# 化工百科全书

12

木材和林产化学品——前列腺素

mu—qian

TQ-61
117-12

# 化工百科全书

## 第 12 卷

木材和林产化学品—前列腺素

mu — qian

化学工业出版社
·北　京·

（京）新登字039号

**图书在版编目（CIP）数据**

化工百科全书（第12卷）/《化工百科全书》编辑委员会，化学工业出版社《化工百科全书》编辑部编．一北京：化学工业出版社，1996
ISBN 7-5025-0849-X

Ⅰ．化… Ⅱ．①化… ②化… Ⅲ．化学工业-百科全书
Ⅳ．TQ-61

中国版本图书馆CIP数据核字（96）第06122号

---

**出版发行**：化学工业出版社（北京市朝阳区惠新里3号）
社长：俸培宗　　总编辑：蔡剑秋
**经　　销**：新华书店北京发行所
**印　　刷**：化学工业出版社印刷厂
**装　　订**：化学工业出版社印刷厂
**版　　次**：1996年11月第1版
**印　　次**：1996年11月第1次印刷
**开　　本**：787×1092　1/16
**印　　张**：65 ¼
**字　　数**：2401千字
**印　　数**：1—5200
**定　　价**：107.00元

# 编 辑 委 员 会


主　任　陈冠荣

副主任　陈镒远　时　钧　朱亚杰

委　员　（以姓氏汉语拼音为序）

陈冠荣　化学工业部

陈镒远　化学工业部

陈敏恒　华东理工大学

成思危　化学工业部

戴行义　中国科学院上海有机化学研究所

郭丰文　国家医药管理局科学技术信息研究所

蒋兰荪　上海市化工局

林文新　化学工业部北京化工研究院

马福康　中国有色金属总公司

闵恩泽　中国石油化工总公司石油化工科学研究院

申葆诚　中国科学院生态环境研究中心

时　钧　南京化工大学

孙亦樑　北京大学

汪家鼎　清华大学

王　夔　北京医科大学

王梦蛟　化学工业部北京橡胶工业研究设计院

王　震　化学工业部沈阳化工研究院

魏文德　化学工业部北京化工研究院

许志宏　中国科学院化工冶金研究所

印德林　中国国际信托投资公司天津工业发展公司

余国琮　天津大学

俞福良　中国轻工总会

袁晴棠　中国石油化工总公司

袁　一　大连理工大学

张建侯　天津大学
张建秋　中国石油化工总公司北京燕山石油化工公司研究院
张孝文　国家教育委员会　清华大学
周春晖　浙江大学
朱康福　中国石油化工总公司石油化工规划院
朱亚杰　石油大学（北京）
朱曾惠　化学工业部中国化工信息中心

## 特　约　编　审

（以姓氏汉语拼音为序）
白庚辛　化学工业部北京化工研究院
蔡建新　化学工业部中国化工信息中心
陈士元　中国石油化工总公司发展部
陈五平　大连理工大学
戴元法　化学工业部上海化工研究院
傅积燹　化学工业部中国化工信息中心
高　榕　化学工业部沈阳化工研究院
郭寿源　上海市化工局
贺英侃　化学工业部北京化工研究院
居滋善　化学工业部原化工司
李仁利　北京医科大学
李宗成　化学工业部沈阳化工研究院
李祖彭　北京合成纤维厂
林兆安　山西省化工研究所
吕百龄　化学工业部北京橡胶工业研究设计院
吕允文　清华大学
苏健民　清华大学
汪有明　北京有色金属研究总院
吴东棣　华东理工大学

夏求真　化学工业部化学肥料工业技术开发中心
萧成基　化学工业部北京化工研究院
熊尚彬　化学工业部天津化工研究院
徐昌运　化学工业部晨光化工研究院
许文思　国家医药管理局上海医药工业研究院
尹宗伦　中国食品发酵工业研究所
应圣康　华东理工大学
俞俊棠　华东理工大学
张椿年　国家医药管理局上海医药工业研究院
朱启亨　化学工业部化学肥料工业技术开发中心
朱惟雄　中国石油化工总公司石油化工科学研究院

# 本 卷 撰 稿 人

（以姓氏汉语拼音为序）

白达之　甘肃金川镍钴研究设计院（镍和镍合金；镍化合物）
包志泉　天津轻工业学院（漂白）
蔡兴贤　四川联合大学（耐热聚合物）
曹寄强　中国林业科学研究院（木基复合材料）
陈有庆　天津轻工业学院（漂白）
陈有容　上海水产大学食品学院（啤酒）
程荫东　山西运城盐化局（钠化合物）
池志强　中国科学院上海药物研究所（内源性类阿片物质）
邓敏智　中国科学院上海有机化学研究所（硼氢化反应）
杜英娟　化学工业部沈阳化工研究院（农药）
段镇基　中国皮革工业研究所（皮革化学品）
范毓殿　清华大学材料科学与工程系（气相沉积技术）
冯春祥　国防科技大学（耐火纤维）
傅作健　株洲冶炼厂（铅；铅合金）
顾　宜　四川联合大学（耐热聚合物）
郭青蔚　北京有色金属研究总院（铌和铌合金；铌化合物）
郝　彤　化学工业部北京化工研究院（柠檬酸）
黄　洁　天津大学化学工程研究所（气液传质设备）
金松林　复旦大学化学系（钼化合物）
李　华　北京林业大学（木材和林产化学品）
李崇树　化学工业部规划院（钠化合物）
李国忠　化学工业部天津化工研究院（硼化合物　1. 无机硼化合物）
李效东　国防科技大学（耐火纤维）
林伯颖　湖南株洲硬质合金厂（钽和钽合金）
刘光俊　湖南株洲硬质合金厂（钽和钽合金）
刘济瀛　中国石油化工总公司石油化工科学研究院（喷气燃料）
刘振华　北京矿冶研究总院（钼化合物）
吕志彬　国家计划委员会、中国科学院能源研究所（能源）
马福康　中国有色金属学会（铍和铍合金）
孟昭利　清华大学核能技术设计研究院（能源）
孟贞杰　冶金工业部洛阳耐火材料研究院（耐火材料）
聂大钧　宁夏有色金属研究所（铍化合物）
浦仁生　金陵石油化工公司塑料厂（泡沫塑料）
邱大雄　清华大学核能技术设计研究院/技术经济与能源系统研究所（能源）
沙家骏　化学工业部沈阳化工研究院（农药）
尚尔才　化学工业部沈阳化工研究院（农药）

盛启昌　山西省化工研究所（泡沫和发泡剂）
施志高　林业部林产工业规划设计院（木基复合材料）
施祖麟　清华大学核能技术设计研究院/技术经济与能源系统研究所（能源）
时铭显　石油大学（北京）（气固分离）
宋彭生　中国科学院青海盐湖研究所（钠化合物）
宋运安　化学工业部锦西化工研究院（偏（二）氯乙烯及其聚合物）
陶连印　化学工业部华凌涂料有限公司（硼；硼化合物　1. 无机硼化合物）
童沈阳　北京大学（配位化合物）
汪有明　北京有色金属研究总院（铌和铌合金；镍和镍合金）
王　辉　株洲冶炼厂（铅；铅合金）
王常有　太原工业大学（尿酸）
王培元　中国林业科学研究院（木基复合材料）
王树茂　国家计划委员会、中国科学院能源研究所（能源）
王树楹　天津大学化学工程研究所（气液传质设备）
王锡础　中国石油化工总公司石油化工科学研究院（汽油）
王劬慧　中国石油化工总公司石油化工科学研究院（汽油）
王作明　化学工业部沈阳化工研究院（农药的安全评价）
吴筱锦　北京矿冶研究总院（镍化合物）
吴元鎏　中国医学科学院药物研究所（前列腺素）
辛小华　浙江医科大学（平喘药）
徐志仁　北京化工四厂（钠和钠合金）
许继儒　吉林化学工业公司染料厂（萘；萘衍生物）
杨秋火　浙江医科大学（平喘药）
杨榕生　上海江南啤酒厂（啤酒）
俞良俊　中国皮革工业研究所（皮革）
章　杰　轻工业科学技术发展基金会（木质素）
张阿铃　清华大学核能技术设计研究院/技术经济与能源系统研究所（能源）
张俊忠　太原工业大学（尿酸）
张开坚　中国五环化学工程总公司（尿素）
钟香崇　冶金工业部洛阳耐火材料研究院（耐火材料）
周伟克　中国科学院上海有机化学研究所（硼化合物　2. 有机硼化合物）
朱骥良　上海铬黄颜料厂（铅化合物）
朱亚杰　石油大学（北京）（能源）
左桂权　中国科学院上海有机化学研究所（硼氢化反应）

# 本 卷 审 稿 人

参加本卷审稿工作的除编委和特约编审外，还有：

（以姓氏汉语拼音为序）

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 卞如濂 | 陈文瑛 | 戴富强 | 符之耀 | 韩济生 |
| 华宁熙 | 李　华 | 李崇树 | 刘学义 | 沈家祥 |
| 施志高 | 汤桂华 | 王体科 | 吴筱锦 | 谢高阳 |
| 谢来苏 | 谢兰景 | 俞良俊 | 章开敏 | 张殿秋 |
| 赵德仁 | 钟香崇 | | | |

# 凡　例

1. 条目分主词条和参见条。按条目标题汉语拼音字母顺序排列。同音时，按四声（阴平—、阳平／、上声∨、去声＼）顺序排列；音调相同时，按笔画顺序排列；笔画相同时，按起笔笔形—（横）、丨（竖）、丿（撇）、丶（点）、㇁（折，包括亅、乛、㇄、㇂等）顺序排列。首字相同时，按第二字，余类推。

2. 主词条由条目标题（上标汉语拼音并附常用英文名称）、目录、释文和文献组成。有下列情况之一者，设立参见条：(1) 其内容已在主词条中作了较详细阐述，但读者需要经常寻检者。例如“碳酸氢铵”已在主词条“铵化合物”中作了全面、详细的阐述，但鉴于碳酸氢铵是中国一个常用的肥料品种，读者检索频率较高，故另设“碳酸氢铵”参见条。(2) 同一产品、名词术语或概念的其他称谓。如“乙醇”列为主词条，“酒精”列为参见条。

3. 当主词条所述内容涉及其他条目内容并需其他条目释文补充时，采用文内“参见”方式。所参见的条目标题用楷体字排印，用圆括号加“见”或“另见”标出。

例如：金属离子与生物大分子生成的螯合物起着重要作用（见配位化合物）。

4. 本书采用中华人民共和国法定计量单位。表达量值时，图、表、公式及正文叙述中一律采用单位的国际符号。括号内的数据系原引用的非法定计量单位的量值，某些原引的非法定计量单位的图未换算，仅在图注中给出了换算系数。

5. 文献分参考文献和基本参考文献。参考文献指明释文引述的论点、方法、数据、图、表等的出处和根据，并可指引读者进一步查阅详细资料，用加方括号的阿拉伯数字顺序编号，与正文内容相呼应；基本参考文献为涉及主题的综合性基本文献，不与正文内容呼应，用不加括号的阿拉伯数字表示。

6. 作为主词条名称的化合物以及在释文中出现的该化合物的重要衍生物均用方括号注出 CAS 登录号，以便于用 CA 检索。

染料条目涉及染料名称时注出染料索引号 CI，用圆括号标出。

例如：硫化橙 1（CI 53050）[1326-49-4]

7. 化合物命名采用中国化学会 1980 年公布的《无机化学命名原则》和《有机化学命名原则》。其他专业名词术语按国家标准。没有国家标准的按行业标准称谓，力求全书统一。

# 用于构成十进倍数和分数单位的词头

| 词头符号 | 词头名称 | 所表示的因数 | 词头符号 | 词头名称 | 所表示的因数 |
|---|---|---|---|---|---|
| E | 艾［可萨］ | $10^{18}$ | d | 分 | $10^{-1}$ |
| P | 拍［它］ | $10^{15}$ | c | 厘 | $10^{-2}$ |
| T | 太［拉］ | $10^{12}$ | m | 毫 | $10^{-3}$ |
| G | 吉［咖］ | $10^{9}$ | μ | 微 | $10^{-6}$ |
| M | 兆 | $10^{6}$ | n | 纳［诺］ | $10^{-9}$ |
| k | 千 | $10^{3}$ | p | 皮［可］ | $10^{-12}$ |
| h | 百 | $10^{2}$ | f | 飞［母托］ | $10^{-15}$ |
| da | 十 | $10^{1}$ | a | 阿［托］ | $10^{-18}$ |

# 常见非法定计量单位和换算系数

| 单位名称 | 符号 | 换成法定计量单位的换算系数 | 备注 |
|---|---|---|---|
| 长度 | | | |
| 英寸 | in | 0.025 4m | |
| 英尺 | ft | 0.304 8m | 12in |
| 英里 | mile | 1 609.344m | 1.609km |
| 密耳 | (mil) | $25.4\times10^{-6}$m | $10^{-3}$in |
| 埃 | Å | $10^{-10}$m | 0.1nm |
| 面积 | | | |
| 平方英寸 | $in^2$ | $6.451\ 6\times10^{-4}m^2$ | |
| 平方英尺 | $ft^2$ | $0.092\ 903m^2$ | $144in^2$ |
| 平方英里 | $mile^2$ | $2.589\ 99\times10^{6}m^2$ | $2.590km^2$ |
| 体积 | | | |
| 立方英寸 | $in^3$ | $1.638\ 71\times10^{-5}m^3$ | |
| 立方英尺 | $ft^3$ | $0.028\ 316\ 8m^3$ | $1\ 728in^3$ |
| 英加仑 | UK gal | $4.546\ 09dm^3$ | |
| 美加仑 | US gal | $3.785\ 41dm^3$ | |
| 石油桶 | bbl | $158.987dm^3$ | 42US gal |
| 温度 | | | |
| 华氏度 | °F | $x°F=\frac{5}{9}(x-32)℃$ | |
| 质量、重量 | | | |
| 磅 | lb | 0.453 592 37kg | |
| 短吨 | | 907.185kg | 2 000 lb |
| 长吨 | | 1 016.05kg | 2 240 lb |
| 线密度 | | | |
| 旦尼尔，旦 | (den) | 1/9 tex | 1 tex=1g/km |
| 力、重力 | | | |
| 达因 | dyn | $10^{-5}$N | $1\ g\cdot cm/s^2$ |

续表

| 单位名称 | 符号 | 换成法定计量单位的换算系数 | 备注 |
|---|---|---|---|
| 千克力 | kgf，kp | 9.806 65N | |
| 磅达 | pdl | 0.138 255N | 1 lb·ft/s² |
| 磅力 | lbf | 4.448 22N | 32.174 0pdl |
| 压力、应力 | | | |
| 达因每平方厘米 | dyn/cm² | 0.1Pa | |
| 巴 | bar | $10^5$Pa | $10^6$dyn/cm² |
| 千克力每平方厘米 | kgf/cm²，kp/cm² | 98.066 5kPa | 又称工程大气压 at |
| 磅力每平方英寸 | lbf/in²（psi） | 6 894.76Pa | 144 lbf/ft² |
| 工程大气压 | at | 98 066.5Pa | 1 kgf/cm²，1 kp/cm² |
| 标准大气压 | atm | 101 325Pa | 760 mmHg |
| 毫米汞柱 | mmHg | 133.322Pa | 1 Torr（在 0℃） |
| 毫米水柱 | $mmH_2O$ | 9.806 65Pa | 1 kgf/m²，1 kp/m² |
| 托 | Torr | 133.322Pa | |
| 表面张力 | | | |
| 达因每厘米 | dyn/cm | $10^{-3}$N/m | $10^{-3}$J/m² |
| 尔格每平方厘米 | erg/cm² | $10^{-3}$N/m | $10^{-3}$J/m² |
| 动力粘度 | | | |
| 泊 | P | $10^{-1}$Pa·s | |
| 厘泊 | cP | $10^{-3}$Pa·s | 1 mPa·s |
| 运动粘度 | | | |
| 斯托克斯 | St | $10^{-4}$m²/s | 1 cm²/s |
| 厘斯 | cSt | $10^{-6}$m²/s | 1 mm²/s |
| 功、能、热 | | | |
| 尔格 | erg | $10^{-7}$J | 1 dyn·cm |
| 千克力米 | kgf·m，kp·m | 9.806 65J | |
| 国际蒸汽表卡 | cal，$cal_{IT}$ | 4.186 8J | |
| 热化学卡 | $cal_{th}$ | 4.184 0J | |
| 英热单位 | Btu，$Btu_{IT}$ | 1 055.06J | |
| 热化学英热单位 | $Btu_{th}$ | 1 054.35J | |
| 功率 | | | |
| 尔格每秒 | erg/s | $10^{-7}$W | 1 dyn·cm/s |
| 千克力米每秒 | kgf·m/s | 9.806 65W | |
| 英马力 | hp | 745.700W | |
| 千卡每小时 | kcal/h | 1.163W | |
| 米制马力 | | 735.499W | 75kgf·m/s |
| 电工马力 | | 746W | |
| 其他 | | | |
| 伦琴（röntgen） | R | $2.58\times10^{-4}$C/kg | 照射量 |
| 拉德（rad） | rad，rd | 10mGy | 吸收剂量 |
| 雷姆（rem） | rem | 10mSv | 剂量当量 |
| 居里（curie） | Ci | 37GBq | 放射性活度 |
| 德拜（debye） | D | $3.335\ 64\times10^{-30}$C·m | 电偶极矩 |
| 麦克斯韦（maxwell） | Mx | $10^{-8}$Wb | 磁通量 |

续表

| 单位名称 | 符号 | 换成法定计量单位的换算系数 | 备注 |
|---|---|---|---|
| 高斯（gauss） | G，Gs | $10^{-4}$T | 磁通密度 |
| 奥斯特（oersted） | Oe | 79.577 5A/m | 磁场强度 |
| 吉伯（gilbert） | Gb | 0.795 775 A | 磁通势 |
| 尼特（nit） | nt | 1 cd/m$^2$ | 光亮度 |
| 辐透（phot） | ph | $10^4$ lx | 光照度 |

# 常见缩略语

| | |
|---|---|
| ABS | acrylonitrile-butadiene-styrene 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物 |
| ACS | American Chemical Society 美国化学学会 |
| Alk | alkyl 烷基 |
| ANSI | American National Standard Institute 美国国家标准学会 |
| APHA | American Public Health Association 美国公共卫生协会 |
| aq | aqueous 水溶液 |
| Ar | aryl 芳基 |
| ASTM | American Society for Testing and Materials 美国材料和试验学会 |
| Bé | Baume 波美度 |
| BOD | biochemical (biological) oxygen demand 生化需氧量 |
| BS | British Standard 英国标准 |
| Bu | butyl 丁基 |
| CA | Chemical Abstracts 化学文摘 |
| CI | Colour Index 染料索引 |
| *cis*- | 顺（式） |
| COD | chemical oxygen demand 化学需氧量 |
| *d*- | dextro-；dextrorotatory 右旋（的） |
| DIN | Deutsche Industrie-Norm (Federal Republic of Germany) 德国工业标准（联邦德国） |
| *dl*-；DL- | racemic 外消旋的 |
| EDTA | ethylene diamine tetraacetic acid 乙二胺四乙酸 |
| EPR | electron paramagnetic resonance 电子顺磁共振 |
| ESR | electron-spin resonance 电子自旋共振 |
| Et | ethyl 乙基 |
| FAO | Food and Agriculture Organization (United Nations) 联合国粮农组织 |
| FDA | Food and Drug Administration 食品和药物管理局（美国） |
| GLC | gas-liquid chromatography 气-液色谱 |
| GPC | gel-permeation chromatography 凝胶渗透色谱 |
| *i*- | iso- 异 |
| ICT | International Critical Table 国际标准数据表 |
| IR | infrared spectroscopy 红外（线）光谱 |
| ISO | International Organization for Standardization 国际标准化组织 |

| | |
|---|---|
| IUPAC* | International Union of Pure and Applied Chemistry　国际纯化学和应用化学联合会 |
| JIS | Japanese Industrial Standard　日本工业标准 |
| Kirk-Othmer | Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, Inc., New York-Chichester-Brisbane-Toronto　Kirk-Othmer　化学工艺大全 |
| *l-* | levo-, levorotatory　左旋（的） |
| $LC_{50}$ | concentration lethal to 50% of the animals tested（试验动物）半数致死浓度 |
| LD | lethal dose　致死剂量 |
| $LD_{50}$ | dose lethal to 50% of the animals tested（试验动物）半数致死量 |
| *m-* | meta-　间（位） |
| max | maximum　最大 |
| Me | methyl　甲基 |
| MIC | minimum inhibiting concentration　最小抑制浓度 |
| min | minimum　最小 |
| MLD | minimum lethal dose　最小致死量 |
| MS | mass spectrum　质谱 |
| *N* | normal concentration　当量浓度 |
| *N-* | 表示与氮原子连接 |
| *n-* | normal　正 |
| NMR | nuclear magnetic resonance　核磁共振 |
| *O-* | 表示与氧原子连接 |
| *o-* | ortho-　邻位 |
| OPEC | Organization of Petroleum Exporting Countries　欧佩克（石油输出国组织） |
| OSHA | Occupational Safety and Health Administration　劳工部职业安全卫生管理局（美国） |
| O/W | oil in water　水包油 |
| *p-* | para-　对位 |
| Ph | phenyl　苯基 |
| PMR | proton mangnetic resonance　质子核磁共振 |
| ppb | parts per billion　($10^{-9}$) 十亿分率 |
| ppm | parts per million　($10^{-6}$) 百万分率 |
| Pr | propyl　丙基 |
| R | 一价烃基 |
| *S-* | 表示与硫原子连接 |
| *sec-* | secondary　仲 |
| *sym-* | symmetric (al)　对称的，均 |
| *t-*, *tert-* | tertiary　叔 |
| TLG | thin layer chromatography　薄层色谱 |
| TLV | threshold limit values　阈极限值，允许浓度 |
| *trans-* | 反式 |
| Ullmann | Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th ed., VCH Verlagsgesellschaft Ullmann　工业化学大全 |
| UV | ultroviolet　紫外 |
| WHO | World Health Organization (United Nations)　联合国世界卫生组织 |
| W/O | water in oil　油包水 |

# 专利文献中的国家、地区和组织缩写

| | | |
|---|---|---|
| AT | Austria | 奥地利 |
| AU | Australia | 澳大利亚 |
| BE | Belgium | 比利时 |
| BG | Bulgaria | 保加利亚 |
| BR | Brazil | 巴西 |
| CA | Canada | 加拿大 |
| CH | Switzerland | 瑞士 |
| CN | China① | 中国 |
| CS | Czechoslovakia | 前捷克斯洛伐克 |
| DD | German Democratic Republic | 前德意志民主共和国 |
| DE | Federal Republic of Germany (and Germany Before 1949)② | 前德意志联邦共和国 (以及1949年前的德国) |
| DK | Denmark | 丹麦 |
| EP | European Patent Office② | 欧洲专利组织 |
| ES | Spain | 西班牙 |
| FI | Finland | 芬兰 |
| FR | France | 法国 |
| GB | United Kingdom | 英国 |
| GR | Greece | 希腊 |
| HU | Hungary | 匈牙利 |
| ID | Indonesia | 印度尼西亚 |
| IL | Israel | 以色列 |
| IN | India | 印度 |
| IT | Italy | 意大利 |
| JP | Japan③ | 日本 |
| LU | Luxembourg | 卢森堡 |
| NL | Netherlands② | 荷兰 |
| NO | Norway | 挪威 |
| NZ | New Zealand | 新西兰 |
| PL | Poland | 波兰 |
| PT | Portugal | 葡萄牙 |
| RO | Romania | 罗马尼亚 |
| SE | Sweden | 瑞典 |
| SU | Soviet Union | 前苏联 |
| US | United States of America | 美国 |
| WO | World Intellectual Property Organization | 世界知识产权组织 |
| YU | Yugoslavia | 南斯拉夫 |
| ZA | South Africa | 南非 |

① 中国发明和专利分为发明专利、实用新型专利和外观设计专利三种，其表示方法分别为CN-ZL（专利申请授权），CN-GK（专利申请公开），CN-SD（专利申请审定）和CN-GG（专利申请公告）。

② 欧洲、德国和荷兰专利的表示方法分别为：EP（专利），EP-A（申请）；DE（专利），DE-OS（公开），DE-AS（展出）；NL（专利），NL-A（申请）。

③ 西文中出现的日本专利的表示方法为：JP（特許公報）；JP-Kokai（公開特許公報）。

# 目　　录

## 主 词 条


M

木材和林产化学品 …… 1
木基复合材料 …… 21
木质素 …… 43
钼和钼合金 …… 53
钼化合物 …… 67

N

钠和钠合金 …… 79
钠化合物 …… 89
耐火材料 …… 119
耐火纤维 …… 143
耐热聚合物 …… 151
萘 …… 191
萘衍生物 …… 207
内源性类阿片物质 …… 275
能源 …… 305
铌和铌合金 …… 333
铌化合物 …… 355
尿素 …… 367
尿酸 …… 391
镍和镍合金 …… 399
镍化合物 …… 423
柠檬酸 …… 437
农药 …… 451
农药的安全评价 …… 477

P

泡沫和发泡剂 …… 491
泡沫塑料 …… 511
配位化合物 …… 537
喷气燃料 …… 551
硼 …… 567
硼化合物　1. 无机硼化合物 …… 571
硼化合物　2. 有机硼化合物 …… 601
硼氢化反应 …… 661
皮革 …… 697
皮革化学品 …… 715
铍和铍合金 …… 727
铍化合物 …… 743
啤酒 …… 749
偏(二)氯乙烯及其聚合物 …… 775
漂白 …… 801
平喘药 …… 815

Q

气固分离 …… 831
气相沉积技术 …… 849
气液传质设备 …… 867
汽油 …… 891
铅 …… 905
铅合金 …… 923
铅化合物 …… 935
前列腺素 …… 957

## 参 见 条

### M

木浆　见纸浆

### N

镎　见锕系元素和锕系后元素
氖　见氦系气体
耐火泥　见耐火材料
耐火砖　见耐火材料
萘胺　见萘衍生物
萘啶酸及其他喹诺酮羧酸类　见合成抗菌药物
萘酚　见萘衍生物
萘羧酸　见萘衍生物
萘烷　见萘
β-内酰胺酶抑制剂　见抗生素
β-内酰胺类抗生素　见抗生素
尼龙　见聚酰胺纤维
拟交感神经药　见兴奋剂
粘胶　见人造丝
尿囊素　见尿酸
脲醛树脂　见氨基树脂与塑料
柠檬醛　见香精和香料；萜和萜类化合物
钕　见稀土元素
锘　见锕系元素和锕系后元素

### O

偶氮染料　见染料及染料中间体；酸性染料；直接染料

### P

哌啶　见吡啶及其衍生物
哌嗪　见胺
硼酐　见硼化合物　1. 无机硼化合物
硼砂　见硼化合物　1. 无机硼化合物
硼烷　见硼化合物　2. 有机硼化合物
膨润土　见陶土、瓷土和粘土
皮革染料　见染料的应用和评价
漂白剂　见漂白
钋　见放射性（天然放射性）
钷　见稀土元素
脯氨酸　见氨基酸
镤　见锕系元素和锕系后元素
普通过磷酸钙　见磷酸、磷酸盐和磷肥
镨　见稀土元素

### Q

齐格勒-纳塔催化剂　见催化和催化剂；聚烯烃
起爆药　见炸药
气溶胶　见分散和分散体系
气相色谱　见分析方法
汽车尾气净化　见大气污染与防治
汽液平衡　见相平衡
铅白　见颜料　1. 无机颜料
铅中毒和防治　见铅化合物
嵌缝密封料　见密封胶
强心药　见心血管疾病药物
羟胺　见烷醇胺

mucai he linchan huaxuepin

# 木材和林产化学品　Wood and Silvichemicals

李　华　北京林业大学


**1.　树木的种类** …… 2
**2.　木材的构造** …… 2
2.1.　木材的三个切面 …… 2
2.2.　年轮、早材和晚材 …… 2
2.3.　边材和心材 …… 2
2.4.　针叶树材与阔叶树材的结构 …… 2
2.5.　细胞壁结构 …… 2
**3.　木材的化学组成** …… 3
3.1.　元素组成 …… 3
3.2.　化学组成 …… 3
**4.　木材的性质** …… 4
4.1.　物理性质 …… 4
4.2.　力学性能 …… 5
4.3.　化学性质 …… 6
**5.　木材的缺陷** …… 6
5.1.　天然缺陷 …… 6
5.2.　生物危害缺陷 …… 7
5.3.　加工缺陷 …… 7
**6.　木材的保护与改性** …… 7
6.1.　木材的天然耐腐性 …… 7
6.2.　木材防腐与木材防虫 …… 7
6.2.1.　木材防腐剂与防虫剂 …… 7
6.2.2.　选择木材防腐剂的原则 …… 8
6.2.3.　木材防腐的处理方法 …… 8
6.3.　木材阻燃 …… 9
6.4.　提高木材的尺寸稳定性 …… 9
**7.　木材的加工及主要用途** …… 9
7.1.　加工 …… 9
7.2.　主要用途 …… 10
**8.　林产化学品及其加工与利用** …… 10
8.1.　树木提炼物 …… 10
8.1.1.　松香和松节油 …… 10
8.1.2.　紫胶 …… 12
8.1.3.　生漆 …… 12
8.1.4.　天然橡胶 …… 13
8.1.5.　栲胶和单宁 …… 13
8.1.6.　芳香油 …… 13
8.2.　木材的热解 …… 14
8.2.1.　木材的热解工艺 …… 14
8.2.2.　木材热解的产品 …… 15
8.3.　木材的水解 …… 16
8.3.1.　水解工业原料 …… 16
8.3.2.　水解工艺 …… 16
8.3.3.　水解产品 …… 17
**参考文献** …… 18


木材是树木的次生木质部。供工业使用的木材主要来自乔木的树干部分。木材是由纤维素、半纤维素、木质素、浸提物及灰分等组成的有机天然高分子材料，也是贮存太阳能的重要再生资源。在国民经济建设中，建筑、桥梁、车辆、船舶、铁路、采矿、军工、农业、家具制造及其他部门都要大量使用木材。对木材进行加工可以生产出如胶合板、刨花板、纤维板、胶合梁、成集材及成积塑料等各类木质复合材料。木材经干馏、水解、抽提等化学加工后，可以获取或分离出多种化工原料，如木炭、活性炭、醋酸、乙酸乙酯、甲醇、木焦油、酒精、糠醛、木糖醇、饲料酵母、木质纤维、栲胶、单宁、松脂、芳香油、树脂、樟脑、生物碱等，此外来自树木的分泌物胶乳、生漆及来自寄主树木昆虫分泌物的紫胶等都是重要的化工原料。目前世界上薪材的用量仍占有相当大的比例，木材也是人类利用的主要能源之一。

联合国粮食与农业组织统计资料显示，由1981年至1991年世界木材消费量(包括薪材)已由 $29.26\times10^8m^3$ 增至 $34.29\times10^8m^3$[1]。全球对木材需求的增长速率远高于林木的增长速率，所以合理采伐树木、提高木材利用率、扩大用材树种、培育速生树种、加快营造各种人工林等各种举措成为现时发展林业和木材加工业的重要课题。

## 1. 树木的种类

中国的木本植物约有八千余种，其中商用材、油料、橡胶、栲胶、果树、观赏、药材等利用价值较大的树木有千余种。常见的商品材约有三百种以上[2,3]。一般常用或常见的经济木材可以概括地区别为针叶树材（softwood）和阔叶树材（hardwood）两大类。针叶树的树叶为针状或鳞片状，如银杏、落叶松、红松、杉木、柏木等；阔叶树的树叶比较宽大，如楠木、香樟、槐树、柞木、白榆、紫椴、水曲柳等。木材材质的软硬程度与名称没有直接的关系，阔叶树材中有材质比较坚硬的红木、蚬木、白青冈、枣木、麻栎等，也有材质比较松软的泡桐、轻木等。因阔叶树材品种较多，常称杂木，依其材质的软硬程度，故有硬杂木和软杂木之称。

## 2. 木材的构造[4]

树木的树干由树皮、形成层、木质部和髓心四部分组成。树皮是树干的外皮。树皮与木质部之间的组织为形成层，它具有分生能力，向外分生次生韧皮部，向内分生次生木质部。次生木质部也就是木材。髓心位于树干的中心。

### 2.1. 木材的三个切面

木材是一种在不同方向和切面上构造和性质不一样的各向异性材料。垂直于树干长轴或木纹的切面称横切面；顺着树干长轴、通过髓心、与木射线平行或垂直年轮的切面为径切面；顺着木材纹理，不通过髓心与木射线垂直而与年轮相切的切面为弦切面（见图1）。

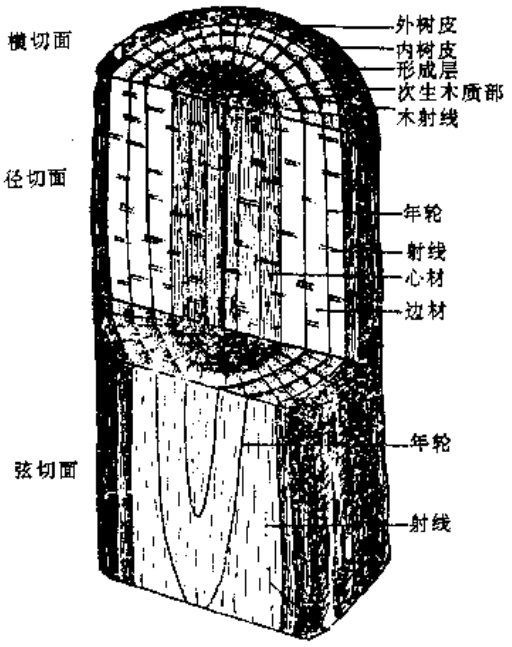



图1 木材的三个切面

### 2.2. 年轮、早材和晚材

在木材横切面上围绕着髓心构成的同心圆称为年轮，也称生长轮。在生长季节初期形成的木质部称之为早材，其颜色浅、组织松、材质软；在生长季节后期形成的木质部称之为晚材，其颜色深、组织密、材质硬。

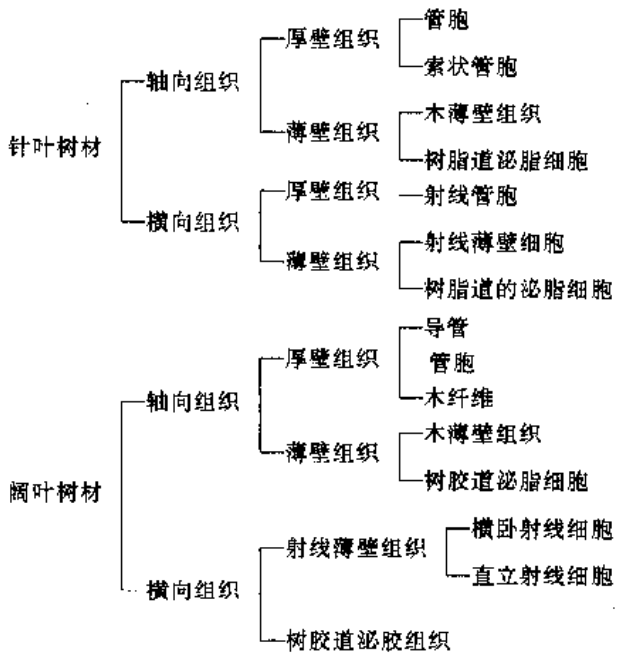
### 2.3. 边材和心材

有些树种的木材颜色深浅不同，靠近树皮部分的材色较浅，称为边材；靠近髓心部分的材色要深些，称为心材。边材的木质部为生活部分，心材是由边材转化而成为失去生理作用的木质部。心材的浸提物含量高，硬度较大，耐腐性也相对好些。

### 2.4. 针叶树材与阔叶树材的结构

木材是由各种细胞组成的。针叶树材的主要组成是管胞，在商业上称为木材纤维，长度约为3～8mm，约占总体积的90%以上。一般针叶树材无导管，称为无孔材。阔叶树材的主要组成是导管和木纤维，管胞为非主要细胞，其木材纤维包括木纤维和纤维状管胞，长度约为1mm，占总体积的50%以上。在阔叶树材的横切面上显示比较明晰或显著的管孔，所以阔叶树材又叫有孔材。两类树种的组织结构如表1所示。

表1 针叶树材和阔叶树材的构造[5]




### 2.5. 细胞壁结构

木材的细胞结构分为细胞壁和细胞腔。纤维素是细胞壁的骨架物质。纤维素以微纤丝的形式出现。半纤维素是填充在微纤丝周围间隙的结合物质。木质素则主要填

充在胞间区域。木材细胞壁分三层，即胞间层、初生壁和次生壁（见图 2），其中次生壁又可分为外层（3）、中层（4）及内层（5），中层最厚。次生壁的分层主要是由于三层中微纤丝的排列方向不同而致。两个相邻细胞之间部分为胞间层。

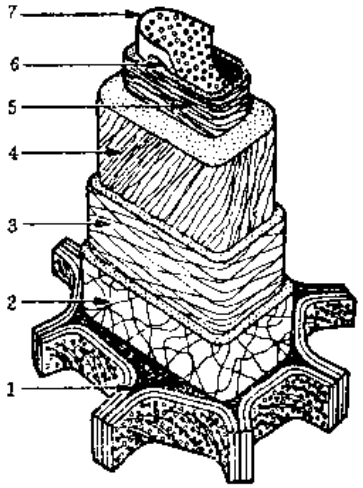



图 2　在电子显微镜下管胞壁分层结构模式
1—胞间层；2—初生壁；3—次生壁外层；4—次生壁中层；5—次生壁内层；6—螺线加厚；7—瘤层

## 3.　木材的化学组成[6~9]

木材可以看作是多种复杂有机物质的复合体，其中绝大部分是天然有机高分子化合物。木材的化学成分包括纤维素、半纤维素、木质素、浸提物及灰分。纤维素、半纤维素和木质素为细胞壁物质，总含量占木材质量的 95%左右。浸提物也叫萃取物或提炼物，不是木材细胞壁的主要组成部分，是沉积在细胞腔内和细胞壁间的内含物，通常可用水或其他溶剂浸提出来。木材燃烧后剩下的灰分是一些无机盐。

### 3.1.　元素组成

不同树种木材的元素组成没有多大区别，主要由碳、氢、氧和少量的氮组成，如果少量的氮及灰分中的矿物元素不计在内，按绝干材计，元素平均组成为碳 50%，氢 6%，氧 44%。

### 3.2.　化学组成

木材的化学组成主要有纤维素、半纤维素、木质素、浸提物及灰分。纤维素和半纤维素合称为综纤维素，也叫碳水化合物或多糖类。表 2 中列出了针叶树材和阔叶树材中各种化学组分的含量，其中纤维素的含量差异不大，但针叶树材中木质素的含量高于阔叶树材；而阔叶树材中半纤维素和浸提物的含量高于针叶树材。

表 2　针、阔叶树材中化学成分的含量

| 化学成分 | 针叶树材，% | 阔叶树材，% |
|---|---|---|
| 纤维素 | 42±2 | 45±2 |
| 半纤维素 | 27±2 | 30±5 |
| 木质素 | 28±3 | 20±4 |
| 浸提物 | 3±2 | 5±3 |

（1）纤维素　纤维素的分子式可以用 $(C_6H_{10}O_5)_n$ 表示，其中 $n$ 的平均值为 7000～10000 不等。纤维素是 D-葡萄糖通过 1～4$\beta$ 甙键连结起来的链状高分子化合物，结构式如图 3 所示。

纤维素分子内每个葡萄糖单元都具有三个醇羟基，其中 $C_6$ 上的伯醇基反应能力最强，$C_2$，$C_3$ 仲醇基的反应能力依次减弱。这三个醇羟基能进行酯化和醚化反应，生成纤维素衍生物，如硝化纤维素、醋酸纤维素、甲基纤维素、乙基纤维素等。

在常温浓酸或加热稀酸的条件下，纤维素会发生降解反应，转化成葡萄糖。

纤维素不溶于水和稀酸、稀碱溶液，也不溶于有机溶剂，但能溶于强酸（72%硫酸、40%盐酸、85%磷酸）、浓氯化锌溶液、铜氨溶液。非水溶剂还有二甲亚砜/甲胺、二甲亚砜/聚甲醛等。

（2）半纤维素　半纤维素不是由单一单糖聚合形成的多糖，而是由几种不同单糖和糖醛酸聚合形成的复杂多糖的混合物，平均聚合度约为 150～200。半纤维中的主要糖基见图 4。

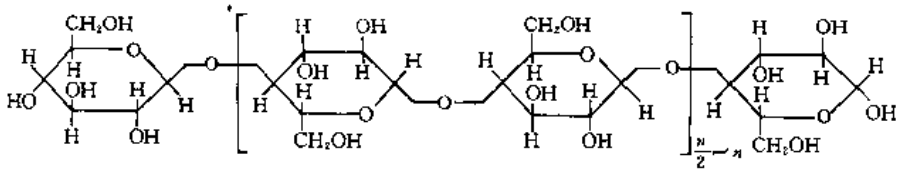


图 3　纤维素的化学结构式

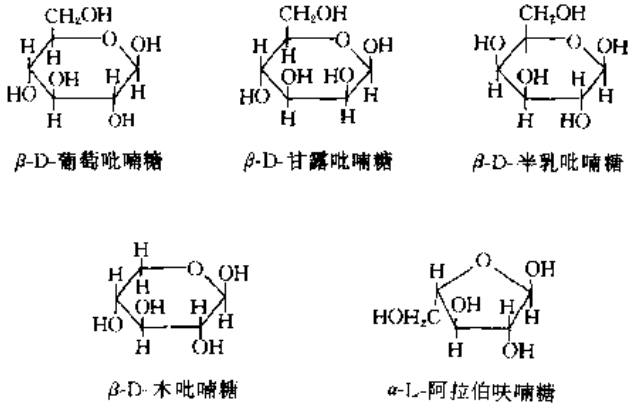



图4 木材半纤维素中的主要糖基

半纤维素易溶于稀碱溶液，稳定性小，易于水解。针叶树材中的半纤维素，以己聚糖的甘露聚糖为主，也含有少量戊聚糖；阔叶树材中的半纤维素，则以戊聚糖的木聚糖为主，也含有部分己聚糖。

(3) 木质素 木质素属芳香族的高分子化合物，结构复杂(另见木质素)。木质素的基本结构单元为苯基丙烷衍生物，如图5所示，它们通过醚键和碳－碳键连接起来，组成高聚物。虽然各种植物都含有木质素，但它们的组成和结构并不完全一样，针叶树材中木质素的结构单元以1为主；阔叶树材中木质素的结构单元以2和1为主。

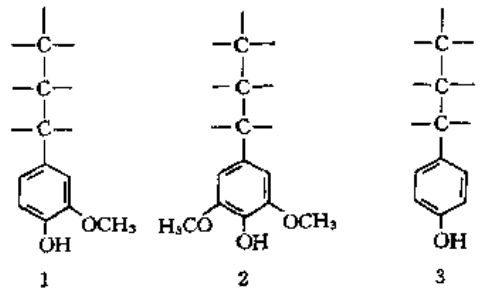



图5 木质素的基本结构单元

1—愈疮木基丙烷；2—紫丁香基丙烷；3—对羟苯基丙烷

木质素与亚硫酸盐进行磺化反应，生成可溶性木质素磺酸盐；与苛性钠或硫氢化钠反应，可分别生成溶于水的碱木质素与硫化木质素。在造纸、人造丝、纤维板制造工业中，借助这类反应来脱除木质素，分离纤维。

木质素芳环上的氢原子可以被卤素取代。木质素的氯化反应用于生产纸浆和氯化漂白纸浆。木质素溴化对木材可以起滞火作用。

木质素分子中的酚羟基与乙酰化试剂反应得到木质素的乙酰衍生物。

(4) 木材浸提物 木材浸提物主要沉积在细胞腔内，一般可以用冷水、热水或中性有机溶剂如乙醇、苯、丙酮、乙醚等溶解浸出。木材浸提物包括有天然树脂、树胶、芳香油、植物鞣质或单宁、油脂、蜡、色素、生物碱、淀粉等。浸提物的品种和含量依树种而异，同株不同部位也不一样。许多地区都营造了各类经济林，不为用材，专门用来提炼浸提物，以满足其他工业的原料之需。

(5) 灰分 木材燃烧后剩余的灰分含有矿物元素成分，主要为钙、钾及少量锰、钠、镁和铁的磷酸盐、硅酸盐和硫酸盐。有些热带木材的灰分中含有较多量的硅。

纤维素在细胞壁中起着骨架作用，赋予木材顺纹抗拉强度。半纤维素与木质素形成化学连结，将木纤维细胞胶粘在一起，使木材具有弹性和抗压强度。纤维素、半纤维素中的游离羟基具亲水性，因而影响着木材的吸湿性。木材浸提物与木材的颜色、香味、耐久性有密切关系，此外还影响木材的燃烧、制浆、吸湿性、渗透性、胶合性、表面涂料的粘附和稳定性。

## 4. 木材的性质

### 4.1. 物理性质[10~13]

木材的物理性质是在不涉及木材化学变化和不破坏试样完整性的条件下测得的性质。除木材颜色、气味、滋味、光泽之外，主要包括木材的水分、干缩和湿胀、密度、透水、透气及传导方面的性质。

(1) 水分 木材为吸湿性物质，所含的水分有三种形式。

a. 自由水 又叫毛细管水或胞腔水，是存在于木材内部空隙之间的游离水。

b. 吸着水 又叫吸湿水或吸附水，与细胞壁微纤丝呈氢键结合。

c. 化合水 与细胞壁组成物质呈化学结合。

根据木材中水分的含量不同，可分为五种情况。

a. 生材 指未经干燥的新伐材，含水率通常在30~100%以上。

b. 湿材 指经较长时间泡水的木材，含水率高于生材。

c. 气干材 指放置在室外或棚下经自然干燥的木材，含水率与大气中的相对湿度相关。各国对气干材的含水率都做了相应的规定；欧美一些国家定为12%，中国地域广阔，南、北气候相差大，平均定为15%。

d. 室干材 又叫炉干材、烘干材、窑干材，指在干燥室内经人工干燥的木材，含水率一般为4~12%。

e. 绝干材 又叫全干材，指在100~105℃温度下放入电烘箱内干燥至恒重的木材，含水率的理想值为0%，

仅用于实验研究，无实用价值。

木材中水分的含量叫作含水量。木材中含有的水分重量与绝干材重量之比叫作绝对含水率。木材中含有的水分重量与湿材重量之比叫做相对含水率。

木材细胞壁含水处于饱和状态，而胞腔内无自由水时的含水率叫纤维饱和点。它又是木材多种材性的转折点。纤维饱和点的含水率因树种而异，变异范围为 23～33%，一般取平均值 30%。

新伐材的含水率较高，不利于贮存和加工。为防止木材的变色、发霉或腐朽，应该对木材进行及时的干燥处理。木材的干燥可分为两大类，即天然干燥和人工干燥。天然干燥也称气干，木材放置于室外露天处自然失水。该法简单、经济、节能，但受到气候条件的限制，干燥时间长，最终含水率也不可能很低。广泛使用的人工干燥方法为窑干，也称窑干。一般是将经过自然干燥的木材堆放在干燥室中，人工控制各种操作条件来干燥木材。人工干燥按干燥方式可分为间歇式和连续式；按干燥介质分为空气干燥、过热蒸汽干燥及炉气干燥；按介质循环特征分为自然循环干燥及强制循环干燥。除此之外还有一些特殊的干燥方法，如真空干燥、微波干燥、辐射干燥、溶剂干燥、过热蒸汽干燥、太阳能干燥、除湿干燥等。木材经过干燥处理后，许多物理、力学、加工性能会有明显的提高，木材重量减轻，运输费用也可降低。

（2）湿胀和干缩　木材含水率在高于纤维饱和点时，细胞腔内自由水的增减对木材尺寸和性能无影响；在低于纤维饱和点时，细胞壁会随吸着水的增加而膨胀，减少而收缩，从而产生木材尺寸的变化，即湿胀干缩。经过干燥后的木材在大气中还会吸收水分——吸湿，向外蒸发水分——解吸，这种性质称为木材的吸湿性。在不同的方向上木材干缩率不等，弦向为 6～12%，径向为 3～6%，纵向小至 0.1～0.2%。体积收缩率最大可达 13.8%。由于木材各个方向上的干缩率不同，所以在干燥过程中木材会产生多种缺陷。此外，木材的干缩率也随树种和干燥方法而异。

（3）密度　木材的密度依含水率的多少可分为如下几种。

a. 基本密度　绝干材质量与生材体积之比。

b. 气干材密度　气干材质量与气干材体积之比。

c. 生材密度　生材质量与生材体积之比。

d. 绝干材密度　绝干材质量与绝干材体积之比。

在木材干燥和防腐工业中常使用基本密度，在材性比较和生产应用中则常使用气干材密度。就目前所知，世界木材密度最轻的为髓木，气干密度为 0.04g/cm³；最重的为胜斧木，气干密度为 1.42g/cm³。中国木材最轻的是轻木，气干密度为 0.24g/cm³，最重的是糠木，气干密度为 1.13g/cm³。常用工业材的密度为 0.3～0.8g/cm³[15]。

木材为多孔性物质，去除木材内部的空隙，不同树种的木材物质的密度，即细胞壁的密度大致相等，约为 1.49～1.57g/cm³，平均为 1.54g/cm³。

（4）传导性质

a. 热学性质　绝干木材为热的不良导体，在温度 $t$ 时其比热容 $c_0$，kcal/（kg·℃）（1cal＝4.184J）为：

$$c_0 = 0.266 + 0.00116t$$

在 0～100℃的范围内，绝干木材的平均比热容为 0.324kcal/（kg·℃）。

湿材的比热容为绝干材的比热容与木材中所含水的比热容之和。

木材的导热性随树种不同而异，木材的导热系数随木材密度的增大而增大，也随木材含水率的增大而增大，顺纹方向比横纹方向大一倍。另外，在木材加工和使用中，常考虑干缩数值，而很少注意热胀数值。

b. 电学性质　在室温条件下，全干材的电阻率约为 $10^{17}$～$10^{18}\Omega\cdot$cm，与优良的绝缘材料相仿。含水率接近纤维饱和点时，电阻率约为 $10^4$～$10^5\Omega\cdot$cm，湿材电阻率较低，所以在雨天，立木常会受到雷击。木材的电阻率随着木材密度的增加而减小，横纹理方向的电阻率大于顺纹理方向的电阻率。木材浸涂过金属盐以后，电阻会减小；浸注石蜡、亚麻油及合成树脂后，可以提高其电绝缘性。

c. 声学性质　声音在木材内部的传播速度顺纹方向近似于一般金属，横纹方向则较金属低得多。木材的共振性较好，材质均匀、年轮宽度适中、声阻抗低、音响系数大、共振性好的木材是制作乐器的上好材料，如云杉、松、冷杉及泡桐属的一些木材。

## 4.2.　力学性能[10]

木材的力学性能是指木材抵抗外力作用的能力。木材的力学性能包括弹性、塑性、蠕变、松弛及木材的各种强度如抗拉强度、抗压强度、抗剪强度、静曲强度、冲击韧性、抗劈力、抗扭强度、硬度和耐磨性等，其中以抗压强度、抗剪强度、静曲强度及硬度较为重要。各国对木材力学性能的测定方法都制定了标准[13]，但试验方法并不全同。

木材的顺纹抗压强度为横纹抗压强度的 5～6.7 倍，俗话说立木顶千斤，所以木材常被用作结构材立柱和矿柱。木材的横纹抗剪强度为顺纹抗剪强度的 3～4 倍，木材使用中最常见的为顺纹剪切，在木梁中表现为水平剪切。木材的静曲强度是用于建筑物的桁架、地板、桥梁等易弯曲构件的设计依据。木材的硬度与其密度相关，密度大的木材硬度也大，端面硬度大于径面和弦面硬度。木材硬度的测定方法常用的有布氏硬度法和金氏硬度法，中国国家标准规定用金氏法。

木材在经过干燥、加工和改性处理后，力学性能都会发生变化，这是工程设计人员不容忽视的问题。

### 4.3. 化学性质[14~17]

木材的化学性质是指实体木材与化学品的反应性能。

(1) pH值 世界上绝大多数树种的树液或木材水浸提液的pH值都小于6.5，显弱酸性。木材中含有的弱酸主要是甲酸、乙酸和树脂酸，其含量随树种、生长地、存放时间和单株的部位而异。同株树木的心材和边材的pH值也会不同，其中有极小部分树种木材的心材呈碱性。酸性大的木材不宜直接用做金属器材的包装箱，其木制品在使用中也会腐蚀相连的金属件。此外木材的pH值还会影响木材的颜色、表面涂饰、胶合等性能。

(2) 燃烧 木材在空气中加热至275℃以上时，发生剧烈的热分解反应，产生大量可燃与不可燃性挥发物，同时木材的温度迅速升高，放出反应热；木材表面亦即着火燃烧，其实质是木材热分解过程产生的可燃性产物的燃烧。燃烧中残留的木炭则仅产生表面氧化，燃烧很慢，只发生炽热亮光而无火焰，因而称为无焰燃烧。随着木炭产量的增加，利于产生熏烟或不燃烧。腐朽木材会长时间保持潜伏性的无焰燃烧。

木材燃烧时放出的燃烧热随树种和含水率的不同而异，针叶树材的含碳量较高，其燃烧热略高于阔叶树材，约为21kJ/g[18]。含水率高的木材，尤其是生材的燃烧热低于干燥的木材，因为在燃烧中蒸除水分需消耗一定的热量。

(3) 降解 木材是天然高分子物质，在一定的条件下会发生降解反应。

a. 化学降解 常温下，稀酸对木材的侵蚀程度较金属小得多。提高温度（约100℃），当pH≤2时，木材发生水解，纤维素及其他多糖组分水解，转化为单糖，其中戊聚糖特别容易水解。稀酸对木质素的水解作用相比要小。浓无机酸在常温下即可破坏木材，浓硝酸能引起木材的燃烧。木材的耐碱性不及耐稀酸性。木材在4%氢氧化钠溶液中蒸煮，绝大部分木质素和一部分半纤维素溶解，而与纤维素分离。在170℃下和10%的氢氧化钠溶液中，纤维素分子链上的甙键也可发生碱性水解。木材中的半纤维素和木质素均能被强碱腐蚀。

b. 热解 在隔绝空气或通入少量空气的条件下，随着温度的升高，木材会发生热分解反应。用热分析方法得到的木材差热分析（DTA）和热重分析（TGA）曲线如图6所示[5]。差热分析中出现的多个吸热峰对应着木材各主要组分开始分解的温度。在100℃附近为水分挥发吸热。半纤维素为木材中对热最敏感的组分，在200℃以上开始分解。纤维素的热分解温度较高，在300℃以上。木质素开始分解的温度介于二者之间，降解的温度范围较宽。

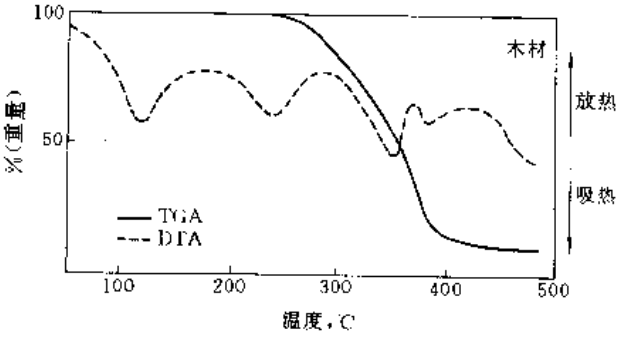



图6 木材热解的DTA和TGA曲线

c. 老化降解 木材长期暴露在自然环境条件下，会受到紫外光、氧气、热、水分、冷热与干湿变化、生物与微生物等环境因素的影响而发生老化降解，木材的表面及材质变劣。木质素易受光降解成低分子产物，经雨水淋溶而从木材表面流失，加之风荷侵蚀，木材表面呈现出疏松和粗糙的灰色纤维层，木材表面变得粗糙。自然条件下的热胀、冷缩和湿胀、干缩导致木材翘曲、开裂，表面破坏还会继续向纵深发展，整个材质恶化。生物与微生物将木材作为寄主，从中吸取所需的空气、水分和养分，使木材腐朽或霉烂。

(4) 木材表面的化学性质 木材经锯割，表面生热，导致某些组分会发生降解或聚合；木材在加热干燥中，尤其是高温快速干燥时，随水分的挥发浸提物和树脂会发生迁移，在木材表面富集；经加工后木材表面会沾染上油污或灰尘；木材表面长期暴露在空气中会出现老化现象，木材表面化学成分的变化会影响木材的胶合与涂饰性能。在木材的组分中纤维素表现出较大的强度，与许多高分子物质也有很好的亲合能力，其中有些胶粘剂树脂的官能团能与纤维素羟基形成共价键，木材表面纤维素组分充分裸露有利于提高胶合强度。木材的胶合效果与剖面形式相关，弦切面优于径切面，更大大优于横切面。

## 5. 木材的缺陷

木材缺陷系指其组织结构的变态或不规则性，或者受到机械损伤与病虫害，致使他的强度、加工性能、外观等受到不良的影响而降低了使用价值。木材的缺陷分为三大类，即天然缺陷、生物为害缺陷和加工缺陷。在划分木材等级的标准中，对各类缺陷都有详细的规定[19]。

### 5.1. 天然缺陷[20]

天然缺陷是指树木在生长过程中或伐倒后原木因遗

传因子、生理过程及周围环境所致而形成的木材缺陷。例如树木在生长过程中形成的节子、树瘤、夹皮、局部树脂过分聚集、偏心、主干弯曲造成斜纹理和应力木，树干上下两头直径相差很大或根部特别膨大，树木在生长期或伐倒后受环境因素影响出现径裂、环裂或纵裂等，这些缺陷会造成木材等级下降、出材率降低，也给加工带来困难。

### 5.2. 生物危害缺陷

木材为天然高分子材料，富含养料，在树木生长、木材贮运和使用中都会遭到各种生物的危害。

(1) 微生物危害　真菌、细菌侵蚀木材后，木材会出现变色，如青变(蓝变)、红斑。霉菌或其他菌类附生在木材表面形成各色的霉斑，使木材的外观受到影响。真菌或细菌对木材的深度侵蚀破坏会导致木材腐朽，重量减轻、强度下降、材质变脆软、易折断、丧失使用价值。

(2) 蛀虫危害　对木材危害最大的蛀虫为白蚁、粉蠹虫和木工蚁等。这些害虫侵蛀木材，轻者出现髓斑、虫眼，严重时木材整个粉化、解体，使木材完全失去使用价值。

(3) 海生蛀虫　一些海生的钻木动物蛀蚀木船、码头桩木、护木等，形成孔道，或咬食木材表层，经海浪的冲击，受害部分就被粉碎而剥落下来。

### 5.3. 加工缺陷

由设备及操作人员在制材过程中会造成尺寸误差过大、缺棱、材面偏斜、不规则加工表面、人为斜纹理等缺陷。在干燥过程中木材会出现开裂、翘曲、皱缩、表面硬化等缺陷。

## 6. 木材的保护与改性[21~23]

尽管木材是一种优良的天然材料，但仍有易被真菌、害虫、海生钻孔动物侵袭，易燃，尺寸不稳定等缺点，因而需要对木材或木制品进行防腐、防虫和改性处理，其目的在于提高木材的质量与使用性能，减小或减缓各种环境因素对木材产生的破坏，延长木制品使用寿命，节省维修费用及劳力开支，减少木材采伐量，保护森林资源。

### 6.1. 木材的天然耐腐性[10]

木材天然耐腐性及抗蛀性是木材对生物侵害的固有抗性。不同树种对生物的抗性不同，即使同一株树的不同部位对生物的抗性也有差异。这不但与木材的构造、材性有关，而且更重要的是与木材内含物的化学成分有关。树脂、芳香油、生物碱、单宁、脂肪酸、色素等内含物对真菌和害虫都有一定的抑制或毒杀作用。另外糖类、淀粉、含氮物质和微量矿物质又可以为菌类和害虫提供养料。一般说来前一类内含物含量心材高于边材，而后一类内含物则边材高于心材，所以心材比边材有较大的耐腐、抗蛀性。

依据试验结果将木材的天然耐腐力分为四个等级，即耐腐性强、耐腐、稍耐腐及不耐腐。比如耐腐性强的针叶材有柏木、柳杉、银杏、红杉、圆柏、福建松、广东松等，阔叶材有铁刀木、香樟、大叶青冈、柚木、枣木、桑树、槐树、刺槐、赤桉、西非合欢等。不耐腐的针叶材有云杉、水杉、北美白杉、西方白松、辐射松、欧洲云杉等，阔叶材有臭椿、白桦、红桦、大叶桉、山杨、毛白杨、大青杨、紫椴、欧洲桦木、欧洲山毛榉、欧洲白蜡树、槭属、榆属等。木材的抗蚁蛀性也分为四个等级，即抗蚁性强、抗蚁蛀、稍抗蚁蛀及不抗蚁蛀。比如抗蚁性强的针叶树材有柏木、福建柏、柳杉、侧柏等，阔叶树材有香樟、大叶青冈、紫楠、枣木、刺槐、铁刀木、麻栎、柠檬桉、柚木等。不抗蚁蛀的针树叶材有云南松、马尾松、油松等，阔叶树材有柿树、山杨、黄樟、水曲柳、泡桐、臭椿、毛白杨等。应当注意，耐腐性强的树种不一定抗蚁蛀性也强。

### 6.2. 木材防腐与木材防虫

#### 6.2.1. 木材防腐剂与防虫剂[24~27]

用化学药剂处理木材，使木材免于各种生物如真菌、昆虫和海生钻孔动物等的侵害，提高木材的耐久性，延长木材使用寿命，这类化学药剂称为木材防腐剂。一般说来，能有效地防止木材腐朽的药剂，也能有效地防止木材害虫和海生钻孔动物的危害。有些防腐剂具有广谱性，对危害木材的生物都有效，但有些则有选择性。

木材防腐剂可分为三大类，即油质防腐剂、油溶性防腐剂和水溶性防腐剂。

(1) 油质防腐剂　目前主要使用的是煤杂酚油(也叫克里苏油或防腐油)以及它和煤焦油或石油重油的混合物。这是一种目前世界上用量最大的广谱防腐剂，对真菌和害虫都有良好的毒杀作用，耐候性好，耐水冲刷，但处理后的木材呈黑色，表面不易粘合、涂漆，温度变化时产生溢油现象。这类防腐剂广泛用于枕木、桩木、电杆、桥梁、造船材的防腐。

(2) 油溶性防腐剂　又叫油载防腐剂。常用的毒性药剂有五氯苯酚、环烷酸铜、8-羟基喹啉铜、有机锡化合物等，有机溶剂为石油产品。这类防腐剂对危害木材的各种生物毒性强，易被木材吸收，持久性好，处理后木材变形小，表面干净可进行油漆或胶合，不腐蚀金属。这种防腐剂成本较高，处理现场需防火，另不宜用于食品工业用材的防腐处理。

(3) 水溶性防腐剂　又叫水载防腐剂。一般为有毒

性离子的盐类水溶液。单一化合物为氟、硼、砷、铜、锌的化合物及五氯酚钠、烷基胺等；复合型防腐剂有加铬砷酸铜（CCA）、氨溶砷酸铜（ACA）、酸性铬酸铜（ACC）、氟铬砷酚（FCAP）等。水溶性防腐剂价格便宜，处理后木材表面干净，不影响油漆和胶合，适于处理建筑用材，但处理后产品尺寸会发生变化。单一化合物的水溶性防腐剂抗流失性差，不适于处理与地面接触的木材，所以一般很少单独使用。

常用的木材防腐剂多少都有一些防虫的作用，有时为了增加防腐剂对某种木材害虫的毒杀能力，可在木材防腐剂中再添加防虫剂。目前常用的防虫剂为有机氯类的氯丹；有机硫类的辛硫磷、杀螟松、氯蜱硫磷；合成菊酯类的二氯苯醚菊酯；氨基甲酸酯类及硫酰氟等。以往使用的一些有机氯及有机磷杀虫剂，因对人畜可以产生积累中毒，污染环境，已被禁用。

含有铵盐、硼盐及氯化锌配方的药剂还另具阻燃作用。

### 6.2.2. 选择木材防腐剂的原则[28,29]

世界上许多国家对木材防腐都制定了标准，按木材用途分类规定需用药剂的品种，在木材中的渗透深度、分布状况、保留量及处理方法都提出了相应的要求。在为木材选择防腐剂时可考虑以下原则。

（1）根据使用环境，选择对危害木材生物毒杀力强的化学药剂。

（2）药剂在木材中有很好的渗透性，有一定的保持量，透入木材能达到相当的深度。

（3）药剂必须有持久性、稳定性、抗流失性，对于室外、接地、水工用材的防腐剂要求耐候性好、抗雨水和抗海水冲洗性好。

（4）使用安全，符合环保要求，对人畜低毒或无毒。为室内建筑用材、食品包装箱、贮藏容器、集装箱用材选择防腐剂尤要慎重。

（5）应当考虑木材经处理后性能可能发生的变化，如尺寸稳定性、吸湿性、木材强度、胶合与涂漆性能、对金属的腐蚀性等。

（6）通常采用多剂并用，复合配方，一次注入木材，同时进行防腐、防霉、防虫、阻燃等多种处理。

（7）药剂来源充足，价格低廉。

### 6.2.3. 木材防腐的处理方法[26,30]

木材防腐的处理方法很多，要根据树种、木材尺寸大小、设备条件、所用药剂品种、木制品用途来选择适宜的处理方法。常用的处理方法主要有常压法及压力容器法。

（1）常压法 在常压下处理木材的方法。

a. 树液流动法 在林场就地处理立木或新伐树木可采用一些快速、简单的方法。在树干上钻孔或切口注入防腐剂，或将新伐的树木大头一端的锯口浸渍在防腐剂中，借助树叶的蒸腾作用，使药剂随树液由基部流向梢部。该法也称为活树置入法。另外也可将防腐剂贮槽高置，利用位差所产生的液压，将药液从原木大头压入，置换树液。该法称为树液置代法。

b. 扩散法 在含水较高的木材表面涂敷高浓度的水溶性防腐剂或浆膏状防腐剂，然后用塑料薄膜覆盖，利用扩散原理使防腐剂浸透木材。

c. 涂刷法 专业化的木材防腐厂一般需要对木材先进行预处理，如原木去皮、汽蒸干燥、化学改性、浸提内含物、利用生物酶轻度地、有选择性地侵袭木材边材等方法。将油溶性或水溶性防腐剂涂刷在干燥的木材表面，该法适用于较小规格木材的防腐处理。采用喷雾作业可处理数量较大的板材，比手工涂刷效率高，但药剂损失大。喷淋法适于机械化处理锯材，在使用油溶性防腐剂时，易于药剂回收循环使用。

d. 浸渍法 将木材放入盛有防腐剂的处理槽中浸泡，防腐剂为油质或水溶性防腐剂。一般都备有加热设备，尤其在使用油质防腐剂时需要在加热条件下处理。

e. 热冷槽法 在浸渍法的基础上，变换药液的温度进行操作。加热时木材内部空气膨胀，冷却后木材内部产生部分真空，吸入药液，增加防腐剂的吸入量。

除以上方法之外，新伐材泡入水中贮存或及时干燥都能起到一定的防腐作用。木材的含水率在高于150%或低于25%时，细菌和真菌会因环境缺少氧气或缺少水分而难以生存。

（2）压力容器处理法 将木材放入特别的密闭罐内，用压力将防腐剂注入木材内部。

a. 满细胞法 又称全吸收法，适用于水溶性防腐剂和克里苏油防腐剂。前者可不必加热，后者则需加热至65～100℃，以降低粘度、提高渗透性。操作分前真空、加入防腐剂、加压、排除压力、后真空五个阶段。

b. 李宾空细胞法 又称定量法，这种方法一直是最广泛使用的克里苏油加压处理法，其最大特点是以最小的吸收量达到最大的渗透深度。操作分前空（气加）压、加入防腐剂、加压、反冲和排出防腐剂、后真空五个阶段。

c. 劳莱空细胞法 又称半定量浸注法，这是对李宾空细胞法的一种改良，区别在于没有前空压或前真空，在大气压下加入防腐剂。

d. MSU 改良空细胞法 即密西西比州立大学法，该法适用于水溶性CCA 防腐剂，除了在防腐剂尚未完全发生反冲之前用升高温度的方法使 CCA 在木材内加速固定之外，其他操作基本上和典型的李宾法相同。

e. 正负频压法（OPM）和高低频压法（APM） 这两种方法是用重复变换处理罐内的压力来改善木材的渗透性，一般用于处理难浸注的木材。两者差别在于前者是压力在正压、负压之间变化，后者是在加压条件下高、低

压互相交替操作。

f. 高压法　这也是一种满细胞法，但压力提高到7MPa，用于处理心材不耐腐的树种，如桉树作铁路枕木、横担及电杆等。

(3) 溶剂回收法　将环烷酸铜或五氯苯酚溶解在液化石油气中 (LPG 法)；或将五氯苯酚溶于二氯甲烷中 (Dow 法)，药液需加压才能保持载体呈液态浸注木材，减压后溶剂蒸发，被回收，药剂保留在木材中。

(4) 其他处理法　包括超声波浸渍法、热处理法、气体熏蒸法、辐射处理法等。在胶粘剂中添加防腐剂制备人造板及改性木材如胶压木、塑合木、乙酰化木材、异氰酸酯化木材等，抗腐能力都有很大的提高。

### 6.3.　木材阻燃[26,30]

目前世界上各国对建筑、轮船、车辆的内部设施，电器商品的各类部件都提出了明确的阻燃要求，这就需要对所使用的木材进行阻燃处理。木材的阻燃处理即用特殊的化学品来处理木材，使其耐火性能得到改善，不易燃烧；或者当木材着火后火焰不致沿材料表面蔓延；或者当火源移开后木材表面的火焰立即熄灭。阻燃处理所使用的化学药剂称为阻燃剂。阻燃剂分有机、无机两大类。有机阻燃剂在燃烧时释放出大量惰性气体，降低氧气浓度，或形成大量泡沫状物质，起隔热和阻止空气流通的作用。无机阻燃剂是一些无机盐，在受热时分解，会吸收大量热，从而起到阻燃作用。

木材阻燃剂一般由阻燃主剂、增效剂、增稠剂、润湿剂、基料等部分组成。

(1) 阻燃主剂　主要起滞火作用，约占配方的 20～30%，多以无机盐为主。

a. 磷酸的铵盐　磷酸铵、磷酸二氢铵、磷酸氢二铵，统称为 P－N 系列，其中以磷酸氢二铵的阻燃效果最好。

b. 硼化合物　硼酸、硼酸钠、硼酸铵、多硼酸钠。

c. 卤化物　氯化铵、氯化钠、溴化铵、碘化铵等。

d. 有机胺类化合物　双氰胺、三聚氰胺、磷酸双氰胺等。

(2) 阻燃增效剂　主要作用是提高和加强主剂的阻燃效果，降低主剂用量，在配方中占 5～10%。

a. P－N 系列阻燃剂的增效剂有卤素如溴，多元醇如季戊四醇、尿素、硫酸铵。

b. 有机胺类阻燃剂的增效剂常用氢氧化铝。

c. 二氧化硅、水玻璃用于阻燃涂料。

(3) 增稠剂　主要作用是增强阻燃剂的固着性、抗流失性，提高浸渍时药剂的粘度。无机增稠剂为水玻璃，有机增稠剂有淀粉、羧甲基纤维素钠、聚乙烯醇、脲醛树脂、酚醛树脂。

(4) 润湿剂　主要作用是增加处理液在木材中的渗透作用，用量占配方的 0.1～0.5%，常用润湿剂是一些表面活性剂如烷基磺酸钠、聚乙烯醇等。

(5) 基料　一般为水或合成树脂或其他有机物，用量占配方的60～70%。

在对木材进行表层处理时，可采用表面涂刷阻燃涂料的方法；若需作深层处理，则可采用浸注型药剂来处理木材。

### 6.4.　提高木材的尺寸稳定性[31]

木材含水率降至纤维饱和点 (30%) 以下时，其体积会发生湿胀或干缩的变化。要提高木材尺寸的稳定性，可采用物理方法和化学方法对其进行改性。

(1) 物理方法

a. 平衡纤维方向组合　采用木材纤维方向重新组合，减小木制品的各向异性，如胶合板的生产是采取相邻层单板纹理方向相互垂直粘合，制备合板。

b. 覆盖法　内覆盖法采用防水剂如硅油、石蜡、亚麻油、桐油、清油、硅树脂等疏水性物质浸渍木材。外覆盖法采用涂料装涂或用塑料薄膜及浸过树脂的纸张复贴在木材表面。

c. 细胞腔充填法　用化学药剂填充在木材的空隙之中，如用分子量为 1000、浓度为 25～30%的聚乙二醇水溶液浸渍湿材或生材，再进行干燥；将一些乙烯基单体或带有不饱和双键的低分子树脂注入木材，引发聚合，制备木塑复合材 (WPC) 等。

d. 细胞壁充胀法　用聚乙二醇水溶液处理木材，还可以使细胞壁永远保持在膨胀状态。另外也可使用酚醛树脂的水溶液浸渍木材，经加热固化后的树脂固着在细胞壁上，以阻止其变形。

(2) 化学法

a. 热处理　木材中的羟基受热后会发生缩合醚化反应。羟基的相对含量减少，木材的吸湿性即降低。

b. 封闭亲水集团　用乙酰化试剂如醋酐、乙酰氯、硫代醋酸等化合物置换或封闭极性羟基。

c. 聚合物接枝　用含有单官能团如环氧基、异氰酸酯基或羧基的预聚物在羟基位置上进行接枝聚合反应。

d. 化学交联　用含有两个或两个以上官能团的有机化合物或预聚体，与羟基进行交联反应，如甲苯二异氰酸酯 (TDI)、二苯甲烷二异氰酸酯 (MDI)、聚氨酯预聚物及尿素、苯酚、三聚氰胺的多羟甲基化合物或甲醛系树脂预聚体。

## 7.　木材的加工及主要用途

### 7.1.　加　工

原木按树种、材质、长度、径级，经过纵向和横向锯解，将其加工成为板材、方材、枕木或其他成材，该过程称为制材。中国国家标准 GB 153· 79 规定了锯材的标

准。制材工艺过程依主锯的不同分为：带锯制材、框锯（立锯）制材和圆锯制材。世界上各国都有基本的典型性制材生产线类型，如美国为重型跑车带锯与裁分锯配合的大径原木制材生产线；前苏联为框锯生产线；瑞典为Ari圆锯生产线；中国东北林区则采用带锯生产线。木材经锯解后成为毛方、毛板，供进一步加工生产各类木制品。

原木及木材加工废料、森林采伐剩余物（疏伐材、小径材、等外材、枝桠材等）经过机械加工、重新组合可制备胶合板、刨花板、纤维板、细木工板、单板层积材、层压木、胶合梁等各种木质复合材（见木基复合材料）。

### 7.2. 主要用途

（1）建筑 屋架、桁条、椽条、柱子、地板、屋面板、门窗、搁栅、脚手架、模板、室内装修等。

（2）车辆 火车、汽车、电车等用车厢板、底板、骨架、车梁、车柱等。

（3）造船 渔轮、民船、木驳、渡船、农用船、游艇、救生艇、扫雷艇上制作船架、船壳、舵、橹、桨、桅杆、甲板、救生用具、装修材料等。

（4）军工 枪托、手榴弹柄、靶机及模型机、军工包装箱等。

（5）农业 水车、风车、农用车辆、农具、农业机械等。

（6）纺织 木梭、纱管、打梭板、纺织机械部件等。

（7）枕木类 枕木、坑木、动力机械基础垫木。

（8）桥梁 桥桩、桥梁、桥板等。

（9）水工 桥桩、码头护木、河堤等。

（10）电讯 电杆、横担木。

（11）医疗 假肢、夹板、担架、拐杖等。

（12）乐器 钢琴、手风琴、管弦乐器、打击乐器等。

（13）体育器材 篮球挡板、球架、球门、球台、球拍、球杆、高低杠、双杠、平衡木、跳板、跳箱、鞍马、滑翔机等。

（14）文教 铅笔、纸浆、算盘、制图板、尺及各种文具。

（15）木器及其他生活用品 家具、火柴、燃材、木桶、手柄、鞋楦、烟斗、砧板、玩具等。

（16）箱盒 包装箱、仪器箱盒、收音机、电视机、音箱木壳。

（17）艺术及装饰品 工艺美术、雕刻、镜框、木座、屏风、装饰品等。

（18）其他工业 铸造木模、模型、绝缘材料、填料木粉等。

（19）木基复合材料 可制造胶合板、刨花板、纤维板、层压木等。

## 8. 林产化学品及其加工与利用

纤维素、木质素和半纤维素是构成木材细胞壁的主要组分，这些高分子化合物经水解、热解后会降解成相应的低分子产物。存在于细胞腔和胞间层中的少量非细胞壁物质称之为树木分泌物和提炼物，其总量占绝干木材的3～10%。这类化合物尽管含量不多，但品种繁多，经过分离、提炼和加工可以得到许多有价值的精细化学品。这些林产化学品可以作为化工及其他工业的原料。

### 8.1. 树木提炼物

以树木细胞的内含物、树木组织受伤后的分泌物，以及由于昆虫在树上寄生而形成的某些产物为对象，进行化学分离和加工的工业统称为树木提炼物工业。它的领域很宽，松香和松节油、栲胶和单宁酸、生漆、橡胶、紫胶、色素、树胶、芳香油、生物碱、白蜡等的生产都属于这一范畴[32]。

#### 8.1.1. 松香和松节油

松树中含有的树脂即为松脂。松脂经过加工以后，得到的挥发性萜烯类物质为松节油；非挥发性树脂酸熔合物即为松香。

（1）原料及加工方法[33] 在工业上由于原料来源不同，生产松香和松节油的方法也不同，主要有以下三种方法。

a. 从生活的松树上采集松脂，经加工后得到的松香和松节油通常称为脂松香和脂松节油。采脂的主要树种有东亚的马尾松、云南松、思茅松、南亚松，美洲的湿地松、长叶松、欧洲的赤松、黑松等。生产工艺一般采用蒸汽加工法。松脂经熔融、净化、脱色、水蒸气蒸馏后得到松香和松节油产品。

b. 松树经采伐后留下的根株，或倒地松木埋在土壤里经腐烂后，树脂含量相对提高，即为明子。由明子提炼出来的松香和松节油称为木松香和木松节油，又称浸提松香和浸提松节油。明子经粉碎后用有机溶剂浸提，溶剂一般采用汽油，也可添加少量的活性溶剂如芳香烃、糠醛、丁醇等。近年来美国改用极性溶剂甲基异丁基酮，既提高了浸提效率，又比较安全。浸提液经蒸发，再将浓缩液蒸馏，产品为木松香和粗松节油，粗松节油进一步精馏分离出溶剂，即得到商品木松节油和粗浮选油。

c. 在采用硫酸盐法针叶树材制浆生产中，由蒸煮过程排出的气体经冷凝分离得到的松节油称为硫酸盐松节油。木材中的树脂酸和脂肪酸溶于碱液中，碱液浓缩后得到硫酸盐皂，硫酸盐皂经酸化后得粗木浆浮油（亦称粗塔尔油或液体树脂），再进行减压分馏得到的松香和脂肪酸称为浮油松香和浮油脂肪酸。

（2）松香、改性松香和松香衍生物[34～38]

a. 松香　80年代全世界松香总产量大体维持在1100～1200kt。1988年，中国松香产量达410kt，居世界之首，产品主要为脂松香；美国产量为340kt，产品主要为浮油松香，占本国松香产量的80%。从全世界发展趋势来看，浮油松香的比重不断提高，其优势在于有稳定的原料来源、成本低、在获取浮油松香的同时还有脂肪酸产品。另外也适于大规模生产，便于现代化管理及使用先进技术，如日本播磨化成于70年代建成了70kt处理浮油装置，实现了计算机控制及自封闭、无"三液"循环操作。

松香为透明、硬脆的固态物质，颜色由淡黄至褐红色，密度为1.05～1.10g/cm³，软化点在60～85℃，不溶于水，但和胺一起可以分散在水中。溶于许多有机溶剂如乙醇、乙醚、丙酮、苯、甲苯、汽油、石油醚、氯仿、二硫化碳、松节油、亚麻仁油等干性和半干性油类以及碱溶液中。松香为易燃物，其粉尘自燃点是130℃。在隔绝空气的条件下，松香被加热至250～300℃时裂解生成松香油。松香的主要组分是树脂酸，另外含有少量的脂肪酸和中性物质。树脂酸是分子式为$C_{20}H_{30}O_2$的同分异构物的混合物，分子结构中含有羧基和不饱和双键。脂松香、木松香和浮油松香统称为未改性松香。

b. 改性松香　在树脂酸分子中的不饱和双键上进行化学反应后所得到的产品称为改性松香。改性松香产品主要有氢化松香、歧化松香、聚合松香、马来松香等。松香经催化加氢得氢化松香，具有抗氧性能好、脆性小、热稳定性高、颜色浅等特点。松香经催化歧化反应后，树脂酸分子间发生氢原子重排，分子上双键位置发生变化，共轭双键数目减小，因而也减小了对橡胶单体的阻聚作用。歧化松香主要用作合成橡胶的乳化剂。松香中枞酸型树脂酸存在着共轭双键，经酸催化或加热可发生聚合反应，聚合产物二聚体含量在35%左右称为聚合松香，含量达80%称为二聚松香。聚合松香是一种浅色的热塑性树脂，有较高的软化点、优良的抗氧性，在有机溶剂中有更高的粘度，不结晶，酸值也低。松香与马来酐（顺丁烯二酸酐）发生双烯加成反应的产物为马来松香，其酸值、皂化值、软化点随马来酐的加入量加大而提高。

c. 松香衍生物　在树脂酸的羧基上发生反应，其产品为松香衍生物。羧基上的氢原子被金属原子如钾、钠、钙、锌、锰、铅、钴等取代得其相应的树脂酸盐。松香与一元醇及多元醇进行酯化反应，产品为树脂酸酯。其中松香甘油酯（俗称酯胶）、松香季戊四醇酯，以及改性松香的甘油酯、季戊四醇酯均大量用于生产油漆。松香甲酯经催化氢解得松香醇，可作硝基清漆的增塑剂。松香的含氮衍生物还有松香腈可用作聚氯乙烯的辅助增塑剂。松香腈经催化加氢得到松香胺，松香胺是一系列表面活性剂的中间体，也用作金属缓蚀剂，润滑油添加剂和矿物浮选捕集剂。

d. 松香烃类树脂　松香经改性后可以制成二元酸、二元醇、二元胺等类型的改性松香，再通过与其他单体共聚开发出独具特性的高分子材料，用于对烃类树脂进行改性，如松香改性不饱和聚酯、松香酚醛甘油酯等。

(3) 松节油及其深加工产品[39,40]　依据生产原料不同，松节油可分为脂松节油、木松节油和硫酸盐松节油。近二十年来，全世界松节油年产量保持在250kt左右，美国的松节油年产量长期维持在100kt，绝大部分为硫酸盐松节油。美国在松节油的深加工和利用上处于世界领先地位，到80年代末期，97%的产品用于生产深加工产品。

松节油是透明、无色、具有芳香味的液体，不溶于水，能溶解于酒精、苯、二硫化碳、四氯化碳、汽油中。松节油也是一种优良的溶剂，易燃、高热易爆炸。闪点32℃，自燃点235℃，爆炸极限在32～53℃时为0.8～62%（体积）。松节油是一种挥发性的萜烯烃的混合物。萜烯一般指通式为$(C_5H_8)_n$的链状或环状烯烃类物质。松节油含有$\alpha$-蒎烯、$\beta$-蒎烯、双戊烯、莰烯、$\Delta^3$-蒈烯和萜品油烯等多种萜烯化合物，依松节油的品种不同，各组分的含量也有差别，蒎烯含量约占松节油的90%。萜烯分子中含有双键和环，可以进行异构化、氧化、热解、加成、酯化、氢化、脱氢、聚合等多种化学反应，生产出品种繁多的深加工产品。

a. $\alpha$-蒎烯　水合转化制备$\alpha$-松油醇（含醇50～80%为松油，90%以上为松油醇）；异构化反应生成莰烯，进一步制备合成檀香、合成樟脑、合成龙脑（冰片）、醋酸冰片酯；经相应的转化反应生产香料如芳樟醇及其酯、香茅醇（醛）、薄荷脑、麝香草酚等；通过聚合反应制备聚$\alpha$-蒎烯树脂、萜烯酚树脂和杂树脂。

b. $\beta$-蒎烯　热解为中间产品月桂烯，经各类转化反应生成多种精细香料化学制品，如橙花醇和芳樟醇及其酯、香叶醇、柠檬醛、香茅醇、合成薄荷脑、紫罗兰酮；$\beta$-紫罗兰酮可进一步合成维生素A和类胡萝卜素；$\beta$-蒎烯也可经聚合反应制备聚$\beta$-蒎烯树脂。

c. $\Delta^3$-蒈烯　直接用作工业溶剂、合成拟除虫菊酯、制备萜烯酚树脂。

d. 双戊烯　来自蒸馏粗松节油及松节油和樟脑生产过程中的副产品。双戊烯可直接作溶剂，也可合成麝香油、制备聚双戊烯树脂。

(4) 松香和松节油的应用[41,42]　松香和松节油是重要的工业原料，广泛应用于造纸、橡胶、涂料、印刷、胶粘剂、肥皂、香料、选矿、建材、食品、医药、电气、农药等工业部门。

a. 造纸工业　松香用作纸力增强剂、表面施添剂，马来树脂酸盐作强化施胶剂，松香的钠盐、铝盐作非强化施胶剂。

b. 合成橡胶工业　歧化松香的钾、钠盐作乳化剂，歧化氢化松香作橡胶制品软化剂，松节油作天然橡胶及

合成橡胶（丁腈橡胶除外）的溶剂。

c. 涂料工业 松香的钴、锰、铅皂作催干剂，石灰松香、马来松香、松香和改性松香的甘油酯及季戊四醇酯作涂料成膜物质的并用树脂，双戊烯作油漆溶剂。

d. 胶粘剂工业 改性和未改性松香酯、萜烯树脂胶、萜烯酚树脂（蒎烯、苧烯及其他萜烯聚合物的统称）作胶粘剂、压敏胶及热熔胶的增粘树脂，松节油做溶剂。

e. 印刷工业 松香在油墨中起粘合、乳化和光亮的作用，聚合松香及改性和未改性松香酯类用来制造油墨。

f. 日用品工业 松香钠皂制肥皂，松油可用于制造洗涤剂、家用清洁剂，α-松油醇也是廉价的香料，由松节油蒎烯合成的香料经调制生产各种香精，用于化妆品、香皂、洗涤剂等，合成樟脑作防虫剂和防腐剂。

g. 其他工业 氢化松香甘油酯作口香糖、泡泡糖胶基，由β-蒎烯转化的产品紫苏醇、紫苏醛用于食品、香烟用香精。芳樟醇还是维生素E的中间体。合成樟脑在医药上可作强心剂、清凉剂、止痛剂，在塑料工业作硝化纤维、聚氯乙烯增塑剂。在电气工业中氢化松香作树脂型助焊剂，松香也用于制造绝缘材料、电缆填充剂、金属抛光剂。以往也由蒎烯来制造农药毒杀芬，鉴于环境因素，美国已于1983年明令禁止毒杀芬的生产。另外松节油的深加工产品也可用来制造杀虫增效剂，对除虫菊酯、氨基甲酸酯及有机磷类杀虫剂均有增效作用。

### 8.1.2. 紫 胶[43]

紫胶又称虫胶，是紫胶虫吸食寄主树液分泌的一种天然树脂及其加工产品的总称。世界上紫胶产量最大的国家是印度，1988年原胶年产量为14600t[44]。其他生产国还有泰国、巴基斯坦、孟加拉、缅甸、中国、越南、老挝等。紫胶虫是亚洲南部热带、亚热带特有的昆虫，现已人工驯化定期放养，南亚一带放养的称为紫胶虫、东南亚一带放养的称为中国紫胶虫，前者胶色浅，后者胶色深。从寄主树枝条上剥下的胶块为原胶，原胶经破碎、筛选、漂洗、去虫尸和色素等杂质，加工制得半成品——颗粒胶。粒胶还需精制，进一步去除杂质，一般采用热滤法或溶剂法制得片胶，俗称漆片。如对产品还有特殊要求，则需再进行漂白或脱蜡处理。

紫胶的酒精或碱溶液的涂膜坚硬、有光泽和韧性，与各种材料如木材、玻璃、金属、纸张和云母的表面粘着力特强，抗酸、抗脂肪烃溶剂、防潮、防锈、耐油、绝缘性和热塑性均良好，对人无毒性和刺激性，其缺点是软化点低、性脆、抗水、抗热、抗化学品能力差。紫胶中的主要成分为紫胶树脂，其次是紫胶蜡和色素。紫胶树脂的结构非常复杂，一般认为它是由一些羟基脂肪酸和倍半萜烯酸的酯构成的一个具有弹性的格网，空隙中含有低分子脂肪酸酯的混合物，其中某些低分子脂肪酸酯起着一种增塑剂的作用。紫胶树脂中存在游离的羧基、羟基、酯基和醛基等官能团，因而它能参与酯化、皂化、聚合等多种化学反应，制备出名目繁多的改性紫胶树脂产品。

紫胶是一种多用途的天然树脂，其酒精溶液即为虫胶清漆，用作木制品、金属的涂饰材料，广泛应用于家具、电器、军工及水果保鲜。由于它的封闭性能及粘附性能好，尤以作底漆见长。电气工业也将它作绝缘涂料。紫胶树脂与其他树脂配合可制备胶粘剂，用于粘合金属材料、非金属材料如云母、玻璃、上釉瓷器等。在印刷工业中，紫胶还用来制做快速印刷油墨及以片胶为基料的油墨。紫胶也可用作药品和糖果的包衣。紫胶生产中的副产品为紫胶色素和紫胶蜡。紫胶色素中的紫胶色酸为红色紫胶染料，可对毛、丝、皮革染色，也可做糖果、汽水、果味露、酒类等食品的染色剂。紫胶蜡可作鞋油、地板蜡、家具蜡、汽车抛光漆等[45,46]。

### 8.1.3. 生 漆

从漆树树干韧皮部内割流出来的乳白色粘稠液体，经过滤、去除杂质即为生漆（另见生漆）。生漆又名国漆、大漆，是中国特产的一种天然树脂涂料。漆树是高大的阔叶落叶乔木，主要分布在亚洲东部温暖、湿润的地区，漆树原产中国，以后又陆续传入日本、朝鲜与印度支那等地。漆树主要分为大木漆树和小木漆树两个类型。飞种野生的山漆树称为大木漆树，所产生漆为大木生漆，其燥性好，但年产量较低；由人工培养的家漆树称为小木漆树，所产生漆为小木生漆，其燥性较大木漆差，但年产量较高，经过长期自然选择和人工选育，中国的漆树地方品种约有四十种以上。

生漆的主要化学成分是漆酚、漆酶和树胶质，此外还有一定量的水分和少量的其他有机物质和矿物质。各组分的含量随漆树品种、生长环境、采漆时期等因素而异。漆酚为主要成膜物质，它是具有不同不饱和度脂肪烃取代基的邻苯二酚的混合物，取代基为十五碳或十七碳的饱和、单烯、二烯或三烯的脂肪族侧链。生漆中漆酚含量愈高，生漆质量愈佳，生漆中三烯漆酚的含量高其燥性也好[47]。漆酶是一种含铜的氧化还原酶，它是漆酚在常温下氧化聚合成膜的有机催化剂，当温度为40℃、相对湿度为80%时，漆酶活性最大。树胶质是一种多糖类物质，是一种很好的悬浮剂和稳定剂，使生漆中各主要成分均匀分布为乳胶体，使其稳定不易变质[48]。生漆干燥后结成的漆膜坚硬而富有光泽，而且具有很突出的耐久、耐磨、耐油、耐溶剂、耐水、绝缘、耐化学介质、耐土壤腐蚀等优良性能，还可抵抗任何浓度的盐酸和硫酸，也能抵抗20%以下的硝酸，另外对各种腐蚀性气体如氯气、氯化氢、二氧化硫、氨气等的抵抗能力也很强。生漆也存在着不足之处，如漆膜色泽、性脆、粘度高不易加工、含水分多不易久存、不耐光照、不耐苛性碱和强氧化剂。漆酚与人体皮肤直接接触易得过敏性皮炎，俗称“漆疮”，从

事生漆作业的人员需采取相应的防护措施[49]。

为了进一步提高生漆的质量，可通过共混和共聚的方法对其进行改性。生漆经过加工处理后即为精制漆，又称熟漆。熟漆干燥较慢，但漆膜光度却比生漆强。生漆可与干性油或半干性油掺合得各种油性生漆，加入颜料又制得各种色漆。生漆也可与以芳环为主链的树脂和以碳链为主的树脂很好地混溶，从而获得具有一定性能的改性生漆。生漆漆酚苯核上的两个互为邻位的酚基具有酸性，可与无机化合物反应生成盐，与部分有机化合物在一定条件下反应生成酯或醚；漆酚苯核上的不饱和取代基上的双键及共轭双键可以参与多种氧化和聚合反应。生漆及其改性制品广泛用于金属、木材的表面装涂，如涂饰木器家具、实验台面、建筑物、车船、海底电缆、地下管道，在航空、石油化工、纺织印染、冶金采矿部门都广泛用做防腐蚀涂料。中国也利用大漆制作精美的工艺美术品。

### 8.1.4. 天然橡胶[50~52]

全世界含有天然橡胶（另见橡胶　3. 天然橡胶）的植物约两千多种，但有经济价值的只有十几种。橡胶植物喜温暖，大多生长在热带、亚热带地区。目前全世界天然橡胶年产量约 3000kt 左右，基本上来源于栽培橡胶树。橡胶树中年产量最大、胶质最好的属巴西橡胶树，即三叶橡胶树。1876 年起东南亚地区广泛引种了橡胶树，并成为天然橡胶的主要生产地，中国的南部省份也大面积引种了三叶橡胶树。

割开橡胶树树皮，流出一种白色或黄色的乳汁即为胶乳。胶乳中含有 30～40%的橡胶，其余大部分为水，还有少量的树脂、蛋白质、糖及灰分。将人工割胶收集的胶乳加入醋酸凝固，压片去除水分，以烟熏干得烟片；在无烟的空气中干燥为风干胶片；经机械压炼成坚实的薄片为绉片。另外也可用机械或化学的方法制造颗粒胶，再经热风干燥，然后压成固体生胶块。为适应胶乳制品的生产，也将胶乳通过离心法去水，制成含橡 60%的浓缩胶乳出售（另见胶乳）。

以三叶橡胶为代表的天然橡胶，其主要成分是顺式聚异戊二烯，平均聚合度为 3000～5000。生胶经塑炼后，再加入各种配合剂混炼，最后通过硫化交联成为高弹性的固体材料。天然橡胶是综合性能最好的通用橡胶，具有很好的弹性、机械强度、耐透气性及电绝缘性。天然橡胶广泛用于制备运载工具摩托车、汽车、自行车、飞机的橡胶轮胎，工业中的运输带、传动带、导管、容器衬里、密封材料、减震材料、电缆绝缘材料、涂料、胶粘剂也都大量使用橡胶。利用天然胶乳可直接生产浸渍制品如手套、气球类的薄膜制品，也用于地毯背衬及纺织品上胶，制造海绵橡胶、乳液粘合剂、乳胶漆等（另见橡胶制品）。

### 8.1.5. 栲胶和单宁

栲胶是一种天然聚酚类化合物，它是由树皮、木材、果实、果壳、根皮、叶等富含单宁的部分作原料，经化学加工制成的一种重要林产化工产品。在中国最初取自于广东、福建一带的栲树树皮，因而得名栲胶。栲胶主要用于鞣革，故亦名鞣质[53]。栲胶的主要组分为单宁、水分、非单宁有机物及无机盐，其有效成分为单宁。栲胶单宁分为水解类单宁和凝缩类单宁两大类。水解类单宁是多元酚羧酸与糖或其他物质（如多元醇）以酯键或甙键结合成的复杂化合物的混合物，这种单宁与稀酸、稀碱、酶作用或与水煮沸，水解为多元酚羧酸、糖或多元醇。橡椀、柯子、栎木、栗木、五倍子等是制备水解类栲胶的原料。凝缩类单宁不具有酯键或甙键，整个分子具有单一的碳架，组成分子的苯核均为碳—碳键相连结，在水溶液中不会受酶或稀酸的作用而水解，在与强酸共热时缩合为高分子无定形物质，黑荆树、云松、落叶松、栲树的树皮，红根根皮、坚木等都是制备凝缩类栲胶的原料。生产栲胶的原料最常用的有二十多种，在地球上热、温、寒带都有分布，许多国家营造了专用林，作为栲胶的原料基地。国际上最重要的三大商用栲胶为黑荆树皮栲胶、坚木栲胶和栗木栲胶。黑荆树原产于澳大利亚，以后世界上许多国家都相继引种，其树皮单宁含量高达 40%以上，是国际公认的优质栲胶原料[54,55]。

栲胶的生产工艺比较简单，分为原料粉碎、浸提、蒸发、浓胶液磺化与脱色、干燥等几个部分，其中浸提液为热软水，实际上多在溶液中添加少量亚硫酸钠和亚硫酸氢钠，使难溶物和红粉（热水浸提的难溶物和不溶物）变为可溶物，增加单宁的总产量。栲胶产品有粉状、块状和液体三种。栲胶的生产已有百多年的历史，最早用于鞣制皮革，至今在各种应用中仍居首位。单宁与甲醛反应可制备木工单宁胶，用于生产胶合板、刨花板、指接木等，但价格较贵。荆树单宁-淀粉胶也用来生产瓦楞纸板。栲胶及其改性产品也早已用于各种水处理剂，如用作锅炉水处理的螯合剂、吸附剂；热交换器水处理的防锈剂、防垢剂；废水和污水处理的絮凝剂、脱色剂、吸附剂。另外在脱除废气中的无机硫或汽油中的有机硫（硫醇）方面都取得了比较满意的效果。栲胶也是石油钻井中传统使用的泥浆处理剂，选矿中的矿石浮选剂。栲胶也可用来制备锈转化型涂料，作黑色金属及有色金属的表面保护层。在建筑工业中，用栲胶制备的化学薄浆可代替水泥薄浆来加固地基、封隔地下水。从栲胶中可提取色素用于食品、牙膏的着色。在医药工业中可从栲胶里提取维生素 P 及制备止血剂、解毒剂、避孕剂及抑制溃疡的药剂等[56,57]。

### 8.1.6. 芳香油

天然香料主要来自植物，世界上具有工业生产价值

表3 部分林产芳香油[60~66]

| 芳香油名称 | 采油植物、部位 | 主要成分 | 主要用途 |
|---|---|---|---|
| 柏木油 | 柏树树干、枝叶、种子 | 柏木醇（脑）、柏木烯松油醇、松油烯、侧柏酮等 | 用于食品、烟草、肥皂、卫生用品、化妆品香料；合成高档香料原料及定香剂，医药原料 |
| 冷杉油 | 冷杉树嫩枝叶 | 乙酸冰片酯、莰烯 $\alpha$，$\beta$-蒎烯 | 卫生用品、香皂、香料 |
| 樟　油 | 樟科树木干、根，枝叶（次之） | 芳樟醇、樟脑、黄樟油素桉叶油素、肉桂醛等 | 化妆品、香皂香料、医药、农药的原料 |
| 桉叶油 | 桉树叶 | 主要为桉叶油素，还可能有桉树脑、香茅醛、$\alpha$-水芹烯、薄荷烯酮等 | 合成香料，用于调配香皂、化妆品、洗涤剂香精，医药、选矿剂 |
| 山苍子油 | 山鸡椒果实和叶 | 柠檬醛 | 配制食品、香皂、牙膏、烟草、日用化妆香精，制备多种合成香料，合成维生素A和E |
| 八角茴香油 | 八角茴香的果皮、种子、叶 | 主要为反式大茴香脑；还有茴香醛、芳樟醇、桉叶油素等 | 调配食品、牙膏、烟香精，生产大茴香醛、大茴香醇、乙酸大茴香酯，制药 |
| 桂皮油 | 桂树树皮、枝、叶 | 主要为肉桂醛，还有乙酸肉桂酯、桂皮酸、丁香酚、香兰素等 | 皂用香料、糖果、饮料用香料、医药 |

的芳香植物有200种左右，其中包括针叶树的松科、柏科、杉科；阔叶树的桃金娘科、樟科、芸香科、木兰科等，可从其叶、花、果皮、木、枝或根等部位提炼芳香油。芳香油又称精油或挥发油，一般用于调制香精，有些也作为合成香料的原料，又是医药、日用化工、轻工、冶金等工业的重要原料。芳香油及前已述及的松节油均在香料工业占据着重要的地位[58]。

在室温下芳香油为易流动、透明、无色或有色的液体，易挥发、易燃烧，有些芳香油在温度稍低时就变成固体，密度常在0.9g/cm$^3$左右。芳香油几乎都不溶于水或微溶于水，易溶于汽油、石油醚、乙醚、植物和动物油脂及乙醇中。芳香油也易溶解各种树脂、蜡、石蜡和橡胶。芳香油必须封闭在干燥、避光的容器中，防止氧化和树脂化。由不同原料制得的芳香油其化学组成也各异，主要有四大类[59]：

（1）由异戊二烯或异戊烯构成的萜类，是含有化学分子式属于$C_{10}H_{16}$的烃类和属于$C_{10}H_{16}O$和$C_{10}H_{18}O$的醇、醛及酮等类化合物。

（2）15～33个碳原子的直链烃化合物及其含氧衍生物——醇、醛、酮、酸、醚及酯。

（3）苯的衍生物包括一些重要的调味及调香用原料，都是从苯特别是正丙苯生成的。芳香环上可能带着羟基、羧基或形成内酯基团的一部分。

（4）其他杂类指偶然存在于少数植物品种中而不具有前三类特性的化合物。

提炼植物芳香油的生产方法主要采用蒸馏法及浸提法两种，此外还有压榨法、吸收法等。表3列举部分林产芳香油的成分及用途。

在树木提炼物中还有很多其他的产品，如冷杉胶可作为光学仪器的胶粘剂；从椰子、可可、油茶树的籽种中可提取食用植物油，桐油则是涂料工业的重要原料；生物碱在医药中有着特殊的用途，如从金鸡纳树皮中提取的奎宁是治疗疟疾的特效药。

## 8.2. 木材的热解[67~69]

木材热解是在隔绝空气或通入少量空气的条件下，使木材或其他植物原料受热分解制取各种热解产品的方法。生产工艺包括木材干馏、木材气化和液化、烧炭、活性炭制造、松根干馏、桦皮干馏等。木材热解生产的原料来源广泛，可以是薪炭林和天然次生林、林木采运和加工过程中的枝丫、梢头、锯末、板皮、截头等剩余物及果壳、果核等森林副产品的废弃物。主要产品有木炭、活性炭、木醋液、木焦油、木煤气等。木材热解生产也是发展木材综合利用的重要方法之一。

### 8.2.1. 木材的热解工艺

（1）木材的干馏　采用不同树种原料进行干馏，其产品的收率也不同，这是由于木材化学组成的差异而致。干馏阔叶材时醋酸收率最高，以生产醋酸为主的木材干馏原料主要使用桦木和水青冈，也可以部分使用山杨和其他阔叶材，干馏针叶材的醋酸收率低，但木炭收率高于阔叶材，故常用来生产松木炭或制造活性炭。木材干馏的

生产工艺包括原料的干燥、干馏、蒸汽气体混合物的冷凝和冷却、木炭冷却和供热系统几个部分。干馏釜的形式有卧式与立式，操作方式有连续式与间歇式，供热方式有内热式和外热式。美国、法国、前苏联、日本等国都相继开发了新的热解工艺和木材热解装置。根据木材热分解过程的温度变化和生成产物的情况等特征，可以把木材干馏过程大体上划分为四个阶段，如表4所示。木材干馏的产物有气体、液体和固体三大类产品。各种主要产品的收率依据热解的原料温度、保留时间、反应器的加热部位、温升速度、系统压力而变化。以木炭为主要产品采取在较低温度下（200～400℃）热解，并延长反应时间；生产以木醋液及木焦油为目的则采用中等温度（400～600℃）；而以木煤气为主要产品时则要将热解温度提高至600℃以上。

表4　木材热分解各阶段主要特征

| 阶　段 | 温度范围 ℃ | 主要特征 |
|---|---|---|
| 干燥阶段 | 100～150 | 木材中的水分蒸发 |
| 预炭化阶段 | 150～275 | 木材化学组成开始变化，热分解较明显，分解出二氧化碳、一氧化碳及少量乙酸 |
| 炭化阶段 | 275～450 | 木材急剧热分解，生成大量产物，气相中的二氧化碳、一氧化碳减少，甲烷、乙烯增多，液相有大量乙酸、甲醇和焦油，并放出大量反应热 |
| 煅烧阶段 | >450 | 主要排出残留于木炭中的挥发物，液体产物很少 |

明子干馏或松根干馏是木材干馏的另一种形式，其主要目的是制取松焦油、松木炭，还可以得到松节油、松油和木醋液。

（2）烧炭　烧炭是以木炭为主要产品的木材热解加工工艺，其液体产物作为副产物则回收利用不多。烧炭的原料与干馏原料相同，但热解的深度不及干馏。烧炭的设备为传统的炭窑和改良炭窑。目前世界上还研制开发了一些新型烧炭炉，如前苏联的У ВП－5A移动式烧炭炉、日本“U”字形组合式简易炭化炉、菲律宾的新型高效FPRDI炭化炉等，其目的在于提高热效率及木炭的收率。

（3）木材气化和液化　木材气化是在高温下利用氧或含氧物质将木材固体燃料转变成气体燃料的过程，原料可以用木片、木屑、树皮、木炭和其他生物质。气化装置为煤气发生炉，有固定床、移动床和流化床等形式。法国Lacotte气化工艺及美国的RENGAS高压流化床生物质（biomass）气化法都具一定的特色。木材液化是以木材或其他生物质为原料生产液体燃料的过程。木材的液化有直接法和间接法两种工艺。间接法工艺较为成熟，它是先制备气体燃料，然后再合成液体燃料。直接法是60年代末由美国矿务局（BOM）的匹兹堡能源研究中心（PERC）研制的一种液化新工艺，而后加拿大、日本等国也进行了研究开发，但目前尚未达到工业化的程度。

（4）活性炭的制备　活性炭是具有发达的孔隙结构、有很大的比表面积和吸附能力的炭。比表面积可达1500m²/g以上。活性炭性质稳定，不溶于水和有机溶剂，能耐酸、耐碱，经受水湿、高温和高压的作用在不同的温度和环境中使用。活性炭含碳90%以上，此外含有少量的氢和氧，也含有从原料残留下的微量硫、氮、氯等元素。活性炭中的氧和氢大部分是以化学键与碳原子相结合形成有机官能团，最常见的有羧基、酚羟基、醌型羰基，此外还有醚、过氧化物、羧酸酐、环状过氧化物等。另外也采用加载化学品的方法对活性炭表面进行改性，以满足各种用途。制造活性炭可以用木质原料如木屑、椰壳、桃核、杏核等，矿物原料如煤或石油类固体原料，以及合成树脂、有机废料、兽骨等原料，经过炭化和活化两个阶段制得产品。也可以炭为原料直接活化生产活性炭。活化过程是为了去除炭中的焦油、碳氢化合物，以及被炭表面吸附的气体等没有吸附活性的物质，使炭形成多孔的微晶结构，并具有极为发达的比表面积。活性炭的制造方法可分为两大类，即气体活化法和化学药品活化法。

a. 气体活化法　气体活化法也称物理活化法，原料为各种类型的炭，采用水蒸气、烟道气、空气等含氧气体为活化剂，在高温下与炭接触进行活化。工艺方法有多管炉水蒸气活化法、鼓式炉活化法、回转炉活化法、沸腾炉活化法、焖烧法等。各种方法的炉型、活化剂的种类各异，对原料的要求也不同，一般小颗粒炭原料采用沸腾炉活化法及固定床焖烧法，而大颗粒炭则采用移动床活化炉的生产方法。

b. 化学药品活化法　化学药品活化法简称为化学法。它是将各种含碳原料与化学药品均匀混合或浸渍后，在适当的温度下，经过炭化、活化与回收化学药品等过程来制取活性炭的一种方法。用化学法生产的活性炭，其性质因所用的化学药品而异，产品一般更适用于液相吸附。常用的化学药品有氯化锌、磷酸、硫酸钾、硫化钾等，其中尤以氯化锌最为普遍。以氯化锌法生产活性炭，大厂多采用连续法（回转炉法），小厂则还广泛采用间歇法（间歇炭化炉）。产品不加粘结剂就可得颗粒活性炭，也可添加少量的粘结剂如硅胶、聚乙烯醇等提高颗粒炭的机械强度和某些吸附性能。

### 8.2.2.　木材热解的产品

（1）活性炭[70～75]　目前活性炭是木材热解的主要工业产品，80年代全世界活性炭产品的年产量为700kt，

其中产量最大的为美国，前苏联、日本、德国、英国、法国、荷兰等国都有一定的产量，1991年中国活性炭的年产量已突破了60kt。活性炭的种类很多，按外观形状可分为粉状活性炭、不定型颗粒活性炭、成型活性炭、纤维状活性炭、蜂窝状活性炭等，按用途可分为气相吸附炭、液相吸附炭、糖用炭、工业炭、催化剂和催化剂载体炭等。活性炭在许多行业中都有着广泛的用途，使用过的活性炭可以经过再生继续重复使用。活性炭有以下方面的应用。

a. 气相吸附 工业生产部门产生的挥发性有机溶剂蒸气可经活性炭吸附回收。用活性炭可以净化由煤、石油和天然气制造的工业原料气、精制饮料用二氧化碳、治理汽车废气及各种工业废气、气体的分离及提纯(包括空气分离)、毒气防护、香烟过滤嘴等。

b. 液相吸附 活性炭用于食品工业制糖、味精、食用油、啤酒生产的净化或精制处理；医药工业抗生素类、磺胺类、生物碱和激素等药品生产的脱色及提纯、去除注射针剂热源物质；化学工业中诸多部门液体原料及产品的精制，另外在浮法选矿、电镀、黄金提取及其他贵重金属分离、提纯方面也有应用。

c. 水处理 在发达国家活性炭在环境治理方面的用量约占总产量的1/3，主要是饮用水与上水源水的净化及城市污水与工业废水的处理。

d. 作催化剂及催化剂载体 用于催化剂的有光气合成、卤素的置换反应、二氧化硫催化氧化、烷烃的氧化脱氢反应、合成反应中的异构化和环化、过氧化氢及臭氧分解、乙醇脱水反应，以及裂解、酯化等反应也有广泛应用。用作催化剂载体的有氯乙烯和醋酸乙烯的合成、氧化还原反应、卤化及脱卤反应、焦油及油脂的加氢裂化、乙烯水合、烯烃聚合等反应。

e. 其他用途 活性炭可作气相色谱、液相色谱柱的填料，农业上将农药或除草剂掺入活性炭一起施于土壤中，可延长药效，在医药上可用来治疗消化不良和慢性肠炎，也作为解毒剂。

(2) 木炭 据联合国粮食与农业组织调查，世界上木炭的年产量大约为20～30Mt，在工业发达的国家木炭有75%用于工业生产，25%用于生活燃料；而发展中国家则将木炭主要用作家庭燃料。在冶金工业木炭被用作冶炼钢铁的还原剂，钢制品表面的渗碳剂，有色金属生产的表面助熔剂，也用于生产结晶硅、硅钙合金、锆铁合金、铝铁合金等。木炭是生产二硫化碳的最好原料，二硫化碳用于制备四氯化碳、黄原酸盐，同时也用于人造丝、粘胶轮胎帘线、玻璃纸的生产。木炭也用于生产黑火药及电极炭制品。炭黑也是塑料及橡胶制品的填料。用碎木炭经机械方法压制成木炭砖是一种优质燃料，用于茶叶、烟叶、莓果的干燥，车厢的取暖。基于炭化最终温度和木材热解方法的不同，木炭中碳、氢、氧元素的含量也有所不同，含碳量高则燃烧的发热量也大，普通无定形碳约为8080kcal/kg，白炭约为7800kcal/kg，黑炭约为6500kcal/kg (1kcal=4.1868kJ)。

(3) 液体产品 木材热解的液体产品为棕黑色的粗木醋液，除去大量的水分之外为有机化合物，其品种可达200种以上。将粗木醋液澄清时分为两层，上层为澄清木醋液可进一步加工制取醋酸(或醋酸盐)、丙酸、丁酸、甲醇和有机溶剂等产品；下层的沉淀木焦油为酚类混合物，可作木材防腐剂，再加工制备合成橡胶阻聚剂，铸造粘结剂，农药杀虫剂、除草剂，选矿浮选剂，医药木馏丸、癣药水等。

(4) 气体产物 气体产物是木煤气，包含有一氧化碳、二氧化碳、甲烷、乙烷、乙烯、氢气等，木煤气可作干馏炉的辅助燃料及工业和民用燃气。

## 8.3. 木材的水解

木材水解是以森林采伐和木材加工剩余物或农产植物废料为原料，在一定的温度和催化剂作用下，半纤维素和纤维素加水分解，使多糖转换成单糖，再将这些单糖进行化学或生物化学加工转变成饲料、酒精、糠醛及其衍生物、木糖与木糖醇以及其他工业和民用产品。前苏联是主要的木材水解生产国家，有46个水解厂在运转，美国的水解工业主要生产糠醛及其衍生物，其产量在世界上占主导地位，中国也是世界上的糠醛出口大国。

### 8.3.1. 水解工业原料

森林采伐、木材加工、农作物加工的植物废料，野生植物以及纤维生活垃圾都可以作为水解工业的原料。用水解方法进行植物原料的化学加工时，首先要注意到原料中的多糖组分的含量和种类。阔叶材及其机械加工废料、栲胶生产的废料、农产品加工植物废料如玉米芯、棉籽壳、燕麦壳、甘蔗渣等，这些原料的聚戊糖含量高于针叶材，可以用于生产糠醛、食用木糖醇、植物糖饲料、酵母等。针叶材中的半纤维素主要为聚己糖，在水解酒精厂就要优先选用针叶材，保证酵母酒精发酵，取得高产率的酒精[76]。图7示意出各种产品的原料。

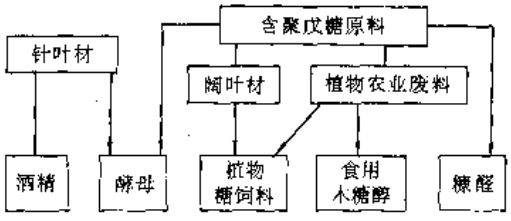



图7 各种原料可生产出的基本产品

### 8.3.2. 水解工艺[76～79]

木材水解是基于纤维素、半纤维素多糖甙键的水解

反应。现时的水解工艺方法有稀酸水解、浓酸水解及加酶水解，另外挤压法和爆炸法的高温水解也在实验中。

（1）稀酸法　目前在水解工业中广泛采用的是稀酸法，催化剂一般用硫酸，浓度不会超过2～3%，常常低于1%，水解温度在100℃左右。主要工艺有固定法和渗滤法。固定法水解工艺是一种比较古老的间歇式的水解方法，在整个水解反应的时间内，水解物料、稀酸溶液和水解产物始终同存于反应器中，在多糖水解的过程中单糖早已分解，从而使糖收率的提高受到一定的限制。但是其方法简单，易于操作，一般适用于半纤维素含量高的原料水解，或产品是半纤维素水解产品，在木糖和木糖醇的生产中还有一定的应用。渗滤法是美国林产实验所在第二次世界大战期间开发的一种工艺方法，生产周期短，以枞树为原料，单糖的收率为40～45%，硫酸用量为干木材的5%，每100kg干木材可产100%乙醇20～25L[18]。若将固定法视为一段水解法的话，渗滤法则为阶段水解法。该法将稀热硫酸渗滤过植物原料，可溶性糖类从水解器底部成溶液放出，然后再分段逐步提高系统的酸度和温度。现时推广的是两段渗滤法。生产前期不稳定的半纤维素先被水解并移除，而后是不易水解的纤维素水解成葡萄糖，这样减少了戊糖的分解，提高了得糖率，降低了硫酸、水及蒸汽的消耗量。渗滤法是现代工业上应用最广泛的基本水解方法。50年来水解的新工艺层出不穷，由垂直渗滤改为中央给酸式渗滤及升高液流式渗滤，70年代起前苏联和美国又开展了稀酸连续逆流渗滤水解，现处于试验阶段，一旦成功，得糖率可获较大的提高。

（2）浓酸法　浓酸法是将低含水率的木屑用75%的硫酸在低于稀酸法的温度下进行水解。水解液糖浓度高，纯度高，单糖收率也高，水解过程为常压，便于在连续设备中进行，反应不需高温，故能耗低。但是该法的原料必须预先干燥；酸的耗用量高，因而必须设法回收或再利用。但在实际应用中，不管哪种技术路线都很复杂，目前也因经济上不过关而难于实现工业化生产。

（3）纤维素的酶水解　纤维素酶水解是利用分解纤维素的微生物——纤维素酶催化纤维素的水解反应，将纤维二糖分解成葡萄糖。工业用纤维素酶制剂目前应用最多的是绿色木霉和康氏木霉。生产工艺主要包括纤维素酶的制取、原料的前处理、酶水解和糖液利用等几个部分。该法所用设备简单，无需耐酸、耐压、耐热，在45～50℃下即可水解；酶水解生成的糖不会进一步分解，可以得到高收率的纯葡萄糖，且酶水解不产生对发酵有害的副产物，从而简化了糖液净化工艺。但是在水解前原料一般需要预处理，使天然纤维素结晶度下降，或使原料部分与木质素脱离，如采用蒸汽爆破、加压短期预水解及化学和机械相结合的处理方法，可以使酶与纤维素能充分地接触。另外该法所用的纤维素酶制剂价格较贵，对菌种也需进行很好的选择与培养。实现酶水解的工业化生产尚有许多工作有待完善。

### 8.3.3.　水解产品

（1）饲料酵母和单细胞蛋白[80]　酵母生产开始于19世纪60年代，当时以谷物为原料生产压榨酵母和酒精，所以这类工厂被称为“酒精酵母厂”。到了本世纪初，酵母的用途日益扩大，产品发展成包括面包酵母、药用酵母、饲料酵母等多类产品。饲料酵母是用非食用原料加工制成的一种优质的蛋白质饲料。它的生产周期短，花费工时少，不占用耕地，可节省大量粮食，变废为宝，净化环境。饲料酵母含有丰富的维生素和蛋白质，也含有多种的无机盐及水解酶类。饲料酵母的蛋白质含量在40%左右，易被动物吸收，用来饲养家禽、家畜可以加速其生长，增加产肉量，改善肉的质量；喂养家禽可以增加产蛋量；喂貂可以改善毛皮的质量。酵母蛋白质的生产在单细胞蛋白质（single cell protein 简称SCP）的生产中占据着首位。另外酵母还可以综合利用生产辅酶A、卵磷脂、细胞色素C、核糖核酸、ATP（三磷酸腺苷）、麦角固醇（维生素$D_2$的原料）、凝血质等多种药品。饲料酵母也是水解工业中最重要的产品。目前世界年产量为600kt，俄罗斯是主要的生产国，产量占400～500kt，保加利亚、中国也有一定的产量。饲料酵母的生产原料来源广泛、价格低廉，主要包括含纤维素、半纤维素的林业、农业废料，含纤维的工业废渣、废液，糖厂的糖蜜及野生植物、浆果等。生产工艺过程主要由营养盐的制备、培养液的预处理，饲料酵母的繁殖、浮选、浓缩、分离和干燥等工序组成。饲料酵母生产多用无孢子酵母菌，常用菌种为产朊假丝酵母、热带假丝酵母、树枝状假丝酵母、丝孢酵母等。

（2）酒精　利用木材加工废料生产酒精既可节约大量的粮食，又能提高木材利用率。一般选用针叶材原料，将木材加工剩余物经稀酸高压水解后得到的水解糖液或木材亚硫酸盐制浆得到的废液经过生物加工——酒精发酵得到酒精，酵母繁殖得到饲料酵母。副产品还有液体二氧化碳及干冰。液体二氧化碳可用于制造汽水饮料、焊接保护介质、铸模干燥、灭火剂等，干冰可用作冷却剂。世界上主要的水解酒精生产国是前苏联，主要用来生产丁二烯，再进一步生产合成橡胶。水解酒精在化学、制药和食品工业中可作为溶剂，在医疗中用作外用药，也可把酒精掺入汽油中做汽车的混合燃料。70年代由于受到石油危机的影响，巴西曾把用蔗糖渣生产酒精作燃料定为国策，但后来因成本过高而被迫停产。在水解酒精生产中，选择优良的酒精酵母菌种是生产的关键环节之一。酒精发酵是在无氧条件下于28～32℃，进行5～7h的发酵，所得酒精醪液经精馏得水解酒精。

（3）糠醛[81,82]　目前在工业规模上生产糠醛，只能依靠植物原料，而无法由石油化工产品来合成。糠醛生产主要利用植物原料中的聚戊糖，所以聚戊糖含量高的阔

叶材、玉米芯、葵花籽壳、棉籽壳、甘蔗渣、稻壳为生产糠醛的原料。各国糠醛生产大都采用直接法，主要生产工艺有美国的桂格法、芬兰的罗森柳法、法国的农业呋喃法和意大利的罗西法最为出名。以上四种生产工艺均采用二次蒸汽回收、连续真空精馏、副产品及残渣综合利用。现时全世界有30多个国家建立糠醛厂，年产达200kt左右，美国产量最大，其次为多米尼加、俄罗斯和中国。糠醛是一种优良的选择性溶剂，可用于精制油料（石油、润滑油、柴油、催化循环的原料油和植物油）、萃取不饱和的$C_4$和$C_5$烃，分离蒽，木松香脱色及做合成燃料。糠醛还可生产苯酚-糠醛-甲醛树脂、尿素-糠醛-甲醛树脂、木质素糠醛树脂。这些树脂可用作胶粘剂，也可用来生产压制塑料制品。糠醛的衍生物产品也都是重要的化工原料。糠醛可在不同的条件下被氢化还原为糠醇、甲基呋喃或四氢糠醇。四氢糠醇常用作乙烯类树脂、皮革染料、氯化橡胶及纤维素酯的溶剂。糠醛脱羧基成为呋喃，经氢化成四氢呋喃，有万能溶剂之称，用途很广。由糠醇可制备糠醇树脂，又称呋喃树脂，是内燃机铸造工业的砂芯粘结剂，耐酸、耐碱、耐热的防腐涂料。糠醛进行汽相氢化制得糠烷（$\alpha$-甲基呋喃），还可用于合成$\gamma$-乙酰基丙醇、甲基环丙酮、合成维生素$B_1$及其他药剂。

（4）木糖醇[76] 前苏联首先将木糖醇作为工业产品生产，50年代在中亚细亚的佛尔干建起了世界上第一个木糖醇生产企业，产品主要用作甘油的替代品。60年代由于发现了它的医疗作用，将它作为一种食品添加剂生产各类保健食品。以后在日本、芬兰、意大利等国都建厂开始生产木糖醇。目前俄罗斯产量最大，年产量达7kt。最先进的是西欧赛罗芬公司（芬兰-瑞士联合体）。芬兰考脱加的木糖醇生产采用汽相连续水解和离子分离技术，年产量约为4000t，控制着西欧的木糖醇生产和销售。在木糖醇生产中，老工艺多采用固定法水解，新工艺则多采用渗滤法水解，其半纤维素液相渗滤水解工艺条件比酵母和酒精生产中二段水解缓和得多，反应温度低，且时间也长。戊糖水解液中主要的戊糖就是木糖。水解液经中和、脱色、真空蒸发得纯度为80～85%的木糖浆，经离子交换系统去除杂质。净化的木糖溶液经催化加氢得木糖醇溶液，再经净化、浓缩、结晶工序制得晶形木糖醇。木糖醇能降低糖尿病人的血糖值，食用木糖醇可作为食糖的代用品来加工糖果、巧克力、饮料、果酱、糕点、饼干等各类食品，另外这些食品也具防龋齿的优点。木糖醇能提供热量，还有保肝润肠的作用，在医药工业也用作缓泻剂。在轻化工业中，工业用木糖醇主要用在牙膏、卷烟和油漆生产中作甘油的替代品。

## 参考文献


[1] FAO,"Forest Products Yearbook",1991.

[2] 成俊卿,《中国木材志》,1页,中国林业出版社,北京,1992年。

[3] 火树华,《树木学》,第2版,1页,中国林业出版社,北京,1992年。

[4] 申宗圻主编,《木材学》,第2版,15页,中国林业出版社,北京,1993年。

[5] 北京林学院主编,《森林利用学》,13～21页,77页,中国林业出版社,北京,1985年。

[6] 南京林产工业学院主编,《林产化学工业手册》,25～29页,中国林业出版社,北京,1981年。

[7] Lewin,M. ,Goldstein,I. S. ,"Wood Structure and Composition",p. 6,Macrcel Dekker,Inc. Press,New York,1991.

[8] Hon Darid N－S,Nobuo Shraishi(eds),"Wood and Cellulosic Chemistry",pp. 668～670,Marcel Dekker,Inc. Press,New York,1991.

[9] Dietrich Fengel,Gerd Wegener,"Wood Chemistry,Ultra-structure,Reactions",Walter de Gruyter & Co.,Berlin,1983.

[10] 成俊卿主编,《木材学》,380～567页,568～775页,882～891页,中国林业出版社,北京,1985年。

[11] 王凤翥主编,《林产工业手册》,204页,中国林业出版社,北京,1984年。

[12] 中国林业科学院科技情报研究所专辑资料,《国外林业科技——木材干燥》,1981年。

[13] 中华人民共和国国家标准,《木材物理力学试验方法》,GB 1927—1943—91。

[14] 杨亚明,木材工业,(1),16～33(1987)。

[15] Willian,E. Johns,Khan,A. Niazi,*Wood and Fiber*,12(4),255～263(1980).

[16] Rowell,Roger M. ,"The Chemistry of Solid Wood",pp. 183～192,American Chemical Society,Washington D. C. ,1984.

[17] 葛明裕等著,《木材加工化学》,39～45页,94～100页,东北林业大学出版社,1985年。

[18] "Kirk-Othmer",3rd ed. ,vol. 24,p. 603,1984.

[19] 中华人民共和国国家标准,《木材缺陷》,GB 142－84。

[20] F. F. P. 科尔曼和 W. A. 科泰著,江良游等译,《木材学与木材工艺学原理——实体木材》,77～128页,中国林业出版社,北京,1991年。

[21] 周明,世界林业研究,5(1),82～87(1992)。

[22] 汤宜庄,木材工业,3(4),27～29(1989)。

[23] 周明,木材工业,2(3),34～36(1988)。

[24] 中村嘉明,木材工業,43(6),39～40(1988).

[25] 日本木材保存協会,"木材保存学",p150～162,文教出版社,1982.

[26] 周慧明主编,《木材防腐》,125～198页,229～237页,中国林业出版社,北京,1991年。

[27] Kumar,S. ,*For. Prod. J.* ,40(3),25～29(1990).

[28] Richardon,Barry A. ,"Wood Preservation",p. 190,Construction Press,New York,1978.

