高温与冷却的液体流速较高而达到湍流状态从而使界膜阻力可忽略不计时，膜蒸馏过程的模型可简化成图66b。蒸馏通量则可近似地以式（67）表示[92]：

$$F=P\varepsilon\ (p_1-p_0)\ /Z \tag{67}$$

式中　$F$——蒸馏通量，$m^3/(m^2\cdot d)$；

$P$——透过系数，$m^2/(d\cdot mmHg)$；

$\varepsilon$——空隙率；

$Z$——扩散层厚度，m。

膜蒸馏的分离系数可由式（68）表示[93]：

$$\alpha\ (\%)=(1-C_p/C_F)\times 100 \tag{68}$$

式中　$C_p$——透过液浓度，%（重量）；

$C_F$——进料液浓度，%（重量）。

膜蒸馏与其他膜过程相比，具有以下一些特征[89]：

（1）该过程几乎是在常压下进行，设备简单，操作简便，在技术力量比较薄弱的地区也有实现的可能性。

（2）在该过程运行中无需把溶液加热到沸点，只要使膜两侧维持适当的温差即可。这就有可能利用太阳能、地热、温泉等廉价的天然能源以及工厂的余热，温热的工业废水等能量。这对在能源日趋紧张的情况下，利废节能意义很大。

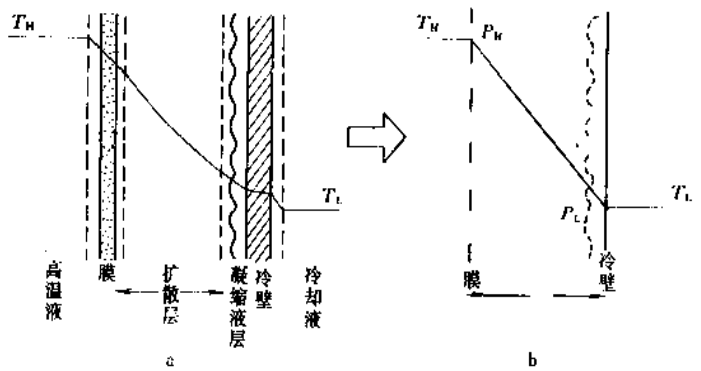



图66　膜蒸馏过程中的传质与传热模型[92]

(3) 在非挥发性溶质水溶液的膜蒸馏过程中，只有水蒸气能透过膜孔，所以蒸馏液十分纯净，可望成为大规模、低成本制备超纯水的有效手段。

(4) 该过程可以用来处理极高浓度的水溶液。如果溶质是易结晶的，甚至可以把溶液浓缩至过饱和状态，出现膜蒸馏-结晶现象。

(5) 膜蒸馏组件很容易设计成潜热回收的形式，并具有以高效率的小型组件构成大规模生产体系的灵活性。

## 11.2. 膜蒸馏用膜及其性能参数

对水溶液的膜蒸馏应选用没有亲水基团的高分子材料。目前所采用的膜材料中普遍认为聚四氟乙烯为最好，聚偏氟乙烯和聚丙烯等也是较好的可选用材料。膜的孔径一般在 0.2～0.4μm 之间较为合适。孔径太小时蒸馏通量太低；孔径太大时，本体溶液将通过膜孔进入另一侧，从而降低溶质的截留系数。

在水溶液膜蒸馏过程中，高分子膜的疏水性和微孔性是十分重要的。为使过程具有很高的溶质截留系数，要求溶液不能进入膜孔，即操作压力要小于液体的进入压力。液体的进入压力可以用 Kelvin 定律来描述：

$$p=\frac{2\sigma\cos\phi}{r} \tag{69}$$

式中 $\sigma$——液体的表面张力，kg/cm；

$\phi$——润湿角；

$r$——膜的孔半径，cm。

为了在操作压力下液体不致进入膜孔，就要使高分子膜具有足够高的疏水性和合适的孔径。

膜蒸馏的效率取决于单位膜面积上的蒸气透过速度并与多种因素相关。Schofield 等人采用了 Poiseuille 流动模型对膜蒸馏过程进行数学处理，取得初步结果[92]。

## 11.3. 膜蒸馏组件

膜蒸馏组件的形式也有平板式、螺旋卷式及中空纤维式 3 种。

### 11.3.1. 膜组件

图 67、68 分别为平板式和螺卷式膜蒸馏组件，图 69 为以中空纤维式组件的膜蒸馏示意流程。

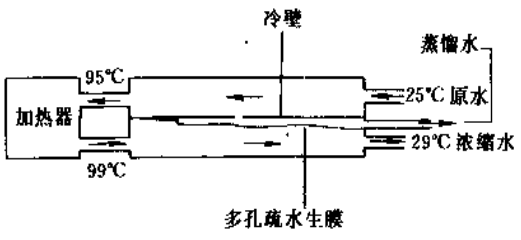



图 67 平板式热量回收式组件

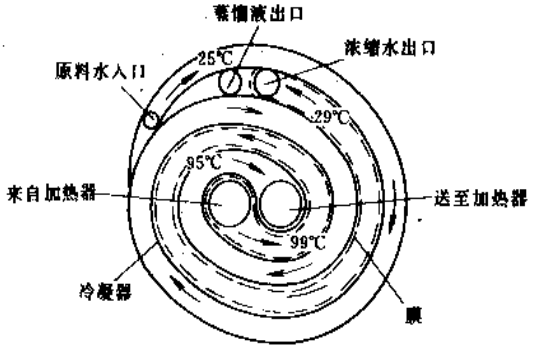



图 68 螺卷式膜蒸馏组件

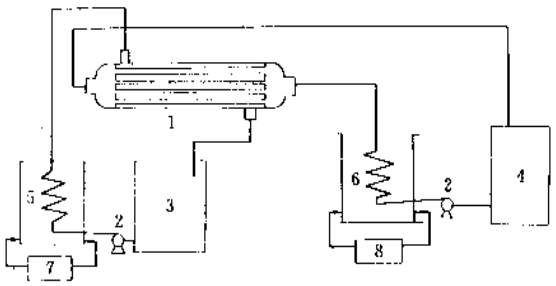



图 69 中空纤维组件的膜蒸馏装置示意

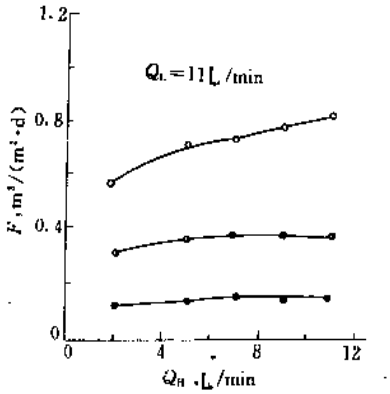
1—中空纤维组件；2—泵；3—纯水容器；4—溶液容器；5—致冷水浴；6—加热水浴；7—冷却器；8 加热器

### 11.3.2. 各种因素对膜蒸馏通量的影响

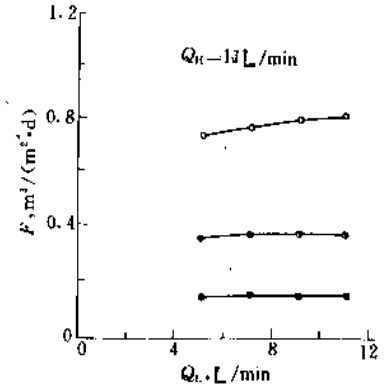
(1) 高温与低温水的流量 ($Q_H$ 与 $Q_L$) 对膜蒸馏通量 ($F$) 的影响 如图 70 所示，不论是高温和低温的水流量 $Q_H$，$Q_L$ 与 $F$ 之间都是正比关系。其中除了 $T_H$ 为 80℃、$T_L$ 为 40℃的条件以外，当 $Q$ 大于 8 L/min 时，$F$ 都趋于恒定，即此时的传热界面阻力可被忽视。

(2) 温度差 ($\Delta T$) 对 $F$ 的影响 图 71 为固定低温水温度＝20℃，改变暖侧溶液温度所得 $\Delta T$ 对 $F$ 的影响。图 72 系将图 71 换成液体的饱和蒸气压差 ($\Delta p$) 而改画的图。由图可见，当 $\Delta p$ 在低于 150mmHg 的范围内，其与 $F$ 是一直线关系，但当 $\Delta p$ 超过该值后，将逐渐偏离直线。其原因估计可能是因为冷壁表面上的凝缩液膜增加，从而引起蒸气的对流及蒸发速度提高造成蒸发界面的温度下降所致。

(3) 扩散层厚度 ($Z$) 对 $F$ 的影响 在膜蒸馏过程中，$F$ 是扩散速度的函数，而扩散速度在很大程度上又取决于 $Z$ 值的大小。图 73 展示了 $1/Z$ 对 $F$ 的关系。由图可见，二者呈直线上升，不过当 $Z$ 值降到极端小时，也将出现上述图 73 中的曲线下弯现象。




a. 高温水




b. 低温水

图 70　高温及低温水流量与 F 的关系

| | ○ | ◑ | ● |
|---|---|---|---|
| $T_H$ | 80℃ | 60℃ | 40℃ |
| $T_L$ | 40℃ | 30℃ | 20℃ |

Z—扩散层厚度 300μm；

r—孔径 0.2μm

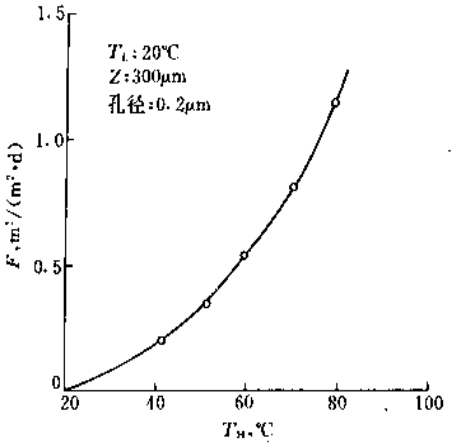



图 71　暖侧温度与 F 的关系

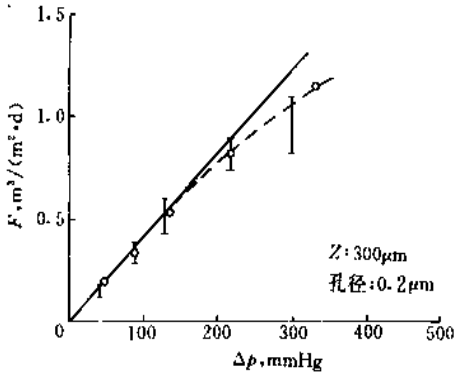



图 72　蒸气压差同 F 的关系

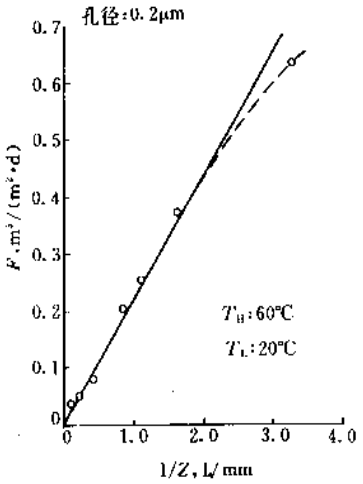



图 73　扩散层厚度的倒数与 F 的关系

(4) 膜空隙率 (ε) 对 F 的影响　如图 74 所示，ε 与 F 呈很好的直线关系，这说明在一定的孔径条件下，ε 与有效蒸发面积是相对应的。

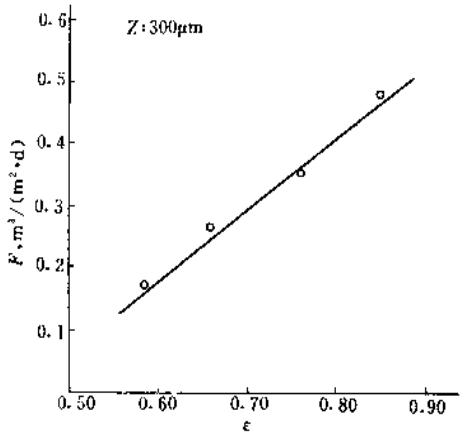



图 74　膜空隙率与 F 的关系

## 11.4. 应 用

### 11.4.1. 盐水的淡化

中沢等[90]分别采用孔径为0.1μm和0.2μm的聚四氟乙烯多孔膜，对不同浓度的食盐水进行了淡化实验，并将结果绘制在图75上。

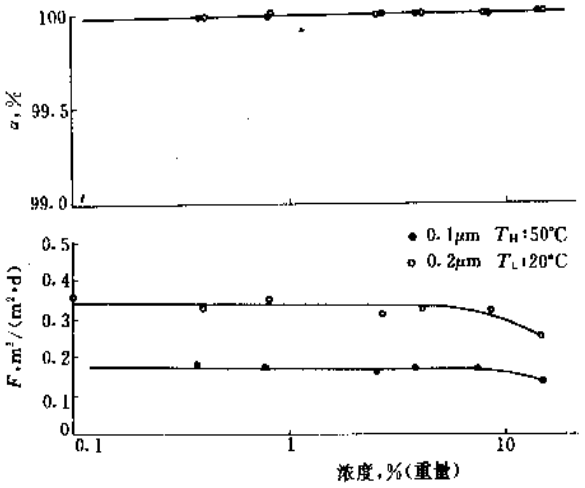



图75 食盐水浓度与 $F$ 及 $\alpha$ 的关系

普通的反渗透法对原料盐水的最高浓缩极限大约是6%（重量）（再高因渗透压增大，能耗高，经济上不合算），而膜蒸馏法即使浓缩到10%，其 $F$ 与 $\alpha$（分离系数）值仍能保持恒定，其中特别是后者始终能维持在99.99%以上水平，完全可用于制取无菌水和纯水。

### 11.4.2. 甘蔗榨汁液的浓缩

在食品工业领域中，从加工、贮藏和运输角度来看，溶液的浓缩都是一项重要的课题。已往通常都是采用反渗透或超过滤等膜法对它们进行分离浓缩，然而，这些方法在高浓度时也同样存在渗透压增高和膜面劣化问题。相比之下，膜蒸馏法将居优势。例如对甘蔗的榨汁液（糖液）、果汁、柿肉汁液、豆浆及明胶水溶液等的浓缩，膜蒸馏法都具有独特的功效。

对于蔗糖水的浓缩而言，当采用反渗透法时，因其渗透压受浓度的影响，它的原糖水最高极限浓度为20～30Brix❶，但若采用膜蒸馏法，即使白利糖度超过50Brix也无妨（参见图76）。

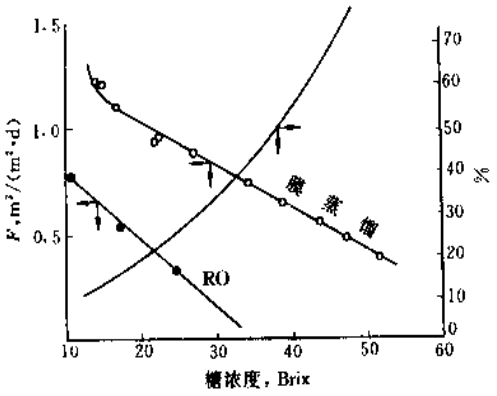



图76 甘蔗汁液浓缩时 $F$ 的变化

○（膜蒸馏法）

$T_H$ = 86℃; $T_L$ = 27℃

●（反渗透法）

$T$ = 25℃; $\Delta p$ = 62kgf/cm²

## 12. 膜传感器

当今世界正步入信息时代。随着电子技术的高速进步，各种电子计算机正在不断实现超微小化与超高密度化，人们的信息处理能力也在飞跃发展。与此同时，信息的种类也在逐步多样化。这种情况正在日益提高对传感器的需求[94]。

目前，人们正在积极地发展感觉的人造化，研制成功多种类型的传感器，膜传感器就是其中最有成效的一种。

膜传感器（membrane sencer）顾名思义主要是一种借助薄膜的特异功能来传递或转换各种信息并以一定信号显示的器件。为人们所熟知的测pH用的玻璃电极是被开发最早的膜传感器，它是1906年被Cremer发现的。这是一种按某种组成制得的玻璃薄膜，凭借膜两侧的$H^+$浓度差产生的膜电位，能选择性单独对氢离子（$H^+$）响应。结果在1930年，pH玻璃电极就被商品化[95]。

后来有人曾想，改变玻璃的成分，使之不仅对$H^+$而且对$Na^+$，$K^+$也能做出相应的反响。经过反复试探表明有一定效果，不过由于受共轭系的影响，其选择性远不如$H^+$高。后来学者们又发现当采用含有像氨基霉素那样环状肽（peptide）的液膜时，选择性大幅度地提高。原因是这种氨基霉素对$K^+$具有特殊地收容作用，其对$K^+$的收容选择性比对$Na^+$高10000倍。这表示它对$K^+$具有不可置疑的识别功能。后来，类似这样的离子或分子识别材料（统称为离子载体，ionophore）又被合成了许多，有些已用作膜传感器。

### 12.1. 分 类[55]

随着科学技术的发展，已被人们开发和应用的各种具有识别不同物质的功能膜，名目繁多，层出不穷。表23列示了对它们的粗略分类。

❶ 1Brix=1ml溶液中含糖1g。

表 23　能识别物质的功能膜

| | |
|---|---|
| 无机固体膜 | 难溶性盐膜 |
| | 玻璃膜 |
| | 陶瓷膜 |
| | 半导体膜 |
| 高分子膜 | 离子交换膜 |
| | 微孔高分子膜 |
| | 功能高分子膜 |
| 液　膜 | 离子交换液膜 |
| | 载体液膜 |
| 生物活性物质固定化膜 | 酶膜 |
| | 细胞类脂质膜 |
| | 微生物膜 |
| | 抗原抗体膜 |

另外，根据功能膜的特征将膜传感器分为两类(参见表 24)。

表 24　膜传感器

| | | |
|---|---|---|
| 气体传感器 | 直接变换型 | 半导体气体传感器 |
| | | 隔膜型气体传感器 |
| 离子传感器 | 直接变换型 | 固体膜型离子传感器 |
| | | 液膜型离子传感器 |
| | | 隔膜型离子传感器 |
| 生物电气化学传感器 | 直接变换型 | 免疫传感器 |
| | 间接变换型 | 酶传感器 |
| | | 细胞类脂质传感器 |
| | | 微生物传感器 |
| | | 酶免疫传感器 |

(1) 在识别物质的同时，膜的物性发生了变化，从而直接发出信号；

(2) 在识别物质的同时，膜的物性尽管也发生了变化，但不能直接发出信号，尚需外加一个信号发生装置。

## 12.2.　原理与结构

70 年代以来，膜传感器的种类被开发的越来越多，其中有：无机膜、有机膜、生物膜、固体膜及液体膜等构成的传感器，其工作原理随传感器的型别也不尽相同。

玻璃膜电极是最早出现的一类离子选择性电极，也可以说是最简单的膜传感器的一种。这种电极是由对离子敏感的无机玻璃薄膜所组成。其基本结构如图 77 所示。即在玻璃管的一端沾上适量的敏感玻璃，然后吹制成厚约 0.1～0.5mm 的球泡，泡内充入内参比溶液并插有内参比电极。使用的时候可将电极置于被测溶液中，根据产生的膜电位高低，即可识别和读取溶液的离子和浓度。这里的敏感玻璃膜是选择性电极的核心材质。大量的试验结果表明，敏感玻璃的组成不同，所制成的电极对各种离子的选择性也迥然不同。

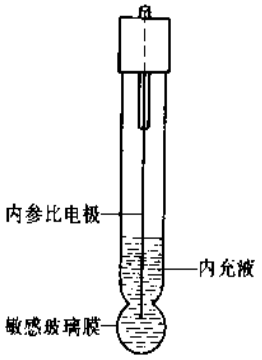



图 77　玻璃膜电极的结构

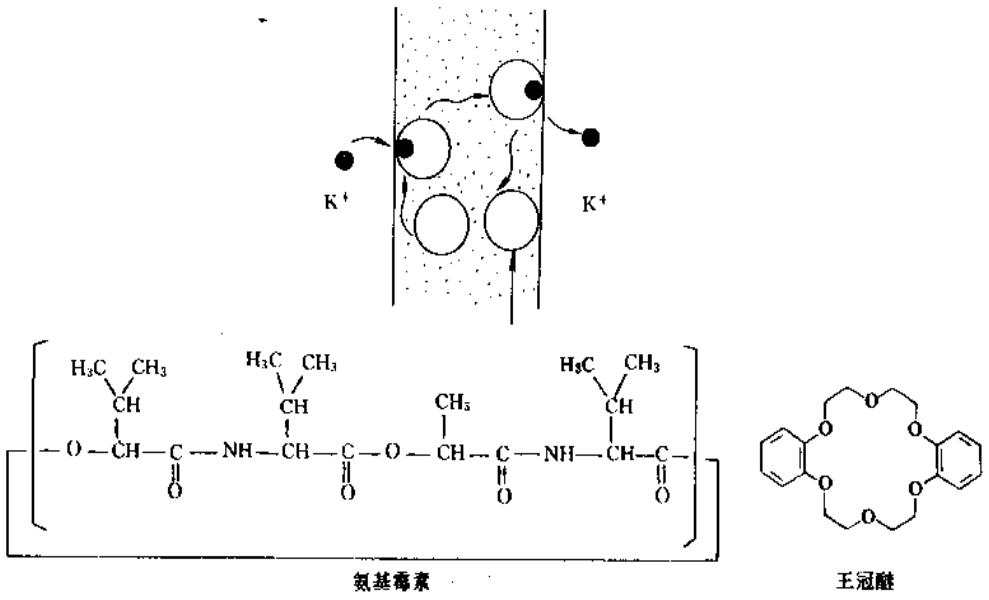



图 78　利用氨基霉素、王冠醚的分子空间进行离子选择性输送[95]

下面再以氨基霉素为有机膜的代表，对它的离子识别原理做一简要介绍。图78是它和王冠醚利用自身的分子空间进行离子选择性输送的示意。其奥秘在于它的分子空间能恰好把$K^+$离子收容进去并送入液膜中传递，而对其他离子则拒之门外。

生物膜的物质识别原理是基于生物膜一般都具有信息传递、物质输送和能量传换等多种优异功能。因此，若能制造模仿这类生物膜功能的人造膜，就可能在各种领域内应用。这种生物膜中存在感受器，它能严格地识别分子。利用这种功能就可以制作能计测特定化学物质的膜传感器。办法是采用能严格识别化学物质的生物物质(生物单元)。如将生物物质固定在合成高分子膜等上，则可制造具有识别分子功能的膜。

然而，以这种膜识别化学物质时，生成的将是其他化学物质或产生热变化。为了把这些信息转换成人们能够认识的信息，必须采用各种“转换器”，以将化学信息转换成电信息。也就是说只有把具备识别分子功能的人造膜和转换器有机组合起来，才能构成膜传感器。

总之，不论如何，最终都是以电信号来取得识别结果。若将各种生物传感器的原理归纳起来，将如图79所示。由图可见，生物传感器是由生物功能膜与物理化学器件构成，最普通的器件就是电极。当这种电极型生物传感器工作时，在生物功能膜上发生的化学反应将有化学物质的消耗或形成，这种化学物质就可以用电极以电信号计测出来。

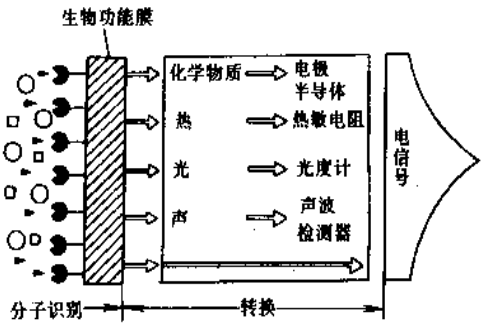



图79 生物膜传感器的原理[96]

## 12.3. 酶膜传感器[96]

酶膜传感器是由酶固定化膜和电极构成。例如将葡萄糖氧化酶包埋固定在聚丙烯酰胺凝胶膜中，再将其安装在薄膜氧电极上就制成传感器。如将这种传感器放入含葡萄糖的试样液中，葡萄糖便扩散到酶膜上，因葡萄糖氧化酶的作用而氧化。这时氧被消耗，生成葡萄糖酸内酯和过氧化氢。

$$C_6H_{12}O_6+O_2 \xrightarrow[\text{氧化酶}]{\text{葡萄糖}} C_6H_{10}O_6 \text{(葡糖酸内酯)} + H_2O_2$$

氧气消耗可用粘附在酶膜的氧电极测定。葡萄糖浓度越高，消耗氧气量也越多，电极的电流值减少。因此，电流的减少值将依存于葡萄糖的浓度，若测定到电流值，则可求出葡萄糖的浓度。

图80为根据上述原理的葡萄糖传感器结构。这是一种将葡萄糖氧化酶吸附固定在多孔性聚氯乙烯膜上，然后将其安装在隔膜氧电极的聚四氟乙烯膜上而制成的葡萄糖传感器。将这种传感器插入血液中，可在1min内计测出葡萄糖的含量。另外，在这种反应中还生成过氧化氢，所以也可以很容易地用电极测出$H_2O_2$，再换算出葡萄糖的浓度。

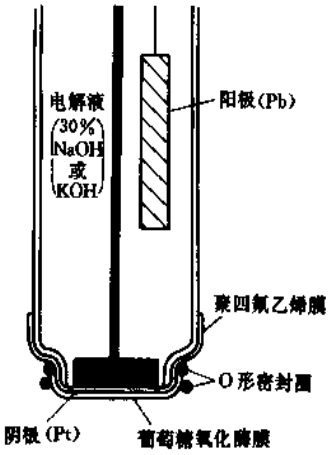



图80 葡萄糖传感器

表25为一些酶膜传感器的特性[97]。在这些传感器中，计测葡萄糖、尿酸、L-氨基酸、尿素和过氧化氢的传感器等早已提供实用，用于医疗和食品工业方面。

## 12.4. 微生物膜传感器[97]

以微生物代替酶可用来识别分子成分的传感器叫微生物膜传感器。它是把微生物固定化在多孔性高分子膜等上，如安装在电极上就可以制成传感器，以微生物引起代谢的功能或代谢功能为指标进行识别和计测化学物质。微生物膜传感器分为从呼吸活性的变化控制化学物质引起代谢能的方式和从代谢产物的生成量进行控制的方式。前者主要是由需氧的(aerobic)微生物固定膜和薄膜氧电极组成。例如*Trichosporon brassicae*将引起醋酸代谢，可作为识别醋酸分子单元利用。后者是由微生物固定化膜和代谢产物的电极构成。在由微生物生成的代谢

表 25　酶膜传感器的特性

| 传感器 | 酶 | 固定法 | 电化学装置 | 稳定性 d | 反应时间 min | 测定范围 mg/L |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 葡萄糖 | 葡糖氧化酶 | 共价键法 | 氧电极 | 100 | 1/6 | $1\sim5\times10^{2}$ |
| 麦芽糖 | 葡糖淀粉酶 | 共价键法 | 铂电极 | | 6/7 | $10^{-2}\sim10^{2}$ |
| 半乳糖 | 半乳糖氧化酶 | 吸附法 | 铂电极 | 20～40 | | $10\sim10^{3}$ |
| 乙醇 | 乙醇氧化酶 | 交联法 | 氧电极 | 120 | 1/2 | $5\sim10^{3}$ |
| 儿茶酚 | 儿茶酚-1,2-加氧酶 | 交联法 | 氧电极 | 30 | 1/2 | $5\times10^{-2}\sim10$ |
| 丙酮酸 | 丙酮酸氧化酶 | 吸附法 | 氧电极 | 10 | 2 | $10\sim10^{3}$ |
| 尿酸 | 尿酸酶 | 交联法 | 氧电极 | 120 | 1/2 | $10\sim10^{3}$ |
| L-氨基酸 | L-氨基酸氧化酶 | 共价键法 | 氧气电极 | 70 | | $5\sim10^{2}$ |
| D-氨基酸 | D-氨基酸氧化酶 | 包埋法 | 氨离子电极 | 30 | 1 | $5\sim10^{3}$ |
| L-谷酰胺 | 谷酰胺酶 | 吸附法 | 氨离子电极 | 2 | 1 | $10\sim10^{4}$ |
| L-谷酰胺酸 | 谷氨酸盐脱氢酶 | 吸附法 | 氨离子电极 | 2 | 1 | $10\sim10^{4}$ |
| L-天冬酰胺 | 天门冬酰胺酶 | 包埋法 | 氨离子电极 | 30 | 1 | $5\sim10^{3}$ |
| L-酪氨酸 | L-酪氨酸脱羧酶 | 吸附法 | 碳酸气电极 | 20 | 1～2 | $10\sim10^{4}$ |
| L-赖氨酸 | L-赖氨酸脱羧酶氨基酸氧化酶 | 交联法 | 氧电极 | | 1～2 | $10^{3}\sim10^{4}$ |
| L-精氨酸 | L-精氨酸脱羧酶氨基酸氧化酶 | 交联法 | 氧电极 | | 1～2 | $10^{3}\sim10^{4}$ |
| L-蛋氨酸 | 蛋氨酸氨解酶 | 交联法 | 氨气电极 | 90 | 1～2 | $1\sim10^{3}$ |
| 尿素 | 尿素酶 | 交联法 | 氨气电极 | 60 | 1～2 | $10\sim10^{3}$ |
| 胆甾醇 | 胆甾醇酯酶 | 共价键法 | 铂电极 | 30 | 3 | $10\sim5\times10^{3}$ |
| 中性脂 | 脂酶 | 共价键法 | pH 电极 | 14 | 1 | $5\sim5\times10$ |
| 磷脂 | 磷脂酶 | 共价键法 | 铂电极 | 30 | 2 | $10^{2}\sim5\times10^{2}$ |
| 单胺 | 一元胺氧化酶 | 包埋法 | 氧电极 | 7以上 | 4 | $10\sim10^{2}$ |
| 青霉素 | 青霉素酶 | 包埋法 | pH 电极 | 7～14 | 0.5～2 | $10\sim10^{3}$ |
| 过氧化氢 | 过氧化氢酶 | 包埋法 | 氧电极 | 30 | 2 | $1\sim10^{2}$ |
| 磷酸离子 | 磷酸酶葡糖氧化酶 | 交联法 | 酶电极 | 120 | 1 | $10\sim10^{3}$ |
| 亚硝酸离子 | 亚硝酸还原酶 | 交联法 | 氨气电极 | 120 | 2～3 | $5\times10^{3}$ |
| 硫酸离子 | 烯丙硫酸酯酶 | 交联法 | 铂电极 | 30 | 1 | $5\sim5\times10^{3}$ |

表 26　某些微生物膜传感器的特性

| 传感器 | 固定化菌 | 电化学装置 | 稳定性 d | 响应时间 min | 测定范围 mg/L |
|---|---|---|---|---|---|
| 葡萄糖 | 荧光假单胞菌 | 氧电极 | 14 | 10 | $3\times10^{-3}\sim2\times10^{-2}$ |
| 醋酸 | 毛孢子菌属 *brassice* | 氧电极 | 30 | 15 | $10^{-2}\sim2\times10^{-1}$ |
| 氨 | 硝化细菌 | 氧电极 | 20 | 5 | $3\times10^{-3}\sim5\times10^{-2}$ |
| 甲醇 | 未证认菌 | 氧电极 | 30 | 15 | $3\times10^{-3}\sim2\times10^{-2}$ |
| 乙醇 | 毛孢子菌属 *brassice* | 氧电极 | 30 | 15 | $3\times10^{-3}\sim3\times10^{-2}$ |
| BOD | 毛孢子菌 *cutaneum* | 氧电极 | 30 | 10 | $3\times10^{-3}\sim3\times10^{-2}$ |
| 甲烷气 | *metbyromonas flagellata* | 氧电极 | 30 | 0.5 | $2\times10^{-4}\sim10^{-1}$ |
| 菌数 | | 燃料电池 | 60 | 15 | $10^{3}\sim10^{8}$电池 |
| 维生素 $B_1$ | 酶乳杆菌 | 燃料电池 | 60 | 360 | $10^{-6}\sim10^{-5}$ |
| 蚁酸 | 酪酸梭状芽胞杆菌 | 燃料电池 | 30 | 10 | $10^{-3}\sim1$ |
| 烟碱酸 | *Lacrobacillus arabinosus* | pH 电极 | 30 | 60 | $5\times10^{-3}\sim10^{-1}$ |
| 赖氨酸 | 大肠杆菌 | 二氧化碳电极 | 20 | 5 | $10^{-2}\sim10^{-1}$ |
| 谷氨酰胺 | 黄色人造球菌 | 氨气电极 | 20 | 5 | $2\times10^{-2}\sim1$ |
| 精氨酸 | 粪链球菌 | 氨气电极 | 16 | 10 | $10^{-3}\sim2\times10^{-1}$ |
| 天冬酰胺酸 | 短杆菌属 *cacaveni* | 氨气电极 | 20 | 5 | $5\times10^{-4}\sim10^{-1}$ |

产物中有氢、蚁酸、还原型增强酶、有机酸和二氧化碳等。

表26列示了一些微生物膜传感器的特性。微生物膜传感器的长期稳定性优良，适用于工业过程和环境等的计测。计测醋酸、乙醇、谷酰胺酸、BOD、氨等的传感器已在实际的工序中得到应用。

### 12.5. 免疫响应膜传感器[97]

免疫响应膜传感器是由抗原或抗体固定化膜和电化学装置构成。例如当将固定抗体的膜(使用三醋酸纤维素膜等)浸渍在含抗原的血清中时，血清中的抗原将与固定在膜上的抗体结合。在与血清接触前的抗体固定膜的带电状态，由于抗原结合而产生变化，因而膜电位也产生了变化。这种膜电位的变化依存于抗原浓度，所以可由电位变化求出抗原浓度。以基于这种原理的传感器可计测梅毒血清、血型、病原菌等。

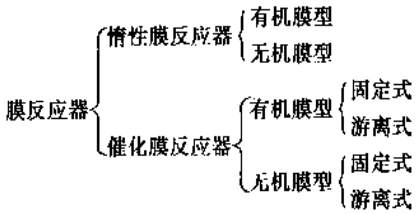
### 12.6. 微型酶薄膜传感器[97]

生物传感器多数是以电极作为转换器使用，因其形状由电极的大小来决定，所以制造微型传感器相当困难。另外在医疗领域中很希望有能埋在体内的微型传感器。其次，在使传感器集成化实现多功能化时，传感器也以微小型为好。从这些要求出发，作为传感器的转换器而受到重视的是采用半导体元件和半导体加工技术制造的微型电极。由于此类转换器极小，若将它们和酶膜组合起来，就可以制成微型酶薄膜传感器。

## 13. 反应膜

随着科技的发展，膜技术已不再局限于单纯分离的范畴，正在向反应过程跨入，这就是把反应和分离结合为一体的膜反应过程 (membrane process)[13,98,99]。

膜反应过程中被研究和开发的膜反应器主要有如下两大类：




其中进料侧含催化剂的惰性膜反应器(IMRCF——inert membrane reactor with catalyst of the feed side)所用的膜本身是惰性的，只起分离作用；而催化膜反应器(CMR——catalytic membrane reactors)所用的膜同时具有催化和分离双重功能。虽然两类膜反应器的结构基本相同，但工作原理不尽一致。惰性膜(多用微孔陶瓷、微孔玻璃或高分子膜)反应器是利用膜在反应过程中对产物的选择透过性，不断从反应区移走产物，从而达到移动化学平衡并且分离产物的目的。至于催化膜反应器则是让反应物从膜一侧进入(如某些脱氢反应)或从膜两侧进入反应器(如某些加氢、部分氧化反应)。

不论是惰性或催化膜反应器所用的膜，大体都可分为有机膜和无机膜两种。至于其中催化膜反应器的催化剂又可分为生物催化型和无机催化型，它们各自又可分为固定式(结合于膜的内部)和游离式(分散于膜的外部)。

与一般反应器相比，膜反应器显示出以下的优越性：(1)对受平衡限制的反应，膜反应器能移动化学平衡，大大提高了反应的转化率；(2)膜反应器有可能大大提高反应的选择性；(3)在较低温度下反应，可获得较高转化率；(4)有可能使产物分离、反应物净化及化学反应等几个单元操作在一个膜反应器中进行，从而节省过程投资；(5)能使反应在较低温度和压力下操作，故节约能源[100]。

从国内外研究开发的趋势来看，与惰性膜反应器相比，研究更多的是催化膜反应器包括有机膜催化反应器和无机膜催化反应器，前者的典型代表是酶膜反应器[101]，而后者则为钯膜反应器。二者的开发和应用都卓有成效。

### 13.1. 酶膜生物反应器

膜生物反应器的概念和理论早在60～70年代就由Porter和Michaels等人首次提出[102]，后来，合成高分子酶膜就被初步用于乙醇的发酵，特别是80年代以来，随着各种高功能催化剂膜的涌现，酶膜生物反应器的开发取得了空前的进展，80年代后期又进一步推广到辅酶反应过程中，开发出具有更高功能的催化剂膜，同时一种新型的半透性微胶囊固定化酶生物反应器也相继问世。

#### 13.1.1. 基本原理及结构形式

酶膜生物反应器的开发方向及主要应用对象是生物工程中的酶反应过程。由于酶是水溶性物质，要从反应母液中进行酶的分离是极其困难的。于是人们采取了种种措施，把酶用膜封闭起来，使酶不随生成物排出而是把它制成不溶于水的形态，即所谓“固定化酶”，使反应和分离一体化(见酶 3. 固定化酶)。

酶膜生物反应器的组件形式主要有下列几种：(1)搅拌式平膜反应器；(2)管状膜反应器；(3)中空纤维膜反应器；(4)半透膜与酶凝胶层构成的复合膜反应器；(5)微胶囊化酶膜反应器。其中(1)和(2)主要适用于可使不透过膜的高分子基质生成低分子产物的反应系统；(3)～(5)则要求不论是基质分子还是生成物，均可透过膜的反应系统。

酶膜生物反应器有3种操作方式，如图81所示[103]。

其中 I 与 I 为均相反应操作方式，Ⅱ为异相反应操作方式。在方式 I 中：基质 S 由进料液侧经扩散透过膜，达到对面的酶 E 溶液侧进行反应。生成物 P 则与基质方向相反，从酶溶液侧再透过膜，返回基质溶液侧。在这里酶有时也可被固定在非对称膜的海绵层中。在方式Ⅱ中，基质不断地向酶 E 溶液侧输送，生成物 P 则伴随着溶剂向透过液侧移动而被排出反应器。这是一种具有工业前景的操作方式，当基质为高分子时，采用此种方式最好。在方式Ⅱ中，进料中的水难溶性基质 $S_1$ 是在被微孔膜稳定的界面上反应，生成物 P 则由界面扩散回溶液主体而被导出。$S_2$ 为水溶性物质。方式Ⅱ中的 a 表示酶 E 溶液为循环状态，b 表示酶 E 被“固定化”在膜上的状态。

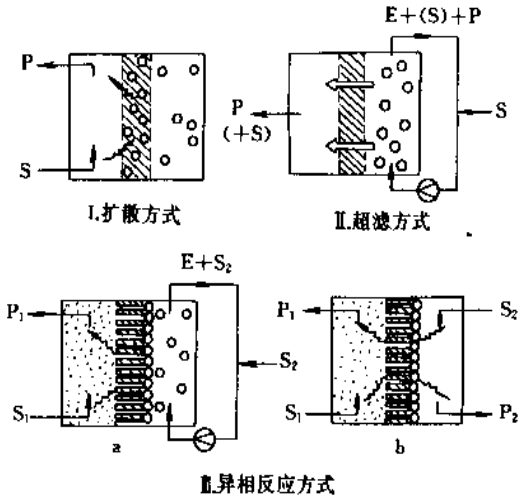



图 81　酶膜生物反应器的操作方式

酶膜生物反应器具有以下特点：(1) 无需特别处理就可以使酶固定化；(2) 有利于进行无菌操作；(3) 不必将酶进行化学修饰即可在游离状态使用；(4) 当酶以游离状态使用时，如果酶是稳定的，则不必进行再生处理；如果酶不太稳定，则可添加稳定剂。

### 13.1.2.　酶固定化膜的制法

酶固定化的方法有吸附法、包接法、架桥法、微胶囊法和载体共价键法等数种（参见图 82）[104]，其中以载体共价键法用得最多。

为使酶在被固定状态下充分发挥催化作用，重要的一环是必须在不改变构成酶蛋白质活性中心的氨基酸残基或高次结构的条件下，进行酶的固定化。有一种能尽量抑制酶活性下降的水溶液体系可将酶固定到高分子膜内的高分子复合体酶固定化分离膜的制备方法，这就是首先将高分子电解质的聚阳离子和聚阴离子的水溶液混合在一起，生成不溶于水的高分子复合体。此时如有酶存在，酶分子就会被固定到高分子复合体的基质中去[164]。

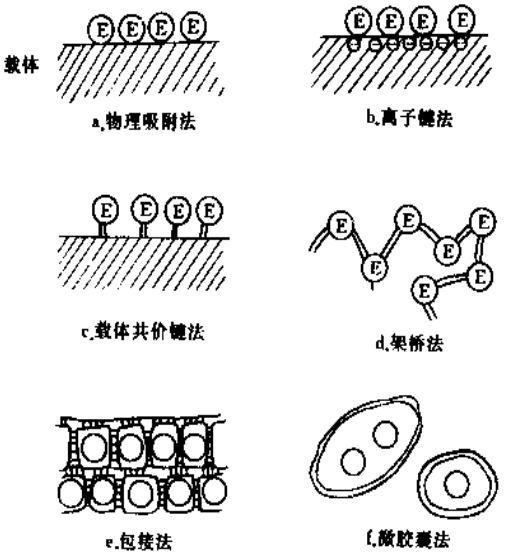



图 82　酶的固定化方法

酶膜生物反应器用的膜材质主要有聚砜、芳香聚酰胺及无机多孔膜等。其结构与前面所述的反渗透膜组件等类似，大体有板式、管式、卷式和中空纤维式等。膜的表面孔径一般接近于超滤膜规格。为超滤/渗析而设计的非对称中空纤维膜可为酶的固定化提供有效的支撑体。所谓非对称一般是指由多孔海绵层支撑着极薄的致密膜层。此膜层的厚度约为 0.5μm，微孔大小为 1～20nm。它对膜的分离性能起着决定性的作用。海绵层的孔隙率为 80%左右，厚度约为 75μm，微孔径为 5～10μm。它具有很高的透水能力，主要对半透性薄层起机械支撑作用。通常根据不同反应体系，其致密层的微孔以小到足以截留酶分子而同时又大到使酶作用物和生成物能自由通过膜为宜。

图 83 为经固定化的中空纤维膜的断面模型[104]。

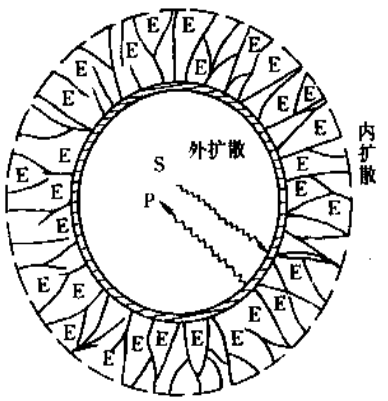



图 83　固定化酶中空纤维的断面模型

### 13.1.3. 应　用

德国的Dequssa公司开发了一种可使辅酶NAD(烟酰胺腺嘌呤二核苷酸)与聚乙二醇结合而高分子化，然后同酶(脱氢酶)一起包埋进超滤膜的过程，从而实现了由α-酮酸与氨制取相应的L-氨基酸。NAD是一种在生物体内进行氧化还原反应时，担当氢的授受作用的辅酶，NADH为其还原型。此时，辅酶是被另一种酶系统循环作用的(参见图84)[104]。

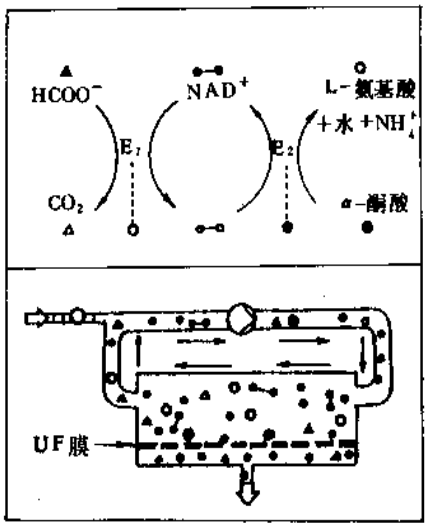



图84　酶膜生物反应器工作示意

由于这种反应器是在均一条件下进行的，所以从膜的透过侧可高效获得L-氨基酸。该公司已建成200t/a的生产厂，并已运行5年以上。据称这种酶膜反应器也适用于丙氨酸、亮氨酸及其异构体和苯基丙氨酸的制取。图84为酶膜生物反应器工作示意。

## 13.2. 钯膜反应器

### 13.2.1. 钯膜及反应分离原理

钯的最大特点是在常温下能溶解大量的氢(按体积计，相当于它本身体积的700倍左右)，而在真空中加热至100℃时，它又能把溶解的氢释放出来。如果钯膜的两侧存在氢的分压差，则氢就会从压力较高的一侧向低的一侧渗透[105]。这种现象最早是1866年由Graham发现的，后来经过人们悉心地研究，提出了所谓的"质子模型"，即当今众所周知的溶解-扩散机制。如图85所示，氢分子首先在钯表面被解离吸附，然后被电离成质子与电子在钯内扩散。在膜的另一侧(低氢分压侧)，质子再从金属格子接纳了电子变成吸附氢原子，缔合后作为氢原子被脱附[105]。只有被解离吸附成为质子状态的氢才能扩散透过钯膜，而不能变成质子的其他气体则不能透过。这就是为什么以钯扩散精制的氢不含其他杂质的缘故。

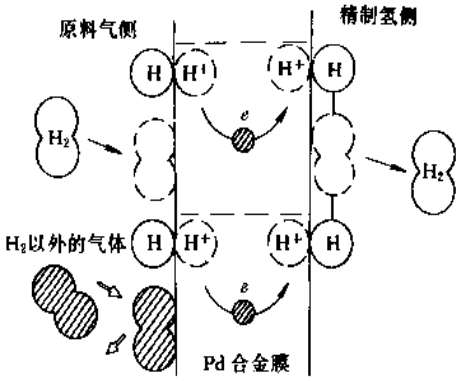



图85　氢对钯的解离-溶解-扩散机制

采用钯膜法被精制出来的氢纯度经离子压力计分析，可达9个9(9N)以上。所以说，钯是一种透氢选择性极高的膜材质。

应当指出的是具有能吸附氢的金属不仅限于钯，与其性能类似的还有：V、Nb、Ta等的第Ⅴ族元素。有文献报道，若将钯制成合金的结构，将取得更优异的特性[105]。

采用钯膜(或其他氢透过膜)进行反应分离的基本原理如图86所示[106]。该图主要是以脱氢氧化过程为例示意的，即由环己烷脱氢制苯过程中产生的氢气透过钯膜到达另一侧膜表面后，由于氢活性极高，很快同氧结合成水。在这种情况下，钯不仅充当了透氢膜的角色，而且还起到了氧化反应的催化作用。

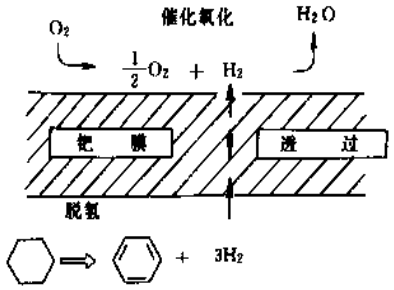



图86　钯膜法环己烷的脱氢氧化

### 13.2.2. 支撑钯膜的制备

与一般的膜分离过程相同，在以钯膜分离氢时，氢的透过速度与膜的厚度也成反比关系，因此膜的厚度以越薄越好。然而，令人遗憾的是钯或钯的合金膜的机械强度

并不十分好，其实用厚度必需在 0.15mm 以上。因此，为了更大地提高氢的透过速率，有人就提出了将钯采用特殊的方法覆盖于适当的载体上，例如采用真空蒸镀法或飞溅涂膜法使钯超薄覆盖于有机或无机多孔膜的表面上。其中比较有代表性的是 Uemiya（上宫）等[107]将钯的薄膜覆盖于无机陶瓷多孔体的表面上，制成了一种 Pd/多孔玻璃复合膜。此多孔玻璃材质主要是一种特制的具有平均微孔直径为 300nm 的 MPG（microporous glass）管。其他化学组成为：$SiO_2$ 75～80%，$Al_2O_3$ 4～6%，$B_2O_3$ 10～20%。多孔玻璃的表面采用一定方法将钯膜覆盖于其上。如此，所得到的是一种厚度只有 10μm 的不含针孔的 Pd/多孔玻璃复合膜。表 27 系此复合膜与已实用化的 Pd 及 Pd 合金膜的性能（氢透过速度）比较[108]。

表 27　氢分离用钯膜的性能评价①

| 钯膜种类 | 膜厚度，mm | 氢透过速度 $cm^3/(cm^2 \cdot min)$ |
|---|---|---|
| Pd/MPG | 0.02 | 34.7 |
| Pd | 0.15 | 2.3 |
| Pd+Ib+Ⅷ② | 0.15 | 4.6～5.5 |
| Pd+Ag | 0.15 | 3.4～4.1 |

① 测定温度＝500℃；压力差＝3kg/cm²。

② Ⅰb：元素周期表中的Ⅰb族（Ag、Au）；

Ⅷ：元素周期表中的Ⅷ族（Pt、Rh、Ru、Ir）。

由表可见，复合膜的钯膜厚度虽为 20μm，其氢的透过速度较实用化的金属膜高出 6～15 倍。

### 13.2.3.　钯膜反应器的特点

凡是化学反应中反应物或生成物中含氢者，均可以采用钯膜反应器。由于这种膜反应器本身具有对氢气的高选择性分离的功能，所以它具有以下的特点[104]：

(1) 适于催化加氢反应的应用。在加氢反应中采用的活性固体催化剂-过渡金属极易被 CO 中毒。由于氢大半是从甲烷等烃类经蒸汽转化而得，其中 CO 等杂质实属难免。例如在合成氨工艺过程中，为了最大限度地去除原料氢中的 CO，不得不采取严格的提纯措施。但若在这些氢化过程中采用钯膜反应器，即使原料气是粗氢，也勿需设置精制工序。

(2) 当反应生成物为氢时，可免去提纯工序而在反应的同时，可不断提供超高纯度的氢气。

(3) 采用钯膜反应器时，由于生成物之一的氢气不断从反应系统中通过膜离去，使热力学平衡的制约大大消除，极有利于反应过程的强化。当然，提高温度也可取得相同效果，但对一些高温下不稳定的有机物不宜。在这种情况下，采用钯膜反应器将更居优势。

(4) 和普通高分子薄膜相比，除其选择性和氢透过系数都较高外，而且还具备特有的耐热性，可直接用于高达 500℃的高温操作。

### 13.2.4.　应　用

制氢反应中比较重要的是烃类的蒸气转化，它一般受下列两反应的热力学平衡所支配：

$$CH_4+H_2O \longrightarrow CO+3H_2 \qquad (70)$$

$$CO+H_2O \rightleftharpoons CO_2+H_2 \qquad (71)$$

这里氢的生成需在 750℃以上的高温下反应。Itoh（伊藤）等[110]采用以 100μm 的钯膜构成的膜反应器，在 700℃和 450kPa（4.59kgf/cm²）的条件（平衡转化率为 77%）下，进行了甲烷的蒸汽转化反应，结果取得了 96% 的转化率。同一反应，菊地等[109]采用更薄（约 20μm）的钯膜，在 500℃和 500kPa（5.1kgf/cm²）的压力下，也取得了将近 100%转化率的结果（参见图 87）。

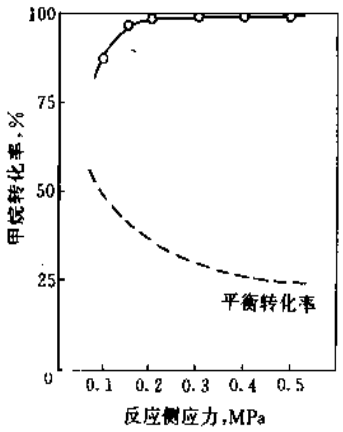



图 87　在钯膜反应器中甲烷的蒸汽转化率与反应压力的关系

反应条件：500℃；覆盖镍催化剂＝3.69；甲烷输入速度＝25cm³ (STP) /min；$H_2O/CH_4=3$；分离膜＝Pd/多孔玻璃（膜厚＝20μm；有效面积＝25.1cm²）；透过侧压力＝常压；吹扫用氢的流速＝400cm² (STP) /min

## 14.　控制释放膜

在医用高分子的研究中，药物的控制释放是最热门的领域之一。合成聚合物膜在此中占有很重要的地位。

控制释放体系最早使用于农业方面，主要用于释放化肥、农药及除草剂。60 年代开始向医学渗透，70 年代中期已开始设计大分子量药物的释放。80 年代以来，人们在这个领域进行了大量的工作，取得了很大的进展。

所谓药物的控制释放是指药物从制剂中以受控形式，恒速地释放到作用器官或特定的靶器官，从而长效地

发挥治疗作用。

在药物的控制释放体系中，药物、农药或其他生物活性物质通常是以高分子膜包裹成微囊或同载体（通常是高分子材料）结合在一起，然后置于释放环境中，膜或载体中的生物活性物质通过扩散或其他途径释放到环境中。物质的释放速度往往取决于所用高分子材料的性质以及它们之间结合的形式。