[29] Coggins, C. R., "The Chemistry of Wood Preservation—The Royal Society of Chemistry Special Publication", No. 98, pp. 257～264, Cambridge, UK, 1991.
[30] 中国林业科学研究院科学技术情报研究所专辑资料,《国外林业科技——木材保护》,1982 年。
[31] 今村博之等,"木材利用の化学",p. 256,共立出版株式会社,1983.
[32] Hillis, W. E., *Wood and Fiber Sci.*, (2), 1～27(1986).
[33] 南京林产工业学院主编,《天然树脂工艺学》,1 页,中国林业出版社,北京,1983 年。
[34] 许彬,刘显,林产化学与工业,(4),333(1992)。
[35] 李宗来,林产化工通讯,(2),8;(3),2(1992)。
[36] 宋湛谦,林产化学与工业,(1),67(1994)。
[37] 刘玉春,世界林业研究,(2),74(1993)。
[38] 林业部林产工业司调查组,林化科技通讯,(11),339(1984)。
[39] 刘玉春,林产化工通讯,(6),34(1992)。
[40] 刘玉春摘编,世界林业研究,(6),79(1993)。
[41] 林业部林产工业司调查组,林产化工通讯,(4),5(1990)。
[42] 张森林,林化科技通讯,(4),133(1983)。
[43] 云南省林业局,中山大学地理系编著,《国外紫胶技术》,141～173 页,科学出版社,北京,1976 年。
[44] 谭红梅编译,林产化工通讯,(4),33(1989)。
[45] 孙侠凤,世界林业研究,1(3),58～64(1988)。
[46] 赵子雄,林化科技通讯,(9),4(1987)。
[47] 陈赋理,林产化工通讯,(6),37(1990)。
[48] 甘景镐,《生漆的化学》,28 页,61 页,科学出版社,北京,1984 年。
[49] 陈士杰,《涂料工艺》,第一分册,176～247 页,化学工业出版社,北京,1994 年。
[50] 《橡胶工业手册》,第一分册,1～19 页,燃料化学工业出版社,北京,1974 年。
[51] G. 维哈尔编写,《天然橡胶加工》,33～84 页,中国对外翻译出版公司,北京,1983 年。
[52] W. E. 希利斯,林化科技通讯,(3),26(1987)。
[53] 肖尊琰编著,《栲胶》,3～34 页,中国林业出版社,北京,1988 年。
[54] 肖尊琰,林化科技通讯,(4),5(1987)。
[55] 李丙菊,林产化工通讯,(6),2(1988)。
[56] 张北河等著,《栲胶生产技术问答》,9 页,中国林业出版社,北京,1984 年。
[57] 孙达旺,林产化学与工业,(4),339(1993)。
[58] 陈友地,林化科技通讯,(5－6),5(1986)。
[59] 南京林学院编,《树木提炼物工艺学》,223～229 页,农业出版社,北京,1964 年。
[60] 藤卷正生等编,夏云译,《香料科学》,385～407 页,轻工业出版社,北京,1987 年。
[61] 张树,林产化工通讯,(5),27(1990)。
[62] 朱太平,林化科技通讯,(5－6),1(1986)。
[63] 陈友地等,林产化学与工业,(2),14(1983)。
[64] 黎其万,林产化工通讯,(3),20(1993)。
[65] 鲍逸培,林产化工通讯,(1),25(1990)。
[66] 梁宗初,林化科技通讯,(5),9(1985)。
[67] 南京林产工业学院主编,《木材热解工艺学》,4～6页,39～43 页,中国林业出版社,北京,1983 年。
[68] 马元庚,林产化工通讯,(2),20(1991)。
[69] 马元庚,林化科技通讯,(2),15(1987)。
[70] 黄律先,林化科技通讯(5－6),27(1986)。
[71] 日本炭素材料学会编,高尚愚,陈维译,《活性炭基础与应用》,210～428 页,中国林业出版社,北京,1984 年。
[72] 韩振先,林产化工通讯,(1),29(1993)。
[73] 王定选,林产工业,(6),7(1989)。
[74] 吴新华编著,《活性炭生产工艺原理与设计》,44～51,115～247 页,中国林业出版社,北京,1994 年。
[75] 钱慧娟,林产化工通讯,(3),28(1992)。
[76] 张矢土编,《植物原料水解工艺学》,5 页,中国林业出版社,北京,1994 年。
[77] 小林达吉等,林产化学与工业,(3),123;(4),249(1990)。
[78] 王休科,世界林业研究,(6),51(1993)。
[79] 丁振森,林产化工通讯,(1),6(1990)。
[80] 潘志超,蒋玉崙,《酵母及饲料酵母生产》,9 页,中国林业出版社,北京,1987 年。
[81] 林业部林产工业设计研究院,《林产工业——糠醛技术资料》,1980 年。
[82] 杨松园等,《植物纤维水解生产》,98～109 页,燃料化学工业出版社,北京,1974 年。

mujifuhecailiao

# 木基复合材料　Laminated Wood-Based Composites

王培元　中国林业科学研究院
曹寄强　中国林业科学研究院
施志高　林业部林产工业规划设计院

**1.　综述** …… 21
**2.　性能** …… 22
**3.　木基人造板** …… 22
3.1.　概述 …… 22
3.2.　胶合板 …… 23
3.2.1.　概述 …… 23
3.2.2.　种类 …… 23
3.2.3.　原料 …… 24
3.2.4.　生产方法 …… 25
3.2.5.　性能 …… 26
3.2.6.　规格 …… 27
3.2.7.　用途 …… 28
3.3.　刨花板 …… 28
3.3.1.　概述 …… 28
3.3.2.　原料 …… 29
3.3.3.　生产方法 …… 29
3.3.4.　性能 …… 30
3.3.5.　规格及用途 …… 31
3.4.　纤维板 …… 32
3.4.1.　概述 …… 32
3.4.2.　原料 …… 32
3.4.3.　生产方法 …… 33
3.4.4.　质量指标 …… 36
3.4.5.　用途 …… 36
**4.　结构板产品** …… 37
4.1.　概述 …… 37
4.2.　性能 …… 37
4.2.1.　结构板产品和普通刨花板性能对比 …… 37
4.2.2.　许用应力 …… 38
4.3.　定向刨花板 …… 38
4.4.　华夫刨花板 …… 39
**5.　木基层压复合材料** …… 39
5.1.　概述 …… 39
5.2.　层积木 …… 39
5.3.　单板层积材 …… 40
5.4.　木质层积塑料 …… 40
**基本参考文献** …… 41

## 1.　综　述

木基复合材料是由木质纤维原料经过机械加工分离成各种单元，有锯材单板、纤维、刨花、木丝、木块、薄木等，再由这些单元中的一种或数种，在胶粘剂的粘接作用下，重新组合形成的各种板材、构件及其他特殊制品等。它们的性能与木材类似，但改善并提高了木材本身的一些特性，使木材实现更有效，更广泛的应用。木基复合材料主要包括各种木质人造板，木质构件以及其他特殊用途的制品。

在木材加工中，胶粘剂对木材的胶着起着极为重要的作用。在过去的几十年中，由于各种胶粘剂和胶粘工艺的日臻完善，使木材胶合制品得到迅速发展，并且在建筑领域发挥着重要作用。木材的胶着可使小材变大材、优化利用低等材，利用小料，劣材生产刨花板、纤维板等产品。木基复合材料的使用领域正进一步扩大，已不仅仅限于家具、建筑行业，还广泛用于船舶、车辆、飞机制造等其他工业领域。

木材是一种各向异性的天然有机高分子材料。其顺纹强度约是横纹强度的 20 倍。木材细胞在树木生成过程中始终和树木生长的主应力方向一致，并且在枝丫处自然弯曲。就顺纹应力而言，木材的结构本身体现了强度和

刚度的优化分配，即在所需应力的纵向具有较大的强度，而在其他方向上强度则较低。例如，木材在横纹方向的力作用下，木材纤维不仅容易分开而且就像一束空心试管很易压碎。在某些使用场合，木材的各向异性则被作为工程材料的一个天然优点之一，如梁和柱在受力时，最大的应力在轴向，而横向的剪应力和支撑力较小，这和木材本身特性相一致，可以达到合理使用木材的目的。除木材之外的大部分工程材料都是各向同性的，而使用中并非各个方向都受同样力的作用，因而往往还要人为地通过加肋等措施使其成为各向异性，以求安全、合理、有效地使用材料。

锯材是制材厂的主要产品，直接由原木锯解而得，其通常规格为：厚18～65mm，宽60～300mm。锯材一般根据其纹理是否通直以及诸如节子、裂缝、腐朽等缺陷的多少而进行分级。锯材是对原木进行简单加工后的产品，不可避免地出现非通直纹理及缺陷，因而锯材的规格、形状及强度，受到树木生长、生物变异的限制，导致制材过程中小材、劣材的大量浪费。木基复合材料的出现，就是要设法将原木加工成与纹理通直无缺陷木材性能尽可能接近的产品，使原木得到充分、合理、高效的利用。研究木基复合材料的首要目的是利用小材、劣材、"废材"作原料，通过"分"与"合"的加工，重新组合成力学性能优于锯材的产品。此外，可以根据不同用途，生产大规格板材和承载构件等。

## 2. 性 能

木基复合材料具有以下明显优点：①可以自如地利用商用标准规格锯材、单板、采伐剩余物和加工剩余物，组合成大的板材及结构件。②由于木材不仅可以被加工得较薄，而且便于实现在胶合前干燥，因此可以有效地限制开裂以及与实木有关的干燥缺陷。③可以事先较容易地除去木材的缺陷，如节子、裂缝、腐朽等，因而重新组合的木基复合材料比锯材具有更好的均匀性和更高的强度。④能自如地生产大幅面板材，在覆面等装饰中，可以加快施工速度和降低成本。⑤可以使用劣质原材料作为木基复合材料的基本单元。

木基复合材料可以提高木材的利用率，改善材质的均匀性和强度，扩大木材资源的使用范围，已成为重要的工程材料之一。材料的比强度是衡量材料使用效率的最方便的测量方法。比强度是指材料的某项强度值与其密度的比，如：

$$\text{比抗拉强度}=\frac{\text{抗拉强度}}{\text{密度}}$$

材料的比强度是指某材料使用其组成分子物质的效率如何。如：某一种材料的密度是另一材料的两倍，但这两种材料的使用效率相等，则表明密度大的材料是密度小的材料强度的一半。表1列出木材、锯材、典型金属、砖面等材料的比强度。

表1 木材、金属、砖面的比强度

| 材 料 | 比抗拉强度 km | 比抗压强度 km | 比弹性模量 km |
|---|---|---|---|
| 木材③ | 18.1① | 9.93 | 2.41 |
| 建筑用锯材 | 3.60① | 5.92 | 2.04 |
| 定向刨花板 | 9.49① | 6.10 | 1.86 |
| 1020钢 | 5.86 | 3.13② | 2.69 |
| 4130钢 | 11.20 | 8.98② | 2.69 |
| 灰铸铁 | 2.97 | 12.0 | 1.43 |
| 2024-T₃铝 | 17.70 | 12.70 | 2.69 |
| 黄铜 | 6.14 | 4.93② | 1.24 |
| 铜 | 3.88 | 3.53② | 1.33 |
| 水泥 | 0.17① | 4.07 | 0.89 |
| A级砖 | 0.13① | 0.89 | 0.62 |
| 花岗石 | 0.98① | 6.25 | 1.56 |

① 比弯曲强度，不是比抗拉强度。
② 比抗拉屈服强度，不是比抗压强度。
③ 指纹理通直，无缺陷的理想木材。

天然木材经过加工转变为木基复合材料，可使其应用时的强度性能接近或达到纹理通直、无缺陷木材的相应强度性能，同时木质材料还具有其他一些性能特点，因而木基复合材料便成为一类十分重要的建筑材料和工程材料。

## 3. 木基人造板

### 3.1. 概 述

木基人造板(wood-based penels)是由木质纤维原料经过机械加工分离成各种单元，再由这些单元经过胶压所形成的各种板材，其性能与木材类似，是木基复合材料中最重要的分支。人造板主要包括胶合板、纤维板、刨花板三大类。

人造板的雏型产品可追溯到远古时代。据考证约在公元前3000年的古埃及就用精选的贵重木材制造单板，与金属薄片或象牙之类的材料粘合在一起，为国王和王族制造高级家具。到19世纪中叶，欧美一些国家已大批生产胶合板。纤维板的出现，迄今已有近一百年的历史。由于人造板可以用小材、劣材、废材作原料，而其性能又可以通过"分"与"合"的加工过程以及添加某些辅助材料而加以改善、提高和补偿，从而使其应用范围远广于实体木材，并具有明显的经济效益，所以人造板工业在世界上发展十分迅速。表2是世界人造板产量变化情况。近十年来世界人造板产量一直维持在$1\times10^8m^3$左右，成为人类生活不可缺少的材料。

表2中所列各板种之间存在着激烈的竞争。多年来，由于优质木材资源日趋减少，使得锯材及胶合板的产量

表2　世界人造板产量，$10^6m^3$

| 年份 / 板种 | 1950 | 1960 | 1970 | 1973 | 1978 | 1980 | 1985 | 1987 | 1989 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 胶合板 | 6.1 | 15.3 | 33.1 | 42.2 | 42.03 | 39.383 | 44.825 | 48.985 | 51.296 |
| 刨花板 | 0.02 | 3.1 | 19.1 | 32.0 | 40.24 | 41.144 | 45.087 | 49.622 | 54.713 |
| 纤维板 | 5.4 | 11.0 | 14.4 | 17.4 | 17.996 | 16.053 | 17.013 | 17.94 | 18.358 |

表3　中国人造板产量，$10^3m^3$

| 年份 / 板种 | 1950 | 1955 | 1960 | 1965 | 1970 | 1975 | 1980 | 1985 | 1991 | 1992 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 胶合板 | 17 | 52 | 148.0 | 139 | 171 | 192 | 330 | 450 | 1054 | 1564 |
| 刨花板 | | | | 32 | 14 | 27 | 78 | 127 | 613.8 | 1158.5 |
| 纤维板 | | | 60 | 50 | 55 | 155 | 506 | 755 | 1174.3 | 1444 |

呈现出下降的趋势。高价值的木材多被用之于单板生产，作为装饰材料之用。纤维板（硬质纤维板和绝缘纤维板）产量的下降主要是缺乏与刨花板、泡沫塑料及矿棉等材料的竞争力。而这些竞争还会继续下去，并且由于地区的不同而有很大差异。某种板材在某地区可能具有强大的竞争力，而到另一地区则可能难以在市场立足。

人造板工业发展的另一特点是具有一定特性的人造板新品种层出不穷。近十年来，由于国际新产品的不断开发，以及人类对保护和合理利用木材及矿物资源的紧迫感，从世界宏观角度及长远的目标看，人造板品种的发展趋势可以归纳为：以刨花板、华夫刨花板、定向刨花板、中密度纤维板等非单板型人造板逐步代替胶合板、细木工板及木板；以石膏刨花板、水泥刨花板等无机粘合剂刨花板代替混凝土预制板、石棉板等矿物板材用于建筑及其他工业行业；以单板层积材、复合板材、小径指接材等代替锯材做龙骨、梁、轻型桁架等建筑结构件。

中国人造板工业，最早出现于1920年，一直到1949年，除有几家小型胶合板厂以外，几乎处于空白状态。到1960年才出现人造板工业的雏型。近年来中国人造板产量增长很快（见表3），而且“三板”同时增长。这是因为中国人造板工业处于初始阶段和木材供应紧张所致。这种趋势在中国必将长久地持续下去。

## 3.2. 胶合板

### 3.2.1. 概　述

胶合板(ply wood)是由三层以上木纹方向相垂直的单板胶合而成的板材。为使其结构对称，胶合板一般为三层，五层，七层等奇数层。胶合板最外层单板称表板，处于正面的表板为面板，反面的称背板，内层的单板称芯板或中板。胶合板的芯板既可以是单板，也可以是刨花板等其他形式的板材。

单板的厚度、质量，单板组坯时按木纹的排列方向，所使用的胶粘剂种类，施胶工艺条件（特别是表板、背板的施胶条件）对胶合板的品质有着密切的关系。在强度要求并非十分严格的情况下，如家具及内装修等，表板纹理的美观程度是胶合板外观质量的决定因素；当胶合板作为墙体、屋顶、地板等结构材料时，强度成为使用的主要因素，因而对表板的外观质量一般不再有严格的要求。表板上的节子、裂纹、生长缺陷等，只要不影响强度，即使影响外观质量，也可得到充分使用。

胶合板的分类方法很多，目前尚无统一的分类法。一般可以按树种分，也可以按胶层的耐水性和耐久性分。为充分而合理利用森林资源，使生产和使用结合的更加密切，中国胶合板国家标准系按单板的针、阔叶树材，胶粘剂的不同，耐潮、耐气候性能以及胶合板的某些特殊用途进行分类。

针叶材和阔叶材是生产胶合板的两大材种。针叶材胶合板用于结构和工业场合，而阔叶材胶合板用于一些外观装饰要求较高的场合。

根据胶合板的结构和制造工艺，在胶合板最为流行的美国，把胶合板分为五大类：薄胶合板、胶合厚板、木材塑料、异形胶合板和装饰胶合板。在世界其余各胶合板生产国，虽然品种可能较少，并沿用不同的分类法及不同的类别称呼，但一般都可在上述五大类中找到具有极为相似品质的相对应的胶合板品种。

### 3.2.2. 种　类

3.2.2.1. 薄胶合板（厚度小于15mm）

（1）普通胶合板　按树种，胶种，层数等区分为不同名称的胶合板。如柳桉脲醛树脂三层胶合板。这种胶合板应用极为广泛。

（2）塑化胶合板　是每一层单板都涂以树脂胶，以后垫压而成的一种胶合板。其表面上形成固化的树脂层，可以防止水分透入，常用在船舶制造上，又称为船舶板。

（3）强化胶合板　为增强胶合板的强度，在其中间

放一层或几层金属网(或板)而压制成的胶合板。这种结构的胶合板其密度增加并不显著,但强度明显增加。它可作为某些产品的结构材料。

(4) 特殊处理胶合板 为了防腐、防虫、防火等目的,将单板预先经过药剂处理后而制成的胶合板,或先制成胶合板再经药剂处理,分别称为防腐、防虫、防火胶合板。

为了用之于X射线防护材料,可将铅板胶贴于胶合板表面,也可以高压(608~709kPa)、高速将铅粉喷射到胶合板空隙中,在胶合板表面形成一个铅金属隔离层,以隔离X射线的透射。

(5) 复合胶合板 为了提高胶合板的生产连续化程度及木材综合利用率,采用薄型刨花板或其他板材代替胶合板的芯板制成的一种板材。它的物理力学性能与普通胶合板基本相似。

3.2.2.2. 厚胶合板(厚度大于15mm)

(1) 厚胶合板 厚度大于15mm的多层胶合板。这种板材具有较大的强度,外界湿度变化时,它的尺寸比较稳定,可作为结构材料和水泥模板使用。

(2) 细木工板 利用窄木条,按顺纹方向相横拼或接长,在拼板的上面和下面各胶合一层或两层单板。它具有结构稳定,成本低于同等厚度的胶合板厚板的优点,广泛应用于家具制造工业。

(3) 空心板 用空心格状木框或纸质蜂窝状框架,或发泡合成树脂等作芯板,在芯板的两面各胶合两层单板或一张三层胶合板。空心板的密度小,结构稳定,用料少,隔音、隔热性能好,应用广泛。

3.2.2.3. 木材塑料

(1) 木质层积塑料 由浸过树脂胶的单板在高温、高压下压制而成。由于木材内细胞腔被树脂胶浸润,在热压时木材又被压缩得很紧密,因而具有很高的力学强度和耐火耐水性能。

(2) 强化木质层积塑料 为增强力学性能,在浸过树脂胶的单板中间夹有数层金属网或棉布而制成。强化木质层积塑料的性能优于普通木材层积塑料。

(3) 碎料成型塑料 用较小的碎片浸过树脂胶后放在压模内,采用高温、高压的条件压制而成的成型零件,如轴承、轴瓦等。

3.2.2.4. 异形胶合板

(1) 成型胶合板 根据制品的要求,在模具内将板坯直接压制成曲面形状的胶合板,以供特殊需要。如护壁板,天花板的波纹胶合板和椅子的靠背、座板、后腿等。

(2) 胶合板管子 利用单板涂过胶的二合板卷成管子,然后加热、加压制成,可用作化学工业中液体输送管道。

3.2.2.5. 装饰胶合板

(1) 表面机械加工胶合板 在胶合板表面上用各种刀具进行铣、刨、钻加工。在沿着表板纤维方向铣刨出"V"形槽,可以消除应力,增加立体感,又可消除胶合板的拼缝。胶合板在加热的刻有各种图案的压辊间通过,能使胶合板上压上图案,这种产品称压纹胶合板。

(2) 贴面装饰胶合板 根据各种不同使用要求,在普通胶合板的表面上用刨切薄木、微薄木、树脂薄膜、各种图案的浸胶布或纸,或金属板等进行覆面装饰,称为贴面装饰胶合板。

(3) 涂饰胶合板 在普通胶合板的表面用透明的涂料涂刷,以保持木材本身的纹理和色调,称为透明涂饰胶合板。也可用具有各种不同颜色的不透明涂料涂刷胶合板表面。使用最广泛的是在胶合板表面涂上底漆,印上图案或直接贴上印有图案的薄页纸,并经过透明涂料涂饰后的胶合板。

### 3.2.3. 原 料

3.2.3.1. 木质原料 几乎所有树种的木材,经过一定加工后,都能制成单板。一般将那些制出的单板翘曲厉害,易于起毛的树种列为暂不适宜制造胶合板的树种;将那些制出的单板光滑平整、不易透胶的列为适宜制造胶合板的树种。随着技术条件的改造,可利用的树种也不断增加。过去一般认为松木较软,旋切时容易起毛,很少用来制造胶合板,现在已成为有些国家制造胶合板的主要树种。

中国规定的胶合板主要树种如下:

东北:水曲柳、椴木、色木、柞木、黄波罗、杨木、桤木。

中南、华东:桦木、枫杨、马尾松、椿木、枫香。

西南:木荷、桦木、马尾松、丝栗、桤木。

西北:椴木、桦木、槭木、杨木。

木材的结构对胶合板生产有明显的影响,如年轮明显的树种,即早、晚材密度差别较大,在旋切加工成单板时,旋刀遇到阻力不同,单板就不易切光;心、边材区别明显的树种,其含水率、硬度、收缩及膨胀差异较大,影响单板的质量;太硬的树种,单板容易开裂;太软的树种单板容易起毛,板面不平滑;树脂道多的针叶树材,在旋切时易污刀,而且在热压时易鼓泡。然而,通过胶合板生产工艺的改进,可以克服由于木材结构特性对生产的不利影响,扩大胶合板可利用的树种。

胶合板生产不仅对树种有要求,而且对原木也有一定的要求。胶合板的规格决定所需木段的长度,按木段长度选择原木长度。中国用于胶合板的原木长度为2,4,5,6,7,8m。原木的直径直接影响单板的出材率。中国规定胶合板用材的最小直径为26cm。由于世界范围内原木的径级愈来愈小,不断增加小径级原木的用量是世界胶合板生产的趋势。使用小径级原木的主要方法是通过设计先进的旋切机,减小木芯的直径。例如,旋切机采用双

卡轴和压辊来减少木段在旋切时产生的挠度。新型的旋切机则用动力压辊以代替卡轴，可以旋切直径为 200～220mm 的原木。

3.2.3.2. 胶粘剂　酚醛树脂胶和脲醛树脂胶是胶合板生产大量使用的胶种。有时为了避免酚醛胶合板颜色太深，可使用少量三聚氰胺甲醛树脂胶代替酚醛树脂胶，生产用于比较恶劣的使用环境中的胶合板。间苯二酚甲醛树脂胶和苯酚及间苯二酚混合树脂胶，常用来进行胶合板的拼接和端接。酚醛树脂胶色泽较深，若发生透胶，板面污染严重，脲醛树脂胶和三聚氰胺树脂胶则不然。三聚氰胺-脲醛树脂共聚或其混合胶，常用于较高等级的室内用胶合板，脲醛树脂胶是制造阔叶材室内用胶合板最常用的胶种。酚醛树脂胶和三聚氰胺甲醛树脂胶胶合板应用于比较恶劣的环境条件下，如室外门板、船舶内舱板、防火板等。针叶树材室内外建筑用结构胶合板主要用酚醛树脂胶；用于室内非受力构件或空气湿度低的一些建筑构件的针叶材胶合板，通常用脲醛树脂胶。用于食品包装箱的胶合板则选用无毒的豆蛋白胶。

### 3.2.4. 生产方法

胶合板生产根据原木类型和产品规格及品种的不同，其工艺也有所不同。阔叶树材胶合板的生产工艺为：①80～90%的单板是由旋切机旋切而得。旋切机的主轴夹持木段作定轴回转运动，旋刀对着木段中心作直线运动。由于这种关系，旋刀从木段上旋切下连续的带状单板。其厚度等于木段回转一圈时，刀架的进刀量。为保证原木软化以利切削，在旋切前，对原木进行蒸汽加热或热水浸泡处理。另一种单板的生产方法是刨切。刨切主要是从贵重木材上刨切表板。将原木制成的木方夹持在刨切机床上，由于木方的上下运动及刨刀的进给直线运动而制得单板。②切割机将带状单板切割成各种宽度尺寸的单板。③干燥机将单板干燥至胶合要求的含水率。④将各种尺寸的单板切割成要求规格的单板。⑤由涂胶机在单板表面涂上液体胶粘剂。⑥通过热压机的作用，使单板胶接成胶合板。胶合板经锯边、砂光、堆放处理后，进行分等、打包和出厂。

针叶树材胶合板生产工艺流程见图 1。

原木首先要锯成 2.4 或 3.0m 的木段，然后用机械式或水压式剥皮机剥皮。原木还要根据树种、树龄以及单板的厚度，进行蒸汽处理或浸泡。

(1) 切削　根据单板的类型确定切削方法。作为结构和工业用的胶合板，常用旋切的方法。在旋切过程中，获得宽度与木段长度相等，厚度均匀的连续单板带。

对于装饰等级阔叶树材胶合板，单板切削的方式重视纹理设计，有时还采用节子、斑点等一些具有木材特征的美观效果。一般都有专门的设备以生产这一类型的胶合板。

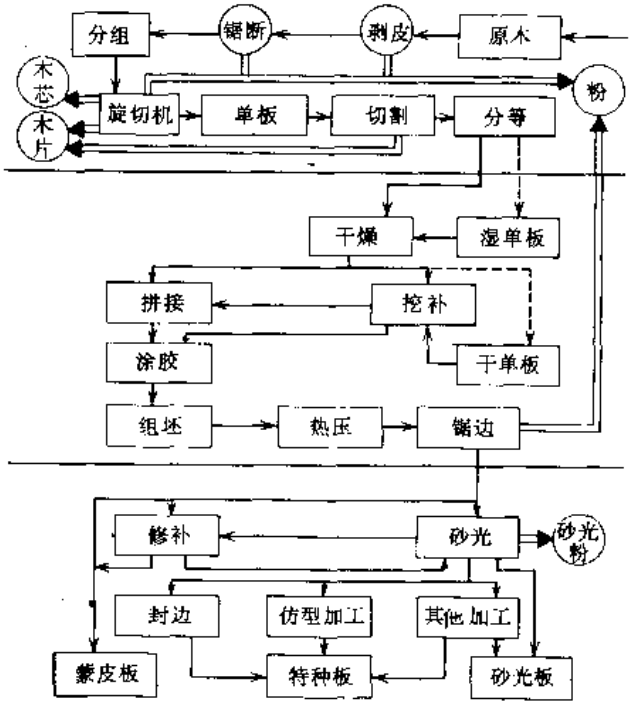



图 1　针叶树材胶合板生产工艺流程

大部分针叶树材胶合板是由旋切单板制造的，旋切单板的厚度可控制在 1.25～4.5mm。根据树种采用合适的旋转速度。无论何种切削方法，存在大量缺陷的原木不可能生产均匀质量的单板。因此，在原木锯断过程中，必须除去大的缺陷以及不能使用的部分。对于纹理美观的树种，可以通过刨切生产优质单板，然后作为胶合板的表板，以使整个胶合板具有珍贵树种美丽木纹的外观及优良的表面质量。

心、边材明显的阔叶树材，有时需要将心边材分别旋切以使胶合板质量均匀。

(2) 干燥　根据单板的类型确定单板干燥的方法和设备。高质量的装饰单板要先经气干或在加热室里风干，然后在专用快速热压机内干燥。大量的单板系在多层长通道连续干燥机内进行干燥，干燥机长约 7.6～91m，层数为 6～8 层，干燥速度由每层干燥通道内运输带或辊控制。

单板干燥的主要问题是含水率不很均匀。干燥温度一般为 165～180℃，但在干燥机进口部位，即单板高含水率阶段采用较高温度。阔叶树材单板的干燥温度比针叶树材单板的干燥温度低得多。干燥后的单板含水率根据所用胶种不同而有所不同，使用液体胶时含水率为 3～6%，使用带状胶时则为 8～12%。

(3) 分检与挖补　单板经干燥后需按质分等，有的作为表板，有的作为芯板或中板。由于适于作面板的单板有限而且价值高，因而采取很多方法提高表板率。单板上

较小的缺陷用挖补机采用质地、色泽相似的好单板挖补。挖补好的单板，根据胶合板的等级要求，有的可用作表板，大部分只用作背板。

(4) 上胶与组坯 辊筒施胶法是常用的单板施胶方法。辊筒上的沟纹数量，沟纹深度以及胶粘剂的粘度可以控制胶量的大小。除辊筒施胶法以外，还有喷胶和淋胶等施胶方法广为使用。在实践中，一张芯板两面同时施胶，然后在组坯时放入两张设有施胶的单板之间。施胶量是指胶粘剂的用量，以单板（单面或双面）每平方米的施胶重量(g)表示。在美国，对于阔叶树材，其表示为每 $93m^2$ 胶层上液体胶的重量；对于针叶树材每 $93m^2$ 二倍胶层上液体胶的重量。单板在胶合板热压前组坯。

五层胶合板的组坯过程：首先将背板放在组坯台上，并使其纹理方向和胶合板的长度方向一致。然后将第一张涂胶芯板按其木纹和背板相垂直方向放在背板上，上面再按木纹相垂直的原则，放上两张涂胶芯板，最后放面板，其纹理和背板一样与胶合板成品长度方向一致。板子的结构对中心层必须是对称的，即除中心层外，每层单板在中心层的对面都必须有一层相同厚度和纹理方向的对应层单板。尽管树种是影响胶合板性能的主要因素但胶合板的结构也影响其性能。大部分胶合板芯层是单板，但随着胶合板用材的减少目前愈来愈多地使用刨花板，大片刨花板，定向刨花板作为胶合板的芯板。

(5) 加压固化 通过热压和冷压的方式使单板相互间紧密接触，将组坯的单板压制成胶合板。

由于胶合板生产大部分采用热固性树脂，因而大量使用热压机。热压机通常采用液压加压系统以及蒸汽加热，最低温度为 115℃。阔叶树材胶合板的热压温度为 115～145℃，热压时间为 2～10min。针叶树材胶合板的热压温度一般为 140℃，热压时间为 5～7min。对特别厚的胶合板，则时间更长。热压压力根据树种确定，目的要使单板层得到紧密接触，并且压缩率控制在 4%之内。

在针叶树材胶合板生产中，热堆放是一种常见的方法。胶合板从压机中卸出后仍有一定的热量，进行热堆放时，这部分热量可以使胶层进一步固化，这样可以缩短所需的热压时间。

冷压法在胶合板生产中采用很少。电动螺旋压机是通常采用的一种，特别是用于家具胶合板生产，冷压机被用于压实组坯单板，使之紧密接触，然后固定拉杆保持压力一直到固化为止。根据不同的胶粘剂，加压时间为 4～24h。

加压固化后的胶合板即行锯边和砂光，使产品达到所要求的尺寸和厚度，除去板面缺陷，使表面平滑光洁。对于结构用胶合板一般不需砂光。

(6) 二次加工和后处理 胶合板在使用过程中，为满足一定的用途，常常对其进一步加工和化学处理，使之具有特殊性质，即所谓“二次加工”。二次加工和处理方法主要是贴面和浸渍两种。贴面的目的，在于增加胶合板的结构强度，改善胶合板的装饰性能，增加胶合板板面的着漆性能。贴面材料主要是树脂和树脂浸渍纸。分为高密度、中密度和等压装饰塑料贴面材料三种。用高密度贴面材料贴面的胶合板用于高级硬型板，要求表面光滑，坚硬而且寿命长。

胶合板浸渍处理是为了改善板的尺寸稳定性，获得一定的装饰效果，起防火、防腐作用，具有较高的硬度和特殊颜色。胶合板采用的胶种要能抵抗浸渍的影响。有的树种不易进行浸渍，胶合板的浸渍方法随树种不同而不同。

为提高胶合板的尺寸稳定性，可以采用低分子量的水溶性酚醛树脂浸渍单板。这种树脂能通过细胞壁进行扩散，以减少木材天然吸湿性。各种无机盐可以提高木材的防火性能，常用的有磷酸铵和硫酸铵。其他的无机盐如硼砂、硼酸、氯化锌、铬酸钾等，对减少木材的吸湿性有一定作用。使用一定量的有毒性物质，如五氯酚、氟化苯酚、铜化合物等可以提高胶合板的防腐性能。

### 3.2.5. 性 能

尺寸稳定性 (dimensional stability)，是胶合板使用过程中受周围温湿度变化影响所产生的尺寸变化程度。

胶合板中心层两面相对应的单板具有相同的材种、厚度、含水率、纤维方向，这种结构对称性可以大大限制含水率变化时，由于收缩和膨胀不均引起的翘曲变形。此外，胶合板中相邻层单板相互交叉组合，以及胶粘剂的粘接作用，可以有效限制单板横向吸水、吸湿而产生的较大的尺寸变化，因此胶合板和实木相比，在其长、宽方向上的膨胀收缩量基本和木材顺纹方向的相同。

薄胶合板的尺寸稳定性特别重要，又鉴于各层单板对其形状和耐久程度都有很大影响，因而对于薄胶合板，其单板则要求材质良好、纹理通直、板面平滑。五层以及以较薄锯材为芯板的胶合板，其芯板对产品质量和尺寸稳定性有决定性影响，而表板对尺寸稳定性影响不大，所以面板和背板可采用不同质量的单板。

对许多阔叶材胶合板，外观质量和尺寸稳定性都是十分重要的性能指标。高级阔叶材胶合板的芯板要求木材具有密度低、收缩小、早晚材不明显以及易胶合等特点。对于细木工板，芯层所采用的木块必须出之于同一类型材质的木材，否则产品在使用过程中由于周围环境温湿度的变化而产生严重的变形。

对于针叶树材胶合板，一些国家主要用于建筑，其力学性能比外观质量、尺寸稳定性更为重要。这类胶合板选择单板时，主要因素是单板的抗弯强度和刚度，而对一些节子，裂缝以及其他一些影响外观质量的缺陷，限制很小。

胶合板的含水率不仅影响其尺寸稳定性，而且影响

其外观质量。热压时，为了防止鼓泡，压制后的胶合板含水率较低，一般为7～12%。对于冷压胶合板则具较高的含水率，其含水率的大小取决于单板的初含水率，胶粘剂的水分含量以及用量。这种胶合板在使用过程中，必然要与周围环境湿度逐渐趋于平衡，于是要失去大量水分。不同类型的胶合板混合使用时，其外观和尺寸稳定性相差较大。

对于各种厚度、树种、层数、结构方式所形成的胶合板其性能不可能全部依靠测试而得出结论，然而，有关标准和规范中规定的胶合板，可以用数学公式计算其力学性能。如胶合强度、弯曲强度、弯曲模量、抗拉强度等。

一块胶合板条在其表板纤维方向上的抗拉、抗压、弯曲性能方面不如同样规格的木板条纵向强度。因为胶合板中还有几层单板纤维方向和受力方向相垂直，而不像木板条的全部纤维方向和受力方向平行。但是胶合板各个方向上的强度性能相接近，所以胶合板具有不易开裂握钉力强等特点，可以在胶合板距周边较近的部位钉钉子。

按中国胶合板标准GB 9846—88规定，胶合板就其耐潮及耐气候性能分为如下4类：①以酚醛树脂胶或其他性能相当的胶粘剂生产的具有耐气候，耐沸水，抗菌等性能的室外用胶合板；②以脲醛树脂胶或其他性能相当的胶粘剂生产的能在冷水中浸渍，能经受短时间热水浸渍，并且有抗菌性能，但属于不耐煮沸的耐水胶合板；③用低树脂含量的脲醛树脂胶，血胶或其他性能相当的胶粘剂生产的能耐短时间冷水浸渍，适于常态室内用耐潮胶合板；④以豆胶或其他性能相似的胶粘剂生产的具有一定胶合强度的室内用不耐潮胶合板。

美国胶合板的分等主要根据3个原则加以区分：

(1)根据单板树种所具有的类似性能归类，按美国产品标准PS 1—83分为5个组：组Ⅰ包括山毛榉、短桦、红桦、花旗松、美国落叶松、南方松、火炬松、长叶松、短叶松等；组Ⅱ包括柏树、2号花旗松、冷杉、西部铁杉、柳桉、黑槭、沼松、赤松、黑云杉、红果云杉、西加云杉、枫香、落叶松、鹅掌楸等；组Ⅲ包括红桤木、纸皮桦、东方铁杉、大叶槭、黑松、湿地松、山地松、红杉等；组Ⅳ包括山杨、三角叶杨等；组Ⅴ包括美洲椴木及香脂白杨。上述5组中，组Ⅰ树种生产的胶合板最坚硬，组Ⅱ次之，依次类推。

(2)根据单板的不同质量分为A，B，C，D 4个级别。A级单板表面平坦、光滑，宜于油漆；B级单板表面坚硬而光滑，宜于作水泥模板以及火车和汽车的内壁等；C级单板允许存在少量的节疤、裂缝、变色等缺陷，但强度不能明显地降低；它在外观上属于可作为表板的最低一级的单板；D级单板所允许的缺陷程度大于C级单板，只能作胶合板的芯板及背板之用。

(3)按耐气候性分为外用型、暴露Ⅰ型及暴露Ⅱ型3种。外用型胶合板必须用100%耐水胶粘剂，如酚醛树脂胶，可永久暴露于室外或用于板材含水率大于18%的地方；暴露Ⅰ型胶合板则用于室内或者用于板材含水率不至于超过18%的场合，该型胶合板的胶料可以使用中等程度耐水胶或酚醛树脂胶；暴露Ⅱ型则用于室内受力较小、空气湿度变化不大的地方。

按美国胶合板协会（APA）的规定，出厂的每张板上要有印章，表明其产品质量。有关字样如：APA，A—C（表明面板、背板分别由A和C级单板组成），Group 1（表明单板的树种属于组Ⅰ），EXTER10K（表明属外用型），PS 1—83（表明上述分级系按美国产品标准—83规定），中间还有一个三位数为厂家编号。当胶合板按美国应用标准的规定经过强度检验及再加工之后，可确定该张板材可用在什么地方，在板的商标上加以标明。例如，RATED SHEATHING（表明该板可作屋面板或地板之用），32/16（表明左边数字为用于屋面板时的支撑物的最大跨距，右边数字为用于地板时的支撑物的最大跨距），15/32 INCH（表明厚度是15/32in，即12mm）等等。

### 3.2.6. 规　格

根据中国标准GB 739—75和GB 738—75规定，胶合板规格尺寸如下：

胶合板厚度，阔叶材胶合板为2.5，2.7，3，3.5，4，5，6，……mm；针叶材胶合板为3，3.5，4，5，6……mm。自4mm起按每毫米递增。3mm和3.5mm分别是中国阔叶材和针叶材胶合板的常用厚度规格，其他厚度的胶合板经供需双方协议后生产。

胶合板幅面尺寸（针、阔叶材相同）见表4，厚度公差见表5。长度公差为+0.8mm，不允许有负公差。

**表4　胶合板幅面尺寸，mm**

| 宽度 | 长　度 | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 915 | 1220 | 1525 | 1830 | 2135 | 2440 |
| 915 | 915 | | | 1830 | 2135 | |
| 1220 | | 1220 | | 1830 | 2135 | 2440 |
| 1520 | | | 1525 | 1830 | | |

**表5　胶合板厚度公差，mm**

| 阔　叶　材 | | 针　叶　材 | |
|---|---|---|---|
| 公称厚度 | 公差范围 | 公称厚度 | 公差范围 |
| 2.5，2.7，3 | ±0.2 | 3～不足8 | ±0.1 |
| 3.5～不足8 | ±0.4 | 8～不足12 | ±0.6 |
| 8～不足12 | ±0.6 | 12～不足16 | ±0.8 |
| 12～不足16 | ±0.8 | 16～不足20 | ±1.0 |
| 16～不足20 | ±1.0 | 自20以上 | ±1.5 |
| 自20以上 | ±1.5 | | |

### 3.2.7. 用 途

在中国，大量胶合板是由阔叶材和脲醛树脂胶生产的，主要用于室内以及环境温、湿变化较小的场合。如，制造家具、门板、包装箱等。大部分产品要求良好的外观质量。

美国大量生产针叶材酚醛胶胶合板，主要用于建筑及其他工业设施，对胶合板的强度性能要求十分严格，而对外观质量限制较小。对一些等级的针叶材胶合板进行贴面、油漆等二次加工提高其外观质量，用于家具及其他对外观质量要求较高的场合。美国针叶材胶合板生产产量很大。表6为1977～1979年美国针叶材胶合板的消耗去向情况。

表6 美国针叶材胶合板的需量，$10^6m^2$

| 应用范围 | 1977年 | 1978年 | 1979年 |
|---|---|---|---|
| 新建民用住宅 | | | |
| 地板 | 310 | 280 | 300 |
| 屋顶 | 360 | 300 | 330 |
| 室外墙板 | 110 | 100 | 110 |
| 车库 | 14 | 15 | 16 |
| 其他 | 120 | 80 | 80 |
| 总计 | 914 | 775 | 836 |
| 配套应用 | | | |
| 房屋修理及改建 | 210 | 220 | 230 |
| 其他家庭应用 | 130 | 140 | 140 |
| 其他市场 | 70 | 80 | 90 |
| 总计 | 410 | 440 | 460 |
| 工业利用 | | | |
| 材料包装 | 50 | 60 | 70 |
| 运输 | 50 | 50 | 50 |
| 其他待售产品 | 90 | 100 | 100 |
| 工厂修理 | 80 | 80 | 80 |
| 总计 | 270 | 290 | 300 |
| 非民用建筑 | | | |
| 建筑结构 | 80 | 90 | 90 |
| 水泥模板 | 70 | 80 | 80 |
| 农业建筑 | 30 | 30 | 30 |
| 其他 | 10 | 10 | 10 |
| 总计 | 190 | 210 | 210 |
| 国际市场 | 30 | 30 | 60 |
| 市场总需求 | 1814 | 1745 | 1866 |

## 3.3. 刨花板

### 3.3.1. 概 述

刨花板（particleboard，chipboard），又称碎料板，是由具有一定形状和大小的刨花或碎料，以有机合成树脂或其他胶料作为胶粘剂，经过热压而成的板材。

世界各国对刨花板定义的叙述并不完全一致。对"刨花板"至今尚无统一的严格概念，主要区别在于所规定的胶粘剂范围。中国刨花板国家标准在刨花板定义中对胶粘剂没有规定，只要是由刨花或碎料压制而成的板材，即使不施加胶粘剂也归入刨花板范畴之内。不少国家规定只限于使用有机树脂胶的才是是刨花板，有的规定也可将使用其他类型胶粘剂的归入刨花板，但不包括无胶板材。

各种刨花板生产的共同特点就是将较大的木材经各种加工分离成较小的木材单元——刨花、薄片、木丝等，经过一定的生产方式，将这些较小的木质单元通过胶粘作用重新组合成幅面较大，不同厚度规格的板材。这种重新组合的板材不仅能保留木材本身的一些特性，而且使其获得比木材更佳的性能。刨花板可以根据不同用途，生产不同性能的产品。这主要取决于刨花的形态和胶粘剂的种类。

当前世界上最流行的刨花尺寸，其长×厚×宽分别为：

普通刨花：（18～25）mm×（0.2～0.6）mm×（3～6）mm

华夫刨花：（60～90）mm×（0.4～1.2）mm×（20～90）mm

大片刨花：50 mm×（0.2～0.8）mm×12.5mm

细刨花：（3～8）mm×（0.1～0.15）mm×（—）mm

砂光粉尘：（0.4～0.6）mm×（—）mm×（—）mm

普通刨花由木材厂加工剩余物及小径材制备而得，它是各种刨花中最普遍流行的一类刨花。

华夫刨花和大片刨花流行于北美，主要由天然及人工杨木的躯干材制成。以酚醛树脂作为胶粘剂所制成的华夫刨花板及大片刨花板，作为工程材料广泛地用于制作建筑构件及包装箱等工业产品。如将华夫刨花或大片刨花在铺装成坯时用机械的方法将它们均按木纹方向，即按长度方向彼此平行的排列，所得的刨花板产品称为定向刨花板（oriented strand board OSB），这种产品是一种更加接近于具有木材各向异性的工程材料。

木质刨花和一定量的热固性树脂胶或其他类似性能的胶粘剂混合后，在温度和压力的作用下，由于树脂胶的固化，使所有刨花紧密接触并形成具有一定力学性能的板材。刨花板在很多使用场合下其性能优于实体木材，还可以通过选用不同类型的胶粘剂，使刨花板具有人们所需要的一些特定性能，此外，通过施加石蜡以及其他添加剂，可以提高产品的防水、防火、防腐性能。因此刨花板工业在世界范围内发展异常迅猛，已成为人们所注意的热门产品。

刨花板在热压过程中，根据加压方式的不同分为：平压法刨花板、挤压法刨花板和辊压法刨花板。平压法刨花板的板坯在单层或多层压机中（类似生产胶合板的热压机）受到热板垂直于板坯表面的压力作用而形成刨花板。挤压法刨花板是靠冲头将拌胶刨花在置有加热板的斜形槽中，往复冲挤，由于热和压挤的作用，刨花板便连续地

从缝隙中挤出。挤压法刨花板的刨花多呈横向排列，因此板的纵向静曲强度低，应用时需要两面粘贴单板或用其他材料来增加强度。挤压法可以生产管状空心板用于建筑，它的特点是质轻而且具有良好的隔音、绝热作用。由于挤压法刨花板在其产品质量，应用范围等方面都无法与平压法刨花板相比，因而挤压法在国际上已处于被淘汰地位。辊压法刨花板是由一个直径 3m 或 4m 大的连续热压辊辅以三个直径约为 1/2 大压辊直径的小热压辊压制而成，只能生产中薄板，成品厚度一般为 2.5～12mm。日产量在 80～250m³。

### 3.3.2. 原　料

3.3.2.1. 木质原料　可用于刨花板生产的木质纤维原料范围相当广泛，这是刨花板得以迅速发展的重要原因之一。可供大规模或一定规模利用的原料有：

林区采伐木材中小径级的间伐材、薪材、速生材和劣质材。多节的和弯曲木材也可利用。大批量利用细枝桠，由于经济及技术的原因，迄今尚有很大困难。整株树的利用方式，可能在经济上及技术上可行，但仍占世界刨花板原料耗量的极小部分。

木材加工剩余物中，板皮、板条是刨花板极好的纤维原料，但一般多用于制浆造纸工业。大量利用由木材刨、铣下来的工厂刨花已有很长的历史，但要求有专用的平刨花及较接近的树种，使之适合于刨花板的制造。木屑也可用于刨花板制造，然而一般很少全部用木屑生产刨花板，多与其他原料一起配合使用。细木工边角余料常用于刨花板生产。一定量的树皮(10～20%)混入纤维原料中，用于刨花板芯层，对刨花板的物理力学性能无明显影响，然而，由于树皮中带有较多泥砂，特别是氧化硅，成品在进行机加工时对刀具磨损的影响较大。

此外，大量的一年生植物纤维原料，如亚麻屑、甘蔗渣、棉秆等是刨花板优良的纤维原料，用它们制造刨花板，其产品密度低而性能好，特别是用于要求有绝热性能的受力构件，有其独特的优越性。在中国，大量的杂竹也是生产刨花板的良好原料。

3.3.2.2. 胶粘剂　胶粘剂是刨花板生产的主要原料之一。一般胶粘剂的施加量是绝干刨花的 6～12%；使用高品质胶种时，其施加量也需 2～8%。胶粘剂在刨花板成本中占有相当大的比重。目前世界各国所使用的成熟胶种有：

(1) 脲醛树脂胶　它是刨花板生产的主要胶种。世界上刨花板主要使用脲醛树脂作为胶粘剂，其原因是脲醛树脂价格便宜，固化温度低速度快，而且性能可靠。脲醛胶刨花板主要用于室内以及非恶劣的暴露环境中。在具有高湿空气环境的室内，常使用三聚氰胺树脂改性脲醛树脂作为胶粘剂生产刨花板，以改善其湿强度。

(2) 酚醛树脂　用酚醛树脂为胶粘剂制成的刨花板在潮湿空气中或受到水浸后，仍有相当高的胶合强度，故用之于建筑受力构件或室外用构件。但其价格远远高于脲醛树脂。有些国家如美国，使用酚醛树脂生产刨花板相当流行。

(3) 异氰酸脂树脂　具有极好的抗水性能，胶合力很强，适用于室外用刨花板的制造，也适用于难胶合的纤维材料。异氰酸脂另一特点是可以胶合较湿的纤维材料，因而在刨花板生产中可以节省干燥费用。其缺点是价格很贵，且易于粘接铝质及钢质垫板给操作带来困难。用它作刨花板胶粘剂时，热压中要使用脱模剂或板坯表层使用其他树脂。目前，德国使用异氰酸脂的刨花板工厂为数最多。

(4) 天然胶粘剂　使用最多的是某些树种的树皮抽提而得的单宁与甲醛或聚甲醛反应后所制成的单宁的羟甲基和亚甲基化合物。在使用中常用少量的酚醛或其他胶料加以改性。目前新西兰、南非等已有成批生产。有少数国家，如丹麦、芬兰、加拿大等国，有用或曾用亚硫酸盐纸浆废液 (SSL) 经过提炼后制成刨花板胶料。

### 3.3.3. 生产方法

刨花板生产的第一道工序就是各种刨花的制备。木质原料，如林区小规格材，加工剩余物等，一般由削片机、刨片机、打磨机或其他类型的备料设备加工制成各种规格的刨花。刨花的规格和质量很大程度决定了刨花板的质量和生产成本。刨花的几何形态直接影响刨花板的物理力学性能以及表面质量和机加工性能。为了制得满意的刨花，各种类型的刨花制备设备层出不穷。一般处于表层的刨花越薄(合适的厚度为 0.04～1mm)，刨花板的物理力学性能越好，特别是静曲强度。处于芯层的刨花不宜太薄，否则影响刨花板的内结合强度。因此，为合理利用不同质量的刨花，提高产品的物理力学性能，生产三层结构刨花板时，在板子的两个表面用优质细刨花，而在板子的芯层用较粗的刨花。粗刨花的制造成本相对较低，因而这种三层结构的刨花板相当科学和经济。

对刨片后的刨花需进行分选，除去对产品质量和成本影响较大的粉尘，使粗大刨花再切碎。这样，分选后的不同规格的刨花分开施胶，以实现生产三层结构刨花板的要求。

刨花干燥是一个重要工序。就是使刨花的含水率趋向于零或较小值。它是提高刨花板质量的因素之一，现已经发展了很多型式的干燥机，其性能不断提高。现代干燥机的主要技术参数，如刨花的干燥时间、温度，必须快速适应于刨花的初含水率，只有这样才能避免过高的损耗。刨花经干燥后其含水率一般应在 1～3%之间，有时则高达 5～12%，这主要取决于所用胶粘剂的种类和数量以及加压前表层湿润程度。如果刨花太湿，则在热压时板坯芯层易起鼓泡会严重地降低板子强度；此外，过湿的刨花

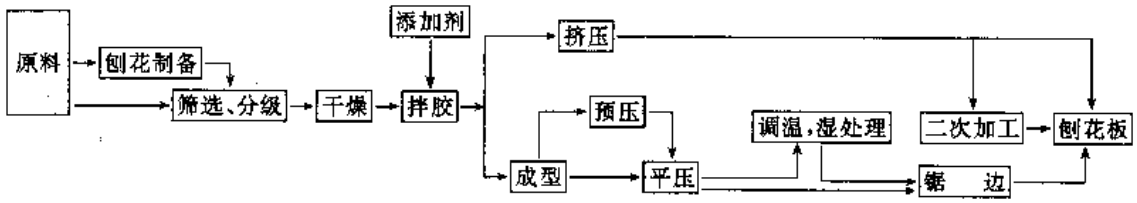



图2 刨花板生产工艺流程示意图

也会延长加压时间，降低生产能力，产品的厚度也难以控制。若刨花干燥过干，对生产也会产生一系列问题，如刨花易着火，热压操作困难等。

刨花拌胶是指液体胶和刨花的混合，在刨花板制造中，它是极为重要的。施胶的多少以及均匀性对板子性能有直接影响。制造脲醛胶刨花板时施胶量为绝干刨花量的8～12%，制造酚醛胶大片刨花板时则施胶量为2～8%。施胶方式主要有喷雾式、高速环式、离心式三种。在拌胶过程中，要尽可能使胶料配比和刨花量自动协调一致。此外，在施胶工序，其他类型的添加剂常常和胶粘剂一起与刨花混合。

板坯成型是由机械式或气流式铺装机将拌胶和施加其他添加剂后的刨花铺撒在皮带或钢带上。铺装板坯的均匀性和结构对称性是铺装质量的关键。

热压，是板坯在温度和压力的作用下，使之形成具有所需性能的坚硬板子。热压温度一般在135～210℃之间，热压压力一般为2.3～3.0MPa。热压时间根据胶的固化速度及板子的厚度而确定，一般每毫米厚板子的加压时间为0.13～0.4min。

热压后的刨花板被锯割成要求的长度和宽度，然后由高速宽带式砂光机砂光表面，提高板面质量。刨花板的生产工艺如图2所示。

### 3.3.4. 性 能

刨花板在不同使用场合，对其性能又各有不同的侧重点。刨花板作为建筑材料使用时，对其弹性、刚度、强度、耐气候性能要求较高；作为家具材料时，对其表面剥离强度，厚度偏差，握钉力等性能要求严格。在某些特殊使用场合下，则要求刨花板具有一定的防腐、防火、隔音、绝热等性能。

影响刨花板性能的因素很多，如刨花的形态、质量，胶合剂的种类和施加量等等。尽管大部分刨花板是由一般刨花制造的，具有中等强度和刚度，但是使用大片以及特制刨花生产高强度高刚度的刨花板也愈来愈多。为提高刨花板质量及使用价值，对其性能及应用进行了大量的研究。

中国现有的刨花板国家标准只有一个。这意味着在标准中所规定的规格及性能只是一些通用指标。在使用中所要求的各种专用或特殊规格及性能没有包括在标准中。表7为GB 4897—85刨花板的力学性能。

表7 GB 4897—85刨花板的力学性能

| 项 目 | | 平压法刨花板 | | 挤压法刨花板 |
|---|---|---|---|---|
| | | 一级品 | 二级品 | |
| 密度，g/cm³ | | 0.50～0.85 | | |
| 含水率，% | | 5.0～11.0 | | |
| 静曲强度，MPa | ≥ | 18.0 | 15.0 | 10.0 |
| 平面抗拉强度，MPa | ≥ | 0.40 | 0.30 | |
| 吸水厚度膨胀率，% | ≤ | 6.0 | 10.0 | |
| 握钉力，N | ≥ | | | |
| 垂直板面 | | 1000 | | |
| 平行板面 | | 700 | | |
| 弹性模量，MPa | | $2.0\times10^3$ | | |

注：凡板厚在25mm以上者，其静曲强度可按表7规定值减少15%。

美国和德国对于因不同用途而需要的不同性能，在标准内容中规定了很多类型及级别的刨花板产品。表8和表9分别是美国国家刨花板协会规定的刨花板标准。

德国平压法刨花板中最具有代表性的有三大品种：FPY普通刨花板，FPO普通刨花板及建筑用刨花板V20，V100，V100G。

FPY普通刨花板用脲醛树脂胶及普通刨花制成，适用于一般用途，如家具、音响设备等；FPO普通刨花板是专门用作表面装饰的板材，与FPY普通刨花板比较，最大的不同点是FPO普通刨花板中层由普通刨花制成，而表层必须使用细刨花或砂光粉尘，使表面粗糙度大幅度下降，同时，表面剥离强度的要求也很高，由于FPO普通刨花板是通过表面装饰二次加工后用之于机械化生产家具流水线中的加工件，因而对于板的厚度偏差要求相当严格，其厚度偏差在一块板内小于±0.2mm，板与板之间要求小于0.3mm。V20建筑刨花板使用脲醛树脂胶及普通刨花制成，适用于低的室内间内部件，如地板、墙板、壁柜等处，与FPY普通刨花板相比，V20建筑刨花板的尺寸稳定性及强度要求稍高一些。该型刨花板的性能与中国刨花板标准GB 4896～4905—85中所规定的平压法刨花板的性能接近。V100建筑刨花板使用酚醛树脂胶或间苯二酚树脂胶为胶粘剂，这类板材可用在室外或室内受力构件上。V100G建筑刨花板的性能除了耐水性及强度与V100的一致外，还施加有防腐剂具有耐腐蚀性。

表 8　美国 1 型各级别刨花板[①]的性能要求

| 级　别 | 长度和宽度允许偏差 mm | 厚度允许偏差 | | 静曲强度 MPa | 弹性模量 MPa | 平面抗拉强度，MPa | 硬度，kgf[⑤] | 最大线性膨胀率平均，% | 握钉力 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 板间平均[③]，mm | 板内平均[④]，mm | | | | | | 面 kgf[⑤] | 边 kgf[⑤] |
| 1-H-1 | ±1.6 | ±0.25 | ±0.13 | 16.6 | 2420 | 0.90 | 227 | NS[②] | 182 | 136 |
| 1-H-2 | ±1.6 | ±0.25 | ±0.13 | 20.7 | 2420 | 0.90 | 454 | NS | 193 | 159 |
| 1-H-3 | ±1.4 | ±0.25 | ±0.13 | 23.5 | 2760 | 0.97 | 681 | NS | 204 | 159 |
| 1-M-1 | +0 −3.2 | ±0.38 | ±0.25 | 11.0 | 1730 | 0.41 | 227 | 0.35 | NS | NS |
| 1-M-2 | ±1.6 | ±0.25 | ±0.13 | 14.5 | 2240 | 0.41 | 227 | 0.35 | 102 | 91 |
| 1-M-3 | ±1.6 | ±0.25 | ±0.13 | 16.6 | 2760 | 0.55 | 227 | 0.35 | 114 | 102 |
| 1-L-1 | ±1.6 | +0.13 −0.38 | ±0.13 | 5.5 | 1040 | 0.14 | NS | 0.30 | 57 | NS |

① 1 型刨花板系指使用脲醛树脂或与之相当的胶粘剂制成的刨花板。

② NS 指不规定。

③ 以公称厚度为基准的平均厚度偏差。

④ 以板的平均厚度为基准的单个测量值。

⑤ 1kgf=9.80665N。

表 9　美国 2 型各级别刨花板[①]的性能要求

| 级　别 | 长度和宽度允许偏差 mm | 厚度允许偏差[②] | | 静曲强度 MPa | 弹性模量 MPa | 平面抗拉强度，MPa | 硬度，kgf[⑧] | 最大线性膨胀率平均，% | 握钉力 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 板间平均[③]，mm | 板内平均[④]，mm | | | | | | 面 kgf[⑧] | 边 kgf[⑧] |
| 2-H-1 | ±1.6 | ±0.38 | ±0.13 | 16.6 | 2420 | 0.86 | 227 | NS[⑦] | 182 | 136 |
| 2-H-2 | ±1.6 | ±0.38 | ±0.13 | 23.5 | 2760 | 2.07 | 817 | NS | 204 | 159 |
| 2-M-1 | +0 −3.2 | ±0.38 | ±0.25 | 12.4 | 1730 | 0.41 | 227 | 0.35 | 102 | 73 |
| 2-M-2 | +0 −3.2 | ±0.38 | ±0.25 | 17.3 | 2240 | 0.41 | 227 | 0.35 | 114 | 91 |
| 2-M-3 | +0 −3.2 | ±0.38 | ±0.25 | 20.7 | 3450 | 0.41 | 227 | 0.35 | NS | NS |
| 2-MW[⑤] | +0 −3.2 | ±0.38 | ±0.25 | 17.3 | 3110 | 0.35 | 227 | 0.20 | NS | NS |
| 2-MF[⑥] | +0 −3.2 | ±0.38 | ±0.25 | 23.5 | 3450 | 0.35 | 227 | 0.20 | NS | NS |

① 2 型刨花板系指使用酚醛树脂或与之相当的胶粘剂制成的刨花板。

② 表中所示的数据适用于由制造厂定出的砂光板的厚度的厚度允许偏差。

③ 以公称厚度为基准的平均厚度偏差。

④ 以板的平均厚度为基准的单个测量值。

⑤ MW 指中密度华夫刨花板。

⑥ Mf 指中密度大片刨花板。

⑦ NS 指不规定。

⑧ 1kgf=9.80665N。

全世界刨花板市场中具有许多性能各异的刨花板品种，然而大多数型号及品种的商品刨花板的性能可与以上所叙的中国标准 GB 4896～4905—85，美国的国家刨花板协会 1 型及 2 型，德国的 FPY、FPO、V20、V100 及 V100G 所规定的各型号中某一品种相对应或相类似。根据用途所要求的性能可将刨花板分为四大类：①由普通刨花及脲醛树脂胶制成的普通刨花板，适用于低湿度，无强烈温湿度变化以及不需要进行表面精美装饰的场合，如中国 GB 4896～4905—85，美国 1-M-1，德国 FPY，V20 等型号的刨花板；②由普通刨花，细刨花及脲醛树脂胶制成的细表面刨花板，可供作精美的表面装饰用于家具制造，如德国 FPO 等型号的刨花板。中国对此并无标准加以规定，但多数厂家可以生产这类板子，并已进入国际市场；③由普通刨花及酚醛树脂胶制成，具有耐水性，这类产品可用于室内外受力构件及工业制品；④由大片刨花或华夫刨花及酚醛树脂胶制成的大片刨花板、华夫刨花板及定向刨花板，如美国的 2-MW，2-MF 型刨花板。这类刨花板除了有耐水性能之外，其强度比普通酚醛刨花板高，多数用作建筑材料及其他工程材料。

### 3.3.5.　规格及用途

3.3.5.1.　规格　中国刨花板国家标准 GB 4896～4905—85 规定刨花板的幅面尺寸为：

915mm×(915，1525，1830，2135)mm

1000mm×2000mm

1220mm×(1220，1525，1830，2135，2440)mm；

厚度为：6，8，10，(12)，13，16，19，22，25，30mm…等。其中最常见的商品刨花板的幅面尺寸为 1220mm×

2440mm，915mm×1830mm，1000mm×2000mm，厚度为16，19mm。

美国商品刨花板最流行的幅面尺寸为1220mm×2440mm，厚度范围在6.35～36.5mm之间。美国用于建筑的刨花板数量很大，因此刨花板规格主要是依据建筑规范而确定的，1220mm×2440mm是美国民宅建筑中常用的尺寸；除此之外，还有一些特定用途所需的规格，如供作楼梯踏板的典型商品刨花板幅面尺寸为最大宽度305mm，长度915～4880mm，最小厚度27mm等。

德国商品刨花板的流行幅面尺寸为：配合建筑模数的建筑用刨花板宽×长为1.25m×2.50m及1.875m×5.00m，适合于家具制造用刨花板宽×长为2.0m×5.0m。

3.3.5.2. 用途

(1) 家具 用于家具的刨花板按使用要求分3类：①所用刨花板不强调种种表面精美装饰加工，如家具的背板、顶板、隔板；抽屉的底板、旁板、后板等，一般使用脲醛胶普通刨花板。②所用刨花板要进行表面装饰加工，如贴单板、贴塑料贴面、贴浸胶纸、贴聚氯乙烯薄膜或进行覆涂、印刷、表面轧花等处理。经过表面装饰加工后的刨花板用于板式家具、组合家具、连壁家具等的表面板、旁板、门板、工作面板、抽屉面板以及餐柜和课桌等。作这些用途的刨花板均系对表面质量、密度及厚度偏差有严格要求的脲醛树脂胶刨花板。③所用刨花板要具有高强度、高抗弯蠕变性能，如用作书柜及货架托板。

(2) 地板 对于不同功能的地板使用不同性能的刨花板。①刨花板用作底层地板。直接放置于地板框架或托梁之上的地板，对板材要求具有较高的抗弯、抗冲击载荷性能，以形成具有抗斜剪、抗弯、抗刺穿的坚固地板面。美国规定具有高强度的酚醛树脂胶刨花板，即2-M-3，2-MW，2-MF级刨花板才能用之于底层地板。德国规定做底层地板的刨花板为酚醛树脂胶刨花板，即V100级建筑刨花板；在湿度低，而且气候变化不大的室内底层地板允许使用脲醛胶刨花板，即V20级建筑刨花板。②刨花板用于地板衬板，它铺设在底层地板之上，形成一层平整、光滑、有一定硬度的地板面，以便在上面铺设地毯。在此场合下，一般使用脲醛胶刨花板。③用作地板底板——衬板的复合板。多数是用刨花板与其他板材复合后使用。

(3) 墙板及屋面板 这里所谓墙板是指承重墙的蒙皮材料。虽然现代轻型木架墙体设计的各类墙体压力载荷由龙骨加以支撑，但蒙皮材料需有足够的抗斜剪及抗弯强度，以稳定龙骨，用作墙体及屋面板需要具有抗倾斜性能的高强度酚醛胶刨花板。

(4) 房屋的装修材料 房屋的装修材料包括非高层混凝土结构房屋的室内装修，如墙板、天花板、门板、以及用作非承重的中隔墙的墙板等。在这些方面一般所使用的刨花板多属于脲醛胶刨花板。

其他普遍使用的方面包括楼梯踏板、门芯板、车间轻型钢架结构蒙皮层、体育体操用具、车厢、婴儿车、玩具、乐器、托盘、包装箱等。

## 3.4. 纤维板

### 3.4.1. 概 述

纤维板(fiber board)是由植物纤维相互交织成毡状并以纤维的塑合特性或胶粘剂的作用，在温度和压力的作用下制成的板材。根据用途的要求，可在制造过程中加入适量的防水、防火、防腐等添加剂。

中国的纤维板生产始于1958年。50年代末开始引进设备和技术，到60年代已能援外，80年代则有成套设备出口。1990年中国有纤维板厂(车间)391家，生产能力1682×10³m³；1992年仅全国林产工业行业实际生产的纤维板就达1444×10³m³。

纤维板工业是发展木材综合利用和其他植物纤维有效利用的重要途径。今后要在提高木质纤维板的质量和产量的同时，扩大非木质原料的利用；要发展成型模压、表面挂浆、染色、覆塑、贴面等深度加工；要多生产高强度薄板和中密度厚板。

### 3.4.2. 原 料

纤维板可用各种含有天然纤维素和木质素的木本、竹本和草本植物作原料。各种原料的主要化学成分见表10。

表10 各种原料的主要化学成分，%

| 成分 / 原料 | 全纤维素 | 木素 | 多缩戊糖 | 1%氢氧化钠抽出物 |
|---|---|---|---|---|
| 白桦 | 60 | 21 | 30 | 17 |
| 马尾松 | 62 | 27 | 10 | 11 |
| 蔗渣 | 42 | 19 | 24 | 26 |
| 竹子 | 46 | 31 | 31 | 31 |
| 芦苇 | 44 | 25 | 15 | 31 |
| 棉秆 | 41 | 23 | 14 | 40 |
| 稻草 | 36 | 14 | 20 | 48 |

3.4.2.1. 木质原料 从产品质量和经济效益考虑，用得最多的是木材，并以木材采伐和加工剩余物为主，如小径木、枝桠、梢头、薪炭材、板皮、截头、碎单板和原木芯等。

一般地说，针叶材比阔叶材好，因为针叶材的纤维素和木素的含量较高，纤维的长宽比较大，故纤维的交织性能好，木素的胶着作用强，板子的强度就高；又因针叶材的半纤维素含量较低，所以水溶性物质少，得浆率高，水

质污染较轻，热压过程中亦不易粘板。

树皮亦可利用。木片中带有一定量的树皮能够降低分离纤维所需的动力，也有提高产品耐水性的作用。小径木、梢头、板皮、枝桠的树皮含量不同，一般为 10～30%。带皮原料或劣质材用于干法多层板的中层原料最合适，若用于表层则树皮含量不宜超过 10%。生产质量较高的硬质板，树皮含量不宜超过 15%。

为提高木材利用率，还可在原料中加入 15%的宽锯路木屑或刨花。

中国“三北”防护林体系，目前已有 $2.3\times10^6hm^2$（3500 万亩）的柠条和沙柳等防风固沙、保持水土的良种灌木。柠条必须每隔 4～5 年砍伐一次才能保持其萌发再生的能力。利用柠条等灌木作为纤维板原料，可以生产出合格的纤维板。

3.4.2.2.　非木质原料　大多数农作物茎秆也可用来生产纤维板。农作物茎秆的特点是重量轻、体积大、分布散、运输量大、季节性强。

(1) 竹子　竹子是长江以南分布较广的好原料，生产的硬质纤维板静曲强度可达 30～40MPa，不施胶的板的吸水率即可达到 20～30%。

(2) 甘蔗渣　甘蔗渣比较集中便于利用，但季节性很强。它是生产软质纤维板的好材料，产品有良好的弹性。蔗渣的纤维较长，平均为 1.5～1.7mm，长宽比为 60～80。蔗髓在物理结构上与蔗渣不同，其纤维含量低，呈松软絮状，质轻多孔，这些特点很适用于制作软质纤维板。蔗渣如掺入 30%左右的木材纤维，能改善纤维的刚性和交织性，可生产出与木材纤维板质量相同的产品。

(3) 芦苇　中国芦苇资源十分丰富。芦苇生产的硬质纤维板的静曲强度可达 30MPa 以上。

(4) 棉秆　中国盛产棉花。每产 1t 棉花相应有 3～4t 棉秆。棉秆作为纤维板原料，其品质与阔叶材木质原料相近似。1.5t 棉秆可生产 1t 硬质纤维板。

(5) 稻草和麦秆　稻草和麦秆也可作纤维板原料。但因其纤维素和木质素含量很低，可溶物质含量大，不仅得浆率低，而且严重污染水质，所以经济效益不佳。由于原料较分散，只能在特定地区小规模利用。

### 3.4.3.　生产方法

按纤维板坯成型时物料的载运体和纤维含水量的不同，硬质纤维板的生产工艺有湿法、干法、半干法和湿干法之分。另外还有干法中密度板和软质纤维板的生产工艺。

3.4.3.1.　湿法硬质板　纤维分离后用水稀释，纤维的运送和板坯成型都用水作载体，脱水成型后的板坯含水率在 65～70%的，称为湿法生产工艺。由于水力输送的速度和浓度比气力输送更为均匀和稳定，因而湿法生产的板坯厚度容易控制，结构比较均一。

湿法生产的特点是不用胶粘剂或施加少量（0.8～1.0%）胶粘剂，它依靠纤维原料中的木素、半纤维素等胶粘物质在水的作用下，通过高温高压与纤维粘结塑化而获得一定强度的纤维板。不需施加胶粘剂便可节约化工原料，降低成本，这是湿法生产的主要优点。湿法生产的历史悠久，工艺较为成熟，操作较易掌握。特别是近些年对湿法纤维板生产废水的治理和循环使用系统的研究取得较大进展，给湿法生产的发展带来新的前景。

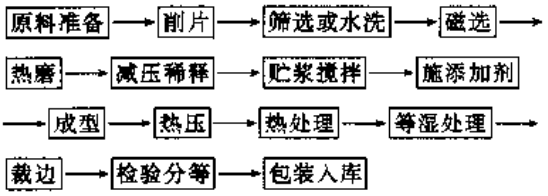
湿法生产也存在一些缺点，如木材在高温作用下产生的可溶物在浆料稀释和成型脱水时会随水流失，使得浆率降低 20%左右；板坯表层至中层存在的含水率梯度会造成产品分层现象，产品愈厚分层愈严重，故不能生产较厚（75mm）的产品；板坯含水率高，热压时干燥阶段长，影响热压机的生产率；湿法生产一般不能生产两面光的板子，带网痕的一面容易吸湿，产生不平衡应力而使板子产生翘曲。不同规模的湿法硬质板生产的技术经济指标见表 11。

**表 11　不同规模的湿法硬质板生产的技术经济指标**

| 指　标　项　目 | 3360t/a | 7000t/a | 8400t/a | 15000t/a | 18000t/a |
|---|---|---|---|---|---|
| 日产量,t/a | 12 | 25 | 30 | 54 | 64 |
| 原材料消耗 | | | | | |
| 木材(实积),Fm/a | 10080 | 21000 | 25200 | 45000 | 54000 |
| 酚醛树脂(100%),t/a | 33.6 | 70 | 84 | 150 | 180 |
| 石蜡,t/a | 37 | 77 | 92 | 165 | 198 |
| 新型乳化剂,t/a | 7 | 14 | 17 | 30 | 36 |
| 新型破乳剂,t/a | 37 | 77 | 92 | 165 | 198 |
| 烧碱(固体),t/a | 1.6 | 3.3 | 3.9 | 7.1 | 8.5 |
| 装机容量,kW | 615 | 1285 | 1350 | 2864 | 2940 |
| 用水量,$m^3/h$ | 34 | 50 | 60 | 80～100 | 100～120 |
| 用蒸汽量,t/h | 3.6 | 5.0 | 7.9 | 10～11.5 | 12 |
| 车间建筑面积,$m^2$ | 2250 | 5800 | 4670 | 5900 | 6000 |
| 劳动生产率,t/人·a | 108.4 | 112.9 | 144.8 | 114.5 | 135.3 |

注：Fm 即实积 $m^3$，下同。

湿法硬质板生产工艺流程如下：



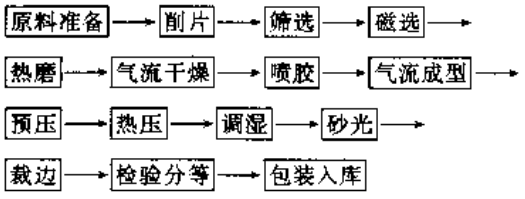

3.4.3.2. 干法硬质板 纤维分离后立即进行气流干燥，纤维的输送和板坯的成型均以空气为载体，成型后的板坯含水率在8～10%的，称为干法生产工艺。

干法生产的特点是气流干燥和气压成型，并需施加3～5%的树脂胶。干法工艺的优点是：由于采用气流成型，可以生产多层结构的板材，表层和芯层可用不同种类的材料；原料不受限制，可以广泛使用各种植物纤维；产品质量好，品种多样化；与湿法比较能节约用水，减少水污染。干法硬质板生产的技术经济指标见表12。

**表12 干法硬质板生产的技术经济指标**

| 指 标 项 目 | 5000t/a |
|---|---|
| 日产量，t/d | 17.8 |
| 原材料消耗 | |
| 木材(实积)，Fm/a | 15000 |
| 酚醛树脂(100%)，t/a | 355 |
| 石蜡，t/a | 75 |
| 新型乳化剂，t/a | 14 |
| 新型破乳剂，t/a | 75 |
| 烧碱(固体)，t/a | 50 |
| 装机容量，kW | 2300 |
| 用水量，$m^3/h$ | 6～8 |
| 用蒸汽量，t/h | 3～4 |
| 车间建筑面积，$m^2$ | 3500 |
| 劳动生产率，t/(人·a) | 78.1 |

干法硬质板生产工艺流程如下：

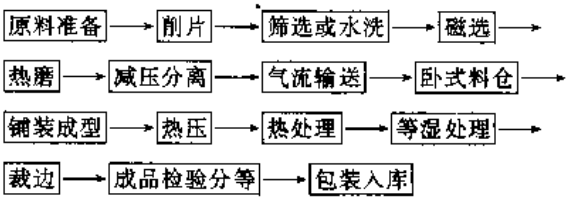



3.4.3.3. 半干法硬质板 纤维分离后不进行干燥，直接用气流成型，板坯含水率在35～40%之间❶，可以不加胶粘剂而热压成板，称为半干法生产工艺。

半干法与湿法、干法工艺相比较，具有下列特点：湿法有污水产生，处理污水代价较大。干法不能利用纤维本身的结合力，需要外加胶合剂，这样不仅增加化工原料消耗，而且合成树脂的挥发物会造成空气污染；干法用气流输送和干燥纤维，小纤维易飞扬而造成空气污染，还有产生火灾的可能。而半干法不用水作载体，成型的纤维不施胶、不干燥，而使用板坯中含有的水分和纤维本身具有的木素、半纤维素等胶粘物质热压成板。因此，半干法生产工艺不存在对水体和空气的污染，并能节省胶料。同时，还由于板坯中含水率低，不存在挤水问题，可用无垫网加压制造两面光的板子，它比湿法生产的一面光板子的变形小。半干法还可采用静电定向成型以提高板子的力学性能。

半干法的主要问题是成型设备复杂，工作的稳定性和可靠性差，因为湿纤维比干纤维容易结团，给铺装匀质板坯带来困难。

其工艺流程如下：




3.4.3.4. 湿干法硬质板 将湿成型的板坯先干燥至含水率8～10%之后再热压成板，称为湿干法生产工艺。这一工艺的其他工序则和湿法工艺相同。

3.4.3.5. 干法中密度板 纤维分离后从磨室体喷入闪急式气流干燥机的干燥管道，并在进入干燥管道之前(在磨室体出口与干燥管道进口之间)喷施石蜡和树脂胶。施胶量为绝干纤维量的10～20%；石蜡用量为绝干纤维量的1～1.2%。气流干燥后纤维的含水率应控制在8～10%。

与干法硬质板生产工艺相似，中密度板生产不仅用气流干燥纤维，纤维的输送和板坯的成型亦以空气为载体，这种板坯成型方式也称气流铺装；但也有用机械抛撒纤维成型板坯的，称为机械铺装。

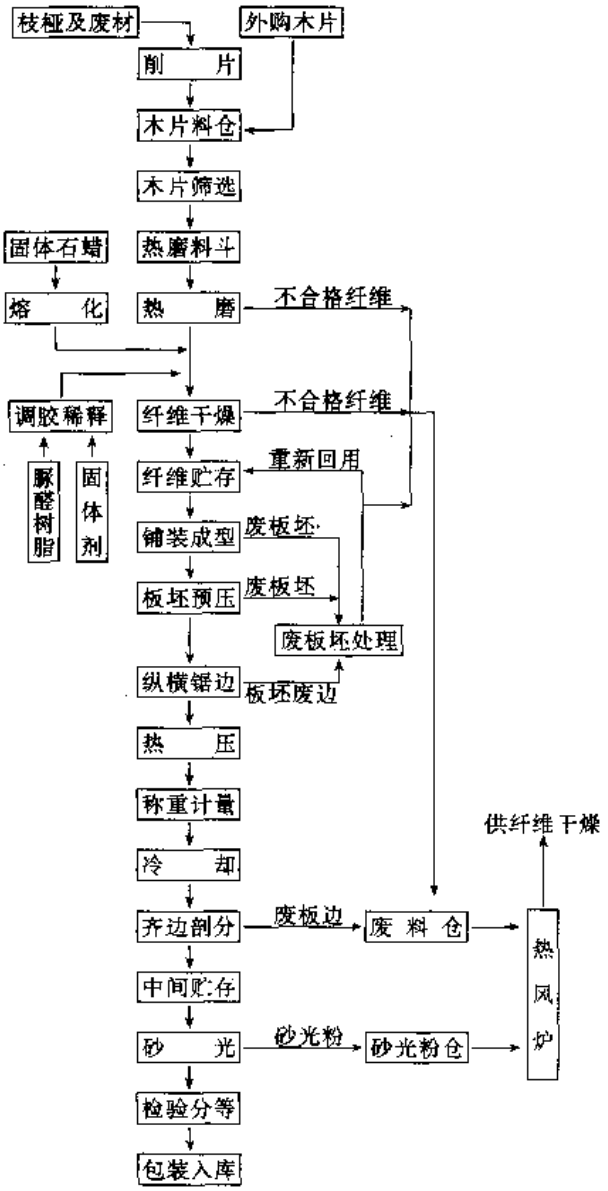
中密度板生产除了采用气流干燥、气流成型和消耗较多树脂胶及电力的特点外，它可以生产厚度达30～40mm的厚板，这种厚板可以作结构材使用。由于中密度板的断面结构基本上是均一的，所以它可以作开槽、打孔、雕刻等加工。除加工性能好以外，中密度板还具有的容重小、强度高、质地均匀、不易变形、表面平整光滑和音响效果好等特点，在建筑装修、车船制造、家具、家电、乐器和工艺品制造等领域均有广泛的应用。不同规模的干法中密度板生产的技术经济指标见表13。

❶ 美国、德国等曾采用将纤维预干至含水率17%左右成型。

表 13　不同规模的干法中密度板生产的技术经济指标

| 指　标　项　目 | $5\times10^3m^3/a$ | $15\times10^3m^3/a$ | $30\times10^3m^3/a$ | $50\times10^3m^3/a$ |
|---|---|---|---|---|
| 日产量,$m^3/d$ | 17.8 | 53.6 | 107 | 178.5 |
| 原材料消耗 | | | | |
| 木材(实积),Fm/a | 10000 | 30000 | 60000 | 100000 |
| 脲醛树脂(100%),t/a | 300～375 | 900～1125 | 1800～2250 | 3000～3750 |
| 石蜡,t/a | 37.5 | 112.5 | 225 | 375 |
| 装机容量,kW | 1560 | 2100 | 3350 | 4970 |
| 用电量,$(kW\cdot h)/m^3$ | 530 | 500 | 450 | 425 |
| 用水量,$m^3/h$ | 6～8 | 4 | 4.5 | 5 |
| 蒸汽量,t/h | 5.5 | 4.5～5.5 | 8.85～11.5 | 9.3 |
| 车间建筑面积,$m^2$ | 4800 | 3740 | 4000 | 7400 |
| 劳动生产率,$m^3/(人\cdot a)$ | 56.8 | 147.0 | 201.3 | 555.6 |

干法中密度板生产工艺流程如下：



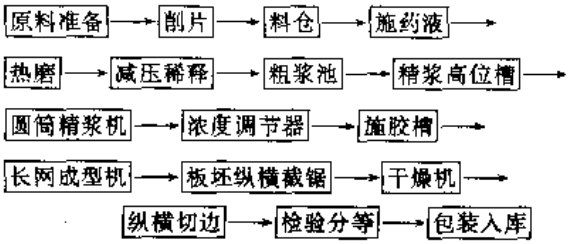

3.4.3.6.　软质纤维板　软质纤维板的生产工艺在备料、制浆、成型各工序与湿法硬质板基本相同。所不同的是，软质板要求纤维充分疏解，分离后的纤维滤水度要求达到 60～80s（D、S 滤水秒），纤维的长宽比以 50∶1 为理想。为达到这些要求，纤维分离前需对原料作软化处理，一般用绝干原料量 10%以下的亚硫酸钠、碳酸钠和氢氧化钠单独或混合使用。药液使用浓度约 3%。热磨后的纤维还要通过多次精磨，以提高其膨润性、柔软性、亲水性和交织性。

成型好的板坯含水率应在 60%左右，它可通过热压机或用网带或辊筒干燥机干燥，使最终含水率在 4～5%，干燥后的板子内部温度高达 100～140℃，需稍加冷却后方可堆存。$10000m^3/a$ 软质纤维板生产的技术经济指标见表 14。

表 14　$10000m^3/a$ 软质纤维板生产的技术经济指标

| 指　标　项　目 | 数　量 | 备　注 |
|---|---|---|
| 日产量,$m^3/d$ | 35.7 | 容重 240～270kg/$m^3$ |
| 原材料消耗 | | |
| 木材(绝干),t/a | 4350 | |
| 酚醛树脂,t/a | 83 | 含固量 45% |
| 硫酸铝,t/a | 297 | |
| 亚硫酸钠,t/a | 204 | 含量 64% |
| 烧碱,t/a | 435 | 浓度 30% |
| 装机容量,kW | 1200 | |
| 用电量,$(kW\cdot h)/m^3$ | 369 | |
| 用蒸汽量,t/h | 3.4 | |
| 用水量,$m^3/h$ | 61 | |
| 车间建筑面积,$m^2$ | 3300 | |

软质纤维板生产工艺流程如下：



3.4.3.7. 各种工艺比较 纤维板的各种生产工艺特点比较见表15。

3.4.3.8. 纤维板的消耗指标 不同品种纤维板的消耗指标比较见表16。

### 3.4.4. 质量指标

国际上各种纤维板的质量指示见表17。中国各种纤维板的质量指标见表18。

### 3.4.5. 用 途

按产品性状的不同，纤维板可分为硬质（包括特硬质）、软质和中密度几大类。湿法可以生产硬质板、软质板和中密度板；干法可生产硬质板和中密度板；半干法和湿干法则主要生产硬质板。不同品种纤维板的用途见表19。

表15 纤维板的各种生产工艺特点比较

| 工艺特性 | 生产方法 | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 湿法 | 干法 | 半干法 | 湿干法 | 中密度 | 软质板 |
| 纤维载运体 | 水 | 空气 | 空气 | 水 | 空气 | 水 |
| 胶合剂 | 不要 | 要 | 不要 | 不要 | 要 | 不要 |
| 板坯成型 | 稳定 | 不稳定 | 较困难 | 稳定 | 稳定 | 稳定 |
| 板面结构 | 一面光 | 两面光 | 两面光 | 两面光 | 两面光 | 一面光 |
| 分层现象 | 严重 | 无 | 有 | 有 | 无 | 有 |
| 污染物 | 废水 | 有害气体粉尘 | 无 | 废水 | 有害气体粉尘 | 废水 |
| 热压机生产率 | 最低 | 较高 | 低 | 高 | 最高 | 较低 |

表16 不同品种纤维板的消耗指标(以每吨纤维板计)

| 品种 | 绝干木材,t | 水,$m^3$ | 电,kW·h | 蒸汽,t | 树脂胶,kg |
|---|---|---|---|---|---|
| 湿法硬质板 | 1.2 | 70～80(可回用30%) | 628 | 5.13 | 0～10 |
| 干法硬质板 | 1.45 | 0.95 | 452 | 5.71 | 20.4 |
| 半干法硬质板 | 1.20 | 5.30 | 597 | 5.30 | 0～10 |
| 干法中密度 | 1.042 | 0.80 | 425 | 1.55 | 80～100 |
| 软质纤维板 | 1.45 | 126 | 1230 | 7.08 | 27.6 |

表17 国际上各种纤维板的质量指标

| 项目 | 软质板 | 中密度板 | 硬质板 | 特硬质板 |
|---|---|---|---|---|
| 容重,$kg/m^3$ | 150～400 | 650～800 | 800～1050 | 1020～1060 |
| 静曲强度,MPa | 1.5～5.5 | 13～30 | 30～55 | 45～70 |
| 吸水率(20℃,水浸24h),% | | 10～30 | 10～30 | 8～20 |
| 厚度,mm | 7～25 | 6～50 | 2.5～6 | 2.5～6 |
| 耗胶量(占绝干纤维重),% | 0 | 8 | 0～1 | 1～2 |

表18 中国各种纤维板的质量指标

| 项目 | 软质板 一等 | 软质板 二等 | 硬质板 一等 | 硬质板 二等 | 硬质板 三等 | 特硬质纤维板 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 容重,$kg/m^3$ | 300 | 300 | ≥900 | ≥800 | ≥800 | ≥1000 |
| 静曲强度,MPa | >2 | 1.8～2.0 | ≥40 | ≥30 | 20 | 50 |
| 吸水率(20±2℃,水浸24h)①,% | ≤300 | ≥300 | ≤20 | ≤30 | ≤35 | ≤15 |
| 厚度,mm | 13,19 | 13,19 | 3～5 | 3～5 | 3～5 | 3～5 |
| 耗胶量(占绝干纤维重),% | 0 | 0 | 0～1 | 0～1 | 0～1 | 1～2 |
| 含水率,% | ≤12 | ≤12 | 5～10 | 5～10 | 5～10 | 4～8 |
| 厚度膨胀率,% | ≤10 | | | | | |
| 导热系数,kcal/(m·h·℃)② | 0.035～0.045 | 0.035～0.045 | | | | |

① 软质板吸水率测定条件为：20±1℃，水浸2h。② 1kcal=4.1868kJ。

表 19　不同品种纤维板的用途

| 品　种 | 厚　度 mm | 容　重 kg/m³ | 静曲强度 MPa | 吸水率 (20±2℃,24h),% | 主要用途 |
|---|---|---|---|---|---|
| 硬质板 | | | | | |
| 湿法硬质板 | | 800～1000 (GB 1923—80) | 20～50 (GB 1923—80) | | |
| 干法硬质板 | | 800～1055 (国际一般) | 30～55 (国际一般) | 35～15 | 建筑、车辆、船舶、家具及包装箱 |
| 半干法硬质板 | | 1020～1060 (国际特种) | 45～70 (国际特种) | | |
| 干法中密度板 | 5～40 | 500～800 (U.S.A.) | ≥34 (U.S.A.) | 7 | 建筑、车船、家具、家电、乐器、工艺品 |
| 软质纤维板 | 13,19 | 400 以下 | 2.0～2.5 | ≤300① | 建筑内装修、吸音、保温 |

① 软质板吸水率测定条件为:20±1℃,水浸 2h。

## 4. 结构板产品

### 4.1. 概　述

结构板产品 (structural panel products) 是指主要用于建筑构件及其他结构工程材料的木基人造板材。由于结构板产品作为结构件使用时，一方面受到一定的外力作用,另一方面受周围环境的作用,为保证结构的安全和耐久性，因此要求其具有足够的强度、刚度、耐冲击、抗震动、耐水、耐气候变化等性能。其产品主要包括：结构级酚醛胶合板 (structural plywood)，大片刨花板 (flakeboard)，华夫刨花板 (waferboard)，定向刨花板，结构级酚醛普通刨花板 (stractural particleboard)，复合板 (composite，comply) 等。

结构板各产品在人造板大家族中均有归属。自 70 年代以来，国际上用于工程材料的一些木质材料板种越来越显示出它们的重要地位，而且发展迅速。

结构板产品和普通的木基人造板在木质原料和化工原料使用方面明显不同。结构板产品主要使用小径材、速生树材、森林间伐材等，而不使用木材加工剩余物，因为这些木质原料可以加工成较大尺寸的工程刨花，减少木材纤维的破坏,使分离的木质单元具有更高的强度,因此形成的板材具有很好的力学性能。结构板产品一般采用耐水胶种,如酚醛树脂等。产品能用于室内和室外气候变化较大的环境中，如墙板、门板、地板、屋面板等。结构板产品的另一特点是对于表面的装饰性能要求不高，甚至允许有节疤和粗糙表面的存在。

### 4.2. 性　能

#### 4.2.1. 结构板产品和普通刨花板性能对比

结构板系作为承重结构材料使用，因此首先要求具有突出的力学性能。不同品种,不同用途对各性能指标要求不同。表 20 是结构板产品和普通刨花板的主要性能对比。

表 20　结构板产品和普通刨花板性能对比

| 性　能 | 板材名称 | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 单层定向板 | 三层定向板 | 华夫板 | 针叶树材结构胶合板 | 普通刨花板 |
| 厚度，mm | 16 | 16 | 12 | 12 | 16 |
| 密度，kg/m³ | 650 | 650 | 685 | 500 | 670 |
| 静曲强度，MPa | | | | | |
| 纵向 | 50 | 45 | 27 | 50 | 18 |
| 横向 | 18 | 25 | 25 | 15 | 18 |
| 弹性模量，MPa | | | | | |
| 纵向 | 6000～7000 | 6000～6500 | 3300 | 7500 | 2500～3000 |
| 横向 | 2500～3000 | 3000～3500 | 3500 | 1200 | 2500～3000 |
| 平面抗拉强度，MPa | 0.7 | 0.7 | 0.5 | 0.85 | 0.35 |
| 线性膨胀率,% | | | | | |
| 纵向 | 0.08～0.1 | 0.1～0.12 | 0.16 | 0.06 | 0.35 |
| 横向 | 0.15～0.2 | 0.15 | 0.16 | 0.12 | 0.35 |

### 4.2.2. 许用应力

结构板产品主要用于承重的结构材料，强度安全是结构板科学应用的重要环节。木基结构板产品是由木材和胶粘剂组合而成。木材是由高聚物分子组成，属于粘弹性材料。它在长期载荷下会不断发生变形，即所谓“蠕变”。在设计结构板产品构件时，必须考虑长期载荷下的蠕变问题。胶合剂对结构板产品性能有决定作用。有的胶种（如脲醛树脂）在水分存在的情况下，由于光和热的作用会发生水解，从而使产品的强度迅速下降，即所谓“老化”。不同胶种具有不同的耐老化性能。因此当结构板材用于承重的建筑构件和室外用构件时，必须考虑胶的老化性能。

许用应力是结构板材、构件设计中与强度安全密切相关的技术指标。它的意义是某种木质材料所能承受的最大载荷。其确定方法是：先在实验室内按有关“标准”规定，对某种材料进行小样测试，然后再根据实际应用时可能出现的种种与小样测试条件不同之处，加以考虑分析，定出多项系数，对小样测试结果所得出的强度指标加以修正。修正后的指标可认为是设计中可采用的，具有安全、可靠的强度和模量指标。所以许用应力是某种材料在实际使用中可容许承受最大载荷所产生的应力。表21是德国建筑用平压法刨花板的质量指标，表22是德国刨花板用于屋面板时的设计计算参数值。从表中可以看出，当刨花板用于建筑构件时，强度安全设计必须采用比产品质量标准所规定的力学指标值低得多的许用应力值。

结构板许用应力的确定原则和木材许用应力确定原则基本相同。要考虑载荷变异、强度变异、含水率、应力集中和长期载荷等对结构板材的性能影响，并根据经验和统计方法确定各系数值，从而得出板材的许用应力。

**表21 德国DIN 68763建筑用平压法刨花板的质量指标**

| 性能 | 静曲强度 $\sigma$ MPa | | 平面抗拉强度 $Z$ MPa | | 吸水厚度膨胀率(24h) % | | 含水率 % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 板型 | V20 | V100 V100G | V20 | V100 V100G | V20 | V100 V100G | V20 V100 V100G |
| 厚度范围，mm： | | | | | | | |
| ＜13 | 18 | 19 | 0.4 | | | | |
| ＞13≤20 | 16 | 18 | 0.35 | 0.15 | | | |
| ＞20≤25 | 14 | 15 | 0.3 | | | | |
| ＞25≤32 | 12 | 12 | 0.24 | | 16 | 12 | 9±4 |
| ＞32≤40 | 10 | 10 | 0.2 | 0.1 | | | |
| ＞40≤50 | 8 | 8 | 0.2 | 0.07 | | | |

**表22 德国DIN 68761刨花板用于屋面板时的设计计算参数值**

| 板型板厚 mm | 弯曲许用应力 $\sigma$ kp/cm² | 垂直于板面许用压应力 $Z$ kp/cm² | 弹性模量 $E$ kp/cm² | 剪切模量 $G$ kp/cm² |
|---|---|---|---|---|
| ≤13 | 40 | | 32000 | |
| ＞13≤20 | 36 | | 28000 | |
| ＞20≤25 | 30 | 5 | 24000 | 4000 |
| ＞25≤32 | 24 | | 20000 | |
| ＞32≤40 | 20 | | 16000 | |
| ＞40≤50 | 16 | | 12000 | |
| ＞50≤63 | 14 | | 10000 | |

注：1kp/cm²＝98.0665kPa。

## 4.3. 定向刨花板

定向刨花板是将木材原料分离成长60～100mm，宽5～12mm，厚0.4～0.8mm的长型大刨花，通过机械或静电的方法将刨花按一定的方向排列成型、热压。如用三张薄型定向刨花板相互垂直交叉合成，其性能接近于胶合板。研究结果表明：酚醛胶定向刨花板的性能与针叶树材酚醛结构胶合板的性能基本相同，完全可以代替后者用于建筑构件或外用构件；脲醛胶定向刨花板的性能和7层山毛榉胶合板或细木工板不相上下，可以用于室内设施，如承受较大载荷的书架、柜隔板、地板、楼梯板、屋顶构件等，也可用于车篷、容器、水泥模板等。

根据木材纤维单向排列而导致顺纹和横纹方向物理力学性能差异很大的原理，人们通过强制手段把长条状刨花朝着同一个方向排列，可以在不改变其他性能的前提下，使刨花板在定向方向的静曲强度和弹性模量显著提高。定向刨花板和普通刨花板相比，具有容重轻、耗胶少、强度高、刚性好的优点，该板可以在有承载要求的地方代替木材使用。

定向刨花板定向方向的比强度和比模量要比普通刨花板高得多。例如密度0.65g/cm³，厚度为12mm的酚醛胶三层定向刨花板静曲强度：纵向43.0MPa，横向17.3MPa；平面抗拉强度0.54MPa；线性膨胀率：纵向0.08%，横向0.14%。定向刨花板纵横两个方向的静曲强度和弹性模量可以根据实际使用的要求人为地进行设计的调整。其主要措施是改变定向角。定向刨花板的这一特点使木基复合材料的使用趋于更加经济和合理。实际上，在许多应用场所，板材的受力在各个方向上是不等的，若板材的各个方向强度相同，势必导致不是某个方向的强度不足，就是某个方向的强度过剩。定向刨花板的出现避免了这一问题，使材料使用更加合理。

定向刨花板的用途可以划分为4个方面：①用于建

筑，如作工字梁的腹板、活动房用板、外墙板、屋顶板、门窗板、室内隔墙板、水泥模板等；②用于车船制造、如列车车厢侧面板、坐椅板、汽车车厢地板、卡车车厢板，船舶隔仓板，船舶卧室用板等；③用于家具，如橱柜侧板、承重隔板、桌椅面板、床板等；④用于其他方面，如模板、集装箱板。此外，2～6mm 厚的薄型定向刨花板可以作为胶合板的芯板。

### 4.4. 华夫刨花板

华夫刨花板简称华夫板，是将一定径级的原木特制成长、宽基本相等（70～90mm，甚至更大或宽度为 20～70mm）的大片刨花，用酚醛树脂粘接而成的结构板材。这种板材的性能很好，而且不经装饰，表面也显得十分美观。

华夫板在开始主要是生产厚度为 6～7mm 的薄板。当时主要用于城市建筑中的仓库、粮仓、工作间的内外衬板。后来逐渐发现华夫板用于室外相当理想。在加拿大华夫板的价格比相同厚度的外用结构胶合板低 15%。外用胶合板在使用时必须覆以涂料，以防日晒雨淋及风蚀，并以此掩盖表板的种种缺陷。而华夫板的外貌很像无数块补钉彼此重叠，又由于木材纹理方向的不同，反光效果各异，所显示出的几何图形颇受人们的欢迎。更重要的是它在使用中不需涂料，裸露使用时，随着时间的推移，木纹变粗而且厚度变得不很整齐，然而奇怪的是，这种变化反而使刨花形象更加突出，并不使人反感。

华夫板和定向刨花板一样，它们的发展完全是由于能够代替针叶材胶合板用于建筑的结果。制造华夫板要求木材原料规格较大。一般使用长 2～20m，平均直径约 20cm 的杨木作原料。这和普通刨花板的原料相比成本要高得多，但用它代替针叶树材室外用胶合板则仍然很经济。

华夫板工业产生地——美国和加拿大，很长时间以来生产华夫板所用胶料为粉状酚醛树脂胶。用量 2.0～3.5%，由于华夫板的刨花尺寸较大，为防上刨花的宽度再碎，施胶采用鼓式拌胶机及粉状胶粘剂，而不采用喷胶，淋胶等普通刨花板的施胶方法。80 年代初以来，对华夫板的生产工艺有很多改进，也使用液体胶粘剂的施胶方法。

华夫板也可以定向，定向刨花板的刨花逐渐变宽而向华夫板刨花发展。

## 5. 木基层压复合材料

### 5.1. 概　述

木基层压复合材料（wood-based laminated composites）在一些文献中泛指木基复合材料（wood-based composites），有的则称为木材胶合构件（glued structura members）。它是由较小的木质单元，如单板、小规格锯材、板条等，在胶粘剂的粘接下，使这些较小的木质单元纹理相互平行层压复合而成的结构件。木质单元的厚度、数量、尺寸、形状在不同层压复合材料品种中变化很大，木基层压复合材料的性质和实体木材十分接近，但是强度、质量及规格要比实体木材优越。小材、次材可以通过层压复合的方式转变为较大规格的结构件，如梁、柱等。实体木材，特别是较大规格的木材弯曲很困难，但通过层压复合的方式可以很容易地生产各种弯曲构件。其产品主要包括层积木（glued-laminated timber glulam），单板层积材（laminated veneer lumber，LVL），浸胶单板层积材（impreg），木质层积塑料（compreg）等。

木基层压复合材料和锯材相比具有很多优点：可由标准商品锯材或商品单板制成很大尺寸的构件；可以有效避免锯材的开裂及其他干燥缺陷，这是因为层压复合前对其组成单元预先干燥的缘故；可以根据不同的使用要求，设计不同规格、形状及强度的构件；可以由小材、次材生产具有较高强度的层压复合构件以代替优质木材，实现小材变大材，短材变长材，劣材变优材的科学利用木材的目的。

由于层压复合材料需对较小木质单元进行各种加工处理，因而它的成本比实体木材要高。为提高木材的性能，扩大木材的用途，解决大径级优质木材不断减少的状况，层压复合材料工业将得到不断的发展。

### 5.2. 层积木

层积木是由三块或三块以上的锯材以近似于木纹平行方向胶合在一起的材料。锯材厚度一般不超过 50mm，它经胶压后，一般生产结构件坯料，不成板状。

层积木在国际上是一种很重要的产品。它的特点是可以制成跨度极大的直梁或拱梁。早在 1893 年瑞士首次用层积木制做礼堂的拱梁，当时使用的是酪素胶。第二次世界大战时由于合成树脂的广泛应用，层积木的应用范围便大大扩展，发展到用于桥梁，车篷及海上设施等。目前制造层积木主要采用具有较高抗潮湿能力的酚醛或间苯二酚树脂。

现代层积木用于拱梁的跨度超过 90m，直梁的跨度超过 30m，最大跨度甚至达到 39.6m。不过用于跨度为 9～24m 的梁最为经济。中国 1989 年为北京亚运村工程设计制造的层积木梁，长 30m，高 2m，系由苯酚-间苯二酚甲醛胶粘剂粘接花旗松锯材而成。

各种不同要求的层积木结构件，对锯材的质量、接长的接口形式和质量有严格要求。

生产层积木的所有锯材要求具有相同的含水率；收缩膨胀相同或相似的树种；纹理接近（径切板或弦切板）。否则层积木在环境湿度变化的场合使用时，由于胀缩不均，在构件中将产生较大的内应力，这对结构件极为

不利。

层积木用于桥梁或类似的结构时，常进行防腐处理。其处理方法有2种：①对胶压后的层积木用防腐剂浸渍或涂布处理，这样处理的层积木用于桥梁结构件有明显优点。②先对锯材进行防腐处理，然后胶压。但是并非所有处理后的锯材都能很好地胶合，因此需要选择合适的防腐剂和胶粘剂。

不同用途的层积木对锯材的要求也不同。如用于造船时，则选用在湿度较大的环境中具有良好耐久性和稳定性的锯材，有的场合，对锯材的力学性能要求很严格。

层积木的胶接质量是生产层积木首要考虑因素之一。合适的胶粘剂可以生产具有和实体木材同等强度和耐久性的层积木。

短材接长的接口形式有搭接、斜接和指接3种。接口的形式对胶接强度有很大影响，一般是斜接强度最高，搭接强度最低，指接介于两者之间。斜接和指接都具有足够的接口强度，可满足结构层积木的使用要求。

接口胶接强度占实体木材强度的百分数表示胶接效率。胶接效率越高，胶接强度也越高。斜接接口斜面越平胶接效率越高。指接的胶接效率取决于接口的形式、排列及生产工艺。一般指接齿面越平，端部越尖，胶合效率越高。层积木在使用中由于受力不同，斜接接口斜面坡度不同，一般受压构件或者受弯构件的内面斜面坡度为1∶5，受拉构件或者受弯构件的外面斜面坡度为1∶10。此外，不同气候条件的构件，其斜面坡度也不同。

层积木使用跨度应根据胶接质量和应力大小而定。它可以承受弯曲应力、轴向应力以及两种应力的共同作用。设计所采用的许用应力需根据锯材树种、节子的多少和大小、锯材纹理、端接效率等因素而确定。除此之外，对于特殊的情况还要进一步修正许用应力，如层积木使用时的含水率一般为12%，最大不超过16%。当使用时由于环境潮湿，其含水率将超过16%时，还要对许用应力乘以小于1的系数加以修正；当层积木系由经过防火剂浸渍处理过的锯材制成时，则其许用应力还应减小10%。

## 5.3. 单板层积材

单板层积材（laminated veneer lumber，LVL）是由多层单板按木纹平行方向胶合而成的任意长度和宽度的木质材料。

此种材料在欧洲作为流行商品已有很长的历史，品种较多。在美国和日本，70年代以后才被人们所重视。将单板用胶粘剂胶合制成板材或方材，其成本显然要提高很多，但是木材通过这种方法加工后，其天然缺陷及生物变异因素等，可以均匀分散，使材料趋于均匀，从而最低极限强度提高，刚度均匀，有利于制造承重构件。所以人们仍然重视这项产品的发展。

单板层积材的单板厚度范围很大，德国为0.25～1.5mm之间，美国为2.5～3.2mm。由于单板层积材多用于结构材，故所采用的胶种以酚醛树脂为多数。单板是以木纹方向彼此平行排列而组坯。德国规定纤维角度彼此之间不超过15°。德国的单板层积材的层数一般为30层，通常每隔5～10层放一层横向单板。

由于单板层积材既有很高的抗拉强度，又有很好的抗弯性能，故其产品多用于车篷、架子支撑材、木结构梁等，并均已证明是一种很合适的材料。

浸胶单板层积材是由单板经过酚醛树脂浸渍之后层积而成的一种木质塑料材料。它与单板层积材不同的是单板在层积前要用水溶性酚醛树脂胶进行浸渍处理，吸收量为绝干单板重量的25～30%，使木质细胞内填充了热固性树脂胶，将浸渍处理及干燥好的单板经过组坯热压之后，单板层积材定形，而同时填充在细胞内的树脂也已经固化，从而大大改善了木材的性能。

浸胶单板层积材可认为是一种改性木材，即用合成树脂对木材加以改性。如果用实体木材直接浸渍于酚醛树脂，较难吸收，而且干燥时容易使木材开裂，而改用单板进行即可以达到改性的目的。与正常的实体木材相比，浸胶单板层积材的性能变化为：密度高15～20%，平衡膨胀和收缩只是正常木材的$^1/_4$～$^1/_3$，经压缩后无回弹，消除了表面开裂的缺点，降低了木纹粗糙程度，表面外观与正常木材相似，抗腐朽、抗白蚁、抗酸性能明显改善，抗燃、抗碱性能与正常木材相同，抗热能力大大提高，导电性能在相对湿度30%时只有正常木材的1/10，在相对湿度90%时，为正常木材的1/1000。

浸胶单板层积材的主要用途是作为制造金属模具用的木模。因为它的尺寸稳定性好，可以在制模全过程中在模具所允许的尺寸误差范围内严格地保持其原来的尺寸和形状。如果用正常的实木制造这类木模，则不论用何种树种的木材，在金属模具制造过程中不可避免地会产生某些不允许的尺寸变化及扭曲。浸胶单板层积材也用于加有树脂胶的砂型木模，它在受热到足以使树脂胶固化的200℃时仍可保持其稳定性。用浸胶单板层积材制造木模，由于它含有大量的酚醛树脂胶，切割工具易于磨损，但其切割性能仍较为良好。

## 5.4. 木质层积塑料

木质层积塑料（compreg）是由单板经过酚醛树脂浸渍之后（不作干燥）层压而成。根据使用要求不同，以压力控制产品的密度。一些国家对该产品所规定的或流行的密度范围是：中国为1.2～1.35g/cm³；前苏联为1.2～1.3g/cm³；美国为1.1～1.4g/cm³；德国为低密度1.1～1.2g/cm³，中密度1.2～1.3g/cm³，高密度1.3～1.6g/cm³。在制造过程中，由于树脂胶具有塑化剂的作用，在不是非常高的压力下，如在7MPa压力条件下就能生产

出密度为 1.35g/cm³ 的木质层积塑料。它与浸胶单板层积材相比其优点在于它的光泽的表面能用细砂纸磨砂及抛光方法获得。木质层积塑料的热膨胀系数较高。

通常制造木质层积塑料模压制品的方法是：单板在浸胶层积后先在 95～115℃温度条件下预热，使木材可塑性增加而便于压缩，然后在冷压机中进行预压到所要求的厚度，此时胶料也达到了部分固化，板坯即具有了一定的强度。将此板坯切割成所需要的形状后再送入对开模中热压。用这种模塑方法可以制造多种产品，如金属部件与木质层积塑料的复合，把刀具直接压制于木质层积塑料刀把中，将木质层积塑料直接压制于木圆柱缸体外作为箍圈，小型飞机螺旋桨以及多种异形物体。

由于木质层积塑料若干特殊的优良性能，如表面坚固光滑、高电绝缘性能、高强度、高耐磨性能、很好的稳定性等，其产品常被用于一般的金属或木材难以适应的场合，成熟的用途有：无声齿轮、滑轮、水库闸门滑道、线轴、刀把、冲模、焊接件夹具、投梭棒、挡梭板、船舶尾轴、电绝缘材料、水润滑轴瓦、风扇叶片等。不同用途的木质层积塑料的各项性能指标的要求也不同。中国的成熟产品——用于船舶尾轴承及纺织工业中投梭棒的桦木旋切单板木质层积塑料的实测性能指标范围为：密度 1.27～1.35g/cm³；含水率 5～11%；顺纹抗拉强度 210～283MPa；顺纹抗压强度 144～163MPa；静曲强度 261～284MPa；冲击韧性 73～93kJ/m²；胶层剪切强度 12～25MPa；24h 吸水率 2～2.3%；端面布氏硬度 235～240MPa；极限吸水率 12%；体积极限膨胀率 15%。

## 基本参考文献


1. F. F. P 科尔曼等著，杨秉国译，《木材学与木材工艺学原理·人造板》，中国林业出版社，北京，1984 年。
2. Forest Products Laboratory, Forest Service, U. S. Department of Agriculture, "Wood Handbook: Wood as Engineering Material", U. S. Government Printing Office, 1974.
3. Maloney, T. M., "Modern Particleboard and Dryprocess Fiberboard Manufacting", Miller Freeman Publication, USA, 1973.
4. 蒋维祖、施志高编，《纤维板生产实践》，中国林业出版社，北京，1989 年。
5. 刘天福、赵华会主编，《农产品加工技术经济手册》，上海科学技术文献出版社，上海，1988 年。
6. 江西省木材工业研究所编，《人造板生产手册》，农业出版社，北京，1977 年。
7. 中国林业年鉴编辑委员会编，《中国林业年鉴·1992 年》，中国林业出版社，北京，1993 年。


mujiang

## 木　浆　Wood Pulp

见纸浆。

muzhisu

# 木质素 Lignin

章 杰 轻工业科学技术发展基金会


1. **概述** …… 43
2. **主要来源** …… 44
3. **化学结构及组成** …… 45
3.1. 木质素的生物合成 …… 45
3.2. 木质素的结构模型 …… 45
3.3. 木质素的组成 …… 47
4. **物理和化学性质** …… 47
4.1. 物理性质 …… 47
4.2. 化学性质 …… 47
4.2.1. 硫酸盐法制浆的反应 …… 48
4.2.2. 亚硫酸盐法制浆的反应 …… 48
4.2.3. 黄化反应 …… 48
4.2.4. 生物学反应 …… 48
4.2.5. 漂白反应 …… 48
5. **分析方法** …… 49
5.1. 定性显色反应 …… 49
5.1.1. 均苯三酚-盐酸反应 …… 49
5.1.2. Mäule反应 …… 49
5.2. 定量分析 …… 49
5.2.1. Klason木质素定量分析法 …… 49
5.2.2. 其他方法 …… 49
6. **工业木质素** …… 49
6.1. 木质素磺酸盐 …… 49
6.2. 硫酸盐木质素 …… 50
6.3. 水解木质素 …… 51
6.4. Alcell木质素 …… 51
7. **毒性** …… 51
8. **经济概况** …… 51
9. **用途** …… 52
**参考文献** …… 52


## 1. 概 述

木质素又称木质或木素，存在于植物木质化组织之中，是由苯丙烷结构单元构成的具有三维空间结构的天然高分子聚合物。

木质素的研究可以追溯到19世纪30年代，但正规的化学研究始于1930年以后，至今只有60多年的历史[1]。

19世纪初，Gay-Lussal通过研究不同树种的木材元素组成，提出了木材是由一种称为“木材质”的均一物质组成的观点。其后法国化学家和植物学家Payen用实验否定了上述观点，证明了木材是由纤维素和另一种物质构成的，他把这种非纤维素物质称为“被复物质”，提示了木质素存在的可能。1857年Schulze将“被复物质”称为木质素（lignin），lignin是由拉丁语lignum衍生而来的。1874年亚硫酸盐法制浆工业化使木质素的研究进入新阶段。从1893年开始，瑞典著名科学家Klass致力于木质素的化学研究40余年，他首次提出的木质素化学结构的松柏醇学说已成为木质素化学的基础，他发明的木材中木质素的Klass定量分析方法一直沿用至今。1940年开始的木质素氢解研究逐渐确立了木质素是由苯丙烷结构单元构成的观点。Freudenbery通过木质素生物合成的研究，于1952年提出了酶脱氢聚合学说，解决了Klass松柏醇学说中的苯丙烷结构单元是如何构成木质素聚合物的问题，并于1964年提出了针叶材木质素的第一个化学结构模型图，虽然这仅仅是一个雏型模型图，但它包括了所有植物木质素结构模型的许多共同点，至今大多数的有关研究结果都没有从根本上突破模型图的总体范围。

木质素不存在于植物的新生组织之中，它是随着植物组织的木化而产生的，明显地具有二次代谢产物的特征，与植物中的各种碳水化合物紧密地结合在一起。木质素化学结构中含有的活性基团使木质素的分离过程易发生自身缩合等化学反应，所以到目前为止还不能成功地

从植物中分离出未发生任何变化的木质素试样。木质素生物合成的无规则过程又使得各种植物以及同种植物的不同部位中的木质素的化学组成及各组分的含量均不完全相同。各种文献提出了许多木质素结构模型，但它们只代表木质素的大致"平均"结构。模型图的建立和证明缓慢地推动木质素化学的研究，它的应用研究也缓慢地进展。

综上所述，木质素不代表单一物质，它是代表植物中具有某些共同特征性质的一群物质[2]。有关木质素结构单元或相关化合物的位次排列如图1所示。

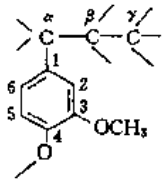



图1 木质素结构单元的位次排列

木质素执行植物生长所必需的功能：在木质化细胞间起粘结剂作用；赋予植物细胞以刚性，使植物能抵抗冲击、压缩和弯曲；使植物内部能正常输送水分、营养液和代谢物，并能有效地阻隔微生物对植物细胞壁的攻击。

## 2. 主要来源

木质素作为最丰富的可再生有机物，资源仅次于纤维素，居第二位。树木和草类植物含有大量的木质素。通常，针叶材的木质素含量约为28%，阔叶材约为24%，草类植物约为20%。表1列出了北美某些木材中木质素的含量。

表1 北美某些木材中木质素的含量[3]

| 木材名称 | 木质素含量 % | 木材名称 | 木质素含量 % |
|---|---|---|---|
| 针叶材 | | 阔叶材 | |
| 花旗松 | 27.2 | 山毛榉 | 21.0 |
| 大冷杉 | 29.3 | 颤杨 | 19.3 |
| 恩氏云杉 | 26.3 | 白桦 | 20.3 |
| 斑克松 | 26.7 | 加拿大黄桦 | 22.7 |
| 湿地松 | 28.0 | 山地枫 | 24.3 |
| 加州铁杉 | 27.0 | 红花槭 | 22.8 |

与正常条件下生长的同一树种比较，在压应力条件下生长的树木中，木质素的含量较高，而在拉应力条件下生长的树木中，木质素的含量较低。在相同的树高部分作比较，早材和晚材之间，心材和边材之间的木质素含量亦不同。表2给出了在不同条件下生长的木材以及非木植物中木质素的含量。

表2 在不同条件下生长的木材以及非木植物中木质素的含量[4~6]

| 名 称 | 木质素含量，% | 名 称 | 木质素含量，% |
|---|---|---|---|
| 云杉 | | 稻壳 | 40.0 |
| 正常生长的 | 26.0 | 花生壳 | 28.0 |
| 压力下生长的 | 38.0 | 大麦秆 | 16~22 |
| 桉木 | | 蔗渣 | 20.3 |
| 正常生长的 | 22.0 | 椰子壳 | 31.9 |
| 拉应力下生长的 | 16.0 | 燕麦秆 | 14~22 |
| 火炬松 | | 车轴草 | 4.8 |
| 早边材 | 28.1 | 干牧草 | 7.3 |
| 晚边材 | 26.8 | 紫苜蓿 | 23.0 |
| 早心材 | 26.8 | 石松 | 37.0 |
| 晚心材 | 24.2 | 泥炭苔 | 4.5 |
| 黑云杉树皮 | | 亚麻秆 | 21.8 |
| 外层 | 33.9 | 竹子 | 29~35 |
| 内层 | 6.6 | 松树针叶 | 23.9 |
| 黑云杉新生层 | 1.8 | 小麦秆 | 13.9 |
| 黄麻 | 14.2 | 玉米芯 | 13.4 |
| 黄麻秆 | 19.6 | | |

实验室中将木质素从植物中分离出来的方法有两类[7]。第一类方法是溶解碳水化合物，得到木质素残渣。在大多数情况下使用无机强酸水解掉植物中的碳水化合物。随着所用试剂和分离方法的不同，得到不同的分离木质素。用这类方法得到的分离木质素有硫酸木质素(Klass木质素)、盐酸木质素(Willstäffer木质素)、高碘酸木质素(Purves木质素)、巯基乙酸木质素和铜铵木质素等。第二类方法是用溶剂溶解植物中的木质素，留下碳水化合物，然后将含木质素的溶剂分离出来，蒸发或分级沉淀后便得到这类分离木质素。随着所用溶剂和分离方法的不同，所得的分离木质素亦不同。这类分离木质素有磨木木质素(MWL或Björkman木质素)、Brauns天然木质素、有机溶剂木质素和二噁烷木质素等。

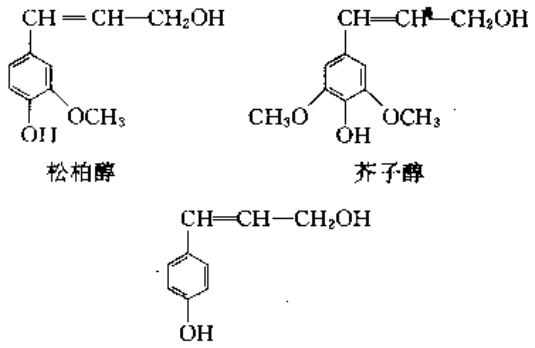
上述两类木质素主要用于研究植物中木质素的化学结构和化学性质。其中属第二类方法的磨木木质素被认为是最接近天然状态的木质素，它是在室温下用不引起润胀作用的中性溶剂(如含水的二噁烷)作介质，仔细地研磨木粉，通过溶剂抽提而获得的高收率分离木质素，目前研究木质素的化学结构多使用这种木质素。

制浆造纸工业的蒸煮废液是木质素产品的主要来源。废液经物理和化学处理后可得到两种工业分离木质素产品：木质素磺酸盐和硫酸盐木质素。木材水解工业的残渣是木质素产品的另一来源，得到的木质素产品称为水解木质素。根据1978年美国各种纸浆的产量推算，其

对应可获得的硫酸盐木质素和木质素磺酸盐的数量分别应为 15.5 和 1.6Mt。但各种木质素产品的真正销售量远远低于上述数量。

## 3. 化学结构及组成[8]

木质素的化学结构很复杂。许多研究结果认为，构成木质素大分子的结构单元只有 3 种，其在生物合成时以 3 种木质素母体的形式出现，如下所示：

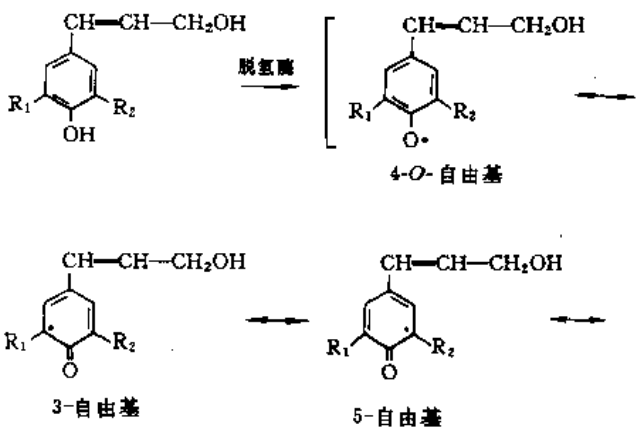


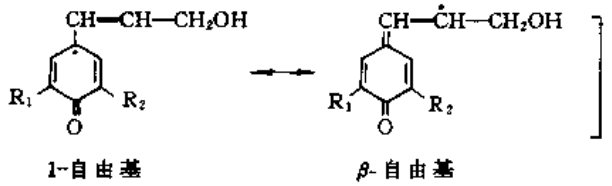

木质素母体

### 3.1. 木质素的生物合成

木质素的生物合成分两步进行：①木质素母体松柏醇、芥子醇及对香豆醇的生物合成；②在过氧化酶（脱氢酶）的作用下，木质素母体脱氢聚合，逐步生成二聚体、三聚体，直至形成木质素大分子。

植物中的二氧化碳和水经过光合作用生成葡萄糖，葡萄糖在不同种类的酶作用下，经过莽草酸、苯丙氨酸和肉桂酸等途径生成木质素母体。木质素母体在过氧化物酶（脱氢酶）的作用下，首先脱去酚羟基上的氢，形成苯氧自由基（4-*O*-自由基）。由于共轭体系的作用，形成的自由基可以共振转移到不同位置，所以每一种木质素母体可以产生 5 种不同的自由基，见下式：




式中 $R_1$、$R_2$ 为 H 或 $OCH_3$。

上述每两个自由基在电子云密度最大的位置相互偶合形成一个二聚体。4-*O*-自由基电子云密度最大，最易偶合。3-和 5-自由基上如果接有甲氧基，则由于空间位阻的缘故，基本上不参加偶合。二聚体仍可脱氢形成自由基，并与木质素母体自由基结合形成三聚体。照此，同样可以形成四聚体，直到多聚体。在植物生长过程中，木质素生物合成有类似一个一个偶合的情况，酚氧自由基的电子云密度最大，所以在木质素结构中 β-*O*-4 连接是主要的，其他类型的联接也是有的，但为数较少，特别是 β-1 联接和 β-5 联接。另外，二聚体之间或低聚体之间也会发生偶合。但不是主要的偶合方式[9]。

Borwn 、Neish、樋口隆昌等人综合木质素生物合成的实验结果，提出了木质素生物合成的总体途径，见图 2[10]。

### 3.2. 木质素的结构模型

20 世纪 70 年代以来，Glasser 根据木质素反应的数学推导，提出了针叶材（云杉）木质素的结构模型[11]。其中，由松柏醇脱氢聚合而成的愈创木基结构单元占 77.8%，由芥子醇脱氢形成的紫丁香基结构单元占 5%，由对香豆醇脱氢形成的对羟苯基结构单元占 17.2%，游离酚羟基占 28.4%，其他为醚化了的酚羟基。由此可见，针叶材木质素属愈创木基型木质素。树种不同的针叶材，其木质素结构单元等亦不同，例如 Sakakibara 通过对鱼鳞松木材原本木质素的降解研究后提出的针叶材木质素的结构中便没有紫丁香基结构单元，但针叶材木质素属愈创木基结构不会改变。

Nimz 通过对阔叶材（山毛榉）原本木质素的降解研究，提出了山毛榉木质素的结构模型[12]。其中，愈创木基型占 56%，紫丁香基型占 36%，对羟苯基型占 8%。由此可见，阔叶材木质素属于愈创木基-紫丁香基型木质素。不同树种的阔叶材两种结构单元的比例会有所不同，但都属于愈创木基-紫丁香基结构。

Simionescu 等人对芦苇（草类植物）的木质素结构进行了研究，提出了芦苇 Brauns 天然木质素的结构模型[13]。其中，愈创木基型占 28.6%，紫丁香基型占 57.1%，对羟苯基型占 14.3%。因此，草类木质素仍属愈创木基-紫丁香基型木质素，但以紫丁香基型结构单元为主，并且含有较多的对羟苯基型结构单元，这是草类木

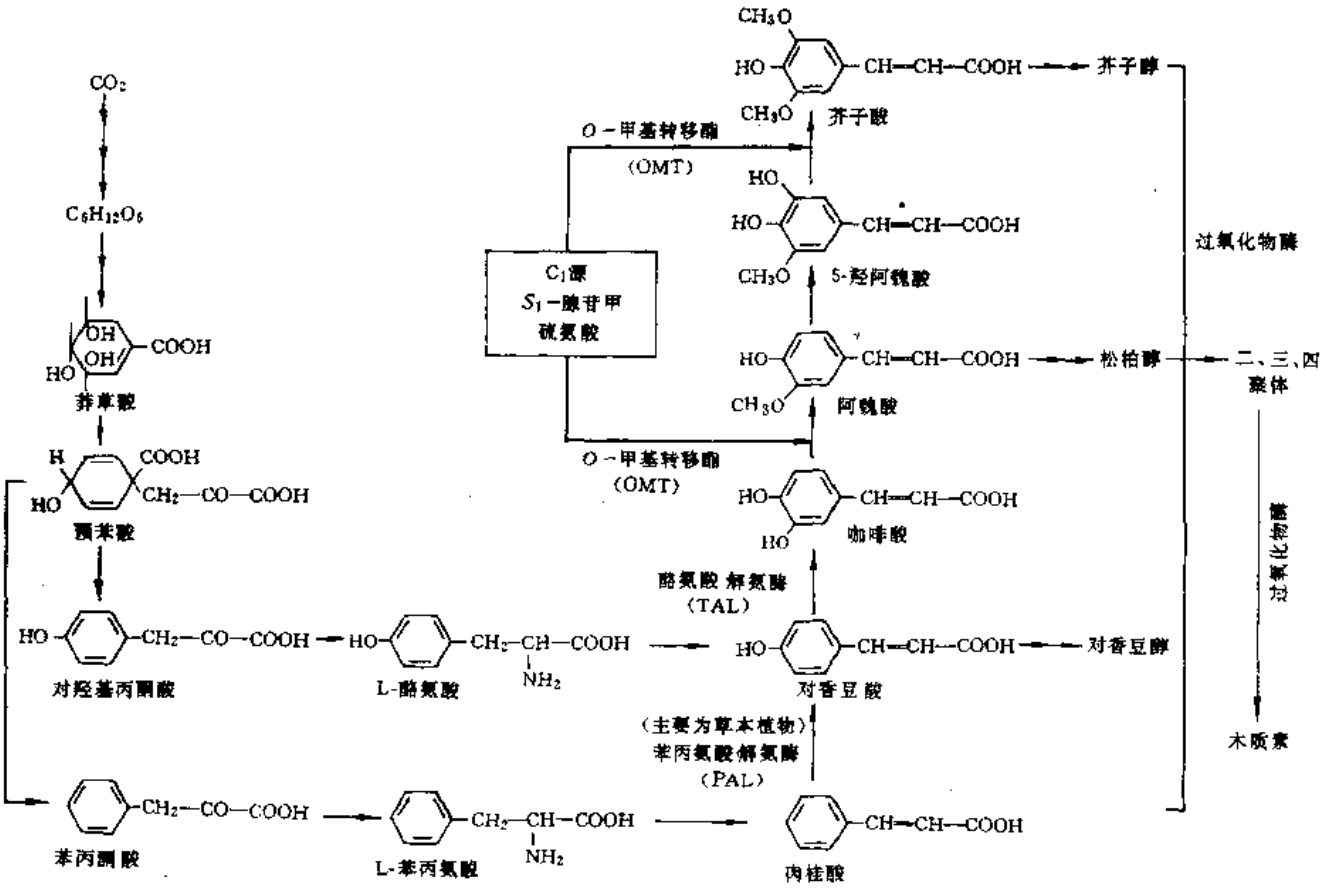



图 2 植物中木质素生物合成总体途径

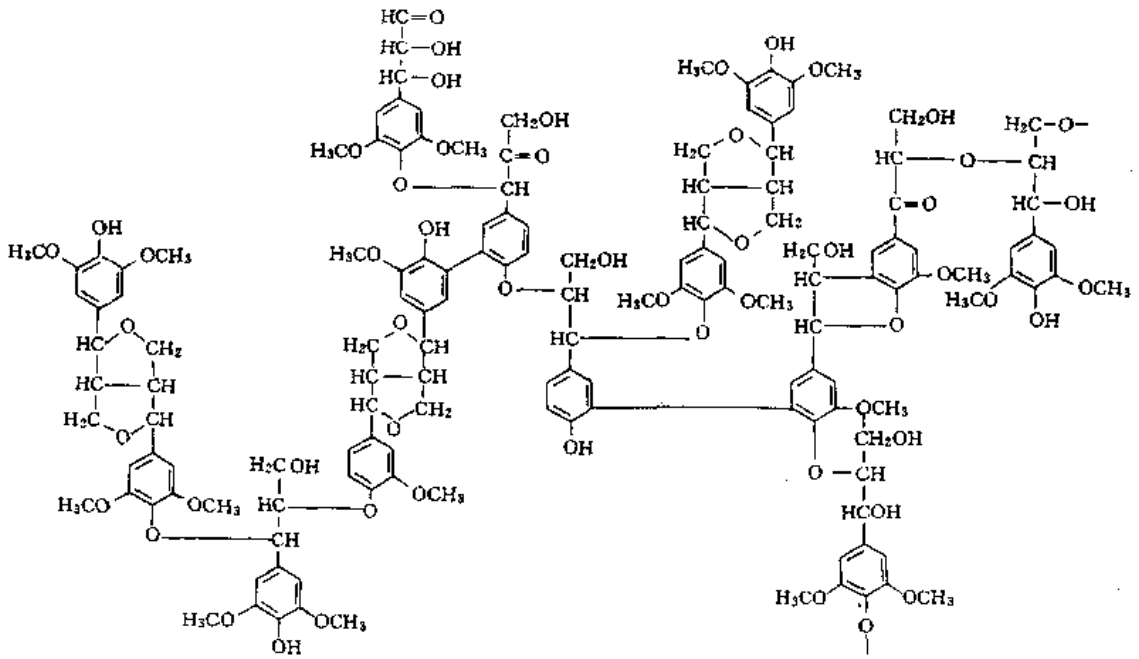


图 3 芦苇 Brauns 天然木质素结构模型

质素与木材木质素的本质区别之一。除此之外，还发现有对羟苯基丙烯酸和阿魏酸与木质素结构单元之间存在酯的连接。

图3给出了芦苇Brauns天然木质素的结构模型[13]。

### 3.3. 木质素的组成

从表3给出的木材木质素的平均元素和甲氧基分析结果可以看出，以苯丙烷单元为基准的针叶材木质素的经验式为$C_9H_{7.95}O_{2.4}(OCH_3)_{0.92}$，平均单元分子量约为184，木质素聚合物的平均分子量在10000以上。同样，在阔叶材木质素中，苯丙烷单元的经验式为$C_9H_{7.49}O_{2.53}(OCH_3)_{1.39}$，平均单元分子量接近200，木质素聚合物的平均分子量可能不超过5000。

表3　木材木质素的平均元素和甲氧基分析结果，%[4]

| 木材种类 | C | H | O | $OCH_3$ |
|---|---|---|---|---|
| 针叶材 | 63.8 | 6.3 | 29.9 | 15.8 |
| 阔叶材 | 59.8 | 6.4 | 33.7 | 21.4 |

木质素的化学活性主要取决于它所含有的酚羟基、苄羟基、羰基等。它们的出现率随木质素的形态位置、材种和木质素的分离方法而异。表4给出了每100个$C_9$单元中木质素官能团的数目[14]。

表4　木质素的官能团，个/100个$C_9$单元

| 官　能　团 | 云杉木质素 | 桦木木质素 |
|---|---|---|
| 甲氧基 | 92～96 | 139～158 |
| 游离酚羟基 | 15～30 | 9～13 |
| 苄羟基 | 15～20 | |
| 非环状苄醚基 | 7～9 | |
| 羰基 | 20 | |

随着木材生长年龄的不同以及木质素在木材中所处的形态位置的不同，木质素的组成亦不同。例如，在杨木的成熟材木质部中的紫丁香基与愈创木基的比率要高于在幼材木质部和韧皮部中的比率。在桦木纤维初生壁中的木质素主要由紫丁香基组成，而在桦木的纤维胞间层和胞间层角隅中的木质素主要含愈创木基结构单元。另外，与正常生长的阔叶材木质素比较，上部分枝和斜茎的阔叶拉应材木质素含有较多的紫丁香基结构单元。相反，下部分枝和斜茎的针叶压应材木质素却比正常生长的针叶材木质素含有较高比例的对羟苯基结构单元。

## 4. 物理和化学性质

### 4.1. 物理性质

实验室或工业的分离木质素通常是松散的固体粉。X射线衍射研究表明，它们是无定形聚合物。在电子显微镜下观察分离木质素，看不见有晶体存在。它们的密度为1.3～1.4g/cm³，折射率为1.6。虽然有些木质素试样可以得到很浅的颜色，但它们通常呈棕色。

目前尚不可能从木材中分离出未经降解和变化的天然木质素，所以还不知道真实的木质素的分子量。分离木质素分子量的测定方法不同，得到的结果亦各不相同。一般认为磨木木质素最接近天然状态的木质素，针叶材的磨木木质素的重均分子量$\bar{M}_w$约为20000，但阔叶材的磨木木质素低于此值。针叶材的用$M_w/M_n$（$\bar{M}_n$为数均分子量）表示的木质素聚合度分布度为2.5，高于纤维素和它的衍生物的聚合度分布度。

游离态木质素不溶于水、强无机酸和碳氢化合物，它们在72%浓度的硫酸中的不可溶性是在木材和木浆中把木质素与纤维素及其他碳水化合物互相分离的Klason定量分析法的基础。在Hildebrand溶解度参数δ约为11 $(cal/cm^3)^{0.5}$（1cal=4.1868J）的溶剂中，磨木木质素具有极小的溶解度，δ值远远偏离11 $(cal/cm^3)^{0.5}$的溶剂不能溶解该木质素；δ值在10～11 $(cal/cm^3)^{0.5}$的溶剂是此类木质素的良好溶剂，例如甲基溶纤剂和吡啶等，因为这类溶剂具有较强的形成氢键的能力。

木质素属于无定形热塑性聚合物，在室温下稍发脆，溶液无成膜性，玻璃化温度$T_g$约为160℃，明显地高于常见的热塑性合成聚合物的玻璃化温度。提高温度导致木质素的热软化，有利于加快化学制浆时脱木质素的速度，进而在纸和纸板生产过程中增强纤维的结合。在工业预热法木片磨木浆的生产中，用亚硫酸盐预处理木片，可以使木质素的玻璃化温度降低到70～90℃，从而降低磨浆时的能耗。

木质素的燃烧热约为29.5MJ/kg，大约为针叶材燃烧值的40%，但它仅占针叶材绝干重量的28%。

### 4.2. 化学性质

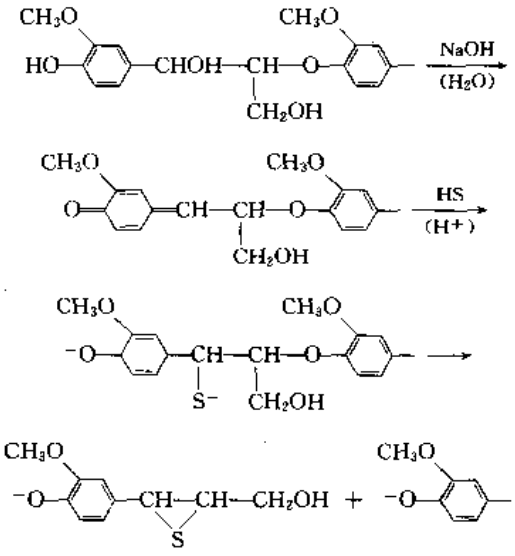
木质素的化学性质集中表现在制浆过程（蒸煮和漂白）之中，由于目前尚不能分离出未经任何变化的纯木质素，所以只能依靠木质素在制浆过程中的行为来说明它的化学性质。

化学制浆可以分为两大类：碱法制浆（烧碱法、硫酸盐法和蒽醌法）和亚硫酸盐法制浆。简单地用氢氧化钠蒸煮木片（烧碱法制浆）会引起木质素和多糖降解。硫酸盐法制浆和蒽醌法制浆分别是在氢氧化钠中加入少量的硫化钠及加入少量的硫化钠和蒽醌，其目的是加速木质素

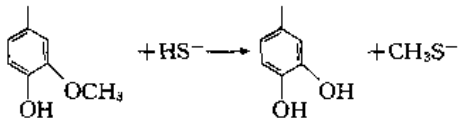
的解聚反应，使多糖因水解反应造成的流失降低到最低程度。

#### 4.2.1. 硫酸盐法制浆的反应

在硫酸盐法制浆过程中，木质素主要经历亲核反应。由蒸煮液(氢氧化钠和硫化钠)引起的木质素结构单元上的芳香甘油基-β-芳香基醚键的断裂首先是由于氢氧化钠对结构单元进行亲核攻击形成醌甲基化物中间体，然后才发生醚键的断裂。反应式如下：



硫基有强烈的亲核性，也会引起木质素中甲基芳基醚的断裂，形成甲基硫醇和儿茶酚，所以硫酸盐法制浆车间里有甲基硫醇的臭味。反应式如下：

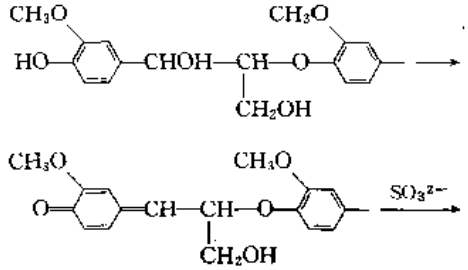


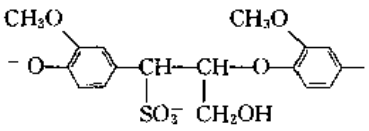
儿茶酚继续被空气氧化形成醌类。这是造成硫酸盐木质素和硫酸盐纸浆呈棕色的主要原因。

蒽醌制浆的基本化学反应过程类似于硫酸盐法制浆。蒽醌的作用是加速木质素的降解。

#### 4.2.2. 亚硫酸盐法制浆的反应

在亚硫酸盐制浆条件下，木质素被磺化并具有水溶性。它的一种重要的磺化反应如下式所示：

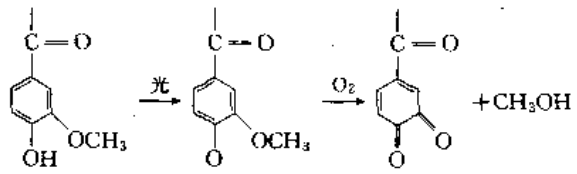




在磺化反应中，木质素能在一定程度上被亚硫酸盐脱甲基，形成儿茶酚和甲基磺酸。

#### 4.2.3. 黄化反应

在碱和氧(空气)存在下或暴露在日光下时，木质素变色引起纸或木材的黄化(即泛黄)。木质素中的α-羰基对紫外光的吸收引发木质素的光化学变色反应。吸收光线后的木质素结构的激发状态导致苯氧自由基的形成，这些自由基进一步与大气中的氧反应，形成醌型发色体，反应式如下：

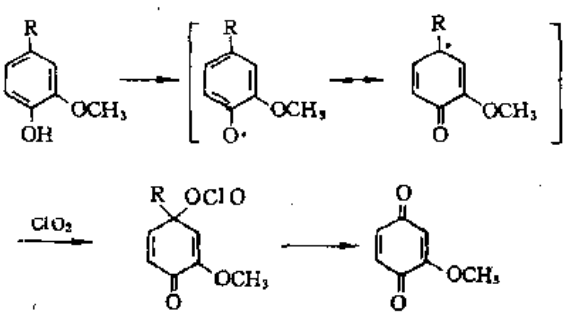


#### 4.2.4. 生物学反应

木质素的微生物和酶降解反应是一种复杂的生物化学过程。已经知道许多可以降解木质素的微生物，其中白腐菌对木质素的降解起主要作用。被白腐菌降解的木质素的化学变化是：羟基、氢和甲氧基含量降低，羧基、羰基和氧的含量提高。由于木质素的降解，植物组织充分松弛，如加以少量外力可使植物纤维解离，这种制浆方法称为生物法制浆。生物法制浆特点是可基本消除化学制浆的废液对环境的严重污染，较大地降低制浆能量的消耗，因此已成为世界各国制浆造纸研究人员的共同研究课题。但由于木质素的微生物降解速度非常缓慢，还伴随着碳水化合物的分解，至今研究进展不大。

#### 4.2.5. 漂白反应

在纸浆的脱木质素漂白反应中，常用的漂白化学药品有氯气、氧气、臭氧、过氧化氢、次氯酸钠和二氧化氯等。这些漂白药剂引起木质素聚合物的降解。现以二氧化氯的作用为例说明如下：



式中R为木质素。

在碱性条件下氧和过氧化氢对木质素的氧化作用是现代无污染纸浆漂白过程的基础。随着木质素的氧化降解，氧会导致发色结构的形成，而过氧化氢有选择性地破坏这种发色体。因此，过氧化氢广泛用于造纸工业，作为高收率纸浆的保护木质素的漂白剂。

## 5. 分析方法

### 5.1. 定性显色反应[15]

#### 5.1.1. 均苯三酚-盐酸反应

木质素与均苯三酚-盐酸乙醇溶液（又称Wesner试剂）反应呈红色。本反应是以木质素的松柏醛结构为基础产生的。

#### 5.1.2. Máule反应

将含木质素的试样用1%高锰酸钾溶液处理5min，水洗后用3%盐酸处理，再水洗，用浓氨水溶液浸透。试样如呈紫红色，则为被子植物（阔叶材）木质素；如呈黄褐色，则为裸子植物（针叶材）木质素。

### 5.2. 定量分析

木材、草类植物中的木质素和纸浆中的木质素的定量分析采用Klason法。但是树皮和树叶中的木质素定量分析法尚未最后确定，与环境污染有关的废水以及河水、海水中木质素的定量分析方法正在进一步研究之中。

#### 5.2.1. Klason木质素定量分析法

日本、美国、瑞典等国已把这种方法作为标准方法，中国亦把它作为造纸原料木质素含量的标准测定方法（中国国家标准GB 2677.8－81）和纸浆酸不溶木质素的标准测定方法（中国国家标准GB 747－89）。

Klason法的大致分析步骤：用72%的硫酸在室温下处理已用苯-乙醇混合液［2∶1（体积）］抽提过的试样，使碳水化合物膨润并部分水解后，再在3%的硫酸中煮沸，使碳水化合物溶解，然后将不溶残渣作为木质素称量。这种木质素又称为酸不溶木质素。这种方法适用于各种造纸原料中木质素的测定，适用于测定各种未漂纸浆和木质素含量在1%以上的半漂纸浆，不适用于仅含少量木质素的漂白纸浆。

值得注意的是，在硫酸水解的滤液中还含有少量木质素，这部分木质素称为酸溶木质素。针叶材的酸溶木质素在1%以下，阔叶材为3～4%。现在用紫外吸收光谱法对这种酸溶木质素进行定量分析，即把水解后的滤液于波长205nm测量紫外光的吸收值，吸收值与滤液中3%硫酸溶解的木质素含量有关，详细测定方可参阅中国国家标准GB 10337－89。

#### 5.2.2. 其他方法

对于纸浆收率约在60%以下的各种未漂化学浆和半化学浆，可采用中国国家标准GB 1546－89，用高锰酸钾测定纸浆的卡伯值。纸浆中木质素的百分含量约等于纸浆卡伯值的1/7。这种方法对鉴定纸浆质量、控制生产过程非常有用，现各国广泛用于判断纸浆的蒸煮程度。

对于漂白和未漂白的化学浆、半化学浆和其他高收率浆中的木质素，可采用中国国家标准GB 2678.3－81测定。测定的是纸浆的氯价，它与纸浆的木质素含量存在直线关系：木质素含量，%＝0.9×氯价。氯价还可用于决定纸浆漂白所需的漂白剂用量。

## 6. 工业木质素

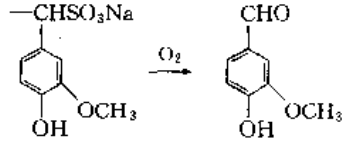
工业木质素主要有两种：木质素磺酸盐（磺化木质素）和硫酸盐木质素（碱木质素）。此外，前苏联和东欧国家还生产水解木质素。最近加拿大Repap公司的日产15t化学浆的工业试验型Alcell制浆（有机溶剂制浆）系统已开始运行，从制浆废液中成功地提取了Alcell木质素（一种有机溶剂木质素）[16]。

### 6.1. 木质素磺酸盐

在整个pH值范围内，木质素磺酸盐均溶于水，不溶于所有的有机溶剂。典型结构单元为苯丙烷的针叶材木质素磺酸的分子式为$C_9H_{8.5}(OCH_3)_{0.85}(SO_3H)_{0.4}$。它的最大吸收波长为280nm，酚羟基含量为0.5mmol/g。

木质素磺酸盐聚合物能降低两液相间的界面张力，但效果不明显。它之所以能起分散剂的作用，是由于它具有吸附-解吸作用，并在被作用物上形成电荷。向这种木质素的结构中引入长链烷基胺，可以改善其表面活性。

木质素磺酸盐的化学性质与木质素的化学性质基本相同。其中有实用意义的化学反应是，在碱性介质中用空气氧化针叶材亚硫酸盐蒸煮废液或木质素磺酸盐生成香兰素。从20世纪30年代起，此反应就成为香兰素的工业生产方法。其他的氧化剂有氢氧化铜、硝基苯、氧化汞（Ⅱ）和臭氧等。其反应式如下所示：




目前，市场出售的香兰素大多数是用造纸废液中的木质素磺酸盐制造的。木质素磺酸盐的许多改性反应多发生在游离酚羟基和与它相邻的位置上，它与硫酸盐木质素的交联反应、与甲醛的缩合反应等均可使木质素磺酸盐成为良好的分散剂。木质素磺酸盐与环氧丁二酸盐、

氧化物和氯乙酸反应生成的衍生物具有较好的金属配合性。

木质素磺酸盐是亚硫酸盐蒸煮液制浆的副产物。在亚硫酸盐法制浆中，木材中的木质素与亚硫酸发生磺化反应，木质素的苯丙烷结构单元的侧链α位置上引入磺酸基，成为木质素磺酸，由于蒸煮液盐基（$Ca^{2+}$，$Mg^{2+}$，$Na^{+}$，$NH_4^{+}$）的作用，木质素磺酸成为水溶性盐，溶解在亚硫酸法蒸煮废液（红液）中，废液中含量为占原材料重量的40～55%。

随着所用的制浆原料和蒸煮条件的不同，废液的组成有较大差异，现举一例列于表5。

表5 亚硫酸盐法蒸煮废液的组成，%

| 成分 | 占总固含量的百分数 | |
|---|---|---|
| | 针叶材 | 阔叶材 |
| 木质素磺酸盐 | 55 | 42 |
| 己糖 | 14 | 5 |
| 戊糖 | 6 | 20 |
| 非纤维素碳水化合物 | 8 | 11 |
| 乙酸和甲酸 | 4 | 9 |
| 树脂和抽提物① | 2 | 1 |
| 灰分 | 10 | 10 |

① 例如多酚油和塔罗油。

由亚硫酸盐法蒸煮废液生产木质素产品一般有3种方法，下面以木质素磺酸钠的生产来说明[17]。

(1) 将废液蒸发浓缩至52%固形物含量，然后喷雾干燥成95%固形物含量的粉状粗制产品。该产品含55%的木质素磺酸钠，30%碳水化合物和15%无机物。

(2) 将废液先经发酵生产酵母和酒精等，这样会大大减少木质素磺酸钠产品中的碳水化合物含量，再将分离出发酵产品后的废液蒸发浓缩，喷雾干燥。所得产品含75%木质素磺酸钠、5%碳水化合物和20%无机物。

(3) 应用超滤法分离出低分子有机化合物和无机盐，然后将增浓到30%浓度的溶液喷雾干燥。所得产品为固含量为95%的粉末，其中含85%木质素磺酸钠、10%碳水化合物和5%无机物。

各种盐基的木质素磺酸盐可以通过盐基的取代反应，或在蒸煮时选用所希望的亚硫酸盐（钠、镁、铵、钙）来制备。一般来讲，木质素磺酸盐产品多为它的钠盐、钙盐和部分镁盐，它的铵盐国外已不多见，在中国则使用亚硫酸铵蒸煮废液作为肥料用于农作物的生长。

国际上生产木质素磺酸盐产品的公司及其商品名称有：Daishowa Chemicals 公司的 Ameri-Bond，Dynasperse，Kelig，Lignosol，Marasperse，Norlig；Georigia Pacific 公司的 Lignosite；Holmens 公司的 Wafolin，Wafex，Wargotan，Wanin，Wargonin；Borregaad 公司的 Vanisperse，Vanicell，Ultrazine，Ufoxane；Serlachius 公司的 Serla-Bondex，Serla-Con，Serla-pon，Serla-sol；Wadhof-Holmes 公司的 Collex，Zewa 和 ITT Rayonier 公司的 Raylig。中国生产木质素磺酸盐产品的主要工厂有：吉林省开山屯化学纤维厂、广州造纸厂、吉林省石岘造纸厂、辽宁省金城造纸总厂和丹东造纸厂、广东省江门甘蔗化工厂等[18]。

## 6.2. 硫酸盐木质素

硫酸盐木质素是松散的棕色固体粉末，可溶于pH值大于10.5的碱性水、丙酮、二噁烷、甲基溶纤剂等，在简单的醇类和醚类中溶解度有限，甚至不溶。针叶材硫酸盐木质素的苯丙烷结构单元的平均分子式为$C_9H_{8.5}O_{2.1}S_{0.11}(OCH_3)_{0.8}(COOH)_{0.2}$，最大吸收波长为280nm，酚羟基含量约为3.1mmol/g。

硫酸盐木质素的化学性质基本上与木质素化学性质相同。其中较有实用意义的化学反应有：在150～200℃下不同程度地被亚硫酸钠磺化；在100℃以下被亚硫酸盐和甲醛磺甲基化；通过氧化磺化反应，用氧和亚硫酸盐磺化。这些磺化产品可用作分散剂、乳液稳定剂和粘度降低剂。缩水甘油胺与硫酸盐木质素反应可制得阳离子木质素胺，它具有水溶性，并用于制备阳离子沥青乳液。许多适用于木质素磺酸盐的改性反应亦适用于硫酸盐木质素。在硫酸盐木质素溶液或硫酸盐蒸煮废液中加入硫化钠或氢氧化钠，加热至250～300℃，在压力下反应，甲氧基分解产生二甲硫醚，再以氮的氧化物为催化剂将二甲硫醚进行空气氧化或臭氧化，可得到二甲亚砜。生产工艺已工业化。

表6 木质素磺酸盐和硫酸盐木质素的差异

| 性质 | 木质素磺酸盐 | 硫酸盐木质素 |
|---|---|---|
| 分子量 | 20000～50000 | 2000～3000 |
| 聚合度分布度（$M_w/M_n$） | 6～8 | 2～3 |
| 磺酸基含量，mmol/g | 1.25～2.5 | 0 |
| 有机硫，% | 4～8 | 1～1.5 |
| 溶解性 | 溶于各种pH值的水溶液，不溶于有机溶剂 | 溶于pH值大于10.5的碱水、丙酮、二甲替甲酰胺、甲基溶纤剂等 |
| 颜色 | 浅棕色 | 深棕色 |
| 官能团 | 酚羟基、羰基和儿茶酚基的数量较少，少量的侧链未饱和 | 酚羟基、羰基和儿茶酚基的数量较多，有相当数量的侧链未饱和 |

综上所述，木质素磺酸盐和硫酸盐木质素在物化性质上的主要差异见表 6。

用硫酸、盐酸或二氧化碳沉淀硫酸盐法制浆蒸煮废液（又称黑液）可生产硫酸盐木质素。针叶材和阔叶材黑液的一般组成见表 7。

表 7　硫酸盐法黑液的组成，%

| 成　分 | 占总固含量的百分数 | |
|---|---|---|
| | 针叶材 | 阔叶材 |
| 硫酸盐木质素 | 45 | 38 |
| 异木糖酸 | 1 | 5 |
| 异葡萄糖酸 | 14 | 4 |
| 羟基酸 | 7 | 15 |
| 甲酸 | 6 | 6 |
| 乙酸 | 4 | 14 |
| 树脂和脂肪酸 | 7 | 6 |
| 松节油 | 1 | |
| 其他 | 15 | 12 |

硫酸盐木质素的工业产品主要是磺化硫酸盐木质素。在西方国家生产木质素产品的公司中只有 Westvaco 公司出售硫酸盐木质素产品，商品名称是 Polyfon、Reax、Indulin 和 Politol，主要木质素产品为磺化硫酸盐木质素、高纯木质素、木质素胺和改性产品等。中国江西省黄岗山造纸厂和湖南省西洞庭造纸厂生产硫酸盐木质素产品，主要用作粘合剂和混凝土减水剂[19]。

### 6.3.　水解木质素[12]

水解木质素目前只有前苏联和东欧国家生产，它是木材水解工业的副产品，是木材糖化的残渣。有两种典型的酸糖化法，即用硫酸的 Scholler 法和用盐酸的 Rheinau 法，两种方法都是用离心或过滤法分离出糖液，残渣洗净后即为水解木质素。前苏联的产量为 1800～2000kt/a。

水解木质素是酸糖化后的残渣，对水和其他溶剂的溶解度都很小，虽然它基本上具有木质素的主要化学性质，但反应性差，较木质素磺酸盐和硫酸盐木质素更难利用，一般用作工厂的燃料或煤砖原料。

### 6.4.　Alcell 木质素[16]

Alcell 木质素是一种有机溶剂木质素，它是加拿大 Repap 公司 Alcell 法（蒸煮液为 50∶50 的改性乙醇/水混合物）制浆的副产品之一。制浆蒸煮废液连续送入一台大气压闪急槽，从闪急槽顶部排出的气体冷凝后送到酒精回收槽，浓缩后的废液则通过 Repap 公司开发的专有工艺把其中的大部分木质素沉淀出来，即是 Alcell 木质素。Alcell 木质素经干燥成为可以自由流动的棕色粉末，含水 3%。日产量可达 5t。

## 7.　毒　性

检验结果表明，木质素磺酸盐是无毒的（$LD_{50}$＞5g/kg）。美国食品和药物管理局已经发布了木质素磺酸盐在各种食品和食品包装的生产和加工中的安全使用法规，包括：

（1）在收获前后使用时，用作农药配方中的辅助药品不必申报允许剂量（21CFR182.99，40CFR180.1001）；

（2）在香蕉收获前后用作农药中的分散剂和稳定剂（21CFR172.715）；

（3）在动物饲料中，用作压丸剂和粘合剂的允许剂量不得超过 4%，废糖浆中的表面活性剂的允许剂量不得超过 11%，新陈代谢能源的允许剂量不得超过 4%（21CFR573.600）；

（4）在食品包装用纸和纸板的生产中，用作消泡剂的一种成分（21CFR176.210）；

（5）用作食品包装粘合剂的一种成分（21CFR175.105）；

（6）用作与湿气、脂肪或干燥食品直接接触的纸和纸板的组分（21CFR176.170，178.3120，176.120，176.180）；

（7）用作产生与食品接触的蒸汽的锅炉用水添加剂（21CFR173.310）。

木质素产品的生物耗氧量（BOD）随它们的来源和化学改性程度而定，典型的 $BOD_5$ 值为 8～35%。

## 8.　经济概况

虽然工业木质素产品的用途较广，但产品的销售量远远低于可以提取的数量。例如国际上木质素磺酸盐产品的销售量只有其产量的 14～17%，余下的作为燃料或丢弃。工业发达国家环保法规严格，丢弃的数量较少。中国的亚硫酸盐法制浆厂只有 7 个，纸浆产量占总纸浆产量的 7%左右，除开山屯化纤厂亚硫酸盐蒸煮废液的利用率达 50%以外，其他各厂只有 30%，其余的均排放出去，造成严重的环境污染。又如大中型硫酸盐法制浆厂为了减轻黑液排放对环境的污染以及回收黑液中的碱在蒸煮液制备中循环使用，基本上都有碱回收装置，黑液经浓缩后焚烧，其中的硫酸盐木质素作为燃烧值高的代用燃料，可供给碱回收所需的能量和制造蒸汽，所以硫酸盐木质素产品的产量较低。

在木质素产品的产量中，以木质素磺酸盐产品的产量居多。表 8 为近年来国际上木质素产品的平均年生产能力。

从表 8 可以看出，国际上木质素产品的年生产能力可达约 1400kt，其中仅美国的 Westvaco 公司生产硫酸盐木质素产品，生产能力仅为国外木质素产品总生产能力的 3.2%，其他公司均生产木质素磺酸盐产品。从 1970

表8 近年来国际上木质素产品的平均年生产能力，$10^6$kg/a

| 公 司 | 国 家 | 生产能力 |
|---|---|---|
| Daishowa Chemicals | 美国，加拿大 | 220 |
| Georgia Pacific | 美国 | 190 |
| Holmes | 瑞典 | 180 |
| ITT Rayonier | 美国 | 160 |
| Borregaard Industries | 挪威 | 120 |
| G. A. Serlachius | 芬兰 | 90 |
| Chemische Werke Zell | 联邦德国 | 60 |
| Societe i Avebene | 法国 | 60 |
| Dresser Industries | 美国 | 45 |
| Westvaco | 美国 | 45 |
| 其他 | | 215 |

年到1980年，国际上木质素磺酸盐产品的总销售量由250kt提高到500kt，其未加工产品的价格为3～7美分/lb，未加工的硫酸盐木质素的价格为10～15美分/lb。上述Alcell木质素的市场价格为30美分/lb（1lb＝0.4536kg）。1988年中国木质素产品的产量约为182kt[20]，其中以木质素磺酸盐为主的粘合剂产量占总产量的88%，其他为木质素磺酸钙、木质素磺酸钠和木质素磺酸铁铬盐。用木质素生产的香兰素的产量约为15t。

## 9. 用 途

第二次世界大战以前，木质素磺酸盐和硫酸盐木质素仅用作土壤粘结剂和油毡粘合剂，此后，它们的用途逐渐扩大。木质素磺酸盐产品和硫酸盐木质素产品之所以能在许多领域得到应用，主要归因于它们的分散性、粘合性、配合性和乳液稳定性。

木质素产品的分散性可使它们用作炭黑、颜料和染料的分散剂，水泥、混凝土的分散剂和减水剂，铅酸电池中的膨胀剂，石膏墙板生产中的分散剂和发泡剂，油田钻井泥浆的粘度调节剂，工业清洗剂和微量营养元素的配合分散剂，还用于可湿性和可流动性农药的生产。

木质素磺酸盐和硫酸盐木质素的粘合性可使它们用作纸板、胶合板、纤维和玻璃纤维的粘合剂，牲畜和家禽饲料丸的粘合剂，陶瓷、砖块和耐火材料的粘结剂，铸造模砂的粘合剂，矿砂团块和煤饼的粘合剂及土壤调节粘合剂。

木质素磺酸盐产品和硫酸盐木质素产品的表面活性还可用于石蜡乳液和沥青乳液的稳定，工业用水的处理和防腐蚀，橡胶制品的增强，消防泡沫的稳定，蛋白质的沉淀，废糖浆的调节和皮革鞣制。

目前只有香兰素和二甲亚砜是以木质素为原料工业化生产的化工产品。据报道，在理想的氢化和氢解条件下可将木质素转化成简单的酚类，收率达50%，但尚未商品化。

## 参考文献


[1] 中野准三编著，高洁等译，《木质素的化学——基础与应用》，2～10页，轻工业出版社，北京，1988年。

[2] 张志诚、曹光锐等主编，《造纸工业辞典》，24页，轻工业出版社，北京，1988年。

[3] Wise, L. E., John, E. C. (eds), "Wood Chemistry", p. 1264, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1952.

[4] Freudenberg, K., Harkin, J. M., *Holzforschung*, **18**(6), 167(1964).

[5] Brauns, F. E., "The Chemistry of Lignin", pp. 14～181, Academic Press, Inc., New York, 1952.

[6] Brauns, F. E., Brauns, D. A., "The Chemistry of Lignin", suppl. vol., pp. 7～172, Academic Press, Inc., New York, 1960.

[7] J. P. 凯西著，朱圣光等译，《制浆造纸化学工艺学》，第3版，第1卷，75～78页，轻工业出版社，北京，1988年。

[8] 陈嘉翔编著，《制浆化学》，86～100页，轻工业出版社，北京，1990年。

[9] Adler, E., *Wood Sci. Technol.*, **11**, 169(1977).

[10] 同[1]，92页。

[11] Glasser, W. G., Glass, H. R., *Holzforschung*, **28**, 5 (1974).

[12] Nimz, H., *Angew. Chem. Internat. edit.*, **13**, 313 (1974).

[13] Simionescu, C., Anton, I., *Cell. Chem. Technol.*, **4**, 589(1970).

[14] Fengel, D., Wegener, G., "Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions", DeGruyter, Berlin, 1983.