70年代以来，控制释放逐渐被应用于临床，一般有片剂、胶囊剂、注射剂、软膏剂、透皮吸收粘贴剂、阴道剂等剂型，而以口服剂型的片剂与胶囊剂最为重要（见控释给药系统）。

## 14.1. 控制释放的主要机理

按通常的分类，一般认为控制释放可分为4种不同释放机理体系：

(1) 扩散控制体系；

(2) 化学控制体系；

(3) 溶剂活化体系；

(4) 磁控制体系。

下面重点介绍其中和高分子膜密切相关的(1)和(3)体系。

### 14.1.1. 扩散控制体系

此体系是迄今研究得最多，在生物活性物质的释放中应用最广的一种，通常被分为储存(reservoir)型系统和基体(matrix)型系统两种。

(1) 储存型系统　此型也称作胶囊型或阻滞剂包衣型。如图88所示，其主要制法是以高分子膜将药物包覆

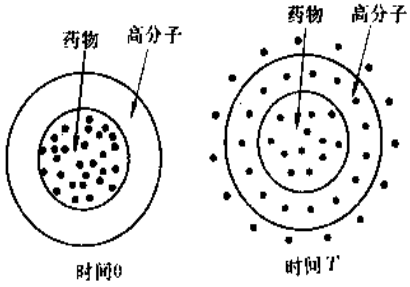



图88　以高分子膜包覆的圆柱状或球状储存型系统的理想断面图

而得，可构成胶囊、微囊、脂质体(liposome)及中空丝等形态。其释放速度服从于菲克第一定律，即：

$$J=-D\frac{dc_m}{dx} \qquad (72)$$

式中　$J$——药物的扩散通量，g/(cm²·s)；

$c_m$——膜中的药物浓度，g/cm³；

$dc_m/dx$——浓度梯度，g/cm⁴；

$D$——药物的扩散系数，cm²/s。

(2) 基体型系统　构型如图89所示，药物被分散于

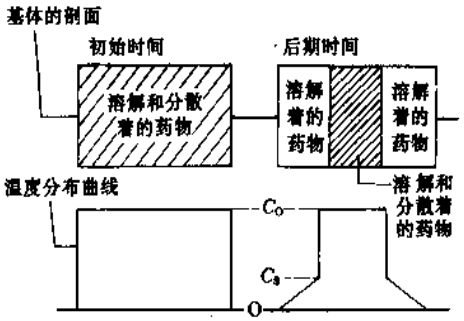



图89　药物由基体型系统释放的剖视图

$C_S$——药物的溶解度；

$C_0$——在基体内的药物的总浓度

不溶性高分子基体中，此时药物在高分子基体中的扩散将成为释放速率的控制步骤。根据药物在基体中存在的状态和扩散过程，可被分类如下：

A. 溶解于高分子基体的药物扩散通过基体　当单位体积的基体里的药物的初始量($C_0$)较基体中药物的溶解度($C_S$)低时，药物是根据溶解-扩散机理被释放出来的。释放速度随基体的构型及释放的初期和后期而异(参见表28)。

B. 分散于高分子基体的药物扩散通过基体　当单位体积的基体中所含的药物量较药物的溶解度多时，同样按照溶解-扩散机理释放药物。如图90所示，药物首先溶解于基体高分子，然后由其中扩散释出。在下列条件下，可进行数学解析。

a. 药物分散均匀，其粒度较基体厚度小得多；

b. 药物量较溶解度十分大；

c. 释放是在完全没有边界层效应（即无阻力）下进行的；

d. 高分子基体不膨润或收缩；

e. 在高分子基体中，扩散是控制步骤。

释放量$M$可表成式(73)。

$$M=A\left[DC_S(2C_0-C_S)t\right]^{1/2} \qquad (73)$$

式中　$C_S$——药物于基体中的饱和溶解度；

$C_0$——药物在单位体积基体中的初始含量。

在这里当$C_0 \gg C_S$时，式(73)可变成式(74)，释放量与时间的平方根成正比。

$$M=A\left(2DC_SC_0t\right)^{1/2} \qquad (74)$$

即释放速率将随时间下降。

表 28　溶解于高分子基体中的药物扩散通过基体时的释放量及释放速率

| 基体构型 | 释　放　量 | 释 放 速 率 |
|---|---|---|
| 厚板状 | 初期 $\frac{M}{M_\infty}=4\left(\frac{Dt}{\pi l^2}\right)^{1/2}$；$0\leqslant\frac{M}{M_\infty}\leqslant 0.6$ | $\frac{dM}{dt}=2M_\infty\left(\frac{D}{\pi l^2 t}\right)^{1/2}$ |
| | 后期 $\frac{M}{M_\infty}=1-\frac{8}{\pi^2}\exp\left(\frac{-\pi^2 Dt}{l^2}\right)$；$0.4\leqslant\frac{M}{M_\infty}\leqslant 1$ | $\frac{dM}{dt}=\frac{8DM_\infty}{l^2}\exp\left(\frac{-\pi^2 Dt}{l^2}\right)$ |
| 圆柱状 | 初期 $\frac{M}{M_\infty}=4\left(\frac{Dt}{r\pi^2}\right)^{1/2}-\frac{Dt}{r^2}$；$\frac{M}{M_\infty}\leqslant 0.4$ | $\frac{dM}{dt}=2\left(\frac{D}{r^2\pi t}\right)^{1/2}-\frac{D}{r^2}$ |
| | 后期 $\frac{M}{M_\infty}=1-0.67\exp\left(\frac{5.96Dt}{r^2}\right)$；$\frac{M}{M_\infty}>0.6$ | $\frac{dM}{dt}=\frac{4DM_\infty}{r^2}\exp\left(\frac{-5.96Dt}{r^2}\right)$ |
| 球状 | 初期 $\frac{M}{M_\infty}=6\left(\frac{Dt}{r^2\pi}\right)^{1/2}$；$\frac{M}{M_\infty}<0.4$ | $\frac{dM}{dt}=3M_\infty\left\{\left(\frac{D}{r^2\pi t}\right)^{1/2}-\frac{D}{r^2}\right\}$ |
| | 后期 $\frac{M}{M_\infty}=1-\frac{6}{\pi^2}\exp\left(\frac{-\pi^2 Dt}{r^2}\right)$；$\frac{M}{M_\infty}>0.6$ | $\frac{dM}{dt}=\frac{6M_\infty D}{r^2}\exp\left(-\frac{\pi^2 Dt}{r^2}\right)$ |

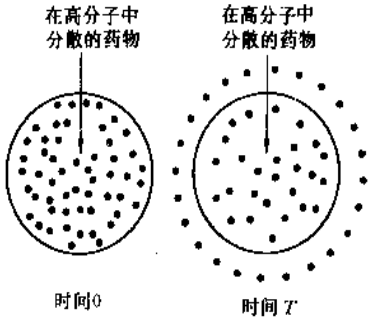



图 90　分散有药物的圆柱状或球状基体系统的理想断面图

(3) 分散于高分子基体的药物扩散通过孔道　药物的储存状态虽然和 1 时大致相同，但是高分子基体中的药物透过是经形成于基体的孔道进行的。药物的释放量可由式 (75) 表示。

$$M=A\left[\frac{D\varepsilon}{\tau}(2C_0-\varepsilon C_S)C_S t\right]^{1/2} \qquad (75)$$

式中　$\varepsilon$——空隙率；

$\tau$——孔道的扭曲度。

### 14.1.2.　溶剂活化体系

溶剂的渗透性可以影响药物在聚合物中的释放速度，通常有渗透和溶胀两种机制。

(1) 渗透控制　近年来，人们开始对渗透控制药物释放感兴趣。渗透体系可以均匀释放药物，除溶解度外，释放速度与药物的其他性质无关。

最简单的渗透片剂是一个中空的半透膜，中间为生物活性试剂，膜上有一小孔 (参见图 91)。如果将片剂与水或生物液体相接触，水就通过半透膜渗透到中间的药物中，从而导致药物通过小孔释放。膜内的溶液在相当长的时间内是饱和的。

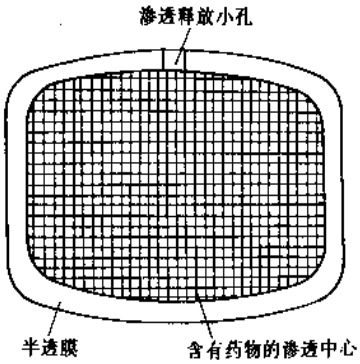



图 91　渗透控制药物释放片剂 (口服) 示意图

(2) 溶胀控制　另一类溶剂活化控制是利用溶胀现象来释放药物。在溶胀控制体系中，需要能溶胀的玻璃态聚合物，如 EVA、PVA、HAMA 等。

在溶胀控制体系中，药物常常溶解或分散在聚合物中，当这种体系进入实验时，开始聚合物相并无药物扩散，然而，当溶剂扩散到聚合物中后，聚合物便溶胀，此时聚合物的 $T_g$ 降至实验温度以下，高分子链松弛，这样就允许药物扩散出去。

## 14.2.　膜式控释制剂的制法

控释制剂的制法有多种，下面仅重点介绍其中膜式

的两种。

### 14.2.1. 口服微型胶囊[111]

(1) 相分离法 如降低溶解于良溶剂中的高分子溶液温度，或加入不良溶剂，或添加第三组分，就可以观察到从溶液中分离出该高分子浓溶液微滴的现象。这种高分子浓溶液的微滴通常被命名为凝聚层，它同微滴周围的稀溶液呈平衡状态。例如将等电点的明胶稀薄水溶液温度保持在凝胶点(37℃附近)以上，慢慢添加乙醇，当添加量达到某值时，整个溶液开始混浊。这时若用光学显微镜观察液体，将看到很多液滴，这些液滴就是凝聚层。此外，如在溶解于二氯甲烷的乙基纤维素和聚乳酸等的溶液中，慢慢添加正己烷，当添加量达到足以引起相分离时，就会产生凝聚。

假如在产生凝聚的体系中预先分散进药物的微粒，然后使之发生相分离，生成的凝聚层滴将聚集到药物微粒的周围，即成为微囊的原型。从体系内分离微囊的原型并蒸发掉溶剂，就形成微囊。当使芯药向外部溶出，将得到球壳状超薄膜。膜是多孔质，孔的数量和大小将根据高分子的种类、溶剂蒸发速度等因素而异。因聚乳酸在生物体内会分解成乳酸，所以采用这种高分子制成的微囊，在药物释放后，将自行分解和消失。

(2) 界面沉淀法 先将高分子溶于良溶剂中，然后从该溶液中除去溶剂析出高分子。在高分子溶液中预先分散好药物微粒或药品水溶液，一旦除去溶剂，就可以得到微囊。当将药物释放到外部之后，就成为球壳状超薄膜。由乙基纤维素微囊断面的扫描型电子显微镜照片可以看出乙基纤维素膜是一种非常好的多孔质。与此相反，聚乳酸和聚苯乙烯膜即使采用相同的工序配制也致密得多。

### 14.2.2. 外用透皮膜剂[112]

药物透过皮肤进入体内产生全身或局部治疗作用的剂型，称为透皮膜剂。

硝酸甘油用于治疗心绞痛已有百余年历史，其舌下含片和膜剂能迅速缓解心绞痛发作，但由于胃肠道能破坏大部分主药，长期来未有理想的长效口服硝酸甘油制剂。

后来人们发现，硝酸甘油能有效地经皮肤吸收，使心绞痛缓解，如硝酸甘油透皮膜剂作为一种新剂型，可持续24h药效，是药剂学科的重大成就。

(1) 设计原理 药物通过皮肤吸收时，角质层是主要屏障，药物在角质层中按被动扩散原理通过并决定药物透皮吸收的速度快慢。当透皮膜剂释药速度大于药物在角质层中的扩散速度时，药物的吸收为皮肤控释型，反之为透皮膜剂的膜控型。

药物透过透皮膜剂控制膜或皮肤的量，可用Fick公式来表示。

$$\text{释药速率}\frac{dM}{dt}=\frac{ADK\Delta C}{l} \tag{76}$$

式中 $A$——透皮膜剂控释膜或药物的皮肤涂布面积；

$D$——药物在膜或皮肤中的扩散系数；

$K$——药物在膜两侧或皮肤两侧的分配系数；

$\Delta C$——两侧的浓度差；

$l$——控释膜或皮肤的厚度。

硝酸甘油在乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)膜中有一定的溶解度，能扩散透过膜，因而可直接用EVA的吹塑膜来控制药物释放。

(2) 控释型硝酸甘油透皮膜剂的制备 首先在椭圆形涂塑铝箔背膜上放一定量由PVP、羟丙甲基纤维素、水及硝酸甘油混合制得的白色浆状物，然后，覆以控释用乙烯-醋酸乙烯酯共聚物膜，热压密封边缘后涂以乙烯-醋酸乙烯酯共聚物压敏胶，再贴以防粘纸即可。每片膜含硝酸甘油约30mg。所得控释型硝酸甘油透皮膜剂的结构参见图92。

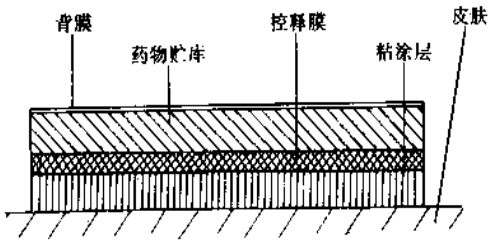



图92 控释型透皮膜剂的结构示意

## 14.3. 控制释放膜的性能评价[113,114]

制得的控释制剂中，芯药浓度是比较高的。如果此制剂一旦在体内发生破裂，从而使药物一次性投入将极端危险，所以，作为一种具有理想性能的控制释放膜，它的功能应该一方面能安全封闭大量药物，另一方面还能对释放速度进行调节。此外，对体内采用的控释制剂来说，还必须具备生体适应性和分解产物的安全性。因此，对膜进行性能评价时，一般要求对药物的控释特性和身体适应性等两个方面考察。

## 14.4. 应 用

控制释放药物，一般可分为口服、皮肤渗透、粘膜植入及皮下植入等四种类型。

口服药是最普通、最常见的药物治疗形式。许多药物并不需要控制释放，但如果药物在体内的有效浓度范围窄，并且一超过最低中毒浓度就有明显的副作用，那么就希望这类药物得到控制释放。目前，口服缓释药物在市场

已有销售。

皮肤渗透主要用于对皮肤有高渗透性并且需要剂量不大的药物。这类药物释放在达到稳态浓度前，需要一段时间（2～6h），这样，对急性病就有一定的缺陷。此类制剂最主要的优点是避免了一次性代谢，并且易使用或取走。对于硝酸甘油和东莨菪碱两种药物，已可以保持 1～3 天的恒速释放，市场也有这类药 的控释产品出售。

粘膜植入通常局限于眼睛、口腔、子宫及阴道等，这类制剂也可避免一次性代谢，是能够释放局部作用的药物。这方面的实例有用于治疗青光眼的毛里芸香碱的一星期制剂，用于子宫的妊激素一年释放制剂，用于牙齿，有效期为半年的氟化物释放制剂以及有效期为一星期的用于牙床的 tebacyline 释放制剂等。

皮下植入是目前仍在实验中的一种形式，主要用于那些不适合口服的药物，特别是大分子药物，包括 narcotic antagoniss、胰岛素、interferon 及生长激素等。

控制释放在兽医学上也有很大的价值，如用于释放生长激素等。与人类不同之处是一般不需要降解聚合物。

此外，控制释放也广泛用于农药、化肥、除草剂以及防锈剂等。

## 参考文献


[1] R. E. 凯斯廷著，王学松等译，《合成聚合物膜》，7 页，化学工业出版社，北京，1992 年。

[1a] 许嘉敏，高分子材料科学与工程，(1)，7～14(1988)。

[2] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 15, pp. 92～101(1981).

[3] Bird, R. B., Stewart, W. E. et al., "Transport Phenomena", p. 502, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1960.

[4] Paul, D. R., in Hopfenberg, H. B. (ed.), "Permeability of Plastic Film and Coatings", p. 35, Plenum Press, New York, 1974.

[5] Merten, U., in Merten, U. (ed.), "Desalination by Reverse Osmosis", chapter 2, p. 15, M. I. T. Press, Cambridge, Mass., 1966.

[6] Paul, D. R., *Sep. Purif. Methods*, **5**, 33 (1976).

[7] Paul, D. R., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **11**, 289 (1973).

[8] Hwang, S. T., Kammermeyer, K., in Weissbenger, A. (ed.), "Membranes in Separations", vol. Ⅵ, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1975.

[9] Knudsen, M., *Ann. Phys.*, **28**, 75 (1909).

[10] 井川学，表面，**16** (7)，399～412 (1978)。

[11] 木村尚史，化学技術誌 MOL，**21** (6)，73～77 (1983)。

[12] 王学松，《反渗透膜技术及其在化工和环保中的应用》，11～13 页，化学工业出版社，北京，1988 年。

[13] 王学松，精细化工，**1** (1)，4～12 (1984)。

[14] 萩原文二，橘本光一，"膜による分離法"，pp. 77～122，講談社サインテイフィク，1974.

[15] 陈嘉产，水处理技术，**10** (6)，5～14 (1984)。

[16] 刘廷惠，水处理技术，**10** (6)，15～24 (1984)。

[16a] 王学松，《膜分离技术及其应用》，5 页，科学出版社，北京，1994 年。

[17] 大矢晴彦，"膜利用技術ハンドブック"，幸書房，1978.

[18] 中恒正辛，清水博编，"膜処理技術大係（上巻）"，pp. 456～458，フジ・テクノシステム，東京，1991.

[19] Mattson, R. J., Tomsic, V. T., *Chem. Eng. Progr.*, **65** (1), 62 (1969).

[20] Sourirajan, S., "Reverse Osmosis and Synthetic Membrane (Theory-Technology-Engineering)", Ottawa, Canada, 1977.

[21] 高以烜、叶凌碧，《膜分离技术基础》，254 页，科学出版社，北京，1989 年。

[22] 上海汽车制造厂等，海水淡化，(1)，34～39 (1976)。

[23] Porter, M. C., Michaels, A. S., *Chemtech.*, (1), 56～63 (1971).

[23a] 薛怀德，膜科学与技术，(1，2)，176～177 (1991)。

[24] 王学松，《化工三废治理技术》，44～49 页，辽宁省石油化工技术情报总站，1983 年。

[25] 刘廷惠，水处理技术，**13** (6)，317～323 (1987)。

[26] 杨褥臣，《第一届全国膜和膜过程学会报告会文集》，4～7 页，大连，1991 年。

[27] 韩式荆，电影技术，(6)，10～15 (1981)。

[28] Porter, M. C., "Handbook of Industurial Membrane Technology", pp. 393～397, Noyes Publications, New Jersey, U. S. A., 1990.

[29] Bungay, P. M., Lonsdale, H. K. et al., "Synthetic Membranes: Science, Engineering and Applications", pp. 249～305, D. Reidel Publishing Co., 1986.

[30] Kesting, R., "Synthetic Polymer Membrane", p. 117, McGraw-Hill, 1971.

[31] Cantor, M., *Ann. Phys.* (New foundland), **47**, 399 (1892).

[32] Bechhold, H., Schlesinger, M. et al., *Kolloidz*, **55**, 172 (1931).

[33] 叶凌碧、马廷令，净水技术，(2)，6～10 (1984)。

[34] *Polymer News*, **8** (3), 89 (1982).

[35] 朱葆琳、蒋国梁，中国科学院院刊，**3**，254～256 (1986)。

[36] 王学松，现代化工，(5)，31～34 (1984)。

[37] Matson, S. L., *Chem. Eng. Sci.*, **18** (4), 503～524 (1983).

[38] Spillman, R. W., Grace, W. R., *Chem. Eng. Progr.*, (1), 41 (1989).

[39] 御園生誠，化学経済，(1)，112～117 (1981)。

[40] 王学松、徐仁贤，化工进展，(2)，9～18 (1990)。

[41] 王学松，化学进展，(8)，107～122 (1992)。

[42] 王学松，石油化工，(10)，711～717 (1991)。

[43] 白田勝利，原谷賢治，ケシカル・エンジニアリング，**26** (11)，34～48 (1981)．
[44] 仲川勤，工業材料，**23**，43～50 (1975)．
[45] 中垣正幸，"膜学入門"，p. 247，喜多見書房，東京，1978.
[46] 近藤武夫，"ガス分離技術の新展開"，pp. 16～17，東レリサーチセンター，1990.
[47] アンモニアと工業，**34** (4)，12～18 (1981)．
[48] 井上紀夫，"ニューメンブレン，テクノロジーシンポジウム88"，日本能率協会，4②，1—1，1988.
[49] 酒井清孝，ケミカル・エンジニアリング，**34** (1)，22～27 (1989)．
[50] 妹尾学著，同 [18,] pp. 14～16.
[51] 吉山直樹，丸茂文昭，膜，**14** (1)，21～30 (1989)．
[52] 酒井清孝，膜，**14** (1)，31～34 (1989)．
[53] Klein，E. et al.，"Evaluation of Hemodialyzers and Dialysis Membranes"，p. 77，1294，DHEW Pub. NIH，1977.
[54] 上海市化工七·二一工人大学无机化工系等，海水淡化，(1)，49～55 (1978)。
[55] 妹尾学，木村尚史，"新機能材料《膜》"，pp. 213～251，工業調査会（株），1983.
[56] 清水博，西村正人，"最新の膜処理技術とその応用"，pp. 455～457，株式会社フジ・テクノシステム，1984.
[57] 陈燕淑、陈翠仙等，水处理技术，**15** (1)，9～14 (1989)。
[58] 蒋维钧，《第一届全国膜和膜过程学术报告会文集》，27～32页，大连，1991年。
[59] 陈燕淑、王学松，化工进展，(2)，10～16 (1991)。
[60] Brüschke，H. E. A.，"Proceedings of First Inter. Conf. on PV Processes in the Chem. Indus."，pp. 1～9，Altlanta，1986.
[61] 吉川正和，同 [48]，3.②·1—1～3②.1～7.
[62] 徐永福，膜科学与技术，**7** (3)，1～15 (1987)。
[63] Neel，J.，Aptel，P. et al.，Desalination，**53**，297～326 (1985)．
[64] Tusel，G. F.，Brüschke，H. E. A.，*Desalination*，**53**，327～338 (1985)．
[65] Smolder，C. A.，"Proceeding of Inter，Symposium on Synthetic Memb. in Sci. and Indus."，pp. 15～18，1989.
[66] Hwang，S. T. et al.，"Membrane in Separation"，chap. 7，New York，1975.
[67] 木村尚史，酒井清孝等，"膜分離技術マニュアル"，pp. 88～89，IPC（株），1990.
[68] 橘田勲，科学と工業，**63** (10)，416～422 (1989)．
[69] Sander，U.，"Proc. of First Int. on PV Processes in Chem. Ind. Altlanta"，p. 163，1986.
[70] 齋藤喜敏，膜，**14** (3)，225～227 (1989)．
[71] Perkinson，G.，*Chem. Eng.*，(June 1)，29 (1981).
[72] 王爱勤，化工科技动态，(4)，9～13 (1989)。
[73] Li，N. N.，*Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*，**10**，215～221 (1971)．
[74] Li，N. N.，Shrier，A. L.，"Recent Development in Separation Science"，vol. 1，163，CRC Press，Cleveland，1972.
[75] Cussler，E. L.，*AIChEJ.*，**17**，1300 (1971).
[76] Ruppert，M.，Draxler，J. et al.，*Separ. Sci. Technol.*，**23**，1659～1666 (1988)．
[77] 片岡健，西機忠昭，ケミカル・エンジニアリング，(12)，21～28 (1986)．
[78] 邵刚，膜分离科学与技术，**1** (2)，57～70 (1981)。
[79] Goto，M.，Matsumoto，M. et al.，*J. Chem. Eng. Japan*，**20**，157～164 (1987)．
[80] Goto，M.，Kondo，K. et al.，*J. Chem. Eng. Japan*，**22**，79～84 (1989)．
[81] Goto，M.，Kondo，K. et al.，*J. Chem. Eng. Japan*，**22**，99～101 (1989)．
[82] 王学松，化工进展，(6)，1～6 (1990)。
[83] Tanigaki，M.，Ueda，M. et al.，*Separ. Sci. Technol.*，**23**，1161～1169 (1988)．
[84] 片岡健，化学工学，**51** (8)，577～580 (1987)．
[85] Kim，K. S. et al. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*，**22**，167～172 (1983)．
[86] Jefferson，T. B. et al.，*Ind. Eng. Chem.*，**50**，1589～1592 (1958)．
[87] Teramota，M.，Matauyama，J.，*Chem. Eng. Japan*，**19**，469～472 (1986)．
[88] Babcock，W. C.，Friesen，D. T. et al.，*J. Membr. Sci.*，**26**，303～312 (1986)．
[89] 吴庸烈，膜科学与技术，**8**，(2)，43～48 (1988)。
[90] 沢俊雄，同 [48]，1·②3—1～1·②·3—8.
[91] 山田純男，ケシカル・エンジニアリング，**33** (1)，68～72 (1988)．
[92] 中沢准，大川雄士等，日東技報，**23** (1)，72～79 (1985)．
[93] Drioli，E.，Wu Yong Lie，*J. of Memb. Sci.*，(33)，277～284 (1987)．
[94] 相沢益男，化学技術誌 MOL，(3)，87～91 (1985)．
[95] 相沢益男，膜，**9** (6)，341～348 (1984)．
[96] 軽部征夫，膜，**7** (6)，332～340 (1982)．
[97] 轻部征夫原著，严冷石译，日本的科学与技术，(3)，8～14 (1986)。
[98] 王学松，化学进展，(10)，115～130 (1993)。
[99] 黄德、王学松，现代化工，**8** (1)，53～57 (1988)。
[100] 安纬珠，天然气化学，**2** (4)，5～20 (1991)。
[101] 史蒙，化学装置，(3)，80～82 (1990)。
[102] Porter，M. C.，Michaels，A. S.，"Membrane Ultrafiltration Part 5"，*Chem. Technol.*，(1)，59 (1970).
[103] 山根恒夫，清水祥一，化学と生物，**23** (4)，250～258 (1985)．

[104] 河田直紀，化学装置，**28** (1)，46～47 (1986)．
[105] 王学松，辽宁化工，(4)，13～18 (1981)。
[106] 伊藤直次，三浦健一等，石油学会誌，**32** (1)，47～50 (1989)．
[107] Uemiya，S.，Kude，Y. et al.，*Chem. Lett.*，1687 (1988).
[108] 菊地英一，化学工業，(11)，37～42 (1989)．
[109] 菊地英一，ケミカル・エンジニアリング，**35** (4)，31～36 (1990)．
[110] Itoh，N. et al.，*Ind. Eng. Chem. Res.*，**28**，1557 (1989)．
[111] 郑颉，医药工业，**16** (3)，38～42 (1985)。
[112] 侯惠民、朱金屏等，医药工业，**18** (3)，116～119 (1987)。
[113] 近藤保，日本の科学と技術，特集，38～43 (1985)．
[114] 同 [67]，pp. 436～439.

mozu cailiao

# 摩阻材料　Brake Linings and Clutch Facings; Friction Materials

钱祥麟　华东理工大学摩擦学研究室


1. **概述** …… 917
2. **摩擦磨损** …… 918
2.1. 摩擦 …… 919
2.2 磨损 …… 919
3. **摩阻材料的组成、特性和应用** …… 919
3.1. 有机型 …… 919
3.2. 半金属型 …… 920
3.3. 金属型和金属陶瓷型 …… 921
3.4. 纸基 …… 921
3.5. 碳-碳复合材料 …… 921
4. **原材料** …… 921
4.1. 粘合剂 …… 921
4.1.1. 酚醛树脂 …… 921
4.1.2. 橡胶 …… 922
4.1.3. 助剂 …… 922
4.2. 纤维 …… 922
4.2.1. 石棉 …… 922
4.2.2. 玻璃纤维 …… 923
4.2.3. 金属纤维 …… 923
4.2.4. 碳纤维 …… 923
4.2.5. 芳纶纤维 …… 923
4.2.6. 其他纤维 …… 924
4.3. 填料 …… 924
5. **制造方法** …… 925
5.1. 有机型和半金属型摩阻材料 …… 925
5.1.1. 典型流程 …… 925
5.1.2. 盘式衬垫 …… 925
5.1.3. 鼓式衬片 …… 926
5.1.4. 制动带 …… 926
5.1.5. 离合器面片 …… 926
5.2. 抄纸法 …… 926
5.3. 烧结法 …… 926
5.4. 碳/碳材料复合法 …… 927
6. **评定方法** …… 927
6.1. 摩擦学性能 …… 927
6.1.1. 实验室试验 …… 927
6.1.2. 台架试验 …… 928
6.1.3. 道路试验 …… 928
6.2. 物理和机械性能试验 …… 928
6.3. 化学特性试验 …… 928
7. **摩阻材料常用标准** …… 928
7.1. 中国标准 …… 928
7.1.1. 试验室试验标准 …… 928
7.1.2. 台架试验标准 …… 929
7.1.3. 道路试验标准 …… 929
7.2. 国际标准 …… 929
8. **环境和健康** …… 930
9. **展望** …… 930
**参考文献** …… 930
**基本参考文献** …… 931


## 1. 概　述

摩阻材料是用来制造制动器衬片和离合器面片（有时统称为摩擦片）的材料，它能产生足够大的摩擦力来阻碍运动或传递动力。

制动器是使机械的运动部件减速以至停止的装置，通常是由转子和定子组成的一对滑动摩擦副构成，在定子上固定由摩阻材料制成的制动衬垫、制动衬片或制动块，用以吸收运动部件的动能，将其转化为热量并使之逸散。制动器有时也用来使机械保持其停止状态。此时，摩阻材料和对偶表面组成一对静摩擦副。

离合器用于机械中的主动轴和从动轴之间，使两轴接合或分离，实现动力的传递和中断。在接合过程中，它使从动轴加速，直到达到主动轴转速。在此短暂过程中，

两摩擦表面间有滑动，而在正常运行时，则依靠静摩擦力来实现能量传递。

制动器和离合器摩擦片可在干式或湿式情况下操作。在干式摩擦副中热量通过传导传给其他结构零件再逸散到周围空气。湿式摩擦副是在液体（通常是油）中工作的，液体使磨损减少，并捕集磨屑，吸收热量，使摩擦副在较低的温度（例如<200℃）下工作，不过也使摩擦系数下降。

在摩擦片和对偶表面组成的摩擦副中，磨损应主要发生于摩擦片。摩擦片属易耗件。

摩擦片按用途分为汽车用、拖拉机用、火车用、船舶用、飞机用等各种工作机械用；按其作用可分为制动衬片和离合器面片；按基体材料可分为有机型、半金属型、金属型和金属陶瓷型、碳-碳复合型等等；按摩擦片与对偶表面接触的几何形态可分为带式、鼓式、盘式、块式、锥式等（见图1）。不同用途摩阻材料的工作条件参见表1[1]。

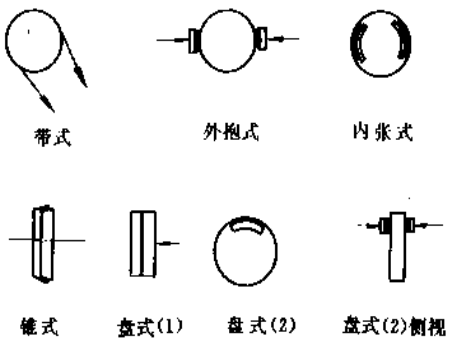



图1 不同几何形态的摩擦

各类摩擦片的要求主要是摩擦系数足够高而稳定，磨耗较小，不损伤对偶表面，不与对偶表面粘连，有足够的强度以保证在铆接、安装、搬运及使用过程中不破裂，对环境无污染（不产生有害健康的物质、无噪音公害），并且价格合理。摩擦系数的高低应适当，摩擦系数高，对缩小摩擦片及机构尺寸有利；但如摩擦系数过高，在制动或接合过程中，可出现撞击，不利于平顺性。对于车辆来说，如摩擦系数值超过车轮与路面的附着系数，则在刹车时，车轮抱死，而车辆仍在地面拖滑，并不能提高制动效率。摩擦系数稳定有两重涵义，一是指在整个使用期间摩擦系数变化小，二是摩擦系数受温度、速度、比压、湿度的影响小。

对于离合器面片，除了上述要求以外还有如下特殊要求。因离合器在接合以后靠静摩擦力传递动力，故还要求足够高的静摩擦系数，而且静、动摩擦系数值应尽量接近，使接合过程得到平缓的过渡。由于离合器面片是旋转的，高速机械的离合器片还要求在高速旋转时不致飞裂。此外，对于离合器片，不锈蚀、不粘连的要求尤为突出。

## 2. 摩擦磨损[2,3]

摩擦与磨损是两个表面作相对运动时所产生的自然现象。摩擦系数和磨损率并非一种材料不变的固有性质，它随两个表面材料的组成、表面状态（粗糙度、表面形貌、有无氧化层或污染物等）、接触的几何形态（点、线、面）、工作参数（相对速度、单位压力、温度）以及环境（气氛、湿度等）等因素而变。通常手册中列出某种材料的摩擦系数和磨损率是指它与惯用的对偶材料对磨时在特定条件下之值，引用时应审慎。

当摩擦片与另一表面作相对运动，摩擦产生的热量导致温度上升。温度是影响材料摩擦磨损的重要因素。高温促进材料表面层发生化学变化（组分的降解、热分解、氧化等）并伴随着发生一系列的物理变化和结构变化（材料的转移、粘着、撕裂、弹塑性变形、组分的相变和晶格变化、表面形貌变化等）。这些变化的结果又反过来影响界面的摩擦磨损行为，因此摩擦磨损现象是十分复杂的，迄今对摩阻材料的摩擦磨损规律理解还很肤浅。

表1 摩阻材料的工作条件

| 工况指标 | 汽车摩擦片 | | 离合器面片 | | 铁路摩擦片 | 飞机摩擦片 | 工程机械摩擦片 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 盘式 | 鼓式 | 干法 | 湿式 | | | |
| 单位负荷，MPa | 2～8 | 0.5～4 | 0.1～1.5 | 1～5 | 0.5～1.5 | 1.5～5 | 1～10 |
| 速度，m/s | 5～30 | 5～15 | 4～50 | | 50～80 | 30～50 | 10～40 |
| 最高温度，℃ | 500～600 | 300～400 | 300 | 120 | 800 | 1400 | 300 |
| 摩擦系数 | 0.3～0.5 | 0.3～0.5 | 0.25～0.35 | 静 0.1～0.15<br>动 0.05～0.1 | 0.25～0.45 | 0.25～0.35 | 0.25～0.5 |
| 单位摩擦功，$MJ/m^2$ | 15～20 | 2～5 | | | 100～250 | 30～40 | |
| 单位摩擦功率，$MW/m^2$ | 3～6 | 0.5～1.0 | | | 15～35 | 2～2.5 | |
| 常用材料 | 有机型、半金属、金属陶瓷 | 有机型、半金属 | 有机型、半金属、粉末冶金 | 有机型、粉末冶金、半金属 | 有机型、半金属、金属陶瓷 | 金属陶瓷、碳-碳 | 有机型、半金属、金属陶瓷 |

### 2.1. 摩　擦

实际物体的表面都是凹凸不平的，当两个表面接触时，只有少量凸峰表面真正接触，在界面正压力作用下，凸峰发生塑性变形并成为粘着的焊点，真实的接触面积很小。当两个接触表面发生相对运动时，摩擦力可由两项之和来表示，其中一项是由于这些粘着焊点被剪断的力（剪断作用），第二项是由于表面凹凸相互嵌入所引起的材料变形或位移的力（犁沟作用）。对于金属和金属的组合，通常第一项是主要的。但对于聚合物复合材料与同类材料或金属对磨时，第二项相当大。

有机基摩阻材料与钢铁对磨时，与金属与金属对磨时不同，摩擦系数随正压力的增大而略有下降，即不符合库伦-阿蒙顿定律。这是由于表面接触凸峰受压时不完全是塑性变形，也包含弹性变形，故当正压力增大时，接触真实面积即焊点的增长低于正压力的增长。摩擦系数还与滑动速度大小有关，这是由于高分子材料具有粘弹性，即与形变率有关。影响摩擦系数最大的因素是温度。当温度升高时，摩擦系数可以升高、降低或保持不变，决定于材料的组成、微观结构和温度的高低。但在很高的温度下，摩擦系数下降剧裂，这种在高温下摩擦系数的下降称为热衰退。有机基摩阻材料的热衰退与制动过程中有机组成热分解生成气体或由油性降解产物组成云雾状物以及磨屑存在于界面间、表面材料的转移、石棉和填料的失水、降解等因素有关。因此需要了解在不同温度下材料的摩擦系数。温度高低可粗略地划分为冷态，常态和热态。对于不同行业来说，划分的界限可以很不相同。例如对于汽车，冷态温度指 100℃以下，常态温度为 150～250℃，热态温度为 300℃以上。但对于飞机用摩阻材料来说，冷态、常态和热态温度分别为 300℃以下、400～600℃和 700℃以上。在高温下，摩擦系数的衰退，造成制动力矩下降和车辆制动距离增大，即造成制动效率下降。材料经高温运行发生热衰退后回到冷态或常态时，其摩擦系数又可回复到原有水平，这种现象称为恢复。当恢复值超过衰退前的水平，则称为过恢复，反之为欠恢复。恢复性能在一定程度上与有机物在热分解后的残留物的摩擦学性能有关。同样，当摩阻材料浸水后也有水衰退和水恢复问题。

### 2.2. 磨　损

摩阻材料的磨损可同时存在着几种不同形式，其中包括磨粒磨损、粘着磨损、氧化或热分解磨损和疲劳磨损等。对于有机基和半金属材料来说，在冷态和常态下主要发生磨粒和粘着磨损，而在热态下，主要发生有机物组分（特别是树脂）分解造成气化、脱落而形成材料损失。研究表明，磨阻材料抵抗粘着和磨粒磨损的能力随材料的硬度和冲击强度比值的增大而增大。高温磨损主要与材料的活化能 $E$ 大小有关。通过大量试验得知，对常用有机基和半金属摩擦片的磨损率，即单位摩擦功所产生的体积磨损在正常情况下可表达为[3]：

$$W=W_0+Ae^{-\frac{E}{RT}}$$

其中 $W_0$ 为与温度无关的磨损率，即由磨粒和粘着磨损引起的。它在低温下起主要作用。式中后面一项为以 Arrhenius公式表达的热分解磨损，其中 $E$ 为材料热分解活化能，$R$ 为通用气体常数，$T$ 为摩擦片表面的绝对温度，$A$ 为常数。上述公式能较准确地描述正常情况下工作的有机基或半金属摩阻材料的磨损率，但不能用于跑合过程，也不适用于存在大量磨粒的场合以及温度特别高的场合。

除粘着和磨粒磨损以外，粉末冶金材料因其存在大量空隙，空隙周围应力集中易造成裂纹，在反复变形和循环热应力作用下易造成热疲劳磨损。碳-碳材料在低温下主要为疲劳磨损或磨粒磨损，在高温下其寿命决定于摩擦表面的氧化。这两类材料的低温磨损率常较有机型大，但在高温时与有机型材料相比磨损率要小得多，特别是碳-碳材料。

## 3. 摩阻材料的组成、特性和应用

### 3.1. 有机型

这是最常用的一种摩阻材料。它通常由粘合剂，增强纤维和填料（也称摩擦性能调节剂）三元复合而成。最常用的粘合剂是改性酚醛树脂。对于软质或半硬质摩阻材料，采用橡胶或再掺入树脂为粘合剂。粘合剂组成材料的基体，对材料的摩擦学性能，硬度和强度，特别是高温摩擦学性能起主要作用。增强纤维主要是石棉短纤维，也有用长纤维缠绕或织成布或带使材料增强。近年来也采用玻璃、钢、无机或有机材料的纤维来代替石棉。增强纤维可使基体强度和摩擦性能得到改善。填料有无机物、有机物或金属粉末或碎屑，有调节材料的摩擦学性能（摩擦系数水平、磨损率、衰退和恢复性）、降低噪音、改善与对偶件的相容性并有降低成本等作用。有机型材料通常含有机物 30～40%。当采用钢纤维增强时，通常把它归于半金属型。

有机基摩擦片制造较为简单，成本低，与对偶件能较好贴合，在 200～300℃下有较高而稳定的摩擦系数，磨损适中，适用于一般工业制动器和轻、中型汽车以及火车用摩擦材料。

汽车鼓式和盘式制动衬片的典型配方和特点见表 2[4]。汽车摩擦片的尺寸公差及性能指标参见国标 GB 5763 和 GB 5764，工业机械用摩擦片的性能参见 GB 11834，石棉摩擦片的机械和物理性能见表 3[1]。

表2 汽车制动衬片的典型配方[%(重量)]和特性

| 项目 | 鼓式 | | | 盘式 | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 领蹄片 | 从蹄片 | 非伺服式 | A型(美国型) | B型(欧洲型) |
| 树脂 | 15～25 | 20～30 | 15～25 | 15～22 | 13～18 |
| 石棉 | 60～80 | 50～75 | 60～75 | 40～60 | 25～55 |
| 有机摩擦粉 | 7～13 | 3～12 | 3～12 | 15～20 | 0～15 |
| 橡胶 | | 3～12 | 3～12 | 8～13 | 0～10 |
| 石墨 | | | | 1～3 | 2～15 |
| 锌屑 | | | | 4～8 | |
| 陶瓷类氧化物 | | 0～8 | | | 2～7 |
| 黄铜 | | 0～15 | | | 2～10 |
| 其他氧化物 | | 5～10 | 0.5 | 0～10 | 5～15 |
| 特性 | 配方简单,摩擦系数较高,耐磨性适当 | 耐磨性,摩擦系数稳定性和抗衰退性较好 | 介乎领蹄片和从蹄片之间 | 摩擦系数较低,热衰退较大,低温磨损小,噪音小,对偶件损伤小 | 摩擦系数较高,高温耐磨性好,噪音较大,对偶件有损伤 |

表3 石棉摩擦片的机械和物理性能

| | |
|---|---|
| 密度,g/cm³ | 1.9～2.6 |
| 硬度,MPa | 160～500 |
| 压缩强度,MPa | 43～152 |
| 弯曲强度,MPa | 22～82 |
| 剪切强度,MPa | 21～70 |
| 弯曲弹性模量,GPa | 32～75 |
| 冲击强度,dJ/cm² | 2～12.3 |
| 吸水率,% | 0.1～0.8 |
| 吸油率,% | 0.15～0.9 |
| 热收缩率,% | 0.22～0.67 |
| 比热容,kJ/(kg·K) | 0.88～1.17 |
| 导热系数,W/(m·K) | 0.4～0.81 |

表4 无石棉材料配方,%(重量)

| 组分 | 半金属材料 | 无石棉材料 |
|---|---|---|
| 树脂 | 10～20 | 13～18 |
| 钢纤维 | 0～70 | |
| 玻璃纤维 | | 6～24 |
| 矿棉 | | 14～30 |
| 铁粉 | 20～70 | |
| 摩擦粉 | 0～18 | 0～20 |
| 橡胶 | 0～18 | 0～20 |
| 石墨 | 10～30 | 1～4 |
| 硫酸钡 | 0～15 | |
| 无机填料 | 0～10 | 12～32 |
| 金属氧化物 | | 0～19 |
| 其他 | 0～10 | |

摩擦片一般为硬质,不能挠曲,但以橡胶为主作粘合剂制成的制动带则为软质或半硬质。石棉制动带有编织型、层压型和纤维型三种。它质地较为柔软,可根据需要裁切成不同长度,挠曲后粘接或铆接于不同直径的底板,使用方便。冷态时有较高的摩擦系数,但耐热性不好,热衰退较大,耐磨性也欠佳。目前在机床、冶金矿山机械、工程机械、拖拉机等方面有一定应用,其尺寸公差及性能指标见GB 11834 工业机械用石棉摩擦片。

## 3.2. 半金属型

半金属型在第二次世界大战期间产生于欧洲。当时因石棉短缺而采用金属粉末和金属氧化物代替石棉,在材料中约占一半,故有半金属之称。70年代,因石棉有致癌危险而加以限制,半金属摩阻材料得到广泛应用。目前半金属型摩阻材料多采用钢纤维并掺入海绵铁、金属粉及其他填料用树脂粘合,制造方法与有机型材料相同,且由于其基体是树脂,也可以归属于有机型材料。半金属摩阻材料的典型配方见表4[4]。这种半金属型摩擦片的尺寸公差及性能指标参见国标GB 5763、GB 5764 和GB 11834。

半金属材料与石棉有机型材料相比,耐热性、摩擦系数稳定性和耐磨性等方面都有提高,环境污染小;密度较大,价格稍高;易锈蚀,易与对偶件粘连或使其擦伤。导热率过大可引起相邻零件的过热,例如可造成液压密封圈过早老化失效,或可使制动液发生气阻造成制动失灵,可使摩阻材料与底板间的粘接失效而脱落,可产生低频噪音等缺点。目前正研究开发具有低导热率缓冲层材料、低噪音材料和软质不生锈的半金属材料以改善这些缺点。

半金属材料是无石棉材料的一种,其他无石棉材料主要有下列几种:

(1) 采用玻璃纤维、碳纤维、芳纶纤维、陶瓷纤维等来代替石棉,在国际上已有实际应用。

(2) 采用几种纤维混杂使用,例如用钢纤维和灰绿

岩纤维混杂，或和矿棉、硅灰石混杂，用玻璃纤维与聚酯纤维混杂等等。配方见表 4。

(3) 采用多种无机物混合以代替石棉，例如硅灰石、膨胀蛭石、云母、石墨、碳酸钙、铬铁矿粉等针状、片状或微粒的填料弥散分布于基体中，以阻止基体变形或限制其分子链运动，达到增强的目的。这种材料通常称为无纤维摩阻材料。

### 3.3. 金属型和金属陶瓷型

金属型材料有直接用铸铁或其他金属作为摩阻材料的，但多数采用粉末冶金法制成，称为粉末冶金材料或烧结金属材料。

粉末冶金摩擦片可分为铜基和铁基两大类。以铁粉或铜粉为主要原料作为材料基体，加入增摩成分提高摩擦系数，并加入润滑组分以延缓磨损，改善卡咬性。增摩组分有石英、氧化铝、氧化铬等金属氧化物、硼化物、碳化物等以及铬、钼等高熔点金属粉；润滑组分有二硫化钼、石墨、滑石粉、氮化硼等以及低熔点金属 Pb、Bi 和 Sb 等。

这类材料的特点是可承受较高工作温度、高温摩擦系数稳定和耐磨性较好，适用于高速重载场合。但材料的制造工艺复杂、价格较高、噪音较大、易损伤对偶表面，主要用于飞机、坦克、重载汽车，拖拉机、大型工程机械等的重负荷制动器和离合器。这类材料也常用于湿式工况，即浸在油中工作，以减小其磨损，延长使用寿命。其中铜基材料多用于湿式工况和负荷较轻的场合；铁基材料则较多用于干式工况，并适用于要求摩擦系数较高，负荷较大的情况。铁基材料使对偶件损伤较大。

粉末冶金材料以及下面将介绍的纸基材料，尤其用于湿式工况时，常在摩擦面上加工有适当沟槽以利散热和排屑，常用的沟槽形式见图 2。

中国粉末冶金摩阻材料的配方组成、物理机械性能参见 JB 3063　82。

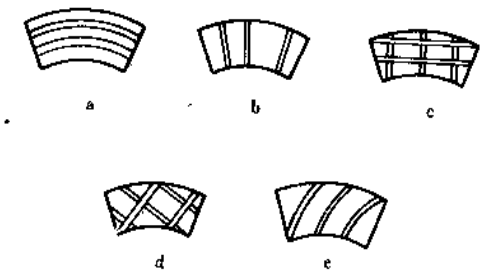



图 2　摩擦片表面的沟槽
a. 圆周式；b. 径向式；c. 方格式；
d. 斜格式；e. 螺旋式

### 3.4. 纸　基

纸基摩阻材料是指采用造纸法制造的摩阻材料。它和有机型材料一样，也是由树脂、石棉纤维和填料三元组成。掺入较大量石墨制成石墨型，掺入高弹体制成聚合型。纤维用陶瓷或有机纤维。它是一种多孔质材料，气孔率达 40%以上，在孔隙中储存润滑油，在受压受热过程中，油被挤出可吸收热量，降低摩擦表面温度。这种材料有较好的弹性，允许对偶表面有较大的粗糙度，保持良好的贴合性。它的静摩擦系数较高，静、动摩擦系数十分接近，用于离合器可得到最平滑的接合过程，单位面积的吸收能量较半金属和早期的粉末冶金材料高，经久耐用，价格低廉[5]。它在浸油的湿式工况下工作，用于汽车拖拉机或其他工程机械的液压自动变速的传动和制动，在国外使用已相当普遍，中国还在推广中。

### 3.5. 碳-碳复合材料

它是以碳(石墨)为基体，以碳纤维增强的复合材料。它的比重小，耐热性好，制动器尺寸可大大缩小，特别适用于飞机。这类材料制备较复杂，成本很高，在高温时容易氧化，在潮湿情况下摩擦系数下降，随着这些缺点的克服，其应用会逐步扩大。

## 4. 原 材 料

### 4.1. 粘 合 剂

粘合剂组成摩阻材料的基体，它将各组分粘合在一起，作为一整体承受压力和剪切，并将应力传递和分配到增强物上。摩阻材料的最高使用温度、摩擦学性能、特别是在高温下的摩擦系数和耐磨性等主要决定于基体材料。

有机型和半金属型摩阻材料通常采用合成树脂为粘合剂，有时也采用橡胶。粘合剂还包括固化剂和各种助剂。目前国内外大多采用酚醛树脂特别是其改性物，偶尔也用环氧、呋喃及其他一些合成树脂。

树脂应有较高的耐热性，在工作温度下能保持其力学性能和摩擦学性能，不发生严重降解和氧化。粘合剂应与纤维相容。它的加工性能应良好，粘度小，易于使纤维和填料浸渍；流动性好，易于充满模腔以利成型加工，并有良好的固化特性。

#### 4.1.1. 酚醛树脂

酚醛树脂由酚和醛缩聚而成。常用的酚有苯酚和甲酚，醛以甲醛为主，也可用糠醛。根据原材料的化学结构、酚和醛的摩尔比以及催化剂的性质可制成两种类型的酚醛树脂。当采用过量的酚并使用酸性催化剂时，可制成线型的酚醛树脂。它是热塑性的，加热时保持可溶可熔。欲使其硬化，须掺入固化剂如六亚甲基四胺并加热。因而热塑性酚醛树脂又称二步法树脂。当采用过量的醛并在碱性催化剂作用下，则最终可制成热固性树脂，只需单纯加

热，即可成为不溶不熔的硬化状态。故也称为一步法树脂。热固性树脂在缩聚或硬化过程中经历A、B和C三个阶段。通常热塑性树脂为固体粉状，而热固性树脂较多在液态下使用。

酚醛树脂耐热性、加工性能和摩擦学性能较好，价廉，但性脆而硬，热衰退性和耐磨性不够理想，将其改性可改善这些缺点。改性的途径有封锁酚羟基或引进其他组分等。改性可在制备树脂时，在原料中加入改性单体使其共缩聚，或将树脂的初期或中期缩聚物进行改性，也可将成品酚醛树脂与改性物质进行共混(机械法、溶液法或乳液法)改性。常用的改性方法及其特点参见表5。

表5 酚醛树脂常用改性方法

| 改性方法 | 制品特点 |
|---|---|
| 油(桐、亚麻仁)改性 | 挠曲性好，硬度低，摩擦系数较高，磨耗较小，热衰退较大，易脱模，表面光亮，冲击性能较好 |
| 腰果壳油改性 | 挠曲性好，树脂流动性好，强度高 |
| 三聚氰胺改性 | 摩擦系数较高，热衰退性和耐磨性较好，硬度较高 |
| 橡胶改性 | 树脂与纤维易粘合，强度较高，柔软，易挠曲，耐磨性好 |
| 环氧改性 | 树脂与钢粘合较好，热稳定性好 |
| 聚乙烯醇缩丁醛改性 | 冷态摩擦系数改善，柔软，噪音小 |
| 硼改性 | 耐热性很好，易吸水 |
| 磷改性 | 树脂与玻璃或钢易粘合，热稳定性好，改善冷态摩擦系数，摩擦系数较稳定，易粘着于模具 |

检验粉末状树脂质量主要项目有：a. 外观；b. 细度：宜在200目以上，有利于均匀浸渍其他组分并与固化剂充分反应；c. 流动性：测定融熔树脂在倾斜玻璃板上流动的距离；d. 软化点；e. 硬化速度；f. 粘度等。液态树脂的质量检验项目主要有：a. 密度；b. 粘度；c. 固体含量；d. 固化速度；e. 游离酚含量；f. 游离醛含量；g. 在溶剂中的溶解度等。

#### 4.1.2. 橡 胶

天然橡胶和合成橡胶，特别是纯橡胶，由于耐热性、耐磨性不如树脂，作为摩阻材料的粘合剂，应用远不如合成树脂广泛。各种橡胶的耐热温度见表6。常用的合成橡胶有丁苯(如丁苯松香软胶)、丁腈(如丁腈26)和氯丁橡胶等。橡胶的应用方式主要有下列几种：

(1) 将橡胶配成胶浆或直接采用橡乳浸渍纤维和填料，干燥成型后硫化。

(2) 将橡胶，纤维和填料在炼胶机上混炼、均匀混合，成型后硫化。

(3) 树脂中掺入少量橡胶，采用熔融共混、溶液共混或乳液共混的方法使树脂改性。共混用的橡胶或氯丁橡胶较易和树脂掺和，达到改性目的。这是因为这些橡胶和树脂的溶解度参数比较接近的缘故。

表6 橡胶的耐热温度

| 橡胶名称 | 耐热温度，℃ |
|---|---|
| 天 然 | 130 |
| 丁 苯 | 140 |
| 异 丁 | 150 |
| 氯 丁 | 160 |
| 丁 腈 | 170 |

#### 4.1.3. 助 剂

(1) 树脂的固化剂和固化促进剂 线性酚醛树脂大多采用六亚甲基四胺(俗称乌洛托品)来固化，其分子式为$(CH_2)_6N_4$，用量一般为树脂量的5～10%，固化促进剂通常用MgO或$Ca(OH)_2$，用量一般为树脂量的0.5～4%。

(2) 硫化剂、硫化促进剂和防老剂 硫化剂都采用硫黄，用量为橡胶的1～3%。硫化促进剂有无机类如ZnO、MgO等和有机类两大类。有机类有醛胺类如促进剂H，胍类如促进剂D，秋兰姆类如促进剂TMTD，噻唑类如促进剂M，防老剂常用的有防老剂J。

金属型采用铜、铁、铝等金属粉末烧结后成基体；碳-碳型材料则以聚合物焙烧成碳作为基体。

### 4.2. 纤 维

纤维的主要作用是承受载荷，对摩擦片的强度和刚度起主要作用，同时对耐磨性、摩擦系数水平和摩擦系数稳定性也有一定的贡献。纤维应具备足够高的强度，其延伸率和线膨胀系数应与树脂匹配。纤维应具有较好的柔性和耐磨性，摩擦系数高而稳定，导热率适中，对环境污染小，来源广，价格低廉。纤维的表面状态应易于分散，能为树脂所浸润。纤维直径细则强度高，比表面积大。为达到增强目的，纤维的长度直径比足够大，即大于其临界长度。浸渍时常采用无捻纤维，因其平行排列，易浸透，强度也较高，加捻纱主要用于织物。

#### 4.2.1. 石 棉

石棉是常用的矿物纤维。摩阻材料都采用蛇纹石石棉，通称温石棉，另一类石棉称为角闪石石棉，可纺性差，很少用于制造摩擦片。温石棉是一种水合硅酸镁，理论化学式为$3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$，还含有铁、铝、钙、氯等

杂质。石棉由无数平行的纤维集合而成，纤维呈细管状（见石棉）。纤维可以劈分，比表面积大，表面呈高度极性、碱性，易与树脂浸润和粘接，石棉纤维的表面积随其松解程度的提高而迅速增大。因此石棉纤维在使用时，须先行松解。石棉熔点超过1500℃，但受热到400℃以上开始析出其吸附水，超过500℃，开始分解出化合水，纤维变脆，强度下降。在中国，石棉按其纤维长度分为7级。纺线或织布使用1～3级，模压制品用4～6级，摩阻材料一般采用4～6级，其平均纤维长度分别为5，2.5，1.5mm。离合器面片选用4～5级，制动衬片则选用5～6级。有时也采用石棉线、毡、编织带或布。石棉的基本性能参见表7[6,7]。

表7　温石棉的基本性能

| | | | |
|---|---|---|---|
| 色　泽 | 白～灰 | 摩擦系数 | 0.4～0.7 |
| 纤维直径 μm | 0.016～0.03 | 比表面积 BET，$m^2/g$ | 17～60 |
| 密度，$g/cm^3$ | 2.4～2.6 | 熔点，℃ | ～1520 |
| 莫氏硬度 | 2.5～4 | 体积膨胀系数，$℃^{-1}$ | $9\times10^{-5}$ |
| 抗拉强度 GPa | 2.07 | 热导率，W/(m·K) | 0.15 |
| 弹性模量 GPa | 160 | 比热容，kJ/(kg·K) | 1.11 |

石棉有耐热、抗磨和补强作用，有较强的吸附能力，与树脂粘合较好，硬度适中，摩擦系数较高而稳定，价格低廉。它作为摩擦片的增强纤维在很长时期内维持其统治地位。近廿年来，由于石棉对人体健康的危害性已被确认，加之导热性差，摩擦热不易散失，导致材料的摩擦系数衰退，磨损加剧，且在高温下失水后强度下降并发生相变，影响其摩擦学性能。因此各国都十分重视加强劳动保护，研究更有效的防尘技术，采用开包机械和全封闭式输送装置和加工设备并研究生产新工艺，在此同时也努力寻求石棉的代用品。

### 4.2.2.　玻璃纤维

在摩擦片中，常用无碱玻璃纤维，其强度、耐水性都较有碱的好。无碱是指含碱量在1%以下者，代号为E。玻璃纤维的物理和机械性能见表8。

玻纤可用短切的形式，也可用长纤维缠绕或织成布、带或毡后使用。玻纤应用关键在于纤维与树脂的粘合。玻纤比表面积小，表面光滑，不易吸附树脂和填料，加之经抽丝过程后，在丝的表面存留一层石蜡型浸润剂，妨碍纤维与树脂的粘合。为了提高粘合强度，采用偶联剂进行处理。玻纤偶联剂的分子具有两种或两种以上的官能团，一端亲玻璃，另一端亲树脂。处理的方法有前处理、后处理和迁移法三种。前处理是用偶联剂代替石蜡型浸润剂。后处理是将纤维加热脱蜡，然后浸渍偶联剂，再经烘干、水洗、干燥等多道工序。迁移法是将偶联剂直接加到树脂配方，使它在浸胶和成型过程中迁移到玻璃表面。常用的玻纤偶联剂有有机硅烷类（如γ-氨基丙基三乙氧基硅烷，即A1100或KH550）和非有机硅烷类如伏兰等两大类。

玻璃纤维强度较高，耐高温，摩擦系数大，价格不贵，但硬度大，故制成的摩擦片噪音和磨耗较大并会擦伤对偶表面。玻纤在混合时易折断，纤维和制品刺手，静疲劳强度较小（即不能长期承受较大的负荷）等缺点。

### 4.2.3.　金属纤维

金属纤维是用金属丝拉细或经切削加工而成，也有采用熔融纺丝或抽丝制成纤维，其中常用的是刮削法。常用材料有碳钢、不锈钢、铜等。金属纤维分束绕型（长纤维）、切断型（10～500mm）和粉碎型（小于10mm）。在摩擦片中，粉碎型用得较多。它的断面有三角形或其他非圆型。按其截面尺寸（当量直径）分为9个等级，其中以#0000级最细、#5最粗。在摩擦片中通常采用#0级（40～50μm），#1级（46～75μm）和#2级（70～130μm）。金属纤维的强度大、耐热和耐磨性都较好，与树脂粘合尚好，一般不进行表面处理。由于其导热系数较大，故摩擦热在材料中分散，表面局部热点温度（与石棉片相比）较低，故制品摩擦系数较稳定，热衰退小。但它的密度较大，导热率过大。低碳钢纤维因价格不高，常作为半金属摩擦片的增强纤维，但易锈蚀，可使对偶表面粘连或擦伤。钢纤维的物理和机械性能见表8。

### 4.2.4.　碳纤维

碳纤维是采用聚丙烯腈（PAN）纤维、粘胶丝或沥青纤维在惰性气氛中加热到1250～2800℃使其碳化而成。在制造过程中，先将纤维在牵伸状态下在空气中加热到200～330℃，使其预先氧化。这种纤维称为预氧丝。而后将预氧丝在惰性气体中于700～1800℃碳化，得到普通碳纤维。如再将纤维在牵伸状态下控制加热速度、时间以及环境气氛下进行处理，可得到高强度或高模量碳纤维，其性能见表8。碳纤维的碳化程度高、晶体规准性好的称为石墨纤维，但其区分不严格。

用作增强纤维，碳纤维需先进行表面处理以提高纤维和树脂的粘结性。碳纤维表面处理的方法与玻纤处理不同，通常采用氧化或$Co^{60}$辐照等方法使其表面活性基团增加，并使其表面积增大。

碳纤维有纱、布、毡、长纤维和短切纤维等数种。它的密度小、强度高、耐热性和导热率都很高、热膨胀小。但由于其摩擦系数较小，价格较高，分散性不好，表面处理技术比较复杂，目前在中国用于摩擦片还不广泛。

### 4.2.5.　芳纶纤维

芳纶学名为聚对苯二甲酰对苯二胺，也简称为聚芳酰胺。芳纶纤维是由美国杜邦（Du Pont）公司在70年代

表 8 增强纤维的物理机械性能[8]

| 性能 | 石棉纤维 | 低碳钢纤维 | 18-8不锈钢纤维 | E玻璃纤维 | 碳纤维 | | Kevlar-49纤维 | Kevlar-29纤维 | 硼纤维(钨芯) | β-SiC纤维 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | 高强度 | 高模量 | | | | |
| 直径,μm | | | | 8～14 | 7.6～8.6 | 7～10 | 12 | | 100～200 | 100～200 |
| 密度,g/cm³ | 2.4～2.6 | 7.8 | 8.0 | 2.55 | 1.75 | 1.95 | 1.44 | 1.44 | 2.6 | 3.3 |
| 抗拉强度,GPa | 0.55～0.68 | 0.4 | 0.7～1 | 1.75 | 2.7 | 2.2 | 2.8 | 2.8 | 3.8 | 3.5 |
| 杨氏模量,GPa | 0.70 | 200 | 200 | 70 | 250(纵)<br>20(横) | 390(纵)<br>12(横) | 124 | 65 | 385 | 430 |
| 延伸率,% | | | | 3.0 | 1.0 | 0.5 | 2.5 | 4.0 | | |
| 线胀系数,$10^{-6}K^{-1}$ | | 12 | | 4.7 | 0.1～0.5(纵)<br>7～12(横) | 0.5～0.1(纵)<br>7～12(横) | −2(纵)<br>59(横) | | 8.3 | 5.7 |
| 比热容,kJ/(kg·K) | 1.11 | 0.50 | | 0.8 | 0.71 | 0.71 | 1.4 | | | |
| 热导率,W/(m·K) | 0.46 | 58 | 18 | 0.1 | 10～20 | 100～140 | 1.57(纵)<br>0.49(横) | | | |

首先开发的，其商品名称为Kevlar。它密度小、柔软、强度和弹性模量都很高，耐温性好，近500℃时才开始分解。芳纶纤维有Kevlar、Kevlar-29和Kevlar-49三种。在摩阻材料中主要采用Kevlar-29，其性能参见表8。芳纶可用其长丝缠绕，或可用短切纤维增强。芳纶短纤维还可进一步研磨原纤化，加工成芳纶浆粕（Kevlar-pulp）。浆粕型的表面膨松呈羽毛状，微纤丛生，使表面积增大很多倍，更适用于摩阻材料。

芳纶纤维的抗压强度只有抗拉强度的1/8，受光照后易降解。为避免混料时结团，需采用特定的混料机。在中国因芳纶价格昂贵，目前应用还不普遍。

#### 4.2.6. 其他纤维

其他纤维如碳化硅纤维、硼纤维等高熔点、高强度、高模量纤维。硼纤维通常以钨丝为芯，用气相沉积法将硼涂复于其上，故直径较粗。这些纤维价格昂贵，应用不广。又如晶须，是金属或陶瓷的单晶丝，属短纤维，直径很细。因晶体无缺陷，其强度可接近理论极限值，价格极昂，尚属试验研究阶段。

### 4.3. 填料

填料是为改进复合材料的某些性质或者降低成本而添加的较为惰性的物质。它主要用来调节摩擦系数水平及其稳定性，缓和磨损，减轻噪音，并有改善热性能和加工性能，提高强度以及着色等功能。填料也常称作摩擦性能调节剂。填料的作用主要决定于其化学组成和物理性质，如填料的表面积、填料形状、粒径大小和分布范围、晶体形态等因素。就摩擦学性能来说，应着重注意填料和基体的粘接、填料的硬度和填料在使用过程中可能发生的物理变化和化学变化。

材料的摩擦系数、耐磨性以及对偶件的损伤都与填料的莫氏硬度关系密切。莫氏硬度是材料抵抗刮伤能力的相对尺度。莫氏硬度和一些常用硬度的对照见图3。

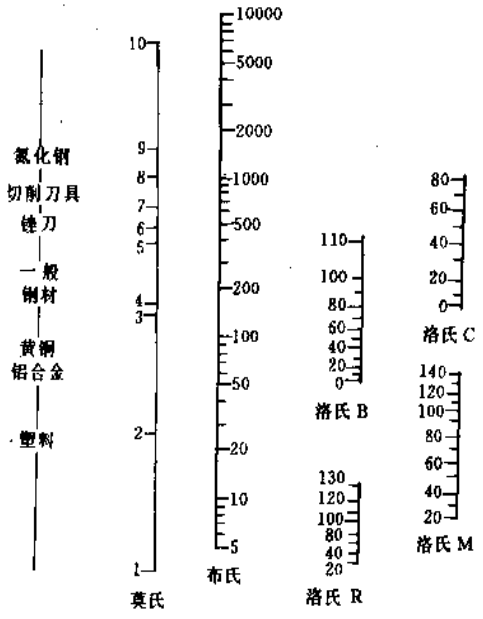



图3 莫氏硬度与其他硬度近似对照

些填料的莫氏硬度见表9。通常摩擦片的对偶表面多用铸铁，其莫氏硬度为4。填料可分为磨料性和非磨料性两大类。莫氏硬度≤3为非磨料性填料。常用的磨料性填料的莫氏硬度在4～6之间。莫氏硬度≥7为高硬度填料。硬度愈大，用量可愈小，例如莫氏硬度为7时，掺入容积0.5%时，即可起到明显增摩作用。

表9　一些填料和物质的莫氏硬度[7,9,10]

| 莫氏硬度 | 材料 |
|---|---|
| 1 | 滑石，石墨(1～1.5)，二硫化钼(1～1.5)，蛭石(1.5)，水云母，雄黄 AsS(1.5～2) |
| 2 | 石膏，白云母(2～3)，硫，方铅矿 PbS(2～2.5)，锡，氮化硼，酚醛树脂，氧化铅，辉锑矿 $Sb_2S_3$，辰砂 HgS(2～2.5)，高岭土(2.5)，陶土(2～2.5)，石棉(2～4) |
| 3 | 方解石 $CaCO_3$，黄铜，白云石(3.5)，重晶石 $BaSO_4$(3～3.5)，闪锌矿 ZnS(3.5～4)，石灰(3.5)，芒硝(3～3.5) |
| 4 | 萤石 $CaF_2$(3.5)，硫化钙，氟石，硅灰石 $Ca_3Si_3O_9$(4～5)，菱镁矿 $MgCO_3$(4～5)，铸铁，氧化锌(4.2)，褐硫钙石 CaS |
| 5 | 磷灰石，玻璃，氧化镁(5.5)，铬铁矿粉 $FeCr_2O_4$(5.5)，赤铁矿(5.5～6)，闪透石(5～6) |
| 6 | 长石，$NaAlSi_3O_8$，$KAlSi_3O_8$(6～6.5)，斜锆石 $ZrO_2$(6.5)，磁铁矿 $Fe_3O_4$，$FeS_2$(6～6.5)，金红石 $TiO_2$(6～6.5)，霞石(6～6.5) |
| 7 | 石英，锆英石 $ZrSiO_4$(8) |
| 8 | 黄玉，蓝晶石 |
| 9 | 金刚砂，刚玉 $Al_2O_3$ |
| 10 | 金刚钻 |

在最常用的非磨料性填料中，腰果壳油摩擦粉和粉碎的橡胶粉可用来控制噪音并缓和磨损。炭黑、焦炭粉、石墨或其他碳素类物质用来控制摩擦、改善磨损和降低噪音。这些填料主要用于有机基及半金属摩阻材料。石墨在所有摩阻材料中都有应用。

磨料性填料中很硬的材料如刚玉、碳化硅、蓝晶石等必须以极细的粒度（200目以上）掺入有机型、半金属和陶瓷摩阻材料。如粒度较大，则可使铸铁表面产生沟槽。

掺入矿物质可改善耐磨性并使材料成本下降。常用的有粉碎碳酸钙（白垩）和重晶石。粘土、矾土细粉和其他价廉矿藏丰富的无机材料也可起这一作用。

金属和金属氧化物有其特殊作用。黄铜屑和紫铜粉用于重载有机型材料，可用来清除不希望产生的表面膜。有时也用锌和铅。锌屑用于A类有机型材料，可提高恢复性能。但大部分这些无机材料可产生噪音或使对偶表面擦伤。

## 5. 制造方法

### 5.1. 有机型和半金属型摩阻材料

#### 5.1.1. 典型流程

典型流程如图4。制造工艺分干法、湿法和半干法。

干法是将干燥的粉末状原料中在搅拌机中混合，然后模压成型，使树脂基本固化。热处理是使制品完全固化、变定。为了减小制品分层，有时先在常温下冷压预成型。

湿法是用液态树脂或溶解在溶剂中的树脂和橡胶作粘合剂，与增强纤维在捏合机中混合，通过挤出或辊压制成连续带，然后切断，加热成型。

半干法是介于干法和湿法，即加入适当的水、溶剂、液态树脂使原料湿润，粉末不致飞扬。

干法生产效率高、质量稳定，应用较广。

#### 5.1.2. 盘式衬垫

盘式衬垫（制动片）见图5。生产盘式制动片可用干法或湿法。

干法　混合后可热压或冷压成型。对于热压成型，先在室温下以7～15MPa压力冷压数分钟预成型，再在140～180℃温度下以15～50MPa压力在模具中压制，保压时间约为每毫米厚1.2～1.5min，压制初期需放气1～3次；而后在160～200℃温度烘箱中热处理4～12h；最后经磨削加工成成品。有时再经热冲击使表面碳化，使摩擦性能稳定。冷压成型工艺是将材料在底板上预成型，冷压时间为1min，然后在模型中夹紧在炉子中固化；最后磨削。

湿法　原料在捏和机中制成捏塑团，在90℃左右和14～28MPa压力下通过挤出机或辊压机压成连续带，裁切成条；在空气中干燥10～30h；在50～90℃温度下使溶剂挥发；然后夹紧在模具中固化，逐渐加温到180～200℃保温6～12h或可在模具中热压，温度150～175℃，压力15～30MPa，模压后在150～200℃下热处理；切削成所需尺寸；与底板粘接成盘式衬垫。

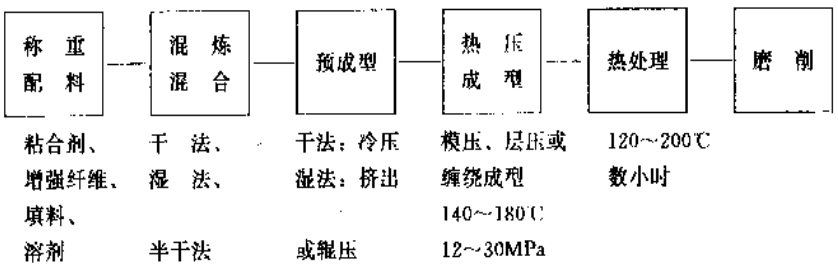



图4　有机型和半金属摩擦片制造工艺流程

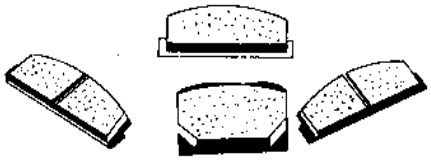


图5 盘式制动片

### 5.1.3. 鼓式衬片

鼓式衬片（制动片）见图6。

生产鼓式制动片可采用一次定型或部分固化后弯曲定型的方法。在一次定型法中，干混后按所需半径在10～20MPa压力、150℃下模压10～20min；最后在150～200℃保温数小时固化。在部分固化后再弯曲定型法中，先在110～120℃，15MPa下热压2～4min成平板；冷却后裁切成所需尺寸；再加热到120～160℃弯曲成所需半径，在150～250℃下经4～8h固化；最后磨削为成品。

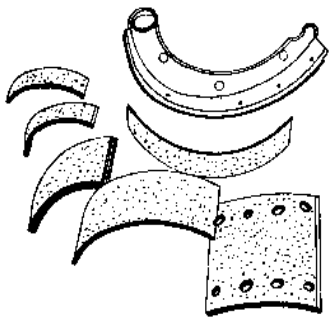


图6 鼓式制动片

### 5.1.4. 制动带

制动带形状见图7。有编织型、层压型和纤维橡胶型。

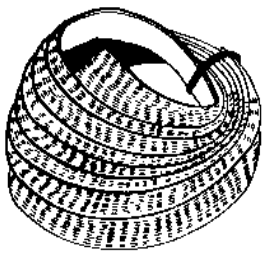


图7 制动带

生产编织型和层压型都采用湿法。编织型是将多层织造带浸渍液态树脂或不干性油（如桐油或亚麻仁油），经热处理而成。层压型则用石棉铜丝布用橡胶（有时还添加少量树脂）作粘合剂，经浸渍、干燥、制坯、热压硫化（140～150℃，10～12MPa，1.2～2min/mm）而成。

纤维橡胶型，橡胶先进行塑炼以减少橡胶的弹性，增大其塑性，然后先后投入填料及纤维进行混料。经多次辊炼出片，通过制型机制成带坯型，再经辊压、硫化（0.3～0.4MPa蒸汽，90～180min）而成。

### 5.1.5. 离合器面片

离合器面片见图8。

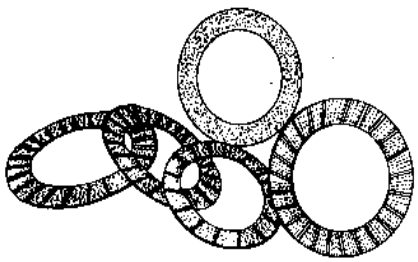


图8 离合器面片

以短纤维增强的离合器面片其制造工艺与盘式衬垫相同。用长纤维增强的常用手工或缠绕机按一定规律缠绕到芯模上，然后在一定条件下固化。

## 5.2. 抄纸法

它是用来制造湿式（在油中工作）多孔质摩擦片。制造方法与造纸方法相似，将纤维、填料和粘合剂经过称量、打浆、抄板和加压干燥而成。打浆是把纤维、填料和水按一定比例在打浆机或搅拌机中进行。在此过程中，由于水和机械力的作用，纤维经受冲击、剪切、润胀和分解，使纤维松解，增大表面积，提高其吸附和交织能力，使其吸水润胀而柔软，使长纤维切断到适当的长度。抄板是用网捕捞在水中沉降的纤维、填料，使其初步脱水，纤维彼此交错而成均匀分布的湿板坯。这一过程也可在利用真空抽滤原理的真空抄板机上实现。粘合剂可在打浆时加入，也可在板坯上涂布或将板坯浸渍。加压干燥是在3～4MPa压力下150℃温度下数分钟，进一步除去板坯中水分，然后在150～180℃处理，使之具有一定摩擦性能和物理-机械性能的多孔性材料。

## 5.3. 烧结法

按一定配比将原材料在混料机中均匀混合，然后在钢模中压制成型。采用的比压：铁基400～600MPa，铜基200～400MPa，再将压坯在保护气氛下加压烧结。烧结条件为铜基0.5～1.5MPa压力、700～900℃保温2～4h，铁基0.5～2.5MPa压力、900～1100℃。

### 5.4. 碳-碳材料复合法

碳基体的制造有两种方法：有机物的碳化法和化学气相沉积法。前者将增强材料浸渍树脂后，在高温惰性气氛中进行碳化。浸渍和碳化一般要重复多次。可用粘胶丝或PAN纤维制成毡，进行碳化成碳布，然后浸渍酚醛树脂层叠后在160℃左右固化再在惰性气氛中高温焙烧，也可用碳纤维或碳带渍绕，或短纤维与树脂模压，再使树脂碳化。在化学气相沉积法中用甲烷等烃类气体在1000～1100℃进行分解，使其在碳毡、碳纤维缠绕件或三维织物的空隙中沉积，渗透到整个增强物，形成均匀、致密的碳-碳复合材料。

## 6. 评定方法

### 6.1. 摩擦学性能

这是摩阻材料最重要的性能。性能评定有实验室试验、台架试验和装机试验三类。

#### 6.1.1. 实验室试验

中国汽车和工业机械用摩擦片的摩擦学性能、测试设备和测试方法由相应的国家标准GB 5763、GB 5764、GB 11834所规定。这些标准是参照日本工业标准JISD 4411—75（83），JISD 4311 -75（83）和JISR3455—79（86）而制订的。试验设备均采用定速式试验机（图9），试样为25mm×25mm×5mm，试样数二个。试验时以一定的力压紧（制动衬片0.8～1MPa，离合器面片0.5MPa）在定速旋转的圆盘上（滑动速度7.5m/s），摩擦力用弹簧或测力传感器自动记录，然后除以试片上的法向力，即得摩擦系数。在不同的盘温下重复测试，直到升温到规定的盘温上限，检查其摩擦系数水平，衰退性能和磨损，然后降温测试，检查其恢复性能。

美国有两类试验机。一类是美国汽车工程师协会（SAE）标准SAEJ661a试验规范所规定的Chase试验

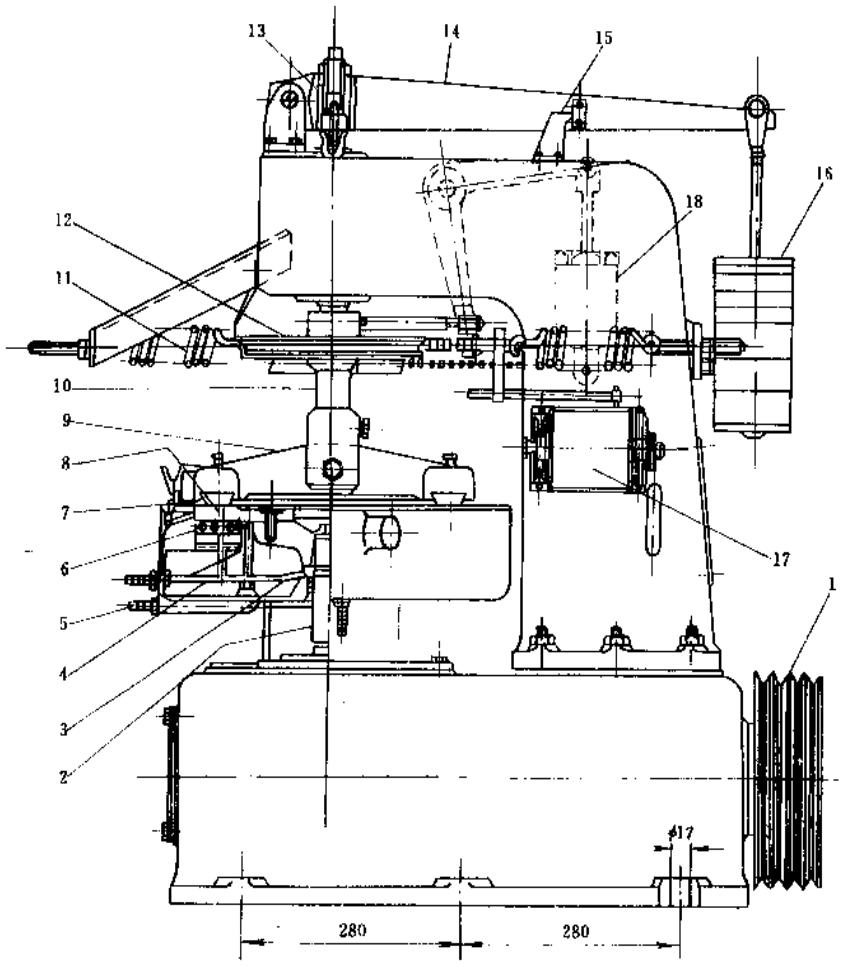



图9　定速式试验机[12]

1　皮带轮；2—旋转轴；3—轴冷却水喷嘴；4—冷却水喷嘴（微调）；5—冷却水喷嘴（粗调）；6—辅助加热装置；7—试样片；8—试验盘；9—试片支撑臂；10—加压油；11—摩擦力测定用弹簧；12—链轮；13—杠杆水平调整装置；14—载荷用杠杆；15—杠杆水平指示器；16—砝码；17　摩擦力记录滚筒；18—油缓冲器

机，推荐作为产品质量控制和改进材料配方、工艺的依据，得到世界各国广泛的承认。试样尺寸为25.4mm×25.4mm×6.1mm，摩擦面磨成弧形。测试在恒输入（定压、定速）下进行。在恒温（测基线，即低温下摩擦系数和磨损），连续升温（测衰退性能）或降温（测恢复性能）条件下测试。整个测试周期经历磨合-基线-第一次衰退-第一次恢复-磨损-第二次衰退-第二次恢复-基线复试几个过程。

另一类试验机称为FAST试验机，由美国福特公司研制而成，其特点为输入不恒定而输出恒定（即恒定摩擦力），它是利用一套液压伺服系统调节正压力来实现的。在实际汽车跑车时，当摩擦系数下降时，司机为了保持足够的力矩，常施加了较高的制动踏板压力，故在恒定摩擦力条件下试验更符合实际的运行工况。此外，由于在试验中作了相同的摩擦功，测试不同的材料，其结果有较大的对比价值。新型号Chase机（如M600）也可按恒力矩输出条件进行测试。

上面几种试验机都采用小尺寸试样，试验简单迅速，主要用来在相同试验条件下进行材料性能对比，而不能得到摩擦性能随比压、速度和温度变化的全面关系。同时，由于工作条件不能完全模拟实际工况，难以预测摩擦片在实际使用条件下的性能。

目前还通行德国ATE（Alfled Teves）公司的Krauss试验机，它可以直接将原装的盘式或鼓式制动器总成装上进行试验，试验程序可按不同车辆规格和试验规范进行。

此外，中国一机部标准JB 3680—84汽车用摩阻材料试验方法规定采用MM-1000试验机。它是惯性式小试样试验机。与总成台架试验相比，在能量、速度、制动管压、热状态和制动时间等方面的模拟基本相同，但它采用小样而不是实样。它可进行制动效能、热衰退与恢复以及磨损，并可测定摩擦性能随比压、速度、温度而变化的规律。

粉末冶金摩擦材料标准（JB 3063—82）规定采用MM 1000测试。测试项目和方法参见该标准。

#### 6.1.2. 台架试验

通常以总成为试验对象，改变试验台上的飞轮重量及转动速度，可以模拟各种实际情况下的转动惯量，并可按使用条件进行能量、温度、速度的模拟。制动器试验台可同时测试两只制动器（双前、双后或一前一后）或单只制动器，它可测试不同车速、管压、温度下的制动力矩以及热衰退和恢复以及磨损等。离合器试验台目前有惯性制动和惯性传动两种形式。惯性传动式可模拟汽车起步时道路阻力，与离合器实际工作过程更接近。一般汽车厂和离合器厂都采用这类试验台。惯性制动式适宜于衬片性能对比，摩擦片生产控制较有用。

台架试验能较好地模拟实际工况，数据的重现性、可比性和规律性较强，试验周期和费用比道路试验节省。

#### 6.1.3. 道路试验

这是将制动器或离合器装在相应的汽车上在实际工作条件下进行试验。数据真实可靠，但试验周期长、费用高，试验条件难以控制，数据重现性和可比性差，不便于探索摩擦磨损规律。

### 6.2. 物理和机械性能试验

测试项目包括密度、硬度、拉伸强度、弯曲强度、剪切强度、冲击强度、吸油率、吸水率和热膨胀等。

### 6.3. 化学特性试验

测试项目有化学分析、红外光谱分析，热解气相色谱分析，差热和热失重分析等以鉴定原材料，判断摩擦过程中发生的化学-物理变化以及材料的耐热性等。

## 7. 摩阻材料常用标准

由于汽车用摩阻材料的标准最为完备，主要介绍汽车摩阻材料标准。

### 7.1. 中国标准

#### 7.1.1. 试验室试验标准

GB 5763—86 汽车用制动器衬片；

GB 5764—86 汽车用离合器面片；

GB 11834—89 工业机械用石棉摩擦片。

以上3个标准的内容有衬片分类、外观要求、尺寸公差、摩擦性能要求、测试设备（定速式试验机）和试验方法、柔软性、弯曲性能及检验规则等等。离合器面片标准还包括尺寸系列。

GB 6332.3—86 块式制动器制动衬垫，只规定了尺寸系列和尺寸公差。

JB 3063—82 粉末冶金摩擦材料，内容包括材料组成、物理机械性能（密度、硬度、抗压强度和抗拉强度）的指标及测试方法；摩擦性能规定在MM-1000试验机上测试。要求测试的性能有干式和湿式摩擦系数随温度、比压及速度变化的关系及磨损量，湿式的还需测静摩擦系数。

GB 5765—86 摩擦材料冲击强度测定法；

GB 5766—86 摩擦材料洛氏硬度测定法；

JB 3937—85 汽车制动器衬片密度试验方法；

GB/T 11609—89 汽车制动器衬片耐水、耐油、耐制动液试验法；

GB/T 11610—89 汽车制动器衬片内抗剪强度试验方法；

ZB/T T24006　89　汽车制动器衬片显气孔率试验方法；

SY 5023　82　石油钻机刹车块（石油部）；

JB 3721　84　矿井提升机盘式制动器闸瓦（机械部）；

ZB J 19028－90　离合器片尺寸（机械行业标准）；

ZB H 72005　88　中型载重汽车用铁基粉末冶金制动摩擦片（冶金行业标准）；

GB 10421　89　烧结金属摩擦材料密度的测定；

GB 10422—89　烧结金属摩擦材料横向断裂强度的测定；

GB 10423－89　烧结金属摩擦材料抗拉强度的测定；

GB 10424　89　烧结金属摩擦材料抗压强度的测定；

GB 10425－89　烧结金属摩擦材料表观硬度的测定；

GB 10428　89　湿式烧结金属摩擦材料摩擦学性能试验台试验方法；

GB 10430—89　烧结金属摩擦片结合强度测定方法；

GB/T 13826—92　湿式非金属基摩擦材料；

QC/T 472—92　汽车盘式制动器摩擦块试验后表面和材料缺陷的评定（中汽公司汽车行业标准，推荐标准，非强制性）。

### 7.1.2.　台架试验标准

JB 2805－79　汽车制动器台架试验方法；

JB 3935－85　汽车制动器性能要求。

以上两标准适用于载重大于1.5t的载重车和公共汽车，规定采用惯性式制动器试验台，测试项目有制动效能、热衰退和恢复以及磨损。

JB 3980—85　轿车制动器台架试验方法；

JB 4200－85 轿车制动器性能要求。

轿车制动器采用惯性式双轮（或单轮）制动试验台，测试项目有制动效能、热衰退和恢复以及磨损。

JB 2668—80　汽车离合器台架试验方法；

JB 3930—85　汽车离合器性能要求。

以上两标准用于各类汽车，采用惯心式离合器性能试验台，测试项目有静和动摩擦力矩、热负荷、磨损、高速旋转破坏转速等。

### 7.1.3.　道路试验标准

JB 3689—84　货车和客车制动系统道路试验方法；

JB 3939—85　货车和客车行车制动系统性能要求。

以上两标准试验项目有行车制动系统的效能、热衰退与恢复、制动系统部分失效效能、涉水恢复等。

JB 3978—85　轿车制动系道路试验规程。

试验项目有磨合前效能，冷效能、部分失效、热衰退与恢复、涉水恢复、急踏停车、制动系反应时间、滑动制动方向稳定性等。

## 7.2.　国际标准

已制订的摩阻材料国际标准不多，主要有下面几个：

ISO 6310 汽车制动片内抗剪强度测试规程；

ISO 6311 道路车辆-制动器衬片-衬片材料的内抗剪强度试验规程；

ISO 6312 道路车辆-制动器衬片-盘式制动片和鼓式制动组件的剪切强度试验规程；

ISO 6313 道路车辆-制动器衬片-热对盘式制动器衬尺寸和形状的影响试验规程；

ISO 6314 道路车辆 制动器衬片-耐水、盐水、油和制动液的性能试验规程；

ISO 6315 道路车辆-制动器衬片-锈蚀铁偶合面的粘结试验规程；

ISO 6316 道路车辆-轿车制动器-制动性能的测定方法；

ISO/DP 611－89　汽车制动术语；

ISO 7629－87　汽车盘式衬片试验后表面及材料缺陷的评定；

ISO 7881－87　制动衬片摩擦性能评价——小型台架试验方法。

目前，在国际上最有影响的是美国汽车工程师协会(SAE)推荐标准和美国联邦汽车安全标准(FMVSS)，其中直接涉及摩擦片材料本身的主要有：

SAE J660a 制动衬片；

SAE J379a 制动衬片的高氏硬度；

SAE J380 制动衬片的密度；

SAE J661a 制动衬片质量控制试验规程；

SAE J866a 汽车制动衬片和制动块摩擦水平的标志；

SAE J160 制动衬片的膨胀、增长和尺寸稳定性；

SAE J998 汽车制动衬片的最低要求；

SAE J840 制动蹄与衬片粘结强度的试验规程。

美国铁路协会：

AAR M402－75　高磷铸铁瓦；

AAR M926－72　高摩合成瓦；

国际铁路联盟：

UIC　541.3—80　盘形合成闸瓦；

UIC　541.4－77　高摩合成瓦。

日本：

JIS E 4309－91　铁路车辆合成闸瓦；

JIS E 7501—75（88）　铁路车辆铸铁闸瓦。

有关各种车辆的制动器和离合器的台架试验和道路

试验的试验方法和性能要求详见 SAE Handbook 和美国联邦法规汇编 (Code of Federal Regulations) 第 49 卷第 571 节联邦汽车安全标准。

英国主要有汽车专业标准 AU 142。日本主要有 JIS D4411汽车用制动衬垫，JIS D4311 汽车离合器面片和 JIS R3455 工业机械用石棉制动衬片。

## 8. 环境和健康

在摩擦片的组成中，石棉对环境的污染和人体健康的危害最为突出。它的影响主要发生在生产过程中。

在生产过程中，石棉粉尘可在空气中悬浮很长时间，易于被操作人员吸入，引起胸膜增厚、石棉肺和间皮瘤，并可诱发肺癌、支气管癌、胃癌、喉癌以及结肠癌等，其致病机理尚不清楚。石棉纤维的形态、尺寸、矿物学特征以及人体素质不同，诱发程度不一。对人体最危险的是长度大于 8mm、直径小于 0.5mm 的纤维。温石棉常呈卷曲形态，故在吸入过程中，在支岔处易被拦阻；它可溶于弱酸，易被肺部清除；而角闪石石棉危险性更大。此外，由于人体呼吸系统结构特征和免疫系统特性因人而异，因此石棉造成的危害性也有所不同。为了限制石棉尘害，许多国家都规定了在空气中纤维浓度日益严格的控制标准。美国职业安全及健康总署 (OSHA) 在 1974 年建议纤维在空气中的浓度不超过 5 根/cm³，1976 年建议降到 2 根/cm³，1986 年建议下降到 0.2 根/cm³。也有认为石棉含量低于 5%的制品作为非石棉产品不在限制之列。但也有认为石棉应在摩阻材料生产中禁止使用，例如美国环保局(EPA)在 1986 年建议在摩阻材料行业中于 10 年或更短时间内逐步做到完全不用石棉。

中国建材局法规司于 1987 年召开了全国石棉工业发展战略研讨会。认为现在和将来都要充分利用这一价廉、质优在中国得天独厚的天然资源。只要采用先进的防尘技术，重视劳动保护，石棉的危害可以控制。何况许多代用纤维综合性能不如石棉，对人体也可能有危害。

摩擦片在使用过程中，石棉经历了机机摩擦和高温发生了物理-化学变化。利用光学和电子显微镜、X-射线衍射分析和热分析研究石棉摩擦片的摩擦过程产物，表明所含温石棉的 99.7%已转化为非纤维无定形态的镁橄榄石[11]，至少从通行的纤维机械致癌的观点来看是比较安全的。

除石棉纤维以外，其他许多纤维包括玻纤、芳纶等，对人体健康的危害性尚待进一步查明。

摩阻材料中还可能含有其他有害物质，如铅，应审慎应用。

## 9. 展 望

近代机器趋向于高速、重载，车辆趋向于提高车速和轻型化，这些发展趋势对摩阻材料的负荷，特别是耐热性提出了更高的要求。因此，研究耐高温树脂、应用新型纤维和填料以发展能耐受更高温度，同时又具质轻、摩擦系数稳定、耐磨、无噪音、热膨胀小等优点的新型摩阻材料是今后发展的主要方向。在湿式操作工况中，应发展纸基材料。在重型机器中，烧结摩阻材料会得到更多的应用。在飞机制造业中会更多采用耐高温、质轻的碳-碳复合材料。在此同时，发展摩阻材料新工艺，如能节约能源的冷压工艺、可提高生产效率的滚压工艺、可改善环境的水浆工艺等绝不容忽视。

由于石棉有碍人体健康，应积极完善矿区选棉的防尘，采用密封装运，实施制动片生产工艺密闭化以及将石棉进行处理使其无毒化的研究，以利继续利用石棉这一综合性能优异的天然资源。在此同时，还应大力寻求新的代用纤维，开发性能优良、成本低廉的无石棉摩阻材料。海泡石、硅灰石等纤维状、针状物，无毒、价廉，试验证实其有较好的增强效果。目前半金属摩阻材料已取得较广泛的应用，但它可擦伤对偶表面，制动时可有噪音，并由于钢纤维易锈蚀、密度大、导热性过高带来的问题亟待解决。采用混杂纤维，可得到长短纤维以及性能不同的纤维组合，可收到取长补短的功效，可有其发展前途。

## 参考文献


[1] Н.Н.Шанин 等著，戎培康、亚力译，《石棉制品的生产》，6 页，12 页，中国建筑工业出版社，北京，1988 年。

[2] Lancaster, L. K., "Basic Mechanism of Friction and Wear of Polymers", in "Conference of Plastics in Bearings", p. 1, The Plastics Institute, London, 1973.

[3] Anderson, A. E., in Peterson, M. B., Winer, W. O. (eds.), "Wear Control Handbook", pp. 843～857, Amer. Soc. Mech. Engrs, New York, 1980.

[4] Jacko, M. G. etal., *Wear*, (100), 503～515 (1984).

[5] Lloyd, F. A. et al., "Advances in Wet Friction Materials; 75 Years of Progress", SAE Paper 800977, Soc. of Automotive Engrs, Inc., Warrendale, 1980.

[6] Milewski, J. V., Katz, H. S., "Handbook of Reinforcements for Plastics", p. 142, Van Nostrand Reinhold Co., New York, 1987.

[7] 张元民著，《石棉摩擦材料的结构与性能》，52 页，206 页，中国建筑工业出版社，北京，1982 年。

[8] Chawla, K. K., "Composite Materials", pp. 6～57, Springer-Verlag, New York, 1987.

[9] Katz, H. S., Milewski, J. V., "Handbook of Fillers for Plastics", p. 28, Van Nastrand Reinhold Co., New York, 1987.

[10] 松永正久主编，范煜等译，《固体润滑手册》，566～567 页，机械工业出版社，北京，1986 年。

[11] Rowson, D. H., *Wear*, (47), 315～321 (1978).

[12] GB 5763—86.

## 基本参考文献


1. Lubin, G. (ed.), "Handbook of Composites", Van Nostrand Reinhold, New York, 1982.
2. Rubin, I. V. (ed.), "Handbook of Plastic Materials and Technology", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1990.
3. Schwartz, M. M., "Composite Materials Handbook", Mc Graw Hill, New York, 1984.
4. Weeton, J. W. et al., "Engineers Guide to Composite Materials", Amer. Soc. for Metals, Metals Park, Ohio, 1987.

moliao
# 磨　料　Abrasives

杨兴无　机械工业部郑州磨料磨具磨削研究所
杨志芬　机械工业部郑州磨料磨具磨削研究所
王文标　机械工业部郑州磨料磨具磨削研究所
吕申峰　机械工业部郑州磨料磨具磨削研究所

**1.　概述** …… 934
1.1.　概念及基本性质 …… 934
1.2.　发展简史 …… 934
1.3.　分类 …… 934
**2.　刚玉磨料** …… 935
2.1.　特性 …… 935
2.2.　矿物组成 …… 937
2.3.　冶炼 …… 937
2.3.1.　原理 …… 937
2.3.2.　原材料及配料原则 …… 938
2.3.3.　冶炼设备 …… 939
2.3.4.　冶炼的消耗指标 …… 941
2.3.5.　冶炼工艺过程 …… 941
2.4.　品种、特征及应用 …… 942
**3.　碳化硅磨料** …… 943
3.1.　特性 …… 943
3.1.1.　化学成分 …… 943
3.1.2.　化学性质 …… 943
3.1.3.　色泽 …… 944
3.1.4.　硬度与韧性 …… 944
3.1.5.　热导率与线膨胀系数 …… 944
3.1.6.　导电性能 …… 944
3.1.7.　其他性质 …… 945
3.2.　晶体结构 …… 945
3.3.　冶炼 …… 945
3.3.1.　工艺过程简述 …… 945
3.3.2.　原材料及配制原则 …… 946
3.3.3.　冶炼炉 …… 947
3.4.　应用 …… 949
**4.　普通磨料的粒度、粒度组成及制粒加工** …… 949
4.1.　粒度划分 …… 949
4.2.　粒度组成 …… 949
4.3.　粒度选择原则 …… 949
4.4.　磨料制粒加工的任务 …… 950
4.4.1.　破碎 …… 950
4.4.2.　提纯 …… 950
4.4.3.　粒度分级 …… 951
4.5.　改性处理 …… 952
**5.　普通磨料生产的环境与能耗问题** …… 952
5.1.　环境问题 …… 952
5.2.　能耗问题 …… 952
**6.　产品标准** …… 953
**7.　超硬磨料简介** …… 953
7.1.　品种 …… 953
7.2.　人造金刚石 …… 953
7.2.1.　通性 …… 953
7.2.2.　生产方法 …… 953
7.2.3.　主要用途 …… 955
7.3.　立方氮化硼 …… 955
7.3.1.　性质 …… 955
7.3.2.　制造过程 …… 956
7.3.3.　应用 …… 956
**参考文献** …… 957
**基本参考文献** …… 957

# 1. 概 述

## 1.1. 概念及基本性质[1]

磨料是指在磨削、研磨、抛光等磨加工过程中直接对被加工工件表面起切削作用的颗粒状或粉状材料。磨料可用于制造磨具和工具，也可直接作用于工件表面，以游离状态参与加工过程。磨加工作为一种高精度、高效率的加工方法，在机械工业中具有十分重要的地位，而磨料则是磨加工的重要基础材料。

为能适应各种材料的工件的加工需要，磨料应具备以下基本性质。

(1) 磨料的硬度必须高于被加工工件的硬度 磨削作用是通过磨料颗粒刻划工件表面来完成的，为此磨料颗粒要能够切入工件，其硬度必须高于被加工工件的硬度。

(2) 磨料应有适度的自锐性 自锐性即适当的韧性和机械强度，以使在磨加工过程中，既能保证磨料颗粒切削刃的切削作用，从而进行有效的磨削；同时在切削刃被磨钝后磨粒能够破裂而产生新的切削刃以继续保持其锋利状态。

(3) 磨料应具有耐高温特性 由于磨削区域的温度很高，因此要求磨料在高温下仍能保持其必要的物理-机械性能。

(4) 磨料应具有化学稳定性 磨料与被加工工件材料应不易产生化学反应，以免产生粘附和扩散作用，造成磨具的堵塞或磨粒的钝化，使其切削能力降低或丧失。

(5) 磨料应能加工获得不同大小的颗粒 因为磨削过程是大量磨料颗粒进行统计抓削的过程，所以为了得到必要的加工精度与效率，磨料必须要加工成一定粒度的颗粒。

## 1.2. 发展简史

人类早在远古时代就已经知道磨制加工了，这从出土文物中经过磨制的石斧、骨针和装饰品可以得到证明。但在漫长的历史年代里，人们进行磨制加工，乃至制造磨具，用的都是天然磨料。人造磨料的出现不过是19世纪末期的事，至今只有100年。可是，由于人造磨料克服了天然磨料杂质多、成分不均匀、售价高、优质磨料资源缺乏等不足，因而发展十分迅速，不到半个世纪的时间，它就差不多完全取代了天然磨料，并在促进20世纪机器制造业、汽车工业、军事工业的发展中立下了汗马功劳。

1891年，碳化硅被研制成功。1897年出现了刚玉磨料。由此进入了天然磨料转为人造磨料的新阶段。从20世纪初开始，人造磨料进入工业性生产，到20世纪30年代，已发展为稳固的专业体系。50年代人造磨料品种大量发展，并出现了人造金刚石，立方氮化硼等超硬磨料，普通磨料相应地也由高精度向高效率发展，出现了一系列高韧性磨料品种。70年代经济、高效的磨加工被大力提倡，磨料磨具已可与金属刀具相比美。高速、重负荷和强力磨削工艺的发展，更使磨料磨具成为高效机械加工的重要材料。人造磨料正是适应磨加工发展的要求而不断发展的。数量众多、性能各异的磨料品种在磨加工的各个领域中大显神通，充分发挥着“工业牙齿”的作用。几个主要磨料品种的研制者和研制（或投产）时间见表1。

**表1 主要磨料品种的研制成功（或投产）年代及研制者**

| 磨料名称 | 研制成功（或投产）年代 | 研制者 |
|---|---|---|
| 黑碳化硅 | 1891年 | (美国)Carborundum公司 |
| 棕刚玉 | 1897年 | (美国)Norton公司 |
| 白刚玉 | 1910年 | (美国)Norton公司 |
| 绿碳化硅 | 1924年 | (美国)Carborundum公司 |
| 人造金刚石 | 1953年 | (美国)General Electric公司 |
| 立方氮化硼 | 1957年 | (美国)General Electric公司 |

中国的磨料磨具工业是在1949年以后随着工业的发展而迅速发展起来的，目前已成为世界上生产磨料的主要国家之一。

## 1.3. 分 类

磨料可分为普通磨料和超硬磨料两大类，在这两大类中又可分为天然磨料和人造磨料（见图1）。

天然磨料大都是矿产，它们当中除天然金刚石外，普遍存在硬度较低、结晶组织不均匀、磨削能力差等缺点，因而使用受到限制。

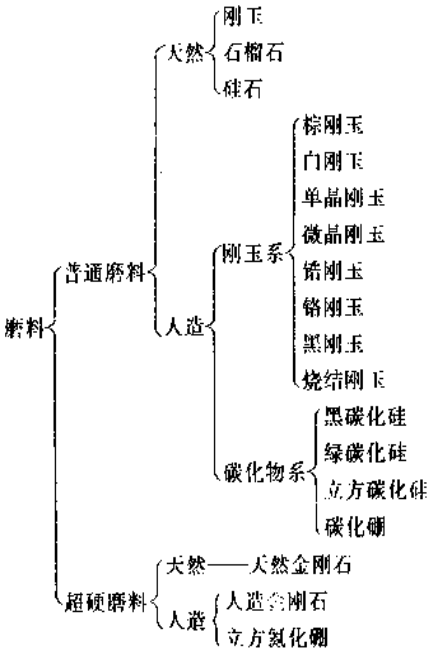



图1 磨料的分类

人造磨料主要包括刚玉系磨料、碳化物系磨料和超硬磨料三大类。

## 2. 刚玉磨料

### 2.1. 特　性

(1) 化学成分　刚玉磨料的主体成份是 $Al_2O_3$ ($\alpha$-$Al_2O_3$)，此外含有少量杂质，如 $TiO_2$、$Fe_2O_3$、$SiO_2$、$Na_2O$、$Cr_2O_3$ 等。中国刚玉磨料的化学成分示例见表 2；国际刚玉磨料的化学成分示例见表 3。

表 2　中国几种刚玉磨料的化学成分，%（重量）

| 磨料品种 | $Al_2O_3$ | $SiO_2$ | $Fe_2O_3$ | $TiO_2$ | $Cr_2O_3$ | $Na_2O$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 棕刚玉 | 96.58 | 0.80 | 0.07 | 2.00 | | |
| 白刚玉 | 99.45 | 0.09 | 0.04 | | | 0.35 |
| 单晶刚玉 | 98.70 | 0.08 | 0.22 | 0.70 | | |
| 微晶刚玉 | 95.51 | 0.30 | 0.18 | 2.78 | | |
| 铬刚玉 | 98.58 | 0.04 | 0.04 | | 0.65 | |

表 3　国际上几种刚玉磨料的化学成分，%（重量）

| 品种 | 制造国别 | 代号 | $Al_2O_3$ | $SiO_2$ | $Fe_2O_3$ | $TiO_2$ | $ZrO_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 棕刚玉 | 美国 | A | 95.50 | 0.77 | 0.09 | 2.87 | |
| | | A | 95.71 | 1.13 | 0.12 | 2.76 | |
| 棕刚玉 | 日本 | A 40 | 97.03 | 0.54 | 0.05 | 2.25 | |
| | | A-41 | 96.03 | 0.67 | 0.12 | 2.70 | |
| | | A-44 | 94.10 | 1.13 | 0.10 | 3.25 | |
| 半脆刚玉 | 美国 | A-47 | 97.00 | 0.50 | 0.10 | 2.30 | |
| | | 57A | 97.00 | 0.65 | 0.16 | 1.95 | |
| | | FA | 97.41 | 0.56 | 0.32 | 1.71 | |
| 白刚玉 | 美国 | 38A | 99.50 | 0.066 | 0.02 | | 0.33 |
| | 日本 | WA | 99.71 | 0.01 | 0.03 | | |
| | 前苏联 | 25A | 98.00 | 1.00 | 0.20 | | 0.50 |
| | | 23A | 99.00 | 0.60 | 0.12 | | 0.40 |
| 铬刚玉 | 美国 | C-37 | 98.79 | 0.18 | 0.33 | 0.28 | |
| | 日本 | PW | 98.6 | 0.07 | 0.04 | 0.30 | |
| | 德国 | Dirnbin | 99.43 | 0.10 | 0.02 | 0.008 | |
| 锆刚玉 | 美国 | R-71 | 86.15 | 1.25 | 0.25 | 2.25 | 10.10 |
| | | R-81 | 53.80 | 1.50 | 0.20 | 1.50 | 43.00 |
| | 日本 | ZA-1 | 85.90 | 1.30 | 0.20 | 2.50 | 10.30 |
| | 美国 | AZ-40 | 54.50 | 2.50 | 0.30 | 1.90 | 40.5 |
| 微晶刚玉 | 美国 | 44A | 95.44 | 0.69 | 0.22 | 3.25 | |
| | 日本 | TA | 94.22 | 1.00 | 0.13 | 3.70 | |

续表

| 品种 | 制造国别 | 代号 | $Al_2O_3$ | $SiO_2$ | $Fe_2O_3$ | $TiO_2$ | $ZrO_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 单晶刚玉 | 美国 | 32A | 99.10 | 0.04 | 0.03 | 0.40 | |
| | 日本 | SA | 99.60 | 0.04 | 0.07 | 0.20 | |
| | 前苏联 | 45A | 97.0 | | 0.50 | | |
| | | 43A | 98.3 | | 0.45 | | |
| 烧结刚玉 | 美国 | 75A | 88.72 | 2.72 | 4.67 | 2.23 | |
| | 日本 | SM | 89.58 | 3.48 | 4.06 | 2.42 | |

刚玉磨料化学成分的主要指标是氧化铝含量。这是由于刚玉磨料中氧化铝成分决定着磨料的磨削性能和理化性质。其他杂质对磨料的色泽、机械性能以及制成磨具后的外观及使用效果均有不同程度的影响。因此在磨料的产品质量标准中对化学成分均有相应的规定。

磨料的化学成分随磨料粒度的变化略有波动。在一定范围内，磨料粒度越细，纯度越低。

(2) 硬度　硬度通常是指外力侵入对物体表面的抵抗能力。就磨料而言，高硬度是实施磨料工作要求的主要性能之一。几种典型矿物的莫氏硬度见表 4，各种刚玉磨料的显微硬度见表 5。