[15] 同1，512～513页。

[16] 《国际纸浆纸张》，中文版，第11卷，10～13页，Miller Freeman出版公司，1991年。

[17] 张珂等编著，《造纸工业污染防治技术与环境管理》，409～413页，轻工业出版社，北京，1988年。

[18] 中国造纸学会编，《中国造纸年鉴1990》，502～520页，轻工业出版社，北京，1990年。

[19] 同[18]，5页。

[20] 同[18]，26页。

mu he muhejin

# 钼和钼合金　Molybdenum and Molybdenum Alloys

刘光俊　湖南株洲硬质合金厂
林伯颖　湖南株洲硬质合金厂

1.　**总论** …… 53
1.1.　概述 …… 53
1.2.　资源 …… 54
1.3.　性质 …… 55
1.3.1.　物理性质 …… 55
1.3.2.　化学性质 …… 55
1.4.　钼矿的富集、分析及要求 …… 56
1.5.　钼的经济状况 …… 56
2.　**钼冶金** …… 57
2.1.　钼的提取 …… 57
2.1.1.　经典工艺流程 …… 57
2.1.2.　改进的工艺流程 …… 58
2.1.3.　现代新工艺流程 …… 58
2.2.　钼粉的生产 …… 60
2.3.　致密钼的制取 …… 61
2.3.1.　粉末冶金法 …… 61
2.3.2.　真空熔炼法 …… 62
2.4.　钼的压力加工 …… 62
3.　**钼基合金** …… 62
3.1.　钼合金的分类 …… 62
3.2.　合金化元素的作用 …… 63
3.3.　一些钼合金的性质与应用 …… 63
3.3.1.　TZM 和 TZC 钼合金 …… 63
3.3.2.　MHC 和 ZHM 合金 …… 63
3.3.3.　Mo-W 合金 …… 63
3.3.4.　Mo-Re 合金 …… 64
3.3.5.　MH 和 KW 钼合金 …… 64
3.4.　钼合金的加工变形 …… 64
4.　**产品的规格** …… 64
5.　**分析** …… 64
6.　**毒性与安全** …… 65
7.　**用途** …… 65
**参考文献** …… 66

## 1. 总　论

### 1.1. 概　述

钼 [7439-98-7] 是难熔金属元素之一，在元素周期表中为ⅥB族元素，原子序数 42，原子量 95.94。1778 年瑞典化学家 C. W. Scheele 用硝酸分解辉钼矿从中发现了一种新元素，此元素命名为钼 (molybdos)。1782 年瑞典化学家 P. J. Hjelm 用碳还原 $MoO_3$ 获得金属钼。19 世纪初用氢还原纯 $MoO_3$ 得到较纯的金属钼。19 世纪末，人们发现钼添加剂对钢的性能有很大影响，特别是 1910 年发现含钼的碳钢具有非常优异的性能之后，含钼装甲钢、工具钢和中高强度钢等钼钢材生产开始获得了广泛的发展。在钢中加入钼添加剂后，能细化晶粒、提高再结晶温度、显著地改善了钢的淬透性、韧性、高温强度和蠕变性能，因此钼便成为耐热、耐磨、抗蚀的各种结构钢的重要组分[1~3]。

钼以二硫化钼、钼的化合物、金属钼、低合金钼基材料以及高合金钢的形式用于各工业部门。钼在合金钢和铸铁的用量约占总消耗量的 75～80%左右。钼除了大部分用作钢铁合金的添加剂之外，还广泛地用于石油和化工、电气和电子技术、冶金机械、医药和农业等民用领域。特别是化学领域中，钼化合物用作催化剂及其添加剂、高温润滑剂的用量愈来愈大，品种也逐渐增多。此外，金属钼和钼合金还用于一些尖端和宇航等高技术的领域中，钼喷镀在机械和发动机的部件上，可大大增加其耐磨性能，延长使用寿命。

中国在 1949 年以前就有钼矿的开采工业，但是钼的冶炼和加工工业是从 1957 年以后才开始逐步建立起来。到 80 年代以后中国钼的采选冶和加工体系获得了较快

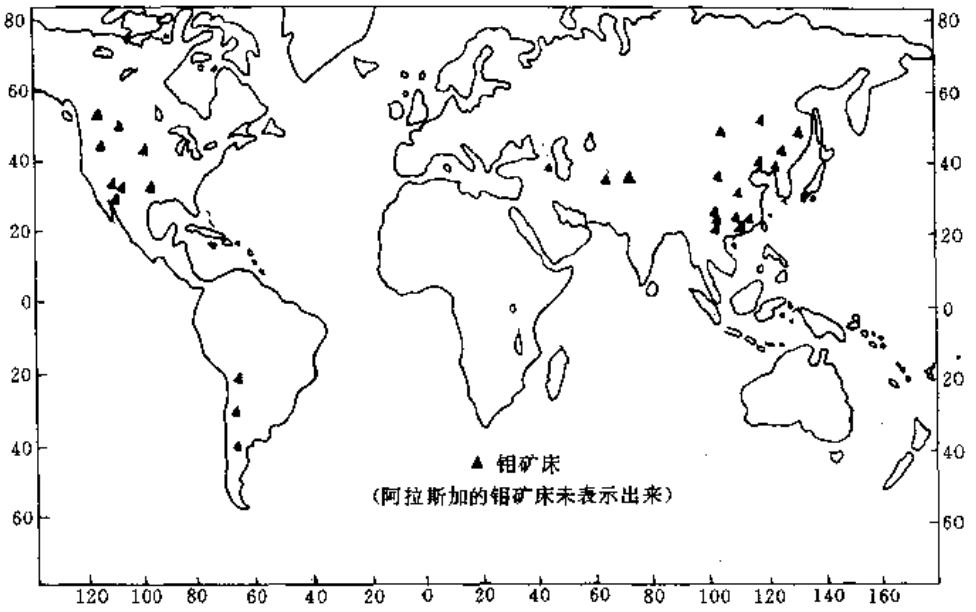



图1 世界主要钼资源的地理分布图

的速度发展。

## 1.2. 资 源

钼是一种亲硫元素，所以辉钼矿（$MoS_2$）是钼的主要赋存状态，其次是钼与钨、铜、钒、铼、铌等元素共生的氧化物矿。目前已知的钼矿物大约有20多种，但其中具有工业应用价值的仅有四种：即辉钼矿（$MoS_2$）、钼酸钙矿（$CaMoO_4$）、钼华[$Fe_2(MoO_4)_3 \cdot 7\frac{1}{2}H_2O$]和钼酸铅矿（$PbMoO_4$）。除辉钼矿为原生钼矿物外，其他的都为次生钼矿物或伴生（共生）钼矿物。

世界上85%的钼产于南北美洲西部地区，即从阿拉斯加经加拿大的哥伦比亚，穿过美国和中美洲直到智利的安第斯山脉这一带山区，其分布如图1所示。这一带正是太平洋盆地西部的边境，是将来发现新钼矿资源最有希望的地方[1]。

美国钼资源很丰富，已探明的钼储量占世界探明的总储量的53%。主要分布在阿拉斯加、华盛顿、爱达荷、内华达、科罗拉多、新墨西哥等州，大部为原生斑岩型钼矿床及斑岩型铜钼矿床。仅科罗拉多州的克莱麦克斯和亨德森两个大型钼矿约占世界钼资源总量的四分之一。

智利和加拿大的钼资源仅次于美国列于世界第二位和第三位。智利钼资源占世界钼资源总量的26%，其丘基卡塔和埃尔田林特矿为世界上有名的两个最大斑岩铜钼矿床，储量占智利的钼储量约85%。加拿大的钼资源占世界钼资源总量的14.5%左右，不列颠哥伦比亚省和其他省份有很丰富的钼矿床，仅不列颠哥伦比亚省的钼资源占加拿大钼资源的80%[2]。

表1 世界的主要钼资源[1]（金属量），kt

| 洲 别 | 国 家 | 探明的储量 | 潜在的储量 | 资源总储量 |
|---|---|---|---|---|
| 北美洲 | 美国 | 5000 | 3680 | 8680 |
| | 加拿大 | 670 | 950 | 1620 |
| | 墨西哥 | 140 | 360 | 500 |
| | 其他 | | 570 | 570 |
| | 合计 | 5810 | 5560 | 11370 |
| 南美洲 | 智利 | 2450 | 2290 | 5440 |
| | 秘鲁 | 230 | 450 | 680 |
| | 其他 | | 270 | 270 |
| | 合计 | 2680 | 3710 | 6390 |
| 欧洲 | 保加利亚 | | 10 | 10 |
| | 前苏联 | 680 | 680 | 1360 |
| | 其他 | | 640 | 640 |
| | 合计 | 680 | 1330 | 2010 |
| 非洲 | 合计 | | 50 | 50 |
| 亚洲 | 中国 | 230 | 230 | 460 |
| | 伊朗 | 140 | 140 | 280 |
| | 其他 | | 180 | 180 |
| | 合计 | 370 | 550 | 920 |
| 大洋洲 | 澳大利亚 | | 20 | 20 |
| | 其他 | | 180 | 180 |
| | 合计 | | 200 | 200 |
| | 世界总计 | 9540 | 11400 | 20940 |

前苏联的钼资源储量不那么明确，尽管如此，它仍是钼资源较多的国家，储量约占世界总储量的6.5%，主要分布在北高加索和外高加索、克拉斯诺亚尔斯克边区等

地方。

中国在最近几年发现钼资源储量也很多，分布宽广，矿床类型多种多样。主要的四大钼矿床为栾川钼矿床、金堆城钼矿床、杨家仗子钼矿床和大黑山钼矿床，都是世界著名的钼矿床。除杨家仗子由于开采已久，储量不多之外，其余的矿床则是刚开发或者还未开发。此外，还有许多中小型钼矿床和伴生钼矿床，如湖南柿竹园钨钼锡铋矿床被称为世界矿物公园，是一座大型的网脉状云英岩-硅卡岩复合型钨钼锡铋铍铅锌石榴石矿床，江西德兴是世界有名的斑岩型大型铜钼矿床，因此可以说中国的钼资源蕴藏十分丰富，潜力很大[3]。

世界主要国家和地区的钼资源储量列于表 1 中。

## 1.3. 性　质

### 1.3.1. 物理性质

钼在自然界中的分布并不少于铅和锡，因为它很分散且很少碰到含量超过 1～2%的天然辉钼矿。在地壳中的含量为 $10^{-3}$%，因而被认为是稀有金属元素。钼原子有两个不完全的外电子层。在这两个不完全的外电子层中，电子分布是 $N$ 层为 $4s^2$、$4p^6$、$4d^5$，$O$ 层为 $5s^1$。钼的很多优越性能是由其电子结构决定的。钼的物理性能见表 2 所示。

表 2　钼的某些物理性能[4,5]

| 项　目 | 数　值 | 项　目 | 数　值 |
|---|---|---|---|
| 原子量 | 95.95 | 比热容，J/(kg·K) | |
| 密度，g/cm³ | 10.2 | 20～500℃ | 302 |
| | | 20～100℃ | 271 |
| 晶格类型和参数 | 体心立方，$a$=3.14nm | 热导率（0～100℃），W/(m·K) | 149 |
| 熔点，℃ | 2620±10 | 线膨胀系数，1/℃ | |
| | | 25～100℃ | $4.9\times10^{-6}$ |
| 沸点，℃ | 4727 | 25～500℃ | $5.5\times10^{-6}$ |
| 熔化热，J/g | 174～218 | 电阻率 | |
| | | （常温下），Ω·cm | $5.2\times10^{-6}$ |
| 蒸发热，J/kg | $7.4\times10^{6}$ | 电子逸出功，eV | 4.2 |

### 1.3.2. 化学性质

在常温下钼在空气或水中都是稳定的，但当温度达到 400℃时开始发生轻微的氧化，当达到 600℃后则发生剧烈的氧化而生成 $MoO_3$。盐酸、氢氟酸、稀硝酸及碱溶液对钼均不起作用。钼可溶于硝酸、王水或热硫酸溶液中。在很高的温度下钼与氢也不相互反应，但在 1500℃与氮发生反应形成钼的氮化物。在 1100～1200℃以上与碳、一氧化碳和碳氢化合物反应生成碳化物如 $Mo_2C$。在 1200℃与硅反应生成 $MoSi_2$，此 $MoSi_2$ 即使在 1500～1700℃的氧化气氛中仍是相当稳定的，不会被氧化分解。

钼原子有两个不完全的电子层，它在各种钼化合物中可为 2、3、4、5 或 6 价，这就是说钼可形成许多种类的化合物。然而钼最主要的化合物为氧化物、钼酸及各种类型的钼酸盐。钼的主要化学性质如表 3 所示。

表 3　钼的主要化学性质[4,5]

| 介　质 | 试验条件 | 反应情况 |
|---|---|---|
| 水 | | 不腐蚀 |
| HF | 冷、热 | 不腐蚀 |
| $HF+H_2SO_4$ | 冷 | 不腐蚀 |
| | 热 | 轻微腐蚀 |
| HF＋王水 | 冷 | 轻微腐蚀 |
| | 热 | 迅速腐蚀 |
| HF 或 $HNO_3$ | 冷、热 | 迅速腐蚀 |
| 氨水 | | 不腐蚀 |
| 熔融碱 | 大气中 | 轻微腐蚀 |
| | 氧化剂如 $KNO_3$，$KNO_2$，$KClO_3$，$PbO_2$ 中 | 迅速腐蚀 |
| 硼 | 在高温下 | 生成硼化物 |
| 碳 | 1100℃以上 | 生成碳化物 |
| 硅 | 1000℃以上 | 生成硅化物 |
| 磷 | 至最高温度 | 不腐蚀 |
| 硫 | 440℃以上 | 生成硫化物 |
| 碘 | 790℃以下 | 不腐蚀 |
| 溴 | 840℃以下 | 不腐蚀 |
| 氯 | 230℃以上 | 强烈腐蚀 |
| 氟 | 室温 | 强烈腐蚀 |
| 空气和氧 | 400℃ | 开始氧化 |
| | 600℃ | 强烈氧化 |
| | 700℃以上 | $MoO_3$ 升华 |
| 氢和惰性气 | 至最高温度 | 不反应 |
| CO | 1400℃以上 | 生成碳化物 |
| $CO_2$ | 1200℃ | 氧化 |
| 碳氢化合物 | 1100℃ | 生成碳化物 |
| Al Ni Fe Co Sb | 熔融体 | 强烈腐蚀 |
| Zn | 熔融体 | 轻微腐蚀 |
| Bi | 熔融体 | 高度耐蚀 |
| 玻璃 | 熔融体 | 高度耐蚀 |
| 难熔氧化物 $AbO_3$，$ZrO_2$，BeO，MgO，$ThO_2$ | 1700℃以下 | 不腐蚀 |
| 氮气 | 1100℃以上 | 氮化反应 |

## 1.4. 钼矿的富集、分析及要求

在矿石中钼的含量不高，目前开采的矿石中含钼只有千分之几甚至万分之几。开采的矿石不能直接供给冶炼，需经富集成钼精矿后，才能作为冶炼的原料。含钼矿石的富集几乎全用浮选法。采用浮选法完全可以将辉钼矿与脉石和伴生矿物分离。磁选法有时作为最终工序用来从辉钼矿矿物中清除铁等杂质。

辉钼矿是一种易于浮选的矿物，经浮选后，可从千分之几甚至万分之几的含 Mo 矿物中获得含钼约 47～50%（含 85～95%$MoS_2$）的标准精矿。此钼精矿供生产氧化钼、钼铁和钼盐等用。

浮选得到的钼精矿，尽管使钼进行了富集，但是仍存在着大量的杂质元素如 Si、Fe、Cu、Pb、Bi、Sn、Sb、P、As 及碱金属、碱土金属等，对钼提取冶炼过程，最终的产品质量和使用都将会带来很大的影响。因此，在提取前，对钼精矿必须进行准确分析，对杂质的含量必须严格的控制。

对钼精矿的分析项目，主要是测定钼的含量和对工艺有害的元素 P、As；低熔点金属 Sb、Sn、Bi；碱金属 K、Na、CaO、$SiO_2$ 及伴生元素 W、Re、Cu 等。

中国生产的钼精矿技术标准有十个牌号，以干矿品位计算，各个牌号的化学成分见表 4。

表 4 钼精矿化学成分 (GB 3200—89)[6]

| 牌号 | Mo %≥ | 杂质，%≤ | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $SiO_2$ | As | Sn | P | Cu | Pb | CaO | $WO_3$ | Bi |
| KMo53-A | 53 | 6.5 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.15 | 0.15 | 1.50 | 0.05 | 0.05 |
| KMo53-B | 53 | 5.0 | 0.05 | 0.05 | 0.02 | 0.20 | 0.30 | 2.00 | 0.25 | 0.10 |
| KMo51-A | 51 | 8.0 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.20 | 0.18 | 1.80 | 0.06 | 0.06 |
| KMo51-B | 51 | 5.5 | 0.10 | 0.06 | 0.03 | 0.40 | 0.40 | 2.00 | 0.30 | 0.15 |
| KMo49-A | 49 | 9.0 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.22 | 0.20 | 2.20 | | |
| KMo49-B | 49 | 6.5 | 0.15 | 0.06 | 0.04 | 0.60 | 0.60 | 2.00 | | |
| KMo47-A | 47 | 11.0 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.25 | 0.25 | 2.70 | | |
| KMo47-B | 47 | 7.5 | 0.20 | 0.07 | 0.05 | 0.80 | 0.65 | 2.40 | | |
| KMo45-A | 45 | 13.0 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.28 | 0.30 | 3.00 | | |
| KMo45-B | 45 | 8.5 | 0.22 | 0.07 | 0.07 | 1.20 | 0.70 | 2.60 | | |

注：A 表示单一钼矿浮选产品，B 表示多金属矿综合回收浮选产品。

## 1.5. 钼的经济状况

近几年来西方世界钼的供需情况，生产国家和公司及矿产量详细地列出在表 5 和表 6 中[7]。从表 5 可知，1990 年和 1991 年期间钼均供过于求，且钼的过剩量在增加。由于钼供过于求，迫使美国等一些矿山停产或者处于半停产状态，这样使得 1992 年钼的需求不平衡状态稍有好转。但是对整个世界来说，由于西欧、日本钢产量下

表 5 近几年来世界钼的供需情况[7] (金属 Mo)，t

| 年份 | 1990 | 1991 | 1992 | 1993 |
|---|---|---|---|---|
| 生产量 | | | | |
| 美国 | 61290 | 54344 | 46308 | 36729 |
| 加拿大 | 12258 | 11168 | 9625 | 9806 |
| 智利 | 13983 | 14437 | 13166 | 15028 |
| 其他 | 9352 | 10669 | 11668 | 14800 |
| 1.5%损失 | (1453) | (1362) | (1226) | (1135) |
| 净产量 | 95431 | 89256 | 79541 | 75228 |
| 需求量 | | | | |
| 美国 | 21792 | 21338 | 22246 | 23154 |
| 西欧 | 35412 | 31780 | 32234 | 30872 |
| 东欧 | 9080 | 3632 | 2724 | 2724 |
| 日本 | 16344 | 16344 | 14074 | 15890 |
| 加拿大 | 1816 | 1816 | 1816 | 1816 |
| 拉丁美洲 | 2724 | 2724 | 2724 | 2724 |
| 韩国 | 1816 | 1816 | 1816 | 1816 |
| 其他 | 2724 | 2724 | 2724 | 3178 |
| 总需求量 | 91708 | 82174 | 80358 | 82174 |
| 供需平衡状况 | +3723 | +7082 | −817 | −6946 |

表 6 世界的钼生产国、公司及产量[7] (金属 Mo)，t

| 国家·公司 | 生产能力 | 1990 | 1991 | 1992 | 1993 |
|---|---|---|---|---|---|
| 美国 | | | | | |
| 阿马克斯 | 24970 | 18750 | 17434 | 14892 | 10896 |
| 塞浦路斯 | 16344 | 23608 | 16344 | 14528 | 10896 |
| 肯纳科尔 | 9080 | 5221 | 7173 | 8898 | 8626 |
| 马格马 | 1816 | 1362 | 1816 | 1543 | 1816 |
| 钼公司 | | 4540 | 4086 | 0 | 0 |
| 蒙人拿 | 6810 | 6220 | 6038 | 4358 | 3360 |
| 其他 | 2043 | 1588 | 1453 | 1725 | 1136 |
| 总计 | 60836 | 61290 | 54344 | 46308 | 36729 |
| 加拿大 | | | | | |
| 海兰瓦利 | 2724 | 1907 | 1725 | 1816 | 1680 |
| 诺达兰 | | 1317 | 0 | 0 | 0 |
| 普莱瑟 | 8172 | 7173 | 6855 | 7309 | 6583 |
| UTAH | 2497 | 1861 | 2588 | 499 | 1544 |
| 总计 | 13393 | 12258 | 11168 | 9624 | 9806 |
| 拉美国家 | | | | | |
| 智利 | 19068 | 13983 | 14437 | 13166 | 15027 |
| 秘鲁 | 3632 | 2043 | 2814 | 2724 | 2906 |
| 墨西哥 | 3632 | 2224 | 1861 | 2133 | 1907 |
| 拉美总计 | 26332 | 18251 | 19113 | 18024 | 19840 |
| 其他国家 | | | | | |
| 伊朗 | 1135 | 999 | 772 | 908 | 908 |
| 中国（净出口） | 4540 | 2270 | 2270 | 1362 | 4540 |
| 其他 | 1362 | 0 | 681 | 2270 | 2270 |
| 回收再生 | 2270 | 1816 | 2270 | 2270 | 2270 |
| 总计 | 9307 | 5085 | 5993 | 6810 | 9988 |
| 世界总产量 | 110095 | 96884 | 90618 | 80721 | 76363 |

降，对钼的需求量减少，智利等国的钼产量在增加，前苏联和东欧国家的变化，使其原来为耗钼量很大转变为向国际市场抛售钼，再加上中国出口钼和从钼催化剂中回收再生大量钼。因此，全世界钼的市场仍不见有好转。由于钼长期过剩，世界的钼库存量上升，因而价格一直呈下滑趋势。1988 年氧化钼价格平均为 3.49 美元/lb●，1989 年下降到 3.23 美元/lb●、1990 年为 2.4 美元/lb●、1991 年为 2.3 美元/lb●，到 1992 年竟降至最低点，价格为 2.25 美元/lb●。据钼业界认为，钼价要回升到合适的水平，仍需作出很大努力。

中国的钼工业发展很快，到 90 年代初期钼精矿的生产能力每年达 3 万多吨。中国主要的铁生产能力大约每年 10kt，钼酸铵生产能力约每年 5kt，金属钼粉和加工材生产能力为每年 600t 左右。中国的钼大约一半以上以钼精矿、钼铁或钼酸铵产品出口，国内的耗钼量低于出口量。由此可知，中国的钼工业发展与外贸的关系很大。中国主要钼矿山和钼精矿生产能力如表 7。

表 7　中国主要钼矿山和钼精矿生产能力[3,8]，t

| 矿山 | 金堆城 | 栾川 | 杨家杖子 | 黄山 | 德兴 | 月山 | 其他 | 合计 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 生产能力 | 11000 | 5000～10000 | 5000 | 400～500 | 500 | 240 | 600～700 | 22580～27780 |

## 2. 钼冶金

### 2.1. 钼的提取

钼的提取过程是将钼矿石经破碎、浮选富集后，其化学成分符合技术标准的辉钼精矿，采用湿法冶炼方法转化为纯钼酸盐或其他用途的产品的生产过程。具体来说就是把辉钼精矿经氧化焙烧制成工业 $MoO_3$，再将 $MoO_3$ 压制成团块，可直接作炼钢的钼添加剂或者将 $MoO_3$ 采用金属热还原法或电炉熔炼法，炼制成钼铁供炼钢的钼添加剂用。钼铁的化学成分技术要求如表 8 所示。除此之外，主要的提取是由辉钼精矿转化为纯钼酸盐。该工艺有传统的老工艺，称为经典工艺；有在传统的工艺基础上进行一些改进的工艺，称为改进工艺；也有最近这几年来试验成功新的先进工艺，称为现代新工艺[8]。在 60～70 年代期间，世界上几乎 90%的纯钼化合物生产是采用经典工艺或者改进工艺。进入 80 年代末，尤其是 80 年代一开始，由于钼提取的全湿法冶炼新工艺研究成功，并逐步转入工业生产，使原来钼精矿经焙烧成工业 $MoO_3$，再经湿法提取纯钼化合物的工艺逐渐被淘汰。尽管如此，由于经典的工艺方法，设备简单，易于操作，投资较少，可因地制宜，上马快等优点，因此还有不少的小生产厂在采用。然而经典工艺流程长，金属回收率低，浪费大，成本高，产品的质量差，劳动强度大，环境污染严重，不能综合回收利用，与现代的工业生产要求是不相适应的。

表 8　钼铁的化学成分（GB 3649—87）

| 牌号 | 化学成分，% | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Mo | Si | S | P | C | Cu | Sb | Sn |
| FeMo70 | 65.0～75.0 | 1.5 | 0.10 | 0.05 | 0.10 | 0.50 | | |
| FeMo70Cu1 | 65.0～75.0 | 2.0 | 0.10 | 0.05 | 0.10 | 1.0 | | |
| FeMo70Cu1.5 | 65.0～75.0 | 2.5 | 0.20 | 0.10 | 0.10 | 1.5 | | |
| FeMo60-A | 55.0～65.0 | 1.0 | 0.10 | 0.05 | 0.10 | 0.50 | 0.04 | 0.04 |
| FeMo60-B | 55.0～65.0 | 1.5 | 0.10 | 0.05 | 0.10 | 0.50 | 0.05 | 0.06 |
| FeMo60-C | 55.0～65.0 | 2.0 | 0.15 | 0.05 | 0.20 | 1.0 | 0.08 | 0.08 |
| FeMo60 | ＞60.0 | 2.0 | 0.10 | 0.05 | 0.15 | 0.5 | 0.04 | 0.04 |
| FeMo55-A | ＞55.0 | 1.0 | 0.10 | 0.08 | 0.20 | 0.5 | 0.05 | 0.06 |
| FeMo55-B | ＞55.0 | 1.5 | 0.15 | 0.10 | 0.25 | 1.0 | 0.08 | 0.08 |

#### 2.1.1. 经典工艺流程

钼的提取经典工艺流程如图 2 所示。它是由精矿焙烧、氨浸、净化、酸沉、氨溶和结晶等主要工序组成。

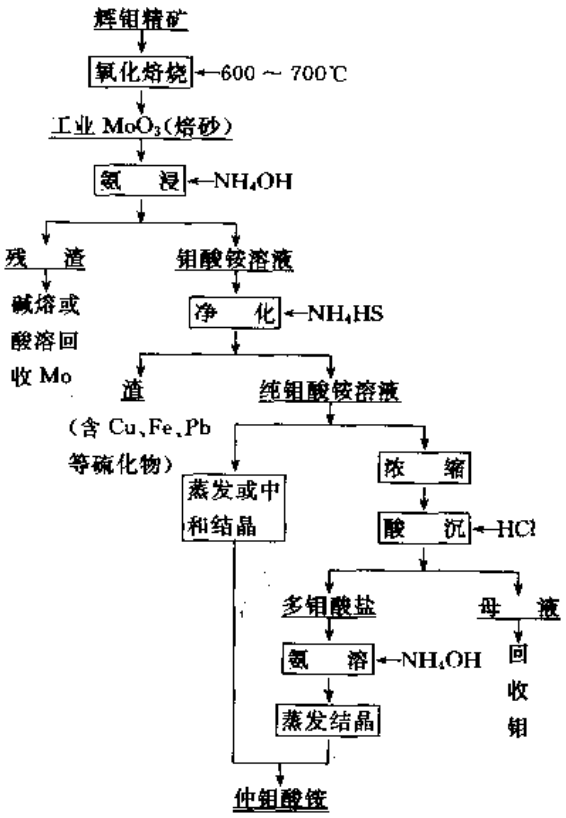



图 2　钼提取的经典工艺流程

氧化焙烧的目的是将辉钼精矿中 $MoS_2$ 氧化成三氧化钼，以便易溶于氨水和进一步生产各种钼的化合物。其

● 1 lb=0.4536kg。

主要反应：

$$MoS_2+3\frac{1}{2}O_2 \xlongequal{} MoO_3+2SO_2\uparrow$$

氧化焙烧温度一般控制在600～700℃。温度要严格控制，温度过高造成钼升华而损失，温度过低则氧化不完全。经氧化焙烧后的工业$MoO_3$（焙砂）应呈均匀的黄绿色，无融熔烧结块和未氧化好的夹心，其Mo≥50%，不溶钼<4.5%，其他杂质含量为W<0.5%，P<0.07%，Mg<1.0%，Sn<0.07%，As<0.07%，$SiO_2$<5.0%，Cu<1.0%，Ca<1.5%，Fe<2.5%。

浸出是使工业$MoO_3$粉中可溶钼溶于氨水，生成钼酸铵溶液，其他不溶性杂质，如$CaMoO_4\cdot PbMoO_4$、$SiO_2$、$Fe_2O_3$等残留在渣中，达到钼和大部分杂质分离。氨浸出按固液比1∶2～2.5，温度≤70℃，pH值8.5～9，搅拌约30min。浸出液密度在1.05g/cm³以上，且为不浑浊，清亮透明液体。榨出渣中可溶钼应≤8%。

净化是往浸出过滤后的溶液中加入硫化钠或者硫氢化铵，使钼酸铵溶液中的重金属杂质离子生成硫化物沉淀出来，过滤除去以达到提高产品纯度的目的。将浸出液放入净化槽中，加热至70～80℃，用氨水调整pH值至8～8.5，在不断搅拌下加入硫化钠溶液。净化终结时，使溶液静置澄清、过滤则可得到无色透明的净化溶液。然后使净化液蒸发浓缩，控制浓缩溶液密度在1.20～1.22g/cm³范围内。

酸沉是用盐酸中和钼酸铵溶液，使之生成多钼酸铵沉淀，同时除去一部分能溶于盐酸的杂质使其进一步得到纯化。酸沉是在溶液温度40～45℃和不断搅拌的条件下，缓缓加入盐酸。反应时最高温度不应超过60℃。当溶液呈蓝色时，应加入双氧水，将低价钼氧化成高价钼。当pH=1.5～2.5且稳定不变时，停止加酸，立即放料过滤。获得多钼酸铵粗结晶即可转到下面的氨溶。母液可再酸沉回收钼，最终母液含Mo量≤1g/L。

溶解蒸发结晶是制取钼化合物的最后工序，它是将多钼酸铵粗结晶溶解于氨水中，再通过蒸发除去一部分氨，就形成仲钼酸铵结晶析出。一般是按一定的固液比，加热至70～80℃，使多钼酸铵完全溶解，溶解的溶液密度为1.40～1.45g/cm³。溶解好的溶液进行蒸发浓缩，当密度达1.24～1.26g/cm³时放出过滤，仲钼酸铵结晶与母液分离制得纯仲钼酸铵产品，母液则返回重新处理。

制取的仲钼酸铵经干燥后可供氢还原的原料用，也可经煅烧而获得纯$MoO_3$产品供还原之用。

### 2.1.2. 改进的工艺流程

此工艺是在经典的工艺流程基础上作了些改进，其中最大的改进是在氧化焙烧后和浸出前的工业$MoO_3$的预处理。它是将氧化焙烧好的工业氧化钼，首先进行湿式球磨，使粒度细化到-100目，然后用酸或者铵盐水溶液进行预处理。如含Mo58～60%，Cu0.5～1.0%，碱金属0.2～0.4%的焙烧粉，用$HNO_3$135g/L和$NH_4NO_3$100g/L的水溶液，按固液比为1∶1或3∶1，在温度75～80℃的条件下搅拌2h后，预处理溶液中的钼含量仅为2～3g/L，相当于总钼含量的0.6～1.0%。预处理后固体物料中的铜和碱金属可除去约92～98%。由于经预处理后的焙烧粉杂质可降低到很低的水平，从而提高了钼在碱性介质中的溶解度。经预处理的焙烧粉，用氨水或苛性钠溶液浸出时，钼的浸出率可达99%以上。此外，其浸出的残渣量很小，渣中的钼含量低，经一次浸出后，残渣不需要重新返回处理即可废弃或者当作微量钼肥用。当焙烧粉中只含铜和碱金属杂质时，而且对钼化合物无特殊的纯度要求时，浸出液可直接结晶获得仲钼酸铵产品。但必须注意，如果焙烧粉中还含有Pb、S、Bi、Zn等杂质元素时，单采用预处理手段，获得的产品难以达到技术要求。为了去除这些杂质元素，仍需要像经典工艺一样，对浸出液需进行净化和酸沉处理，进行进一步的纯化，这样就使整个工艺过程增加工序。尽管如此，但产品质量比经典工艺则有很大提高[18]。

### 2.1.3. 现代新工艺流程

为克服经典工艺中存在的一些缺点，研究出一些用湿法处理辉钼精矿不需经氧化焙烧的新工艺方法。比较成功和有效的新工艺有辉钼精矿的硝酸氧化分解法，在酸或碱溶液中氧压煮法，电氧化法等。用纯湿法处理的流程最主要的优点是免除了氧化焙烧产生大量含硫气体进入大气对环境造成污染。其次是提高产品质量、降低消耗、减轻劳动力、提高金属的回收率、能进行综合回收。

在此同时又将湿法处理与液-液溶剂萃取和离子交换相结合，不仅能提取原料中的铼，对提取钼更为有利。

(1) 硝酸氧化分解辉钼精矿 采用浓25～50%的硝酸在加热的条件下，能有效地将辉钼精矿氧化而生成钼酸沉淀。

辉钼精矿与硝酸相互反应的方程式如下：

$$MoS_2+6HNO_3 \xlongequal{} H_2MoO_4+2H_2SO_4+6NO$$

反应温度为80～90℃，硝酸浓度在20%以上。随着硝酸浓度和溶液温度的增加，辉钼精矿的氧化速度加快。如果分解过程在封闭的系统中进行，而且从析出的氮的氧化物中回收硝酸，则可显著地降低硝酸用量。反应完成后，80%的钼进入固相形成钼酸沉淀，约20%的钼留在母液中，钼精矿中含的全部铼都能转移到溶液中。

精矿分解生成的钼酸沉淀，经洗涤和过滤后用氨液浸出，然后再按通常的工艺流程处理成纯钼酸铵溶液，经结晶析出仲钼酸铵产品。用液-液萃取法从含Mo和Re的酸性母液中分别提取钼和铼。此时，母液中除去铁之

后，可用阳离子交换萃取剂二（2-乙基已基磷酸）从弱酸性溶液中萃取钼，然后用三烷基胺萃取铼[20,21]。

硝酸氧化分解具有一系列的优点：取消了氧化焙烧；富集在母液中的铼，用萃取法能将铼全部提取；母液可结晶出硫酸铵和硝酸铵混合物作为肥料，避免了污染；硝酸溶液可重复使用；反回液中由于硫酸的存在，可减少硝酸的耗量。本工艺主要缺点是消耗大量较贵的硝酸，精矿要求粒度要细，腐蚀性严重。

（2）在酸或碱溶液中氧压煮法[3,8,9,10]　80年代初辉钼精矿在酸或碱性溶液介质中加压氧化的工艺已研究成功，并投入了工业规模生产。它是辉钼精矿在水介质中用硝酸或氢氧化钠催化的氧压煮，是液-固-气三相放热反应的过程。

在硝酸溶液介质中加压氧压煮辉钼精矿，是将钼精矿和水比例为1∶1.5～2.0混合成浆，然后加入到特制的高压釜中，矿浆中加入0.2～0.3kg/kgMo硝酸作为加速反应过程的催化剂，然后密封并通入氧气，使其温度达180～200℃，控制压力1.77～1.96MPa使其反应。当反应釜内不消耗氧气且温度下降时，表明反应终止。其主要反应如下：

$$MoS_2+4.5O_2+3H_2O \xrightarrow{(HNO_3)} H_2MoO_4+2H_2SO_4$$

氧化结束后，大部分钼以$H_2MoO_4$形式存在于沉淀中；固态$H_2MoO_4$可用通常的氨浸方法进行处理以获得纯仲钼酸铵产品。在压煮过程中，除钼精矿中的铼、铜、铁等杂质全部进入溶液外，还有少量的钼仍留存在溶液中，因此用萃取法提取其中的钼和铼。首先用二烷基磷酸盐萃取铼，然后用二（2-乙基已基）磷酸与三烷基磷酸盐和氨萃取钼。酸性介质中氧压煮工艺见图3。

在碱性介质中辉钼精矿的氧压煮工艺是将辉钼精矿和苛性钠水溶液成浆，放入高压釜中，在130℃和氧气压力2（203kPa）atm的条件下，用苛性钠溶液（为理论计算值的103～105%）浸出7～8h，98～99%的钼和Re都被提取到溶液中。其主要反应为：$MoS_2+4.5O_2+6OH^- \longrightarrow MoO_4^{2-}+2SO_4^{2-}+3H_2O$。反应后溶液中除了Mo、Re和$Na_2SO_4$之外，还含有Cu、Si、As、Sb和P的化合物杂质。为了除去杂质，将溶液pH调至8.5和加热到90～95℃，使杂质（Cu、Si、As、P）和氢氧化铁首先从溶液中析出除去。除去杂质的钼酸钠溶液可采取溶剂萃取的方法或通常的工艺制取纯钼酸铵产品。采用碱性介质氧压煮工艺，钼和铼的金属回收率均可达95%以上。在碱性介质中辉钼矿氧压煮基本工艺流程图如图4所示。

中国的在酸性介质中辉钼精矿氧压煮浸出在80年代初就在株洲硬质合金厂投入工业规模生产，在一个衬钛的、容积为3m³的高压釜中进行的。采取此工艺钼的

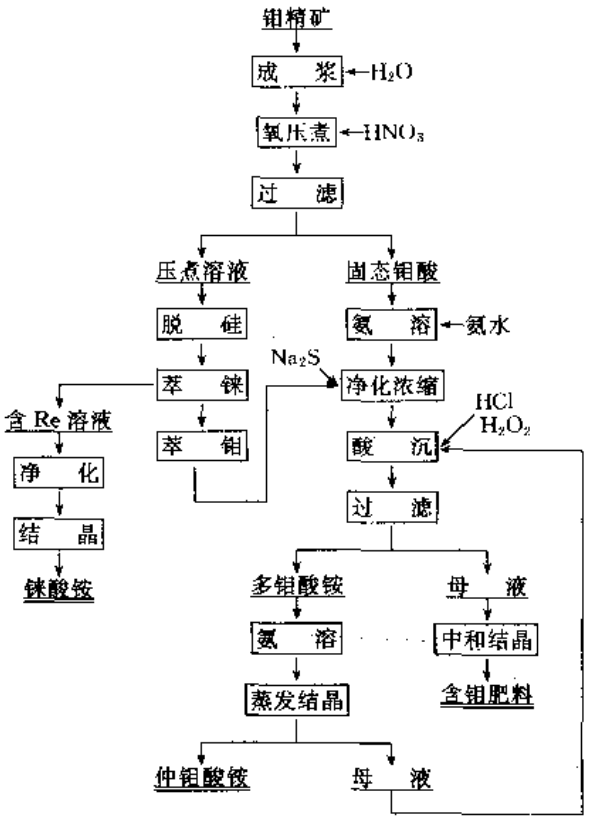



图3　酸性介质中辉钼精矿氧压煮工艺流程

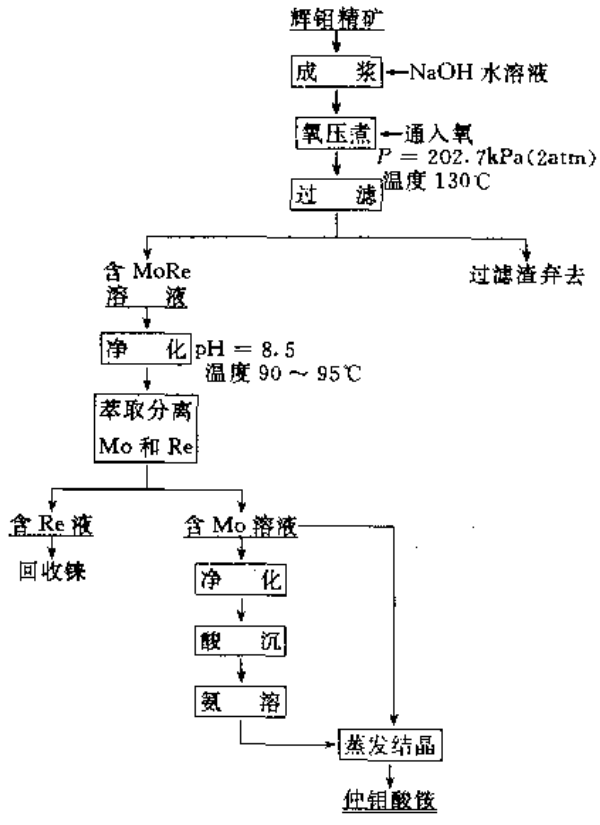



图4　在碱性介质中辉钼精矿氧压煮基本工艺流程

表9 酸性介质中辉钼矿氧压煮工艺生产的Mo和Re产品质量，ppm

| 产品 | Si | Al | Fe | Cu | Mg | Ni | Mn | P | K | Na | Ca | Pb | Sn | Ti | Co | Cd | Be |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 钼酸铵 | <6 | <6 | <6 | <3 | <3 | <3 | <3 | <5 | <30 | <10 | <12 | <1 | <1 | | | | |
| 铼酸铵 | | <0.5 | <0.5 | <0.5 | | <0.4 | <0.2 | | 1~4 | 1~3 | 2 | <0.4 | <0.4 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 |

浸出分解率达到95～99%，铼的浸出分解率可达100%。采用此工艺生产的仲钼酸铵和铼酸铵的产品质量和技术经济指标分别列于表9和表10中。从表中可看出采用氧压煮工艺获得的产品质量可相当或超出国际的标准水平。本工艺的主要优点是原辅材料消耗低，金属回收率比经典工艺高约9%，生产成本约低7%，可消除经典工艺氧化焙烧时产生$SO_2$的污染，可回收钼精矿中的Re，可处理各种品位的精矿，对矿物的适应范围大。主要缺点是使用高温高压和腐蚀性大，对高压设备要求严格。酸性介质中辉钼矿氧压煮与碱性介质氧压煮比较，碱性氧压煮则其腐蚀性小，高压设备选材较易且价格也较低。因此，中国和国外如加拿大开始应用此工艺流程生产仲钼酸铵产品[3]。

表10 酸性氧压煮工艺与经典工艺的技术经济指标比较

（采用含Mo45%钼精矿为原料）

| 工艺 | 原、辅材料单耗，t/t | | | 金属回收率，% | | 产品质量，% | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 精矿 | 盐酸 | 氨水 | Mo | Re | 钼一级品率% | 铼一级品率% |
| 氧压煮工艺 | 1.29 | 1.34 | 2.85 | >95 | >90 | >90 | >99 |
| 经典工艺 | 1.51 | 1.87 | 3.57 | 82～85 | | K太高 | |

（3）电氧化浸出工艺流程　电氧化浸出钼精矿是采用NaCl水溶液把钼精矿调成料浆，然后放入电氧化槽中，经通电和搅拌氧化处理，Mo和Re分别以$MoO_4^{2-}$和$ReO_4^-$的形式进入溶液中。浸出溶液调整pH值后，用叔胺或癸醇萃取钼和铼，再用活性炭吸附铼，从而分别得到纯钼和铼的化合物。此法目前多用于处理低品位的钼中矿[3,6]。

（4）溶剂萃取和离子交换法　从湿法分解所得的母液中回收钼和铼，并制取高纯的钼和铼化合物，溶剂萃取法和离子交换法得到广泛的研究和使用。

溶剂萃取法在钼冶金中得到广泛应用，特别用以从辉钼精矿湿法分解母液中回收钼和铼。美国西尔韦尼亚电气公司采用工业$MoO_3$溶于NaOH水溶液中，调整pH值为4.5，然后用15%（体积）正三辛酰胺和85%（体积）煤油混合液作有机相萃取钼，负载有机相用$NH_4OH$反萃，可获得含阳离子杂质均<10ppm，$SO_4^{2-}$<200ppm的高纯钼酸铵溶液，结晶后可得到高纯仲钼酸铵产品。美国钼公司采用溶剂萃取法处理硝酸氧化分解钼精矿的溶液，其应用的有机相为25%（体积）丁基磷酸二丁酯（DBBP）和10%（体积）二（2-乙基己基）磷酸，其余为煤油组成。经6级萃取后用$NH_4OH$反萃，结果钼的回收率达99.8%，铼的回收率达99.1%。

中国应用溶剂萃取方法对氧压煮浸出钼精矿得到的溶液进行回收钼和铼。氧压煮浸出溶液经净化脱硅后，用2.5%$N_{235}$+40%仲辛醇+57.5%煤油组成的有机相优先萃取铼，后用20%$N_{235}$+10%仲辛醇+70%煤油组成的有机相萃取钼。钼和铼的萃取率分别达98%和99%以上[8,10]。

离子交换法是用强碱性或弱碱性阴离子交换树脂从含Mo的弱酸性溶液中吸附钼。美国的阿马克斯公司使用离子交换法处理钼焙砂经热水浸出的溶液回收钼。焙炒热水浸出时，使$Cu^{2+}$、$Fe^{3+}$等阳离子杂质溶解，同时少量的$MoO_4^{2-}$也被溶解。为了回收Mo，母液经阴离子交换树脂吸附$MoO_4^{2-}$，再以$NH_4OH$淋洗回收。含$MoO_4^{2-}$的淋洗液用以浸出上述热水洗后的焙砂，使全部钼溶解浸出，浸出液经离子交换树脂除去阳离子杂质，就可得到含杂质均小于5ppm的高纯产品。中国也用离子交换法代替处理钼粒矿经典工艺中的净化、酸沉、氨溶等工序制取钼酸铵的新工艺，获得了高纯钼酸铵产品。焙砂氨浸所得钼酸铵溶液中，存在着Cu、Fe、Mn、Mg、Ni、Co等少量杂质元素，它们是以阳离子价态存在，而钼以$MoO_4^{2-}$状态存在，因此可通过离子交换树脂除去杂质，达到纯化的目的。采用此工艺金属回收率可达99～99.5%，作业连续，有利于自动化操作[10]。

## 2.2. 钼粉的生产

仲钼酸铵或经煅烧成的$MoO_3$是制取金属钼粉的原料。在工业生产中，纯仲钼酸铵可直接于氢气炉中还原成金属钼粉，也可将它在550～650℃温度下煅烧成$MoO_3$，然后再还原成金属钼粉。

用粉末冶金生产钼制品中，要求钼粉纯度高，含氧量低，粉末的颗粒度细且均匀。钼粉的生产是在圆管或马弗管电炉或者回转炉中用氢经二次还原$MoO_3$或仲钼酸铵而制得。第一次还原是$MoO_3$或仲钼酸铵还原成$MoO_2$，

表 11　仲钼酸铵进行一次还原的主要参数[4]

| 设　备 | 投料量 kg/h | 氢气流量 $m^3/h$ | 炉管倾角 (°) | 各带温度，℃ | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 回转炉 φ400/384mm | 60～80 | 20～30 | 3～5 | 360～380 | 420～440 | 500～540 | 550～580 | 550～580 |
| 四管马弗炉 260×60mm | 5kg/舟 舟/60min | $7m^3/h$·管 | | 440 | 440 | 500 | 500 | 440 |

表 12　管式炉中钼的还原工艺参数[4]

| 还原阶段 | 设　备 | 舟皿尺寸 mm | 装料量 g/舟 | 推速 min/舟 | 氢气 | | 各区炉温，℃ | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | 流量 $m^3/h$ | 露点 ℃ | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 第一阶段 | 4 管炉 | 300×60×65 | 250～280 | 20 | 0.2～0.3 | ＜－10 | | 500～550 | | | |
| | 11 管炉 | 250×40×35 | 150～180 | 20 | | ＜－10 | 350 | 450 | 520 | 540 | 520 |
| 第二阶段 | 11 管炉 | 250×40×35 | 200～220 | 15 | | | 850 | 920 | 920 | 920 | 880 |
| | 13 管炉 | 250×40×35 | 250 | 20 | 0.8～1.0 | ＜－10 | 750 | 850 | 920 | 920 | 880 |

第二次还原是在较高的温度下，将 $MoO_2$ 还原成金属钼粉。各种还原工艺参数列于表 11 和表 12 中。目前有的生产厂家采用仲钼酸铵直接氢还原方法生产，其减少了煅烧工序，且避免了由于煅烧而带进的杂质。为保证钼粉质量，除还原温度之外，氢气的流量和湿度，料层的厚度和推速，以及原料粒度等都是影响钼粉粒度的因素。通常 $H_2$ 流量大，露点低还原的粉末细，反之粉末则粗。因此在生产过程中必须严格控制这些因素，才能获得合格的粉末。

## 2.3.　致密钼的制取

由氢还原制得具有一定性能的纯钼粉，经分析、鉴定，投入致密钼的生产。致密金属钼主要用粉末冶金或电弧炉熔炼和电子束熔炼法生产。

### 2.3.1.　粉末冶金法

将分析、鉴定符合技术条件的钼粉按致密钼生产的工艺流程，经甘油酒精溶液湿润混合均匀后，再经压制成型并在高温下烧结而成，其生产工艺流程如图 5 所示。

压制成型目的是制取一定的形状和尺寸的压坯块且具有一定的密度和强度。压制较小尺寸的坯块时，采用模压成型，压制大尺寸的钼坯块时，采用冷等静压机上成型。在机械压力机上模压的压力一般控制在 200～300MPa，在冷等静压机上的压制压力为 2000MPa。经压制的坯块相对的密度达 60～65%。

为了提高钼压坯的强度和导电性，先进行低温预烧结，然后再进行高温烧结。低温预烧结是将压坯放在氢气炉中，在 1100～1200℃下烧结 30～60min。为了获得致密

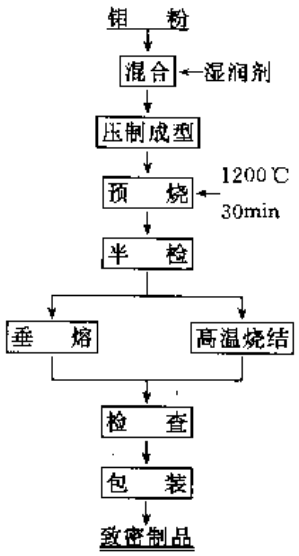



图 5　致密钼制品的生产流程图

的金属钼制品，预烧的坯块要进行高温烧结。高温烧结分为直接高温烧结（垂熔）和间接的高温烧结。直接高温烧结（垂熔）是直接将电流通过预烧的钼坯条，使其加热到 2200～2400℃进行烧结，垂熔用的最大电流强度约为熔化电流的 90～92%。Mo 条以其尺寸的大小来确定垂熔规范如表 13 所示。最近几年，已研制出垂熔电流的程序自动控制，因而消除了人为的电流和时间上的误差，节约劳动力，稳定产品质量。对于大尺寸的钼坯条烧结主要采用间接烧结。一般采用的高温炉有电阻加热的高温炉和感应加热高温炉。烧结均在保护气氛或真空中进行。必须

注意，如果用石墨棒作加热元件或者用石墨舟作容器时，容器必须涂以钼粉和酚醛树脂混合物以防止钼被碳化。高温炉烧结时温度为1700～1850℃，烧结时间3～15h就可得到致密金属钼制品。

表13 钼坯条垂熔规范

| 工艺条件 | 14×14×600 mm | | 16×16×600 mm | | 18×18×600 mm | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 电流 A | 时间 min | 电流 A | 时间 min | 电流 A | 时间 min |
| 升温制度 | 1000 | 1 | 1000 | 1 | 1000 | 1 |
| | 1200 | 1～2 | 1300 | 1～2 | 1200 | 1 |
| | 1400 | 1 | 1600 | 1 | 1600 | 2 |
| | 1600 | 1～2 | 1900 | 1～2 | 1800 | 1 |
| | 1800 | 1 | 2200 | 1 | 2200 | 1 |
| | 2000 | 1～2 | 2500 | 1～2 | 2500 | 1 |
| | 2200 | 1 | 2800 | 1 | 2800 | 1 |
| | 2400 | 1 | 3100 | 1 | 3100 | 1 |
| | 保温电流 | 11～13 | 3300 | 1 | 3400 | 1 |
| | | | 保温电流 | 15～16 | 保温电流 | 14～16 |
| 冷却时间，min | 5 | | 6 | | 6 | |
| $H_2$ 流量，$m^3/h$ | 1.0～1.5 | | 1.2～1.5 | | 1.2～1.5 | |
| $H_2$ 露点，℃ | <－10 | | <－10 | | <－10 | |

### 2.3.2. 真空熔炼法

将金属钼粉、钼粒或烧结条在真空熔炼炉中进行真空自耗电弧熔炼或电子束熔炼成金属钼锭。用真空熔炼法可以制取单重较大的钼锭，然而用此法制取的金属钼锭晶粒粗大，不能直接进一步加工，必需经挤压、使金属锭晶粒细化后才能进行加工成板、箔、带等材料。

真空熔炼法与粉末冶金法比较，真空熔炼法制取加工材，其成品率很低，电能耗量大，大大地增加了生产成本。用粉末冶金法生产的钼坯条，晶粒细，结构均匀，可直接进行深加工，其金属损失小，加工成品率高，成本比真空熔炼法大大减少，具有大的灵活性。早期采用粉末冶金法只能生产一些小尺寸制品，70年代后，随着大型压制设备如等静压和大型高温烧结炉的出现，用粉末冶金法也可制取大尺寸和大单重的钼制品，因此粉末冶金法的应用在逐步扩大。

## 2.4. 钼的压力加工

由烧结的致密钼条生产钼棒、钼丝和钼带等的压力加工是旋锻和拉伸组成的典型工艺。为了提高钼加工材的质量和生产率，扩大产品的品种和规格，降低加工成本，目前已用轧制法代替旋锻法。为了使钼的压力加工性能得到改进，致密的钼条要求纯度高，密度大，晶粒度细且均匀。粉末冶金法制取的钼条一般都具备这些条件，而真空熔炼制取的钼制品，纯度虽高，但一般为粗晶粒结构，需在1400～1700℃下进行挤压，使晶粒变细后再进行锻造、拉丝、轧板。采用粉末冶金法制取的或真空熔炼挤压处理后的致密钼条（棒）经旋锻（或轧制）、拉拔加工成各种规格的棒材或丝材，带材，其致密的锭或板坯可经轧制加工成各种规格的钼板、箔等产品。关于钼压力加工的机理、工艺参数选择、影响产品质量等问题可参阅参考文献[4]和[11]。

# 3. 钼基合金

## 3.1. 钼合金的分类

目前，工业上广泛应用的钼合金约有十多个牌号，一般可分为碳化物强化的钼合金，它依赖于形成微细活性金属碳化物起强化作用，并通过稳定位错结构提高再结晶温度；固溶强化钼合金；混合型强化钼合金和第二相弥散强化钼合金。工业钼及其合金牌号、添加元素及其再结晶温度列于表14中。

表14 工业钼及其合金的牌号、成分和再结晶温度[4,12,13]

| 钼及其合金牌号 | | 合金化元素 %(重量) | 再结晶温度，℃ |
|---|---|---|---|
| 纯钼 | Mo1 | | 1100 |
| | Mo2 | | 1100 |
| | Mo1—1 | | 1100 |
| | Mo2—1 | | 1100 |
| 活性金属碳化物强化钼合金 | TZM（MT—104） | 0.5Ti，0.08Zr，0.03C | 1400 |
| | TZC | 1.2Ti，0.3Zr，0.1C | 1550 |
| | MHC(HCM) | 1.2Hf，0.05C | 1550 |
| | ZHM | 0.5Zr，1.5Hf，0.2C | 1550 |
| 固溶强化钼合金 | Mo—25W | 25W | 1200 |
| | Mo—30W | 30W | 1200 |
| | Mo—5Re | 5Re | 1200 |
| | Mo—41Re | 41Re | 1300 |
| | Mo—50Re | 47.5Re(或50Re) | 1300 |
| 混合型强化钼合金 | HWM—25 (Mo25WH) | 1.0Hf，0.07C，25W | 1650 |
| 弥散强化钼合金 | Z—6 | 0.5$ZrO_2$ | 1250 |
| | MH(HD) | 150K，300Si(ppm) | 1800 |
| | KW | 200K，300Si，100Al (ppm) | 1800 |

## 3.2. 合金化元素的作用

钼的强化通常采用的方式是微量合金化，碳化物强化，固溶强化和弥散强化。

(1) 微量合金化　主要是加入微量的 Ti、Zr、B、La 等合金元素，加入量为0.1～1%进行固溶强化。微量的 Zr、Hf 对提高钼的高温硬度作用最大，Zr、Hf、Ti 对提高钼的再结晶温度有显著的效果。如此少量的合金元素能显著地提高性能，除了这些元素能细化晶粒，除去或减弱 C、$O_2$、$N_2$等有害的作用改善了加工和焊接性能外，还由于在位错及杂质周围存在弹性应力场。当加入少量溶质元素时，它就将置于固溶体的最大位错堆积区，结果降低了弹性应力，也就降低了金属的内能，使微量合金化的合金内能小于纯金属的内能，若破坏合金的弹性平衡将需要更多的能量。此外，位错周围形成异类原子堆积，使位错难以迁移，所以使合金的再结晶温度提高。研究证实钛的最佳含量约0.5%，锆的最佳含量约为0.2%，锆的强化效果优于钛[4]。

(2) 碳化物强化　加入碳及活性金属 Ti、Zr、Hf 等，也有加 Nb 或其他碳化物形成元素，形成难熔碳化物相起强化作用，碳同时还起脱氧作用。Zr、Hf、Ti 金属碳化物强化钼合金的热强性大大地高于微量合金化的钼合金，但是由碳化物强化的钼合金在1700℃以下才有强化作用。

(3) 固溶强化　提高钼合金原子间结合力并形成固溶体的合金化元素有 Ta、W 和 Re 等。由于 Ta 会使钼变形性能恶化，因此固溶强化钼合金主要为 Mo-W 和 Mo-Re 合金。

Mo-W 合金是为其抗化学腐蚀能力而开发的，这类合金应用是取代纯钨的成本低和重量轻的材料。Mo-Re 合金是由于“铼效应”导致材料具有很低的塑性-脆性转变温度。

(4) 弥散强化　掺杂 Al、K 和 Si 的钼合金如 MH、KW，由于原始粉末可产生细小的弥散物，它能够稳定锻造组织结构，阻碍再结晶的进行或稳定拉长的再结晶晶粒结构，避免转化为等轴晶粒，使低温塑性得到显著改善[12,13]。掺杂的 MH 和 KW 钼合金在低温时虽对强度无特别的改善，但具有极好的抗蠕变性和极高的再结晶温度。除此之外，活性金属氧化物弥散相也用来提高钼的高强度和抗蠕变性，如 Z-6钼合金就是加入0.5%$ZrO_2$来弥散强化的。它是由 $ZrO_2$稳定的晶粒组织提供稳定状态，蠕变速率的改善类似于掺杂剂所起的作用。最近还研究出稀土氧化物钼合金的强化，加入0.2～0.3%$La_2O_3$的钼合金，由于第二相 $La_2O_3$的位错钉住从而使晶间断裂减少，提高了断裂强度，使低温脆性有所改善[14]。又如加入 $Y_2O_3$ 的钼合金，如 ZHMR，随着加入 $Y_2O_3$ 从0～1.5%时，其硬度、室温拉伸强度，抗压强度均有所增加[15]。

除上述强化的钼合金之外，为了改善钼的抗氧化性能，也常加入 Al、Co、Ni、Si 等元素。如在钼中加入0.17% Al 时，其抗氧化性能比纯钼有所提高。钼中加入30%Ni 和20%Co 时，在940℃下，其耐氧化寿命可达100h 以上。钼与硅化合形成硅化钼是一种很好的抗高温氧化的材料，它作为加热元件在空气中加热到1600～1700℃仍可继续使用，然而硅化钼脆性大，加工困难，因此一直仍未普及应用。

## 3.3. 一些钼合金的性质与应用

### 3.3.1. TZM 和 TZC 钼合金

TZM 合金是含0.5%Ti，0.08%Zr 和0.01～0.04% C 的钼基合金，由于少量精细弥散的颗粒添加剂阻止钼在高温条件下晶粒长大，这样就显著地提高了高温强度和抗再结晶温度。TZC 合金是一种合金化元素，含量比 TZM 合金高的钼合金，是 TZM 钼合金的一个改进品种，它具有较好的时效热处理强化效应。但由于 TZC 合金成本高，加工困难，因此还没有取代 TZM 合金。

与纯钼相比，TZM（或 TZC）合金具有较高的再结晶温度和高温强度，因此 TZM 钼合金常被选作模铸工具和高温炉的器件，如支承架、舟皿和料盘。在玻璃行业中，TZM 合金代替低碳的纯钼材，因为在制造玻璃时，温度＞1400℃，活性金属碳化物不会分解，因而防止气泡的形成，提高了玻璃产品质量，延长了钼电极的使用寿命。此外，TZM 合金还可作铝合金和 Ag-Cd 合金的挤压模、热锻锻用的铁砧、导向电极、锻模和喷嘴等材料。

### 3.3.2. MHC 和 ZHM 合金

是以添加 Hf 代替 Ti 的用形成双相组织的方法强化钼合金。ZHM 比 MHC 具有更佳的性能。合金的性能与加工变形程度，热处理条件有很大关系。如 MHC 系中，Mo-1Hf-0.05C 合金，用粉末冶金制成的锭子，经锻造变形量达60%时，在950～1250℃温度下的拉伸强度比 TZM 的要高出20%，各方向的延伸率～10%。

ZHM 系中有 ZHM4（Mo-1.2Hf-0.4Zr-0.15C）；ZHM6（Mo-1.5Hf-0.5Zr-0.19C）；ZHM7（Mo-1.8Hf-0.6Zr-0.23C）；ZHM8（M-2.1Hf-0.7Zr-0.27C）四种成分合金。这些合金都具有极好的加工性能，较好的高温强度和低温延性。

### 3.3.3. Mo-W 合金

用钨合金化提高钼的耐热强度。由于加入25～30% W 时，合金的工作温度提高大约200℃。Mo-W 合金只能以部件的形式生产，而不能生产板和丝材。Mo-W 合金具有比纯钼稍高的再结晶温度，它对熔化锌具有优良的耐

腐蚀性能，所以其主要应用是在锌工业中，如用于自动模铸机械上泵构件、铸造阀，虹吸管和喷嘴等。

#### 3.3.4. Mo-Re 合金

尽管铼稀缺而昂贵，但由于具有独一无二的热强度高、塑性好综合性能，因此不仅在电子工业中应用，通常用 Mo-5Re 和 Mo-41Re 作热电偶丝材和航天航空中作结构材料，Mo-50Re 作高温结构材料。

#### 3.3.5. MH 和 KW 钼合金

为了解决钼在高温下产生下垂的问题，通常在钼中掺杂 K、Si、Al 来提高其再结晶温度。由于掺杂和单方向激烈加工产生搭接的纤维结构，使再结晶温度由纯钼的1400℃提高到约1800℃。在使用时即使在再结晶温度下，仍然保持着延性，掺杂钼在1800℃下蠕变速度比纯钼低大约1000倍，不仅优于纯钼而且也优于 TZM 和加稀土元素，氧化物的钼合金性能，所以用它制作的零件甚至在高温下仍保持尺寸稳定。

在强度性能方面，掺杂钼在高温条件下显示出很大的优越性。尽管在1000℃以下，TZM 和纯钼的强度都高于掺杂钼，但在1400℃以上时，则掺杂钼高于 TZM 和纯钼。这就说明温度越高，气泡强化越有效果。

掺杂钼由于具有上面优越性能从而产生一些典型的应用，如汽车和摩托车前灯中塑性支承丝，电子管和炉子加热元件、烧结和退火用的舟皿等。

### 3.4. 钼合金的加工变形

钼和钼合金可采用真空熔炼和粉末冶金方法制成进一步加工的坯料，其加工方法除与纯钼一样可经旋锻和拉拔成棒和丝材之外，也可用锻造、热挤压和轧制等方法进行深加工。采用粉末冶金方法制取的坯料，由于晶粒结构细且均匀，可直接投入深加工。真空熔炼法制得的坯料必须首先进行热挤压，改变其组织结构后才能进行深加工。

钼合金的加工技术规范中，和纯钼相比，它的加热次数多，加工压力大。如钼合金锻造时为保证得到细晶粒组织，在1250～1400℃变形时，每道次变形量要大于15%。由于钼合金的再结晶温度比纯钼高300～500℃，因而合金的变形加工温度应当比纯钼的高一些。在轧制时，为了获得优质板材，在轧制开始时，每一道次的压下量要相当大，才能使金属沿整个截面的变形尽可能均匀。关于钼和钼合金的深加工技术的详细知识，非本文之内容范围，故不作详述。需要者望参阅文献 [16]。

## 4. 产品的规格

世界各国都设有专门的机构制订工业原料和工业产品的质量要求和技术规格标准。中国有色金属的冶金标准分为国家标准（GB）、部颁标准（YB）和企业标准（ZB）三级。1989年以前，中国国家标准总局和有色金属工业总公司发布了一系列有色金属、精矿、冶炼、加工等产品的质量标准。现就有关钼的原料和产品规格与标准简述如下：

(1) 钼精矿技术条件 GB 3200—89
(2) 钼铁化学成分 GB 3649—87
(3) 氧化钼块化学成分 GB 5064—87
(4) 金属钼粉化学成分 GB 3461—82
(5) 钼酸铵技术条件 GB 3460—82
(6) 钼条、钼板坯技术条件 GB 3462—82
(7) 钼和钼合金板技术条件 GB 3876—83
(8) 钼箔技术条件 GB 3877—83
(9) 掺杂钼技术条件 GB 4190—84
(10) 钼钨合金技术条件 GB 4185—84
(11) 粉冶钼顶头技术条件 GB 4366—84
(12) 钼杆和钼丝技术条件 GB 4182—84

## 5. 分 析

在钼的生产过程中，主要有钼精矿分析、金属钼及其氧化物、合金中的杂质分析和气体分析、光谱分析等。以下主要介绍钼精矿分析和钼粉、钼条、$MoO_3$及钼酸铵的分析。

(1) 原料的分析 钼矿石和钼精矿中存在着许多杂质元素，如 Si、Fe、Cu、Pb、Bi、Sn、Sb、P、As 以及碱金属、碱土金属等。这些元素对各种钼半成品和成品的质量及应用性能都带来很大影响。关于钼精矿及钼焙砂分析主要是钼含量的测定，其次是杂质元素 As、P、Sn、Cu、Pb、CaO 和 $SiO_2$，后来又增加了 Zn、Sb、W 和 MgO 等杂质的分析。在钼提取之前，对原料进行准确地分析，才能很好地控制各工艺过程，以保证所获得的半成品（中间产品）或者成品符合技术条件。

钼的测定按选用的沉淀剂可分为硫化钼重量法、8-羟基喹啉法、α-苯偶姻肟法、钼酸铅法等，目前中国主要采用钼酸铅重量法。对钼精矿中杂质元素的分析方法在国家标准中“钼精矿的分析方法”(YB 735—77) 作了详细的论述。

钼精矿中铼的测定普遍受到重视，分析方法较多。除了经典的硫氰酸盐光度法、极谱法外，近几年还出现了萃取光度法、萃淋树脂色谱分离—硫脲吸光光度法 AES-奥格电子光谱法和火焰吸光光度法等。对湿法冶金过程中铼的测定，可采用快速极谱法[17]。

(2) 金属钼及其化合物的分析 在钼冶金中的主要制品有金属钼、三氧化钼、仲钼酸铵等。随着钼应用领域的不断扩大，冶金、电子、轻工及其他部门对钼制品质量的要求也在不断提高，对钼及其各种制品的纯度都提出了很高的要求。如在钼酸铵、钼粉、钼条和钼板坯的技术

条件，钼箔等技术标准中都对物理性能、化学成分作了相应规定。如果在钼中存在过多的Pb、Cd、Sb、Bi、Zn、Sn等杂质会造成钼加工的热脆性，Fe、Ni的存在会降低钼的高温强度和再结晶温度，Ca、Mg过量存在会使钼条高温烧结时，产生鼓泡和加工易脆裂，As、P会导致钼的组构变坏、引起加工冷脆现象，K、Na过多会促使钼晶粒的粗化。为了严格控制杂质元素的量，对钼及其化合物进行准确的分析是很重要的。

金属钼及其化合物的分析方法，近年来发展较快。根据目前分析测试的元素增多和灵敏度要求更高的特点，中国公布执行GB 4325—84《钼化学分析方法》，它集中了钼冶金分析中准确而可靠的26种杂质元素分析方法，是目前分析元素最多、最全面的一套钼化学分析方法标准。

钼合金的分析以化学法为主，其他常见合金成分如Ti、Zr等常用吸光光度法或者X射线荧光光谱测定[17]。

## 6. 毒性与安全[18,19]

在工业上由于钼而中毒的至今还没有发现和报道。但是据美国Kirk-Othmer著的"Encyclopedia of Chemical Technology"报道，钼和钼化合物对老鼠的致命剂量试验示于表15中。

表15　钼和几种钼化合物对老鼠的毒性试验

| 钼元素或化合物 | $LD_{50}$，mg/kg | |
|---|---|---|
| | 口　服 | 腹膜内 |
| 钼（Mo） | | 114～117 |
| 三氧化钼（$MoO_3$） | 125 | |
| 钼酸钙（$CaMoO_4$） | 101 | |
| 钼酸铵（$(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ | 333 | |

然而，最近几年有人在实际生活中发现，钼对人的一些疾病有极好的防治效果。据报道人吃了含微量钼的蔬菜，可大大地减少牙痛之苦。经分析证实，钼有治牙痛和防龋的作用。另又调查证实，对缺钼地区的农作物施用微量钼肥，提高粮食和蔬菜中的钼含量，则可降低和防治克癜病的发病率。国外有的学者认为测定钼的营养状况，对临床肿瘤的诊断也有一定的参考价值。然而，钼对人类和动植物的作用，认识还刚开始，还有待于进一步深入研究。

## 7. 用　途

钼的主要消耗领域是钢铁工业，工业发达的国家80%以上的钼作为钢铁的添加元素，只有大约20%的钼用于制取金属钼、超合金和特殊合金、化学制品等，消耗在石油化工、轻工、电子及一些高科技领域中。表16列出了近几年西方国家钼应用的分配比。

表16　西方国家钼的应用分配比，%

| 年份 | 合金钢 | 不锈钢 | 工具钢 | 铸铁、轧辊 | 超合金、特种合金、金属钼 | 化学制品 | 合计 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1988 | 35 | 26 | 9 | 7 | 11 | 12 | 100 |
| 1989 | 35 | 26 | 9 | 6 | 12 | 12 | 100 |
| 1990 | 33 | 28 | 8 | 6 | 13 | 12 | 100 |
| 1991 | 32 | 30 | 7 | 7 | 11 | 13 | 100 |
| 1992 | 31 | 31 | 5 | 7 | 12 | 14 | 100 |

钼在钢中可提高淬透性和热强性，防止回火脆化，改善在某些介质中的耐腐蚀性能等。由于钼在钢中起着重要作用，因此钼在结构钢，弹簧钢、轴承钢、工具钢、不锈钢、热强钢和磁钢等一系列钢种中得到广泛的应用。钼除了在钢铁冶炼中作添加元素之外，钼还以金属钼、钼合金及各种钼化合物用于许多领域。

钼和钼合金的棒（条）、丝、板、带、箔及异型制品普遍地用于冶金、机械制造、电子、照明及一些高科技领域。如照明灯丝的支架、芯轴导线、反射屏；电子工业用的阳极、栅极、辅助电极、垫片；真空电镀、溅射中用的容器、舟皿，加热器；高温炉用的发热元件、电极、隔热屏；表面处理用作堆焊、喷镀；测温用的热电偶及保护套；$UO_2$提炼用的烧舟等。最近10年来钼的应用又获得进一步扩大，如用钼粉或钼丝的热喷镀大大提高了汽车上活塞环和齿轮件的使用寿命；在玻璃和耐火纤维材料工业中，用钼可代替以前的铂坩埚和电极，且取得了很大的效果。高温钼的出现，使钼在卤素水银灯和真空炉中的应用范围越来越大。在压铸工业中，钼及其合金可作为有色和黑色金属的压铸模具材料。耐热钼基陶瓷管适宜于炼钢过程氧气顶吹转炉连续测量的套管，热挤压模；钼合金顶头广泛用于穿制无缝钢管和不锈钢管，显著地提高生产率和产品质量，降低成本。钼与钨形成的合金，其抗（锌液和锌蒸气）腐蚀性能特别优良，已普遍使用Mo-30W合金制作立轴和测温套管，大大地减少停工维修、改善劳动条件。$MoSi_2$的抗氧化性能特别好，用它可作为在大气中使用温度达1700℃的加热元件，也可作为稀土冶炼和一些拉制单晶用的坩埚，代替贵重的铂金坩埚。

钼在化学工业中的应用越来越引人注目，特别是钼化合物在化工中的应用迅速地发展。近几年尽管钼处于不景气的状况，但钼化合物的应用仍处于长势，并向着多极化的方向发展。钼和钼合金在许多反应介质中具有高度的稳定性，它在化学工业、石油提炼和玻璃等轻工业中被广泛用于抗腐蚀材料，如化工设备衬里、零件、阀门、蒸汽管，热交换器、重沸器等。目前，钼和钼合金已用于

制取，如酸、碱、盐、熔化玻璃以及某些在气体介质中工作的各种设备构件。如热浓硫酸系统中的大阀门、热交换器等。据称在320℃和较高压力条件下实现氯化反应的设备也可采用钼和钼合金材料。在碘介质中工作的零部件也可采用钼和钼合金[16]。钼化合物的应用主要有以下几个方面：催化剂和催化活化剂，润滑剂及其润滑添加剂，颜料、染料、油漆和墨水，水质和介质缓蚀剂，复合离子交换剂，电池、阻燃剂、消烟剂及吸气剂，微量元素添加剂，钼复合肥料，超导材料，陶瓷材料，高分子材料填充剂，储能材料，汽油添加剂，玻璃材料等。有人预言，今后的10年，钼的新应用开发可能主要表现在精细化工方面，很可能使钼的消耗量有突破性的增加。

## 参考文献


[1] 赵天从等主编，《有色金属提取冶金手册·总论》，冶金工业出版社，北京，1992年。

[2] 亚历山大苏图洛夫著，庄著学译，《钼与铼》，西安交通大学出版社，西安，1991年。

[3] 张文钲等编著，《钼冶金》，西安交通大学出版社，西安，1991年。

[4] 稀有金属材料加工手册编写组，《稀有金属材料加工手册》，冶金工业出版社，北京，1984年。

[5] 阎玉琨编著，《钼的工业分析》，西安交通大学出版社，西安，1989年。

[6] 刘麟瑞等编，《冶金炉料手册》，冶金工业出版社，北京，1991年。

[7] 吴海源，"国际钼市场仍呈现疲软态势"，中国钼业，(1)，1993。

[8] 《全国有色金属加工行业概况·稀有金属分册》，中国有色金属工业总公司生产部，1989年。

[9] A. H. 泽里克曼等，《稀有金属冶金学》，冶金工业出版社，北京，1982年。

[10] 王莹，《钼冶金进展》，西安冶金建筑学院，西安，1980年。

[11] 白淑文等编，《钨钼丝加工原理》，轻工工业出版社，北京，1983年。

[12] 殷劲松等，"钼和钼合金"，中国钼业，(5)，1993。

[13] 佟升，"钼及其合金的最新发展"，中国钼业，(4)，1993。

[14] Zhang Jiuxing, et al., "The Mechanism of Strengthening and Toughening of Rare Earth Molybdenum Alloy", in Bildstein, B., Metallwerk, R. E. (des), "Proceeding of the 13th International Plansee Seminar", V1, pp. 93～104, Plansee, Reutte, 1993.

[15] Yin, J. S. et al. "Influence of Yttria on the Molybdenum-based Alloys", 同[14], pp. 105～114.

[16] H. H. 莫尔右诺娃，徐克玷译，《钼合金》，冶金工业出版社，北京，1984年。

[17] 有色金属工业分析丛书编委会，《难熔金属和稀散金属冶金分析》，冶金工业出版社，北京，1992年。

[18] 贾如宝，"钼的生物学双相作用和医疗预防价值"，中国钼业，(6)，1992。

[19] 阎启翔，"生命必需元素-钼"，钼业经济技术，(3)，1990。

muhuahewu

# 钼化合物　Molybdenum Compounds

刘振华　北京矿冶研究总院
金松林　复旦大学化学系

1.　**概述** …… 67
2.　**主要品种** …… 68
2.1.　氧化物 …… 68
2.1.1.　三氧化钼 …… 68
2.1.2.　二氧化钼 …… 69
2.1.3.　混合价氧化物 …… 69
2.1.4.　钼蓝 …… 69
2.2.　含氧酸及其盐类 …… 70
2.2.1.　钼酸及正钼酸盐 …… 70
2.2.2.　同多钼酸及其盐 …… 71
2.2.3.　杂多钼酸及其盐 …… 71
2.3.　硫化物 …… 72
2.3.1.　二硫化钼 …… 72
2.3.2.　三硫化二钼 …… 72
2.3.3.　三硫化钼 …… 72
2.3.4.　硫代钼酸盐 …… 72
2.4.　卤化物 …… 72
2.5.　其他无机化合物 …… 73
2.6.　有机钼化合物 …… 74
3.　**分析方法** …… 74
4.　**毒性与安全** …… 74
5.　**用途** …… 74
5.1.　催化剂 …… 74
5.1.1.　石油精炼 …… 74
5.1.2.　合成燃料油 …… 74
5.1.3.　石油化工和精细有机合成 …… 75
5.2.　润滑剂 …… 75
5.3.　缓蚀剂 …… 75
5.4.　消烟阻燃剂 …… 75
5.5.　颜料 …… 75
5.6.　其他 …… 75
**参考文献** …… 75
**基本参考文献** …… 77

## 1.　概　述

辉钼矿（$MoS_2$）在中世纪就已发现，当时误认为是石墨的变种并作为铅笔芯使用过。1778 年瑞典化学家用硝酸分解辉钼矿，从而发现了一种新元素，命名为 Molybdos（希腊文“似铅”）。到 19 世纪初，由于选矿、冶金技术的发展和合金钢对钼需求量增加，才开始了工业规模的生产。

钼在元素周期表中位于第五周期ⅥB族，原子量 95.94，外层电子构型为 $4d^55s^1$。钼的化学性质与同族的钨非常相近，具有多价性，多配位数等特点，在过渡元素中可属化学性质最复杂元素之列。钼与许多无机和有机配体生成化合物和络合物，特别优先与氧、硫、氟、氯等配位原子生成多种氧化态及单核或多核的化合物。钼的水溶液化学非常复杂。最稳定的氧化态为＋Ⅵ价。只有在强碱性溶液中，钼酸根离子 $[MoO_4]^{2-}$ 才能以单体形式存在，加酸中和即发生聚合，聚合程度及聚合物组成与结构随酸化条件和溶液 pH 值而变。这一类聚合阴离子即同多钼酸根。加酸至酸性（pH≤1），高聚的钼酸析出。如继续加酸，钼酸将以钼酰离子 $[MoO_2]^{2+}$ 形式溶解。如在酸化过程中引入磷、砷、硅等杂质元素的相应化合物，则可得到一系列以上述杂原子为中心的聚合阴离子，即杂多钼酸根。在酸性溶液中还可存在不同价态（Ⅳ～Ⅵ）和不同聚合度的钼酰离子，如 $[MoO]^{2+}$，$[MoO]^{3+}$，$[Mo_2O_4]^{4+}$，$[Mo_3O_4]^{4+}$，$[Mo_2O_5]^{2+}$ 等。其中的氧原子可被硫原子逐个取代形成一系列钼-硫络合物。也可与卤素，$SO_4^{2-}$，$NO_3^-$ 及其他配体形成化合物。Mo（Ⅲ）和 Mo（Ⅰ）能形成水合阳离子，如 $[Mo(H_2O)_6]^{3+}$ 以及

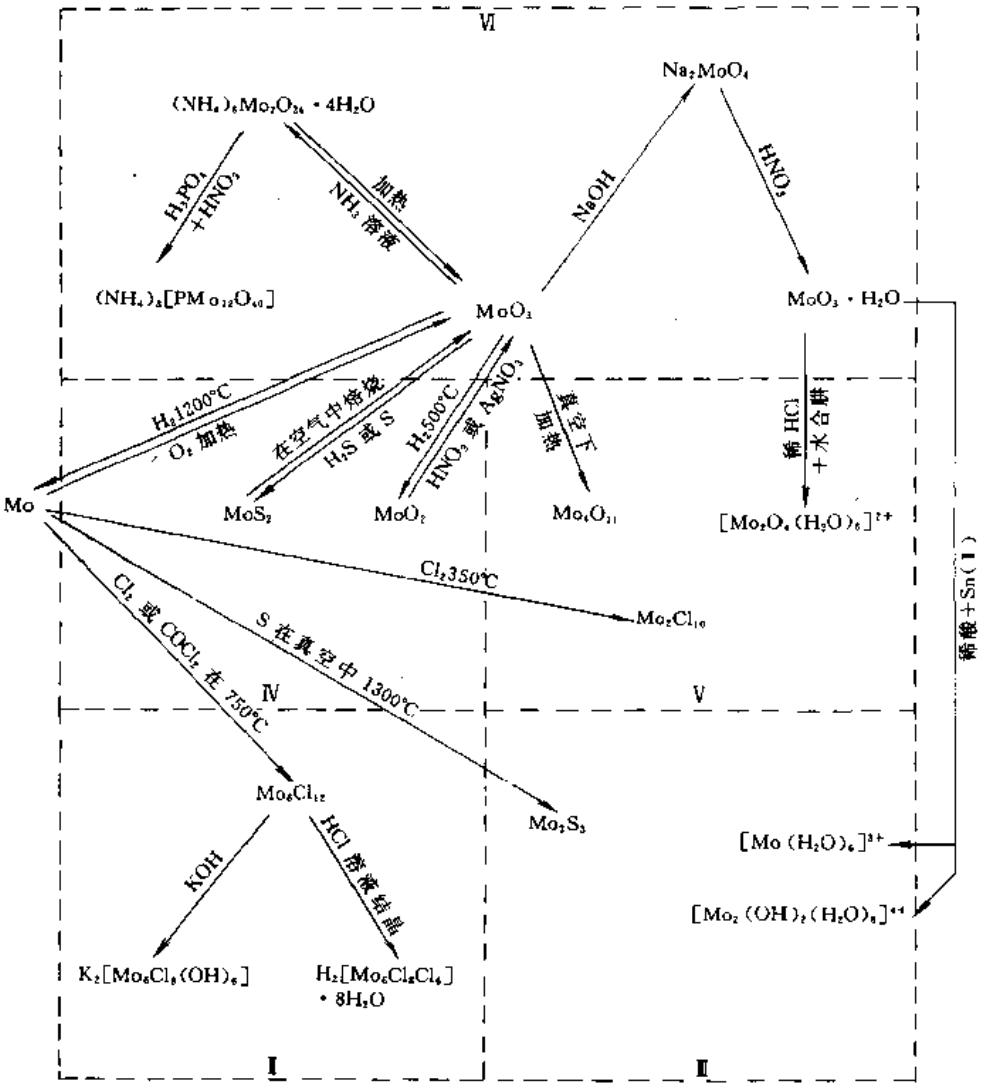



图1 主要钼（Ⅰ～Ⅵ）化合物的生成关系

$[Mo_2(OH)_2(H_2O)_6]^{4+}$等，在溶液中易被空气氧化。与π酸配体如CO反应可得到一系列价态为+1～−2的低价钼化合物，如$Mo(CO)_6$。图1示出主要钼化合物的生成关系[1~7]。

目前钼化合物在石油、化工、能源、交通等领域得到广泛应用，在农业和医药方面也有应用。

## 2. 主要品种

### 2.1. 氧化物

钼有一系列氧化物，其中最重要的为三氧化钼，其他还有二氧化钼、混合价（或非整比）氧化钼及钼蓝等。

#### 2.1.1. 三氧化钼

三氧化钼 [1313-27-5]，$MoO_3$，分子量143.95。

性质 三氧化钼在室温下是白色固体，加热时变成黄色，在795℃熔化成深黄色液体并显著升华。三氧化钼有两个异形体[8]，其中α型属正交晶系，其结构由$MoO_6$八面体为基本单元，各八面体在赤道平面处共顶相接构成层状排列。结构参数及其他物理性质见表1。三氧化钼是钼酸的酐。它微溶于水，易溶于氨和碱溶液中。在强碱性溶液中以钼酸根$[MoO_4]^{2-}$存在。$MoO_3$也能溶解于无机酸，在强酸溶液中，如浓硫酸中，则以钼酰离子$[MoO_2]^{2+}$存在。某些有机酸如羟基羧酸（苹果酸、柠檬酸等）也能溶解三氧化钼[9]。用氢还原三氧化钼时，在500～600℃生成$MoO_2$，在900～1100℃生成金属钼。

制法 将辉钼矿置于多层炉内通空气氧化焙烧，焙烧温度严格控制在500～600℃可制得工业级的三氧化钼。其规格为$MoO_3$ 80～90%，S<0.1%。制备高纯$MoO_3$有湿法（或氨法）和升华法[10]两种方法，都以工业级三氧化钼为原料。湿法是经氨水溶解，用硫化铵除杂，过滤，浓缩结晶等步骤先制得重钼酸铵或仲钼酸铵后，再在

表 1　三氧化钼结构和主要物理性质[11]

| | |
|---|---|
| 晶系 | 正交 |
| 空间群 | *Pbnm* |
| *Z* | 4 |
| 晶格常数 | |
| *a*,nm | 0.39628 |
| *b*,nm | 1.388 |
| *c*,nm | 0.3703 |
| 原子间距,nm | |
| Mo—Mo | 0.343 |
| Mo—O | 0.18～0.235 |
| $\Delta H°_f$,kJ/mol(kcal/mol) | −745.6(−178.08) |
| $\Delta G°_f$,kJ/mol(kcal/mol) | −668.5(−159.66) |
| $S°$,J/(mol·K)[cal/(mol·K)] | 66.36[15.85] |
| 密度(21℃),g/cm³ | 4.692 |
| 熔点,℃ | 796 |
| 沸点,℃ | 1155 |
| 升华点,℃ | 约 700 |

表 2　二氧化钼的主要物理性质

| | |
|---|---|
| 晶系 | 单斜 |
| 空间群 | $P2_1/c$ |
| *Z* | 4 |
| 晶格常数 | |
| *a*,nm | 0.56109 |
| *b*,nm | 0.48562 |
| *c*,nm | 0.56285 |
| *β* | 120.95° |
| 原子间距,nm | |
| Mo—Mo 长 | 0.310 |
| Mo—Mo 短 | 0.250 |
| $\Delta H°_f$,kJ/mol(kcal/mol) | −588.2(−140.5) |
| $\Delta G°_f$,kJ/mol(kcal/mol) | −720.1(−172) |
| $S°$,J/(mol·K)[cal/(mol·K)] | 50.05[11.954] |
| 密度,g/cm³ | 6.29 |
| 升华点,℃ | 约 1100 |

500～600℃下热分解制得 $MoO_3$。由于在精制过程得到的中间产物如仲钼酸铵等也是重要的商品，故湿法应用较为普遍。升华法是将原料在环形转炉内加热至 1000～1100℃，通入空气将升华物带入冷却室收集，可得到粒度较细、针状结晶的三氧化钼。与湿法相比，升华法产品的碱金属杂质含量较低，但硅、铁、铝和镁等杂质含量较高。

用途　三氧化钼是生产钼和钼合金及钼化合物的原料，在催化剂、生物碱试剂，搪瓷陶瓷用釉彩颜料及医药等方面也有应用。

### 2.1.2.　二氧化钼

二氧化钼 [18868-43-4]，$MoO_2$，分子量 127.95。

性质　二氧化钼是铅灰色粉末，似金红石结构，有金属导体和弱磁性质，其他物理性质见表 2。二氧化钼是一种中性、较惰性的氧化物，不溶于碱和非氧化性酸，但被硝酸氧化生成 $MoO_3$，与氯或盐酸在 300℃反应生成 $MoO_2Cl_2$ [13637-68-8]，与四氯化碳在 250℃反应生成 $MoCl_4$[12]。二氧化钼在高温下能被空气氧化生成 $MoO_3$；在惰性气氛下，加热至 1777℃时歧化为 $MoO_3$ 蒸气和金属钼。

制法[13]　将 $MoO_3$ 用氢、氨或一氧化碳在低于 600℃下还原制得；或将金属钼粉在 800℃通水蒸气氧化制得。

### 2.1.3.　混合价氧化物[14]

已知一系列混合价氧化物 $MoO_x$(其中 $2<x<3$)。这些氧化物在常温下似金属，呈深蓝色或红紫色。表 3 列出一些混合价氧化物的性状[15,16]。

制法　用 $MoO_3$ 在真空下加热[17]；或用 $MoO_3$ 和 Mo 粉在 700℃加热还原制得[18]。

### 2.1.4.　钼　蓝

钼蓝是一种以混合价态钼所形成的一系列氧化物和氢氧化物混合型化合物的总称，因其呈深蓝色而得名[19]。钼的平均化合价在 Ⅴ～Ⅵ之间。用亚锡、联氨、二氧化硫等还原微酸性的钼酸盐稀溶液可得到胶态的钼蓝悬浮液，其组成随反应条件而变。

钼蓝生成反应可用于钼的比色测定。杂多蓝如磷钼蓝、砷钼蓝及硅钼蓝的生成显色反应更为灵敏，现已广泛用于磷、砷和硅的比色测定[20]。

表 3　混合价氧化钼性状

| | CAS 登录号 | 代表式 | | 晶系 | 颜色 |
|---|---|---|---|---|---|
| | | 经验式 | 分子式 | | |
| ζ 氧化物 | [12136-82-0] | $MoO_{2.89}$ | $Mo_{18}O_{52}$ | 三斜 | 蓝色 |
| β′-氧化物 | [12163-89-2] | $MoO_{2.89}$ | $Mo_9O_{26}$ | 单斜 | 紫色 |
| β-氧化物 | [12058-34-3] | $MoO_{2.84}$ | $Mo_6O_{23}$ | 单斜 | 紫色 |
| θ-氧化物 | [12438-84-5] | $MoO_{2.80}$ | $Mo_5O_{14}$ | 四方 | 蓝紫色 |
| κ-氧化物 | [12777-01-4] | $MoO_{2.78}$ | $Mo_{17}O_{47}$ | 正交 | 红蓝色 |
| η-氧化物 | [12033-38-4] | $MoO_{2.75}$ | $Mo_4O_{11}$ | 单斜 | 酒红色 |
| γ-氧化物 | | $MoO_{2.75}$ | $Mo_4O_{11}$ | 正交 | 酒红色 |

## 2.2. 含氧酸及其盐类

可分为钼酸及正钼酸盐、同多酸及盐和杂多酸及盐三大类。

### 2.2.1. 钼酸及正钼酸盐

(1) 钼酸 [13462-95-8]，$H_2MoO_4 \cdot H_2O$ 或 $MoO_3 \cdot 2H_2O$，分子量 179.97。

性质 白色或略带黄色结晶，主要物理性质见表 4。稍溶于水，易溶于氨和碱溶液。在较低温度下(50～65℃)脱水可得到白色的无水钼酸 $H_2MoO_4$ 或 $MoO_3 \cdot H_2O$ [7782-91-4]。

表 4 钼酸的主要物理性质

| 晶系 | 单斜 |
|---|---|
| 晶格常数 | |
| $a$，nm | 0.377 |
| $b$，nm | 0.691 |
| $c$，nm | 0.734 |
| $\beta$ | 90°40′ |
| 密度，g/cm³ | |
| 无水 | 3.112 |
| 一水 | 3.124 |
| $\Delta H°_f$，kJ/mol (kcal/mol) | |
| 无水 | 1047 (250) |
| 一水 | 1361 (325) |

制法[21] 将净化过的钼酸铵溶液加热至 30～40℃，用硝酸酸化至 pH1，即析出钼酸沉淀。经洗涤、离心脱水、干燥及粉碎可得到 $MoO_3 \geqslant 85\%$ 的一水合钼酸。

用途 用作制钼盐及钼系催化剂的原料，也用于金属电镀着色剂、颜料、涂料及陶瓷釉料等。

(2) 钼酸钠 [10102-40-6]，$Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$，分子量 241.95。

性质 具有尖晶石结构的白色粉末，有四种异形体，其转化温度[22]为 $\alpha \underset{692℃}{\overset{619℃}{\rightleftharpoons}} \beta \overset{587℃}{\rightleftharpoons} \gamma \overset{431℃}{\rightleftharpoons} \delta$。二水盐在 100℃时较长时间加热会失水成无水盐。

制法[23] 三氧化钼溶于氢氧化钠溶液，浓缩结晶，离心分离后在 70～80℃温度下干燥。工业钼酸钠中 $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O \geqslant 98\%$。

用途 用于制备其他钼盐、催化剂、缓蚀剂、染料及颜料等。

(3) 其他正钼酸盐

性质 正钼酸盐可以通式 $M_2^{I}MoO_4 \cdot xH_2O$ 以及 $M^{II}MoO_4 \cdot xH_2O$ 来表示，其性质见表 5。

制法[24] 有氧化物直接反应法、金属盐加入钼酸盐溶液沉淀法以及金属的氢氧化物或碳酸盐溶液与 $MoO_3$ 调浆中和法等。还有用 $Na_2MoO_4$ 与金属氧化物熔融复分解反应来制备的方法。

用途 Fe，Co，Ni 和 Bi 的钼酸盐可作催化剂。Ca，Sr 的钼酸盐可作激光基体材料。此外还用作颜料、缓蚀剂等。

表 5 正钼酸盐的性质[24]

| 钼 酸 盐 | CAS 登录号 | 颜 色 | 密度，g/cm³ | 熔点，℃ | 溶解度，g/100g 水 |
|---|---|---|---|---|---|
| $Li_2MoO_4$ | [13568-40-6] | 白 | 2.66 | 702 | 44.81 (25℃) |
| $Na_2MoO_4$ | [7631-95-0] | 白 | 3.28 | 686 | 39.38 (25℃) |
| $K_2MoO_4$ | [13446-49-6] | 白 | 2.34 | 919 | 64.57 (25℃) |
| $Rb_2MoO_4$ | [13718-22-4] | 白 | | 958 | 67.88 (18℃) |
| $Cs_2MoO_4$ | [13597-64-3] | 白 | | 936 | 67.07 (18℃) |
| $Ag_2MoO_4$ | [13765-74-7] | 白 | | 483 | 0.00386 |
| $Tl_2MoO_4$ | [34128-09-1] | 白 | | | 不溶 |
| $CaMoO_4$ | [7789-82-4] | 白 | 4.28 | 965 分解 | 0.0050 |
| $SrMoO_4$ | [13470-04-7] | 白 | 4.66 | ≤1040 分解 | 0.003 |
| $BaMoO_4$ | [7787-37-3] | 白 | 4.98 | 1480 | 0.0055 |
| $MnMoO_4$ | [14013-15-1] | 黄 | | | |
| $FeMoO_4$ | [13718-70-2] | 棕 | | 850 | 0.0076 |
| $CoMoO_4$ | [13762-14-6] | 玫瑰紫 | 3.6 | 1040 | |
| $NiMoO_4$ | [12673-58-4] | 绿 | 3.5 | 970 | |
| $CuMoO_4$ | [13767-34-5] | 浅绿 | | 820 分解 | 0.038 |
| $ZnMoO_4$ | [13767-32-3] | 白 | | 700 | 0.5 |
| $CdMoO_4$ | [13972-68-4] | 浅黄 | 5.34 | 900 分解 | 0.0067 |
| $PbMoO_4$ | [10190-55-3] | 白 | 6.81 | 1065 | 0.000012 |

### 2.2.2. 同多钼酸及其盐

碱性的钼酸盐溶液在酸化时会发生聚合，随溶液 pH 值变化生成二聚、三聚及多聚的同多钼酸根，酸度变化对它们的影响见图 2[25]。已分离到的各种同多钼酸铵的组成见表 6。有关 $MoO_3$-$H_2O$-$NH_3$ 体系的相图见文献[26]。

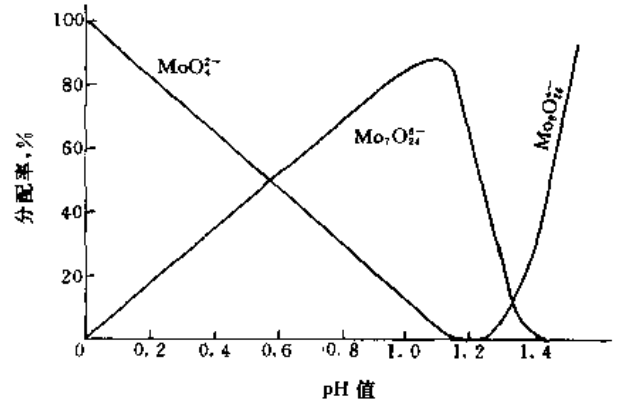



图 2　酸度对 $MoO_4^{2-}$，$Mo_7O_{24}^{6-}$ 和 $Mo_8O_{26}^{4-}$ 生成的影响
($Mo^{+6}$总浓度 2mol/L)

表 6　各种同多钼酸铵组成

| 名　称 | CAS 登录号 | 分　子　式 |
|---|---|---|
| 重钼酸铵 | [27546-07-2] | $(NH_4)_2Mo_2O_7$ |
| 三钼酸铵 | | $(NH_4)_2Mo_3O_{10}$ |
| 仲钼酸铵 | [12027-67-7] | $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$ |
| 偏钼酸铵 | [12411-64-2] | $(NH_4)_4Mo_8O_{26}$ |

(1)仲钼酸铵(AHM)[12027-67-7]，$(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$，分子量 1235.86。

性质　无色或浅黄绿色菱形结晶。易溶于水，溶液呈弱酸性 (pH～5)。不溶于醇和丙酮。在空气中易风化，加热至 90℃会失去 1 个结晶水，190℃分解，350℃则失去全部氨和水得到 $MoO_3$。

制法　AHM 是生产高纯 $MoO_3$ 过程的中间产品。常用工艺为取一部分精制过的钼酸铵溶液用硝酸酸化至 pH<3，滤出偏钼酸铵 $(NH_4)_4Mo_8O_{26}$ 沉淀。用此沉淀调节其他精制过的钼酸铵溶液至 pH～5。再经蒸发、浓缩及冷却结晶，得到的产品中 $MoO_3\geqslant 77\%$。

用途　是生产高纯钼粉、钼丝、钼片等的原料，并用于催化剂、阻燃剂、颜料及微量元素肥料等方面。最新发现仲钼酸丙铵盐 $[NH_3Pr]_6[Mo_7O_{24}]\cdot 3H_2O$ 有强的抗癌和抗爱滋病毒作用，已用于临床治疗。

(2)重钼酸铵 (ADM)[27546-07-2]，$(NH_4)_2Mo_2O_7$，分子量 339.95。

性质　白色晶体，易溶于水，25℃时溶解度为 300 g/L。加热至 400℃分解成 $MoO_3$。

制法[27]　用精制过的含过量氨的钼酸铵溶液在 100℃温度下蒸发浓缩结晶。

用途　是制备特种催化剂和金属钼粉末、钼丝、钼片、钼棒等的高纯原料。

### 2.2.3. 杂多钼酸及其盐[28,29]

杂多酸根阴离子的结构特征是以杂原子如磷、硅、砷等为中心通过氧桥与钼氧八面体 $[MoO_6]$ 基本结构单元相连接，形成复杂的有较高对称性的原子集合。已知有 40 个以上的元素可以作为中心原子，中心结构单元有 $XO_4$ 四面体，$XO_6$ 八面体及 $XO_{12}$ 二十面体等构型，组成了极庞大的一类化合物，主要的种类列于表 7。其中以具有 Keggin 结构[30]的十二钼杂多酸最为重要，研究最为充分，应用也最广泛。例如十二钼磷酸 [12026-57-2]，$H_3[PMo_{12}O_{40}]\cdot 30H_2O$，分子量 2365.71。

表 7　杂多钼酸的主要组成[28]

| 化　学　组　成 | 中心组 | 中心原子 (X) |
|---|---|---|
| $[X^{+n}Mo_{12}O_{40}]^{(8-n)-}$ | $XO_4$ | $Si^{+4}$, $Ge^{+4}$, $P^{+5}$, $As^{+5}$, $Ti^{+4}$, $Zr^{+4}$ |
| $[X_2^{+n}Mo_{18}O_{62}]^{(16-2n)-}$ | $XO_4$ | $P^{+5}$, $As^{+5}$ |
| $[X^{+n}Mo_9O_{32}]^{(10-n)-}$ | $XO_4$ | $Mn^{+4}$, $Ni^{+4}$ |
| $[X^{+n}Mo_6O_{24}]^{(12-n)-}$ | $XO_6$ | $Te^{+6}$, $I^{+6}$ |
| $[X^{+n}Mo_6O_{24}H_6]^{(6-n)-}$ | $XO_6$ | $Al^{+3}$, $Cr^{+3}$, $Co^{+3}$, $Fe^{+3}$, $Ga^{+3}$, $Rh^{+3}$, $Mn^{+2}$, $Co^{+2}$, $Ni^{+2}$, $Cu^{+2}$, $Zn^{+2}$ |
| $[X_2^{+n}Mo_{10}O_{38}H_4]^{(12-2n)-}$ | $XO_6$ | $Co^{+3}$ |
| $[X^{+n}Mo_{12}O_{42}]^{(12-n)-}$ | $XO_{12}$ | $Ce^{+4}$, $Th^{+4}$, $U^{+4}$ |

性质　杂多钼酸及其盐类有以下通性：作为无机电解质，具有高达 4000 的分子量；水溶解性极好，某些化合物在有机溶剂中也能很好溶解；有高水合度，某一酸或盐往往有一系列不同的水合物；有较深的颜色，几乎包括整个色谱范围，还有许多具有绿、黄、橙、红、蓝之间的过渡色；对有机物有强氧化性，还原产物显示较深的颜色；杂多钼酸是强酸，酸解离常数在 $10^{-1}$～$10^{-3}$之间；杂多钼酸根阴离子在碱性溶液中会降解成较低聚合度的阴离子，在强碱性溶液中分解成简单钼酸根 $MoO_4^{2+}$ 以及杂原子的含氧酸根或水合氧化物沉淀。

制法　磷、硅等非金属原子为杂原子的杂多钼酸及盐的制备可由 $MoO_3$ 或钼酸盐溶液与磷酸、硅酸等在水溶液中加热反应，并酸化至一定的 pH 值。如杂原子为过渡元素时，则以该元素的可溶性盐为原料。杂多钼酸盐溶液经浓缩结晶后可以得到水合物晶体。游离的杂多钼酸

可由相应盐的酸性溶液经乙醚萃取或离子交换等法来制得。

用途　用作石油化工、精细有机合成的催化剂，皮革的加重剂，制备有机颜料和染料以及作为检验生物碱和稀土金属等的分析试剂。

## 2.3. 硫化物

二元硫化物最重要的是 $MoS_2$，其次是 $MoS_3$ 和 $Mo_2S_3$。此外还发现有 $Mo_3S_4$，$Mo_2S_5$，$MoS_4$ 和多硫化钼 $MoS_3 \cdot S_x$[31]。

### 2.3.1. 二硫化钼

二硫化钼 [1317-33-5]，$MoS_2$，分子量 160.07。天然的二硫化钼即辉钼矿 [1309-56-4]，是钼的最重要的矿物，也是制备钼和钼化合物的工业原料。

性质　辉钼矿为六方晶体。合成的二硫化钼是三方晶体，这种形态自然界也有少量存在。其结构数据和主要性质见表 8。六方的 $MoS_2$ 具有与石墨相似的层状结构。在晶体中硫原子的排列与石墨中的碳原子相似，不同的是钼原子层间隔地插入硫原子层间，每个钼原子位于由六个硫原子组成的正三棱柱的体心。由于没有插入钼原子的硫原子层之间结合力很弱，容易发生移动，六方二硫化钼有很低的摩擦系数和极佳的润滑性能。电性质比较反常，具有半导体和光电性质，既是 p 型也是 n 型导电模式。磁性质为反磁性。

表 8　二硫化钼的性质[32]

| 项　　目 | 六方晶系 | 三方晶系 |
|---|---|---|
| 晶格常数，nm | | |
| $a=b$ | 0.316 | 0.317 |
| $c$ | 1.230 | 1.838 |
| 原子间距，nm | | |
| Mo—S | 0.241±0.006 | |
| Mo—Mo | 0.316 | |
| S—S | 0.349 | |
| 颜色 | 铅灰～黑色 | |
| 密度，g/cm³ | 4.8～5.0 | |
| 硬度 | 1～1.5 | |
| $\Delta H°_f$，kJ/mol(kcal/mol) | −234.9(−56.1) | |
| $\Delta G°_f$，kJ/mol(kcal/mol) | −226.5(−54.1) | |
| $S°$，J/(mol·K)[cal/(mol·K)] | 62.63[14.96] | |

化学性质相当稳定，但会被强氧化剂氧化成 $MoO_3$。不溶于水、酸、碱、有机溶剂和石油及合成润滑剂。在与空气、水蒸气和二氧化碳隔绝的条件下，加热至 1200℃仍可保持稳定。三方 $MoS_2$ 在 1100℃时能转变成六方 $MoS_2$。在真空中加热至 1370℃时，会逐渐失去少量硫形成 $MoS_3$，到 1600℃时分解成金属钼。在空气中加热超过 315℃即开始氧化，氧化速率随温度增加而加快。

制法　辉钼矿（含 $MoS_2$>75%）须除去杂质后才能使用。常用还原性酸处理矿粉。其他方法可将钼酸铵溶液硫化，经硫代钼酸铵制得三硫化钼，再加热分解得到二硫化钼；或将 $MoO_3$ 与硫在 900℃碳酸钾熔盐浴中反应，可得到三方的 $MoS_2$ 晶体。上述合成的 $MoS_2$ 须在真空中加热至 1100℃转化成六方的 $MoS_2$ 后才可使用。产品纯度比酸处理法要高得多[33,34]。

用途　主要用作固体润滑剂。还可用作催化剂。

### 2.3.2. 三硫化二钼

三硫化二钼 [12033-33-9]，$Mo_2S_3$，分子量 288.08。系钢灰色针状结晶，属单斜晶系。不溶于盐酸和冷的稀硫酸及王水，但能被热的浓王水氧化[35]。空气中加热至 350℃时氧化为 $MoO_3$。可由单质硫和钼按化学计量在真空下加热至 1300～1400℃制得。

### 2.3.3. 三硫化钼

三硫化钼 [12033-29-3]，$MoS_3$，分子量 192.14。系棕黑色无定形粉末。加热易失去部分硫，如在惰性气保护下，加热至 350℃可得到 $MoS_2$。$MoS_3$ 溶于硫化铵溶液生成硫代钼酸根 $MoS_4^{2-}$。而硫代钼酸铵溶液受热或酸化时，会析出三硫化钼沉淀。

### 2.3.4. 硫代钼酸盐

硫代钼酸盐与正钼酸盐相似，有许多相似的反应。在钼酸铵溶液中通入 $H_2S$ 可得到深栗色的四硫代钼酸铵 [15060-55-6] 和橙色的二硫代钼酸铵 [16150-60-0][36～38]。硫代钼酸铵是制备各种钼硫化合物的原料。

## 2.4. 卤化物[39]

二元卤化物品种及性质见表 9，各个卤素的最高价卤化物分别为 Mo（Ⅵ）$F_6$，Mo（Ⅴ）$Cl_5$，Mo（Ⅳ）$Br_4$，及 Mo（Ⅲ）$I_3$。它们可由金属钼粉直接与卤素反应制备[40]。高价卤化物经钼粉、氢或碳氢化合物还原，可得到一系列低价的卤化物（见图 3）。只有六价的 $MoF_6$ 在室

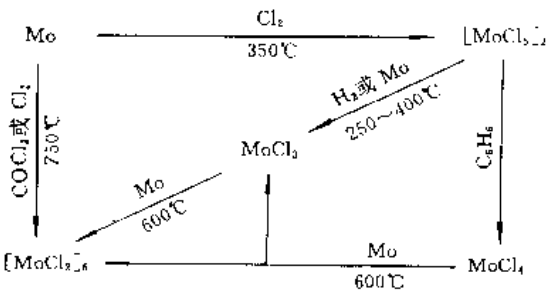



图 3　各种氯化钼生成关系图

表 9　二元卤化物性质[39]

| 化合物品种 | CAS 登录号 | 颜色 | 熔点，℃ | 沸点，℃ |
|---|---|---|---|---|
| 氯化物 | | | | |
| $Mo_2Cl_{10}$ | [10241-05-1] | 黑 | 194 | 268 |
| $MoCl_4$① | [13320-71-3] | 暗红 | 317 | |
| $MoCl_3$ | [13478-18-7] | 黑红 | 1027 | |
| $Mo_6Cl_{12}$ | [13478-17-6] | 黄 | | |
| 氟化物 | | | | |
| $MoF_6$ | [7783-77-9] | 无色 | 11.5 | 35 |
| $(MoF_5)_4$ | [13819-84-6] | 黄 | 67.0 | 213 |
| $MoF_4$ | [23412-45-5] | 绿 | | |
| $MoF_3$ | [20193-58-2] | 黄褐 | | |
| $MoF_2$ | [20205-60-1] | 黄 | | |
| 溴化物 | | | | |
| $MoBr_4$ | [13520-59-7] | 黑 | 337 | |
| $MoBr_3$ | [13446-57-6] | 绿 | 971 | |
| $MoBr_2$ | [13446-56-5] | 黄 | | |
| 碘化物 | | | | |
| $MoI_3$ | [14055-75-5] | 黑 | 927 | |
| $MoI_2$ | [14055-74-4] | | | |

① $MoCl_4$ 有三种晶形。

温是液体，其他都是固体。二价钼卤化物是原子簇化合物，其基本结构单元为 $[Mo_6X_8]$[41]，其中 6 个钼原子以 Mo-Mo 金属键相互连接，组成一个 $Mo_6$ 八面体的簇骼，8 个卤原子戴帽在 8 个面上，各以 $\mu_3$ 桥键与 3 个钼原子相连接。簇骼中 2 个钼原子有单独的 Mo—X 端基，另外 4 个钼原子以卤桥分别与其他 4 个 $[Mo_6X_8]$ 簇骼相连，故二卤化钼的实际分子式应写成 $[Mo_6X_8]X_2 \cdot X_{4/2}$。还有一些无机和有机化合物含有 $[Mo_6X_8]$ 簇骼[42]。其他三价～五价卤化物在固体中也由卤桥连接成二聚、三聚、四聚及多聚的分子。

钼的卤化物极易与空气中的氧、水汽和霉菌等反应，故必须在惰气保护下操作。五氯化钼能与许多含氧的无机和有机配体形成络合物（见图 4），因而是一个很重要的钼化合物中间体[43]。

## 2.5.　其他无机化合物

钼生成许多配位化合物或络合物[45]。低价钼与氰和硫氰酸生成一系列络合物[46]，钼配位数大多是 8，有深的颜色，有的在分析化学得到应用，如 Mo(Ⅴ)：SCN＝1：5时，生成橙红色络合物 $MoO(SCN)_5^{2-}$，可用于分光光度法测定钼。

六羰基钼[13939-06-5]，$Mo(CO)_6$，分子量 264.002。可用钼粉在 CO 高压下合成或由 $MoCl_5$ 和 $C_2H_5MgBr$ 在冰浴冷却下，与 CO 加压反应生成。六羰基钼是白色固体，相对密度 1.96，熔点 150℃，沸点 156.4℃（升华），属正交晶系，在空气中稳定，不溶于水，但溶于有机溶剂。六羰基钼是合成低价钼化合物和有机钼化合物的原料[47]，也用作催化剂。

## 2.6.　有机钼化合物

钼与许多有机配体生成多种有机钼化合物。在生物化学研究中，发现有几种酶类含钼（固氮酶、硝酸还原酶、黄嘌呤氧化酶、乙醛氧化酶和硫化物氧化酶），钼在酶中起着催化中心作用，引起人们很大注意。

油溶性有机钼化合物作为减摩擦抗磨添加剂已在工业上应用，主要有二烷基（芳基）二硫代磷酸钼和二烷基

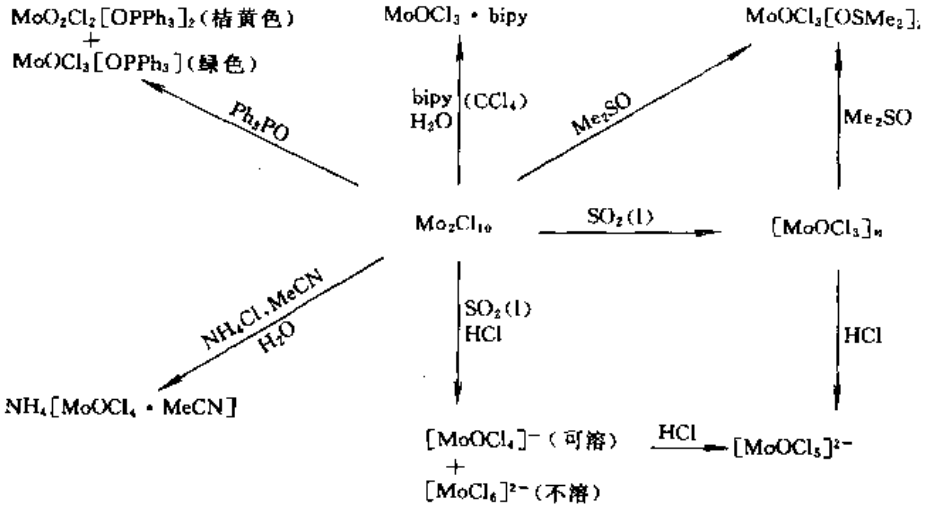
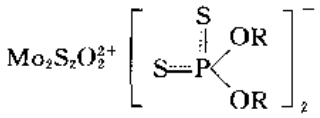



图 4　五氯化钼衍生的化合物[44]

Ph＝$C_6H_5$；Me＝$CH_3$；bipy＝联吡啶

二硫代氨基甲酸钼[48]。二烷基（芳基）二硫代磷酸钼的典型结构为：



式中R为碳原子数3～8的烷基，可为直链烷基，也可为支链烷基；R也可为芳基或烷芳基，芳基碳原子数6～26，即苯基和烷基取代苯基，其烷基取代基含碳原子数为4～9。二（2-乙基已基）二硫代磷酸钼为彩色油状液体，油溶性好，是一种良好的减摩抗磨添加剂。其制法参见文献[49]。

## 3. 分析方法

钼化合物中钼的分析方法有[50]：重量法、容量法、分光光度法、示波极谱法和原子吸收光谱法。若不须分析结果很精确，用后两法比较方便简单。关于钼化合物中多元素的分析，近年来由于对产品纯度须检测杂质元素的品种数、检出的极限都提出很高的要求，因而涉及多种分析方法，主要的有：分光光度法分析三氧化钼中铜、钴、镍；原子发射光谱法测定钼中17个杂质元素（见表10）；原子吸收光谱法测定三氧化钼中铬和铜；电感耦合等离子体原子发射光谱法（ICP-AES）测定钼中铁、锰和镁，和X射线荧光光谱法测定铁和锆等。

表10 钼中杂质元素分析线及测定范围

| 元素 | 激发方法 | 分析线波长 nm | 测定范围 $\times10^{-4}$% |
|---|---|---|---|
| Na | I | 330.23 | 3～81 |
| Cu | I | 327.40 | 6.1～39 |
| Ti | I | 308.80 | 1～39 |
| Bi | I | 306.77 | 0.4～15.6 |
| V | I | 310.23 | 1～39 |
| Fe | I | 305.91 | 1～40 |
| Ni | I | 300.36 | 0.6～40 |
| Sn | I | 284.00 | 0.3～12 |
| Cr | I | 283.56 | 1～39 |
| Mg | I | 277.83 | 2～80 |
| Pb | I | 261.42 | 0.4～15.6 |
| Sb | I | 259.81 | 1～39 |
| Mn | I | 257.61 | 0.1～3.9 |
| Al | I | 257.51 | 1～39 |
| Si | I | 243.52 | 3～81 |
| Co | I | 242.49 | 1～39 |
| Cd | I | 228.80 | 0.4～15.6 |

## 4. 毒性与安全

钼是人体必需的十五个微量元素之一。从生物化学和组织病理学的观点来看，钼是属低毒性的[51]。通过动物过量摄入试验，发现它会引起生长不良、贫血、厌食、腹泻和呼吸困难等症，其半数致死量见表11[52]。

表11 钼化合物半数致死量（$LD_{50}$），mg/kg

| 化合物名称 | 摄入方式 | $LD_{50}$ |
|---|---|---|
| 钼酸钠 | 腹腔注射 | 1850～3500 |
| 三氧化钼 | 腹腔注射 | 400 |
| 钼酸钙 | 口服 | 101 |
| 钼酸铵 | 口服 | 333 |

高价钼化合物的毒性比低价的大，硒化钼、碲化钼和羰基钼也具有较大的毒性。据美国科学研究报告，每人每天摄入钼量不超过0.15～0.5mg是适宜和安全的[53]。

## 5. 用 途

### 5.1. 催化剂

钼化合物作为催化剂在石油工业和石油化学工业得到广泛的应用。通过与其他过渡元素化合物混配或担载在分子筛、γ-氧化铝等活性基体上，能对催化剂的活性、选择性及机械强度进行调整[54]。已工业化的含钼催化剂及其应用领域分述如下。

#### 5.1.1. 石油精炼

（1）加氢脱硫（HDS） 是石油精炼过程的一个重要环节。脱硫后，不但能防止重整过程的铂催化剂中毒，改进产品的颜色、气味和稳定性，还能避免$SO_2$对环境的污染。常用$CoO-MoO_3/\gamma-Al_2O_3$作HDS催化剂。一般制备方法是将$\gamma-Al_2O_3$浸渍在Co，Mo化合物的氨溶液中，再烘干，焙烧。对不同油料，如馏出油、燃油、润滑油、残油等的HDS催化剂组分是不相同的。在脱硫过程中，催化剂会被硫化，部分形成Co-Mo-S相，起到活化中心的作用[55]。

（2）加氢脱氮 用于去除石油中的含氮化合物，可以提高汽油的辛烷值和贮存稳定性以及防止下一流程钯催化剂的中毒。由于除氮后油料燃烧时降低了废气中$NO_x$的含量，对改善环境质量也十分重要。常用的脱氮催化剂为$NiO-MoO_3/Al_2O_3$。

#### 5.1.2. 合成燃料油

（1）煤液化 钼钴和钼镍等二元钼催化剂是煤液化过程的首选催化剂[56]。它也能有效地起到加氢、脱硫、脱

氮及裂化作用，制得优质的液体燃料

(2) 焦油砂和油页岩加工所得合成燃油因含硫、氮偏高，质量较差。钼系催化剂也可在精制过程中应用。

#### 5.1.3. 石油化工和精细有机合成

(1) 生产丙烯腈　人造羊毛的原料丙烯腈是由丙烯直接氨氧化反应制得[57]。使用的催化剂为磷钼酸铋($Bi_9PMo_{12}O_{52}$)。

(2) 生产氧化丙烯　氧化丙烯又称环氧丙烷，由丙烯经环氧化反应制得，使用钼化合物为均相催化剂。

(3) 生产甲醛　由甲醇氧化制甲醛[58]，使用钼酸铁作选择性氧化催化剂。

(4) 精细有机化工产品　常使用钼杂多酸及盐和六羰基钼等化合物作为精细有机合成的催化剂。已经工业化的有烯烃水合制醇、炔烃水合制酮、烯烃合成醛或酮、醇氧化制羰基化合物等。

### 5.2. 润滑剂

二硫化钼是一种重要的固体润滑剂。它除了因层状结构有很低的摩擦系数 (0.017～0.08)[59]外，因硫原子对金属的亲和性，它在金属表面有很强的附着力，能形成一层厚度<0.015μm 的薄膜，可以在高的负荷下使用。由于二硫化钼化学性质稳定，因而也可在高温下使用[60]。它大量应用于万向联合器、恒速传动装置及轮轴轴瓦的润滑，金属的冷成型或热成型加工的模腔润滑以及帮助装配零部件时的冷适配工艺。它还用于齿轮油、切削液、塑料加工和金属拉丝等，并在航天与航空工业方面有广泛的应用[61,62]。

油溶性有机钼化合物作为添加剂制成的减摩润滑剂也在使用[63]。主要有二烷（芳）基二硫代磷酸钼和二烷基二硫代氨基甲酸钼两大类，一般以 0.5～2%（重量）掺入内燃机油、齿轮油、压缩机油和汽轮机油等油品中使用[64,65]。

### 5.3. 缓蚀剂[66～69]

低浓度的钼酸钠具有缓蚀作用，大量用于工业水冷却塔的循环系统中。由于钼酸盐能在金属材料表面形成致密的氧化膜保护层，在较宽的 pH 范围内，缓蚀效果与有毒的铬酸盐相近。可用于钢、铸铁、铝等金属材料防腐处理，也可添加在二甘醇防冻液中，这对铝制引擎防腐特别有效。

还有一种防腐涂料，使用微溶或不溶的钼酸盐(主要是钼酸钙和钼酸锌)，作为缓蚀组分。这些钼酸盐又可称为防腐颜料，现已越来越多地用于工业设施维护方面。

### 5.4. 消烟阻燃剂

钼化合物具有消烟阻燃作用，特别适用于有机合成塑料[70]。下列钼化合物品种对软、硬聚氯乙烯和卤化聚酯系列塑料是有效的消烟阻燃剂[71]：二硫化钼，$MoS_2$；三氧化钼，$MoO_3$；钼酸钠，$Na_2MoO_4$；钼酸钙，$CaMoO_4$；钼酸铜，$CuMoO_4$；钼酸锌，$ZnMoO_4$；钼酸镍，$NiMoO_4$；钼酸铁，$Fe_2(MoO_4)_3$；重钼酸铵，$(NH_4)_2Mo_2O_7$；仲钼酸铵，$(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$；偏钼酸铵，$(NH_4)_4Mo_8O_{26}$。此外，含钼的复配物还有：Kemgard 916A，为钼化合物与少量锌配合；Kemgard 425，为钼酸锌与氯化铵配合；Moly. FR-10，21，22，25 系列，为含钼同时分别配有锌、钙、铁等元素配方[72,73]。

目前含钼化合物消烟阻燃剂的上述软硬塑料在建筑、交通、运输、电线和电缆工业上都有应用。

### 5.5. 颜　料

近年来钼系颜料有很大发展，除已广泛应用的钼橙外，还有钼黄、钼绿等颜料生产的报道[74]。

钼橙 [12656-85-8]，是一种钼铬颜料，可以取代有毒的铬铅颜料。它是由钼酸铅、铬酸铅有时还有硫酸铅共沉淀的产物[75]。它具有鲜艳的橙红色，遮盖力强，分散性和光热稳定性均佳，还具有一定的缓蚀作用。目前已大量用于大型可移动机械、交通工具、交通标志、露天装置等的外部红色或橙色的涂层，以及塑料、油墨等的着色剂。

### 5.6. 其　他

钼在农业上可用作微量元素肥料[76]，有助于增强植物的抗病、抗寒能力，并能促进生长发育，缩短成熟期。尤其适用于豆科作物。在明显缺钼的土地上可直接施加可溶性的钼酸盐，还可制成复合肥料如钼硼复肥、稀土钼复肥等。

作为化学分析试剂，钼化合物已广泛应用于微量磷、砷、硅的测定。

钼化合物还有一些特性得到人们的注意，如仲钼酸丙铵盐的抗癌和抗爱滋病毒作用，$M_xMo_6S_8$ 等三元硫族钼的簇合物在高磁场下的超导性及钼分子氮配合物显示出人工固氮的前景等等。有关这些方面的应用开发研究近年来不断有新的结果报道。

## 参考文献


[1] Stiefel, H. I., *Prog. Inorg. Chem.*, **22**, 1(1977).

[2] Cotton, F. A., Wilkinson, G., "Advanced Inorganic Chemistry", 5th ed., pp. 804～850, John Wiley & Sons Inc., New York, 1988.

[3] *J. Less-Common Met.*, **54**(1,2), 1—564(1977).

[4] MacInnis, M. B., Kim Tai K., *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **29**(4), 225～231(1979).

[5] Rollinson, C. L. et al., "Comprehensive Inorganic Chemistry", vol. 3, pp. 700～742, Pergamon Press, Oxford,

1973.
[6] *Polyhedron*, **5**(1～6), 3—606(1986).
[7] Cotton, R., *Coord. Chem. Rev.*, **62**, 145(1985).
[8] Carron, E. M. et al., *Inorg. Chem.*, **26**, 370(1987).
[9] Knobler, C. B. et al., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1299 (1983).
[10] McHugh, L. F. et al., "Molybdenum Conversion Practice", paper no. 86—154, Presented at SME Annual Meeting, New Orleans LA, March 1986.
[11] Malaprade, L., "Nouveau Traité de Chemie Minerale", 14, p. 656, Masson et Cie, Paris, 1959.
[12] Bardawie, A. B., *J. Less-Common Metals*, **9**(1), 20 (1965).
[13] Hein, F., Herzog, S., "Handbook of Preparative Inorganic Chemistry", 2nd ed., vol. 2, p. 1409, Academic Press, New York, 1965.
[14] Robin, M. B. et al., "Advances in Inorganic Chemisrty and Radiochemistry", vol. 10, p. 335, Academic Press, New York, 1967.
[15] Kihlberg, L., *Ark. Kemi*, **21**, 443～471(1964).
[16] Greenblat, M., *Chem. Rev.*, **88**, 31(1988).
[17] Kihlberg, L., "Advances in Chemistry Series · The Crystal Chemistry of Molybdenum Oxides", vol. 39, Am. Chem. Soc., Washington D. C., 1963.
[18] 同[13], p. 1411.
[19] Rudenko, V. K., *Koord. Khim.*, **5**, 307(1979).
[20] 陈觉, 分析试验室, **6**(1), 27(1987)。
[21] 同[13], p. 1412.
[22] Mellor, J. W., "A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry", vol. XI, p. 552. London, 1954.
[23] US 4296077(1981), (Engelhard Min. & Chem. Corp.).
[24] Cotton, F. A., Wilkinson, G., "Advanced Inong. Chem.", 2nd ed, p. 933, Interscience, New york, 1966.
[25] Aveston, J. et al., *Inorg. Chem.*, **3**, 735(1964).
[26] Hallada, C. J., "Proc. of the Climax 1st Inter. Conf. · The Chemistry and Uses of Molybdenum", p. 52, Reading Eng., Sept. 1973.
[27] US 4207296(1980), (Amax. Inc.).
[28] 同[1], p. 813.
[29] Tsigdinos, G. A., "Aspects of Molybdenum and Related Chemistry", vol. 76, p. 50, Springer-Verlag, Berlin. Heidelberg, 1978.
[30] Keggin, S. F., *Nature*, **131**, 908(1933).
[31] "Gmelins' Handbuch der Anorg. Chem.: Molybdün - Wolfram-Uran". 8 Aufl., no. 53, S. 182～188, Verlag Chemie, Berlin, 1935.
[32] 同[29], pp. 74～76.
[33] Wildervanck, I. C. et al., *Z. Anorg, Allg. Chem.*, **328**, 309 (1964).
[34] 天津化工研究院等编,《无机盐工业手册·下册》, 411页, 化学工业出版社, 北京, 1987年。
[35] Saxena, R. S. et al., *Aust. J. Chem.*, **21**, 91(1968).
[36] Müller, A. et al., *Inorg. Chem.*, **24**, 2872(1985).
[37] Sykes, A. G. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 4625 (1987).
[38] Schäfer, H., *Z. Naturforsch*, **196**, 76(1964).
[39] Fergusson, J. E., "Halide Chem. of Cr, Mo & W·in Halogen Chem.", vol 3, p. 259, Academic Press, New York, 1964.
[40] 同[13], p. 1405.
[41] Parry, R. W., "Inorg. Synth.", vol. 12, p. 165, McGraw-Hill Book Company, New York, London, 1970.
[42] Rollinson, C. L., "The Chem. of Chromium, Molybdenum and Tungsten", vol. 21, p. 715, Pergamon Press, Oxford, 1975.
[43] Beveridge, A. D. et al., "Halogen Chemistry·Pentahalides of the Transition Metals". vol. 3., p. 185, Academic Press, New York, 1967.
[44] 同[2], p. 821.
[45] Stiefel, E. I. et al., "Comprehensive Coordination Chem. Mo", vol 3, p. 154, Pergamon Press, Oxford, 1987.
[46] Chadwick, B. M. et al., "Advances in Inorg. Chem. and Radiochem.", vol 8, p. 101, Academic Press, New York, 1965.
[47] 同[2], p. 1046.
[48] 张文钲、白昕, 中国钼业, (3), 29(1993)。
[49] US 3494866(Feb. 10, 1970), Rowan, E. V. and Farmer, H. H. (R. T. Vanderbilt Co.).
[50]《有色金属工业分析丛书·6·难熔金属和稀散金属分析》, 151页, 冶金工业出版社, 北京, 1992年。
[51] Fairhall, I. et al., "U. S. Public Health Bull. ·no. 293·The Toxicity of Molybdenum", Academic Press, New York, 1945.
[52]《稀有金属手册》, 上册, 997页, 冶金工业出版社, 北京, 1992年。
[53] U. S. National Academy of Sciences, "Mineral Tolerance of Domestic Animals", Washington D. C., 1980.
[54] Burrington, J. D. et al., *J. Catal.*, **83**, 286(1980).
[55] Topsoe, H. et al., *Prepr. Div. Pet. Chem.*, **27**(3), 721 (1982).
[56] Exxon Research & Engineering Corp., "EDS Coal Liquefaction Process Development, Phase Ⅱ A", vol. 2, Report no. PE 2353-20, Dept. of Energy Contract no. Eq(49-18, 2353), Feb. 1978.
[57] Veatch, J. et al., *Chem. Eng. Prog.*, **56**(10), 65(1960).
[58] Adkins, H., Peterson, W., *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 1512 (1931).
[59] Clanss, F. J., "Solid Lubricants and Self Lubricating Solid". p. 72, Academic Press, New York, 1972.
[60] 松永正久著, 范煜等译,《固体润滑手册》, 400页, 机械工业出版社, 北京, 1986年。

[61] 董允杰,钼业经济技术,(2),34(1991)。
[62] 秦玉楠,中国钼业,(1),22(1992)。
[63] Mitchell, P. C. H., *Wear*, **100**, 281(1984).
[64] 张继德,《汽车润滑油》,中国石油出版社,北京,1989年。
[65] US 4918464 (June 1978), Passaut, C. A., Kollman, R. E..
[66] Vokasvich, M. S., "Molybdate, The Versatile Inhibitor" (NACE paper no. 444), NACE, New Orleans Louisiana, April 1989.
[67] 陆柱,净水技术,(2),37(1992)。
[68] Rowe, L. C. et al., *Mater. Perform.*, **22**(6), 17(1983).
[69] 何铁林,工业水处理,(12),4(1992)。
[70] 黄龚速,涂料与应用,(2),1(1991)。
[71] Moore, F. W. et al., "Proc. Intl. Symp. Flammability and Fire Retardant", p. 160, Technomic Press, Westport Connecticut, 1978.
[72] 申云飞,山西化工,(2),29(1992)。
[73] Braithwaite, E., *New Scientist*, **59**, 678(1973).
[74] 张文朴,稀有金属,7(1),170(1988)。
[75] 日本化学学会編,"化学便覧(応用篇)",第三版,p. 1024,丸善株式会社,1980.
[76] 《化肥工业》编辑部,《微肥及专用肥生产和应用学术研讨会论文汇编》,1991年.

## 基本参考文献

1. Killefer, D. H., Lins, A., "Molybdenum Compounds, Their Chemistry and Technology", Interscience, N. Y., 1952.
2. Sutulov, A., "International Molybdenum Encyclopaedia 1778～1978", vol. Ⅰ～Ⅲ, Intermet Publication, Santiago Chile, 1979.
3. Northcott, L., "Molybdenum", Butterworths Scientific Publications, London, 1956.
4. 《稀有金属应用》编写组编,《稀有金属应用》,上册,第二版,冶金工业出版社,北京,1984年。
5. 天津化工研究院等编,《无机盐工业手册》,下册,化学工业出版社,北京,1987年。

na

## 镎 Neptunium

见锕系元素和锕系后元素。

na he nahejin

# 钠和钠合金　Sodium and Sodium Alloy

徐志仁　北京化工四厂


1.　**钠** …… 79
1.1.　概述 …… 79
1.2.　性质 …… 80
1.2.1.　物理性质 …… 80
1.2.2.　化学性质 …… 80
1.3.　生产方法 …… 82
1.3.1.　热还原法 …… 82
1.3.2.　电解法 …… 82
1.4.　产品规格及分析方法 …… 85
1.4.1.　产品规格、质量标准 …… 85
1.4.2.　分析方法 …… 85
1.5.　包装和贮运 …… 85
1.6.　防护与安全 …… 86
1.7.　经济概况 …… 86
1.8.　用途 …… 86
2.　**钠合金** …… 86
2.1.　钠-钾合金 …… 87
2.2.　钠汞齐 …… 87
2.3.　铅-钠合金 …… 87
**参考文献** …… 87
**基本参考文献** …… 88


## 1.　钠

### 1.1.　概　述

钠是碱金属，在周期表中属于第Ⅰ类主族元素的第二位，分子量22.998，其化学符号Na来自拉丁文Natrium钠。在金属中由于金属钠化学活泼性高，熔点低，沸点高，有良好的热导率和电导率，所以在工业上有广泛的用途。

英国汗弗莱，大卫爵士(Sir Humphry Davy)在1807年电解氢氧化钠第一次游离出金属钠。以后实验室用铁和氢氧化物热还原的方法制取金属钠。1855年用迪维尔(Deville)工艺，在高于1100℃温度下，用碳还原碳酸钠开始钠的工业生产。1886年卡斯特纳(Castner)发展了用碳还原氢氧化钠的制钠工艺，以后采用电解氢氧化钠的方法进行工业规模的生产[1]。1924年采用电解熔融氯化钠的东斯(Downs)工艺获得专利。1925年在美国尼阿加拉瀑布城，首先建起东斯电解槽，以后各国广泛采用该工艺，成为全世界工业化生产金属钠的主要方法。

金属钠不能以游离状态存在于自然界，因它有很高的化学活性，故在自然界中钠存在于许多复合的无机化合物中。(如氯化钠、碳酸钠、硫酸钠、硼酸钠和硝酸钠)。在海水、矿泉水、盐湖中有可溶性的钠盐。地壳中含有2.63%化合形式的钠，其含量在元素中占第6位。

$^{23}Na$是唯一的天然同位素，6个人工放射性同位素列于表1。

**表1　钠的放射性同位素**

| 同　位　素 | 半　衰　期 |
|---|---|
| $^{20}Na$ | 0.4 s |
| $^{21}Na$ | 23.0 s |
| $^{22}Na$ | 2.58 a |
| $^{24}Na$ | 15.0 h |
| $^{25}Na$ | 60.0 s |
| $^{26}Na$ | 1.0 s |

金属钠在工业上的应用，首先是用它还原氯化铝制金属铝，经过多年的发展金属钠在化学工业中，可用来制造多种钠的化合物，在冶金工业中，可作为还原剂制取其他金属，在核工业中，用作传热介质，在电力工业中，用于作导线及钠灯等。

## 1.2. 性 质

### 1.2.1. 物理性质

金属钠是软的、有延展性的金属，易用刀切或挤出成丝。暴露在大气中通常表面有一层白色的一氧化钠、碳酸钠或氢氧化钠。在无水的惰性气体中新鲜的切面呈微红色，有亮的金属光泽。液体钠很像水银。在空气中有微量的湿气不论固体或液体钠都很快发生反应。液体钠的氧化随着温度的升高而加速。

钠为体心立方晶体，晶格常数在20℃时为428.2pm，原子半径185pm，离子半径97pm。钠的其他物理性质列于表2。

表2 钠的物理性质

| 性 质 | 数 值 |
|---|---|
| 电离势，V | 5.12 |
| 熔点，℃ | 97.82 |
| 熔融热，kJ/kg | 113 |
| 沸点，℃ | 881.4 |
| 汽化热，MJ/kg | 3.874 |
| 固体密度，g/cm³ | |
| 20℃ | 0.968 |
| 50℃ | 0.962 |
| 液体密度，g/cm³ | |
| 熔点（97.82℃） | 0.927 |
| 400℃ | 0.856 |
| 550℃ | 0.820 |
| 粘度，mPa·s（=cP） | |
| 100℃ | 0.680 |
| 400℃ | 0.284 |
| 550℃ | 0.225 |
| 表面张力，mN/m（=dyn/cm） | |
| 熔点 | 192 |
| 400℃ | 161 |
| 550℃ | 146 |
| 电阻率，μΩ·cm | |
| 20℃ | 4.69 |
| 熔点（固体） | 6.60 |
| 熔点（液体） | 9.64 |
| 400℃ | 22.14 |
| 550℃ | 29.91 |
| 热导率，W/（m·K） | |
| 20℃ | 1323 |
| 熔点（固体） | 1193 |
| 熔点（液体） | 870 |
| 400℃ | 722 |
| 550℃ | 648 |

钠是顺磁性的，其蒸气主要是单原子态，也有报道为二聚、四聚态的。钠薄膜在可见光中是不透明的、但可透过波长210nm的紫外线。钠蒸气呈蓝色，在高温时常见有漂亮的绿色，是由于部分蒸气燃烧产生的黄色与蓝色混合的原因。

钠在100～300℃时很易润湿许多干燥固体的表面（如氯化钠或氧化铝），形成高活性。在不锈钢或碳钢表面在低温下不易润湿，且润湿受表面清洁程度、钠的纯度、温度、暴露时间等因素的影响，温度高于300℃时很易润湿，润湿后在低温时能耐久保持。

钠很易分散在惰性碳氢化合物中，在98℃以上钠在白油或煤油中，用搅拌的方法，使钠成为液体小球，冷却后成为固体小球分散其中，这种钠增加了反应表面使反应迅速。高表面的钠可用于有机合成和作为有机溶剂的干燥剂。

### 1.2.2. 化学性质

因钠的化学性质很活泼，可与许多元素和物质反应，也可与许多金属形成化合物。钠的化学反应分述如下：

（1）与气体的反应

a. 空气 钠在空气中加热120℃时着火，燃烧呈黄色火焰，产生有腐蚀性的浓白色烟雾。与空气或氧气生成一氧化钠（$Na_2O$）或过氧化钠（$Na_2O_2$）。在160℃以下氧含量不足时主要产物是$Na_2O$，在250～300℃与足够的氧反应生成$Na_2O_2$和少量的超氧化钠（$NaO_2$）。$NaO_2$是用$Na_2O_2$在高温高压下制成。钠与非常干燥的氧或空气除表面形成透明的氧化物以外不再发生反应。

b. 氢气 氢气（$H_2$）在室温下不与钠反应，但在200～350℃时生成氢化钠（NaH）。氢与块状钠反应很慢，反应受可利用表面的限制。但对分散在碳氢化合物中和比表面高的钠反应很快，如有蒽-9-羧酸钠和菲-9-羧酸钠等表面活性剂存在时可进一步加快反应。

c. 氮气 氮气（$N_2$）在通常情况下，在任何温度下也不与钠反应，但也有报道在放电感应下形成氮化物或叠氮化物。

d. 二氧化碳 二氧化碳（$CO_2$）在室温下与钠反应很慢，但与燃烧的钠反应迅速，在控制条件下这种反应可生成甲酸钠，草酸钠。有报道在撞击条件下钠与固体二氧化碳反应发生爆炸，并形成碳化物。一氧化碳与钠在250～340℃生成羰基钠$(NaCO)_6$[12]，1100℃以上一氧化碳和钠不发生反应。

e. 一氧化二氮 钠与一氧化二氮（$N_2O$）反应生成氧化钠，在氧化氮中燃烧生成硝酸盐和连二硝酸盐的混合物。在低温液体的五氧化二氮与钠反应产生二氧化氮和硝酸钠。

（2）与水（$H_2O$）的反应 钠与水的反应方程式如下：

$$Na+H_2O=\!=\!=NaOH+\frac{1}{2}H_2+141\ kJ/mol$$

开始这个反应非常迅速析出熔融钠，如有空气存在即发生着火爆炸，在没有空气的情况下其反应不会激烈。因此干的水蒸汽可用于清除设备中的残留钠，但须小心必须排除空气。

(3) 与酸、碱、盐的反应　钠与稀酸和水反应一样猛烈，与浓硫酸反应较慢。

在 300～350℃钠和氢氧化钠反应按下列平衡式：

$$2Na+NaOH=\!=\!=Na_2O+NaH$$

该置换反应，右边氢化钠离解放出氢，在真空或用惰性气体吹去反应区的氢，有利于氢化钠的离解。钠与无水氢氧化钾的可逆反应产生金属钾和氢氧化钠。

$$Na+KOH=K+NaOH$$

在上述反应中，包含各自的金属氧化物，氢化物等复杂反应。

在高温时钠和它的熔融卤化物互溶，熔融液的温度和相应钠的摩尔分数列于表 3。

**表 3　钠在它的熔融卤化物中的溶解度**

| 混合物 | 熔融液温度 ℃ | 钠的摩尔分数 %(摩尔) |
|---|---|---|
| Na/NaF | 1182 | 0.28 |
| Na/NaCl | 1080 | 0.50 |
| Na/NaBr | 1025 | 0.52 |
| Na/NaI | 1033 | 0.50 |

(4) 与其他元素的反应　碳与钠直接化合的可能性是很小的，但钠和石墨可形成片状夹层化合物[2]。在 500～700℃钠和碳酸钠反应产生钠的碳化物($Na_2C_2$)，但高于 700℃时亦形成游离碳。硅化钠可从元素合成。磷和钠一起加热形成磷化钠，但在空气中着火生成磷酸钠。硫、硒和碲与钠各自形成硫化钠，硒化钠和碲化钠。钠与所有卤素在气相形成卤化物，在室温氯和溴与钠薄膜迅速反应[4]，而氟与钠反应即着火。熔融钠在氯中着火燃烧生成氯化钠。

(5) 与其他无机化合物的反应　三氯化磷($PCl_3$)和五氯化磷($PCl_5$)与钠反应各自生成氯化钠和磷化钠。三氯氧磷($POCl_3$)与钠加热发生爆炸。钠与二硫化碳反应猛烈，生成硫化钠。固体钠与液体二氧化硫只在表面反应，但熔融钠与气体二氧化硫反应猛烈，在控制条件下钠和二氧化硫产生连二亚硫酸钠($Na_2S_2O_4$，俗称保险粉)，干燥硫化氢与固体钠反应很慢，但有潮气存在时反应很快，生成硫化钠。

除氧化锂($Li_2O$)和Ⅱ类主族元素的氧化物外，其他许多氧化物都可被金属钠还原。氧化铁在 1200℃以下可被钠还原，在此温度以上反应向反方向进行。钠可还原大多数氟化物(除锂、碱土金属和一些镧系金属氟化物外)。钠可还原大多数金属的氯化物，一些Ⅰ类、Ⅱ类主族元素的氯化物与钠作用得到熔融盐和合金层二相的平衡系统。一些重金属的硫化物和氯化物也可被钠还原。

钠在液氨中形成不稳定的溶液，发生很慢的反应生成氨基钠和氢。

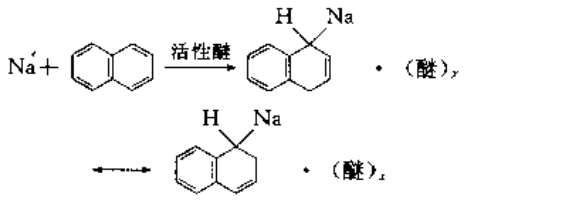
$$Na+NH_3=\!=\!=NaNH_2+\frac{1}{2}H_2$$

铁、钴、镍是这个反应的催化剂，反应速率与温度和钠在氨中的浓度有关。钠在氨中的溶解度与温度有关，在 −33.5℃时，1kg 氨中能溶 0.251kg 钠。当温度冷到 −41.6℃以下时溶液分成二个相，相的组成与温度有关，在溶液曲线的顶点，组成为含钠 4.15%(摩尔)。随着钠浓度升高溶液密度减小，于是二相中，底部钠浓度低呈深蓝色，顶部钠浓度高呈金属古铜色。

(6) 与有机化合物的反应　可利用钠与其他金属有机化合物的作用制备有机钠化合物。

钠与无水乙醚不反应，但与高级醚或混合醚可以反应。与有机酸得到相应的盐和放出氢。纯的干燥的饱和碳氢化合物如二甲苯、甲苯和矿物油，在裂解温度以下不与钠反应。

钠溶于乙烯二胺，但在其他的胺中如甲胺或乙胺需要有氨存在时才溶解。钠不溶于大部分的碳氢化合物，但很易分散在惰性的碳氢化合物中。1932 年发现了醚钠和多环碳氢化合物的络合物的新种类。钠与萘在二甲基醚溶剂中反应生成深绿色的络合物，该溶液导电，反应如下：




生成物 $C_{10}H_8Na$ 称萘钠或萘钠络合物，也许有混合物共存。醚的存在加快反应，络合物的溶解度与醚的存在有关。将醚蒸发或用惰性溶剂稀释可以析出钠。在络合物的制备中，有效的醚溶剂如甲基乙基醚，乙烯乙二醇二甲基醚，二噁烷及三甲基胺等会促进络合物的形成。所有碱金属都可产生该反应，其他的芳香族化合物如联苯、蒽、菲也可形成钠的络合物。

## 1.3. 生产方法

### 1.3.1. 热还原法

用碳还原碳酸钠[5]或氢氧化钠是最早的工业生产金属钠的热还原法，反应如下：

$$2C+Na_2CO_3 \longrightarrow 2Na+3CO$$

$$2C+6NaOH \longrightarrow 2NaCO_3+3H_2+4Na$$

氯化钠加石灰用硅铁还原，该工艺美国联碳公司 1945 年在真空罐内进行，操作简单。

$$4NaCl+3CaO+(Fe)Si \longrightarrow 2CaCl_2+CaOSiO_2+4Na+(Fe)$$

氯化钠也可用碳化钙在真空 800～1000℃条件下进行还原反应。

$$2NaCl+CaC_2 \longrightarrow 2C+CaCl_2+2Na$$

### 1.3.2. 电 解 法

(1) 电解熔融氢氧化钠 卡斯特纳 (Castner) 电解槽[1]是最先成功用电解熔融氢氧化钠法生产金属钠的装置。电解反应如下：

阴极 $4Na^+ + 4e \longrightarrow 4Na$

阳极 $4OH^- - 4e \longrightarrow 2H_2O+O_2$

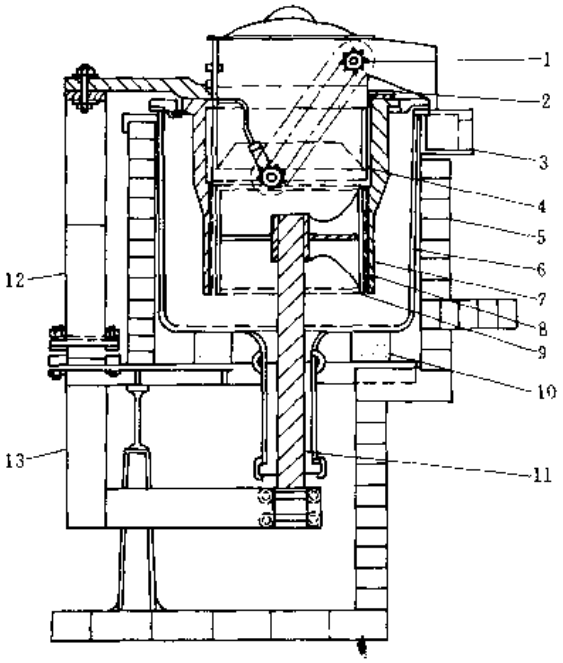



图 1 卡斯特纳电解槽示意图

1—钠提升机；2—绝缘板；3—铸钠模；4—内槽；5—耐火砖；6—铸铁槽体；7—镍阳极；8—铁纱网隔膜；9—铜阴极；10—绝缘砖；11—阴极导杆；12—阳极导板；13—阴极导板

在阳极生成的水扩散到阴极室与等摩尔的钠反应：

$$2H_2O+2Na \longrightarrow 2NaOH+H_2$$

总反应如下：

$$2NaOH \longrightarrow 2Na+H_2+O_2$$

因此水与电解产生的一半钠反应，加上电槽内的其他副反应，电流效率低，不会超过理论量的 50%。

卡斯特纳电解槽设计很简单，多年来结构仅有很小变化，图 1 为 1950 年在英格兰使用的电解槽的示意图。卡斯特纳电解槽操作工艺很简单，熔融氢氧化钠电解液装在铸铁槽 6 内，铸铁槽外衬耐火砖 5，环形铜阴极 9 由阴极导杆 11 支撑，阴极导杆经过槽底部伸到外面，其密封和绝缘用凝固电解质。环形镍阳极 7 与阴极同心，阳极支撑在外槽的边缘与槽体绝缘。铁纱网隔膜 8 放在两极间 2.5cm 的环形空间，悬挂在里面槽上。由于钠与电解液的密度不同，电解过程中钠升到电解液表面，收集在里面槽内，里面槽是密闭的，钠表面盖满氢气，防止钠燃烧。氢气无法收集只能排空。在阳极放出氧气。早期用长柄多孔勺取出钠，后改用铁纱吊桶以机械的方法取出钠。工业生产中，熔融电解液约重 1t，电解液组成含有 10%的氢化钠和 10%的碳酸钠。开始加一些盐以增加电导，以后电解液中碳酸盐是不希望增加的杂质。几个月运转后，氯化物、碳酸盐和其他杂质浓度增加，严重影响电流效率，电解液需要更新。卡斯特纳电解槽的操作特性在表 4 给出。

表 4 卡斯特纳电解槽操作特性

| 项 目 | 数 值 |
|---|---|
| 电解液温度，℃ | 320±10 |
| 电解槽电流，kA | 9±0.5 |
| 电解槽电压，V | 4.3～5.0 |
| 阴极电流密度，$kA/m^2$ | 10.9 |
| 电流效率，% | 40 |
| 钠产率，g/ (A·h) | 0.4 |
| g/ (kW·h) | 90 |

小型电解槽需外部加热以保持操作温度，大电解槽可用电解电流保持电解槽的热平衡。关于防止钠与阳极产生水的反应有许多研究，但尚未发现有工业化应用的。

(2) 电解熔融氯化钠法 电解熔融氯化钠制取金属钠，工业上大规模生产是采用东斯电解槽[6]。早期东斯电解槽由几块石墨组成一个单的环形阳极，穿过电槽底部中心，阳极外面围以铁纱网隔膜和环形的铁阴极。1940 年单阳极电解槽被直径小的四阳极电解槽所取代。每个阳极的外面围以环形的隔膜和阴极，如图 2 所示。四阳极电槽与单阳极电槽尺寸大体相同的情况下，四阳极

电槽具有较大的生产能力，因电极表面积增大，可增大电解电流。

四阳极电槽由三个区组成[7,8]，上面区是在集钠环以上和氯气罩以外，其他二个区是氯气罩和隔膜以内的氯气收集区和隔膜以外集钠环以下的钠收集区。这样排列可阻止钠和氯的重新化合。钠收集器是一个复杂装置。在电解液中由隔膜分开为阴极室和阳极室，阳极室氯气上升经过镍氯气罩，由氯气管线 2 到总管，钠从阴极室上升到集钠环，由上升管 5 溢流到集钠箱 6。由于熔融电解液和液体钠的密度比为 2∶1，所以溢流钠的液面和电解液液面有液位差，上升管的上部有散热片将钠降温让钙沉析出来。槽上有保温盖，用以保温和保护操作者。有小部分不盖用以观察、调节电解液液面和加盐。细的干燥盐经加料斜管加入电解液。

东斯电解槽早期电解液的组成为氯化钙 58%，氯化钠 42%。加入氯化钙是为了降低电解液熔点以降低钠在电解液中的溶介度，以减少钠的损失。电槽操作温度 580±10℃。氯化钙与钠反应是：

$$2Na+CaCl_2 \rightleftharpoons 2NaCl+Ca$$

此平衡反应而引起麻烦。

在电解槽中，钠中含钙约 5%，大多数钙在上升管冷却时沉析出来，粘在上升管壁上的钙必须用刮刀 4 除去以防止堵塞。沉积物掉到电解液和金属钠的界面，按以上平衡再形成氯化钙和钠。留在钠中的钙在 110℃ 下过滤，过滤后的钠含钙小于 0.04%。过滤后产生的滤饼，已研

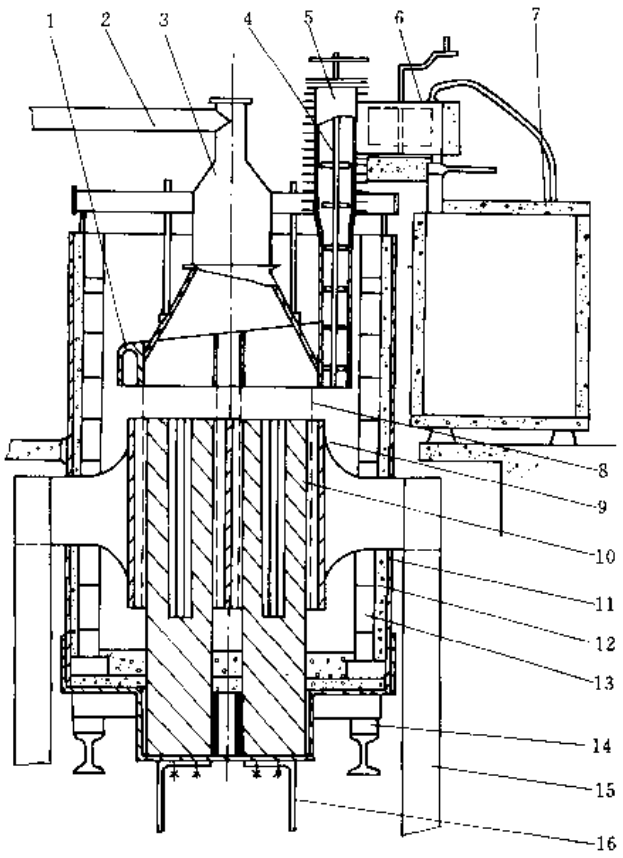



图 2　东斯电解槽

1—集钠环；2—氯气管；3—氯气罩；4—刮刀；5—钠上管；6—集钠箱；7—钠罐；8—隔膜；9—阴极；10—阳极；11—槽体；12—保温层；13—耐火砖；14—绝缘体；15—阴极导板；16—阳极导板

**表 5　电解质组成及其特性**

| | 电解质组成 | | 槽压 V | 温度 ℃ | 电效 % | 钠纯度 % | 参考文献 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | $CaCl_2$ | 58% | 5.7～6.0 | 590±5 | 78 | 99.6 | [6] |
| | NaCl | 42% | | | | | |
| 2. | $SrCl_2$ | 35～65% | 5.7～6.0 | 560～625 | 85～89 | 99.9 | [9] |
| | $BaCl_2$ | 10～20% | | | | | |
| | NaCl | 平衡 | | | | | |
| 3. | NaCl | 30～32% | 7.4 | 625～640 | 90 | 99.9 | [10] |
| | $SrCl_2$ | 68～70% | | | | | |
| 4. | NaCl | 24～28% | 6.5 | 590 | 94 | 99.9 | [11] |
| | $CaCl_2$ | 23～26% | | | | | |
| | $BaCl_2$ | 平衡 | | | | | |
| 5. | NaCl | 27.1～28.5% | | 580～620 | 90 | K 0.32 1.18 | [12] |
| | $BaCl_2$ | 47.9～49.1% | | | | Ca 0.23 0.17 | |
| | $CaCl_2$ | 14.1～20.5% | | | | | |
| | KCl | 3.3～9.5% | | | | | |
| 6. | NaCl | 30～33% | 6.3～6.83 | 561～579 | 85.5～90.4 | Ca<0.1 | [13, 14] |
| | $CaCl_2$ | 30～32% | | | | Sr<0.04 | |
| | $BaCl_2$ | 15～23% | | | | Ba<0.0004 | |
| | $SrCl_2$ | 15～22% | | | | | |

究有多种方法从滤饼中回收钙或钙合金，但尚未在工业化中得到应用。

由于上述组成在电解过程中析出钙，在阴极与隔膜之间形成“钙桥”，使电解电流效率下降。为解决电解过程中产生的“钙桥”问题，各国进行了多种其他电解质组成的研究，并在工业规模电解槽上应用，使电流效率提高，同时也提高产品钠的质量，有关电解质组成及特性列于表5。

不论采用哪种电解质组成，加入的盐应无硫酸盐和其他杂质。电解质组成应定期分析，根据分析结果相应加入其他掺料盐，使组成保持在规定范围内。

东斯电解槽的操作特性列于表6。

**表6 东斯电解槽操作特性**

| 项 目 | 数 值 | | |
|---|---|---|---|
| | 联邦德国 | 日本 | 法国 |
| 电解温度，℃ | 590±5 | 590±10 | 600 |
| 电解电流，kA | 24～32 | 38 | 40～45 |
| 电槽电压，V | 5.7～6.0 | 6.9～7.3 | 6.5 |
| 电流效率，% | 78 | 83 | 89 |
| 隔膜寿命，d | 20～30 | 30 | 15～100 |
| 电槽寿命，d | 300～350 | 540 | 2100 |

电解槽的寿命由阳极的消耗程度来决定，在电解液里电解氧化物或水在阳极放出氧气与石墨反应形成CO和$CO_2$，阳极被腐蚀，阴-阳极间距离增大，使电槽电压升高，槽温随之升高，当温度升高到不能维持正常生产时，电槽需要更换石墨阳极和槽衬耐火砖。

工业上采用东斯电解槽生产金属钠是成功的，但仍然有某些缺点，如在高温下操作盐对槽衬耐火砖的腐蚀问题，难以找到能长期经得起熔融盐和金属钠腐蚀的耐火材料，更换槽衬电槽就得停产。另外隔膜需经常更换，因隔膜腐蚀，电解液中杂质增多，使电流效率降低。

(3) 铅-钠合金法（液体阴极盐法制钠） 20世纪初就有从事用熔融铅作阴极电解熔融氯化钠制取金属钠的研究，直到20世纪60年代初发表了可连续化工业生产的铅-钠合金法电解工艺[15]。液体阳极盐法制钠电解槽结构如图3所示。

槽体8外壳用金属制成，下面用绝缘的耐火砖10支撑，以石墨作阳极6，槽底有一层熔融的铅作阴极15，槽体窄长轻微向右倾斜，斜度不大于1°。槽底下面有熔融铅13循环保温。熔融氯化钠820℃从熔盐管9以5.44 kg/min (12 lb/min) 的速率加入电解区，液铅以同样的温度从管道7以20.4 kg/min的速率流入阴极区。电解电流15kA，槽电压4.5V。电解产生的钠量2.04kg/min (4.5lb/min) 与阴极铅形成合金，合金中含钠量10%，该合金温度850℃以22.45kg/min (49.5lb/min) 的速率排出电解槽送至钠蒸发器。在蒸发器中将合金加热至890℃，钠蒸气以1.02kg/min (2.25lb/min) 的速度蒸发，将钠蒸气冷凝成为金属钠。相当于50%的含钠量从合金中取走，含钠5%的铅-钠合金返回电解槽继续作为阴极进行电解。

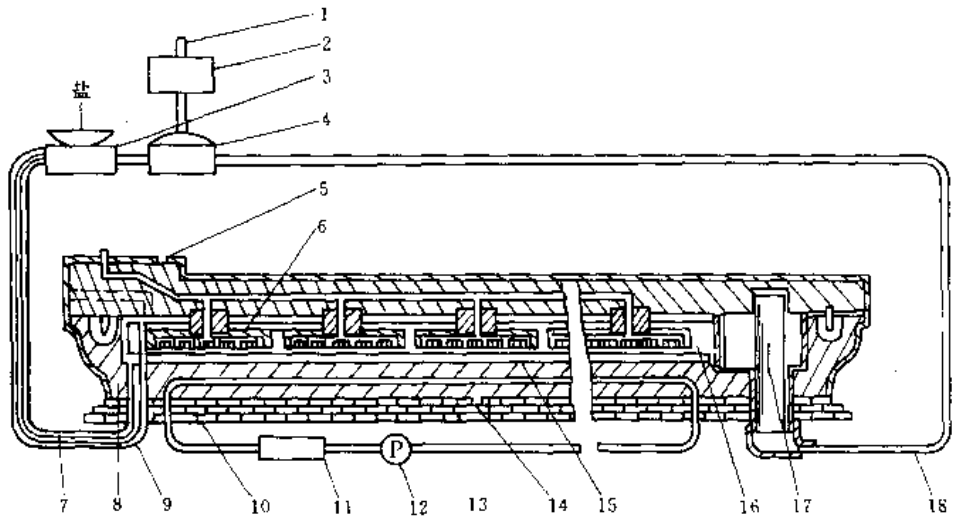



图3 液体阴极盐法制钠电解槽

1—钠蒸气管；2—钠雾分离器；3—熔盐炉；4—减压蒸发器；5—阳极接点；6—阳极；7—液铅管道；8—槽体；9—熔盐管；10—绝热层；11—加热炉；12—电磁泵；13—液铅管道；14—阴极接点；15—液铅阴极；16—电解质；17—流出口；18—铅钠合金管道

（4）其他电解方法　列举几种方法如下。

a. 钠汞齐制钠法　在以汞为阴极的电解槽中，电解氯化钠水溶液，可以生成钠汞齐形式的钠。在二次世界大战期间德国就以钠汞齐中制取钠。该法将氯碱槽中钠汞齐预热作为阳极，第二个槽操作温度 220～240℃，电解质为熔融氢氧化钠，用铁作阴极[16,17]。产生的钠含有 0.1～0.5%的汞，用无水氯化钙处理粗钠，将汞转化为钙汞齐。

$$Hg+2Na+CaCl_2 \longrightarrow CaHg+2NaCl$$

残留的盐（$CaCl_2$，NaCl）和钙汞齐用冷却过滤除去。该工艺虽然具有温度低、腐蚀小、操作简单、电流效率高、成本低等优点，但由于环境、汞的处理和需要生产苛性碱来平衡等问题影响投入工业化生产。

b. 无隔膜电解槽　1963 年瑞士汽巴（Ciba）公司发表了无隔膜电解槽专利[18]，该专利可克服东斯电解槽的槽衬腐蚀问题。槽体为铁制圆桶，没有槽衬，槽底衬一层耐腐蚀的材料。阳极为石墨制成，环形阴极由钢制成。阴-阳极间环形区保持一定的距离，使电解液平稳地循环对流，保证电解产生的钠和氯气不再重新化合。其电流效率与有隔膜的东斯电解槽一样。

c. 盐法电解制钠连续生产工艺[19]　电槽结构基本与东斯电解槽一样，东斯电解槽的操作如调节电解质组成、放钠、加盐都在每个电解槽上单独进行。而该工艺除一组电解槽外还有一个特别的电解槽，此槽内有交流电加热用以熔料，有直流电用以电解脱水，该槽可以控制温度和调节电解质组成；将调好的电解质用泵经保温管道送到每个电解槽，每个槽都有溢流孔，能将超过规定液面的电解液连同每个槽生产的钠从保温管道流回上述的特别电解槽中。在这槽中将钠导出进行直接包装或铸钠成型。这样电槽可以在密闭状态下生产，同时可以免去对每个电槽的单独操作，大大节省了劳力。

d. 导电陶瓷作隔膜的电解　1970 年美国福特马达公司发表了用多晶 β-氧化铝作隔膜电解制取金属钠的专利[20]。多晶 β-氧化铝在电场作用下选择性地只让一价离子通过，在电解质中的阴离子和其他阳离子不通过。钠与陶瓷的一面接触，陶瓷的另一面与液体电解质接触，因此钠与液体电解质不是物理接触而是电化学接触。所以在电解过程中没有副反应产生，电流效率可达 100%，制得的钠纯度特别高。1978 年杜邦公司发表了 β-氧化铝制造方法及电解槽的专利[21]。电解槽用 β-氧化铝管作隔膜，里面装一根 α-氧化铝管作阴极，β-氧化铝管周围装 18 根钨棒作阳极。用近似 1∶1 的 NaCl 和 $AlCl_3$ 作电解质在一个熔融的槽中加热到 200～250℃，用泵打入电解槽，制得金属钠温度 200℃，电解槽电压 6V。电流效率 100%，比东斯电解槽降低能耗约 30%。预见工业规模电解槽每个可以装 1000 根 β-氧化铝管子，电流强度可达 200kA。这种电解槽要达到工业化，主要得解决导电陶瓷的性质和长期使用的寿命问题。

## 1.4.　产品规格及分析方法

### 1.4.1.　产品规格、质量标准

产品规格分为一般工业品和特殊精制品两种。特殊精制品主要用于原子能反应堆。两种质量标准列于表 7。

表 7　质量标准，%（重量）

| 项　目 | 一般工业品 | 特殊精制品 |
|---|---|---|
| 钠含量，≥ | 99.60 | 99.95 |
| 钙含量，≤ | 0.040 | 0.001 |
| 氯化物，≤ | 0.005 | 0.003 |

钠、钙、氯三项为产品出厂控制项目，其他微量杂质，可根据用户的需要进行分析。

### 1.4.2.　分析方法

钠的鉴别，可根据钠化合物在火焰中发出强的黄色或光谱中的特殊钠线来鉴别，只能定性不能定量。钠用重量法测定之前通常与其他碱金属分离，重量法是应用钠锌或钠镁的醋酸铀酰沉淀。如不预先分离其他碱金属，测定钠含量可用原子发射或原子吸收光谱技术。

金属钠的测定，可用加乙醇精密测量放出氢气的体积加以换算钠含量。钠汞齐的分析，用标准酸处理钠汞齐样品计下标准酸的体积，过量的酸用标准碱滴定，将总碱度计算钠含量。

工业上钠中含钙量的测定，通常用高锰酸钾滴定钙的草酸盐。微量的钙可用原子吸收光谱测定。氯化物的测定用氯化银比浊法，用甘油作沉淀悬浮的稳定剂。钠中的氧化钠用汞处理与钠分离，氧化物不溶于钠汞齐中，分离后用酸滴定。钠中杂质的分析方法可参考文献 [22]。

## 1.5.　包装和贮运

金属钠包装方法，根据中国危险货物运输规则，将钠浸没在装有矿物油（必须无水）或液体石腊油的金属容器内，每桶净重不超过 50kg。桶外必须有危险货物的包装标志即一级遇水燃烧物品和腐蚀性物品的标志。美国金属钠通常用 36～54t 罐车装运，少量的用汽车罐车。也有用 104～190kg 桶装的（每块 0.5～5kg），钠表面通常有很薄一层氧化物、氢氧化物或碳酸盐。反应堆用的钠，用特别清洁的容器包装，有的用惰性气体覆盖。

贮运要求严禁潮湿，必须贮存在充分干燥，通风良好的场所，不得露天存放，应与酸类隔离，严禁火种接近。

装卸作业时不能翻滚、撞击、摩擦、倾倒。注意不能

遇水受潮，雨雪天如无防雨设备不准作业。车舱内必须干燥，装载车辆必须防雨良好[23,24]

## 1.6. 防护与安全

由于金属钠的化学活泼性对它的安全处理要特别重视，有关金属钠的设备和操作程序都要相应的考虑安全性。钠不能直接与皮肤接触，因钠与皮肤上的潮气作用会引起燃烧并生成苛性碱引起皮肤烧伤和腐蚀。钠与眼睛接触引起失明。因此接触钠工作时必须穿戴防护眼镜，面罩、靴子、防火工作服等。

在工业上应用钠的处理技术有不断改进[25,26]。为防止氧化钠对焊接设备的腐蚀，钠中残余氧化物可用冷阱或金属陶瓷过滤器除去。在实验室中钠最好在氮气或其他惰性气体保护下在手套箱中处理。当钠在桌子上处理时，桌面必须干燥无水，使用工具必须清洁干燥。处理后的残渣和碎钠可在通风柜中，铁盘中烧掉，清洗设备中的残留钠可在空气中加热使钠都氧化后，通干燥蒸汽清洗。钠燃烧产生刺激性的氧化钠烟，这种烟应用罩或导管收集后，用稀碱液洗涤。

在空气中液体钠 120℃ 着火，高表面或分散的钠着火温度更低。钠着火时通常禁止使用的灭火剂如 $H_2O$、$CO_2$、$CCl_4$ 等，因上述灭火剂与钠加重反应或引起爆炸。在容器里钠着火可以充入氮气或密闭隔绝空气，将火息灭并使容器冷却。如不能用隔绝空气的方法灭火，可用大量的干盐、干砂或其他干的惰性粉末将着火的钠盖住。让它冷却到室温后再处理残钠。

## 1.7. 经济概况

全世界金属钠的生产能力约 270kt/a 左右，1977 年各公司的生产能力如表 8 所示[27]。美国钠价格列于表 9。

表 8 世界各公司金属钠的生产能力

| 国 别 | 公司名称 | 生产能力，t/a |
|---|---|---|
| 美国 | 杜邦公司 | 70000 |
| | 乙基公司 | 70000 |
| | 活性金属公司 | 33600 |
| 联邦德国 | 德固萨公司 | 10000 |
| 英国 | 帝国化学公司 | 17000 |
| | Octal 联合公司 | 20000 |
| 法国 | 普基公司 | 15000 |
| 日本 | 日本曹达 | 8640 |
| | 东洋曹达 | 1440 |
| 前苏联 | | 10000 |

表 9 美国钠价格

| 年代 | 1946 | 1953 | 1968 | 1974 |
|---|---|---|---|---|
| 价格 美元/kg | 0.33 | 0.35 | 0.38 | 0.41 |
| 年代 | 1977 | 1980 | 1981 | 1982 |
| 价格 美元/kg | 0.73 | 1.10 | 1.32 | 1.48 |

## 1.8. 用 途

(1) 化学工业 在化学工业中，大量的钠用于制造汽油的抗震剂四乙基铅和四甲基铅，以及制取多种钠化合物如过氧化钠[28]、氰化钠、氢化钠、硼氢化钠等。在有机合成中用于染料、香料、药物，高碳醇[29]、除莠剂和异癸二酸等的生产。

钠是许多聚合反应的催化剂，二个最熟悉的聚合反应是丁二烯聚合和苯乙烯、丁二烯共聚，用钠作催化剂使一些二烯和苯乙烯进行非常迅速的正常的聚合[30]。

(2) 冶金工业 在冶金工业中，用钠还原难熔金属的卤化物，制取如钛、钽、锆、铪等稀有金属。

钠可用于金属粉的制造，可以从铅中除去锑、锡和硫，可改变硅铝合金的结构，可用于金属基合金的涂布[31]，熔融钢的清洁剂和脱硫剂[32]，石墨铸铁中的球化剂，熔融金属的脱氧，热处理等。

(3) 电力工业 因钠导电好、密度小、成本低可生产以聚乙烯作外皮的钠电缆，有专利发表了用钢、铜、铝管充钠做成的导体[33]。I. T. E. 帝国公司开发了用波纹易弯曲的薄壁铜管充满钠，用于高电压输送线路[34]。钠电缆具有经济和节能的优点。钠具有低原子量高电势的优点，是初级和二级电池活性电极的组成部分，关于蓄电池，钠硫电池的研究早有报道[20]。

钠蒸气灯已使用多年，并对发射光的效率和颜色继续研究改进，这种灯每只仅含几毫克钠。

(4) 核能工业 由于金属钠的中子截面低、产生的放射性同位素半衰期短，低腐蚀等优点，金属钠被用于快中子增殖反应堆中的传热介质。浓缩铀 $^{235}U$ 核裂变产生热的同时使不能作为核燃料的 $^{238}U$ 吸收中子，变成能作为核燃料的 $^{239}Pu$，由于得到的 $^{239}Pu$ 比消耗掉的 $^{235}U$ 多，故各国都在将其作为能源问题的解决办法进行研究，因此液体金属钠的处理方法及各种设备的改进近年来取得了急速的进展。

# 2. 钠合金

钠可以与多种金属在液相混合形成合金或化合物。钠与金属元素形成合金后通常增加金属的脆性，而降低

钠的化学活泼性。但与其他碱金属形成合金时，化学活泼性增大。不同的金属对于降低钠的化学活泼性的能力是不一样的。大多数二元合金在空气中不稳定和水发生反应，三元和四元的钠合金在空气中是稳定的。列举几种主要的钠合金如下。

### 2.1. 钠-钾合金

钠易溶于钾，钠-钾合金很易制取，用清洁的钠和钾在惰性气体或碳氢化合物保护下熔融制得，或用钠与熔融的 KCl、KOH、或 $K_2CO_3$ 反应而制得。合金相图、用途见钾。

### 2.2. 钠汞齐

有多种方法可以制备钠汞齐，最简便的是钠与汞混合的方法。在室温下 0.6%（重量）的钠很易溶在汞内形成液体钠汞齐。钠在汞中的溶解度 70℃ 时为 1%（重量），140℃ 时为 2%（重量）。含 2%钠的钠汞齐在室温下是脆的。含钠高的钠汞齐可将汞滴入熔融的钠里制取，相反含汞多的钠汞齐可在搅拌下将小块清洁的钠加入汞中而制得。以上反应都必须在惰性气体保护下进行，反应时放出的热应除去。固体钠汞齐很易破碎制成粉末，操作时须小心防止空气氧化。钠汞齐是温和的还原剂，反应易于控制，具有广泛的用途。在工业上钠汞齐主要用于制造氢氧化钠。

### 2.3. 铅-钠合金

通常可以大量制造铅-钠合金的方法是两种金属一起加热。含钠量 30%（重量）的铅-钠合金可以按比例将两种金属一起加热制得。允许钠稍许过量，以补偿氧化的损失。这种脆的合金可磨成粉末贮存在碳氢化物或不透气的容器中，以防止表面氧化。含钠 30%（重量）的铅-钠合金与水反应强烈放出氢气，是实验室制氢的方法。含钠 10%（重量）的铅-钠合金可以控制与有机卤化物反应的速度，因与纯钠反应速度太猛。含钠量高的铅-钠合金可用于除去有机液体中的水分。

含有其他金属如碱土金属的铅-钠合金在高温下也增加硬度，是合适的轴承材料。如一种轴承合金含钠 1.3%（重量），锑 0.12%（重量）、锡 0.08%（重量）其余为铅。联邦德国铅基合金用于铁路引擎和车上的轴向轴承，其组成为钠 0.6%（重量），锂 0.04%（重量）、钙 0.6%（重量）其余为铅，该合金白氏硬度 34。铅-钠合金大量用于制造四乙基铅和四甲基铅。

钠与铅不形成合金，但用钠可改变硅-铝合金和铜-铝合金的晶体结构。金-钠合金对光电很灵敏，可用于光电池。锌钠合金含钠 2%（重量），锌 98%（重量）可作为其他金属的脱氧剂。

## 参考文献


[1] Hardie, D. W. F., *Ind. Chem.*, **30**, 161 (1954).