表 4　几种典型矿物的莫氏硬度

| 矿物名称 | 滑石 | 石膏 | 方解石 | 萤石 | 磷灰石 |
|---|---|---|---|---|---|
| 莫氏硬度 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 新莫氏硬度 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 矿物名称 | 正长石 | 石英 | 水晶 | 黄玉 | 石榴石 |
| 莫氏硬度 | 6 | 6.5 | 7 | 8 | 8.3 |
| 新莫氏硬度 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| 矿物名称 | 氧化锆 | 刚玉 | 碳化硅 | 碳化硼 | 金刚石 |
| 莫氏硬度 | 8.7 | 9 | 9.3 | 9.6 | 10 |
| 新莫氏硬度 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 |

表 5　各种刚玉磨料的显微硬度的常规值（维氏硬度）

| 磨料品种 | 显微硬度 MPa | 磨料品种 | 显微硬度 MPa |
|---|---|---|---|
| 棕刚玉 | 17640～21600 | 微晶刚玉 | 19600～21600 |
| 白刚玉 | 21600～22600 | 矾土烧结刚玉 | 16700 |
| 铬刚玉 | 21600～22600 | 锆刚玉 | 14700 |
| 单晶刚玉 | 21600～23500 | | |

磨料硬度随温度升高而降低，示例见表 6。

磨料的硬度具有各向异性。不同晶面方向上质点排列的紧密程度不同，硬度亦不相同。磨料的硬度还与它的化学成分及矿物组成有关。一般来说，磨料中主要化学成分的含量愈高，则硬度也愈高。

表6 白刚玉硬度随温度变化示例

| 温度，℃ | 500 | 600 | 700 | 800 |
|---|---|---|---|---|
| 显微硬度，MPa | 23000 | 22000 | 20100 | 18100 |
| 温度，℃ | 900 | 1000 | 1100 | 1200 |
| 显微硬度，MPa | 14600 | 12300 | 9600 | 5600 |

(3) 韧性　磨料的韧性是指磨粒在磨削力作用下抵抗破碎的能力。它是磨料许多性能的综合反映，体现了多项理化性质。因此难以给出确切的定义，主要通过试验来确定。磨料的韧性测定方法分为静压法和球磨法两种。静压法是用一定粒度规格和规定重量的磨粒在压模内承受一定的静压后，以其未破碎颗粒的重量百分数作为磨料的韧性值。球磨法是以一定粒度规格和一定重量的磨粒于规定参数的球磨机中粉碎，以未破碎颗粒的重量百分数作为磨料的韧性值。静压法测值比较稳定，而球磨法更接近于使用情况，不少国家已将球磨法列入国家标准。

影响磨料韧性的因素有：磨料的颗粒形状和尺寸(见表7、表8)；磨料的显微结构，如单晶体磨粒的韧性较集合体磨粒的韧性高。煅烧处理可弥合磨粒的表面缺陷以及内应力，因此可提高磨料的韧性。

表7 不同形状磨料的韧性值

| 磨料颗粒形状 | 韧性，% |
|---|---|
| 等积状 | 64 |
| 短柱状 | 53 |
| 针、片状 | 44 |

表8 不同粒度磨料的韧性值

| 磨料品种 | 测试方法 | 韧性值，% | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 16# | 24# | 30# | 46# | 80# | 120# | 180# |
| 棕刚玉 | 球磨 | 29.0 | 18.4 | 9.7 | 19.4 | 39.4 | 51.0 | 61.2 |
| | 静压 | 39.4 | 41.9 | 44.5 | 50.8 | 60.5 | | 61.2 |
| 白刚玉 | 球磨 | 17.1 | 16.4 | 10.9 | 21.6 | 46.0 | 57.8 | 59.6 |
| | 静压 | 27.4 | 40.1 | 36.4 | 55.6 | 53.7 | 61.7 | |

磨料的韧性高，磨削时被磨材料的单位磨除量也高，但韧性高会影响磨料的自锐性。因此不同的应用场合对韧性有不同的要求。

(4) 堆积密度　磨料的堆积密度是粒状磨料在自然堆积情况下，在空气中单位体积内所含的质量，单位是$g/cm^3$。刚玉磨料堆积密度的实测值见表9。

磨料的堆积密度与磨料的粒度、粒度组成、品种、颗粒形状等因素有关。一般来说，粗粒度磨料比细粒度磨料的堆积密度大；混合磨料的堆积密度大于单一粒度的磨料；刚玉磨料比碳化硅磨料的堆积密度大；等积状颗粒比针片状颗粒的堆积密度大。用途不同对磨料堆积密度的要求也不同。做涂附磨具时，要用堆积密度较小的磨料；而用于重负荷磨具时，则要求有较高的堆积密度。

表9 刚玉磨料的堆积密度

| 磨料品种 | 棕刚玉 | 白刚玉 | 单晶刚玉 | 微晶刚玉 | 铬刚玉 |
|---|---|---|---|---|---|
| 堆积密度，$g/cm^3$ | 1.53～1.99 | 1.75～1.95 | 1.85～1.91 | 1.64～1.72 | 1.79～1.88 |

(5) 颗粒密度　磨料的颗粒密度是指单位体积(排除开口气孔的体积)内所含的磨料的质量，单位是$g/cm^3$。颗粒密度是反映磨料结晶完善程度和纯度的指标。刚玉磨料的颗粒密度通常在3.90～4.00$g/cm^3$范围内，随磨料粒度变化略有波动。各种磨料颗粒密度的检验通常是以46#作为代表号进行的。

(6) 亲水性　磨料在一定直径的玻璃试管内紧密堆积，下端浸入水中，在规定的时间内以水在玻璃试管中上升的高度(mm)来表示磨料的亲水性。磨料具有亲水性，是由磨料表面键能的特性所决定的。刚玉与碳化硅晶体分别为离子型和原子型，具有离子键与原子键，因而与水分子之间的引力均大于水分子之间的引力，表现出亲水性。磨料的亲水性与磨料的颗粒形状、粒度、表面清洁程度及颗粒表面的孔隙裸露情况等因素有关。对磨料进行煅烧或酸碱洗处理可明显提高其亲水性。磨料亲水性影响着磨料的使用性能。在制造砂轮时亲水性影响着磨料与结合剂的结合程度；在制造涂附磨具时影响着胶液的用量，磨粒与基体的粘结强度及使用性能。

(7) 磁性物含量　磁性物含量是指磨料中铁磁杂质的含量，由规定的仪器和磁铁来进行检测。磨料中的磁性物质来源于冶炼中残存的铁合金或铁合金与磨料的连生体，以及制粒加工中设备磨损的铁磁性颗粒。这些物质存在于磨料中将使陶瓷磨具，尤其是白刚玉磨具产生斑点，影响磨具的外观及磨削效果。

(8) 其他性质

a. 单颗粒抗压强度是衡量磨料在磨削时的机械强度指标之一，是以一定粒度的磨料的基本粒，所承受的最大垂直压力(即破碎压力)的算术平均值，作为其抗压强度值。

b. pH值是磨料用中性水浸后得到的浸液中氢离子的浓度，即酸度(或碱度)。刚玉磨料的pH值为7～8。

c. 研磨能力指研磨条件固定的情况下，以一定的粒度、重量的磨料，磨去被磨对象的多少(g)为标志的。不同品种的磨料的研磨能力是不同的。碳化硅的研磨能力高于刚玉(约为刚玉的2倍)，绿碳化硅的研磨能力略高

于黑碳化硅。

(9) 热力学数据　综合热力学数据见表 10；热导率和线膨胀系数见表 11。

**表 10　刚玉的热力学数据**

| 性　质 | 数值或规律 |
|---|---|
| 熔点，K | 2323 |
| 沸点，K | 3670～3970 |
| 标准生成热 $\Delta H^{\circ}_{298}$，J/mol | −1673.6 |
| 定压摩尔热容 $C_p$，J/(mol·K) | |
| 298K | 79.04（实测值） |
| 298～1800K | $114.77+12.80\times10^{-3}T$ $-35.44\times10^{5}T^{-2}$ |
| 液态 | 144.85 |
| 标准生成自由能 $\Delta G^{\circ}_{298}$ kJ/mol | −1582 |

**表 11　刚玉的热导率和线膨胀系数**

| 温度，K | 热导率，W/(m·K) | 线膨胀系数，$10^{-6}K^{-1}$ |
|---|---|---|
| 293 | 0.1 | |
| 473 | 0.09 | |
| 573 | | 3.34 |
| 673 | 0.04 | 4.46 |
| 773 | 0.04 | 5.10 |
| 873 | | 5.75 |
| 973 | | 6.02 |
| 1073 | 0.03 | 6.28 |
| 1273 | 0.02 | 6.63 |

## 2.2.　矿物组成

矿物组成指刚玉的岩相结构（又称矿相结构）。在刚玉化学成分中各种氧化物（除 $Al_2O_3$ 之外）都不是单分子存在的，而是由几种氧化物结合在一起，生成各种矿物。矿物成分的分析对研究杂质对刚玉磨料的影响具有现实意义。棕、白刚玉磨料的矿物性能和岩相分析见表 12～15。

## 2.3.　冶　炼

### 2.3.1.　原　理

刚玉冶炼的目的是使矾土中的几种氧化物杂质还原，并且生成铁合金与刚玉熔体分离，再以一定的冷却步骤对刚玉熔体进行冷却，就获得了磨料工业需要的刚玉结晶。

刚玉磨料冶炼的工业方法主要是电弧炉还原冶炼法。采用的还原剂是炭。当矾土熔化后，在炭粒周围就发生氧化铁的还原，并有一氧化碳气体产生。当氧化铁还原进展到一定程度时，氧化硅被还原。氧化硅的还原是在铁的参与下进行的，还原后生成铁合金。氧化钛的还原也是在铁存在的条件下发生的，也生成铁合金。由于铁合金和熔液是二个相系，还原生成的铁合金脱离还原反应系统，熔液中的氧化物因浓度差扩散作用不断接近炭粒，直至反应耗尽炭粒为止。铁合金开始形成时是微粒体（小液滴）与熔液密度不同而下沉，在沉降过程中因铁合金微粒之间接触而集聚，颗粒越来越大，最终集成为炉底硅铁层。

**表 12　棕刚玉的矿物性能**

| 矿物名称 | 化学成分 | 晶系 | 密度，$g/cm^3$ | 显微硬度，MPa | 熔点，℃ | $Al_2O_3$/杂质 | 矿物/杂质 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 刚玉 $\alpha$-$Al_2O_3$ | $Al_2O_3$ | 三方 | 4.0 | 20100～22400 | 2050 | | |
| 铝酸钙 | $CaO\cdot6Al_2O_3$ | 六方 | 3.64 | 16800～17500 | 1850 | 10.9 | 11.9 |
| 莫来石 | $3Al_2O_3\cdot2SiO_2$ | 斜方 | 3.03 | 9750～12800 | 1870 | 2.55 | 3.55 |
| 斜长石 | $CaO\cdot Al_2O_3\cdot2SiO_2$ | 三斜 | 2.76 | 8000～8100 | 1550 | 0.58 | 1.58 |
| 金红石 | $TiO_2$ | 正方 | 4.21 | | 1560 | | |
| 氮化钛 | TiN | 立方 | 5.16 | 30000～32000 | | | |
| 镁尖晶石 | $MgO\cdot Al_2O_3$ | 立方 | 3.6 | 17000～17500 | 2135 | 2.53 | 3.53 |
| 铁尖晶石 | $FeO\cdot Al_2O_3$ | | | | | 1.42 | 2.4 |

**表 13　白刚玉的矿物性能**

| 矿物名称 | 化学成分 | 晶系 | 密度，$g/cm^3$ | 显微硬度，MPa | 熔点，℃ | $Al_2O_3$/杂质 | 矿物/杂质 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 刚玉 $\alpha$ $Al_2O_3$ | $Al_2O_3$ | 三方 | 4.0 | 24000 | 2050 | | |
| 铝酸钠 | $Na_2O\cdot11Al_2O_3$ | 六方 | 3.24 | 13000～16000 | | 18.09 | 19.09 |
| 霞石 | $Na_2O\cdot Al_2O_3\cdot2SiO_2$ | 六方 | 2.6 | | | 0.56 | 1.54 |

表 14　棕刚玉岩相分析与结构分析

| 粒度号 | 显微硬度 MPa | 结构分析，% | | | 矿物分析，% | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 单晶体 | 紧密集合体 | 集合体 | $\alpha$-$Al_2O_3$ | $CaO \cdot 6Al_2O_3$ | 玻璃质 | 钛矿物 | 铁合金 |
| 24 | 21830 | 60.8 | 20.0 | 18.4 | 94.74 | 1.1 | 1.8 | 1.8 | 0.4 |
| 24 | 21050 | 51.7 | 23.2 | 25 | 94.5 | 1.6 | 2.0 | 1.6 | 0.3 |
| 24 | 21500 | 53.4 | 24 | 23 | 94.7 | 1.5 | 1.9 | 1.5 | 0.4 |

表 15　白刚玉岩相分析与结构分析

| 粒度号 | 样品号 | 结构分析，% | | | 矿物分析，% | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 单晶体 | 紧密集合体 | 集合体 | $\alpha$-$Al_2O_3$ | $Na_2O \cdot 11Al_2O_3$ |
| 46 | 1 | 78 | 9 | 13 | 97.3 | 2.7 |
| | 2 | 76 | 8 | 16 | 93.7 | 6.3 |
| | 3 | 74 | 4 | 22 | 91.4 | 8.6 |

氧化物还原的上述过程是因为金属对氧的亲合力大小有下列顺序：Ca>Mg>Al>Ti>Si>Fe。同时，碳在一定温度下，与氧的亲合力会比金属的大，所以碳能够从 Ti、Si、Fe 等的氧化物中将氧夺取。其基本化学反应为：

$$SiO_2 + 2C \longrightarrow Si + 2CO$$

$$Fe_2O_3 + 3C \longrightarrow 2Fe + 3CO$$

$$TiO_2 + 2C \longrightarrow Ti + 2CO$$

影响刚玉磨料结晶过程的主要因素是刚玉熔体的成分和冷却速度。刚玉熔体中杂质含量的增加对于刚玉晶体的成长有一定的影响，因各种杂质成分不同，影响不一致，但都将降低刚玉熔体中氧化铝含量。刚玉晶体的平均尺寸和熔体中氧化铝含量有关，晶体的尺寸将随熔体中氧化铝含量的下降而变小。刚玉系结晶能力很大的物质，随着过冷的增加，使晶体晶核生成速度比晶体生长速度增加得更快。所以刚玉熔体的冷却速度加快会造成晶体尺寸小，形状不好的刚玉结晶；而缓慢生成的晶体结构完善。

刚玉冶炼生成的铁合金主要成分为 Fe、Si、Ti、Al。一般 Fe 的含量在 80%左右，Si 含量在 8～16%之间。冶炼炉料配铁量必须保证生成的铁合金有较强的感磁性（Si、Al 成分增加将减弱感磁性），以保证磁选去除杂质得以有效进行。铁合金的密度一般为 6～7g/cm³。

### 2.3.2.　原材料及配料原则

2.3.2.1.　含铝材料　其作用是提供刚玉磨料所需的主体成分 $Al_2O_3$。

(1) 矾土　是棕刚玉、微晶刚玉、单晶刚玉、锆刚玉、矾土烧结刚玉的主要原材料。刚玉磨料生产对矾土质量要求的主要方面是：化学成分、脱水程度、熔点和块度。刚玉冶炼用的矾土均为熟矾土，即经过焙烧处理，脱去其中水分的矾土。矾土的化学成分对刚玉磨料生产而言，除氧化铝以外都被看作杂质。杂质含量越少，熔点越高，越容易使刚玉熔体获得高的温度。矾土化学成分的常用值见表 16。矾土块度要求一般是进厂块度小于 300mm，加工后块度在 20mm 左右。

表 16　刚玉冶炼用熟矾土化学成分，%（重量）

| $Al_2O_3 \geq$ | $Fe_2O_3 \leq$ | $SiO_2 \leq$ | $TiO_2 \leq$ | $CaO \leq$ | 灼减≤ |
|---|---|---|---|---|---|
| 83 | 6 | 9 | 5 | 0.4 | 0.6 |

(2) 铝氧粉　是白刚玉、铬刚玉等的主要原材料。铝氧粉是以矾土为原料经化学提纯的方法获得的。刚玉冶炼对铝氧粉的化学成分要求见表 17。

表 17　刚玉冶炼用铝氧粉化学成分要求，%（重量）

| $Al_2O_3 \geq$ | $SiO_2 \leq$ | $Fe_2O_3 \leq$ | $Na_2O \leq$ | 灼减≤ |
|---|---|---|---|---|
| 98.4 | 0.06 | 0.04 | 0.6 | 0.8 |

2.3.2.2.　还原剂　刚玉冶炼使用的还原剂是碳素材料。刚玉磨料冶炼对碳素材料的选择要求并不严格，因为刚玉冶炼时间较长，多种碳素材料的反应能力基本上都可适用。刚玉冶炼使用的碳素材料是石油焦和无烟煤，粒度一般破碎至 5mm 左右。对它们化学成分的要求见表 18。

表 18　刚玉冶炼常用碳素材料的化学成分要求

| 化学成分 % | 固定炭> | 挥发分< | 灰分< | 水分< |
|---|---|---|---|---|
| 石油焦 | 88 | 8 | 1.5 | 2 |
| 无烟煤 | 75 | 10 | 15 | 2 |

2.3.2.3. 铁屑　在刚玉冶炼中，铁屑被称为澄清剂或稀释剂。因为它一方面稀释铁合金中硅、铝等杂质的浓度，使之具有较高的感磁性能，以利于磁选作业，同时在炉内也有促进硅铁合金沉降的作用。

刚玉冶炼一般选用铸铁屑，原因是尺寸较小，无须再加工；有色金属含量少；含碳量高。对铁屑化学成分要求见表 19。

**表 19　铸铁屑化学成分要求，%（重量）**

| Fe≥ | Si≤ | Al≤ |
|---|---|---|
| 88 | 2.5 | 0.4 |

2.3.2.4. 添加剂　用它改变刚玉的特性，生产出不同的刚玉品种。主要有黄铁矿（主要成分为 $FeS_2$）、锆英砂（$ZrSiO_4$）和二氧化锆（$ZrO_2$）、氧化铬（$Cr_2O_3$）。分别用于单晶刚玉、锆刚玉和铬刚玉的生产。

2.3.2.5. 配料原则　刚玉磨料生产配料计算是一个简单的化学反应计算。计算的依据是各种氧化物还原反应的反应方程式，同时要考虑各类氧化物的还原程度和铁硅比。

以 100kg 熟矾土为计算基准，配碳量 C 和配铁量 Fe 计算公式分别为：

$$C=100\ (0.4\times SiO_2\%\times K_1+0.225\times Fe_2O_3\%\times K_2+0.3\times TiO_2\%\times K_3)\ /C\%$$

$$Fe=100\ (0.467\times SiO_2\%\times K-0.7\times Fe_2O_3\%)\ /Fe\%$$

式中　$K_1$，$K_2$，$K_3$——$SiO_2$，$Fe_2O_3$，$TiO_2$ 的还原程度，根据统计方法计算的常用值为 $K_1=94\%$，$K_2=90\%$，$K_3=60\%$；

$SiO_2\%$，$Fe_2O_3\%$，$TiO_2\%$——熟矾土中相应的氧化物含量；

C%——碳素材料中固定碳含量；

Fe%——铁屑中 Fe 含量；

$K$——铁硅比。

### 2.3.3. 冶炼设备

刚玉冶炼设备主要是三相电弧炉。由于用矾土制取刚玉要在很高的温度下进行，电弧炉是容易产生高温又比较简便经济的一种电热装置。电炉的三根电极沿等边三角形的三个顶点排列。

电炉机械设备包括炉体、电极把持器，电极升降机构，排烟除尘系统、给料系统、冷却系统等。

按炉体结构不同，刚玉炉可分为熔块炉、倾倒炉和流放炉，还有一种综合几种炉型特点的流放倾倒炉。几种主要炉型的结构特点见表 20。熔块炉示意图见图 2，其炉体结构见图 3。倾倒炉示意图见图 4，其炉体结构见图 5，接包结构见图 6。刚玉冶炼炉电气设备包括炉用变压器、短网、高压电器、电气测量仪表和保护装置等。电炉供电线路示意图见图 7。刚玉炉砌体的耐火材料常用高铝制品、刚玉制品、碳化硅制品和碳质制品。

**表 20　各种炉体结构及特点**

| 炉型 | 主要结构 | 特　点 |
|---|---|---|
| 熔块炉 | 由炉壳、炉底和炉车组成，出炉时先将炉壳吊起，然后再吊熔块 | 属间歇式生产，热利用率低，回炉乏料多，劳动强度大 |
| 倾倒炉 | 由炉壳、炉底及倾炉机构组成，冶炼后将炉内熔体倒入接包再继续冶炼 | 一次性投资大，设备结构较复杂，但热效率较高，可连续生产，结晶率高 |
| 流放炉 | 结构类似熔块炉，冶炼后，由炉体下方流放口放出熔体，再继续冶炼 | 设备投资较少，但流放口不易打通，中国尚未采用此法 |

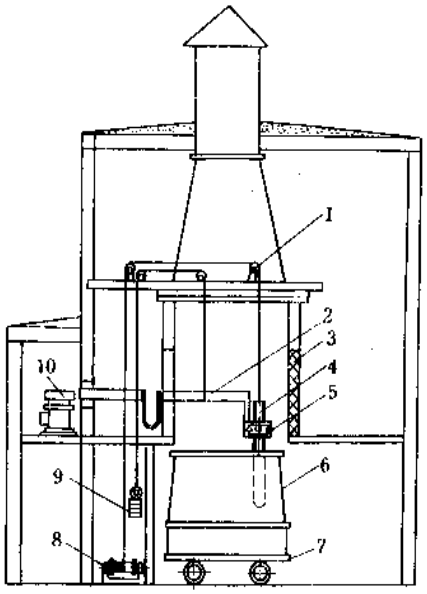



图 2　熔块炉示意图

1—滑轮；2—二次母线；3—排烟罩；4—电极；5—电极把持器；6—炉壳；7—炉车；8—卷扬机；9—平衡锤；10—炉用变压器

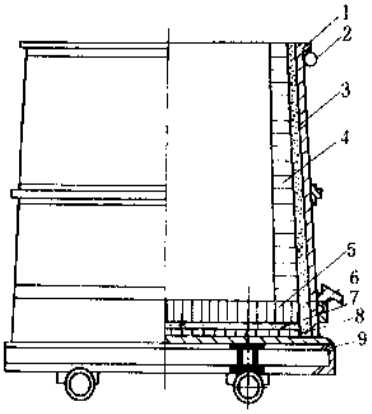


图3 熔块炉炉体结构

1—炉壳；2—冷却水圈；3—保温层；4—碳砖；5—碳质炉底；6—挡水板；7—缓冲层；8—耐火砖保温层；9—炉车底盘

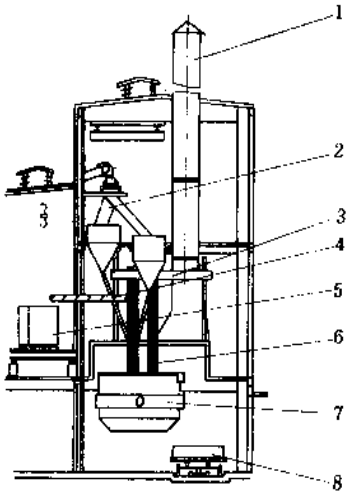


图4 倾倒炉示意图

1—排烟系统；2—加料系统；3—电极把持器；4—二次短网；5—电炉变压器；6—石墨电极；7—倾倒炉炉体；8—接包车

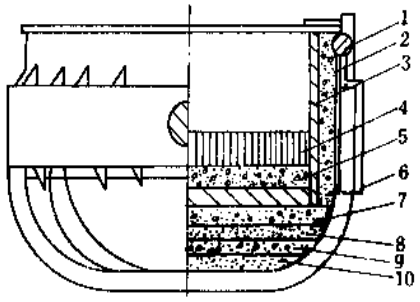


图5 倾倒炉炉体结构

1—石墨电极；2—磷酸料子；3—石墨砖；4—白刚玉炉底；5—白乏料；6—挡水板；7—磷酸料子；8—白乏料；9—磷酸料子；10—石棉布

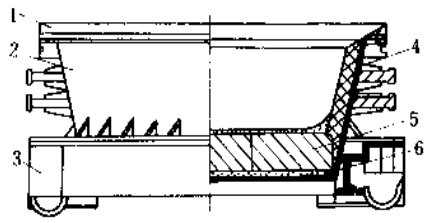


图6 倾倒炉翻转式接包车结构

1—法兰盘；2—包体；3—车盘；4—异型砖；5—石墨块；6—填充料

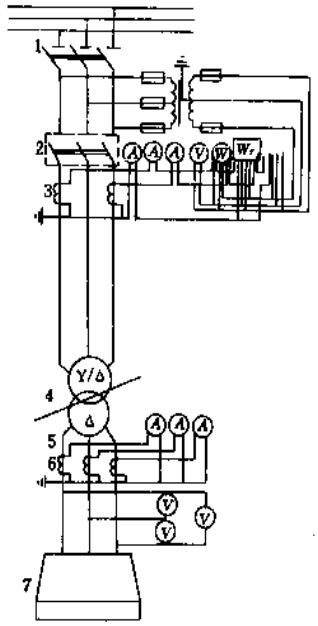


图7 电炉供电线路示意图

1—进线隔离开关；2—高压断路器；3—电流互感器；4—电炉变压器；5—短网；6—电流互感器；7—电炉

电炉主要参数为：

(1) 电炉容量 即电炉变压器容量，其计算式为：

$$P=\frac{Q\cdot A\cdot K}{t\cdot\cos\phi\cdot K_S}$$

式中 $P$ ——电炉容量，kV·A；

$Q$ ——刚玉结晶块年产量，t；

$A$ ——每吨刚玉结晶块耗电量，kW·h/t；

$t$ ——全年有效工作时间，h；

$K$——不均衡生产系数，取 1.05～1.10；

$K_S$——变压器利用系数(平均负荷/额定负荷)，取 0.94～1.15；

$\cos\phi$——电炉功率因数。

(2) 功率因数　受变压器、短网结构的影响，功率因数高对降低电耗有利。

(3) 工作电压及额定电流　工作电流的控制一般以炉用变压器的额定电流为标准。工作电压的选择与刚玉的品种、原材料质量及冶炼工艺有关。对1000～3000kV·A的炉子，冶炼白刚玉的工作电压范围130～170V；冶炼棕刚玉的工作电压范围 110～160V。工作电压一般分为几档。因此刚玉冶炼炉用变压器应能有载调压。

(4) 电极直径　可参照下式计算

$$d=\sqrt{\frac{4A}{\pi\cdot\delta}}$$

式中　$d$——电极直径，cm (进位圆整为标准尺寸)；

$A$——二次电流强度，A；

$\delta$——电极允许电流密度，A/cm²(石墨电极 $\delta$ 一般为 7～9A/cm²)。

(5) 电极分布圆直径及其表面比功率　电极分布圆直径(电极圆直径)是指通过三个电极中心所作的圆的直径(三根电极是沿等边三角形的三个顶点排布的)。其算式为

$$D_1=\sqrt{\frac{4P\cos\phi}{\pi P_2}}\times 1000$$

式中　$D_1$——电极圆直径，mm；

$P$——变压器额定容量，kV·A；

$P_2$——电极圆表面比功率(电极圆中单位面积的功率，棕刚玉冶炼一般取值 1100～1600kV·A/m²，大功率炉可取至 1900kV·A/m²，其取值须满足单位面积内熔化炉料、还原反应、热传导及热损失等各方面热量的需要)。

(6) 炉缸直径和炉缸深度　炉缸直径的确定主要是考虑电极与炉壁的距离。若相距太近，炉壁受高温，容易使炉衬、炉壳氧化浸蚀，甚至烧毁造成漏炉事故；若炉缸直径太大，炉边的料熔不了，会造成大量乏料，又会增加电耗。一般经验认为炉缸直径可以是电极圆直径的 2 倍左右。炉缸深度一般选为炉缸直径的 0.6～0.8。过深时易出现炉底温度降低，刚玉与硅铁混杂，影响产品质量；过浅时，冶炼不好焖炉，热量在炉口损失大。炉缸直径加上炉衬和炉壳厚度的 2 倍，就是炉壳外径；炉缸深度加上炉底衬的厚度和炉壳厚度就是炉壳高度。

### 2.3.4.　冶炼的消耗指标

不同品种刚玉磨料在不同冶炼工艺下的单位耗电量见表 21，料耗见表 22。

**表 21　刚玉磨料的单位耗电量，kW·h/t**

| 刚玉种类 | 熔块炉法 | 倾倒炉法 |
|---|---|---|
| 棕刚玉 | 2400～2900 | 2000～2600 |
| 白刚玉 | 1700～2000 | 1650～1850 |
| 微晶刚玉 | | 2000～2500 |
| 铬刚玉 | 1700～200 | |
| 单晶刚玉 | 2800～3400 | 2700～3000 |

**表 22　刚玉磨料的单位料耗，t/t**

| 刚玉类别 | 单位总料耗 | | 矾土或铝氧粉单位消耗 | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 熔块炉 | 倾倒炉 | 熔块炉 | 倾倒炉 | 理论消耗 | 备注 |
| 棕刚玉 | 1.6～1.8 | 1.35～1.5 | 1.3～1.6 | 1.2～1.3 | 约 1.18 | 矾土 |
| 微晶刚玉 | | | | 1.2～1.35 | 约 1.18 | 矾土 |
| 白刚玉 | 1.2～1.25 | 1.15～1.25 | 1.2～1.25 | 1.15～1.25 | 1.05 | 铝氧粉 |
| 铬刚玉 | 1.2～1.25 | 1.15～1.25 | 1.2～1.25 | 1.15～1.25 | 1.04 | 铝氧粉 |

### 2.3.5.　冶炼工艺过程

2.3.5.1.　备配料　备配料工序的目的是将合格原料经破碎加工成符合要求的炉料，并按配料通知单和电炉要料单标准及时配料送料。备配料工艺流程示意图见图 8。

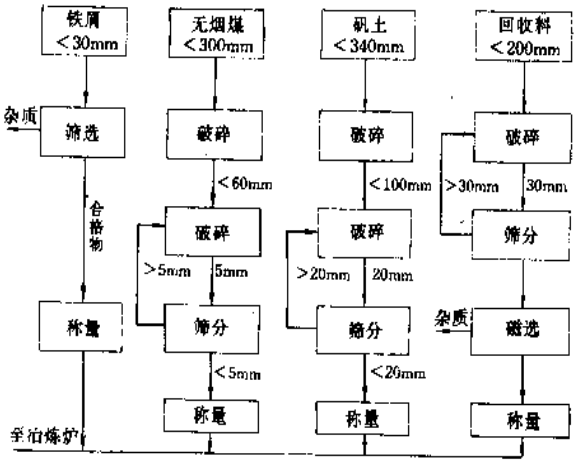



图 8　刚玉冶炼备配料工艺流程示意图

备料破碎设备一般为腭式破碎机、圆锥破碎机和锤式破碎机，配料称量设备通常为磅秤和电子秤自动配料系统。刚玉冶炼自动配料系统见图9。

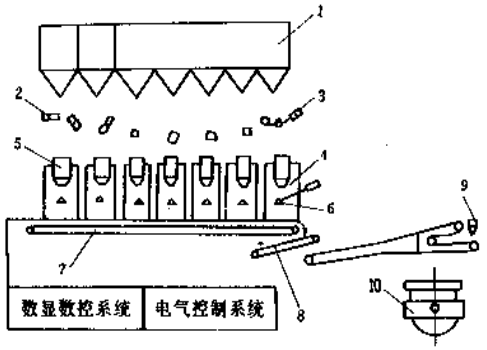



图9 棕刚玉冶炼自动配料系统示意图

1—贮料料仓；2—电磁振动给料机；3—气动双缸自动给料装置；4—称量料斗；5—传感器；6—气动单插板卸料器；7，8—皮带运输机；9—皮带卸矿车胶带运输机；10—棕刚玉冶炼炉

2.3.5.2. 冶炼 刚玉冶炼过程分为起弧、熔炼、精炼等主要阶段。

起弧操作是：用起弧焦（废电极、碳砖、碎块等碳素材料），以一定量和一定形状铺设在炉中心，使三电极互相形成通路。待弧光稍微稳定后，开始在电极周围缓慢地投入开炉料，此时可输入最大功率；起弧结束，首批炉料加入后，应基本停止加料，让炉内的炉料尽量熔化好。在这一阶段的后期，可改用低电压，缩短弧光，温度上升慢些，尽量使热量用到扩大熔化面积上。此时，开炉阶段结束，进入熔炼阶段。熔炼阶段约占全部冶炼时间的80%以上。这一阶段要使炉料熔化、杂质氧化物还原、形成铁合金并与刚玉熔体分离，也就是说，刚玉冶炼的主要环节都在这个阶段进行。因此，熔炼期工艺作业要十分细心，要防止和及时处理好可能发生的各种反常现象。熔炼中为判断炉内碳量多少、熔液的温度和还原程度等情况，在生产现场最常用的炉况分析和炉前质量鉴别的方法是“沾棍法”。这种方法是用一支直径约12～16mm圆钢，从电极根旁深插入熔体中，大约停3～5s拔出来，观察冷凝在沾棍上的刚玉壳的颜色、厚薄和结构，以此判断炉内熔液质量状况。用沾棍法判断炉内熔液质量状况，需要一定的生产现场作业经验积累。用沾棍法鉴别，结合熔炉现场实际情况，可以正确判断出炉内状况，随时采取必要的增加配碳、配铁或补充矾土的措施，进行适当调整。精炼是刚玉冶炼的最后一个阶段，目的是让杂质氧化物更充分地还原，铁合金较好地沉淀聚集，炉内气体畅通排出，同时进一步提高熔液温度，扩大熔化面积。精炼时，一般已停止加料，并采用较低的电压，精炼一定要适当，精炼不足，产品质量不能保证；精炼过分了，除增加电耗外，在炉内碳量较多时，可导致氧化铝部分被还原。确认精炼已充分时，要果断停炉。

2.3.5.3. 冷却 熔块炉冶炼是让刚玉熔液留在活动式炉体内冷却；倾倒炉则把刚玉熔液倒到接包车内冷却。冷却方式与所制造的刚玉品种有关，对棕刚玉而言，冷却速度缓慢，有利于刚玉晶体生长和结晶完善，晶体生长是有一定条件的，当温度降至一定程度时，晶体就不会继续生长了。基于上述分析，刚玉熔体先要自然冷却一段时间，待温度下降一定程度后，可浇水冷却。

## 2.4. 品种、特征及应用[2]

(1) 棕刚玉 是用量最大的一种人造磨料，其外观呈棕褐色，有玻璃光泽，它的主要矿物成分是物理刚玉，还有少量莫来石等其他矿物。就化学成分而言，其$Al_2O_3$含量一般为94.5～97%。棕刚玉硬度与各种普通磨料相比稍低，但韧性较好，价格比较低廉，与钢不起化学反应，可用于制造各种磨具，广泛应用于磨削碳素钢、合金钢、硬青铜、可锻铸铁等。棕刚玉具有耐高温、抗氧化和抗腐蚀等特性，因而可用于制造高级耐火材料，如各种重油炉燃烧区和烧嘴耐火物等。

(2) 白刚玉 是普通磨料的另一个基本品种。它是以铝氧粉为原料，在三相电弧炉中经高温熔化再结晶而成的一种纯度很高的刚玉晶体。色泽洁白，主要化学成分$Al_2O_3$含量在98.5%以上。化学稳定性很好，白刚玉硬度略高于棕刚玉，韧性比棕刚玉低，自锐性好，磨削时发热量小。适用于磨削淬火钢、高碳钢、高速钢，也适合于螺纹、齿轮刀具及薄壁零件的精磨；白刚玉具有微刃结构，适合镜面磨削；白刚玉也具有耐高温、抗腐蚀性能，可用作特殊耐火材料和精密铸造型砂。

(3) 微晶刚玉 制造工艺和棕刚玉相似，化学成分也与棕刚玉基本一致，色泽较棕刚玉深。二者的主要差别是：微晶刚玉是将冶炼完毕的刚玉熔液采取急速冷却，使形成的刚玉晶体为50～280μm的微细晶体。其强度、自锐性均优于棕刚玉，适合于磨削不锈钢、碳素钢、球墨铸铁等材料。微晶刚玉制成的磨具适合于成型磨削、切入磨削和重负荷磨削，其磨削效率和光洁度均优于棕刚玉。

(4) 单晶刚玉 单晶刚玉的磨粒是由单一晶体组成，它是用矾土、黄铁矿、碳素材料和铁屑为原料在电弧炉内经熔炼、冷却、再经水解而制得。在熔炼过程中，除了发生与棕刚玉炉内相同的反应外，还有少量$Al_2O_3$与硫化铁反应生成硫化铝而夹杂于物理刚玉之间。硫化铝能与水起反应，水解生成氢氧化铝$Al(OH)_3$和硫化氢$H_2S$（常温下为气态），前者是极细的粉状晶体，可用筛分法或浮选法使之与刚玉颗粒分离。因此熔块水解后就能得到各种自然粒度的单晶刚玉磨料。单晶刚玉的每一磨粒都由单一晶体组成，所以它具有良好的多棱切削刃，韧性高、磨削力强、磨削发热量少、磨粒切削寿命长、可

加工较硬和韧性好的材料，如不锈钢、高矾高速钢等。又特别适合于易变形、易烧伤的工件的磨削。单晶刚玉的主要特点是纯度高，$Al_2O_3$ 含量通常在98.5%以上；硬度和抗压强度在刚玉系磨料中居最高；颗粒形状好，大部分都是等轴晶体。但是单晶刚玉生产中会产生有毒的硫化氢气体和废水，严重污染环境，单晶刚玉成品率低，生产成本高，因此限制了它的生产。

(5) 铬刚玉　铬刚玉是以铝氧粉作原料，加入0.5～2%的氧化铬，经电弧炉熔炼制成。其冶炼条件、操作方法与白刚玉相同。铬刚玉呈紫红色或玫瑰色，硬度与白刚玉相近，韧性和耐用度略优于白刚玉，应用范围和白刚玉相仿。特别适合于精磨刀具、量具、仪表零件，铬刚玉制成的磨具也呈玫瑰红色。

(6) 锆刚玉　锆刚玉是氧化铝（$Al_2O_3$）和氧化锆（$ZrO_2$）的复合氧化物。它是以矾土（或铝氧粉）、锆英砂、碳素材料和铁屑在电弧炉内高温冶炼，熔液经急冷、破碎制粒而成的磨料。它是一种在 $ZrO_2$-$Al_2O_3$ 共晶组织基块中由 $Al_2O_3$ 粗晶支持的微晶结构。这种磨料韧性高、强度高、耐磨性好。在特殊钢的粗磨、荒磨及重负荷磨削中，锆刚玉表现出磨削效率高、光洁度好、不烧伤工件和砂轮不易堵塞的优点。在重负荷磨削奥氏体不锈钢时，具有独特的优越性。是目前公认的最好的荒磨材料之一。

(7) 烧结刚玉　烧结刚玉是以高品位矾土（或铝氧粉）为原料。先将原料粉碎至很细，加适量临时结合剂压制成需要的形状，经1600℃以上高温烧结而成。烧结刚玉的特点是韧性好，其硬度低于棕刚玉，可以制成各种粒度和形状，常见的有短圆柱形，亦可制成不规则的砂粒。烧结刚玉是微晶结构，晶体尺寸在5μm左右。对于重负荷磨削，钢坯表面处理及铸件荒磨有独到之处。烧结刚玉制造容易、价格低廉。

(8) 黑刚玉　黑刚玉的制造方法与棕刚玉相似，但不加或少加还原剂，使矾土中的杂质得不到充分还原，典型的黑刚玉化学成分是 $Al_2O_3$ 约83%，$Fe_2O_3$ 约10%，其余为 $TiO_2$、$SiO_2$ 等，其韧性高于棕刚玉，但硬度较低，可用于制造涂附磨具或用作抛光粉。

其他还有钛钢玉、镨钕刚玉、镍刚玉、钒钢玉、铝铬刚玉等，有的处于研制阶段，有的性能不稳定，应用范围不是很广。

## 3. 碳化硅磨料

### 3.1. 特　性

#### 3.1.1. 化学成分

碳化硅是一种人造材料。只是在人工合成了碳化硅之后，才证实陨石和地壳上偶然存在碳化硅，碳化硅的分子式为SiC，分子量为40.07。

碳化硅磨料一级品中通常含95～98%的SiC，其余为杂质，主要有：

(1) 游离硅（FSi）　它一部分溶解在碳化硅晶体中，一部分与其他金属杂质（铁、铝、钙等）呈合金状态存在。

(2) 游离二氧化硅（$FSiO_2$）　通常存在于晶体表面，大都是由于冶炼碳化硅电阻炉冷却过程中碳化硅氧化而形成。正常情况下，绿碳化硅结晶块表面的游离硅、二氧化硅的含量为0.6%左右。当配料中二氧化硅过量时，二氧化硅会蒸发凝聚在碳化硅晶体表面上，呈白色绒毛状。

(3) 游离炭（FC）　一部分包裹在碳化硅晶体中，一部分和金属杂质形成碳化物，当配比中炭过量时，可看到明显的游离状态的炭粒。

(4) 铁、铝、钙、镁　由于炉内的高温及还原气氛，结晶块中的这些杂质大都呈合金状态或碳化物状态。

碳化硅磨料的化学成分随粒度的变化略有波动，粒度越细，纯度越低。

此外，一些特殊用途的碳化硅结晶中，还含有为改善结晶性能而特意添加进去的元素，例如一种含铈的绿碳化硅中，含有铈的硅化物、铈的碳化物和铈的氧化物，一种特殊的黑碳化硅中含有硼。

在冶炼炉中，碳化硅结晶的化学成分是不均匀的。一般说来，靠近炉芯体的结晶体成分较高，向外则逐次降低一些。这是因为杂质的高温区域向低温区域移动的缘故。

磨料工业规定的碳化硅化学成分分析方法是酸萃法，即用混合酸液（$HNO_3$、$H_2SO_4$、HF）对试样加热处理，溶解碳化硅颗粒表面的各种杂质，然后进行分析，这一分析方法也称为表面分析法，另一种分析方法是碱熔法，是将碳化硅试样与碳酸钠共熔，然后溶解分析之，显然，前一种方法不能测出颗粒内部的杂质，因而所反映的碳化硅含量较用后一种方法为高。

碳化硅块的化学成分示例见表23。

表23　碳化硅块的化学成分示例，%（重量）

| 晶种 | 代号 | SiC | FC | $SiO_2$ | $Fe_2O_3$ | $Al_2O_3$ | CaO | MgO |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 绿碳化硅 | GC | 98.38 | 0.09 | 1.066 | 0.37 | 0.043 | 0.094 | 0.007 |
| 黑碳化硅 | BC | 98.01 | 0.11 | 0.95 | 0.22 | 0.04 | | |

#### 3.1.2. 化学性质

碳化硅化学性质中最重要的是它的抗氧化性能。根据热力学计算，碳化硅在高温氧化气氛下的不稳定性是十分显著的，然而，它却可以在1600℃的氧化气氛中长

期使用，这在很大程度上是由于形成了二氧化硅薄膜保护作用的结果。碳化硅在空气中加热到1000℃以上时，仅在其表面氧化，生成一层二氧化硅薄膜，这样氧化进程就逐步被阻碍，从而使得碳化硅有较好的抗氧化性能，1300℃时在薄膜层开始有方石英析出，晶型的转变引起薄膜层开裂，从而氧化速度有所增加，在1500～1600℃时，由于$SiO_2$层的增厚，限制了氧化作用，这使得碳化硅能在1600℃高温下长期稳定使用，超过1627℃时，将发生如下反应：

$$2SiO_2+SiC \longrightarrow 3SiO+CO$$

以及$SiO_2$的蒸发，使$SiO_2$保护层受到破坏，这时碳化硅的氧化作用又会迅速进行，因此1627℃是碳化硅材料的最高工作温度。

在以水蒸气，二氧化碳作氧化剂时，情况类似于在空气中氧化，但在1627℃以下时；$H_2O$和$CO_2$对SiC的氧化速度要小些。

碳化硅晶体表面的$SiO_2$薄膜使得碳化硅在较高温度下不和强酸作用，因此碳化硅的化学稳定性与其氧化特性密切相关。如果在氧化时，同时存在着能将$SiO_2$薄膜移去或使之破裂的物质，则碳化硅就容易被进一步氧化，例如，浓硝酸与氢氟酸混合物有溶解$SiO_2$的能力，因而可用来溶解碳化硅。碳化硅在空气中能被熔融的强碱或碳酸钠分解。

$$SiC+4KOH+2O_2 \xrightarrow{\triangle} K_2SiO_3+K_2CO_3+2H_2O$$

$$SiC+2Na_2CO_3 \xrightarrow{\triangle} Na_2SiO_3+Na_2O+2CO+C$$

在1300℃时，特别是在氧化气氛下，碳化硅可被硅酸钠严重侵蚀。因此，碳化硅陶瓷砂轮不宜用水玻璃作湿润剂。

在高温氧化性气氛中，铁、锰等金属氧化物能与碳化硅晶体表面的$SiO_2$薄膜生成低熔化合物，使碳化硅氧化和侵蚀；高温下，碳化硅将受氯、氟和氢气的侵蚀，水蒸气在高温下也能与SiC反应，在1100℃以上时，视情况不同生成硅、碳或二氧化硅。

碳化硅在1000℃左右时，能与硫化氢等含硫化合物生成红棕色的硫化硅（$SiS_2$或SiS），这一反应也是陶瓷结合剂的碳化硅制品在烧成时色泽变红的原因之一。

### 3.1.3. 色 泽

纯碳化硅为无色透明晶体，工业碳化硅的色泽取决于晶体中存在的杂质种类和数量，有淡黄色、浅绿色、深绿色、浅蓝色、深蓝色和黑色。磨料行业把浅蓝色至黑色的视为黑碳化硅；无色至绿色的视为绿碳化硅。碳化硅呈色原因有多种不同的解释。一般认为是由外来杂质的存在引起的。如：以碳化硼的形式引入硼时，会使晶体呈黑色；当晶体中含氮时则为绿色。碳化硅的外观颜色除与晶体本身的色泽有关外还与自然光在晶体表面薄膜的干涉现象有关。当碳化硅晶体表面$SiO_2$薄膜厚度不同时，或对光线的反射角度不同时，碳化硅晶体表面的呈色亦各不相同。因此在自然光下常常看到碳化硅具有绚丽多彩的色泽。

### 3.1.4. 硬度与韧性

碳化硅的硬度值介于刚玉和金刚石之间，新莫氏硬度为13级，显微硬度（Vickers值）为31000～34000MPa。碳化硅不同晶面方向上的硬度是不相同的，其差值可达8000MPa以上。

碳化硅的硬度也随温度升高而降低，但各温度下的硬度值仍大于刚玉。从20℃到1200℃其显微硬度值由33000MPa降低至9700MPa。

碳化硅磨料的韧性示例见表24，其测试方法和影响因素与刚玉磨料相同。

碳化硅的机械强度高于刚玉。平均尺寸为0.1mm的高纯度碳化硅磨粒的抗压强度为186kN/cm，而普通刚玉磨料为100kN/cm。碳化硅磨料愈细，其抗破碎强度愈高。

表24 黑碳化硅磨料的韧性示例

| 序号 | 磨料粒度 | 韧 性，% | |
|---|---|---|---|
| | | 球磨法 | 静压法 |
| 1 | 24# | 66.2 | 35.7 |
| 2 | 24# | 73.2 | 41.3 |
| 3 | 24# | 56.8 | 29.3 |
| 4 | 46# | 74.0 | 72.0 |
| 5 | 46# | 76.86 | 77.5 |
| 6 | 46# | 60.5 | 68.3 |
| 7 | 46# | 72.7 | |

### 3.1.5. 热导率与线膨胀系数

一般工程计算上取碳化硅的热导率为6.28～9.63W/（m·K）。在25～1400℃范围内，碳化硅的平均线膨胀系数可取$4.4\times10^{-6}℃^{-1}$。与其他磨料和耐火材料相比，碳化硅具有很高的热导率和很低的线膨胀系数，这就使其制件在加热及冷却过程中受到的热应力较小，这种性能使得碳化硅制件具有很强的抗热震性能，因而是一种优质的耐火材料。

### 3.1.6. 导电性能

工业碳化硅是一种半导体，其导电性能随晶体中引入杂质的种类和数量的不同而变化，电阻率在$10^{-2}$～$10^{12}\Omega\cdot cm$之间。其中对碳化硅导电性影响最大的杂质是铝、氮和硼。含铝较多的碳化硅导电性显著增大。

碳化硅的导电性随着电场强度的增大而迅速提高，并具有非线性变化的特点，其伏安特性可用 $V=cI^{\alpha}$ 来表示，其中 $c$ 为材料常数 $(V/I^{\alpha})$，$\alpha$ 为非线性指数，这一特性被用于制作避雷器阀片。

碳化硅的电阻率随温度的变化而改变，在一定的温度范围内与金属的电阻温度特性相反。工业碳化硅各温度下的变化可以表达为：

$$R_t=R_0\ (1-7.95\times10^{-4}t+3.15\times10^{-7}t^2)$$

式中　$R_t$ ——碳化硅在 $t$℃时的电阻；

$R_0$ ——碳化硅在 0℃时的电阻。

### 3.1.7. 其他性质

磨料行业对碳化硅的颗粒密度、堆积密度、磁性物及铁合金允许含量、亲水性、pH 值等性能指标也有相应的要求，这些性能的含义，作用与刚玉磨料相同。

## 3.2. 晶体结构

碳化硅是由碳原子和硅原子以共价键为主相结合而构成的化合物。碳化硅结晶中存在呈四面体空间排列的 $sp^3$ 杂化键，即碳硅元素形成共晶体时，$sp$ 排列趋于稳定化，晶格改变为能量更大的 $sp^3$ 杂化轨道。键的共价特性和高强度，决定了碳化硅具有一定的能量和机械强度。

利用 X 射线衍射对碳化硅结构的分析说明了它的两种主要形态：晶体排列致密的六方系 $\alpha$-SiC 和类似于闪锌矿结构的等轴 $\beta$-SiC，除了两种主要多晶变体外，碳化硅还会生成大量的不同晶系的变体。有 3 种方法表述各晶系变体、分类命名。(1) 各种六方晶系的碳化硅多型体按发现的先后顺序用相应的罗马数字表示，如：SiC Ⅰ、SiC Ⅱ、SiC Ⅲ等。(2) 按拉姆斯得尔 (Ramsdell) 命名法用字母 H、R 和 C 表示晶格类型分别为六方晶系结构、菱面体结构和立方晶系结构，并在字母前用数字表示单位晶胞中的碳硅重复层数，如 3C、6H 和 15R 等。(3) 将类似于闪锌矿结构的等轴系碳化硅称 $\beta$-SiC 而将排列致密的六方系和菱面体碳化硅称为 $\alpha$-SiC。详见表 25。

**表 25　常见的几种碳化硅晶形结构**

| 按发现顺序 | 拉姆斯德尔命名法 | 晶系 | 碳硅层堆积顺序 | 晶格常数，Å |
|---|---|---|---|---|
| SiC Ⅰ | 15R | 菱形 | ABCBACABAC-BCABC… | $a_0=3.073$<br>$c_0=37.70$ |
| SiC Ⅱ | 6H | 六方 | ABCACB… | $a_0=3.073$<br>$c_0=15.07$ |
| SiC Ⅲ | 4H | 六方 | ABAC… | $a_0=3.073$<br>$c_0=10.053$ |
| $\beta$-SiC | 3C | 立方 | ABCABC | $a_0=4.349$ |

注：1Å =0.1nm。

各类型变体的形成与碳化硅的生成温度有关。对碳化硅电阻炉内不同区域的晶体结构进行研究表明，由高温炉芯向外延伸，碳化硅晶型的变化规律为：

$$6H\rightarrow15R\rightarrow4H\rightarrow3C$$

现已发现，氮对 $\beta$-SiC 有明显的稳定化作用。如：在电阻炉内以升华法培育碳化硅晶体时，随着氮的压力的增加，$\beta$-SiC 增大，当氮的压力为 0.1～0.2MPa 时，生成的 $\alpha$-SiC 具有 $\beta$ 型聚生物。当氮的压力大于 0.2MPa 时，在生成 $\alpha$-SiC 晶体的同时，还生成完全为立方晶系结构的碳化硅晶体，压力再升高 (达 24.5MPa)，温度为 2000～2700℃时，只出现 $\beta$-SiC。2500℃和氮的气氛下，$\alpha$-SiC 与 $\beta$-SiC 相互转换的条件可表示为：

$$\alpha\text{-SiC}\underset{p_{N_2}<0.0133\text{MPa}}{\overset{p_{N_2}>0.0665\text{MPa，转化缓慢}}{\overset{p_{N_2}>0.2\text{MPa，转化迅速}}{\rightleftharpoons}}}\beta\text{-SiC}$$

## 3.3. 冶　炼

### 3.3.1. 工艺过程简述

碳化硅的工业生产方法是在电阻炉中由碳和二氧化硅作用，其总的化学反应式为：

$$SiO_2+3C\longrightarrow SiC+2CO$$

碳化硅的形成过程十分复杂，其反应历程至今还有多种说法。

碳化硅磨料通常以石英砂，石油焦炭为主要原料，它们在备料工序中经机械加工成合适的粒度，然后按照化学计算，混合成为炉料。为了调节炉料的透气性，在配炉料时要加适量的木屑，制炼绿碳化硅时，炉料中还要加适量的食盐。

炉料装在间歇式电阻炉内。电阻炉两端是端墙，近中心处有石墨电极。炉芯体即连于两电极之间。炉芯周围装参加反应的炉料，外部则是保温料。制炼时，电炉送电，炉芯体温度上升达到 2600～2700℃。电热通过炉芯表面传给炉料，使之逐渐加热。达到 1450℃以上时即发生化学反应，生成碳化硅并逸出一氧化碳。随着时间的推移，炉料高温范围不断扩大，形成的碳化硅也愈来愈多。它在炉内不断形成，蒸发移动、结晶长大，聚集成为一个圆筒形的结晶筒。结晶筒内壁因受高温，超过 2600℃的部分就开始分解，分解出的硅又与炉料中的碳结合而成为新的碳化硅。炉子送电初期，电热主要用于加热炉料，而用以形成碳化硅的热量只是较少的一部分；送电中期，形成碳化硅所用的热量比例较大；送电后期，热损失占主要部分。调整送电功率与时间的关系，优选出最有利的停电时间，以期获得最好的电热利用率。大功率电阻炉通常选择送电时间在 24h 左右，以利作业安排，在此基础上调整

电炉功率与炉子规格的关系。

电阻炉送电过程中，除了形成碳化硅这一基本反应外，炉料中各种杂质也发生一系列化学和物理变化，并发生位移，食盐亦然。炉料在制炼过程中不断减少，炉料表面变形下沉。反应所形成的一氧化碳随时在炉表面燃烧，成为二氧化碳，一小部分未燃烧的一氧化碳则弥漫于大气中，成为污染周围大气的有害成分。

停电后，反应过程基本结束。由于炉子蓄热量很大，炉内温度还足以引起化学反应，炉表面仍继续有少量一氧化碳逸出，但因为此时炉表面温度已经下降，一氧化碳燃烧更不彻底，从劳动保护的角度来说，仍应给予足够重视。

停电后经过一段时间的冷却，就可以拆除炉墙，然后逐步取出炉内各种物料。

冶炼后炉子的剖面图见图10，各层物料的分析数据示例见表26、表27。

碳化硅磨料工艺流程图见图11。

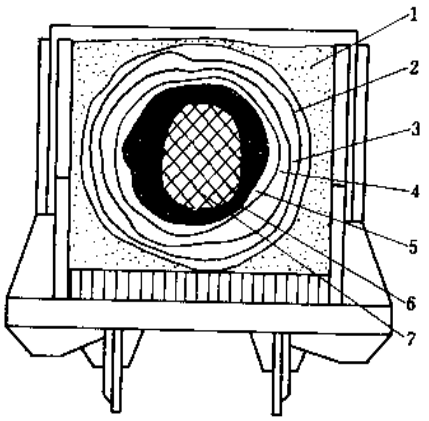



图10　冶炼后的碳化硅炉剖面示意图

1—未经反应的物料；2—氧碳化硅层；3—粘合物层；4—无定形物层；5—二级品碳化硅；6—一级品碳化硅结晶块；7—炉芯体石墨

表26　黑碳化硅炉冶炼后物层化学成分示例，%（重量）

| 料　层 | 一级品 | 二级品 | 无定形物层 | 粘合物层 | 氧碳化硅层 | 乏料层 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| SiC | 96.64 | 91.55 | 84.68 | 31.37 | 29.50 | 21.24 |
| FC | 痕迹量 | 痕迹量 | 0.35 | 3.83 | 13.60 | 21.40 |
| $Si+SiO_2$ | 2.02 | 4.45 | 12.00 | 61.70 | 54.92 | 53.25 |
| $Al_2O_3$ | 0.91 | 1.70 | 1.56 | 1.25 | 0.71 | 0.63 |
| $Fe_2O_3$ | 0.37 | 1.35 | 0.54 | 0.78 | 0.27 | 0.59 |
| CaO | 0.07 | 0.02 | 0.58 | 0.26 | 0.20 | 0.23 |
| MgO | 0.12 | 0.01 | 0.68 | 0.21 | 0.16 | 0.17 |
| NaCl | 0.33 | 0.31 | 0.05 | 0.05 | 0.15 | 1.73 |

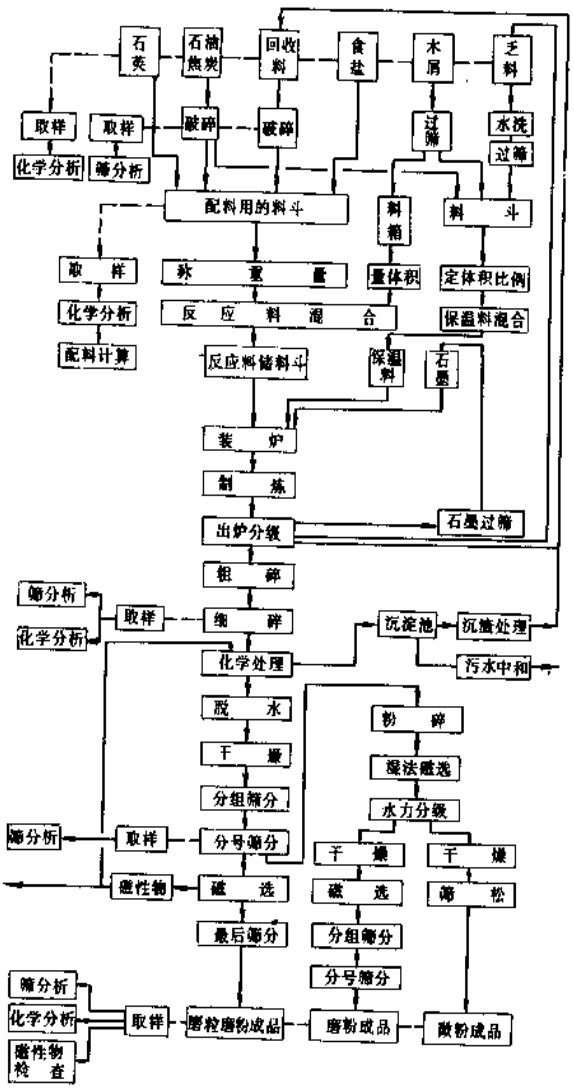



图11　碳化硅磨料工艺流程图

表27　绿碳化硅炉冶炼后物层的化学成分示例，%（重量）

| 料　层 | 一级品 | 二级品 | 无定形物层 | 粘合物层 | 氧碳化硅层 | 乏料层 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| SiC | 97.90 | 96.33 | 94.08 | 55.96 | 53.29 | 16.97 |
| FC | 痕迹量 | 痕迹量 | 1.36 | 7.09 | 2.38 | 19.43 |
| $Si+SiO_2$ | 0.66 | 2.22 | 4.17 | 35.06 | 40.02 | 46.04 |
| $Al_2O_3$ | 0.91 | 0.94 | 0.13 | 1.60 | 2.65 | 0.96 |
| $Fe_2O_3$ | 0.33 | 0.30 | 0.17 | 0.14 | 0.58 | 0.56 |
| CaO | 痕迹量 | 0.02 | 0.04 | 0.50 | 0.62 | 0.11 |
| MgO | 0.14 | 0.11 | | 0.03 | 0.15 | 0.16 |
| NaCl | 0.47 | 0.36 | 0.04 | 0.11 | 0.10 | 15.90 |

### 3.3.2.　原材料及配制原则

（1）石英砂　$SiO_2$ 的天然矿物称为石英，以石英为主要成分的粒状材料称为石英砂或硅砂。$SiO_2$ 有多种变

体，地壳上存在最多的是低温型β-石英，通常称为石英，冶炼碳化硅的石英砂即属此晶型。其常用的技术条件应符合表28和表29的规定。

表28　冶炼碳化硅用硅砂化学成分，%（重量）

| 冶炼品种 | $SiO_2$ | $R_2O_3+RO$ | 灼减 |
|---|---|---|---|
| 黑碳化硅 | 98.5～99.40 | ≤1.00 | ≤0.50 |
| 绿碳化硅 | ≥99.40 | ≤0.40 | ≤0.30 |

表29　硅砂粒度组成

| 粒度，mm | >4.0 | 4.0～3.5 | 3.5～1.0 | 1.0～0.5 | ≤0.5 |
|---|---|---|---|---|---|
| 含量，%（重量） | 0 | ≤2.0 | >85.0 | <13.0 | 0 |

（2）碳质材料　冶炼碳化硅的碳质材料主要采用石油焦炭（延迟焦），其技术条件见表30。

表30　石油焦炭技术条件

| 化学成分，% | | | 粒度组成，% | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 灰分 | 硫分 | 挥发分 | >2.0 mm | 2～1.6 mm | 1.6～1 mm | 1～0.1 mm | <0.1 mm |
| ≤1.20 | ≤1.0 | ≤12.0 | 0 | <1.5 | <25 | >55 | <20 |

石油焦炭需要的粒度由反击式破碎机或锤式破碎机破碎后，经筛分获得。

（3）辅助原料

a. 木屑　炉料中加入木屑是为了增加透气性和扩大反应区。采用硬木木屑最好，粒度粗一些为佳。

b. 食盐　炉料中加入食盐的目的是获得绿碳化硅。在冶炼炉中，食盐与铁、铝、钙、镁等金属氧化物生成挥发性氯化物排出，从而生成绿碳化硅。食盐配入量可根据炉料中杂质含量确定，即杂质愈少配入食盐愈少。加入食盐后对冶炼指标影响很大，主要副作用是减少了炉料单位容积中的有用成分；增加了电能损失；增加了炉料的热传导性，失热增大；恶化了炉料透气性。从而将使炉产量降低，产品单位电耗提高。

（4）回炉料及回收料　回炉料是指碳化硅炉得到的并可回收利用的物料，它们包括旧炉芯体、分解石墨、二级品碳化硅、无定形物、粘合物、氧碳化硅、乏料及焙烧料。回收料是指含SiC量较高的细结晶，无定形物、粘合物、氧化物、氧碳化硅以及结晶块制粒过程中在沉淀池、收尘器中收集的碳化硅细粉等。

### 3.3.3.　冶炼炉[3]

最早的碳化硅冶炼炉是艾奇逊（Achson）于1893年发明的。它是一个耐火砖砌成的长方形容器，里面装有硅砂、焦炭、食盐配成的炉料，两根碳素电极插入炉中。碳质材料炉芯装在电极之间，发电机接在电极上，大电流通过炉芯产生高温，炉芯周围炉料即进行化学反应生成碳化硅，经冷却取出产品。

现代工业碳化硅冶炼炉，都属于艾奇逊型炉。只是炉型大小不同而已。根据功率大小可分为小型（功率<1200kW）、中型（1500～2500kW）、大型（2600～5000kW）、特大型（5000kW以上）。

冶炼碳化硅的电阻炉，从结构型式上可分为固定炉和活动炉两种，此外还有U型炉和山型炉。

固定炉是采用最多的一种炉型。其特点是建在地面上不能移动，它与变压器配合有两种型式，一种是炉与变压器都固定，另一种是炉固定，变压器活动。无论哪种型式每台变压器均需配4～6台炉方能满足周转需要。活动炉是把炉子建在平板车上，根据工艺流程需要进行移动。U型炉是把炉芯布置成U字型的固定炉，适用于大功率炉。山型炉是一种露天设置的固定炉，没有端墙，也没有侧墙。从外表看来，只是一个堆或小山形的料堆，故称山型炉，这种炉便于大型化并可最大限度地降低建筑费用。

固定炉与活动炉各有所长，可根据实际情况进行选择，各自的特点见表31，冶炼炉的结构见图12。

表31　固定炉与活动炉比较

| 炉型 | 特　　点 |
|---|---|
| 固定炉固定变压器 | (1) 与活动炉相比，固定炉造价低，建设周期短<br>(2) 没有像活动炉那样的车体部分，故维修费用低<br>(3) 由于炉位固定不变，从而便于管理<br>(4) 占地面积小，不需要调车场和冷却场<br>(5) 作业环境差、温度高、粉尘大、一氧化碳中毒可能性大<br>(6) 短网较长，铜（铝）用量大，线路损耗大 |
| 固定炉活动变压器 | 与固定炉固定变压器比<br>(1) 短网距离短，铜（铝）材料费用低<br>(2) 短网上电能损耗较少<br>(3) 各炉短网长度相等。功率因效高且稳定<br>(4) 炉的切换时间长，增加了移动变压器时间<br>(5) 变压器室建筑面积大，增加了投资 |
| 活动炉 | (1) 各种作业安排在特定的炉位上，实现了各炉位作业的单一化，所以机械化程度较高，同时便于采取劳动保护、环境保护措施<br>(2) 把冶炼间高温和有毒气体与其他作业隔开，劳动条件改善<br>(3) 短网长度小，节约铜（铝）材料，节约电能<br>(4) 造价高、投资大、投资回收期长、维修、管理费用高 |

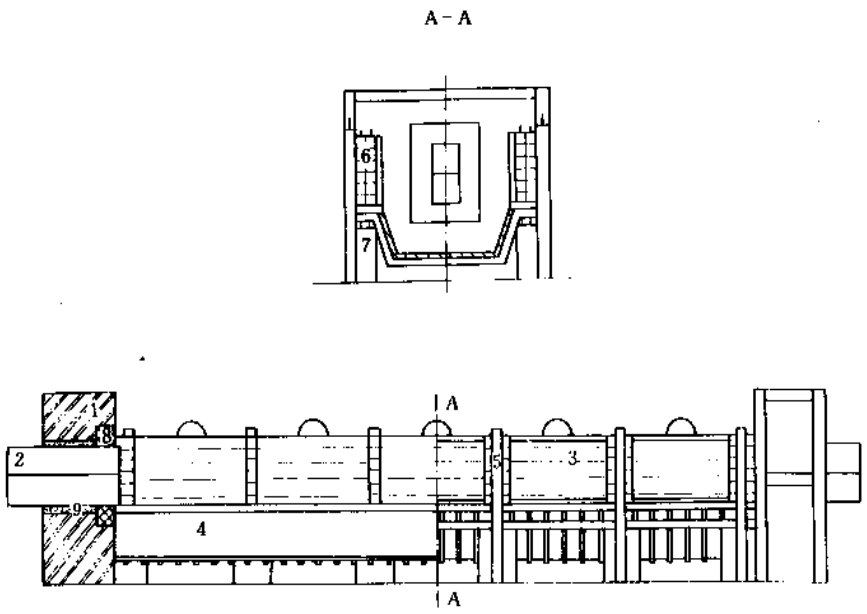



图12　碳化硅冶炼炉结构示例

1—端墙；2—电极；3—侧墙；4—炉床；5—炉柱；6—串砖；7—炉座；8—碳质砌体；9—电极保护圈

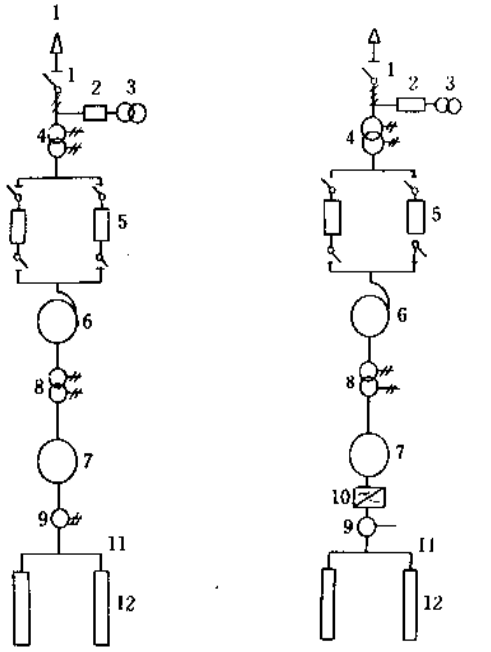



图13　碳化硅冶炼供电方式

1—高压隔离开关；2—高压熔断器；3—电压互感器；4—调变电流互感器；5—断路器；6—自耦调压变压器；7—电炉变压器；8—主变电流互感器；9—二次电流互感器；10—整流器；11—电炉短网；12—电阻炉

冶炼炉砌筑材料包括碳素制品、耐火砖、耐火泥、石墨糊、二级品碳化硅。

碳化硅冶炼供电系统由配电电阻炉变压器、整流器和电炉短网二部分组成。碳化硅冶炼供电方式一般有两种：一种是单相电阻炉变压器交流供电方式；另一种是三相电阻炉变压器带整流器直流供电方式，见图13。

碳化硅冶炼的主要消耗指标如下。

（1）耗电量指标　碳化硅理论耗电量为5415 kW·h/t，实际耗电量指标实例见表32。

表32　不同功率炉单位耗电量实例

| 炉功率，kW | 黑碳化硅结晶块<br>kW·h/t | 绿碳化硅结晶块<br>kW·h/t |
|---|---|---|
| 500 | 12000～14000 | 13000～15000 |
| 1000 | 11000～13000 | 12000～14000 |
| 1500 | 10000～12000 | 11000～12000 |
| 2000 | 9500～10000 | 10000～13000 |
| 2500 | 9000～9500 | 9500～10000 |
| 3000 | 8800～9000 | 9300～9800 |
| 3500 | 8500～8800 | 9200～9600 |
| 4000 | 8300～8600 | 9000～9500 |

（2）耗料量指标　每t碳化硅理论耗硅砂量为 $\frac{60}{40\times0.99}=1.51$t。其中60为$SiO_2$摩尔质量；40为SiC摩尔质量；0.99为硅砂$SiO_2$含量。每t碳化硅理论耗焦炭量为 $\frac{36}{40\times0.85}=1.05$t，其中36为C的3摩尔质量；

0.85 为焦炭含碳量。料耗实际指标示例见表 33。

表 33　单位料耗指标示例，kg/t 结晶块

| 冶炼品种 | 硅砂 | 石油焦炭 | 木屑 | 食盐 |
|---|---|---|---|---|
| 黑碳化硅 | 1700～2500 | 1200～1800 | 190 | |
| 绿碳化硅 | 1800～2500 | 1300～1900 | 220 | 200～400 |

### 3.4. 应　用[4,5]

(1) 磨料　绿色碳化硅具有较高的硬度，多用于磨加工光学玻璃、硬质合金、钛合金以及轴承钢的研磨抛光、高速钢刀具的刃磨等；黑碳化硅多用于切割和研磨抗张强度低的材料，如有色金属材料、灰铸铁工件、玻璃、陶瓷、石材和耐火制品等。立方碳化硅微粉磨料专用于轴承（材料 GCr15）的超精磨，特点是磨削效率、精度、光洁度都较高。

(2) 耐火材料　碳化硅具有很好的抗热震性能，因此是一种优质耐火材料。按制品的生产工艺不同，可分为再结晶碳化硅制品、高温热压制品、以氮化硅或粘土为结合剂的制品等。主要产品及用途有：高温炉窑构件、支撑件，如匣钵，衬板等，在电炉中做加热式炉底、换热器、热电偶套管等。炼铁高炉用于出铁槽、铁水包内衬、或碳化硅耐火砖等；焦化厂使用碳化硅材料衬砌炽热焦炭用流槽、砌筑炭化室炉底等。

(3) 冶金行业　除用以各种冶炼炉耐火炉衬外，还用作炼钢脱氧剂、铸铁组织改良剂等。脱氧剂黑碳化硅化学成分要求为：SiC＞90%，FC＜4%，Fe＜1%。与以焦炭、硅粉进行扩散脱氧的传统炼钢工艺相比，使用 SiC 脱氧剂具有钢质量好、劳动环境好的优点。

(4) 其他用途　碳化硅材料还广泛用作电热元件、高温半导体材料、远红外线板、避雷器阀片材料等；在化工行业，利用碳化硅的化学稳定性制作各种化工管道、阀门等；用电镀法将碳化硅微粉涂附于汽(水)轮机叶轮上，可以大大提高叶轮的耐磨性能；以碳化硅为主要原料的陶瓷体用金属支撑板衬贴后可制成有效的防弹材料，由于碳化硅具有优良的高温强度和抗氧化性能，它已成为高温非氧化物陶瓷的主要原材料。

## 4. 普通磨料的粒度、粒度组成及制粒加工[6～9]

磨料颗粒的几何形状和粒度大小，在一定程度上影响着磨粒的韧性和强度，也影响着磨加工的效率和磨削的质量，因而是磨料的重要特性指标之一。

### 4.1. 粒度划分

中国国家标准 GB 2477—83（该标准中 4#～240# 等效采用了 ISO 标准）规定，磨料粒度按颗粒尺寸的大小分为 41 个号，按照习惯，其中又分磨粒 21 个号，磨粉 6 个号，微粉 9 个号。

其中磨粒、磨粉采用检查筛来检查粒度组成。检查筛的孔径尺寸按照 GB 321—80 关于优先数系的规定，采用优先数系 R40 派生的 R40/3 系列，其公比为 $\sqrt[19]{10^3}=1.1885\approx\sqrt[4]{2}\approx1.1892$；微粉的粒度尺寸采用了 R20/3 和 R10 的复合系列，即其中 W40 (40μm) 以细的一段是派生系列 R20/3，公比是 $\sqrt[20]{10}=1.4125\approx\sqrt{2}=1.4142$；W40～W63 这一段采用的是基本系列 R10，公比为 $\sqrt[10]{10}$　1.2589。

### 4.2. 粒度组成

各粒度号磨料产品都不是单一尺寸的粒群，也不是尺寸仅在两相邻筛网孔径之间的粒群，而是跨跃几个筛号的若干粒群的集合。粒度组成以各粒群所占的重量百分数表示。对每一个粒度号都规定了最粗粒、粗粒、基本粒、混合粒和细粒等 5 个粒群的允许含量范围。图 14 以 60# 磨粒为例，用数轴来说明各粒群的尺寸范围及允许含量。

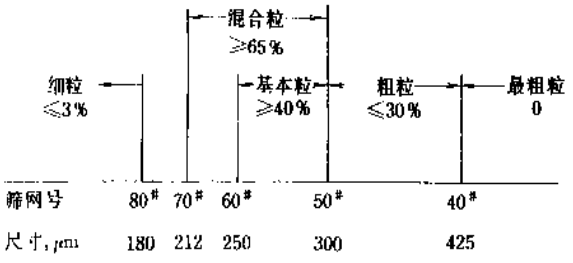



图 14　60# 磨粒粒组成要求图

### 4.3. 粒度选择原则

粒度 12# 至 16# 的使用范围是粗磨钢铸件、荒磨毛坯。

粒度 20# 至 36# 的使用范围是粗磨，钢锭锻后去毛刺，切断钢件、耐火物和石料等。

粒度 36# 至 46# 的使用范围是粗磨钢材、硬质合金和有色金属等；平磨，外圆磨，无心磨等。

粒度 60# 至 80# 的使用范围是粗磨、半精磨、精磨、外圆磨、平面磨、内圆磨、无心磨、工具磨等。

粒度 100# 至 240# 的使用范围是刀具刃磨、粗珩磨、螺纹磨、光滑平面加工等。

粒度 240# 至 W28 的使用范围是精磨、珩磨、精磨螺纹等。

粒度W20更细的使用范围是超精磨、精细研磨、镜面磨削、抛光等。

## 4.4. 磨料制粒加工的任务

普通磨料的工业生产过程大体可以分为冶炼与制粒两大工序。制粒工序则是将冶炼过程得到的块状结晶进行破碎、提纯、粒度分级，从而最终获得在化学成分、粒度组成、磁性物含量等指标上符合要求的单号磨粒。由于它是磨料制造的最后一道工序，因而对产品质量有重要影响。

### 4.4.1. 破 碎

从冶炼炉出来的刚玉、碳化硅结晶块的尺寸可达1m甚至更大，而磨料成品粒度一般是2mm以下，因此对其进行破碎是必须的。目前磨料破碎主要是依靠破碎机械，但第一级破碎由于块度太大，一般的破碎机械都难以胜任，常用某些工具或人力来进行。如刚玉砣常以电磁吸盘吊铁球击碎，碳化硅常用人力打碎，之后进入破碎机机械粉碎至磨料级。磨料行业常用的破碎工艺流程有10种。

(1) 自磨机工艺流程 将小于500mm的刚玉块，由给料机定量给入自磨机(常用规格 $\phi$4000×1200mm)，刚玉块随磨机转动升起或瀑落，自相击碎。由风路系统进行输送、分级，形成闭路系统，可直接破碎至磨料级。为了提高加工成品率，自磨机可与对辊机或带筛球磨机形成闭路作业。

(2) 颚式破碎机-辊式破碎机工艺流程 由颚式破碎机2台，对辊机3台形成五段破碎，对辊机可与筛机形成闭路作业，可将小于500mm的刚玉(碳化硅)块粉碎至磨料级。

(3) 颚式破碎机-带筛球磨机工艺流程 由两级颚式破碎机和带筛球磨机组成。带筛球磨机是周边排料，带有控制筛网的闭路系统，可以控制出料粒度，颗粒形状以等积状为主。

(4) 双齿辊式破碎机-颚式破碎机-带筛球磨机工艺流程 常用于碳化硅的大规模生产。

(5) 反击式破碎机-辊式破碎机工艺流程 由1台反击式破碎机和2台对辊机组成，适合于碳化硅生产。

(6) 反击式破碎机-湿法棒磨机工艺流程 适合碳化硅生产，湿法破碎无粉尘飞扬。

(7) 间歇式球磨机湿法粉碎工艺流程 适合于磨料微粉生产。一般进料粒度为24#～120#，粉碎5～8h，微粉级颗粒的比例可占绝大部分。

(8) 环辊磨工艺流程 环辊磨与风路系统组合，可干法连续粉碎微粉。一般进料粒度为24#～30#，通过调整分级叶片转速来调节出料粒度，产量较大，适合大规模生产。

(9) 搅拌式球磨机工艺流程 立式球磨机内带有搅拌杆，进料粒度小于2mm，可较高效率地湿法生产微粉，主机与砂浆泵可形成闭路系统。

(10) 气流磨粉碎系统工艺流程 系新型超细粉碎装备。其原理是将压缩气体从特殊设计加工的喷嘴进入研磨室，使物料流体化。物料在超音速的喷射气流中被加速，在各喷嘴交汇处汇合，自身相互碰撞，相互摩擦，达到研磨粉碎。被粉碎的产品随上升气流输送到涡轮式超细分级器，由分级器精选出所需的粒度。该系统可干法高效生产超细微粉，产品中杂质含量很低。

### 4.4.2. 提 纯

提纯(或称净化处理)的目的是减少磨料中杂质含量，保证达到化学成分和磁性物含量指标，同时提高磨料的外观质量。净化处理的方法主要有水洗、酸碱洗和磁选。

(1) 水洗 常用于黑碳化硅、粗粒度的绿碳化硅的表面净化处理(部分高档的棕刚玉磨料也采用水洗工艺)，目的是除掉石墨和灰尘。经水洗后的碳化硅砂晶莹洁亮，表面呈半金属光泽。水洗的原理在于碳化硅颗粒与石墨相比颗粒密度大、粒度粗、易被水湿润，所以沉于水底，而石墨、粉尘等在水流的作用下易于悬浮而被水冲走。水洗最方便而有效的装备是浮选柱，它是矿山选矿业的常用设备，此外还可采用一些简易设备。

(2) 酸碱洗 碱洗通常是在加热条件下用NaOH对碳化硅砂进行处理。它的目的是除去颗粒表面的游离硅、二氧化硅，也可除去一部分氧化铝。酸洗通常是在加热条件下用硫酸对碳化硅砂(也包括细粒度的白刚玉)进行处理。主要是为了除掉砂中的金属铁、氧化铁，也可除掉一部分钙、镁、铝杂质。碱洗、酸洗时发生的主要化学反应如下：

$$SiO_2+2NaOH \xrightarrow{\triangle} Na_2SiO_3+H_2O$$
$$Si+2NaOH+H_2O \xrightarrow{\triangle} Na_2SiO_3+2H_2\uparrow$$
$$Al_2O_3+2NaOH \xrightarrow{\triangle} 2NaAlO_2+H_2O$$
$$Fe+H_2SO_4 \xrightarrow{\triangle} FeSO_4+H_2\uparrow$$
$$FeO+H_2SO_4 \xrightarrow{\triangle} FeSO_4+H_2O$$
$$Fe_2O_3+Fe+3H_2SO_4 \xrightarrow{\triangle} 3FeSO_4+3H_2O$$
$$MgO+H_2SO_4 \xrightarrow{\triangle} MgSO_4+H_2O$$
$$CaO+H_2SO_4 \xrightarrow{\triangle} CaSO_4+H_2O$$
$$Al_2O_3+3H_2SO_4 \xrightarrow{\triangle} Al_2(SO_4)_3+3H_2O$$

上述反应生成的盐类均能溶解于水，在清水漂洗时排出。化学处理后，碳化硅砂颜色较浅，表面粗糙，亲水性提高。

磨料酸碱洗的常用设备是锥形桶，它上部带有溢流槽和防护罩，下部接有蒸汽管和水管，桶内有搅拌装置，做成锥形是为了便于从底部出料和避免死角。锥形桶的材料须耐酸碱，常用耐酸陶瓷、不锈钢、玻璃钢或聚氯乙烯制造；搅拌采用机械搅拌或气流搅拌，加热采用蒸汽。

适量浓度的酸碱液用空气升液器或泵来输送，酸碱洗完毕放清水冲洗直至中性。

(3) 脱水和干燥　清洗后的料浆用重力脱水（砂滤池、振动滤水筒、离心机等）或气压脱水（脱水罐），将30～50%的含水率降至15%以下，再进行干燥。干燥常采用回转干燥炉或立式干燥炉，燃料通常是煤气或重油，或采用蒸汽加热的振动流化床干燥器等。细粒度磨料可采用烘箱、搅拌式干燥箱等间歇式干燥器，以避免物料流失。

(4) 磁选　磁选的目的是去除磨料中的铁磁物质，从而减少制成砂轮后出现铁斑的可能性。磨料中的含铁磁物杂质主要来源于两个方面，一是结晶块中夹杂的，包括结晶块分级时混入的铁合金；二是机械破碎中混入的设备、介质的磨损物。对不经酸洗的磨料而言，磁选是去除铁磁物质的唯一手段，对酸洗后的磨料、磁选也是去除铁质的重要补充手段。一般磨料都要经磁选后才能达到产品标准规定的磁性物及铁合金含量。

磁选是按矿物颗粒磁性差别来进行分选的过程，如图15所示。矿物颗粒混合物通过磁选机磁场时，在磁场作用下，不同磁性的矿粒的运动途径不同，使磁性矿粒与非磁性矿粒分开。磨料是导磁率很低的物质，所以有条件采用磁选方法与磁性物质分离。

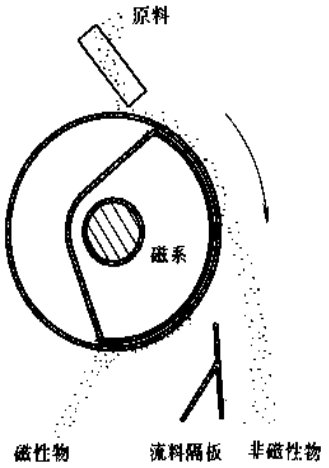



图15　磁选机工作原理示意图

一般较粗磨料（磨粒、磨粉）都采用混筒式干法磁选机，磁场强度为 $(0.127\sim1.59)\times10^6$A/m，磁源可为电磁或永磁。微粉一般采用湿法磁选。

### 4.4.3. 粒度分级

粒度分级的目的是将混合磨料分为产品标准规定的各种粒度，常用的方法是筛分法和水力分级法。

4.4.3.1.　筛分法　磨料粒度4"～240"是用筛分法完成粒度分级的，筛分法作业通常分三个阶段完成。

(1) 分组筛分　是将粉碎工序送来的混合磨料粗略地分成若干粒度级别。具体分组方法视开号粒度、计划粒度出产比例和筛分设备情况而定，一般可分为2～6组。

(2) 分号筛分　分组后的几段磨料在相应的筛机上分别筛分，以得到各种粒度号的磨料。分号筛分时，按粗细粒度筛分次序又可分为三种作业次序，由粗到细逐级筛分；由细到粗逐级筛分；混合筛分。

(3) 成品筛分　一般在分号筛分后，磨料尚难完全达到粒度组成的要求，所以还须将各粒度号磨料再分别进行一次严格的成品筛分。

筛分工序的主要设备是带有筛网的筛机。筛网采用工业用金属丝编织方孔网，将筛网固定在木质筛框或筛箱上就形成了筛面。筛分过程的实现，必须保证物料与筛面间有相对运动。实现这种要求的办法是使筛面在一定范围内做周期性运动（往复运动或振动），并且具有合适的倾角。这种运动是靠筛机完成的。筛机主要分为振动筛和摇动筛两类，振动筛是由激振装置（如旋转的不平衡重块、电磁振动器、振动电机等）驱动支承装置上的筛箱。这种筛机的优点是筛分效率高，应用粒度范围广，筛孔不易堵塞，单位处理能力大，动力消耗小，但振幅易受料流大小的影响，因而工作参数不够稳定。摇动筛是以连杆机构作为工作机构，筛面位移及运动轨迹都取决于机构设计，不因筛面载荷等因素的变化而变化，这是这种筛机的主要优点，但筛分效率低，噪声大。

4.4.3.2.　水力分级　细于63μm的磨料（微粉）已很难用筛分法生产。目前大都采用水力分级法生产。水力分级是根据物料颗粒在液体介质中沉降速度不同这一原理进行的。沉降速度理论值可按斯托克斯（Stokes）公式计算。

$$v=\frac{g\ (\delta-\Delta)}{18\mu}d^2$$

式中　$v$ ——颗粒沉降速度，cm/s；

$g$ ——重力加速度，cm/s²；

$\mu$ ——介质粘度，g·cm·s；

$\delta$ ——颗粒密度，g/cm³；

$\Delta$ ——介质密度，g/cm³；

$d$ ——颗粒直径，cm。

当物料和介质确定后，沉降速度 $v$ 仅与颗粒的大小有关，因此根据物料大小颗粒的沉降速度不同，可以进行粒度分级。

斯托克斯公式的基础是：沉降颗粒为球形；颗粒不受容器内壁干扰；不受颗粒间相互碰撞的干扰。因此在实际生产中各种磨料颗粒的实际沉降速度须乘以修正系数。

修正系数通过实验获得，在生产中因颗粒形状和料浆浓度不同还要进行调整。温度影响液体粘度，因此温度变化时，要引入温度修正系数。

水力分级常用的工艺方法有溢流法和沉降法。

(1) 溢流法 磨料微粉在分级桶中作自由沉降，桶的下部通入水并向上流动，当水流速度与粒径为 $D$ 的颗粒沉降速度相等时，这颗粒将停滞不动，而直径大于 $D$ 的颗粒将下沉，小于 $D$ 的颗粒将随水流上升至桶口溢流出去，达到不同粒径颗粒分级的目的。溢流分级筒的上部为圆柱体，下部为圆锥体，其水流速度用转子流量计控制，流量可按下式计算：

$$Q=vF$$

式中 $Q$——控制流量，$m^3/h$；

$v$——所分离颗粒在水中的实际沉降速度，m/h；

$F$——分级桶圆柱部分的截面积，$m^2$。

分级时间可按经验公式计算，或到溢流水清淡时为止。

为了保持溢流水流量稳定，应设置稳压水箱。溢流桶内投料料浆浓度不应超过 300g/L。

溢流分级根据粗细粒度分级次序和工艺布置方法可分为单桶溢流法和阶梯溢流法。

(2) 沉降法 在一个圆柱形容器内，让一定浓度的微粉料浆自由沉降，根据已确定的沉降高度和颗粒的沉降速度，其沉降时间以下式计算：

$$T=\frac{H}{v}$$

式中 $T$——沉降时间，s；

$H$——沉降高度，cm；

$v$——沉降速度，cm/s。

根据各粒度微粉的沉降时间，将上下两层料浆分开，就可实现所要求的粒度分离，这就是沉降法的基本原理。

沉降法分级根据粗细粒度分级的次序和工艺布置方法可分为单桶沉降法和阶梯沉降法。沉降法适合于 3.5μm 以细的微粉分级。

微粉的粒度分段可采用水力旋流器，能提高生产效率。

### 4.5. 改性处理

磨料可采用化学或物理的方法进行处理，以提高其性能。

(1) 整形处理 目的是改善磨料颗粒形状，增加等积状颗粒的比重，提高磨料的堆积密度、韧性和机械强度。常用的设备有轮碾机、离心机和笼式磨机，也可用气流喷射的办法消除磨粒中隐裂纹来改善颗粒形状。

(2) 按不同粒度组成、化学成分、颗粒形状等分列牌号 根据使用对象不同，对磨料的各种性能，如粒度组成、化学成分、颗粒形状等进行更细的分档，分列成多种牌号，使磨料性能利用充分，减少不必要的浪费，提高总体的经济效益。这种方法在工业发达国家已充分推行，中国在这方面尚有欠缺。

(3) 煅烧处理 刚玉磨料煅烧处理可以多方面改善性能，如消除因急冷所造成的内应力，弥补晶界面上的微裂纹，消除刚玉的反常膨胀，提高铁合金杂质的磁化系数有利于磁选作业，并大幅度地提高磨粒的抗破碎性。

(4) 表面浸蚀处理 如酸碱洗可以使磨粒表面粗糙，提高了化学活性，有助于提高与结合剂的结合力。

(5) 表面涂附处理 目的是增强磨料对结合剂的结合能力，提高磨具制品的强度。其方法是用热固型树脂在磨粒表面涂附一层金属氧化物，如 $Fe_2O_3$、$TiO_2$、$Zr_2O_3$ 等。

(6) 表面硬化处理 这是由陶瓷工业的化学硬化工艺转化到磨料行业的。化学硬化方法是将磨料用磷酸或铬酸浸渍处理，再在 700～1200℃的温度下热处理。这种方法可以提高磨料的硬度、强度。

## 5. 普通磨料生产的环境与能耗问题

### 5.1. 环境问题

普通磨料特别是碳化硅在冶炼过程中将产生多种有害气体，主要有一氧化碳 (CO)、二氧化硫 ($SO_2$)、甲硫醇 ($CH_3SH$) 等。

碳化硅和刚玉在制粒加工过程中将产生高浓度的粉尘，这些粉尘中 5μm 以细的粒子占绝大多数，对生产者健康危害很大。

普通磨料净化处理将产生大量的废水，其中有害物质主要是酸、碱及悬浮物。

粉尘的治理方法主要是密闭和利用排尘设备进行除尘，并尽可能地采用湿法加工，废水治理采用沉淀和中和，常用的中和方法为石灰石中和法和石灰乳中和法，烟气处理的方法是设置冶炼炉炉气收集装置，把经过除尘、净化处理后的炉气从烟囱中排放出去。

### 5.2. 能耗问题[10~14]

刚玉冶炼电耗 2000～3000kW·h/t，碳化硅冶炼电耗 8000～15000kW·h/t，因此普通磨料的生产过程能耗是相当高的。

普通磨料冶炼的节能措施主要有：采用杂质含量低的优质原材料；采用连续生产、热损失小的炉型，如刚玉冶炼的倾倒炉、流放炉等；采用大功率的冶炼炉；设计合理的电炉结构，采用计算机控制冶炼过程的电气参数，减少人为因素带来的不良影响。

## 6. 产品标准[15~19]

普通磨料的质量标准主要有：日本的 JIS R 6111—1987 人造磨料，JIS R 6001—1987 磨料的粒度，前苏联的 ГОСТ 26327—1984 碳化硅磨料，德国的 DIN 69101T1 -1985 制造固结磨具和去毛刺工艺所用松散料的刚玉和碳化硅磨料 标记 粒度组成等。工业发达国家的磨料根据使用要求不同分类很细，一般都是根据用户需要由生产企业自行确定质量标准，所以以国家标准的形式明确规定产品质量标准的内容较少。中国国家标准对各种主要磨料产品的质量要求有具体的规定，主要为：GB 2476 83 磨料代号，GB 2477 83 磨料粒度及其组成，GB 2478—83 棕刚玉技术条件，GB 2479—83 白刚玉技术条件，GB 2480—83 碳化硅技术条件，GB 5996—86 铬刚玉技术条件，GB 5997—86 微晶刚玉技术条件，GB 7145 86 磨料磁性物含量，GB 10174 88 单晶刚玉技术条件等。以上标准规定了各种磨料的主要性能指标如化学成分、颗粒密度、粒度组成、铁合金粒和磁性物含量，国家标准也相应的规定这些指标的检测方法。对一些与使用有关，但在产品质量标准中未明确规定的指标如堆积密度、亲水性、pH 值等，国家标准也规定了相应的检测方法。

## 7. 超硬磨料简介[20~22]

### 7.1. 品 种

超硬磨料的品种见表 34。

表 34 取自中国国家标准 GB 6405—86 人造金刚石和立方氮化硼品种。该标准是在分析工业先进国家超硬材料品种发展情况的基础上，参考其分类和标志方法，采用按用途划分品种和命名的原则制订的。

### 7.2. 人造金刚石

#### 7.2.1. 通 性

金刚石的通性参见*碳 2. 金刚石*。

#### 7.2.2. 生产方法

合成金刚石，实质上就是要创造一定条件，使非金刚石结构碳转变为金刚石结构碳。

金刚石合成方法分类见图 16。其中亚稳态法是金刚石合成中的一种特殊方法，又包括几种方法，详见图 17。

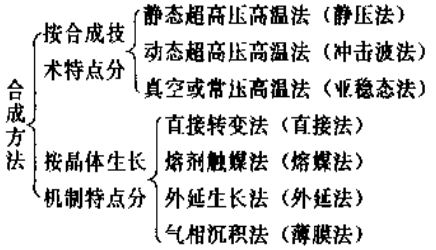



图 16 合成方法

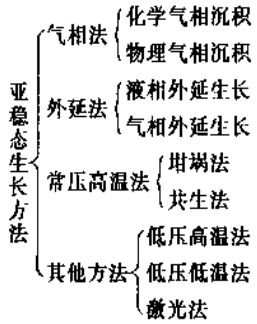



图 17 亚稳态方法

表 34 超硬磨料的品种

| 品种系列 | 品种代号 | 粒度 | | 用途 |
|---|---|---|---|---|
| | | 窄范围 | 宽范围 | |
| 人造金刚石 | RVD | 60/70~325/400 | 60/80~270/400 | 树脂、陶瓷结合剂磨具或研磨 |
| | MBD | 50/60~325/400 | 60/80~270/400 | 金属结合剂磨具、电镀制品、钻探工具、研磨等 |
| | SCD | 60/70~325/400 | 60/80~270/400 | 钢或钢和硬质合金组合件等 |
| | SMD | 16/18~60/70 | 16/20~60/80 | 锯切、钻探和修正工具等 |
| | DMD | 16/18~40/45 | 16/20~40/50 | 修正工具和其他单粒工具等 |
| 立方氮化硼 | CBN | 20/25~325/400 | 20/30~270/400 | 树脂、陶瓷、金属结合剂磨具等 |

静压法又分为静压触媒法和静压直接转变法，各种合成方法的技术特点见表35。

表35 各类金刚石合成方法的技术特点

| 合成方法 | 压力，Pa | 温度，K | 金刚石生长范围 |
|---|---|---|---|
| 静压触媒法 | $5\sim10\times10^9$ | 1273～2273 | 微米至毫米级 |
| 静压直接转变法 | $>12.5\times10^9$ | >2973 | 微米级 |
| 冲击波法 | $2\sim4\times10^{10}$ | 2273～4273 | 10nm |
| 常压高温法 | $10^5$ 以上 | 1873～2273 | 微米级至亚毫米级 |
| 低压高温法 | $<10^5$ | 1273～1773 | 纳米级 |
| 低压低温法 | $<10^5$ | | 纳米级 |

7.2.2.1. 静压触媒法

(1) 原材料

a. 传压介质 常用叶蜡石，它是一种粘土矿物，分子式为 $Al_2(Si_4O_{10})(OH)_2$，化学成分写成 $Al_2O_3\cdot4SiO_2\cdot H_2O$。由于叶蜡石具有优良的传压性和机械加工性，同时又是良好的保温隔热和绝缘材料，被在近代高压技术中得到广泛应用。实践证明，不同产地或同一产地不同部位采掘出来的叶蜡石，其性能差异相当大。当叶蜡石作为高压下的传压介质时，性能差异会引起高压腔体内压力有较大的波动，所以在选用叶蜡石时，应充分重视原材料的纯度及稳定性。

b. 碳素材料 静态高温高压合成金刚石的过程中，碳素材料即石墨（又称碳片），其典型产品的实测性能数据见表36。

表36 中国T64P与法国EG34D石墨性能实测数据

| 质量指标 | T64P | EG34D |
|---|---|---|
| 灰分，% | 0.001～0.025 | 0.016～0.027 |
| 气孔率，% | 24～32 | 27.3～28.6 |
| 石墨化度，% | 82～93 | 87～89 |

石墨是转变成金刚石的碳源和高温发热体。所以工业生产中广泛地应用石墨作为合成金刚石的原材料，使石墨成为影响人造金刚石质量和产量的重要因素之一。

c. 触媒材料 在超高压高温条件下，凡是能促使石墨向金刚石转变，并能降低合成金刚石的压力和温度的金属或合金材料均称为触媒。无触媒条件下合成金刚石，约需12GPa的高压和2700℃的高温，而在有触媒参与的条件下，合成金刚石则只需5.5～6GPa的高压和1300～1500℃的高温，而且对金刚石晶体的形态、色泽以及其他物理性能都有很大的影响。触媒选择的理论依据是：晶体结构与金刚石晶体结构相似，点阵常数与金刚石接近，以及具有吸引石墨晶体层平面上的自由电子的能力。选择触媒的原则是：结构对应原则；定向成键原则；低熔点原则。触媒的物质种类见表37。

表37 可作金刚石合成触媒的物质

| 类 别 | 组成特征 | 例 |
|---|---|---|
| 第一类：单元素 | 过渡元素及其邻近元素 | Fe、Co、Ni、Pt、Cr、Mn、Ta等 |
| 第二类：合金 | 由第一类所构成的二、三元合金 | Ni-Mn、Ni-Mn-Fe、Ni-Mn-Co、Ni-Mn-Cu等 |
| 第三类：协同触媒 | 由两种以上单独不起触媒作用的元素组合起来或由金属化合物(或合金)加上一种单元素组成 | Nb-Cu、Mo-Mg、Cu-Cr、Cu-Ti、NbC-Cu等 |

(2) 设备 静态超高压是硬质合金容器对传压介质施加机械压力而产生的，按容器的结构特点，大致可分为活塞-圆筒式容器、对顶压砧式容器、对顶压砧-压缸式容器、多压砧式容器和滑块型多压砧式容器，其中有些类型的容器可以用内热法产生高温。容器中的压力是采用压力-负荷标定法，即利用一些物质在超高压下，电阻、体积、晶格常数和荧光光谱峰值变化进行间接测定，高温一般采用温差热电偶来标定，也可用金属熔点和热噪声等方法进行标定。静压法采用超高压高温设备，压缩传压介质可产生3～8GPa（采取特殊手段可超过10GPa），并利用交流（或直流）电流通过发热体，以直接（或间接）的方法对合成腔加热而产生1000～2000℃的高温。静压法的特点是：能较长时间地保持稳定的超高压高温条件，而且易于控制，但制造超高压高温设备的技术要求较高，硬质合金、钢材等材料消耗也较大。

(3) 合成块的组装

a. 组装原则 应提供一个有利于金刚石均匀生长而且压力稳定的温度场。同时，组装结构是否合理，对温度的分布均匀性尤其重要。在一般合成工艺中，大都采用片状叠装的方法，但若组装结构不合理，高压腔内的温度分布将表现出明显的不均匀。另外，要提高顶锤寿命，稳定合成工艺，通电钢环或不通电钢环要通入冷却水，这样必然会影响高压腔体的外围温度，导致沿轴向两端温度低于中间，沿径向的外围温度低于内部。通过改变组装方式，如缩小合成棒轴向和径向即高度与直径的比值，可缩小径向温差，同样，合理改变组装形式也有利于缩小轴向温差。

b. 组装方式 人造金刚石合成块由叶蜡石立方块、

触媒合金片或触媒合金粉、炭片或炭粉、导电堵头等组成，组装合成块的方式可分为两种：(a) 片状叠装。石墨与触媒加工成片状，然后在叶蜡石块的孔上按一定方式交替叠装，石墨和触媒的数目、规格尺寸和总高度取决于合成工艺以及合成腔体的大小。(b) 粉状组装。石墨与触媒加工成粉末状，制成预压棒，然后进行组装。

(4) 合成　组装完毕的合成块在超高压设备上按工艺规定的参数（升温升压曲线）进行合成。静态超高压高温装置基本上由油压机、高压模具、加热系统和测试控制系统等组成。

(5) 金刚石的提选处理　金刚石的处理包括提纯、分选、检测三大工序。其中，提纯是清除合成试料中未反应的石墨及混杂在试料中的触媒金属、叶蜡石等杂质，从而获得纯净的金刚石；分选则是将提纯后的金刚石进行整形、筛分、选形，以便划分出不同粒度和质量的金刚石；检测是对不同质量的金刚石按国家标准进行确切的质量标定，以便获得不同规格的正式产品。

石墨等碳素材料经高温高压合成后，大致有 30%左右能转变成金刚石，而 70%左右的碳素未能转变，这部分石墨一般都与金刚石及金属牢固地粘在一起，要清除其中的石墨有两条途径，其一是将合成试料选用硝酸浸湿后，加入大量硫酸，使石墨松散与金属分离，而后用水洗清除绝大部分石墨；其二是先将合成试料用电解或用硝酸浸泡，或用水煮，除去当中的金属后，再用摇床分离金刚石和石墨。残存的叶蜡石可用氢氧化钠溶解。

人造金刚石分选一般包括筛分和选形两部分内容。筛分是将提纯后的金刚石混合粒按产品标准规定的要求进行粒度尺寸分级的过程。根据金刚石颗粒尺寸大小不同，可将其分为磨粒和微粉两大类，磨粒分级采用筛分法，微粉采用水力分级。分级后的金刚石料中，含有各种形状的金刚石，一般说来，不同外形的金刚石颗粒，其质量是不相同的。完整晶形和等积形颗粒金刚石的质量总是高于非等积状颗粒。因此，选形实际上就是将金刚石分选成质量高、低不同的产品。选形的设备主要为选形机，它是利用振动和磨擦的作用以及两者间的相互作用和影响，而达到按颗粒形状不同而将金刚石颗粒分离的目的。

金刚石的检测主要是按产品标准规定或用户要求的质量指标，以规定的检测方法判别金刚石的质量。主要内容包括粒度组成、抗压强度、堆积密度等。

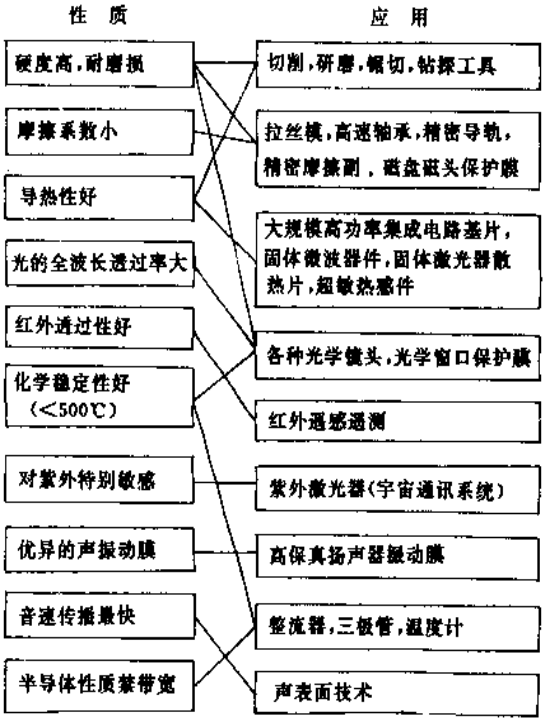
7.2.2.2.　其他合成方法　参见碳　2. 金刚石。

### 7.2.3.　主要用途

金刚石的性质与应用的关系见表 38。

金刚石的工业用途见表 39。

表 38　金刚石的性质与应用的关系




## 7.3.　立方氮化硼

### 7.3.1.　性　质

迄今为止，立方氮化硼晶体尚未在自然界发现，它是继人造金刚石之后，借助超高温高压技术发展起来的一种新型超硬材料。

表 39　金刚石的工业用途

| 金刚石规格 | 制成工具 | 应　　用 |
|---|---|---|
| 大颗粒 | 地质钻头 | 地质勘探、打爆破眼、开凿油井、气井 |
| | 车刀 | 精密加工不锈钢、非铁金属等，汽车、航空精密机械工业用零件及塑料、陶瓷等非金属材料的加工等 |
| | 修整工具 | 修整砂轮工作表面，赋予工作精度和特定形状 |
| | 拉丝模 | 拉制各种金属丝 |
| | 仪表测头 | 硬度计压头、表面测量仪测头、自动测量用探头 |
| | 电子器件 | 半导体金刚石高温晶体管、电阻温度计，导热金刚石做微波或激光器件散热片 |
| | 其他用途 | 玻璃刀、高保真唱针 |

续表

| 金刚石规格 | 制成工具 | 应　　用 |
|---|---|---|
| 细颗粒 | 砂轮 | 磨硬质合金，磨削其他硬脆难加工材料 |
| | 锯片 | 切割石材、混凝土、陶瓷、宝石、光学玻璃、半导体材料等 |
| | 磨头 | 难加工材料的内圆磨削、牙医工具等 |
| | 珩磨油石 | 加工汽车、飞机发动机汽缸等 |
| | 砂带 | 硬质材料的型面加工等 |
| | 微粉、研磨膏 | 抛光或研磨硬质合金模、光学玻璃、宝石、轴承、镍制耐磨表面等 |
| | 修整滚轮 | 对普通砂轮进行成型修整 |
| | 什锦锉 | 修磨难加工材料的各种不规则型面 |
| | 其他 | 掏料刀、扩孔器、网状研磨片等 |

氮化硼的化学式是BN，其化学组成：B为43.6%，N为56.4%。氮化硼有六方石墨型、立方闪锌矿型及六方纤锌矿型三种晶体结构。在通常条件下稳定相为类石墨结构，而类金刚石结构的闪锌矿及纤锌矿结构系高压密集相。立方氮化硼与金刚石的某些物理、机械性能比较见表40。

**表40　立方氮化硼、金刚石的某些物理、机械性能比较**

| 指　　标 | 立方氮化硼 | 金刚石 |
|---|---|---|
| 结构 | 立方体 | 立方体 |
| 晶格常数，nm | 0.36165 | 0.35675 |
| 最小原子间距，nm | 0.156 | 0.154 |
| 理论密度（X射线照相法）$g/cm^3$ | 3.48 | 3.51 |
| 实际密度，$g/cm^3$ | 3.44～3.49 | 3.49～3.54 |
| 耐热性，℃ | 1200 | 850 |
| 显微硬度，$kg/mm^2$ | 9250 | 10000 |
| 进入单位晶格的原子数量 | 18 | 18 |
| 直接属于单位晶格的原子数量 | 8 | 8 |
| $1cm^3$内的原子数量 | $1.69\times10^{23}$ | $1.76\times10^{23}$ |
| 用粒度10/7粉末研磨刚玉的磨削能力 | 0.8 | 3.2 |

立方氮化硼的主要特点：

(1) 硬度仅低于金刚石，而高于其他已知材料；

(2) 良好的热稳定性，立方氮化硼可以承受1200℃以上的高温，远高于金刚石。

(3) 高的化学惰性，硼、氮元素较稳定，不易与铁反应；而金刚石和碳化硅由于钢对碳的亲合力大，因而磨削时容易粘屑，导致磨削效果变劣，因而不适合磨钢材；刚玉是磨削钢材有实用意义的磨料，但硬度较低，与合金钢中常含的碳化钨、碳化钒相比硬度差不多；综合立方氮化硼的特点，应该是加工钢材的好磨料，但是，立方氮化硼价格昂贵，不可能全部取代刚玉，而是在各自不同的领域发挥作用。目前，立方氮化硼主要适宜于高速钢、工具钢、模具钢、轴承钢、不锈钢、镍与钴基合金及冷硬铸铁的磨加工。

### 7.3.2. 制造过程

合成立方氮化硼成功的方法主要可分为静压法及爆炸法。其中静压法又可分为静压触媒法及静压直接转变法。静压触媒法是生产立方氮化硼的主要方法。该法是在能保持压力5～10GPa和温度1000～2000℃的装置上，在触媒的作用下，使六方氮化硼转变为立方氮化硼。借液压机加压产生高压，利用石墨或金属加热体产生高温。

静压触媒法制造立方氮化硼的工艺过程如下：

触　媒
六方氮化硼 → 混配料 → 压型 → 组装 → 合成 → 提纯 → 分级 → 检查 → 成品

### 7.3.3. 应　用

立方氮化硼可用于制造树脂、陶瓷、金属结合剂砂轮及油石、电镀砂轮、柔性砂轮、组合砂轮、砂布、研磨膏等。与金刚石适于加工硬而脆的非金属材料（例如玻璃、陶瓷、石料、硬质合金）不同，立方氮化硼适于加工硬而韧或粘性大的金属材料，特别是铁基材料。

立方氮化硼最有效的使用范围是：

(1) 含钨、含钨钼和其他高速钢，特别是钒合金钢、钴合金钢等特种高速钢刀具的刃磨和精磨。

(2) 由耐热不锈钢和高硬度（洛氏硬度HRC 55以上）的合金结构钢制成的精密零件的精磨和终磨。这些零件用普通磨具磨削时因磨具消耗或磨钝过快，而不能获得高的精度。

(3) 对局部热应力和热冲击敏感的各种材料（如铁磁体、铁淦氧）零件的磨削。

(4) 大型精密工件（机床导轨、高精度机床的丝杠）的精磨和终磨。这些工件往往由于磨削温度高而引起较大的热变形，从而未能获得高的精度。

(5) 在自动或半自动机床上大批量生产的工件（仪表和微型轴承的零件）。

采用立方氮化硼砂轮磨削的主要优点是：

(1) 立方氮化硼砂轮对于黑色金属，特别是硬度高、韧性大、高温强度高、热导率低的材料具有良好的磨削性能，解决了硬而韧的难磨材料的加工问题。

(2) 砂轮磨削锋利，耐磨性能好，单位磨损量极小，磨削钢材的磨削比约为 4000：10000，是普通磨料高速砂轮的 150～200 倍。

(3) 同一砂轮可以磨削不同材料、不同规格的工件，不必更换砂轮，机床参数、加工条件不必经常变更，且砂轮寿命长，特适用于多品种、中、小批量生产和 CNC（数控）、FMS（柔性制造系统）、CIM（计算机集成制造）以及 FA（工厂自动化）时使用。

(4) 加工表面质量得到提高，一般无裂纹、不易烧伤，并可获得残余应力，显著提高工件疲劳强度，通常被磨工件的耐用度能提高 30～50%。

(5) 立方氮化硼砂轮磨削容易保持尺寸精度的控制，更重要的是其导热性比刚玉大得多，因而能将磨削热迅速导出，减少工件热变形。

(6) 立方氮化硼砂轮虽然初始成本高，但因磨损小、寿命长、效率高，分摊到每个工件的成本费反而比普通砂轮低。

立方氮化硼刀具是一种高效、高精、并具有明显经济效益的新型工具，对 HRC 45～68 硬度值的各类钢件或冷硬铸铁可以高效率地进行车削和铣削。

## 参考文献


[1] 刘鹏生、雷力生、严文浩、王文经等编著，《磨具选择与使用》(增订本)，第二版，67～68 页，机械工业出版社，北京，1985 年。

[2] 吕顺川、梁德康，磨料磨具与磨削，(3)，36～37 (1985)。

[3] 张念东，磨料磨具与磨削，(5)，1～7 (1984)。

[4] 陈有光、胡在篁，磨料磨具与磨削，(4)，18～19 (1985)。

[5] 陈玉顺、肖俊明，磨料磨具与磨削，(2)，39 (1994)。

[6] 郑水林编著，《超细粉碎原理、工艺设备及应用》，216～220 页，中国建材工业出版社，北京，1993 年。

[7] 郭载闳主编，《砂轮厂机械设备》，9～95 页，华中理工大学出版社，武汉，1991 年。

[8] 陆城，磨料磨具与磨削，(1)，27～29 (1982)。

[9] 秦敬，磨料磨具与磨削，(6)，27 (1986)。

[10] 王进先、黄今吾、赵显章，磨料磨具与磨削，(4)，1～6 (1982)。

[11] 唐跃振，磨料磨具与磨削，(4)，7～11 (1982)。

[12] 张润宣，磨料磨具与磨削，(6)，7～11 (1984)。

[13] 张念东，磨料磨具与磨削，(1)，26～30 (1993)。

[14] 李志宏、余改元、刘新罗等，磨料磨具与磨削，(6)，27～30 (1991)。

[15] GB 2482　86.