[2] US 2 858 194 (1958, 10, 28), Miller, H. C. (E. I. du pont de Nemours and Co, Inc.).

[3] Sleppy, W. C., *Inorg. Chem.*, **5**(11), 2021 (1966).

[4] Dignam, M. J., Huggins, D. A., *J. Electrochem. Soc.*, **114** (2), 117 (1967).

[5] Clark, G. L., "Encyclopedia of Chemistry", lst ed., p. 997, Reinhold publishing Corporation, New rork, 1966.

[6] Gardiner, W. C., "Office of Technical Services Report PB44761", US Department of Commerce Washington, D. C. 1946; Field information Agency Technical (FIAT)", Final Report 820.

[7] US 4192724 (1980. 3. 11), Minami, T., Toda, S. (Chlorine Engineers Corporation Ltd.).

[8] US 3507768 (1970. 4. 21), Adaev, E. I. et al..

[9] US 2850442 (1958. 9. 2), Cathcart, Wilsons, et al. (E. I. du pont de Nemours and Company).

[10] US 3119756 (1964. 1. 28), Thomas, Wilford H. (Ethyl Corporation).

[11] US 3020221 (1962. 2. 6), Loftus, Willian H. et al. (E. I. du pont de Nemours and Company).

[12] US 3712858 (1973. 1. 23), Francis, Joseph Ross et al. (du pont).

[13] US 3257297 (1966. 6. 21), David Steward Paterson, Michael Chance (Imperial Chemical Industries Limited).

[14] GB 918809 (1963. 2. 20), David Steward Paterson, Michael Chance.

[15] US 3167492 (1965. 1. 26), Joshua, Szechtman et al. (Chlormetals In corporated, New York, a Corporation of Delaware).

[16] Yamaguch, T., *Chem. Econ. Eng. Rev.*, **4**(1), 24 (1972. 1).

[17] Nakamura, T., Fukuchi, Y., *J. Metall.*, **24**(8), 25 (1972. 8).

[18] US 3071532 (1963. 1. 1), Anton, Kothl et al. (Ciba Limited).

[19] US 3640801 (1972. 2. 8), Tulsa, Okla (National Lead Company).

[20] US 3488271 (1970. 1. 6), Kummer, J. T., Weber, N. (Ford Motor Company).

[21] US 4089770 (1978. 5. 16), Charles, H. Lemke, et al. (E. I du Pont de Nemours and Company).

[22] Lemke, C. H. et al., *Nucleonics*, **19**(2), 78 (1961. 2).

[23] 《铁路危险货物运输规则》，51 页，人民铁道出版社，北京，1965 年。

[24] 《危险货物运输规则》，190 页，人民交通出版社，北京，1971 年。

[25] Adams, D. D. et al., *Handling and Uses of the Alkali Metals*, *Adv. Chem. Ser.*, **19**, 92 (1957).

[26] *Chem. Eng.*, **65** (12), 63(1958. 6. 16).
[27] 矢島孝二, ナトリウムの現状溶融塩, **21**(1), 147～166 (1978).
[28] US 2685500 (1954. 8. 3), Hulse, R. E. et al. (National Distillers Products Company).
[29] US 2915564(1959. 10. 1), Hansley, V. L. (National Distillers Products Company).
[30] US 3966691(1976. 6. 29), Aalasa, A. F. (Firestone Tire and Rubber Company).
[31] US 3251719(1966. 5. 1), Tepper, F, (M. S. A. Research Corporation).
[32] US 3598572(1971. 8. 10), Robertson, J. C. (Dow Chemical Company).
[33] GB 1188544(1970. 4. 15), (General Cable Corporation).
[34] US 4056679(1977. 11. 1), Brandt, T. F. (I. T. E. Imperial Corporation ).

## 基本参考文献

1. 马夏尔、西蒂格著、沈贯甲译,《钠的制造、性质及用途》,化学工业出版社,北京,1959年。
2. Альтшулер Л. Р., "Натрий и Калий", Государственное Научно-Техническое Издательство Химической Литературы, Ленинград, 1959.
3. Foust, O. J. (ed.), "Sodium-Nak Engineening Handbook", Gordon and Breach Science Publishers, Inc., New York, 1972.

nahuahewu
# 钠化合物　Sodium Compounds

宋彭生　中国科学院青海盐湖研究所（1.～3.）
程荫东　山西运城盐化局（4.～6.）
李崇树　化学工业部规划院（4.～6.）

1. **氯化钠** …… 91
1.1. 概述 …… 91
1.2. 自然界中的存在及资源概况 …… 91
1.3. 物理化学性质 …… 91
1.4. 生产方法 …… 92
1.4.1. 海水天然蒸发法（日晒法） …… 93
1.4.2. 离子交换膜电渗析法 …… 93
1.4.3. 湖盐的开采和精制 …… 93
1.4.4. 地下盐矿的开采 …… 94
1.4.5. 氯化钠生产的资源综合利用 …… 95
1.5. 品种、规格和贮运 …… 95
1.6. 经济概况 …… 96
1.7. 卫生与安全 …… 96
1.8. 环境保护 …… 97
1.9. 用途 …… 97
1.9.1. 日常生活 …… 97
1.9.2. 食品工业 …… 97
1.9.3. 化学工业 …… 97
1.9.4. 其他工业 …… 98
1.9.5. 农牧业 …… 98
1.9.6. 医药卫生 …… 98
1.9.7. 其他方面 …… 98
2. **硝酸钠** …… 98
2.1. 概述 …… 98
2.2. 资源状况 …… 98
2.3. 物理化学性质 …… 98
2.4. 生产方法 …… 99
2.4.1. 以硝酸尾气为原料 …… 99
2.4.2. 以硝石矿为原料 …… 99
2.4.3. 复分解法 …… 100
2.4.4. 其他方法 …… 101
2.5. 产品规格 …… 101
2.6. 经济概况 …… 101
2.7. 卫生、安全与环保 …… 101
2.8. 用途 …… 101
3. **亚硝酸钠** …… 102
3.1. 物理化学性质 …… 102
3.2. 生产方法 …… 102
3.2.1. 氧化氮气体吸收法 …… 102
3.2.2. 硝酸钠还原法 …… 102
3.3. 产品规格 …… 102
3.4. 贮运、卫生与安全 …… 102
3.5. 用途 …… 103
4. **硫酸钠** …… 103
4.1. 概述 …… 103
4.2. 物理化学性质 …… 103
4.3. 生产方法 …… 105
4.3.1. 十水硫酸钠 …… 105
4.3.2. 无水硫酸钠 …… 106
4.3.3. 副产回收硫酸钠 …… 109
4.4. 产品规格及分析方法 …… 109
4.5. 包装及贮运 …… 110
4.6. 经济概况 …… 110
4.7. 用途 …… 110
5. **硫化钠** …… 110
5.1. 概述 …… 110
5.2. 物理化学性质 …… 110
5.3. 生产方法 …… 111
5.3.1. 碳还原法 …… 111
5.3.2. 气体还原法 …… 112
5.3.3. 硫化钡法 …… 113
5.3.4. 碱液吸收法 …… 113
5.4. 规格及分析方法 …… 113
5.4.1. 规格 …… 113
5.4.2. 分析方法 …… 113
5.5. 包装及贮运 …… 113
5.6. 毒性与防护 …… 113
5.7. 经济概况 …… 114

5.7.1. 中国 …… 114
5.7.2. 美国 …… 114
5.8. 用途 …… 114
**6. 硫氢化钠** …… 114
6.1. 物理化学性质 …… 114
6.2. 生产方法 …… 115
6.3. 规格及分析方法 …… 115
6.4. 包装及贮运 …… 115
6.5. 毒性与防护 …… 115
6.6. 经济概况 …… 115
6.7. 用途 …… 116
**参考文献** …… 116
**基本参考文献** …… 117

钠是最活泼的金属元素之一，属于元素周期表中的IA族，它能够形成阳离子和所有的阴离子结合成化合物，其中有很多是重要的商品或中间产物。因此许多钠化合物在本书中都有专门的词条叙述，或者在某些综合性词条中占有重要位置。涉及这些钠化合物的词条及其收容的主要品种有：

碘化合物 NaI

溴化合物 NaBr

氟化合物 1. 无机氟化合物 NaF，$Na_2SiF_6$，$Na_3AlF_6$ 等

铬化合物 $Na_2CrO_4$，$Na_2Cr_2O_7$

硅化合物 1. 无机硅化合物 $Na_2O \cdot nSiO_2$

磷酸、磷酸盐和磷肥 $Na_3PO_4$，$Na_4P_2O_7$，$Na_5P_3O_{10}$ 等

硫代硫酸及其盐 $Na_2S_2O_3$

硫化合物 $Na_2SO_3$，$NaHSO_3$，$Na_2S_2O_4$

氯的含氧酸及其盐 NaClO，$NaClO_2$，$NaClO_3$，$NaClO_4$

硼化合物 1. 无机硼化合物 $Na_2B_4O_7$

氢化物 NaH

氰化物 NaCN

烧碱 NaOH

碳酸钠 $Na_2CO_3$，$NaHCO_3$

无机过氧化物 $Na_2O_2$

这些化合物以外的重要品种还有氯化钠、硝酸钠、亚硝酸钠、硫酸钠、硫化钠、硫氢化钠，将在后文分别介绍。钠化合物中最丰富的天然矿物是氯化钠，绝大多数其他钠化合物都是直接或间接以它为原料制造的。也有一些化合物天然资源不足，需要用人工合成的方法来补充，如硫酸钠、硝酸钠、碳酸钠、硼砂、冰晶石等。人工合成的钠化合物除了少数品种直接以氯化钠为原料外，多数都是用碳酸钠或氢氧化钠为起始物。主要钠化合物的衍生关系如图1所示。

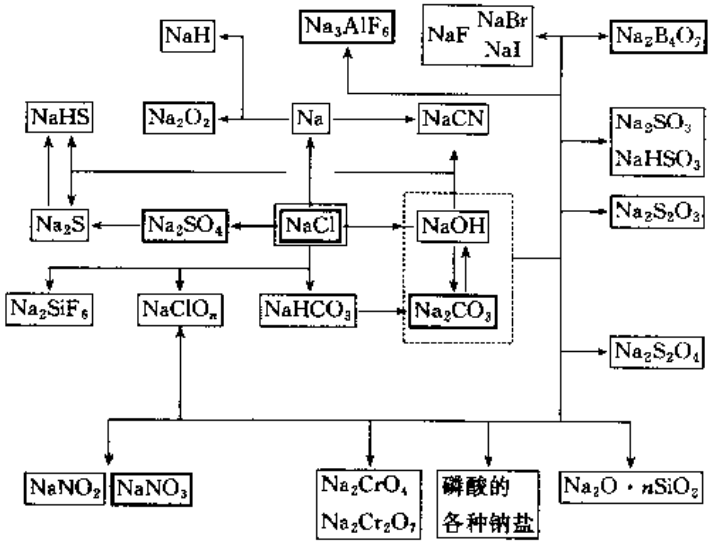



图1 钠化合物的衍生关系

# 1. 氯化钠[1~3]

## 1.1. 概　述

氯化钠[7647-14-5]，NaCl，分子量 58.45，俗称食盐，是重要的基本化工原料之一，也是人类生活不可缺少的营养素。它是应用最广泛、最为重要的一种无机盐。英语中称食盐为 common salt（普通盐），可见它在人们生活中的地位。本文中"氯化钠"、"食盐"（或只用"盐"字）都将被使用，它们是同义的。

钠是最活泼的典型金属元素之一。氯是典型的非金属元素之一。氯化钠可以看成是由强碱氢氧化钠和强酸盐酸中和产生的盐，是典型的中性盐。

氯化钠是地球上分布最广的矿物之一。食盐对人和动物有重要的生理作用。上古时代，原始人类茹毛饮血时期，以含有一定量盐分的鸟兽鱼类为食。而植物中通常含有氯化钾，氯化钠不足。草食动物则需到处寻找含盐分的食物。人类从生食到熟食，由原始的肉食发展到以谷物为主食，对食盐的需要量逐渐增加。在从类人猿进化到人的过程中，人类已经习惯于食用氯化钠和含氯化钠的食物。古代由于交通运输不发达，凡有人类居住的地方，周围地区一定有盐，否则人类就难以生存下去。据称，在早期美洲历史中，人群从北美大陆东海岸向西迁移，一直到了 Allegheny 山区发现盐以后，才停止西移而定居下来。

人体中含有 0.66%左右的食盐，量虽少，其作用却很重要。在人体组织内食盐主要用来维持体液恒定的渗透压，以保持细胞内部的水分，同时还对调节体液的中性有作用。食盐也是制造胃液和胆汁的重要原料。缺乏盐分，人会感到疲倦怠惰、食欲减退、消化不良，并容易引起神经失常乃至死亡。

食盐在地球上分布极为广泛。海洋水中含有的食盐数量巨大，分布广泛，使得食盐成为容易获得之物。考古学证明，人类用盐佐食是从旧石器时代（距今约 5000 年）开始，而将盐用作肉类防腐剂可能还要早。相传中国在神农时代，劳动人民就学会了制盐。在虞舜时期，现四川地区即有井盐生产。在夏禹时代，山东胶州湾一带已利用海水煎熬制盐。周朝有的部落已将盐作为朝拜公侯的贡品。古希腊诗人荷马在叙事诗中曾有过"盐是神圣的"的句子。古罗马曾为争夺食盐产地引起过战争。正因为食盐在国民经济和日常生活中极其重要，所以许多国家的政府都对食盐实行专营、专卖。

## 1.2. 自然界中的存在及资源概况

地球上氯化钠主要以海水、盐湖卤水、地下卤水中的溶解状态和固体盐矿两种形式存在。海水覆盖地球表面的 3/4，据计算全世界海水含氯化钠 $3.66\times10^{12}$t，数量惊人。表 1 列出了海水的化学组成。存在于地表的盐湖卤水和埋藏在地下的卤水也是氯化钠的一种重要资源。中国是一个多盐湖的国家，分布有数千个大小盐湖。在四川、湖北等省，地下卤水储量也很丰富。中国盐湖卤水和地下卤水除含大量氯化钠外，有的还含有多种稀有成分，是重要的无机盐类宝库。在青海省的柴达木盆地，氯化钠储量达 $0.3\times10^{12}$t 之多，足够全世界人食用 2000 年。表 2 给出了中外一些盐湖和地下卤水的化学组成。

**表 1　海水的化学组成**

| 成　分 | % | 成　分 | % |
|---|---|---|---|
| NaCl | 2.68 | KCl | 0.07 |
| $MgCl_2$ | 0.32 | NaBr | 0.008 |
| $MgSO_4$ | 0.22 | $H_2O$ | 96.582 |
| $CaSO_4$ | 0.12 | | |

**表 2　某些盐湖卤水的化学组成，%**

| 成　分 | 青海察尔汗盐湖 | 青海大柴旦盐湖 | 四川自贡地下黑卤 | 美国 Searles 盐湖 | 中东死海 |
|---|---|---|---|---|---|
| NaCl | 14.973 | 19.05 | 17.335 | 16.10 | 7.680 |
| KCl | 1.910 | 0.523 | 0.388 | 5.02 | 1.206 |
| $MgCl_2$ | 8.965 | 1.929 | 0.203 | | 12.139 |
| $MgSO_4$ | 0.412 | 1.652 | | | |
| $Na_2SO_4$ | | | | 6.75 | |
| $Na_2CO_3$ | | | | 4.80 | |
| $CaSO_4$ | 0.286 | 0.131 | 0.256 | | 0.074 |
| $CaCl_2$ | | | 0.536 | | 3.072 |
| $H_3BO_3$ | 0.037 | 0.229 | 0.312① | 3.00 | |
| $MgBr_2$ | | | 0.083② | 0.12② | 0.4 |
| $I_2$ | | | 0.0017③ | 0.003 | |
| LiCl | 0.008 | 0.044 | 0.035 | 0.015④ | |
| $SrSO_4$ | | | 0.0139 | | |
| $NH_4Cl$ | | | 0.0164 | | |
| $Na_2S$ | | | | 0.08 | |
| F | | | | 0.002 | |
| pH | 7.00 | 7.95 | | | |
| 相对密度 | 1.2088 | 1.174 | 1.145 | | 1.22 |

① 总硼含量以 $H_3BO_3$ 计。② 以 KBr 计。③ 以 KI 计。④ 以 $Li_2O$ 计。

此外，世界上还埋藏有大量的岩盐矿藏，其分布也相当广泛，中国、美国、俄罗斯、德国、法国、西班牙、英国、加拿大等都有。中国固体岩盐矿十分丰富，分布在四川、湖北、江西、江苏、湖南、云南等 19 个省区，矿床近百处。据不完全统计，其地质储量达数万亿 t，为中国盐业和化学工业的发展，提供了坚实的物质基础。

## 1.3. 物理化学性质

纯氯化钠系无色的离子化合物，属面心紧密堆积的

立方晶系的晶体。晶胞参数为 $a=0.5627nm$。晶格能761.5J/mol。与玻璃不一样，氯化钠在近红外和中红外区是透明的。因此氯化钠可以作为红外光谱仪中样品池的窗口。天然的岩盐常因含无机和有机杂质，而呈现各种不同颜色，含泥质的常呈暗灰色，含氧化铁杂质的呈黄色或红色。氯化钠的某些物理性质列在表3中。氯化钠二水合物（$NaCl \cdot 2H_2O$）矿物名叫“水石盐”，含38.13%$H_2O$。它也是一种无色晶体，属单斜晶系，其密度为1.630g/$cm^3$。

**表3 氯化钠与其饱和卤水的某些物理性质**

| 性质 | 数值 |
|---|---|
| 晶体氯化钠 | |
| 熔点，℃ | 800.8 |
| 沸点，℃ | 1465 |
| 密度，g/$cm^3$ | 2.165 |
| 硬度 | 2.5 |
| 折射率$n_D^{20}$ | 1.544 |
| 比热容，J/(kg·K) | 853 |
| 熔化热，J/g | 517.1 |
| 临界湿度(20℃)，% | 75.3 |
| 溶解热(1kg $H_2O$,25℃)，kJ/mol | 3.757 |
| 饱和氯化钠卤水 | |
| 沸点，℃ | 108.7 |
| NaCl含量，% | |
| 沸点下 | 28.4 |
| 25℃ | 26.48 |
| 密度，g/$cm^3$ | 1.1978 |
| 比热容，J/(kg·K) | 3280 |
| 蒸汽压，kPa | |
| 20℃ | 1.76 |
| 25℃ | 2.39 |
| 50℃ | 9.26 |
| 70℃ | 23.27 |
| 90℃ | 52.20 |

氯化钠中含有39.339%的钠和60.661%的氯。它是典型的离子化合物，熔点和沸点高。氯化钠化学性质稳定，加热至高温时也不会分解。熔融或溶于水时导电。它极易溶于水，在水中完全电离，不发生水解。在极性有机溶剂中易溶，在非极性有机溶剂中难溶。不同温度下氯化钠在水中的溶解度及平衡固相列在表4中。在有机溶剂中的溶解度列在表5，表中同时还列有在水中的溶解度（相同计量单位的），以兹比较。像一般氯化物一样，氯化钠形成水合物的倾向很小。从0.15℃起直到水热条件下，平衡固相都是无水氯化钠。氯化钠二水合物只存在于0.15℃以下，至最低共熔点。氯化钠水溶液的物理和化学性质，可以参看有关专著或参考文献。

**表4 不同温度下NaCl在水中的溶解度**

| 温度，℃ | %（重量） | 平衡固相 | 温度，℃ | %（重量） | 平衡固相 |
|---|---|---|---|---|---|
| 21.2 | 23.3 | 冰+$NaCl \cdot 2H_2O$ | 60 | 27.1 | NaCl |
| −20 | 23.5 | $NaCl \cdot 2H_2O$ | 70 | 27.3 | NaCl |
| −15 | 24.2 | $NaCl \cdot 2H_2O$ | 75 | 27.45 | NaCl |
| −10 | 24.9 | $NaCl \cdot 2H_2O$ | 80 | 27.6 | NaCl |
| −5 | 25.6 | $NaCl \cdot 2H_2O$ | 90 | 27.9 | NaCl |
| 0.15 | 26.3 | NaCl+$NaCl \cdot 2H_2O$ | 100 | 28.25 | NaCl |
| 10 | 26.3 | NaCl | 125 | 29.0 | NaCl |
| 20 | 26.4 | NaCl | 150 | 29.8 | NaCl |
| 25 | 26.45 | NaCl | 175 | 30.65 | NaCl |
| 30 | 26.5 | NaCl | 200 | 31.5 | NaCl |
| 40 | 26.7 | NaCl | 250 | 33.8 | NaCl |
| 50 | 26.9 | NaCl | 300 | 37.5 | NaCl |

**表5 NaCl在各种溶剂中的溶解度**

| 溶剂 | 温度，℃ | g/100g溶剂 |
|---|---|---|
| 甲醇 | 25 | 1.40 |
| 乙醇 | 25 | 0.065 |
| 甲酸 | 25 | 5.21 |
| 乙二醇 | 25 | 7.15 |
| 单乙醇胺 | 25 | 1.86 |
| 液氨 | −40 | 2.15 |
| 水 | 0 | 35.7 |
| 水 | 120 | 39.8 |

不论以固体盐矿或海水、盐湖卤水为原料，生产氯化钠的工艺过程，都离不开盐类溶解的液固相平衡问题。因此，含有氯化钠在内的多组分水盐体系在不同温度的相平衡数据，对于指导生产有重要意义。19世纪末著名化学家Van't Hoff为研究德国Stassfurt盐矿，开创了海水体系相平衡的经典研究。后来J. E. Teeple详尽研究了美国Searles湖卤水体系的相平衡关系，从而使该湖卤水工业生产迈入了现代化工的时期。所有这些经典研究结果，以及其后进行的高、低温相平衡关系研究和对于盐湖天然蒸发有重要意义的介稳相平衡研究，构成了氯化钠生产的坚实的理论基础。含有氯化钠的多组分水盐体系溶解度数据，可参考文献[4～8]。近年兴起的多组分水盐体系溶解度理论预测，已经取得了广泛的应用[9]。

氯化钠水溶液对贱金属有腐蚀性，钙、镁离子能延缓腐蚀，而氧和有机酸的存在则使腐蚀速度大为加快。

## 1.4. 生产方法[10,11]

如前所述，人类制盐生产起源很早。当时主要是利用海水煎熬制盐。近代科学发达以后，氯化钠的生产变得越

来越重要，现在它已经发展成为国民经济的主要部门之一。北美在 1641 年公布的第一篇专利，就是关于制盐的。由于氯化钠应用极其广泛，它的生产发展已涉及到国民经济各部门。

氯化钠的生产方法有许多种。在不同地区采取何种方法生产氯化钠，要由其技术可行性和各自的经济合理性决定。归根结底是由原料的性质、生产地的自然地理条件（气候、土壤、水文）和经济地理条件决定的。从前述氯化钠的资源情况可以看出，生产氯化钠的原料可分为两大类：液体矿床和固体矿床。但不论对哪种资源，其生产过程（除电渗析法外）大都是以相变化或其他物理过程为主，均不包含复杂的化学过程。这是氯化钠生产工艺过程的一个突出的特点。

### 1.4.1. 海水天然蒸发法（日晒法）

以海水为原料利用滩、池在自然条件下生产的盐称为海盐（俗称原盐）。海盐生产所用的原料是取之不尽，用之不竭的。目前世界上大约有 60 多个国家以工业规模生产海盐，如中国、美国、法国、西班牙、意大利、印度、墨西哥、埃及、澳大利亚等。适合于采用天然蒸发法（日晒法）由海水生产食盐的地方，必须具备一定的自然条件。例如，气温、湿度、风速和风向、降雨量、海水浓度、建造盐田的平坦土地及合适的土质等。

日晒法生产食盐主要过程为：纳潮、制卤、结晶、采盐、贮运等。首先，利用海水涨潮、落潮的规律，靠自然重力或用泵将海水纳入贮水池，贮存起来备制盐之用。纳潮时应尽量纳入浓度高的海水。贮存的海水陆续流进蒸发池中，依靠阳光和风力使水分蒸发，逐渐达到氯化钠饱和。此阶段有碳酸钙、硫酸钙等结晶析出，这样不致和以后结晶出的氯化钠混在一起而影响盐的质量。为防止卤水被雨水冲淡，一般将蒸发池分成若干段，分别处理不同浓度的卤水。将氯化钠接近饱和的卤水，灌入结晶池，继续蒸发，不断结晶析出食盐。当结晶池中食盐达到一定数量时，利用人工或机械将食盐采收出来。新采收出来的食盐要堆积在淋坨或盐道上，以使附着的卤水淋出，提高盐的质量。大型盐厂采用联合收盐机到结晶池收盐，或用水力输送装置将池内的盐输送至盐坨存放待售。中国北方盐场日晒法生产的食盐纯度约为 NaCl95.87%，主要杂质为氯化镁、硫酸镁等可溶性杂质和少量石膏、泥沙等。可溶性杂质来自附着的卤水或盐晶体中包裹的卤水。

在蒸发过程中海水及卤水组成的变化规律、蒸发水量和析盐量、成卤量间的关系等基础数据，对于海盐生产至关重要。在这方面曾进行过许多研究，包括在容器中进行的无渗漏蒸发实验和滩田实际蒸发过程的测定。表 6 中列出了浓度为 25.7°Be（波美度）的氯化钠饱和卤水，蒸发至不同浓度时食盐的累计析出率、剩余苦卤体积等。在粗略估算时，可以按每 100m³ 氯化钠刚饱和的卤水蒸发至 33°Bé 时，生产 26.5t 氯化钠，每产 1t 盐获得 0.5m³ 苦卤来考虑。更多的数据可在参考文献 [8] 中找到。参考文献[12]曾给出过海水在氯化钠饱和后蒸发过程中物料量间的关系的理论计算值。

**表 6　氯化钠饱和卤水蒸发过程中物料量的变化**

| 浓度，°Be | 25.7 | 26 | 27 | 28 | 29 | 30 | 31 | 32 | 33 | 34 | 35 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 累计析盐率，% | 0.0 | 10.1 | 49.6 | 66.6 | 78.4 | 86.3 | 90.3 | 93.2 | 95.3 | 97.1 | 98.2 |
| 苦卤体积，m³ | 100 | 80.0 | 51.0 | 39.3 | 30.5 | 23.0 | 18.5 | 15.4 | 13.1 | 11.1 | 9.5 |

### 1.4.2. 离子交换膜电渗析法

以海水为原料，采用离子交换膜电渗析法浓缩海水，再经蒸发结晶生产食盐，已经成为一种重要的制盐方法。50 年代日本几家大公司即开始研究这种技术。70 年代初期，开始建设生产厂，以后则将日晒盐田制卤方法全部废止，改为离子交换膜电渗析浓缩海水制卤，真空蒸发制盐。至 80 年代末，采用这种方法制盐的年产量已达 1.2Mt，产品质量优良，经济效益显著。

离子交换膜电渗析法由海水生产食盐，主要包括海水过滤、电渗析浓缩、蒸发结晶、分离、干燥、包装等工序。为防止海水中的悬浮物粘附在离子交换膜上影响其工作性能，海水要经两次砂滤器过滤。电渗析器由多对离子交换膜组成。阴、阳离子交换膜分别只允许阴、阳离子通过，而异号电荷离子不能通过。当电渗析器两端加有适当直流电位时，在相间隔的交换室中，离子的浓度分别变大或变小，从而达到浓缩的目的。离子交换膜通常由二乙烯基苯交联的聚苯乙烯树脂制成。一台电渗析器可装 2000～3000 对交换膜。防止电渗析器在浓缩海水过程中结垢，是一个非常重要的技术问题。整个电渗析器的操作必须保证电流效率在高水平状态。蒸发结晶过程通常是在三效蒸发结晶器中进行。析出的食盐经分离、干燥、包装，得产品食盐。

### 1.4.3. 湖盐的开采和精制

通常将湖水含盐量达 50g/L 以上的湖泊称为盐湖。盐湖水（或称盐湖卤水）含有大量盐类，是重要的无机盐资源。大多数具有开采价值的盐湖，其卤水早已达到氯化钠饱和，并在湖底沉积有固体食盐。湖盐矿床多为这种固相和液相两种矿体共存的。原来就存在的固体盐叫原生盐。开采原生盐后留下的空间，被渗出的卤水所充满，由于天然的蒸发作用，从卤水中还会继续结晶析出食盐。这种新结晶出的盐，叫做再生盐。湖盐的生产包括原生盐的开采、再生盐的开采和它们的精制，以及修滩建池，由盐湖卤水天然蒸发生产食盐。

原生盐通常利用各种采盐机械开采，可以使用挖掘机、联合采盐机或联合采盐船开采。联合采盐船可在湖面上行驶，也可固定在某一位置上，它具有盐层破碎、吸入、清洗、脱卤等功能，采盐效率很高。开采出的湖盐一般经破碎、洗涤、脱水、干燥后即成为粉洗精盐。湖盐常含有石膏、泥沙等杂质，有时湖盐晶体中还会包有腐烂植物的残屑。为提高其质量，必须进一步精制。石膏、泥沙等不溶性杂质，可在饱和卤水中分级而脱除。若这类杂质过多，处理就比较麻烦。可用淡水溶解、过滤、蒸发结晶（采用真空蒸发器）、分离脱水、干燥、获得真空精制盐。也可以将溶解后的饱和卤水在盐田中靠天然蒸发而获得再制精盐。含石膏特别多的湖盐，可采用焙烧法去除。在210～260℃下加热焙烧后，石膏脱水转变成半水硫酸钙而粉化，经淡水或卤水浸泡、搓碾，靠粒度差异而分级，使石膏和盐分离。此法消耗热能，需注意经济效益问题。

盐湖都形成于气候干燥地区。因而，在湖区建造盐田靠天然蒸发方法生产食盐，是相当经济的。卤水中含有的其他盐类对生产的食盐质量有不利的影响，但通过天然蒸发生产食盐后，共存的其他组分在剩余卤水中得到富集，又对进一步分离提取这些盐类有利。由盐湖卤水天然蒸发生产食盐，与海水天然蒸发法生产食盐相似。但盐湖区气候干燥，一般降雨量很少。因此，盐田工艺与海盐日晒工艺也有些差别。盐湖卤水天然蒸发多采用大面积深水盐田。从灌水到收盐和再灌水，一般要以一年为周期。由于盐田中卤水较深、面积大，起风时波浪也大，对池埝的冲击很厉害。因此必须具有足够强度的不渗漏的池埝和池底。此外，为了其后分离其他盐类的需要，在蒸发池、结晶池的面积比及走水方式等方面也多有不同。

美国大盐湖矿物和化学品公司在大盐湖东北部修建有面积达 56.7km² 的盐田，依靠天然蒸发从湖水中分离各种盐类。每年从9月份起开始收盐，至11月结束。为了随后获得有利于进一步加工的含钾混合盐，需要严格控制蒸发在一定的动态平衡条件下进行。还要调节卤水的组成，使其析出较高品位符合要求的混合盐[113]。而海水日晒生产食盐，则无需特别注意此类问题。

### 1.4.4. 地下盐矿的开采

埋藏在地下的岩盐矿可以采用竖井法或水溶法开采。竖井法开采就是像采煤一样，建造竖井，由地下直接采出固体岩盐。为此，需由地面开凿井筒和地下巷道通至矿层，构成一套完整的运输、通风、排水等系统，靠地下的切割、钻进、爆破、装载、运输等机械操作将固体岩盐转移到地面，然后再经破碎、筛分、包装等操作得到产品。最常见的采矿工艺方法是房柱式开采法，也有长壁式充填法。

地下岩盐矿也可采用水溶法开采。将淡水泵至岩盐层中，使固体岩盐溶解，形成的盐卤被泵至地面。水溶法开采岩盐，有单井法和双井法。单井法系指注水和采卤在单口井中由套管完成，水经外管泵入，卤水由内管流出。双井法则采用相距 100～300m 的两个井，靠高压泵水使两井间岩盐溶解（水力破碎），然后由一井注入水，卤水由另一井流出。如果操作和管理得当，双井法要比单井法效果更好。粗盐卤中含有的主要杂质是岩盐矿中共生的硫酸钙、氯化镁，也可能存在少量硫化氢。许多纯碱厂和烧碱厂直接以这种盐卤为原料，进行生产。若将这种卤水灌入盐田或进入真空蒸发器，进行蒸发，则可获得再制盐。

地下原生卤水的开采在中国四川自贡已有近 2000 年的历史，开采过程比较简单，只需建井抽取到地面即可进行加工，加工工艺与水溶法相同。

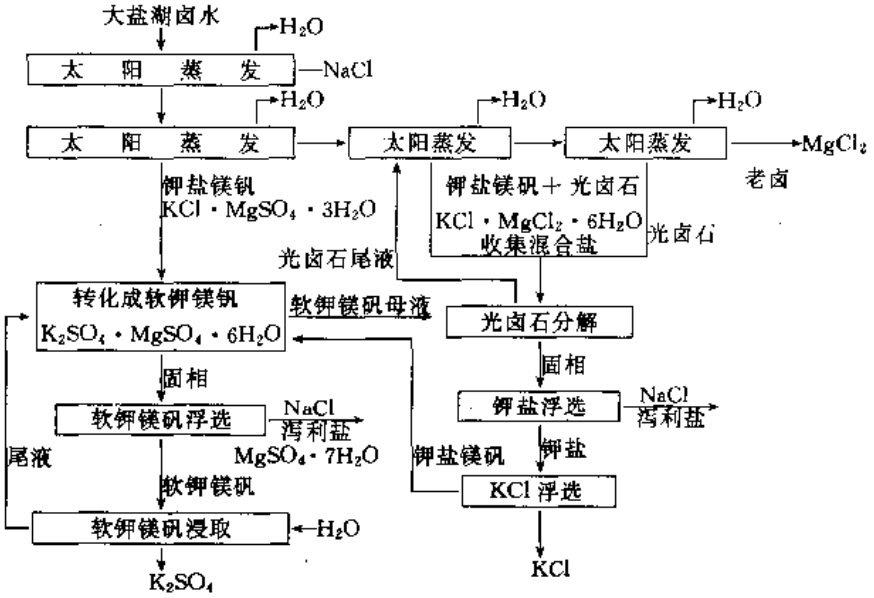



图 2 大盐湖矿物和化学品公司从混合盐生产氯化钾和硫酸钾工艺流程

### 1.4.5. 氯化钠生产的资源综合利用

日晒法采盐后的残余卤水，因其中含镁盐较多，味苦，故称为苦卤。如果把它作为废液排掉，不但污染环境、对制盐生产产生不利影响，而且丢弃了其中所含的已被浓缩的多种有用成分，十分可惜。因此，充分利用制盐苦卤，生产各种无机化学品，具有明显的经济效益和社会效益。由苦卤中分离提取钾盐、镁盐等成分时，多组分水盐体系相平衡数据具有极大的指导意义[14]。特别是卤水在动态蒸发过程中的介稳相平衡关系，更为重要[15]。表 7 列出了某些苦卤的化学组成。图 2 给出了美国大盐湖矿物和化学品公司日晒食盐后苦卤的综合利用流程图。制盐后卤水资源的综合利用情况，见盐卤水制化学品。

表 7　某些苦卤的化学组成，%

| 成分 | 海盐苦卤[16] | 电渗析法苦卤[17] | 大柴旦苦卤[18] |
|---|---|---|---|
| NaCl | 9.385 | 6.33 | 7.00 |
| KCl | 1.745 | 5.01 | 2.94 |
| $MgCl_2$ | 10.604 | 16.70 | 12.20 |
| $MgSO_4$ | 8.494 | | 8.24 |
| $CaSO_4$ | 0.020 | 0.17 | |
| $CaCl_2$ | | 1.35 | |
| $MgB_4O_7$ | | | 0.95 |
| $MgBr_2$ | 0.25～0.3 | 1.10 | |
| LiCl | | | 0.26 |
| pH | 7.10 | | |
| 密度，$g/cm^3$ | 1.278 | 1.268 | |

## 1.5. 品种、规格和贮运

氯化钠主要用在工、农、牧、渔业和食用等方面，其产品系列多，品种划分细。例如按用途划分就有食用盐、医药用盐、营养保健盐、调味盐、特需用盐、食品加工用盐、饲料用盐等不同系列。根据不同要求配有不同营养成分的精制盐，食用后可达到健身和防病、治病的目的，这种盐称为营养保健盐。其品种有加碘盐、加硒盐、加氟盐、低钠盐、加锌盐、维生素盐等等。日本的食用盐就有几百种，品种之多不胜枚举。

为消除对人体健康危害较大的碘缺乏症（IDD），许多国家均规定，在缺碘地区必须销售加碘食盐。中国政府已于 1994 年 8 月 23 日颁布了“食盐加碘消除碘缺乏危害管理条例”，形成法规来执行。

中国氯化钠最主要的产品有食品级和工业级两个系列。它们的国家标准分别为 GB 5461—92 和 GB 5462—92（其指标见表 8 和 9），其中对食盐卫生标准和分析方法都作出了规定。

根据国家标准规定，产品应由生产厂家质量检测部门进行检验，附上产品合格证，注明生产厂名、产品名称、数量、出厂日期和产品标准的代号。精制盐、粉碎洗涤盐用内衬食品用塑料袋的纸箱、编织袋、麻袋包装，每件净

表 8　中国食用盐的国家标准

| 指标 | | 精制盐 | | | 粉碎洗涤盐 | | | 日晒盐 | | | 普通盐 | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 优级 | 一级 | 二级 | 一级 | 二级 | 三级 | 一级 | 二级 | 三级 | 一级 | 二级 | 三级 | 四级③ |
| 物理指标 | 白度，度 ≥ | 75 | 70 | 65 | 60 | 55 | 55 | 55 | 50 | 50 | | | | |
| | 粒度分布，% | 0.85mm 筛上物≤10；0.15mm 筛上物≥80 | 0.85mm 筛上物≤10 0.15mm 筛上物≥70 | | 2.0mm 筛上物≤10 | | | 2.0mm 筛上物≤15 | | | | | | |
| 化学指标（湿基）% | 氯化钠 ≥ | 99.10 | | | | | | | | | | | | |
| | | 99.30① | 98.50 | 97.00 | 96.50 | 95.50 | 94.00 | 93.00 | 91.00 | 88.00 | 94.00 | 92.00 | 89.50 | 86.00 |
| | 水分 ≤ | 0.30 | 0.50 | 0.80 | 2.60 | 3.20 | 5.00 | 5.25 | 6.60 | 8.80 | 4.20 | 5.90 | 7.40 | 20.00 |
| | 水不溶物② ≤ | 0.05 | 0.10 | 0.20 | 0.10 | 0.20 | 0.20 | 0.15 | 0.20 | 0.30 | 0.30 | 0.40 | 0.50 | 0.40 |
| | 水溶性杂质 ≤ | — | — | — | 0.80 | 1.10 | 0.80 | 1.60 | 2.20 | 2.90 | 1.50 | 1.70 | 2.60 | 3.60 |
| 有害元素 mg/kg | 砷（以 As 计）≤ | 0.5 | | | | | | | | | | | | |
| | 铅（以 Pb 计）≤ | 1.0 | | | | | | | | | | | | |
| | 氟（以 F 计）≤ | 5.0 | | | | | | | | | | | | |
| | 钡（以 Ba 计）≤ | 15.0 | | | | | | | | | | | | |
| 抗结剂 mg/kg | 亚铁氰化钾（以 $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 计）≤ | 5.0 | | | | | | | | | | | | |

注：加碘盐中碘酸钾加入量应为 20～50mg/kg。

① 适用于原盐化卤再制盐。② 普通盐中湖盐水不溶物一、二、三级含量（%）为 0.40，0.50，0.50。③ 仅适用于南方海盐。

表9 中国工业盐的国家标准

| 指 标(湿基) | | 优级 | 一级 | 二级 | 三级 |
|---|---|---|---|---|---|
| 氯化钠,% | ≥ | 95.50 | 94.00 | 92.00 | 89.50 |
| 水分,% | ≤ | 3.30 | 4.20 | 6.00 | 7.45 |
| 水不溶物,%① | ≤ | 0.20 | 0.30 | 0.40 | 0.50 |
| 水溶性杂质,% | ≤ | 1.00 | 1.50 | 1.70 | 2.60 |

注:工业用精制盐、粉碎洗涤盐按 GB 5461 理化指标要求。

① 湖盐水不溶物优、一、二、三级含量分别为(%)0.30,0.40,0.50,0.50。

重 25kg 或 50kg。小包装净重 1/2kg 或 1kg。食用盐应妥善保管,防止雨淋、受潮。运输工具必须清洁、干燥,禁止与可能导致污染盐质的货物混装。工业盐有袋装和散装两种,袋装每袋 50kg 重,运输要求相同。

## 1.6. 经济概况

世界盐产量 1979 年为 171Mt,1988 年为 178.8Mt。80 年代初期,世界 13 个国家(中国、美国、前苏联、联邦德国、英国、法国、加拿大、意大利、墨西哥、澳大利亚、罗马尼亚、波兰、印度)盐产量之和,约占当时世界盐总产量的 83%。中国是世界产盐大国,年产量超过 27Mt,生产能力已达 31Mt,近年食盐产量的情况如表 10 所列。中国食盐的销售分配比例如表 11 所列。1980 年与 1990 年海盐、井矿盐及湖盐产量占总产量的比例分别为:海盐由 78.5% 下降至 57.5%,井矿盐由 14.4% 上升至 23.9%,湖盐由 7.1% 上升至 18.56%。由此看出,井矿盐和湖盐的发展速度加快。1992 年气候条件适宜,海盐大幅度增产,所占比例回升至 69.9%。海盐场一般占地较多。由于近年来沿海养殖业发展迅速,有些地区将盐田改为养殖场,致使海盐产量有所减少,湖盐产量增加。

表10 中国食盐的产量,Mt

| 1986 | 1987 | 1988 | 1989 | 1990 | 1991 | 1992 | 1993 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 17.3 | 18.0 | 18.2 | 28.0 | 20.5 | 23.53 | 27.26 | 29.5 |

表11 中国食盐的销售量分配比例,%

| 项 目 | 1950 | 1980 | 1985 | 1986 | 1987 | 1988 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 食用盐 | 89.13 | 44.59 | 45.85 | 46.73 | 46.35 | 48.17 |
| 工业用盐 | 6.23 | 42.14 | 45.82 | 45.33 | 47.18 | 49.40 |
| 农牧渔业用盐 | 4.63 | 5.30 | 1.99 | 1.73 | 0.68 | 0.60 |
| 出口盐 | | 6.92 | 6.32 | 6.19 | 5.70 | 1.79 |

美国氯化钠在不同使用部门的消费分布如表 12、13 所列。表 14 为中国盐消耗量在不同产业的分布。

表12 美国 1979 年食盐消耗量的分布,kt

| 用 途 | 蒸发盐 | 岩 盐 | 卤 水 | 总 合 |
|---|---|---|---|---|
| 氯、烧碱、纯碱 | 505 | 1650 | 21613 | 23768 |
| 其他化学品 | 405 | 567 | 136 | 1108 |
| 纺织和印染 | 122 | 48 | | 171 |
| 畜产品加工业、制革 | 235 | 260 | | 495 |
| 乳品工业 | 71 | 6 | | 77 |
| 罐头工业 | 164 | 90 | | 254 |
| 面包业 | 99 | 9 | | 108 |
| 面粉和麦片加工 | 64 | 23 | | 86 |
| 其他食品加工 | 185 | 51 | | 237 |
| 饲料销售 | 624 | 459 | | 1083 |
| 饲料搀和 | 330 | 326 | | 656 |
| 金属加工 | 64 | 259 | | 323 |
| 橡胶工业 | | 8 | | 90 |
| 石油工业 | 207 | 93 | | 499 |
| 纸张和纸浆 | | 122 | | 176 |
| 水软化剂制造和再生用 | 421 | 313 | | 734 |
| 食品店销售 | 805 | 230 | | 1034 |
| 高速公路用 | 279 | 7650 | | 7931 |
| 美国政府用 | 18 | 53 | | 71 |
| 销售商、批发商 | 533 | | | 1133 |
| 其他用途 | 547 | 1297 | 445 | 1555 |
| 总 合 | 5678 | 13514 | 22393 | 41589 |

表13 美国固体食盐消耗量的分布,Mt

| 用 途 | 1985 | 1986 | 1987 | 1988 | 1989 |
|---|---|---|---|---|---|
| 高速公路用 | 10.73 | 11.06 | 9.46 | 11.15 | 10.18 |
| 化学工业 | 3.69 | 3.55 | 3.39 | 3.45 | 3.64 |
| 水软化 | 2.06 | 2.31 | 2.04 | 2.22 | 2.28 |
| 农业 | 1.61 | 1.65 | 1.54 | 1.69 | 1.68 |
| 食用 | 0.89 | 0.91 | 0.91 | 0.99 | 1.04 |
| 其他用途 | 4.74 | 4.74 | 4.61 | 5.32 | 5.14 |
| 总 合 | 23.71 | 24.23 | 21.95 | 24.62 | 23.96 |

表14 中国盐消耗量的分布,kt

| 用 途 | 1986 | 1987 | 1988 | 1989 | 1990 |
|---|---|---|---|---|---|
| 食用 | 9043.1 | 9104.0 | 10500.0 | 11791.7 | 8650.2 |
| 工业用 | 8771.3 | 9216.0 | 10768.4 | 12049.1 | 12942.7 |
| 农牧业用 | 77.3 | 48.2 | 28.1 | 19.4 | 12.9 |
| 渔业 | 257.6 | 92.8 | 102.4 | 83.3 | 82.0 |
| 出口 | 1198.8 | 1103.8 | 393.0 | 411.7 | 511.8 |
| 其他 | 3.5 | 6.3 | 2.7 | 5.32 | |
| 总 合 | 19351.5 | 19571.1 | 21794.6 | 24355.2 | 22199.6 |

## 1.7. 卫生与安全

虽然有人测定过氯化钠对小白鼠的口服 $LD_{50}$是 4g/

kg，一般认为氯化钠是没有毒性的。盐的各类生产厂实际上都无需专门工业卫生防护。但在处理干燥的细盐颗粒时，还应注意粉尘问题。

## 1.8. 环境保护

由于食盐生产量大而集中，工业交通等行业又大量使用食盐，由此造成了一定的环境问题，必须注意加以解决。

真空盐生产厂的母液苦卤除含一定量氯化钠外，还含有镁的氯化物、硫酸盐及其他盐类。这种废卤水必须加以处理，不能随意排放。如在海边或盐湖边，有时可以返排至海中或盐湖中(必须选择远离汲取原料卤的地点)。在一般地区，通常是把它们通过深井注入地下，但也要注意不能造成地下水的污染。有些工厂在盐水预处理时会产生含有碳酸钙、氢氧化镁等沉淀物的废料，也都必须妥善处理。

氯化钠大量用在水软化剂的再生上。再生装置用过的废盐水以及咸菜加工厂的废盐水，也都必须认真加以处理。

有的国家公路融化冰雪使用许多食盐。冰雪融化后，含盐的脏水随处流淌，会对植被造成破坏，引起公路上来往车辆的腐蚀、公路水泥路面的结垢和破坏，桥梁钢材的腐蚀。盐水流入排水沟或浅水池塘，又会对环境造成更大范围的污染。应该采取各种措施来防止或缓解上述这些问题。例如，使用控制盐散布的装置、公路两旁栽种耐盐分的树木、汽车底部采用防盐腐蚀的涂层等。也曾提出过多种化冰雪剂来代替食盐，但大多数价格昂贵。尿素已被用在机场跑道融化冰雪。还有些液态有机化合物如乙二醇等用于飞机机身熔化冰雪，腐蚀性极小(见防冻液和除冰液)。在没有更合适的廉价代用品之前，食盐还将大量用于公路融化冰雪。采取多种措施减缓由于使用盐所造成的环境问题，仍然具有极大的实际意义。

## 1.9. 用 途

氯化钠是用途最广泛的一种化合物。在人类生活和国民经济的每一个部门都能找到它的应用之处。有资料报道，盐的用途有14000种之多。

### 1.9.1. 日常生活

在人类日常生活中，盐是重要的食物调味剂。据报道，美国人均日消耗食盐总量为10～12g，其中3g来自天然食物，3g在烹调时添加或餐桌上使用，另外4～6g是在各种食品制造过程中加入。近年来人们认为食用氯化钠过多会引起高血压等心血管疾病，许多国家人均耗盐量均有所降低。

餐桌盐系指在家庭或饭店进餐时对汤类、菜肴等调味时所用的食盐。为了防止汤、菜热汽使食盐瓶中盐粒聚集、粘附，或在存放中食盐结块，通常餐桌盐中都加入微量 $CaCO_3$，$CaSiO_3$，$Ca_3(PO_4)_2$，$K_4Fe(CN)_6$，$MgCO_3$ 或钙、镁、铝的硬脂酸盐等，以使食盐保持良好的流动性。也有餐桌专用球形颗粒盐，俗称"鱼籽盐"。

由于调味用盐在人类生活中一日三餐不可缺少，因而有些国家把盐作为其他重要微量生理营养素的携带者，依靠食盐在日常生活中补充这些营养素。例如在食盐中添加碘、硒、铁、锌等元素制成加碘盐(加KI或$KIO_3$)、加硒盐、加铁盐(硫酸亚铁)、加锌盐等，从而形成有一定医疗或保健作用的食盐。中国为了消除地方性甲状腺肿大(俗称大脖子病)、地方性克汀病和对儿童智力发育的潜在性损伤等碘缺乏危害，已经制订法规，规定食用盐必须加碘。在印度，食盐中要添加铁和钙。有些国家食盐被作为人体氟的供应源，食用加氟盐，以防止牙齿疾病。近年来许多厂家向精盐中添加不同量的维生素 $B_1$，$B_2$，D或一定量的钙盐和镁盐，制成营养盐或保健盐。长期食用这些盐可以达到健身、防病、治病的目的。

在日常生活中刷牙、漱口、洗澡时使用食盐，还可以起到一定的消毒作用。

### 1.9.2. 食品工业[19]

在食品加工过程中，广泛应用氯化钠。它除了有调味作用外，还有防腐保鲜作用，能抑制各种菌类的活动，防止霉变，保存食物中维生素C等养分。盐对肉类、奶制品、蔬菜、橄榄、人造奶油、沙拉酱等许多食品都是重要的保鲜剂。食盐还大量用于酱油制造。

腌制用盐有腌肉盐、腌鱼盐及腌菜盐等之分。腌肉盐粒度中等，含微量镁，水不溶物不高于0.5%，用于生产火腿、香肠、腊肉等。薄片状腌肉盐对制火腿用十分理想。腌鱼盐要求钙含量在0.15～0.35%之间，镁含量在0.15%以下。如钙、镁含量过高，腌过的鱼肉有苦味，且肉质发硬。若腌鱼盐含铜0.1ppm以上，铁10ppm以上，腌过的鱼肉显褐色。腌菜用盐含氯化钠应高于98.5%，镁含量要低，圆形颗粒最好，以避免刺破蔬菜表皮而引起霉烂。有时还添加少量柠檬酸、苹果酸等和少量糖，使腌制的菜蔬清香爽口。

盐能改善许多食物的味道，使其口感变好。面包如不加盐，便显得平淡乏味。烘烤面包用盐颗粒较细，钙、镁含量尽量低，以保持面粉本身的香味。食盐还能调节面粉的发酵速度。盐量过少，发酵太快，面包中空隙大小不均，缺乏香气。盐量太多，发酵慢，面包中空隙细小，易脆干。

### 1.9.3. 化学工业

氯化钠除日常生活和食品工业用外，它还是重要的大宗化工原料。基本化学工业的三酸(硫酸、盐酸、硝酸)、两碱(纯碱、烧碱)是衡量一个工业化国家整体经济实力的标准之一。世界盐产量65%用于生产纯碱、烧碱、氯和

硫酸钠。其中两碱、氯和氯的衍生物等80多种化合物，耗用的氯化钠占60%。正因为氯化钠在化学工业中的重要地位，可以说，没有发达的盐业生产，就没有发达的化学工业。多种多样的钠化合物及氯化合物都是以氯化钠为原料生产的。氯化钠还用于制造染料、肥料等。此外氯化钠还是一种重要的化学试剂，广泛应用在化学分析和研究工作中。

#### 1.9.4. 其他工业

氯化钠作为一种重要的工业原料，还广泛应用于其他多种工业中。例如在钢铁工业中，氯化钠与木炭粉混合作为渗炭剂使用，而使钢材表面硬化。钢料回火常使用熔融的氯化钠或者氯化钠溶液。在有色金属和稀有金属工业中氯化钠大量用作氯化焙烧剂，与金属硫化矿混合焙烧，使金属的硫化物变成氯化物，而易于分离。氯化钠还用作淬火剂、金属矿石处理的澄清剂。电解制金属镁也需要添加氯化钠。在石油工业中氯化钠经常作为泥浆稳定剂使用，在石油炼制中氯化钠用作脱水剂，食盐也用作过滤层，除去煤油中的混杂物。在铸造工业中也使用氯化钠。在制革、糖的精制、颜料、窑业等方面都有应用。

#### 1.9.5. 农牧业

食盐可以直接作为大麻、荞麦等作物的肥料使用。食盐水还用于选种。大量的盐被用于牲畜饲养业。长期吃不到盐的羊群，越冬遇风雪时死亡率特别高。在盐碱滩放牧的羊群，羊肉味道鲜美。家畜、家禽缺盐，会引起食欲下降，体重减轻，不利于肉、蛋的生产。美国各种牲畜的食盐年摄入量如表15所列。

表15 美国各种牲畜的食盐摄入量，kg/a[20]

| 牲畜种类 | 摄入量 |
|---|---|
| 奶牛 | 24.27 |
| 马 | 10.89 |
| 肉牛 | 9.98 |
| 小母牛(1～2年) | 12.70 |
| 小牛犊 | 4.08 |
| 猪 | 4.08 |
| 绵羊 | 4.08 |
| 小羊 | 2.04 |
| 奶山羊 | 8.16 |
| 肉山羊 | 4.08 |
| 小山羊 | 2.04 |
| 水牛 | 13.27 |
| 家禽(饲养) | 0.189 |

注：单位业经换算。

#### 1.9.6. 医药卫生

有相当数量的氯化钠应用在医药卫生方面，如生理食盐水的制备就耗用大量氯化钠。此外，医院也利用氯化钠电解所得的次氯酸钠作为消毒剂。在日常生活中，食盐可作一般消毒剂使用。

#### 1.9.7. 其他方面

氯化钠还被大量用于在高速公路上融化冰雪，这主要集中在北美和西欧。使用的主要是岩盐，对其质量的要求较之其他用途，可稍逊一些。化冰雪用盐约占食盐总消耗量的10%左右，每年消耗量取决于冬季的气候状况。有些国家已经生产有小包装化冰雪用盐，供家庭使用。为了与家庭食用盐加以区别，在化冰雪用盐中掺有添加剂，使其显淡绿色。盐水还被用在一般公路上防尘。

## 2. 硝酸钠[21,22]

### 2.1. 概 述

硝酸钠 [7631-99-4]，$NaNO_3$，分子量85.01，在自然界中有矿藏存在，可以开采、加工提取。在化学工业中也可以用各种方法制得硝酸钠。天然硝酸钠主要分布在智利、美国、埃及、南非、墨西哥等国家。天然硝酸钠常与氯化钠、氯化钾、硝酸钾、硫酸钠、氯化镁等盐类共存。只有智利的硝酸钠矿藏已在工业上开发。智利天然硝酸钠矿发现于1825年，称为“智利硝石”(Chile saltpeter或Chilean nitrate)。从1880年起智利就开始采掘硝石矿，许多国家均以其为原料，制取硝酸和硝酸钾(炸药原料)。直到1910年间，它占当时世界无机氮化合物产量的60%，产量达2～3Mt/a。1914年合成氨工业崛起，开始采用合成法生产硝酸和硝酸盐。此后智利硝酸钠的生产随之逐渐衰减下去，目前其年产量约600多kt，只占世界氮化合物产量的很小比例了。

### 2.2. 资源状况

最有工业开采价值的天然硝酸钠矿首推智利的硝石矿。智利硝石矿埋藏在智利北部，南纬19°至26°间，位于智利沿海山脉的东坡，海拔1070～2290m之间。矿藏分布在南北长640km，宽8～64km范围之内。矿床很复杂，每个矿体的面积和厚度、覆盖层厚度、矿的化学组成和硬度，都有很大差异。硝石矿的主要成分是硝酸钠和氯化钠，惰性物质是火山岩，由石灰岩、粘土、砂形成夹层。智利硝石的化学组成列在表16中。这些分析结果来自不同年代的样品。由表16中的数据可以看出，从开发初期至今矿石逐渐贫化，主成分硝酸钠减少很多。

### 2.3. 物理化学性质

在室温下，硝酸钠是无色无臭的晶体，工业品可能带有浅灰色或淡黄色。硝酸钠易溶于水、液氨中。在甘油、酒精中微溶。硝酸钠有中等程度的吸湿性，含有极少量氯

化钠杂质时吸湿性大为增加。品尝有咸味。纯硝酸钠熔点为 306.8℃，加热至 380℃开始分解，400～600℃间放出 $N_2$ 和 $O_2$，加热至 700℃时放出 NO，775～865℃时才有少量 $NO_2$ 和 $N_2O$ 生成，分解残余物为 $Na_2O$。

硝酸钠为氧化剂，与有机物、硫磺或亚硫酸氢钠混在一起能引起燃烧爆炸。硝酸钠的某些物理和化学性质列在表 17 中。

表 16　智利硝石矿的化学组成，%

| 成　分 | 采矿年代 | | |
|---|---|---|---|
| | 1920 以前 | 1960～1970 | 1970～1980 |
| $NaNO_3$ | 20～50 | 7～9 | 6.5～8 |
| NaCl | 20 | 10～15 | 12～16 |
| $Na_2SO_4$ | 12～15 | 12～16 | 10～15 |
| I | 0.03 | 0.03 | 0.03 |
| $Na_2B_4O_7$ | 0.4～0.6 | 0.4～0.6 | 0.4～0.6 |
| K | 1.0～2.0 | 0.4～1.5 | 0.3～1.2 |
| $KClO_4$ | 0.03 | 0.03 | 0.03 |
| Mg | 0.2～0.8 | 0.2～0.8 | 0.2～1.2 |
| Ca | 0.4～3.3 | 0.4～2.3 | 0.5～2.4 |
| Li | 0.03 | 0.03 | 0.03 |
| $H_2O$ | 1.0～2.0 | 1.1～1.8 | 1.1～1.8 |
| 粘土、砂等水不溶物 | 6～45 | 53～68 | 54～69 |

表 17　硝酸钠的某些性质

| 性　质 | 数　值 |
|---|---|
| 熔　点，℃ | 306.8 |
| 折射率 $n_D^{20}$ | |
| 三方晶 | 1.587 |
| 菱形晶体 | 1.336 |
| 密度，$g/cm^3$ | 2.257 |
| 在水中的溶解度，mol/L | |
| −17.5℃ | 7.4 |
| 0℃ | 8.62 |
| 40℃ | 12.39 |
| 80℃ | 17.42 |
| 120℃ | 24.80 |
| 电导率(300℃时)，S/cm | 0.95 |
| 粘度，mPa·s | |
| 590K | 2.85 |
| 730K | 1.53 |
| 熔化热，J/g | 189.5 |
| 比热容，J/(g·K) | |
| 固　态 | |
| 0℃ | 1.035±0.005 |
| 100℃ | 1.23±0.006 |
| 液　态 | |
| 350℃ | 1.80±0.02 |

## 2.4.　生产方法

### 2.4.1.　以硝酸尾气为原料

硝酸生产过程中，排出的尾气含有 3.2～4.4%$NO_x$。这种氮的氧化物能损害人畜的呼吸器官和血红素，毁坏农作物和树木，严重污染环境。逸出的尾气也会对生产设备和金属结构材料造成腐蚀。中国工业三废排放标准规定了明确的指标，尾气 $NO_x$ 必须加以处理才能排放。因此硝酸生产厂广泛采用吸收法处理此种尾气生产硝酸钠和亚硝酸钠，达到一举两得的目的。

浓度为 10～100g/L 的各种碱溶液（或悬浮液）吸收 $NO_x$ 的能力依次为：KOH>NaOH>$Ca(OH)_2$>$Na_2CO_3$>$NaHCO_3$>$MgCO_3$>$Mg(OH)_2$。工业上多用纯碱或烧碱溶液作尾气吸收剂，获得钠盐溶液。此溶液含有亚硝酸钠与硝酸钠，经蒸发、结晶后可得二者的混合物。若将此溶液用硝酸转化后，再蒸发、结晶、分离，就可获得硝酸钠产品。其反应式为：

$$Na_2CO_3 + NO + NO_2 = 2NaNO_2 + CO_2$$

$$Na_2CO_3 + 2NO_2 = NaNO_3 + NaNO_2 + CO_2$$

$$3NaNO_2 + 2HNO_3 = 3NaNO_3 + 2NO + H_2O$$

转化产生的 NO 可以返回硝酸生产系统，循环使用。在某些硝酸盐生产中，也会产生氧化氮气体，工业上多用烧碱溶液来吸收处理。

$$2NaOH + NO + NO_2 = 2NaNO_2 + H_2O$$

$$2NaOH + 2NO_2 = NaNO_3 + NaNO_2 + H_2O$$

如果工厂要生产硝酸钠和亚硝酸钠两个品种，则可利用其结晶析出温度的不同，通过工艺过程的调节来实现。亚硝酸钠在冷却过程中首先结晶析出，分离得产品亚硝酸钠。然后向母液中添加稀硝酸，将其中的亚硝酸钠转化为硝酸钠，与母液中原有的硝酸钠一起经蒸发浓缩、冷却结晶后，分离获得第二个产品硝酸钠。

### 2.4.2.　以硝石矿为原料

以天然硝石矿为原料生产硝酸钠的方法，其基本过程是利用浸取操作从矿石中溶解出硝酸钠，然后利用分步结晶法获得产品。天然硝石矿成分变化较大，一般为：$NaNO_3$3～10%，NaCl4～10%，$Na_2SO_4$10～30%；Mg，Ca，K，Br，I 2～7%；剩余物 41～76%。最早的加工方法称为山科法（Shanks Process）。在 70℃下浸取破碎过的矿石，浸出液中含 $NaNO_3$ 可达 700～750g/L。先在预

冷却器中降温不超过5℃，析出氯化钠；然后放置过夜，冷却至室温，析出$NaNO_3$。此法$NaNO_3$的回收率仅为60%，能耗较高，60年代后已不再采用。

由于山科法的回收率不高，燃料消耗较大，1918年美国古根海姆兄弟采矿公司（Guggenheim Brothers）发展了一种低温浸取方法，称为古根海姆法（Guggenheim Process），后来又有改进的古根海姆法。古根海姆法和改进的古根海姆法目前仍然在智利的工业上使用。

研究表明，在40℃下进行浸取，浸出率已经不低，浸出液中含$NaNO_3$可达450g/L。由于硝石矿中含有一种溶解度较小的复盐钠硝矾（$NaNO_3 \cdot Na_2SO_4$），限制了浸出率的提高。研究发现，如果浸取液中含有$MgSO_4$或$CaSO_4$，会促进这种复盐分解，增加硝酸钠的浸出率。当硝石矿中硝酸钠的含量低至7%时，利用古根海姆法仍然可以将$NaNO_3$经济地加以回收。整个过程，从采矿、破碎、浸取、结晶、分离到熔融造粒连续进行。最终产品$NaNO_3$含量达98%，游离水分0.2～0.3%，粒度为10目。该法可以回收粗粒级硝石矿中80～85%的$NaNO_3$。能耗为每吨硝酸钠100kg燃料油。硝石矿中的硫酸钠和碘也可以回收。由稀卤水中通过分步结晶法回收芒硝。卤水中碘是以碘酸钠形式存在的。取一部分卤水，将其中的碘酸钠转化成碘化物，再与另一部分含碘酸钠的卤水混合，在一定的pH条件下即可获得碘产品。

50年代末60年代初，人们认识到可以利用天然蒸发的方法，由古根海姆法的稀卤水（母液）中回收硝酸钠和其他化合物。于是发展了一种全逆流浸取系统，以使原料中更多的硝酸钠、硝酸钾和碘被浸取出来。随着浸取过程的不断进行，当浸出液中碘浓度达到1g/L时，将卤水送去提碘。提过碘以后的卤水再返回系统中继续浸取，富硝酸钠的卤水送至结晶器，析出硝酸钠后母液送至盐田。在盐田中析出的盐主要是白钠镁矾（$Na_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$）和氯化钠。同时相应建立一个系统回收硫酸钠。这一方法1976年已在智利Maria Elena-Coya联合企业实现工业化。上述工艺的主流程如图3所示。

### 2.4.3. 复分解法

复分解法系指使用廉价易得的硝酸盐，如硝酸钙、硝酸铵等与氯化钠或硫酸钠发生复分解反应而生产硝酸钠。在反应器中加入50～52%硝酸钙溶液和粉碎过的工业硫酸钠，温度控制在50～55℃，于搅拌下反应3～4小时，然后过滤分离掉石膏。滤清液和石膏洗液合并，部分返回反应器中稀释料浆，部分经蒸发浓缩、冷却结晶、离心分离、干燥后，获得硝酸钠产品。母液循环返回蒸发器。此法硝酸盐的回收率较高。

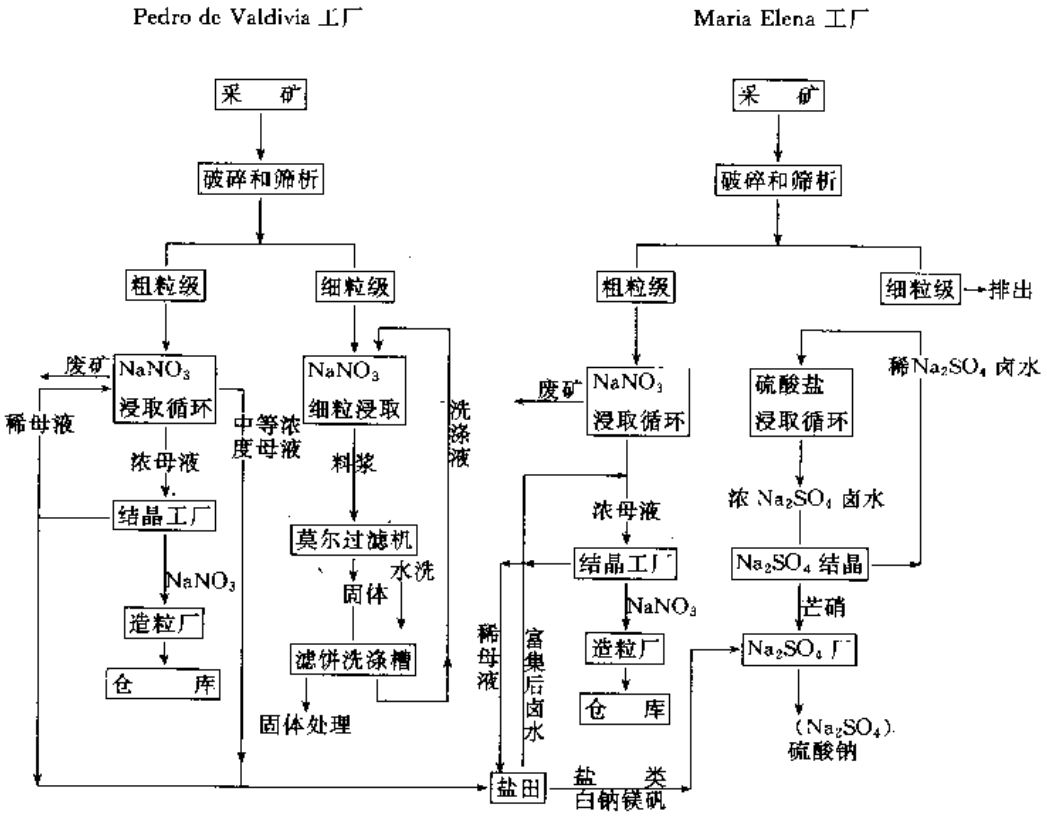



图3 智利Pedro de Valdivia和Maria Elena工厂硝酸钠生产工艺流程图

#### 2.4.4. 其他方法

(1) 中和法　是制取硝酸钠最简单的方法。用纯碱或烧碱与硝酸中和，获得硝酸钠。反应是在水溶液中进行的，所得溶液需经过滤、蒸发、结晶、分离、干燥，得到固体硝酸钠成品。此法不经济，工业上较少采用。

(2) 离子交换法　用其他种类的硝酸盐溶液通过钠型的离子交换剂，经阳离子交换后，可获得硝酸钠溶液。硝酸盐通常使用硝酸钙，有时使用副产的硝酸盐溶液。阳离子交换剂的再生，通常使用氯化钠溶液来完成。硝酸钠溶液经蒸发、冷却结晶、分离、干燥、包装，得硝酸钠产品。所使用的阳离子交换剂有沸石、磺化煤、离子交换树脂等。此法已在工业上采用，以沸石为阳离子交换剂，使用过的交换剂用海水再生。

(3) 氨碱直接氧化法　以气态氨和纯碱为原料，直接经氧化反应获得硝酸钠产品。其反应式为：

$$12NH_3+4Na_2CO_3+21O_2=8NaNO_3+18H_2O+4NO+4CO_2$$

过程中产生的 NO 可以用碱性溶液吸收，进一步加工成硝酸钠。

### 2.5. 产品规格

中国的工业级硝酸钠质量标准 GB 4553-84 于 1985 年 6 月 1 日起实施，它的主要指标列在表 18。美国工业级和食用级硝酸钠质量标准列在表 19。

表 18　中国硝酸钠质量标准

| 项　　目 | | 一级 | 二级 |
|---|---|---|---|
| 硝酸钠(干基),% | ≥ | 99.2 | 98.3 |
| 氯化钠(干基),% | ≤ | 0.40 | |
| 亚硝酸钠(干基),% | ≤ | 0.02 | 0.15 |
| 碳酸钠(干基),% | ≤ | 0.10 | |
| 水分,% | ≤ | 2.0 | 2.0 |
| 水不溶物,% | ≤ | 0.08 | |
| 铁,% | ≤ | 0.005 | |
| 松散度①,4 目筛余物% | ≤ | 10.0 | 10.0 |

① 一类产品(添加防结块剂)专有指标，二类产品(医药卫生及食品工业用)无此指标。

### 2.6. 经济概况

80 年代初，全世界硝酸钠的产量为 825kt，其中 650kt 是由智利提供的，约占 80%。智利硝酸钠近年的产量为：1986 年 614kt；1987 年 612kt；1988 年 616kt[23]，基本保持稳定。国际市场上硝酸钠主要有两个级别的产品：工业级和农业级。其中农业级硝酸钠全部由智利提供。

表 19　美国硝酸钠质量标准

| 项　　目 | 工业级 | 食用级 |
|---|---|---|
| $NaNO_3$ 含量(干基),% | ≥97 | 99.0 |
| 粒度,USS 筛通过% | | |
| 4 目 | 100 | |
| 30 目 | ≤10 | |
| 水分和其他挥发物,% | 0.5 | |
| 砷化物(以 As 计),% | | ≤0.0003 |
| 重金属(以 Pb 计),% | | ≤0.001 |
| 总氯,% | | 约 0.2 |

自从合成氨工业问世以来，由此获得的含氮化合物如氨、硝酸铵、尿素等每一单位量氮的价格较低，因此作为肥料用的硝酸钠日趋减少。但在某些特殊场合，如土壤或作物也需要钠时，仍然使用硝酸钠作为肥料，例如甜菜、烟草、棉花等。

### 2.7. 卫生、安全与环保

正常情况下人们从食物中摄入的硝酸钠是很少的。世界卫生组织建议的成人可接受的硝酸盐日摄入量为 5mg/kg。摄入大剂量的硝酸盐(包括硝酸钠)是致命的。一旦意外吞下了 8～15g 以上的硝酸钠或硝酸钾，将会引起严重的腹痛、便血尿血、衰弱、虚脱。硝酸钠或硝酸钾的中毒者患有严重的肠胃炎症。除误食外，摄入大剂量硝酸钠的可能渠道并不多见。但由于硝酸钠可用作肉类的防腐剂，因此食用加工过的肉类食品，要特别注意。

硝酸盐对反刍动物的毒性，与硝酸盐被还原成亚硝酸盐有关，因为亚硝酸盐的毒性更大。亚硝酸盐对成年人的致命剂量，估计为 1g。

硝酸钠为氧化剂，存放时应注意安全。与某些有机物或硫磺等可燃物混在一起能引起燃烧或爆炸。

硝酸钠生产过程中应注意环境保护。针对不同的生产工艺，要对关键工序加强三废处理。生产废水是各种工艺都普遍存在的问题，而硝酸尾气吸收法生产工艺，还要特别注意防止氮氧化氮气体逸出造成的污染。

### 2.8. 用　途

(1) 农业用　硝酸钠含氮 16.4%，是很好的氮肥。氮是植物生长三要素中最重要的，它能促进根、茎、叶和果实的生长。硝酸钠中的氮极易为植物所吸收，见效比氨中的氮来得快。它的作用是用来由碳水化合物合成蛋白质。硝酸钠是生理碱性肥料，对于土壤酸度的调整有重要意义，适合于酸性土壤。钠还能促进土壤中磷酸盐的释放，甚至部分代替钾的作用。自从人们实现了合成法固定氮工业化之后，硝酸钠作为肥料使用日趋减少，但对于一些需要钠的经济作物，如棉花、烟草、甜菜等还有使用。

(2) 工业用　硝酸钠在化学工业上主要用作制造硝

酸钾或其他硝酸盐、有机硝基化合物、染料等的原料，作为炸药、火箭燃料和焰火的组分。在冶金工业上用作金属处理剂及熔剂。在太阳能工艺中是一种极有潜力的热交换介质和灵敏的蓄热流体。在陶瓷工业中用作熔剂。此外，它还可用作玻璃工业的消泡剂和脱色剂，搪瓷工业中的助熔剂和氧化剂，固体烧碱的脱色剂。在制药方面，硝酸钠在某些抗生素和合成药物生产中使用。硝酸钠还用作肉类食品的防腐剂，烟草助燃剂等。

## 3. 亚硝酸钠[21]

### 3.1. 物理化学性质

亚硝酸钠 [7632-00-0]，$NaNO_2$，分子量 69.00，为灰白色或微黄色斜方晶体。市场上通常以固体无水物和溶液两种形式供应。无水亚硝酸钠相对密度 2.168 (0℃)，生成热 −355.85～−369.24kJ/mol，在 285±5℃ 熔化，加热到 320℃以上分解，生成氧化钠和氮（或氧化氮）。晶体属体心正交晶系，晶胞参数 $a=0.355nm$，$b=0.556nm$，$c=0.557nm$。亚硝酸钠晶体比热容在转变点 158～165℃处达到峰值 2.29J/(g·K)，高于或低于此温度时，比热容都小于这一峰值。晶体的转变热为 1192kJ/mol。

亚硝酸是一个弱酸，比醋酸稍强些，仅存在于水溶液中。但亚硝酸盐却稳定得多。通常硝酸盐经适度还原可产生亚硝酸盐。亚硝酸钠在常温下是一种氧化剂，但遇更强的氧化剂如高锰酸盐、重铬酸盐或氯酸盐，它则起还原剂的作用。在强酸存在下，它会形成亚硝酸，在有机合成中它可以使芳香胺类重氮化和亚硝基化。

亚硝酸钠极易溶于水和液氨中。水溶液显微碱性，1%的亚硝酸钠溶液的 pH=7.1。亚硝酸钠微溶于甲醇、乙醇、乙醚。在亚硝酸钠水盐体系相图中，−19.5℃形成含亚硝酸钠 28.1%的低共熔体。−5.1～−19.5℃有半水合物 [82010-95-5] $NaNO_2 \cdot {}^1/_2 H_2O$ 存在。

### 3.2. 生产方法

#### 3.2.1. 氮氧化物气体吸收法

工业上将氮的氧化物与碱溶液反应，来制取硝酸钠和亚硝酸钠（见 2. 硝酸钠）。氮的氧化物可以通过几种办法得到，例如用电弧使氮氧化；氨的催化氧化；或利用硝酸、草酸生产废气。工业上常使用纯碱或烧碱溶液吸收。氮的氧化物被碱溶液吸收后，生成的是亚硝酸钠和硝酸钠的混合物。为了将产物中硝酸钠降至最少，即最大限度的生成亚硝酸钠，需控制一定的反应条件，并调节原料气体中 NO 对 $NO_2$ 的比值。通常溶液中的亚硝酸钠和硝酸钠的重量比保持在 8 左右为好。吸收过程中应避免溶液出现酸性，以免腐蚀设备。当吸收液中剩余 $Na_2CO_3$ 浓度为 2～3g/L 时，即送去蒸发。蒸发的终止温度与溶液中亚硝酸钠和硝酸钠的比值有关系。蒸发过浓时，硝酸钠会与亚硝酸钠一起析出，影响亚硝酸钠产品纯度。结晶经离心分离后，含水<2%，即得成品。母液经稀硝酸转化处理后，制取硝酸钠。

#### 3.2.2. 硝酸钠还原法

硝酸钠还原成亚硝酸钠可以在不同的条件下实现。例如，光、热和电离辐射作用；在 400～450℃使铅与熔融的硝酸钠反应；在铁酸钠存在下于 400±10℃时与氧化氮作用；氢与熔化的硝酸钠接触；以铅为阴极，钛涂钌作阳极，在有离子交换膜的电解槽中将硝酸钠电解还原等。铅与硝酸钠熔融反应生成亚硝酸钠与氧化铅后，以水浸取，亚硝酸钠溶解而氧化铅不溶，从而可使二者分开。过去这一方法曾在工业上应用过，现已不再使用。

### 3.3. 产品规格

中国亚硝酸钠的国家标准 GB 2367—80 主要指标如表 20。

表 20 中国亚硝酸钠质量标准

| 项目 | | 一级 | 二级 |
|---|---|---|---|
| 亚硝酸钠(干基)，% | ≥ | 99.0 | 98.0 |
| 硝酸钠(干基)，% | ≤ | 0.90 | 1.9 |
| 水分，% | ≤ | 2.0 | 2.5 |
| 水不溶物(干基)，% | ≤ | 0.05 | 0.10 |

### 3.4. 贮运、卫生与安全

由于无水亚硝酸钠易于吸潮结块，产品常添加防结块剂。干燥的亚硝酸钠用聚乙烯衬里的多层纸袋，或聚乙烯衬里的纤维板桶盛装。按化学产品的性质分类，亚硝酸钠属于危险品和氧化剂类中，必须置于密闭容器，存放在干、冷的地方，远离可燃物和酸类，包装容器必须贴有氧化剂标签。亚硝酸钠在温度较高时能很快分解放出氧气，加速可燃物的燃烧速度。在某些条件下，亚硝酸钠能和一些化学品强烈反应，特别是铵盐、硫氰酸盐、强还原剂等。和酸反应时，能放出有毒的氧化氮，和仲胺反应能生成亚硝胺。这些情况，都必须注意。发生亚硝酸钠失火时，可用水扑灭。事后处理现场的废水，不能流入下水道和天然水体中。

虽然少量食品级亚硝酸钠被用于食品加工中，但亚硝酸钠却是一种中等毒性的化学品。吸入大量亚硝酸钠粉尘或液体雾滴、或直接摄入亚硝酸钠都会引起严重的中毒症状，直至死亡。亚硝酸钠中毒症状的特点是由于血管扩张而引起的血压降低，和产生氧化血红蛋白而引起的青紫症。亚硝酸钠对老鼠的口服 $LD_{50}$ 是 85mg/kg。

皮肤长期与亚硝酸钠接触或眼睛偶尔接触亚硝酸钠都会引起刺激。工作人员要穿符合劳保要求的工作服，配戴防护用具。在工作后、进餐或吸烟前，都要认真洗手。

### 3.5. 用　途

(1) 化学工业　亚硝酸钠是芳香胺类重氮化、亚硝基化所需亚硝酸的重要和方便的来源。芳香族伯胺类与亚硝酸反应生成的中间体经多步反应，最终形成品种繁多的偶氮染料。橡胶的硫化促进剂、阻滞剂和防老化剂的制造，也都要使用亚硝酸钠。此外它还可以用作某些化合物的阻聚剂，用于己内酰胺、芳香族氟化合物、发泡剂、杀虫剂、除草剂、药物及香料的合成等。

(2) 熔盐传热介质组分　亚硝酸钠、硝酸钠和硝酸钾的混合物熔融后用作盐浴和传热介质。最广泛使用的传热用混合盐是 40%$NaNO_2$，7%$NaNO_3$ 和 53%$KNO_3$ 的三元低共熔体。其熔点为 140℃，在 550℃以下使用。这种混合物的主要优点为熔点低，成本低，传热性能强，热稳定性好，且无腐蚀性。最近盐稀释（用水）技术的发展使这种传热介质的凝固点大为降低，使用范围更加扩大。

(3) 金属表面处理和电镀　亚硝酸钠在金属表面处理及修饰加工中起着重要作用。例如，在表面磷化处理溶液中亚硝酸钠起着两种作用：促进剂和氧化剂。作为促进剂，亚硝酸钠能缩短加工时间。作为氧化剂，亚硝酸钠可控制表面磷化处理溶液中铁离子的形成。在镀金中亚硝酸钠用于制备金-亚硫酸盐-亚硝酸盐配合物，这是电镀浴中金的来源。这种电镀浴比氰化物电镀浴毒性要低得多。

(4) 金属腐蚀抑制剂　亚硝酸钠是一种阳极抑制剂，可形成紧贴在钢铁表面上的膜并在阳极区抑制铁的溶解。亚硝酸钠对钢铁的防腐最有效。其他金属存在时，还需要使用其他的添加剂，如苯甲酸盐、硼酸盐、硅酸盐等。它作为腐蚀抑制剂，用在开放式和封闭式循环冷却水系统中、锅炉水处理以及在金属加工和贮藏中的保护等方面。亚硝酸钠也可用于减缓钢筋混凝土中钢的腐蚀（见腐蚀和防腐蚀）。

(5) 肉类保藏　含亚硝酸钠的卤汁能抑制肉上细菌的生长，可用作腊肉，火腿，香肠等的防腐剂。

## 4. 硫酸钠

### 4.1. 概　述

硫酸钠是无机盐工业的重要产品之一，广泛用于合成洗涤剂、造纸、玻璃、化工、医药等行业。

据记载，16 世纪人们开始认识硫酸钠。1658 年 J. R. Glauber 首先对其进行描述，后来人们便称之为 Glauber's salt。

硫酸钠主要来自天然矿产资源，也有用硫酸和食盐反应制取的，另外还来自副产回收。硫酸钠的天然矿产资源丰富。主要来源于遍及世界各地的许多盐湖和咸水湖；芒硝、无水芒硝、钙芒硝和白钠镁矾的固体矿床以及含有硫酸盐的地下盐水、海水等。固体硫酸钠的天然资源主要分布在地球上的干旱地带，特别是北半球。主要产地有前苏联的卡拉博加兹格尔海湾和库楚库盐湖；美国的大盐湖、西尔斯湖，还有内华达州、新墨西哥州、得克萨斯州和加里福尼亚州的芒硝矿。此外加拿大萨斯喀彻温省和阿里贝尔特的卤水、无水芒硝矿以及印度和其他国家的盐湖水和地下盐水等。中国内蒙、山西、甘肃、新疆和青海主要是盐湖芒硝；钙芒硝主要分布在四川、湖南、安徽、广东和云南等省。

硫酸钠主要有两种形式：

(1) 无水硫酸钠 [7757-82-6]，$Na_2SO_4$，分子量 142.04。中国又称为元明粉、无水芒硝。英文名称有 salt cake，anhydrous，thenardite。salt cake 一词最初来源于路布兰法制纯碱前工序以食盐和硫酸反应后生成的残渣，其纯度较低。anhydrous 即无水硫酸钠之简称。thenardite 是指天然存在的无水硫酸钠矿。

(2) 十水硫酸钠 [7727-73-3]，$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$，分子量 322.19。中国又名芒硝、十水芒硝。西方国家习惯称为 Glauber's salt，有时也错误地称为 sodium sulfate crystals。mirabilite 是指天然存在的十水芒硝矿。

此外，硫酸钠还存在介稳状态的七水物 [13472-39-4]，$Na_2SO_4 \cdot 7H_2O$，分子量 268.048。

1991 年世界硫酸钠产量 5Mt，主要生产国有中国、美国、西班牙、墨西哥、前苏联、加拿大和土耳其等。

中国是世界最大的硫酸钠生产国，也是最大的出口国。1993 年中国硫酸钠产量 1133kt，同年出口量达 428.7kt。

### 4.2. 物理化学性质

硫酸钠为白色结晶或粉末，溶于水和甘油，暴露于空气中会吸湿。高纯度的无水物称为元明粉。硫酸钠可形成七水物和十水物。七水物为白色斜方晶体，存在于 24.4℃以下，加热至 24.4℃时转化为无水物。十水硫酸钠为白色单斜晶体或粉末，有苦味，100℃时失去结晶水，在干燥空气中迅速风化变为白色无水硫酸钠粉末，溶于水、甘油，难溶于乙醇。

硫酸钠的某些物理性质见表 21。

硫酸钠在水中的溶解度见图 4[25] 和表 22[26]。

从图 4 和表 22 中可以看出：

温度在 32.384℃至 233℃之间时从水溶液中结晶出来的无水硫酸钠属于斜方晶系；温度高于 233℃时属于单斜晶系。温度低于 32.384℃时析出透明的单斜晶十水硫酸钠，其密度为 1.464～1.481g/cm³。还存在着介稳态的七水结晶 $Na_2SO_4 \cdot 7H_2O$。

表 21 硫酸钠的物理性质[24]

| 性 质 | 无水硫酸钠 | 十水硫酸钠 |
|---|---|---|
| 结晶水含量,% | 0 | 55.914 |
| 熔点,℃ | 884.0 | 32.384 |
| 结晶晶形 | 斜方 | 单斜 |
| 晶胞尺寸,nm | 0.586,1.23,0.982 | 1.143,1.034,1.290 (夹角为 107°40′) |
| 晶胞中分子数 | 8 | 4 |
| 折射率 $n_D$ | 1.464,1.474,1.485 | 1.394,1.396,1.398 |
| 密度,g/cm³ | 2.697 | 1.468 |
| 比热容 $C_p$(300K), J/(kg·K) | 899.2 | 1825.7 |
| 熔融热,kJ/kg | 147.98 | 214.52 |
| 溶解热 (18℃),kJ/kg | 16.2 | −243.8 |
| 生成热焓,kJ/mol | −1385 | −4327 |
| 摩尔熵,J/(mol·K) | 149.6 | 588.2 |
| 介电常数($10^3$Hz) | 7.80 | 7.90 |
| 莫氏硬度 | 2.7 | 1.5～2.0 |

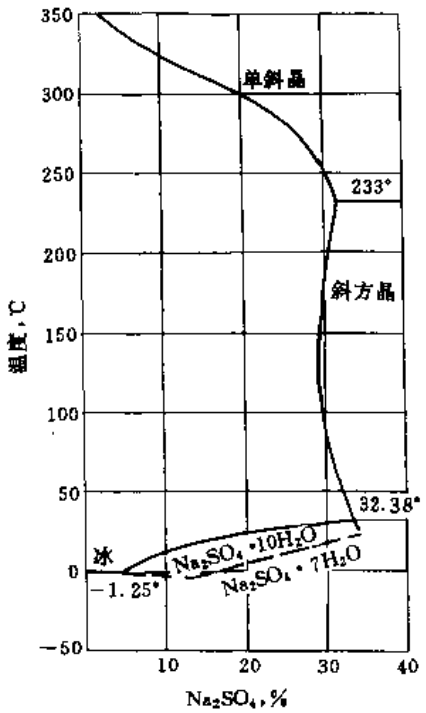



图 4 $Na_2SO_4$-$H_2O$ 体系溶解度图

32.384℃下芒硝发生异元溶解，分解成无水硫酸钠及其饱和溶液。当温度从32.384℃上升到将近120℃时，硫酸钠在水中的溶解度下降，以后又升高；而当温度超过233℃时，溶解度急剧下降，在水的临界温度下（365℃）溶解度趋于零。

表 22 硫酸钠在水中的溶解度

| 温度 ℃ | 液相中含 $Na_2SO_4$,% 重量 | 液相中含 $Na_2SO_4$,% 摩尔 | $molH_2O$/100mol $Na_2SO_4$ | 固 相 |
|---|---|---|---|---|
| −0.9 | 2.91 | 0.38 | 26211 | 冰 |
| −1.15 | 3.84 | 0.50 | 19900 | 冰 |
| −1.25 | 4.08 | 0.53 | 18767 | 冰+$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ |
| −1.7 | 5.74 | 0.77 | 12877 | 冰(介稳) |
| −3.05 | 10.87 | 1.16 | 8460 | 冰+$Na_2SO_4 \cdot 7H_2O$(介稳) |
| −3.55 | 12.7 | 1.80 | 5455 | 冰+$Na_2SO_4 \cdot 7H_2O$(介稳) |
| 0 | 15.57 | 2.27 | 4305 | $Na_2SO_4 \cdot 7H_2O$(介稳) |
| 5 | 19.5 | 2.97 | 3267 | $Na_2SO_4 \cdot 7H_2O$(介稳) |
| 10 | 23.26 | 3.71 | 2595 | $Na_2SO_4 \cdot 7H_2O$(介稳) |
| 15 | 27.0 | 4.47 | 2137 | $Na_2SO_4 \cdot 7H_2O$(介稳) |
| 20 | 30.9 | 5.35 | 1769 | $Na_2SO_4 \cdot 7H_2O$(介稳) |
| 24.25 | 34.0 | 6.12 | 1533 | $Na_2SO_4 \cdot 7H_2O$+$Na_2SO_4$(斜方形) |
| 0 | 4.4 | 0.57 | 16740 | $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ |
| 5 | 6.0 | 0.80 | 12400 | $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ |
| 10 | 8.35 | 1.14 | 8671 | $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ |
| 15 | 11.4 | 1.61 | 6111 | $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ |
| 20 | 16.0 | 2.34 | 4173 | $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ |
| 25 | 21.8 | 3.41 | 2832 | $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ |
| 30 | 29.0 | 4.91 | 1936 | $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ |
| 32.38 | 33.24 | 5.93 | 1584 | $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$+$Na_2SO_4$(斜方形) |
| 35 | 33.0 | 3.83 | 1609 | $Na_2SO_4$(斜方形) |
| 40 | 33.6 | 5.77 | 1633 | $Na_2SO_4$(斜方形) |
| 45 | 32.15 | 5.67 | 1663 | $Na_2SO_4$(斜方形) |
| 50 | 31.8 | 5.57 | 1695 | $Na_2SO_4$(斜方形) |
| 55 | 31.5 | 5.49 | 1721 | $Na_2SO_4$(斜方形) |
| 75 | 30.45 | 5.25 | 1804 | $Na_2SO_4$(斜方形) |
| 100 | 29.8 | 5.09 | 1864 | $Na_2SO_4$(斜方形) |
| 102.885① | 29.67 | 5.07 | 1872 | $Na_2SO_4$(斜方形) |
| 125 | 29.5 | 5.03 | 1888 | $Na_2SO_4$(斜方形) |
| 150 | 29.7 | 5.075 | 1872 | $Na_2SO_4$(斜方形) |
| 175 | 30.0 | 5.14 | 1840 | $Na_2SO_4$(斜方形) |
| 200 | 30.5 | 5.27 | 1797 | $Na_2SO_4$(斜方形) |
| 225 | 31.4 | 5.48 | 1724 | $Na_2SO_4$(斜方形) |
| 233 | 32.0 | 5.62 | 1679 | $Na_2SO_4$(斜方形)+$Na_2SO_4$(单斜形) |
| 250 | 30.55 | 5.27 | 1797 | $Na_2SO_4$(单斜形) |
| 275 | 27.1 | 4.49 | 2127 | $Na_2SO_4$(单斜形) |
| 300 | 20.1 | 3.01 | 3155 | $Na_2SO_4$(单斜形) |
| 325 | 8.9 | 1.23 | 8070 | $Na_2SO_4$(单斜形) |
| 350 | 2.34 | 0.30 | 33233 | $Na_2SO_4$(单斜形) |

① 常压下饱和溶液的沸点。

硫酸钠在硫酸中的溶解度见图5[27]。从图中可以看

出，硫酸钠可与硫酸生成酸性化合物 [$Na_3H(SO_4)_2$，$NaHSO_4$，$NaHSO_4 \cdot H_2O$ 和 $NaH_3(SO_4)_2 \cdot H_2O$]。还可看出硫酸钠在硫酸中溶解度随温度变化而异。

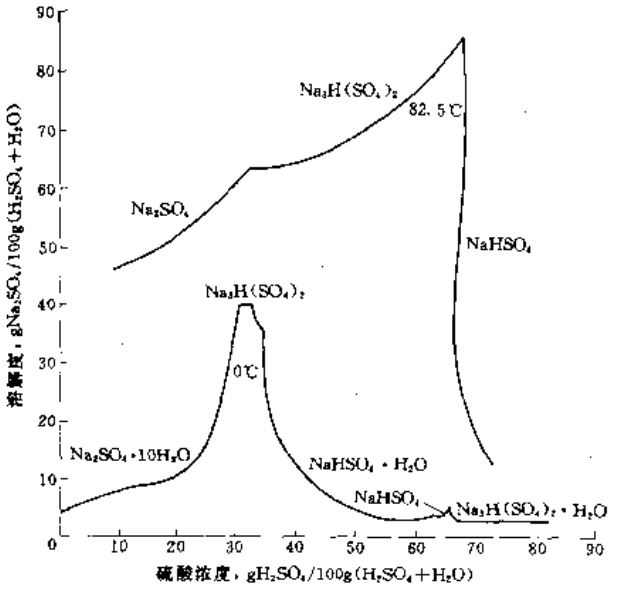



图 5　硫酸钠在硫酸中的溶解度

硫酸钠在氯化钠水溶液中的溶解度及在有机溶剂中的溶解度分别见表 23 和表 24。

**表 23　硫酸钠在氯化钠水溶液中的溶解度，%**[28]

| 温度 | 溶液中氯化钠含量，% | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| ℃ | 0 | 10 | 14 | 17 | 20 |
| 10 | 8.25a | 3.9a | 3.3a | 3.2a | 3.3a |
| 15 | 11.7a | 6.4a | 5.5a | 5.2a | 5.5a |
| 17.5 | 13.7a | 8.1a | 7.4a | 6.8a | 7.1c |
| 25 | 21.8a | 15.7a | 14.9a,b① | 11.8b | 9.2c |
| 30 | 29.9a | 19.2a,b① | 14.2b | 10.8b | 8.5c |
| 33 | 33.2a,b | 18.9b | 14.2b | 11.2b | 8.9c |
| 50 | 31.7b | 18.3b | 13.7b | 10.3b | 6.7c |
| 75 | 30.4b | 17.3b | 13.0b | 9.9b | 8.1c |
| 100 | 29.7b | 16.7b | 12.8b | 10.0b | 7.8c |

注：固相 a＝$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$；b＝$Na_2SO_4$；c＝含 NaCl 混合物。

① 在氯化钠中相变温度由 32.384℃降至 17.9℃。

**表 24　无水硫酸钠在有机溶剂中的溶解度，%(摩尔)**[29]

| 溶　剂 | 20℃ | 30℃ | 40℃ | 50℃ |
|---|---|---|---|---|
| 乙　醇 | 0.00143 | 0.00154 | 0.00156 | 0.00114 |
| 甲　醇 | 0.00555 | 0.00544 | 0.00523 | 0.00514 |
| 异丙醇 | 0.000886 | 0.000939 | 0.000928 | 0.000739 |

硫酸钠的熔点为 884℃，当含有其他金属（镁、铅、钡）的硫酸盐杂质，特别是硫酸钙杂质时，其熔点升高。当含有氧化硅、氧化铝和氧化铁杂质时，在 1100℃以上即迅速分解成 $SO_2$，$SO_3$，$O_2$ 和 $Na_2O$。有空气伴存条件下，在 1000℃用炭还原 $Na_2SO_4$ 可生成 $Na_2S$ 或 $SO_2$，采用这个反应可以制取碳酸钠；如用氢气进行还原，反应温度可以降至 800℃。熔融的硫酸钠能吸收波长 10～270nm 之间的紫外线。

硫酸钠可与许多碱金属和碱土金属的硫酸盐、碳酸盐形成二元或三元复盐，如钠镁矾 $Na_2SO_4 \cdot 3MgSO_4$，白钠镁矾 $Na_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$，钙芒硝 $Na_2SO_4 \cdot CaSO_4$，硫钠硝石 $Na_2SO_4 \cdot NaNO_3 \cdot H_2O$，钠镁矾 $Na_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2.5H_2O$，碳酸钠矾 $2Na_2SO_4 \cdot Na_2CO_3$，钠镁矾 $3Na_2SO_4 \cdot MgSO_4$，碳酸芒硝 $9Na_2SO_4 \cdot 2Na_2CO_3 \cdot KCl$，钾芒硝 $Na_2SO_4 \cdot 3K_2SO_4$ 等。

## 4.3.　生产方法

硫酸钠的生产方法依据原料来源不同而异。硫酸钠原料主要分为二大类，一类是天然矿产，一类是副产物。

天然矿产主要包括芒硝矿、钙芒硝矿和无水芒硝矿。此外还有白钠镁矾及含硫酸钠卤水矿。食盐则是硫酸（或二氧化硫）转化法的原料。

副产物又可分为盐业副产和化工副产二类。

### 4.3.1.　十水硫酸钠

十水硫酸钠生产一般按冷冻方法分类，即自然冷冻法和机械冷冻法二种。

（1）自然冷冻法　自然冷冻制取芒硝可使用盐田卤水或盐湖卤水，也可用制盐卤水生产氯化钾过程中副产的高低温盐（主要成分是氯化钠和硫酸镁）为原料。

将海水晒盐后的母液（苦卤，或制盐卤水）蒸发至 20～22°Bé，掺兑一定量低浓度新卤，配成钠镁比为 2 的 21～23°Bé 的卤水，其主要成分为氯化钠、氯化镁、硫酸钠和硫酸镁。这几种盐类的相互关系可用下列方程式表示。

$$MgSO_4 + 2NaCl + 10H_2O \rightleftharpoons Na_2SO_4 \cdot 10H_2O + MgCl_2$$

当卤水温度和卤水中氯化镁浓度较低时，反应向生成芒硝的方向进行；当卤水温度和氯化镁浓度较高时，则向生成氯化钠的方向进行。温度愈低，芒硝的溶解度愈小，芒硝的析出率愈高。在中国北方，冬季气温一般在 −10～−15℃，甚至 −20℃以下。因此，可利用冬季优越的自然条件，用盐田卤水自然冷冻析出芒硝。

一般卤水浓度控制在 20～22°Bé，最高不得超过 25°Bé。卤水浓度过低，芒硝达不到饱和，不能析出；卤水浓度过高，氯化钠等盐类冷冻时也达到饱和并同时析出，这将影响芒硝的质量。

(2) 机械冷冻法 以氯化钾生产过程中副产的高低温盐为原料生产芒硝一般采用机械冷冻法，其生产流程如图6。高低温盐中氯化镁含量高低，直接影响芒硝的析出率，要求氯化钾生产中排出的高低温盐中氯化镁含量不超过5%。

高低温盐在化卤槽中用热水溶化，维持温度在40℃左右，浓度至31.5～33°Bé时过滤。将过滤得清液配入一定比例的母液，使料液中氯化钠与硫酸镁重量比为1∶1。再经预冷器、真空结晶器进入氨冷冻器。在－5～－10℃的低温下，硫酸镁和氯化钠转化成芒硝析出，再经离心分离后得到成品。

同样，矿盐卤水蒸发制盐后的母液经预冷、沉清后，也可通过冷冻结晶析出芒硝。

#### 4.3.2. 无水硫酸钠

(1) 由芒硝脱水制取 脱水方法又分为全溶蒸发脱水法、热融蒸发脱水法、热融盐析脱水法和沸腾床干燥脱水法。

a. 全溶蒸发法[30] 天然矿硝和天然冷冻结晶生产的芒硝含有较多的泥砂等杂质，因此必须采用溶解、净化、蒸发、离心、干燥的全溶蒸发流程生产无水硫酸钠。

芒硝溶解是个吸热过程，溶解1kg芒硝需要244kJ热量。在实际生产中一般控制硫酸钠溶液温度在60～70℃，浓度为30～31°Bé。提高硫酸钠溶液温度的目的主要为了降低粘度，便于澄清。芒硝的溶解和蒸发是全溶蒸发法的关键，因此，无论工艺改进还是设备选择都是围绕它们来进行。例如芒硝溶解可采用直接蒸汽，也可利用二次蒸汽余热化硝。蒸发可采用平锅法、火塔法、真空蒸发法、单效热泵蒸发等方法。现在重点介绍山西运城盐化局开发的四效蒸发-末效二次蒸汽余热化硝的新工艺。

50年代末中国无水硫酸钠生产开始采用真空蒸发工艺，70年代真空蒸发工艺得到推广，并由单效、双效发展到三效。1981年山西运城盐化局首先设计建成了一套10kt/a无水硫酸钠的四效蒸发和末效二次蒸汽化硝的生产装置。该装置吸取了全国生产无水硫酸钠的经验及有关行业的先进技术，结合硫酸钠的特性，开发了利用末效二次蒸汽低位热能溶解芒硝的新工艺，使能耗大幅度下降，经济效益明显。产品煤耗196kg/t，蒸发热经济值达到每蒸发100kg水只消耗蒸汽27.7～28kg。此后，中国采用天然芒硝为原料的厂家，大多陆续采用该法。生产流程如图7。

利用末效二次蒸汽化硝，使本来被冷水带走之热量得以利用。芒硝被溶解的过程也就是溶液降温过程，低温溶液经泵连续送到气压冷凝器，以冷凝末效二次蒸汽，而后再返回溶解槽。其中一部分溶液与蒸发器二次蒸汽冷凝换热后，经澄清精制再送往蒸发器蒸发脱水。如此循环往复，在动态中完成芒硝溶解和循环溶液降温两个过程，使产品能耗大幅度下降。按理论计算，生产1t无水硫酸钠其溶解芒硝的蒸汽耗量约0.7t，而采用四效真空蒸发工艺约耗蒸汽0.9t/t。芒硝溶解汽耗相当于蒸发耗汽量的78%。

硝液中的泥砂等固体杂质采用自然沉降分离。为保证产品质量，还必须用纯碱、烧碱除去钙、镁离子，再用硫酸调节硝液的pH值。为加速氢氧化镁的沉降速度，必要时可采用助沉剂。精制硝液去四效蒸发，顺流加料。生蒸汽从1效加热室进入，产生的二次蒸汽依次进入2，3，4效加热室。进料硝液加入1，3效蒸发室，由于压差影响，1，3效的硝液在人工控制下可自动进入2，4效继续进行蒸发浓缩，最后由2，4效集盐器出料，经离心、干燥即得成品[31]。

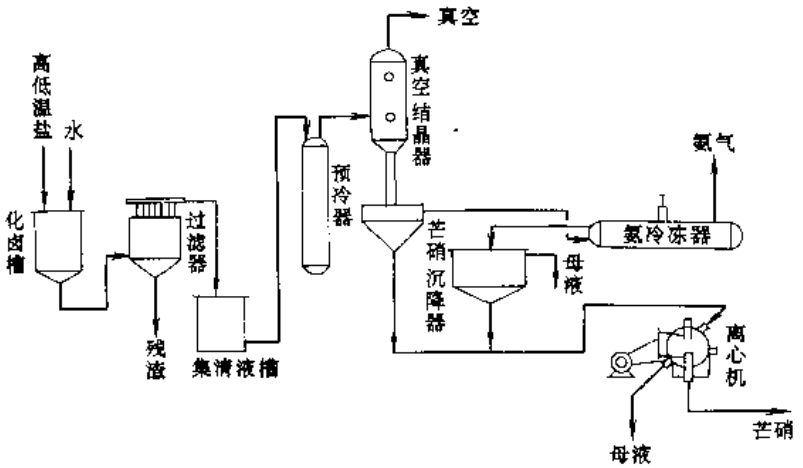



图6 机械冷冻法生产芒硝流程图

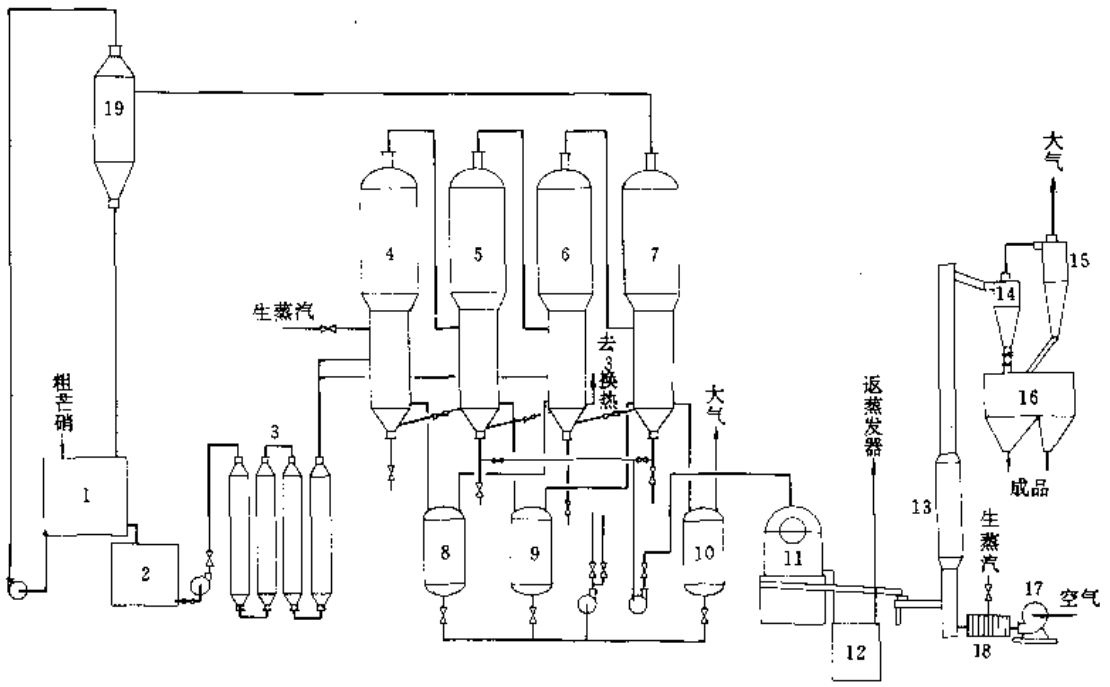



图 7　全溶蒸发脱水法生产无水硫酸钠流程图

1—化硝池；2—澄清槽；3—预热器；4，5，6，7—蒸发器；8，9—凝结水闪蒸器；10—冷凝水槽；11—离心机；12—离心母液槽；13—干燥管；14，15—旋风除尘器；16—料仓；17—鼓风机；18—翅片换热器；19—气压冷凝器

常用的蒸发器有四种：中央循环管蒸发器(包括强制循环)、强制循环外热式蒸发器、列文蒸发器和旋液蒸发器。中国制盐业借鉴国外蒸发设备采用高液位、低温差压制沸腾的经验，设计了反循环蒸发器。反循环蒸发器把循环泵设置在加热室上端，反向循环及在循环管上端设置沸腾段的结构特点，具有较好的压制管内边界层沸腾的性能，有较大的自然循环推动力，因此能够增加流速，提高传热系数，允许较高的传热温差和蒸发强度，具有广阔的应用前景[32]。

b. 热融蒸发法　生产流程如图 8。

将十水硫酸钠在热融槽中加热到 70℃左右，其中部分硫酸钠溶解于自身结晶水中，形成饱和溶液，部分硫酸钠形成无水盐而析出。经离心分离，即得无水硫酸钠晶体和饱和溶液。晶体经干燥后即为成品。饱和溶液中含硫酸钠为 370g/L 左右，再经蒸发又得无水盐，经离心脱水、干燥后亦得产品。饱和溶液蒸发至氯化钠含量达 180～200g/L 时，送去冷冻结晶，再制十水硫酸钠。

c. 热融盐析法　盐析法的原理在于利用同离子效应使硫酸钠溶解度降低，超过这个溶解度的部分硫酸钠呈固体析出。

在热融后的饱和硫酸钠溶液中加入盐后，溶液中有硫酸钠析出，进行固液分离可得到固体无水硫酸钠，用饱和硫酸钠溶液冲洗，洗涤液用量为固相的 1.5 倍，再经干燥即得成品。母液可蒸发结晶，回收 NaCl，循环使用。

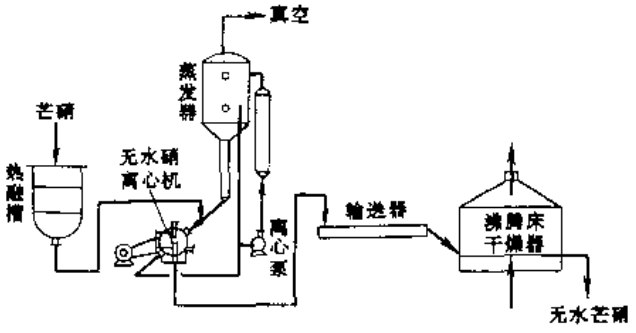



图 8　热融蒸发脱水法生产无水芒硝流程图

d. 沸腾床干燥法[33]　采用沸腾床干燥器进行芒硝脱水是一种新工艺，不少国家进行了研究，有的已用于工业化生产。前苏联卡拉博加兹硫酸盐联合企业生产能力为 6t/h 无水硫酸钠，沸腾床温度约 120℃，进气温度

750～800℃，出气温度100～110℃。

德国和印度利用沸腾床干燥器进行芒硝脱水与前述工艺不同的是将微细状无水硫酸钠结晶粉末与进料芒硝混合，混合物用螺旋加料器均匀分布在沸腾床上，用约500℃的热空气吹入沸腾床，芒硝熔化成的溶液均匀散布在硫酸钠结晶粉末表面，由于沸腾，水分蒸发，硫酸钠颗粒变大，而微细硫酸钠随尾气进入旋风分离器分离，冷却到30℃再返回与进料芒硝混合。这个方法的特点，是可以通过改变硫酸钠微细粉末的循环量来控制产品粒度的大小。

(2) 由硫酸镁转化制取 利用氯化钾生产的副产品高低温盐为原料，在一定温度和配料条件下，经三段转化，最终得到无水硫酸钠。整个过程是连续、逆流操作。其生产流程如图9。

a. 第一段转化 在第一段转化槽中，高低温盐与二段母液逆流通过，硫酸镁和氯化钠先转化成白钠镁矾。用硫酸调节pH值，控制溶液中氯化钠和硫酸镁摩尔比为1∶1。反应如下：

$$2NaCl+2MgSO_4+4H_2O \xrightarrow[pH3\sim4]{55\sim70℃} Na_2SO_4\cdot MgSO_4\cdot 4H_2O+MgCl_2$$

b. 第二段转化 在二段转化槽中，白钠镁矾与三段母液逆流通过，控制pH值在4～5，温度在100℃左右，生成无水钠镁矾。料浆进沉降器增稠后，去第三段转化。

c. 第三段转化 在第三段转化槽中，pH值控制在5～6，温度控制在55℃左右，在不断搅拌下无水钠镁矾与氯化钠水溶液发生下列反应：

$$Na_2SO_4\cdot MgSO_4+2NaCl \longrightarrow 2Na_2SO_4+MgCl_2$$

生成的无水硫酸钠、经离心分离、干燥后即得成品。

该法反应液中水量为高低温盐所含硫酸镁总重量的2.8倍，生产成本较高，回收率低，消耗硫酸，杂质不易除去，产品色泽较差。但该法设备简单，制造容易。

(3) 由钙芒硝制取 用人工旱采钙芒硝矿石加工无水硫酸钠的工艺流程为：矿石破碎→球磨→浸取→过滤→硝液精制→蒸发→离心→干燥。用$Na_2SO_4$含量为33～36%的钙芒硝矿石生产无水硫酸钠，每吨成品产生3t尾渣，影响环境，制约生产发展。

硐室水溶法采硝向井下注水，使芒硝溶解，得到粗硝水，尾渣留在矿井中。此法是利用钙芒硝具有不相称溶解的特点，在水的作用下发生分解，使其中的$CaSO_4$转化成$CaSO_4\cdot 2H_2O$，它是难溶于水的固体，而$Na_2SO_4$溶于水形成硝水。其反应式为：

$$CaSO_4\cdot Na_2SO_4+nH_2O \longrightarrow CaSO_4\cdot 2H_2O+Na_2SO_4+(n-2)H_2O$$

利用这一反应原理，向矿井中已被爆破的矿石注水浸溶得到硝水，抽出硝水浓度240g/L，可用于生产无水硫酸钠，而$CaSO_4\cdot 2H_2O$及其他杂质留于矿井中。

中国四川省眉山芒硝厂以钙芒硝为原料，成功地采用硐室水溶法、五效真空蒸发工艺生产无水硫酸钠。其生产能力已跃居全国第二。

(4) 由食盐转化制取 除上述生产方法之外，还可用曼海姆(Mannheim)法或哈格里夫斯(Hargreaves)法生产硫酸钠。前者是用食盐和硫酸的混合物加热到650℃，将产生的HCl气体排除之后即可制得硫酸钠，因所得产品呈饼状，又称之为盐饼(salt cake)。其反应式为：

$$2NaCl+H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4+2HCl\uparrow$$

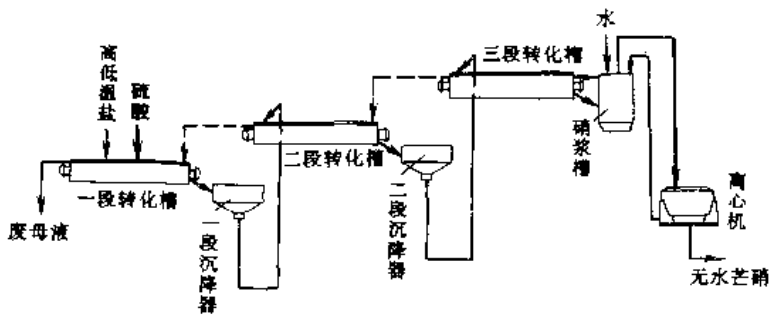



图9 硫酸镁转化法生产无水硫酸钠流程图

后者是用食盐、二氧化硫、空气和水蒸气在500℃条件下反应制取硫酸钠的方法，其反应式为：

$$4NaCl+2SO_2+O_2+2H_2O \longrightarrow 2Na_2SO_4+4HCl\uparrow$$

此法主要在美、德、英、法等国应用。在早期硫酸钠生产中，此法曾占据重要地位。

#### 4.3.3. 副产回收硫酸钠[34]

副产硫酸钠的行业有无机化工，有机化工，化纤工业和农药、医药工业。据初步统计，中国此类副产资源总量达700kt/a，目前回收率仅为25%左右。由于环保和经济效益等原因，回收率将会逐年提高。产生硫酸钠的主要化学反应如表25所列。此外，粘胶纤维和玻璃纸生产过程中排出的废物，也能制得高质量的无水硫酸钠。每生产1t粘胶纤维可得到1.3～1.4t无水硫酸钠，是副产无水硫酸钠主要来源之一。

### 4.4. 产品规格及分析方法

中国工业无水硫酸钠产品国家标准GB 6009—92将产品按用途分为三类。

Ⅰ类：主要用于合成洗衣粉、维尼纶。

Ⅱ类：主要用于染料、玻璃、造纸等工业。

Ⅲ类：用作无机盐工业原料。

(1) 规格

外观　Ⅰ类产品及Ⅱ类一等品为不结块的白色结晶颗粒，无机械杂质。

质量要求　见表26。

**表26　中国工业无水硫酸钠规格**

| 指标项目 | | Ⅰ类 | | Ⅱ类 | | Ⅲ类 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 优等品 | 一等品 | 一等品 | 合格品 | |
| 硫酸钠($Na_2SO_4$)含量，% | ≥ | 99.3 | 99.0 | 98.0 | 95.0 | 90.0 |
| 水不溶物含量，% | ≤ | 0.05 | 0.05 | 0.10 | 1.0 | 2.0 |
| 钙镁(以Mg计)总含量，% | ≤ | 0.10 | 0.15 | 0.30 | 0.40 | 0.50 |
| 氯化物(以Cl计)含量，% | ≤ | 0.12 | 0.35 | 0.70 | 1.0 | 1.5 |
| 铁(Fe)含量，% | ≤ | 0.002 | 0.002 | 0.010 | 0.040 | |
| 水分，% | ≤ | 0.10 | 0.20 | 0.50 | 2.0 | 5.0 |
| 白度，% | ≥ | 80 | 80 | | | |

(2) 分析方法

采用硫酸钡重量法测定硫酸钠含量。

以铬黑T为指示剂，用乙二胺四乙酸二钠标准溶液滴定钙、镁总含量。

以二苯偶氮碳酰肼为指示剂，用硝酸汞溶液滴定氯化物含量。

用分光光度计测量吸光度测定铁含量。

**表25　产生硫酸钠的主要化学反应**

| 生产过程 | 化学反应式 |
|---|---|
| (1) 无机化工 | |
| a. 硼酸 | $Na_2B_4O_7\cdot 10H_2O+H_2SO_4 \longrightarrow 4H_3BO_3+Na_2SO_4+5H_2O$ |
| b. 重铬酸钠 | $2Na_2CrO_4+H_2SO_4 \longrightarrow Na_2Cr_2O_7+Na_2SO_4+H_2O$ |
| c. 二氧化氯 | $2NaClO_3+SO_2 \longrightarrow 2ClO_2+Na_2SO_4$ |
| d. 碳酸锂 | $LiSO_4+Na_2CO_3 \longrightarrow Li_2CO_3+Na_2SO_4$ |
| (2) 有机化工 | |
| a. 羟胺 | $2HON(SO_3)_2(NaNH_4)+4H_2O \longrightarrow (HONH_2)_2\cdot H_2SO_4+Na_2SO_4+2NH_4HSO_4$ |
| b. 间苯二酚(或萘酚) | $C_6H_4(ONa)_2+2NaHSO_3+2H_2SO_4 \longrightarrow C_6H_4(OH)_2+2Na_2SO_4+2SO_2+2H_2O$ |
| c. 蛋氨酸 | $2CH_3SCH_2CH_2CH(NH_2)COONa+H_2SO_4 \longrightarrow 2CH_3SCH_2CH_2CH(NH_2)COOH+Na_2SO_4$ |
| d. 甲　酸 | $2HCOONa+H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4+2HCOOH$ |
| e. 脂肪酸 | $2RCOONa+H_2SO_4 \longrightarrow 2RCOOH+Na_2SO_4$ |
| | $2NaOH+H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4+2H_2O$ |
| f. 草　酸 | $(COONa)_2+PbSO_4 \longrightarrow Pb(COO)_2+Na_2SO_4$ |
| (3) 三废治理 | |
| a. 废硫酸中和 | $2NaOH+H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4+2H_2O$ |
| b. 黄铁矿矿渣焙烧和氯化 | $2Cu_2S+4FeSO_4+8NaCl+5O_2 \longrightarrow 4Na_2SO_4+4CuCl_2+2Fe_2O_3+2SO_2$ |
| c. 烟道气脱硫 | $2Na_2SO_3+O_2 \longrightarrow 2Na_2SO_4$ |
| | $2Na_2SO_3+SO_3 \longrightarrow Na_2SO_4+Na_2S_2O_5$ |
| | $2Na_2SO_3+Na_2S_2O_5 \longrightarrow 2Na_2SO_4+Na_2S_2O_3$ |

### 4.5. 包装及贮运[35]

无水硫酸钠用内衬塑料袋的编织袋包装，每袋净重50kg或100kg，贮存于通风、干燥的库房内。在夏季或湿度较高地区易吸水而结块，贮运时应防潮、防雨。注意不要刺破包装物，不要与食品、煤、水泥等混装，以防污染。失火时可用水和各种灭火器材扑救。

### 4.6. 经济概况

1991年世界硫酸钠产量约为5Mt（以100%$Na_2SO_4$计）[36]，其中天然硫酸钠占51.6%，合成硫酸钠占48.4%。主要生产国有中国、美国、加拿大、墨西哥、前苏联和西班牙。

1993年中国硫酸钠生产能力为1314kt。其中以天然矿物为原料的约占70%；盐业副产的占22%；化工副产的占8%。

1993年中国硫酸钠产量1133kt，生产工厂有180多家。主要的生产厂家分布在山西、四川、新疆、内蒙、甘肃等地。

1993年中国出口硫酸钠428.7kt，出口至香港、日本、韩国等十多个国家及地区。

中国国内硫酸钠消费量约710kt/a，其消费结构如下：

| | |
|---|---|
| 洗涤剂 | 36.6% |
| 化 工 | 36.6% |
| 玻 璃 | 13.4% |
| 造 纸 | 6.1% |
| 其 他 | 7.3% |
| 合 计 | 100.0% |

1991年美国硫酸钠生产能力为810kt/a（以100%$Na_2SO_4$计）[37]。同年产量650kt[38]，其中天然硫酸钠占54%，合成硫酸钠占46%。主要生产者[37]有16家公司的20个厂点，现有3个厂点已停产。17个生产厂点中以天然硫酸钠为原料的有3家，粘胶纤维副产3家，铬盐生产副产1家，其余亦均为副产。

1991年美国进口硫酸钠157kt，出口113kt[39]。

1991年美国硫酸钠表观消费量为694kt[39]，其消费结构为[40]：

| | |
|---|---|
| 牛皮纸纸浆 | 32.7% |
| 洗涤剂 | 53.6% |
| 玻 璃 | 4.6% |
| 其 他 | 9.1% |
| 合 计 | 100.0% |

1991年加拿大硫酸钠产量为341kt[41]，其中天然硫酸钠占94%。同年消费量为187kt，其消费结构[42]如下：

| | |
|---|---|
| 纸 浆 | 85.6% |
| 洗涤剂 | 10.7% |
| 玻 璃 | 3.2% |
| 其 他 | 0.5% |
| 合 计 | 100.0% |

加拿大每年出口硫酸钠150～180kt[43]，进口很少。

### 4.7. 用 途[44]

无水硫酸钠主要用作合成洗涤剂的填充料。造纸工业用于制造硫酸盐纸浆时的蒸煮剂。在玻璃工业中用以代替部分纯碱。在化学工业中用于制造硫化钠、硅酸钠、沉淀硫酸钡、硫酸钾等化工产品。在纺织工业中用于调配维尼纶纺丝凝固浴。医药上用作缓泻药。在建筑业中用作早强剂和减水剂。还用于有色冶金、皮革等方面。

近年来美国、日本利用硫酸钠晶型转化过程吸收和释放热量的性能，用作太阳能贮热材料[45]。

南非用硫酸钠作提炼白金的助熔剂，可以提高其经济效益[45]。

## 5. 硫化钠

### 5.1. 概 述

硫化钠（商品名硫化碱）[1313-82-2]，$Na_2S$，分子量78.05，是无机盐工业的重要产品之一，广泛用于造纸、制革、染料、纺织、化工、冶金等部门，与国民经济的发展有密切的关系。

工业化生产硫化钠的历史还不到一百年。日本1910年开始生产硫化钠，美国1930年才开始生产。中国大约在1925年天津渤海化工厂等厂开始生产硫化钠，当时主要是为满足硫化染料的需要，到50年代初期硫化钠年产量只有几千吨。随着国民经济的发展，1993年产量已达277.5kt，不仅满足国内需要，还有大量出口，当年出口量达71.3kt。

### 5.2. 物理化学性质

无水硫化钠为白色结晶体，熔点1180℃，密度1.86g/cm³，吸湿性强，易溶于水，在水中发生下列反应：

$$Na_2S+H_2O \longrightarrow NaOH+NaHS$$

所以水溶液呈强碱性，俗称硫化碱，触及皮肤和毛发时会造成灼伤。硫化钠溶液在空气中会缓慢氧化，主要生成硫代硫酸钠，还少量生成亚硫酸钠、硫酸钠和多硫化钠。

硫化钠晶体在空气中潮解、碳化后会产生碳酸钠，并释放出硫化氢气体。反应式如下：

$$Na_2S+CO_2+H_2O \longrightarrow Na_2CO_3+H_2S\uparrow$$

与强氧化剂反应时，硫化钠中的硫会被氧化出来。

不同浓度的硫化钠溶液的密度、沸点、凝固点曲线如图 10[46]。

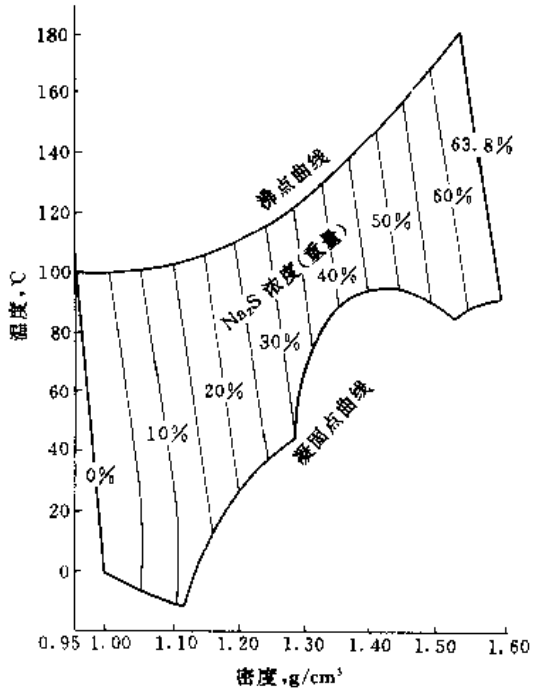



图 10　不同浓度硫化钠溶液的密度、沸点、凝固点曲线

硫化钠在水中的溶解度如表 27 所示。

硫化钠的某些热力学数据[48]为：

| | | |
|---|---|---|
| 溶解热 | −65.3 | kJ/mol |
| 生成热(25℃) | −373 | kJ/mol |
| 自由能 | −362 | kJ/mol |

工业硫化钠是带有不定量结晶水的混合物，除主要成分外，还含有碳酸钠、硫酸钠、硫代硫酸钠、亚硫酸钠、氯化钠、三氧化二铝、三氧化二铁和二氧化硅等杂质，因而外观呈红褐色，密度、熔点、沸点也因含水和各种杂质数量不同而异。

## 5.3.　生产方法

硫化钠生产方法有还原法、硫化钡法和碱液吸收法三种。还原法中又因采用还原剂不同而再分为碳还原法和气体还原法。中国和前苏联多采用碳还原法。

### 5.3.1.　碳还原法

以煤为还原剂，使硫酸钠还原成硫化钠。还原反应在反射炉、间歇式转炉或连续式转炉中进行，用喷烧煤粉或燃油做为热源，使硫酸钠和煤的混合物加热到 1200℃，此时发生下列主要反应：

表 27　硫化钠在水中的溶解度[47]

| 温度，℃ | 溶液中 $Na_2S$% | 固　相 |
|---|---|---|
| −9.5(低共熔点) | 7.5 | |
| 0 | 8.8 | $Na_2S\cdot 9H_2O$ |
| 10 | 10.8 | $Na_2S\cdot 9H_2O$ |
| 20 | 13.6 | $Na_2S\cdot 9H_2O$ |
| 30 | 17.0 | $Na_2S\cdot 9H_2O$ |
| 40 | 21.0 | $Na_2S\cdot 9H_2O$ |
| 50(转变点) | 28.0 | $Na_2S\cdot 9H_2O+Na_2S\cdot 5\frac{1}{2}H_2O$ |
| 70 | 32.5 | $Na_2S\cdot 5\frac{1}{2}H_2O$ |
| 90 | 39.5 | $Na_2S\cdot 5\frac{1}{2}H_2O$ |
| 97.5(熔点) | 45.0 | $Na_2S\cdot 5\frac{1}{2}H_2O$ |
| 90 | 52.5 | $Na_2S\cdot 5\frac{1}{2}H_2O$ |
| 86(低共熔点) | 54.5 | $Na_2S\cdot H_2O$ |
| 90 | 57.8 | $Na_2S\cdot H_2O$ |
| 95 | 60.1 | $Na_2S\cdot H_2O$ |

$$Na_2SO_4+2C \longrightarrow Na_2S+2CO_2-203\ kJ/mol \quad (1)$$

$$Na_2SO_4+4C \longrightarrow Na_2S+4CO-523\ kJ/mol \quad (2)$$

$$Na_2SO_4+4CO \longrightarrow Na_2S+4CO_2+131.4\ kJ/mol \quad (3)$$

大部分硫酸钠按（1）式反应，生成的一部分 $CO_2$ 又与煤反应变成 CO。少量的硫酸钠按（3）式被一氧化碳还原，生成的二氧化碳与煤反应后重新变为一氧化碳；总的结果是使部分还原反应按（2）式进行。当烟道气中含有氧时，一氧化碳和未参加反应的一部分煤烧燃生成二氧化碳；因此从炉中排出的气体含大量的二氧化碳和少量一氧化碳。生产流程如图 11 所示。