[16] GB 3602～3605—83.

[17] ISO 8486—1986.

[18] ISO 9136　1989.

[19] ISO 9137　1990.

[20] 李达明、刘光照，磨料磨具与磨削，(5)，7～13 (1984)。

[21] 陶知耻、戚立昌，磨料磨具与磨削，(5)，41～45 (1994)。

[22] 王光祖，磨料磨具与磨削，(2)，43～47 (1991)。


## 基本参考文献


1. 中国磨料磨具工业公司，《磨料磨具技术手册》，兵器工业出版社，北京，1993 年。
2. 徐为瑜著，《普通磨料概论》，河南教育出版社，郑州，1989 年。
3. 张念东编，《碳化硅磨料工艺学》，机械工业出版社，北京，1982 年。
4. 谢友赞、刘槐清、赵纯能、王子荣编，《金刚石理论与合成技术》，湖南科学技术出版社，长沙，1993 年。
5. 孙斯衡编著，《刚玉制造》，机械工业部机床工具局，1983 年（内部资料）。
6. 余森编著，《碳化硅制造》(修订版)，机械工业部机床工具局，1988 年（内部资料）。
7. 余森、刘玉瑛编，《磨料制粒工艺学》(中级本)，国家机械委机床工具工业局，中国磨料磨具工业公司，1987 年（内部资料）。
8. 李植华、郭永存、卢飞雄编著，《金刚石制造》，机械工业部机床工具工业局，1983 年（内部资料）。

muju
# 模　具　Moulds

戴吉亮　华东理工大学


**1.　原型的制作** …… 960
1.1.　SL 技术的工作原理 …… 960
1.2.　SLA 系统的组成 …… 960
1.3.　SL 技术光照聚合材料 …… 961
**2.　塑料注射成型模具** …… 961
2.1.　概述 …… 961
2.2.　基本结构 …… 962
2.3.　CAE/CAD/CAM 的工作内容 …… 963
2.4.　CAD 的工作流程 …… 964
2.5.　注射模具的数控加工 …… 964
2.5.1.　数控原理简介 …… 964
2.5.2.　手工编程和自动编程 …… 964
2.5.3.　CAD/CAM 集成系统 …… 964
2.5.4.　数控加工过程的计算机模拟 …… 965
2.5.5.　CAD/CAE/CAM 技术现状与展望 …… 965
2.6.　无流道模具 …… 965
2.6.1.　热流道模具 …… 965
2.6.2.　其他 …… 966
2.7.　低发泡塑料注射成型模具 …… 966
2.7.1.　成型方法 …… 966
2.7.2.　模具设计 …… 968
**3.　塑料压制成型模具** …… 968
3.1.　压制模结构的基本形式 …… 968
3.1.1.　敞开式压制模 …… 969
3.1.2.　封闭式压制模 …… 969
3.1.3.　半封闭式压制模 …… 969
3.2.　压制模结构示例 …… 970
3.2.1.　移动式压制模 …… 970
3.2.2.　固定式压制模 …… 971
3.3.　泡沫塑料压制成型模具 …… 971
3.4.　其他压制成型模具 …… 971
**4.　塑料压铸成型模具** …… 972
4.1.　压铸模结构的基本形式 …… 972
4.2.　压铸模结构示例 …… 973
**5.　热塑性塑料挤出成型模具** …… 973
5.1.　概述 …… 973
5.2.　管材挤出成型机头 …… 974
5.3.　吹塑薄膜机头 …… 974
5.4.　板材及片材挤出成型机头 …… 976
5.5.　异型材和其他挤出成型机头 …… 978
**6.　塑料中空成型模具** …… 979
**7.　塑料真空成型和压缩空气成型模具** …… 980
7.1.　真空成型模具 …… 980
7.2.　压缩空气成型模具 …… 981
**8.　塑料模具用钢的选择** …… 981
**9.　橡胶制品成型模具** …… 982
**10.　陶瓷制品成型模具** …… 983
10.1.　石膏模 …… 983
10.2.　新型多孔模具 …… 984
10.3.　其他模具 …… 985
**11.　玻璃制品成形模具** …… 985
**参考文献** …… 987


模具是在成批或大量生产时，将各种材料成型为不同形状和尺寸的产品所需要的工具。例如，成型金属材料的模具有冷冲模、拉伸模、压铸模、锻模、失蜡浇铸模、粉末冶金模等；成型高分子材料的模具有塑料成型模具、橡胶成形模具等；成型无机材料的模具则有陶瓷(含耐火材料)和玻璃成形模等。本条目主要阐述有机和无机材料有关的成型模具。

近几十年来，塑料、橡胶、陶瓷、玻璃等有机和无机材料都获得飞速的发展，特别是塑料，1950 年产量不过 1.50Mt[1]，1992 年产量已达 99.9Mt[2]，其发展速度已远远超过了三大基础材料：钢铁、水泥和木材，这是很值得注意的。而产品要发展，模具是关键。

要获得一副质优价廉的模具必须有：(1) 准确可靠的原型或图纸；(2) 优秀方案所诞生的模具设计图纸；

(3) 先进合理的制造技术。

## 1. 原型的制作

产品图纸在设计完成后，定型前，需要制作样品作安装和其他测试，然后进行必要的修改；这种修改在新产品试制时会几经反复，然后定型，作为修改产品图纸的依据。模具设计与制造的关键是成型零件，即型腔与型芯，特别是型腔；经常采用的加工方法有仿形铣、电火花加工及数控加工等。为了缩短周期，现已采用许多快速制模法，如喷涂法制模，以及采用陶瓷型铸造铍铜模具、低熔点合金模具等，这些都要求有一个准确而有效的样品。准确而有效的样品即是修改后定型的样品，是谓原型。

在没有模具的条件下，原型通常采用手工拼粘、人工雕刻和机械加工等各种方法制作，费时费力，一般约需几周到几个月，且制作的样品与要求的精度相去甚远。因此，用户和模具制造者都以各种方式探索经济、快速、准确的方法制作原型，例如，用石膏、木材、有机玻璃、塑料、铝合金等材料制作；这些材料的加工和修改都比较容易，适宜于制作原型。

但先进的方法是80年代后期美国3D Systems公司开发的激光立体造型技术（stereo lithography，简称SL）[3]，其原理是：把试验用产品原型图纸或实样（经过激光光束扫描）输入计算机，通过计算机的控制，使激光束依CAD（计算机辅助设计）系统所建立的立体图形而移动，当激光束与光敏液体树脂接触后，使液体树脂固化成型，于是通过一层一层的固化而产生完整的实体原型。

### 1.1. SL技术的工作原理[4]

SL技术的工作原理是SLA（stereo lithography apparatus）的控制计算机首先把CAD的立体模型数据转化成一系列很薄的横截面；而由激光机产生的0.38mm的激光光束射击液体光敏树脂表面时，会立即产生一层厚约0.12～0.75mm的硬化层，如此，激光光束依照剖面形状往复扫描，直到升降台上之模型达到程序设计的工作量，即完成第一层的加工。由于激光束狭小而集中的特性，保证了所成剖面形状的精确度。在完成第一层加工后，载着半制成品的升降台便会慢慢下降，让液体树脂覆盖在刚硬化的第一层切面上。SLA系统设有再涂系统（recoating system）及整平系统（leveling system）以确保每层切面的厚度均受计算机控制。在调整好液体树脂的厚度后，计算机便开始以同样方法加工第二层剖面，该层剖面牢牢粘在下面的剖面上，依此一层层地进行直至整个模型完成。

此模型是从下往上加工，当激光加工过程结束后，升降系统即把立体原型抬出液体表面；从升降台上把原型取出，再将零件表面的液体冲洗干净，便可放进特设的紫外光烘干设备作最后的烘干。烘干后的成品可接着进行砂磨、电镀、上漆、染色或用来作金属铸造的母样。一般模型约需4～12h即可完成。SLA加工时不需操作人员，即能按CAD的设计图形自动加工出来；其装置参见图1。

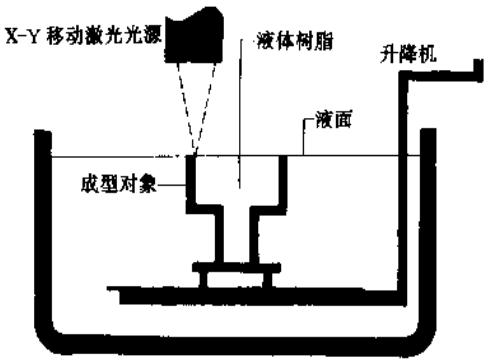



图1 stereo lithography 装置示意图

### 1.2. SLA系统的组成[5]

整套SLA系统是由三部分组成，分别是SLA本机、分层计算机及后处理设备（烘干设备）。

第一部分是SLA本机，内有一个36.37L的树脂槽，槽内有一个升降平台，用以放置加工的原型或模型，在该机的上方是一个20MW的氦-镉（He-Cd）激光系统。

第二部分是分层计算机（slice computer），它把CAD系统设计出来的模型或原型数据分成一系列的薄片（截面），截面厚度约为0.12～0.50mm，使用时可根据需要设置截面的厚度（且一种零件可设置多种不同的截面厚度）并转变成程序码，用来驱动激光光束，此分层软件也可在其他的计算机上完成。

第三部分是紫外光后处理设备（post curing apparatus，简称PCA）又称烘干设备，对激光成型的零件作最后的固化处理，固化处理所需时间依据零件的形状和尺

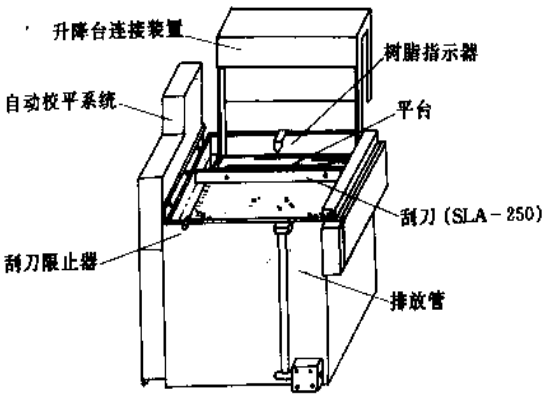



图2 整平系统

寸大小而有所不同，一般约需 30min 左右。此外，3D Systems 公司还专门开发了一套刮平液体表面的整平系统（图 2），作为 SLA-250 及 SLA-500 的配套系统同时使用。该系统的主要部分为一把横架在容器槽上的刮平刀，当计算机完成一层扫描之后，升降平台便会下降，让液体树脂覆盖上，此时刮平刀便会把液体表面刮平，但刀的速度及刀与成品之间的间隙必须严格控制，否则，会把成品破坏，或达不到预期的结果。

SLA 系统的加工精度可达±0.2%以内，如零件较大，由两件拼接，其总公差也不超过±0.5%，在层厚 0.127mm（0.005in）时，光洁度可达▽8 左右，而系统允许的层厚最薄可至 0.05mm。

### 1.3. SL 技术光照聚合材料[6]

瑞士 Ciba-Geigy 公司专门配合 3D Systems 公司提供各种优质的光照聚合材料，如乙烯基树脂、丙烯酸系树脂等。可供 SLA 系统使用的聚合材料已达十余种，下面重点介绍两种光照聚合材料的性能：

（1）XB 5081-1 环氧树脂　XB 5081-1 为单组分光聚液态树脂，用于 SLA 以建立三维零件，要求使用的树脂厚度为 0.12～0.50mm。经激光曝光后，生成零件，剩余的树脂可由 TPM（三缩丙二醇一甲醚）冲洗液冲去，或自然滴下。零件的后期处理可在后处理装置（PCA）内，采用紫外线曝光实现。树脂及后处理部件的性能见表 1。

表 1　XB 5081-1 环氧树脂及后处理部件的性能

| 项　目 | 数　值 | 测试方法 |
|---|---|---|
| 树脂 | | |
| 外观 | 透明 | |
| 密度（25℃），g/ml | 1.14 | |
| 粘度，mPa·s（cP） | | |
| 30℃ | 1600～3200 | |
| 35℃ | 1000～2000 | |
| 后处理部件① | | |
| 拉伸强度，MPa | 50～70 | ISO R 527 |
| 拉伸模数，MPa | 2500～3500 | DIN 53455 |
| 断裂伸长率，% | 2～3 | ISO R 527 |
| 冲击强度，kJ/m² | 3 | DIN 52453/ISO R 179 |
| 硬度（邵氏） | 87～91 | DIN 53505 |
| 玻璃化温度，℃ | 150 | DMA②，4℃/min |

① 在后处理装置中，后处理 60min。

② 动态机械分析（dynamic mechanical analysis）。

（2）XB 5154 丙烯酸酯树脂　XB 5154 为单组分光照处理液态树脂。完成后的零件上滴下的树脂可使用 TPM 或 DPM（一缩二丙二醇一甲醚）清除。这两种溶剂可以保证零件的精度。树脂及后处理部件的性能见表 2。

表 2　XB 5154 丙烯酸酯树脂及后处理部件的性能

| 项　目 | 数　值 | 测试方法 |
|---|---|---|
| 树脂 | | |
| 外观 | 透明 | |
| 密度（25℃），g/ml | 1.12 | |
| 粘度，mPa·s（cP） | | |
| 30℃ | 1600～2400 | |
| 35℃ | 1000～1500 | |
| 后处理部件① | | |
| 拉伸强度②，MPa | 35 | ISO R 527 |
| 拉伸模数②，MPa | 1100～1200 | ISO R 527 |
| 断裂伸长率②，% | 11～19 | ISO R 527 |
| 冲击强度，kJ/m² | 约 20～25 | DIN 52453/ISO R 179 |
| 硬度（邵氏） | 78 | DIN 53505 |
| 玻璃化温度，℃ | 83 | DMA，4℃/min |

① 在后处理装置中，后处理 60min。

② 单层拉杆用 3D Systems 公司的专利软件制作，后处理 30min。激光处理后的拉杆在 Lloyd 型材料机中测试。

Ciba-Geigy 仍在不断改进光照聚合材料的化学性能，在短短二年中，利用 SL 技术的材料硬度已经增加了 8 倍，而韧性增加了 5 倍。

## 2. 塑料注射成型模具

### 2.1. 概　述[7]

塑料注射成型模具按不同情况可作不同分类：

按塑料材料分，有热塑性塑料注射成型模具和热固性塑料注射成型模具。从模具结构和设备来看，二者是很相似的。不同的是工艺条件；热固性塑料充模时模壁温度高于流体温度，而热塑性塑料充模时模壁温度低于流体温度，因此，两者的流动行为是不相同的。

按与注射机的配合分，有卧式注射机用塑料注射成型模，立式注射机用注射成型模和直角式注射机用成型模。

按成型后制品不带浇注系统的无流道成型模具分，有热流道成型模具和温流道成型模具。前者为成型时采用加热的方法，使整个流道内的热塑性物料保持在其固化温度以上的无流道注射成型模具。后者为采用适当的温度控制，使流道内的热固性物料保持在其固化温度以下的无流道注射成型模具。

注射成型是目前发展最快，品种最多，生产效率较高的塑料成型工艺，适用于大批量，高级精密，形状复杂的塑料制品。在日本，据统计，塑料用模具约占所有模具的 38.2%[8]。但塑料的注射成型过程十分复杂，要得到一个最佳模具设计方案实非易事。模具设计时要考虑的因素很多，概括起来有三方面：(1) 塑料制品的结构符合模具设计的要求；(2) 物料熔体在模具内的流动行为符合加工

工艺要求；(3) 模具结构便于制造并可达到要求的寿命。具体分述如下：

(1) 塑料制品的结构　应有合理的脱模斜度、壁厚、加强筋、支承面、内圆角与外圆角、凸缘强度、孔、凹槽和侧孔、螺纹、嵌件、揿钮形式、本体铰链、废边、专用凸缘、文字与标志、表面装饰等[9]。

(2) 塑料原料与制品的形状及结构特性　包括原料在合理工艺下的流动性与收缩率，制品结构的工艺性和在脱模后是否挠曲变形。

(3) 模具结构　包括浇注系统、分型面、成型零件结构、脱模机构、冷却系统等。

(4) 与注射机的关系　包括注射量、注射压力、锁模力、开模行程与安装尺寸等。

(5) 其他　尺寸精度与表面光洁度以及强度与刚度等。

为使产品结构紧凑和减少连接件，塑料零件正日益增大；而为了提高生产效率，一模多腔者也愈来愈多，这些都促使模具朝大型化方向发展。对于大型复杂的注射模，过去一直靠成功的经验作分析与判断，然不乏缺陷与失误。随着计算机的发明与发展，已可把模具设计中的成功经验加以归纳提高，形成网络与图表，供设计时分析与选用。

## 2.2. 基本结构[10]

热塑性塑料一般可采用固定式注射成型。用于立式或卧式注射机的模具，其注射进料方向与开模方向一致，如图3、图4所示。用于直角式注射机的模具，其注射进料方向与开模方向垂直，如图5所示。

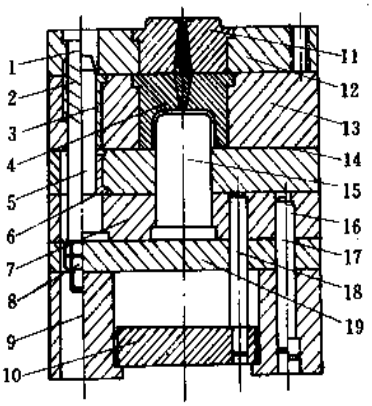



图3　立式注射机用模具

1—连接杆；2—弹簧；3—导套；4—型腔；5—导柱；6—导套；7—固定板；8—六角螺母；9—支架；10—顶板；11—浇口套；12—定模座；13—定模；14—卸料板；15—型芯；16—内六角螺钉；17—圆柱销；18—顶杆；19—垫板

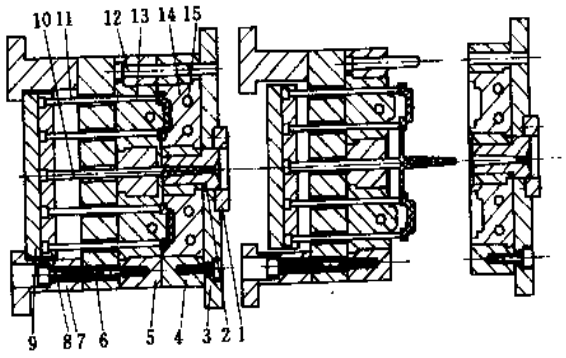



图4　卧式注射机用模具

1—定位环；2—主流道衬套；3—定模座板；4—定模板；5—动模板；6—动模垫板；7—模脚；8—顶出板；9—顶出底板；10—拉料杆；11—顶杆；12—导柱；13—型芯；14—型腔；15—冷却水通道

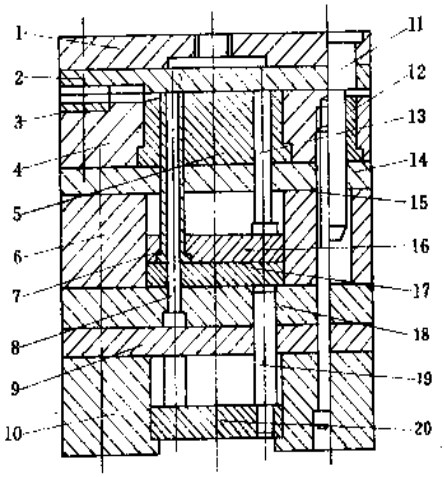



图5　直角式注射机用模具

1—定模座；2—垫板；3—拼块；4—动模；5—动模拼块；6—垫板；7—顶管；8—型芯；9—垫板；10—支架；11—导柱；12—导套；13—反推杆；14—垫板；15—内六角螺钉；16—固定板；17—垫板；18—固定板；19—顶杆；20—顶板

图3所示模具只有一个型腔，每模出一件制品，故称单型腔成型模；但该模用点浇口注射，有二个分型面，开模时，成型及流道部分分离成二块，国外也称之为三板式成型模；图4所示模具有两个型腔，故称多型腔成型模；但该模只有一个分型面，国外也称之为二板式成型模。

注射法塑料成型所用模具上各个部位所起的作用以上几图为例，大致可分为以下几个部分。

(1) 成型零部件　成型零部件是直接成型塑料制品

的部分，它通常由型腔（俗称凹模，成型制品的外部形状）和型芯（俗称凸模，成型制品的内部形状）所组成，如图4的13是型芯，14是型腔。塑料制品所需要的几何形状、尺寸精度和表面光洁度等主要依靠型腔、型芯等成型零部件获得，因此它是塑料模具中最主要的零部件。

为了便于制品从模具中取出，要求型腔和型芯中接触塑料部分都应有脱模斜度。但在注射模中，为使制品搭在动模上，往往使型芯的脱模斜度小于型腔的脱模斜度，甚至于在型芯上没有脱模斜度。这些都要根据制品的几何形状，浇注系统以及分型面选择等各种因素来决定。

型腔和型芯中接触塑料部分的光洁度应达到▽10，如有条件，最好能镀铬，这不仅仅是为了脱模方便，同时还能起到防止模具表面腐蚀的作用。

型腔上与其他零件连接的螺孔和销钉孔最好不做成穿孔，因为这些穿孔经常被塑料废边所堵塞。

(2) 浇注系统　将物料由注射机喷嘴引向型腔的流道称为浇注系统，由主流道、分流道、浇口、冷料井所组成。

(3) 导向部分　为确保动模与定模合模时准确对中，应设导向零件。通常有导向柱、导向孔或在动模定模上分别设置互相吻合的内外锥面，有的注射模具的顶出装置为避免在顶出过程中顶出板歪斜，还设有导向零件，使顶出板保持水平运动。

(4) 分型抽芯机构　带有外侧凹或侧孔的制品，在被顶出以前，必须先进行侧向分型，拔出侧向凸模或抽出侧型芯，然后方能顺利脱出。

(5) 顶出装置　系在开模过程中将制品从模具中顶出的装置，图4中顶出装置由顶杆11和顶出板8、顶出底板9及主流道拉料杆10联合组成。

(6) 冷却加热系统　为了满足注射工艺对模具温度的要求，模具设有冷却或加热系统。冷却系统一般在模具内开设冷却水道，加热则在模具内部或周围安装加热元件，如电加热元件。

(7) 排气系统　为了在注射过程中将型腔内原有的空气排出，常在分型面处开设排气槽。但是小型制品排气量不大，可直接利用分型面排气。许多模具的顶杆或型芯与模具的配合间隙均可起排气作用，故不必另外开设排气槽。

## 2.3. CAE/CAD/CAM 的工作内容[11]

在国外模具行业中，注射模采用CAD技术的比例约占所有采用模具CAD技术的75%[12]。尽管目前CAE（计算机辅助工程）还不能代替人的经验和智慧，模具CAD也无法做到非常准确，但20余年来的研究和实践，还是给注射模模具设计带来了飞跃的进展。现在通过人和计算机的反复交互进行修改——分析——再修改，就能完成较好的模具设计。计算机辅助设计还在发展之中，从80年代后期的研究成果看，注射模CAD的工作内容可分如下三个方面：

(1) 建立模具信息数据库　在数据库中存贮有模具典型组合、模具零件尺寸规格、设计标准以及注塑材料、模具材料和注射机规格型号等各种数据。建立模具信息数据库的前提是实现模具的标准化和系列化。

(2) CAD程序　包括注射模具结构设计的各个环节，如注塑制品的图形输入、型腔设计、模具典型组合选择、模具零件图设计及尺寸标注等。

(3) CAE程序　包括注射流动模拟、压实过程模拟、冷却系统模拟及模具强度和刚度分析等。

图6示出在日本实施的一种注射模CAD系统方案。从图中可见，注射模CAD系统的工作包括如下四个步骤：(1)模具方案的确定；(2)模具结构及模具零件设计；(3)注塑工艺过程的模拟；(4)与CAM（计算机辅助制造）系统接口，生成数控（NC）指令。

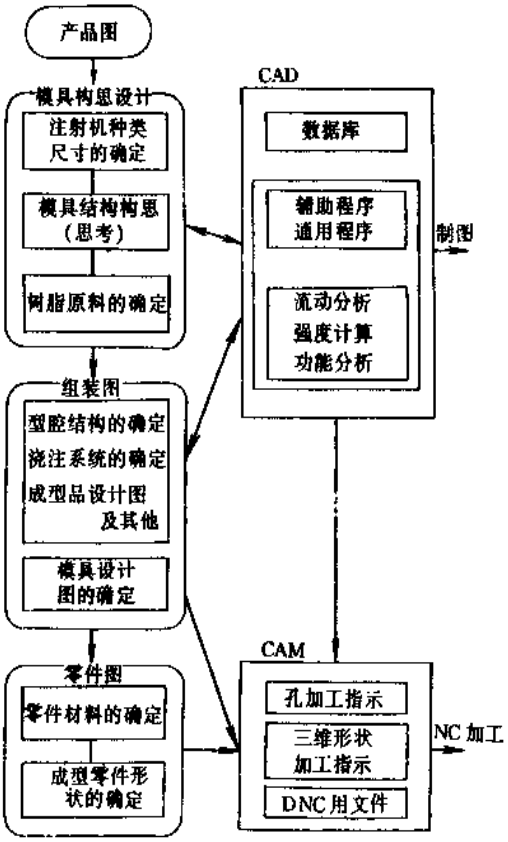



图6　注射模CAD系统方案图

以上四个步骤中，前两步骤依靠人的经验和设计技巧，后两个步骤则可利用注塑工艺过程的数学模型和注射模型腔的几何模型，对设计方案进行评价。在设计方案通过后，自动生成用于型腔加工的NC纸带。这样，既体现了人的创造性，又充分利用了现代科研成果和计算机

的高速运算功能，确保模具设计和制造的高速和优质(图6中DNC意为直接数控)。

## 2.4. CAD的工作流程[13]

注射模零部件的数据类型可分为如下六类：(1)典型模具系列；(2)标准模具零件，如导柱、导套、模板等；(3)标准件，如顶杆、水管接头等；(4)型腔、型芯及嵌件形状及尺寸；(5)流道、浇口及冷却水道形状及尺寸；(6)标准模具零件中随型腔尺寸改变的部分。

注射模结构CAD的工作流程是：(1)根据产品形状确定型腔形状和型腔布置方案；(2)根据型腔布置选择典型模具系列；(3)确定模具系列中所有模具零件的尺寸；(4)初步确定流道系统和冷却系统；(5)模具结构和工艺方案的验证。

模具CAD工作流程的特点是所有数据的查询、计算、图形显示和绘制全由计算机完成，而与模具设计技巧有关的判断和决策则以人机交互方式由模具设计人员完成。模具设计完毕后，由CAD系统校核模具的强度和刚度，并在计算机上模拟注射流动和冷却过程。若发现设计不当，则返回到结构设计的程序中，修改有关设计或工艺参数，直到模具设计人员满意为止。

模具结构CAD涉及的内容既深又广，目前并非所有的设计过程都能建立优化的数学模型，例如注射模的顶杆布置仍依靠模具设计人员的经验，模具CAD系统仅能检查顶杆是否干涉其他结构(如螺孔、冷却水道等)。

## 2.5. 注射模具的数控加工

注射模加工的难点在于复杂的型腔；传统的方式是用仿形铣和电火花机床。与此相应的是需做石膏或木质模型，这样不但周期长，且精度不高。采用CAM技术，可由CAM系统产生的数控纸带直接控制数控机床，不但省掉了木模和石膏模的制作，且质量大大提高。数控技术在模具方面的应用已从手工编程、自动编程发展到模具CAD/CAM一体化，即采用模具CAD/CAM集成系统使注塑制品和模具的设计与制造能共同用一个形状的模型，这样，既减少了重复劳动，又提高了设计和制造环节中数控的准确度。

### 2.5.1. 数控原理简介[14]

所谓数控，是指用穿孔纸带上的数字信息对机床进行自动控制。穿孔纸带上的数字信息包括刀具的移动、主轴旋转或停止、切削液开启或关闭等数字和指令。图7示出穿孔纸带对数控机床的控制过程。穿孔纸带由光电输入机阅读，将穿孔的代码转换为电信号传送到译码器电路，译码后的二进制数字存入缓冲存贮器之中。插补器则产生相当于工作台移动量的电脉冲，用以控制各坐标轴的移动。伺服系统通过数模转换将电脉冲序列转换成驱动电机的量(电压或电流)，以便驱动电机，使机床工作台移动。

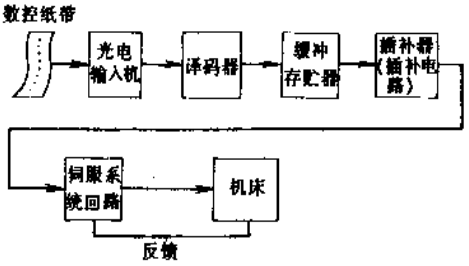



图7 穿孔纸带对数控机床的控制过程

### 2.5.2. 手工编程和自动编程[15]

如上所述，数控加工的关键在于正确地制作穿孔纸带。纸带的制作依靠手工编程和自动编程两种方法。

手工编程是指用手工方式将零件尺寸的坐标值及进给速度等加工条件用代码的形式编制程序单，再用穿孔机将程序单凿成纸带。一般利用数控图纸来编制数控程序单。数控图纸和普通零件图纸的区别是数控图纸上的所有尺寸都是从原点开始标注的。程序单由各个程序段组成，每个程序段由字组成，而字又由英文字母为首的数字组成。例如，“N+数字”表示工作顺序号，“G+数字”表示操作的准备功能，“S+数字”表示主轴转速，“F+数字”表示进给速度，“T+数字”表示刀具功能等。程序段“NO17T10”的含义为工作顺序号17，选择1号刀具，补偿量为零。

对于二维简单形状，用手工编程方式制作穿孔纸带是可行的，但是对于多轴轮廓控制，如复杂注射模的型腔，用手工编程就十分困难。这时需要借助于电子计算机和数控语言。自动编程系指利用数控语言编制程序，经计算机编译及处理后得到数控程序单并自动穿出数控纸带。

现在世界上广泛使用着美国研制的APT数控语言(automatically programmed tools)。APT语言具有与英语相类似的词汇，程序的语法也类似于英语，分功能定义、几何定义语句、循环语句、转移语句、运动语句、修饰词、后置处理等25类词汇。

### 2.5.3. CAD/CAM集成系统[16]

在自动编程时，仍需人用数控语言来描述工件的几何形状；对于复杂的注射模型腔，这类编程工作较为繁琐。模具CAD/CAM一体化的任务就是研究如何能从CAD系统的几何模型直接获得数控程序单。这项任务难度很大，至80年代末尚没有注射模CAD/CAM一体化的系统问世。原因是CAD系统中几何模型所能提供的几何和拓扑信息与CAM系统所需的加工信息在结构和

形式上不相同，系统只有智能化方可实现这种转换。并且，除几何形状外，CAM 系统还需要增加机械加工的各种工艺数据，如加工工序、机床和刀具的参数等。所以在一些商品化的注射模 CAD/CAM 集成系统里，仍是依靠人机交互方式，由人来完成智能工作并输入必要的工艺参数的。

#### 2.5.4. 数控加工过程的计算机模拟[17]

数控纸带的正确性通常利用在屏幕或绘图仪上的刀具轨迹图来检查。但对于复杂的型腔，特别是 3 轴或 5 轴数控加工，常常无法根据这些二维的刀具轨迹线判断纸带的正确性。因此，对于价值昂贵的模具，稳妥的做法是在数控机床上先切削一副木模型或塑料模型，以确认数控纸带的正确无误。但在造价昂贵的数控机床上进行这种验证加工是不经济的，它可以借助于数控加工过程的计算机模拟程序完成。

#### 2.5.5. CAD/CAE/CAM 技术现状与展望

90 年代初美国和日本的塑料用模具专业厂均已超过 10000 家。1986 年，日本塑料用模年总产值达 1 兆 3 千亿日元，美国达到 60 亿美元，联邦德国达到 50 亿马克[6]。各行各业对模具的迫切需求是注射模 CAD/CAE/CAM 技术发展的强大动力，而注射模采用 CAD/CAE/CAM 后的经济效益也异常明显。

从 60 年代开始，英国、美国、加拿大等国的学者如 J. R. Pearson （英）[18]、J. F. Stevenson （美）[19]、M. R. Kamal（加）[20]、K. K. Wang（美）[6]等开展了一系列有关塑料熔体在模具型腔内流动与冷却的基础研究。在合理的简化基础上，60 年代完成了一维流动与冷却分析程序，70 年代完成了二维分析程序，80 年代开展三维流动与冷却分析，并把研究扩展到保压、纤维分子取向以及翘曲预测等领域。进入 90 年代后，开展了流动、保压、冷却、应力分析的注塑工艺全过程的集成化研究。这些卓有成效的研究成果为开发实用型的注射模分析软件奠定了基础。而且，注射模 CAD/CAE/CAM 已由分散、零星的研究发展为集中、系统的研究和开发。90 年代初在国际上注射模 CAD/CAE 技术最有代表性的研究团体是美国 Cornell 大学 K. K. Wang 教授领导的 CIMP 组（C-Mold 系统）、加拿大 Mc Gill 大学 M. R. Kamal 教授所在的化学工程系（McKAM-Ⅱ系统）以及联邦德国 Aachen 大学 G. Menges 教授的 IKV 研究所（CADMOULD 系统）[21]。

中国注射模 CAD/CAM 起步较晚，1986 年首先由华中理工大学与北京模具厂、上海星火模具厂等单位进行开发，并于次年进行了鉴定；之后南方 CAD 中心、上海交通大学、天津电视机模具厂、航天部 625 所、广州机械研究所、南京机床附件厂……等单位先后投入力量，引进 CAD 软件，消化吸收，设计制造模具，并进行了技术鉴定[22]。而且“塑料注射模具设计制造技术的研究”作为国家重点攻关项目，已取得较大进展并进行过中期评估，该项目包括“注射模 CAD/CAM/CAE 集成系统”和“注射模电铸技术”[23]。

### 2.6. 无流道模具

热塑性高分子熔体属非牛顿液体，在流动过程中，其表观粘度随剪切速率和温度的变化而发生显著变化。但是，浇注系统和型腔内的温度、压力和剪切速率是不定因素；在充模阶段，人们希望物料以尽可能低的表观粘度和较快的速度充满整个型腔；而在保压阶段，又能使压力充分地传递到型腔各个部位，且适时凝固来控制补料时间，以获得外形清晰、尺寸稳定、内应力小、无气泡缩孔、无凹陷的制品。因此，浇注系统的设计是否合理直接影响塑料制品的质量。

此外，流道中积聚的材料只能作为废料（热固性塑料）或回料（热塑性塑料，降级使用）加以处理，这样的消耗在大量生产时也不能小觑。为此，人们设法使浇注系统内的物料始终保持在熔融状态，每一个注射周期只制得有用的塑料制品而不产生或极少量产生无用的流道凝料，这就是通常所谓的无流道模具。其中热流道，即加热流道，因其对各类热塑性塑料的广泛适应性和技术上的日趋成熟，在实际生产中已迅速得到广泛应用。

#### 2.6.1. 热流道模具

热流道模具是一种先进的成型模具，在美国，热流道系统已实现了标准化和商品化，其注射模中有 40% 为热流道模具[24]。除上述优点外，采用热流道模具尚有下列优越性：(1) 熔融的物料进入模具型腔，不会因主流道、分流道而产生压力降，有利于注射压力的传递，在一定程度上克服了塑料制品因补料不足而产生的凹陷（如缩孔、变形）以及充模困难等问题；(2) 由于可以调节温度，热流道系统对不同成型工艺的各类塑料具有较宽广的适应性；对于多腔或多点进料，各个进料口温度也较易调节，从而可达到平衡进料；(3) 可缩短开模与合模行程，从而缩短了成型周期。另外，可用相同的注射设备成型尺寸更大和更深的塑料制品；(4) 易于实现标准化自动化生产。

热流道系统主要由热流道元件，电热元件和温控器三大部件组成，其特点是在特殊的流道结构设计中配合了精确的温度控制，从而使流道内的物料在注射成型过程中始终处于熔融状态。热流道系统可分为用于单型腔模具的热流道（或延长喷嘴）组件和用于多型腔或单腔多点进料的热流道组件；分述如下：

(1) 单型腔热流道组件[25]　单型腔热流道组件的结构比较简单，由进料头、隔热螺帽、隔热外壳、加热器和喷口帽等零件组成，如图 8 所示。其工作原理是根据注射

过程中加热器喷嘴冷热传递的时间差(闭模—减热,开模—加热),控制喷嘴头部物料的熔融与凝固温度,从而完成一次注射成型周期。

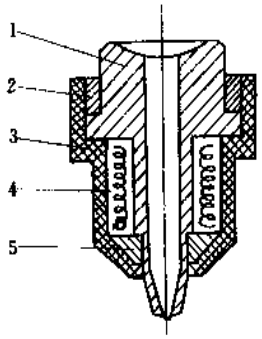



图8 单型腔热流道组件
1—进料头;2—隔热螺帽;3—隔热外壳;
4—加热器;5—喷口嘴

(2) 多型腔或多点进料的热流道组件[26] 多型腔或多点进料的热流道组件一般由主流道热喷嘴1、热流道集流板2和进料热流道喷嘴6三个基本元件组成,如图9所示。

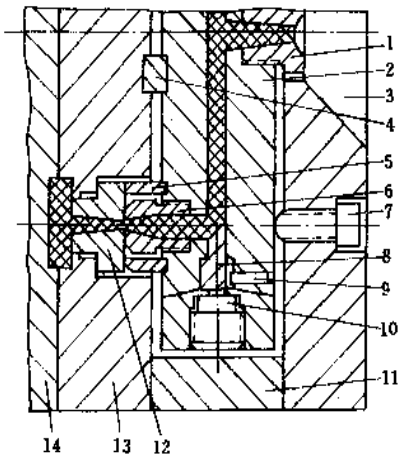



图9 多型腔主流道型浇口热流道模具
1—主流道热喷嘴;2—热流道集流板;3—定模底板;
4—垫块;5—滑动压环;6—进料热流道喷嘴;
7—定位螺钉;8—堵头;9—销钉;10—管室加热器;
11—支架;12—浇口衬套;13—定模型腔板;
14—动模型腔板

这类组件的结构型式很多,它们的共同特点是在模具内设有加热流道板(即图9中的热流道集流板),主、分流道均在流道板内并用加热器加热,以保持流道内物料完全处于熔融状态。但流道板加热之后,要产生明显的热膨胀,应在模具设计时预先考虑留出膨胀间隙,否则膨胀产生的力会使模具变形、破坏或发生其他问题。图9所示结构中,流道板的热膨胀可以通过端面接触的喷嘴和滑动压环的滑动来补偿。此结构模具的制品脱模后仍残留有一定的主流道浇口,需要切除。

以上介绍的单型腔和多型腔热流道组件都是外加热形式。这种形式整体结构相对比较简单,加工容易,应用较为广泛。但隔热问题,型腔相应部位的冷却问题和热流道组件与型腔之间因温差造成的热膨胀问题都应充分考虑解决。如在流道内部设置加热器加热,就可避免上述问题。虽在流道有限的空间内设置加热器,结构复杂,造价贵,然而由于它热效益高、模具结构紧凑,发展也很迅速。

显然,热流道以其技术上的先进性和经济上的巨大效益受到世界各国的重视,在标准化和商品化方面有较大发展。例如美国的DME、德国的HASCO、日本的Futaba、加拿大的Mold-Masters等公司都推出了他们的标准件商品以供选用。

中国则正在大力开展研究和开发工作。机电部桂林电器科学研究所、天津电冰箱工业公司、上海塑料制品模具厂等都在积极开拓,以扩大应用[27]。

### 2.6.2. 其 他

在无流道模具中,还有温流道及绝热流道模具;但前者仅适用于由酚醛树脂等组成的热固性塑料的注射成型,后者也仅适用于聚乙烯、聚丙烯或勉强用于ABS等熔融温度较宽的热塑性塑料。由于这两种无流道模具的流道温度不易准确控制,因此在一定程度上限制了它们的应用。

## 2.7. 低发泡塑料注射成型模具[28]

低发泡塑料又称硬质发泡体、结构泡沫塑料或合成木材,即在树脂中加入发泡剂(其发泡倍数在1~2倍左右),采用特殊要求的注射机、模具和成型工艺所得的制品。使用的主要有聚苯乙烯、ABS、聚乙烯和聚丙烯等。见泡沫塑料。

### 2.7.1. 成型方法

低发泡塑料注射成型法分为高压法、低压法和双组分注射法三种。

(1) 高压法

a. 木纹化模塑法 将物料完全充满型腔,发泡率极低,一般为1.1~1.2。用一般的注射机稍加改进即可,模具设计和工艺要求比较复杂,如配合不当,不能得到良好的木质纹路制件。

b. 二次开模法 要求注射机设有二次移动模板的机构,当熔融物料注满型腔后,瞬时移动模板,模具开模一短距离,使芯层发泡,得到低发泡制件,发泡率可调节。图10所示是最简单的低发泡成型,模具由动模和定模组成,动模随注射机移动一段距离使物料发泡,由于是型芯

的移动，所以在制件的侧面有线状的条纹。图11所示的结构中增加了一块板，发泡时分型面不分开，因此消除了制件侧面的条纹，使表层得到光滑的表面。

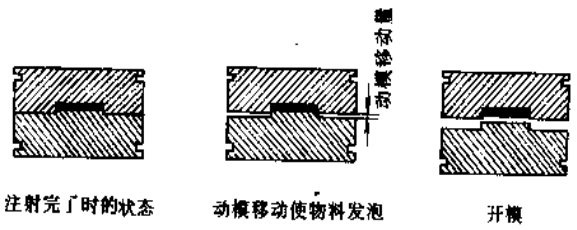



图10　简单的二次开模低发泡成型




图11　二次开模低发泡成型

(2) 低压法　物料以高速高压注入整个型腔容积的75～80%，靠其在型腔内发泡而充满之。低压法要求注射机喷嘴带有阀门并能够密封，才能达到较好的效果。低压法成型的制件泡孔均匀但是表面粗糙。

(3) 双组分注射法　单组分低发泡注射尽管可以节省20～30%的物料，但是对于大型制件，成本还是很高，而采用双组分时，制件内芯可以掺用下角料、填料、废料、纸、碳酸钙等，这样可以大大降低成本。

此法的特点是：不同配方的物料，通过两个注射装置先后注入同一个模具中，先把一种物料注入模具型腔，然后通过同一个浇口注入第二种物料，并完全为第一种物料所包围。如果需要发泡的内芯，则当物料充满型腔后，把模具开启一定的间距，使内芯层发泡，形成发泡的复合体。如果不需要发泡，就可以省去发泡剂和发泡的操作。

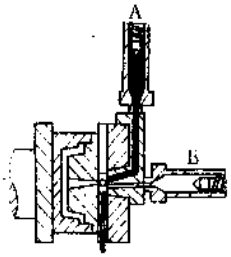



图12　注射准备阶段

图12所示为加工的第一阶段，模具闭合，两个注射装置已经加料，两根螺杆已经后退和供料，分配喷嘴关闭。

图13为第二阶段，分配喷嘴对着第一个注射装置(物料A)，并已经把部分物料A注入模具型腔。

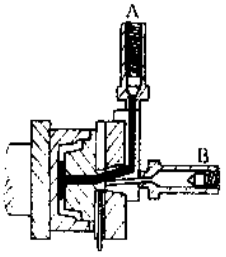



图13　物料A注入型腔

图14为第三阶段，分配喷嘴对着第二个注射装置，把物料B注入型腔，并把物料A推向模具型腔的边缘。两次注入必须控制好物料温度、模具温度及注射速度，保证物料B把物料A向前推进时，在型腔的边缘形成均匀的A的薄层，而不会冲破它。

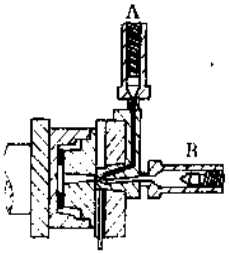



图14　物料B注入型腔，将物料A推到模具边缘

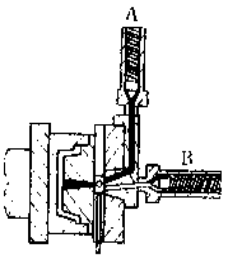



图15　补充注射物料A

图15是第四阶段，最后模具在保压下，再注入一定数量的A，以清洗浇口处的发泡物料B。如果不注入附加的物料A，当浇口与制件切断时，就会暴露出泡沫结构。

此外残余的发泡材料就会留在分配喷嘴的流道中，将在下一次注射制件的表皮暴露出来，使制件表面不光滑。

当型腔充满后，关闭分配喷嘴，保压几秒钟后，把模具开启一定距离，物料B发泡，如图16所示。

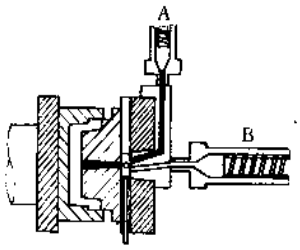



图16　模具开启一定距离，物料B发泡

二组分(夹芯)模塑的表皮层和芯层材料必须相互有粘着力，膨胀和收缩系数要相近或近似相等，否则会出现分层现象。此外，二者的热稳定性及流动性也要相近。

注射机要有两个注射装置，两个料筒的料量要能控制和比例调节。在两个料筒和模具之间应设有专门的分配喷嘴，要求有较高的注射速度并能准确实现各步动作。

### 2.7.2. 模具设计

低发泡塑料注射成型的模具结构从总体上来看和一般注射模基本一样，但用于低压法注射成型的模具，由于注射时受力很小，型腔可用铝、锌、铜等材料制造，这样不但加工容易，造价低，而且制造周期也可大大缩短。但这种模具容易碰伤，使用寿命短。当制品批量较大时，所用模具仍宜以钢制造为好。

浇口的形式、位置和大小的选择对于低发泡塑料注射模有其特殊的意义。如图17所示，a图采用中心浇口，制品纹路呈辐射状，b图采用单侧浇口，纹路也是放射式的，c图采用多点侧浇口，则可得到平行纹路。

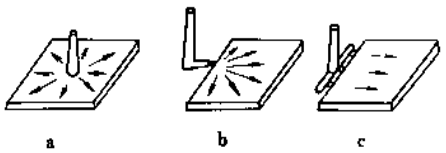



图17　浇口位置的选择

如制件需要木纹感，则选c图所示者即可。然一般说来，对于大型制件和厚壁制件，为避免收缩凹陷现象，用a图所示的直浇口较合理。采用其他窄浇口，所得制件纹路比较细致，但是物料通过浇口后，压力损失大，因此需要较高的注射压力。一般浇口厚度为制件厚度的1/3～1/2，这样成型的制件纹路好。此外，浇口的位置应设在不影响制件外观处，其长度应尽可能短，一般约1.5～3mm。

由于发泡剂分解产生气体，加之塑料制件壁较厚，注射速度又快，比之一般注射成型，所生气体较多，若不及时排除，则气体聚集，会影响物料流动，引起料流紊乱，而使制件表面恶化，外观不良。因此低发泡模具必须设专用排气槽，深度为0.1～0.2mm，由于低发泡模具腔内压力较低，排气槽深度可达0.3mm也不致产生溢边。对于大型制件，排气槽应设在物料流动的末端或两股料流熔接处，如图18所示。

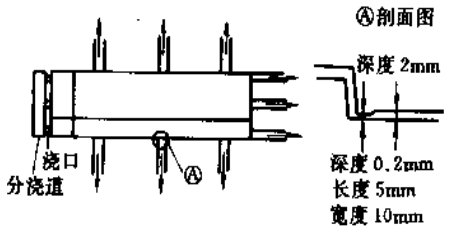



图18　大型制件的排气

低发泡塑料制件壁厚至少3.5～4mm，否则不能发泡。而且由于所含微小气泡泡孔结构的导热系数约为不发泡物料的1/4，故散热慢，冷却时间长(冷却是否均匀对制件外观有明显的影响)。不同的塑料对模具温度要求不同，聚烯烃制件的外观与模具温度的关系较小，模温在30～40℃，而聚苯乙烯或ABS制件外观受模具温度影响较大，模温在35～65℃。

## 3. 塑料压制成型模具

### 3.1. 压制模结构的基本形式[29]

压制成型主要用于成型热固性塑料制品，其工艺过程是将物料(主要为树脂和固化剂)直接或经过预热后加

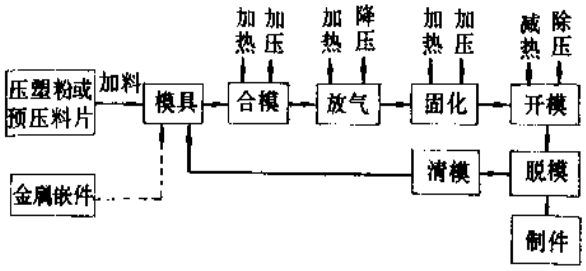



图19　热固性塑料压制成型工艺流程

入高温的压模型腔或加料室中，合模后加压，使之在热和压力的作用下熔融流动并充满型腔，树脂与固化剂作用发生交联反应而使物料固化定型，脱模后即得塑料制品，如图 19 所示[29]。