其生产过程分为以下工序：

（1）焙烧工序　碳还原法的关键设备是焙烧炉。炉型可分为反射炉、间歇转炉和连续转炉三种。

a. 反射炉又称平炉，结构简单，投资少，建设快，但操作工劳动强度大、劳动环境恶劣，生产效率低。其单台设备生产能力为 1～1.5kt/a，只有一些小厂采用。

b. 间歇式转炉又称短转炉，中国采用的规格为 $\phi$3.0×6.5m，其工艺条件易控制，黑灰（焙烧出的半成品）质量好，产量比较稳定，消耗定额低，单台生产能力 4～5kt/a，当前生产技术比较成熟，适合于一些生产规模较大的工厂采用。

c. 连续式转炉又称长转炉，是生产大型化、连续化

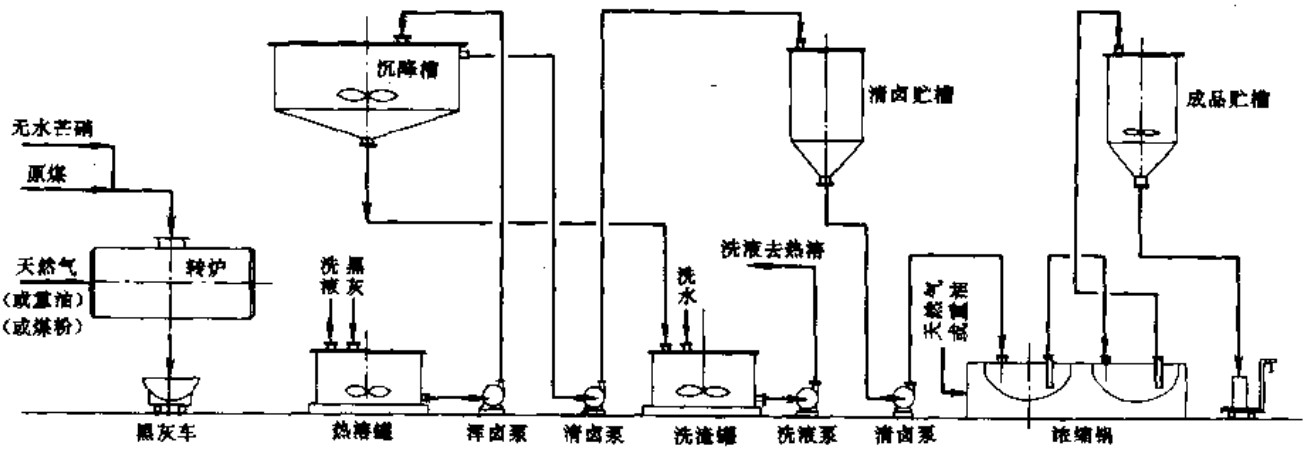



图 11 硫化钠生产流程示意图

和自动化的生产装置，单台设备生产能力可达 10kt/a 或 15kt/a。它的热利用率高，操作工劳动负荷轻，但要求给料一定要定比、定量、均匀、连续，因此工艺条件不易控制，对原料选择性强，黑灰质量不稳定，碱雾烟尘较大，须进一步改进，以充分发挥其优势。

此外在前苏联还有连续操作的竖炉，有的国家采用旋风炉的研究工作也有报道。

(2) 溶浸工序 用煤还原硫酸钠制得的黑灰，含有残煤、灰分及其他杂质，因此需要经过溶浸、过滤、澄清和蒸发才能制得成品。

早期溶浸多采用冷浸法，冷浸周期很长，易发生副反应，硫化钠含量降低，目前已被淘汰。

热溶罐间断溶浸法是将黑灰稍冷熄火后，用辊式破碎机碎成块状送入带搅拌的罐内进行热溶。但由于罐内带有搅拌，溶液较难澄清。

热溶罐连续溶浸法是连续式转炉的配套设备，溶浸连续进行，热利用率很高。但是由于热溶罐紧靠炉头，热溶时散发的水汽极易进入炉内，既产生副反应，又影响炉温，从而影响黑灰质量。此外，若热溶罐中溶液液位较低，落入罐内的黑灰超过常量，将会导致局部溶液瞬间急剧汽化和液体飞溅，并伴随着爆炸声和冲击波，从而产生大量碱雾和噪音，影响环境、污染空气。所以采用连续式转炉生产厂家，现在有的已经改用移地间歇溶浸方法，或用链板运输装置将黑灰移地再进行连续溶浸。

(3) 蒸发工序 溶浸所得的碱液组成与原料的质量和还原反应及浸取的工艺条件有关。一般溶液中含有 28～30%$Na_2S$，1～6%$Na_2CO_3$，0.5～1%$Na_2SO_4$，0.2～1%$Na_2SO_3$，0.5～1%$Na_2S_2O_3$ 及其他杂质，70℃时相对密度为 1.26～1.32。碱液经过滤，或在大型钢质锥底圆柱形贮槽内澄清。贮槽内有间歇加热的蛇管，保持碱液温度不低于 70℃，以避免析出 $Na_2S$ 结晶。澄清液送去蒸发。中国目前有三种蒸发浓缩工艺：

第一种，采用蒸发罐和蒸发大锅分两段进行蒸发。第一段先由蒸发罐蒸到含 $Na_2S$ 40%左右，第二段再用大锅蒸到 60%。

第二种，完全采用大锅蒸发。一般采用三排锅为一组，有的皆为铸铁锅，其容积分 $5m^3$ 和 $3m^3$ 两种，前、中排为 $5m^3$，后排为 $3m^3$；有的前排用铸铁锅，中、后排用钢板方锅；还有的全用钢板方锅。供热也有不同方式，有的用自动给料往复炉排机械炉供热；有的用固定炉排人工给煤炉供热；有的用喷烧煤粉供热。蒸发浓缩过程一般分三个温度区段，110～120℃为第一段；120～150℃为第二段，此段析出可溶性盐类；187～189℃为出成品段。在蒸发操作时要按段温兑卤，以低兑高，尽量减少温差。成品锅每次出料时要只出三分之一，保留三分之二余料，防止铸铁炸裂。

第三种，采用单效外热式强制循环蒸发器，可由 27%$Na_2S$ 溶液一次蒸至 60%成品，真空度 26.8kPa (201mmHg)，沸点 142℃，设备材质用镍。生产能力为 5kt/a 的蒸发罐，其传热面积为 $60m^2$。

(4) 制片与造粒工序 制片一般采用旋转辊式制片机，将制片机转辊下部浸没在硫化钠浓液中，碱液温度保持在 110～120℃，通入辊内的冷却水温度为 39～40℃，硫化钠在辊筒表面凝固，用刀刮下，制片过程中硫化钠损失量为 0.1～0.2%。

将蒸浓后的硫化钠溶液，滴落到金属带上使之冷却时，得到粒状硫化钠。这种造粒过程损失大于 0.2%。

### 5.3.2. 气体还原法

以氢气或一氧化碳、发生炉煤气、甲烷等为还原剂，可使硫酸钠还原生成硫化钠。在催化剂存在及高温下，还原性气体直接与硫酸钠反应制取硫化钠，具有工艺流程短，产品质量好，无三废污染等优点。因而此法受到世界各国的重视，一些发达国家已实现了工业化。但是实施该

法必要的前提是要有廉价的燃料气来源，同时也要注意它易燃易爆不安全的因素以及在高温下耐腐蚀的材质问题，这些都是许多国家没有实现工业化的关键所在。

#### 5.3.3. 硫化钡法[49]

用煤还原重晶石（$BaSO_4$）得到硫化钡，其溶液加入硫酸钠（或碳酸钠），生成硫化钠和沉淀硫酸钡（或沉淀碳酸钡）。化学反应式如下：

$$BaSO_4 + 4C \longrightarrow BaS + 4CO\uparrow$$

$$BaS + Na_2SO_4 \longrightarrow Na_2S + BaSO_4\downarrow$$

或

$$BaS + Na_2CO_3 \longrightarrow Na_2S + BaCO_3\downarrow$$

该法生成的硫化钠溶液浓度为 4%，蒸发浓缩耗能高，每 t 硫酸钡可联产 0.48t 硫化钠（60%$Na_2S$），硫化钠收率为 89%。该法最大的特点是硫化钠溶液中含铁低，可生产低铁硫化钠。

#### 5.3.4. 碱液吸收法[50]

用烧碱溶液吸收硫化氢制取硫化钠，其化学反应式如下：

$$NaOH + H_2S \longrightarrow NaHS + H_2O$$

$$NaHS + NaOH \longrightarrow Na_2S + H_2O$$

总反应为：$2NaOH + H_2S \longrightarrow Na_2S + 2H_2O$

烧碱与硫化氢作用首先生成硫氢化钠，然后硫氢化钠再与烧碱反应生产硫化钠。完成反应的必要条件是烧碱过量。

这种方法可以综合利用各种工业生产中副产的硫化氢气体，如甲烷法制取二硫化碳、石油精制脱硫所副产的硫化氢。也可以用氢气与硫磺反应制取硫化氢。当烧碱中含重金属杂质时，应将硫氢化钠过滤后，再参加反应。生成的硫化钠溶液也须蒸发浓缩至 60%，该法生产流程短，产品质量高。

### 5.4. 规格及分析方法

#### 5.4.1. 规　格

中国工业硫化钠的国家标准 GB 10500—89 对产品质量规定的指标如表 28 所列。

表 28　中国工业硫化钠规格

| 指标项目 | | 甲种 | | | 乙种 |
|---|---|---|---|---|---|
| | | 优等品 | 一等品 | 合格品 | |
| 硫化钠($Na_2S$)含量，% | ≥ | 60.0 | 60.0 | 60.0 | 52.0 |
| 亚硫酸钠($Na_2SO_3$)含量，% | ≤ | 2.0 | | | |
| 硫代硫酸钠($Na_2S_2O_3$)含量，% | ≤ | 2.0 | | | |
| 铁(Fe)含量，% | ≤ | 0.04 | 0.15 | 0.20 | 0.15 |
| 碳酸钠($Na_2CO_3$)含量，% | ≤ | 3.0 | 5.0 | | 4.0 |
| 水不溶物含量，% | ≤ | 0.20 | 0.40 | 0.80 | 0.60 |

新疆维吾尔自治区对天山化工厂生产的低铁级硫化钠制订的地方标准（新 QTHG 1201—89）见表 29。

表 29　新疆低铁级硫化钠产品质量标准

| 指标名称 | | 一等品 | 二等品 | 合格品 |
|---|---|---|---|---|
| 硫化钠($Na_2S$)，% | ≥ | 60.0 | 60.0 | 58.0 |
| 亚硫酸钠($Na_2SO_3$)，% | ≤ | 2.0 | 2.0 | 2.0 |
| 硫代硫酸钠($Na_2S_2O_3$)，% | ≤ | 2.0 | 2.0 | 2.0 |
| 铁(Fe)，% | ≤ | 0.003 | 0.010 | 0.010 |
| 碳酸钠($Na_2CO_3$)，% | ≤ | 1.5 | 3.0 | 3.0 |

#### 5.4.2. 分析方法

硫化钠属还原性物质，一般采用碘量法测定，但因为杂质中的亚硫酸钠和硫代硫酸钠也具有还原性，必须减去它们的干扰因素。

首先在弱酸性溶液中，以碘量法测定总还原物数量。另一份试样先加入碳酸锌悬浮液，将硫离子沉淀，再用碘量法测定杂质还原物总量。二者之差即为硫化钠含量。

去除硫离子后的试样再加入甲醛掩蔽亚硫酸钠，然后用碘量法测定硫代硫酸钠。

杂质还原物总量减去硫代硫酸钠数量即得亚硫酸钠含量。

铁（Fe）含量测定是用过氧化氢将硫化合物氧化成硫酸盐，再用抗坏血酸将试液中的三价铁还原成二价铁，然后用分光光度法测定。

碳酸钠（$Na_2CO_3$）含量测定是用过氧化氢将硫化合物氧化成硫酸盐，再加硫酸使碳酸钠分解放出二氧化碳。以乙醇、丙酮混合液吸收，以氢氧化钠标准溶液滴定。

水不溶物测定采用称量法。

### 5.5. 包装及贮运[51]

熔融硫化钠用厚度 0.5mm 以上的铁桶密封包装，每桶净重 150kg 或 200kg。片状及粒状产品用内衬两层塑料袋的编织袋包装，内袋应热合严密，每袋净重 50kg 或 25kg。包装上应有明显的“有毒品”及“腐蚀性物品”标志。

硫化钠属于无机碱性腐蚀物品，应放置在通风干燥处或遮雨棚下，防止雨淋和受潮。本品潮解性大，且易氧化，因此容器必须密封，不可与酸及腐蚀性物品共贮混运。装卸时要轻拿轻放，防止包装破损。

失火时，可用水、砂扑救。

### 5.6. 毒性与防护[51]

硫化钠对皮肤腐蚀性强，接触硫化钠溶液的手部皮

肤容易发红皲裂，操作时应加注意。当误触皮肤时，立即用水冲洗。当硫化钠溅入眼内时，立即用水连续冲洗15分钟，然后送往医院治疗。有建议常用稀醋酸溶液擦手，再涂以油性软膏。操作时，应穿戴劳动防护用具。

## 5.7. 经济概况

### 5.7.1. 中 国

1993年中国硫化钠生产能力为369.4 kt/a，同年产量为277.5kt。生产工厂有60家左右，主要分布在山西、山东、新疆、内蒙、四川。

硫化钠是中国化学工业出口的主要产品之一，近年来出口情况见表30。

表30 近年中国硫化钠出口情况

| 项 目 | 1990年 | 1991年 | 1992年 | 1993年 |
|---|---|---|---|---|
| 出口量，kt | 55.3 | 52.9 | 85.16 | 71.36 |
| 出口单价，美元/t | 221 | 209 | 220 | 170 |

中国硫化钠主要消费于纸浆、制革、化工、纺织、选矿、医药等行业。市场消费结构见表31。

表31 中国硫化钠消费结构，%[52]

| 消费部门 | 1985年 | 1986年 | 1987年 |
|---|---|---|---|
| 一、化工 | 19.07 | 21.65 | 26.50 |
| 1. 染料及中间体 | 15.14 | 17.62 | 22.24 |
| 2. 农药 | 1.26 | 0.19 | 0.28 |
| 3. 橡胶助剂 | 2.67 | 3.84 | 3.98 |
| 二、轻工 | 56.94 | 53.50 | 52.68 |
| 1. 造纸 | 52.67 | 48.62 | 47.52 |
| 2. 制革 | 4.27 | 4.88 | 5.16 |
| 三、纺织 | 8.3 | 6.93 | 6.75 |
| 四、选矿 | 10.90 | 0.76 | 0.75 |
| 五、医药 | 1.32 | 1.41 | 1.44 |
| 六、其他 | 3.47 | 15.75 | 11.8 |
| 合 计 | 100 | 100 | 100 |

### 5.7.2. 美 国[53]

美国硫化钠生产主要采用碱液吸收法，另外在生产锑盐时也有副产硫化钠。美国硫化钠产品有两种规格，一种是熔融固体，含量为30～34%；另一种为片状，含量为60～62%。

1990年美国硫化钠产量为27.2kt，1991年为25.4kt。消费情况见表32。

表32 1990年美国硫化钠消费情况

| 消费领域 | 消费比例，% |
|---|---|
| 制 革 | 65 |
| 染 料 | 5 |
| 其他化工 | 25 |
| 选 矿 | 2 |
| 其 他 | 3 |
| 合 计 | 100 |

## 5.8. 用 途

硫化钠是生产硫化染料的原料，也是使用硫化染料染色时的媒染剂。在制革工业中用作脱毛剂。在颜料生产中也使用硫化钠。硫化钠还是生产某些染料中间体、二硫化钼、二硫化钨以及硫代硫酸钠和硫氢化钠的重要原料。在某些有色金属矿浮选前，先用$Na_2S$处理形成不溶性的金属硫化物，如铜、铅和铋等，也可以用同样的办法处理工业废水中的重金属。在造纸工业中，硫化钠用作纸浆的蒸煮剂。近年来，在一些新的工业领域中，用途日益扩大，如在太阳能的贮藏和利用方面也有实际应用的报道。

# 6. 硫氢化钠

硫氢化钠[16721-80-5]，NaHS，分子量56.06。由于它的化学性质和硫化钠近似而稍缓和，在某些应用领域两者可以通用，在制革等工业中使用硫氢化钠甚至比硫化钠更有效、更经济。所以美国1938年开始生产硫氢化钠，德国比美国还早几年生产，中国大约在1949年以后才开始生产。

## 6.1. 物理化学性质

硫氢化钠是无色针状晶体，易潮解，易溶于水和醇。它在空气中不稳定，与空气中二氧化碳作用，生成碳酸钠和硫化氢气体，反应式如下：

$$2NaHS+CO_2+H_2O \longrightarrow Na_2CO_3+2H_2S\uparrow$$

与空气中的氧作用生成硫代硫酸钠，反应式如下：

$$2NaHS+2O_2 \longrightarrow Na_2S_2O_3+H_2O$$

硫氢化钠只有在溶液中才比较稳定。水溶液呈强碱性，对人的皮肤有腐蚀性。硫氢化钠溶液加热易分解，放出硫化氢气体。

硫氢化钠在350℃时熔融成黑色液体。纯的硫氢化钠溶于盐酸，呈澄清溶液，同时猛烈放出硫化氢气体。

工业硫氢化钠一般为溶液状态，含NaHS 36%（重量）或44～46%（重量），颜色呈橙色或黄色，味苦。片状硫氢化钠含NaHS 70～72%，表观密度为0.64g/cm³。

硫氢化钠水溶液性质见图12[54]。

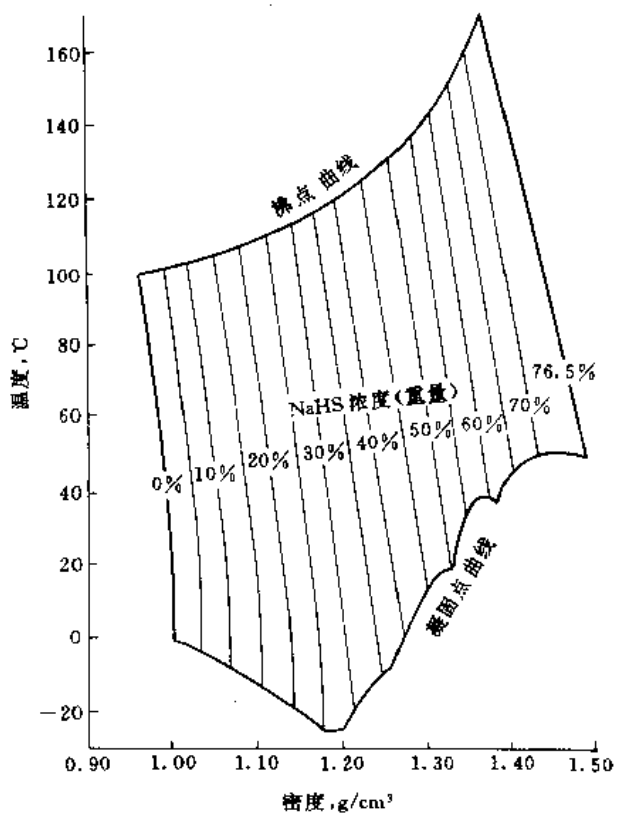



图 12　硫氢化钠溶液的密度、沸点、凝固点曲线

硫氢化钠的某些热力学数据如下[55]：

| | | |
|---|---|---|
| 摩尔溶解热 | | |
| 0℃ | 15.07±0.83 | kJ/mol |
| 20℃ | 18.96±0.13 | kJ/mol |
| 摩尔生成热 | −236.51 | kJ/mol |
| 摩尔水合热 | | |
| ($NaSH+2H_2O=NaSH\cdot 2H_2O$) | 24.8 | J/mol |
| 摩尔稀释热 | | |
| $NaSH+4.47H_2O$ | −3.01 | kJ/mol |
| $NaSH+5.68H_2O$ | −4.186 | kJ/mol |

## 6.2.　生产方法

硫氢化钠一般都是用烧碱溶液或硫化钠溶液吸收含硫化氢的工业气体制得的，其反应式如下：

$$H_2S + NaOH \longrightarrow NaHS + H_2O$$

$$H_2S + Na_2S \longrightarrow 2NaHS$$

含硫化氢气体的吸收在填料塔中进行，吸收溶液自塔顶喷入，被吸收气体中硫化氢浓度的大小并不重要，它只影响到确定吸收塔的尺寸。当吸收溶液进行循环反应时，所得硫氢化钠溶液的最终浓度也与气体中硫化氢浓度没有很大关系。为了安全，吸收过程应在负压下进行。吸收反应是放热反应，故应配备冷却设施，反应温度控制在 80℃以下为宜。制取不同浓度的硫氢化钠溶液须将烧碱或硫化钠配制到相应浓度，具体要求如下：

制 22%NaHS 时用 260～280g/L NaOH 或 22～23% $Na_2S$。

制 36%NaHS 时用 500～550g/L NaOH 或 37～38%$Na_2S$。

含量为 70～73%NaHS 的固体物要用含量 36% NaHS 经过滤后，在不锈钢蒸发器中蒸发浓缩而得。固体 NaHS 极易潮解，应用密封铁桶包装。

## 6.3.　规格及分析方法

中国工业硫氢化钠的国家标准（GB 8178—84）规定指标如下：

| | 固体 | 液体 |
|---|---|---|
| 硫氢化钠(NaHS)，% ≥ | 70.0 | 36.0 |
| 硫化钠($Na_2S$)，% ≤ | | 0.80 |

分析方法是先用双指示剂（茜素黄 GG-百里酚蓝），以盐酸标准溶液滴定，溶液颜色由绿变蓝为第一终点。再加甲醛溶液、酚酞指示剂，继续以盐酸标准溶液滴定，至溶液红色消失，为第二终点。

## 6.4.　包装及贮运[56]

固体物用铁桶包装、铁皮厚度不小于 0.5mm，每桶净重 150kg，桶盖牢固密封。液体硫氢化钠用槽车或铁桶、塑料桶装，铁桶包装每桶净重 200kg。

应置于通风干燥的库房中贮存。运输时应防雨淋和日光曝晒。液体硫氢化钠用槽车运输，铁桶装硫氢化钠应用棚车运输，保持包装完整，勿卧放，勿与酸接触。运输时注意防火、防腐。贮运时应远离食物及与硫化氢有反应的物品。装卸时要轻拿轻放，防止包装破损。遇有包装桶渗漏时，应用水冲洗干净，并补焊严密。

失火时，可用水、砂土和各种灭火器扑救。

## 6.5.　毒性与防护[8,9]

硫氢化钠对皮肤有腐蚀性，操作时应穿戴劳动防护用具。注意事项与硫化钠相同。

## 6.6.　经济概况

1993 年中国硫氢化钠生产能力为 5.61kt，产量为 3.66kt。天津化工厂是最大的生产厂家。近年以来中国硫氢化钠出口情况见表 33。

美国 1992 年初硫氢化钠生产能力为 187kt/a（以 100%NaHS 计），生产者有 12 家公司 15 个厂点。主要生产公司有 Jupite 化学公司、PPG 工业公司、Lion Oil 公司和大湖化学公司。80 年代末至 90 年代初，年产量在 45～50kt（以 100%NaHS 计）之间，1992 年实物产量为 98.9kt[57]。

美国硫氢化钠主要用于纸浆、矿石浮选、化学品和染

表 33 中国硫氢化钠出口情况

| 年 度 | 出口量,t | 出口单价,美元/t |
|---|---|---|
| 1990年 | 1896 | 348 |
| 1991年 | 2005 | 359 |
| 1992年 | 1878 | 351 |
| 1993年 | 3159 | 345 |

料、制革等方面，1985年和1990年市场消费比例见表34[57]。

表 34 美国硫氢化钠市场消费比例,%

| 消费领域 | 1985年 | 1990年 |
|---|---|---|
| 纸 浆 | 28 | 40 |
| 矿石浮选 | 15 | 28 |
| 化学品及染料 | 35 | 15 |
| 制 革 | 18 | 12 |
| 其 他 | 4 | 5 |
| 合 计 | 100 | 100 |

## 6.7. 用 途[58]

硫氢化钠是制造硫化铵和农药中间体乙硫醇的原料。染料工业中用于合成有机中间体和制备硫化染料的助剂。在制革工业中用于生皮脱毛和鞣革。在废水处理中用于沉降重金属离子。在化肥工业中用于脱除活性炭脱硫剂中的单质硫。采矿工业中大量用于铜矿选矿。印染工业中用于酸性染料染色。

## 参考文献


[1] Kaufmann, D. W., "Sodium Chloride", Reinhold Publishing Corporation, New York, 1960.

[2] 岩濑荣一著，郭欲立译，《盐及其化学》，轻工业出版社，北京，1960年。

[3] 田立楠，梁 合编，《盐化工概论》，华中理工大学出版社，武汉，1992年。

[4] Здановский, А. Б. и др., "Справочник экспериментальных данных по растворимости солых систем", Ленинград, том Ⅰ, 1953; том Ⅱ, 1954; том Ⅲ, 1961.

[5] Teeple, J. E., "The Industrial Development of Searles Lake Brines, with Equilibrium Data", 1929.

[6] Бергман, А. Г., Лужная, Н. П., "Физикохимические основы изучения и использования соляных месторождений флоридсульфатного типа", Надательство АНСССР, Москва, 1951.

[7] Silcock, H. L., "Solubilities of Inorganic and Organic Compounds", vol. 1~3, Pergamon Press, Oxford, 1979.

[8] 日本海水学会编，"海水利用ハンドブック", p. 354, 東京, 1974.

[9] 宋彭生，化工学报，40 (1)，104～112 (1989)。

[10] 汪宗鲁编著，《海盐生产理论知识》，轻工业出版社，北京，1959年。

[11] 北京轻工业学院主编，《盐业化学工艺学》，中国财政经济出版社，北京，1962年。

[12] 宋彭生，盐湖研究，(3)，16～22 (1990)。

[13] "Kirk-Othmer", 2nd ed., Suppl. vol., pp. 438～467, 1971.

[14] J.P. 赖利等著，陆贤昆等译，《化学海洋学》，第四卷，155～220页，海洋出版社，北京，1983年。

[15] Hadzeriga, P., *Trans. Soc. Mining Eng. AIME*, **238** (4), 413～419 (1967).

[16] 同 [8], pp. 42～43.

[17] 同 [8], p. 66.

[18] 高仕扬、杨存道、黄师强，盐湖研究，(1)，17～26 (1988)。

[19] 翟宗玺，盐湖研究，(3)，30～32 (1991)。

[20] Roger, L., *Industrial Minerals*, no. 306, 19～33 (Mar. 1993).

[21] 化肥工业大全编辑委员会，《化肥工业大全》，457～460页，化学工业出版社，北京，1988年。

[22] B.A. 克列夫凯等著，化学工业部翻译科译，《氮肥工艺学》，82～89页，化学工业出版社，北京，1958年。

[23] Crozier, R. D., *Industrial Minerals*, no. 262, 51～65 (July, 1989).

[24] "Ullmann", 5th ed., vol. A24, p. 356, 1993.

[25] M.E. 波任著，天津化工研究院译，《无机盐工艺学》，上册，48页，化学工业出版社，北京，1982年。

[26] 天津化工研究院等编，《无机盐工业手册》，下册，285页，化学工业出版社，北京，1981年。

[27] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 21, p. 249, 1983.

[28] 同 [24], p. 357.

[29] 同 [26], 290页。

[30] 化学工业部规划院、轻工业部盐务总局、全国无水硫酸钠、硫化碱情报协作组编，《全国无水硫酸钠、硫化碱调查报告》，37～43页，1988年（内部资料）。

[31] 刘丕训等，无机盐工业，(5)，28，1991。

[32] 许达人等，海盐与化工，(3)，15～17，1986。

[33] 化学工业部天津化工研究院，《全国第三次芒硝生产技术经验交流会材料之二·国外硫酸钠技术动态》，11页，山西运城盐化局印发，1983年（内部资料）。

[34] 同 [30], 14页。

[35] 天津化工研究院编，《化工产品手册·无机化工产品》，第二版，807页，化学工业出版社，北京，1993年。

[36] SRI International, "CEH", 771. 1000B, 1992.

[37] 同 [36], 771.1000E.

[38] 同 [36], 771.1000G.

[39] 同 [36], 771.1000H～I.

[40] 同 [36], 771.1000N.

[41] 同 [36], 771.1000Y.

[42] 同 [36], 771.1001B.

[43] 同 [36]，771.1001D～E.
[44] 同 [35]，804 页。
[45] 同 [30]，108～109 页。
[46] 同 [27]，p. 257.
[47] 同 [26]，391～392 页。
[48] 同 [26]，393～394 页。
[49] 同 [35]，63 页。
[50] 同 [36]，780.1001F～G.
[51] 同 [35]，765 页。
[52] 同 [30]，85 页。
[53] 同 [36]，780.4001F.
[54] 同 [27]，p. 259.
[55] 同 [26]，387 页。
[56] 同 [35]，762 页。
[57] 同 [36]，780.4000M～R.
[58] 同 [35]，761 页。

## 基本参考文献

1. 奥斯特等著，杨公庶等译，《化学工艺学教程》，化学工业出版社，北京，1959 年。
2. M. E. 波任著，天津化工研究院译，《无机盐工艺学》，化学工业出版社，北京，1982 年。
3. 天津化工研究院编，《无机盐工业手册》，上、下册，化学工业出版社，北京，1979 年；1981 年。

nai

## 氖　Neon

见氦系气体。

naihuo cailiao
# 耐火材料　Refractories

钟香崇　冶金工业部洛阳耐火材料研究院
孟贞杰　冶金工业部洛阳耐火材料研究院

**1.　耐火材料分类** …… 121
1.1.　按化学-矿物组成分类 …… 121
1.2.　按化学特性分类 …… 121
1.3.　其他分类方法 …… 121
**2.　耐火制品** …… 121
2.1.　定型耐火制品 …… 121
2.1.1.　硅质耐火制品 …… 121
2.1.2.　硅酸铝质耐火制品 …… 121
2.1.3.　刚玉砖 …… 122
2.1.4.　镁质耐火制品 …… 122
2.1.5.　白云石砖 …… 123
2.1.6.　石灰耐火制品 …… 123
2.1.7.　铬砖 …… 123
2.1.8.　含碳耐火制品 …… 123
2.1.9.　锆英石砖 …… 124
2.1.10.　氧化锆耐火制品 …… 125
2.1.11.　碳化硅砖 …… 125
2.1.12.　隔热（轻质）耐火制品 …… 125
2.1.13.　熔铸砖 …… 126
2.2.　不定形耐火材料 …… 127
2.2.1.　耐火浇注料 …… 127
2.2.2.　耐火可塑料 …… 127
2.2.3.　耐火捣打料 …… 127
2.2.4.　耐火喷补料 …… 128
2.2.5.　耐火投射料 …… 128
2.2.6.　耐火涂料 …… 128
2.2.7.　耐火泥 …… 128
2.3.　特殊耐火材料 …… 128
2.3.1.　纯氧化物耐火制品 …… 128
2.3.2.　非氧化物耐火制品 …… 129
**3.　耐火材料的组成、结构和性能** …… 130
3.1.　化学组成 …… 130
3.2.　矿物组成 …… 130
3.3.　显微结构 …… 130
3.4.　性能 …… 130
3.4.1.　宏观（一般）结构性能 …… 130
3.4.2.　力学性能 …… 131
3.4.3.　热学性能 …… 131
3.4.4.　高温使用性能 …… 131
**4.　耐火原料** …… 132
4.1.　天然耐火原料 …… 132
4.1.1.　硅石 …… 132
4.1.2.　蜡石 …… 132
4.1.3.　耐火粘土 …… 132
4.1.4.　高铝矾土 …… 133
4.1.5.　硬质粘土 …… 133
4.1.6.　硅线石族矿物（硅线石、红柱石和蓝晶石） …… 133
4.1.7.　菱镁石 …… 133
4.1.8.　白云石 …… 133
4.1.9.　铬矿（铬铁矿） …… 134
4.1.10.　锆英石 …… 134
4.1.11.　石墨 …… 134
4.2.　人工耐火原料 …… 134
4.2.1.　工业氧化铝 …… 134
4.2.2.　刚玉 …… 134
4.2.3.　合成莫来石 …… 134
4.2.4.　电熔氧化镁（电熔镁砂） …… 134
4.2.5.　海水镁砂 …… 135
4.2.6.　卤水镁砂 …… 135
4.2.7.　合成镁砂 …… 135
4.2.8.　合成镁白云石 …… 135
4.2.9.　镁铝尖晶石 …… 135
4.2.10.　碳化硅 …… 135
4.2.11.　熔融石英 …… 135
**5.　生产工艺** …… 136
5.1.　定型耐火制品 …… 136
5.1.1.　原料煅烧 …… 136

5.1.2. 原料加工 …… 136
5.1.3. 泥料制备 …… 136
5.1.4. 成型 …… 136
5.1.5. 砖坯干燥 …… 136
5.1.6. 砖坯烧成 …… 137
5.1.7. 砖的后加工和浸渍处理 …… 137
5.2. 轻质耐火制品 …… 137
5.2.1. 轻质砖 …… 137
5.2.2. 轻质浇注料 …… 137
5.3. 耐火纤维及其制品 …… 137
5.3.1. 非晶质耐火纤维及其制品 …… 137
5.3.2. 多晶质耐火纤维及其制品 …… 138
5.4. 氧化物空心球及其制品 …… 138
5.5. 熔铸耐火制品 …… 138
**6. 应用** …… 139
6.1. 钢铁工业 …… 139
6.1.1. 炼铁 …… 139
6.1.2. 炼焦 …… 139
6.1.3. 炼钢 …… 139
6.1.4. 炉外精炼 …… 139
6.1.5. 钢锭浇铸 …… 139
6.1.6. 加热炉 …… 139
6.2. 有色金属工业 …… 139
6.2.1. 铝 …… 139
6.2.2. 铜 …… 139
6.2.3. 铅 …… 140
6.2.4. 锌 …… 140
6.3. 建筑材料工业 …… 140
6.3.1. 水泥 …… 140
6.3.2. 玻璃 …… 140
6.3.3. 陶瓷 …… 140
6.4. 石油、化学等其他工业 …… 140
6.4.1. 石油工业 …… 140
6.4.2. 化肥工业 …… 140
6.4.3. 炭黑工业 …… 140
6.4.4. 燃气工业 …… 141
6.4.5. 其他工业 …… 141
**7. 发展趋势** …… 141
**参考文献** …… 141
**基本参考文献** …… 141

耐火材料是指能在高温环境中满足使用要求的无机非金属材料，它是为高温技术服务的基础材料，与高温工业，尤其是钢铁工业发展有密切的关系。在一定条件下，耐火材料的质量、品种对高温技术发展起着关键作用。例如，碱性空气转炉成功的关键之一是开发了白云石质耐火材料；平炉成功的一个重要因素是由于荷重软化温度较高的硅砖问世；热震稳定性好的镁铬砖的开发，促进了全碱性平炉的发展。现代钢铁冶炼新技术，如大型高炉和高风温热风炉、复合吹炼氧气转炉、高功率和超高功率大型电炉、铁水预处理和炉外精炼、连续铸钢等的发展，都无例外地有赖于优质高效耐火材料的开发。

耐火材料在冶金、建材、化工、电力、机械等工业中广泛应用。其中冶金工业消耗约占耐火材料总量的50～70%。随着钢铁工业和其他工业的进一步发展，迫切要求进一步提高质量，增加新品种。

1949年，随着冶金工业和其他高温工业的发展，耐火材料工业也获得了迅速发展。基本上已建立起一个比较完整、大体能满足钢铁工业和其他高温工业发展需要的耐火材料工业体系[1]。

早在公元前1700年的中青铜器时代，中国即已采用天然耐火原料，如泡砂石和粘土，经过简单加工夯打筑炉。公元前500年春秋末期，中国的炼铁技术有了很大突破，生铁得到了日益广泛的应用。1975年在郑州西北郊古荥阳城外发现了一处汉代炼铁遗址。根据出土遗物判断是西汉中期至东汉时期的（公元前206年至公元25年）。估计炼铁炉有效高度约6m，容积约50m³，产量可达1t/d以上。初步研究表明，炉身采用砂质粘土，炉腹、炉缸和炉底采用含炭耐火粘土[2]。

近代耐火材料大致起源于19世纪上半叶的欧洲。1810年首次出现了用耐火粘土制造粘土砖的工厂；1822年英国以硅石为原料，石灰为结合剂制成硅砖，并在炼钢炉应用。到20世纪上半叶，粘土砖、硅砖等的质量提高，品种增多，还开发了铬质、镁质、镁铬质和高铝质等高级耐火材料。

20世纪50年代以来，耐火材料质量、品种有了新的发展。主要有如下几点。

(1) 优质高效新品种　如直接结合碱性砖、电熔再结合砖、碳结合砖、熔铸砖等以碱性和高铝为主的优质高效耐火制品，以适应冶金、建材等高温技术发展的需要。

(2) 优质不定形耐火材料　90年代初先进工业国家这类材料已占耐火材料总产量的40～50%。

(3) 氧化物和非氧化物特殊耐火材料　满足现代冶金、能源、航空航天、军工、电子等新技术发展的需要。

(4) 新型隔热（轻质耐火材料）　以耐火纤维为主的一系列新型隔热（轻质）耐火材料，适应了节能和窑炉革新改造的需要。

## 1. 耐火材料分类

耐火材料最常用的分类方法是按化学-矿物组成和化学特性不同进行分类。

### 1.1. 按化学-矿物组成分类

主要可分为硅质制品、硅酸铝质制品，镁质和白云石质制品，炭质和碳化硅质制品；锆质制品和碳结合制品等；其他还有各种纯氧化物、碳化物、氮化物等。表 1 列出一些制品的主成分和主要矿物组成[3]。

表 1　耐火材料化学-矿物组成分类

| 分类 | 制品 | 主要化学成分 | 主要矿物组成 |
|---|---|---|---|
| 硅质制品 | 硅砖 | $SiO_2$ | 鳞石英、方石英 |
| | 熔融石英制品 | $SiO_2$ | 石英玻璃 |
| 硅酸铝质制品 | 半硅砖 | $SiO_2$、$Al_2O_3$ | |
| | 粘土砖 | $SiO_2$、$Al_2O_3$ | 莫来石、方石英 |
| | 刚玉砖 | $Al_2O_3$ | |
| | 高铝砖 | $Al_2O_3$、$SiO_2$ | 莫来石、刚玉 |
| 镁质和白云石质制品 | 镁砖 | MgO | 方镁石 |
| | 镁铬砖 | MgO、$Cr_2O_3$ | 方镁石、镁铬尖晶石 |
| | 镁铝砖 | MgO、$Al_2O_3$ | 方镁石、镁铝尖晶石 |
| | 镁白云石砖 | MgO、CaO | 方镁石、氧化钙 |
| | 白云石砖 | CaO、MgO | 氧化钙、方镁石 |
| 炭质和碳化硅质制品 | 炭砖 | C | 无定形碳石墨 |
| | 石墨制品 | C | 石墨、无定形碳 |
| | 碳化硅制品 | SiC | 碳化硅 |
| 锆质制品 | 氧化锆砖 | $ZrO_2$ | 氧化锆、锆英石 |
| | 锆英石砖 | $ZrO_2$、$SiO_2$ | 锆英石、氧化锆 |
| 碳结合制品 | 镁炭砖 | MgO、C | 方镁石、石墨 |
| | 铝炭砖 | $Al_2O_3$、C | 刚玉、石墨 |

### 1.2. 按化学特性分类

可分为酸性、碱性和中性耐火材料。(a) 以二氧化硅为主成分的酸性耐火制品，如硅砖、半硅砖、熔融石英制品等；(b) 以氧化镁、氧化钙为主成分的碱性耐火制品，如镁砖、镁铬砖、镁铝砖、白云石砖等；(c) 以氧化铝、氧化铬、炭素为主成分的中性耐火制品，如氧化铝含量高的高铝砖、刚玉砖、铬砖、炭砖等。

### 1.3. 其他分类方法

除上述两种方法分类外，还可按制品耐火度高低分为普通耐火材料（耐火度 1580～1770℃）、高级耐火材料（耐火度 1770～2000℃）、以及特殊耐火材料（耐火度大于 2000℃）；按制品形状和尺寸分为标型砖、普型砖、异型砖、特异型砖；按施工特点和制造工艺分为定型耐火材料和不定形耐火材料。前者包括烧成砖、不烧砖和熔铸砖等，后者包括浇注料、捣打料、可塑料、喷补料、涂料等。

在耐火材料分类方法中，以化学-矿物组成为基础的分类法最为重要。

## 2. 耐火制品

### 2.1. 定型耐火制品

具有一定外形和尺寸的块状耐火制品。通常按制品形状和尺寸分为：标型耐火砖、普型耐火砖、异型耐火砖和特异型耐火砖。详细说明见中国国家标准 GB 10324—88 耐火制品的分型定义。按制造工艺特点分为：烧成砖、不烧砖和熔铸砖（电熔砖）。

本节主要按耐火制品的化学-矿物组成，简述工业炉常用的耐火制品。

#### 2.1.1. 硅质耐火制品

$SiO_2$ 含量在 93%以上的酸性耐火材料。主要有硅砖、高密度高纯硅砖、含铬硅砖、熔融石英制品以及不烧硅砖等。硅质耐火材料具有较高的荷重软化温度，并在高温下能耐酸性熔渣的侵蚀，但易与碱性熔渣起化学反应而导致制品损毁。

(1) 硅砖　$SiO_2$ 在 93%以上，主要矿相为鳞石英、方石英、少量的残余石英和玻璃相的酸性耐火材料。制造硅砖的主要原料是天然硅石。外加适量的矿化剂以促进砖坯中的石英转化为鳞石英和方石英。硅砖具有良好的抗酸性渣侵蚀的性能，荷重软化开始温度高达 1640～1670℃，在高温条件下长期使用体积较稳定。但由于鳞石英、方石英和残余石英在低温下因晶型转化，使体积变化较大，所以硅砖在 800℃以下的低温使用热震稳定性很差。硅砖的密度，是衡量硅砖质量的重要指标，一般要求不大于 2.38g/cm$^3$。硅砖主要用于炼焦炉的炭化室和燃烧室的隔墙，玻璃熔窑的窑顶、池墙，炼钢平炉的蓄热室、沉渣室，炼铁热风炉上部格子砖，硅酸盐制品烧成窑的拱顶和承重部位等。

(2) 熔融石英制品　以熔融石英为原料制成的再结合制品。熔融石英料经破、粉碎制成颗粒和细粉，加入结合剂，充分搅拌成浆状，采用石膏模或塑料模进行泥浆浇注成型，也可用半干法机械成型或捣固成型，经干燥后在 1050～1100℃烧成。熔融石英制品具有化学稳定性好，抗酸性强，热膨胀系数很小，气孔率低，热震稳定性好等优点。熔融石英制品可用于化学工业的耐酸容器、反应罐内衬，连铸用浸入式水口等。

#### 2.1.2. 硅酸铝质耐火制品

以 $Al_2O_3$ 和 $SiO_2$ 为主要成分的耐火材料。通常按其

$Al_2O_3$ 含量不同，可分为三类：

(a) $Al_2O_3$ 含量15～30%的半硅质制品，如半硅砖、蜡石砖；

(b) $Al_2O_3$ 含量30～48%的粘土制品；

(c) $Al_2O_3$ 含量48～90%的高铝制品，如高铝砖、硅线石砖、莫来石砖等。

生产硅酸铝制品的主要原料有：叶蜡石、硅质粘土、高岭土、耐火粘土、高铝矾土、硅线石族矿、合成莫来石、刚玉等。硅酸铝耐火制品在耐火材料生产中占有很大比重，主要用于冶金工业的高炉、热风炉、蓄热室、加热炉、均热炉、退火炉及浇钢系统等，以及动力锅炉、石灰窑、水泥窑、玻璃窑、陶瓷窑和耐火材料烧成窑等。

(1) 半硅砖 $Al_2O_3$ 含量15～30%的硅酸铝质耐火材料。生产半硅砖所采用的主要原料，有叶蜡石、硅质粘土、高岭土、泡砂石等。其工艺程序与粘土砖相似。半硅砖的窑业物理性能介于普通粘土砖与硅砖之间，在使用过程中，由于其中的残存石英发生不同程度的膨胀现象，所以体积变化较小，有的还略有膨胀；同时由于产生较多的高粘度玻璃相，使砌体砖缝密实，有利于提高砌体的抗渗透性。适用于玻璃熔窑、盛钢桶、加热炉、均热炉、化铁炉内衬，炼钢平炉蓄热室等。

(2) 蜡石砖 以蜡石为原料制成的半硅质耐火材料。由于蜡石煅烧后略有膨胀，在制砖时，一般不必进行预烧成熟料，可直接用来制砖。常用于盛钢桶内衬、流钢系统以及化铁炉内衬等。

(3) 粘土砖 $Al_2O_3$ 含量在30～48%的硅酸铝质耐火材料。通常它是由硬质粘土熟料，加入可塑性粘土制成的。主要矿相是莫来石、方石英与玻璃相。粘土砖生产一般多采用可塑成型或半干法成型。烧成温度在1300～1400℃之间。粘土砖是高炉、热风炉、浇钢系统和盛钢桶、加热炉、动力锅炉、石灰窑、回转窑、玻璃窑、陶瓷窑和耐火材料烧成窑中常用的一种耐火材料。

(4) 高铝砖 $Al_2O_3$ 大于48%，主晶相为莫来石、刚玉。并有玻璃相和少量方石英的硅酸铝质耐火制品。高铝砖生产是以天然产高铝矾土、硅线石族矿物（硅线石、红柱石、蓝晶石）以及刚玉砂或工业氧化铝等为主要原料，加入适量的粘结剂而制成。采用天然高铝矾土为主要原料时，事先要经过充分煅烧成熟料后，分级使用。生产高铝砖时高铝矾土熟料配比一般在85%以上。除加少量结合粘土外，还适当加入胶结剂，并控制泥料的颗粒组成，混匀后采用高压成型，干燥后按不同级别在高温下烧成。高铝砖具有较高的耐火度、抗渣侵蚀以及高温结构强度，可广泛用于炼钢平炉水套、电炉炉顶、炼铁高炉炉衬、热风炉格子砖、蓄热室内衬、盛钢桶内衬、回转窑烧成带、隧道窑窑顶与窑墙等部位。

(5) 硅线石砖 由硅线石族矿物制成的耐火砖。硅线石族矿物包含硅线石、红柱石、蓝晶石。它们是同质异象矿物，分子式是 $Al_2O_3 \cdot SiO_2$，理论组成是 $Al_2O_3$ 62.9%、$SiO_2$ 37.1%。高温煅烧后均转变为莫来石和游离二氧化硅。硅线石砖的生产工艺一般为：将硅线石族精矿生料或熟料粉碎成颗粒及细粉，加入适量可塑性粘土及少量纸浆废液，混炼、成型、干燥、1500℃左右烧成。由于硅线石砖中形成良好的莫来石晶体网络，方石英均匀分布其中，因此其理化性能比一般高铝砖要好。主要用于玻璃窑、高炉炉衬、炉喉以及陶瓷工业窑具、窑炉的燃烧室、炉门、炉墙等。

(6) 莫来石砖 以莫来石（$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$）为主晶相的高铝质耐火材料。一般 $Al_2O_3$ 含量在65～75%，矿相组成除莫来石外，$Al_2O_3$ 含量较高的还有少量刚玉；$Al_2O_3$ 含量较低的还有少量方石英和玻璃相。莫来石砖生产有烧结法和熔铸法两种。烧结法是以较纯的合成莫来石为原料，按传统生产工艺，在高温烧成即可制得莫来石砖。熔铸法是将按莫来石成分配料，经电弧炉熔化后，浇注、退火、和后加工等工序，即制成熔铸莫来石砖。通常莫来石砖的耐火度大于1790℃，荷重软化开始点1600～1700℃，高温蠕变率1550℃×50h一般仅为0.08～0.26%（大大低于刚玉砖）。其特点是热震稳定性好及低蠕变。莫来石砖主要应用在高风温热风炉球顶及上部格子砖，高炉炉底，滑动水口，石油裂解系统，铁水预处理用鱼雷车内衬，玻璃池窑的上部结构、蓄热室墙及玻璃料道，陶瓷用的窑具等（棚架、棚板、匣体）。

### 2.1.3. 刚玉砖

以 $Al_2O_3$ 为主要成分（含 $Al_2O_3$ 90%以上），刚玉为主晶相的耐火制品。刚玉砖因其所用原料生产方法不同而有烧结刚玉砖和熔铸刚玉砖两种。制造烧结刚玉砖的原料是由工业氧化铝经烧结或电熔制成，相应称烧结刚玉或电熔刚玉。原料经破、粉碎、配料、混炼、成型后在1700℃以上的高温下烧成，也可用磷酸等结合剂制成不烧砖。熔铸砖的生产参见2.1.13. 熔铸砖。刚玉砖有很高的常温耐压强度（可达340MPa），高的荷重软化开始温度（可大于1700℃），很好的化学稳定性，对于酸或碱性渣、金属以及玻璃液等均有较强的抵抗能力。刚玉砖主要用于炼铁高炉和高炉热风炉、炼钢炉外精炼炉、滑动水口、玻璃熔窑以及石油化工工业炉等。

### 2.1.4. 镁质耐火制品

以烧结镁砂或电熔镁砂为主要原料，主成分为MgO、主晶相为方镁石的碱性耐火材料。镁质耐火材料主要用于炼钢转炉、电炉、平炉、混铁炉、炉外精炼炉、有色金属冶炼炉等内衬，大型水泥回转窑烧成带，大型玻璃熔窑蓄热室、某些煅烧窑高温带等重要部位。

(1) 镁砖 MgO含量90%以上，以方镁石为主晶相的碱性耐火制品。一般可分为烧成镁砖和不烧镁砖两大

类。纯度和烧成温度高的镁砖，由于方镁石晶粒直接接触，其间无硅酸盐包裹，称为直接结合镁砖；用电熔镁砂为原料制成的砖称电熔再结合镁砖。烧成镁砖是经破碎、配料、混炼、成型和烧成等工序制成。不烧镁砖是在镁砂中添加适当化学结合剂，经混炼、成型、干燥制成。镁砖有较高的耐火度，很好的抵抗碱性熔渣侵蚀性，荷重软化开始温度高等优良性能，但热震稳定性较差，850→20℃水冷试验，一般烧成镁砖仅为1～2次，高纯制品也仅4次左右。镁砖主要用于炼钢碱性平炉、电炉炉底和炉墙、氧气转炉的永久衬，混铁炉、有色冶炼炉、高温隧道窑、煅烧镁砂和水泥回转窑内衬，玻璃窑蓄热室格子砖以及轧钢均热炉和加热炉的炉底和炉墙等。

(2) 镁铝砖　以方镁石为主晶相，镁铝尖晶石为主要结合相的碱性耐火制品。镁铝砖是为了改善镁砖的热震稳定性，在镁砖配料中加入少量$Al_2O_3$而形成镁铝尖晶石，其MgO含量一般为85%左右，$Al_2O_3$含量为5～10%。镁铝砖的生产工艺基本与烧成镁砖相同，通常是按一定比例将工业氧化铝或特级高铝矾土熟料与镁砂共同细磨，以细粉形式加入，也有采用事先合成镁铝尖晶石加入的。烧成温度一般要比镁砖高30～50℃，高纯镁铝砖的烧成温度需达1750～1800℃。镁铝砖的荷重软化开始温度一般为1580～1620℃，高纯制品($MgO+Al_2O_3$含量在97.5%以上)可达1750℃以上，850→20℃水冷的热震稳定性一般在25次以上，高纯制品可达50次以上。镁铝砖主要应用于碱性平炉炉顶，也可用于炼钢电炉炉顶、高温隧道窑、大型水泥回转窑等。

(3) 镁铬砖　以MgO和$Cr_2O_3$为主要成分、方镁石和镁铬尖晶石为主晶相的耐火制品。通常含MgO55～80%，$Cr_2O_3$8～20%，主要品种有：普通烧成镁铬砖、直接结合镁铬砖、合成镁铬砖、电熔再结合镁铬砖、熔铸镁铬砖和不烧镁铬砖。镁铬砖抗碱性渣侵蚀性强，对酸性渣也有一定的适应性，热震稳定性良好。生产工艺与镁砖相似。主要用于炼钢平炉、电炉炉顶，炼钢炉外精炼炉，各种有色冶炼炉、水泥回转窑烧成带和玻璃窑的蓄热室等。铜、镍闪速熔炼炉的易侵蚀部位往往采用熔铸镁铬砖。

(4) 镁白云石砖　通常含MgO50～80%、CaO40～10%，以MgO和CaO为主要成分的碱性耐火制品。有焦油结合镁白云石砖、轻烧油浸镁白云石砖和烧成油浸镁白云石砖等品种。其原料可用天然的富镁白云石煅烧的熟料，也有用合成方法制出富镁白云石熟料，配料时可全部采用这种熟料，也可细粉部分采用镁砂，其生产工艺与2.1.5. 白云石砖相同。镁白云石砖主要用于氧气转炉炉衬，也可用于炼钢电炉、盛钢桶、水泥回转窑、化铁炉以及某些炉外精炼炉的内衬。

### 2.1.5. 白云石砖

以煅烧过的白云石砂为主要原料制成的碱性耐火制品。通常含CaO40%以上，MgO30%以上。主要有焦油结合白云石砖、轻烧油浸白云石砖和烧成油浸白云石砖等品种。

生产焦油结合白云石砖，先将白云石砂预热和烘烤，配料时加入脱水的焦油或沥青7～10%，在130～190℃的温度下搅拌、机压或振动成型制成。如将制得的砖经过250～400℃低温加热处理，或1000～1200℃中温处理，处理后的制品再经真空-加压油浸，则可制得轻烧油浸白云石砖。烧成油浸白云石砖的生产工艺与上述工艺的区别在于临界颗粒较小，一般采用5mm或3mm，结合剂采用石蜡或无规聚丙烯，砖坯需经1600℃或更高温度的煅烧，制品亦要经真空-加压浸渍。

白云石砖对碱性炉渣的耐侵蚀性强，但在空气中易水化，不宜长期存放。主要用于氧气转炉炉衬，也可用作炼钢电炉、盛钢桶、水泥回转窑、化铁炉以及某些炉外精炼炉的内衬。

### 2.1.6. 石灰耐火制品

以CaO为主要成分(CaO含量为96～99%)的耐火材料。用烧结石灰或电熔石灰为原料，配入少量脱水有机物(如石蜡、沥青等)，经混合、成型，在1600～1700℃烧成制品。料中有时添加少许铁或钛氧化物，或在烧成中采用$CO_2$气氛，使其生成$CaCO_3$保护薄膜，或将制品浸以沥青，以提高其抗水化性。这种制品具有高的耐火度和良好的抗碱性渣的能力，能吸附钢液中的$Al_2O_3$夹杂物起洁净钢的作用。但极易水化，给生产、贮存和使用均带来很大的困难，因此迄今工业性生产和使用还很少。有在连铸中间包中做过滤器和熔融磷酸盐矿的回转窑内衬，用这种材料制成的坩埚则用于冶炼有色金属、高纯度铂、铀等。

### 2.1.7. 铬　砖

由铬矿制成的$Cr_2O_3$含量大于30%的耐火制品。为了改进砖的高温性能，一般要在料中加入10%以上的镁砂。铬砖属中性砖，高温下与酸性和碱性耐火材料的作用都很弱。主要用于高温下酸性或碱性耐火材料的隔离层，也有用于有色冶炼炉的炉衬。但不宜用于直接与铁水接触而气氛又变化频繁的地方。

### 2.1.8. 含碳耐火制品

以耐火氧化物和碳素为主要成分的耐火材料。可分为陶瓷结合、碳填充型和碳结合型两大类，以后者为主要发展方向。

陶瓷结合、碳填充型制品，是经过高温烧成形成陶瓷结合的砖体，在真空下进行浸渍，使碳素填充在颗粒之间或气孔之内。这类制品有烧成油浸镁砖、镁白云石砖和高铝砖等。碳结合型制品是以耐火氧化物为基本组成，加入

适量碳素材料（石墨、炭黑等），用酚醛树脂、沥青等碳素结合剂，混合成型后经低温热处理或中高温煅烧，即可制得。结合碳在耐火材料颗粒周围形成薄膜，构成碳网络，将颗粒结合起来，石墨和陶瓷细粉填充在颗粒之间。这种类型制品有镁炭砖、镁白云石炭砖、铝镁炭砖、不烧铝炭砖、$Al_2O_3$-SiC-C砖等。

含碳耐火材料有优良的抗渣性和热震稳定性，近年来发展很快，尤其是碳结合型制品，在钢铁冶炼许多重要部位已广泛应用，其最大弱点是碳素易被氧化。在配料中加入Al粉、Si粉、Mg粉及碳化硅等，可以改善抗氧化性。

(1) 镁炭砖 以MgO和C为主要成分的耐火制品。通常MgO含量为65～85%，C含量为10～25%。

采用的主要原料有：镁砂和炭素原料。要求镁砂的纯度高，烧结良好，生产优质砖有时加入部分电熔镁砂；炭素原料主要采用鳞片状石墨，固定碳含量一般要求大于92%，优质制品要求大于95%，加入量一般在10～20%之间；结合剂有煤沥青、石油沥青、碳素树脂、多元醇、酚醛树脂和合成树脂等。一般多用酚醛树脂，加入量为5%左右；为抑止砖中C的氧化，常添加铝、硅、镁等金属细粉或BN等添加物，加入量不超过5%。其生产工艺和一般耐火砖基本相似，但不要煅烧，只需经200～250℃热处理，有时还可更高些，时间不少于24h。

镁炭砖具有优良的抗渣侵蚀性，抗熔渣渗透性，热震稳定性和导热性良好。主要用于炼钢氧气转炉的炉衬、出钢口，底部供气元件，高功率、超高功率电炉炉墙热点部位以及炉外精炼炉内衬，盛钢桶渣线部位等。

(2) 镁白云石炭砖 （镁钙炭砖）以MgO、CaO和C为主成分的碱性耐火制品。通常含MgO60～70%、CaO10～20%、C约15%。生产特点如下。

a. 使用合成镁白云石砂、电熔镁砂和优质鳞片状石墨为原料。其中合成镁白云石砂具有均匀的组成和显微结构，以及较好的抗水化和抗渣性能。

b. 为防止游离CaO水化，务必使用无水结合剂。与镁炭砖相似，生产时先按特定成分需要配料，混炼、成型，最后经200～300℃埋炭低温热处理。有时还需经真空-加压焦油浸渍处理。要求生产、包装、运输时，切忌与水接触，制品有时要进行涂膜、密封等特殊防水处理工序。镁白云石炭砖具有优良的抗渣性和热震稳定性，预计今后在炼钢转炉、电炉、炉外精炼炉、盛钢桶等方面将有较好的应用前景。

(3) 铝炭砖 以$Al_2O_3$和C为主要成分的耐火制品。铝炭砖通常在苛刻条件下使用，因此要求选用纯度较高的优质原料，如刚玉、莫来石、石墨和炭黑等，有时需加入一些特殊添加剂。为使物料均匀分布，原料中部分较细的细粉料需与其他添加的粉料预混均匀，再倒入大组分料中进行混合。常采用机压或等静压成型。砖坯干燥后可直接进行热处理制成不烧砖，或在埋炭保护条件下烧成制得烧成砖。经热处理或烧成后的制品，有时尚需经油浸处理和磨、削、钻等外形加工。铝炭砖耐火度高，化学稳定性良好，耐侵蚀。主要用作滑动水口滑板、连铸中间包整体塞棒、浸入式水口、长水口，也可用作铁水预处理用包衬和盛钢桶衬等。

(4) 铝镁炭砖 以$Al_2O_3$、MgO和C为主要成分的含碳耐火制品。一般含$Al_2O_3$60～69%，MgO7～14%，C5～12%。其显微结构颗粒部分为刚玉和莫来石，颗粒周边有尖晶石，基质主要为镁铝尖晶石，鳞片石墨均匀地分布在基质里。它有较好的抗渣侵蚀性和热震稳定性，有微量的重烧膨胀。制砖采用$Al_2O_3$>85%的烧结矾土为原料，加入MgO>96%的镁砂细粉（也有加入预合成的镁铝尖晶石）和C>90%的鳞片状石墨。为提高其抗氧化性，有时在配料中加入少量Si粉、Al粉、SiC粉或硅铁粉等添加剂，以树脂为结合剂，高压成型，经200～300℃热处理后即可使用。主要用于大型转炉和超高功率电炉盛钢桶衬和炉外精炼炉衬等。

(5) $Al_2O_3$-SiC-C砖 以$Al_2O_3$、SiC和C为主要成分的耐火制品。通常含$Al_2O_3$60～80%，SiC5～18%，C5～15%。它具有优良的抗渣侵蚀性，特别是抗$Na_2CO_3$和CaO-$CaF_2$的侵蚀，优良的热震稳定性和良好的抗机械冲刷和耐磨性。制砖时$Al_2O_3$原料采用电熔刚玉、烧结刚玉或矾土熟料，SiC以细粉形式加入，碳素原料主要采用纯度高的鳞片状石墨，以树脂为结合剂。为提高制品的抗氧化性，在配料中要适当加入粉状Si、Al、$B_4C$或硼硅酸盐玻璃等添加剂，制品成型后，经200～300℃热处理后即可使用。主要用于铁水预处理用的鱼雷车和敞口铁水包的内衬。

(6) 炭砖 以无烟煤、焦炭或少量石墨为原料，加入适量沥青、焦油或酚醛树脂为结合剂，制成主成分为碳素的中性耐火制品。炭砖按用途可分为高炉炭砖、电炉炭砖和铝电解槽炭块等。炭砖的生产工艺与其他耐火砖大体相近，但为了防止碳在高温下氧化，原料的焙烧和制品的烧成，都必须在还原气氛下进行。此外，出窑后的炭砖，有时根据砖型需要，还需进行切、铣、刨、车、磨等机加工。炭砖荷重软化温度很高，高温体积稳定，热膨胀率很小、热导率很高、热震稳定性好，抗侵蚀性好，但抗氧化性很差。炭砖除用于砌筑高炉炉底和炉缸，铝电解槽外，还用于电镀工业的酸洗槽、电镀槽，化学工业的反应槽、贮槽等。

### 2.1.9. 锆英石砖

以锆英石$ZrO_2 \cdot SiO_2$为主要成分，含$ZrO_2$65%左右的耐火制品。用烧结法制造锆英石砖时，先以经选矿富集的锆英石精矿为原料加少量添加剂，混合、压块、煅烧成团块。团块再破，粉碎成所需的颗粒和细粉，加入少量

可塑粘土或其他有机结合剂，混合、成型、烧成。锆英石砖热膨胀率小，热震稳定性好，有良好的化学稳定性、耐磨性和耐碱性渣侵蚀性。主要用于盛钢桶内衬、连续铸钢用定径水口，以及玻璃熔窑池壁内衬等。

### 2.1.10. 氧化锆耐火制品

由高纯 $ZrO_2$ 为主要原料，制得的以 $ZrO_2$ 为主成分的耐火制品。主要有稳定化氧化锆制品和部分稳定化氧化锆制品。

氧化锆耐火制品的耐火度很高，化学稳定性好，抗侵蚀性强，并且在高温作用下能导电和具有传递氧离子的特性，被广泛用作高级耐火材料和功能陶瓷材料。可用作熔炼铂、铑、钯、铱、钌等高熔点贵金属的坩埚，高温发热元件（温度可达 2100～2200℃），烟气和钢液的测氧探头以及磁流体发电机材料等。

（1）稳定化氧化锆制品　以稳定了的 $ZrO_2$ 为主要成分的制品。$ZrO_2$ 有多晶转化现象，在 1000℃左右，由单斜晶型（密度为 5.56g/cm³）转化为四方晶型（密度为 6.10g/cm³），伴随着晶型转化约有 9%的体积变化，这种转化迅速，而且是可逆的，从而导致制品开裂。为了获得稳定的 $ZrO_2$，可以加入少量 CaO、MgO、$Y_2O_3$、$CeO_2$ 等作为稳定剂。一般用含量大于 96%的 $ZrO_2$ 作原料，与稳定剂一起磨细，加入少量结合剂后压成团块，在1600～1800℃下煅烧，即可形成从室温直到 2000℃以上都稳定的立方晶型 $ZrO_2$ 固溶体。把稳定了的 $ZrO_2$ 块料粉碎成各种粒度的粉料，即可用它来制造各种稳定化氧化锆制品。坯体可用泥浆浇注法，也可用模压法成型，在 1800℃左右烧成。这种制品化学稳定性好，与钢液不浸润，熔点高，高温结构强度大，荷重软化温度可达 2000℃。导热率小，热膨胀系数较高，但热震稳定性差（1000℃水冷，2～5 次）。

（2）部分稳定化氧化锆制品　含部分稳定了的 $ZrO_2$ 的氧化锆制品。由于稳定化氧化锆制品的热震稳定性差，为提高其热震稳定性，在工艺上可采取部分稳定的办法。就是用不足量的稳定剂，使氧化锆在高温处理时，只有一部分（如 70～90%）生成稳定的立方固溶体，剩下部分仍保持有晶型转变的四方晶型；或者在稳定的氧化锆配料中，加入 10～30%的未稳定的氧化锆。采用以上工艺可降低制品的热膨胀系数，提高其热震稳定性（1000℃，水冷）至 15～40 次。但制品的强度和致密度有所下降。

### 2.1.11. 碳化硅砖

以 SiC 为主要原料制成的耐火制品。通常含 SiC 72～99%，品种有粘土结合、$Si_3N_4$ 结合、Sialon 结合、β-SiC 结合、$Si_2ON_2$ 结合和重结晶等碳化硅砖。

制造碳化硅砖一般选用黑色碳化硅，其 SiC 含量 96%以上，生产工艺随品种不同而有异。粘土结合砖在料中加入少量软质粘土和纸浆废液，经混炼、成型、干燥后在 1400℃左右的温度下烧成；$Si_3N_4$ 结合砖和 Sialon 结合砖是在料中分别加入 Si 粉和 Si 粉与 $Al_2O_3$ 细粉，砖坯在电炉中通纯 $N_2$ 反应烧结；β-SiC 结合砖是将 SiC 与 Si 粉和 C 粉混合，砖坯在还原气氛下烧成；$Si_2ON_2$ 结合砖，Si 粉加入量少于 $Si_3N_4$ 结合砖，砖坯在富 $N_2$ 气氛下（要求有一定的 $O_2$ 分压）烧成；重结晶砖则是在与空气隔绝的 2300～2500℃的高温电炉中烧成。

碳化硅砖导热率高，有良好的耐磨性、热震稳定性、耐侵蚀性。$Si_3N_4$ 结合和 Sialon 结合碳化硅砖主要用于大中型高炉炉身下部、炉腰和炉腹以及风口套，前者还可用于铝电解槽内衬，熔融铝导管和陶瓷窑具等；β-SiC 结合碳化硅砖可用作高炉炉身下部和焚烧炉内衬；粘土结合碳化硅砖用作窑具，如棚板、支架和匣钵等以及马弗炉罩、水泥回转窑熟料冷却器、回收废热的换热器、铝精炼炉炉衬、锌蒸馏罐衬等；重结晶碳化硅砖主要用于高技术陶瓷用的窑具。

### 2.1.12. 隔热（轻质）耐火制品

显气孔率高（40～85%）、堆密度小于 1.3g/cm³，导热系数较低的耐火材料。轻质耐火材料品种有粘土质、高铝质、硅藻土质、硅质、堇青石质等轻质砖。以及空心球和耐火纤维制品等。其生产工艺与轻质耐火制品，耐火纤维及其制品和 5.4. 氧化物空心球及其制品的生产工艺相同。由于轻质耐火材料隔热保温性能好，用于砌筑各种工业炉窑或热工设备，可以降低热耗，提高热效率。但是它强度较低，不耐冲刷和侵蚀，不宜用于承重结构与接触熔液的部位。

（1）泡沫氧化铝砖　又称泡沫刚玉砖。含 $Al_2O_3$ 90%以上，主要由刚玉组成的轻质耐火制品。以经预烧的工业氧化铝（α-$Al_2O_3$），加入适量的结合剂，混匀后加入气体发泡剂，震动成型，干燥后在 1300～1350℃的中温窑炉内烧成。也可利用电熔刚玉砂加入多聚苯乙烯泡沫球等烧失物，与有机粘结剂，混匀、成型、干燥后，以 1600℃以上高温烧成。泡沫氧化铝砖，具有良好的高温结构性能，可用于 1600～1800℃的工业窑炉隔热层，亦可直接用于热工设备的内衬。由于多孔结构，不宜用于直接接触熔渣部位。

（2）硅藻土砖　以多孔状硅藻土制成的隔热制品。生产时采用天然产多孔硅藻土为主要原料，加入少量的结合粘土和可燃物，经混炼、湿润、成型、干燥和烧成工序制成不同形状的砖块或管壳。硅藻土砖用作工业窑炉和其他热工设备以及热力管道的隔热保温材料，一般承受热面温度约在 1000℃左右。

（3）蛭石砖　以膨胀蛭石制成的隔热制品。天然产蛭石经过 800℃温度处理，原矿结晶水被排出后，呈现 10～30 倍的膨胀，堆密度仅为 0.1～0.3g/cm³。制砖时将

表2 常用耐火纤维材料性能

| | 非晶质耐火纤维 | | | | 多晶质耐火纤维 | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 普通硅酸铝纤维 | 高纯硅酸铝纤维 | 高铝纤维 | 含铬硅酸铝纤维 | 95%氧化铝纤维 | 80%氧化铝纤维 | 72%莫来石纤维 | 氧化锆纤维 |
| $Al_2O_3$,% | 49.1 | 47.3 | 60.2 | 41.2 | 95 | 80 | 72 | $(ZrO_2+CaO)>99$ |
| $SiO_2$,% | 47.9 | 52.3 | 38.7 | 56.6 | 5 | 20 | 28 | |
| $Cr_2O_3$,% | | | | 2.1 | | | | |
| 密度,g/cm³ | 2.70 | 2.60 | 3.10 | 2.65 | 3.5 | 3.4 | 3.0 | |
| 纤维直径,μm | 2.8 | 2.8 | 2.9 | 2.6 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 |
| 纤维长度,mm | <250 | <250 | 平均75 | 约150 | 平均50 | 平均50 | 平均50 | 平均40 |
| 最高长期使用温度,℃ | 1000 | 1100 | 1200 | 1200 | 1400 | 1400 | 1400 | 1600 |

不同级配的颗粒加入适量的结合剂(高铝水泥、耐火粘土泥浆或水玻璃、有机胶凝物等),经混炼、低压成型,烘干后低温烘烤而成。蛭石砖属于薄壁空心结构制品,强度较低,熔点也低,其耐火度和高温性能均低于其他轻质耐火材料,不宜在有承重情况下使用,其使用范围在800～900℃以下。经煅烧膨胀后的蛭石除用作制砖外,还可直接用作工业窑炉的隔热填料。

(4) 耐火纤维及其制品 按微观结构和生产工艺,耐火纤维可分为非晶质耐火纤维和多晶质耐火纤维。各种耐火纤维的性能见表2。

非晶质耐火纤维是用熔融后喷吹或甩丝的方法制得$Al_2O_3$含量45～60%的耐火纤维材料。主要品种有:

a. 用高岭土或耐火粘土制成的普通硅酸铝纤维。

b. 用工业纯氧化铝和二氧化硅作原料制成的高纯硅酸铝纤维。

c. 加入少量氧化铬的含铬硅酸铝纤维。

d. $Al_2O_3$含量60%左右的高铝纤维。

多晶质耐火纤维是用胶体法或先驱体法制得的晶粒尺寸几十nm的耐火纤维材料。主要有:

a. $Al_2O_3$含量在70%左右的莫来石纤维。

b. $Al_2O_3$80%、95%左右的氧化铝纤维。

c. 氧化锆纤维等。

按使用和加工方法不同,耐火纤维制品主要有:

a. 原棉 用熔融法或胶体法生产的耐火纤维。其性能:渣球率<5%,堆密度0.1g/cm³,400℃时的热导率为0.12W/(m·K)。

b. 毯和毡 不加或加微量粘结剂,以干法制毯的积层状耐火纤维制品称为毯,其中经过针刺的称针刺毯。采用湿法加工工艺,加少量有机结合剂制成的积层状耐火纤维制品称为毡。

c. 纸 通常加入少量有机纤维和结合剂,分散到水中的耐火纤维内,用类似造纸方法制造纤维纸。

d. 真空成型制品 将耐火纤维在水中分散后加入结合剂,在真空吸滤下制成板状或其他异型制品。

e. 混合纤维制品 用非晶质和多晶质耐火纤维按一定比例混合,非晶质纤维常用高铝纤维,并使其填充在多晶质纤维形成的网络骨架内制成的。耐火纤维及其制品生产工艺见5.3.。

耐火纤维制品可用作:窑炉内衬材料,高温气冷原子反应堆内衬材料,高温密封材料,高温充填或衬垫材料,高温过滤材料,化工催化剂载体等。用它作间歇式工业炉内衬,一般可节能20～30%,并可显著提高生产效率。当气流速度高,接触熔融金属、炉渣、炉料或炉尘严重摩擦等场合,不宜使用耐火纤维制品。

(5) 氧化物空心球及其制品 指用高纯耐火原料,经电弧炉熔融、高压空气喷吹后制成的薄壁状空心球轻质耐火制品,又分为氧化铝空心球砖和氧化锆空心球砖。空心球砖显气孔率低,导热系数小,热震稳定性能好,高温结构强度大,可直接砌筑在与火焰接触的高温窑炉内衬,并用于制造高温炉管、托盘、保护罩等。其主要性能见表3。

表3 氧化物空心球及其制品的性能

| 项 目 | 氧化铝空心球砖 | 氧化锆空心球砖 |
|---|---|---|
| 组分,% | $Al_2O_3>99$ | $ZrO_2+CaO>99$ |
| 显气孔率,% | 55～65 | 55～60 |
| 堆密度,g/cm³ | 1.35～1.70 | 2.5～3.0 |
| 常温耐压强度,MPa | ～10 | >5 |
| 荷重软化温度,℃ | >1700 | >1700 |
| 重烧收缩,% (1600℃×3h) | ±0.3 | |

### 2.1.13. 熔铸砖

用熔融法将配合料高温熔化后浇注成一定形状的耐火制品。又称电熔砖。熔铸砖种类很多,主要如下。

a. 熔铸莫来石砖(含$SiO_2$25%左右,$Al_2O_3$65～

75%、矿物组成中莫来石 60～70%、刚玉 10～15%、玻璃相 20～25%)。

b. 熔铸锆莫来石砖（含 $ZrO_2$6～9%、$Al_2O_3$60～70%，矿物组成中莫来石 70～75%、斜锆石 5～6%、刚玉 3～7%、玻璃相 11～15%)。

c. 熔铸锆刚玉砖（含 $ZrO_2$30～50%、$Al_2O_3$40～50%、$SiO_2$10～17%，矿物组成中主要为刚玉、斜锆石共晶体，少量斜锆石、刚玉及玻璃相)。

d. 熔铸铬刚玉砖、熔铸 $\alpha$-$Al_2O_3$ 砖、熔铸 $\beta$-$Al_2O_3$ 砖、熔铸 $\alpha$-$\beta$-$Al_2O_3$ 砖和熔铸铬镁砖等。

熔铸砖的生产工艺见 5.5. 熔铸耐火制品生产工艺。熔铸砖与烧结耐火制品比较，其晶粒较大，结构致密，气孔率低，常温和高温强度高，导热性能好，耐侵蚀性和耐磨性强。熔铸砖主要用于砌筑玻璃窑和有色金属冶炼炉。

## 2.2. 不定形耐火材料

由具有一定粒度级配的耐火集料（骨料和粉料)。结合剂和外加剂组成的，呈干状态、或半干状态、或可塑状态、或泥浆状态的耐火混合料。使用时根据混合料状态不同，用不同成型机具，可制成预制块，也可在现场直接构筑成整体内衬，经养护、烘烤后即可投入使用。这类材料中国过去称为散状耐火材料，现统称为不定形耐火材料。在西欧和北美多称为整体耐火材料。在东欧和独联体称为耐火混凝土。而在日本则称为不定形耐火材料。

耐火集料分为骨料和粉料。粒度＞0.088mm 称为骨料，＜0.088mm 称为粉料，其中 0.088mm～1μm 称为细粉，＜1μm 称为超细粉。耐火集料按密度和堆密度可分为轻质集料和重质集料。轻质集料用作于隔热不定形耐火材料，重质集料用作于致密不定形耐火材料。

不定形耐火材料所用的结合剂有有机物和无机物两大类。有机类结合剂多数为暂时结合剂，加热烘烤时会发生缩合，并挥发出气体，高温下会分解并残留下炭。如沥青、酚醛树脂、脲醛树脂、环氧树脂等。无机类结合剂为永久性结合剂，加热烘烤时会失去结晶水或化合水，并发生物相转化，在高温下结合剂与耐火集料发生反应生成新的结合相。如铝酸钙水泥、水玻璃磷酸和磷酸盐、聚磷酸盐等。

不定形耐火材料中外加剂虽加入量很少，但对其施工性能、理化性能等影响极大。加入外加剂的目的主要如下：

a. 改善材料的流变性能（作业性)，这类外加剂有减水剂（分散剂)、增塑剂（塑化剂)、胶凝剂（絮凝剂）和解胶剂（反絮凝剂）等。

b. 调节材料的凝结、硬化速度，包括有促凝剂、缓凝剂、迟效促凝剂等。

c. 调整材料的内部组织结构，包括有防缩剂（膨胀剂)、发泡剂（引气剂)、消泡剂等。

d. 延长材料的保存期，或保持材料的施工性能，包括有防潮剂、酸抑制剂、保存剂等。外加剂是根据使用要求不同而加以选用。

不定形耐火材料包括浇注料、可塑料、捣打料、喷补料、投射料、涂料和火泥等，同烧成砖比较，具有生产周期短，能耗低，劳动生产率高，制品整体性强等优点。

### 2.2.1. 耐火浇注料

由耐火骨料和粉料、结合剂、外加剂（如减水剂、促凝剂或缓凝剂）等组成的混合料。施工时加一定量的水（或含结合剂的溶液)。混合搅拌均匀成具有一定触变性或流动性的泥料，注入模内，外加机械震动或依靠重力作用，使其产生流动达到充满模型为止。成型后经过一定时间的静养会发生凝结与硬化作用，再经烘烤即可投入使用。

耐火浇注料既可按主材质命名，又可按所用结合剂命名，还可按所采用结合剂和主材质同时命名。如用铝酸钙水泥作结合剂，用高铝熟料作主材料，可称为铝酸钙水泥结合高铝质浇注料。一般大量使用的为铝酸钙水泥结合剂，因此又按浇注料中的 CaO 含量，分为普通浇注料（CaO＞2.5%)、低水泥浇注料（CaO1～2.5%)、超低水泥浇注料（CaO0.2～1.0%)、无水泥浇注料（CaO＜0.2%)。耐火浇注料的应用范围较广，可根据使用条件对所用材质和结合剂加以选择。既可直接浇注成衬体使用，又可制成预制块使用。

### 2.2.2. 耐火可塑料

采用捣固法或挤压法施工的具有一定可塑性的泥料。它是由一定颗粒级配的耐火集料、结合剂和外加剂组成，加水或含结合剂的溶液经混炼而制成。按组成可塑料的主材质分为：粘土质、高铝质、硅质、半硅质、刚玉质、锆英石质、含碳化硅和碳质等可塑料。所用的结合剂有气硬性或热硬性的无机结合剂，和热硬性的有机结合剂。无机结合剂有结合粘土、磷酸或酸式磷酸铝、硫酸铝等；有机结合剂有焦油、蒽油、沥青和酚醛树脂等。有机结合剂多用作含碳化硅和碳质的可塑料。可塑料用的外加剂有：增塑剂、保存剂和防缩剂等。可使用的增塑剂有可塑性粘土、羧甲基纤维素、糊精等。防缩剂有蓝晶石、硅线石、石英等。保存剂有草酸、柠檬酸、酒石酸、乙酰丙酮等。耐火可塑料主要用于钢铁工业中的各种加热炉、均热炉、退火炉、烧结炉，以及电炉顶衬体等。

### 2.2.3. 耐火捣打料

用捣固法施工的半干（或半湿）状态的耐火混合料。它是由具有一定粒度组成的耐火集料（骨料和粉料)、结合剂和外加剂组成的。

按所用的集料性质分如下几种。

a. 酸性捣打料。以天然石英砂、石英岩、叶蜡石、锆英石等作为原料，用水玻璃、磷酸二氢铝、结合粘土等作结合剂，外加剂有助烧结剂、增塑剂等，属气硬性或热硬性材料。主要用作工频感应炉内衬、玻璃熔窑窑底的内衬等。

b. 中性捣打料。用粘土熟料、高铝矾土熟料，烧结或电熔刚玉、铝铬渣、铬刚玉、碳化硅等耐火原料作为集料，所用的结合剂有结合粘土、磷酸或磷酸二氢铝、硫酸铝等，外加剂有增塑剂和保存剂等，也属热硬性或气硬性材料。主要用作感应炉、加热炉和均热炉等烧嘴与内衬。

c. 碱性捣打料。使用的材质有烧结或电熔镁砂、白云石砂、尖晶石砂、镁铬砂等，使用的结合剂多数为非水性有机结合剂，如焦油、沥青、酚醛树脂等，也有使用可防止水化的一些无机结合剂，如氯化镁、硫酸镁、硫酸铁和聚磷酸盐等。主要用作电炉和平炉炉底的内衬以及转炉炉衬的填料等。

d. 含碳化硅、氮化硅和碳素捣打料。主要材料有刚玉-碳化硅（或氮化硅）-碳质捣打料，使用的结合剂有焦油、沥青、酚醛树脂等有机类结合剂，有时也使用结合粘土、磷酸二氢铝等无机类结合剂。主要用作各类大、中、小高炉的出铁沟内衬。

### 2.2.4. 耐火喷补料

用喷射机进行喷补施工用的混合料。它是由具有一定粒度组成的耐火骨料和粉料、结合剂和外加剂（促凝剂、增塑剂和助烧结剂或发热剂等）组成。

按喷补用材料状态和喷射方法可分为三种。

a. 湿法喷补。将喷补用的混合料预先用水或液状结合剂调成泥浆，然后通过喷射机将泥浆喷射到被喷补面上。湿法喷补一般只能进行薄层修补。

b. 干法喷补。利用压缩空气作为载体，通过喷射机和输料管道将干的混合料输送到喷嘴，在喷嘴处与水混合喷射到被喷补面上，也称为半干法喷补。干法喷补可进行较厚层喷修，是使用最广泛的一种喷补方法。

c. 火焰喷补。通过喷射机用压缩氧气将耐火粉料、助熔剂和发热剂等混合料输送到喷嘴，在喷嘴处与具有一定压力和流量的高发热值燃料混合燃烧，瞬间把耐火粉料加热到熔融或半熔融状态，进而喷射粘附于炉衬上。

喷补料的材质有碱性、硅酸铝质、含锆质和含碳化硅质。碱性喷补料主要用于修补钢铁和有色金属的熔炼炉和容器，如转炉、电炉、平炉、炉外精炼炉和盛钢桶的修补。硅酸铝质喷补料主要用于修补加热炉、均热炉、锅炉等。含锆质喷补料主要用于修补玻璃熔窑。而含碳化硅质修补料主要用于修补高炉出铁沟内补。

### 2.2.5. 耐火投射料

采用投射机投射施工用的耐火混合料。它是由一定颗粒度组成的耐火骨料和粉料、结合剂和促凝剂组成。

投射料的材质有三类：硅石系、锆英石系和高铝系。硅石系由天然硅砂与粘土熟料、或天然硅砂与叶蜡石组成；锆英石系由锆英石与粘土熟料、或锆英石与天然硅砂组成；高铝系由高铝矾土熟料和石英砂组成。结合剂采用水玻璃加氟硅酸钠促凝剂或结合粘土。

在冶金工业中投射料主要用于修筑盛钢桶内衬，依靠投射机上的高速旋转给料器的离心力作用，将投射料抛入盛钢桶永久衬和内模之间的间隙内。投射成型后经过一定时间的静养，投射料发生凝结硬化即可脱模，再经烘烤投入使用。硅石系投射料的使用特点是不易挂渣，成本低，但抗渣性差。锆英石系投射料的特点是体积稳定，抗渣性好，但成本高。高铝系投射料的特点是体积稳定，抗渣性较好，但有挂渣现象。

### 2.2.6. 耐火涂料

配制成泥浆或泥膏状，涂在炉衬工作面上的耐火材料。常以喷涂或涂抹方法使其覆盖于炉衬材料的表面，起保护作用。为了提高涂料的涂抹性，要加少量增塑剂。涂料主要用作各种热工设备内衬的保护涂层，或用于修补砖衬局部损坏处。

### 2.2.7. 耐火泥

用作耐火制品砌体的砌缝材料，又称接缝料。它是由耐火粉料、结合剂和外加剂组成的。使用时如加水（或含结合剂的溶液）调成泥浆使用的，称为湿砌火泥；不加任何液体直接使用的，称为干砌火泥。几乎所有的耐火原料都可以用来配制耐火泥所用的粉料。制备粉料的原料要求充分烧结，气孔率低、吸水率低、体积稳定。所用的结合剂可根据使用条件加以选择。有气硬性的（如水玻璃、硅溶胶、铝溶胶、卤水、冷固性酚醛树脂等）、热硬性的（如磷酸或酸式磷酸铝、热固性酚醛树脂等）、水硬性的（如硅酸钙水泥、铝酸钙水泥等）。外加剂包括有：提高耐火泥浆涂抹性的增塑剂，防止泥浆中粗颗粒沉淀的悬浮剂，防止泥浆高温烧结收缩的膨胀剂（防缩剂），以及提高泥浆高温结合强度的助烧结剂等。选用耐火泥浆的材质时，应考虑与砌体的耐火制品的材质一致。耐火泥浆除作砌缝材料外，也可以采用涂抹法或喷射法用作衬体的保护涂层。

## 2.3. 特殊耐火材料

由化学纯的化合物制成的耐火度高于2000℃的耐火材料。包括纯氧化物和非氧化物耐火制品。

### 2.3.1. 纯氧化物耐火制品

以熔点大于2000℃以上的纯氧化物如$Al_2O_3$、MgO、CaO、$ZrO_2$、BeO等为原料制成的耐火制品。其特点是不

仅具有很高的耐火性和致密度，而且还具有很高的高温结构强度，良好的化学稳定性。

某些纯氧化物耐火材料性能见表 4。

**表 4　一些纯氧化物耐火材料性能**

| 项　目 | 烧结氧化铝 | 烧结氧化镁 | 稳定化氧化锆 | 烧结氧化钙 | 烧结氧化铍 |
|---|---|---|---|---|---|
| 化学成分，% | $Al_2O_3$ | MgO | $ZrO_2$ 92<br>$HfO_2$ 4 | CaO | BeO |
| | 99.8 | 99.8 | CaO 4 | 99.8 | 99.8 |
| 熔点，℃ | 2030 | 2800 | 2600 | 2570 | 2530 |
| 显气孔率，% | 3～7 | 3～7 | 3～10 | 5～10 | 3～7 |
| 密度，g/cm³ | 3.97 | 3.56 | 5.60 | 3.32 | 3.02 |
| 热导率，W/(m·K)<br>(20～1000℃) | 5.86 | 6.70 | 2.09 | 7.12 | 19.26 |
| 热膨胀系数，×10⁻⁶/℃<br>(20～1000℃) | 8.6 | 13.5 | 10.0 | 13.0 | 8.9 |
| 抗热震性 | 好 | 差 | 较好 | 差 | 优异 |
| 最高使用温度，℃ | 1900 | 1900 | 2400 | 2000 | 2200 |

纯氧化物耐火制品的大致工艺流程如图 1 所示：

原料→预烧→细磨→配料→成型→干燥→
→轻烧→加工→烧成→检查→成品

图 1　纯氧化物耐火制品生产工艺流程

纯氧化物制品用的原料主要是化学产品，使用前需预烧，以除去挥发性物质，或使矿物相稳定，以使其高温体积稳定。预烧温度取决于原料种类和采用的工艺。如用工业氧化铝为原料，一般预烧温度约为 1500℃；对于纯 $ZrO_2$ 粉，为了消除单斜 $ZrO_2$ 转化为四方 $ZrO_2$ 伴随的体积变化，要求加入离子半径相近的氧化物，如 CaO、MgO、$Y_2O_3$ 等作稳定剂，其预烧温度与稳定温度相一致，约为 1250～1500℃；MgO、CaO 化学活性大，要用 1800℃以上高温预烧，BeO 预烧温度一般多采用 1000℃左右，方可获得致密度高的制品。

细磨一般采用球磨机湿磨，易水化的 MgO、CaO 则多用无水酒精为介质。为避免铁的污染。可采用橡皮里衬，相同的氧化物球，细磨后料的细度要求全部<5μm，其中大部分要<2μm。

按形状和要求不同可采用多种成型方法。对于坩埚、管子等薄壁制品多采用浇注成型，小件异型制品多采用热压成型，小型管，棒可采用真空挤压成型，一般砖采用机压成型。坯体经干燥后，如需要尺寸准确、外观好的制品，还需在 800～1000℃轻烧后加工再进行最后烧成。烧成温度视品种、工艺而定，一般为 1600～1850℃。采用的烧成设备有倒焰窑。钨钼棒（丝）电炉，真空中频感应炉、高频炉和小型电隧道窑等。

纯氧化物耐火制品除了用作贵金属。核子金属和其他纯金属熔化。合金化等容器，火箭燃烧室内衬、喷嘴，原子反应堆材料，如快中子慢化剂、反射层材料等外，还广泛用于钢铁、机械、玻璃等工业部门。如氧化锆用于钢液定氧，稳定化 $ZrO_2$ 用于制造定径水口及其镶衬，部分稳定化的 $ZrO_2$ 分离环用于水平连铸焊丝，$Y_2O_3$ 部分稳定的四方 $ZrO_2$ 多晶体制品用作切削工具、磨体、盘磨机磨盘、热挤压模具镶衬、陶瓷发动机绝热部件等，致密氧化铬砖用作玻璃纤维熔化炉内衬等。

### 2.3.2.　非氧化物耐火制品

用熔点或分解点大于 2000℃以上的不含氧化物为原料，如碳化物、氮化物、硼化物、硅化物和硫化物等制成的耐火制品。其特点是熔点高、硬度高、热导率高，高温强度大，化学稳定性极其良好。但除硅化物、碳化硅外，其他非氧化物耐火制品在高温下均不抗氧化性能。

几种重要的非氧化物耐火制品的性能如表 5 所示。

**表 5　非氧化物耐火制品性能**

| 项　目 | 热压 BN | 热等静压 BN | 热压 $Si_3N_4$ | 热压 SiC—BN | 烧结 $Si_3N_4$—BN |
|---|---|---|---|---|---|
| BN，% | 100 | 100 | $Si_3N_4$ 100 | 80 | 20 |
| 相对理论密度，% | 91.0 | 97.0 | 95.0 | 95.0 | 75.0 |
| 常温抗折强度，MPa | 65～90 | 60 | 125 | 58～123 | 196 |
| 杨氏模量，GPa | 35～72 | 32 | 32 | 31～95 | — |
| 常温热导率，W/(m·K) | 40～45 | 45 | 29 | 30～61 | 18 |
| 热膨胀系数(20～1000℃)，×10⁻⁶/℃ | 1.1～8.1 | 4.1 | 2.6 | 1.5～6.5 | 2.4 |

非氧化物耐火制品生产的一般工艺流程见图 2。热压和热等静压生产的纯 BN 分离环工艺流程见图 3。

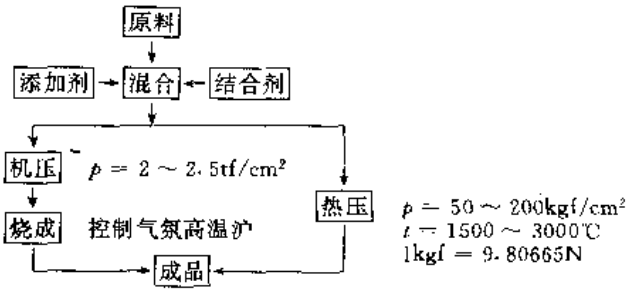



图 2　非氧化物耐火制品生产工艺流程

用烧结法生产 $Si_3N_4$-BN 复合材料是以 $Si_3N_4$ 粉和

BN超细粉为原料，添加$Al_2O_3$和$Y_2O_3$为助烧结剂，以泥浆浇注成型、干燥。除去结合剂后在压力为0.9MPa的$N_2$中于1800℃烧成制得。

非氧化物耐火制品在工业中使用最广的是各种形式结合的碳化硅制品，其次是用作水平连铸的纯BN和BN基复合材料制成的分离环，还有用作高炉风口水冷管套砖、柴油机部件用的$Si_3N_4$制品，用作原子反应控制棒等用的$B_4C$制品。非氧化物耐火制品发展前途广阔，在不久的将来，用BN及以其为基的复合材料在连铸用功能耐火材料领域的应用将日益广泛。

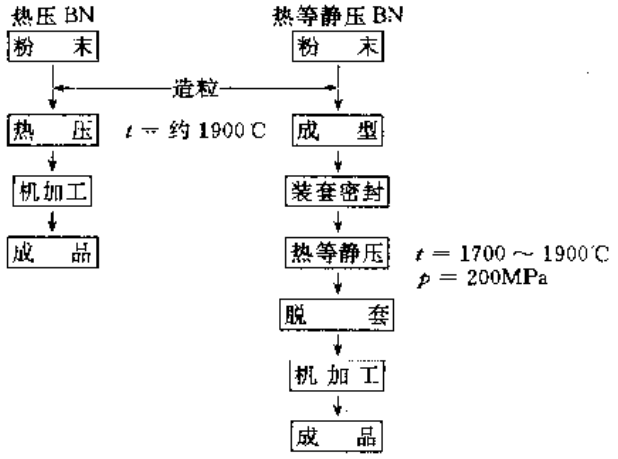



图3 热压和热等静压生产纯BN制品工艺流程

## 3. 耐火材料的组成、结构和性能

耐火材料性能主要是由其化学-矿物组成和组织结构（包括显微结构）所决定。对于既定的原料，即化学组成确定后，工艺是控制结构的主要手段。

### 3.1. 化学组成

化学组成通常按其含量多少和作用，分为主成分、杂质成分和添加成分。

（1）主成分 占多量的、构成耐火基体的化学成分。它可以由一种或多种高温氧化物、非氧化物或碳素组成。例如硅砖、熔融石英制品中的$SiO_2$，粘土砖中的$SiO_2$和$Al_2O_3$，镁砖中的MgO，镁炭砖中的MgO和C，铝锆炭砖中的$Al_2O_3$、$ZrO_2$和C，炭砖中的C，碳化硅制品中的SiC等。

（2）杂质成分 除主成分外，固有的其他成分为杂质。如硅砖中的$Al_2O_3$、$K_2O$、$Na_2O$，高铝砖中的$Fe_2O_3$、$TiO_2$、$K_2O$、$Na_2O$，镁砖中的$SiO_2$、CaO、$B_2O_3$等。高温下这些杂质与耐火基体主成分作用，生成低熔性液相，降低制品的耐火性能。

（3）添加成分 为某种特定需要，在耐火制品生产中加入的少量其他物质。如在硅砖生产中为使石英转化为鳞石英和方石英，加入含CaO和$Fe_2O_3$的矿化剂；在氧化锆制品生产中，为了稳定$ZrO_2$，加入CaO、MgO、$Y_2O_3$或$CeO_2$作为稳定剂。

### 3.2. 矿物组成

耐火材料一般是由多相矿物体组成。可分为以下几种。

（1）主晶相 构成耐火制品结构主体而熔点较高的晶体。常由原料直接经高温烧结或通过固相反应而形成。例如，焦炉硅砖中的鳞石英，高铝砖中（$Al_2O_3$ 60～75%）的莫来石，刚玉砖中的刚玉，镁砖中的方镁石。耐火制品中主晶相的性质、数量及其结合状态，在很大程度上决定着制品的性质。

（2）次（副）晶相 又称第二固相。与主晶相和高温下液相并存的第二晶相。如镁铬砖和镁铝砖中的镁铬尖晶石和镁铝尖晶石，镁硅砖中的镁橄榄石等。

（3）基质 又称结合相。如硅砖、粘土砖和高铝砖中的玻璃相基质，镁质砖中的低熔点硅酸盐矿物。它们的数量和特性，对耐火制品性能（如力学性能、抗热震性能和抗侵蚀性能）起着重要影响。

### 3.3. 显微结构

耐火材料显微结构，包括材料中不同晶相与玻璃相的存在和分布；晶粒的大小、形状与取向结合形式与程度；气孔的尺寸、形状与位置；缺陷和微裂纹的存在形式和分布；以及晶界特征等。它们都对材料的性能有不同程度的影响[4,5]。

为研究耐火材料的相组成和显微结构，常用光学显微镜、X射线衍射分析、扫描透射和高分辨率电子显微镜、电子探针等。

### 3.4. 性 能[6]

#### 3.4.1. 宏观（一般）结构性能

（1）显气孔率 又称开口气孔率。材料中开口气孔的体积与材料的总体积之比，以%表示。

（2）堆密度 多孔体材料的质量与其总体积之比值，以$g/cm^3$表示。当材料的化学和矿物组成一定时，它表示材料的密实程度。它们的测定方法可按GB 2997—82致密定形耐火制品显气孔率、吸水率、堆密度和真气孔率试验方法进行。

（3）密度 干燥材料的质量与其真体积（多孔体中固体材料占有的体积）之比，以$g/cm^3$表示。密度有时用来判定耐火材料矿物相组成。例如，硅砖的密度是反映砖中鳞石英、方石英和残余石英比例，是判别硅砖质量的重要指标。其测定可按GB 5071—85耐火材料真密度试

验方法进行。

(4) 透气度　在常温和一定压差下，空气透过耐火制品的能力。常用透气系数度量。单位为 $L \cdot m^3/(m^2 \cdot mmH_2O \cdot h)$，指压力差为 $1mmH_2O$ 下，每小时通过面积为 $1m^2$，厚为 1m 的制品的空气体积 (L)。也可用 $cm^3 \cdot cm/(cm^2 \cdot cmH_2O \cdot min)$ 表示。($1mmH_2O = 9.80665Pa$)。制品的透气度与其贯通气孔存在的特征有直接关系。测定可按 GB 3000—82 耐火制品透气度试验方法进行。

### 3.4.2.　力学性能

(1) 常温耐压强度　耐火制品在室温下单位面积承受压力负荷作用而破坏时的极限应力。

(2) 常温抗折强度　室温下的一定尺寸长方体试样，在三点弯曲装置上以规定速度施加应力，至其断裂时所能承受的极限折断应力。这些都是比较重要的力学性能，取决于材料的性质和结构特征，以 MPa 或 $N/mm^2$ 表示。其测定可分别按 GB 5072—85 致密定形耐火制品常温耐压强度试验方法、GB 3001—82 耐火制品常温抗折强度试验方法进行。

### 3.4.3.　热学性能

(1) 热膨胀　材料随温度提高而发生的可逆体积变化，常以线膨胀系数或线膨胀率表示。材料的热膨胀系数主要取决于其化学-矿物组成。各种耐火砖的热膨胀率见图 4[3]。它对材料的热震稳定性、复合材料间的结合性能以及热工窑炉的设计和修砌等有重要意义。其测定可按 GB 7320—87 耐火制品热膨胀试验方法进行。

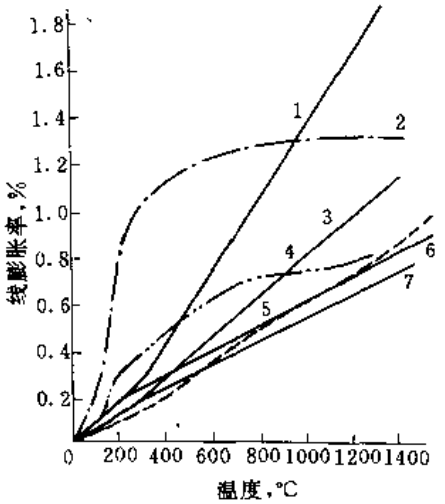



图 4　各种耐火砖热膨胀曲线

1—镁砖；2—硅砖；3—铬镁砖；4—半硅砖；5—粘土砖；6—高铝砖；7—粘七砖

(2) 热导率 (导热系数)　材料传导热能的能力，常用 W/(m·K) 或 kcal/(m·h·℃) 表示 (1cal = 4.1868J)。影响耐火材料热导率的主要因素有气孔率(包括气孔大小、分布、形状等)、化学-矿物组成及结构特征等。各种耐火材料的热导率见图 5[3]。与热膨胀相似，它对材料的热震稳定性以及热工窑炉设计、热平衡计算等有重要意义。其测定可按 GB 5990—86 定形隔热耐火制品导热系数检验方法 (热线法) 或 ZBQ 45007—84 铸锭用绝热板导热系数试验方法等进行。

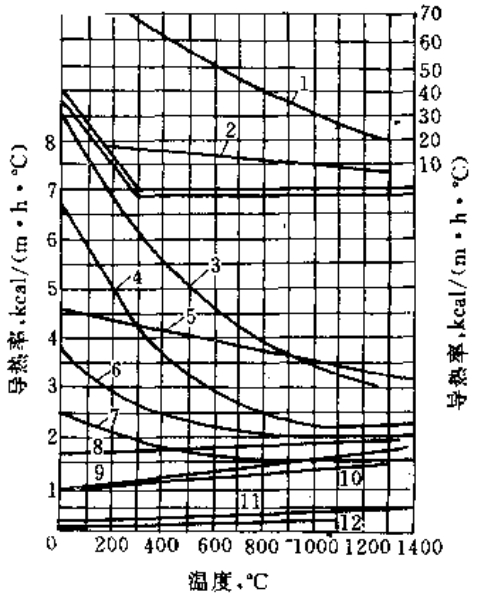



图 5　各种耐火材料的导热率

1—石墨砖；2—碳化硅砖 (SiC90%)；3—镁砖；4—高铝砖 ($Al_2O_3$99%)；5—碳化硅砖 (SiC50%)；6—锆英石砖；7—铬镁砖；8—铬砖；9—硅砖；10—粘土砖；11—粘土隔热砖；12—硅藻土砖

(3) 比热容　在没有相变或化学变化的条件下，物质升高 1℃所需吸入的热量。常用 J/(kg·K) 或 kcal/(kg·℃)等表示。比热容随温度而变，所以常用平均比热容的概念。平均比热容是在一定温度范围内升高 1℃所需的热量。几种常用耐火材料的平均比热容见图 6[3]。耐火材料的比热容尚无检测标准，现多采用量热计法。

### 3.4.4.　高温使用性能

(1) 耐火度　耐火材料抵抗高温作用而不熔化的性能。一些常见耐火原料及制品的耐火度大致如下：结晶硅石 1730～1770℃，硬质粘土 1750～1770℃，硅砖 1690～1750℃，粘土砖 1610～1750℃，高铝砖＞1770～2000℃，镁砖＞2000℃。其测定可按 GB 7322—87 耐火材料耐火度试验方法进行。

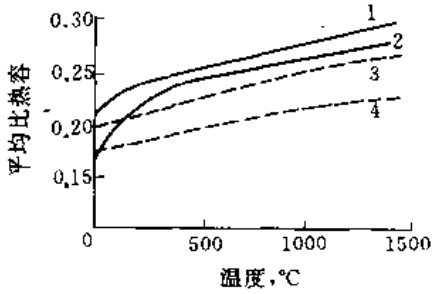



图6 耐火砖的平均比热容
1—镁砖；2—硅砖；3—粘土砖；4 铬砖

(2) 高温荷重软化温度 制品对高温和荷重共同作用的抵抗性能，也就是表示材料呈现明显塑性变形的软化范围。主要取决于材料的化学-矿物组成及结构特征，是材料的重要质量指标之一。其测定可按YB 370—75荷重软化温度检验方法、GB 5989—86致密定形耐火制品荷重软化温度试验方法（示差-升温法）进行。

(3) 高温抗折强度 在高温下，规定尺寸的长方体试样在三点弯曲装置上，受弯曲时所能承受的最大应力，以MPa或$N/mm^2$表示。它是评价优质耐火制品高温力学性能的重要指标。测定可按GB 3002—82耐火制品高温抗折强度试验方法进行。

(4) 高温蠕变 材料在恒定高温、恒定外力作用下，在较长的检测时间内所产生的热活化稳速变形。由于施加应力的方式不同，可分为高温压蠕变、拉伸蠕变、扭转蠕变和弯曲蠕变等。一般用变形率与时间的关系曲线或蠕变速率来表示。也可用达到某一变形率所需的时间来表示。高温蠕变能有效地预示材料在高温和应力作用下长期使用过程中的应变趋势和断裂寿命。其测定可按GB 5073—85耐火制品压蠕变试验方法进行。

(5) 重烧线变化 又称高温体积稳定性。加热至高温后，耐火制品尺寸不可逆变化（收缩或膨胀），以±%表示。正值表示膨胀，负值表示收缩。对化学组成相同的制品，重烧线变化是烧结程度的重要标志。其测定可按GB 5988—86致密定形耐火制品重烧线变化试验方法进行。

(6) 热震稳定性 又称抗热震性、耐急冷急热性。耐火材料对温度迅速变化所产生损伤的抵抗性能。制品的热震稳定性主要取决于其热膨胀性、热导率、强度、弹性模量和断裂韧性等性质，同时也与其组织结构、形状和尺寸等有关。其测定可按YB 376—75热震稳定性检验方法、YB 4018—91耐火制品抗热震稳定性试验方法进行。

(7) 抗渣性 耐火材料在高温下对于诸如炉渣、烟尘、熔融金属、玻璃、水泥等侵蚀作用的抵抗能力。材料的抗渣性除与其自身的化学-矿物组成和结构特征有关外，还与侵蚀介质的成分、性质及其相互作用条件（如温度、时间、流速等）有关。熔渣等侵蚀是耐火材料在使用过程中常见的损毁形式，因此，研究抗渣性有重要意义。测定方法有撒渣法、坩埚法、熔锥法、浸渍法、旋转法等。一般可按GB 8931—88耐火材料抗渣性试验方法进行。

## 4. 耐火原料

用于制造耐火材料的高熔点单质、化合物或高耐火度矿物等。耐火原料可分为天然和人工合成，以及工业利废（再生）耐火原料。中国有丰富的天然耐火原料资源，当前应更有效地发挥天然耐火原料优势，但也必须有重点地适当发展高性能人工合成原料和积极利用再生耐火原料。

### 4.1. 天然耐火原料

中国天然耐火原料资源丰富，菱镁矿、高铝矾土和石墨储量更是得天独厚，这就为中国耐火材料发展提供了有利条件。

#### 4.1.1. 硅 石

以$SiO_2$为主要成分的矿石。工业用硅石原料主要有胶结硅石和结晶硅石。胶结硅石往往含有少量杂质，石英颗粒一般也较小，加热时晶型转变较快，是生产硅砖的良好原料。结晶硅石呈乳白色致密块状，油脂光泽，断口呈贝壳状。同胶结硅石相比，质纯晶粒大，可作为制造高硅、高密度硅砖的原料。硅石原料的外观特征、化学组成、耐火度、气孔率以及加热变化等既是评价原料质量的指标，也是对制造工艺有影响的基本性质。中国硅石原料丰富，许多地区都有出产。

#### 4.1.2. 蜡 石

俗称印章石。化学式$Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$，理论成分：$Al_2O_3$28.35%，$SiO_2$66.65%，$H_2O$5%，白色稍带浅黄或浅绿色，常成致密块状、片状或放射集合体。半透明，有玻璃光泽和珍珠状晕彩，有滑腻感。密度2.66～2.90$g/cm^3$，硬度1～2，其薄片可弯曲，但无弹性，耐火度1610～1710℃。由于含结构水少，脱水失重只有5～6%，而且过程比较缓慢，脱水后仍保持原来的晶体结构，故可采用生料直接制砖，蜡石是制造半硅砖及熔化玻璃坩埚等的重要原料。中国闽、浙地区盛产蜡石，日本、韩国等国产量亦丰。

#### 4.1.3. 耐火粘土

耐火度高于1580℃的粘土，是当今制造耐火材料用量最大，使用最广的耐火原料。耐火粘土主要化学组成为

$Al_2O_3$ 及 $SiO_2$，主要矿物是高岭石（$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$），还有其他粘土矿物，如蒙脱石等。夹杂矿物有铁矿物、石英、水云母、金红石等。按耐火粘土的可塑性和在水中的分散性不同，分为硬质粘土、软质粘土以及介于两者之间的半软质粘土。通常将硬质粘土高温煅烧，用作制砖熟料，软质粘土直接用作制砖结合剂。耐火粘土主要用于制造粘土质耐火砖、粘土质不定形材料、耐火泥和陶瓷匣钵等。中国耐火粘土储量极为丰富，美国、英国、独联体、德国等亦均有较大产量。

#### 4.1.4. 高铝矾土

以含水氧化铝矿物为主，煅烧后 $Al_2O_3$ 含量在 48～90%，而含氧化铁较低的铝土矿。含水氧化铝矿物有水铝石（$\alpha$-$Al_2O_3 \cdot H_2O$）、波美石（$\gamma$-$Al_2O_3 \cdot H_2O$）和三水铝石（$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$）。中国广泛开采和使用的高铝矾土主要是水铝石矿，次要矿物为高岭石，夹杂矿物有金红石、亦铁矿、以及滑石、长石、方解石、云母类等。煅烧后的主要矿物组成为刚玉、莫来石和玻璃相，有的还有少量石英。高铝矾土是制造高铝质耐火材料的重要原料。亦为制造熔炼刚玉系磨料以及高铝水泥的原料。中国高铝矾土资源丰富，主要产于山西、河北、河南、山东、贵州及广西等省。国外主要产于南美圭亚那、苏里南、巴西等国。

#### 4.1.5. 硬质粘土

在水中不易分散，可塑性较低的耐火粘土。外观呈浅灰色至灰白色，致密有贝壳状断口，矿物颗粒极细，硬质粘土有页岩状和燧石状等，属沉积矿床。主要矿物是高岭石，并有少量迪开石，水云母类伴生矿物。中国各地出产的硬质粘土主要有山东淄博、河北古冶、河南焦作、山西太原等。这些硬质粘土化学组成接近高岭石组成，$Fe_2O_3$ 含量低，耐火度高。组织致密，煅烧成熟料后吸水率低，是目前生产粘土质耐火材料的优质原料。

#### 4.1.6. 硅线石族矿物（硅线石、红柱石和蓝晶石）

硅线石、红柱石、蓝晶石为同质异像变体，称硅线石族或蓝晶石族矿物。它们具有相同的化学式 $Al_2O_3 \cdot SiO_2$，理论化学组成为 $Al_2O_3$63.1%，$SiO_2$36.9%，但矿物特性不同（见表 6）。根据光性的不同，很容易加以区别，晶体形状在显微镜下亦各具特色。硅线石族矿物的耐火度高，机械强度大，对酸和碱具有高的稳定性，在高温下煅烧能转变为莫来石（$Al_6Si_2O_{13}$）和石英。转变的温度分别为：硅线石为 1550～1750℃，同时体积膨胀 7.2%；红柱石为 1410～1530℃，体积膨胀 5.4%；蓝晶石为 1100～1410℃，体积膨胀为 18%。硅线石族矿物主要用作生产不定形耐火材料，以及制造高铝砖等。70 年代初以来。中国陆续发现硅线石族矿物，主要分布在黑龙江、辽宁、河北、江苏、河南、山东及新疆等省。国外主要产于南非、印度、美国及独联体。

表 6　硅线石族矿物的性质

| 矿物名 | 硅线石 | 红柱石 | 蓝晶石 |
|---|---|---|---|
| 化学式 | $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ | $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ | $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ |
| 晶系 | 斜方 | 斜方 | 三斜 |
| 晶格常数，nm | | | |
| | 0.743 | 0.776 | 0.709 |
| | 0.758 | 0.790 | 0.772 |
| | 0.574 | 0.556 | 0.556 |
| 单位晶格中分子数 | 4 | 4 | 4 |
| 密度，g/cm³ | 3.10～3.24 | 3.13～3.29 | 3.53～3.67 |
| 折射率 | | | |
| $\alpha$ | 1.657～1.661 | 1.629～1.640 | 1.712～1.717 |
| $\beta$ | 1.658～1.660 | 1.633～1.644 | 1.720～1.722 |
| $\gamma$ | 1.677～1.684 | 1.639～1.647 | 1.728～1.729 |
| 光轴角 2V | 20°～30°(+) | 85°(−) | 82°(−) |
| 硬度 | 6～7.5 | 7.5 | 6～7 |
| 晶癖 | 四角长柱状、纤维状集合体 | 四角柱状、放射状集合晶 | 柱状，板状解理完全 |

#### 4.1.7. 菱镁石

又称菱苦土。镁的碳酸盐矿物，分子式 $MgCO_3$。密度 2.9～3.1g/cm³，呈白色、灰白色或褐色，硬度 3.5～4.5。将菱镁石在竖窑或回转窑中，经 1600～1900℃ 下充分烧结，制取烧结镁砂。其主成分是 MgO，另外还有少量 $SiO_2$、CaO、$Fe_2O_3$ 和 $Al_2O_3$ 等，主晶相为方镁石，密度 3.50～3.65g/cm³，呈黄到褐色、暗黑色。除 MgO 含量外，通常还用体积密度、晶粒尺寸等评定镁砂的质量。镁砂是制造镁质耐火材料重要原料，品位较低的还用作冶金炉捣打料和补炉料。中国菱镁矿蕴藏丰富，质地优良，主要产地是辽宁大石桥、海城、营口、岫岩和山东莱州。国外主要产于独联体、奥地利、希腊及朝鲜等国。

#### 4.1.8. 白云石

碳酸钙和碳酸镁的复盐，分子式 $MgCO_3 \cdot CaCO_3$。理论组成 CaO30.4%，MgO21.8%，$CO_2$47.8%，CaO/MgO 比 1.39，密度 2.85g/cm³，硬度 3.5～4.0。纯净的白云石呈乳白色，但因含有不同杂质，呈白色、浅黄色、浅绿色、深灰色、淡灰色等。在 1700～1800℃ 高温下煅炼制得的烧结白云石（或称白云石熟料、死烧白云石），其 CaO 约 40～60%，MgO35～45%，杂质主要有 $Al_2O_3$、$SiO_2$、$Fe_2O_3$ 等。优质高纯烧结白云石要求杂质总量小于 2～3%，堆密度 3.20g/cm³ 以上，并有较好的抗水化性能和抗渣性能。白云石耐火制品用于转炉、电炉和炉外精炼

炉。中国白云石资源丰富，质地优良，分布也较广泛。

#### 4.1.9. 铬矿（铬铁矿）

化学组成（Mg，Fe）$Cr_2O_4$，成分介于铬铁尖晶石 $FeO \cdot Cr_2O_3$ 和镁铬尖晶石 $MgO \cdot Cr_2O_3$ 之间，除主成分 FeO、$Cr_2O_3$ 外，还含有 MgO、$Al_2O_3$ 等其他杂质。等轴晶系，晶体是细小八面体，黑色、条痕褐色，半金属光泽，硬度 5.5，密度 4.3～4.6g/cm³，微具磁性。在耐火材料工业中，铬矿主要用来制造铬砖、铬镁砖、镁铬砖。中国铬矿储量不多，主要产于西藏、新疆及内蒙古等地，国外主要产于南非、菲律宾、独联体、土耳其及希腊等国。

#### 4.1.10. 锆英石

又称锆石、风信子石、曲晶石。化学组成 $ZrSiO_4$（$ZrO_2$ 67.1%，$SiO_2$ 32.9%）。四方晶系，无色，但常呈黄、橙、红色，金刚光泽，硬度 7～8，密度 4.68～4.80g/cm³，熔点 2430℃。锆英石主要以副矿物形成于霞石、正长岩和碱性伟晶岩中。作为工业矿物，主要产于砂矿中。锆英石需要从砂矿中经过选矿取得，工业用锆英石的 $ZrO_2$ 含量要求不低于 63～65%。广泛用来制造钢铁和玻璃工业用含锆耐火材料。如锆英石砖、锆莫来石砖、锆刚玉砖、锆炭砖等。中国锆英石主要产于海南、广东等省。国外主要产于澳大利亚、南非、美国、独联体等。

#### 4.1.11. 石 墨

俗称笔铅、黑铅。化学组成 C，含少量 Si、Ca、Mg、Fe 等杂质。六方晶系是金刚石同素异形体。具典型层状结构，晶体呈六方片状或板状，通常为鳞片状、块状或土状集合体。铁黑至钢灰色，具有金属或土状光泽以及条痕，有滑腻感，易弯曲，无弹性，能完全解理。硬度 1，密度 2.09～2.23g/cm³。

石墨是已知最耐高温的矿物。热膨胀系数低，具有非常好的热震稳定性、导热和导电性以及化学稳定性。工业上按其结晶形态分为晶质石墨和隐晶质石墨（土状石墨和微晶石墨）。石墨除广泛用作碳素制品原料用于制造机电工业、原子能工业、铸造工业以及制造坩埚和炭砖外。70 年代中期以来还广泛用于冶金新技术用的高效优质耐火材料。如镁炭砖、铝炭砖等。中国石墨资源丰富，主要产于山东、黑龙江、内蒙等，国外主要产于独联体、韩国、墨西哥等。

### 4.2. 人工耐火原料

70 年代末以后，中国人工耐火原料发展较快，产量有较大增长。它的优点是质地纯净，组织结构致密，化学成分均匀，为制造优质高效耐火材料提供先决条件。

#### 4.2.1. 工业氧化铝

$Al_2O_3$ 含量 98%以上的高铝原料，是炼铝工业的中间产物。工业氧化铝系白色粉料，真比重约 3.60，矿物组成主要为 $\gamma$-$Al_2O_3$。化学组成一般为 $Al_2O_3 > 98\%$，$SiO_2 \leqslant 0.05\%$，$Fe_2O_3 \leqslant 0.03\%$，$Na_2O < 0.5\%$，I·L < 1.0%。工业氧化铝难于烧结，为降低烧结温度，常将原料高度细磨，并加入促进烧结的加入物。工业氧化铝在使用前一般应在 1350～1600℃预烧，使 $\gamma$-$Al_2O_3$ 转变为稳定的 $\alpha$-$Al_2O_3$（刚玉），并能减少制品的烧成收缩和防止开裂。工业氧化铝原料主要用来生产烧结莫来石、刚玉原料和制品，如电熔白刚玉、铬刚玉、锆刚玉、锆莫来石原料和制品等。

#### 4.2.2. 刚 玉

主晶相为 $\alpha$-$Al_2O_3$，化学组成 $Al_2O_3$，有时含微量 Fe、Ti、Cr 等元素。三方晶系，晶体常呈完好的桶状或短柱状。硬度 9，密度 3.9～4.1g/cm³，熔点 2030℃，热膨胀系数 $8.0 \times 10^{-6}$（20～1000℃），热导率 21kJ/(m·h·℃)[5.0kcal/(m·h·℃)]按生产工艺不同，可分为电熔刚玉和烧结刚玉。

电熔刚玉又称电熔氧化铝。以工业氧化铝为原料，用电炉熔融，并与金属和其他杂质分离，再经冷却、破碎、筛分分级而制得。其 $Al_2O_3$ 含量大于 98%，呈白色或灰白色，常称白刚玉。

烧结刚玉又称烧结氧化铝。以工业氧化铝为原料，经磨细制成料球或坯体，在 1750～1900℃高温下煅烧制得。显气孔率 3.0%以下，堆密度 3.6g/cm³ 以上，耐火度近于刚玉的熔点。烧结刚玉在高温下有较好的体积稳定性和化学稳定性，不易受熔融玻璃液和金属液的侵蚀，常温和高温下的机械强度和耐磨性也都较高。

#### 4.2.3. 合成莫来石

用烧结法或电熔法制成的莫来石（$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$）原料。烧结法用工业氧化铝和高岭土（或硅石）为原料，按莫来石理论组成配料，经充分混合、磨细、制成料球或坯体，在 1700～1800℃下煅烧而成。产物含 $Al_2O_3$ 68～76%，矿物组成含莫来石 85～95%，有少量刚玉和玻璃相。莫来石以细小针状晶体均匀分布，少量玻璃相介于结晶间隙中。合成莫来石结构致密，堆密度 2.72～2.84g/cm³，热膨胀率较低，热震稳定性较好，具有较高的抗玻璃液和熔渣的侵蚀能力。电熔法制得的电熔莫来石，具有与烧结莫来石类似的组成和性质。但莫来石晶体较大，产品中往往会有气泡。

#### 4.2.4. 电熔氧化镁（电熔镁砂）

将菱镁矿或轻烧镁砂在电炉中经 2500℃高温下熔融，冷却后再经破碎、筛分、分级后制得。电熔氧化镁以方镁石为主晶相，MgO 含量 95～98%，方镁石晶粒较大，发育较好，解理面发达。真密度较高，抗水化性和抗

渣性也较强。用来制造优质高效碱性耐火制品。

#### 4.2.5. 海水镁砂

用化学方法从海水中提取生产的MgO>95%(高纯镁砂可达98～99%)、堆密度3.20～3.50g/cm³的优质死烧镁砂。生产海水镁砂的主要原料有含1.30～1.35g$Mg^{2+}$/L的纯净海水和高纯白云石或石灰石。其生产工艺如下。

(1) 海水经沉淀除去悬浮泥砂等杂物。

(2) 加$H_2SO_4$调节pH值至4,使海水中的可溶性碳酸氢钙充分分解,以防止$CaCO_3$和$Mg(OH)_2$共沉淀。

(3) 白云石或石灰石经轻烧后加水消化成灰乳,经水力旋流器除掉杂质。然后将灰乳加入海水,在有$Mg(OH)_2$晶种条件下产生$Mg(OH)_2$沉淀。其主要反应式为:

$$Mg^{2+}+Ca(OH)_2 \longrightarrow Mg(OH)_2\downarrow+Ca^{2+}$$

$$Mg^{2+}+Ca(OH)_2\cdot MgO \longrightarrow Mg(OH)_2\cdot MgO\downarrow+Ca^{2+}$$

(4) 将沉淀$Mg(OH)_2$送到洗涤槽用淡水洗涤,除去$K^+$、$Na^+$等,抽到真空过滤器中过滤,得到$Mg(OH)_2$滤饼。

(5) 滤饼在多层炉中经950～1100℃轻烧,得到活性MgO。

(6) 压球、干燥,送入回转窑或竖窑中,于高温下煅烧得到海水镁砂。

海水镁砂的纯度和密度均较高,除主晶相外硅酸盐相可以调整,是生产优质高级镁质耐火制品的重要原料。

#### 4.2.6. 卤水镁砂

用化学方法,从盐场晒盐后富含$MgCl_2$的卤水、盐湖卤水中制造的镁砂。其生产工艺、性能及用途与海水镁砂大体相同,主要用来生产优质镁砖、镁炭砖等。

#### 4.2.7. 合成镁砂

以人工合成方法,从海水、卤水或其他含镁矿物中,经适当调配、高温煅烧制得的、以MgO为主要成分的耐火原料。常用的合成镁砂有:

(1) 海水镁砂或卤水镁砂。MgO在95%以上(高纯镁砂>98%),密度达3.30～3.50g/cm³,纯度高,化学成分易于调节,用作优质镁砂原料。

(2) 镁铝尖晶石砂。在菱镁矿或轻烧菱镁矿中,加入一定量工业氧化铝或特级高铝矾土,制取的MgO28～30%、$Al_2O_3$65～67%、堆密度>3.25g/cm³的镁质原料。

(3) 镁白云石砂。用轻烧高纯白云石和轻烧高纯菱镁矿,制得的MgO72～80%、MgO+CaO>98%、堆密度>3.25g/cm³的镁质原料。

(4) 镁铬砂。在菱镁矿或轻烧菱镁矿中,加入一定量的铬铁矿精矿,制得的MgO>80%、$Cr_2O_3$8～10%、$SiO_2$<2%、$Fe_2O_3$4～5%、堆密度>3.3g/cm³的镁质原料。

#### 4.2.8. 合成镁白云石

以海水或卤水制成的氢氧化镁、或轻烧菱镁矿,配入适量轻烧石灰石或白云石制得合成镁白云石。MgO70～80%,CaO15～25%,$SiO_2+Al_2O_3+Fe_2O_3$等杂质小于2～3%,堆密度大于3.25～3.30g/cm³,主要晶相为方镁石和氧化钙。

合成镁白云石一般是采用二步煅烧法制成。先将高纯菱镁矿、石灰石(或白云石)在1000℃以下轻烧,然后充分消化,再按要求的MgO/CaO比进行配料,共同细磨、压坯,再经1600～1700℃高温煅烧。

#### 4.2.9. 镁铝尖晶石

化学式$MgO\cdot Al_2O_3$,理论化学组分为MgO28.2%,$Al_2O_3$71.8%。等轴晶系,晶形为八面体,硬度8,密度3.6g/cm³,折射率1.715,熔点2135℃。用工业氧化铝或高铝矾土生料和轻烧氧化镁粉为原料,经共同细磨、压球(坯),于1750～1800℃下高温煅烧制得(有时也用电熔)。$Al_2O_3$+MgO>90%,颗粒堆密度约3.20g/cm³。矿物组成尖晶石($MgO\cdot Al_2O_3$)>75～80%,及少量镁橄榄石($2MgO\cdot SiO_2$)和方镁石或刚玉等。以镁铝尖晶石为原料,制造的尖晶石制品主要用于大型水泥窑烧成带、大型玻璃熔窑蓄热室、炉外精炼炉和大型盛钢桶内衬等部位。

#### 4.2.10. 碳化硅

分子式SiC,通常含SiC95～98%和少量游离C、$Fe_2O_3$、Si和$SiO_2$。工业生产的SiC为六方晶系($\alpha$-SiC)和立方晶系($\beta$-SiC)的混合物,颜色多为黑色和绿色,密度3.22g/cm³,莫氏硬度9.0～9.5。通常用$SiO_2$>98.5%的高纯硅砂、石油焦为主要原料,木屑、食盐为辅助原料,在电阻炉内于高温下炼制,再经分级破碎、酸处理、筛分等工序,制成一定粒度的成品。SiC的化学稳定性比较好,在HCl、$H_2SO_4$和HF中煮沸也不会被侵蚀。但在高温下易氧化。碳化硅在耐火材料行业主要用来制造各类碳化硅砖(粘土结合、自结合、氮化硅结合等)。

#### 4.2.11. 熔融石英

用水晶、硅石等为原料,经高温电熔制得的石英玻璃原料($SiO_2$>99.0%)。密度2.0～2.2g/cm³,热膨胀系数仅$5.4\times10^{-7}$/℃。工业上常按透明度分为透明或不透明两大类;按纯度分为高纯、普通和掺杂三类。由于熔融石英具有耐高温、热膨胀系数低、热震稳定性和化学稳定性好等优点,在耐火行业中常用来制造连铸用长水口和浸入式水口。

## 5. 生产工艺

各种耐火制品——烧成砖，不烧砖，碳结合砖，焦油结合砖，熔铸砖，不定形材料等的一般生产工艺流程大致如图7所示。

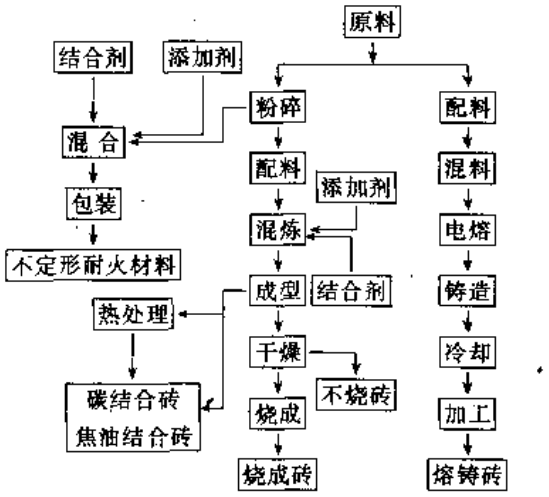



图7 耐火材料生产工艺流程示意

### 5.1. 定型耐火制品

通常这类制品包括烧成砖和不烧砖。烧成砖生产工艺主要包括：原料煅烧、原料加工、泥料制备、成型、砖坯干燥、砖坯烧成、装配和精整加工等工序。简述如下。

#### 5.1.1. 原料煅烧

许多天然和人工耐火原料在制砖前首先要经过煅烧。在高温加热过程中，矿物相发生变化，伴随着体积变化。高温煅烧设备主要有竖窑和回转窑。前者主要优点是：投资省、燃料消耗低，废气含尘量少；后者产量大，自动化程度高，产品质量均匀，能煅烧碎料。轻烧活化用的加热设备主要有多层（床）炉、悬浮炉和沸腾炉等。

为降低某些高纯碱性耐火原料的烧结温度，可采用"二步煅烧"。第一步为轻烧活化，第二步为死烧（硬烧）。如用于生产镁砂或白云石熟料时，先将天然菱镁矿或白云石在较低温度下轻烧活化（轻烧镁砂约为800～900℃，轻烧白云石约为900～1100℃），然后加水消化（活化），高压成球或成块，再在1600～1750℃下用回转窑或竖窑烧成熟料。与一步煅烧原料相比，其主要优点在于烧结温度降低了100～150℃，提高熟料堆密度，以及调整原料化学成分和矿相组成，有利于制备合成原料。

#### 5.1.2. 原料加工

主要包括原料拣选、破碎、粉碎、筛分、细磨和除铁。拣选就是选出原料中的杂物，如生烧料、未烧尽的焦炭和熔瘤块等。破碎是将大块原料破碎至<50mm的小块料；粉碎则是将小块料加工成数mm以下的粉料。一般不定形耐火材料使用的粉料极限粒度较大，制砖用粉料极限粒度较小些，特别是烧成砖一般<3mm。对粉料还要求有一定的粒度组成，一般粗粒：中粒：细粉=50：10：40，所以还需对粉料进行筛分，按粗粒、中粒、细粉分级。对细粉料细度的要求是<0.088mm。在原料加工过程中，对硬度较高的原料，如高铝矾土熟料，往往容易混入铁质，必须予以除去。

原料加工用的设备，破碎多用颚式破碎机，粉碎多用对辊破碎机、短头圆锥破碎机、干碾机等，筛分多用双层或多层震动筛，细磨多用球磨机、筒磨机和连续式震动磨等，除铁多采用强电磁除铁器。

#### 5.1.3. 泥料制备

包括配料、混合、困料等工序。

配料就是将各种物料和颗粒组成按规定比例配合。通常用电子秤或机械秤进行重量配料。

混合就是将配好的有一定粒度组成的各种粉料、结合剂和添加剂，经在混炼设备中充分混炼，使混炼后的泥料有良好的成型性能。常用的混炼设备为湿碾机、桨叶式混合机、行星式混炼机等。对某些碳结合砖，可用高速混合机。

困料是把混炼好的泥料，在一定温度和湿度条件下，贮放一定时间以改善泥料的成型性能。现有大部分耐火制品的生产已取消了困料工序。

#### 5.1.4. 成 型

借助于外力（压力）作用，使松散的泥料获得一定形状、尺寸及尽可能致密的坯体。成型方法有：注浆法、可塑法、半干压法（包括干压法）、等静压法等。但一般多用半干法、干法机压成型。

成型设备有利用冲击力的摩擦压砖机，利用液体静压力的液压压砖机，还有杠杆式压砖机、等静压成型机等。鉴于砖型有大型化、坯体高密度化的倾向，因此压砖机的总压力越来越高，已有总压力为20MN（2000tf）的摩擦压砖机和32MN（3200tf）的自动液压机。压力高达60MN（6000tf）以上的φ800×2500mm缸体的大型等静压机也开始使用。压制碳结合砖最好使用备有真空脱气装置的压砖机。对于小批量的大型或特异型制品，则多采用加压震动成型、气锤捣固成型和手工捣打成型等。

#### 5.1.5. 砖坯干燥

成型后的砖坯一般都要经过干燥工序，然后再烧成。干燥目的是提高砖坯强度，和避免由于砖坯水分过高而造成烧成过程中的开裂和裂纹废品。一般干燥到残余水分<2%就可装窑，对于一些大型砖要求<0.2%方可装窑。干燥温度随制品种类和尺寸大小而异。对于大型粘土

砖坯干燥温度为50～90℃，硅砖砖坯为30～110℃，中小型碱性砖坯可采用高温快干，干燥温度可在100℃以上。干燥设备有格子干燥器和隧道干燥窑干燥炕等。一般多采用隧道干燥窑。

#### 5.1.6. 砖坯烧成

在烧成过程中，坯体发生一系列物理-化学变化，使它在高温作用下，密度和强度提高，形成稳定晶相，并产生体积收缩或膨胀。烧成时首先应根据制品的特性，制成一个合理的烧成制度，包括预热、烧成、保温和冷却四个阶段。通常各类制品的烧成温度为粘土砖1300～1400℃，硅砖1450℃，高铝砖1450～1550℃，普通镁砖、镁铬砖1550～1600℃。由高纯度镁砂和铬矿制成的直接结合镁铬砖或再结合镁铬砖，烧成温度则为1750～1900℃。炭结合砖如铝炭质长水口、铝炭质滑板砖等，需采用还原烧成或埋炭烧成，其烧成温度为1100～1400℃。烧成设备有隧道窑。倒焰窑和梭式窑等。常用隧道窑，产量小且多变的产品则采用倒焰窑或梭式窑。

#### 5.1.7. 砖的后加工和浸渍处理

后加工包括切、铣、刨、车、钻、磨、装配等，有的在使用前要进行内部探伤检测。为了提高制品的抗侵蚀性和其他使用性能，有的要求在真空条件下浸渍沥青。

### 5.2. 轻质耐火制品

轻质耐火制品主要有：① 轻质耐火砖；② 轻质浇注料；③ 耐火纤维及其制品；④ 空心球及其制品等。

#### 5.2.1. 轻质砖[7]

轻质耐火砖的生产工艺有下列几种。

(1) 烧尽加入物法　在制砖的泥料中，加入容易烧尽的加入物，如锯木屑、碎木炭、焦炭粉、无烟煤粉、木质素等，其中以锯木屑应用最广。烧成时这些加入物被烧尽而使制品具有较高的气孔率。

(2) 泡沫法　在制砖的泥浆中，加入诸如松香皂、角皂素、聚苯乙烯等，以机械方法使之起泡，浇注成型，在较低温下长期干燥，搭架烧成，最终需用砂轮加工磨平整形后才使用。

(3) 化学法　利用可产生气体的化学反应，于制砖过程中获得多孔制品。通常可在泥浆中加入碳酸盐(如白云石、菱镁矿)和无机酸作发泡剂，再以半水石膏或水硬性物质（如水泥）作稳定剂。

(4) 多孔材料法　用电厂轻质漂珠、天然硅藻土、人造轻质陶粒、蛭石等多孔轻质耐火原料，用类似一般粘土砖生产工艺制取的轻质耐火砖。

用得较高的是烧尽加入物法和多孔材料法。

#### 5.2.2. 轻质浇注料

用轻质耐火骨料、耐火粉料、结合剂和外加剂等配制成的混合料。施工时加水或含结合剂的溶液调配成可浇注成型的混合料。所用的轻质耐火骨料的材质是按使用温度加以选择，在700℃以下使用的有蛭石、硅藻土、膨胀珍珠岩；在1350℃以下使用的有粘土质多孔熟料和陶粒；在1350～1450℃使用的有高铝质多孔熟料和高铝质空心珠；在1450～1750℃使用的有氧化铝空心球和氧化锆空心球。轻质浇注料所用的结合剂有硅酸钙水泥、铝酸钙水泥、磷酸或酸式磷酸盐、硫酸铝、水玻璃等。外加剂有发泡剂、加气剂和促凝剂等。使用方法见2.2.1. 耐火浇注料。

### 5.3. 耐火纤维及其制品

按微观结构和生产工艺不同，耐火纤维可分为非晶质耐火纤维和多晶质耐火纤维两大类。前者主要采用熔融法生产工艺，纤维呈非晶质玻璃态结构，在较高温度下会析晶，使纤维变质，失去隔热作用。其最高长期使用温度为1000～1200℃；后者主要采用胶体法和先驱体法生产工艺，纤维呈微晶结构，其最高长期使用温度1200～1400℃。各种非晶质和晶质耐火纤维性能见2.1.12. 的耐火纤维及其制品。

#### 5.3.1. 非晶质耐火纤维及其制品

非晶质耐火纤维的制造方法按成纤工艺分为喷吹法和甩丝法两种。喷吹法是将原料在电弧炉或电阻炉内，在2000℃以上熔融，然后用压缩空气或过热蒸汽喷吹熔液流股获得纤维；甩丝法是将流股落在多级回转转子上，借离心力甩成纤维[8]。

非晶质普通硅酸铝纤维的生产工艺流程见图8。以上耐火纤维亦称耐火原棉。

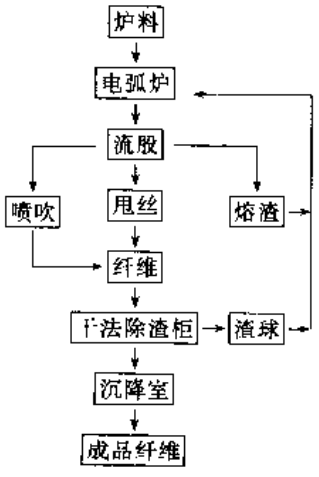



图8　电弧炉生产普通硅酸铝纤维工艺流程

制造各种耐火纤维制品的生产工艺大致如下[9]：

(1) 耐火纤维毯(毡) 通常制造耐火纤维毯不用粘结剂，而制造耐火纤维毡，则需加少量有机粘结剂或耐高温无机粘结剂。毯(毡)的制造方法有湿法和干法两种。湿法是使原棉在液体介质中分散，然后形成积层状的毯(毡)；干法是使原棉在空气介质中分散，然后沉淀在网带上，形成积层状的干毯(毡)坯。常用的湿法制毡工艺流程见图 9。

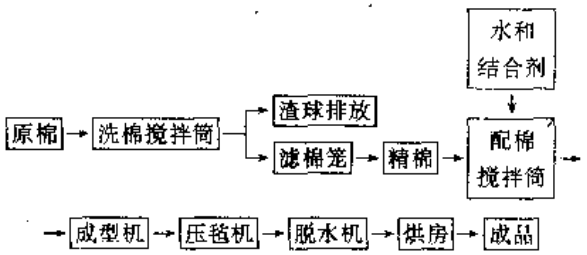



图 9 湿法制毡工艺流程

(2) 耐火纤维纸 将散状纤维在水中分散，制成悬浮液，然后将悬浮液用造纸机抄造，经脱水、干燥制成。

(3) 耐火纤维异型制品 一般有真空吸滤成型和模压成型两种方法。前者是将纤维切短至 20mm 以下，加入无机粘结剂和微量有机粘结剂。需要时还可加入耐火填充料，制成纤维和水的悬浮液(通称料浆)，用模子吸滤，使纤维积层形成坯体，脱模干燥而成为制品；后者是将料浆注入带筛底的模型中，加压成型、脱模、干燥而成制品。

### 5.3.2. 多晶质耐火纤维及其制品

多晶质耐火纤维的制造方法有胶体法和先驱体法。胶体法可用来制造莫来石纤维、氧化铝纤维和氧化锆纤维。如莫来石纤维是在氯化铝水溶液中加入铝粉，加热溶解，再加硅溶胶及其他添加剂，经蒸发浓缩制成具有一定粘度的胶体，在控制湿度和温度的环境中，用压缩空气喷吹胶体流股，或用甩丝法使胶体纤维化，再将纤维坯体进行高温热处理制得。常用的胶体法制造氧化铝纤维工艺流程见图 10。

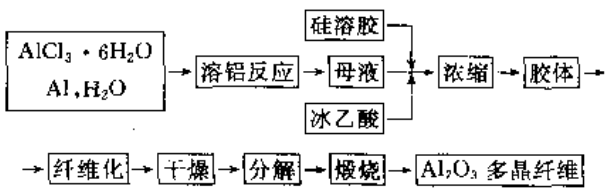



图 10 氧化铝纤维制造工艺流程

先驱体法是以粘胶丝等有机纤维、布等作为成型介质。例如在制氧化锆纤维时，是将成型介质在含有稳定剂的锆盐水溶液中浸渍，使锆盐渗入到有机纤维中，然后用离心法或挤压法去掉有机纤维表面粘附的溶液，经过干燥后在特定气氛中以一定的升温制度加热，将有机成型介质分解挥发后再进行热处理，即可制得氧化锆纤维或布等。

多晶质耐火纤维制品生产工艺大体与非晶质耐火纤维制品相似。也有以非晶质和多晶质耐火纤维按一定比例混合用来制备混合纤维制品。

## 5.4. 氧化物空心球及其制品[10]

以高纯工业氧化铝或高纯工业氧化锆细粉为原料，用电弧炉熔融后，将熔液倾斜倒出，与此同时用高压空气吹散液流，使熔液分散成小液滴，在空中冷却过程中，因表面张力的作用即成为薄壁的氧化铝或氧化锆空心球。将所得的空心球过筛，除去细粉和大的碎片、颗粒，再经磁力除铁，用选球机除掉破球，即可制得所需的纯氧化物空心球。

制造氧化铝空心球制品，通常采用 70%氧化铝空心球与 30%的烧结或轻烧氧化铝，以硫酸铝作结合剂(氧化锆空心球制品用四硼酸钠作结合剂)，用木模加压振动成型。坯体经干燥，根据不同情况，采用高温烧成或轻烧成为制品。

## 5.5. 熔铸耐火制品

熔铸耐火制品是用熔融法将配合料高温熔化后，浇铸成一定形状的耐火制品。配合料的熔融方法有两种——电熔法和铝热法。前者是在单相或三相电弧炉或电阻炉中熔化配合料；后者是利用铝热反应放出的热量，将配合料熔化。电熔法是目前生产熔铸耐火材料的主要方法。

熔铸耐火材料生产工艺大致可分为以下几个主要工序。

(1) 配料和混合 根据制品最终化学-矿物组成要求，对原材料进行精确配料和均匀混合。

(2) 熔融 熔融的主要设备为固定式或倾动式电弧炉。在工业生产中常用倾动式单相或三相电弧炉。熔融电力为低电压、高电流制度。

(3) 浇铸 将熔液注入一定形状和尺寸的模型中，经冷却成为具有结构致密、组织均匀的制品。

(4) 热处理 热处理的目的是制得含有大量给定的结晶相和最少量的玻璃相制品。热处理一般可分为结晶和退火两个阶段。经热处理后的铸块应有所需的结晶相，较好的显微结构，以及无过大的内应力，避免造成开裂和缺棱缺角等废品。

(5) 机械加工 由于模型形状不够准确，浇铸时上

下收缩不一致，铸口的存在以及冷却时铸块表面皱折缺陷等，一般应经表面加工处理后才能应用。熔铸制品硬度很大，加工困难，通常采用金刚砂轮进行切割。

## 6. 应　用

90年代初，中国各行业用耐火材料消耗比例大致为：冶金60%，建材8%，机械7%，化工4%，电力4%，其他17%。

### 6.1. 钢铁工业[11]

钢铁工业是使用耐火材料大户，一般占50～55%。

#### 6.1.1. 炼　铁

炼铁行业需用耐火材料的设备及场合主要有高炉，高炉热风炉，出铁口砲泥，出铁沟、铁水包或鱼雷车，有时还有铁水预处理。

(1) 高炉　炉体自上而下可分为炉喉、炉身、炉腹、炉缸、炉底等五部位。现代大型高炉炉喉、炉身上部和中部一般采用硬度和密度高的优质粘土砖和高铝砖等；炉身下部、炉腰、炉腹采用优质碳化硅砖（氮化硅结合、Sialon结合）；炉缸和炉底采用炭砖。

(2) 热风炉　一般每座高炉设置3～4个热风炉，轮流供应热风。大中型热风炉的燃烧室、炉顶和蓄热室上部1200℃以上的高温部位，一般采用优质低蠕变高铝砖和硅砖，中部格子砖主要采用高铝砖，下部采用优质粘土砖。

#### 6.1.2. 炼　焦

焦炉主要由炭化室、燃烧室、蓄热室、斜道区等组成。其核心部位——炭化室、燃烧室选用高温体积稳定、耐磨损、高温强度大、荷重软化温度高的焦炉硅砖砌筑。

#### 6.1.3. 炼　钢

炼钢装备有氧气转炉、电炉和平炉。在钢铁工业中，炼钢用耐火材料消耗最多，直接影响着钢的产量、质量和成本，因此关系最为密切。

(1) 氧气转炉　在炉口、炉帽、炉腹、渣线和耳轴部位及出钢口等易损区，用镁炭砖、镁白云石炭砖；其他部位和炉底，有用镁炭砖，也有用价格较便宜的焦油结合镁白云石砖和白云石砖，以及烧成油浸镁白云石砖。

(2) 电炉　炉顶一般选用$Al_2O_3$>75%的优质高铝砖，有的在炉顶三角区采用优质高铝捣打料或浇注料；炉墙选用镁炭砖、镁白云石炭砖；炉底一般以镁砂、白云石砂，或两者混合料捣打烧结。

(3) 平炉　平炉炉顶选用镁铬砖和镁铝砖；炉墙、炉头、上升道、沉渣室用镁砖；炉底一般以镁砂、白云石砂，或两者混合料捣打烧结而成；蓄热室格子砖选用镁质砖、优质高铝砖和粘土砖。

#### 6.1.4. 炉外精炼

炉外精炼方法多达30余种，其工艺、设备和精炼要求等有一定差异，使用的耐火材料也不尽相同。但多数是使用优质镁炭砖和镁白云石炭砖，直接结合和电熔再结合镁铬砖及低水泥高铝浇注料等。

#### 6.1.5. 钢锭浇铸

钢锭浇铸分为模铸和连铸（连续铸钢）。方向是发展连铸，减少模铸[12]。

(1) 模铸　当前中国模铸盛钢桶内衬主要选用铝镁浇注料、高铝砖、铝镁炭砖；袖砖选用粘土砖、高铝砖；塞头砖选用烧成或不烧高铝砖，不烧粘土-石墨砖；铸口砖、座砖大多使用镁砖或高铝砖、高铝-石墨质制品；下铸砖选用粘土质制品。

(2) 连铸　连铸盛钢桶内衬主要用铝镁炭砖、镁炭砖、铝镁尖晶石砖、高铝砖等。90年代初，还研究开发了刚玉-尖晶石浇注料整体浇注包衬。滑动水口主要选用铝炭质、铝锆炭质制品；长水口主要选用铝炭质或熔融石英质制品；中间包主要使用硅质、镁质绝热板，或镁铬质、镁质涂料；浸入式水口主要选用铝炭质或铝炭-锆炭复合材料；小方坯连铸用的定径水口选用锆英石质或锆质材料；水平连铸用的结合环（分离环）主要选用氮化硅、氮化硼、氧化锆等材质。

#### 6.1.6. 加热炉

选用粘土砖、高铝砖以及粘土质和高铝质浇注料。为节约能源，在加热炉、均热炉、热处理炉上，还使用了耐火纤维制品。

### 6.2. 有色金属工业

中国有色金属工业用耐火材料消耗，约占耐火材料总量的3～4%。

#### 6.2.1. 铝

铝冶炼主要热工设备有煅烧回转窑、电解槽和熔炼炉等。煅烧用的回转窑主要选用粘土砖、高铝砖、高铝浇注料及磷酸盐结合高铝砖。电解槽工作层选用较好抵抗铝熔液渗透和氟化物电解质侵蚀的、导电性良好的炭质或碳化硅质材料。反射炉是最常用的铝熔炼设备，主要部位采用高铝砖、莫来石砖或刚玉砖。

#### 6.2.2. 铜

冰铜熔炼炉主要有鼓风炉、反射炉、闪速炉等。炉顶、侧墙等主要采用镁铬砖，局部热点区采取水冷，并用直接结合、电熔再结合或熔铸镁铬砖，局部使用镁铝砖、烧结

镁砖。炉床用镁铁砂烧结或以镁铬砖砌筑。

#### 6.2.3. 铅

传统的烧结-鼓风炉炉身上部、炉底非工作层采用粘土砖；炉身上部用铬砖和镁砖；风口区装有水冷板，并衬以优质粘土砖、高铝砖或镁铬砖；炉床用致密铬砖、镁砖或镁铬砖，也可用镁质或镁铬质耐火捣打料。

铅锌密闭鼓风炉主要由鼓风炉和冷凝室(铅雾室)组成。鼓风炉所用耐火材料与前段相同，冷凝室底部和顶部采用致密粘土砖，侧壁采用碳化硅砖。铅、锌分离室的底和顶采用致密粘土砖，槽壁采用镁铬砖或铬砖；槽盖板用粘土质浇注料预制块。

#### 6.2.4. 锌

火法制锌的热工设备主要有竖罐蒸馏炉、铅锌密闭鼓风炉和电热蒸馏炉。无论是竖罐蒸馏炉还是电热蒸馏炉，其主体热工设备如蒸馏炉、冷凝器、转子、通道等，均采用碳化硅质耐火材料，以提高其传热性和耐侵蚀性。

### 6.3. 建筑材料工业

建材工业使用耐火材料较多的有水泥、玻璃和陶瓷行业。

#### 6.3.1. 水 泥[13,14]

水泥熟料煅烧设备有回转窑和立窑两类。回转窑窑衬材料已由过去的硅酸铝质耐火砖转向碱性耐火砖。为了节能，还广泛采用轻质砖、浇注料和耐火纤维制品。在窑衬易损的烧成带和过渡带，采用直接结合镁铬砖、镁铝尖晶石砖和烧结白云石砖等。其余部位则以高铝砖、粘土砖为多。

水泥立窑窑衬主要选用磷酸盐结合高铝砖和烧成高铝砖等。隔热保温层主要采用高强度轻质砖、轻质耐火浇注料、耐火纤维毯等。

#### 6.3.2. 玻 璃

窑顶主要采用硅砖，包括高纯度高密度硅砖；上部结构（包括喷火口、加料口、侧墙、胸墙、后墙、小炉、花格墙等）主要选用电熔锆刚玉砖、烧结锆莫来石砖、优质锆英石砖等；与玻璃液接触的池壁、加料口、流液洞等部位，选用 $ZrO_2$ 33%、36%、41%的电熔锆刚玉砖、$\alpha$-$\beta$ 刚玉砖；池底（自上而下）主要选用 $ZrO_2$ 33%电熔锆刚玉砖或烧结锆刚玉砖、锆英石捣打料、粘土池底大砖和高强度隔热砖；蓄热室上部可选用直接结合高纯镁砖、镁铬砖、镁铝砖，中下部部位可选用优质高铝砖、高密度粘土砖[15]。

#### 6.3.3. 陶 瓷

建筑卫生陶瓷用耐火材料消耗，主要包括烧成窑内衬用的耐火材料和匣钵、棚板、辊道等窑具用的耐火材料。烧成窑一般选用较好的粘土砖、高铝砖；匣钵、棚板、辊道等窑具材料，需要在急冷急热条件下多次使用，有的还要经受较大的荷重和滚动，质量要求较高。

窑具材料有4类：① 以粘土熟料、高铝矾土熟料和结合粘土为原料制成的粘土质或高铝质材料；② 以高铝矾土、合成莫来石、合成堇青石和结合粘土等为主要原料制成的硅铝镁质窑具材料。如高铝-堇青石、莫来石-堇青石质匣钵材料；③ 以熔融石英、高铝矾土熟料和结合粘土为主要原料制成的粘土-熔融石英质窑具材料；④ 以碳化硅为主要原料制成的碳化硅质窑具材料。包括粘土结合、氮化硅和 Sialon 结合、重晶烧结等碳化硅品种[16]。

### 6.4. 石油、化学等其他工业[17]

石油、化学工业所用的耐火材料品种除了通用的粘土砖、高铝砖、浇注料等外，还有少量专用的有特殊要求的品种。如耐磨浇注料、低硅低铁刚玉砖、高纯镁铬尖晶石砖等。

#### 6.4.1. 石油工业

原油蒸馏用管式加热炉炉衬主要采用轻质耐火砖和轻质耐火浇注料。后者骨料主要有陶粒、蛭石、轻质砖碎块等，结合剂用高铝水泥。

催化、裂化装置中的反应器、再生器衬里是由轻质隔热层和耐热耐磨层组成。前者主要采用高铝水泥与陶粒、蛭石、膨胀珍珠岩或轻质砖砂等材料制成；后者主要采用粘土质、高铝质耐火浇注料、可塑料或捣打料。易损的输送管道和旋风分离器等部位，常采用 $Al_2O_3$ 约70%水泥制成的高铝浇注料、刚玉浇注料或磷酸盐结合的高铝捣打料等。

#### 6.4.2. 化肥工业

合成氨的高温耐热装置一般由一段、二段转化炉、变换器、废热锅炉、蓄热室和燃烧炉等组成。使用温度400～1500℃，系高压操作，又有触媒和工艺气体的磨损和侵蚀。

二段转化炉工作衬主要由 $Al_2O_3$ 99%的低硅刚玉砖或板状氧化铝浇注料砌筑，背衬使用高纯氧化铝空心球浇注料或高纯硅酸铝隔热浇注料。

中国小化肥工业热工设备的内衬普遍采用耐火浇注料。主要品种有水泥结合或磷酸盐结合的粘土质或高铝质浇注料。

#### 6.4.3. 炭黑工业

炭黑反应炉主要由燃烧室、喉管段、反应段、急冷段和停留段五部分组成。内衬在使用过程中，主要承受反应产物 C、$H_2$、CO 还原性气体和灰分的物理作用和化学侵

蚀、高温熔融、高速气流冲刷，以及冷却水和停、开炉热雾等作用。

炭黑反应炉内衬主要使用莫来石-刚玉砖、高纯刚玉砖或由此材质制成的浇注料、捣打料、喷射料等。有些已开始局部使用高温力学性能好、抗渣性强、高温体积稳定的刚玉、$Cr_2O_3$-$Al_2O_3$ 或 $Cr_2O_3$-$Al_2O_3$-$ZrO_2$ 和 $ZrO_2$ 制品。

#### 6.4.4. 燃气工业

煤气化炉在高温、高压条件下操作，渣蚀也较剧烈，需要采用优质耐火制品。较适合的炉衬材料为铬刚玉和镁铬尖晶石制品，有的还加入适量的 $ZrO_2$。

#### 6.4.5. 其他工业

(1) 高温、超高温烧成窑。高温部位主要采用优质碱性砖、电熔砖和电熔再结合砖。为保温节能，还用轻质砖、轻质浇注料和耐火纤维制品。

(2) 电力工业。火力发电厂锅炉使用的耐火材料主要有：粘土砖、高铝砖和碳化硅制品等，也有局部使用浇注料。

## 7. 发展趋势

近代高温技术，尤其是冶炼新技术的发展，对耐火材料提出更复杂、更苛刻的性能要求，促使加速发展优质高效耐火制品。当前不少重要用途的优质耐火制品向高技术、高性能以至高精密度方向发展。制品从以氧化物和硅酸盐为主，演变到氧化物和非氧化物并重，并有向氧化物与非氧化物复合倾斜的趋向；原料从以天然为主，演变到天然、精选和人工合成并用，而重要用途的制品以后两者为主；工艺更严格要求精料、精配、高压、高温，有的还引用微粉和亚(次)微粉。根据不同的复杂的高温使用条件，通过调节、控制显微结构特征，改进、优化高温性能，尤其是力学性能、热震稳定性能和抗侵蚀性能[16]。

当前中国的耐火材料工业与工业发达国家相比，仍有差距。主要表现在如下几方面：

(1) 品种结构不尽合理，一般粘土砖比例高，优质高效制品比例偏低。

(2) 产品质量均匀性可靠性较差，使用寿命偏低，消耗偏高。

(3) 原料开采和加工落后，质量较低。

(4) 技术装备较落后，劳动条件较差。

90 年代中国耐火材料技术发展的方针是：立足于中国耐火原料资源特点，全面提高质量，重点发展优质高效新品种，以提高使用效果，降低使用消耗，适应钢铁冶炼和其他高温技术多层次发展的需要。重点应加速发展以下品种。

(1) 碳结合和非氧化物制品。如高炉用 $Si_3N_4$ 结合、Sialon 结合的碳化硅制品；氧气转炉、电炉、炉外精炼等用的镁炭砖、镁白云石炭砖等。

(2) 功能耐火材料主要有如下几种。

a. 连铸用滑动水口、长水口、浸入式水口、定径水口以及分离环。

b. 钢水过滤器。

c. 辊道窑用的高温陶瓷辊筒、陶瓷热交换器等。

d. 优质高效碱性耐火制品和高铝制品。如炉外精炼用的镁钙炭系材料；大型水泥窑用的直接结合镁铬砖、高纯镁铝尖晶石砖、直接结合白云石砖、锆白云石砖。高炉热风炉用的抗蠕变高铝砖以及抗热震矾土-锆英石砖、铝镁尖晶石砖等。

e. 优质节能耐火材料。如低水泥、超低水泥浇注料以及全干振动料。新型轻质耐火材料。如各种耐火纤维制品、空心球制品以及高强度轻质砖和轻质浇注料。

## 参考文献


[1] 钟香崇，耐火材料，27(1)，1～6(1993)。

[2] 林育炼，于晓兴，“郑州古荥汉代冶铁炉的耐火材料，中原文物——河南省考古学会论文选集”，236～238 页，特刊，1983 年。

[3] 王维邦主编，《耐火材料工艺学》，1 页，16～18 页，冶金工业出版社，北京，1984 年。

[4] 严东生，硅酸盐学报，9(1)，64～79(1981)。

[5] 符锡仁，郭祝崑，硅酸盐学报，10(1)，105～115(1982)。

[6] 冶金工业部情报标准研究总所编，《耐火材料标准汇编》，上、下册，2～110 页，中国标准出版社，北京，1993 年。

[7] 谭丙煜，《耐火材料工艺原理》，148～150 页，科学出版社，北京，1963 年。

[8] 中国大百科全书编辑委员会《矿冶》编辑委员会，《中国大百科全书·矿冶》，483 页，中国大百科全书出版社，北京，1984 年。

[9] 丁力，周育林编著，《耐火纤维生产与应用》，58～59 页，上海科学技术出版社，上海，1990 年。

[10] 冶金工业部洛阳耐火材料研究所试验车间，耐火材料，(6)，40～43(1983)。

[11] 郑安忠，耐火材料，24(3)，1～7(1992)。

[12] 郑安忠，耐火材料，27(1)50～53(1993)。

[13] 陆纯煊，王杰曾，陈旭峰，耐火材料，水泥(12)，12～17(1993)。

[14] 陆纯煊，王杰曾，陈旭峰，水泥技术，(6)3～9(1993)。

[15] 包卓吾，耐火材料，(4)，58～64(1983)。

[16] 李玉书，中国陶瓷，(3)，1～12(1986)。

[17] 孙金环，《石油和化学工业用耐火材料》，冶金部洛阳耐火材料研究院，1990 年 12 月。(情报专题资料)。

[18] 钟香崇，耐火材料，27(2)，63～68(1993)。


## 基本参考文献


1. 王泽田、严行健编，《钟香崇耐火材料论文选》，冶金工业出版社，北京，1991 年。

2. Chesters, J. H., "Refractories, Production and Properties", The Iron and Steel Institute, London, 1973.
3. Chesters, J. H., "Refractories, for Iron and Steel Making", The Metals Society, London, 1974.
4. 荒川和二等,"耐火物とその応用",日本耐火物技術協会,昭和54年(1979年).
5. 日本耐火物技術協会,"耐火物手帳(1981年版)",第2刷発行,東京都中央区銀座7-3-13,山下寛,昭和57年(1982年).
6. 中国建筑工业出版社,中国硅酸盐学会编,《硅酸盐辞典》,中国建筑工业出版社,北京,1984年。
7. 林彬荫,吴清顺编著,《耐火矿物原料》,冶金工业出版社,北京,1989年。
8. 韩行禄、刘景林编著,《耐火材料应用》,冶金工业出版社,北京,1986年。
9. G. 鲁企卡,W. 克腊亚夫斯基等著,钱承欣,石英宜译,《有色金属冶炼用耐火材料》,冶金工业出版社,北京,1984年。
10. 钱之荣,范广举主编,《耐火材料实用手册》,冶金工业出版社,北京,1992年。

naihuoni

## 耐火泥 Refractory clays

见耐火材料。

naihuo xianwei

# 耐火纤维　Refractory Fibers

李效东　国防科技大学
冯春祥　国防科技大学

1. **概述** …… 143
1.1. 结构 …… 143
1.2. 分类 …… 143
1.3. 制备 …… 144
1.4. 历史 …… 145
2. **氧化物纤维** …… 145
2.1. 氧化硅纤维 …… 145
2.2. 天然硅酸铝纤维 …… 145
2.3. 高纯硅酸铝纤维 …… 145
2.4. 高铝纤维 …… 145
2.5. 含铬硅酸铝纤维 …… 146
2.6. 多晶莫来石纤维 …… 146
2.7. 多晶氧化铝纤维 …… 146
2.8. 多晶氧化锆纤维 …… 146
3. **非氧化物纤维** …… 147
3.1. 硼纤维 …… 147
3.2. 碳纤维 …… 147
3.3. 碳化硅纤维 …… 147
3.4. 氮化硅纤维 …… 148
3.5. 氮化硼纤维 …… 148
4. **耐火纤维的应用** …… 148
4.1. 耐火毡 …… 148
4.2. 耐热构件 …… 148
4.3. 高温密封材料 …… 148
4.4. 高温绝缘材料 …… 148
4.5. 高温过滤材料 …… 148
4.6. 高温化学反应催化剂载体 …… 148
4.7. 高级复合材料 …… 148
**参考文献** …… 149

## 1. 概　述

耐火纤维又称耐高温纤维或陶瓷纤维，在广义上经常被理解为区别于一般易燃的有机纤维并可在较高温度或燃烧条件下使用的纤维。但是，这类纤维的种类非常多，性能差别很大，所以，按照现代的标准，耐火纤维一般定义为能在1000℃以上的高温下长期使用并具有隔热性能的纤维。金属纤维不具备隔热性，故不在此列。

### 1.1. 结　构

耐火纤维一般为具有长程三维交联结构的无机物，其交联可能是通过极性共价键或非极性共价键来实现。有时，强范德华力也可部分地参与交联（如石墨纤维）。不同的耐火纤维具有不同的微观织态结构：单晶态，多晶态，无定形（玻璃）态以及介于多晶和玻璃态二者之间的析晶玻璃态。

单晶态的纤维称之为晶须，这是一种强度和模量很高的纤维状物质。因为是在高温下通过气-固相或气-液-固相生长机制生成，纤维长度一般非常小。多晶态的纤维中存在着无数无规取向的小晶粒，在每个晶粒内，分子有序地排列成交联体系，表现出良好的机械性能，在玻璃态内，分子是完全无规地均匀排列的，纤维的性能稍差。在一定的条件下，无定形态可以转变为析晶玻璃态。一般，从玻璃态析晶时，因为成核点少，晶粒都比较大，这样造成纤维整体不均匀，机械性能受到破坏。

### 1.2. 分　类

耐火纤维的种类很多，以下列出部分重要或潜在的比较重要的物质[1]。

氧化物　$SiO_2$，$Al_2O_3$，$SiO_2$-$Al_2O_3$，MgO-$Al_2O_3$，$ZrO_2$，$Y_2O_3$，$Al_2O_3$-$ZrO_2$，$Cr_2O_3$，BeO，$SnO_2$，$Eu_2O_3$，$TiO_2$-$Al_2O_3$，$Gd_2O_3$，$UO_2$，$ThO_2$ 等；

碳化物　C（石墨或无定形），SiC，TiC，WC，$B_4C$，ZrC，TaC，$Cr_3C_2$，$Ti_3SiC$，TaC-HfC，Si-C-Ti 等；

表1 耐火纤维的主要化学组成①及使用温度②

| 纤维 | 组成，%（摩尔） | | | 熔点，℃ | 最高使用温度，℃ | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | 氧气氛 | 非氧气氛 |
| 氧化物纤维 | $Al_2O_3$ | $SiO_2$ | 其他 | | | |
| 氧化硅纤维 | | 99 | | 1660 | 1060 | 1060 |
| 天然硅酸铝纤维 | 45 | 51 | $Fe_2O_3$ (1)；$TiO_2$① | 1760 | 1100 | 1100 |
| 高纯硅酸铝纤维 | 50 | 50 | | 1880 | 1200 | 1200 |
| 高铝纤维 | 63 | 36 | | 1920 | 1300 | 1300 |
| 含铬硅酸铝纤维 | 44 | 49 | $Cr_2O_3$ (5) | 1760 | 1420 | 1420 |
| 莫来石纤维 | 73 | 21 | $B_2O_3$ (4)；$P_2O_5$② | 1940 | 1450 | 1450 |
| 氧化铝纤维 | 95 | 5 | | 2040 | 1540 | 1600 |
| 氧化锆纤维 | $ZrO_2$ | | | 2650 | 1650 | 1650 |
| 非氧化物纤维 | | | | | | |
| 硼纤维 | B | W | | 1260 | 560 | 1200 |
| 碳纤维 | C | | | 3650 | 400 | 2500 |
| 碳化硅纤维 | SiC | | | 2690 | 1800 | 1800 |
| 氮化硅纤维 | $Si_3N_4$ | | | 1900 | 1300 | 1800 |
| 氮化硼纤维 | BN | | | 2980 | 700 | 1650 |

① 主要化学组成为不同商品牌号的平均值，其中微量杂质（<0.5%）均未列出。

② 熔点及最高使用温度依据不同商品牌号的化学组成及生产工艺不同而略有出入。

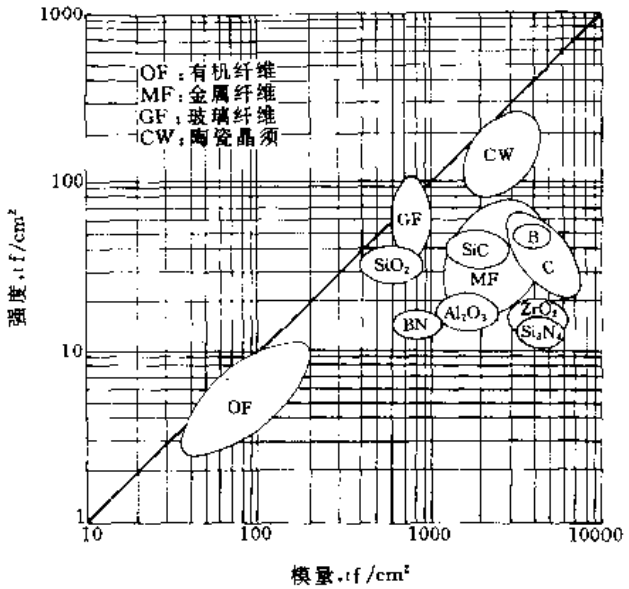



图1 耐火纤维的强度和模量值示意图

1tf=9.807kN

氮化物 $Si_3N_4$，AlN，TiN，BN，CrN，ZrN，TaN，$BN_2$，$Ti_2AlN$ 等；

氮氧化物 Si-Al-O-N，Y-Si-O-N，$Si_2N_2O$ 等；

硼化物 $ZrB_2$，$LaB_6$，$TiB_2$，$EuB_6$，$LaB_6$ 等；

硅化物 $MoSi_2$ 等。

根据主要化学组成，耐火纤维按习惯可分为两大类：氧化物纤维和非氧化物纤维。本文主要介绍一些研制比较成熟的纤维，在此范围内，氧化物纤维包括氧化硅纤维，氧化铝纤维，不同组成的一系列硅酸铝纤维以及氧化锆纤维等；非氧化物纤维包括碳化硅纤维，氮化硅纤维，碳（石墨）纤维，硼纤维，氮化硼纤维等。其中，后三种非氧化物纤维在高温下只能用于非氧气氛中，而在含氧气氛中，其最高使用温度将明显低于1000℃。尽管它们并不真正耐“火”，但仍不失为一类在一定条件下的良好的耐高温纤维材料，故仍将其归纳于本文的范畴之内。耐火纤维的分类，主要化学组成及耐热性能列于表1。耐火纤维的强度和模量范围用图1来示意。

## 1.3. 制 备

除了上述晶须的制备法以及在高温下使挥发性分子沉积于一种纤维状物质并形成陶瓷纤维的化学气相沉积法（CVD法）以外，一般常见的耐火纤维的制备均必须经过两个主要步骤：首先将原料制成原纤维，然后将原纤维置于高温（>1000℃）下烧结形成耐火纤维。在工业生产中，原纤维的制备主要有三种方法：熔融法，胶体-溶液法和先驱体法。

熔融法是将原料在高温（1000~1700℃）下熔融后成小液滴状滴下，然后用高速气流喷吹成原纤维。此法只适于由熔点较低的物质制备无定形态的短纤维，如无定形硅酸铝纤维等。

胶体-溶液法是将原料在含有助剂的液体（如水）中制成粘性胶体，如原料可溶，则制成粘性溶液，然后通过喷丝口直接形成原纤维。此法生产的纤维的长度等性质取决于胶体-溶液的配方。

先驱体法主要是利用某种易于成纤的有机或金属物

质，间接地制备耐火纤维。比如，利用有机聚合物的低熔点在低温（200℃左右）下纺丝制成先驱体纤维，然后用此纤维直接烧结，此时有机体发生分解重排后转变成耐火纤维的主要成分。或者，有机先驱体纤维也可先吸附一定的无机物，烧结时有机体分解，部分挥发，而无机物以纤维的形状残留下来。有时，金属纤维也可作为先驱体使无机物涂层于其上，烧结后生成金属芯的耐火纤维。

### 1.4. 历　史

耐火纤维的历史可追溯到石棉纤维的应用。石棉纤维来自天然的纤维状硅酸盐类岩石，虽然这类纤维的耐火性早已落伍（400℃以下使用），但因其价格低廉，至今仍被广泛用于隔热，隔音，绝缘等方面。

现代耐火纤维的发展是从40年代开始的。1942年，Owens-Corning Fiber-glass公司[2]通过溶洗等处理，从熔融E-玻璃制得了高纯度的氧化硅纤维，这种纤维马上被应用于二次世界大战的喷气式飞机的发动机中。几乎同时，Babcock & Wilcox公司[3]发明了对高岭土熔体喷气吹丝的方法，得到耐热性和柔韧性优良的天然硅酸铝纤维。随后，为了降低杂质含量，改用较纯的工业$Al_2O_3$和$SiO_2$，得到一系列性能更好的硅酸铝纤维。

以后的20多年中，不同种类的改性硅酸铝纤维，如含锆，含铬，含硼纤维相继问世。这些纤维的性能有了进一步提高。但是，由于喷吹成丝法以及由此改进的离心甩丝法虽然简便，但有很多缺点：使1700℃以上的熔体急冷而成的纤维只能以无定形态存在，这限制了纤维耐热性的提高。此外，用此法很难制备熔点很高的纤维，如莫来石和氧化铝纤维等。

Union Carbide公司[4]于60年代开创了耐火纤维制备的一项新技术——先驱体法。此法采用一种有机聚合物纤维吸附溶解的金属氧化物，高温烧结后，氧化物以纤维的形状残留下来。由此法得到了可在1650℃下使用的氧化锆纤维。Babcock & Wilcox公司随后发现粘性的金属盐水溶液可以用常规法纺丝成纤，然后高温处理转变为氧化物。用此法第一次制备了多晶莫来石纤维。

1972年，ICI公司综合以上两种方法，直接将金属氧化物制成溶胶来纺丝，然后煅烧成一系列多晶耐火纤维。此法一方面省下了先驱体纤维，而且免去了将盐转变为氧化物的反应过程，从而降低了生产成本。

非氧化物纤维的最早应用为1879年，爱迪生用棉，木，竹等天然物制成碳纤维并用作白炽灯丝。碳纤维灯丝直到1910年才被钨丝所取代。1930年以后，美国军方将人造丝碳化成性能较好的碳纤维。50年代末，美国AVCO公司就用CVD法研制成功钨芯硼纤维。60年代以后，航空和航天飞机上的很多传统金属结构部件逐渐被轻质的超高强复合材料所取代。由此，工业上对增强用的耐火纤维的性能提出更高的要求，如耐热性，强度，模量，柔韧性，基体相容性等。因为氧化物耐火纤维大多为脆性，且强度等综合性能不太理想，人们开始把注意力集中在非氧化物纤维，在不长的时间后，一批综合性能优秀的非氧化物纤维应运而生。

非氧化物耐火纤维的发展是从70年代初，碳纤维进入工业化规模生产开始的。碳纤维可用煤沥青或石油沥青作原料直接纺丝，烧结，也可用聚丙烯腈（PAN）纤维作先驱体烧结制成。

此后，日本东北大学研究成功用有机硅聚合物作为先驱体制备连续碳化硅纤维。80年代初，碳化硅纤维由日本碳公司推入市场。这种用有机纤维烧结使其在高温下转化为无机纤维的方法逐渐在研究和生产连续非氧化物耐火纤维中得到最广泛的应用。氮化硅纤维和氮化硼纤维等均用类似的方法研制出来。

## 2. 氧化物纤维[5,6]

多数氧化物耐火纤维可取材于天然矿物或从其提取的氧化物。因此，氧化物纤维的原料比较易得，而且成本较低。

### 2.1. 氧化硅纤维[7]

氧化硅纤维中的二氧化硅含量高达99%以上，其耐热温度为1000～1100℃。氧化硅纤维可用作隔热和绝缘材料，塑料增强剂以及催化剂载体等。工业上采用石英或硅石砂为原料，用熔融纺丝法和氢氧焰处理制成直径约10μm的纤维。纤维如用酸处理，其性能可在一定程度上提高。

### 2.2. 天然硅酸铝纤维

这种纤维由杂质含量较低的天然高岭土熟料经电弧炉在1800℃高温熔融喷吹而成。纤维中氧化铝含量约为45%。由于天然原料中含有较多的$K_2O$、$Na_2O$等低熔点物质以及氧化铁，氧化钛等促进析晶，破坏纤维均匀性的有害杂质，实际使用温度只能到1000℃左右。这种纤维主要用于湿法制毡。

### 2.3. 高纯硅酸铝纤维[8]

为了提高耐火纤维的使用温度，必须降低杂质的含量。高纯硅酸铝纤维采用工业氧化铝和氧化硅粉末，以1∶1的配方制成熔融物，然后用喷吹法制成纤维。在硅酸铝（$Al_2O_3$-$SiO_2$）系统中，$Al_2O_3$的熔点为2050℃，而$SiO_2$为1734℃。根据相图（图2），在一定范围内，体系的熔点随氧化铝含量而提高。高纯硅酸铝纤维中的氧化铝含量比天然硅酸铝纤维高，而杂质含量较低，故耐热温度有所提高。

### 2.4. 高铝纤维

在高纯硅酸铝纤维的基础上，进一步提高$Al_2O_3$的

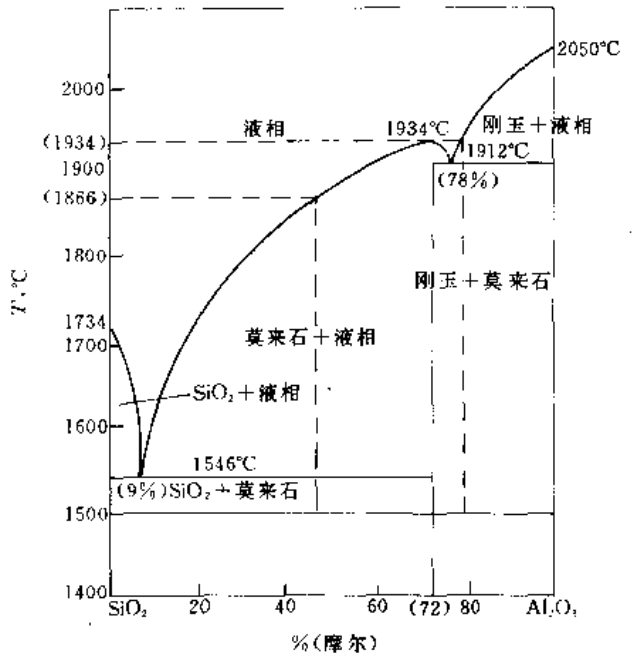



图2 $Al_2O_3$-$SiO_2$ 系相图

含量，使其接近莫来石的组成（$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$），不仅可以提高耐热性，而且可以降低方石英（$SiO_2$）晶体的析出。因为方石英析晶从200℃以下的低温区到达1500℃以上的高温区存在着复杂的晶形转化，并伴之以较大的体积变化，这将导致纤维的断裂甚至粉化。

高铝纤维的 $Al_2O_3$ 含量一般为60～64%。工业上采用纯度为99%的氧化铝和硅石砂为原料，将混合的熔体经喷吹或甩丝得到纤维。这种纤维的耐热温度达到1250℃，可用于生产高铝纤维针刺毯或散棉。

## 2.5. 含铬硅酸铝纤维

含铬硅酸铝纤维于1969年发明。由于 $Cr_2O_3$ 能改善玻璃相的性质，抑制析晶和晶粒长大，同时能阻止纤维间的结块，从而有效地提高纤维的各项性能。

工业生产上采用氧化铝粉末，硅石砂和含量大于99%的氧化铬为原料进行干混，随后加水和结合剂压制成块并高温煅烧。烧成物被破碎成粒后于电弧炉中熔融，喷吹成丝，得到含铬硅酸铝纤维。

尽管这种纤维的耐热性好，但 $Cr_2O_3$ 在高温下易被氧化成 $CrO_3$ 并挥发，从而影响纤维的性能。

## 2.6. 多晶莫来石纤维

上述的高铝纤维虽然接近莫来石的组成，但因其为无定形态，以致结构和性质都相差很多。多晶莫来石纤维主要由约80nm的微小的晶粒组成，其软化点比无定形物高很多，达到1900℃以上。在这样高的温度下，纤维很难再用熔融法制造。

多晶莫来石纤维的一般生产工艺如下：将合适比例的氧化铝，铝粉和氧化硅配制成胶体溶液，其中加入无机酸和醇类等稳定剂，然后进行纺丝，纤维干燥后即在800℃以上的温度下热处理使纤维结晶。上述的胶体溶液的粘度对纤维的质量影响很大，为了调整胶体-溶液体系，有的厂家用氯化铝或硫酸铝等可溶性盐来取代氧化铝。

多晶莫来石纤维的耐热温度可达1450℃，其耐热和隔热性能都很好。

## 2.7. 多晶氧化铝纤维

当氧化铝多晶的含量达到95%时，纤维的最高使用温度可达1700℃。氧化铝纤维的耐热，抗腐蚀，抗氧化，抗电磁波穿透等性能都很好，更重要的是，多晶氧化铝纤维的强度比较好，制成连续纤维后，可作为复合材料的增强剂。

制造多晶氧化铝短纤维的方法之一为胶体法。金属铝粉和氯化铝及少量的硅溶胶在水中加热制成胶体，然后用喷吹，甩丝等方法形成纤维，纤维经热处理后，生成多晶纤维。另一方法是用粘胶纤维或其他有机纤维作为先驱丝，浸渍在氯化铝浓溶液中，然后经脱水，热解，晶形转化等工序制成短纤维。

制备多晶氧化铝的连续纤维有很多方法。Du Pont公司用氧化铝和氢氧化铝的微粒悬浮于水中，然后经挤压纺丝后在1300℃下烧结成连续纤维。Horisons公司用甲醛醋酸铝溶液经羧酸络合后纺丝，烧结制成纤维。3M公司用 $3CH_3COOAl(OH)_2H_3BO_3$ 的水溶液和硅溶胶制成纺丝液，成纤后分段烧结形成多晶纤维。住友化学公司则采用三烷基铝在水中聚合，并加入少量硅酸酯后湿法纺丝，纤维经1000℃烧结制成强度较高的连续多晶氧化铝纤维。

## 2.8. 多晶氧化锆纤维

氧化锆晶体在高温下存在晶形转变以及体积变化，其本身并不适于作耐火材料。但是，如果加入一些与 $ZrO_2$ 结构相似的氧化物，如 $Y_2O_3$，CaO，MgO 等作为稳定剂，使之与氧化锆形成固溶体后，将抑制上述不利的晶形转变，这样制备的多晶氧化锆纤维的熔点很高，并具有很好的机械性能和稳定性，可作为高效的高温隔热材料。

多晶氧化锆纤维的制备方法有胶体法和先驱体法。胶体法是用醋酸锆加入稳定剂制成具有一定粘度的胶体溶液，然后用喷吹等方法成纤，纤维经氧化和热处理后生成多晶氧化锆纤维。先驱体法是在纤维表面浸渍含有氧氯化锆或锆盐以及稳定剂的水溶液，然后经热处理，使有机体分解，挥发制成合适的纤维。

## 3. 非氧化物纤维

除了沥青碳纤维以外，目前一般非氧化物耐火纤维的原料很难从天然物和工业副产品中直接得到。经过多年对多种方法的研究开发实践，有机先驱体法已确立了重要的地位，并得到广泛的采用。非氧化物纤维的主要用途是制备复合材料。

### 3.1. 硼纤维

硼纤维的比模量较高，这对于要求高刚度的构件的设计者极有吸引力。1959 年，美国 AVCO 公司首先用气相沉积法制造硼纤维。这种方法是将三氯化硼与氢气的混合气流通过加热的钨制芯线，三氯化硼便在高温下被氢气还原成硼而沉积在钨芯表面。硼纤维被用于幻影式战斗机的个别部件上。1985 年，日本真空冶金公司用改进的方法得到高强度的钨芯硼纤维。但由于硼纤维的制备工艺复杂，难以实现大规模生产，且价格昂贵，目前只有少量生产，而且很多应用领域将被碳纤维取代。

### 3.2. 碳纤维[9,10]

碳纤维的结构不同程度地类似石墨的层状排列，每层内的碳原子以 $sp^2$ 共价键相连而呈平面，而层间靠平行于 $\pi$ 电子的范德华力维持，这种特别的结构导致机械性能上的各向异性，平行与垂直于层面的拉伸强度相差数十倍之多。因此，在碳纤维中，石墨状层面必须平行于纤维长轴才能使纤维具有一定的强度。图 3 显示了碳纤维的微观织态结构[11]，这种取向同时也使纤维的导热系数各向异性。纤维的轴向具有隔热性，而径向可导热，如果纤维平面排列制成复合材料，则可作为一种很好的隔热板。

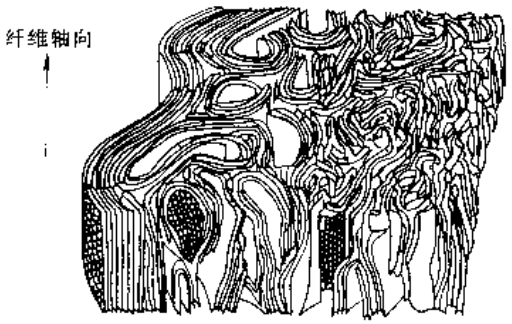



图 3　碳纤维织态结构示意图（S. C. Bennett，1976）

碳纤维具有比铝质量轻，比铁强度高的特性，因而作为先进复合材料的增强纤维受到普遍关注。从 70 年代，碳纤维作为连续纤维进入市场后，得到迅速发展，1990 年底年产量已突破 10kt。

碳纤维主要用聚丙烯腈和沥青纤维制备（此外还有人造丝法和气相沉积法，但用得很少）。以聚丙烯腈为原丝制备碳纤维时，工艺上经历三个阶段。第一阶段为稳定化，将聚丙烯腈纤维在拉伸应力作用下于 200℃以上进行氧化处理；第二阶段为碳化，在 1000～1500℃的惰性气氛中，与纤维平行的 PAN 链上的腈基重排成环，随后纤维发生碳化，气流将纤维中的非碳元素赶跑，获得具有乱层石墨结构的高强度碳纤维；第三阶段为石墨化，将纤维在 1800℃以上进一步热处理，使纤维中的石墨晶体结构进一步完善，并沿纤维方向取向，从而得到高模量碳纤维。碳纤维经过进一步热处理，纤维内的原子结晶，可制成石墨纤维。

沥青碳纤维的生产工序比较简单，一般将原油裂解的沥青直接熔融纺丝，然后经不熔化处理，再按与上述 PAN 系纤维相似的方法烧结。在此过程中，芳香族稠环的混合体系发生重排，脱氢等一系列化学反应，生成碳纤维或石墨纤维。

一般，PAN 系纤维的抗拉强度较大，可达 8GPa，但价格较高，而沥青系纤维的强度较低，但因沥青来源丰富，故价格较低。不同牌号的 PAN 碳纤维已被广泛应用于飞机部件，体育用品等复合材料中。沥青纤维目前主要用于建筑材料，填料，刹车片等方面。随着技术的更新，沥青纤维的性能可望得到很大的提高，其应用前景很好。

碳纤维的耐热性很好，但是在氧化气氛中，纤维容易分解，故在很多特殊的复合材料应用上必须让位给碳化硅纤维。

### 3.3. 碳化硅纤维[12,13]

碳化硅颗粒长期以来以高熔点，高稳定性，高硬度著称，并被广泛应用于磨损材料，如金刚砂等，这种碳化硅颗粒是由 $SiO_2$ 焦炭在电弧炉中高温下生成的。碳化硅一般以多晶的形式存在，在低于 2000℃下制得的碳化硅一般为 $\beta$-晶相，这属于金刚石立方晶系列（$a=0.43596$nm），当温度高于 2000℃时，$\beta$-晶系转化为 $\alpha$-晶系（六方晶系，$a=0.3076$nm，$c=0.5048$nm）。$\alpha$-晶系在不同的温度条件下具有多种变体。

将碳化硅制成纤维一直具有很大的诱惑力，多年来，人们用很多不同的方法来制备纤维。

碳化硅晶须，碳化硅晶须的直径约为 0.1～1.0μm，长度为 50～200μm，日本东海碳素公司于 1982 年制成了碳化硅晶须，并被应用于复合材料中。

CVD 法是在钨丝或碳丝芯上用气相沉积法制成碳化硅长纤维。

80 年代初，日本推出了用聚碳硅烷作为先驱体制备连续碳化硅的方法，这种方法的主要步骤如下：先用二甲基二氯硅烷与金属钠反应生成聚二甲基硅烷 $+Si(CH_3)_2+$，然后，此聚合物在 400℃高温裂解重排成聚碳硅烷 $+SiH(CH_3)CH_2+$，聚碳硅烷经熔融纺丝后，

在热空气或电子射线下进行不熔化反应，使纤维表面通过Si—H键发生部分交联，最后，在1200～1500℃的高温和惰性气体的保护下烧掉甲基和氢，剩下硅-碳骨架，生成连续的β-碳化硅纤维。

这样生产出的碳化硅连续纤维的价格在1990年大约是碳纤维的10倍，但是其优良的机械性能，耐热性能，化学稳定性，电性能及与金属的良好浸润性适合于制备金属基和陶瓷基复合材料，故仍得到极大的重视，日本碳公司生产的Nicalon连续碳化硅纤维已经用于航天，航空和汽车部件以及体育器材。

值得一提的是，碳化硅纤维的先驱体聚碳硅烷的化学性质比较活泼，这有利于进行改性。比如，聚碳硅烷与钛酸丁酯反应生成聚钛碳硅烷，后者经预氧化，烧结后生成含钛碳化硅纤维。这种改性纤维的机械性能和耐热性能均有一定的提高。

### 3.4. 氮化硅纤维[14]

氮化硅（$Si_3N_4$）纤维是一种耐高温（1200℃）的复合材料增强剂，从70年代就引起很多注意，氮化硅纤维可用晶须生长法，硅丝直接氮化法和有机先驱体纤维烧结法来制备，其中，先驱体法得到最普遍的重视。

在有机先驱体中，最早用氯甲基甲硅烷与甲胺反应生成的单体制备主链含Si—N键的硅氮树脂。随后，为了避免纤维中含有碳元素，用二氯甲硅烷来取代上述的氯甲基甲硅烷。1987年，Dow-Corning公司用三氯甲硅烷与六甲基硅氮烷制成聚硅氮烷。日本最近则采用用二氯甲硅烷与吡啶在氨中缩聚成全氢聚硅氮烷。以上众多的有机先驱体经过纺丝和高温烧结，生成以α-晶形为主的氮化硅纤维。

目前，氮化硅纤维还处于实验室开发阶段，随着先驱体的稳定性，硅氮含量和成本不断地朝有利的方向发展，氮化硅纤维将很快进入应用。

### 3.5. 氮化硼纤维[15～17]

六方晶形的氮化硼的原子结构，纤维取向与石墨的层状排列相似，但其层内结构以是六元氮硼环为结构单元的多环聚集体，由于B—N键的高键能，氮化硼纤维具有优良的耐热性和机械性能。氮化硅纤维可在超高温环境下使用，例如，作为宇航部件的纤维增强材料等。此外，因为纤维导热性能的各向异性，氮化硼纤维的平板形复合材料也具有隔热性。

氮化硼纤维可用$B_2O_3$熔融纺丝，然后在氨气下高温氮化烧结制得，在此法过程中，固相的氮化反应不能用常规的烧结法完成，而必须使用热压法，虽然此法已被用于生产，但是，得到BN纤维的结构很不均匀，于是，人们开始寻找有机先驱体。在有机先驱体法中，日本最早研究了以三氯化硼和苯胺聚合，氮化的路线。另一种方法是用*B*，*B*，*B*-三甲胺基硼氮苯在200℃，氮气流中缩合成硼氮烷，然后熔融纺丝并逐步在1000～1800℃的高温下烧结成氮化硼纤维。

## 4. 耐火纤维的应用

### 4.1. 耐火毡[6]

很大一部分氧化物耐火纤维被用来制作耐火毡，这种毡可象布匹一样卷起来，毡的厚度一般为6～50mm，耐火毡主要用作炉墙，炉顶和其他高温设备的隔热材料。使用时可将耐火毡多层铺盖并固定于金属框架上作为炉体，也可用高温水泥或螺栓将耐火毡覆盖在耐火砖上作为衬里。因为耐火纤维具有很低的热容和热导性，以及很好的抗热震性等，可使高温炉和设备显著地降低能耗，在工业上得到很广泛的应用。

### 4.2. 耐热构件

耐火纤维可用真空成形法制造耐热构件。将纤维在水悬浮液中与粘土，金属氧化物的胶体颗粒，有机结合剂等混合，在一定形状的模具中用真空除水，再经热处理后得到耐热构件。这些构件包括高温炉的炉衬，烧嘴，出液口，观察孔，盛熔融金属的容器，高频电子加热器，甚至航天飞机的防热瓦等。

### 4.3. 高温密封材料

氧化物耐火纤维与酚醛树脂或橡胶等有机聚合物经热压成毯状的高温密封材料，这种密封材料可用于高温炉和其他高温部件的炉盖和结合部位。在高温下，有机体被烧掉后，耐火纤维体积会发生膨胀，达到理想的密封效果。

### 4.4. 高温绝缘材料

耐火纤维既可隔热，又对电绝缘。这种性质使纤维被用于加热线圈的嵌板，电炉炉墙，高温配线的覆盖物，热电偶套管等。

### 4.5. 高温过滤材料

用散状耐火纤维或制品可制作高温过滤器，这在冶金和化工等行业中有很多应用。

### 4.6. 高温化学反应催化剂载体

一般的耐火纤维的化学性质稳定，而且比表面大，是作为催化剂载体的理想材料。工业中使用的载体由短纤维加结合剂制成粒状，管状等来吸附催化剂。

### 4.7. 高级复合材料[10,18～20]

由于飞机在空中需要克服重力，所以迫切要求减轻

重量。当然，减轻重量必须在保持机械强度的条件下才有意义，只有用复合材料才能达到这个目的。绝大部分复合材料都需要某种具有一定强度的纤维来增强，而大部分金属基和陶瓷基复合材料的加工过程与应用环境都要求增强纤维具有良好的耐热性能，这样，耐火纤维，尤其是非氧化物纤维，成了高级复合材料工业不可缺少的原料。随着耐火纤维的发展，复合材料的应用已经扩展到所有的结构材料乃至功能材料的领域。

在航天领域，高级复合材料已被用作人造卫星的通讯天线及其支架，太阳能电池基片，太空平台，火箭发动机喷管等。

军用和民用飞机中，复合材料的比重正在不断加大。复合材料已被部分用作机身，机翼（包括尾翼、副翼、襟翼等），制流罩，方向舵，起落架，座椅，装饰材料等。

随着汽车工业的发展，减轻汽车的自重以节能日显重要，北美的小轿车的均重已从1975年的1.8t降到1990年的1.2t，但仍高于日本车（0.8t），复合材料在其中已发挥了很大的作用。原则上，大部分汽车的金属部件均可用复合材料取代，现在的问题只是降低成本和改善加工技术。

船舶和舟艇制造行业也是复合材料的一大用户。目前主要用于制造快艇，游船，赛艇，帆船，摩托艇的船身，舵，桨，桅杆及一些发动机部件等。

玻璃纤维与混凝土复合的技术早已在建筑中用来制造高强度的薄层隔墙，顶板等。近年发现碳纤维与水泥的复合体的强度要高得多，可作高强度的板，梁，管材，壳体等。

用高级复合材料制成的体育用品深受消费者的青睐。其中高尔夫球棒、网球拍、滑雪板、羽毛球拍、垒球棒、钓杆等都进入了市场。此外，复合材料也被越来越多地用作制造音响设备和乐器。

高级复合材料除了机械性能优越外，对人体的适应性也很好，可以广泛地用作医用材料，如假牙，人工器官，人工关节，人工骨，假肢等。此外，还可用于制造一些高级医疗器械。

复合材料在机械工业上还有很多应用。此外，因其具备一些独特的电性能，可以作为功能材料使用。现在已用于一些电气和半导体材料中，在这方面将有很大的发展潜力。

## 参考文献


[1] 鈴木弘茂，"高温セラミック材料"，日刊工業新聞社，東京，1985.

[2] US 2461841 (1949), Nordberg, M. E..

[3] US 2467889 (1949), Harter, I., Horton Jr., C. L., Lindernthal, J. W..

[4] US 3385915 (1968), Hamling, B..

[5] 日本化学会，"化学便覧——応用編"，改訂3版，丸善株式会社，東京，1980.

[6] 丁力、周育林，《耐火纤维生产与应用》，上海科技出版社，上海，1990年。

[7] Carroll-Porezynski, C. Z., "Advanced Materials", 2nd ed., Chemical Publ., 1969.

[8] Olds, L., Miller, W., Pallo, J., *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **59** (7), 739 (1980).

[9] Sittig, M., "Carbon and Graphite Fibers-Manufacture and Applications", Noyes Data Corp., New Jersay, 1980.

[10] 日本东丽公司研究中心，《90年代高级复合材料的新进展》，新型碳材料编辑部，山西，1989年。

[11] Bennett, S. C., "Ph. D. Thesis", University of Leeds, (1976).

[12] 長谷川良雄，岡村清人，日本化学会誌，3，564 (1985).

[13] Song, Y., Feng, C., Liu, Y., Lu, Y., Tan, Z., *J. Materials Sci. Let.*, **11**, 899, (1992).

[14] US 3244480 (1966), Johnson, R. C., Alley, J. K., Warwick, W. H..

[15] Kimura, Y., Hayashi, N., Yamane, H., Kitao, T., "Proc. 1st Japan International SAMPE Symp.", p. 906, 1988.

[16] Isoda, t., Kaya, H., Arai, M., Nishii, H., Funayama, O., Tashiro, Y., Suzuki, T., Aoki, H., Ichiyama, M., Kato, T., Koshi, I., Sato, K., "Proc. 1st Japan International SAMPE Symp.", p. 912, 1988.

[17] US 3429722 (1965), Economy, J., Anderson, R. V..

[18] Kostorz, G. (ed.), "High-Tech. Ceramics-Viewpoints and Perspectives", p. 59, Acadimic, London, 1989.

[19] 王兴业、唐邦章，《复合材料力学性能》，国防科技大学出版社，长沙，1988年。

[20] 谢希文、过梅丽，《材料科学与工程导论》，北京航空航天大学出版社，北京，1991年。


naihuozhuan

## 耐火砖 Refractory Brick

见耐火材料。

nairejuhewu

# 耐热聚合物　Heat-Resistant Polymers

顾　宜　四川联合大学
蔡兴贤　四川联合大学

**1.　概述**…… 151
1.1.　定义…… 151
1.2.　历史沿革…… 152
**2.　结构与耐热性**…… 153
2.1.　键能的影响…… 153
2.2.　主链结构的影响…… 154
2.2.1.　主链上侧基的影响…… 154
2.2.2.　共轭双键的影响…… 154
2.2.3.　梯形、螺形及片状结构的影响…… 155
2.3.　聚集态结构的影响…… 155
2.3.1.　结晶…… 155
2.3.2.　交联…… 156
2.4.　芳杂环聚合物的结构与热稳定性…… 156
2.4.1.　主链上芳环位置异构的影响…… 159
2.4.2.　芳环上取代基的影响…… 159
2.4.3.　桥接基团的影响…… 159
2.4.4.　主链中杂环种类的影响…… 160
2.4.5.　梯形结构的影响…… 161
**3.　主要品种**…… 161
3.1.　热固性聚合物…… 161
3.1.1.　酚醛树脂…… 161
3.1.2.　酚芳烷基树脂…… 163
3.1.3.　多官能环氧树脂…… 163
3.1.4.　聚苯乙烯基吡啶(PSP)树脂…… 165
3.1.5.　其他…… 166
3.2.　芳环聚合物…… 166
3.2.1.　聚芳酯…… 166
3.2.2.　聚芳酰胺…… 168
3.2.3.　聚苯硫醚…… 168
3.2.4.　聚芳醚砜…… 170
3.2.5.　聚芳醚酮…… 171
3.2.6.　聚芳醚腈…… 172
3.3.　芳杂环聚合物…… 172
3.3.1.　聚酰亚胺…… 173
3.3.2.　其他…… 177
3.4.　含氟聚合物…… 180
3.4.1.　含氟热塑性塑料…… 180
3.4.2.　含氟热塑性弹性体…… 181
3.5.　其他耐热聚合物…… 182
3.5.1.　含硅聚合物——聚硅氧烷…… 182
3.5.2.　含硼聚合物——聚碳硼硅氧烷…… 184
3.5.3.　含磷聚合物——聚膦(磷)腈…… 184
**4.　测试方法**…… 185
4.1.　热失重分析法…… 185
4.2.　量热分析法…… 186
4.3.　热机械分析法…… 186
**5.　毒性与安全**…… 187
**参考文献**…… 188
**基本参考文献**…… 190

## 1.　概　述[1~4]

### 1.1.　定　义

人们通常使用"耐热性"或"热稳定性"两个术语描述聚合物材料的高温性能。这是因为将聚合物进行加热时，一般会发生某些物理变化(变形、软化、熔融、流动)及化学变化(分子链断裂、交联、氧化、产生气体、重量变化)。

相应于上述各种变化，可将聚合物的耐热性分为两类：(1) 物理耐热性(即一般所说的耐热性)，以在确定载荷下聚合物力学强度降低的温度极限表示，包括玻璃化转变温度、热变形温度(维卡耐热温度、马丁耐热温度等)

和流动温度(熔点);(2)化学耐热性(即热稳定性),以发生影响聚合物各种特性的化学变化时的温度极限表示,包括热分解温度和热分解残留物,以及热氧稳定性。后者指在空气或氧气气氛下的热稳定性,包括热氧化分解温度和热氧化分解残留物。

物理耐热性以材料的实用性为着眼点,化学耐热性则主要考虑材料的化学反应。前者反映的是在受热情况下材料结构的可逆变化,后者则是一种不可逆变化。

耐热聚合物通常指那些在一定时间内,在给定条件下(如压力或真空、载荷、辐射、化学或电场作用等),在高温时能保留其使用性能的那一类聚合物。考虑到短期或长期使用对温度的要求不同,作为一种规则,耐热聚合物在不同温度下要求保留其使用性能的时间为177℃:30000h,260℃:1000h,538℃:1h或815℃:5min。

## 1.2. 历史沿革

1944年出现第一个耐热聚合物聚噻唑。50年代后期,聚对二甲苯、聚对亚苯基、聚噁二唑,芳族聚酰胺、聚苯并咪唑、聚酰亚胺、聚三唑、聚喹喔啉、聚吡酮(polypyrrone)等相继问世。由表1各种耐热聚合物开发的年代可以看出,耐热聚合物中大多数研制于60年代,主要是主链含芳环和杂环结构的聚合物。

**表1 主要耐热聚合物的开发时间**

| 年 份 | |
|---|---|
| 1944 | 分离出聚噻唑(未鉴定其性能) |
| 1950~1956 | 分离出聚丙烯腈梯形聚合物(未全部环化) |
| 1955 | 聚对二甲苯 |
| 1957 | 低分子量聚亚苯基 |
| 1958 | 聚噁二唑、芳族聚酰胺 |
| 1960 | 聚噻唑、聚全氟亚烷基三嗪弹性体 |
| 1961 | 聚苯并咪唑、聚噁二唑、聚双噻唑、聚二唑 |
| 1964 | 聚酰亚胺、聚喹喔啉 |
| 1965 | 聚苯并咪唑|噁二唑、聚苯并噻唑、聚苯并噁唑 |
| 1966 | 聚异噁唑、聚苯并咪唑苯并菲咯啉、聚吡嗪喹喔啉梯形聚合物 |
| 1967 | 聚噻二唑、聚醚吡酮与联苯吡酮、梯形聚苯基喹喔啉 |
| 1969 | 吡嗪聚酰亚胺 |
| 1973 | 聚吡嗪吡酮 |
| 1976 | 聚苯代酰亚胺与聚苯并二吡咯二酮 |

50年代后期,由于"空间计划"的实施,对重量轻、能在高温下保持优良力学性能的耐热聚合物的需求急速上升。出于政治方面的考虑,美国及前苏联等各国政府拨出大量经费投入耐热聚合物的研究和开发。这股研究热潮在60年代中期达到顶峰,并持续到60年代末期。60年代初期,研究者们曾预言聚合物的耐热性可达到800~1000℃。然而,从图1中的数据可以看出[2],此期间研制出的各种耐热聚合物的热稳定性最高接近800℃,多数居于600~700℃之间。实验结果进一步说明,由于C-C键热稳定性的限制,以及含碳化合物抗氧化能力较差,聚合物在长期受热情况下的热稳定性不超过400℃(空气中为300℃),短期热稳定性低于600℃。全芳族聚合物加热到400℃以上也将发生苯环的重排以至降解。另外,这些芳杂环聚合物的工业化生产十分困难。虽然Du Pont公司在60年代初推出了聚芳酰胺纤维(商品名称Nomex)和聚酰亚胺薄膜(商品名称Kapton),很快实现了工业化生产,但至90年代多数耐热聚合物仍处于实验室研究阶段。

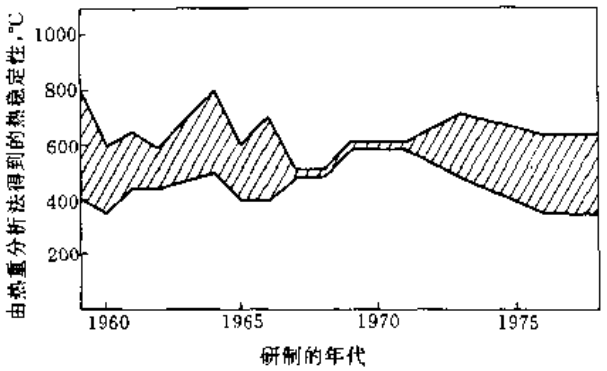



图1 60~70年代耐热聚合物的热稳定性

鉴于聚合物的热稳定性受到限制,加之"空间计划"的实施受阻,60年代末期各国政府投资耐热聚合物的研究经费大幅度削减。自70年代以来,这一领域的工作重点已从研制新结构的耐热聚合物品种,转向了对那些已经问世的品种进行改性,特别是改善其加工性和改善综合性能,以获得实际应用。

聚合物的耐热性与成型加工性是一对矛盾,如何从结构上协调两者关系,在尽量保持耐热性的前提下改善加工性,是近20年来这一领域的研究重点。实施方法之一是在聚合物主链中引入氧醚键、硫醚键、砜基、羰基等柔性桥接基团。在70和80年代期间,相继开发了兼顾耐热性与加工性的聚芳醚、聚芳醚酮、聚苯硫醚、聚芳醚砜、热塑性聚酰亚胺和聚芳醚腈等特种工程塑料。实施方法之二是通过在主链上连接苯环等大侧基,降低结晶度和堆砌密度,改善溶解性,如聚苯基喹喔啉。实施方法之三是开发新溶剂体系,改善溶解性;如六甲基磷酰胺(HMPA),或在二甲基甲酰胺(DMF)中加入LiCl等。第四就是通过合成含有不饱和双键、叁键及其他活性官能端基或侧基的齐聚物,或含有环状结构的齐聚物,通过加成反应或开环反应进行扩链或交联。

耐热聚合物在研究的初期,主要用于飞机燃料罐密

封胶、空间飞行器的结构件、制动材料胶粘剂、隔热耐烧蚀材料。以后则在航空航天、兵器工业用高性能复合材料、耐高温电绝缘材料和胶粘剂、电子元件防护材料等方面得到广泛应用。随着科学技术发展和高分子材料应用领域的不断扩展，耐热聚合物正向着高性能化高功能化迈进，聚苯并噻唑(PBT)、聚苯并噁唑(PBO)、聚酰胺(PA)、聚酰亚胺(PI)、液晶聚合物及高模量纤维、PI 和聚醚砜(PES)分离膜、高稳定性及高可靠性的 PI 及 PBT 光学材料等已显示出广阔的前景[3]。

## 2. 结构与耐热性

从理论上分析，耐热聚合物必须满足三个基本要求[1]：(1) 它们必须具有高的热物理稳定性，即具有高的玻璃化转变温度($T_g$)、软化温度($T_s$)和熔融温度($T_m$)。聚合物的 $T_m$ 与熔融过程中的热焓变化 $\Delta H$ 和熵变 $\Delta S$ 有直接的联系，如下式：

$$T_m=\frac{\Delta H}{\Delta S}$$

$\Delta H=H_T-H_1$，即为熔融状态的热焓与固体状态的热焓之差。当大分子链没有弱键，并且分子间作用力很大时，$H_1$ 很小，因此 $\Delta H$ 值大，熔点高。如聚酰胺由于分子间能形成氢键，往往具有高的熔点。$\Delta S$ 为熔融过程的熵变，与分子的刚性和僵硬性有关。具有刚性和僵硬性的大分子链因失去自由旋转而 $\Delta S$ 减小，故在聚合物大分子链中引入芳环或杂环，可以限制链的自由旋转。这是提高 $T_m$ 的有效途径之一；(2)耐热聚合物应具有高的热化学稳定性，即聚合物应具有高的分解温度。将分解视为一种化学反应，按 Arrhenius 公式，其速率常数为：

$$K=Ae^{-\Delta E/RT}$$

式中　$K$ ——分解速率常数；
　　$A$ ——频率因子；
　　$\Delta E$ ——分解活化能；
　　$R$ ——气体常数；
　　$T$ ——热力学温度。

$\Delta E$ 与原子间结合能(键能)相关。因此，$\Delta E$ 愈大，热分解速率常数 $K$ 值愈小，聚合物越不容易分解，热稳定性就越高。所以，聚合物的热化学稳定性是由它们的化学键和分子间键的强度(或键能)，以及分子结构单元的化学惰性所决定的；(3) 耐热性聚合物必须耐氧和臭氧及其他环境因素的影响。

Mark 综合分析了实际应用的高分子材料，提出了关于聚合物耐热性的所谓三角形原理[2](见图 2)。他所考虑的结构因素是结晶、交联和链的刚性，这三个结构因素在图 2 中位于三角形的三个顶点，通过它们的单独作用或相互组合，决定聚合物的耐热性；其实质则是高分子链的结构与分子链间的作用。

随着大量芳杂环聚合物的开发，许多化学工作者从不同方面讨论了聚合物结构与耐热性的关系[3~14]，可以归纳为：(1) 聚合物结构中的主要部分为热稳定性的环状结构；(2) 最大范围的共轭体系；(3) 主链原子间具有较高的键能；(4) 与链长、结晶度和范德华力有关的内聚能密度较高。

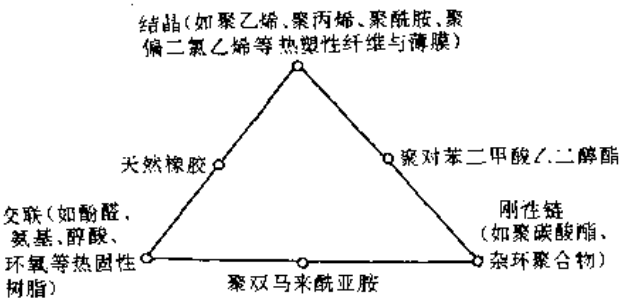
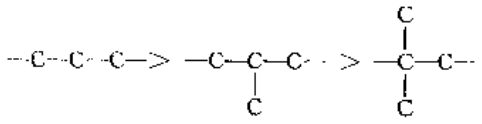


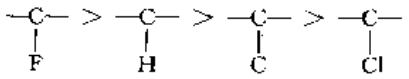

图 2　聚合物结构对耐热性的影响

### 2.1. 键能的影响

聚合物热稳定性的好坏主要取决于聚合物主键中原子间键能的高低。如果以某些聚合物的半分解温度 $T_{1/2}$(聚合物在真空中加热 30min 使重量损失一半的温度)对化学键的键能作图[13]，基本上是一条直线，这说明聚合物的热分解与高分子链化学键的断裂有直接关系。

在碳链聚合物中，各种键和基团热稳定性的顺序为：





例如：聚乙烯的 $T_{1/2}=414℃$，支化聚乙烯的 $T_{1/2}=404℃$，聚丙烯的 $T_{1/2}=387℃$，聚甲基丙烯酸甲酯的 $T_{1/2}=327℃$。可见在主链中靠近叔碳原子和季碳原子的键较易断裂。

当高分子链中的碳原子被氧原子取代时(如聚甲醛、聚氧化乙烯、聚氧化丙烯与聚乙烯相比)，则热稳定性降低。而高分子链中氯原子的存在将形成弱键，降低聚合物的热稳定性。因此，聚氯乙烯的热稳定性极差($T_{1/2}=260℃$)。若以氟原子完全取代氢原子形成 C—F 键，则热稳定性大大提高。例如聚四氟乙烯，$T_{1/2}$高达 509℃。

沿着大分子链的电子非定域作用(例如共轭作用)使键能增加(见表 2)[1]聚合物的热稳定性提高。它不仅影响与之相连键的稳定性，而且也影响分子中原子的化学活性和它们之间的作用力。

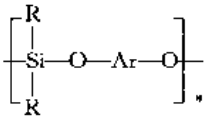
若以高键能的其他元素部分或全部取代主链上的碳

表 2 π 和 p 电子的非定域作用对键能的影响

| 键的类型 | 共轭类型 | 键能① kcal/mol | 键的类型 | 共轭类型 | 键能① kcal/mol |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_{脂族}-C_{脂族}$ | | 83.0 | Si⋯Ö | $d_v^{②}$-$p$ | 106.0 |
| $C_{芳族}-C_{芳族}$ | $\pi$-$\pi$ | 98.0 | $C_{脂族}$—Ö | | 93.0 |
| $C_{脂族}$—N̈H | | 82.0 | $C_{芳族}$⋯Ö | $\pi$-$p$ | 107.0 |
| $C_{芳族}$⋯N̈H | $\pi$-$p$ | 110.0 | B⋯N̈ | $p_v^{②}$-$p$ | 115.0 |
| $C_{脂族}$—Si | | 78.0 | B⋯Ö | $p_v$-$p$ | 113.0 |

① 1cal=4.1840J。

② $d_v$，$p_v$ 各为电子缺位的(空的)$d$ 轨道和 $p$ 轨道。

原子，所合成的聚合物具有很好的热稳定性。如芳基硅氧烷聚合物，  ，当 Ar 为  时，失重10%的温度为600℃(热重分析法)。全氟亚苯基碳硼烷共聚物 $+CB_{10}H_{10}C-C_6F_4+_n$ 在氮气中失重15%时的温度为1000℃[6]。

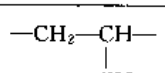
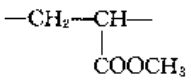
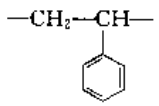
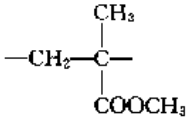
## 2.2. 主链结构的影响

刚性链可减缓大分子的热运动(如转动、振动)，并使聚合物的熔融熵 $\Delta S$ 降低，$T_m$，$T_f$ 和 $T_g$ 升高，聚合物耐热性提高[15]。

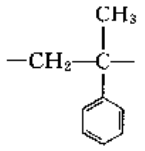
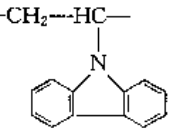
### 2.2.1. 主链上侧基的影响

在主链上引入体积较大的和数量较多的侧基，空间位阻效应增大，使得主链上化学键或链段内旋受阻，内旋位能升高，分子链呈刚性。如表3所列[15]。

表 3 主链上侧基对 $T_g$ 的影响

| 聚合物 | 结构单元 | $T_g$，℃ |
|---|---|---|
| 聚丙烯 |  | −20 |
| 聚丙烯酸甲酯 |  | 3 |
| 聚苯乙烯 |  | 100 |
| 聚甲基丙烯酸甲酯 |  | 105 |

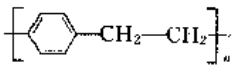
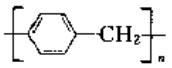
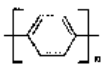
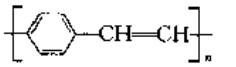
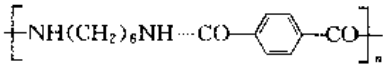
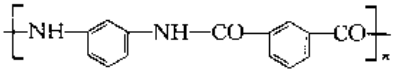
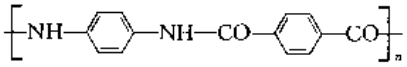
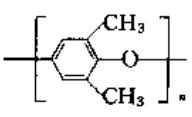
续表

| 聚合物 | 结构单元 | $T_g$，℃ |
|---|---|---|
| 聚甲基苯乙烯 |  | 180 |
| 聚乙烯基咔唑 |  | 208 |

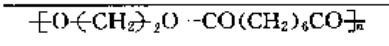
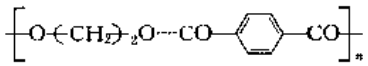
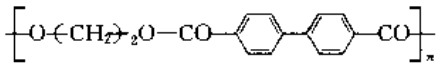
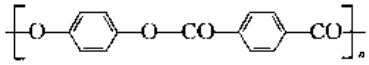
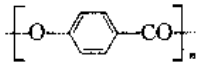
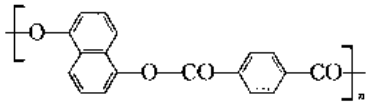
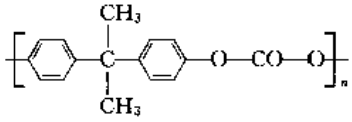
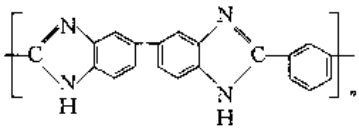
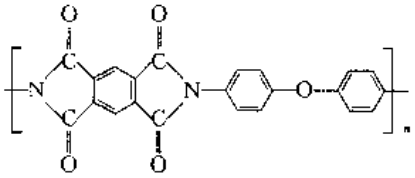
### 2.2.2. 共轭双键的影响

减少主链中的单键数量，引入共轭双键、叁键或环状结构(包括脂环、芳环和杂环)可增大链的刚性。一方面使聚合物的 $T_g$，$T_m$ 升高(见表4)[1]，另一方面可增大键能，提高聚合物的热稳定性。

表 4 大分子主链中引入共轭双键、叁键或环状结构对 $T_m$ 的影响

| 大分子结构式 | $T_m$，℃ |
|---|---|
| $+CH_2-CH_2+_n$ | 137 |
| $+CH=CH+_n$ | >800 |
| $+C\equiv C+_n$ | >2300 |
| | 转变为石墨 |
|  | 400 |
|  | >400 |
|  | 530(分解) |
| | 仅得低聚物 |
|  | $n$=100 已不熔 |
| $+NH(CH_2)_6NH-CO(CH_2)_6CO+_n$ | 235 |
|  | 350(分解) |
|  | 450 |
|  | 570 |
| $CH_3-OC-O+CH_2-O+_nCO-CH_3$ | 175 |
|  | >300 |

续表

| 大分子结构式 | $T_m$,℃ |
|---|---|
|  | 45 |
|  | 264 |
|  | 330 |
|  | 500 |
|  | ① |
|  | 630(分解) |
|  | 200～230 |
|  | >500 |
|  | >500<br>不熔性树脂 |

① 550℃以下不熔化,550℃以上迅速分解。

### 2.2.3. 梯形、螺形及片状结构的影响

梯形和螺形结构的大分子主链是像梯子或双股螺线一样的双链，这使大分子链具有更大的僵硬性，无熔点，耐热性高。片状结构聚合物与石墨相似，因而有高的耐热性。如聚丙烯腈纤维加热会发生环化、芳构化而形成梯形结构。继续升温则制成碳纤维。碳纤维的耐热性超过钢，如用火焰进行喷射仍然完好无损。

## 2.3. 聚集态结构的影响

使聚合物高度结晶和交联，可提高其熔融温度、软化温度和玻璃化转变温度。

### 2.3.1. 结　晶

由高分子聚集态结构研究得知，结构规整，分子间相互作用力(包括偶极相互作用和氢键)大的聚合物均具有较大的结晶能力。线型柔性大分子结晶后，可以具有很好的热力学性能。由于结构规整，具有强结晶性，等规聚丙烯的熔点为170℃，等规聚苯乙烯的熔点为230℃。但是，不同的立构规整性也显著地影响聚合物的 $T_m$ 和 $T_g$ 及其热稳定性。通常，间规立构聚合物比相应的全同立构聚合物堆砌密度更大，具有更高的熔点，如表5所列[16]。

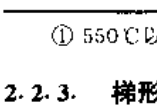
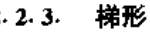
表 5　聚合物结构规整性与熔点

| 聚　合　物 | 熔　点,℃ | |
|---|---|---|
| | 间同结构 | 全同结构 |
| 聚甲基丙烯酸叔丁酯 | 150～160 | 100 |
| 顺 1,4-聚异戊二烯 | 52～53 | 44 |
| 1,2-聚丁二烯 | 154 | 120,125 |
| 聚甲基丙烯酸甲酯 | ≥200 | 160 |

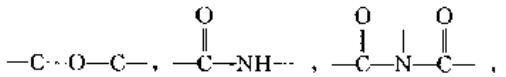
热稳定性研究表明[7]，无规立构聚合物比相应的等规立构聚合物更容易发生热分解。例如，在265～280℃的温度范围内，无规聚丙烯和等规聚丙烯的热分解活化能分别是222和259kJ/mol(53和62kcal/mol)。

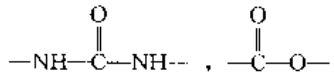
在高分子的主链或侧基中引入强极性基团，或使分子间产生氢键，都有利于聚合物的结晶，从而提高其熔融温度(见表6)[15]。

表 6　主链或侧基带有极性基团的聚合物或能形成氢键的聚合物的熔点

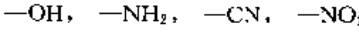
| 聚　合　物 | $T_m$,℃ |
|---|---|
|  | 175 |
|  | 215～223 |
|  | 317 |
|  | 327 |
| 三醋酸纤维素 | 306 |
| 硝酸纤维素 | 700 |

可以引入主链中的基团有：


醚键　　酰胺键　　酰亚氨基

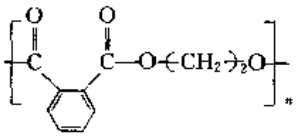
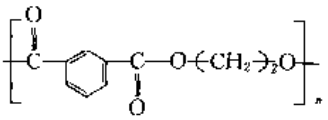
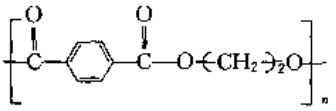
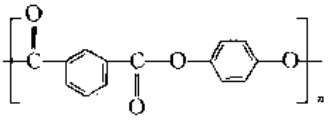
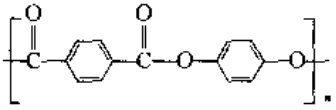
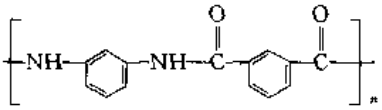
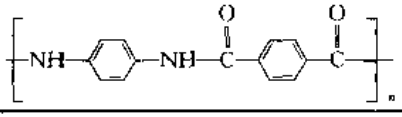

脲基　　酯键

在侧基中可以引入的基团有：


羟基　　伯氨基　　氰基　　硝基

若进一步增加结晶性聚合物(例如聚酰胺、聚酯)主链的对称性，使分子的排列更加紧密，则可进一步提高其熔融温度(见表7)[15]。

表7 桥接基团在苯环上的连接位置对 $T_m$ 的影响

| 聚合物 | $T_m$,℃ |
|---|---|
|  | 63 |
|  | 143 |
|  | 264 |
|  | >300 |
|  | >500 |
|  | >450 |
|  | 570 |

主链支化亦影响聚合物的结晶度，从而使熔点降低。

### 2.3.2. 交 联

交联聚合物由于生成链间化学键，形成网状结构，阻碍了分子链的运动，从而增强聚合物的耐热性，并提高其力学性能。例如，辐射交联的聚乙烯，其耐热性可提高至250℃。

随着交联密度的增加，聚合物更加刚硬，热态力学性能提高。除了交联密度的影响，交联键的长度和交联键的化学性质对耐热性也有很大影响。短的交联键（如单键—$CH_2$—和—S—S—键等）比长的交联键（如二元胺、二环氧化合物、二烯烃、二醛基化合物和二异氰酸酯等）具有更大的刚性和更高的软化温度。而—C—C—交联键耐高温和耐化学试剂的性能最好，硫醚键（—S—）、二硫醚键（—S—S—）和酯键（  ）等交联键对热敏感，而氨酯键（  ）则在高温发生裂解[15]。

在聚合物中加入增强填料也可以获得类似交联键的效果。值得注意的是，适度的交联可改善聚合物的物理力学性能和耐热性，但交联过度会使聚合物变硬、发脆，使性能变坏。

另外，分子间内聚能，聚合物分子间的次价力（如偶极-偶极相互作用，氢键）可使 $T_g$ 或熔融热焓 $\Delta H$ 增大，$T_m$ 上升。分子间力的总和通常定义为内聚能（即邻近链间的吸引力），表8对几种聚合物的内聚能和耐热性进行了比较[17]。

## 2.4. 芳杂环聚合物的结构与热稳定性

芳香族化合物按其结构可分为5类：(1) 芳香族共轭体系(AC)；(2) 杂原子基团桥接的芳香族体系(AF)；(3) 脂肪烃基桥接的芳香族体系(AA)；(4) 半梯形(SL)聚合物；(5) 梯形(L)聚合物。示例如表9。

某些耐热聚合物在氮气和空气中的相对热稳定性见表10。由表中数据可知[18~20]，热稳定性最好的聚合物是芳族共轭类(AC)的聚亚苯基，热分解温度大于500℃的聚合物大多是半梯形(SL)或芳香族共轭聚合物(AC)。由于聚合物热降解机理与热氧降解机理不同，其热稳定性与热氧稳定性的数据完全不同。

表8 几种聚合物的内聚能和熔点

| 重复单元 | 内聚能，$E$ cal①/mol | 重复单元中的基本结构单元②数($n$) | 按基本结构单元数计算的平均内聚能 $E/n$ cal①/mol | 熔点 ℃ |
|---|---|---|---|---|
| $-CH_2-$ | 680 | 1 | 680 | 138 |
| $-(CH_2)_{16}CONH-$ | 19360 | 18 | 1076 | 149 |
| $-(CH_2)_8CONH(CH_2)_6NHCO-$ | 26520 | 18 | 1474 | 215 |

① 1cal=4.1840J。

② 基本结构单元：指构成大分子链的最小化学结构单元，如 $-CH_2-$，—O—，  等。

表 9　芳香族聚合物的模型结构及典型聚合物示例

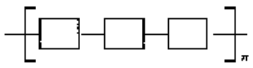
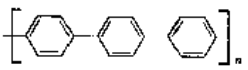
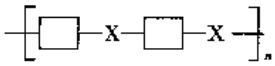
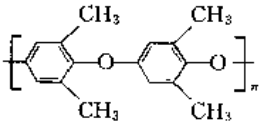
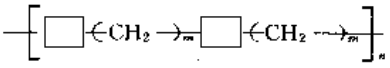
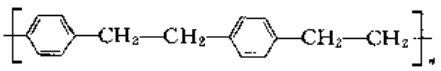
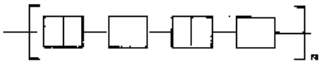
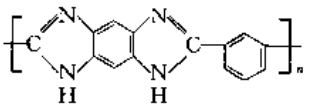
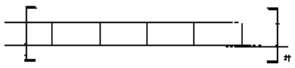
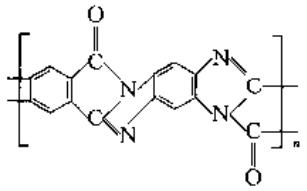
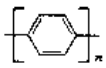
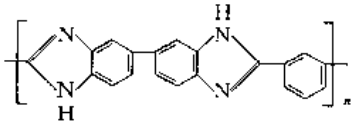
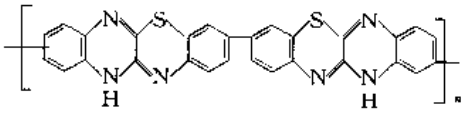
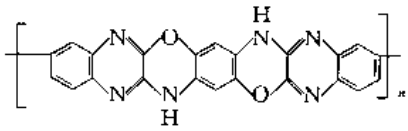
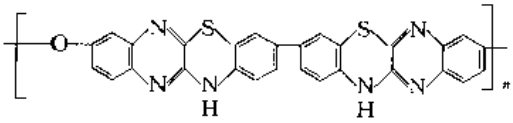
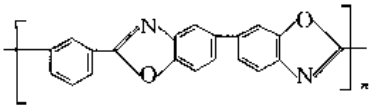
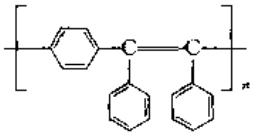
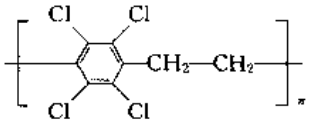
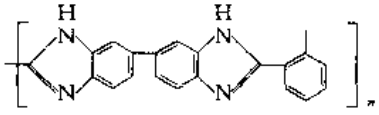
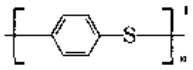
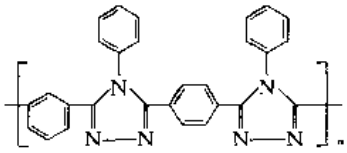
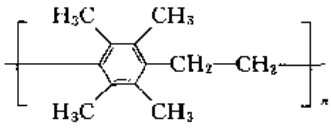
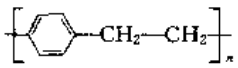
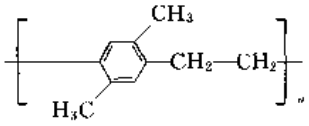
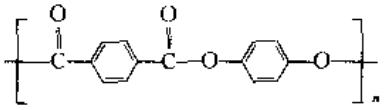
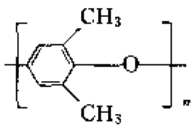
| 模型结构 | 典型的聚合物 |
| --- | --- |
|  (AC) |  聚亚苯基 |
|  (AF) X＝杂原子基团 |  聚苯醚 |
|  (AA) |  聚对二甲苯 |
|  (SL) |  聚苯并咪唑 |
|  (L) |  聚吡酮 |

表 10　某些耐热聚合物在氮气和空气中的相对热稳定性

| 聚合物结构 | 类型 | 热分解温度，℃ | |
| --- | --- | --- | --- |
| | | 氮气中 | 空气中 |
|  | AC | 675 | |
|  | SL | 650 | 595 |
|  | SL | 650 | |
|  | SL | ≈640 | 510 |
|  | SL | 600～700 | 500 |
|  | SL | 590 | |

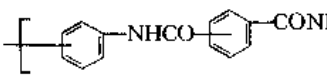
续表

| 聚合物结构 | 类型 | 热分解温度，℃ | |
|---|---|---|---|
| | | 氮气中 | 空气中 |
|  | AC | 560 | 700 |
|  | AA | 515 | 460 |
|  | SL | 510 | |
|  | AF | 480 | 450 |
|  | AC | 475 | 450 |
|  | AA | 475 | 420 |
|  | AA | 470 | 240 |
|  | AA | 465 | 500① |
|  | AF | 465 | 465 |
|  | AF | 410 | 330 |

① 起始分解温度。

### 2.4.1. 主链上芳环位置异构的影响

对位亚芳基连接的聚合物因结构规整，因此结晶度高，熔点也高。例如对位聚亚苯基则比间位聚亚苯基具有更高的热稳定性。在



芳族聚酰胺异构体中，全对位连接的聚芳酰胺热稳定性最高（见图 3）[21,22]。又如，对位连接的聚苄基[23]、聚苯醚[24]、芳族聚酯[25]都比相应间位聚合物的耐热性高。将芳杂环聚合物如聚酰亚胺[26]、聚苯并噁唑[27]、聚噁二唑[28]、聚噻二唑[29]、聚噻三唑[30]链中的对位连接亚苯基改为间位亚苯基，热稳定性会明显下降。可由聚酰胺-酰亚胺共聚物异构体的热分析说明。苯基异构体热稳定性的顺序为：对位＞间位＞邻位[31]。

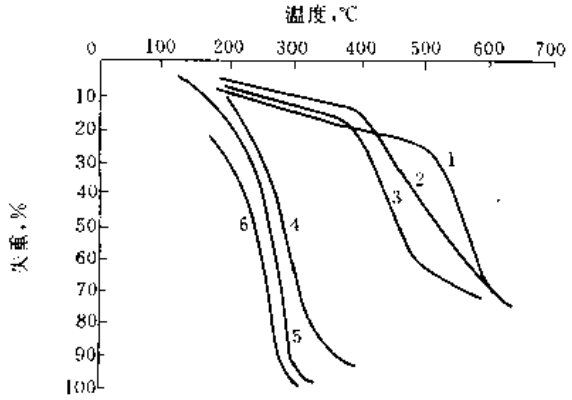



图 3　聚芳酰胺异构体的热稳定性（氮气中）
1—对-对；2—间-对；3—间-间；
4—邻-对；5　邻-邻；6—邻-间

### 2.4.2. 芳环上取代基的影响

聚亚苯基是不熔不溶的，只能在高压下模压成型。但在苯环上引入取代基，则可软化，并有一定溶解性。应该注意的是，一般情况下，取代聚亚苯基的热稳定性却要降低一些。例如，氯化、溴化、磺化的聚亚苯基的热稳定性均较未取代的低[9,14]，苯基化的聚亚苯基则因取代苯基在降解中首先失去，而使稳定性略有下降[32]。在惰性气氛中，全氟取代聚亚苯基比未取代聚亚苯基的热稳定性略有增加（见图 4）[9]。但在空气中，全氟取代的聚亚苯基却具有更低的断裂活化能，比聚四氟乙烯的热稳定性还低（见图 5）[9]。

环上取代基的数目也会影响聚合物的热稳定性。例如，氟代、氯代、溴代聚苯醚，随着取代基数量增加，热稳定性降低。甲基、甲氧基取代的聚对二甲苯和氯代聚酰胺也有类似结果。其原因可能是所引入键的离解能低和取代基阻碍了环的旋转，不利于热能的扩散，或者是取代基破坏了聚合物链结构的对称性，使得共轭效应减小和结晶度降低所造成的。

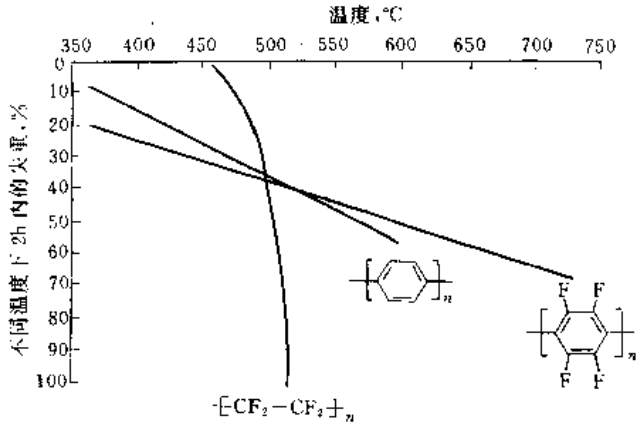



图 4　聚亚苯基和全氟聚亚苯基的热稳定性（氮气中）

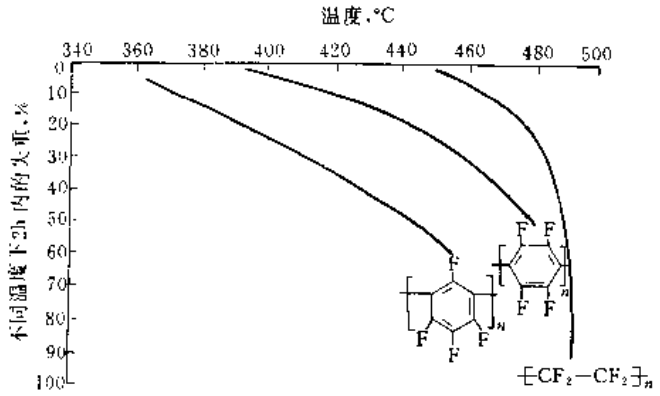



图 5　全氟聚亚苯基的热氧稳定性（空气中）

### 2.4.3. 桥接基团的影响

在芳环或杂环间引入不同的桥接基团对聚合物热稳定性有很大的影响。一般来说，桥接基团的引入会使聚合物的热稳定性和热氧稳定性在一定程度上降低，而可加工性得到改善[9,18,19,33]。按在 2h 内失重 25%时的温度作为热稳定性标准对 AF 类型聚合物的热稳定性进行比较（见表 11）[9]，则可看出，羰基（—CO—）桥接的聚合物热稳定最高，这是由于对位苯苇与两侧的羰基共轭使键能增大，并形成了一个平面结构单元的缘故。酰胺键（—CONH—）桥接的聚合物在惰性气氛和空气中均有较高的稳定性，而酯键桥接的聚合物热氧稳定性最高。

表 11 含不同桥接基团的芳族聚合物的相对热稳定性与热氧稳定性

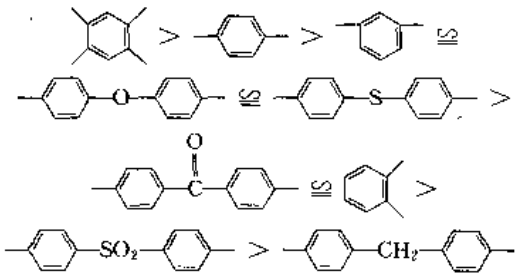
| 基团 | 2h内失重25%时的温度，℃ | |
|---|---|---|
| | 惰性气氛中 | 空气中 |
| —CO— | 505 | 389 |
| —CONH— | 500 | 431 |
| $-(CF_2)_3-$（间位连接） | 469 | 340 |
| —COO— | 457 | 447 |
| —O— | 443 | 368 |
| 单键 | 440 | |
| —S— | 436 | 418 |
| $—CH_2—CH_2—$ | 429 | 383 |
| $—CH_2—$ | 408 | 396 |
| —NH— | 370 | |
| —NHCONH— | 300 | |
| —NHCSNH— | 220 | |

采用差热分析(DTA)研究$-(C_6H_4—X)_n-$类型的聚合物，得到不同桥接基团（X）的热稳定顺序如下：

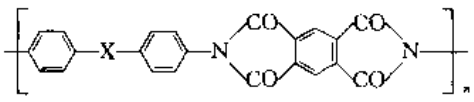
单键>—O—>$—SO_2—$>$—CH_2—$>

$—CH_2—CH_2—$> $—C(CH_3)_2—$

一些常见的芳族桥接基团的热稳定性顺序如下：

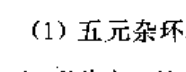


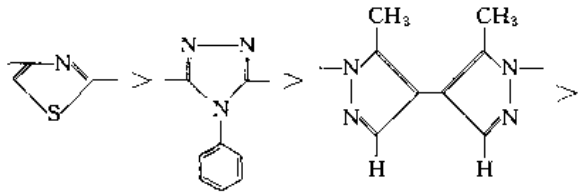
芳杂环聚合物，如均苯型聚酰亚胺：



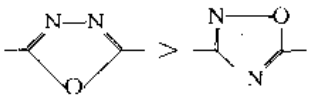
其热稳定性随不同桥接基团（X）下降的顺序为：单键>—CO—>—O—>$—CH_2—$。总的来讲，桥接基团的热稳定性主要受到  键相对强度的影响；要获得最佳的热稳定性，最好是以—CO—，—COO—，—CONH—，—S—，$—SO_2—$，—O—以及$-(CF_2)_n-$等作为桥接基团。

### 2.4.4. 主链中杂环种类的影响

(1) 五元杂环和六元杂环在  （H代表杂环）型芳杂环聚合物中，五种杂环的热稳定性顺序为：



噻唑 三唑 二吡唑



1,3,4-噁二唑 1,2,4-噁二唑

其中，1,2,4-噁二唑由于N—O弱键的存在，稳定性最差（热分解温度为340℃）；见图6[9]。

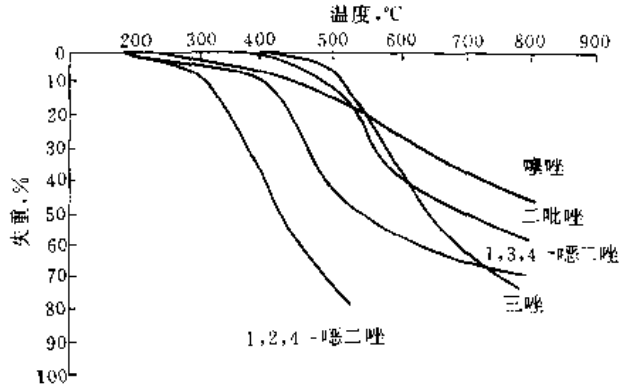



图 6 五元杂环聚合物的热稳定性（氮气中）

TGA（热重分析法）分析表明，六元杂环二嗪类聚合物的热稳定性比大多数五元杂环聚合物都低（1,2,4-噁二唑除外）。

(2) 双杂环 几种含双杂环结构和亚苯基的聚合物（$-(H—C_6H_4)_n-$，H代表双杂环）的TGA研究表明：a. 六元-五元双杂环在惰性气氛中的相对热稳定性顺序为：聚苯并咪唑≈聚苯并噁唑≈聚苯并噻唑；b. 六元-六元杂环在惰性气氛中的相对热稳定性顺序为：聚喹唑啉二酮>聚苯并噁嗪酮>聚喹喔啉，而热氧稳定性顺序则为：聚苯并噁嗪酮≥聚喹唑啉二酮<聚喹喔啉。

(3) 三稠环 主链中含三稠环的聚合物是十分稳定的。聚均苯四甲酰亚胺（PI）和聚苯并咪唑（PBI）在氮气和空气中的TGA曲线（图7与图8）表明[9]：它们具有很好的热稳定性，在惰性气氛中，聚酰亚胺和聚苯并咪唑大约在同一温度开始分解，但聚苯并咪唑的失重较少；而在空气中，聚酰亚胺却具有更高的热稳定性。

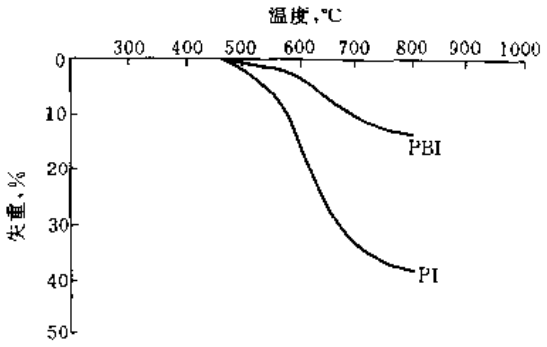



图 7　PBI 和 PI 在惰性气氛中的热稳定性

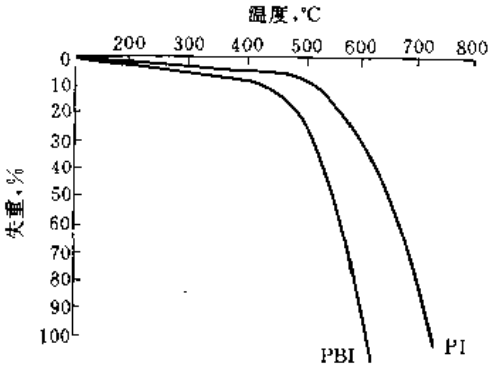



图 8　PBI 和 PI 在空气中的热氧稳定性

#### 2.4.5.　梯形结构的影响

梯形或螺形结构聚合物的双分子链不容易同时断裂，而且断裂点相距很近时还可能自行愈合。只有当同一梯格或螺圈里的两个链同时断裂时，分子量才会降低，如图 9 所示[7]。

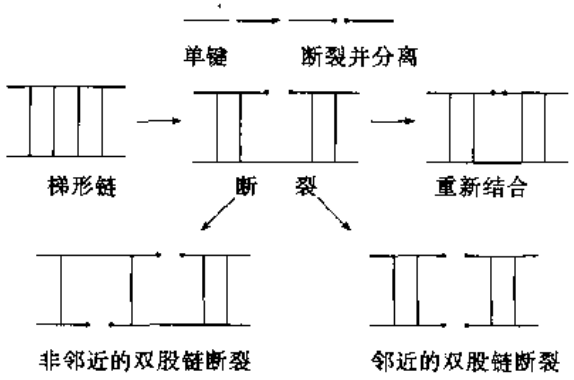
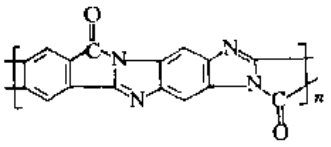
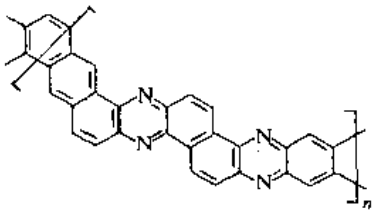
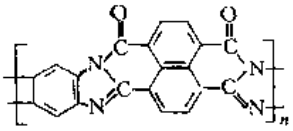



图 9　大分子主链断裂历程示意图

理论上，梯形聚合物应比线型聚合物具有高得多的热稳定性，但实际上热稳定性的提高并不显著。这是因为梯形聚合物刚性极大，在合成中闭环不完全，难以制得完全梯形结构的聚合物。而在大分子链中，只要有一两个未闭环的链节，在热、氧作用下就会发生降解。此外，环张力的存在也导致热稳定性降低。一些梯形聚合物的热稳定性列于表 12[8]。

表 12　几种梯形聚合物的热稳定性

| | |
|---|---|
|  聚吡酮 | 空气中 400℃稳定，氮气中 450～500℃稳定 |
|  聚喹喔啉 | 空气中 440℃失重 10%　氮气中 585℃失重 10% |
|  聚苯并咪唑苯并菲咯啉 | $T_g$ 500℃，空气中 450～500℃稳定 |

## 3.　主要品种

耐热聚合物种类很多，用途十分广泛。从严格意义上讲，耐热聚合物主要指芳杂环聚合物，但是这些聚合物中，尤其是杂环聚合物中，实现工业化生产的品种不多。因此，从实际应用出发，下面涉及到的仅是那些已实现工业化生产，或工业化趋势很强，能在 150℃以上使用的耐热聚合物品种的制备、性能和应用。

### 3.1.　热固性聚合物

#### 3.1.1.　酚醛树脂

酚醛树脂的制备为苯酚或酚类混合物与甲醛的反应。工业上生产的低分子量酚醛树脂预聚物一般分为两类：可熔型酚醛树脂和线型酚醛树脂。当苯酚与过量的甲醛在碱性介质中反应时，生成树脂结构为羟甲基取代的可熔型酚醛树脂，在受热情况下，羟甲基进一步发生缩合反应，树脂固化。当甲醛与过量的苯酚在酸性介质中反应时，则生成线型酚醛树脂，树脂结构为亚甲基桥接的多个酚核。线型酚醛树脂的进一步固化，必须加入交联剂（一般使用六亚甲基四胺）以形成网状结构（另见酚醛树脂）。

图 10 是固化酚醛树脂在惰性气体中的热失重曲线。结果表明，尽管酚醛树脂配方中苯酚与甲醛的比例在较大范围内变化，但无论在什么温度下，各固化树脂失重的最大差值均小于 5%；而且任一配方的树脂在 800℃的总失重也不超过 33%。此外，从酚醛树脂在空气和氮气中

的热失重曲线（图11）可以看出，酚醛树脂的热氧稳定性较热稳定性要低得多[34]。

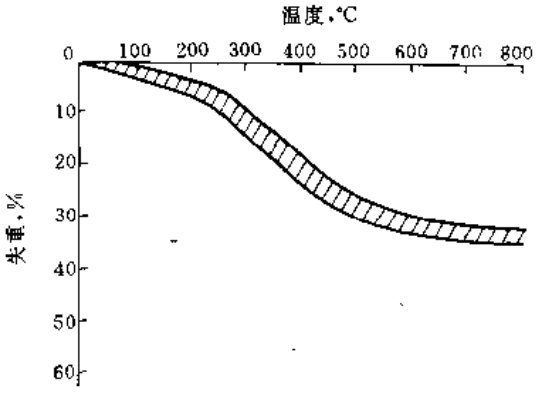



图10 经后固化的酚醛树脂的热失重曲线
（氩气，升温速率3.3℃/min）

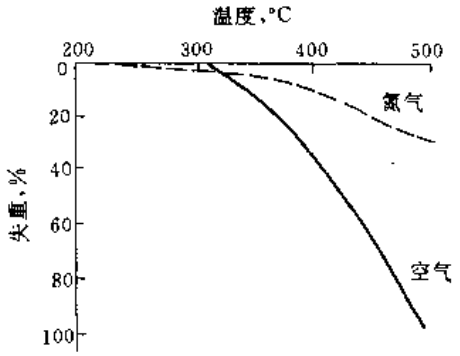
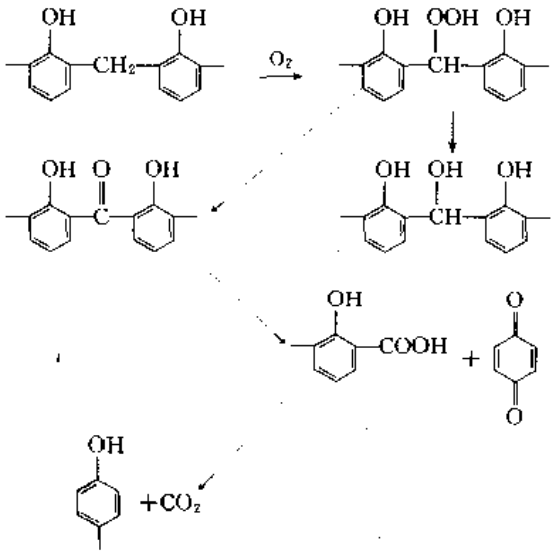



图11 酚醛树脂在空气和氮气中的失重曲线
（升温速率2℃/min）

人们曾就酚醛树脂的热氧化降解机理进行过详细研究[35]，首先亚甲基桥氧化成氢过氧化物，再分解成二羟基二苯甲酮和二羟基二苯甲醇，接着二羟基二苯甲酮进一步氧化形成羟基苯甲酸和醌式结构，见下式：




酚醛树脂的热氧稳定性可以通过化学改性得到改善。化学改性的方法包括酚羟基的醚化反应与酯化反应，或与多价元素形成复杂结构。

烯丙基氯化物、烷基溴化物、烷基硫酸酯、有机硅单体和环氧化合物可与酚核羟基进行醚化反应，提高其热氧稳定性和耐水性。

酚羟基与无机酸（如硼酸或磷酸）或卤氧化磷反应，所合成的硼改性酚醛树脂或磷改性酚醛树脂具有优异的耐热性和耐火焰性能。

酚醛树脂与含有钼、钛、锆、钨或铝元素的金属卤化物（二氯化钼、四氯化钛、氯氧化铝、六氯化钨），金属醇化物（三甲氧基铝、四甲氧基钛）或金属有机化合物（乙酰丙酮化合物）反应，可获得耐热和抗火焰的酚醛树脂。这种树脂在高温下的分解速度比通常的酚醛树脂慢得多。

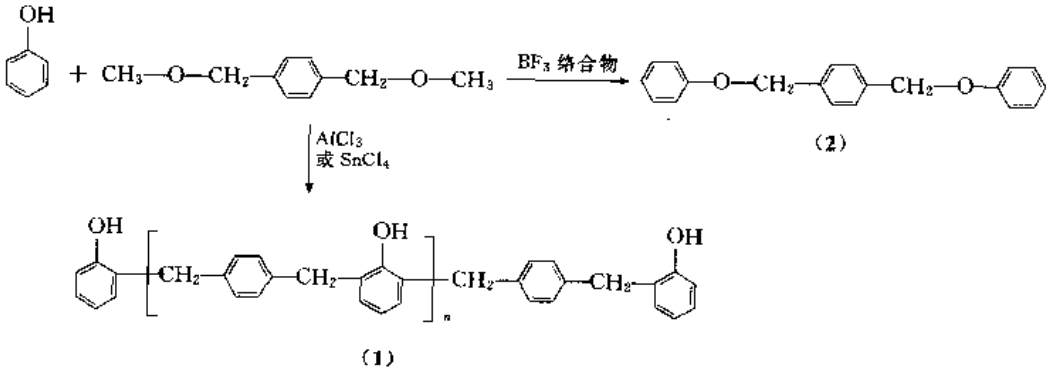
表13就几种类型的酚醛树脂的热分析结果进行了比较[36]。

**表13 几种酚醛树脂的热失重数据**

| 树脂种类 | 不同温度下的热失重（空气中），% | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 200℃ | 300℃ | 400℃ | 500℃ | 600℃ | 700℃ |
| 普通酚醛树脂（616） | | | 6.1 | 23.8 | 71.5 | 100 |
| 镁酚醛树脂 | 2.66 | 7.6 | 12.44 | 19.67 | 29.19 | 34 |
| 钡酚醛树脂 | 3.42 | 6.58 | 9.21 | 14.47 | 25.70 | 30.20 |
| 钼酚醛树脂 | 1.72 | 2.83 | 7.14 | 13.55 | 22.66 | 28.57 |
| 硼酚醛树脂 | 2.56 | 5.12 | 6.9 | 8.44 | 13.80 | 20.72 |

酚醛压塑料作为材料使用的耐热范围，可由通用型和耐高温型两类酚醛压塑料的寿命曲线（图12）得到说明[37]。该图以弯曲强度保留率为70%作为标准，绘制了时间-温度曲线。值得注意的是，随着时间延长，两类酚醛压塑料在耐热性方面的差距逐渐缩小。使用100h，两类酚醛压塑料使用温度的上限之差值大约是100℃，使用10000h则差值缩小到大约30℃。美国Rogers公司推出的Mektal HT-500玻璃纤维增强酚醛塑料合金，230℃老化试验1000h以上，重量仅减少2%，230℃老化3500h后，仍有50%的弯曲强度，可在190～220℃长期使用[38]。

合成高分子量novolak树脂（分子量可达2800）或合成含苯并噁嗪结构的中间体进行开环聚合，所得树脂（$T_g$为200℃左右）可制成耐热酚醛塑料及高性能复合材




(1)

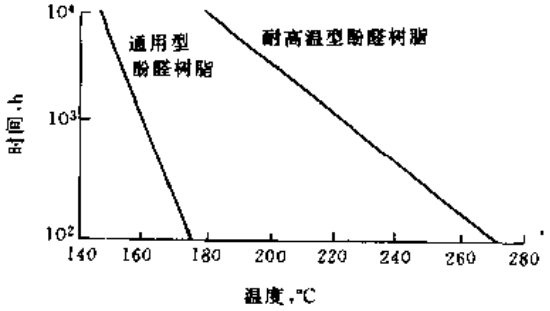



图 12　酚醛树脂压塑料的寿命曲线
（以弯曲强度 70%保持率为标准）

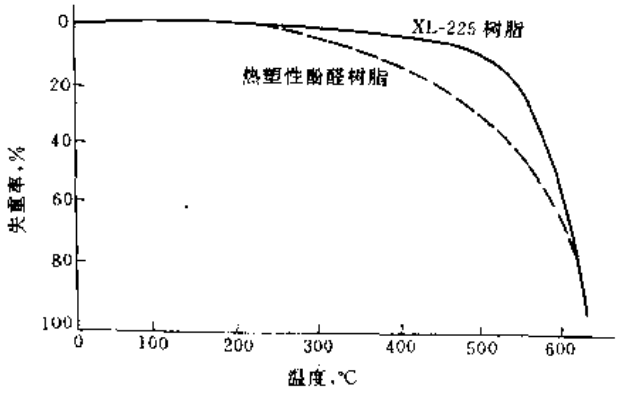



图 13　XL-225 树脂的热分解曲线
测定条件为空气：30L/min；温升：10℃/min

料[39~41]。

耐热酚醛塑料（加有各种填料和增强材料），具有高的耐热性和抗火焰性，主要用作耐高温电绝缘材料、结构材料和烧蚀材料等[42]。

### 3.1.2.　酚芳烷基树脂

酚芳烷基树脂（Xylok），中国亦称新酚树脂，其研制工作开始于 60 年代初期。这种树脂主要是由 2，2′-二氯-对二甲苯或 2，2′-二甲氧基-对二甲苯与酚类化合物反应而成。由于催化剂种类不同，产物具有两类结构，产物（1）（一般称酚芳烷基树脂）及产物（2），两种都属于 Xylok 树脂或改性酚醛树脂范畴；反应如式（1）。产物（1）能够通过六亚甲基四胺、双环氧化合物或多环氧化合物进行交联。产物（2）需在酸性或碱性条件下，与甲醛反应形成热塑性（novolac 型）或热固性（resol 型）树脂后，再按普通酚醛树脂的固化方式进行交联。

Xylok 树脂比酚醛树脂具有更高的热稳定性。比较图 13 的热失重曲线可以看出[43]，一般 Xylok 树脂以 XL-225 树脂为例，起始失重温度比普通线型酚醛树脂约高出 100℃。将由联苯与 2，2′-二甲氧基-对二甲苯所合成的 Xylok 树脂加热，分别在 400℃、450℃和 500℃停留 1h，分解时形成的挥发物的重量分别是 0.2%、0.7%和 3.2%，分解产物主要是苯、甲苯和二甲苯及少量甲烷。

Xylok 树脂模塑料热变形温度大于 250℃，可在 200～220℃长期使用。由其制成的玻璃布层压板在 250℃老化 1000h 后，弯曲强度仍保留 80%以上，在 300℃暴露 300h 后，仍保留 50%以上，是良好的耐高温材料，已用作火箭外壳、火箭发动机主体材料，被认为是 90 年代将大力开拓的新型工程酚醛塑料[38]。

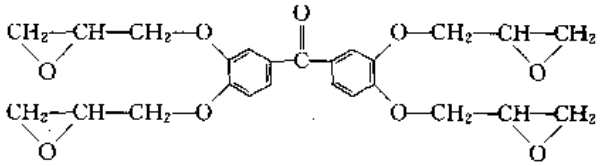
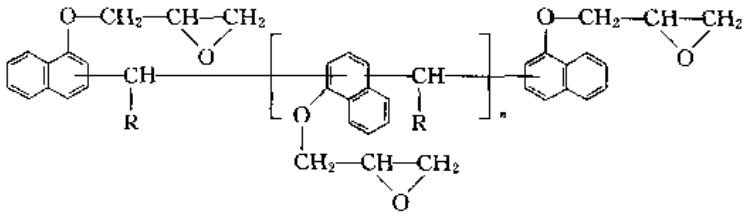
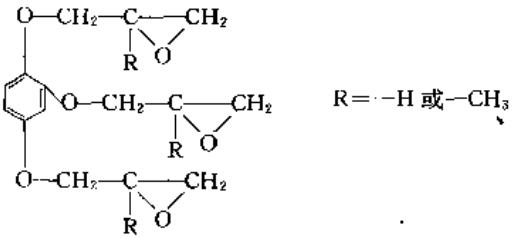
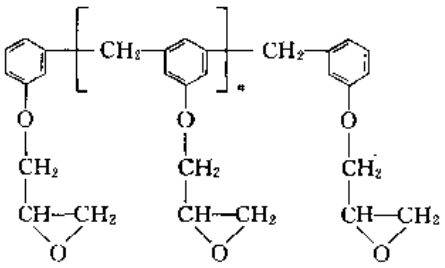
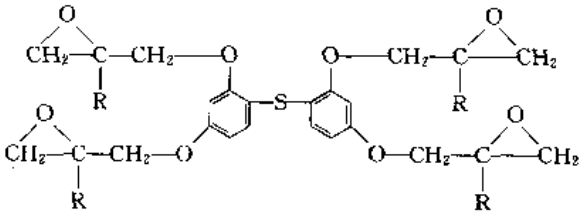
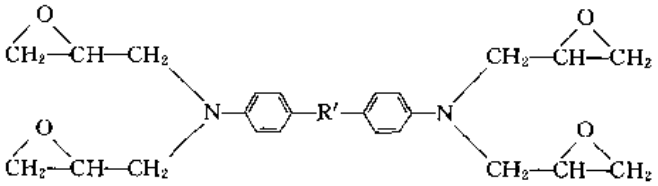
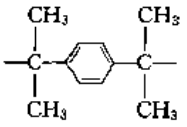
酚芳烷基树脂除了具有高的耐热性，还具有十分优良的阻燃性和低发烟性。室温下，基本上不受有机溶剂、碱、无机酸或有机酸的腐蚀。

### 3.1.3.　多官能环氧树脂

环氧树脂具有优良的加工性和综合使用性能，应用十分广泛（另见环氧树脂）。但是大多数市售环氧树脂固化后只能在 150℃以下使用。高性能、耐热性的环氧树脂品种主要是那些具有耐热性骨架或可提高交联密度的多官能环氧树脂。表 14 是具有代表性的耐热性环氧树脂[44]。

在这些树脂中，萘骨架型环氧树脂用二氨基二苯砜（DDS）固化，$T_g$ 达 300℃；由四缩水甘油基二氨基二苯甲烷与 DDS 固化的浇注体在 150℃的弯曲强度几乎没有变化。

表 14 几种多官能耐热性环氧树脂

| 类 型 | 化 学 结 构 |
| --- | --- |
| 二苯甲酮型 |  |
| 萘 型 |  |
| 苯三酚型 |  R=—H 或—$CH_3$ |
| 酚 醛 型 |  |
| 间苯二酚型 |  |
| 二苯胺型 |  R′=—$CH_2$— 或  |

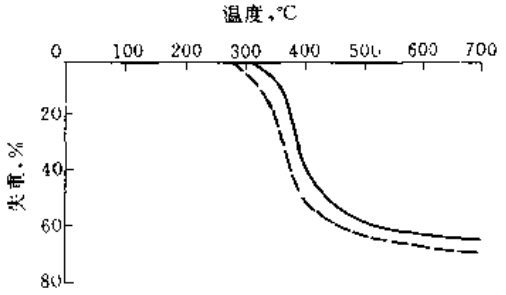



图 14　不同固化剂固化的四苯基乙烷四缩水甘油醚环氧树脂在空气中的热失重曲线
（升温速率 2.5℃/min）
——马来酸酐；----三氟化硼络合物

表 15　环氧树脂浇注体的力学性能

| 性　能 | 双酚 A 环氧树脂 | | 脂环族环氧树脂 | 四官能环氧树脂 |
|---|---|---|---|---|
| | MDA | DDS | MPD | DDS |
| 拉伸强度,MPa | | | | |
| 20℃ | 53 | 59 | 89 | 41 |
| 150℃ | 19(36) | 37(63) | 78(87) | 33(80) |
| 拉伸模量,MPa | | | | |
| 20℃ | 2750 | 3070 | 6280 | 4100 |
| 150℃ | 1540(56) | 1470(48) | 432(7) | 3230(79) |
| 压缩强度,MPa | | | | |
| 20℃ | >111 | 107 | 227 | 178 |
| 150℃ | >29 | 63(59) | 65(29) | 115(65) |
| 压缩模量,MPa | | | | |
| 20℃ | 2670 | 2000 | 4130 | 2930 |
| 150℃ | 721(27) | 1280(64) | 1290(31) | 2200(75) |
| 弯曲强度,MPa | | | | |
| 20℃ | 116 | 102 | 159 | 86 |
| 150℃ | 41(35) | 49(48) | 84(53) | 86(100) |
| 弯曲模量,MPa | | | | |
| 20℃ | 2730 | 2790 | 6450 | 3920 |
| 150℃ | 1680(62) | 1160(42) | 2640(41) | 3200(82) |
| 冲击强度 MN/mm | | | | |
| 20℃ | 0.21 | 0.17 | 0.21 | 0.083 |
| 150℃ | 0.19(90) | 0.21(100) | 0.15(71) | 0.073(88) |
| 断裂伸长,% | | | | |
| 20℃ | 4.9 | 3.3 | 2.1 | 1.1 |
| 150℃ | 2.7 | 8.0 | 12.3 | 1.0 |

注：1. 括号中的数字表示强度保持百分率。
2. MPD：间苯二胺。

除了环氧树脂自身结构的影响，固化剂种类是影响其耐热性的另一个重要因素，通常酸酐或芳族胺固化的树脂具有较高的耐热性。图 14 是在四苯基乙烷四缩水甘油醚环氧树脂中加入两种不同固化剂后得到的热失重曲线（空气中）[45]，两者初始分解温度相差大约 40℃。

采用胺类固化的环氧树脂，大分子链上的氨基醇部分为薄弱环节，容易发生氧化反应。使用邻苯二甲酸酐作固化剂，热氧稳定性得到很大提高。

固化剂种类也明显影响环氧树脂固化物的高温力学强度，采用 DDS 固化的树脂比用二氨基二苯甲烷（MDA）固化的树脂高温性能更好（见表 15）[46]。

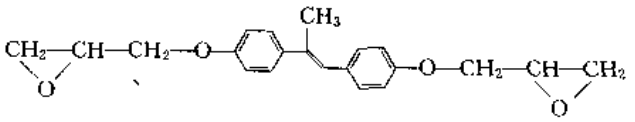
另外，采用含有耐热性骨架的固化剂，也可提高环氧树脂的耐热性。以具有氨基、酚羟基、环氧基等官能团的酰亚胺齐聚物作为环氧树脂的固化剂，固化物的 $T_g$ 在 200℃以上。以异氰酸酯为固化剂，咪唑为催化剂，在环氧树脂固化物中形成噁唑烷环，可得 $T_g$ 在 250℃以上的强韧性固化物。

液晶热固性聚合物（LCT）是 80 年代中期以来材料高性能化研究发展的一个新领域。在环氧树脂结构中引入介晶性基元可以明显提高固化物的耐热性，表 16 的数据说明了这种作用[47]。

表 16　LCT 环氧树脂固化物的物理性能

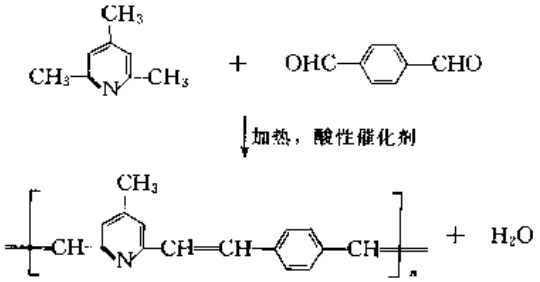
| 齐聚物 | 固化剂 | $T_g$ ℃ | 弯曲强度 MPa | 弯曲模量 MPa |
|---|---|---|---|---|
| 双酚 A 环氧树脂 | 对氨基苯磺酰胺 | 186 | 0.14 | 3270 |
| LCT 环氧树脂① | 对氨基苯磺酰胺 | 260 | 0.13 | 3416 |

① 结构式：



### 3.1.4.　聚苯乙烯基吡啶（PSP）树脂

PSP 树脂是 70 年代末期出现的一种新型芳杂环聚合物[48]。该树脂由芳香族二醛与甲基化的吡啶衍生物缩合而成，其中由 2,4,6-三甲基吡啶合成的树脂最具实用价值。反应式如下：




控制反应时间，可以制得 PSP 粘稠液体或低熔点固

体树脂（预聚物），适于直接浸渍各种纤维增强材料。预聚物的交联固化在200～250℃下进行。交联途径包括三条：一条是吡啶上剩下的甲基继续与醛基反应，然后脱水，形成C=C双键；第二条是不饱和双键间的直接加成反应；第三条是甲基加到苯乙烯基吡啶的C=C双键上，生成 $-CH_2-\underset{|}{CH}-CH_2-$ 结构[49]。研究表明，第三条途径是主要的交联途径，交联中无挥发性副产物。

图15是PSP固化树脂在氩气和空气中的热失重曲线[50]。在两种气氛中，PSP树脂均在大约300℃开始热分解反应。在空气中分解很快，600℃时的失重率已达90%；在氩气中，600℃以后失重曲线趋于稳定，升温到1000℃，总失重率不超过35%，即残碳率为65%。初步研究结果表明，主要的热分解产物是$CO_2$，也有少量CO和痕量HCN。

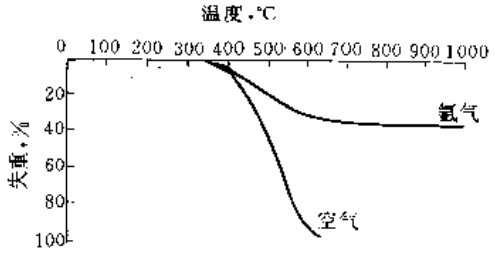



图15 PSP树脂在空气和氩气中的热失重曲线
（升温速率：5℃/min）

PSP树脂的高温力学性能与固化温度和时间相关。如果使用温度的上限为150℃，树脂应在250℃至少固化2h；如果使用温度更高，则必须在250℃固化16h。表17中的数据说明了固化温度和时间对PSP树脂基碳纤维层压板热力学性能的影响[51]。

**表17 碳纤维T-300/PSP6022M单向层合板（纤维含量60%）的热力学性能**

| 测试项目 | 未固化 | | 在250℃固化16h | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 测试温度（恒温15min），℃ | 20 | 250 | 20 | 150 | 250 | 300 | 400 |
| 弯曲强度，MPa | 1510 | 1100 | 1600 | 1400 | 1200 | 1100 | 1100 |
| 弯曲模量，GPa | 105 | 91 | 110 | 110 | 120 | 106 | 116 |
| 拉伸强度，MPa | 1000 | 820 | 1000 | 1140 | 1100 | 1200 | |
| 拉伸模量，GPa | 130 | 123 | 130 | 130 | 132 | 130 | |
| 层间剪切强度 MPa | 100 | 60 | 95 | 94 | 62 | 55 | 44 |

固化后的PSP树脂是高度交联的，检测不出$T_g$或热变形温度；复合材料在200℃长期老化（>2000h）后，室温及200℃的力学性能没有变化；而在250℃老化1000h后性能明显下降[52a]。

PSP树脂主要用作高性能纤维增强复合材料。由于其良好的力学性能、耐热性、优异的阻燃性和耐潮湿性，法国火药与炸药公司已进行工作使之工业化和商品化。至90年代初已商品化的PSP树脂有四种牌号：PSP6022M，PSP6022PL，PSP6022PC和PSP7022PL。

#### 3.1.5. 其 他

除上述四类品种外，可在150℃以上长期使用的热固性聚合物，还有呋喃树脂、双二烯烃树脂、二苯醚树脂等多种品种，可见参考文献［52b］。

### 3.2. 芳环聚合物

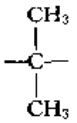
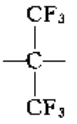
芳环聚合物是耐热聚合物中的一个主要类别。完全由芳环对位连接而成的聚对亚苯基，是芳环聚合物体系中结构最简单、热稳定性最高的品种[53]。然而，这种刚性链聚合物是不熔不溶的，成型加工十分困难。仅仅在苯环上引入取代基或改为间位连接的方法，也不能达到改善成型加工性能的目的[54]，因而不得不依赖于在主链中引入能增柔的和增溶的桥接基团的方法[54]。表18列出了芳环间的各种桥接基团类型。虽然桥接基团的引入使聚合物的加工性在一定程度上大大改善，但热稳定性也相应的下降了，并随桥接基团的不同而差异很大。下面仅就聚芳酯（—COO—）、聚芳酰胺（—CONH—）、聚苯硫醚（—S—）、聚芳醚砜（—O—、$—SO_2$—）、聚苯醚酮（—O—、—CO—）和聚芳醚腈（—O—、—CN）等几种具有工业重要性的耐热性芳环聚合物进行描述。

#### 3.2.1. 聚 芳 酯

聚芳酯是由芳族二元醇（或其衍生物）与芳族二元酸（或其衍生物）反应而成，主要合成工艺有熔融缩聚，低温溶液缩聚和界面缩聚，见聚酯。由于芳环上取代基种类及桥接基团在芳环上连接位置的不同（邻位、间位、对位），以及与含其他桥接基团的单体共聚，聚芳酯包括一大类结构各异性能不同的品种。至1969年，已合成和研究的聚芳酯不少于140种[55]。Carborundurn公司销售由对羟基苯甲酸酯合成的聚芳酯均聚物（商品名Ekonol），此外，还生产由对羟基苯甲酸、对苯二甲酸和联苯酚缩聚的共聚芳酯（商品名Ekkcel C-1000），由对羟基苯甲酸、间苯二甲酸和联苯酚缩聚的共聚芳酯（商品名Ekkcel I-2000），结构式见（3）（4）（5）。

聚对羟基苯甲酸酯（Ekonol）有高度的结晶结构；在330℃以上结晶结构部分消失，TGA曲线上热分解温度为445℃，可在325℃长期使用。关于聚芳酯降解产物的初步研究结果表明，主要的挥发性降解产物是由酯键的断裂而产生的CO和$CO_2$[56]。

**表 18　芳环之间的桥接基团**

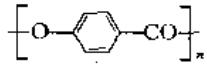
| | | | |
|---|---|---|---|
| —$CH_2$— | —CO— | —CO—NH— | —S— |
| —$CH_2$—$CH_2$— | —CO—O— | —CO—NH—NH—CO— | —S—S— |
|  | —CO—O—CO— | —NH—CO—CO—NH— | —SO— |
| —CH=CH— | —O—CO—O— | —NH— | —$SO_2$— |
| —C≡C— | —O— | —N=N— | —$SO_2$—O— |
|  | | —NH—CS—NH— | —$SO_2$—NH— |
|  | | | |
|  | | | |

Ekonol 需在 370℃，70MPa 压力下采用特殊的压缩烧结模塑工艺进行成型加工。而 Ekkcel C-1000 可进行压缩成型，Ekkcel I-2000 则可进行注射成型。注射模塑的温度为 385～400℃，压力为 34～69MPa，Ekkcel 共聚物的热变形温度高达 300℃[57]。

近十多年来，围绕工程塑料高性能化，出现了热致液晶聚芳酯，世界上已有近 30 家公司在研究这类塑料，并逐步实现工业化[58]。工业化生产的热致液晶聚芳酯有两大系列，一是 1984 年由美国 Dartco 制造公司推出的 Xydar，由对羟基苯甲酸、对苯二甲酸和联苯酚反应而成[59]；二是 1985 年由美国 Hoechst Celanese 公司用对羟基苯甲酸和萘衍生物生产的 Vectra[60]。另外还有液晶聚酯 LX 系列[61]、Ultrax[62]等品种。热致液晶聚芳酯在液晶态下成型，流动性好，适于制取各种复杂构型的制品，加工周期短。Xydar 和 Vectra 均可以在标准加工设备上进行挤出和注射成型。热致液晶聚芳酯在液晶态下由于大分子链呈取向状，形成了异常规整的纤维状结构，产生自增强作用，制品的强度大大提高。表 19 列出了 Xydar

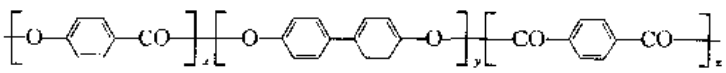
**表 19　Xydar 塑料的基本性能**

| 性　能 | 型　号 | | |
|---|---|---|---|
| | SRT-300 | SRT 500 | FSR-315 50%滑石粉 |
| 密度，g/cm³ | 1.35 | 1.35 | 1.4 |
| 拉伸强度，MPa | 115.8 | 125.5 | 81.4 |
| 拉伸弹性模量，MPa | 9652 | 8273 | 8963 |
| 弯曲强度，MPa | 131.0 | 131.0 | 111.7 |
| 弯曲弹性模量，MPa | 11031 | 13100 | 11031 |
| 悬臂梁式冲击强度，J/m | | | |
| 缺　口 | 128 | 208 | 75 |
| 无缺口 | 390 | 386 | 272 |
| 断裂伸长率，% | 4.9 | 4.8 | 3.3 |
| 维卡耐热，℃ | 366 | 358 | 353 |
| 耐电弧性 | 138 | 138 | |
| 介电常数($10^6$Hz) | 3.94 | 3.94 | |
| 介电损耗角正切($10^6$Hz) | 0.039 | 0.039 | |



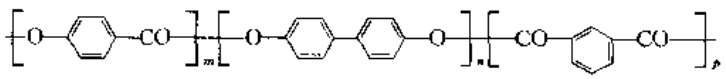
Ekonol

(3)



Ekkcel C-1000

(4)



Ekkcel I-2000

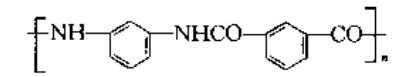
(5)

塑料的主要性能。此种塑料的力学性能优良，耐热性突出，在1.81MPa负荷下的热变形温度达350℃以上[63]。由日本クラレ公司研制的Vectran聚芳酯热致液晶纤维在250℃老化100h后，其强度保持率（76%）大大高于Kevlar纤维（56%）[64]。

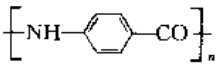
热致液晶聚芳酯可用作工程塑料、纤维、薄膜、涂料、胶粘剂等。工业化生产的Xydar和Vectra产品已在电子电气、汽车、飞机、宇航、机器制造等部门用于取代陶瓷、玻璃、金属和其他塑料。

### 3.2.2. 聚芳酰胺[65,66]

聚芳酰胺一般是以芳族二元胺和芳族二元酸的酰氯为原料，采用低温溶液缩聚或界面缩聚而制得的。聚芳酰胺的主要应用是纤维，实现工业化生产者主要有两种，其中之一是间苯二胺和间苯二酰氯的缩聚产物，即1962年由Du Pont公司以商品名称Nomex投放市场的产品[67]。另一种是聚（对苯甲酰胺）或聚（对苯二甲酰对苯二胺），或者这两种结构单元的混合物，商品名称为Kevlar[68]（另见芳香族聚酰胺纤维）。Nomex及Kevlar的结构式如下：

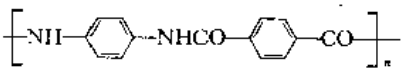


Nomex



聚（对苯甲酰胺）

Kevlar



聚（对苯二甲酰对苯二胺）

Kevlar

图16是Kevlar和Nomex纤维在空气中和氮气中的热失重曲线[69]。100℃以前的失重是由水分引起的。Nomex和Kevlar的热分解温度分别在400℃和500℃以上，氧的存在对开始阶段的降解影响不大。

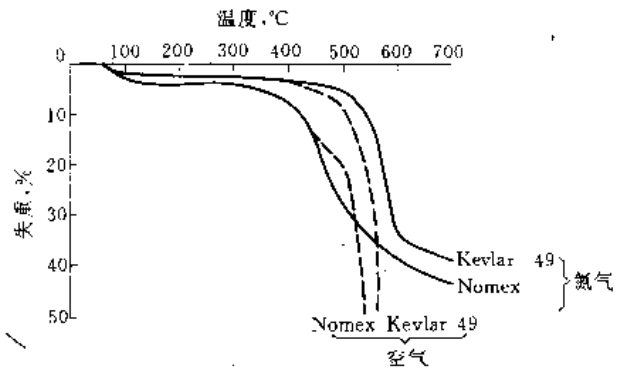



图16　Kevlar 49和Nomex在空气中和氮气中的热失重曲线

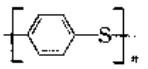
研究表明，Kevlar在435℃的降解是酰胺键的断裂所致，检测到的挥发性分解产物主要是二氧化碳、一氧化碳、水和少量的苯、苯胺、苯甲腈、氰化氢等，以及固态降解产物对苯二胺和*N*-氨基苯甲酰胺[70]。

Nomex纤维和纸主要用作高温电绝缘材料。以50%的强度保持率为基准，Nomex在315℃，285℃和260℃的使用寿命分别可达100h，1000h和10000h。Kevlar纤维主要用作各种树脂基复合材料的增强材料，长期耐热温度大约为240℃。Kevlar布增强的环氧树脂层压板在室温（干、湿态时），其拉伸强度为518和504MPa，拉伸模量为31.1和21.6GPa，150℃干态时有优良的拉伸强度，但其压缩强度却不如玻璃布层压板，在高温下降低更大[71]。

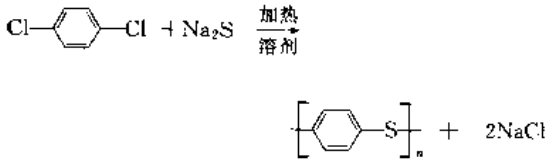
含杂环结构的芳酰胺共聚物的研制和开发，在近10～15年来已取得可喜进展[72]。从表20的数据可以看出[73]，将咪唑环、噁唑环、菲啶酮杂环和联苯砜杂环引入聚芳酰胺主链结构中，聚合物溶液的特性粘度和溶致液晶的熔点下降，原丝的强度和模量显著提高。由含咪唑环的二元胺与对苯二甲酰氯反应而合成的杂环芳纶的拉伸强度高达5.5GPa[74]。

### 3.2.3. 聚苯硫醚

聚苯硫醚（PPS）是一种综合性能优异的特种工程塑料，另见含硫聚合物，其突出的特点是耐高温、耐腐蚀、力学性能和电性能优异、无毒。结构式为：



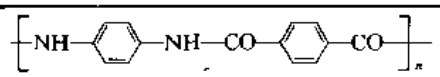
广泛应用于电子电气、汽车、航空航天、机械制造、化工、仪表等工业部门。PPS的工业化开始于1973年，由美国Phillips石油公司独家垄断[75]，商品名Ryton。合成路线多为对二氯苯与硫化钠在极性有机溶剂中缩聚，生产的树脂分子量一般为18000左右，必须经过热氧化交联或化学交联提高分子量后才能用作塑料。缩聚反应式如下：



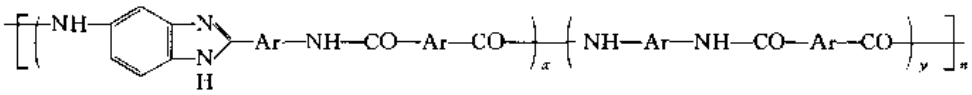

1985年以后，日本吴羽化学工业公司等推出了线型结构高分子量的新一代PPS，商品名包括Forton，Supec，Tedur等品种[76～78]。这种高分子量PPS的分子量可达$2\times10^5$左右，具有低熔融粘度、高韧性、加工后树脂的颜色仍为白色或近白色等特点。其合成路线中，一般要使用催化剂，常用的催化剂有碱金属羧酸盐、碱金属磺酸盐和无机盐。

表 20　杂环基团对杂环芳酰胺共聚物性能的影响

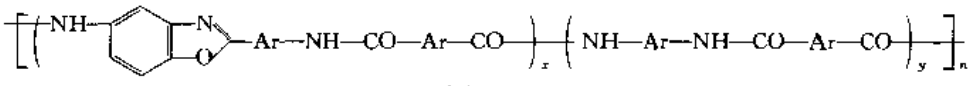
| 含各种杂环基团的杂环芳纶聚合物 | 特性粘度 dl/g | 溶致液晶熔点 ℃ | 纺丝溶液粘度 Pa·s | 原丝强度 dN/tex | 原丝模量 GPa |
|---|---|---|---|---|---|
| (6) | 5.5 | 76～78 | 270 | 170～190 | 140 |
| (7) | 5.5 | 67～69 | 350 | 180～200 | 150 |
| (8) | 5.5 | 64～66 | 370 | 180～190 | 160 |
| (9) | 5.0 | 60～62 | 100 | 200～210 | 180 |
| (10) | 5.8 | 58～60 | 550 | 200～220 | 190 |



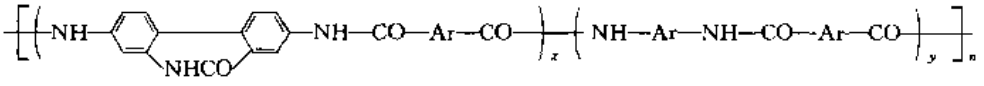
(6)



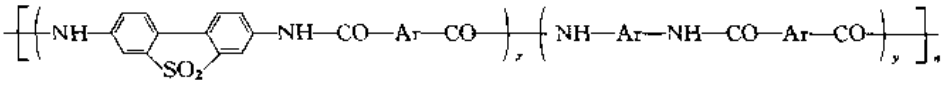
(7)



(8)



(9)



(10)

图 17 是 PPS 在空气和氮气中，在不同温度下 2h 的热失重曲线[79]。由图中可见，在 410℃以下，两条曲线极相似，失重约 10%；在 410℃以上时，空气中的失重却比氮气中要小得多，其原因可能是前面所提到的热氧化交联的结果。

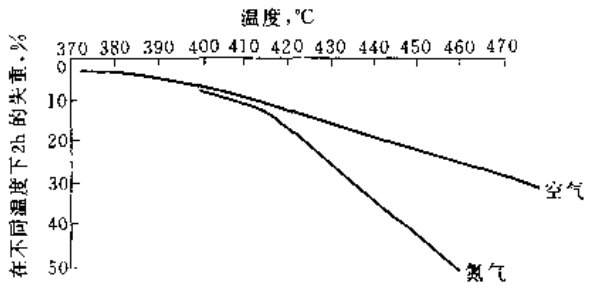



图 17　聚苯硫醚在空气和氮气中的热稳定性

聚苯硫醚在较低热解温度下，主要的挥发物是 $H_2S$，而在较高温度时，则是 $H_2$。另外，从凝聚产物中尚检测出二苯并噻吩和 $C_6H_5SH$，$C_6H_5SC_6H_5$，$C_6H_5SC_6H_4SH$ 和 $C_6H_5SC_6H_4SC_6H_5$ 等化合物[79]。

聚苯硫醚可用注射、压缩模塑和表面涂覆方法成型，纤维增强复合材料是聚苯硫醚的一个主要应用领域。聚苯硫醚的主要性能如表 21 所列[76]。热变形温度高于 260℃。其中 Ryton R-4 在 232℃下老化 7200h 后，拉伸强度的保留值为 57%。聚苯硫醚的连续使用温度为 180～240℃。

表 21　聚苯硫醚玻璃纤维增强塑料的主要性能①

| 性　能 | Ryton R-4 | Forton 1140A4 | Supec G401 | Tedur KUI-9510-1 |
|---|---|---|---|---|
| 密度，$g/cm^3$ | 1.65 | 1.64 | 1.6 | 1.66 |
| 吸水率 (24h)，% | <0.05 | 0.02 | <0.01 | 0.004 |
| 拉伸强度，MPa | 142 | 159 | 170 | 192 |
| 弯曲强度，MPa | 194 | 222 | 243 | 276 |
| 冲击强度（悬臂梁式，缺口），$J/m^2$ | 32.8 | 30.6 | 32.8 | 41.3 |
| 线膨胀系数 $\times10^{-5}K^{-1}$ | 2.2 | | 2.3 | 2.2 |
| 热变形温度 (1.8MPa)，℃ | >260 | 260 | >260 | 265 |
| 介电强度，$\times10^3kV/m$ | 17.7 | 17.7 | | 14.1 |
| 极限氧指数，% | 47 | | 47 | |

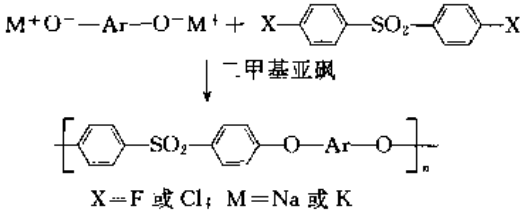
① 40%玻璃纤维增强。

### 3.2.4. 聚芳醚砜

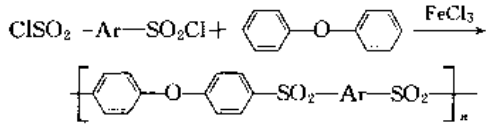
聚芳醚砜（PES）主链上仅含芳环、砜基和醚键，是一类无定形热塑性耐高温聚合物（另见含硫聚合物）。该种聚合物具有优良的耐热性、力学性能、阻燃性和突出的耐化学腐蚀性，可在150～250℃温度下长期使用。由于砜基引入大分子链段，因而增加了聚合物本身的亲水性，使之成为一种理想的膜分离材料[80,81]。

聚芳醚砜的合成既可以通过亲核取代反应也可以通过亲电取代反应进行。

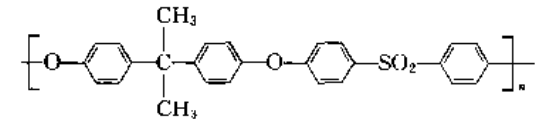
亲核取代反应如下式：



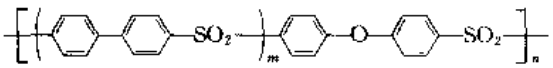

亲电取代反应如下式：



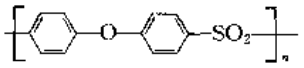

最早实现工业化的聚芳醚砜产品有Union Carbide公司的Udel P1700（1965年），3M公司的Astrel 360（1967年）和ICI公司的聚醚砜200P和300P（1972年）等[82～84]。其结构式如下：




Udel P1700

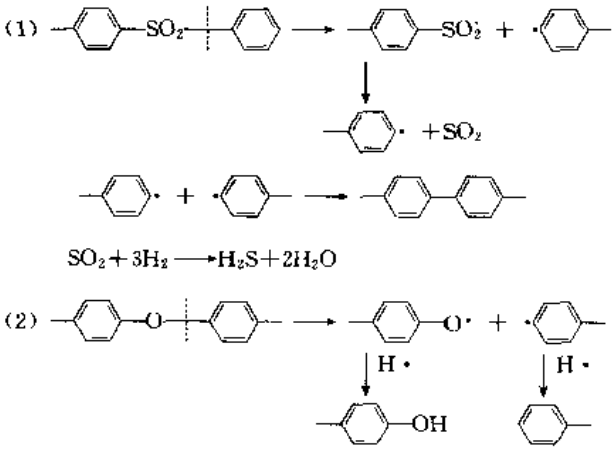



Astrel 360




聚醚砜200P和300P

按照热重分析结果，聚芳醚砜在空气和氩气中失重10%的温度分别是500℃和550℃。热重分析的结果还表明几种PES产品在氮气中的热稳定性顺序为200P＞Astrel 360＞Udel P1700。在Udel P1700中，由于亚异丙基的存在，致使其热稳定性稍差。聚芳醚砜的热降解产物主要有$SO_2$，$H_2$，$H_2S$，$H_2O$，苯，二苯醚和酚等。其降解机理推测如下[85,86]：




值得注意的是，虽然聚芳砜结构有好的热稳定性和耐高能辐射性，但受紫外线照射后，聚合物发黄、分子量降低，力学强度下降。

表22列了几种聚芳醚砜产品的主要性能[87]。此外，Udel P1700，Astrel 360和200P的热变形温度分别是174℃，275℃和203℃，它们在高温下连续使用的温度分别是150℃，195～210℃和175℃。表23则列出了聚芳醚砜200P碳纤维复合材料在高温下的力学性能保留率[88]。

表22 聚芳醚砜的性能比较

| 性　能 | Udel P1700 | Astrel 360 | 200P | Radel |
|---|---|---|---|---|
| 密度，g/cm³ | 1.24 | 1.36 | 1.37 | 1.29 |
| 拉伸强度，MPa | 70 | 90 | 84 | 72 |
| 拉伸模量，GPa | 2.48 | 2.55 | 2.44 | 2.14 |
| 极限伸长率，% | 5～6 | 13 | | 7 |
| 弯曲强度，MPa | 106 | 119 | 129 | 89 |
| 弯曲模量，GPa | 2.69 | 2.73 | 2.57 | 2.28 |
| 压缩强度，MPa | 96 | 124 | | |
| 压缩模量，GPa | 2.55 | 2.35 | | |
| 冲击强度（缺口）J/mm | 0.7 | 2.7 | 0.85 | 6.4 |
| 洛氏硬度 | M69 | M110 | M88 | |
| 热变形温度（1.82MPa），℃ | 174 | 275 | 203 | 204 |
| 热膨胀系数，$K^{-1}$ | $5.5\times10^{-5}$ | $4.6\times10^{-5}$ | $5.5\times10^{-5}$ | $5.5\times10^{-5}$ |
| 介电常数（60Hz） | 3.14 | 3.94 | 3.5 | 3.44 |
| 介电损耗角正切（60Hz） | 0.008 | 0.003 | 0.001 | 0.0006 |
| 体积电阻率 Ω·cm | $5\times10^{16}$ | $3\times10^{16}$ | $10^{17}$～$10^{18}$ | $9\times10^{16}$ |
| 24h吸水率，% | 0.22 | 1.8 | 0.43 | |

表 23　聚芳醚砜 200P-AS 碳纤维复合材料在高温下的初始力学性能保留率

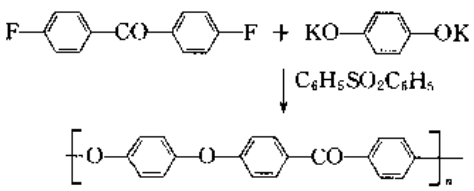
| 性　能 | 温度,℃ | 初始性能值(室温)保留率,% |
|---|---|---|
| 拉伸强度 | 175 | 90 |
| 拉伸模量 | 175 | 100 |
| 压缩强度 | 175 | 73 |
| 压缩模量 | 175 | 100 |
| 弯曲强度 | 160 | 58 |
| | 145 | 73 |
| 弯曲模量 | 160 | 100 |
| 层间剪切强度 | 160 | 51 |
| | 145 | 61 |

### 3.2.5.　聚芳醚酮[89,90]

聚芳醚酮是亚苯基环通过氧桥(醚)和羰基(酮)连接而成的一类结晶性聚合物,缩写为 PAEK。它包括聚醚醚酮(PEEK)、聚醚酮(PEK)、聚醚醚酮酮(PEEKK)、聚醚酮醚酮酮(PEKEKK)和聚醚酮酮(PEKK),另见聚醚。

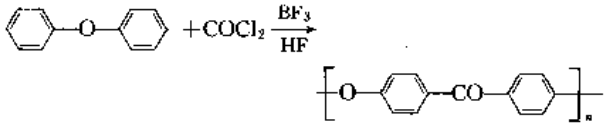
这类聚合物各个品种的区别在于化学组成、醚酮的顺序和比例。由于醚对酮单元的数量比例影响 $T_g$ 和 $T_m$,因此各种 PAEK 特性不相同,如耐热性和加工性等。高酮含量者,$T_g$ 和 $T_m$ 较高,例如,PEEKK 的 $T_g$ 比 PEEK 的 $T_g$ 约高 20℃。

聚芳醚酮的第一个工业化品种是 PEEK,1978 年由 ICI 公司以商品名 Victrex 进行销售[91~93]。80 年代末期,ICI 公司、BASF 公司和 Hoechst 公司已研制出 PEK,正在推向工业化,杜邦公司正进行 PEKK 的开发。中国也在 PAEK 的研制方面开展了大量工作[94,95]。与聚芳醚砜的合成相似,聚芳醚酮的合成也有亲核取代反应和亲电取代反应两种类型。ICI 公司采用亲核取代反应制备 PEEK 和 PEK。制备 PEEK 的反应式如下:

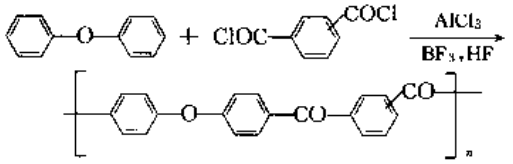



PEEK

BASF,Du Pont 则采用亲电取代反应制备 PEK 和 PEKK。其制备反应式如下:




PEK




PEKK

采用亲电取代反应的原材料成本较低,反应温度也较低,但难以得到高分子量产物。采用亲核取代反应则可以获得高分子量的 PAEK。

图 18 给出了 PEEK 在氮气和空气中以高温下 2h 的失重为基础的热稳定性[96]。将此图与本节介绍的其他相似类型聚合物的热稳定性曲线图相比较,PEEK 的热稳定性是极好的。一般来讲,聚芳醚酮的热降解产物主要是 CO 和 $CO_2$。

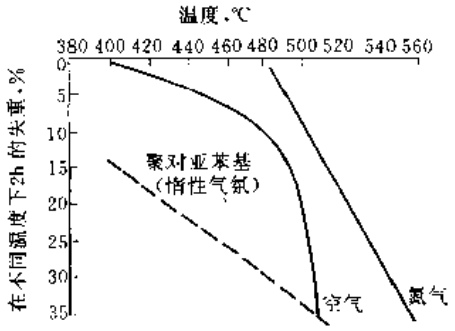



图 18　PEEK 在氮气和空气中的热稳定性

聚芳醚酮的高温性能和耐化学药品性优异,具有阻燃性,发烟性低,电性能和力学性能优良,吸湿性低,耐水性好,并且耐辐射。表 24 列出了某些聚芳醚酮的性能[89]。据报道,在 200℃时 PEEK 电线的绝缘寿命大于 50000h,玻璃布层压板具有优异的高温力学性能(见表 25)[93],200℃时的弯曲强度保持率达 76%。

表 24　聚芳醚酮的性能

| 性　能 | PEKK | PEK | PEEK |
|---|---|---|---|
| 密度,$g/cm^3$ | 1.3 | 1.3 | 1.3 |
| 熔点,℃ | 338 | 373 | 334 |
| $T_g$(DSC①),℃ | 156 | 165 | 143 |
| 热变形温度,℃ | | 186 | 160 |
| 加工温度,℃ | 360~380 | 385~410 | 370~380 |
| 拉伸强度,MPa | 102 | 105 | 103 |
| 拉伸模量,GPa | 4.5 | 4.0 | 3.8 |
| 断裂伸长率,% | 4 | 5 | 11 |
| 燃烧速率(UL94) | V-0 | V-0 | V-0 |
| 极限氧指数,% | 40 | 40 | 35 |
| 结晶度 | 26 | | 33 |

① 差示扫描量热法。

表 25 PEEK 玻璃布层压板的高温力学性能

| 温 度,℃ | 弯曲模量,GPa |
|---|---|
| 23 | 14.7 |
| 100 | 14.2 |
| 150 | 13.0 |
| 200 | 11.2 |
| 300 | 9.0 |