压制模按加料腔形式可分为敞开式、封闭式、半封闭式 3 种，其结构如图 20 所示[30]。

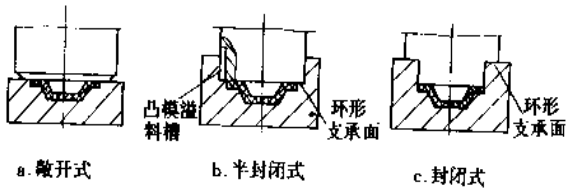



图 20　压制模结构形式

### 3.1.1.　敞开式压制模[31]

敞开式压制模（溢料式压模）不单独设置加料腔，其结构如图 21 所示，型腔就是加料室，型腔的高度即为制品的高度。这种模具结构简单，制造容易，嵌件安装、制品脱模及模具清理都很方便。但是由于结构过于简单，凸模与凹模无配合部分，因此压制时，压塑粉极易溢出。为了补偿由此引起的制品质地疏松，一般要求压塑料的量大于制品所需重量的 5%左右，但即使这样，有时仍会使压出塑料制品密度不均。例如压制过程中合模太快，会使溢料迅速增加，制品密度降低。但如合模过慢，压塑粉会在挤压面迅速固化，又会造成制品废边增厚。因此这类模具不能压制形状复杂和精度、质量要求高的制品，而只用于对制品强度和尺寸精度要求不高的小型塑料制品。

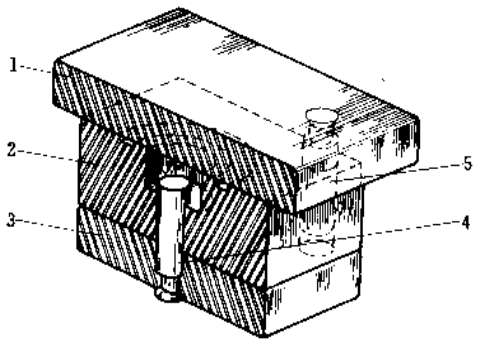



图 21　敞开式压制模
1—上模板；2—型腔；3—底板；
4—型芯；5—导柱

### 3.1.2.　封闭式压制模[32]

如图 22 所示，封闭式压制模（不溢料压模，正压模）的加料腔是型腔上部断面的延伸，因此成型压力通过上模可完全传递到塑料制品上，而上模与型腔每边的间隙仅为 0.075mm 左右，因此溢料很少，弥补了溢式压模的溢料多、制品密度难以保证的缺点，从而能压制形状复杂、壁薄、长流程和深型制品，也能压制原料流动性很小，单位比压高，比容大的塑料制品，诸如用棉布、玻璃布或长纤维填充的塑料制品等。

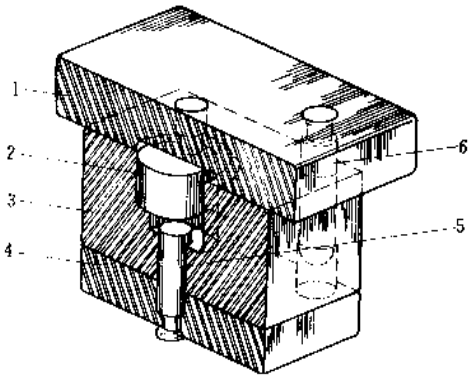



图 22　封闭式压制模
1—上模板；2—上模；3—型腔；
4—底板；5—型芯；6—导柱

封闭式压制模的缺点有二：其一是由于溢料很少，因此加料量的多少会直接影响制品高度尺寸的精度。解决的方法是加强精确称量。其二是由于加料腔即为制品断面的延伸，凸模（型芯）与其边壁摩擦，容易损伤，而且也损伤了加料腔；此外，在制品脱模时还会擦伤塑料制品。

### 3.1.3.　半封闭式压制模[33]

为了改善上述两种压制模的性能，经过实践，人们设计了如图 23 所示的半封闭式压制模（半溢料式压模）。该模具的特点是在型腔上面设置一个大于型腔截面的加料腔，生产时上模压到与二者的分界（图 20b. 中所示的环形支承面）为止，由于这种模具的加料量略大于制品重量，而环形支承面处的宽度为 4～5mm，所以，熔融物料在充满型腔后虽稍有多余，但它只能在该支承面的环状处活动，且有相当部分可通过图 20b. 所示的凸模溢料槽排出，因此制品密度合于要求，尺寸精度也高，并且称料不需过分精确。由于加料腔比凸模大，脱模时凸模与型腔不接触，避免了封闭式压模因摩擦而引起的损伤。半封闭式压制模由于有上述许多优点，所以生产中被广泛采用。

半封闭式压制模的缺点是由于增加了环形支承面，压制同样截面的塑料制品时，比封闭式压制模所需的压力增加了许多。此外，对于用布片或长纤维作填料的塑料所形成的废边残余物，去除比较困难，而且如不及时清除，还会损伤环形支承面。

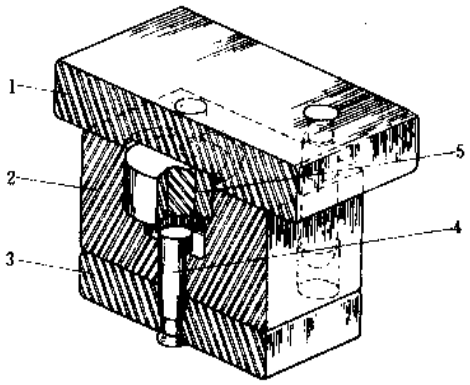



图23 半封闭式压制模
1—上模板；2—型腔；3—底板；4—型芯；5—上模

为了进一步改善上述缺点，半封闭式压模还可设计成另一种形式，如图24所示。该模具的特点是在图23的基础上，把上模件做成一段长1.5～2.5mm能伸入型腔的凸柱。在压制过程中，当凸柱尚未进入型腔时，该模与图23结构相似，多余的物料可通过型芯上的溢料槽排出，因此加料量略多亦无妨碍。而当凸柱一进入型腔，此时即成封闭式压制模，压力能全部传递到型腔内的物料上，使制品密实光亮。因此对中等压缩比的物料、深型制品、复杂型面制品等都可适用。由于进入型腔的凸柱高度仅1.5～2.5mm，所以它与型腔壁摩擦损伤的几率也较少。此外，这种模具产生的是垂直废边，去除也较方便。

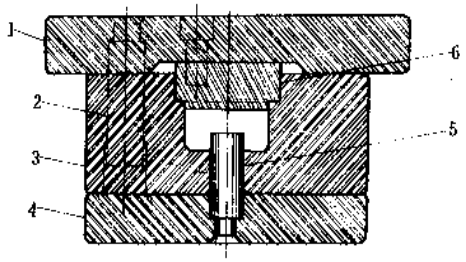



图24 半封闭式压制模
1—上模板；2—导柱；3—型腔；
4—底板；5—型芯；6—上模

以上所述都是单型腔模具，即一模仅压制一个塑料制品。为了提高生产效率，压制模往往做成多腔模，如图25所示。

该模系半封闭式模具，所有型腔共用一个加料室，结构简单紧凑，加料方便，对加料称量的精度要求也较低。虽然多腔模对提高压制模具的生产率是常用的方法，但

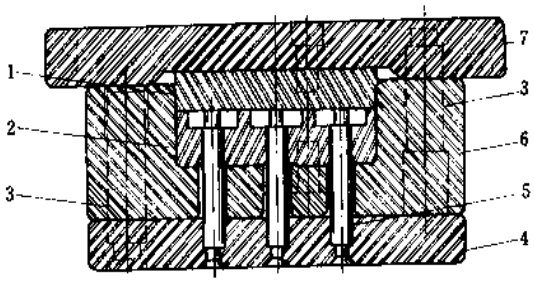



图25 多腔压制模
1—上模；2—型腔；3—导柱；4—底板；
5—型芯；6—模架；7—上模板

在移动模具中，由于型腔多，模具结构庞大笨重，因此会大大增加工人的劳动强度。

与注射模类似，由于压制零件经常有侧孔和凹槽，压制模往往需采用侧向抽芯或半模活动块，如图26所示。为了简化模具结构，侧向抽芯还往往采用手工操作。

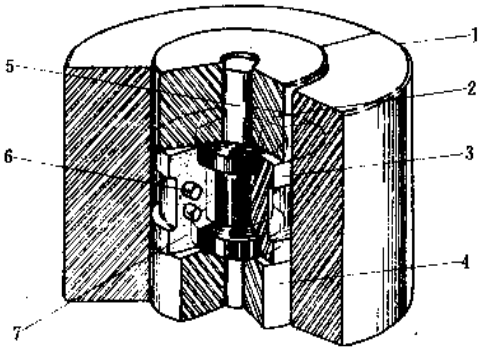



图26 具有侧向分型的压制模
1—模架；2—上模；3—组合模孔；4—下模；
5—杆；6—定位销；7—半模活动块

## 3.2. 压制模结构示例

### 3.2.1. 移动式压制模[34]

图27系酚醛杯压制模，模具结构为半封闭移动式，一模压一件。为脱模方便，下模3和螺纹成型环2都应有脱模斜度。

制品成型后，分别撞开件7和件6，然后用专用工具把螺纹成型环2旋下来，即得塑料制品。

模套6、螺纹成型环2、下模板1均以圆形凸台定位，

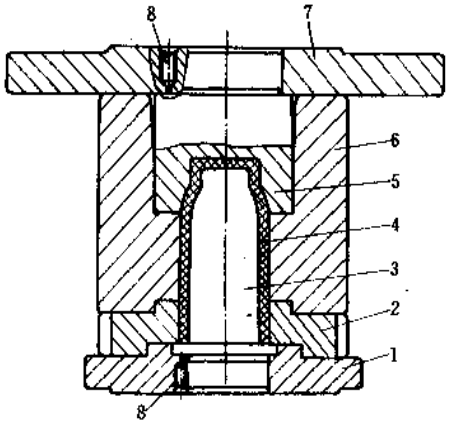



图27　酚醛杯压制模

1—下模板；2—螺纹成型环；3—下模；4—塑件；5—上模；6—模套；7—上模板；8—螺钉

以保证塑料制品的精度。

为防止在使用中件5、件7、件1和件3松动，故设件8螺钉紧固，如图27所示。

### 3.2.2.　固定式压制模

图28系三聚氰胺碗所用一般固定式压制模，属于半封闭式，一模压一件。开模时，上模移动到一定高度，顶杆13将制品顶出。顶出系统藉弹簧4复位。在顶出过程中为使顶杆不倾斜，设置导向柱3，为保证它有足够的强度，导向柱3应淬火，其硬度不低于HRc 45～55，对称分布于顶杆13两侧。

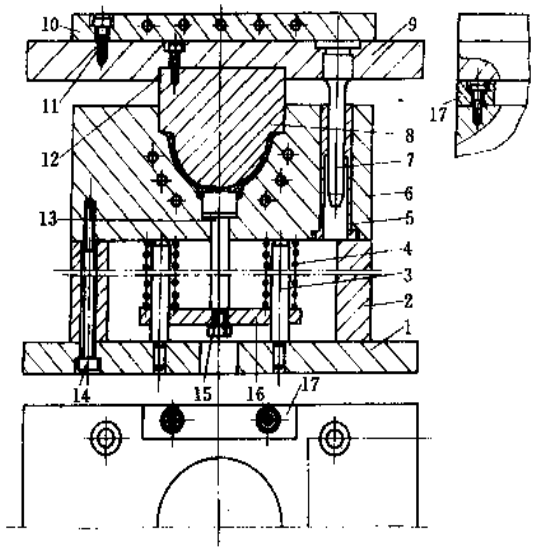



图28　三聚氰胺碗压制模

1—下模板；2—支板；3—导向柱；4—弹簧；5—导套；6—下模套；7—导柱；8—上模；9—上模板；10—上加热板；11—螺钉；12—螺钉；13—顶杆；14—螺钉；15—螺母；16—顶板；17—承压板

件6的型腔部分和8的型芯部分应镀硬铬，以提高塑料制品表面光洁度和延长模具寿命。

## 3.3.　泡沫塑料压制成型模具[35]

泡沫塑料是一类带有许多均匀分散的气孔的塑料制品。按塑料的软硬程度不同，又有软质泡沫塑料与硬质泡沫塑料两种。具有代表性的是聚氯乙烯软（硬）泡沫塑料和聚苯乙烯泡沫塑料以及聚烯烃泡沫塑料。

泡沫塑料一次成型法的发泡倍数为20～25倍，二次成型法为50～80倍。它们常用悬浮法聚苯乙烯树脂为原料，用含低沸点液体的物质做发泡剂，经加热进行预发泡，再放入铝合金模内加热成型，制成微孔塑料。其生产成本低、成型方法简单，制品具有良好的绝缘性、隔音性、极好的耐低温性、优异的缓冲抗震性、理想的弹性和特殊的防潮性。在建筑上广泛用作隔音材料；在冷冻机、冷冻车间、冷藏车、冷藏库、冷冻船中用作绝缘材料；仪器仪表、录音机、电视机、工艺品等方面用作防震防潮包装材料；此外，还可用于制作水箱浮球、渔网漂、救生器材等。成型所用模具的结构与压制模相仿，但应注意以下几点：

（1）为了降低成本，易于加工，中、小批量生产的泡沫塑料制品往往直接采用铝的干砂铸件作模具；为了防止交替加热和冷却所引起的模具内应力反复变化而易生裂纹，在强度允许下，铝铸模壁厚取10mm左右。在成型大批量制品时，为了提高模具的力学强度与寿命，可用不锈钢或青铜材料制模。

（2）模具上所有活动或固定的配合面必须紧密闭合，不得在加热过程中产生漏料现象，或使气体大量逸出。为此，闭合面可采用硬铅作垫片或采用较紧密的活塞式配合，例如用H7/h6配合。

（3）脱模斜度应略大于注射模，塑料制品壁厚在100mm以内时为1°～1°30′；壁厚大于100mm时为2～3°；如在模具壁上有蒸汽喷孔时，脱模斜度不应小于2°。

（4）为使物料塑化及发泡均匀，应根据制品的形状和厚度使型腔均匀加热和冷却，蒸汽喷孔的位置也应能使颗粒受热、膨胀及熔合均匀。蒸汽管路的排列最好采取双进双出（或多进多出）的形式，以降低入口的温度。由水平方向开闭的模具，要防止蒸汽室积水。

## 3.4.　其他压制成型模具[36]

其他常用的压制成型模具还有聚四氟乙烯冷压锭模，热塑性塑料压制成型模具，诸如生产聚氯乙烯塑料鞋和鞋底的热挤冷压模[37a]，生产透光性优良的板材的热塑

性塑料热压模[37b]，以及热塑性塑料片材的二次成型压模等[37c]。

聚四氟乙烯加热到高于327℃时，晶体就会熔化，整个物料都转变成无定形体，聚合物由不透明状态转变为半透明状态，但这时它仍具有极高的粘度，不能流动充模，即使温度继续升高到分解温度415℃，聚合物仍不会由高弹态变成粘流态，所以无法用注射、热压、加热挤压、压铸等方法成型。其制品一般是预先冷压成坯件，然后加以烧结而成。由于聚四氟乙烯粉料易于结块、比容大、压缩比也大，而且颗粒具有纤维状结构，压制时滑动和相互转移困难，因此仅能压制外形比较简单的制品，如板、管、棒、简单容器、活塞环等。在垂直于加压方向的平面内，制品也可以具有较复杂的形状，但烧结后由于内部收缩会引起形状和尺寸的变化，如需要，可采用机械加工的办法，提高尺寸精度。

聚四氟乙烯及其他热塑性塑料能用压模制作的零件一般结构形状比较简单，尺寸精度也不宜要求过高，因此，从模具角度看，结构也比较简单，可按不同原料的加工成型性能适当改变压模基本结构即可。

## 4. 塑料压铸成型模具

### 4.1. 压铸模结构的基本形式

压制成型最大的优点是加工方法简单，但若对制品尺寸精度要求较高，其形状复杂、壁厚不均或壁薄、嵌件和型芯或细长或较多时，压制成型就很困难；因为压制成型是将未经熔融塑化的原料在开模情况下放入模内，然后合模，在加热和加压条件下使之流向型腔各个部分；在这个过程中，物料对嵌件和小型芯的冲击较大，而且尚未完全熔融的物料也往往难以充满制品的薄壁部分或较远的边缘处；此外，由于溢料，要使分型面处废边很薄也很难做到。为了克服这些困难，1926年美国的郝氏绝缘材料公司（Shaw Insulator Co.）介绍了压铸模制法[38]。压铸模制法的出现与不断发展，弥补了压制模成型的不足。

压铸模的基本结构如图29、图30（移动式）[39]及图31（固定式）所示[40]。图29系开模后用手工取出制品，图30则用推板脱模。从图中可以看出，压铸模与压制模的一个根本区别是加料腔与型腔凹模分开，二者通过浇注系统相连接。这样改变的结果首先是物料先在加料腔里加热受压，然后经过浇注系统进入型腔，在其中继续受热受压而固化。由于物料是以熔融状态进入型腔，因此它对型芯及嵌件等的冲击力比在压制模里大大下降，而使嵌件或小型芯在模内的稳定性显著增强，从而防止了它们在成型过程中的严重变形。

其次，在加料腔里的物料（经过预压成片料或经过预热的更好）经过加热加压，其流动性较好，在经过浇注系统时，由于流速很高，产生摩擦热，再加以模具型腔部分

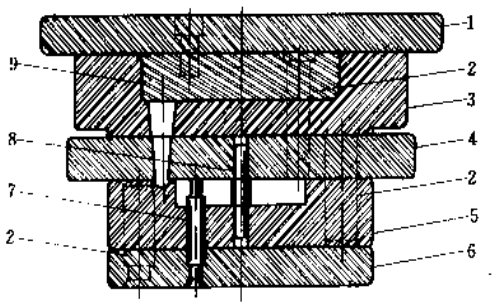



图29　移动式压铸模

1—上模板；2—导柱；3—加料腔；4　浇口板；5—型腔；6　底板；7　型芯；8—嵌件；9—压柱

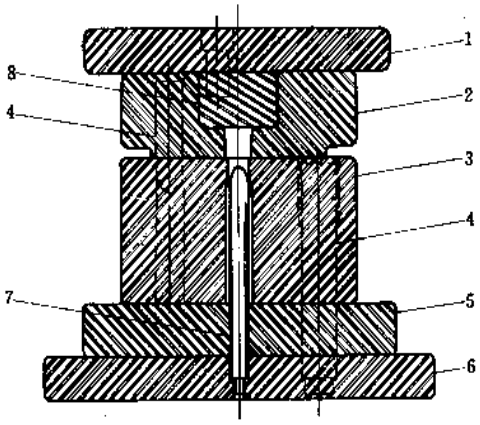



图30　移动式压铸模

1—上模板；2—加料腔；3—型腔；4—导柱；5—可卸模板；6—底板；7—型芯；8—压柱

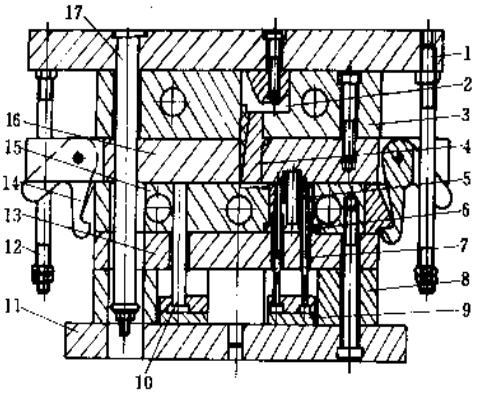



图31　固定式压铸模

1—上模板；2—压柱；3—加料腔；4—浇口套；5—型芯；6—型腔；7—顶杆；8—垫块；9—顶板；10—复位杆；11—下模板；12—拉杆；13—垫板；14—拉钩；15—型腔固定板；16—上凹模板；17—定距杆

模温较高，这些都有助于物料成型温度的提高，而使流动性大为改善，因此，比在压制成型时物料更易进入模腔各个部分。

压铸模的另一个优点是物料在模具闭合的状态下注入，因而与注射模一样，分型面处的废边一般较薄，从而提高了制品的尺寸精度。

由上可以看出压铸成型与压制成型的成型工艺、机械设备和模具结构都很相似，但也有不同之处：

(1) 在压铸中，由于浇注系统内有压力损失，因此加料腔里的单位压力比模内压力高得多，一般在 39～78MPa(400～800kgf/cm²)，最高可达 147MPa(1500kgf/cm²)。

(2) 在压铸中，由于压力和模温都比压制时高，因此即使同一牌号的物料，它们的收缩率也不相同。例如以木粉为填料的酚醛塑料，压制时收缩率一般约 0.8%，而压铸时为 0.95%，用方形样条测试，其结果也如此。这在模具设计时很为重要。

(3) 以布基作填料的塑料不能用压铸模成型。

(4) 在压铸模中，不仅由于加料腔与凹模分开会使模具结构复杂，而且往往是在压制时制品质量无法保证才采用压铸法。因此，压铸模结构复杂，精度要求高，设计和制造难度相应提高，成本也较贵。

## 4.2. 压铸模结构示例

(1) 移动式压铸模　图 32[41]所示 为酚醛塑料套移动式压铸模。压铸成型后，将压铸模按孔位放在专用卸模架上，然后，将压模和卸模架一同放入压机中，加压后，下模板 8 与上模板 5 分开一定距离，卸下此二部分，从模套 7 中取出制品。

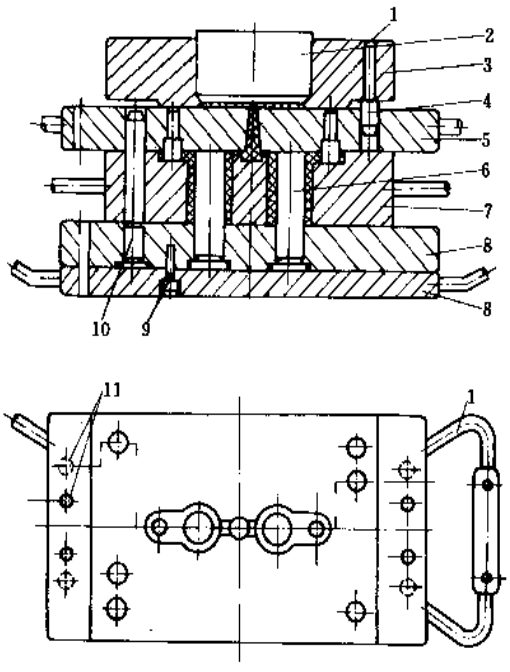



图 32　酚醛塑料套移动式压铸模

1—手柄；2—压柱；3—通用料腔；4—销钉；5—上模板；6—型芯；7—模套；8—下模板；9—螺钉；10—导柱；11—卸模孔

(2) 固定式压铸模　如图 31 所示。上下模板固定在压机的上、下工作台面上，开模时，将模具分为三部分：

压柱：与上模板一起固定在压机的上工作台面。

型腔：固定在压机的下工作台面。

加料腔：与顶出的塑料制品处于模具中间悬浮状态。所谓悬浮状态是指加料腔和型腔所组成的模块在开模后处于上模及下模中间的那种状态，之所以能做到这点，是靠定距杆 17，即开模时，压柱离开加料腔并带出主流道，随压机上工作台面上升。当压机上工作台面上升到一定位置时，拉杆 12 将拉钩 14 拉离型腔固定板 15。压机继续上升，在定距杆 17 的作用下，加料腔与上凹模板 16 即处于中间悬浮状态，顶出制品。

## 5. 热塑性塑料挤出成型模具[42a]

### 5.1. 概　述

挤出成型在塑料制品成型加工中是生产效率最高的生产方法，应用范围也广，能加工绝大多数热塑性塑料和一些热固性塑料。用挤出法生产的塑料制品有：管材、板材、棒材、薄膜、单丝、电缆、中空制品、异型截面型材等。此外，还可用挤出法进行混合、塑化、造粒和着色等。挤出成型投资少，收效快，能连续化生产，因此在塑料成型加工中占有很重要的地位。

挤出成型的模具俗称机头，它的主要作用有：(1) 使熔融物料由螺旋运动变为直线运动；(2) 产生必要的成型压力，以保证制品密实；(3) 使物料进一步塑化均匀；(4) 成型所需要断面形状的制品。

机头的种类繁多，分类方法也不统一，通常有下列一些分类方法。

(1) 按用途分类　分为吹膜机头、挤管机头、挤板机头、挤异型材机头、造粒机头、吹塑中空制品机头、抽丝机头、电缆机头、织网机头、以及多色制品机头和螺旋耐压管挤出机头等。

(2) 按制品的挤出方向分类　分为直向机头和横向机头。前者机头内料流方向与挤出机螺杆轴向一致(如硬管机头)，后者机头内料流方向与挤出机螺杆轴向成某一角度（如电缆机头)。

(3) 按机头内压的大小分类　分为低压机头，其料流压力小于 3.9MPa (40kgf/cm²)；中压机头，其料流压力为 3.9～9.8MPa (40～100kgf/cm²)；高压机头，其料流压力在 9.8MPa (100kgf/cm²) 以上。

机头的设计原则是：(1) 内腔呈流线型，使物料能均匀地加热、塑化、充满和挤出；(2) 有足够的压缩比，以

消除分流器支架的结合缝，使制品密实；(3) 有正确的断面形状，因为机头成型部分的断面形状与制品相应部分的断面形状有相当差异，因此这一点不但在设计中应认真考虑，有时往往还须在试模时修正；(4) 结构紧凑，拆卸容易，与机筒连接紧密；(5) 选材要合理，须耐磨、耐腐蚀。

机头由机头体、多孔板和过滤网、分流器和分流器支架、口模和芯棒等零部件组成。

## 5.2. 管材挤出成型机头

管材的品种和数量很多，约占全部挤出成型制品的四分之一的产量。硬聚氯乙烯、软聚氯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、ABS、尼龙等大量地用于挤管。

挤管机头有多种型式，如直向机头、弯型机头等。其中以直向管机头使用最为普遍。图33系生产硬聚氯乙烯管材的一种机头。

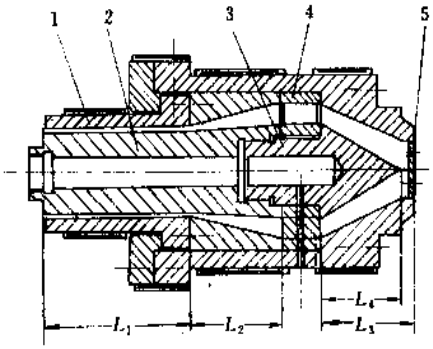



图33 管材挤出成型机头
1—口模；2—芯棒；3—分流器；
4—分流器支架；5—多孔板

机头由以下一些主要零件组成。

(1) 多孔板和过滤网　其作用是将挤出机来的物料由螺旋运动变成直线运动，并阻止未塑化物料及其他杂质进入机头，见图34。

(2) 分流器和分流器支架　分流器又称鱼雷头，其长度如图33中$L_4$所示，来自过滤网和多孔板的物料通过分流器变成薄环状，以便于进一步加热和塑化。大型挤出机机头的分流器内部设有加热装置。分流器支架除支承分流器外，还安装支承芯棒，使芯棒在物料流过时稳定而与中心轴保持一致。小型机头的分流器支架也有与分流器制成整体的，分流器与多孔板之间应有一间距，即$L_3$与$L_4$之差。此外，为了使从分流器支架出来的料流收缩并很好地汇合均匀，以消除接合线，芯棒需设计有一段$L_2$的长度，以过渡到口模平直部分。

(3) 口模和芯棒　口模成型制品外表面，芯棒成型

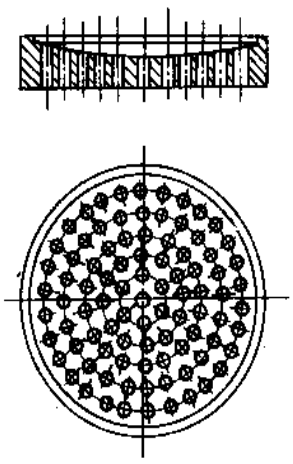


图34 多孔板

制品内表面，简单地可比喻成注射模的型腔与型芯。它的定型部分（图33的$L_1$）决定出口处横截面形状，直接影响制品的横截面精度。$L_1$较长时，料流阻力增加，使制品密实；$L_1$较短时，起不到稳定定型作用；应慎重选择。

## 5.3. 吹塑薄膜机头

制造厚度0.005～0.100mm的塑料薄膜有挤出法、压延法、拉伸法等。但由于挤出吹塑法加工简单、成本低廉、生产率高，因此半数以上的薄膜都用此法生产。从加工原料讲，吹塑法可以加工软质和硬质聚氯乙烯、高密度和低密度聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、尼龙等多种塑料薄膜。

根据牵引方向不同，薄膜吹塑可以分为平挤上吹法、平挤下吹法和平挤平吹法三种。

平挤上吹法和平挤下吹法使用直角机头，机头出料方向与挤出机垂直。平挤上吹法的管坯垂直向上引出，平挤下吹法的管坯垂直向下引出，机头和辅机的结构要复杂一些。平挤平吹使用水平机头，机头和辅机结构都比较简单。在此主要介绍平挤上吹法生产聚氯乙烯薄膜的机头。

吹塑机结构形式较多，常见的有从侧面进料的芯棒式机头、中心进料的“十”字形机头、螺旋式机头、旋转式机头以及双层或多层吹塑薄膜机头，简述如下。

(1) 芯棒式机头　结构如图35所示。熔融物料自挤出机多孔板挤出，通过机颈到达芯棒轴，通过芯棒轴，熔融物料被分成两股，沿芯棒分料线流动，在芯棒尖处又重新汇合，汇合后的料流沿机头环隙缝挤成管坯，芯棒中通入压缩空气将管坯吹胀。

熔融物料在芯棒式机头的通道中需做90°转弯，在转弯处物料流动距离不一样，机头剖面图中靠机身处的物料流动距离小于芯棒尖一侧物料流动距离。由于物料流动距离不同，塑化情况就不一样，物料熔融粘度也就不一

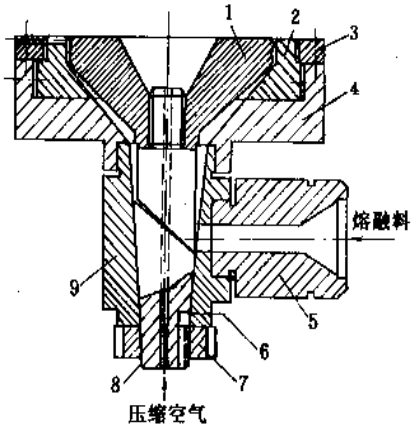



图 35　芯棒式机头

1—芯棒；2—口模；3—压紧圈；4—上模体；5—机颈；6—定位销；7—螺母芯棒轴；8—芯棒轴；9—下模体

致，以致影响薄膜厚度的均匀性，芯棒尖和分料曲线的设置就是为了尽可能使物料流动距离一致而设计的。熔融物料在芯棒尖汇合后，容易产生接缝痕迹，使薄膜强度在接缝处变弱。

芯棒式机头是历史最悠久的吹塑薄膜机头之一，它结构简单，机头内部通道空隙小，存料少，物料不易过热分解，且装拆方便，清洗容易，特别适宜于吹塑象聚氯乙烯这样的热敏性塑料；缺点是由于侧面进料，当螺杆转速提高，挤出量增大时，芯棒上承受的压力增大，出现向棒尖方向的弯曲变形，造成芯棒轴的“偏中”现象，给调节口模间隙带来很大困难，致使出料快慢不一，薄膜厚度不均。为此，可选用刚性较大的Cr12钢材制造，或者在不使机头过于笨重的情况下加大芯棒轴的直径。

为了克服芯棒式机头的“偏中”现象和控制物料流速一致，可采用中心进料的机头，如“十”字形机头和螺旋机头等（这两类机头也可作为“平吹”用）。

(2) 中心进料式（“十”字形）机头　吹塑薄膜的“十”字形机头与挤管机头相似，如图36所示。分流器支架A的分流筋在保证能承受物料推力作用而不变形的前提下，数量要尽可能少，宽度和长度也要尽可能小一些，否则，料流通过支架时易形成明显的接合线。为了消除接合线，可在支架上方开一缓冲槽。分料筋到出口的距离应较长。这种机头的优点是出料均匀，薄膜厚度比较容易控制；模芯不受侧压力，不会产生“偏中”现象。其缺点是因为分流器有多条支架（一般有3～4条），薄膜出现的接合线也较多；此外，机头内部空腔较大，存料多，对容易分解的物料，如聚氯乙烯等就不适用。

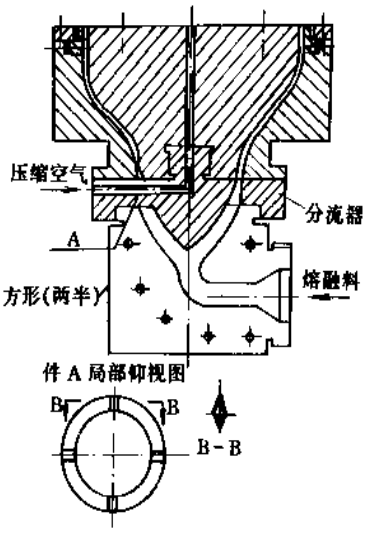



图 36　十字形机头

(3) 螺旋式机头　结构如图37所示，熔融物料从机头中央进入，经过三个斜槽（见图中件A俯视图，分料槽的末端接螺纹式流道的起点），分别进入三头螺纹的流道，三部分料流在定型区前汇合，进入定型区后挤出吹胀。这种机头的优点是出料均匀，厚度易控制，但结构复杂，拐角多，适用于加工聚乙烯、聚丙烯这类熔融粘度较小，不易分解的塑料，对聚氯乙烯不适用。

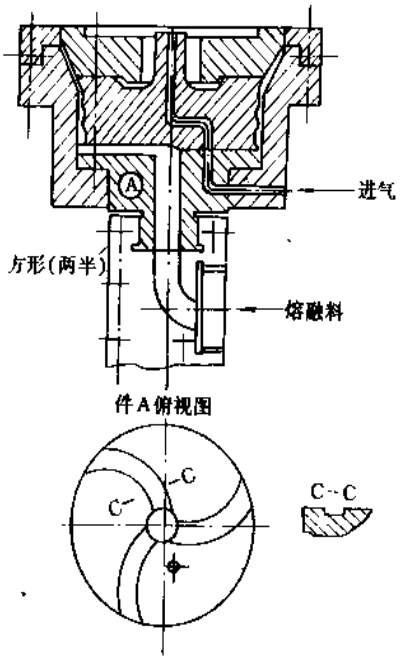



图 37　螺旋式机头

(4) 多层薄膜吹塑机头　随着薄膜应用范围的扩

大，单层薄膜在性能上已不能满足要求，为了弥补这种不足，可将几种树脂复合使用，这就是多层薄膜或复合薄膜。这种多层复合薄膜能使几种材料互相取长补短，而获得具有较理想的力学性能的优良制品，进而扩大了薄膜的用途。例如，聚偏氯乙烯薄膜透气性很小，极宜包装食物，但为获得良好的耐热性，需与聚乙烯薄膜复合；离子聚合物和尼龙的复合薄膜具有高度的透明性，均匀的真空成型性和极好的焊接性能，可作肉类真空包装。过去制造这种多层薄膜采用粘合或涂层的工艺，后来采用了用几台挤出机同时供料，使几种物料同时进入同一个机头挤出，而形成整体的技术，这就是所谓的共挤出法。多层薄膜的挤出，可用T型机头或吹塑机头挤出，而以后一种方法应用较多。多层薄膜的主要用途有各种食品、感光纸的包装，以及用作帐蓬布、防水壁、输水管、夹有泡沫材料的缓冲材料等。

图38为中心进料和侧面进料的双层复合吹塑薄膜机头。图39为中心进料的三层复合吹塑薄膜机头。

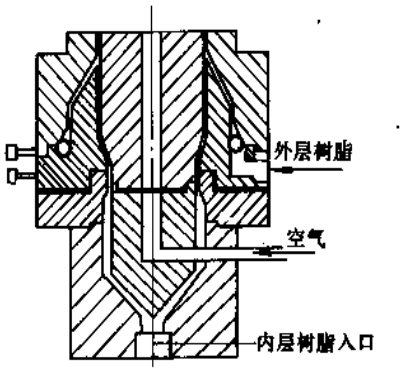



图38　双层复合吹塑薄膜机头

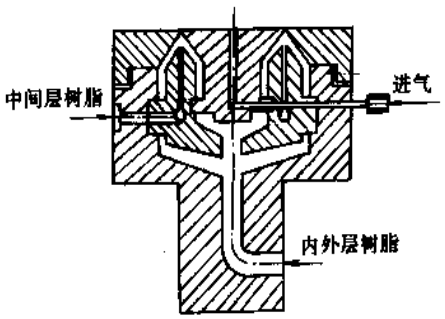



图39　三层复合吹塑薄膜机头

多层薄膜吹塑的关键在于机头，其设计的考虑重点之一是机头中流动阻力的比例，一般要求达到每层料线速度相等的条件。另一个重要问题是各层薄膜间的粘合问题，关键在于控制温度，设计时应按高温塑料要求，并使之易于调控。

80年代研制的旋转机头，是利用口模和芯棒之间的相对转动，促使各种误差分布均匀，以改善薄膜生产时的厚度不均现象。这种机头的关键在于旋转部件的密封。80年代密封元件一般由青铜或聚四氟乙烯塑料制成，密封处间隙大约在0.06～0.08mm范围内。

## 5.4. 板材及片材挤出成型机头

热塑性塑料板材和片材的挤出成型广泛采用扁机头。这种机头具有宽而薄的出料口，熔体从料筒挤到机头内，流道由圆形变成狭缝形。为了保证挤出板材或片材的厚薄均匀，物料应均匀地沿着机头宽度方向分布，且出料速度一致。

按照不同物料的性能，熔融时的流动特性和制品的尺寸、厚薄和形状，人们设计了与之相应的各种成型机头，简介如下。

(1) 鱼尾机头　该种机头因其圆型腔似鱼尾而得名。熔融物料由机头中部进入后，即流向两侧。显然，机头中部的压力和流速要大于两侧，而且两侧料流因热量散失多，粘度增加，致使机头中部出料多，两端出料少，而影响制品厚度。为此，通常在机头的型腔内设置阻流器（如图40）或阻力调节装置（图41的阻塞棒），以增大鱼尾部分中部的阻力来调节流速，使之达到均一。

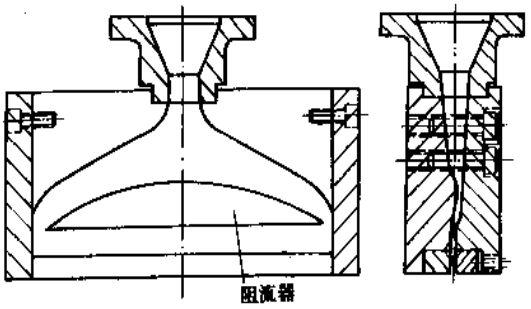



图40　带阻流器的鱼尾机头

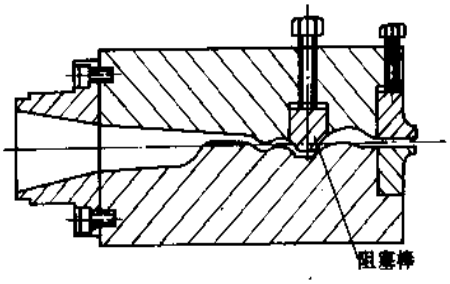



图41　带阻塞棒的鱼尾机头

鱼尾机头的结构简单，制造容易，物料易在其中流

动，适于加工熔融粘度高，热稳定性差的树脂，如聚氯乙烯、聚甲醛等；也适于加工熔融粘度低的树脂，如聚烯烃等。但这种机头的鱼尾扩大角不能太大，否则，机头中部出料多，两端出料少，造成制品厚度不均匀，因此，不适于生产宽幅的制品。一般适于生产的制品宽度为500mm，厚度为1～3mm。

(2) 支管机头　这种机头是由一个纵向切口为管状的型腔构成，支管对熔体起稳压和分配作用，而可均匀地挤出宽幅制品。支管机头应用较多的是中间供料直支管机头和弯支管机头，如图42及43所示。前者结构简单，能调整幅宽，适用于聚乙烯和聚丙烯塑料的生产；后者为流线型，无死角，因此不但适用于加工聚乙烯和聚丙烯，也适用于加工聚氯乙烯类的热敏性塑料。但制造困难，不能调节幅宽。

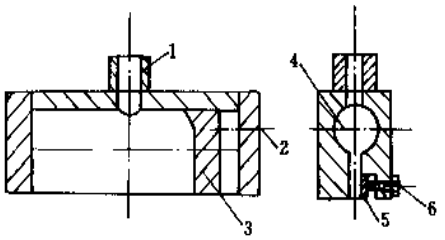



图 42　中间供料直支管机头
1—进料口；2—幅宽调节螺钉；3—幅宽调节块；
4—支管；5—模唇调节块；6—模唇调节螺钉

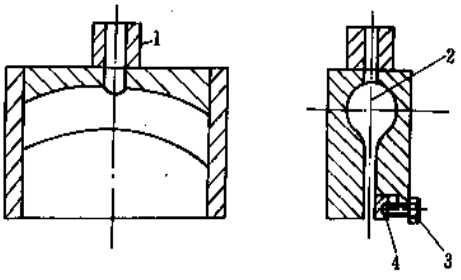



图 43　弯支管机头
1—进料管；2—支管；3—调节螺钉；4—模唇调节块

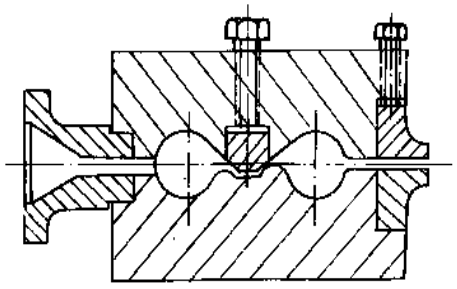


图 44　双支管机头

此外还有带阻塞棒的双支管机头（见图44）用于加工熔融粘度高的宽幅制品。机头幅宽为1000～2000mm，支管直径20～30mm，甚至40～50mm。对于熔融粘度低的树脂，管径可选大些；而对于熔融粘度高、热稳定性差的树脂，支管直径宜选小些，以防物料熔体在机头内停留时间过长，造成分解。模唇也不宜过长，一般以50～70mm为宜。

(3) 螺杆机头　螺杆机头是在直支管机头内的支管里插入一根分配螺杆，通过分配螺杆转动，迫使物料熔体沿机头幅宽均匀挤出，同时设置阻塞棒以获得厚度均匀的制品。其机头截面图见图45。一端供料型螺杆机头（见图46）挤出机从机头一端供料。为保证有足够的物料熔体进入机头，实现连续挤出，分配螺杆的直径应比连用的挤出机螺杆直径稍小，根径为渐变的。并且为了减少熔体分解的机会，分配螺杆做成多头螺纹。中间供料型螺杆机头（见图47）的分配螺杆从中央分成反向螺纹的左右螺杆。

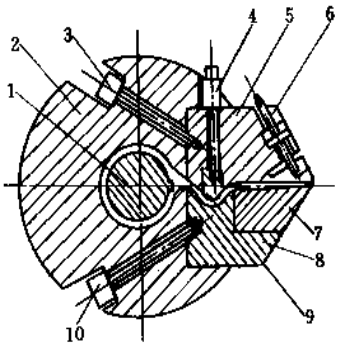



图 45　带分配螺杆的片材机头
1—分配螺杆；2—机头体；3—上模唇固定螺钉；
4—阻塞棒调节螺钉；5—上模唇；6—上模唇调节螺钉；
7—下模唇；8—下模唇座；9—阻塞棒；
10—下模唇固定螺钉

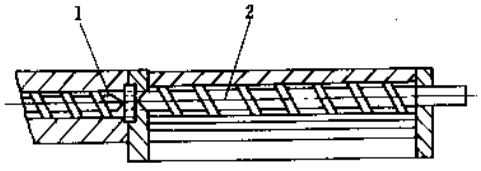



图 46　一端供料型螺杆机头
1—螺杆；2—螺杆机头

螺杆机头的分配螺杆由驱动装置带动连续运转。熔体在机头内流动时，受剪切及摩擦作用产生热量，温度升高，可更进一步塑化。该种机头的温度容易控制，适用于加工热稳定性差的树脂及生产宽幅制品（最宽可达4000mm）。其缺点是由于分配螺杆的转动，挤出制品易

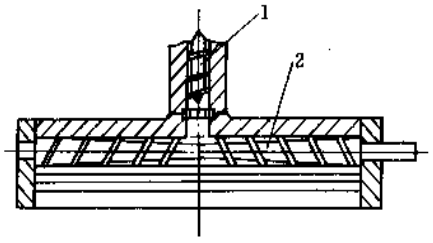



图47　中间供料型螺杆机头
1—螺杆；2—螺杆机头

出现波浪形料流痕，而且机头结构复杂，制造成本较高。

(4) 衣架机头　衣架机头吸取了鱼尾机头和支管机头的优点，它既有一个支管，又有一个扇形型腔。其支管直径，小于支管型机头，但鱼尾扇形扩角却非常大。正由于支管直径小，缩短了物料在机头内停留时间，而扇形型腔又可以提高制品厚度均匀性。所以，衣架机头越来越广泛地得到应用。这种机头可生产宽达4000～5000mm的制品。直支管衣架机头，见图48，支管呈衣架形，中部与两端的直径相同。可在两端插入幅宽调节棒，用以调整制品的宽度，即用同一机头可得到不同宽度的制品。这种机头适用于热稳定性较好的树脂，如聚乙烯、聚苯乙烯、ABS等。支管渐减型衣架机头。其支管也呈衣架形，但支管直径从中部到两端逐渐减小。减小的趋势与熔体温度、制品厚度及宽度、支管扩张角等因素呈对数关系。在这种机头中，物料没有滞流现象，制品厚度均匀。700mm支管衣架机头支管半径和位置的关系，见表3。

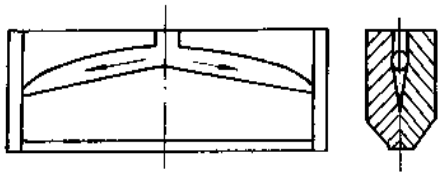


图48　直支管衣架机头

表3　700mm支管衣架机头支管半径和位置的关系，mm

| 与末端的距离 | 0 | 20 | 30 | 40 | 50 |
|---|---|---|---|---|---|
| 支管半径 | 0 | 6.04 | 6.49 | 6.82 | 7.10 |
| 与末端的距离 | 100 | 150 | 200 | 250 | 300 |
| 支管半径 | 8.02 | 8.62 | 9.06 | 9.42 | 9.72 |

## 5.5.　异型材和其他挤出成型机头

除圆管、圆棒、片材、薄膜等挤出制品外，凡其有其他断面形状的塑料挤出制品统称为异型材。由于异型材的形状尺寸和所用树脂品种不一，所以异型材机头的结构形式较多[42b]，现仅按异型材机头挤出制品的形状，简介如下。

(1) 封闭中空异型材　此种异型材即各种异型管材，或具有多个封闭腔的带有尖角的异型材，见图49a，b。

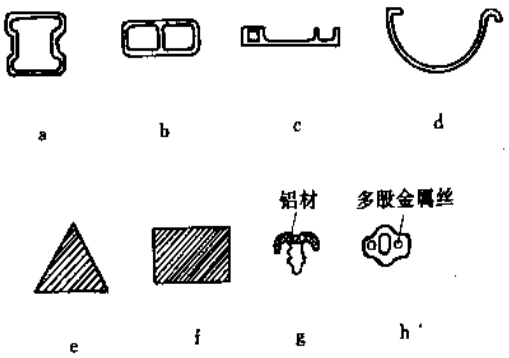



图49　异型材分类

(2) 半封闭异型材　此种异型材既具有封闭的空腔，又具有不封闭的部分，见图49c。

(3) 开式异型材　此种异型材的断面形状完全是不封闭的，见图49d。

(4) 实心异型材　此种异型材即具有椭圆、矩形、三角形等非圆形断面的实心异型材，见图49e，f。

(5) 复合异形材　此种异型材即在异型材挤出时连续地镶嵌入钢、铝等金属型材或织物、木材等，也可分段嵌入其他材料，如图49g，h所示。

异型材中，异型管材可采取通入压缩空气等方法定型，定型比较容易，因此开放式异型材可组合成封闭式异型材挤出，然后再用适当的装置剖开，如图50所示。

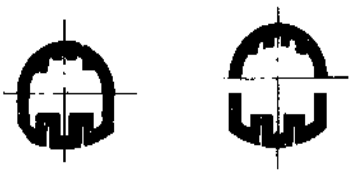


图50　用组合法生产开放式异型材

其他利用挤出成型机头生产的塑料制品尚有单丝(孔径常用的为$\phi$0.8mm、$\phi$0.9mm、$\phi$1.0mm三种，出丝孔板的孔数通常为6孔、12孔、18孔、24孔等，也有用48孔或更多的)，塑料造粒和从塑料原料一次成型的塑

料网。常见的网形如图51所示。



图51　常见网形

## 6. 塑料中空成型模具[43a]

中空成型是把熔融状态的塑料型坯置于模具内，然后闭合模具[43b]，塑料型坯借压缩空气吹胀、冷却而得到一定形状中空制品的一种加工方法。根据成型方法的不同，可以分为以下五种形式。

(1) 挤出吹塑中空成型　挤出吹塑中空成型是中国成型中空制件的主要方法，熔融型坯用挤出机挤出，如图52所示。图中a是挤出型坯，b是将型坯引入对开的模具，c是将模具闭合，d是向型腔内通入压缩空气，使其膨胀附着模腔壁而成型，图e所示是保压、冷却、定型、最后放气，制件脱模。这种成型方法的优点是设备与模具的结构简单，缺点是型坯壁厚不易均匀，从而引起制件转角处壁厚的差异。

(2) 注射吹塑中空成型　这种方法是用注射机在注射模中制成型坯，然后把热型坯移入中空吹塑模具中进行中空吹塑成型，如图53所示。这种成型方法的优点是壁厚均匀，无飞边，不需后加工，由于注射型坯有底，因此底部没有接合缝，强度高，生产效率高，但是设备与模具的价格昂贵，多用于小型制件的大批量生产。

(3) 注射延伸吹塑中空成型　这种方法与注射吹塑比较，只是增加了将有底的型坯延伸这一工序，成型过程如下。

a. 把熔融的塑料注入模具，急剧冷却，成型出透明的有底型坯，如图54所示。

b. 将注射成型的有底型坯与螺纹部随转盘移到加热位置，用电阻丝将内外面加热，如图55所示。

c. 将加热后的有底型坯，移至延伸吹塑位置，延伸约2倍，如图56a所示，再吹塑成型，如图56b所示。

d. 将延伸吹塑成型后的制件移到下一位置，螺纹部的半模打开，取出制件，如图57所示。

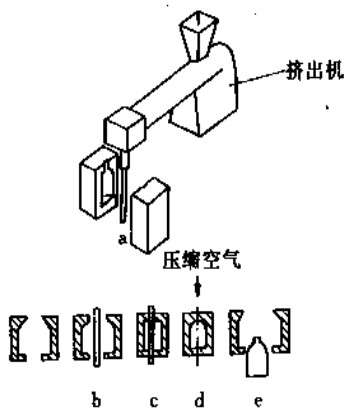



图52　挤出吹塑中空成型

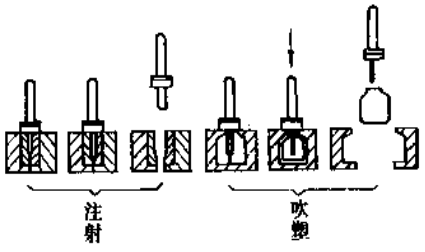



图53　注射吹塑中空成型

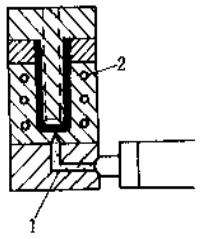



图54　成型有底的型坯及所用模具
1　分浇道；2—冷却水孔

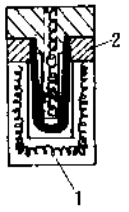



图55　型坯加热
1—电热丝；2—螺纹成型部分

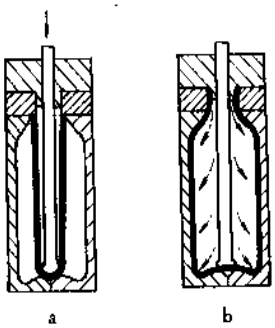



图56　延伸吹塑

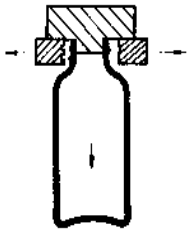


图57 取出制件

此外，还可采用连续式的共挤出吹塑法吹塑多层中空成型制品，其原理是在单层吹塑成型机上附设辅助挤出机，通过机头挤出多层型胚，供给吹塑成型模具吹塑成型。模具的结构与一般吹塑模具基本相同。

## 7. 塑料真空成型和压缩空气成型模具[44]

### 7.1. 真空成型模具

真空成型是把热塑性塑料板或片固定在模具上，用辐射加热器加热到软化温度，用真空泵把板材和模具之间的空气抽掉，借大气的压力，使板材覆盖在模具上而成型，冷却后制件收缩，借助压缩空气使之从模具中脱出。下面主要介绍真空成型的方法。

真空成型方法主要有阴模真空成型、阳模真空成型、阴阳模先后抽真空成型、吹泡真空成型、柱塞推下真空成型和带有气体缓冲装置的真空成型等六种方法，下面分别介绍前三种方法。

(1) 阴模真空成型　这是最早最简单的一种真空成型方法，所用模具如图58所示。加工时，先把板材固定在模腔的上方，为防止空气进入板材和型腔中间，固定部分要加密封圈，图a是把加热器移到夹紧的塑料板的上方。图b是板软化后移开加热器，把型腔内的空气抽走，塑料板就覆盖在阴模上。图c是冷却后取出制件。