表 26 的数据则进一步说明了聚芳醚酮玻璃纤维增强复合材料的性能[90]。

表 26 未增强和纤维增强 PEEKK (Hoechst 公司产品)的性能

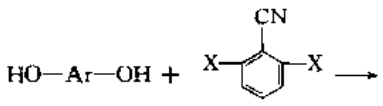
| 性 能 | 未增强级 Hostatec ×915 | 30%玻璃纤维增强级 Hostatec ×925 |
|---|---|---|
| 密度,g/cm³ | 1.3 | 1.55 |
| 纵向收缩率,% | 1.5 | 0.5 |
| 拉伸强度,MPa | 86 | 168 |
| 断裂伸长率,% | 36 | 2.2 |
| 拉伸模量,GPa | 4 | 13.5 |
| 冲击强度,J/m | 不断裂 | 408 |
| 热变形温度,℃ | 160 | >320 |

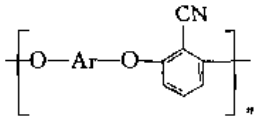
聚芳醚酮可用来制造耐高冲击性齿轮、轴承(摩擦系数 0.08)、电熨斗零件、微波炉转盘传动件、汽车齿轮密封片、齿轮支撑座、轴衬、粉末涂料、气门弹簧座和超纯介质输送用的管道,并可用作航空航天结构材料,而且应用领域正在日益扩大。

### 3.2.6. 聚芳醚腈

聚芳醚腈(PEN)是含有强极性氰基侧基的一类新型的聚芳醚类高聚物。氰基侧基使 PEN 分子链间偶极-偶极相互作用加强,耐热性、力学强度得以提高,并可增强树脂基体与填料的粘接力。同时氰基作为一个潜在的交联点可使 PEN 形成耐热性更高的网络结构,而且利用活泼氰基的各种化学反应,可以得到一系列新型的功能材料。

PEN 与 PES、PEEK 等相似,可由芳香族亲核取代反应制备[97,98],反应式如下:




X=卤素原子或 $NO_2$

80 年代日本出光兴产株式会社采用间苯二酚与 2,6-二卤代苯甲腈缩聚反应,实现了聚芳醚腈的工业化,商品名 ID 300[99,100]。

ID 300 是一种结晶性全芳族聚醚,$T_g$ 145℃,$T_m$ 340℃,是热塑性结晶聚合物中耐热性最高的品种,比 PPS 的 $T_g$ 和 $T_m$ 都高 50℃以上。热变形温度为 165℃,但用玻璃纤维或碳纤维增强的制品可使热变形温度提高到 330℃,连续使用温度约达 230℃。表 27 列出了 ID 300 的力学性能[101]。

表 27 ID 300 的力学性能

| 性 能 | ID 300 | | |
|---|---|---|---|
| | 未增强 | 玻璃纤维增强 | 碳纤维增强 |
| 无机填料含量,% (重量) | 0 | 30 | 30 |
| 密度,g/cm³ | 1.32 | 1.53 | 1.43 |
| 吸水率 (23℃,24h),% | 0.07 | 0.03 | 0.03 |
| 拉伸强度(23℃) MPa | 135 | 200 | 230 |
| 拉伸模量,GPa | 3.2 | 7.5 | 12.3 |
| 伸长率,% | 10 | 3.2 | 2.3 |
| 弯曲强度,MPa | 190 | 260 | 294 |
| 热变形温度 (182.5N),℃ | 163 | 330 | 330 |
| 压缩强度,MPa | 210 | | |
| 玻璃化转变温度,℃ | 145 | | |
| 熔点,℃ | 340 | | |
| 介电常数(1kHz) | 3.55 | 4.06 | |
| 介电损耗角正切 | 0.00589 | 0.0062 | |
| 体积电阻率,Ω·cm | $5.5\times10^{14}$ | $4\times10^{14}$ | $4.9\times10^{14}$ |
| 极限氧指数,% | 42 | 46 | |

ID300 具有优异的耐热性、力学强度、耐化学药品性、耐油性、阻燃性、润滑性以及与填充材料的粘接性,成型加工性也极好。可用以制作航天航空用零件、电气电子零件和汽车零件等。

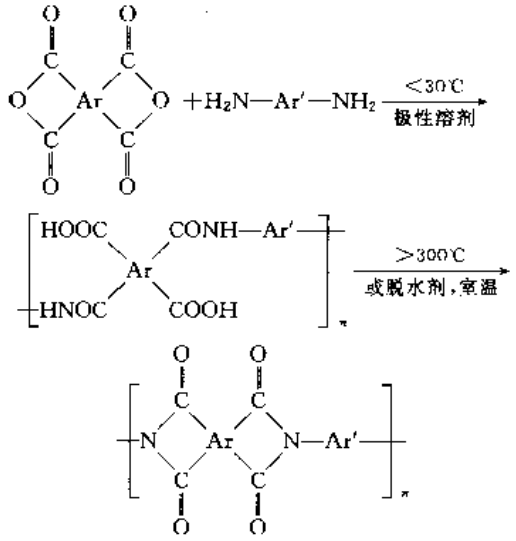
## 3.3. 芳杂环聚合物

50 年代后期和 60 年代初期,由于对热稳定性材料的需求,一些具有极好的热氧稳定性芳杂环聚合物相继问世。然而,由于这些聚合物大多是不熔不溶的块状或粉状物料,不能成型加工而没有实用价值。虽然在大分子链

中引入一些柔性基团可以改善芳杂环聚合物的成型加工性，但热氧稳定性同时降低。聚酰亚胺是第一个实现工业化生产的芳杂环聚合物，其成功的原因可能是它具有广泛的实际应用性和原料比较便宜，同时也可按照各种产品的不同要求变换制备方法。按照聚合反应类型的不同，聚酰亚胺分为 C 型(缩聚型)和 A 型(加成型)两类。另外，聚苯并咪唑、聚苯并噻唑、聚苯并噁唑和聚苯基喹喔啉等 80 年代中期以来发展较快，不同程度地实现了工业化生产，具有显著的应用前景。另见聚酰亚胺和其他芳杂环聚合物。

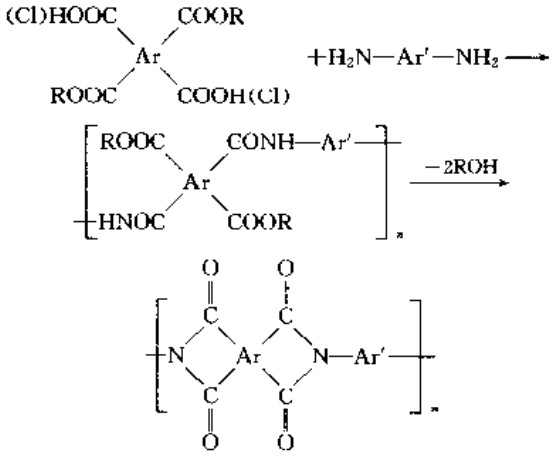
### 3.3.1.　聚酰亚胺

(1) 缩聚型聚酰亚胺[102~106]　缩聚型聚酰亚胺是各种芳香族二元胺与芳香族二酐的成环缩聚产物。合成方法包括两步法和一步法两类。在两步法中，通常由芳族二酐与二胺在惰性的极性溶剂中，经低温反应制备聚酰胺酸(PAAS)，然后通过热酰亚胺化或化学酰亚胺化进一步脱水环化成聚酰亚胺(PI)，反应通式如下：

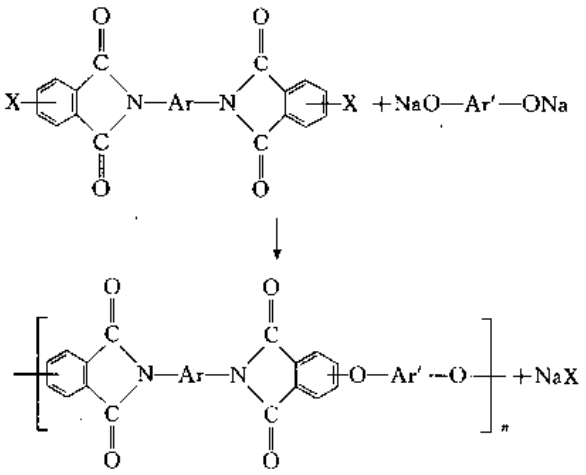



薄膜、涂料、胶粘剂等一般经热酰亚胺方法成环，模塑粉则通过加入脱水剂(例如醋酐与叔胺)经化学酰亚胺化制得。在这一合成路线中，合成高分子量 PAAS 对所得产品聚酰亚胺(尤其是薄膜和涂料)的性能是极其重要的。原料单体的活性、纯度和摩尔比，反应体系的浓度和溶剂种类，以及单体的加入顺序都对 PAAS 的分子量产生很大影响。一般来讲，单体加入的最佳顺序是将干燥的固体二酐加入到二胺溶液中。由于 PAAS 极易因水解断链，分子量急剧下降，因此 PAAS 需在惰性气体保护下，于低温和干燥状态贮存。热塑性的可溶可熔性聚酰亚胺(如聚醚酰亚胺和含氟聚酰亚胺)，既可采用二步法，也可采用一步法在高沸点溶剂中加入脱水剂双环己基碳二亚胺(DCC)，在高温下缩合，同时闭环酰亚胺化。一步法尤其适用于由低活性的含氟二酐合成高分子量的聚酰亚胺。

其他的合成路线包括由芳族二胺与二酯-二酸或二酯-二酰氯反应合成可溶性的聚酰胺酯，然后脱去低分子醇而形成聚酰亚胺，反应式如下：

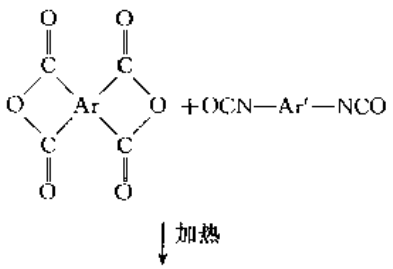


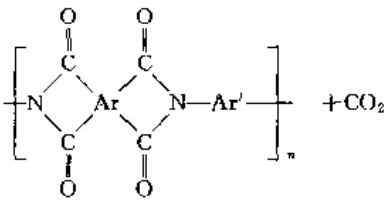

或是通过二卤酰亚胺或二硝基酰亚胺与二元酚钠(或钾)盐进行芳香族亲核取代反应(如聚醚酰亚胺的制取)，反应式如下：




X—Cl，F，$NO_2$

或由芳族二异氰酸酯与二酐反应(如 PI2080 的制取)，反应式如下：





由于主链化学结构和组成的不同，缩聚型聚酰亚胺有均苯型聚酰亚胺、联苯型聚酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚酯酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、含氟聚酰亚胺和含硅聚酰亚胺等多种类型，多数为无定形结构，也有半晶结构。缩聚型聚酰亚胺具有优良的耐热性，玻璃化转变温度一般在200℃以上，甚至高达约400℃。二元胺或二酐结构中桥接基团的类型及连接的位置不同都对聚合物的$T_g$产生很大影响[107,108]。

缩聚型聚酰亚胺具有突出的热稳定性和热氧稳定性。一般来讲，不同结构的PI的热稳定性有如下的规律：

a. 对苯二胺和各种二酐所制得的聚酰亚胺的热稳定性按如下的二酐顺序降低：均苯四甲酸二酐>3,3′,4,4′-二苯甲酮四甲酸二酐>1,3-双(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐>1,4,5,8-萘四甲酸二酐。

b. 由均苯四甲酸二酐与各种二元胺所制得的聚酰亚胺的热稳定性顺序是：4,4′-二氨基联苯>对苯二胺>间苯二胺>4,4′-二氨基二苯醚>4,4′-二氨基二苯甲烷。而其热氧稳定性则为：对苯二胺>4,4′-二氨基联苯>4,4′-二氨基二苯醚>4,4′-二氨基二苯甲烷。

聚酰胺酰亚胺和聚酯酰亚胺的热稳定性比其他缩聚型聚酰亚胺的热稳定性约低60～70℃。全芳族聚酰亚胺的热稳定性最高。按照4,4′-二氨基二苯甲烷和均苯四甲酸二酐所制得的聚酰亚胺的研究，无论在惰性气体或空气中，热分解的主要气体降解产物为CO和$CO_2$。值得特别注意的是，聚酰亚胺的热降解或热氧降解是一个复杂的过程，化学结构的任何微小变化也会十分明显地影响降解产物的组分及其相对数量，因此，不能随便将某种聚酰亚胺降解的结果推广到另一种聚酰亚胺。

聚酰亚胺性能优良，具有突出的耐热性、尺寸稳定性、电绝缘性、力学强度、耐摩擦性和耐辐射性。其品种繁多，应用面广，是已有聚合物中少见的。缩聚型聚酰亚胺的主要产品包括薄膜、涂料、胶粘剂、纤维、模塑料、泡沫塑料、纤维增强复合材料等品种[109]。

聚酰亚胺薄膜的主要品种有均苯型聚酰亚胺(商品名Kapton)薄膜、联苯型聚酰亚胺(商品名Upilex)薄膜、以及酮酐型聚酰亚胺(LARC)薄膜等[110]。Kapton薄膜是第一个实现工业化生产的聚酰亚胺产品，1961年由美国Du Pont公司投放市场，90年代初生产能力达2000 t/a。Upilex薄膜80年代初由日本宇部兴产公司实现工业化。中国也生产聚酰亚胺薄膜。这些薄膜主要用作民用和军用飞机电线的绝缘包皮，大规模集成电路介质材料和柔性印刷电路板基材等。表28列出了Kapton薄膜和Upilex薄膜的主要性能。

**表28 Kapton薄膜和Upilex薄膜的主要性能**

| 性能 | Kapton H | | Upilex R | |
|---|---|---|---|---|
| | 25℃ | 200℃ | 23℃ | 200℃ |
| 拉伸强度,MPa | 173 | 118 | 173 | 139 |
| 断裂伸长率,% | 70 | 90 | 130 | 130 |
| 拉伸模量,GPa | 3.0 | 1.8 | 2.6 | 1.5 |
| 玻璃化转变温度,℃ | 385 | | 285 | |
| 热膨胀系数,$K^{-1}$ | $2.0\times10^{-5}$ | | $1.5\times10^{-5}$ | |
| 介电常数($10^3$Hz) | 3.5 | 3.0 | 3.5 | 3.2 |
| 介电损耗角正切($10^3$Hz) | 0.003 | 0.002 | 0.0014 | 0.0040 |
| 体积电阻率,Ω·cm | $10^{18}$ | $10^{14}$ | $10^{17}$ | $10^{17}$ |

在聚酰亚胺模塑料方面，除了美国Amoco公司的聚酰亚胺(Toylon)模塑粉，Dow化学公司的聚酰亚胺2080，Du Pont公司的聚酰亚胺(Vespel)模塑粉外，80年代初期由美国GE公司投入工业化生产的聚醚酰亚胺(Ultem)模塑粉特别引人注目。Ultem是热塑性聚酰亚胺，可用注塑和挤出设备加工，其结构式如下：

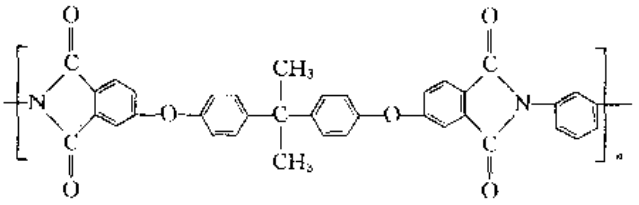


表29是Ultem的一些主要性能[111]。

80年代末期以来，随着高新技术的发展和功能材料的兴起，缩聚型聚酰亚胺的研究和开发正向着光学材料、光敏材料、电子材料领域进一步发展。高性能热塑性聚酰亚胺纤维增强复合材料和热致液晶聚酯酰亚胺在近10年来也受到人们高度重视[112]。

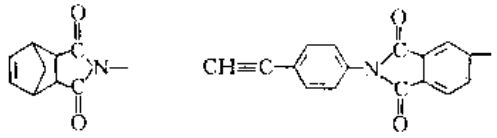
(2) 加成交联型聚酰亚胺[102～106,113,114] 加成交联型聚酰亚胺亦称热固性聚酰亚胺，这是一类分子主链上含有酰亚胺基团的，带有两个或两个以上活性端基的低分子量中间体或预聚物。活性端基通常含碳-碳双键或碳-碳叁键，通过活性端基自身的均聚反应或与其他化合物的共聚反应，即形成交联结构的大分子。这一类型聚酰亚胺的特点是：低分子量中间体或预聚物具有可溶可熔性；脱水酰亚胺化成环反应在中间体或预聚物阶段通过化学酰亚胺化或热酰亚胺化完成；在成型加工过程中通过加

表 29　聚醚酰亚胺 Ultem 的性能

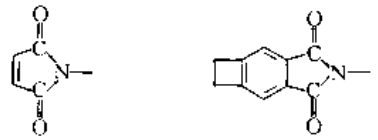
| 性　能 | Ultem 1000 | Ultem 2400① |
|---|---|---|
| 拉伸强度,MPa | | |
| 23℃ | 105 | 186 |
| 180℃ | 41 | |
| 拉伸模量,MPa | 3000 | 11700 |
| 断裂伸长率,% | 68～80 | 2.5 |
| 压缩强度,MPa | 140 | 200 |
| 压缩模量,MPa | 2900 | |
| 冲击强度(缺口),J/m | 50 | 105 |
| 玻璃化转变温度,℃ | 217 | |
| 热变形温度(1.85MPa 负荷),℃ | 200 | 213 |
| 密度,g/cm³ | 1.27 | 1.61 |
| 极限氧指数,% | 47 | 54 |
| 介电常数($10^3$ Hz) | 3.15 | 3.7 |
| 介电损耗角正切($10^3$Hz) | 0.0013 | 0.002 |
| 体积电阻率,Ω·cm | $6.7\times10^{17}$ | |

① 玻璃纤维含量 40%。

成反应完成交联固化反应,不放出挥发性低分子物。因此在用作基体树脂及制备厚壁无气隙的高性能复合材料方面,受到人们高度的重视。90 年代初期,加成交联型聚酰亚胺主要有内亚甲基四氢化邻苯二甲酰亚胺封端的聚酰亚胺(**11**)、乙炔基封端的聚酰亚胺(**12**)、双马来酰亚胺(**13**),以及苯并环丁烯封端的聚酰亚胺(**14**),这些聚酰亚胺封端基团的结构式如下所示。



(**11**)　　(**12**)

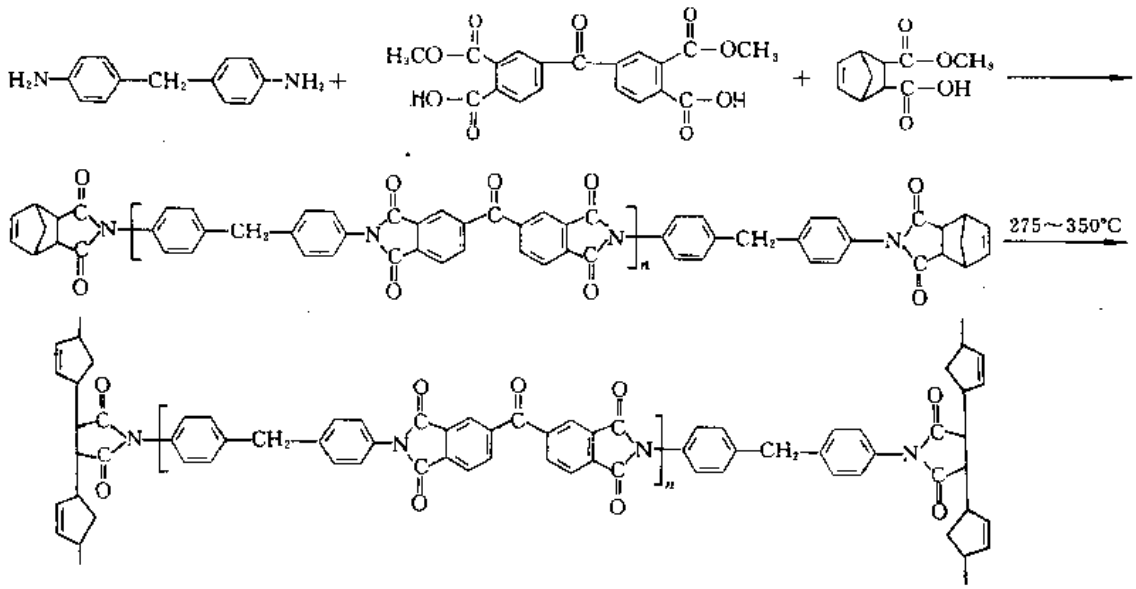


(**13**)　　(**14**)

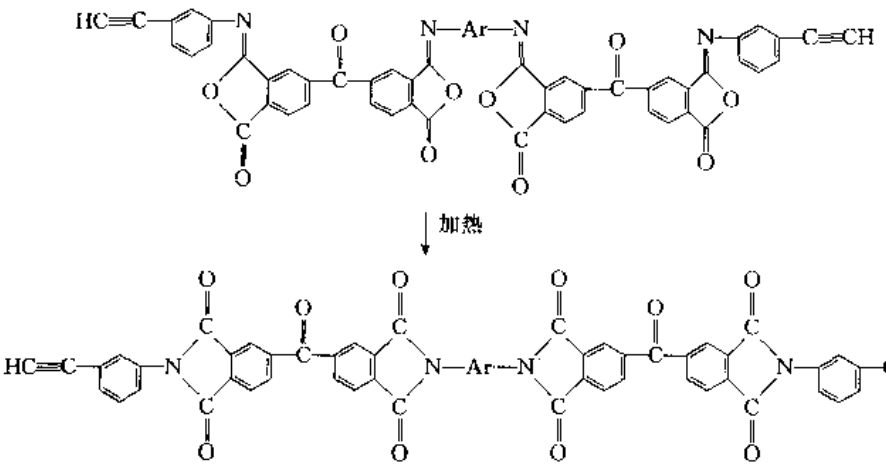
内亚甲基四氢化邻苯二甲酰亚胺封端的聚酰亚胺即通常所谓的 PMR 聚酰亚胺。PMR-15 由美国 NASA Lewis 研究中心最早投入生产,是 4,4′-二氨基二苯甲烷与二苯甲酮四甲酸二烷基酯和内亚甲基四氢化邻苯二甲酸(NA 酸酐)单烷基酯的反应产物,反应见式(2)。

调节反应物三者之间的比例,可控制预聚物分子量为 1500。单体反应物可溶于低级醇,浓度可达 50～60%。该树脂溶液浸渍增强材料即得可成型的预浸料。80 年代初期以来,通过改变二酐(酯)与二胺的结构,又出现了 PMR-Ⅱ、LARC-160、LARC-13 和 LARC RP-40 等 PMR 型树脂,进一步提高了热氧稳定性,改善了加工性。但是按其裂解聚合的交联固化机理,内亚甲基四氢化邻苯二甲酰亚胺端基经逆 Diels-Alder 反应生成的环戊二烯有可能以游离单体形式逸出,致使加工条件十分苛刻,复合材料难以达到预期水平。

乙炔基封端的聚酰亚胺通常是由芳香族二酐,芳香族二胺和含乙炔基的芳香族(一元)胺经一步法在间甲酚中回流脱水酰亚胺化而制得。若以双环己基碳二亚胺(DCC)为脱水剂,聚酰胺酸则可以转化为相应的乙炔基封端的异酰亚胺预聚物。这种异构体的溶解性和熔体流动性较好,易于成型加工,在高温下重排为酰亚胺结构,见反应式(3),同时乙炔基可以三聚化成环或相互反应而形成交联结构。Hughes 飞机公司已开发了 HR-600,HR-650,HR-700 等预聚物,用作金属的胶粘剂和复合材料的基体树脂。

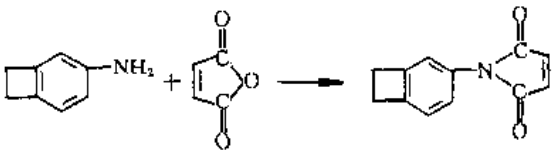



(2)

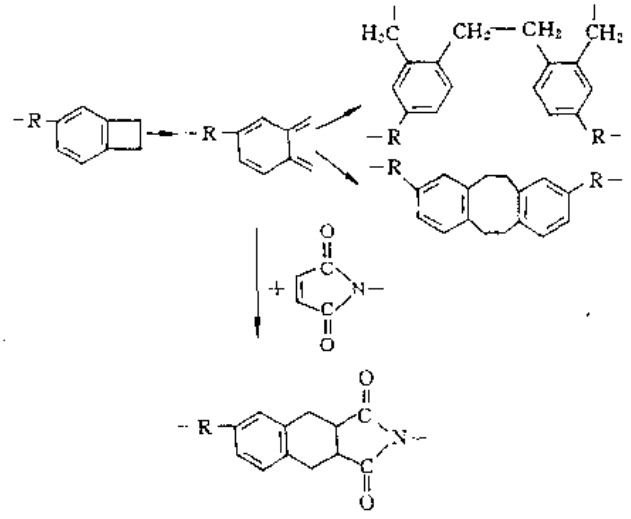



(3)

苯并环丁烯(BCB)封端的聚酰亚胺是80年代以来美国空军实验室和美国Dow化学公司开发的一类新型的加成交联型聚酰亚胺[115]。以4-氨基苯并环丁烯为封端剂,与芳族四甲酸二酐和芳族二元胺反应,即可制得带有两个苯并环丁烯端基的预聚物。也可与顺丁烯二酸酐反应得到同一分子中含两种可相互反应的官能基的AB型单体。反应式如下:



在加热条件下,苯并环丁烯四元张力环开环,立即生成反应活性很高的双(邻苯醌二甲烷),然后通过二聚化反应成环而交联,或通过1,4加成反应而交联,也可与其他活性双键通过Diels-Alder反应而共聚交联。反应式如下:



上述预聚物可在200～300℃左右热聚合,形成耐热性优良的网状结构。

双马来酰亚胺型聚酰亚胺是60年代末期首先由法国Rhône-Poulenc公司开发成功的。双马来酰亚胺原料价廉,结构可调节性大,聚合反应类型多,是加成交联聚酰亚胺中研究和应用最广的一类品种。双马来酰亚胺一般以马来酐(顺丁烯二酸酐)和芳族二元胺为起始原料,经双马来酰胺酸化学法酰亚胺化而闭环。马来酰亚胺的贫电子双键具有高的反应活性,双键可以自聚;可以与含共轭二烯烃的化合物(如苯并环丁烯、桐油等)通过Diels-Alder反应共聚;也可与邻二烯丙基双酚A进行端烯基加成反应,生成的加成物随后再与双马来酰亚胺进行Diels-Alder反应形成网状结构;还可与芳族二元胺、氰尿酸、酚醛树脂等含活性氢的化合物或预聚物进行Michael加成扩链反应,得到不同组成的共聚产物。工业上应用最为广泛的双马来酰亚胺型聚酰亚胺是以二苯甲烷双马来酰亚胺为基础的各种共聚产物。

双马来酰亚胺型聚酰亚胺的应用广泛,已开发的商品(成品和半成品)有胶粘剂:FM-32,EA9655、EA9673;树脂:Kerimide 601,Marmco系列,Compimide系列,BT树脂等;碳纤维等织物的预浸料:Cycom 3100 BIM,MR54-4,V391,X86等[109]。

与缩聚型聚酰亚胺相比较,加成交联型聚酰亚胺的热氧稳定性低得多,如图19和表30所示[116]。

表31说明热老化对聚酰亚胺碳纤维复合材料力学性能的影响[117]。一般认为,加成交联型聚酰亚胺热氧稳定性较低的原因是其结构中的活性端基没有完全参与反应,未反应的不饱和基团正好成为氧化侵蚀的集中点。在几种加成交联型聚酰亚胺中,双马来酰亚胺型聚酰亚胺的热氧稳定性相对较低。但是双马来酰亚胺(BM1)与双苯并环丁烯(BCB)之间经Diels-Alder反应聚合生成苯并环己烯结构,固化产物的热氧稳定性较双马来酰亚胺

自聚物大幅度提高，这种提高可能是由于在高温下苯并环己烯芳构化的结果。表 32 列出了有关数据[118]。

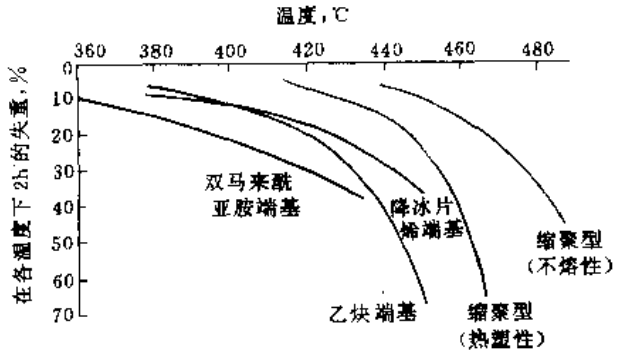



图 19　不同类型聚酰亚胺在空气中热稳定性的比较

**表 30　不同类型聚酰亚胺热氧降解活化能[116]**

| 聚酰亚胺的类型 | 活化能，kJ/mol |
|---|---|
| 缩聚型[可熔性（热塑性）] | 176 |
| 缩聚型（不熔性） | 172 |
| 加成型（乙炔端基） | 149 |
| 加成型（降冰片烯端基） | 143 |
| 加成型（双马来酰亚胺端基） | 93 |

注：该活化能由等温热失重数据计算而得。

**表 31　聚酰亚胺碳纤维复合材料的高温性能[117]**

| 聚酰亚胺类型 | 层间剪切强度，MPa | 温度，℃ | 时间，h |
|---|---|---|---|
| 缩聚型（不熔性） | 83 | 260 | 1000 |
| 加成型（PMR） | 83 | 260 | 1000 |
| 加成型（双马来酰亚胺端基） | 83 | 230 | 1000 |
| 缩聚型（不熔性） | 55 | 350 | 10 |
| 缩聚型（不熔性） | 55 | 320 | 1000 |
| 缩聚型（热塑性） | 55 | 320 | 1000 |
| 加成型（PMR） | 55 | 320 | 500 |
| 加成型（PMR） | 55 | 290 | 1000 |
| 缩聚型（热塑性） | 55 | 260 | 50000 |
| 加成型（PMR） | 55 | 260 | 10000 |
| 加成型（双马来酰亚胺端基） | 55 | 260 | 1000 |
| 缩聚型（热塑性） | 28 | 350 | 10 |
| 加成型（PMR） | 28 | 350 | 10 |
| 加成型（PMR） | 28 | 320 | 1000 |
| 缩聚型（不熔性） | 28 | 290 | 10000 |
| 缩聚型（热塑性） | 28 | 290 | 10000 |
| 加成型（PMR） | 28 | 290 | 10000 |
| 缩聚型（热塑性） | 28 | 230 | 50000 |
| 加成型（PMR） | 28 | 230 | 50000 |
| 加成型（双马来酰亚胺端基） | 28 | 230 | 10000 |

续表

**表 32　BMI-BCB 聚合物的热性能**

| 摩尔比 | | 固化温度①，℃ | | $T_g$②，℃ | 失重 10% 温度③，℃ | 343℃老化失重④，% |
|---|---|---|---|---|---|---|
| BCB | BMI | 起始值 | 最大值 | | | |
| 1 | 0 | 232 | 258 | 281 | 496 | 11 |
| 0 | 1 | 185 | 239 | | 492 | 97 |
| 1 | 1 | 224 | 259 | 293 | 500 | 13 |
| 1 | 1.5 | 221 | 257 | 298 | 520 | 15 |
| 1.5 | 1 | 222 | 257 | 298 | 515 | 13 |

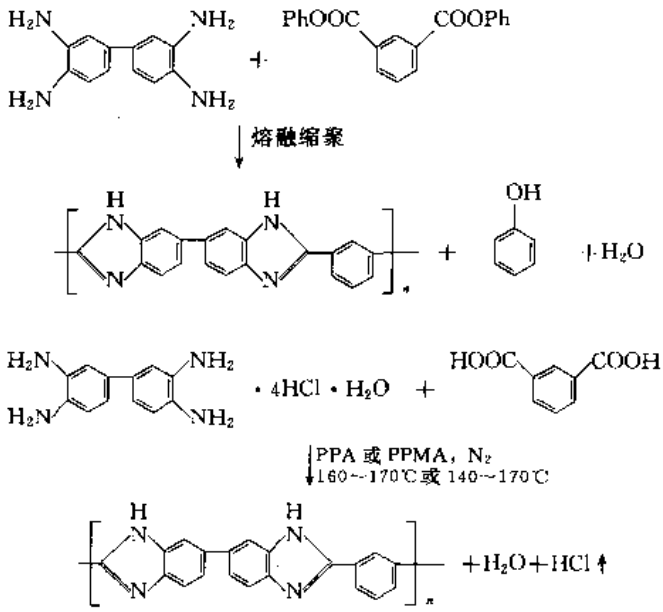
① DSC 测定。
② TMA（热机械分析法）测定。
③ TGA 测定，空气中，10℃/min。
④ 空气中，等温老化 200h。

高性能碳纤维增强复合材料是加成交联型聚酰亚胺的一个重要应用领域，主要在航空航天工业中用作飞机发动机舱各种构件、雷达罩，军用飞机的机翼蒙皮，喷气发动机的喷嘴、套管材料，导弹壳体、尾翼等，以及航天飞机及空间实验站的各种结构材料。

除了提高树脂的热氧稳定性外，增韧是加成交联型聚酰亚胺的另一个主要研究内容。增韧的方法包括合成含有柔性链结构的单体或预聚物，与含有柔性组分的单体共聚，以及加入热塑性的特种工程塑料共混。加入 30% 反应性聚芳醚酮与双马来酰亚胺共混，固化树脂的断裂能 $G_{IC}$ 上升至 600J/m²，而采用含醚酮结构的苯并环丁烯-马来酰亚胺 AB 单体，固化产物的 $G_{IC}$ 高达 1500J/m²[119]，与热塑性聚酰亚胺相当。

### 3.3.2.　其　他

（1）聚苯并咪唑　1961 年，由 1,2,4,5-四氨基苯与芳香族的二羧酸二苯酯通过熔融缩聚，脱出水和苯酚，首次制得聚苯并咪唑（PBI）[120]，后来又采用了其他芳香族双（邻二胺）化合物。在众多聚苯并咪唑树脂中，聚间亚苯基联苯并咪唑树脂——化学名称为聚（2，2′-间亚苯基-5，5′-联苯并咪唑）树脂——是唯一实用化的品种，商品名称 Celazole PBI，由美国 Hoechst Celanese 公司在 1985 年开发成功，1988 年以模制品投放美国市场。其反应式如式（4）所示[121]。



(4)

(5)

后来又发展了溶液聚合法，以多聚磷酸（PPA）或五氧化二磷和甲磺酸的混合物（PPMA，重量比 10∶1），作反应的溶剂和缩合剂直接由四胺盐酸盐水合物和二羧酸及其衍生物合成[122,123]；反应式如式（5）。

Hoechst Celanese 公司仍采用的是熔融缩聚方法。

聚间亚苯基联苯并咪唑树脂有极高的耐热性，热变形温度达 430℃，是工程塑料中最高的。其玻璃化转变温度（$T_g$）和大气中的热分解温度分别达 427℃和 580℃，在 371℃的高温下，仍保留较高的使用强度，315℃的拉伸强度比聚酰亚胺室温时的强度还高，极限氧指数高达 58%，具有难燃无烟的特性。随着结构的变化，PBI 树脂的耐热性相应变化（见表 33）。由联苯四胺制得的 PBI，具有更高的热稳定性。应用热重分析和质谱分析（TG-MS）对聚间亚苯基联苯并咪唑在 500～600℃范围内的热裂解产物进行鉴定，主要产物是 $H_2$，HCN，$NH_3$ 和 $H_2O$ 及少量的 CO 和 $CH_4$。通常认为咪唑环上的 N—H 键对热裂解和氧化断裂两者都高度敏感[124,125]，影响着 PBI 的热稳定性。

**表 33 聚苯并咪唑结构和热稳定性的关系**

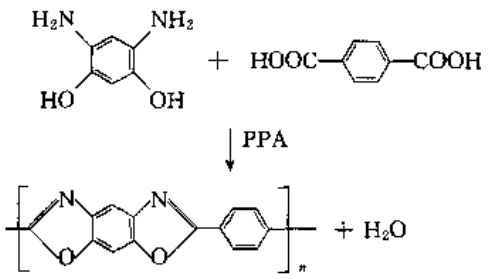
| 单体 | | 熔点，℃ | 在氮气中的失重①，% | 在空气中的失重①，% |
|---|---|---|---|---|
| 四胺 | 酸 | | | |
| 联苯四胺 | 对苯二甲酸 | >600 | 0 | |
| 均苯四胺 | 对苯二甲酸 | >600 | 1.0 | |
| 联苯四胺 | 间苯二甲酸 | >600 | 0.4 | 5.2 |
| 均苯四胺 | 间苯二甲酸 | >600 | 0.3 | |
| 四氨基二苯醚 | 间苯二甲酸 | >400 | | |
| 联苯四胺 | 邻苯二甲酸 | >500 | 0.4 | 7.0 |
| 联苯四胺 | 联苯基-4,4′-二甲酸 | >600 | 0.8 | |
| 联苯四胺 | 联苯基-2,2′-二甲酸 | 430 | 0.8 | |

① 于 400℃，450℃，500℃各加热 1h 后测定。

聚间亚苯基联苯并咪唑树脂具有优良的力学特性。其压缩强度为 416MPa，可与大理石相匹敌，拉伸强度为 166MPa，与聚酰亚胺的 203MPa 相近，弯曲强度为 228MPa，也相当高。此外，它有非常高的表面硬度，较低的摩擦系数，以及优良的耐热水性和耐溶剂、耐化学药品的性能。

（2）聚苯并噁唑　聚苯并噁唑（PBO）是由美国空军材料研究所开发成功，并由美国 Dow 化学公司进行工业化生产的新型耐高温、高性能聚合物。80 年代末期由 PBO 制备的纤维已接近工业化生产[126]。

PBO 通常由 4,6-二氨基间苯二酚（DBD）和对苯二甲酸（TA），以多聚磷酸（PPA）作溶剂和缩合剂，经加热聚合而成[127]，其反应式如下：



实用的制备方法有三种：a. 对苯二甲酰氯法[128]　在聚合反应中用对苯二甲酰氯代替 TA，以加快聚合速度和提高聚合物纺丝性能；b. 中间相聚合法[129]　以甲磺酸为溶剂和缩合剂，加入 40～45%（重量）的 $P_2O_5$，由 4，6-二氨基间苯二酚和对苯二甲酰氯加热反应，从而可大大缩短反应时间，提高产率；c. 三甲基硅烷基化法[130]　采用此法可制得溶于有机溶剂，便于加工成纤维和薄膜

的中间体。

PBO 具有相当高的耐热性，聚合物不熔融，也没有玻璃化转变，在惰性气体中，起始热分解温度达 650℃；在 316℃下经 100h，重量保持不变；在 371℃下 50h，重量保持率仍有 80%。采用 TG-MS 分析表明，在 660℃以上，分解产物为 $CO_2$，CO，HCN 等。图 20 是 PBO 在空气和氮气中的热失重曲线（升温速率为 20℃/min）[131]，由图可见，空气中的热稳定性大大降低。

PBO 具有优良的耐化学药品性能，除溶于 100%的浓硫酸、甲磺酸、氯磺酸等强酸外，不溶于任何其他有机溶剂。然而成型加工亦变得困难。PBO 是一种溶致液晶聚合物，将其溶于强酸，可以制得聚合物浓度为 10%的各向异性向列型液晶溶液，然后可进行纺丝或浇铸成薄膜。

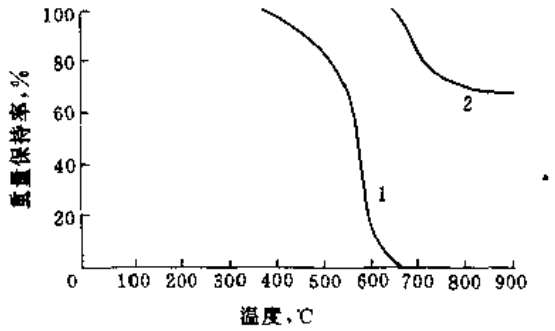



图 20　PBO 的热失重曲线
1—在空气中；2—在氮气中

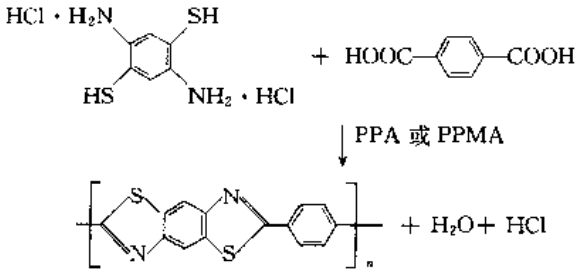
PBO 纤维有优异的耐高温、高强度、高模量特性，见表 34[131]。PBO 纤维的拉伸弹性模量是高模量 Kevlar-149 纤维的 2 倍，同时比宇航级碳纤维的模量高出许多。不过，PBO 纤维和芳纶纤维一样，压缩强度较差，仅 180MPa。

**表 34　PBO 纤维的主要性能**

| 性　能 | PBO | Kevlar-49 | Kevlar-149 | 宇航级碳纤维 |
|---|---|---|---|---|
| 密度，g/cm³ | 1.52 | 1.44 | 1.47 | 1.80 |
| 纤维直径，μm | 24 | 12 | 12 | 6 |
| 拉伸强度，GPa | 3.6 | 3.3 | 2.7 | 3.58 |
| 拉伸弹性模量，GPa | 370 | 152 | 179 | 232 |
| 断裂伸长率，% | 1.9 | 2.4～2.5 | 1.4～1.5 | 1.5 |
| 回潮率，% | 1 | 4.3 | 1.1～1.2 | |

（3）聚苯并噻唑　聚苯并噻唑（PBT）是 80 年代发展起来的具有超高强度、超高模量的耐热性、耐热氧化性、耐苛刻环境、性能优异的新型高分子材料。美国空军实验室于 1979 年首先报道了 PBT 的研究工作[132]，以后美国 Dow 化学公司、Hoechst Celanese 公司和日本、前苏联等国相继加入研究开发行列，正在向实现商品化生产推进[133]。

PBT 的合成，首先以对苯二胺为原料制备单体 2,5-二氨基-1,4-苯二硫酚二盐酸盐，然后与对苯二甲酸在多聚磷酸（PPA）或 $P_2O_5$-甲磺酸（重量比 1∶10）（PPMA）中反应制得，反应式如下[134]：




与 PBO 相类似，PBT 也是一种溶致液晶棒状聚合物，只溶于强酸。为了改善 PBT 聚合物的溶解性及加工性，可在保持链结构对位连接的条件下，在主链中引入不同类型的侧基，如苯基、甲基、羟基、苯并噻唑基、苯并咪唑基等[135～138]。

在空气中等温热老化实验表明：PBT 聚合物具有极好的耐热氧化性能。在空气中，316℃热老化 200h 后，重量保持率达 98%；而在 371℃，200h 后，重量保持率仍有 53%。以热重-质谱联用法（TG-MS）采集不同温度下的分解产物进行分析的结果表明：PBT 大约在 600℃开始热分解，最大分解速率在 700℃；真空中热失重总量为 28%（图 21）[133]。

经液晶纺丝制得的 PBI 纤维的拉伸强度，拉伸弹性模量和断裂伸长率分别为 4.2GPa，365GPa 和 1.1%，拉伸强度高于 PBO 纤维[139]。

用刚性棒状结晶的 PBT（或 PBO）聚合物作为增强剂，用柔性聚合物分子作为基体树脂可以制得性能优良的复合材料，而解决两组分发生相分离的有效办法是合

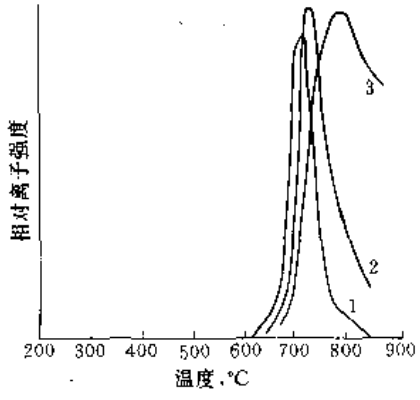
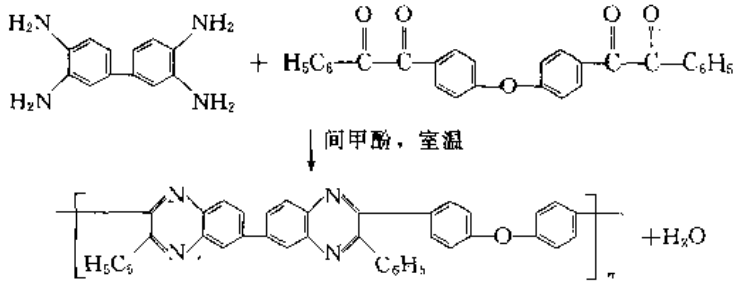
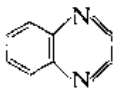



图 21　PBT 聚合物的 TG-MS 图（升温速率 3℃/min）
1—$H_2S$；2—HCN；3—$CS_2$



(6)

成含有PBT嵌段或接枝的共聚物[140,141]。

(4) 聚苯基喹喔啉[142] 聚喹喔啉(PQ)是主链上含有苯并吡嗪(即喹喔啉)环，  ，的一类杂环聚合物，通常由芳香族双(邻二胺)与双二羰基化合物的逐步反应而合成。喹喔啉聚合物的性能可以通过改变其骨架的化学性质及喹喔啉环上的侧基来调节。

聚苯基喹喔啉(PPQ)是在喹喔啉环上连接有苯基取代基的一类喹喔啉聚合物，PPQ于1967年首次报道[143]。与PQ相比较，PPQ具有更好的溶解性、可加工性和热氧稳定性[144]。高分子量的PPQ的合成通常由芳香族双(邻二胺)，如联苯四胺(TAB)与双(苯基-2-二酮)，如4，4′-二(苯偶酰)氧(ODB)，以间甲酚为溶剂，在室温下进行，反应式如式(6)。

PPQ最大的特点是其优良的溶解性，可溶于间甲酚、氯仿、四氯乙烷、*N*-甲基吡咯烷酮、二甲基乙酰胺等溶剂。PPQ具有突出的耐高温性能，随着主链化学结构的变化，PPQ的玻璃化转变温度一般为200～400℃。热分解温度高达475℃以上。PPQ薄膜在空气中于316℃老化631h微微起皱；老化1100h后，仅失重1.24%[145]。经371℃固化的钛钢-钛钢粘接试样于232℃老化800h后，在室温和232℃下的拉伸剪切强度分别为33.8MPa和24.8MPa[146]。另外，PPQ具有突出的韧性，其破坏呈韧性特征，断裂能($G_{IC}$)达$10^3$J/m$^2$数量级。

PPQ是线型大分子，通过在苯环侧基上引入乙烯基、乙炔基、苯乙烯基或氰基等反应性基团进行高温交联，可以进一步提高其耐热性和抗蠕变性。在PPQ中引入反应性氰基，玻璃化转变温度由交联前的227℃提高到交联后的327℃。

PPQ的一个重要用途是用作复合材料的基体树脂。PPQ纤维增强复合材料可在300℃以上长期使用。表35列出了PPQ碳纤维单向层合板的主要性能[142]；所用PPQ分子式为：

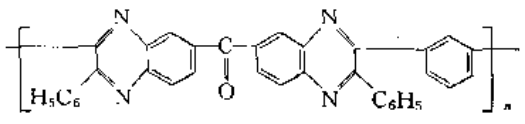


表35 PPQ碳纤维单向层合板的性能

| 纤维 | 弯曲强度 GPa | 弯曲模量 GPa | 层间剪切强度，MPa |
|---|---|---|---|
| Hercules HM-S | | | |
| 25℃ | 0.848 | 142.7 | 52.4 |
| 316℃ | 0.483 | 70.3 | 29.3 |

(5) 应用 芳杂环聚合物主要作为耐高温的涂料、胶粘剂、薄膜、分离膜材料、纤维、模制品和复合材料，在航空航天，电子电器等工业部门得到应用。

聚间亚苯基联苯并咪唑的模压制品可用作火箭助推器喷嘴的耐火锥体、导弹的前缘和控制锥杆、耐激光的防护材料、化工用特殊阀门(高温、强腐蚀性)的密封材料及各种零部件。

高强度、高模量的PBO和PBT纤维作为增强材料和特种织物，其制品主要用于军用飞机、重要军事设施及宇宙飞船的结构材料。PBO和PBT纤维的织物可作防射线、防水、阻燃的防护服。

由PBO和PBT聚合物溶液通过流延、拉伸制得的薄膜具有优异的力学性能、较低的热膨胀系数和介电常数，可用作尺寸稳定性优良的多层印刷电路板、柔性电路板和高级电子电器件的内部联接件。由于沿主链存在高密度的离域π电子，正在开发PBT薄膜用作二阶非线性光学材料[147,148]。

聚间亚苯基联苯并咪唑和聚苯基喹喔啉薄膜可用作超滤膜、生物反应器等。

由PPQ制备的纤维增强复合材料可用作航空航天结构材料，在300℃以上连续使用。

## 3.4. 含氟聚合物[149～151]

含氟聚合物是指分子结构中含有氟原子的一类聚合物，主要有含氟热塑性塑料和含氟热塑性弹性体。

### 3.4.1. 含氟热塑性塑料

这类聚合物的品种有：聚四氟乙烯[$\leftarrow CF_2-CF_2\rightarrow_n$，PTFE]、聚三氟氯乙烯[$\leftarrow CF_2CFCl\rightarrow_n$，PTFCE]、聚偏二氟乙烯[$\leftarrow CH_2-CF_2\rightarrow_n$，PVDF]、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物(氟塑料46)等。另见聚四氟乙烯和其他含氟聚

合物)。主要特点是结晶度高,C—F 键具有较高的离解能及氟原子的高电负性和屏蔽性,使得含氟塑料具有优异的耐高低温性能、介电性能、化学稳定性、耐候性、不燃性、不粘性和低的摩擦系数等特性。PTFE 的缺点是有冷流性。

1934 年德国首先合成出 PTFCE,1938 年美国 Du Pont 公司合成出高热稳定性 PTFE,并于 1945 年工业化,以后不断开发出新品种。80 年代初世界上已工业生产的有 11 个品种。中国氟塑料的研制开始于 50 年代后期,1965 年后,PTFE,PTFCE 及氟塑料 46 相继投产。

氟塑料具有较高的热稳定性。表 36 说明了含氟聚合物在真空和氧气中的热稳定性。真空中含氟聚合物的热稳定性顺序为:

PTFE≈氟塑料 46>PVDF>PTFCE

在氧气中,这些聚合物的热行为与在真空中完全不同。就 PTFE 和 PTFCE 而言,在氧化条件下,热稳定性变化较小,但分解产物是不同的。

**表 36　含氟聚合物在真空和氧气中的相对热稳定性[152,153]**

| 聚合物 | 2h 失重 25%时的温度,℃ | | 温度差,℃ |
|---|---|---|---|
| | 真　空 | 氧　气 | |
| PTFE | 494 | 482 | −12 |
| 氟塑料 46 | 481 | 417 | −64 |
| PVDF | 403 | 354 | −49 |
| PTFCE | 349 | 355 | +6 |

PTFE 在真空中 500～800℃的范围内,主要分解产物为四氟乙烯 (90～97%)[154],而在空气中 600℃以下的主要分解产物是氟化碳酰 ($COF_2$)[155]。对氟塑料 46 和 PVDF 而言,在氧化条件下则产生较大的损害,共聚物热稳定性较差的原因是由于有支链和叔氟原子存在。聚六氟丙烯本身在 300℃以下就要分解。PVDF 的热氧稳定性较低则是由于次甲基引起的。氟塑料 46 的起始分解温度比 PTFE 低约 100℃,当温度为 450～525℃时,六氟丙烯是主要分解产物;在 525℃以上时,同时生成四氟乙烯和六氟丙烯。氟塑料 46 在空气中的主要分解产物也是 $COF_2$ 和 $CO_2$。

含氟聚合物能够连续使用的最高工作温度是:PTFE 为 260℃,氟塑料 46 为 205℃,PTFCE 为 175℃,PVDF 为 150℃。表 37 说明 PTFE 和氟塑料 46 的力学性能和耐热性能。氟塑料在受力情况下易发生蠕变,高温下用作结构材料时需加入填料增强。

氟塑料多数可用一般热塑性树脂的成型方法进行加工,但 PTFE 因熔融粘度高达 $10^{11}$～$10^{12}$Pa·s 不能流动,难用一般的方法加工,需用类似于陶瓷或粉末金属的粉末冶金法——即冷压与烧结相结合的方法加工。

氟塑料可作防腐衬里、绝缘材料、自润滑轴承、防护服、离子交换膜、血液保存袋等。

**表 37　PTFE 和氟塑料 46 的一些力学性能[156]**

| 性　能 | PTFE | 氟塑料 46 |
|---|---|---|
| 拉伸强度,MPa | | |
| 23℃ | 9.0 | 12.4 |
| 70℃ | 5.5 | 6.9 |
| 120℃ | 3.5 | 3.5 |
| 拉伸模量,MPa | | |
| 23℃ | 345 | 414 |
| 100℃ | 69 | 69 |
| 弯曲模量,MPa | | |
| 23℃ | 621 | 655 |
| 55℃ | 400 | 345 |
| 100℃ | 193 | 110 |
| 200℃ | | 41 |
| 压缩强度,MPa | | |
| 23℃ | 11.7 | 15.2 |
| 55℃ | 9.0 | 11.0 |
| 100℃ | 4.8 | 3.5 |

### 3.4.2.　含氟热塑性弹性体

氟橡胶是一种耐高温、耐油、耐化学腐蚀的特种橡胶,主要品种有:偏二氟乙烯-三氟氯乙烯共聚物(氟橡胶 23)、偏二氟乙烯-四氟乙烯-六氟丙烯共聚物(氟橡胶 246)、偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物(氟橡胶 26)等。

20 世纪 50 年代初,美国、前苏联为了满足火箭、导弹和航天事业的发展需要,研制了一批氟橡胶。1958 年,美国工业生产氟橡胶 23 和氟橡胶 26,后又相继研制了氟硅橡胶、亚硝基氟橡胶、腈氟橡胶、氟醚橡胶和四氟乙烯-丙烯橡胶等新品种。上述几种氟橡胶中国均能少量生产。

表 38 说明了氟橡胶在空气和氮气中的热稳定性。氟橡胶在惰性气体和氧气中的热稳定性顺序相同,其顺序如下(以所用单体表示):$CF_2CF_2$-$CF_3OCFCF_2$>$CF_2CH_2$-$CF_3CFCF_2$ = $CF_2CH_2$-$CF_2CF_2$-$CF_3CFCF_2$ > $CF_2CF_2$-$CH_3CHCH_2$>$CF_2CFCl$-$CF_2CH_2$。在所有橡胶中,$CF_2CF_2$-$CF_3OCFCF_2$ 共聚物是最稳定的。

几种氟橡胶长期使用的最高工作温度是:氟醚橡胶为 288℃,氟橡胶 246 为 270℃,氟橡胶 26 为 250℃,氟

硅橡胶为232℃，氟橡胶23和四氟乙烯-丙烯橡胶为200℃，腈腈氟橡胶为177℃，亚硝基氟橡胶为170℃。

**表38 含氟橡胶在氮气和空气中的相对热稳定性**[157]

| 共聚物组成 | 2h失重25%时的温度，℃ | | 温度差 ℃ |
|---|---|---|---|
| | 氮气 | 空气 | |
| $CF_2CF_2$-$CF_3OCFCF_2$ | 410 | 409 | −1 |
| $CF_2CH_2$-$CF_3CFCF_2$ | 389 | 379 | −10 |
| $CF_2CH_2$-$CF_2CF_2$-$CF_3CFCF_2$ | 389 | 379 | −10 |
| $CF_2CF_2$-$CH_3CHCH_2$ | 383 | 370 | −13 |
| $CF_2CH_2$-$CF_2CFCl$(67/33) | 365 | 334 | −31 |
| $CF_2CH_2$-$CF_2CFCl$(53/47) | 363 | 323 | −40 |

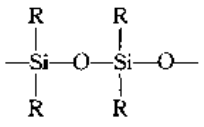
氟橡胶在航空、航天、汽车、石油、化工、工业污染控制等方面是必不可少的特种合成橡胶，主要用于制造耐高温、耐油、耐化学腐蚀的垫片、密封圈等，其次用于制造胶管、浸渍制品和防护用品等。

## 3.5. 其他耐热聚合物

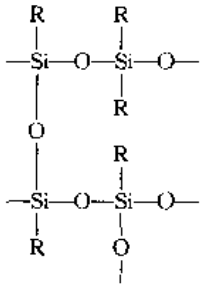
其他耐热聚合物主要包括含硅聚合物、含硼聚合物、含磷聚合物等。

### 3.5.1. 含硅聚合物——聚硅氧烷[158~160]

在大分子主链上含有交替排列的硅、氧原子，且硅原子上连有有机基团的这类聚合物称为聚硅氧烷，或用更普遍的叫法称为硅酮。其结构分为线型和网状两种：



线型



网状

虽然由聚硅氧烷制成的产品在室温下的力学强度较低，但与很多其他合成材料相比，其强度在高温时下降很慢，因而广泛用作耐高温材料。在聚硅氧烷分子中，有机取代基（R）与硅原子（Si）的比值，是决定产品形式的重要参数。当R/Si<2时，产品为硅树脂；R/Si≈2时，为高粘滞塑性态的生胶，即硅橡胶；R/Si>2时为低分子量油状物，称硅油（另见聚硅氧烷）。

（1）硅橡胶 硅橡胶是一种耐高低温（−60～250℃）、耐臭氧、高频电绝缘性良好并有透气性和生理惰性的特种合成橡胶。按基团分，有甲基、乙烯基或甲基苯基硅橡胶。按硫化方式分，又可分为高温硫化硅橡胶、室温硫化硅橡胶和加成型硅橡胶。

1944年美国GE公司研制成功高温硫化甲基硅橡胶，1952年美国Dow Corning公司研制出双组分室温硫化硅橡胶，1953～1955年制成甲基乙烯基硅橡胶，1956～1957年出现氟硅橡胶，1958～1959年开发成功单组分室温硫化硅橡胶，之后出现加成型硅橡胶系列产品。

从表39的TGA数据足以说明聚硅氧烷的热稳定性。根据失重10%的温度可以确定四种硫化胶相应的热稳定性顺序为：在空气中：聚甲基苯基硅氧烷>聚甲基乙烯基硅氧烷>聚二甲基硅氧烷；而在惰性气体中则是：聚二甲基硅氧烷>聚甲基乙烯基硅氧烷>聚甲基苯基硅氧烷>聚甲基三氟丙基硅氧烷。将苯基引入硅氧烷分子中可大大改善聚合物的热氧化稳定性。聚硅氧烷在惰性气体中加热到≥200℃的温度时，主要降解产物是一系列的环状低聚物、三聚物、四聚物和五聚物等。其热氧降解与聚烯烃类似，为自由基连锁反应，降解产物中有甲醇、甲醛、甲酸、一氧化碳、二氧化碳和水。用作耐热材料的硅橡胶，一般要加入稳定剂，最普通的稳定剂是氧化铁。

**表39 已硫化聚硅氧烷在空气和氮气中的热失重温度**（升温速率2℃/min）[161]

| 试样 | 失重温度，℃ | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 空气 | | | 氮气 | | |
| | 5% | 10% | 50% | 5% | 10% | 50% |
| 聚二甲基硅氧烷 | 332 | 340 | | 400 | 424 | 468 |
| 聚甲基乙烯基硅氧烷 | 335 | 345 | | 400 | 423 | 498 |
| 聚甲基苯基硅氧烷 | 338 | 346 | 373 | 356 | 374 | 435 |
| 聚甲基三氟丙基硅氧烷 | 300 | 315 | 378 | 346 | 364 | 426 |

在聚硅氧烷分子中，由于有高的键合强度，因此聚合物有高的热稳定性，并且随着温度变化其性能仅有很小的变化。图22为各种橡胶（包括以高温性能引人注目的氟橡胶Viton B）的拉伸强度保持率与温度的关系曲线。一般条件下，普通硅橡胶的使用寿命为：−50～100℃，长期；150℃，5～10年；260℃，3个月～2年；480℃，2～10 min。

硅橡胶大量用作苛刻条件下的电线电缆绝缘层、密封件、导管、航天器耐烧蚀材料、光导纤维涂料等，由于其独特的抗凝血性和生理惰性，也大量用于制作人体器官、导管、牙科印模材料、整形材料等。

（2）硅树脂 硅树脂具有优良的耐高温性能和突出的介电性，它的耐电晕性、耐电弧性优良，介电损耗角正切值低，这是其他合成树脂所不及的。硅树脂的产品形式有单组分、双组分，有溶剂型，无溶剂型。

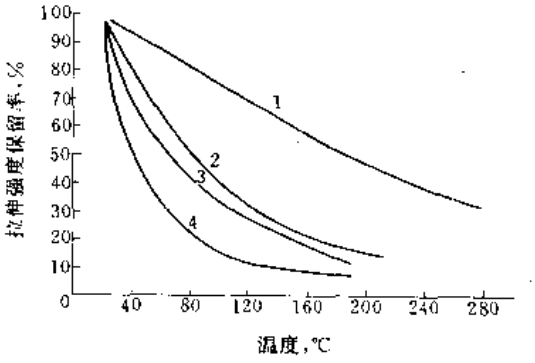



图 22　各种硫化橡胶随温度升高
其拉伸强度的保留率[162]
1—硅橡胶 E312/60；2—氟橡胶 Viton B；
3—氯磺化聚乙烯 Hypalon 20；4—氯丁橡胶 WRT

1937 年美国首先制成浸涂电绝缘用玻璃布的有机硅树脂，是最早的有机硅产品。1943 年美国 Dow Corning 公司建成甲基苯基硅树脂中间试验厂，1945 年实现了工业化生产。

硅树脂的工业生产通常以甲基三氯硅烷、苯基三氯硅烷等为主要原料。硅树脂中含有少量羟基，使用时加入催化剂进一步缩聚，得到交联的三维网状固化树脂。

图 23 和图 24 分别为硅树脂在氮气和空气中的热失重曲线。硅树脂在惰性气体中降解生成环硅氧烷，而在有氧的环境中则在甲基处发生破坏。网状结构的交联聚硅氧烷的热稳定性随交联点间距离的增大而降低，网状结构单元对热稳定性的影响比对热氧稳定性的影响大。由图 25 和图 26 可以看到硅树脂玻璃布层压材料的力学性能与温度的关系和拉伸下长期老化时性能的变化。

硅树脂可制作耐 180℃的电动机绝缘材料，如玻璃

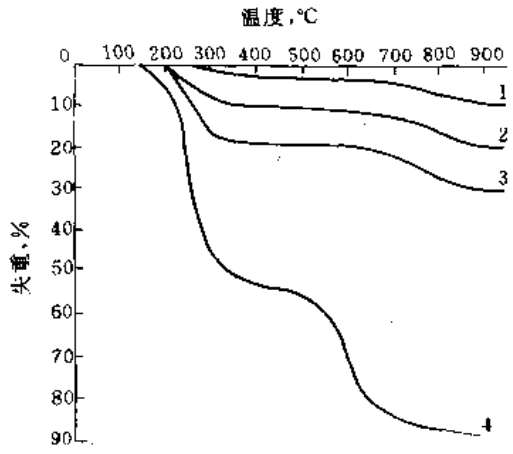



图 23　聚甲基硅氧烷树脂在氮气中的失重[163]
(升温速率 5℃/min)
交联键间的分子量：
1—66；2—77.5；3—156；4—无交联

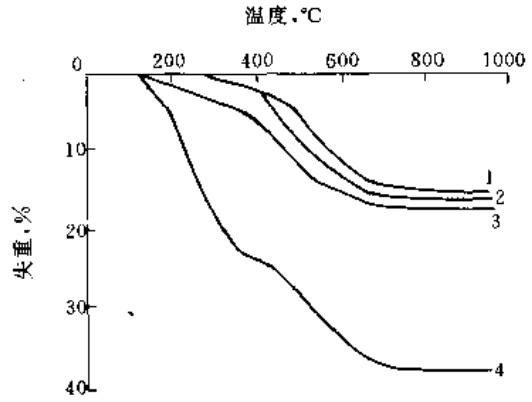



图 24　聚甲基硅氧烷树脂在空气中的失重[163]
(升温速率 5℃/min)
交联键间的分子量：
1—66；2—77.5；3—156；4—无交联

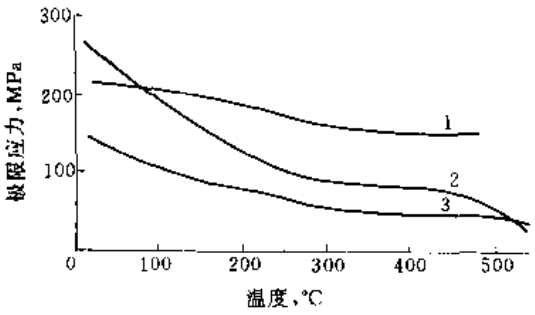



图 25　结构用硅树脂玻璃布层压材料的
力学性能与温度的关系[164]
1—拉伸；2—弯曲；3—压缩

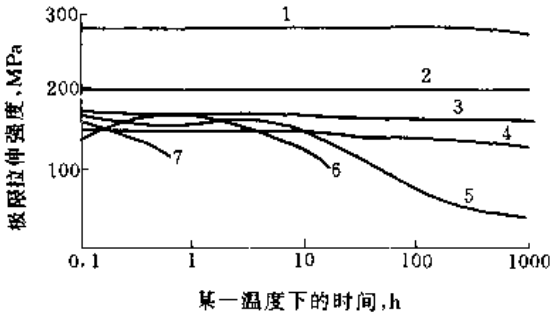
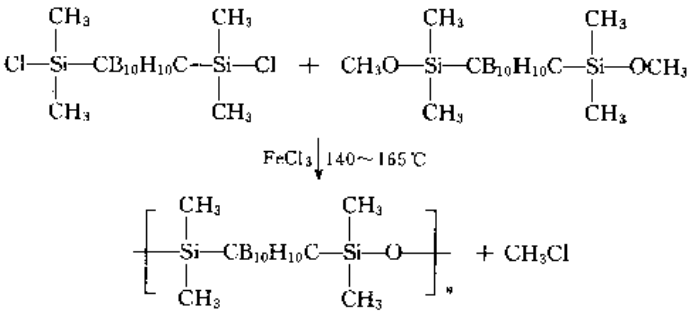



图 26　结构用硅树脂玻璃布层压
材料拉伸下长期老化的性能[165]
1—室温；2—149℃；3—260℃；4—316℃；
5—371℃；6—427℃；7—482℃

漆布、玻璃布层压板、云母带、浸渍漆、磁漆等。后两者添加铝粉后，可配成长期使用耐 500℃，瞬时使用耐



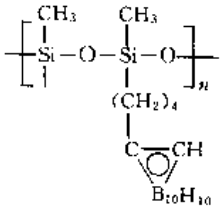
(7)

1000℃的高温涂料。以玻璃纤维或石棉补强的模塑料可用作耐强电流、耐高压的耐电弧开关。

### 3.5.2. 含硼聚合物——聚碳硼硅氧烷

聚碳硼硅氧烷是一类分子主链或侧链上含有碳硼烷核（—$CB_{10}H_{10}C$—或—$CB_5H_5C$—）的聚硅氧烷（另见无机聚合物）。由于碳硼烷核极强的电负性和独特的多面体结构，因而有较高的热稳定性。将其引入聚硅氧烷分子中，耐热性和高温抗压缩变形性有较大的改善。

1964年首次报道了邻碳硼烷核形成的硅氧烷链侧基的这一类型聚合物，坚韧柔曲且有高热稳定性，分子式如下：



1966年报道了分子主链上不含烷烃基的聚间碳硼亚烷基硅氧烷的制备，用氯化铁催化，在140～165℃下从二氯代硅烷和二烷氧基硅烷的当量混合物中除去卤代烷获得了成功[166]。此后获得了一系列有机硅含量不同的聚合物，如Dexsil 100，Dexsil 200，Dexsil 300，Dexsil 400，Dexsil 500等。反应式见式（7）。

表40就几种聚合物在氮气和空气中的热稳定性进行了比较，很明显，Dexsil聚合物热稳定性有较大提高，可能是由于生成硅和硼的无机氧化物残渣的缘故。图27是几种耐热橡胶在205℃热处理时的抗压缩形变曲线，显然，聚碳硼硅氧烷虽长时间承受高温，其性能仍很优异。引入苯基可改进聚碳硼硅氧烷的热氧稳定性，甲基离碳硼烷核越近，就不易受氧的破坏，无甲基当然更好。

这类聚合物可作为密封材料、衬垫、密封圈、涂料和隔膜材料使用。已广泛用于高温气相色谱仪中[169]。

### 3.5.3. 含磷聚合物——聚膦（磷）腈[170]

聚膦腈是一类分子主链由P，N组成，侧基为有机基

**表40 聚合物热稳定性的比较[167]**

（升温速率2.5℃/min）

| 聚合物 | 惰性气氛 | | 氧化气氛 | |
|---|---|---|---|---|
| | 失重10%的温度 ℃ | 700℃时的总失重 % | 失重10%的温度 ℃ | 700℃时的总失重 % |
| 聚甲基三氟丙基硅氧烷 | 420 | >90 | 320 | 78 |
| Dexsil $300F_4$ | 440 | 77 | 350 | 40 |
| Dexsil $300F_2$ | 450 | 66 | 400 | 48 |
| 聚甲基苯基硅氧烷 | 460 | 57 | | |
| Dexsil 300 | 530 | 39 | 560 | 15 |
| Dexsil 500 | 560 | 63 | 570 | 33 |

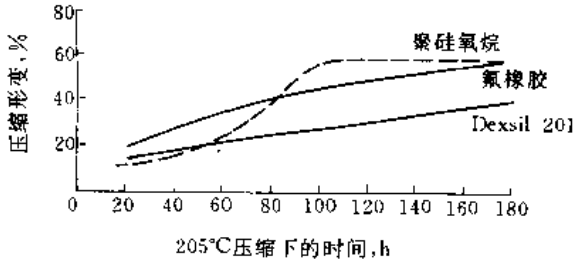



图27 205℃下各种橡胶的压缩形变[168]

团的聚合物，是一种有玻璃态、柔性的、类似橡胶的热塑性弹性体（另见无机聚合物）。该类聚合物工作温度范围宽，耐油性好，与氟硅橡胶相当，耐挠曲性和耐撕裂性则优于氟硅橡胶。

1897年Stokes[171]报道了橡胶状网络结构的“无机橡胶”聚（二氯磷腈），起始分解温度为300℃，但在潮湿空气中迅速水解成无机盐而无实用价值。直至1965年，Allcock和Kugel[172]制得线型高分子量聚（二氯磷腈），它能完全溶解在苯中，大分子中的氯原子可用其他基团取代而获得具有优良水解稳定性的产物。反应式如下：

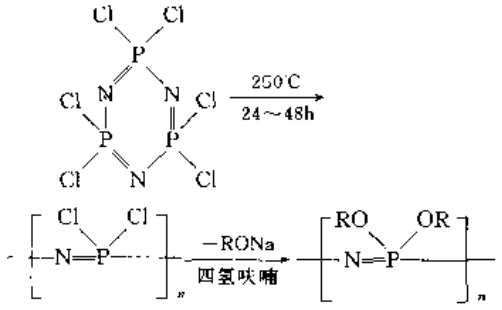



图 28 是含混合取代基的聚合物在氮气中的等温热失重曲线。在空气中降解比在氮气中更快。随着温度升高，聚合物降解不是放出低分子而是在弱键处发生无规断链。

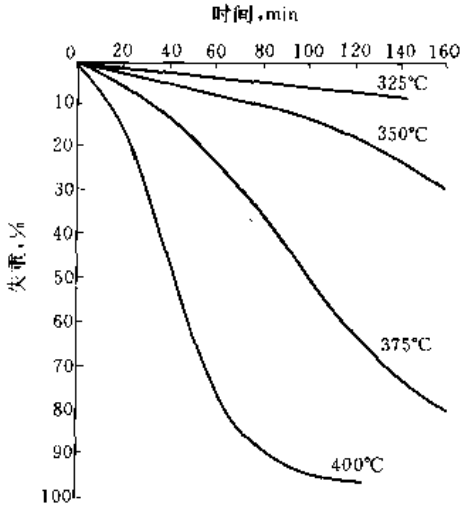



图 28　$+NP(OCH_2CF_3)(OCH_2C_4F_8H)+_n$在氮气中的等温热失重曲线[173]

从其性能看，聚膦（磷）腈可用作 O 形密封环与动态条件下使用的密封件，如垫片、膜片、软管等，以及防护性的耐火涂料。

## 4. 测试方法[174～177]

聚合物在受热过程中将发生物理变化和化学变化，同时聚合物的质量、温度、热量（焓）、力学性能等物理性质也伴随着发生变化，因而测试聚合物的耐热性，就是在程控温度下测量聚合物的质量、温度、热量（焓）、力学性能等物理性质的变化情况。常采用的方法有热失重分析法、量热分析法、热机械分析法等。

### 4.1. 热失重分析法

热失重分析法是表征聚合物热稳定性的一个重要方法，是在程序控温下，测量聚合物因释放出挥发物而引起的质量变化与温度之间关系的分析方法，可采用两种函数形式。

(1) 在恒定升温速率下，质量（或质量变化）随温度（$T$）的变化［热重分析（TGA）或微分热重分析（DTGA）］。

(2) 在恒定温度下质量随时间（$t$）的变化［等温热重分析（ITGA）］。

第一种函数形式所得的谱图是失重（TGA）或失重速率（DTGA）对温度的实验图谱（见图 29），亦称动态热失重曲线。图 30 显示出三种基本的热失重曲线类型：第一类，在一个很窄的温度区域内一步完全分解，如聚乙烯；第二类，在一个较宽的温度区域内，经两步或两步以上完全分解，如聚氯乙烯；第三类，在非常宽的温度区域内仍不会完全分解，如聚酰亚胺。

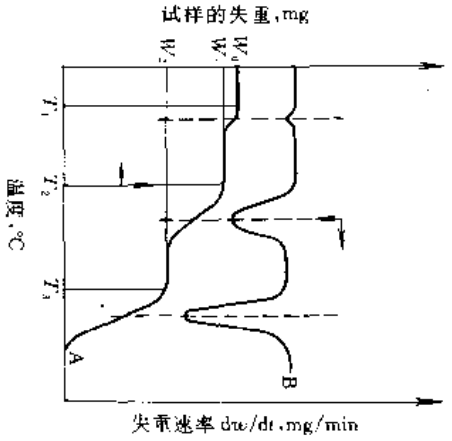



图 29　典型的热谱图

A—热重曲线；B—微分热重曲线；$W_0$—试样的初始重量；$W_1$，$W_2$—升温至 $T_2$ 和 $T_3$ 时试样的重量

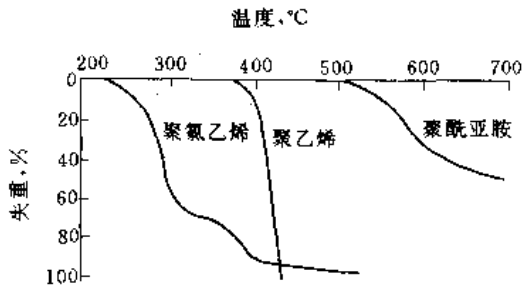



图 30　不同类型的热失重曲线

（升温速率 20℃/min）

TGA 曲线是将试样置于热天平上坩埚内，经程序升温扫描得到的，由于聚合物的热分解过程十分复杂，曲线

本身只是定性地说明聚合物的整个分解行为与温度的关系。聚合物的结构变化，试样的粒度大小，干燥程度和装填状况，加热速度，气体流速，高温热解试样所得产物的扩散与气体作用的增重等，都可能对TGA曲线的形状产生影响。不过，对于研究聚合物的热稳定性来讲，动态热失重分析仍不失为一种简便、快速的重要方法。

以TGA曲线为基础，获取某些数值来评价各种聚合物的相对热稳定性时，通常取用的数值有：曲线下面包围的面积，在某一特定失重时(如5%，10%，30%，50%)的温度，在某一指定温度下的失重率，初始失重温度，以及外推起始分解温度等。而DTGA曲线的峰顶正好对应于聚合物热分解的最大速率。

第二种函数形式所得到的谱图是失重对时间($t$)的实验图谱，亦称等温热失重曲线(见图31)。这一方法的优点是更切合试验中的实际情况，可以测定在某一温度下聚合物中某成分的挥发速率或聚合物的分解速率。遗憾的是在TGA数据和ITGA数据之间无相关性，甚至无相比的方法。

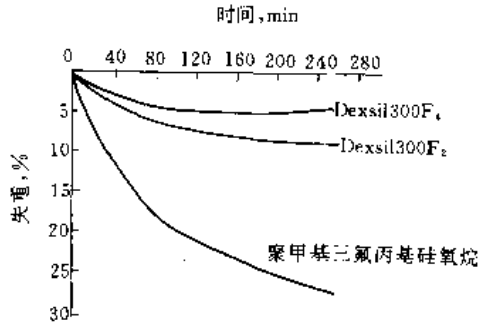



图31 350℃等温热失重曲线(氮气中)

显然，由于数据的变数和复杂性，从两个不同的试验比较等温热失重数据也是很困难的。为了得到令人满意的解释，最好是在相同条件下测试一组等温失重曲线的数据来进行描述。通常用于定量表征的数值有：在一定时间一定温度下的失重百分率；在指定温度下达到指定失重所需的时间以及计算指定温度下的失重速率等。

热失重数据也可用于计算动力学参数，例如反应级数、整个过程的表观分解活化能、Arrhenius表达式$K=Ae^{-E/RT}$中的频率因子$A$。为了采用TGA曲线测得较可靠的动力学参数，需要采用不同加热速率作一组失重实验，并严格控制实验条件(各个实验中，每个实验过程的温度范围相同，温度的变化速率呈规律性)。一般来讲，等温热重法更适用于研究聚合物的分解动力学。

值得一提的是，热失重分析法所观察到的仅仅是聚合物热分解而释放出气体以及质量变化的结果。为了深入研究聚合物热分解的本质，研究结构对热稳定性的影响，又发展了跟踪、收集分解气体的逸出气体分析法，包括热失重-质谱分析、热失重-气相色谱分析、热失重-红外光谱分析等。这类方法的一个共同特点是，通过对热分解逸出气体的种类及数量进行分析，推断聚合物可能的热分解机理。

## 4.2. 量热分析法

量热分析法通常称差示扫描量热法(DSC)，它是将聚合物试样和参比材料放于同一个程序控温的环境中，记录在两者之间建立零温差所需能量随时间或温度的变化，也就相当于记录聚合物的能量(热量)随时间或温度的变化，聚合物DSC曲线如图32所示，纵坐标为$d\Delta Q/dt$(试样池和参比池的功率差)，横坐标是温度。DSC通常可以测定在升温过程中聚合物发生的各种转变和化学反应，包括结晶温度$T_c$、熔融温度$T_m$、玻璃化转变温度$T_g$，固化反应、氧化反应、交联反应和热分解反应等。在聚合物耐热性研究中，主要关心的是$T_g$、$T_m$、氧化反应(放热)和热分解反应(吸热)。在实际应用中，DSC方法更多地是用于测定$T_g$。

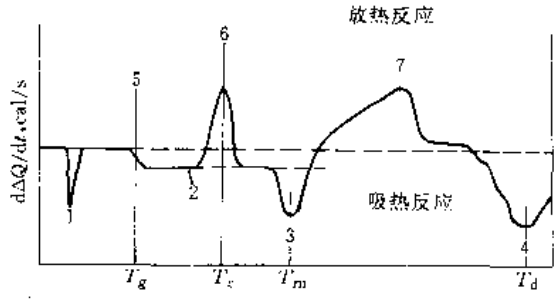



图32 聚合物DSC曲线图

1—固-固一级转变；2—偏移的基线；3—熔融转变；4—降解或气化；5—二级转变或玻璃化转变；6—结晶；7—固化、氧化、化学反应或交联

## 4.3. 热机械分析法

热机械分析法实际上是测量聚合物在静态或动态负荷作用下，力学量(如尺寸、模量和内耗等)随温度的变化。该类方法由于采用的负荷不同，有许多种变化形式，在近于零负荷下的测定便是热膨胀法；恒定负荷下的测定称为静态热机械分析法(TMA)，交变负荷下的测定称为动态热机械法(DMA)。

(1) 静态热机械分析法(TMA) 所谓静态热机械分析法是指在程序控温的条件下，测定聚合物承受拉、压、弯、针入等恒定外力的作用下所发生的形变与温度的函数关系。这种方法对聚合物特别重要，由于聚合物运动单元的多重性和不同温度下的不同力学行为，因此，这种温度与力学状态可以用静态热机械分析方法表现出来。

静态热机械分析法所测试的性能指标包括玻璃化转变温度 $T_g$、热变形温度 HDT、针入软化温度 $T_s$。它是工业上表征聚合物材料耐热性的重要方法之一。

由于聚合物从玻璃态转变到橡胶态时，性质发生急剧变化，所以当温度逐渐升高时，可用机械测定法来测定几乎所有的物理性质（如硬度、体积、强度、断裂伸长率、模量等）的变化，而测得 $T_g$。图 33 说明了在加热时因热膨胀产生的体积随温度的变化关系。通常可将转变前后曲线部分线性外推到交点，得到 $T_g$ 值。

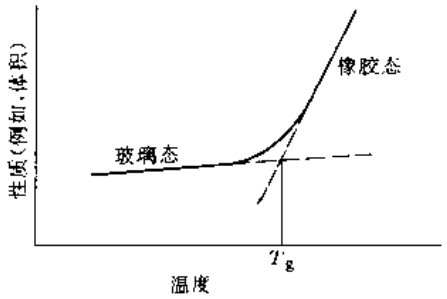



图 33　通过玻璃化转变区时物理性质与温度的关系

热变形温度（HDT）表征的是在程序控温及恒定负荷下聚合物材料产生一定形变时的温度，测试方法为美国材料和试验学会标准 ASTM D 648。实验表明，HDT 和 $T_g$ 之间有着一定的内在联系，且 $T_g$<HDT；以固化的环氧树脂为例，$T_g$ 低于 HDT 约 4～7℃。

针入软化温度，如维卡耐热温度，主要测定软质聚合物的耐热性。维卡测定法是用截面积为 1mm² 的圆柱平头针，在 9.8N（1000gf）载荷压力下，升温速率分别为 50±5℃/h，或 120±12℃/h 条件下，针头刺入试样 1mm 时的温度值。

（2）动态热机械分析法（DMA）　动态热机械分析法是在程序控温下，测量聚合物材料在交变负荷下的动态模量和力学损耗与温度的关系，得到动态力学温度谱，由此获得与聚合物耐热性相关的玻璃化转变等信息。

在动态力学试验中，应力和应变都是交变的，应变滞后于应力的相位差为 $\delta$，动态模量 $G^*$ 是一个复数，定义为：

$$G^* = G' + iG''$$

实数部分 $G'$ 通常称为储能模量；虚数部分 $G''$ 通常称为损耗模量。按定义，内耗表示为：

$$\mathrm{tg}\delta = \frac{G''}{G'}$$

动态力学温度谱图，由 $G'$，$G''$ 或 $\mathrm{tg}\delta$ 等曲线组成（如图 34 所示），内耗曲线上峰的极大值点对应的温度通常看作是玻璃化转变温度。

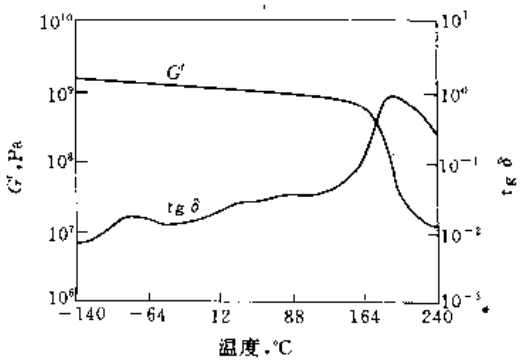



图 34　动态力学温度谱示意图

最后需要提到的是，在实际中通常将聚合物材料在高温下进行长期热老化，通过材料的力学性能或电学性能的变化来考查聚合物的耐热性，如图 35 所示。

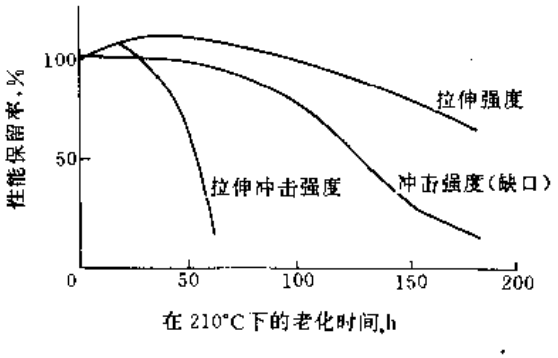



图 35　210℃老化对 Udel 1700 聚砜力学性能的影响

## 5. 毒性与安全

耐热聚合物本身没有毒性，对人体的健康也无害。但是合成这些聚合物所使用的单体和溶剂有些却是强腐蚀性的或有毒的。例如，苯酚对皮肤有极强腐蚀性（见苯酚）；芳香族二元胺和四元胺毒性很大，有致癌性（见胺）；甲苯（见甲苯）、间甲酚（见烷基酚）、二甲基甲酰胺（见甲酸及其衍生物）、二噁烷（见杂环化合物）等溶剂气味难闻，可能导致恶心、头闷等不良症状。六甲基磷酸三酰胺（HPT）是合成和纺制 Kevlar 纤维和许多杂环聚合物纤维常用的优良溶剂，据报道，非常少量的 HPT 吸入体内亦有致癌性（见芳香族聚酰胺纤维）。因此，在聚合物合成和加工过程中，尤其是在使用低分子量聚合物溶液，未分离的中间体和各种单体时，要采取必要的安全防护措施，避免不必要的接触。所有排放出的废液和溶液必须按照环境保护的有关规定经过严格处理，严禁随便排放。

## 参考文献


[1] "Heat-Resistant Polymers",in Mark,H. F. (ed.),"Encyclopedia of Polymer Science and Engineering",vol. 7, p. 639,John Wiley & Sons,Inc.,New York,1987.

[2] Cassidy, P. E., *J. Macromol. Sci. —Chem.*, **A15** (7), 1435～1466(1981).

[3] 李茂山,材料导报,(1),7～11(1994)。

[4] 林尚安等编著,《高分子化学》,768～782页,科学出版社,北京,1982年。

[5] Mark,H. R.,高分子,**16**(182),604(1967).

[6] Robert,T. C.,"Thermal Stability of Polymers",vol. 1, pp. 1～44,Marcel Dekker,New York,1970.

[7] Boenig,H. V. et al.,"Structure and Properties of Polymers",pp. 195～212,George Thieme,Stuttgart,1973.

[8] Arnold,C.,Jr.,*Macromol. Rev.*,**14**,265(1979).

[9] Wright,W. W.,"The Development of Heat Resistant Organic Polymers",in Geuskens,G. (ed.),"Degradation and Stablization of Polymers",pp. 43～75,Wiley,New York,1975.

[10] Gritchley, J. P., *Angew. Makromol. Chem.*, **109/110**,41 (1982).

[11] Jedlinski,Z. J.,*Appl. Polym. Symp.*,35(1979).

[12] Knight, G. J., "High-Temperature Properties of Thermally Stable Resins", in *Dev. Reinf. Plast.*, **1**, 211 (1980).

[13] Askadakii,A. A.,"Structure and Properties of Heat Resistant Polymers",Khimiya,Moscow,1981.

[14] Khanna,Y. P.,Pearcs,E. M.,*J. Appl. Polym. Sci.*,**27** (6),2053(1981).

[15] 中国科技大学高分子物理教研室编著,《高聚物的结构与性能》,第4,8章,科学出版社,北京,1981年。

[16] Ryan,C. F.,Fleisher,P. C.,Jr.,*J. Phys. Chem.*,**69**, 3384(1965).

[17] Bunn,C. W.,*J. Polym. Sci.*,**16**,323(1955).

[18] Ehlers,G. F. L.,Fisch,K. R.,*Int. Symp. Polym. Characterization*,*Appl. Polym. Symp.*,**8**,171(1969).

[19] Ehlers, G. F. L., "Structure Stability Relationship of Polymers Based on Thermogravimetric Analysis Data, Part I",AFML-TR-74-177,1974.

[20] 同[19],Part I.

[21] Dine-Hart,R. A. et al.,*J. Polym. Sci.*,**82**,369(1964).

[22] Lancnster, J. M. et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 1955 (1965).

[23] Lunk,H. E.,Youngman,E. A.,*J. Polym. Sci.*,**A3**,2983 (1965).

[24] Cox,J. M. et al.,*J. Appl. Polym. Sci.*,**9**,513(1965).

[25] Rode,V. V. et al.,*Vysok. Soed.*,**6**,995(1964).

[26] Nishizaki,S.,Fukami,A.,*Kogyo Kazaku Zasshi*,**66**,382 (1963).

[27] Imai,Y. et al.,*Makromol. Chem.*,**83**,167(1965).

[28] Rusanov,A. L. et al.,*Vysok. Soed.*,**8**,804(1966).

[29] Rode,V. V. et al.,*Vysok. Soed.*,**11A**,844(1969).

[30] Dyachenko,A. V. et al.,*Vysok. Soed.*,**9**,2231(1967).

[31] Maiti,S.,Ray,A.,*J. Appl. Polym. Sci.*,**28**(1),225 (1983).

[32] Mukumal,H. et al.,*J. Polym. Sci.*,**A1**(5),272(1967).

[33] Frazer, A. H., "High Temperature Resistant Polymers",Interscience,New York,1968.

[34] Lochte, H. W. et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 2799 (1965).

[35] Conley,R. T.,"Thermosetting Resins",in Conley,R. T. (ed.),"Thermal Stability of Polymers",vol. 1, chapt. 11,p. 457,Marcel Dekker,New York,1970.

[36] 蔡奋等,工程塑料应用,(4),3(1991)。

[37] Knop,A.,Scheib,W.,"Chemistry and Application of Phenolic Resins",pp. 86～92,Springer-Verlag,Berlin, 1979.

[38] 黄洪乐,工程塑料应用,(3),52(1990)。

[39] 顾宜等,《94中国秋季材料研讨会论文摘要集》,153页,北京,1994年。

[40] Ning,X.,Ishida,H.,*J. Polym. Sci.*:*Part A*,*Polym. Chem.*,**32**,1121(1994).

[41] 日本粘着協会誌,**25**(5),21(1989).

[42] 《中国塑料橡胶12周年纪念特辑》,50页,1993年。

[43] 殷荣忠,《酚醛树脂及其应用》,186页,化学工业出版社,北京,1990年。

[44] 高分子,**35**(3),200(1989).

[45] Lee,H.,Neville,K.,"Handbook of Epoxy Resins",pp. 6～36,McGraw-Hill,New York,1967.

[46] Berry,D. B. S. et al.,"Handbook of Resin Properties", part A,Yarsley Testing Laboratories,Ashstead,1975.

[47] US 4762901(1988),Dhein,R. et al. (Bayer AG).

[48] US 3994862(1976),Ropars,M. et al. (Office National d'Etudes et de Recherches Aerospatiales).

[49] Regine, C., Bertrand, B., *Makromol. Chem.*, **188**, 47(1987).

[50] Ropars, M., Bloch, B., *La Recherche Aerospatiale*, **2**, 103(1977).

[51] 钟阳,化工新型材料,(6),33(1993)。

[52a] Bloch,B.,Ropars,M.,*23rd Natl. SAMPE Symposium*, **23**,836(1978).

[52b] J. P. 克瑞齐勒等著,江璐霞等译,《耐热性聚合物》,58～70页,成都科技大学出版社,成都,1990年。

[53] Frazer, A. H., "High Temperature Resistant Polymers", pp. 46～47, Wiley Interscience Publishers, New York,1968.

[54] 林治田,化工新型材料,(9),33(1993)。

[55] Korshak,V. V.,"Heat Resistant Polymers",Israel Program for Scientific Translations,Jerusalem,1971.

[56] Ehlers, G. F. L. et al., *J. Polym. Sci.*, **A17**, 2969 (1969).

[57] Storm, R. S., Cottis, S. G., "New Industrial Polymers", in Deanin, R. D. (ed.), "ACS Symposium Series 4", chapter 12, p. 156, American Chemical Society, Washington, 1974.

[58] *Modern Plastics Industry*, (3), 32(1984).

[59] Anthony, A. C., *Plastics World*, **42**(13), 8(1984).

[60] Lawrence, K. E., *Mater. Eng.*, **103**(3), 36(1986).

[61] Malcolm, W. R., *Plastics Technology*, **34** (9/10), 89 (1988).

[62] *Informations Chimic*, (277), 198(1987).

[63] *Modern Plastics Industry*, (1), 4(1985).

[64] 王睦铿，化工新型材料，(11)，18(1992)。

[65] 罗益锋，化工新型材料，(6)，2(1990)。

[66] 陈乐，化工新型材料，(4)，38(1991)。

[67] Ross, J. H., *Text. Res. J.*, **32**, 768(1962).

[68] Gan, L. H. et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 69(1975).

[69] Brown, J. C., Ennis, B. C., *Text. Res. J.*, **47**, 62(1977).

[70] Kalashnik, A. T. et al., *Polym. Sci., USSR, A 1*, **4**, 1567 (1972).

[71] Moore, J. W., Paper presented at 27th Ann. SPI Conference, 1972.

[72] Yang, H. H., "Aromatics High Strength Fibers", pp. 156 ~ 161, 215 ~ 217, John Wiley & Sons Inc., New York, 1989.

[73] Виноградова, С. В. *Высокомол. Соед., Том(А)*, **31**(1), 45 (1989).

[74] 王睦铿，纤维复合材料，**9**(1)，5(1992)。

[75] US 3354129(1967), Edmonds, J. T., Hill, H. W..

[76] 张同薇，化工新型材料，(12)，34(1990)。

[77] 山田準，橋本修，プラスチックス，**38**(4)，109(1987).

[78] 伍齐贤等，《94 全国特种工程塑料及其应用技术研讨会预印集》，14 页，成都，1993 年。

[79] Ehlers, G. F. L. et al., *J. Polym. Sci., A 1*, **7**, 2955 (1969).

[80] 葛家新等，同[78]，76 页。

[81] 徐中等，同[78]，141 页。

[82] Johnson, R. N. et al., *J. Polym. Sci., A 1*, **5**, 2375 (1967).

[83] Vogel, H. A., *J. Polym. Sci., A 1*, **8**, 2035(1970).

[84] Rose, J. B., *Chem. Ind. (London)*, 461(1968).

[85] Brown, J. R., O'Donnell, J. H., *J. Polym. Sci., B*, **8**, 121 (1970).

[86] Critchley, J. P. et al., "Heat-Resistant Polymers", p. 168, Plenum Press, London, 1983.

[87] 同[52b]，168 页。

[88] Hoggatt, J. H., *20th Nat. SAMPE Symp. Exhib.*, **20**, 606 (1975).

[89] 张同薇，化工新型材料，(8)，22(1990)。

[90] *Kunststoff*, **80**(10), 1154(1990).

[91] Dawson, P. C., Blundell, D. J., *Polymer*, **21**, 577(1980).

[92] Clendinning, R. A. et al., *J. Polym. Sci., A 1*, **5**, 2375 (1967).

[93] Attwood, T. E. et al., *Polym. Prep.*, **20**, 191(1979).

[94] 吴忠文等，同[78]，18 页。

[95] 王军佐等，同[78]，95～98 页。

[96] 同[52b]，175 页。

[97] US 3730946(1973), Heath, D. K., Wirth, J. G..

[98] Matsuo, S. et al., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **31**, 3439(1993).

[99] EP 192177(1986), Matsuo, S., Murakami, T..

[100] EP 243000(1987), Matsuo, S. et al..

[101] 谭军，化工新型材料，(10)，22(1990)。

[102] Arnold, F. E. et al., *Int. SAMPE Symp. Exhib.*, **33**, 240 (1988).

[103] "Polyimides-Materials, Characterization and Application", Abstracts of the Fourth Inter. Conf. on Polyimides, New York, Oct. 30～Nov. 1, 1991.

[104] Wilson, D. et al., "Polyimides", Blackie, New York, 1990.

[105] Bessonov, M. I. et al., "Polyimides: Thermally Stable Polymers", Consulatants Bureau Press, New York, 1987.

[106] Sroog, C. E., *Prog. Polym. Sci.*, **16**, 561(1991).

[107] St. Clair, T. L., "Symposium on Recent Advances in Polyimides and Other High Performance Polymers", Reno, Nevada, July 13～16, 1987.

[108] Fryd, M., "Proc. 1st Inter. Conf. on Polyimides", p. 377, New York, Nov. 10～12, 1982.

[109] 张劲，化工新型材料，(11)，39(1992)。

[110] 刘承俊，化工新型材料，(4)，15(1991)。

[111] 王勇，化工新型材料，(11)，31(1992)。

[112] 董德文等，化工新型材料，(4)，6(1994)。

[113] *British Polymer Journal*, **20**(5), 383(1988).

[114] 蔡兴贤，同[78]，26～29 页。

[115] 顾宜、蔡兴贤，化工新型材料，(4)，15(1994)。

[116] Wright, W. W., "Application of Thermal Methods to the Study of the Degradation of Polyimides", in Grassie, N. (ed.), "Developments in Polymer Degradation-3", chapt. 1, Applied Science Publishers, London, 1981.

[117] Critchley, J. P., Wright, W. W., *Rev. High Temp. Mater.*, (4), 107 (1979).

[118] Loon, S. J., Fred, E. A., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **26**, 3103(1988).

[119] Bishop, M. T. et al., *ACS, Polym. Prepr.*, **33**(2), 354 (1992).

[120] Vogel, H., Marvel, C. S., *J. Polym. Sci.*, 511(1961).

[121] Ward, B. C., *SAMPE. J.*, **75**(2), 21(1989).

[122] Ueda, M., Sugita, H., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **27**(8), 2815(1989).

[123] Ueda, M., Masaki, S., *Macromolecules*, **18**(12), 2723 (1985).

[124] Gauchana, R. A., Conley, R. T., *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A4**, 441, 1599(1970).
[125] Conley, R. T. et al., *Org. Coat and Plast. Chem. Preprints*, **31**(1), 151(1971).
[126] Wood, A. S., *Mordern Plastics*, **67**(13), 31(1990).
[127] James, F. W., *Macromolecules*, **14**(4), 909(1981).
[128] Choe, E. W., *Macromolecules*, **14**(4), 920(1981).
[129] Harris, W. J., *Mater. Sci. Eng.* (*USA*), 83～89(1989).
[130] Yoshio, I., *Polym. Prepr.*, **32**(1), 397(1991).
[131] 王睦镗，化工新型材料，(4)，31(1992)。
[132] Helminiak, T. E., "Proceedings of the 177th ACS Meeting", p. 675, Washington D. C., 1979.
[133] 王睦镗，化工新型材料，(2)，21(1992)。
[134] Chow, A. W. et al., *Macromolecules*, **22** (9), 3514 (1989).
[135] Tsai, T. T., Arnold, F. E., *Polym. Prepr.*, **29**(2), 324 (1988).
[136] Dang, T. D. et al., *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **62**, 86(1990).
[137] Tsai, T. T., Arnold, F. E., *Polym. Prepr.*, **27**(2), 221 (1986).
[138] Dang, T. D. et al., *Polym. Prepr.*, **31**(1), 451(1990).
[139] 今井淑夫，合成樹脂，**33**(1)，2(1987).
[140] Tsai, T. T., Arnold, F. E., *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **27**, 2839(1989).
[141] Dotrong, M. et al., *Polym. Prepr.*, **33**(1), 477(1992).
[142] 钟阳，化工新型材料，(9)，24(1993)。
[143] Hergenrother, P. M., Levine, H. H., *J. Polym. Sci., A 1*, **5**, 1453(1967).
[144] Hergenrother, P. M., *J. Macromol. Sci. Revs. Macromol. Chem.*, **6**(1), 1(1971).
[145] Hergenrother, P. M., *Appl. Polym. Sym.*, **22**, 57 (1973).
[146] Hergenrother, P. M., *Polym. Eng. Sci.*, **16** (5), 303 (1976).
[147] Rao, D. N. et al., *Appl. Phys. Letter*, **48** (8), 1187 (1986).
[148] Dang, T. D. et al., *Polym. Prepr.*, **32**(3), 199(1991).
[149] 任申成，化工新型材料，**21**(3)，6(1993)。
[150] Matsuo, Hitoshi, *Kobunshi*, **39**(2), 102(1990).
[151] Ishikawa, Nobuo, *Zairyo Gijutsu*, **2**, 445(1984).
[152] Cox, J. M. et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **8**, 2935(1964).
[153] Cox, J. M. et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **8**, 2951(1964).
[154] Wall, L. A., "Thermaldecomposition of Fluoropolymers", in Wall, L. A. (ed.), "Fluoropolymers", p. 381, Wiley-Interscience, 1972.
[155] Morisaki, S., *Thermochimica Acta*, **25**, 171(1978).
[156] McCane, D. I., "Tetrafluoropolymer", in Mark, H. F. et al. (eds), "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", vol. 13, 623, Interscience, 1970.
[157] Wall, L. A., Straus, S., *J. Res. Natl. Bur. Std.*, **65A**, 227(1961).
[158] 幸松民等，化工新型材料，(1)，1(1992)。
[159] 章基凯，上海化工，**14**(2)，15(1989)。
[160] Kanome, Akira, *Kagaku* (*Kyoto*), **39**(9), 595(1984).
[161] Goldovskii, E. A., Kuzminskii, A. S., *Polym. Sci. Tech.*, **6**(4), 75(1979).
[162] Thomas, D. K., Sinnot, R., *J. Inst. Rubber Ind.*, **3**, 16 (1969).
[163] Kovalenko, Y. V. et al., *Polym. Sci. U. S. S. R.*, **20**(7), 1824(1978).
[164] Boller, K. H., Kimball, K. E., "Wright Air Development Center Report, WADC TR-59-229", 1959.
[165] Green, J. et al., *J. Polym. Sci., B*, **2**, 109(1964).
[166] Papetti, S. et al., *J. Polym. Sci., A1*, **4**, 1623(1966).
[167] Scott, R. N. et al., *J. Polym. Sci., A1*, **10**, 2303(1972).
[168] Mangold, D. J., *Appl. Polym. Symp.*, **11**, 157(1969).
[169] Pollock, G. E., *Anal. Chem.*, **44**, 634(1972).
[170] Allcock, H. R., *Chem. Eng. News*, **63** (11), 22～36 (1985).
[171] Stokes, H. N., *Am. Chem. J.*, **19**, 782(1897).
[172] Allcock, H. R., Kugel, R. L., *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 4216(1965).
[173] Valaitis, J. K., Kyker, G. S., *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 765(1979).
[174] 陈镜泓等，《热分析及其应用》，第2，3章，科学出版社，北京，1985年。
[175] 吴人洁，《现代分析技术》，第9章，上海科学技术出版社，上海，1987年。
[176] J. F. 拉贝克著，吴世康，漆宗能译，《高分子科学实验方法》，381～405页，科学出版社，北京，1985年。
[177] 刘振海，《热分析导论》，33～81页，化学工业出版社，北京，1991年。

## 基本参考文献

1. Cassidy, P. E., "Thermally Stable Polymers—Syntheses and Properties", Marcel Dekker, Inc., New York, 1980.
2. Critchley, J. P., Knight, G. J., Wright, W. W., "Heat-Resistant Polymers", Plenum Press, New York, 1983.
3. Mulvaney, J. E. "Heat-Resistant Polymers", in Mark, H. F. (ed.), "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", John Wiley & Sons, Inc., 1967.

nai
# 萘 Naphthalene

许继儒　吉林化学工业公司染料厂


1. **概述** …… 191
2. **物理性质** …… 192
3. **化学性质** …… 194
3.1. 取代反应 …… 194
3.1.1. 磺化反应 …… 194
3.1.2. 硝化反应 …… 194
3.1.3. 氯化反应 …… 194
3.1.4. 烷基化反应 …… 194
3.1.5. 氯甲基化反应 …… 194
3.2. 加成反应 …… 194
3.3. 氧化反应 …… 194
4. **生产方法** …… 195
4.1. 萘的资源 …… 195
4.2. 从焦炉气煤焦油中回收粗萘 …… 195
4.3. 粗萘的精制 …… 196
4.3.1. 分级结晶法 …… 196
4.3.2. 硫酸洗涤法 …… 197
4.3.3. 加氢精制法 …… 197
4.4. 石油萘的生产 …… 198
4.4.1. Hydeal 法 …… 198
4.4.2. Unidak 法 …… 198
5. **产品规格及分析方法** …… 199
6. **毒性、安全及贮存、运输** …… 200
7. **用途** …… 200
8. **经济概况** …… 201
9. **萘烷** …… 202
9.1. 1,2,3,4-四氢化萘 …… 202
9.2. 十氢化萘 …… 203
10. **烷基萘** …… 203
10.1. 1-甲基萘 …… 204
10.2. 2-甲基萘 …… 204
10.3. 2，6-二甲基萘 …… 204
11. **二氢苊** …… 204
**参考文献** …… 205

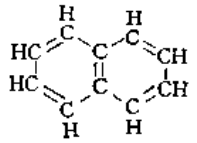

## 1. 概　述

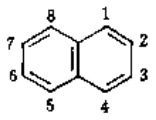
萘 [9-20-3] (1)，$C_{10}H_8$，分子量 128.1732。它是由两只苯环在邻位上相稠合的化合物。萘来源于煤焦油，Garden 在 1819 年发现。并由 Kidd 于 1821 年从热解的煤焦油中离析出为较纯的固体，命名为萘 (naphthalene)。当时萘主要被用作保护织物用的卫生球及制造农药的原料。直至第一次世界大战 (1914～1918) 中期，德国利用钒催化剂固定床，在 400～460℃用空气将萘氧化成苯二甲酸酐 (简称苯酐) 后，苯酐是重要的有机化工原料，需求量巨大(见苯二甲酸及其他苯多羧酸)，苯酐也成为萘的最大用户，例如，1978 年占美国耗用萘总量的 66.5%。但焦油萘的资源受到钢铁工业发展的限制，按美国 1949 年每 t 钢耗用焦炭量计算，从其副产煤焦油中，可提炼 2.366kg 萘。因此，一方面用邻二甲苯代替萘作为制苯酐的原料；另一方面是在石油炼制过程中，利用催化裂化、重整等馏分油为原料，经过加氢精制、重整、脱烷基等工艺制得萘，通称石油萘，其质量高于从煤焦油萘中提炼的精萘。但石油萘的成本高，受石油价格波动和邻二甲苯的影响。目前只有美国生产，其产量已从每年 170kt 跌到 40kt。

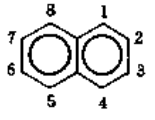
鞍钢已从 50 年代中用酸洗法提取煤焦油精萘，供吉林化工公司染料厂生产 2-萘酚、H 酸及苯酐，现已改用结晶法生产精萘，能力在 12kt 以上。另外，由上海焦化总厂开发用结晶法生产的工艺，已于 1988 年首先在无锡投产成功后，目前正在首都钢铁公司焦化厂等推广，用这种工艺的总生产能力已超过 10kt[1]。

1866 年，E. Enlenmeyer 证明萘是由两只苯核在其邻位上缩合而成的稠环。随后，C. Graebe 于 1869 年将萘氧化成为苯二甲酸。确认萘的结构式是 (1)，简写为

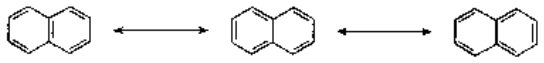
(2) 或 (3)。


(1)


(2)

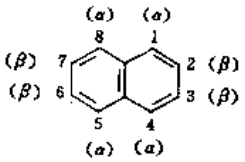

(3)

从共振可引致电子分配情况来看，萘分子的构型应具有三种过渡态：


(2)　　(4)　　(5)

从萘环上发生的亲电子取代作事例，证明 (2) 可代表萘分子结构式；例如，2-萘酚与具有重氮化正离子的化合物反应时，只在 1-位碳原子而不在 3-位碳原子上发生偶合。此外，弗赖斯规律 (Fries rule) 指出：在多核烃的同分异构物中最稳定的构型，是含最大芳环数的构型。由于 (4) 和 (5) 都只含有一个苯环和一个环己二烯环，也证明 (2) 是最稳定的萘分子构型。

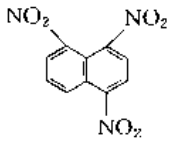
在萘的化合物里，习用 1，2，3，4，5，6，7，8 阿拉伯数字或 α，β 希腊字母表示被取代氢原子后的碳原子位置。由于萘分子结构是对称的，在 1，4，5-及 8-位上的各取代物是相同的，有时均用 α-位表示之；而 2，3，6 及 7-位也是相同的，有时均用 β-位表示之。此外，在早期的外语文献中，对于萘环上的两只取代物的主要表示方法有下列多种，其相应的位号及缩写如下[2]：



| 位号 | 位次形容词 | 缩写 |
|---|---|---|
| 1,2- | ortho | *o*-(邻-) |
| 1,3- | meta | *m*-(间-) |
| 1,4- | para | *p*-(对-) |
| 1,5- | ana | *α*-(遥-) |
| 1,6- | epi | *ε*-(远-) |
| 1,7- | kata | *κ*-(渺-) |
| 1,8- | peri | *π*-(迫-) |
| 2,6- | amphi | *φ*-(跨-) |
| 2,7- | pros | *ρ*-(贯-) |

为了避免在萘环上有两个或两个以上取代基时的命名混乱，用数字来标明各取代基位置，原则上是选择各取代基标号数字的最小数字和；例如 (6) 的命名应该是 1,4,5-三硝基萘而不是 1,4,8-三硝基萘。因为：

1+4+5=10，小于 1+4+ 8=13


(6)

## 2. 物理性质

萘在常温下是无色固体，易升华成片状物或单斜晶体。粗萘由于含有杂质而有刺鼻味，高纯无硫萘有温和芳香味。不溶于水；但溶于多种有机溶剂如表 1 所示；其中，对萘的溶解度最大者是四氢萘，这是由于其分子结构与萘最相似的原因。萘也溶于液体 $SO_2$ 中，呈现绿黄色。但对包括像磷、碘、硫和几种硫化金属等无机物质在内的许多化合物来说，萘也是一种良好的溶剂。

**表 1　萘在某些溶剂中的溶解度**[3]

| 溶　剂 | 溶解度，(25℃) %（摩尔） | 溶　剂 | 溶解度，(25℃) %（摩尔） |
|---|---|---|---|
| 四氢萘 | 0.4323 | 四氯化碳 | 0.2591 |
| 苯 | 0.2946 | 环己烷 | 0.1487 |
| 乙苯 | 0.2926 | 正己烷 | 0.1168 |
| 甲苯 | 0.2920 | 水 | $0.18\times10^{-5}$ |

萘的物理性质见表 3，萘的蒸气压随温度而增大见表 2，萘与某些物质混溶后形成共沸物见表 4。萘的气体性质和液体性质见表 5。萘和有关烃的红外线、紫外线、质谱、核磁共振及 $C_{13}$—nmr 的光谱数据，见文献[8]至[12]。

**表 2　萘的蒸气压与温度关系的数值**[7]

| 温度，℃ | 压力，kPa | 温度，℃ | 压力，kPa | 温度，℃ | 压力，kPa |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0.0008 | 87.6 | 1.33 | 214.3 | 93.33 |
| 10 | 0.003 | 119.1 | 5.33 | 218.0 | 101.33 |
| 20 | 0.007 | 166.3 | 26.66 | 230.5 | 133.32 |
| 40 | 0.043 | 191.3 | 53.33 | 250.6 | 199.98 |

表 3　萘的物理性质[3~6]

| 性　质 | 数　据 | 性　质 | 数　据 |
|---|---|---|---|
| 分子量 | 128.17 | 熔化热（三态点），kJ/mol（kcal/mol） | 18.979（4.536） |
| 沸点（101.3kPa），℃ | 217.99 | 燃烧热（15.5℃及 101.3kPa），kJ/mol | 5158.41 |
| 熔点，℃ | 80.29 | 热容量(15.5℃及 101.3kPa)，J/(mol·K) | 159.28 |
| 三态点（$t_{tp}$），℃ | 80.28 | 生成热（25℃），kJ/mol | |
| 临界温度（$t_c$），℃ | 475.3 | 固体 | 78.53 |
| 临界压力（$P_c$），kPa（atm） | 4051（39.99） | 气体 | 150.58 |
| 闪点（闭杯法），℃ | 79 | 密度，g/cm³ | |
| 着火温度，℃ | 526 | 固体（25℃） | 1.175 |
| 可燃极限，%（体积） | | 液体（90℃） | 0.97021 |
| 上限 | 5.9 | 摩尔体积，cm³/mol | 410.14 |
| 下限 | 0.9 | 压缩因子 | 0.264 |
| 气化热，kJ/mol | 43.5 | | |
| kcal/mol | 10.40 | | |

表 4　萘和其他物质的共沸物数据[3,6]

| 物质名称 | 物质沸点（101.3kPa），℃ | 萘，%（重量） | 共沸点，℃ | 物质名称 | 物质沸点（101.3kPa），℃ | 萘，%（重量） | 共沸点，℃ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 水 | 100 | 16 | 98.8 | 苯甲醇 | 205.2 | 40 | 204.1 |
| 十二烷 | 216.3 | 60.5 | 140.2 | 对乙基苯酚 | 218.8 | 55 | 215.0 |
| 4,5-亚辛基二醇 | 231.8 | 87.6 | 142.9 | 对氯苯酚 | 219.8 | 63.5 | 216.3 |
| 乙二醇 | 197.4 | 49 | 183.9 | 二甘醇 | 245.5 | 78 | 216.6 |
| 乙酰胺 | 222 | 72.8 | 199.55 | 3,4-二甲基苯酚 | 226.8 | 84 | 217.6 |
| 间甲酚 | | 97.2 | 202.08 | 苯甲酸 | 249.2 | 95 | 217.7 |

表 5　萘的气体性质和液体性质[6]

| 温度，K | 摩尔热容 J/(mol·K) | 粘度，Pa·s | 导热系数 W/(m·K) |
|---|---|---|---|
| 气体性质 | | | |
| 400 | 175.22 | $8.459\times10^{-6}$ | $15.49\times10^{-3}$ |
| 600 | 242.92 | $1.262\times10^{-5}$ | $31.95\times10^{-3}$ |
| 800 | 287.09 | $1.658\times10^{-5}$ | $49.4\times10^{-3}$ |
| 1000 | 317.28 | $2.031\times10^{-5}$ | $66.98\times10^{-3}$ |

| 温度，K | 密度 g/cm³ | 摩尔热容 J/(mol·K) | 粘度，Pa·s | 摩尔气化热，kJ/mol | 表面张力 N/m | 导热系数 W/(m·K) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 液体性质 | | | | | | |
| 373.16 | 0.9634 | 218.6 | $0.776\times10^{-3}$ | 49.82 | $31.77\times10^{-3}$ | $13.44\times10^{-2}$ |
| 473.16 | 0.8781 | 257.4 | $0.341\times10^{-3}$ | 44.36 | $20.7\times10^{-3}$ | $12.56\times10^{-2}$ |
| 573.16 | 0.7780 | 291.2 | $0.191\times10^{-3}$ | 37.45 | $12.04\times10^{-3}$ | $11.49\times10^{-2}$ |
| 673.16 | 0.6441 | 338.7 | $0.103\times10^{-3}$ | 27.28 | $4.364\times10^{-3}$ | $9.92\times10^{-2}$ |

## 3. 化学性质

萘的化学性质可分成三类：①取代反应；②加成反应；③氧化反应。

### 3.1. 取代反应

在萘环α位置上的氢原子比苯环上的容易取代，例如制备氯萘时只需少量催化剂或甚至不用；用稀硝酸可将萘硝化；用浓硫酸将萘磺化时，低温生成α-萘磺酸，高温生成β-萘磺酸。已磺化或已硝化的萘若继续磺化或硝化，主要在尚未取代的另一个苯环上引入第二个取代基，且其位置决定于原来取代基的性质和位置。

如前所述，萘环上1,4,5,8-位置又叫α-位置，而2,3,6,7-位置又叫β-位置，因此只有一个取代基的萘应当有两个异构体。有两个取代基的萘，如果该两个取代基团是相同的，可有10个异构体；否则，应有14个异构体。

#### 3.1.1. 磺化反应

萘与硫酸发生磺化反应，可生成萘的单、双、三及四-磺酸，这些萘磺酸可与大多数的碱生成盐。萘磺酸是合成有机染料的重要原料，如再继续经碱熔或硝化处理也可生成中间体，如萘酚、硝基或氨基萘磺酸都是重要的化工原料。

#### 3.1.2. 硝化反应

萘易与硝酸反应而生成单硝基和多硝基萘。用浓硝酸和80%硫酸配成的混酸，在50℃下与萘反应生成1-硝基萘和含有约3～5%的2-硝基萘。1-硝基萘经还原而成1-萘胺，是合成染料的重要中间体。

#### 3.1.3. 氯化反应

萘在轻度催化条件下发生卤素取代，萘环上所有的氢原子都能被取代。将萘溶于氯苯中与氯反应生成α-氯萘；溶于四氯化碳中与氯反应生成1，4-二氯萘和1，5-二氯萘。直接氯化熔融的萘可制得多氯萘，甚至得到八氯萘。例如主要由六氯萘、七氯萘或八氯萘构成的多氯萘混合物是具有高熔点(100～190℃)及高介电常数的不易燃材料。氯萘有抗酸、抗碱以及能抗拒脱除氯化氢作用的高度化学稳定性。从液态的单氯萘及其与二氯萘的混合物，到各种似蜡固态的多氯萘都是化工商品，其主要用途是作溶剂、量规及仪器用流液、电容器浸渍剂、配制电绝缘混合剂的组分，以及作电镀用填塞剂料。

#### 3.1.4. 烷基化反应

在适宜的催化剂存在下，萘易与烷基卤化物、烯烃或醇发生烷基化反应。反应可在气相或液相条件下进行。气相烷基化是以硅藻土或硅酸铝为载体的磷酸催化剂，例如萘和丙烯在以硅藻土为载体的磷酸催化剂上进行气相烷化而生成2-异丙基萘 [2027-17-0]，其为重要的中间体。混合的异丙基萘是多用途的溶剂。

液相烷基化的催化剂有硫酸、氢氟酸和三氯化铝等；其中，三氯化铝是高活性的催化剂。如果用醇做烷化剂时，氯化铝易与醇生成络合物，且在醇用量不足的情况下萘先缩合为联萘，进而变为树脂副产物。为了避免这种现象，一个分子萘需用100个分子以上的醇来进行烷基化。因此用醇做烷基化剂，以选用硫酸做催化剂为宜，但应注意如需硫酸达到足够浓度时，在萘环上将同时进行烷基化及磺化，就生成烷基萘磺酸，工业上曾用此法大量制造洗涤剂[13]。例如，在高级烷基萘中，主要有戊基、二戊基和多戊基萘以及壬基和二壬基萘，用其磺化物做表面活性剂及洗涤剂。

用浓硫酸和丙烯在150～200℃时处理熔融状的萘，经蒸馏可制得含有各种浓度的单-、双-及多异丙基萘之混合物[33]。由于此类混合物具有极低的倾点（pour points），约－50℃，是优良的多用途的溶剂，还可用作液相传热油。

#### 3.1.5. 氯甲基化反应

将萘溶于冰醋酸中，在糖浆状磷酸存在下与多聚甲醛和浓盐酸反应，生成1-氯甲基萘，它易于与无氯的化合物发生缩合反应。但因1-氯甲基萘有催泪性且使皮肤起疱糜烂，需小心输存。按上述氯甲基化反应条件，以二聚乙醛代替多聚甲醛可生成氯乙基萘，后者容易脱去氯化氢而生成乙烯基萘。

### 3.2. 加成反应

萘的加成反应有萘的加氢和萘的加氯，都发生在萘环内相邻的两个碳原子上。作为商品重要性来说，以加氢的四氢萘和十氢萘具有工业意义，见9. 萘烷。

在低温或微升温下，虽不用催化剂，氯在萘的同一分子上也同时起氯加成和部分氯取代。如往熔融萘中通氯时，生成萘的氯加成和取代的混合物。这些混合物极不稳定，约在40～50℃分解成一氯萘和二氯萘。

### 3.3. 氧化反应

C. Graebe早在1869年首先提出将焦油萘纯品氧化成苯二甲酸，证明萘的结构式(1)。第一次世界大战期间，美国和德国分别独立开发萘经气相空气催化氧化法制苯酐的技术，因工艺简便，产率高而成本低，使苯酐大量用于生产增塑剂（见增塑剂）、不饱和聚酯（见聚酯）、醇酸树脂（见醇酸树脂）及染料等。1986年苯酐的世界生产能力达到1868kt[142]，占萘的主要耗用量。

萘的次要氧化物是1，4-萘醌（又称α-萘醌），是用萘为原料工业生产苯酐中的杂质，但不易回收。一般制法

是在 $K_2Cr_2O_7$ 硫酸溶液中将萘氧化成 2，3-二氯-1，4-萘醌[15]，用它制造不脱布的还原黄 6GD［还原黄 27 (CI56080)］染料。

1，4-萘醌是黄色晶体，有苯醌的特殊气味，密度 1.422g/cm³。熔点 126～128℃，但超过 100℃即升华。用于制造染料、药物、杀菌剂，也用作合成橡胶和树脂的聚合调节剂。60 年代起，从 1，4-萘醌，特别是 2，3-二氯萘醌开发新的合成萘醌系的染料及有机颜料，详见文献[16]。

## 4. 生产方法

### 4.1. 萘的资源

目前美国萘的来源有焦油萘及石油萘，而中国与其它国家只有焦油萘。由于以萘为原料的苯酐生产发展快，形成焦油萘供不应求。60 年代美国从石油精炼厂开发石油萘生产技术，因其质量不含硫茚杂质，超过焦油萘的精萘，其供应量曾占美国苯酐生产耗用萘总量 40%以上。70 年代以石油的邻二甲苯为原料代替萘，用气相空气催化氧化法工艺生产苯酐，并占世界苯酐总产量的 30%，以后曾高达 80%[1]。考虑邻二甲苯是航空用高级汽油组分之一，用它做化工原料主要受到市场价格波动影响。现今世界苯酐年总产量约 20Mt，势将长期以焦油萘、石油萘及邻二甲苯三者为原料。

在煤焦油中，萘是最重要的组分，约占 10%。萘的含量与焦炉操作条件有关：炉温愈高，结焦时间愈短，则焦油中含萘量愈高；否则，炉温低，结焦周期较长，萘含量较低。就高炉焦而言，焦煤性质对萘产率影响较小。迄今为止，煤焦油仍是萘的主要来源。

### 4.2. 从焦炉气煤焦油中回收粗萘

如图 1 所示，在回收萘系统的三个工序中，萘的最大回收量是在焦油分离工序（Ⅰ）。从焦炉出来的热焦炉气经冷却而分离出焦油，在蒸馏焦油时，切取 200～250℃的馏分，称作“中间油”（也叫“杂酚油”或“化学油”）。以重量计，中间油约含萘 50%、焦油酸 6%、焦油碱 3%以及其他许多芳香族化合物。中间油的处理是用硫酸洗去中间油内的焦油碱及用烧碱消除中间油的焦油酸。然后将中间油进行结晶或压榨或蒸馏处理，得到不同熔点的粗萘。

分出焦油后的焦炉气，被提取氨组分后而进入最终冷却器工序（Ⅱ），过滤冷凝水可得到一些粗萘（熔点 68～74℃）。在焦炉气进入轻油洗涤器工序（Ⅲ）后，经洗油洗涤而分离出其所含轻油组分，用蒸馏法除去轻油内的洗油，得到粗轻油。分馏出轻油后的剩余残渣，含有少量萘及较大分子的烃。将此残余物与从（Ⅱ）来的粗萘混合后，分别送往蒸馏或结晶处理，以回收少量的萘。

分离出焦油酸和焦油碱后的中间油，经过结晶或热压榨处理而获得粗萘，因其占用厂房面积大，人工劳动成本高，仅为中、小型焦油厂所采用。美国大型焦油厂多用分馏蒸馏法，可回收到质量较好的粗萘，纯度 95%，熔点 78℃。这种蒸馏法有间歇式和连续式，图 2 为连续式回收焦油粗萘的流程。

将不含焦油酸的中间油输送往蒸馏系统内，首先在

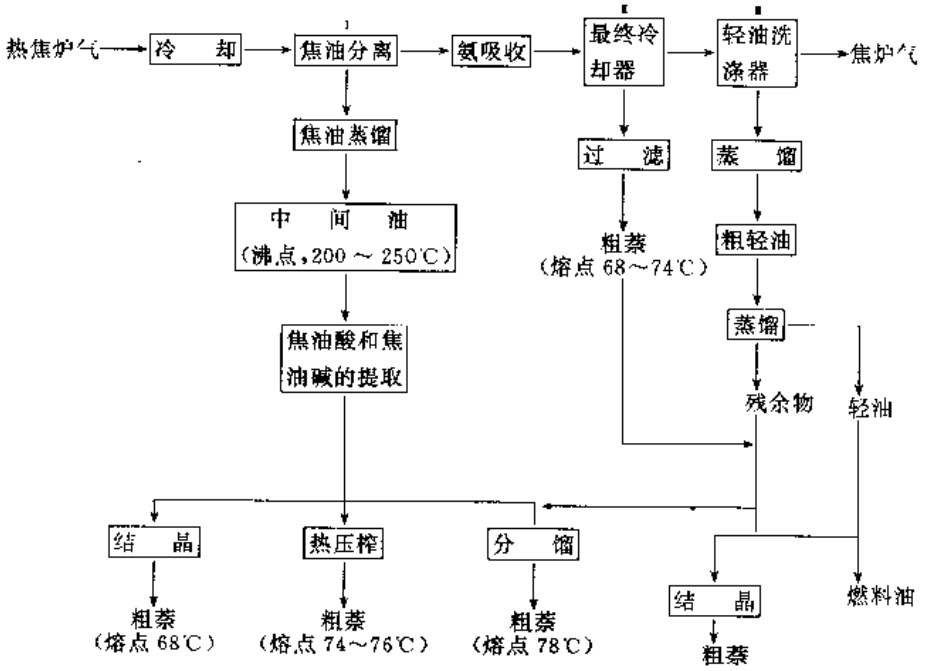



图 1　从焦炉气回收粗萘示意图

轻溶剂塔内蒸馏出绝大部分的低沸点组分，如苯、二甲苯及甲苯。然后，用泵送往溶剂塔，进行减压分馏，自塔顶取出萘预馏分，叫做焦油石脑油或粗挥发油，具有规定约130～200℃的沸程，常作通用溶剂，但由于它含有大量的可树脂化物（如茚和苯并呋喃），又作为生产烃类树脂的原料。溶剂塔塔底的沉积物为富含萘物。用泵将这种富含萘物输送到萘塔内，进行轻负压分馏，因为萘塔内的真空喷射蝶和管线容易充满液萘，常给萘的减压蒸馏带来困难，为了避免这些困难的发生，控制萘塔内的操作负压必须接近大气压力。从萘塔顶部蒸出凝固点 78℃的产品，就是粗萘。在萘塔底附近的塔侧抽出物是富含甲基萘的物质。但是，这样质量较好的粗萘，对于萘在许多应用方面仍不能满足用户要求的合格质量条件，为此，需进行萘的精制。

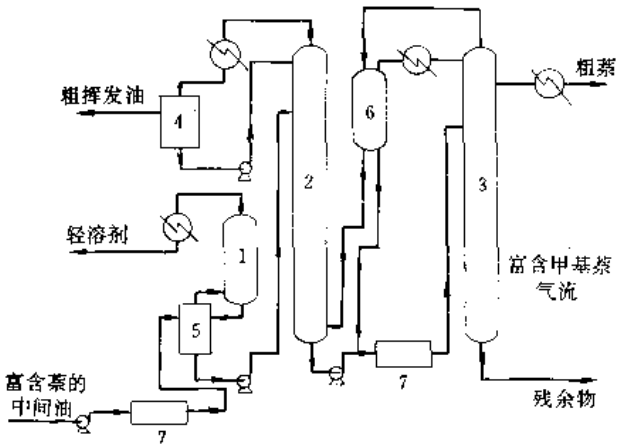



图 2　煤焦油萘的蒸馏典型流程

1—轻溶剂塔；2—溶剂塔；3—萘塔；4—泵罐；5—闪蒸罐；6—再沸器；7—加热器

## 4.3.　粗萘的精制

粗萘通称工业萘，所含主要杂质为甲基萘、二甲基萘、硫茚以及甲基和二甲基苯并呋喃，其中除硫茚外，都可用酸洗、蒸馏除去之。硫茚中的硫元素有损害作用萘做原料生产苯酐装置中的氧化催化剂。精制粗萘时有分级结晶法、加氢精制法及酸洗。

### 4.3.1.　分级结晶法

用于提纯萘的分级结晶法有间歇和连续两种。

(1) Brodie 法[17]　是由美国联碳公司澳大利亚分公司开发的 Brodie 工艺是连续的分级结晶装置。该装置用粗萘（熔点 78℃，纯度 95%）为原料的提制精萘的能力为 7200t/a，可生产无色精萘（熔点 80℃或以上，纯度＞99%，含硫杂质约 0.05%）[18]。

Brodie 精制器是长形卧式的微呈锥形体，在此器内正在生成结晶的萘开始形成晶体流，逆向其液体流移动。该精制器分回收、精馏及提纯三大处理段（见图 3）。粗萘原料进入回收段内，连续受到薄壳套冷却降温，随着液体容量减少而析出结晶，形成晶体流。此晶体流从回收段向位于中间的精馏段移动，并在精馏段内吸着从提纯段来的液体流内的晶体物质。在垂直状的提纯段里，结晶体受重力影响而沉降，随形成一个遭受逆向液体回流物影响的晶体流动床。在提纯段的底部，结晶体将完全熔化成液体反流物及熔融状的成品。

澳大利亚联碳公司称 Brodie 法的动力消耗低，热效率高。Brodie 装置锥已在欧洲及其他地区应用，但在 1981 年前尚未见用于美国。

Brodie 装置生产 1t 精萘动力消耗定额为[6]：

| | | | |
|---|---|---|---|
| 煤气 | 170 m³ | 电 | 329 kW·h |
| 蒸汽 1.57 MPa(16kgf/cm²) | 5.58 t | 水 | 247 m³ |

上海宝钢焦化厂从日本引进 Brodie 精萘生产装置能力为 2830t/a[1]。

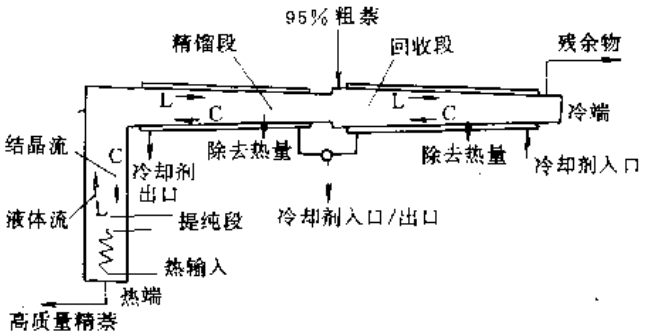



图 3　工业萘 Brodie 法结晶精制装置

注：C　晶体流；L　液体流

(2) 间歇式结晶[1]　间歇式结晶法制精萘装置以改进的 MWB 工艺，产量最大达 6000t/a。

上海焦化总厂 1980 年开发用定向结晶原理的精萘生产工艺，设备简单，操作方便，精萘质量经生产甲萘胺、周位酸、2-萘酚用户反映良好。1988 年首先在无锡投产。两年来先后在首都钢铁公司焦化厂、重庆东方有机化工厂、上焦德清化工联营厂、马鞍市化工一厂等试生产，现在用这种工艺生产精萘的总能力已超过 10kt，以设计能力 2,000t/a 精萘装置为例，经过一年生产考核，1t 精萘的消耗定额为：

| | 设计值 | 实际值 |
|---|---|---|
| 原料 95%粗萘，t | 1.15 | 1.10 |
| 蒸汽，t | 5.00 | 5.20 |
| 电，kW·h | 150 | 140 |
| 水，m³ | 60 | 57.9 |

(3) 鼓泡式熔融结晶法[19,20]　联邦德国吕特格公司 (Rütgerswerke AG) 1982年开发了鼓泡式熔融结晶法。其主要设备是一台立式类似管束式换热器的结晶器，顶部有气体导入管、原料入口和气体出口；底部有出料口(也可作进料口)。将液体熔融粗萘原料送入结晶器内，由气体导入管通入氮气，气泡自每根结晶管底部沿壁上升，形成湍动，以改善传热和传质，同时在壳层通入冷却介质冷却。待管壁上附着有适当结晶层后，由底部出口放出残液，升温发汗后，将管壁上结晶物熔化作为产品或继续加工。见图 4。

该法间歇操作，每个操作周期约 1.5h。用粗萘 (熔点 78℃) 生产精萘需分 5 段精制，现已建成 60kt/a 工业装置。

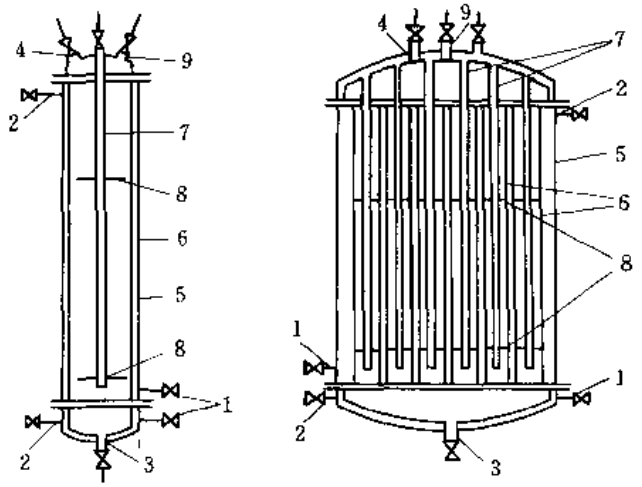



图 4　鼓泡式熔融结晶器示意图

1，2—加热或冷却介质出口；3—出料口；4—进料口；5—结晶器外壳；6—结晶管；7—气体导入管；8—支撑杆；9—气体导出管

### 4.3.2.　硫酸洗涤法[1,21]

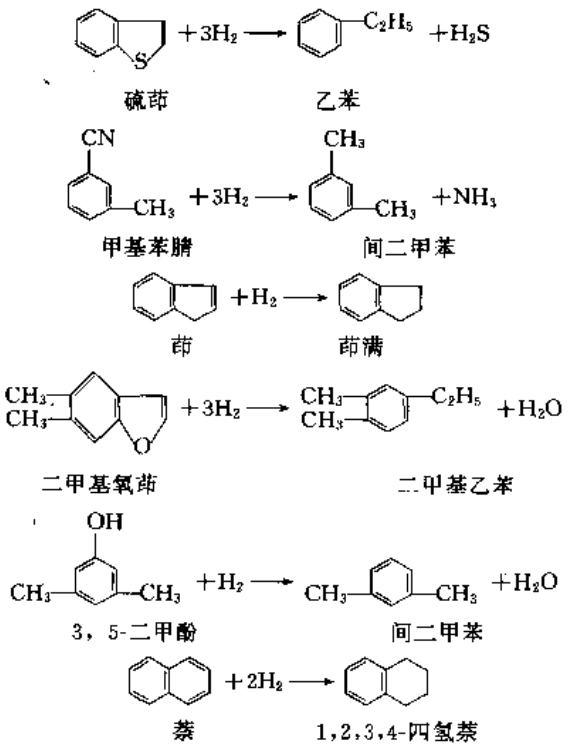
将含萘 95% 以上的粗萘，用浓硫酸洗去它所含的硫茚、不饱和物、酚、碱性氮化物等杂质以提高萘的品位。为了提高洗涤效果，洗涤时加入适量的甲醛，洗涤后再经中和、蒸馏可获得 99% 的精萘 (熔点>79.6℃)。也可将此精萘再升华为鳞片状，用作杀虫剂，例如，将它模压制成防虫蛀衣物的卫生球，过去中国鞍钢化工总厂采用此法，今改为分级结晶法。国外前苏联、前捷克等也用此法。

此法的缺点是：原料经浓硫酸洗涤后损失 4～5%，设备腐蚀严重，产生难以处理的酸渣，尤其是产品含硫茚较高，一般在 1.2～1.5% 之间。

### 4.3.3.　加氢精制法[22]

焦油萘中的硫茚和其他杂质在沸腾床法或固定床法生产苯酐时使钒催化剂逐渐中毒失活，影响产率下降。为此，60 年代中期，美国用加氢脱硫法将 95% 粗萘进行精制以作为苯酐生产用原料，用此法生产精萘的总能力已超过 200kt/a。

粗萘含主要杂质的加氢反应如下[6]：




粗萘加氢精制工艺流程见图 5，将粗萘和含氢富气混合后送入加热炉 1 加热到反应所需的温度，然后进入固定床反应器 2。在压力 2.94MPa (30kgf/cm²)、反应温度 280～440℃及液体空速 1.5～3h⁻¹条件下进行催化加氢。为保持催化剂有较长寿命，维持反应在混相条件下进行。

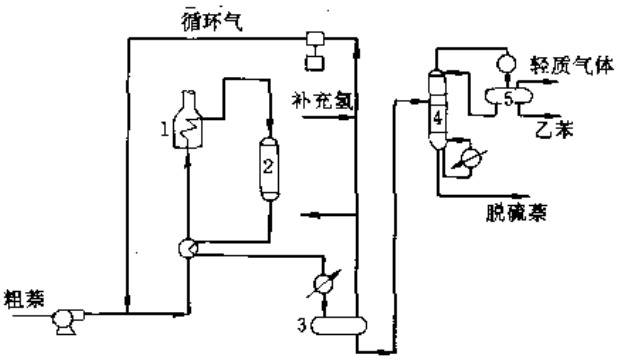



图 5　粗萘加氢精制工艺流程

1—加热炉；2—固定床反应器；3—气液分离器；4—汽提塔；5—分离器

反应器流出物通过热交换器和冷却器到分离器 3，将含氢富气分离出来并循环送至反应器。自分离器出来液体直接送至汽提塔 4，塔顶切出的馏分包括硫化氢、氨、轻油、乙苯等。塔底采出产品为脱硫萘。

由加氢脱硫法获得精萘的含硫量可降低到 0.05% 以下，对于制苯酐用的氧化催化剂寿命影响甚小。至于精萘含量最低产品的熔点为>77.5℃，最高者为>79℃，这完全取决于在汽提塔切取分馏范围。

## 4.4. 石油萘的生产

美国是世界上唯一从石油炼制过程中生产萘的国家，原料是重整原料和催化裂化循环油等。石油萘的生产包括两个主要步骤，第一是通过氢化芳化或成环作用过程而生成萘——烷基萘的芳香油。第二是在临氢脱烷基过程中脱去此芳香油的烷基而生成富萘产物，再经分馏制得精萘。

### 4.4.1. Hydeal 法[23]

Hydeal 法是美国 UOP 公司和 Ashland 石油炼制公司研究成功的第一个临氢脱烷基制萘过程，于 1961 年 2 月投产。Hydeal 法工艺流程见图 6。采用催化重质重整油做原料。将重整油与氢气混合后送往加热炉 1，加热到反应温度而进入装有脱烷基催化剂的反应器 2，经气液分离器和氢提浓装置 3，回收氢气循环再用；将富萘产物送经苯蒸馏塔 4，蒸出的苯通过白土吸除微量链烯后而进入苯精馏塔 7。从塔 4 底流出的浓萘物送往萘精馏塔 6 而获得精萘。产品主要为精萘（收率 41%）和苯（收率约 18%）。

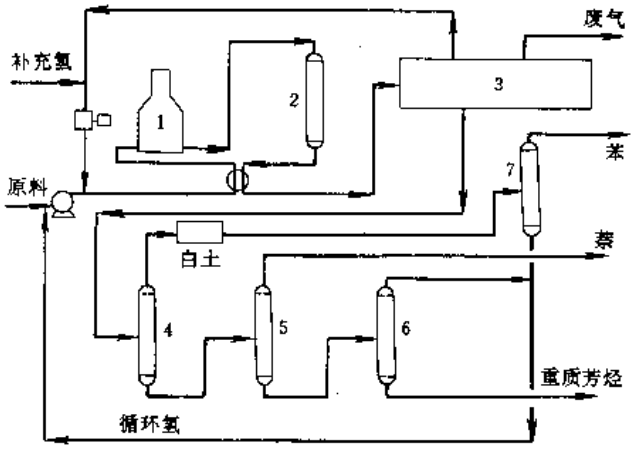



图 6　Hydeal 法制萘工艺流程

1—加热炉；2—反应器；3—气液分离器和氢气提浓装置；4—苯蒸馏塔；5—萘精馏塔；6—釜液蒸馏塔；7—苯精馏塔

Hydeal 法主要工艺条件如下：

| | |
|---|---|
| 催化剂 | 氧化铬/氧化铝 |
| 压力 | 0.69～6.86MPa (7～70kgf/cm²) |
| 温度 | 650℃ |
| 氢/油 | 摩尔比　1～10 |
| 反应接触时间 | 10～12s |

关于 Hydeal 法制石油萘的操作费用和基建投资，在 1990 年以前估算如表 6 所列[6]。

**表 6　Hydeal 法制萘的操作费用和基建投资**

| 生产能力，kt/a | 34 | 生产能力，kt/a | 34 |
|---|---|---|---|
| 投资，万美元 | 280 | 催化剂、药品 | 320 |
| 操作费用，美元/d | | 管理和操作费 | 188 |
| 燃料 | 526 | 维修(3%设备安装费/a) | 254 |
| 电 | 480 | 其他 | 80 |
| 冷却水 | 105 | 总计，美元/d | 1953 |

### 4.4.2. Unidak 法[6,24]

是美国 Union 石油公司开发的催化脱烷基制萘方法，1962 年建立了第一套 4.5kt/a 的生产装置。原料是含烷基萘高的重质重整油，也可用催化裂化轻循环油或热裂解焦油。

如图 7 所示，可用催化重整产品的塔底沉积物做原料，送入萘预蒸馏塔 1 中，从塔顶分馏出浓缩萘，从塔中部流出需继续处理的中间物烷基萘，从塔底放出少量塔底沉积物，用它做燃料油。烷基萘经加热炉 2 升温至反应温度时，与 3.5MPa (500psig) 压力的补充氢和用于缓和反应的水混合，然后转送入固定床反应器 3 中。反应生成物进入高压分离器，由此放出 80%（重量）氢气经吸收塔 4 除去少量可燃气体后，将脱去烷基的物料送回做原料用。从浓缩萘里提出可用做汽油的副产物后，经离心机 5 及汽提塔 8 处理而获得熔融态的精萘。

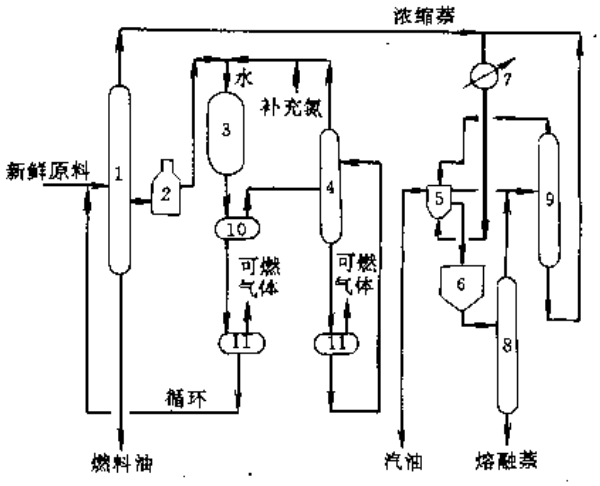



图 7　Unidak 法制萘工艺流程图

1—萘预蒸馏塔；2—加热炉；3—反应器；4—吸收塔；5—离心机；6—熔融槽；7—冷却器；8—汽提塔；9—溶剂塔；10—高压分离器；11—低压分离器

与 Hydeal 法相比，Unidak 法制石油萘有以下特点：

① 反应中加水可提高催化剂的选择性和稳定性；

② 用结晶法分离产品萘，就不必加氢裂解以清除非萘化物，因而降低了反应温度和氢耗。

Unidak 法主要工艺技术条件如下：

| | |
|---|---|
| 催化剂 | 氧化钼氧化钴/氧化铝 |
| 压力 | 3.43～6.86MPa(35～70kgf/cm²) |
| 温度 | 540～620℃ |
| 氢/油(重质重整油)摩尔比 | 2～5 |
| 空速 | 1h⁻¹ |

美国 Ashland 化学公司以 ASTM D2431-68 法标定其石油精萘规格为：

| | |
|---|---|
| 凝固点，℃ | >80 |
| 含硫，%（重量） | <0.0010 |
| 颜色，(APHA) | <10 |
| 硫酸比色 | <1 |

可以看出，石油萘在各项指标上均优于各国制订的焦油精萘标准，请参见表 7。但石油萘生产成本受国际石油市场波动影响较大。且由于用邻二甲苯代替萘制苯酐可利同样的催化气相氧化生产工艺对石油萘的冲击，美国石油萘的生产已从最高峰的 170kt/a 降低到近年 40kt/a 的水平。

## 5. 产品规格及分析方法

在检验精萘质量的项目中，最重要的是凝固点和硫酸比色。因为萘的凝固点与其纯度有相关性、它取决于萘所含杂质的类型与相对数量，而且用测凝固点方法来测定产品萘含量是最简便可靠手段。萘样品中含酚>1%应预先脱酚，否则凝固点偏低。试样中含有水分也影响凝固点，含水分多时，凝固点升高约 0.85℃，一般用“湿法”校正为干基萘样的凝固点（英国工业标准 BS 5962）。凝固点高表示产品的萘含量高，同时硫茚和其他杂质也相对减少。

现将各国的精萘标准和质量状况列于表 7 和表 8。

用气液色谱法或红外吸收光谱法测定萘含量及其中杂质如：硫茚、甲基萘等。至于分析其他杂质则可用高分辨毛细管柱法。

现有各国精萘标准中只有英国对含硫规定小于 0.3%（折合硫茚 1.25%）。

硫茚比萘容易磺化，在 80℃被浓硫酸磺化成为一元、二元、三元磺酸混合物。在酸的催化作用下，硫茚自身易聚合。硫茚对于萘的加氢所用催化剂有害，虽然硫茚是精萘中主要杂质，但我们发现影响精萘主要指标硫酸比色和使用性能的却是存在于萘中的不饱和化合物，主要是甲基茚和甲基氧茚。从表 8 表示不饱和化合物的“碘价”，发现意大利精萘比联邦德国高一倍。不饱和物与浓

表 7　各国精萘标准

| 项　目 | 中国 GB 6699—86 | 日本 JISK 2436—78 | 英国 BS 5962 | 前苏联 ГОСТ 16106—82 | 美国石油精萘① |
|---|---|---|---|---|---|
| 凝固点 ℃> | 79.6 | 79.5 | 79.6 | 79.8～80 | 80.0 |
| 含硫 %< | | | 0.3 | | 0.0010 |
| 硫酸比色< | 4 号 | 2 号 | 合格 | 2～4 | 10② |
| 不挥发物 %< | 0.02 | ～ | 0.1 | ～ | |
| 灰分 %< | 0.006 | ～ | 0.1 | 0.002～0.006 | |
| 水，%< | | | 0.2 | 0.2 | |

① Ashland Chemical Co.，Columbus，Ohio 的标准。

② 色阶和中国标准不同，1981 年已宣布废除。

表 8　一些国家煤焦油精萘中的杂质[1]

| 产地 | 生产方法 | 硫茚，% | 碘价，% | 酚，% | 碱性氮，% |
|---|---|---|---|---|---|
| 联邦德国 | 结晶 | 0.458 | 0.0736 | 0.0115 | 0.00286 |
| 意大利 | 结晶 | 1.54 | 0.154 | | 0.00644 |
| 法　国 | 结晶 | 0.545 | | | |
| 前捷克 | 酸洗 | 1.0 | | | |
| 中国鞍钢 | 酸洗 | 1.22 | | 0.01 | |

硫酸作用而生成胶质，会影响到萘磺化物的过滤困难，中国吉林化工公司染料厂在 1989 年以前一直使用国内酸洗法生产的二级精萘（硫茚含量在 1.2～1.5%）制造 2-萘酚，发现在工艺中物萘磺钠盐的结晶不好，影响卧式离心机的过滤速度很慢，被迫改用吸滤器，但滤饼水分大，因而给下一步碱熔工序的操作带来困难。