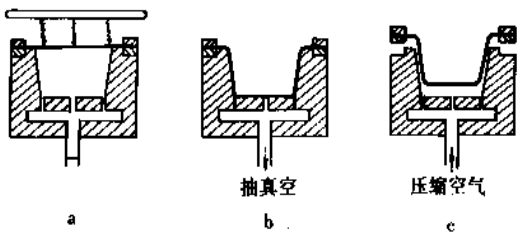



图58 阴模真空成型

用阴模成型法成型的制件外表面精度较高。一般用于成型深度不大的制件，如果深度很大时，特别是小型制件，其底部拐角处就会显著变薄。多型腔的阴模真空成型比同件数的阳模真空成型经济，因为阴模与阴模之间彼此间距可以近些，用同样面积的塑料板，可加工更多的制件。

(2) 阳模真空成型　阳模真空成型所用模具如图59所示，加工过程见图59的a，b，c。

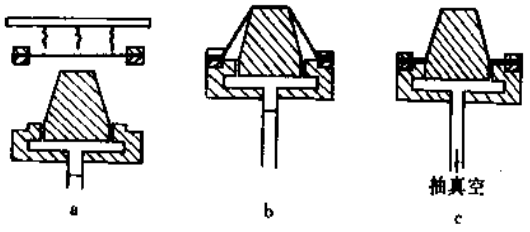



图59 阳模真空成型

图a为被夹紧的塑料板超出模面一定高度，图b为加热后移向阳模，图c为抽真空，塑料板覆盖在阳模上而成型。阳模真空成型与阴模真空成型相比，壁厚的均匀性好。该法多用于有凸起形状的薄壁制件。此外，阳模可以避免收缩，所成型的制件内表面尺寸较为精确。

(3) 阴阳模先后抽真空成型　此法所用模具如图60所示。加工时先把塑料板紧固在阴模上加热，如图60a所示，达到温度后将加热器移开。然后通过阳模吹入少量压缩空气，阴模微抽真空，使塑料板在模腔中呈图60b状态，这时将阳模插入吹鼓的塑料板中，待常压后，从阴模吹入压缩空气，最后阳模抽真空，使塑料板附着在阳模的外表面，如图60c所示。由于这种成型方法是将软化了的塑料板吹鼓，使板延伸后再成型，因此壁厚比较均匀，可用于深腔制件。

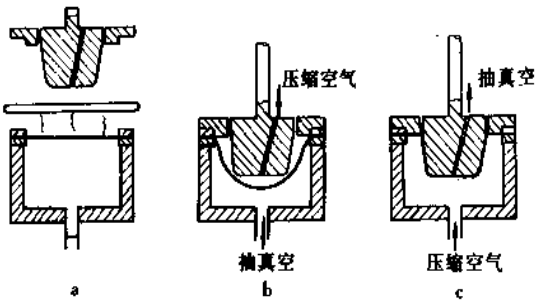



图60 阴阳模先后抽真空成型

真空成型模具与其他模具截然不同的是其表面不能

太光，因为一般真空成型的模具都没有顶出装置，而是靠压缩空气脱模；如果光洁度太高，塑料板粘附在模具的型腔表面上不易脱模，即使有顶出装置，脱模后也容易变形。所以，真空成型模表面加工后最好用磨料打砂或进行喷砂处理。

另外，由于真空成型压力极低，因此模具材料的选用比较容易；试制或小批量生产塑料制件时，模具材料可用木材、石膏或塑料（如环氧、酚醛和聚酯等塑料）。但这些材料散热慢，冷却时间长，生产效率很低。大批量生产时，模具可用厚度为 10～20mm 的铝板制作。铝材加工容易，耐用，成本低廉，耐水腐蚀性也好。

### 7.2. 压缩空气成型模具

压缩空气成型与真空成型极为相似。它是借助压缩空气的压力，将加热后软化的塑料板压入型腔而成型的方法。其模具及加工工艺过程见图 61。图 61a 是开模状态；图 61b 是闭模后加热过程，从型腔内通入微压空气，使塑料板直接接触加热板而加热；图 61c 为塑料板加热后，停止向型腔内通微压空气，而由模具上方通入压力为 0.8MPa（8kgf/cm²）的预热空气，这样就把加热的塑料板贴在模具型腔的内表面上；图 61d 是制件在型腔内冷却定型后，加热板下降一小段距离，切除余料，图 61e 为最后借助压缩空气取出制件。

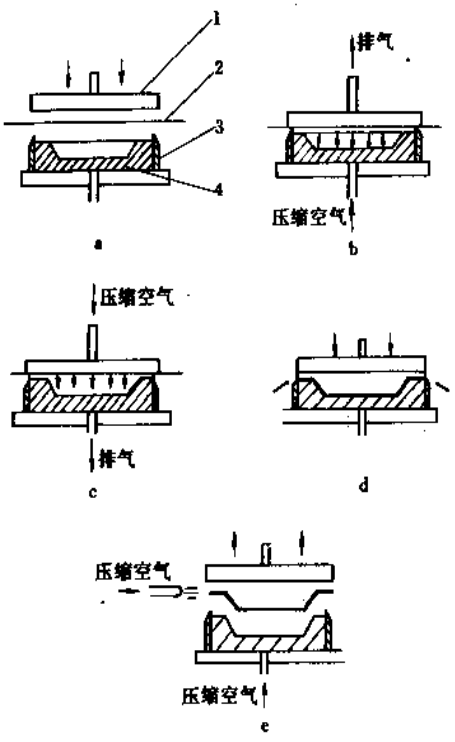



图 61　压缩空气成型的工艺过程

1—加热板；2—塑料板；3—型刃；4—阴模

图 62 所示是压缩空气成型用的模具结构，它与真空成型模具的不同点是增加了模具型刃，因此制件成型后，在模具上就可将余料切除。另一特点是加热板作为模具结构的一部分，塑料板加热时可直接接触加热板，因此加热速度快。

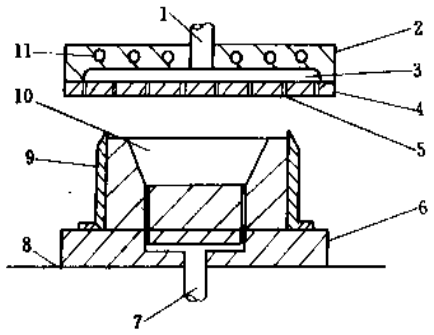



图 62　压缩空气成型用模具

1—压缩空气管；2—加热板；3—热空气室；4—面板；5—空气孔；6—底板；7—通气孔；8—工作台；9—型刃；10—型腔；11—加热棒

## 8. 塑料模具用钢的选择[45a]

对模具零件材料的选择应考虑如下因素[45b]。

(1) 由于需要在高温、高压下长期工作，因此应有足够的力学强度、耐热性和耐疲劳性能。

(2) 用于成批大量生产的模具应具有良好的热处理性能，对形状复杂的零件及易变形零件，则还应要求材料在热处理时变形小。

(3) 锻造工艺性方面要求可锻性好，即可锻温度范围宽，塑性好，对锻后冷却速度要求不严，冷裂倾向小，冷却形成网状或带状碳化物倾向低。

(4) 对于成型零件尺寸精度要求高的，应考虑使用尺寸稳定性好的材料。

(5) 成型有腐蚀性的物料时，应选用耐腐蚀性的钢料或表面镀以硬铬的钢料。

中国专用塑料模具钢是 3CrMo[46]，世界各国也广泛采用此类钢种，如美国的 P20[47]，该种钢材作型腔调质后加工，尺寸精度高，表面光洁，往往作机壳等成型零件用，效果甚佳。

中国上海钢铁研究所研制开发的 $SM_1$、$SM_2$ 系易切削型的调质预硬化和时效硬化热塑性塑料模具钢[48]，可直接加工成型零件，不必再进行热处理，即可保证高精度和尺寸稳定性，从而可缩短模具加工的周期，节约能源，降低模具成本，并且也可应用于热固性塑料模。该钢材性能已达到国际水平，并已逐渐代替从日本和瑞典进口的 HPM，8047 和 718 钢。

其他结构零件可按需采用常规的碳钢和合金钢[49]。

## 9. 橡胶制品成型模具[50]

橡胶制品由于成型工艺与塑料类似，因而它们的成型设备与模具也基本相同。橡胶制品成型模具分为三类：注射模、压制模、压铸模。其中压制模又分为敞开式、封闭式和半封闭式三种。不但模具名称与塑料成型模一致，而且其含义、模具结构也基本相同。

但橡胶制品与塑料制品由于材料的物理和力学性能有所不同，成型工艺也有差异，从而引起模具结构的变化，举例如下。

(1) 脱模　橡胶是高弹物质，在模具中，橡胶制品定型后，利用其弹性可适当改变形状而脱模，如图 63a 所示。而在塑料成型模具中，这样的结构是不允许的，因为制品无法脱模。

橡胶虽然很容易曲挠拉伸，但它又是一种几乎不可压缩的物质，如将图 63a 制品变为实芯，而仍用原来模具结构，如图 63b 所示，那么由于没有留出变形的空间，橡胶本身又不可压缩，制品将无法取出。此时，只能仍按与塑料模相同的办法来处理，即如图 63c 所示，将分型面开在最大投影面处；或如图 63d 所示，采用垂直分型面，将型腔改成两半对合，外用模套框住。

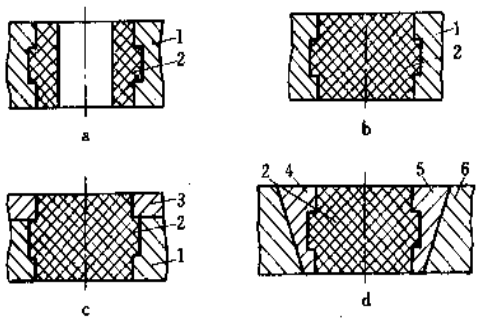



图 63　橡胶制品取出难易的几种情况

a. 可取出；b. 取不出；c. 最宽处开分型面；d. 垂直分型

1—模板；2—制品；3，4，5—模板（分块）；6—套

(2) 余料槽　压制橡胶制品时，为了使物料充满型腔和制品密实，一般所加的料应适当过量，过量值在敞开式压模中为 15～25%；在半封闭的压模中也达 5～10%。但这些多余的胶料在压制过程中应能排除，否则，余料会将模板顶起，使模板间留下较大的间隙，而造成过厚的胶边，影响制品尺寸和使用性能。为此，在橡胶压制模里，应开设专用于储存余胶的沟槽，即余料槽。通常其容量应等于型腔容积的 15～20%。设计时，一般开成 1mm 深，2mm 宽的半圆沟槽，也有用三角形或矩形者，具体尺寸见图 64a，b 所示（单位：mm），图 64c 为一种薄胶边余料槽，余料槽与型腔壁的距离为 0.5～1mm，凸台高比模板间距小 0.05～0.1mm，压制时能形成很薄的胶边。

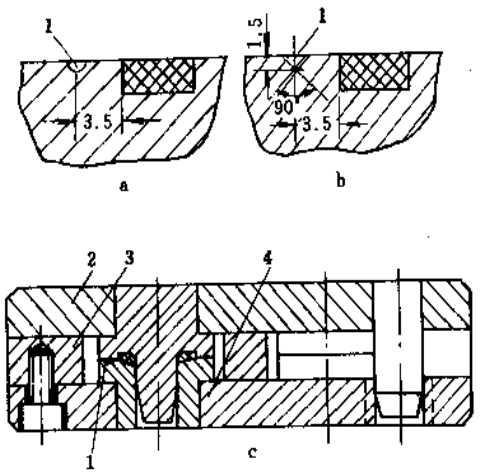



图 64　余料槽的大小、形状和距离

a. 半圆形余料槽；b. 三角形余料槽；c. 薄胶边余料槽

1—余料槽；2—上模板；3—凸台；4—下模板

(3) 排气孔　为了使物料充满型腔，不论是橡胶模还是塑料模，都必须及时排除模内空气。塑料模往往利用分型面、型腔组合镶块、顶杆、卸料板等间隙排出模内空气，很少开设专门的排气孔（槽）。橡胶模同样可以利用以上间隙排气，但橡胶在充满型腔后，于硫化过程中，继续产生的气体必须及时排除；为此，橡胶模一般开有专用排气孔（槽），以排除成型过程中产生的气体。为了使模具结构紧凑，这种排气孔（槽）往往与余料槽相连；但包在“O”型密封圈中间的空气不易排出，因此可在中间开孔，以排出气体和流出余胶，孔的直径为 $\phi$1～3mm，见图 65 所示。

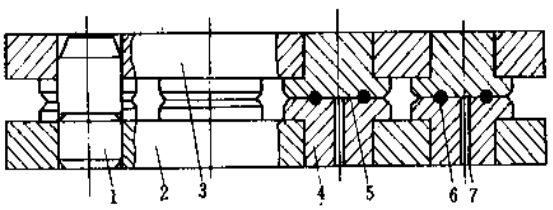



图 65　“O”型密封圈压模

1—定位销；2　下模；3—上模；4—下芯；

5—上芯；6　型腔；7—排气孔兼余料槽

如制品形状比较复杂或较高、较深，气体易被胶料挤

到型腔底角深处，则须在型腔死角处开排气孔，如图66所示。但由于排气孔与型腔直接相通，在制品上将留下一圆形胶条，这样不但会增加制品的整修工作，而且会影响制品外观，因而在可能范围内，应尽量避免在型腔上开设排气孔。

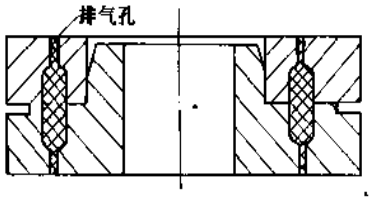



图66　排气孔在型腔深处的压模

(4) 启模口(撬口)　橡胶制品成型中的移动式压制模和压铸模开模时往往用手工撬启。撬口的设计，应使启模容易、省力、迅速。撬口的尺寸大小本应按启模力和每块模板重量而定，但采用统一撬口可以少配各种规格的启模工具，因此通常撬口宽度和深度用统一规格。长度视情况而定，可车成一周或刨穿；若有定位销或其他原因不能刨穿时，可铣出一定长度。启模口深约4mm，宽15mm，如图67所示。模具很重时，可适当加深到5～6mm，加宽到20～25mm。对于矩形模具，有的工厂将模板的两个对角按45°角刨去即成，深为4mm，长30～40mm。如撬口设计不合理，不但费力，而且会将模板撬坏；为此，撬口不要太深，不要倒角，也不要与模板中心不对称，并且应尽量靠近定位销。此外，通常不用斜口；但型腔较浅的薄制品模具，启模不要用很大力，用扁形撬具插入斜撬口，模板即自行分开，如热水袋模和拖鞋带模，其启模口可采用斜口。

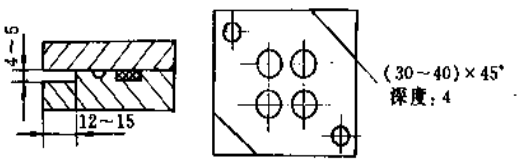



图67　启模口尺寸，mm

橡胶模具用钢与塑料模具基本相同。

## 10. 陶瓷制品成型模具[51]

陶瓷制品是将原料（天然硅酸盐矿物或化工原料和合成矿物）经过粉碎加工、成型、煅烧等过程而得。为了使陶瓷坯料成型时呈现最大的可塑性，坯料制作时需要加入适量的水作分散介质。随坯料含水率的不同形成了三种基本成型工艺：(1) 注浆法；(2) 可塑法；(3) 干压法。其坯料含水率依次为：35～46%；20～26%；6～8%。

为了在成型过程中及时排出水分，使陶瓷坯料硬化成型，可用石膏制成的模具。石膏模的气孔率约为30～50%，气孔直径大部分在1～6μm。成型时，坯料中的水分在毛细管力的作用下迅速排出，硬化成型。此外，由于石膏微溶于水，石膏与接触模型的粘土成分进行离子交换，也促进了坯体的硬化和成型。石膏模制造简便，吸水性强、价格低廉，因此在陶瓷制品生产中被广泛采用。

陶瓷制品成型模具材料的选择及配方比较重要。成型陶瓷制品的模具如下所述。

### 10.1. 石膏模

陶瓷制品的生产传统用注浆法成型，模具用石膏模。

注浆法又可分空心注浆(单面注浆)和实心注浆(双面注浆)两种。空心注浆采用的石膏模没有型芯，泥浆注满模型后放置一段时间，待模型内壁粘附一定厚度的坯体后，将多余的泥浆倒出，然后带模干燥。待注件干燥收缩脱离模型后就可取出(图68)。坯体的脱模水分一般为15～20%左右。空心注浆的坯体外形取决于模型的工作面。坯体厚度取决于吸浆时间，同时与模型的温度、湿度及泥浆的性质有关。这种方法适合于成型小件、薄壁产品。

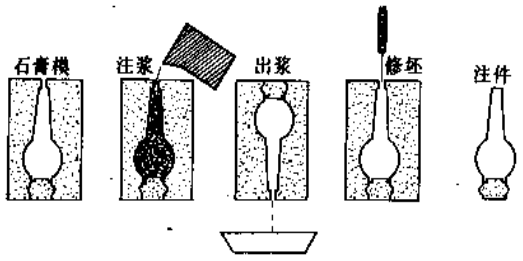



图68　空心注浆法示意图

实心注浆是将泥浆注入外模与型芯之间。石膏模从内外两个方向同时吸水。注浆过程中泥浆量不断减少，须不断补充，直至泥浆全部硬化成坯(图69)。实心注浆的坯体外形决定于外模的工作面，内形决定于模芯的工作面。坯体的厚度则由外模与模芯之间的空腔来决定。实心注浆适合于坯体内外表面形状及花纹不同的大型、壁厚产品。实际生产中，往往根据产品结构的要求将空心注浆和实心注浆结合起来，即某些部位用空心注浆成型，其余部分用实心注浆成型，例如浇注洗面盆就是如此。

采用注浆法成型，石膏模的干燥程度要适中，且模型各个部位的干燥程度应一致，表面要清洁，以免出现开

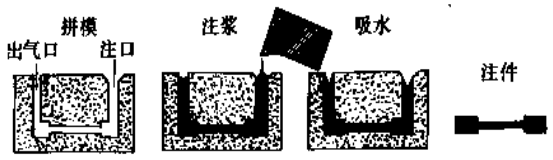



图69 实心注浆法示意图

裂、变形等缺陷。浇注时不能过急，否则会出现气孔和针眼。脱模过早，原料过细也会引起坯体变形和塌落。

一般陶瓷制品注浆成型所需周期在30min以上，石膏模的寿命约为50～300次，因此大批量生产时，所需石膏模甚多。石膏模的制作步骤如下。

(1) 制作母模　在陶瓷行业中，母模亦称模种，与原型的含义相同。母模是浇注石膏模的模型。它的形状要和产品外形一致，其尺寸要根据坯体的总收缩和加工余量加以放大。制造母模的材料可用：金属（如锡）、橡胶、塑料、水泥、硫黄、玻璃钢或石膏。做好的母模工作面上常涂一层洋干漆（又称虫胶片）的酒精溶液。使用时，母模表面还要涂一层隔离剂，如机油、花生油或肥皂水，以便脱模。

(2) 浇注石膏模　将熟石膏粉加水调成浆料后，注于母模中，经5～8min便会开始凝固成为所需模型。

## 10.2. 新型多孔模具

传统的注浆成型周期长，劳动强度大，石膏模寿命短，不适合连续化、自动化生产。随着高压注浆、高温快速干燥及机械化、自动化生产的不断发展，石膏模型在很多情况下已不能满足生产的要求。与此同时，各种新型的多孔模具应运而生。这些新型多孔模具具有类似石膏模的吸水性能，而强度和耐热能力则远高于石膏模。

(1) 多孔塑料模　它是采用热塑性合成树脂，如聚氯乙烯、聚四氟乙烯、聚氨基甲酸酯等为主体原料，通过振动，在金属模具中成型，然后把金属模与塑料坯一起放在150～350℃的电炉中加热2～2.5h，冷却后即得塑料模具。

多孔塑料模具有微孔结构，表面光滑，力学强度高，耐磨性能好，耐化学腐蚀，吸水率可达40～50%，气孔率30～36%，使用次数可达4000余次。但这种模具的吸水速度较慢，一般用于可塑成型和高压注浆成型。此外，模具的使用温度也比较低，开始变形温度为80℃。

(2) 无机填料模　它是采用热固性树脂加一定颗粒的无机填料，成型后加热固化而成。常用的无机填料为：石英砂、素陶粉、长石粉、素瓷粉、珍珠岩等。常用的热固性树脂为：酚醛树脂、蜜胺树脂及脲醛树脂等。

制作模具时，先将无机填料与合成树脂按一定比例均匀混合，经冷压成型后加热固化。在加热固化中，合成树脂放出气体，形成气孔，获得毛细管状的结构。这种无机填料模具的特点是具有石膏模的吸水性能，而强度比石膏模约高100倍。耐热性能达150℃，使用次数1500～2000次。

(3) 多孔金属模　该种模具系利用金属填料和热固性树脂制成的金属填料模，除具备无机填料模的优点外，还具有导热、导电性能优良等特点。常用的金属填料有铝粉和铜粉。热固性树脂与无机填料模所用者相同。

图70所示系用可塑泥料放在模内，在常温下用可塑成型法生产各种异形盘碟：如鱼盘、方盘、多角形盘碟及内外表面有花纹的制品，图中，“+”表示送压缩空气，“−”表示抽真空。其工作步骤如下：a. 将切至一定厚度的塑性泥团置于底模上；b. 上下模抽真空，挤压成型；c. 向底模内通压缩空气，促使坯体与底模迅速脱离。同时从上模中抽真空将坯体吸附在上模上；d. 向上模内通压缩空气，使坯体脱模承放在托板上；e. 上下模通压缩空气，使模内水分渗出，用布擦去。

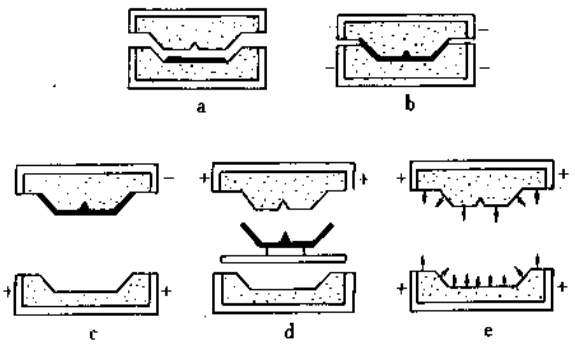



图70 可塑成型工艺过程

成型压力按坯泥的含水量而定。由于成型时施以一定的压力，坯料的致密度比施压法、滚压法都高。模具用石膏模、多孔树脂模、多孔金属模均可，显然，后二种模具比石膏模强度要高得多。

尚处试验阶段的新型多孔模尚有素陶模。它采用一种或几种高岭土或陶瓷素烧粉为主体原料，添加少量粘合剂如聚氯乙烯树脂或酚醛树脂，以木炭粉或煤粉作为气孔形成剂，经配料、粉碎、半干压成型。在800℃左右进行素烧。素坯修坯后，在1100℃左右烧成多孔性素陶模。这种模具不但强度大，且可在300～500℃下使用，吸水率35～38%，气孔率42～45%，压缩强度78.4MPa。但经高温烧成后的模具尺寸公差大，容易变形，整体又较重。

## 10.3. 其他模具

(1) 金属模　在陶瓷成型中也广泛应用金属模，如滚压头、压制成型模具、热等静压金属模具等。

滚压头用于滚压成型。滚压成型可以分为阳模滚压和阴模滚压。阳模滚压又称外滚压，由滚压头决定坯体的外表形状和大小（见图 71a），适于成型扁平状的大口径器皿和坯体内表面有花纹的产品；阴模滚压又称内滚压，滚压头形成坯体的内表面（见图 71b），适用于成型口径较小而深的制品。阳模成型的坯体干燥时，坯体由模型支承，收缩均匀，不易变形，成型后不必翻模，直接送去干燥。阴模成型时，为防止坯体变形，常将带坯的模具倒转放置，然后脱模干燥。滚压头可用铸铁或钢制，其结构如图 71a，b 上面部分所示。

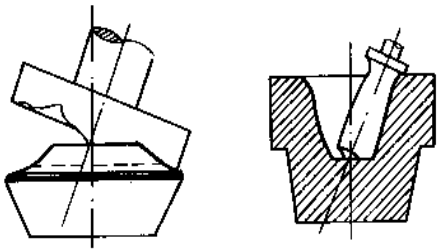



图 71　滚压成型

压制成型是将含有一定水分的粒状粉料填充到模具之中，施加压力，使之成为具有一定形状和强度的陶瓷坯体；其模具与图 70 所示者相似，模具所用材料系石膏、多孔陶瓷、金属等。

热等静压等金属模具是用于热压、热等静压和其他特殊烧成新方法的模具。这些新方法是新发展的陶瓷生产工艺，以制取高纯度、高密度、高均匀度的功能陶瓷、结构陶瓷以及各种新型陶瓷材料，在各类陶瓷的生产中已逐渐采用，或成为重点研究课题。高质量的热压模具是热压烧结正常进行的重要保证。对热压用模具材料的基本要求是：a. 力学强度高，尤其是在 1000℃以上高温下，应能承受较高压力；b. 高温下能抗氧化；c. 热膨胀性能接近于所热压的材料，且不易与之相互作用或粘结。模具材料的选用取决于热压时的最高温度和最大压力。在较低温度下热压时，可采用耐热合金钢（如镍铬合金）。热压温度在 900℃左右时，可以采用硬质合金作模具，温度更高时，可以采用难熔金属、石墨、碳化硅、金属陶瓷（碳化钨等）和高温陶瓷材料（氧化铝、氧化锆等）作模具。而较广泛使用的是石墨模具。

(2) 弹性模具　该种模具主要用于冷等静压成型，要求模具能均匀伸长和展开，比较柔软，不易撕裂，能长期耐液体介质的作用。制造这类模具常用的材料为橡胶，如耐油的氯丁橡胶、硅橡胶等。由于橡胶材料成本高，在高压下易变形，已逐渐采用树脂模具。

## 11. 玻璃制品成形模具[52]

玻璃制品的质量在很大程度上与成形模具的设计、结构、材料、润滑和清洗有密切的关系。

玻璃制品的成形方法较多，根据不同的成形阶段与方式，模具有下面几种分类的方法。

(1) 按成形阶段分

a. 初形模　指两步成形时形成雏形的模具，亦称雏形模。如图 72 所示；图中 a 为吸料，吹-吹法；b 为滴料，吹-吹法；c 为压-吹法。

b. 成形模　包括一步成形的模具和二步成形的最终成形的模具。如图 72 所示。

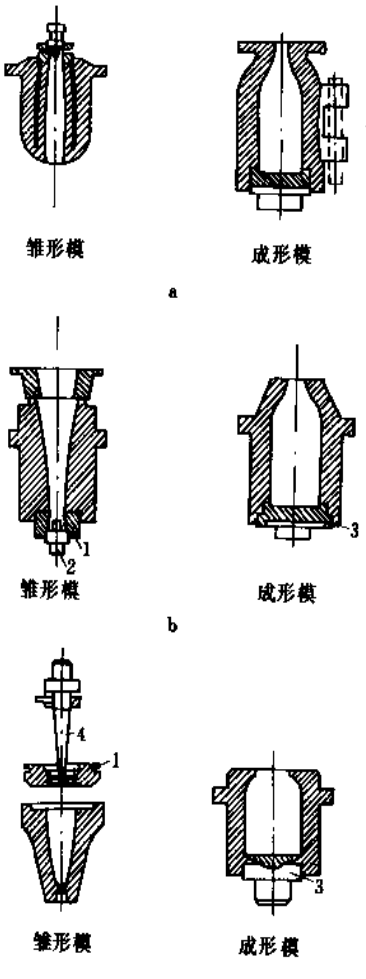



图 72　玻璃制品成形模具

1—口模；2—芯子；3—成形模底板；4—冲头

(2) 按成形方式分

a. 压模　包括压-吹法的初形模，和压制成形的模具。它的特点是冲头决定制品的内形，模腔决定制品的外形。

b. 吹模　包括压-吹法的成形模，吹-吹法的全套模具以及一次吹制的成形模。制品的外形由模具的内腔来决定，制品的内形由外形和壁厚决定，在吹制时自然形成。

(3) 按润滑方式或模温分

a. 敷模（冷模）　多用于吹制空心薄壁制品。在成形时，制品与模具作相对旋转，运转时采用水冷，模具上事先敷有一层润滑涂层。

b. 热模　多用于空心厚壁制品的成形。模温较高，采用风冷。在运转中可随时喷涂润滑剂。

(4) 按组成成分分

a. 漏斗　用以使玻璃料滴落入雏形模。

b. 扑气头　藉气体压力使玻璃料下压而形成瓶口。

c. 口模　形成瓶口（头）用，图72中1。

d. 芯子　吹-吹成形用，图72中2。

e. 冲头　压-吹成形用，图72中4。

f. 成形模底板，图72中3。

(5) 按开闭与否分

a. 不可拆模　模具为一整体。为了改善成形条件和有利制品脱模，模具内壁应有不小于2°5′的倾角，冲头的角度还应大些。压制成形用的压模，压-吹法成形用的初形模和某些吹泡机用的初形模属于不可拆模。

b. 可拆模　模具由对称的两片合成，能开能合。一般的初形模与成形模均属此类。为了避免两片模具错位，可用定位销、凹凸锥面或凹凸槽来定位，然后紧固，如图73所示。

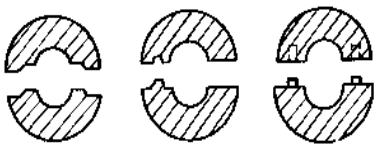


图73　模具的紧固定位

初形模内腔的几何形状和尺寸大小仍凭经验设计，需经多次反复试用修改，主要涉及的参数有二个。

(1) 过容量率　用以确定内腔的体积。影响过容量率的因素是制品形状、料量、容量以及成形方法。过容量率表示了玻璃料进行初步分布所需模体积的过剩程度。即：

$$P=\frac{V_B-V_g}{V_g}\times 100\%$$

式中　$P$——过容量率；

$V_B$——初形模的内腔体积；

$V_g$——玻璃料的体积，由雏坯温度下的玻璃密度和料量算得。

一般，小口瓶的过容量率为40～55%，广口瓶为80～100%，而薄壁者，其过容量率则相应降低原值的10～15%以上。过容量率愈高，成形质量愈好，瓶壁薄而均匀。

(2) 延伸量　用以确定模具内腔的高度。从初形模内腔出来的雏坯，进入成形模以后，将会向下延伸，直至触及成形模的模底板为止；图74中，$a$即为延伸量。对一定的成形机及其操作条件而言、延伸量主要取决于制品的长度与质量。

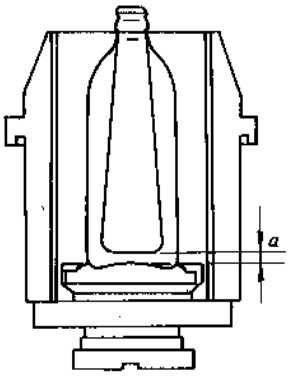



图74　延伸量示意图

(3) 收缩量　在按延伸量和制品高度来确定初形模内腔高度时，不能忽略如图75所示的长度$b$。该图中，由口模成形的瓶头凸缘之上还有一段与中心线平行的线段，当雏坯翻转借瓶头凸缘悬持于成形模内时（如图74所示），该段长度已进入成形模腔内。所以，由延伸量和制品（不计瓶头）高度算出的数值，应扣去这段收缩量$b$，才是初形模的内腔高度。

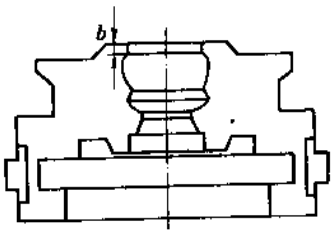



图75　收缩量示意图

玻璃制品的模具材料，特别是机械化模成形中用的模具材料，绝大多数是金属。一般以铸铁类为主，其次为耐热钢类，非铁合金也有采用者。普通铸铁因其石墨呈大

片、结节状，而且高温时体积增长较大，易产生裂纹。孕育铸铁的石墨分布匀细，强度极大。低合金铸铁中的镍能降低体积变化，铬能使石墨匀细，增加耐磨性与耐热性，钼能减少体积变化，增加抗氧化性，钛能增加强度。球墨铸铁的强度高、延展性好、高温下剥落少，但导热性差（为普通铸铁的3/4）。耐热钢耐氧化，但导热差，且硬而难加工。非合金铸铁的工作温度为500～700℃，合金铸铁为600～900℃，镍铬合金或纯镍、纯铬则为1000℃左右。在诸多材料中，普通铸铁以成本低廉用得较多。其他各类可按需选用。

在成形过程中，玻璃料与模具之间有可能出现粘附现象；产生粘附时的最低模温即粘附温度。如粘附温度较高，即模具在工作过程中的允许温度较高，这不仅能减少模具的冷却时间，提高机速，而且还有利于改善玻璃制品外表面质量。模成形时采用润滑材料一般可提高粘附温度100～300℃，且能改善模具表面粗糙度，减少玻璃与模具间的摩擦。

敷模用润滑材料一般由三种物料组成：基底物、填充料和模具粉（撒料）。基底物有天然和合成的干性油、亚麻仁油、橄榄油等。填充料有锌白、红丹、松香等。模具粉有木屑、木炭粉、石墨细粉等。使用时将一定的基底物、填充料和模具粉按既定比例调制成粘稠糊状料，然后用软刷均匀涂敷在预先清洗过的模具内腔面上，并再撒上一些模具粉，最后在一定温度下保温，使之固定。

加热后铁模的润滑剂以胶体石墨为佳，其使用方法有油剂法、水剂法和酒精法。它们的主要缺点是高温下不十分稳定，有被烧干的倾向，而在模具表面上只留下毫无润滑作用的残渣层。硅酮（有机硅）有卓越的润滑性、热稳定性和抗水能力，是一种新型的模具润滑材料，正在不断发展。

涂层的使用寿命取决于所用材料与玻璃制品。例如，采用合成干性油、锌白（20%）和木炭粉的涂层，在瓶胆吹泡机上的使用寿命可达300h；硅酮润滑剂可达1～6h。

润滑剂使用到一定程度，即需清洗与重涂。清洗的对象是指模具表面上的氧化层、灰渣和炭化物以及油污。清洗的方法有：(1) 化学清洗法，包括酸碱法、盐浴法、溶剂法、电化学清洗法；(2) 机械清洗法，包括手工机械法、湿磨喷射法、铵盐法、超声法等。

模具在成型过程中温度迅速上升，为提高生产效率，需强制冷却以缩短周期。冷却介质有空气和水两种。特别是前者，由于使用方便，采用更为广泛。后者则用于冲头或芯子的夹层水冷却以及敷模的喷淋冷却[53]。

## 参考文献


[1] 崔经国等编，《国外塑料工业技术水平与动向》，1页，上海科学技术文献出版社，上海，1979年。

[2] プラスチックス，**44**(6)，18～35(1993)。

[3] Jacobs, P. F. et al., "Rapid Prototyping and Manufacturing Fundamentals of Sterolithography", pp. 25～57, SME, Dearborn, MI, 1992.

[4] 高忻，软件开发与应用，**43**(2)，37～38(1993)（内部发行）。

[5] 同[4]，**46**(5)，38～39(1993)。

[6] 同[4]，**46**(5)，42(1993)。

[7] GB 8846—88。

[8] 李德群，模具工业，**163**(9)，47(1994)。

[9] 戴吉亮，机械制造，**4**，15(1981)。

[10] 戴吉亮主编，《塑料制品模具设计》，中册，61～63页，上海高校科学技术服务中心，上海，1986年。

[11] 李德群、肖景容，模具工业，**97**(3)，64(1989)。

[12] 斎藤勝政，プレス技術，**8**，(1988)。

[13] 同[11]，**99**(5)，52(1989)。

[14] 同[11]，**106**(12)，50(1989)。

[15] 同[11]，**106**(12)，51(1989)。

[16] 同[11]，**106**(12)，52(1989)。

[17] 同[11]，**106**(12)，53(1989)。

[18] Pearson, J. R., "Mechanical Principles of Polymer Melt Processing", Press Oxford, 1966.

[19] Stevenson, J. F., *Polym. Eng. Sci.*, **18** (17), 577～582 (1978).

[20] Kamal, M. R., Kenig, S., *Polym. Eng. Sci.*, **12**(4), 294～308(1972).

[21] 李德群，模具工业，**163**(9)，48(1994)。

[22] 肖景容，模具工业，**115**(9)，56～57(1990)。

[23] 倪大可，上海模具工业，**2**(1)，**13**(1995)。

[24] 廖宏谊，模具工业，**143**(1)，22(1993)。

[25] 戴吉亮等，模具通讯，**22**(2)，35～38(1980)。

[26] 成都科技大学等合编，《塑料成型模具》，69～70页，轻工业出版社，北京，1982年。

[27] 同[24]，23(1993)。

[28] 同[26]，190～193页。

[29] 北京市塑料工业公司编，《塑料模具设计》，395页，轻工业出版社，北京，1984年。

[30] 上海市仪表电讯工业局科技处，《塑料模具设计》，40页，上海市仪表电讯工业局，上海，1980年。

[31] The Society of the Plastics Industry, Inc., "Plastics Engineering Handbook", 3rd edition, p. 368, New York, 1960.

[32] 同[31]，p. 367.

[33] 同[31]，pp. 368～370.

[34] 同[29]，427页，438页。

[35] 同[26]，254～256页。

[36] 同[26]，250～251页。

[37a] 福州第一塑料厂等，《国内塑料科技》，71～122页，塑料工业科技情报服务站，上海，1975年。

[37b] 晨光化工厂编，《工程塑料》，221～222页，燃料化学工业出版社，北京，1973年。

[37c] 栾华编，《塑料二次加工基本知识》，127～169页，轻工

业出版社，北京，1984年。
[38] The Society of the Plastics Industry, Inc., "Plastics Engineering Handbook", 2nd edition, p. 32, New York, 1954.
[39] 同[31], pp. 370～371.
[40] 北京模具厂等主编，《塑料模具设计手册》，127页，机械工业出版社，北京，1982年。
[41] 同[29]，471页。
[42a] 同[26]，304～347页。
[42b] 北京化工学院、华南工学院合编，《塑料机械设计》，236～240页，轻工业出版社，北京，1984年。
[43a] 同[26]，283～284页。
[43b] 同[26]，241～242页。
[44] 同[26]，290～300页。
[45a] 同[40]，246页。
[45b] 郭继良，上海金属(钢铁分册)，8(6)，32～36(1986)。
[46] GB 1299—85，111页。
[47] 同[31], p. 442.
[48] 卢燊春、唐守华、陈士信主编，《上海冶金新产品手册》，221～222页，上海冶金工业局，上海，1988年。
[49] 同[40]，373～375页。
[50] 马占兴、何月梅主编，《橡胶机械设计》，下册，348～356页，化学工业出版社，北京，1984年。
[51] 刘康时等编著，《陶瓷工艺原理》，282～313页，华南理工大学出版社，广州，1990年。
[52] 杨伦主编，《玻璃生产机械过程》，359～395页，中国建筑工业出版社，北京，1980年。
[53] 同[52]，416～417页。

# 凡　例

1. 条目分主词条和参见条。按条目标题汉语拼音字母顺序排列。同音时，按四声（阴平—、阳平／、上声∨、去声＼）顺序排列；音调相同时，按笔画顺序排列；笔画相同时，按起笔笔形—（横）、丨（竖）、丿（撇）、丶（点）、㇕（折，包括亅、丁、乚、㇀等）顺序排列。首字相同时，按第二字，余类推。

2. 主词条由条目标题（上标汉语拼音并附常用英文名称）、目录、释文和文献组成。有下列情况之一者，设立参见条：(1) 其内容已在主词条中作了较详细阐述，但读者需要经常寻检者。例如“碳酸氢铵”已在主词条“铵化合物”中作了全面、详细的阐述，但鉴于碳酸氢铵是中国一个常用的肥料品种，读者检索频率较高，故另设“碳酸氢铵”参见条。(2) 同一产品、名词术语或概念的其他称谓。如“乙醇”列为主词条，“酒精”列为参见条。

3. 当主词条所述内容涉及其他条目内容并需其他条目释文补充时，采用文内“参见”方式。所参见的条目标题用楷体字排印，用圆括号加“见”或“另见”标出。

例如：金属离子与生物大分子生成的螯合物起着重要作用（见配位化合物）。

4. 本书采用中华人民共和国法定计量单位。表达量值时，图、表、公式及正文叙述中一律采用单位的国际符号。括号内的数据系原引用的非法定计量单位的量值，某些原引的非法定计量单位的图未换算，仅在图注中给出了换算系数。

5. 文献分参考文献和基本参考文献。参考文献指明释文引述的论点、方法、数据、图、表等的出处和根据，并可指引读者进一步查阅详细资料，用加方括号的阿拉伯数字顺序编号，与正文内容相呼应；基本参考文献为涉及主题的综合性基本文献，不与正文内容呼应，用不加括号的阿拉伯数字表示。

6. 作为主词条名称的化合物以及在释文中出现的该化合物的重要衍生物均用方括号注出 CAS 登录号，以便于用 CA 检索。

染料条目涉及染料名称时注出染料索引号 CI，用圆括号标出。

例如：硫化橙 1 (CI 53050) [1326-49-4]

7. 化合物命名采用中国化学会 1980 年公布的《无机化学命名原则》和《有机化学命名原则》。其他专业名词术语按国家标准。没有国家标准的按行业标准称谓，力求全书统一。

# 用于构成十进倍数和分数单位的词头

| 词头符号 | 词头名称 | 所表示的因数 | 词头符号 | 词头名称 | 所表示的因数 |
|---|---|---|---|---|---|
| E | 艾［可萨］ | $10^{18}$ | d | 分 | $10^{-1}$ |
| P | 拍［它］ | $10^{15}$ | c | 厘 | $10^{-2}$ |
| T | 太［拉］ | $10^{12}$ | m | 毫 | $10^{-3}$ |
| G | 吉［咖］ | $10^{9}$ | μ | 微 | $10^{-6}$ |
| M | 兆 | $10^{6}$ | n | 纳［诺］ | $10^{-9}$ |
| k | 千 | $10^{3}$ | p | 皮［可］ | $10^{-12}$ |
| h | 百 | $10^{2}$ | f | 飞［母托］ | $10^{-15}$ |
| da | 十 | $10^{1}$ | a | 阿［托］ | $10^{-18}$ |

# 常见非法定计量单位和换算系数

| 单位名称 | 符号 | 换成法定计量单位的换算系数 | 备注 |
|---|---|---|---|
| 长度 | | | |
| 英寸 | in | 0.025 4m | |
| 英尺 | ft | 0.304 8m | 12in |
| 英里 | mile | 1 609.344m | 1.609km |
| 密耳 | (mil) | $25.4\times10^{-6}$m | $10^{-3}$in |
| 埃 | Å | $10^{-10}$m | 0.1nm |
| 面积 | | | |
| 平方英寸 | $in^2$ | $6.451\ 6\times10^{-4}m^2$ | |
| 平方英尺 | $ft^2$ | $0.092\ 903m^2$ | $144in^2$ |
| 平方英里 | $mile^2$ | $2.589\ 99\times10^{6}m^2$ | $2.590km^2$ |
| 体积 | | | |
| 立方英寸 | $in^3$ | $1.638\ 71\times10^{-5}m^3$ | |
| 立方英尺 | $ft^3$ | $0.028\ 316\ 8m^3$ | $1\ 728in^3$ |
| 英加仑 | UK gal | $4.546\ 09dm^3$ | |
| 美加仑 | US gal | $3.785\ 41dm^3$ | |
| 石油桶 | bbl | $158.987dm^3$ | 42US gal |
| 温度 | | | |
| 华氏度 | F | $x\text{F}=\frac{5}{9}(x-32)℃$ | |
| 质量、重量 | | | |
| 磅 | lb | 0.453 592 37kg | |
| 短吨 | | 907.185kg | 2 000 lb |
| 长吨 | | 1 016.05kg | 2 240 lb |
| 线密度 | | | |
| 旦尼尔，旦 | (den) | 1/9 tex | 1 tex=1g/km |
| 力、重力 | | | |
| 达因 | dyn | $10^{-5}$N | $1\ g\cdot cm/s^2$ |

续表

| 单位名称 | 符号 | 换成法定计量单位的换算系数 | 备注 |
|---|---|---|---|
| 千克力 | kgf，kp | 9.806 65N | |
| 磅达 | pdl | 0.138 255N | 1 lb·ft/s² |
| 磅力 | lbf | 4.448 22N | 32.174 0pdl |
| 压力、应力 | | | |
| 达因每平方厘米 | dyn/cm² | 0.1Pa | |
| 巴 | bar | $10^5$Pa | $10^6$dyn/cm² |
| 千克力每平方厘米 | kgf/cm²，kp/cm² | 98.066 5kPa | 又称工程大气压 at |
| 磅力每平方英寸 | lbf/in²（psi） | 6 894.76Pa | 144 lbf/ft² |
| 工程大气压 | at | 98 066.5Pa | 1 kgf/cm²，1 kp/cm² |
| 标准大气压 | atm | 101 325Pa | 760 mmHg |
| 毫米汞柱 | mmHg | 133.322Pa | 1 Torr（在0℃） |
| 毫米水柱 | $mmH_2O$ | 9.806 65Pa | 1 kgf/m²，1 kp/m² |
| 托 | Torr | 133.322Pa | |
| 表面张力 | | | |
| 达因每厘米 | dyn/cm | $10^{-3}$N/m | $10^{-3}$J/m² |
| 尔格每平方厘米 | erg/cm² | $10^{-3}$N/m | $10^{-3}$J/m² |
| 动力粘度 | | | |
| 泊 | P | $10^{-1}$Pa·s | |
| 厘泊 | cP | $10^{-3}$Pa·s | 1 mPa·s |
| 运动粘度 | | | |
| 斯托克斯 | St | $10^{-4}$m²/s | 1 cm²/s |
| 厘斯 | cSt | $10^{-6}$m²/s | 1 mm²/s |
| 功、能、热 | | | |
| 尔格 | erg | $10^{-7}$J | 1 dyn·cm |
| 千克力米 | kgf·m，kp·m | 9.806 65J | |
| 国际蒸汽表卡 | cal，$cal_{IT}$ | 4.186 8J | |
| 热化学卡 | $cal_{th}$ | 4.184 0J | |
| 英热单位 | Btu，$Btu_{IT}$ | 1 055.06J | |
| 热化学英热单位 | $Btu_{th}$ | 1 054.35J | |
| 功率 | | | |
| 尔格每秒 | erg/s | $10^{-7}$W | 1 dyn·cm/s |
| 千克力米每秒 | kgf·m/s | 9.806 65W | |
| 英马力 | hp | 745.700W | |
| 千卡每小时 | kcal/h | 1.163W | |
| 米制马力 | | 735.499W | 75kgf·m/s |
| 电工马力 | | 746W | |
| 其他 | | | |
| 伦琴（röntgen） | R | $2.58\times10^{-4}$C/kg | 照射量 |
| 拉德（rad） | rad，rd | 10mGy | 吸收剂量 |
| 雷姆（rem） | rem | 10mSv | 剂量当量 |
| 居里（curie） | Ci | 37GBq | 放射性活度 |
| 德拜（debye） | D | $3.335\ 64\times10^{-30}$C·m | 电偶极矩 |
| 麦克斯韦（maxwell） | Mx | $10^{-8}$Wb | 磁通量 |

续表

| 单位名称 | 符号 | 换成法定计量单位的换算系数 | 备注 |
|---|---|---|---|
| 高斯 (gauss) | G, Gs | $10^{-4}$T | 磁通密度 |
| 奥斯特 (oersted) | Oe | 79.577 5A/m | 磁场强度 |
| 吉伯 (gilbert) | Gb | 0.795 775 A | 磁通势 |
| 尼特 (nit) | nt | 1 cd/m$^2$ | 光亮度 |
| 辐透 (phot) | ph | $10^4$ lx | 光照度 |

# 常见缩略语

| | |
|---|---|
| ABS | acrylonitrile-butadiene-styrene 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物 |
| ACS | American Chemical Society 美国化学学会 |
| Alk | alkyl 烷基 |
| ANSI | American National Standard Institute 美国国家标准学会 |
| APHA | American Public Health Association 美国公共卫生协会 |
| aq | aqueous 水溶液 |
| Ar | aryl 芳基 |
| ASTM | American Society for Testing and Materials 美国材料和试验学会 |
| Bé | Baume 波美度 |
| BOD | biochemical (biological) oxygen demand 生化需氧量 |
| BS | British Standard 英国标准 |
| Bu | butyl 丁基 |
| CA | Chemical Abstracts 化学文摘 |
| CI | Colour Index 染料索引 |
| *cis*- | 顺 (式) |
| COD | chemical oxygen demand 化学需氧量 |
| *d*- | dextro-; dextrorotatory 右旋 (的) |
| DIN | Deutsche Industrie-Norm (Federal Republic of Germany) 德国工业标准 (联邦德国) |
| *dl*-; DL- | racemic 外消旋的 |
| EDTA | ethylene diamine tetraacetic acid 乙二胺四乙酸 |
| EPR | electron paramagnetic resonance 电子顺磁共振 |
| ESR | electron-spin resonance 电子自旋共振 |
| Et | ethyl 乙基 |
| FAO | Food and Agriculture Organization (United Nations) 联合国粮农组织 |
| FDA | Food and Drug Administration 食品和药物管理局 (美国) |
| GLC | gas-liquid chromatography 气-液色谱 |
| GPC | gel-permeation chromatography 凝胶渗透色谱 |
| *i*- | iso- 异 |
| ICT | International Critical Table 国际标准数据表 |
| IR | infrared spectroscopy 红外 (线) 光谱 |
| ISO | International Organization for Standardization 国际标准化组织 |

| | |
|---|---|
| IUPAC | International Union of Pure and Applied Chemistry 国际纯化学和应用化学联合会 |
| JIS | Japanese Industrial Standard 日本工业标准 |
| Kirk-Othmer | Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, Inc., New York-Chichester-Brisbane-Toronto Kirk-Othmer 化学工艺大全 |
| *l-* | levo-, levorotatory 左旋（的） |
| $LC_{50}$ | concentration lethal to 50% of the animals tested（试验动物）半数致死浓度 |
| LD | lethal dose 致死剂量 |
| $LD_{50}$ | dose lethal to 50% of the animals tested（试验动物）半数致死量 |
| *m-* | meta- 间（位） |
| max | maximum 最大 |
| Me | methyl 甲基 |
| MIC | minimum inhibiting concentration 最小抑制浓度 |
| min | minimum 最小 |
| MLD | minimum lethal dose 最小致死量 |
| MS | mass spectrum 质谱 |
| *N* | normal concentration 当量浓度 |
| *N-* | 表示与氮原子连接 |
| *n-* | normal 正 |
| NMR | nuclear magnetic resonance 核磁共振 |
| *O-* | 表示与氧原子连接 |
| *o-* | ortho- 邻位 |
| OPEC | Organization of Petroleum Exporting Countries 欧佩克（石油输出国组织） |
| OSHA | Occupational Safety and Health Administration 劳工部职业安全卫生管理局（美国） |
| O/W | oil in water 水包油 |
| *p-* | para- 对位 |
| Ph | phenyl 苯基 |
| PMR | proton mangnetic resonance 质子核磁共振 |
| ppb | parts per billion $(10^{-9})$ 十亿分率 |
| ppm | parts per million $(10^{-6})$ 百万分率 |
| Pr | propyl 丙基 |
| R | 一价烃基 |
| *S-* | 表示与硫原子连接 |
| *sec-* | secondary 仲 |
| *sym-* | symmetric (al) 对称的，均 |
| *t-*, *tert-* | tertiary 叔 |
| TLG | thin layer chromatography 薄层色谱 |
| TLV | threshold limit values 阈极限值，允许浓度 |
| *trans-* | 反式 |
| Ullmann | Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th ed., VCH Verlagsgesellschaft Ullmann 工业化学大全 |
| UV | ultroviolet 紫外 |
| WHO | World Health Organization (United Nations) 联合国世界卫生组织 |
| W/O | water in oil 油包水 |

# 专利文献中的国家、地区和组织缩写

| | | |
|---|---|---|
| AT | Austria | 奥地利 |
| AU | Australia | 澳大利亚 |
| BE | Belgium | 比利时 |
| BG | Bulgaria | 保加利亚 |
| BR | Brazil | 巴西 |
| CA | Canada | 加拿大 |
| CH | Switzerland | 瑞士 |
| CN | China① | 中国 |
| CS | Czechoslovakia | 前捷克斯洛伐克 |
| DD | German Democratic Republic | 前德意志民主共和国 |
| DE | Federal Republic of Germany (and Germany Before 1949)② | 前德意志联邦共和国 (以及1949年前的德国) |
| DK | Denmark | 丹麦 |
| EP | European Patent Office② | 欧洲专利组织 |
| ES | Spain | 西班牙 |
| FI | Finland | 芬兰 |
| FR | France | 法国 |
| GB | United Kingdom | 英国 |
| GR | Greece | 希腊 |
| HU | Hungary | 匈牙利 |
| ID | Indonesia | 印度尼西亚 |
| IL | Israel | 以色列 |
| IN | India | 印度 |
| IT | Italy | 意大利 |
| JP | Japan③ | 日本 |
| LU | Luxembourg | 卢森堡 |
| NL | Netherlands② | 荷兰 |
| NO | Norway | 挪威 |
| NZ | New Zealand | 新西兰 |
| PL | Poland | 波兰 |
| PT | Portugal | 葡萄牙 |
| RO | Romania | 罗马尼亚 |
| SE | Sweden | 瑞典 |
| SU | Soviet Union | 前苏联 |
| US | United States of America | 美国 |
| WO | World Intellectual Property Organization | 世界知识产权组织 |
| YU | Yugoslavia | 南斯拉夫 |
| ZA | South Africa | 南非 |

① 中国发明和专利分为发明专利、实用新型专利和外观设计专利三种，其表示方法分别为CN-ZL（专利申请授权），CN-GK（专利申请公开），CN-SD（专利申请审定）和CN-GG（专利申请公告）。

② 欧洲、德国和荷兰专利的表示方法分别为：EP（专利），EP-A（申请）；DE（专利），DE-OS（公开），DE-AS（展出）；NL（专利），NL-A（申请）。

③ 西文中出现的日本专利的表示方法为：JP（特許公報）；JP-Kokai（公開特許公報）。