萘中含硫量的测定，是用氧弹法（ASTM- 129）、燃灯法（ASTM—1266）或镍还原法（BS5962）。美国材料试验协会（ASTM）规定适用于检测萘的方法还有：

ASTM D—2232　萘的蒸发残留物的试验法。

ASTM D -1686　熔融状态固体芳烃与有关材料的颜色测试法。

ASTM D—95　用蒸馏法测定石油产品及沥青材料中水分方法。

测定粗萘中的萘含量是利用萘与苦味酸的定量反应，即用过量的苦味酸与萘反应而析出苦味酸萘酯，滴定剩余的苦味酸，然后计算出萘含量。但是判定萘含量的最简便方法是测定萘的凝固点或熔点，商品萘用它划分规

格等级，一般为：

粗萘　凝固点（或熔点）74～78℃。

精萘　凝固点（或熔点）79～79.6℃。

纯萘　凝固点（或熔点）80℃。（接近100%含量）。

## 6. 毒性、安全及贮存、运输

萘着火可用水、黄砂以及泡沫、二氧化碳灭火剂扑灭。但熔融在110℃以上不得与水接触，以免引起剧烈飞溅，甚至爆炸[25]。

萘蒸气吸入人体后在胃肠道被缓慢吸收，通过肝脏分解成许多种具有溶血性代谢物，易患溶血性贫血症，但并不损害造血机能[26]。

鼠类经口致死量为1780～2500mg/kg体重。美国规定空气中萘含量应低于50mg/m³，前苏联规定为低于20mg/m³。

急救办法：口服者，饮水、催吐（昏迷时不应催吐）；吸收者，供以新鲜空气，立即进行人工呼吸；皮肤、眼睛接触者，立即用水冲洗。

固体萘为片状或小块状，用袋装或铁路车厢散装运输。从火车厢卸下的散装萘，经带式运输机倾入加热熔化罐内，由附装的液下泵将熔融液萘送往需用萘做原料的车间。另外，有铁路保温槽车运输熔融液萘。

因萘在熔融状态时挥发的萘蒸气浓度，在固定容器内可达到燃烧限度，应注意防火。萘在加热熔化罐内暂存期间，会在器壁、搅拌器的轴上产生易燃的焦油物，应经常用水或蒸汽冲洗除去。例如，吉化公司染料厂1958年春，萘仓库的萘熔化罐突然喷火，经扑灭后，发现着火原因，可能由于仓库管理失职，将施工留下的小圆砂石带入罐内，与搅拌器轴上积附的焦油物碰击而引起火。自那时起已运转36年无事故。

## 7. 用　途

萘的最大用途是制苯酐（见苯二甲酸及其他苯多羧酸），苯酐是生产醇酸树脂、聚酯树脂、增塑剂及蒽醌等大吨位化学商品起始原料，其中蒽醌除用于制染料外，最近十余年在制造纸浆时用它做蒸解剂、碱性催化剂[27]，估计世界年需量在100kt左右见图8。美国在70年代已开始用石油的邻二甲苯代替萘做原料制造苯酐，使由萘生产的苯酐总产量曾降低到约29%，但其消耗萘总量仍维持在60～70%，见表9和表10，足以说明用萘制造苯酐迄今仍是萘的最大用途。

从表10来看，萘的第二大用途是制造染料，包括2-萘酚。表9指出美国耗用萘量的次大用户是杀虫剂，主要用于制氨基甲酸酯类杀虫剂。例如，西维因（Sevin，或Carbaryl）[28]，化学名：甲氨基甲酸-1-萘酯，或1-萘基-*N*-甲基氨基甲酸酯（7），简称：胺甲萘（见图9）。纯品为白色晶体，密度1.232g/cm³（20℃），熔点142℃。蒸

表9　美国萘的用途分布情况[29,30]

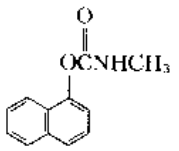
| 用　途 | 1965年 | | 1979年 | |
|---|---|---|---|---|
| | kt | 占总量，% | kt | 占总量，% |
| 苯二甲酸酐（苯酐） | 276.7 | 74.39 | 141 | 66.5 |
| 杀虫剂 | 45.4 | 12.20 | 35 | 16.5 |
| 2-萘酚及卫生球 | 4.8 | 10.98 | 20 | 9.5① |
| 合成鞣剂 | | | 12 | 5.7 |
| 表面活性剂 | | 2 | | 0.9 |
| 其他 | 9.7 | 2.44 | 2 | 0.9 |
| 合计 | 372.0 | 100.00 | 212 | 100.0 |

① 2-萘酚占7.6%；卫生球占1.9%。

表10　世界萘用途分配情况[6]

| 用　途 | 1971年 | 1976年 |
|---|---|---|
| 苯二甲酸酐，% | 67 | 70 |
| 染　料，% | 15 | 15 |
| 鞣成鞣剂和润滑剂，% | 6 | 4 |
| 杀　虫　剂，% | 5 | 6 |
| 四　氢　萘，% | 5 | |
| 其　他，% | 2 | |

气压低。微溶于水，溶于大多数有机溶剂。对水、日光或热都稳定。遇强碱分解生成1-萘酚。在农业上用作触杀



（7）[63-25-2]

杀虫剂，具有良好残效和内吸作用，防治水稻，棉花、水果、蔬菜以及其他经济作物的害虫。因其对人畜毒性较小，美国广泛用它代替DDT以及为环保禁用的其他杀虫剂。除波尔多液和石灰硫黄外，能与大多数农药混合使用。可加工成粉剂、可湿性粉剂、乳剂使用。国内主要用于防治棉铃虫、棉红铃虫、棉蚜以及稻飞虱等。

用于制造2-萘酚，有磺化法和异丙基萘法两种。由于2-萘酚是生产染料、颜料及橡胶加工用助剂的主要中间体之一（见萘衍生物），美国占萘的总耗用量7.6%，今后有增长趋势。各国均用磺化法，异丙基萘法要求萘的质量高，只有石油萘（凝固点>80℃）合格，迄今为止唯独美国采用此法。其生产化学反应与异丙苯法生产苯酚相似，包括用丙烯使萘丙烯化而成异丙基萘，经氧或空气氧化成过氧化氢异丙基萘，最后经酸催化剂使它分解为2-萘酚和丙酮。

用于制造皮革工业用的鞣剂，包括萘磺酸衍生物和它们的盐，以及由萘磺酸与甲醛反应生成物的钠盐，占美国耗萘总量5.7%。

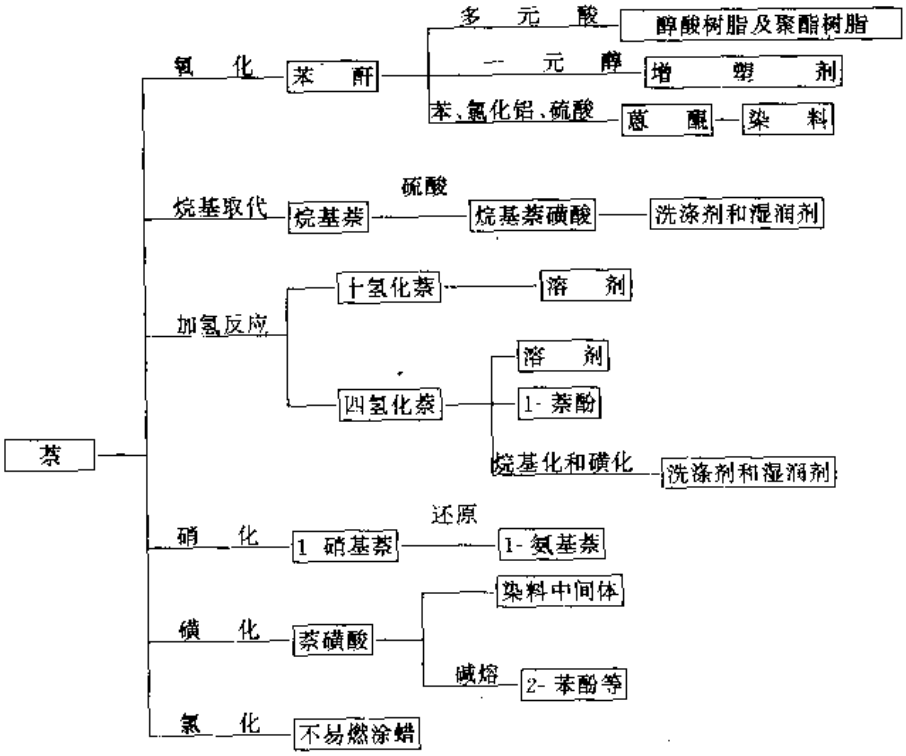



图 8　萘的主要用途

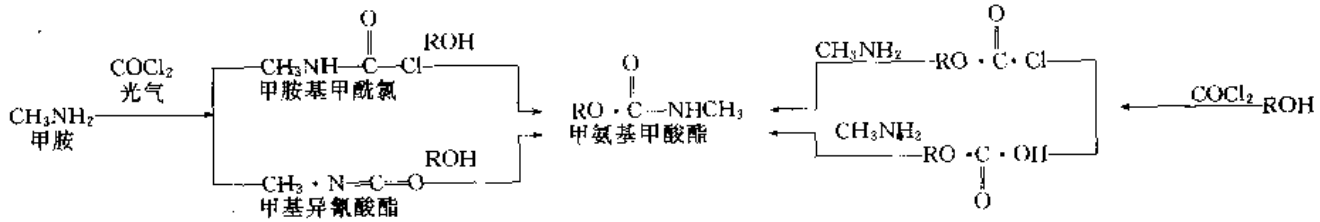
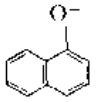



图 9　甲氨基甲酸酯生产路线示意图

注：1. ROH 中的 R 是代表芳香族环，如 R 为萘时，则 ROH 代表 1-萘酚。

2. RO· 中的 R 是代表芳香族环，如 R 为萘时，则 RO· 代表 1-萘酚的阴离型  。

利用萘磺酸盐制造表面活性剂，占总耗萘量约 1%，这些产品包括油漆涂料工业、农药配制及清净剂配方用的润湿剂和分散剂。近 10 年来，萘系表面活性剂的萘磺酸和甲醛缩合物，已被开发为混凝土添加剂，可增加混凝土的塑性变形而不降低其强度，年用量已超过 100kt，预计今后几年将以 5～10%速度增长[1]。

萘的其他用途是制造有机化合物和中间体，例如：1-萘酚、1-萘胺、1,2,3,4-四氢萘、十氢萘以及一些蜡状物的氯化萘。另一萘系新产品 二异丙基萘溶剂，是日本吴羽化工公司开发的可应用于无炭复写纸、导热油等。

## 8.　经济概况

从表 9 来看，萘是主要用于制苯二甲酸酐（简称苯酐），约占美国耗用萘量的 66～74%，说明苯酐是萘的最大用户。但在 70 年代内，用邻二甲苯代替萘气相催化氧化工艺流上生产苯酐，很有竞争能力。不过当时很多工厂的气相催化氧化装置（又称转化器）并不适应于邻二甲苯，但在后来新装置的设计时，则考虑到既适应于用萘做原料，也适应于用邻二甲苯[30]。因此，邻二甲苯在生产苯酐上将有全部取代萘做原料的可能性。由于二甲苯在煤焦油中的含量极少，几乎全部来自石油蒸馏、或催化重整轻汽油的分馏或由甲苯经歧化而制得。自 80 年代初起石油价格上涨，影响邻二甲苯较煤焦油萘稍贵，且国际石油市场价格波动，以致其在苯酐制造上不能完全代替萘。例如美国从 1978 年起，用萘制造苯酐量占其苯酐的总产量维持在 29～30%[29]。世界苯酐每年总产量现今已达到

2Mt，以每吨苯酐耗用精萘 1.30～1.33t 计算，每年约需 800kt 精萘用于制造苯酐。回顾 40 年代后期到 50 年代初期，由于苯酐生产不断扩大，促使煤焦油萘价格上涨，因而开发石油萘成功。随后出现以航空汽油级的纯邻二甲苯代替精萘制造苯酐。后因石油市场波动不止，因而形成制造苯酐的三种主要原料：邻二甲苯、煤焦油精萘及石油萘。

目前全世界煤焦油产量约 16Mt/a，焦油萘产量约 980kt/a，其中约 30%生产能力在西欧，27%在前苏联和东欧，22%在北美，20%在东南亚，1981 年日本焦油萘产量为 122kt[6]。焦油萘是钢铁工业的炼焦副产物，从表 11 得知美国 1920～1949 年间萘与焦炭的比例和萘与钢的比例，以 1949 年为例，从每炼 1t 钢用焦炭可获取 2.40kg（5.3lb）萘，每炼制 1t 钢可获取 1.72kg（3.8lb）萘。从 80 年代起，随着炼钢技术的进步，降低焦炭消耗量，也减少萘的可能获取量。当然城市焦炉煤气也可以回收一定的焦油萘。从长远看，萘的需求还是紧张的，凡有炼焦装置的企业，均不可忽视焦油萘的回收问题。

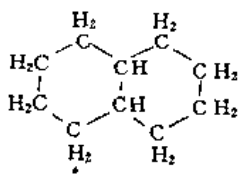
表 11 萘与副产焦炭比例和萘与钢比例[31]

| 年份 | lb 萘/t 焦炭 | lb 萘/t 钢 | 年份 | lb 萘/t 焦炭 | lb 萘/t 钢 |
|---|---|---|---|---|---|
| 1920 | 1.35 | 0.9 | 1940 | 2.95 | 2.35 |
| 1925 | 1.15 | 0.9 | 1947 | 4.8 | 3.65 |
| 1930 | 0.7 | 0.7 | 1949 | 5.3 | 3.8 |
| 1935 | 1.35 | 1.25 | | | |

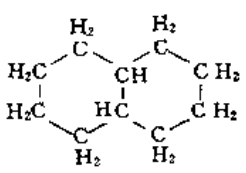
注：1lb=0.453592kg。

## 9. 萘 烷

萘烷（naphthane），学名是十氢化萘（decahydronaphthalene），美国杜邦公司商品名为 Decalin。有两种异构体，普通商品是两者的混合物。



顺萘烷
(8)



反萘烷
(9)

萘加氢主要生成物有：二氢化一、四氢化一、六氢化一、八氢化一、及十氢化萘。其中，重要的只有四氢化萘和十氢化萘。关于这些氢化萘的物理性质见表 12 和表 13。

表 12 几种氢化萘的物理性质[30]

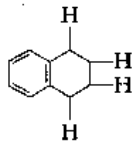
| 名称 \ 性质 | 熔点 ℃ | 沸点 ℃ | 密度 g/cm³ | 闪点 ℃ | 折射率 $n_D^{20}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 1,2-二氢化萘 | −8 | 91 | 0.9974 | | |
| 1,4-二氢化萘 | 24.5 | 94.5 | 0.993 | | |
| 1,2,3,4-四氢化萘 | −35.790 | 207.57 | 0.9702 | 78 | 1.54135 |
| 顺十氢化萘 | −43.01 | 195.69 | 0.8965 | | 1.4810 |
| 反十氢化萘 | −30.400 | 187.25 | 0.8699 | | 1.4695 |
| 商品十氢化萘 | −43.2 | 189～191 | 0.8857 | 57～58 | 1.4753 |

表 13 十氢化萘的物理性质[31]

| 项目 | 顺式异构体 | 反式异构体 | 萘烷商品 |
|---|---|---|---|
| 熔点，℃ | −43.26 | −30.68 | −124 |
| 沸点，℃ | 194.5 | 185.8 | 189～191 |
| 密度，g/cm³ | 0.8967 | 0.8700 | 0.8857 |
| 折射率 $n_D$ | $1.4808^{20}$ | $1.4696^{20}$ | $1.4753^{15}$ |
| 比热容(15～18℃) J/g·K | | | 1.67 |
| 液体燃烧热，kJ/mol | | | 6.293 |
| 闪点，℃ | | | 57～58.5 |

### 9.1. 1,2,3,4-四氢化萘

1,2,3,4-四氢化萘（1,2,3,4-tetrahydrona-phthalene）（10），俗称萘满，美国杜邦公司商品名为 Tetralin，其为不溶于水的水白色液体。微溶于甲醇，但全溶于其他一元醇、乙醚及多种有机溶剂。它是一种强有力的溶剂，能溶解油类、树脂、蜡、橡胶、沥青以及如萘和蒽等芳烃。它也是硫、碘的良好溶剂，能与液体二氧化硫混合，但不能吸收二氧化硫的蒸气[30]。



1,2,3,4-四氢化萘；萘满

(10)

萘满的商品标准规格是含 1，2，3，4-四氢化萘≥97%，其中主要杂质是十氢化萘和萘。

(1) 化学性质　1,2,3,4-四氢化萘的分子结构只含有一个苯环，其化学反应与烷基苯相似；如磺化、硝化、氧化及加氢。磺化时，先在 6-位，次在 5-位上发生取代，但 5-位取代量不多。它在冷混酸中被硝化成 5-和 6-硝基物；在 35～40℃时被硝化成 5，6-和 5，7-二硝基物。通空气或氧于温热的液体 1,2,3,4-四氢化萘中，生成过氧化物。四氢化萘与萘相似，经钒催化剂气相氧化而成苯酐。

在镍催化剂存在下，于 150～200℃，四氢化萘经加压加氢而生成顺和反十氢化萘的混合物(Tetralin)，但如继续升温 200～300℃时，则起脱氢作用而变为萘。四氢化萘约在 450℃时，则发生热力脱氢作用，随即热裂成甲苯和二甲苯。

(2) 制法　只有催化加氢处理萘时，才能生产四氢化萘，有两种工艺；例如在 101.3kPa 下的气相反应，以及高压液相加氢反应，后者视催化剂而决定反应条件。萘加氢是放热反应，遇高温时氢化则起破坏的氢解作用，需安装换热器以控制加氢过程中的温度。工业上一般用镍或改型镍催化剂，但因它对精萘中杂质硫茚敏感而易中毒，需用金属萘处理或加氢脱硫法以除去硫茚，为生产安全计以采用后者为宜。

(3) 毒性　1,2,3,4-四氢化萘的毒性不大，例如，Tetralin 商品在空气中的阈限值为 25ppm 或 135mg/m$^3$。其蒸气对眼睛、鼻、咽喉有刺激性。油漆工人反应与皮肤接触时可能引起皮炎。鼠的一次经口中毒剂量为 2.9g/kg。

(4) 用途　四氢化萘的主要用途是天然树脂和合成树脂的溶剂，以及氯丁橡胶等的涂层，用它增加涂料的流动性，有助于获得光滑的涂膜。四氢化萘是萘的极好溶剂，过去都是用焦炉气做城市煤气，用四氢化萘清洗除附集在管线网上的焦油萘垢。近 10 年来开发用四氢化萘制造 1-萘酚的生产路线，将成为有发展的用途。

从表 12 得知四氢化萘的闪点高，蒸气压低，在制造油漆、喷漆及清漆时用它做溶剂，不易引火比较安全；因此，用它清洗印刷机辊筒及打印机上的油墨，也用于制造鞋油及地板蜡；在纺织工业上用作溶剂。

## 9.2. 十氢化萘

十氢化萘 (decahydronaphthaline)，$C_{10}H_{18}$，分子量 138.24，有顺式和反式异构体 (8)，(9)。在压力 2.53～4.05MPa (25～40atm) 及温度 200～260℃ 下，通过镍催化液相加氢使萘或四氢化萘成为全饱和环烷烃，就是由十氢化萘的顺式和反式异构物两等组分的混合物——萘烷 (naphthane＝decalin)。它是带樟脑气味的水白色液体，燃烧时呈现明亮的无烟火焰。

制造纯十氢化萘的方法有二：以铂催化剂在稍高的温度下，使溶于冰醋酸中的萘加氢而成；其次为通过载体的镍，进行气相催化加氢而成。关于十氢化萘的顺式和反式异构体以及二者混合物的物理性质如表 13 所示。

萘烷不溶于水和液氨，仅稍溶于甲醇、乙醇中，能与丁醇混溶。能微溶于液体 $SO_2$ 中且能相当大地吸收气体 $SO_2$。由于苯、乙醇、醋酸乙酯及丙酮等蒸气能溶于萘烷中，工业上用它回收这些有机物的蒸气[31]。

萘烷易在高温时自氧化，但添加少量 1，8-或 2，7-二氨基萘后，却能制止这种自氧化。化学上，萘烷是稳定的，在普通条件下不发生磺化或硝化。在少量碘的存在下，通氯使萘烷生成一氯及多氯十氢化萘。将萘烷同铂、钯或镍在 300℃加热时能脱氢为萘。以氧化铝为催化剂，在 440℃加热时，氢和萘烷发生破坏性氢解而变成脂肪烃和芳香烃。

萘烷的毒性中等，其蒸气刺激眼、鼻、喉。在高浓度下曝置时间过长时，引起麻痹、嗯心、呕吐。运送使用萘烷的油漆工人中有患皮炎，但未听说发生过严重的工业中毒病例患者。空气允许浓度为 25ppm，但一直还未建立阈限值[29]。

萘烷的用途与 1,2,3,4-四氢化萘相似，二者的混合物在某些用途上显示出复合溶解本领效应，关于二者的化学物理性质见文献 [29]。萘烷的商品标准规格是十氢化萘含量≥97% (重量)，其中主要杂质为 1,2,3,4-四氢化萘。萘满是许多有机化合物良好的溶剂，在制造喷漆及色漆时广泛用它做溶剂和冲淡剂。它也是有机硅树脂材料最著名的溶剂 (见有机硅)。因鉴于萘烷的沸点 (189～191℃) 高，在某些脱脂和脱蜡工艺中用它做高沸点溶剂。

## 10. 烷基萘

在焦炉煤焦油和催化裂化的轻柴油馏分 (180～340℃) 内均含有一定数量的甲基萘和二甲基萘，例如典型的高温焦炉煤焦油含有约 3% (重量) 的二者混合物[7]。但因二者之沸点以及在焦油中存在其异构体的沸点都很接近，可说是在同一沸程内 (见表 14)，以致从焦油中回收烷基萘的单一纯品，要比回收商品级粗萘困难。因此，将烷基萘的单一异构体做为商品用而进行分离者很少，目前大多是将富含单甲基萘馏分切取加工，例如将此馏分冷却到 0℃以析出多量的 2-甲基萘，剩余的母液是含有约等份量的 1-和 2-甲基萘的混合物，在测定柴油机燃料的十六烷值时，用此混合物做零值的标准物质。

甲基萘和二甲基萘混合物的用途：做农药、硫黄及各

表 14　单甲基萘和二甲基萘的物理常数[130]

| 项目 / 异构体名称 | 沸点，℃ | $dt/d_p$ | 溶点，℃ | 密度，g/cm³ | 折射率 $n_D^{80}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 甲基萘 | 244.64 | 0.0604 | −30.57 | 1.0203 | 1.6175 |
| 2-甲基萘 | 241.05 | 0.0600 | 34.58 | 1.0058 | $1.6023^{40}$ |
| 1,2-二甲基萘 | 266 | 0.0611 | −1.0 | 1.013 | 1.6164 |
| 1,3-二甲基萘 | 263 | 0.0608 | −4.0 | 1.0063 | 1.6090 |
| 1,4-二甲基萘 | 268 | 0.0614 | 7.66 | 1.0166 | 1.6127 |
| 1,5-二甲基萘 | 265 | 0.0608 | 82.0 | | |
| 1,6-二甲基萘 | 264 | 0.0607 | −16 | 1.0023 | 1.6072 |
| 1,7-二甲基萘 | 263 | 0.0608 | −13.89 | 1.0016 | 1.6072 |
| 1,8-二甲基萘 | 270 | 0.0616 | 65 | | |
| 2,3-二甲基萘 | 268 | 0.0614 | 105.0 | 1.008 | $1.5700^{112}$ |
| 2,6-二甲基萘 | 261 | 0.0695 | 110～110.5 | 1.003 | |
| 2,7-二甲基萘 | 263 | 0.0607 | 97.06 | 1.003 | |

种芳族化合物的溶剂；也用做低凝固点的稳定传热流体。在合成纤维的载体染色中，为了增强色泽将富含单甲基的混合物做染料载体；也有人利用此混合物制苯酐，采用由萘制苯酐相同的催化氧化工艺。最好是将甲基萘混合物经脱烷基处理而制成萘。

### 10.1.　1-甲基萘

1-甲基萘 [90-12-0] 为无色油状液体，有像萘的气味。不溶于水，溶于乙醇和乙醚。由于熔点低，可用做一般溶剂。也用做测定柴油机燃料的辛烷值和十六烷值的标准燃料。通氯入 1-甲基萘中，使其侧链被氯化成 1-氯甲基萘，然后生成萘乙腈，进一步制成农药 1-萘乙酸；它是植物生长调节剂，抑制土豆（马铃薯）发芽（见植物生长调节剂），也做医药的中间体。

### 10.2.　2-甲基萘

2-甲基萘 [91-57-6] 为单斜晶体或熔融状结晶物质，不溶于水，易溶于乙醇和乙醚。用于有机合成，主要用于制造维生素 K 制剂及杀虫剂。例如，将 2-甲基萘氧化成 2-甲基-1，4-萘醌（维生素 $K_3$），它本身以及再加工成可溶于水的亚硫酸氢钠加合物，均具有类似天然维生素 $K_1$ 同样的止血效应。可从维生素 $K_3$ 制取维生素 K 系列中的其他药物[33]（见维生素）。

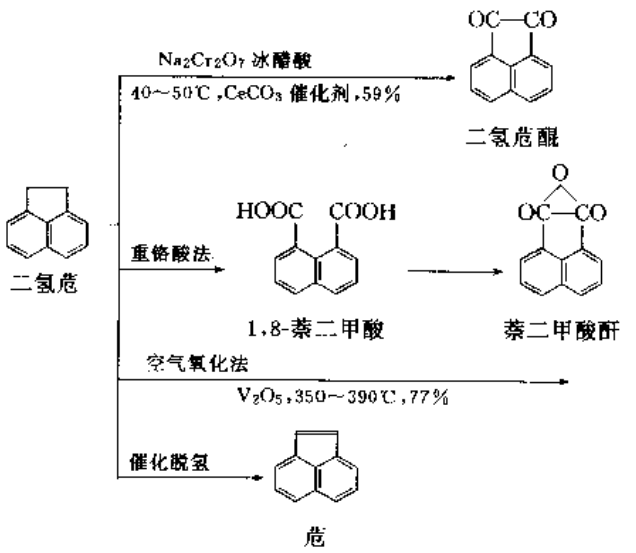
### 10.3.　2,6-二甲基萘

从酒精析出为 2,6-二甲基萘 [28804-88-8] 片状。理论上，存在于煤焦油馏出液中的二甲基萘异构体可能有 10 种。实际上检出有 9 种，推测未曾检出的 1,8-二甲基萘，在煤焦炉的热状况下缩合成苊。在这 10 种异构体中，只有 2,6-二甲基萘引人注目，经氧化由它制成 2,6-萘二甲酸，已应用它提高聚酯及酰胺的稳定性，将变成有价值的单体。

## 11.　二氢苊

二氢苊 (acenaphthene) [83-32-9]，$C_{12}H_{10}$，存在于高温煤焦油中，含量约 1.13～1.51%（重量）；从重油馏分内提取甲基萘和二甲基萘馏出物后，再在极狭窄沸程（280～290℃）内切割出馏分。冷却后析出结晶混合物，包含二氢苊、二苯醚及芴；经乙醇或石脑油溶解、重结晶而得到二氢苊，回收率 40%，纯度为 98～99%。从乙醇重结晶的二氢苊为针状，熔点 96℃，沸点 280.7℃，密度为 1.024g/cm³，折射率 $n_D^{99}$ 为 1.6048。溶于乙醇 20℃时为 4%，70℃时为 40%；溶于甲苯 20℃时为 24%，60℃时为 74%。二氢苊的化学反应，用萘化学反应的相似方法进行，可以卤化、磺化及硝化[129]。

二氢苊用重铬酸法氧化成 1，8-萘二甲酸，脱水为萘二甲酸酐。后者是染料、有机颜料、荧光增白剂及农药的重要的中间体，如果大量生产时，宜用由萘经钒催化气相氧化法，理论上，二氢苊气体与其 20 倍的空气混合气体，在 350～390℃经过 $V_2O_5$ 催化剂，即氧化成 1,8-萘二甲酸酐，收率 77%[34]。由二氢苊可制成下列产物。




苊(acenaphtylene)[208-96-8]，$C_{12}H_8$。将二氢苊经催化脱氢加压处理而生成苊，从乙醇结晶出来为黄色片状，熔点 92～93℃，沸点 265～275℃(分解)。溶于乙醇、乙醚及石油醚。

## 参考文献


[1] 上海焦化总厂技大明，染料工业，**28**(2)，8～10(1991)。

[2] 薛德炯译订：《英汉化学辞典》，757 页，中国工业出版社，1961 年。

[3] "Naphthalene"，Amer. Petrol. Inst. Monograph Series，API Publication，707，Washington，D. C.，Oct. 1978.

[4] "Fire Protection Guide on Hazardous Materials"，7th ed.，National Fire Protection Assoc.，Boston，Mass.，pp. 49～212，213，225M－61，173. 1978.

[5] G. W. Jones，Scott，G. S.，U. S. Bur. Mines Rep. Invest. 3881，1946.

[6] 魏文德主编，《有机化工原料大全》，第三卷，492～507 页，化学工业出版社，1990 年。

[7] "The Coal Tar Data Book"，2nd ed.，The Coal Tar Research Association；Gomersal，Leeds，U. K.，B-2，P. 63；A－1，pp. 3，4；B－2，p. 74，1965.

[8] Zwolinski，B. J. et al.，"Selected Infrared Spectral Data"，Amecican Petroleum Institute Research Project 44，Thermodynamics Research Center，Texas A&M Univesity，College Statcon，Texas(loose leaf sheets)，1954.

[9] 同[8]1961.

[10] 同[8]1949.

[11] 同[8]1962.

[12] 同[8]1974.

[13] Schwartz A. M.，Perry，J. W.，"Surface Active Agents"，pp. 116～120，410，Interscience Publisher.，Inc.，New York，1949.

[14] 化工部科技情报所，《1991 世界化学工业年鉴》，522 页。

[15] PB70057.

[16] Venkataraman，K.，"The Chemistry of Synthetic Dyes"，vol. 5，pp. 1～55，Academic Press，1971.

[17] John Kay，*Processing*，**24**，12，25(1978).

[18] "Introducing the Brodie Purifier，Pamphlet RJB－1000"，Union Carbide Australia Ltd.，Sydney，Australia，1976.

[19] Collin，G.，*Erdöl，Khol，Erdgas Petrochemie*，**38**，489 (1985).

[20] DE 3203818 (1982)，Stolzen berg konrad (Rüigerwerk A G).

[21] 鞍山焦耐院化产科，炼焦化学，(2)，13(1973)。

[22] Graham，J. J.，*Edöl und Kohle*，26，331，(1973).

[23] Asselin，G. F.，*CEP*，(58)，4，47，(1962).

[24] Robert B. Stobaugh，*Hydrocarbon Process Petrol Refiner*，**41**，3，149(1966).

[25] 防火检查手册编辑委员会，《防火检查手册》，第一版，772 页，上海科技出版社，上海，1982 年。

[26] Gerard，H. W.，"Texicology and Biochemistry of Aromatic Hydrocarbons"，1st ed.，p. 225，Eleservier Publishing Co.，New，York，1960.

[27] 化工部科技情报所，《世界精细化工手册》，718 页，1988 年。

[28] 禹茂章等译校，《精细化学品辞典》，化学工业出版社，北京，1989 年。

[29] "Kirk Othmer"，3rd ed.，vol. 15，pp. 698～718，1981.

[30] "Kirk-Othmer"，2nd ed.，vol. 13，p. 671，1967.

[31] "Kirk-Othmer"，1st ed..

[32] Franck，H.，Collin，G.，"Erzeuginisse aus Steinkohlerteer"，Springer Verlag，Berlin，FRG，S. 173，1968.

[33] US 3962365 (may 28，1975)，R. M. Gaydos et al. (Koppers Company，Inc).

[34] 细田豊著，《理論製造染料化学》，p. 548～550，日本技報堂，1958 年.


naian

# 萘　胺　Aminonaphthalenes　见萘衍生物。

naidingsuan jiqita kuinuotong suosuanlei

# 萘啶酸及其他喹诺酮羧酸类　Nalidixic Acid and Other Quinolone Carboxylic Acids　见合成抗菌药物。

naifen
**萘 酚** Naphthols 见萘衍生物。

naisuosuan
**萘羧酸** Naphthalene Carboxylic Acids 见萘衍生物。

naiwan
**萘 烷** Decahydronaphthalene;Decalin;Naphthane 见萘。

nai yanshengwu

# 萘衍生物　Naphthalene Derivatives

许继儒　吉林化学工业公司染料厂

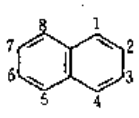

1. **概述** …… 208
2. **萘磺酸** …… 208
2.1. 萘单磺酸 …… 209
2.1.1. 1-萘磺酸 …… 211
2.1.2. 2-萘磺酸 …… 211
2.1.3. 2-萘磺酸钠 …… 212
2.1.4. 萘磺化物分离法 …… 214
2.2. 萘多磺酸 …… 215
2.2.1. 1,5-和 1,6-萘二磺酸 …… 215
2.2.2. 2,6-萘二磺酸 …… 217
2.2.3. 2,7-萘二磺酸 …… 218
2.2.4. 1,3,5-萘三磺酸 …… 218
2.2.5. 1,3,6-萘三磺酸 …… 218
2.3. 其他 …… 218
2.3.1. 烷基萘磺酸及萘磺酸-甲醛缩合物 …… 218
2.3.2. 氢化萘磺酸 …… 220
3. **硝基萘和硝基萘磺酸** …… 220
3.1. 1-硝基萘 …… 220
3.2. 1,5-和 1,8-二硝基萘 …… 221
3.3. 硝基萘磺酸 …… 221
4. **萘胺和萘二胺** …… 221
4.1. 1-萘胺 …… 221
4.2. 2-萘胺 …… 223
4.3. 萘二胺 …… 224
4.3.1. 1,5-萘二胺 …… 224
4.3.2. 1,8-萘二胺 …… 224
5. **氨基萘磺酸** …… 224
5.1. 1-萘胺-4-磺酸 …… 226
5.2. 1-萘胺-5-磺酸(劳伦酸) …… 226
5.3. 克列氏酸(克立夫酸) …… 226
5.3.1. 1,6-克列氏酸 …… 227
5.3.2. 1,7-克列氏酸 …… 227
5.4. 迫位酸 …… 228
5.5. 苯基迫位酸 …… 228
5.6. 吐氏酸 …… 229
5.7. 4-氨基-1,5-萘二磺酸 …… 229
5.8. 氨基 J 酸 …… 230
5.9. 氨基 G 酸 …… 230
5.10. 科赫酸 …… 230
5.11. 8-氨基-1,3,5-萘三磺酸 …… 231
5.12. 4-氨基-1,3,5-萘三磺酸 …… 232
5.13. 6,8-二(苯氨基)-1-萘磺酸 …… 232
6. **萘酚和萘二酚** …… 232
6.1. 1-萘酚 …… 232
6.1.1. 性质 …… 233
6.1.2. 生产方法 …… 233
6.1.3. 产品规格及分析方法 …… 234
6.1.4. 用途 …… 234
6.1.5. 毒性和安全 …… 234
6.2. 2-萘酚 …… 235
6.2.1. 物理性质 …… 235
6.2.2. 化学性质 …… 235
6.2.3. 生产方法 …… 236
6.2.4. 生产技术经济指标 …… 239
6.2.5. 废水与废渣处理 …… 240
6.2.6. 用途 …… 240
6.2.7. 毒性与安全 …… 242
6.2.8. 产品规格及分析方法 …… 242
6.3. 萘二酚 …… 242
6.3.1. 1,4-萘二酚 …… 242
6.3.2. 1,5-萘二酚 …… 242
6.3.3. 1,8-萘二酚 …… 243
6.3.4. 2,3-萘二酚 …… 243
6.3.5. 2,7-萘二酚 …… 244
7. **羟基萘磺酸** …… 244
7.1. 1-羟基萘-4-磺酸(NW 酸) …… 244
7.2. 5-羟基萘-1-磺酸(L 酸) …… 244
7.3. 1-羟基萘-8-磺酸 …… 245
7.4. 2-羟基萘-1-磺酸(羟基吐氏酸) …… 245
7.5. 2-羟基萘-6-磺酸(席夫酸) …… 245
7.6. 7-羟基萘-1,3-二磺酸(G 酸) …… 246
7.7. 3-羟基萘-2,7-二磺酸(R 酸) …… 247

7.8. 4,5-二羟基萘-2,7-二磺酸(变色酸) …… 247
7.9. 其他羟基萘磺酸 …… 247
**8. 氨基羟基萘磺酸** …… 248
8.1. 1-氨基-2-羟基萘-4-磺酸(1,2,4-酸) …… 249
8.1.1. 生产方法 …… 249
8.1.2. 用途 …… 249
8.2. 4-羟基-7-氨基萘-2-磺酸(J酸) …… 249
8.2.1. 生产方法 …… 250
8.2.2. 用途 …… 250
8.3. 4-羟基-6-氨基萘-2-磺酸(γ酸) …… 250
8.3.1. 生产方法 …… 250
8.3.2. 生产实例 …… 251
8.3.3. 用途 …… 251
8.4. 1-氨基-8-萘酚-3,6-二磺酸(H酸) …… 251
8.4.1. 生产方法 …… 252
8.4.2. 生产中三废处理 …… 258
8.4.3. 用途及经济分析 …… 259
8.4.4. 质量标准及分析方法 …… 259
8.5. 4-氨基-5-羟基萘-1,3-二磺酸(芝加哥酸) …… 260
8.5.1. 生产方法 …… 260
8.5.2. 用途 …… 260
8.6. 4-氨基-5-羟基萘-1,7-二磺酸(K酸) …… 260
8.6.1. 生产方法 …… 260
8.6.2. 用途 …… 261
8.7. 其他氨基萘酚磺酸 …… 261
8.7.1. 1-氨基-2-羟基萘-6-磺酸 …… 261
8.7.2. 1-氨基-5-羟基萘-7-磺酸(M酸) …… 262
8.7.3. 7-氨基-1-萘酚-3,6-二磺酸(RR酸或哥伦比亚酸) …… 262
**9. *N*-取代的氨基羟基萘磺酸** …… 262
9.1. J酸脲(猩红酸) …… 262
9.2. *N*-苯甲酰基J酸 …… 263
9.3. *N*-苯基J酸 …… 263
9.4. 双J酸 …… 263
9.5. *N*-苯基γ酸 …… 264
9.6. *N*-乙酰基H酸 …… 264
9.7. *N*-苯甲酰基K酸 …… 264
**10. 萘甲酸类** …… 264
10.1. 1-和2-萘甲酸 …… 264
10.2. 1,8-萘二甲酸及其衍生物 …… 265
10.2.1. 1,8-萘二甲酸及其酐的制法 …… 265
10.2.2. 萘二甲酰亚胺的制法 …… 266
10.2.3. 1,8-萘二甲酸及其衍生物的用途 …… 266
10.3. 2,6-萘二甲酸 …… 266
10.4. 1,4,5,8-萘四甲酸 …… 266
10.4.1. 生产方法 …… 266
10.4.2. 用途 …… 268
10.5. 其他萘甲酸 …… 268
**11. 羟基萘甲酸** …… 269
11.1. 2-羟基萘-1-甲酸 …… 269
11.2. 1-羟基萘-2-甲酸 …… 269
11.3. 3-羟基萘-2-甲酸 …… 269
**12. 8-氨基萘-1-甲酸** …… 270
12.1. 生产方法 …… 270
12.2. 用途 …… 272
**参考文献** …… 272

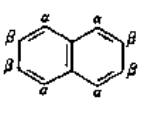

## 1. 概 述

萘衍生物不仅是随着染料中间体的开发研究而发展起来,但也在农药合成以及医药和橡胶助剂等制造上也大量用作原料[1~7]。在此概括介绍主要萘衍生物的性能、用途和生产工艺,其中重点叙述中国已经生产的某些产品。

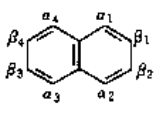
为了简便叙述起见,采用中国化学会《有机化学命名原则》(1980)标记萘核上的数字位号如结构式(1),有时也保留旧的常用名称如(1a)和(1b):




(1)




(1a)




(1b)

例如,1,8-位上的两个取代基相当于旧名"迫位"(peri),或2,6-位上相当跨位(amphi)。

## 2. 萘磺酸

在萘环上引入磺基主要作用是[1]:

(1) 使产物具有水溶性、酸性、表面活性或对纤维的亲和力。

(2) 将磺基转变为羟基、氯基、氨基或氰基,从而制得一系列中间体。

(3) 有时为了利于反应的进行,先在萘环上暂时引入磺基,在完成了特定的反应后,再将磺基水解掉。

因此,生产萘衍生物时先进行萘磺化,接着是一个或几个的其他单元反应如:碱熔、硝化、还原、胺化或氯化,从而制得一系列的萘衍生物,故萘磺酸(naphthalene sul-

表 1　各种萘磺酸的熔点

| 名　　称 | CAS 登录号 | 俗　名 | 熔　点 ℃ | 相应萘磺酰氯的熔　点，℃ |
|---|---|---|---|---|
| 1-萘磺酸 | [85-47-2] | α-酸 | 139～140 | 68 |
| 1-萘磺酸二水合物 | [6036-48-2] | | 90 | |
| 2-萘磺酸 | [120-18-3] | β-酸 | 91 | 76 |
| 2-萘磺酸水合物 | [76530-12-6] | | 124～125 | |
| 2-萘磺酸三水物 | [17558-84-8] | | 83 | |
| 1,2-萘二磺酸 | [25167-78-6] | | | 160 |
| 1,3-萘二磺酸 | [6094-26-4] | | | 137.5 |
| 1,4-萘二磺酸 | [46859-22-7] | | 240～245(分解) | 162 |
| 1,5-萘二磺酸 | [81-04-9] | Ammstrong 酸 | 125(分解) | 183 |
| 1,6-萘二磺酸 | [525-37-1] | Ewer-Pick 酸 | | 129 |
| 1,7-萘二磺酸 | [5724-16-9] | | | 123 |
| 2,6-萘二磺酸 | [581-75-9] | Ebert-Merz β-酸 | 199(分解) | 228～229 |
| 2,7-萘二磺酸 | [92-41-1] | Ebert-Merz α-酸 | | 159.5 |
| 1,3,5-萘三磺酸 | [6654-64-4] | | | 146 |
| 1,3,6-萘三磺酸 | [86-66-8] | | | 194～197 |
| 1,3,7-萘三磺酸 | [85-49-4] | | | 165～166 |
| 1,4,5-萘三磺酸 | [60913-37-3] | | | 156～157 |
| 1,3,5,7-萘四磺酸 | [6654-67-7] | | | 261～262 |

fonic acid)是制造染料中间体，湿润剂和分散剂、萘酚以及混凝土用减水剂和空气处理剂等的重要原料。

萘磺化是属于亲电子取代反应，萘磺化产物往往是混合物。关于各种磺化剂(如：硫酸、发烟硫酸、三氧化硫和氯磺酸)，萘磺化的动力学和历程，萘磺化时取代基的定位以及磺基异构化等问题，见参考文献[8]。

一般用色层分析法检验萘磺化产物的成分含量，纸色层主要用于定性鉴定，薄板色层和柱色层主要用于定量测定，高压液相色谱仪配合紫外分光光度计，可用于萘磺酸的快速分析[9]。

由于大部分萘磺酸没有特定的熔点，可利用其相应的萘磺酰氯或萘磺酰胺的固定熔点做定性检测，如表 1 列出各种萘磺酸的熔点。

从热力学上讲，控制在 100℃以下萘磺化产物以 1-萘磺酸为主，而控制在约 150℃以上则以 2-萘磺酸为主。在制造萘的多磺酸过程中，常用分段加酸法，或控制酸的浓度，或控制磺化的时间-温度，以期得到所需成分比例的磺化产物。萘磺化生产工艺，过去完全用间歇操作法，而现多应用连续磺化法，由此产生的过量磺化剂用减压汽提法除去。还有用氯磺酸或三氧化硫将过量硫酸减到最小限量。

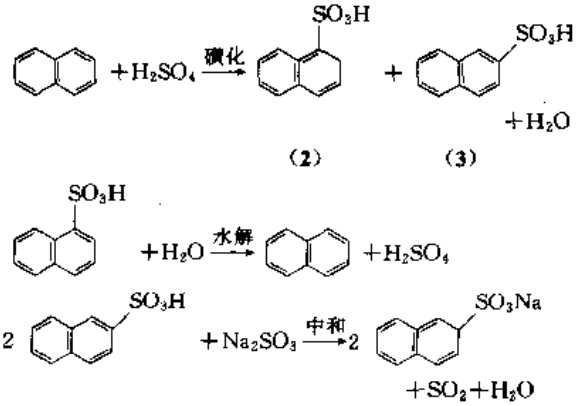
图 1 示出制造各种萘磺酸的较佳生产路线。

萘比苯、甲苯易于磺化。由于磺基所占的空间较大，由表 1 也可看出，使萘继续磺化时由于空间障碍，不生成邻位和迫位多磺酸，也不生成对位多磺酸。

联邦德国拜耳(Bayer)公司和瑞士汽巴-嘉基(Ciba-Geigy)公司合资的斯可尔得(Schelde)化学厂已于 1979 年建成，年产萘磺酸衍生物的能力为 11～14kt。近年来，中国萘磺酸衍生物发展较快，生产能力已达 7kt，其中，吉林化学工业公司染料厂约占 70～80%。

## 2.1.　萘单磺酸

萘单磺酸(naphthalene monosulfonic acid)只有 1-萘磺酸(2)及 2-萘磺酸(3)两种，二者都是制造染料和农药的原料。萘的单磺化过程是：



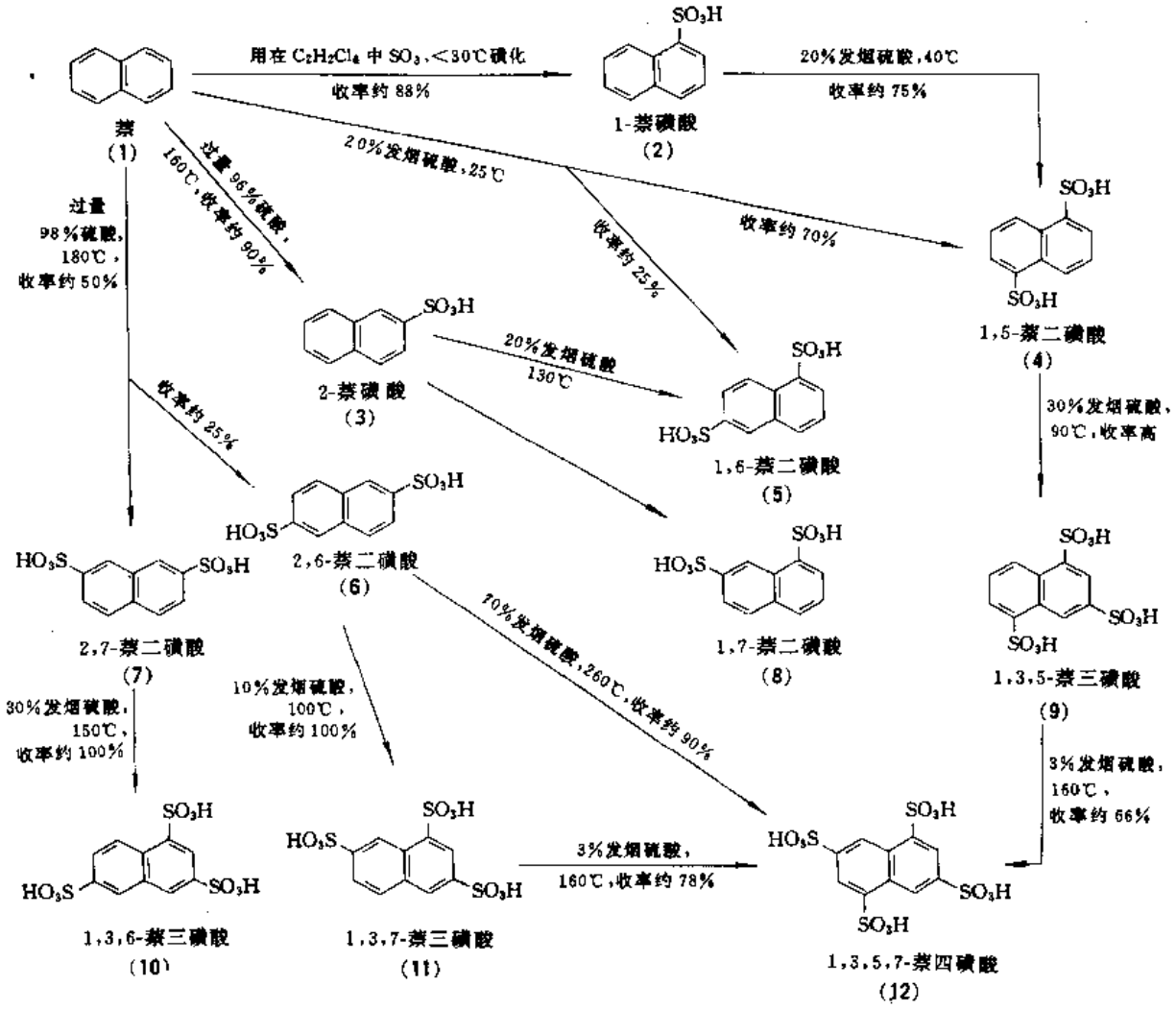
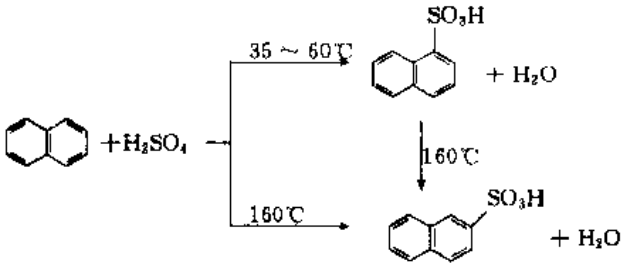



图 1 制造各种萘磺酸优选路线

在萘单磺化时，不仅同时生成 1-萘磺酸及 2-萘磺酸，而且也可同时将二者水解为萘及硫酸。

两种萘单磺酸的水解速度随着温度升高而变快，其中 1-萘磺酸的水解比 2-萘磺酸快得多。磺化时间愈长，则 1-萘磺酸水解量愈多；由水解而生成的萘立即再被磺化，其中新生的 1-萘磺酸又被水解，而 2-萘磺酸留存在磺化物料内的数量随磺化时间延长而逐渐增多。萘的这种水解-再磺化反应也可叫作萘磺酸的异构化。




萘用浓硫酸进行单磺化时，温度对萘磺酸异构体生成比例的影响如表 2 所示。

**表 2 萘磺化温度对萘单磺酸异构体生成比例的影响**[10]

| 异构体 | 80℃ | 90℃ | 100℃ | 110.5℃ | 124℃ | 129℃ | 138.5℃ | 150℃ | 161℃ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1-萘磺酸，% | 96.5 | 90.0 | 83.0 | 72.6 | 52.4 | 44.4 | 28.4 | 18.3 | 18.4 |
| 2-萘磺酸，% | 3.5 | 10.0 | 17.0 | 27.4 | 47.6 | 55.6 | 71.6 | 81.7 | 81.6 |

又如，用 5mol 100%硫酸在 80℃磺化 1mol 萘，8h 后在萘磺酸中 1-萘磺酸占 96.4%，未反应的萘占 27%。提高磺化温度到 129℃时，1-萘磺酸含量下降到 52.4%，未反应的萘下降到 10%。将磺化温度提高到 168℃时，1-萘磺酸含量下降到 23.2%，且没有未反应的萘，但出现有害的杂质萘二磺酸及砜。因砜不溶于水，与萘磺化物同时析出无法除去。砜的生成量为磺化物的 1～3%，视磺化

产物而定[1]。如果在129℃时，将磺化时间减少到1h，则磺化产物中1-萘磺酸含量由52.4%增加到72.9%。如果使用12%发烟硫酸，仍在129℃磺化8h后，则1-萘磺酸含量增加到62.1%，同时在反应物料中没有未反应的萘。如果降低硫酸浓度，使用90%硫酸，对1-萘磺酸和2-萘磺酸的含量比例实际上没有影响，但未反应的萘含量却由10%增加到32%。进行萘的单磺化时，磺化反应终点的废酸π值，在55～60℃为56%，在160℃为52%。

由上得出制造萘单磺酸的规律为：磺化温度越低，磺化时间越短，硫酸浓度越高时，则磺酸混合物中的1-萘磺酸含量越多。反之，随着磺化温度升高，磺化时间的延长以及硫酸浓度的下降，则磺酸混合物中的2-萘磺酸含量逐渐增加。但是降低硫酸浓度，导致未反应的萘残留量增加，而且随着磺化温度的升高及时间的延长，在反应产物中出现砜及萘二磺酸有害的杂质，因在下一步水解工序中它们不能水解，而1-萘磺酸则能水解为萘。故在不损害萘单磺酸的质量情况下，不可能制得100%的2-萘酸。

萘在高温磺化时，加入10%左右的硫酸钠或*S*-苄基硫脲[12]，可使2-萘磺酸的含量提高到95%以上。

### 2.1.1.　1-萘磺酸

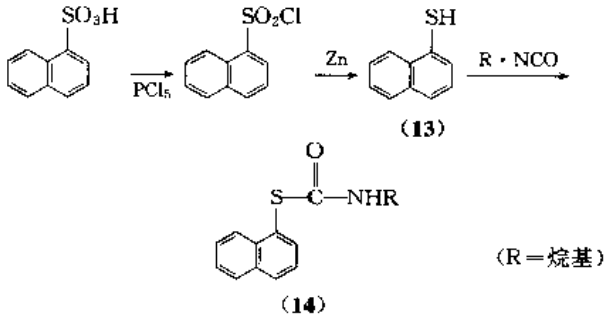
1-萘磺酸(1-naphthalene sulfonic acid)，又称α-萘磺酸，(**2**)，$C_{10}H_8O_3S$，分子量208，从盐酸水溶液析出的结晶为白色菱晶的二水合物($RSO_3H \cdot 2H_2O$)，熔点90℃，溶于水、乙醇，稍溶于乙醚，难溶于稀酸。无水物的熔点是139～140℃。用五氯化磷处理1-萘磺酸钠盐，制得1-萘磺酰氯，从乙醚中析出为叶片结晶，熔点68℃，其相应之酰胺，熔点150℃。

(1) 制法　旧法是用过量的96%硫酸在低于80℃时使萘进行磺化，制得含量大于85%的1-萘磺酸。

往2.7m³铸铁制的磺化锅中，注入98%硫酸2970kg，在2～2.5h加完粉碎的萘1300kg。加萘时使硫酸在强烈冷却下，于0.5h内先加900kg，余量加入时的冷却稍弱些。加完萘时维持物料温度47℃，并在50℃保温搅拌4h。然后加水6m³和$Na_2SO_4$ 750kg，搅拌到70℃以下时放料到中和槽。用电石废渣代替石灰加入，维持温度在90～95℃（物料总体积15.5m³）。在装有搅拌器的吸滤器上过滤，水洗。此时往滤液内加纯碱70kg，使萘磺酸钙转化为钠盐，加盐酸至物料为弱碱性。过滤，蒸发滤液喷雾烘干，制得粗1-萘磺酸钠[130-14-3] 2510kg，收率98%。产品组分含α-盐77.5%，β-盐10.2%，萘二磺酸钠盐5.7%，$Na_2SO_4$ 2.9%，水3.7%。在加石灰过滤后，由于α-酸钙盐易于溶解，而β-酸钙盐难于溶解，实际上滤液几乎是纯α-酸钙盐，用此法制得的1-萘磺酸，一般是不需精制的[7,13]。

由于旧法废水多，已被需要过量硫酸较少的磺化方法所代替。例如，用化学计量的三氧化硫在四氯乙烷溶剂内，可在不大于30℃使萘磺化，接着将沉淀的1-萘磺酸分离，回收滤液可用做下批溶剂[14]。1-萘磺酸的精制是用二异丁基甲酮提取或洗涤滤饼，也可用含$C_{1-4}$的醇代替。

(2) 用途　将1-萘磺酸与五氯化磷反应，生成1-萘磺酰氯，再用锌粉还原成1-萘硫酚(1-naphthalenethiol) [529-36-2]，(**13**)。将(**13**)与异氰酸烷基酯(R·NCO)反应而生成硫代氨烷基甲酸-1-萘酯(**14**)，它具有杀虫和除草作用[15]。此外，1-萘硫酚也用作染料中间体。




### 2.1.2.　2-萘磺酸[9]

2-萘磺酸(2-naphthalene sulfonic acid)又称β-萘磺酸，简称β-酸，(**3**)，$C_{10}H_8O_6S$，分子量208.2熔点91℃，为极易吸湿的结晶，放置空气中或从盐酸水溶液析出为三水合2-萘磺酸的光亮晶体，熔点83℃。β-酸的相应萘磺酰氯之熔点76℃。β-酸的碱金属盐及碱土金属盐在水中的溶解度，均小于α-酸的碱金属盐和碱土金属盐，见表3。置β-酸于稀无机酸中加热，极难水解掉其磺酸基。β-酸与硫酸和发烟硫酸在低温反应时，生成1,6-及1,7-萘二磺酸，而再高温时则生成2,6-及2,7-萘二磺酸。β-酸经碱熔而成2-萘酚，是重要的染料中间体。

β-酸的典型制法是用96%硫酸使萘约在160～163℃进行磺化反应2h的间歇式生产。产物中的副产品1-萘磺酸与β-酸含量比例约为15/85。用水稀释后，在150℃搅拌1h，1-萘磺酸发生水解，用蒸汽吹除新生的萘[16]。

另有改进方法是调节萘与92%硫酸的配合比例为1∶1.1（摩尔比），在160℃分批加入92%硫酸，进行磺化2.5h，可提高2-萘磺酸产率到93%[17]。有人用甲基异丁基酮($CH_3COC_4H_9$)从萘磺酸混合物中提出1-萘磺酸，以制得纯的β-酸[4]。

β-酸以其钠盐的形式大量用于制造2-萘酚。此外，β-酸的磺化混合物不经中间离析，就直接继续磺化而制成1,6-、2,6-、2,7-萘二磺酸及1,3,6-萘三磺酸；β-酸的磺化物可直接用于制造烷基萘磺酸及鞣革剂。β-酸经硝化制成5-硝基-2-萘酸 [89-69-1] 及8-硝基-2-萘磺酸 [117-41-9]，二者均用于生产克列氏酸(Cleve's acid)的中间体

(1-氨基萘-6-磺酸和1-氨基萘-7-磺酸)。

表3 萘磺酸盐的结晶状态及其在水中的溶解度[4]

(单磺酸盐：在10～11℃；双磺酸盐：在18℃)

| 萘磺酸盐 | 水合水 | 结晶态 | 溶解度 g/100ml水 |
|---|---|---|---|
| 1-萘磺酸盐 | | | |
| 钠 | $\frac{1}{2}H_2O$ | 薄板状 | 9.1 |
| 钾 | $\frac{1}{2}H_2O$ | 薄板状 | 7.7 |
| 钙 | $2H_2O$ | 薄片状 | 6.1 |
| 钡 | $1H_2O$ | 薄片状 | 1.2 |
| 2-萘磺酸盐 | | | |
| 钠 | | 薄片状 | 5.9(25℃) |
| 钾 | $\frac{1}{2}H_2O$ | 薄片状 | 6.7 |
| 钙 | $1H_2O$ | 薄片状 | 1.3 |
| 钡 | $1H_2O$ | 薄片状 | 0.35 |
| 1,5-萘二磺酸盐 | | | |
| 钠 | $2H_2O$ | 薄板状 | 11.1 |
| 钾 | $2H_2O$ | 薄板状 | 6.7 |
| 钙 | $2H_2O$ | 薄板状 | 2.5 |
| 钡 | $1H_2O$ | 斜方形板状 | 0.21 |
| 1,6-萘二磺酸盐 | | | |
| 钠 | $7H_2O$ | 棱柱体 | 33.3 |
| 钾 | | 棱柱体 | 20.0 |
| 钙 | $4H_2O$ | 双角锥体 | 10.0 |
| 钡 | $3\frac{1}{2}H_2O$ | 棱柱体 | 6.2(100℃) |
| 2,6-萘二磺酸盐 | | | |
| 钠 | $1H_2O$ | 乳头状 | 11.9 |
| 钾 | | 乳头状 | 5.2 |
| 钙 | | 乳头状 | 6.2 |
| 钡 | $1H_2O$ | 乳头状 | 难溶的 |
| 2,7-萘二磺酸盐 | | | |
| 钠 | $6H_2O$ | 针状 | 45 |
| 钾 | $2H_2O$ | 针状 | 71 |
| 钙 | $6H_2O$ | 针状 | 16 |
| 钡 | $2H_2O$ | 针状 | 1.2(19℃) |

### 2.1.3. 2-萘磺酸钠

2-萘磺酸钠，简称β-盐 (sodium naphthalene sulfonate 或 β-salt)，主要用于制造2-萘酚和2-萘硫酚。它是制造还原棕RRD[CI还原棕5(73410)]的中间体，也用作胶溶剂[16]。

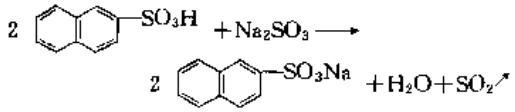
(1) 生产方法 其生产过程主要包括磺化、水解-吹萘及中和-盐析工序。

a. 磺化 在磺化锅中加入熔融的精萘，加热至140℃，滴加98%硫酸(摩尔比为1∶09)。因反应放热，温度自动上升至160～166℃，在160～162℃保温2h。取样分析，当磺化物料的总酸度为25～27%，2-萘磺酸含量为67.5～69.5%时为磺化终点。在保温过程，一部分未反应的萘随水蒸汽逸出，可用热水捕集回收。

b. 水解-吹萘 磺化完毕后，将磺化液送入水解锅，加少量水稀释，在140～150℃下通入水蒸汽进行水解，1-萘磺酸水解成萘，并随水蒸汽蒸出，经回收后循环使用。

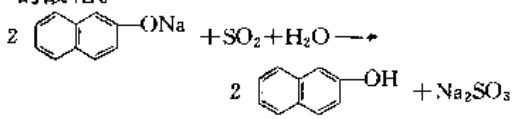
水解-吹萘时可加入少量液碱(或硫酸钠溶液)，使部分2-萘磺酸转变为钠盐作晶种用，可使下一步中和-盐析时生成粒度较大的β-盐结晶，以便于过滤并减少损失。

c. 中和-盐析 在120℃和负压下慢慢加入亚硫酸钠热溶液(β-盐碱熔时的副产物)，以中和2-萘磺酸及过量的硫酸。



$$H_2SO_4+Na_2SO_3 \longrightarrow Na_2SO_4+H_2O+SO_2\uparrow$$

中和过程产生的$SO_2$气体可直接用于2-萘酚钠(碱熔物)的酸化。



中和液慢慢冷却至32℃左右，使β-盐结晶析出，过滤后，滤饼用15%食盐水洗涤，甩干后直接供碱熔用。

关于β-盐的各种生产工艺改进可见参考文献[19]。

(2) 德国生产2-萘磺酸钠方法 第二次世界大战中德国制造2-萘磺酸钠的方法如下[13]。

将熔融萘(约120℃)2500kg注入用煤气加热的容积4.8m³铸铁制磺化锅中，然后在2h内注加96%硫酸2500kg，温度上升到163℃保温搅拌2h。保温毕，在约1h往磺化物料内注加水200L，继续搅拌1h以便1-萘磺酸进行水解。另外预先往容积15m³的衬铅蒸汽蒸馏锅内投入$Na_2SO_4$溶液1.8m³，然后将水解后的物料放入，用水蒸汽将萘蒸馏出来，直到排出的水蒸汽含萘量在0.1%以下为止。此时，由于回收的$Na_2SO_4$溶液内含有亚硫酸钠而有$SO_2$发生，必须一边搅拌含烧碱的碱性水，一边往水中吹入含萘蒸气。萘从水中冷凝结晶，经过滤后蒸馏分出水分，用作原料萘。

将两次水解吹萘后的溶液，收集于内衬橡胶的混凝土槽中，并在4h往该槽内注入食盐溶液6.6m³，再加入固体食盐450g，搅拌18h后，用离心机过滤，先用食盐水60L洗涤，再用水120L洗涤。滤饼的组分含水15～20%、食盐约2%、酸(以HCl计算)约0.5%，其余为2-萘磺酸钠。并静置回收母液中的β-盐。

(3) 前苏联生产2-萘磺酸钠的方法[11]

a. 萘原料的贮运 前苏联顿巴斯工厂用铁路保温槽车运输熔融萘，简便而经济。固体萘用铁路带盖封闭车厢运输。如图2所示，铁路保温槽车1装有蒸汽加热蛇

管，在萘贮槽 2 外部安装蒸汽加热保温蛇管。通蒸汽加热后，将萘从槽车 1 抽入萘贮槽 2 中。用液下泵 5 将熔融萘送往磺化工段的计量槽。逸出的萘蒸气经冷凝捕集器 3 被冷凝下来，气体经排气管 4 排入大气。

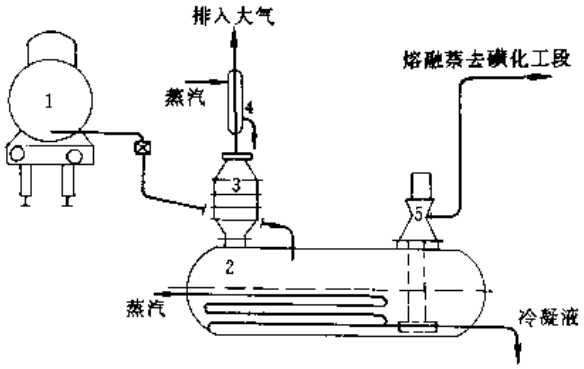



图 2　从槽车往萘贮槽卸出熔融萘
1—铁路保温槽车；2—萘贮槽；3—冷凝捕集器；
4—排气管；5—液下泵

图 3 示出固体萘从铁路密闭车厢卸到带式输送机 1 上，投入加热熔萘罐 2 内。2 同样也备有捕集器 3 及液下泵 4。

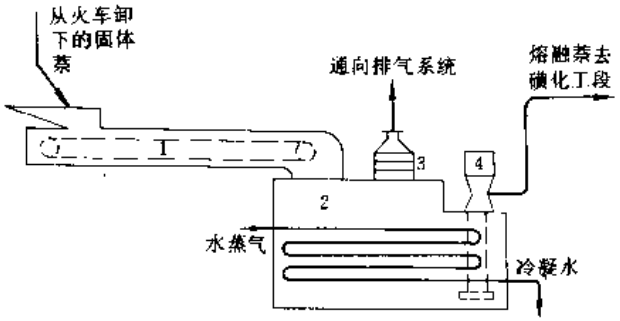



图 3　从铁路车厢卸下固体萘
1—带式运输机；2—熔萘罐；3—冷凝捕集器；4—液下泵

两种贮运方式相比较，用熔融萘保温贮运，可使萘的损失从 1.5～2.5%减到 0.5%。

b. 萘的磺化　2-萘酚生产用萘为 1 级品（ГОСТ 1703—51）。因为低级萘（如压榨萘、蒸馏萘），含有机杂质如噻吩等，在萘磺化时也被磺化，留在磺化产物中，影响萘磺酸析出，不利于下步加工操作。磺化剂所用 96% 硫酸是由 20%发烟硫酸与 93～95%硫酸配制，这样可保证磺化剂硫酸的浓度和纯度。生产实践证明用废酸浓缩回收的浓硫酸配制的 96%硫酸，由于废酸带来的有机杂质被氧化，导致磺化物料出现树脂物。

磺化时 1mol 萘约需 1.1mol 硫酸，约有 9%的萘未被磺化，剩余的硫酸约 20%。将 96%硫酸逐渐加入在 125～158℃的熔融萘内，在 160℃搅拌 3h。然后，将磺化物压送入水解锅中，磺化物料的成分为：

| | |
|---|---|
| 2-萘磺酸 | 68.5% |
| 1-萘磺酸 | 4.0% |
| 未反应的萘 | 5.5% |
| 游离硫酸 | 7.5% |
| 水分及其他杂质 | 14.5% |

萘磺化、水解工艺流程如图 4 所示。磺化锅为装有锚式搅拌器和 1013.25kPa 压力的蒸汽加热夹套的铸铁锅。为了安全，将钢制蛇管盘绕在锅体外部浸在铅溶夹套内。以防铸铁磺化锅有气孔缺陷而发生蒸汽冲入反应物料内。

水解锅也是铸铁制的，内衬双层耐酸砖，装有锚式搅拌器。往磺化物料内加入的水量，是按每 mol 萘需用 0.4 摩尔水。加水毕，在 140～150℃搅拌 1h，以进行 1-萘磺酸的水解。水解后的物料含有：

| | |
|---|---|
| 2-萘磺酸 | 65% |
| 1-萘磺酸 | 2% |
| 硫　酸 | 8.5% |

在吹萘装置内预先注入密度为 1.18～1.23g/cm³ 的硫酸钠溶液。吹萘装置是内衬耐酸砖的钢制设备，装有涂缠石棉酚醛塑料的桨叶式搅拌器以及铜制蒸汽鼓泡器。在 202.7～304kPa（2～3atm）压力下，经鼓泡器通入水蒸汽 1～2h，至冷凝液内无萘时即为吹萘终点，此时磺化物料含游离萘不超过 0.1～0.2%，密度约为 1.25g/cm³。

图 4 也包括用于捕集回收萘的装置。从水解锅和吹萘装置来的萘蒸气，进入石棉酚醛塑料制的冷凝塔 12，经低于 40℃的水喷淋，流入多曲折间隔的沉降槽 11。将分离出的萘经漏斗 13 送入熔化锅 14。熔化的液态萘在 14 内澄清后，送往回收萘的贮槽。为了使萘从水中顺利地分离出来，由计量槽 10 往 14 内加入硫酸钠溶液，使在 14 内的水层密度必须是 1.02～1.04g/cm³。从 11 和 14 放出的废水经过滤捕集器 15 后排入下水道。

c. 2-萘磺酸的中和-盐析　用 15%亚硫酸钠溶液中和磺化物料，使 2-萘磺酸变成 2-萘磺酸钠，如图 5 所示。中和槽是内衬双层耐酸辉绿岩板的钢制密闭槽，装有包缠绕石棉酚醛塑料的桨叶搅拌器，在中和磺化物料时，利用逸出的 $SO_2$ 气体去酸化萘酚钠盐。因此，中和工序和酸化工序需要进行同步操作。酸化锅维持为负压状态［40kPa（300mmHg）］，才能将已加热到 90℃的亚硫酸钠溶液从计量槽 2 慢慢地注入中和槽内的磺化物中，注入到理论量 80～85%时。取样测定中和槽物料的酸度和密度，如果物料密度小于 1.125g/cm³，必须往中和槽内添加食盐，但不宜加入太多，否则，将影响利用亚硫酸钠和硫酸钠的混合溶液制造硫化钠的质量。分析试样合格后就结束中和（亚硫酸氢钠的残余量约为 2%）。将中和后的悬浮液煮沸以除去 $SO_2$（溶液内的 $SO_2$ 含量不得超过 0.4%），还要加少许亚硫酸钠，使游离的 $SO_2$ 转变为亚

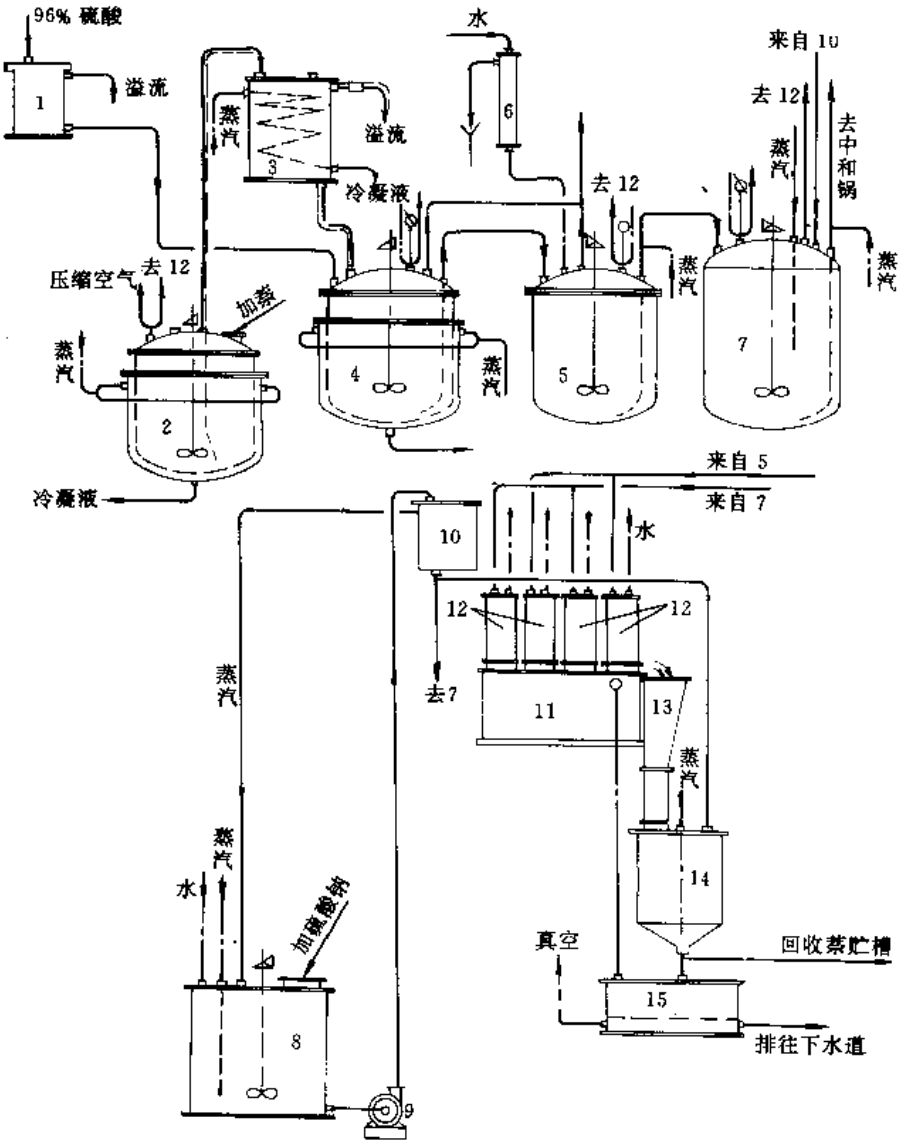



图 4 萘磺化工艺流程图

1，3，10—计量槽；2—萘熔化锅；4—磺化锅；5—水解锅；
6—加热器；7—吹萘装置；8—硫酸钠溶解槽；9—泵；
11—多曲折间隔式沉降槽；12—冷凝器；13—漏斗；
14—沉降熔化器；15—过滤捕集器

硫酸氢钠。然后，将物料送入结晶槽 6 内，使 2-萘磺酸钠盐在 30℃结晶析出。结晶槽 6 是磁砖衬里的钢制设备，装有搅拌器及水冷却铜蛇管。

d. β-盐的过滤　过滤 β-盐的设备有转鼓真空过滤机、真空吸滤器、离心机及以刮刀卸料的半自动化卧式离心机（见图 6）。

在工业生产中，用离心机过滤 β-盐时要注意其结晶粒穿过滤网而进入滤液的损失（约为 0.5～0.6%），为此增加捕集 β-盐损失晶粒的设备（见图 5）。由离心机 8 排出的滤液进入沉降槽 12，用泵 4 打送到安装在厂房外的大型卧式沉降槽 7 内。此时调配 7 内悬浮滤液的密度为 1.125～1.135g/cm³，视情况可补加食盐溶液。静置沉淀后，排出澄清液，搅混沉淀的 β-盐糊状物，过滤以回收 β-盐。β-盐在中和、析出及过滤工序的损失率从 4～5% 降低到 2～2.5%。按投萘量计算，2-萘磺酸钠的理论收率为 85～86%。

### 2.1.4. 萘磺化物分离法

萘磺化物分离法有稀释酸析法、直接盐析法、中和盐析法以及脱硫酸钙法。

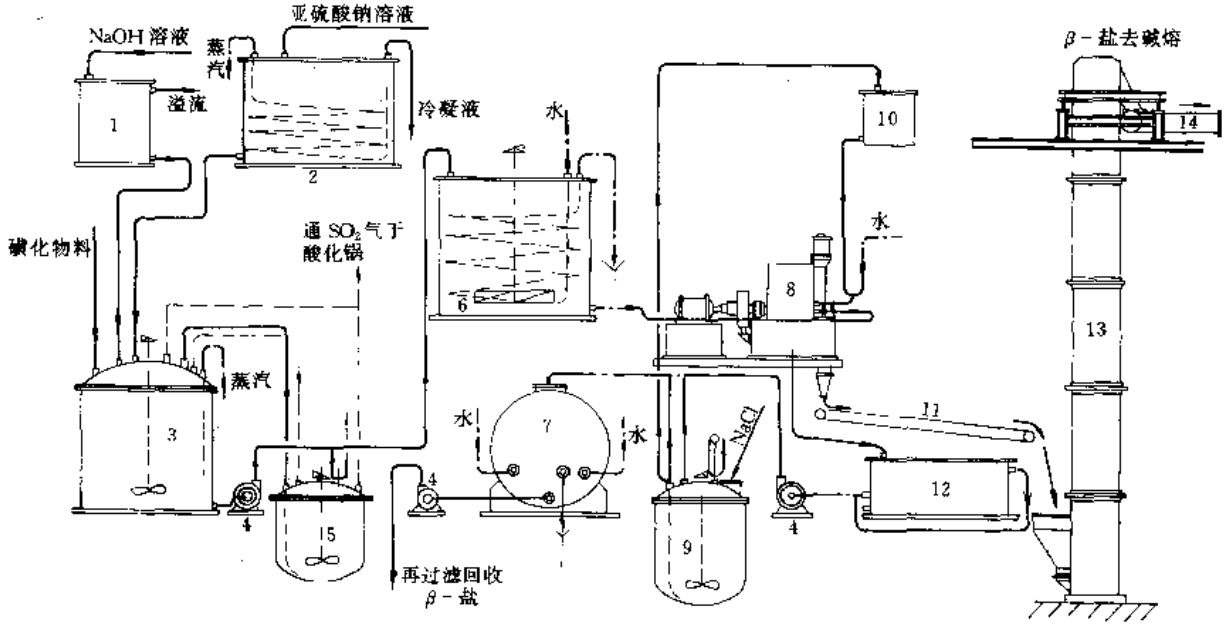



图 5　磺化物的中和及 β-盐的过滤

1，2，10—计量槽；3—中和锅；4—泵；5—泡沫捕集器；6—结晶器；7，12—沉降槽；8—卧式离心机；9—食盐溶解器；11，14—带式输送机；13—提升机

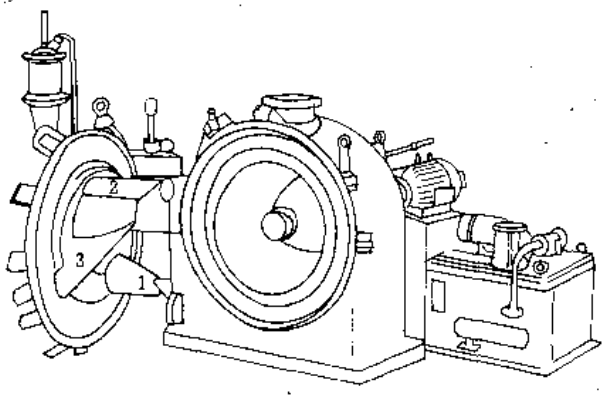



图 6　过滤 β-盐的卧式离心机

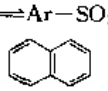
1—悬浮液入口；2—刮刀；3—卸滤饼出口

某些萘磺化物在 50～80%硫酸中的溶解度很低，当加水到适当稀释度时即可析出萘磺酸，此分离法称作稀释酸析。例如，1,5-萘二磺酸的制造。

向稀释后的萘磺化物中直接加入食盐、硫酸钠或氯化钾，可使某些萘磺化物成盐析出，其反应式如下：

$$Ar-SO_3H+NaCl \rightleftharpoons Ar-SO_3Na\downarrow+HCl\uparrow$$

Ar=



此外，利用磺酸盐溶解度的不同而被盐析出来，如表 4 介绍食盐和硫酸钠对 β-盐溶解度的影响。

(1) 中和盐析法　往稀释后的萘磺化物内，加入烧碱、纯碱、硫酸钠、$NH_4OH$ 或 MgO，利用中和时生成的硫酸钠、硫酸铵或硫酸镁，可使相应的萘磺酸盐从溶液中析出来。

(2) 脱硫酸钙法　某些萘磺酸，特别是含多磺酸基，不能用盐析法将它们很好分离，需采用脱硫酸钙法。即用石灰乳中和已稀释后的萘磺化物料，生成能溶于水的萘磺酸钙盐及不溶于水的硫酸钙，过滤后得到不含无机盐的萘磺酸钙盐溶液。经碳酸钠溶液处理后，萘磺酸钙变为钠盐，反应式为：

$$(ArSO_3)_2Ca+Na_2CO_3 \longrightarrow 2ArSO_3Na+CaCO_3\downarrow$$

Ar=



过滤，除去碳酸钙沉淀，得到不含无机盐的萘磺酸钠盐溶液，它可直接用于下一步反应，或者经蒸发浓缩成萘磺酸钠固体。

## 2.2.　萘多磺酸

萘多磺酸包括 1,5-萘二磺酸 1,6-萘二磺酸，2,6-萘二磺酸，2,7-萘二磺酸，1,3,5-萘三磺酸和 1,3,6-萘三磺酸等。

### 2.2.1.　1,5-和 1,6-萘二磺酸

1,5-和 1,6-萘二磺酸是以萘与过量的 20～30%发烟硫酸在40℃以下起磺化反应的联产品，其中，1,5-萘

表4 氯化钠和硫酸钠对2-萘磺酸钠盐溶解度的影响

β-盐和氯化钠，g钠盐/100g溶液

| 25℃ | | 30℃ | | 40℃ | | 50℃ | | 65℃ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| β-盐 | NaCl | β-盐 | NaCl | β-盐 | NaCl | β-盐 | NaCl | β-盐 | NaCl |
| 5.58 | 0 | 6.24 | 0 | 7.98 | 0 | 9.75 | 0 | 14.6 | 0 |
| 3.46 | 2.38 | 1.21 | 4.84 | 1.46 | 5.62 | 4.15 | 2.9 | 8.47 | 2.93 |
| 0.31 | 9.19 | 0.16 | 13.08 | 0.65 | 8.47 | 2.17 | 5.42 | 6.12 | 3.81 |
| 0.15 | 13.16 | 0 | 26.5 | 0 | 26.70 | 1.05 | 8.39 | 1.96 | 7.19 |
| 0 | 16.81 | | | | | 0 | 26.8 | 1.26 | 10.83 |
| 0 | 26.43 | | | | | | | 0 | 27.2 |

β-盐和硫酸钠，g钠盐/100g溶液

| 25℃ | | 30℃ | | 40℃ | | 50℃ | | 65℃ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| β-盐 | $Na_2SO_4$ | β-盐 | $Na_2SO_4$ | β-盐 | $Na_2SO_4$ | β-盐 | $Na_2SO_4$ | β-盐 | $Na_2SO_4$ |
| 3.42 | 1.97 | 1.97 | 4.81 | 4.3 | 2.85 | 5.72 | 2.87 | 11.75 | 1.68 |
| 2.41 | 3.06 | 0.26 | 13.23 | 2.18 | 5.83 | 3.49 | 5.35 | 7.37 | 5.28 |
| 1.78 | 4.34 | 0 | 29.1 | 1.2 | 8.48 | 1.93 | 8.24 | 6.7 | 5.45 |
| 0.93 | 7.4 | | | 0.77 | 10.92 | 1.42 | 10.01 | 1.90 | 12.0 |
| 0.62 | 9.25 | | | 0 | 32.5 | 0 | 31.9 | 3.14 | 10.86 |
| 0.52 | 10.52 | | | | | | | 0.25 | 26.96 |
| 0.10 | 13.15 | | | | | | | 0 | 31.0 |
| 0 | 21.9 | | | | | | | | |

二磺酸77%和1,6-萘二磺酸23%并有痕量的1,7-萘二磺酸杂质[7]。1,5-萘二磺酸是比较重要的，用它制造一系列衍生物(见图7)。

1,5-萘二磺酸不经离析而在90℃用30% $SO_3$ 继续磺化，可得高收率的1,3,5-萘三磺酸(见图1)。再者，1,5-萘二磺酸钠盐可用作重氮化合物的稳定剂[4]。

(1) 1,5-萘二磺酸 1,5-萘二磺酸(1,5-naphthalene disulfonic acid)，又称armstrong酸，(4)，$C_{10}H_8O_6S_2$，分子量288.32，极易溶于水，难溶于半浓硫酸[4]，从酸中析出为四水合物的薄板状结晶，$C_{10}H_8O_6S_2 \cdot 4H_2O$，加热到125℃脱水，其无水物之熔点为240～245℃，同时发生分解。

a. 德国的生产方法 在容积6m³铸铁制磺化锅内投入含20% $SO_3$ 的硫酸720L，在35℃以下加入萘200kg，再补加20% $SO_3$ 720L及萘200kg。随后，每次加入65% $SO_3$ 275kg，计9次，同时交互地添加萘9次，其中前7次是每次加萘200kg，后两次是每次100kg。最后，追加65% $SO_3$ 525kg（总计投料量：萘2t，20% $SO_3$ 2760kg，65% $SO_3$ 3t)。升温到55℃并保温6h，全部操作时间计40～42h。

将磺化物料排于水4.5m³内，物料温度变为110℃，容积为8.2m³。另外，溶解硫酸钠1.5t于前批操作的洗液内。将稀释的磺化物分为两半，一半加入此硫酸钠溶液内，混合均匀，然后，追加硫酸钠1.2t，再加入另一半磺化物。此时，磺化物料温度是100～105℃，容积是13.5m³。降温到70℃，用吸滤器过滤，保存滤液用于制1,6-萘二磺酸。用约60～70℃的饱和食盐水洗涤滤饼。最后，用含纯碱50kg的碱水（60～70℃）洗涤，抽干至残余水分为30%。烘干后，得到纯度88～90%的二水合1,5-萘二磺酸钠盐，[76758-30-0]，其中，含1,6-萘二磺钠盐约0.5%，收率为53～54%[13]。

b. 前苏联的制法[11] 用98%硫酸在40～50℃使萘磺化成单磺酸（主要是1-萘磺酸)。接着，加65%发烟硫酸，在35℃以下继续磺化为萘二磺酸，每1kg萘需加硫酸（折算成单水硫酸)2.3～2.4kg，65%发烟硫酸1.7kg。将磺化终止的物料注入水中，使硫酸浓度稀释到30～32%。然后在60～65℃加食盐，以析出沉淀。用卧式离心机在25～30℃时过滤，滤饼为1,5-萘二磺钠盐，系薄片状二水合物晶体，理论收率56～60%。

(2) 1,6-萘二磺酸 1,6-萘二磺酸(1,6-naphthalene disulfonic acid)，(5)，$C_{10}H_8O_6S_2$，分子量288.28，从水溶液中析出为四水合物的棱柱晶体，熔点125℃(发生分解)。(5)比较(4)易溶于水及半硫酸溶液。从表3查知(5)的碱金属盐及碱土金属盐在18℃水中的溶解度。(5)被发烟硫酸磺化时产生1,3,6-萘三磺酸。(5)在浓硫酸介质中，经硝化而生成1-硝基萘-3,8-二磺酸。(5)经碱熔时变为1,6-萘二酚[4]。

a. 制法[13] 先将硫酸钠500kg及活性炭50kg加在石灰乳液4～4.5m³中，混合后将上述(4)德国制法的滤液5m³加入，搅拌析出硫酸钙沉淀。过滤，用水1.5m³

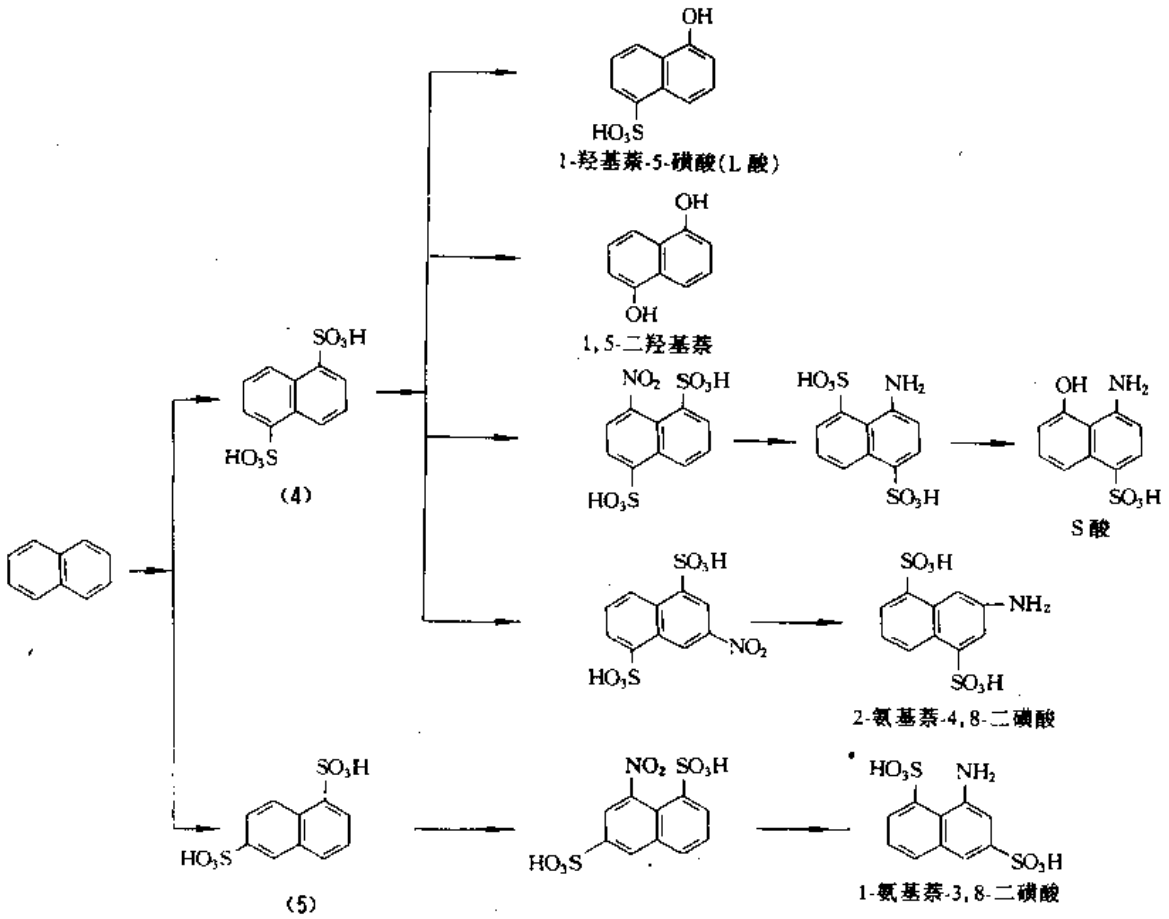



图 7　1,5-和 1,6-萘二磺酸的衍生物

洗涤，将滤液蒸浓到 20°Bé❶ 为止。于是，添加 NaClO 液 50kg，分两批加入。在 50℃时，加入纯碱 200～250kg，析出碳酸钙沉淀。过滤，水洗，滤液就是 1,6-萘二磺酸钠[1655-43-2]。往滤液 8m³ 内加入 60%硫酸 8～10L，调节 pH 值为 5～6 后，蒸浓到 6m³。用转鼓式干燥器将此浓缩物干燥到水分为 4%，取出，移置在炉内烘干到水分在 2%以下。以萘计算制得 1,6-萘二磺酸的收率为 44.8～45.8%[13]。

b. 用途　1,6-萘二磺酸一钠，用于制造染料中间体如：1,6-萘二酚和 1-羟基萘-3,8-二磺酸，1-氨基萘-3-磺酸和 1-氨基萘-3,8-二磺酸[4]。

### 2.2.2.　2,6-萘二磺酸

2,6-萘二磺酸(2,6-naphthalene disulfonic acid)(**6**)，$C_{10}H_8O_6S_2$，分子量 288.28，叶状晶体的二水合物，熔点 129℃，在空气中有极慢的潮解性。其碱金属盐在水中的溶解度小于 2,7-萘二磺酸的溶解度。(**6**)在 100℃被 10%发烟硫酸磺化而生成 1,3,7-萘三磺酸，收率约 100%；(**6**)在 260℃经 70%发烟硫酸磺化而制得 1,3,5,7-萘四磺酸，收率约 90%(见图 1)。在碱熔时(**6**)首先变成 2-羟基萘-6-磺酸，又称席夫酸；而在高温碱熔时，则生成 2,6-萘二酚。

a. 制法[1]　在铸铁制磺化锅中投入一水含硫酸，在 135℃时加萘，升温到 175℃，并在 170～175℃搅拌 5h，生成 2,6-和 2,7-萘二磺酸的混合物，二者比例为 1∶2。加水稀释后，在 90℃加入食盐溶液和硫酸钠，几乎是按定量盐析出 2,6-萘二磺酸钠盐[1655-45-4]，过滤，收率约 25%。再往滤液内加入食盐，冷却、析出 2,7-萘二磺酸钠[1655-35-2]，收率约 50%。

也可以使萘与过量硫酸在 125℃起磺化反应后，在 245℃及 400Pa 压力条件下，将磺化液通入连续膜式蒸发器，除继续磺化外，同时还排除水分及残余硫酸，反应生成物为 2,6-萘二磺酸并含少量硫酸[20]。以 2,6-萘二磺酸的苯胺硫酸盐形式提取分离[21]。部分 2,7-萘二磺酸在膜式蒸发器内转变成 2,6-萘二磺酸，可得到 99%纯产品，收率较好。

---

❶ 波美度与密度的关系为：

$$d=\frac{144.3}{144.3-°Bé}\ g/cm^3\ (重表)$$

$$d=\frac{144.3}{144.3+°Bé}\ g/cm^3\ (轻表)$$

b. 用途 利用2,6-萘二磺酸的双钠盐制造2-羟基萘-6-磺酸及2,6-萘二酚。也可直接进行硝化和还原制成1-氨基萘-3,6-和-2,7-二磺酸。

### 2.2.3. 2,7-萘二磺酸

2,7-萘二磺酸(2,7-naphthalene disulfonic acid)(**7**),$C_{10}H_8O_6S_2$,分子量288.28,由(**7**)生成的盐比较(**6**)易溶于水。其碱金属盐和碱土金属盐在18℃水中的溶解度见表3。

2,7-萘二磺酸在160℃的热硫酸中约有30%转位为2,6-萘二磺酸。用30%发烟硫酸在150℃使(**7**)磺化成1,3,6-萘三磺酸,收率约100%。(**7**)经硝化而成1-硝基萘-3,6-二磺酸;经碱熔产生2-羟基萘-7-磺酸及2,7-萘二酚。

(1) 制法 见2.1.2.。用$SO_3$使萘连续气相磺化,主要制得高收率的2,7-萘二磺酸。

(2) 用途 利用(**7**)的二钠盐制备2-羟基萘-7-磺酸及2,7-萘二酚。此外,以(**7**)为原料可制备1-氨基萘-3,6-二磺酸,2-氨基萘-7-磺酸,及2,7-二氨基萘酚。

### 2.2.4. 1,3,5-萘三磺酸[4]

1,3,5-萘三磺酸(1,3,5-naphthalene trisulfonic acid)[6654-64-4](**9**),$C_{10}H_8O_9S_3$,分子量368.3,极易溶于水,难溶于浓硫酸。其为油状液体,吸水性强,能使纤维碳化及食盐分解。(**9**)的三钠盐为四水合物结晶。在高温下于浓硫酸中,可使(**9**)重排成1,3,6-及1,3,7-萘三磺酸。若用发烟硫酸使(**9**)继续磺化,最终磺化物为1,3,5,7-萘四磺酸(**12**)。(**9**)经硝化而制得1-硝基萘-4,6,8-三磺酸。(**9**)经碱熔产生1-羟基萘-3,5-二磺酸及1,5-二羟基萘-3-磺酸。

(1) 制法[22] 将一水合硫酸投入铸铁制磺化锅中,在30～35℃时加入固体萘并分批加入65%发烟硫酸,约需32h加完,升温到50℃,并分别在50℃搅拌1h,在70℃搅拌1h,并在90℃搅拌7h直至完全溶解,生成物为1,3,5-及1,3,6-萘三磺酸混合物,二者比率为2.5∶1。此混合液无需分离就可制造K酸。

也可用1,5-萘二磺酸以30%发烟硫酸在30℃磺化而生成1,3,5-萘三磺酸,收率较高。

(2) 用途 1,3,5-萘三磺酸与1,3,6-萘三磺酸的混合液,不经分离进行硝化、碳酸钙处理及还原,就制成1-氨基萘-4,6-8-二磺酸(又称萘胺二磺酸K,或衣康酸,meconic acid)及1-氨基萘-3,6,8-三磺酸(又称T酸)。分离后前者用于生产K酸。

### 2.2.5. 1,3,6-萘三磺酸

1,3,6-萘三磺酸(1,3,6-naphthalene trisulfonic acid)(**10**),$C_{10}H_8O_9S_3$,分子量368.34。从硫酸中析出为六水合物结晶,熔点170℃,易溶于水,难溶于浓硫酸,其碱金属盐及碱土金属盐为中性盐,均易溶于水。其铅盐也极易溶于水。(**10**)于高温时在浓硫酸中,部分地重排成为1,3,7-及1,3,5-萘三磺酸。(**10**)经硝化而成1-硝基萘-3,6,8-三磺酸。(**10**)经碱熔而成1-羟基萘-3,6-二磺酸(又叫新盐,neusalg),而在高温碱熔时则生成1,6-二羟基萘-3-磺酸。

(1) 制法[24] 工业生产上,使用100%硫酸及65%发烟硫酸分步进行萘的磺化时,反应过程(10～15h)中必须遵守复杂的和补加发烟硫酸操作程序,萘先生成2-萘磺酸,再生成1,6-和2,7-萘二磺酸的重要中间步骤,最后制得1,3,6-萘三磺酸。由于副产物有1,3,5-,1,3,7-及1,3,5,7-萘磺酸以及萘二磺酸的缘故,(**10**)的收率只有72～75%(见图8)。但是德国拜耳公司提出改进上述方法的专利[23],可减少萘磺化过程中副产物,以提高产品的收率。该公司同时又提出专利,先将硫酸或低浓度发烟硫酸放入磺化锅中,再将萘和主量发烟硫酸同时按规定计量加入,暂停加料维持搅拌后,再将剩余量的发烟硫酸加入[24]。

在将1,3,6-萘三磺酸加工成T酸之前,通过添加晶种使其从80～98%硫酸中结晶析出,可避免用$CaCO_3$粉中和处理而带来的大量石膏渣[25]。后来又提出一个相似的工艺,通过加入硫酸钠使(**10**)变成1,3,6-萘三磺酸钠盐,可从75%硫酸中结晶析出[26]。

用纯1,6-或2,7-萘二磺酸做原料,经30%发烟硫酸磺化而制得纯1,3,6-萘三磺酸的收率虽可达100%,但未应用于工业生产。

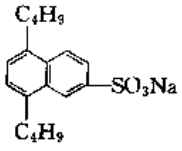
(2) 用途 在一般情况下,1,3,6-萘三磺酸液不经过中间离析工序,就进行硝化、$CaCO_3$中和及还原而制成重要的中间体1-萘胺-3,6,8-三磺酸。此外,用(**10**)做原料可制成1-羟基-3,6-萘二磺酸、1-羟基-3,6,8-萘三磺酸以及1,3-二羟基萘。(**10**)也用做重氮化合物的稳定剂。

## 2.3. 其 他

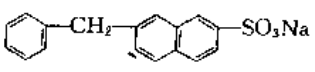
### 2.3.1. 烷基萘磺酸及萘磺酸-甲醛缩合物

烷基萘磺酸(alkylnaphthalene sulfonic acids)。烷基萘在160℃用硫酸磺化,生成烷基萘磺酸;或者用醇或链烯烃使萘磺酸发生烷基取代反应,生成烷基萘磺酸。其磺酸或钠盐型可用于纺织助剂、表面活性剂、湿润剂、分散剂及乳化剂制造,同时广泛用于染料、杀虫剂、陶土、焦油制品等方面。

中国生产的有:渗透剂BX (Nekal BX) (**15**) 及匀染剂S (Leonil S) (**16**)。




(**15**)




(**16**)

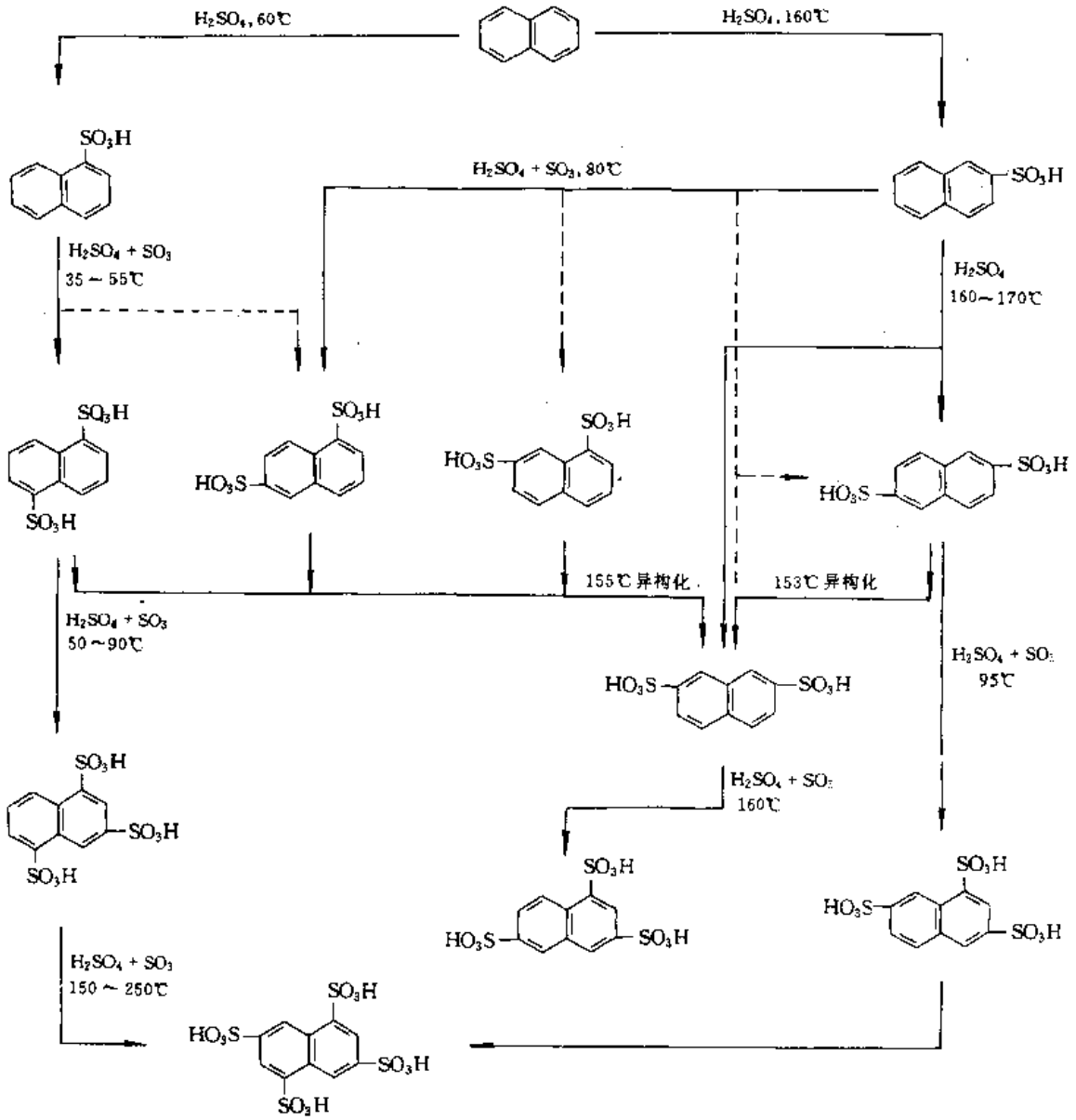
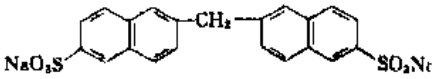
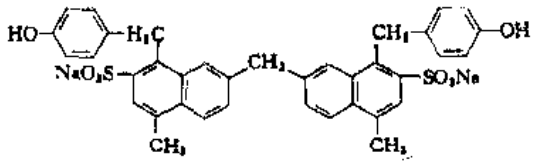



图 8　萘在不同条件下磺化时的主要产物[9]
（虚线表示副反应）

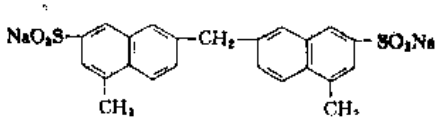
用萘磺酸与甲醛缩合可制成重要的分散剂 NNO（亚甲基双萘磺酸钠），(17)，用于制革工业的鞣剂，可溶解烤胶、调节鞣液 pH 值、重革漂洗和加脂等。此外，在染料加工及印染中作分散剂。近十年来，中国建筑工程应用与亚甲基双萘磺酸钠盐和钙盐作混凝土减水剂（又称水泥分散剂），能改善混凝土的加工性并提高强度和耐候性等[18]。此外，尚有分散剂 MF（亚甲基双甲基萘磺酸钠），(18)，分散剂 $C_1$，(19)，及分散剂 CNF，(20)，均用于



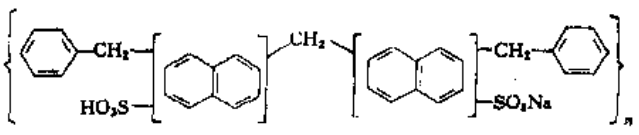

(17)




(18)




(19)

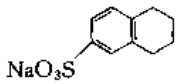



(20)

染料加工及染料应用上[18]。

### 2.3.2. 氢化萘磺酸

美国杜邦公司出售1,2,3,4-四氢化萘磺酸钠盐(sodium tetralinsulfonate)[37837-69-7](21),兼其分散剂和加溶剂的性能,商品名称Alkanol。聚二氢化萘磺酸钠盐可用作离子交换树脂及热塑性塑料的抗静电剂[27]。



(21)

## 3. 硝基萘和硝基萘磺酸[1]

萘在硝化过程中,萘环上一般不发生硝基迁移现象。萘较苯易于反应,萘硝化反应猛烈,必须在萘的熔点80.4℃(工业品为78℃)下进行硝化。为了防止大颗粒固体未能浸透硝化剂,需将块状萘粉碎到通过400网目/cm²;可是,鳞片状的固萘极难粉碎,须先熔融,使凝固成结实块状后再粉碎[31]。萘硝化一般得到1,8-和1,5-二硝基萘,二者比例为60∶40。

在表5列出的硝基萘中,有些不能用直接硝化法制取,而须用间接法制得:包括在铜催化剂存在下用亚硝基置换卤化重氮基团,以及硝基萘羧酸的脱羧作用或硝基萘胺的脱氨基作用。

### 3.1. 1-硝基萘

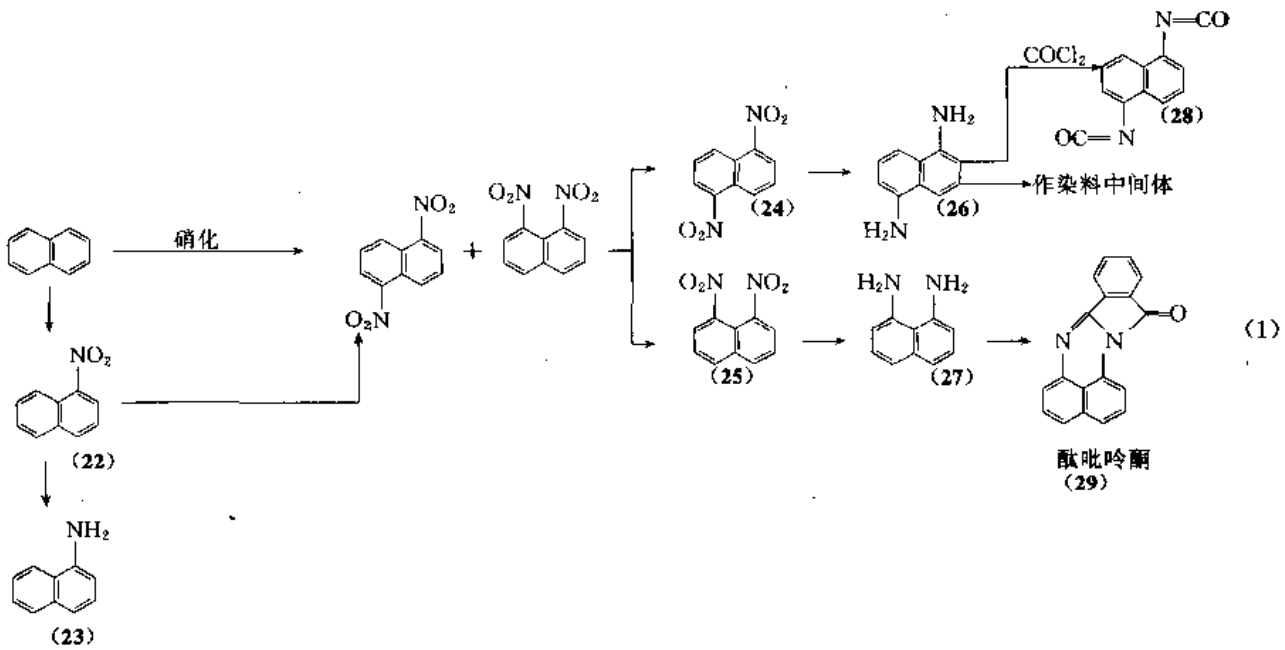
1-硝基萘又名α-硝基萘(1-或α-nitronaphthalene)(22)从乙醇中析出为黄色针状结晶,分子量173.熔点59～61.5℃,沸点304℃,密度1.331g/cm³。不溶于水,能溶于醇、醚、氯仿、$CS_2$。遇浓硫酸呈暗红色溶液。主要用做制萘胺等中间体的原料,并用于除去石油中的荧光物质。

(1) 制法[13] 往容积7m³铸铁制硝化锅内,投入63%$H_2SO_4$2.5m³,在50～55℃于15min加完萘粉1100kg,液温下降到40～43℃。然后,注入混酸($HNO_3$33%,$H_2SO_4$47.5%,密度1.63g/cm³)800L,于3h内加完时液温上升到45℃。接着分5批加入萘粉1100kg,同时分六批交互地注入混酸1250L,需8h加完,并在55℃搅拌0.5h(检测粗1-硝基的熔点高于51℃,没有萘的臭味)。将物料压入静置槽中,静置3h后分离出废酸,留做下批使用。另往造粒槽内放入6t水,一边吹入空气一边压进物料进行造粒,用水洗净到物料呈中性。随后,移到洗净机内洗涤,第一次用纯碱100kg和水2～3t的溶液,加热到85～95℃后分离出洗液;第二用纯碱50kg,其余同前。注意分离出的洗液经过长时间静置后析出油分,捕集回收。最后用水3t洗涤,加热到85～95℃。将油状物料放入干燥机内,在95～105℃烘干4h,制得粗1-硝基萘2920kg(其熔点52～52.5℃,二硝基萘

表5 硝基萘的熔点

| 中文名称 | 英文名称 | CAS登录号 | 熔点,℃ |
|---|---|---|---|
| 1-硝基萘 | 1-nitronaphthalene | [86-57-7] | 52①;57.8② |
| 2-硝基萘③ | 2-nitronaphthalene | [581-89-5] | 78.7④ |
| 1,2-二硝基萘③ | 1,2-dinitronaphthalene | [24934-47-2] | 161～162 |
| 1,3-二硝基萘③ | 1,3-dinitronaphthalene | [606-37-1] | 148 |
| 1,4-二硝基萘③ | 1,4-dinitronaphthalene | [6921-26-2] | 134 |
| 1,5-二硝基萘 | 1,5-dinitronaphthalene | [605-71-0] | 219 |
| 1,6-二硝基萘③ | 1,6-dinitronaphthalene | [607-46-5] | 166.5⑤ |
| 1,7-二硝基萘③ | 1,7-dinitronaphthalene | [24824-25-2] | 156 |
| 1,8-二硝基萘 | 1,8-dinitronaphthalene | [602-38-0] | 172 |
| 2,3-二硝基萘③ | 2,3-dinitronaphthalene | [1875-63-4] | 174.5～175 |
| 2,6-二硝基萘③ | 2,6-dinitronaphthalene | [24824-26-8] | 279 |
| 2,7-二硝基萘③ | 2,7-dinitronaphthalene | [24824-27-9] | 234 |
| 1,2,3-三硝基萘③ | 1,2,3-trinitronaphthalene | [76530-13-7] | 190 |
| 1,2,4-三硝基萘③ | 1,2,4-trinitronaphthalene | [76530-14-8] | 258 |
| 1,3,5-三硝基萘 | 1,3,5-trinitronaphthalene | [2243-94-9] | 122 |
| 1,3,6-三硝基萘③ | 1,3,6-trinitronaphthalene | [59054-75-0] | 186 |
| 1,3,8-三硝基萘 | 1,3,8-trinitronaphthalene | [2364-46-7] | 218 |
| 1,4,5-三硝基萘 | 1,4,5-trinitronaphthalene | [2243-95-0] | 149 |
| 1,3,5,7-四硝基萘⑤ | 1,3,5,7-tetranitronaphthalene | [60619-96-7] | 260 |
| 1,3,5,8-四硝基萘 | 1,3,5,8-tetranitronaphthalene | [2217-58-5] | 194～195 |
| 1,3,6,8-四硝基萘 | 1,3,6,8-tetranitronaphthalene | [28995-89-3] | 203 |
| 1,4,5,8-四硝基萘 | 1,4,5,8-tetranitronaphthalene | [4793-98-0] | 340～345(分解) |

① 亚稳态形;② 沸点304℃(在1.6kPa时为169℃);③ 为间接硝化法制得;④ 沸点312.5℃(97.8kPa);⑤ 沸点370℃(在1.3kPa)。




杂质含量低于0.3%）收率为98%。

（2）精制　将熔点52～52.5℃的粗1-硝基萘，用相当于其重量10%的石油醚溶解（或用工业二甲苯或异丙苯）。在吸滤器热过滤，静置少许即形成结晶饼块，用棉布包扎强挤压之。重复操作数次，直至其熔点到61℃为止，呈黄色光泽晶形[28]。

硝化物内含有异构体2-硝基萘3～10%及微量二硝基萘。2-硝基萘在人体内新陈代谢而变成2-萘胺为致癌物质，因此，回收2-硝基萘时，应对有关操作人员配备有滤毒呼吸器、防护衣并适当控制工作时间及医护检测。

### 3.2.　1,5-和1,8-二硝基萘

用混酸使1-硝基萘再硝化成1,5-和1,8-二硝基萘，二者比例为40∶60。也可在40～80℃用混酸使萘直接进行二硝化，制得相似比例的产物。用二氯乙烯做溶剂分级结晶法，分离出1，5-和1，8-二硝基萘[16]。二硝基萘的制法如下[13]。

将由98%硫酸1840kg及98%硝酸730kg组成的混酸置于硝化锅中，温度为44℃时开始加萘588kg。加热到80℃以完成二硝化反应，排入水中，过滤，在70～80℃干燥。制得粗二硝基萘混合物1t，收率为99.9%。将粗二硝基萘1t加入丙酮中，启开回流冷凝器后加热到56℃以排除空气。然后，关闭回流冷凝器，在60℃加热8h，使1,8-二硝基萘完全溶解，而1,5-二硝基萘变成易于过滤的结晶。降温至43℃时压滤，用丙酮分4次洗涤滤饼4次。最后制得1,5-二硝基萘230～240kg（熔点211～213℃），1,8-二硝基萘500kg（熔点147～158℃），丙酮经蒸馏回收。也可用溶剂抽提法分离1,5-和1,8-二硝基萘[29]。

1,5-二硝基萘用作制造1,5-萘二异氰酸酯（1,5-naphthalene diisocyanate）[3173-72-6]（**28**）。用铁粉还原1,8-二硝基萘成为1,8-二氨基萘，用做制造酞吡呤酮（phthaloperinone）[6925-69-5]（**29**）原料，它是塑料的桔色颜料。其反应见式（1）。

### 3.3.　硝基萘磺酸

在约25℃用发烟硫酸使1-硝基萘磺化，主要生成5-硝基萘磺酸[17521-00-5]。或将1-或2-萘磺酸进行单硝化，使1-萘磺酸单硝化主要产物是5-和8-硝基萘磺酸[117-41-9]，而使2-萘磺酸单硝化为主要产物是5-硝基萘-2-磺酸[86-69-1]和8-硝基萘-2-磺酸[18425-74-6]。通常这些硝基萘磺酸很少经过分离处理，而是直接用于还原其硝基而制得相应的萘胺磺酸，用作染料中间体。

## 4.　萘胺和萘二胺

萘胺和萘二胺物现性质见表6。在萘胺系列中α-萘胺具有重要的工业价值，用它制造许多不同的中间体，例如，萘胺磺酸、1-萘酚、苯基-1-萘胺；进一步深加工时，可制成偶氮染料、橡胶助剂及植物保护剂。

萘胺的制法是将相应的硝基化合物，用伯钱（Bechamp）铁粉还原法，催化氢还原法或布赫尔反应（Bucherer Reaction）制得。

### 4.1.　1-萘胺

1-萘胺（1-naphthylamine）（**23**），$C_{10}H_9N$，分子量143.18，又名α-萘胺，系无色斜方形结晶，在空气中变为暗红色。易溶于乙醇、乙醚。在固定容积内的燃烧热37.0kJ/g。在50℃的粘度为0.112mPa·s，在130℃为0.0144。其他物理性质见表6。

1-萘胺具有伯芳胺弱碱性的特殊反应[4]，例如，与

表6 萘胺和萘二胺的物理性质

| 化合物 | 英文名 | CAS登录号 | 熔点℃ | 密度g/cm³ | 其他 |
|---|---|---|---|---|---|
| 1-萘胺 | 1-naphthylamine | [134-32-7] | 50 | 1.13 | 闪点157℃；溶于水(0.496g/L)；同蒸汽挥发；沸点301℃(在1.6kPa为160℃) |
| 2-萘胺 | 2-naphthylamine | [91-59-8] | 111～113 | 1.061 | 溶于热水；同蒸汽挥发；沸点306℃(在2.7kPa为175.8℃) |
| 1,2-萘二胺 | 1,2-naphthalenediamine | [938-25-0] | 96～98 | | 溶于热水、乙醇、乙醚；在0.01kPa时，沸点150～151℃ |
| 1,4-萘二胺 | 1,4-naphthalenediamine | [2243-61-0] | 120 | | 略溶于热水 |
| 1,5-萘二胺 | 1,5-naphthalenediamine | [2243-62-1] | 189.5 | | 溶于热水，乙醇 |
| 1,6-萘二胺 | 1,6-naphthalenediamine | [2243-63-2] | 78 | 1.147 | 溶于热水，乙醇 |
| 1,7-萘二胺 | 1,7-naphthalenediamine | [2243-64-3] | 117.5 | | 溶于乙醇 |
| 1,8-萘二胺 | 1,8-naphthalenediamine | [479-27-6] | 66.5 | 1.127 | 溶于乙醇、乙醚；在1.6kPa时，沸点205℃ |
| 2,3-萘二胺 | 2,3-naphthalenediamine | [771-97-1] | 191 | | 溶于乙醇、乙醚 |
| 2,6-萘二胺 | 2,6-naphthalenediamine | [2243-67-6] | 216～218 | | 微溶于乙醇、乙醚 |
| 2,7-萘二胺 | 2,7-naphthalenediamine | [613-76-3] | 159 | | |

甲酸煮沸时生成*N*-甲酰萘胺(熔点138℃)；与乙酸生成*N*-乙酰萘胺(熔点160℃)；与乙酸酐生成*N*-二甲酰萘胺(熔点129℃)。1-萘胺与水蒸汽混合后，在460℃和氧化铝存在下水解产生1-萘酚[30]；在180℃时1-萘胺与硫酸和水水解，也生成1-萘酚[31]。1-萘胺与重氮化合物偶合时，主要发生在对位上，而邻位上约占5～10%。1-萘胺磺化时，生成四种萘胺单磺酸、四种萘胺二磺酸及两种萘胺三磺酸[4]。1-萘胺的分析方法见文献[32，33]。

(1) 制法[13] 在容积12.5m³还原锅内放入水1.8t，二氯亚铁溶液500L(相当于盐酸100kg)及回收铁粉800kg，通入直接蒸汽煮沸后，再将已熔融(60～70℃)的1-硝基萘3100kg，在18h内慢慢加入。利用释放的反应热几乎可保持煮沸状态。待物料停止煮沸时吹入水蒸汽，以保持100℃，加完1-硝基萘后，继续搅拌4～6h(检查还原终点：取样，过滤，减压蒸馏出来的油状物变为白色结晶)。

a. 溶剂抽提 将还原物料15m³送往抽提器内，每次用苯6m³抽提5～8次。在50～60℃搅拌1h。静置1h后，用氮气将苯压送到溶剂贮罐内，待苯的密度降到0.9g/cm³以下时抽出应用。用自来水由下往上冲洗铁泥渣，压送到分离器内，按密度的差异可使未反应的铁粉与氧化铁分离，回收铁粉。

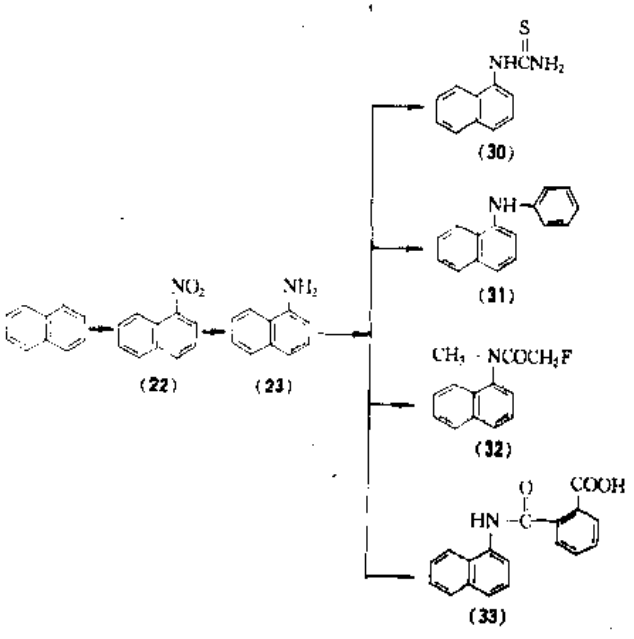
b. 蒸馏 将密度为0.92～0.93g/cm³的苯溶液18m³蒸馏，回收苯14.4m³(回收率95.2%)，残留的粗萘胺为3～3.5t。将这15m³物料放入分馏系统后进行减压蒸馏(系统内的真空度：接受器1.3～2.0kPa(10～15mmHg)塔上部3.3kPa(25mmHg)，蒸馏釜上部8.0kPa(60mmHg)，蒸馏速度800～1000L/h)。接受凝固点44.5～46℃的馏出液部分作为产品，加工成薄片状。回收每批操作的蒸馏残渣，在真空2.9kPa(22mmHg)温度190～230℃时蒸出约60%。收率88%。

1-萘胺产品规格为：

| | |
|---|---|
| 外观 | 微红色薄片状 |
| 萘胺总含量(重氮化法) | ≥99.5% |
| 2-萘胺 | ≤3% |
| 硫酸溶液 | 微紫色 |

由于物料内含杂质2-萘胺有致癌性毒害，蒸馏系统的厂房应为敞篷式。

(2) 用途[1] 1-萘胺是制造偶氮染料的重要中间体。此外，大量用于制造萘胺磺酸、1-萘酚、杀鼠剂的安妥(Antu，学名1-萘硫脲)[86-88-4](**30**)，橡胶防老剂甲，(苯基-1-萘基胺)[90-30-2]，(**31**)；杀虫剂和杀螨剂，氟蚜螨[5903-13-9](**32**)；以及除草剂：西力特(naptalam)(**33**)，Alanap(抑草生)，Dyanap(抑草酚混合剂)。

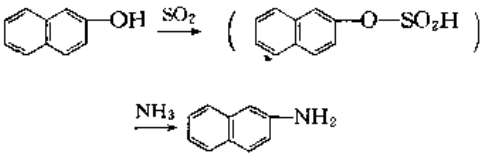


(3) 毒性　1-萘胺有毒性，对狗 $LD_{50}=400mg/kg$。对人有可疑的致癌性，在生产和应用上均需配置适当的安全措施。

## 4.2. 2-萘胺

2-萘胺 (2-naphthylamine) 又名 β-萘胺 (β-naphthylamine) (**34**)，$C_{10}H_7NH_2$，分子量 143.18，从水中析出白到淡红色小叶结晶，密度 1.0614g/cm³，熔点 113℃。沸点 294～306℃，不溶于冷水，但溶于热水、乙醇、乙醚和苯。在蒸汽中挥发。是一种重要的染料中间体，也用作大红色基 B (属冰染染料的色基组分)。

(1) 制法[13]



(34)

在 5～6MPa (50～60atm) 压力下用氨使 2-萘酚氨化而成 2-萘胺时，收率不超过 70%。但按照布赫尔合成法 (Bucherersynthesis) 添加亚硫酸后，不仅可在较低压力下转化成 2-萘胺且能提高收率。

a. 布赫尔合成法　转化器是容积 6m³ 的带夹套加热高压釜，加入 2-萘酚 2.8t 和水 50L，在 120～150℃熔化。另外往混合器内加入 28%氨水 2750kg，压入 $SO_2$ 200kg (液状 140L)，混合均匀后注入高压釜中。然后加热到 180℃，并在 180℃及 15MPa (15atm) 下维持加热 18～20h。

预先往容积 10m³ 的分离器内注入 50%烧碱液 400L 及热水 2m³。将转化物料从高压釜排放于此分离器中，加热以驱除氨气。将来反应的 2-萘酚溶于碱中，抽出碱液层后，再注入热水 1.5m³ 和 50%烧碱液 100L，洗涤物料。将物料移置于脱水器内，加热到 130℃以脱除水分。在真空 1.07～1.33kPa (8～10mmHg) 及 180℃蒸馏出 2-萘胺，用转鼓式冷凝器冷却，制成片状，2-萘胺的收率 95～96%。用硫酸从抽出的碱液层酸析出 2-萘酚，回收供下批加料用，洗涤液也留作下批洗涤用。

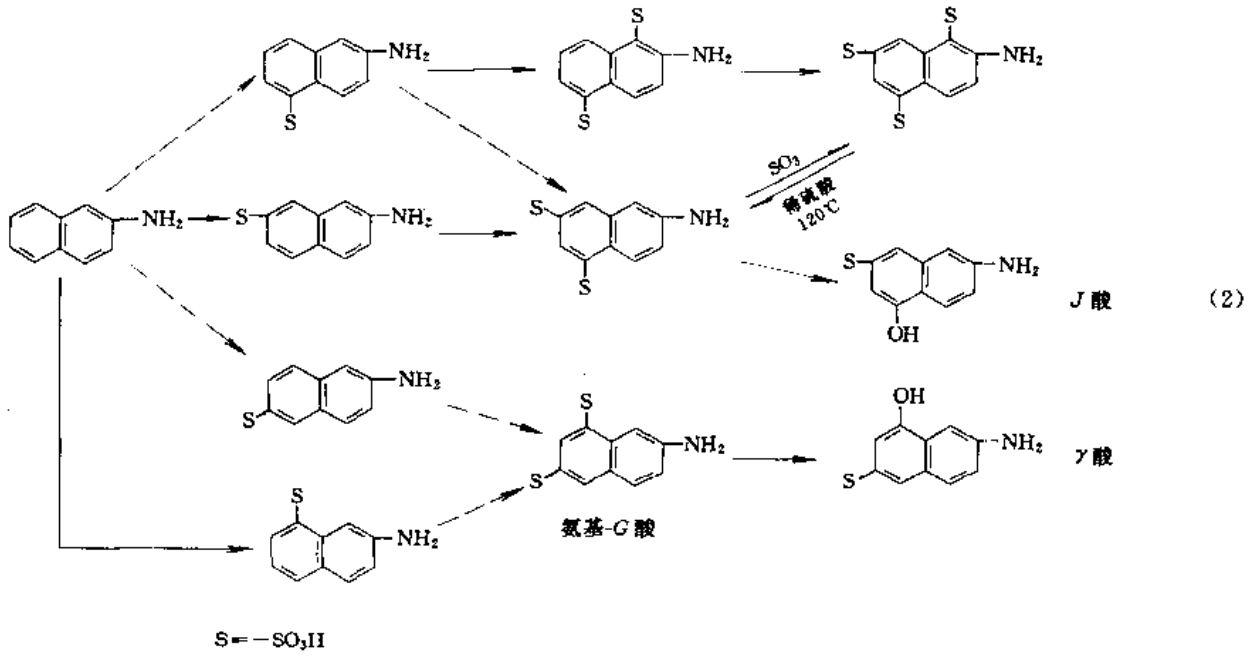
b. 气相接触法　将 1mol 2-萘酚与 36～40mol 氨变成气体混合物，在 340～370℃通过铝矾土催化剂，生成的 2-萘胺大部分凝缩下来，而由废气带走的少部分可用三甘醇吸收捕集。副产 2,2′-联萘胺约 3～4%。2-萘胺的收率 95～96%。

关于 2-萘胺的分析方法，见文献 [32，33]。

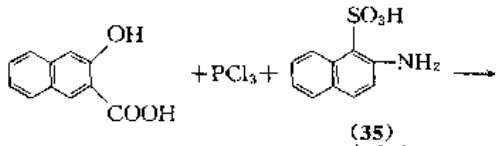
(2) 毒性与用途　长期与 2-萘胺接触时，对人有致癌性，据说膀胱癌是由于 2-萘胺被氧化成 1-羟基-2-萘胺而引起的，美国已不再生产和应用 2-萘胺[1]。

2-萘胺主要用于染料中间体的制造及化学合成，如式 (2) 所示[28]。2-萘胺用作偶氮染料的偶合组分，在 1-位上偶合；2-萘胺过去大量用于制造 J 酸及 γ 酸。2-萘胺用于生产酸性绿 45 (CI 13420)，如 Palatine Fast Green BGN；还原蓝 35 (CI 68000)，如 Caladon Rod BN。

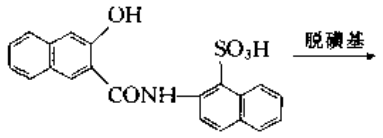
为了避免用 2-萘胺做原料，用其他氨基萘磺酸代替之，如萘酚 AS-SW 的合成反应式：

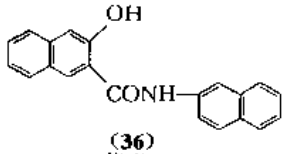



(2)



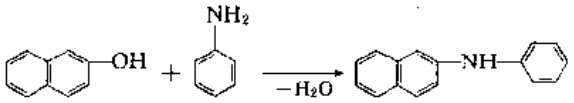
(35)
吐氏酸





(36)
萘酚 AS-SW

有的改变生产路线，如J酸和γ酸（见8.2.和8.3.）。又如过去用量较大的橡胶防老剂D（*N*-苯基萘胺）（37）的生产，国内外均改用2萘酚与苯胺在苯胺盐酸盐存在下，于250℃缩合而成[27]；或在催化剂如碘、$SO_2$存在下，在180℃加热缩合制得，其反应式如下[4]：



(37)，[135-88-6]

美国在1967年曾生产防老剂D 2500t；用量为生橡胶的1～3%。但鉴于防老剂D在人体内因新陈代谢作用而被分解成2-萘胺[1]，可疑有致癌性，致使物美价廉的防老剂D在橡胶制品工业上的耗用量锐减[34]。

## 4.3. 萘二胺

萘二胺共有9种异构体，如表6所示，兹介绍1,5-萘二胺和1,8-萘二胺。

### 4.3.1. 1,5-萘二胺

1,5-萘二胺（26），$C_{10}H_{10}N_2$，分子量158.2，熔点187.5～189℃，微溶于冷水，易溶于热水及乙醇。其水溶液遇到三氯化铁，呈现蓝紫色。与亚硫酸氢钠在水溶液中加热煮沸后，立即进行碱处理，除生成1,5-羟基萘外还有5-氨基-1-萘酚[35]。

(1) 制法　将1,5-二硝基萘用金属屑和酸（如，铁粉和醋酸）还原法或催化加氢可制得1,5-萘二胺。

(2) 用途　1,5-萘二胺除用作偶氮染料中间体外，通过光气化作用可制成1,5-萘二异氰酸酯（28）。还可用于制造高质量的尿烷铸缩弹性体（urethane cast elastomers）。

### 4.3.2. 1,8-萘二胺[35]

1,8-萘二胺 $C_{10}H_{10}N_2$（27），分子量158.2，熔点65～66.5℃，溶于乙醇、乙醚；与1,5-萘二胺相比较，1,8-萘二胺较易溶于水，较难溶于氯仿。遇到三氯化铁，生成栗褐色沉淀。1,8-萘二胺与亚硫酸氢钠在水溶液中共沸，随即用碱处理则生成8-氨基-1-萘酚。其与过量甲酸反应生成萘嵌间二氮杂苯（perimidin），熔点222℃；与醋酐反应生成2-甲基萘嵌间二氮杂苯，熔点216℃[36]。

(1) 制法[13]　在容积5m³铸铁制还原釜中，装入水800L、铁粉850kg、醋酸28kg，加热到80℃，注入二甲苯2m³，继续升温到93℃。另外，在溶解锅中，将1,8-二硝基萘730kg在95～96℃溶解于二甲苯600～700L内，并在此温度时将溶液加入还原釜内，搅拌数小时直到还原终点后，加入50°Bé烧碱液44kg。随即蒸馏，使二甲苯约1.5m³随着水蒸馏出来。最后，将留在釜内的1,8-萘二胺，用二甲苯5.8m³分做数次抽提出来。减压蒸馏1,8-萘苯抽提液，得到粗1,8-萘二胺的理论收率为91%[37]。

(2) 用途　1,8-萘二胺除用于制造萘嵌间二氮杂苯的衍生物及染料外，其最重要的用途是与苯酐缩合而成酞吡呤酮，用作汽车转弯信号和警告灯所需的塑料透镜，用它做橙色颜料[1]。

## 5. 氨基萘磺酸

氨基萘磺酸（aminonaphthalene sulfonic acids）用于制造偶氮染料。主要用作偶氮型酸性染料、直接染料和活性染料的中间体，有些也是氨基萘酚磺酸的中间体。具有工业生产价值的氨基萘磺酸有32种，见表7。其制法

表7 某些氨基萘磺酸的制法、产量及用途简介[1]

| 学名 | 俗名 | CAS登录号 | 制法 | 用途 |
|---|---|---|---|---|
| 1-氨基-2-萘磺酸（1-amino-2-naphthalene sulfonic acid；1-naphthylamine-2-sulfonicacid） | | [81-06-1] | ①或⑤法，用对氨基萘磺酸法 | 偶氮染料，如CI直接紫11 |
| 4-氨基-2-萘磺酸（4-amino-2-naphthalenesulfonic acid；4-naphthylamine-2-sulfonic acid） | | [134-54-3] | ④ | 4-羟基-2-萘磺酸 |

续表

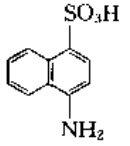
| 学　名 | 俗　名 | CAS 登录号 | 制　法 | 用　途 |
|---|---|---|---|---|
| 6-氨基-1-萘磺酸（6-amino-1-naphthalenesulfonic acid） | Dahl's 酸 | [81-05-0] | ④，用吐氏酸法 | 偶氮染料，如 CI 酸性绿 12；6-羟基-1-萘磺酸 |
| 6-氨基-2-萘磺酸（6-amino-2-naphthalenesulfonic acid） | Broenne's 酸 | [93-00-5] | ③ | 偶氮染料，如 CI 直接红 4 |
| 7-氨基-2-萘磺酸（7-amino-2-naphthalenesulfonic acid） | F-酸 | [92-40-0] | ③ | 偶氮染料，如 CI 直接红 22 |
| 7-氨基-1-萘磺酸（7-amino-1-naphthalenesulfonic acid；2-naphthylamine-8-sulfonic acid | 巴迪氏酸（Badisohc acid） | [86-60-2] | ⑤ | 偶氮染料，如 CI 直接绿 33 |
| 1-氨基-2,7-萘二磺酸（1-amino-2,7-naphthalenedisulfonic acid；1-naphthylamine-2,7-disulfonic acid） | 卡耳酸（Kalle's acid） | [486-54-4] | ④ | 三苯甲烷染料 |
| 4-氨基-2,7-萘二磺酸（4-amino-2,7-naphthalenedisulfonic acid） | 1,3,6-弗罗因德酸（1,3,6-Freund's acid） | [6521-07-6] | ③，伴同 1,3,7-弗罗因德酸 | 偶氮染料，如 CI 酸性黑 7；1-萘酚-3,6-二磺酸 |
| 4-氨基-2,6-萘二磺酸（4-amino-2,6-naphthalenedisulfonic acid） | 1,3,7-弗罗因德酸（1,3,7-Freund's acid） | [6362-05-6] | ②，1,3,6-弗罗因德酸是伴生物 | 偶氮染料，如 CI 直接橙 49 |
| 8-氨基-1,6-萘二磺酸（8-amino-1,6-naphthalenedisulfonic acid） | 氨基-e-酸（Amino-e-acid） | [129-91-9] | ② | 4-氨基-2-萘磺酸；8-羟基-1,6-萘二磺酸；4-羟基-2-萘磺酸 |
| 4-氨基-1,7-萘二磺酸（4-amino-1,7-naphthalenedisulfonic acid） | Dahl's 酸 I | [85-74-5] | ①，用对氨基萘磺法或 1,6-克列氏酸法 | 偶氮染料，如 CI 直接橙 69 |
| 4-氨基-1,6-萘二磺酸（4-amino-1,6-naphthalenedisulfonic acid） | Dahl's 酸 II | [85-75-6] | ①，为 Dahl's 酸的副产品 | 偶氮染料，如 CI 直接橙 49；4-羟基-1,6-萘二磺酸 |
| 5-氨基-1,3-萘二磺酸（5-amino-1,3-naphthalenedisulfonic acid） | | [13306-42-8] | ④ | 4-羟基-8-氨基-2-萘磺酸 |
| 3-氨基-2,7-萘二磺酸（3-amino-2,7-naphthalenedisulfFonic acid） | 氨基-R-酸 | [92-28-4] | ③ | 偶氮染料，如 CI 直接橙 13；6-羟基-7-氨基-2-萘磺酸 |
| 3-氨基-1,5-萘二磺酸（3-amino-1,5-naphthalenedisulfonic acid） | | [131-27-1] | ② | 偶氮染料，如 CI 直接红 15；7-羟基-1,5-萘二磺酸 |
| 6-氨基-1,3,5-萘三磺酸（6-amino-1,3,5-naphthalenetrisulfonic acid；2-amino-1,5,7-naphthalenetrisulfonic acid） | | [55524-84-0] | ① | 6-氨基-1,3-萘二磺酸；2-氨基-5-羟基-1,7-萘二磺酸 |
| 7-氨基-1,3,6-萘三磺酸（7-amino-1,3,6-naphthalenetrisulfonic acid；3-amino-2,5,7-naphthalenetrisulfonic acid） | 2R 氨基酸 | [118-03-6] | ① | 3-氨基-5-羟基-2,7-萘二磺酸 |

① 以适当的萘胺或氨基萘磺酸做原料的磺化法；② 以适当的萘（多）磺酸做原料的硝化-还原法；③ 以适当的羟基萘磺酸做原料的氨化法；④ 以氨基萘二或三磺酸做原料的脱磺基法；⑤ 氨基萘磺酸的分子重排法。

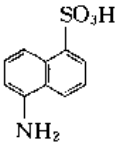
有：(a) 萘胺的磺化；(b) 萘磺酸的硝化和还原；(c) 羟基萘磺酸进行氨化作用；(d) 氨基萘二磺酸或三磺酸的脱磺基作用。不过，大部分制法都有副产物，需要进行精制。

### 5.1. 1-萘胺-4-磺酸

1-萘胺-4-磺酸 (1-naphthylamine-4-sulfoinc acid 或 naphthionic acid Piria's acid)[84-86-6](**38**)，$C_{10}H_9NO_3S$，分子量 223.2，针状结晶，极难溶于冷水，难溶于热水。其钠盐，$NaC_{10}H_8NO_3S \cdot 4H_2O$ 易溶于水和乙醇中，但难溶于苛性钾的水溶液和醇溶液中[4]。



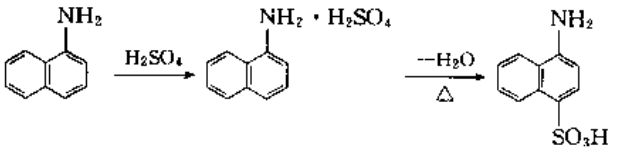
(**38**)



(**39**) 劳伦酸 [84-89-9]

使(**38**)与亚硫酸氢钠水溶液共沸，经碱熔而生成4-羟基萘-1-磺酸。将(**38**)与浓硫酸在125～130℃长时间加热，先转位生成5-氨基萘-1-磺酸(**39**)，继而转位为5-氨基-萘-2-磺酸，同时还生成较大量的4-氨基-萘-1,6-二磺酸[38]。在30℃下用25%发烟硫酸处理(**38**)时，生成4-氨基萘-1,7-二磺酸及4-氨基萘-1,6-二磺酸；若提高温度处理时，生成物主要为4-氨基萘-1,3,6-三磺酸。使(**38**)与二氯化铜共热时，则磺基被氯离子置换而生成4-氯-1-萘胺[39]。将(**38**)溶于稀硫酸内，加铁粉处理后通入氯气则产生2,3-二氯-1,4-萘醌[40]，用做烈性杀菌剂及制造不脆布的还原黄(还原黄27，CI 56080)的中间体。

(1) 制法 通常采用烘焙磺化法(baking process of sulfouation)及溶剂法，介绍如下。



(**38**)

(a) 烘焙法[13,28] 将80%硫酸430kg加热到80℃，一边搅拌一边慢慢注入已在70℃熔化的1-萘胺500kg。温度上升到170℃直到反应物料形成均一的酸性硫酸盐为止，此时加入草酸15kg以防止物料在烘焙时焦化。迅速将物料移放在许多浅盘内并摊成薄层，置浅盘入烘炉内，在减压6.66kPa(50mmHg)下，于170～180℃烘焙8h。至于烘焙的热源，无论是电源、过热蒸汽或热油循环均可，要求必须保持各部分均一的温度。将多孔干饼物料粉碎后，混同烧碱在水中溶解。用苯将未反应的1-萘胺抽提出来。为了除去少量的1,5-异构体，将物料煮沸而形成四水合物结晶，析出后用离心机分离。收率约80%。

(b) 溶剂法[13] 将1-萘胺170g溶解于沸点为175～180℃的邻二氯苯1300ml中，在95℃以下滴加66°Bé硫酸123g，在减压53.3kPa(400mmHg)下，升温到145℃，然后在6h内一面逐渐升压，一面升温到160℃；保温1h后，在常压及175～180℃下加热6～7h，反应生成的水随邻二氯苯被蒸出。冷却，过滤。将滤饼溶解在含有纯碱75g的水溶液内，用水蒸气蒸馏。往蒸馏液内加入活性炭3g，过滤后，用盐酸使钠盐在90℃变成1-萘胺-4-磺酸而析出。过滤，保留邻二氯苯滤液供下批操作用，由于其中溶解有未反应的1-萘胺，在下批操作投料时应减少1-萘胺约7%为宜。收率为80～85%。

(2) 用途 1-萘胺-4-磺酸是染料的重要中间体，做偶氮染料的重氮剂和偶合剂，生产的染料有：

酸性红88 (CI 15620)——酸性红A；酸性红14 (CI 14720)；直接红28 (CI 22120)——刚果红；酸性棕14 (CI 20195)。此外，用于制造4-羟基-2-萘磺酸，4-羟基-1-萘磺酸，1-氨基-2-萘磺酸和氨基萘二磺酸。还用于制造杀菌剂Dichlone或Phygon(美国Rubber Co.商品名)，学名为2,3-二氯-1,4-萘醌。

### 5.2. 1-萘胺-5-磺酸[4] (劳伦酸)

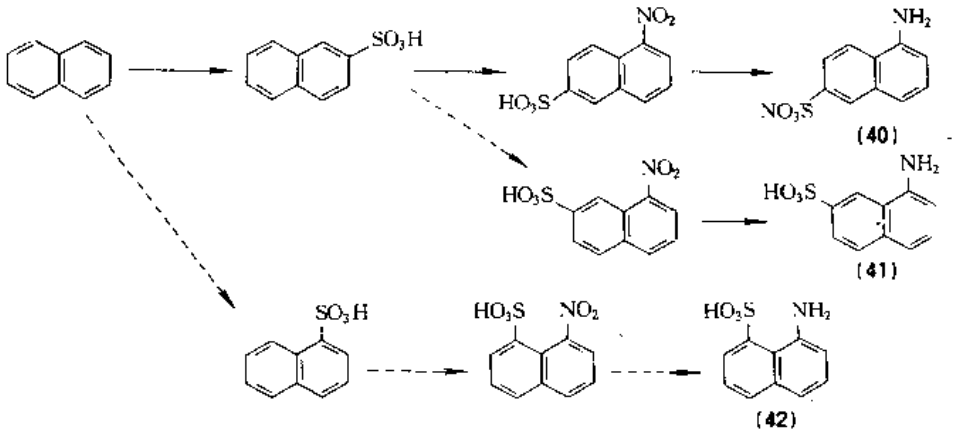
1-萘胺-5-磺酸 (1-naphthylamine-5-sulfonic acid)，或5-氨基-1-萘磺酸 (5-amino-1-naphthalene sulfonic acid)，又名劳伦酸 (Laurent's acid)，简称S酸(**39**)，$C_{10}H_9NO_3S$，分子量223.24，一水合物为针状结晶，难溶于冷水，易溶于热水。其钠盐或钙均溶于水，带绿色荧光。

其与亚硫酸氢钠在水中共热时，则生成5-羟基萘-1-磺酸；若与稀硫酸在200℃共热，则生成1-萘酚。用35%发烟硫酸磺化时，生成5-氨基-1,3,6-萘三磺酸；若用氢氧化钠溶液在250℃处理(**39**)，则生成5-氨基-1-萘酚[41]。

1-萘胺-5-磺酸是制造8-氨基-1-萘磺酸的联产品。用于制造偶氮染料的重氮剂和偶合剂，如酸性黑24 (CI 26370)；媒介棕7 (CI 20110)。也用于制造5-羟基-1-萘磺酸；5-氨基-1,3-萘二磺酸；M-酸；5-氨基-1-萘酚；5-氨基-1,3,6-萘三磺酸。

### 5.3. 克列氏酸 (克立夫酸)

通常将萘用96%硫酸在160℃磺化后，就进行硝化，用石灰中和，铁粉还原，加入少量的醋酸而生成1,6和1,7-萘胺磺酸混合物，称做克列氏酸 (Cleve acids)；其中，1,6-萘胺磺酸叫1,6-克列氏酸，而1,7-萘胺磺酸叫1,7-克列氏酸。它们都是生产染料用的重要中间体，尤其是在制造蓝色三偶氮染料时，用它们作染料结构的中心组分。有许多偶氮染料可用任一克列氏酸做中间体，因为在色光和其他性质上几无差异，故一般厂家就用混合的克列氏酸以节约成本。例如，酸性蓝116 (CI 26380)；直接蓝72 (CI 34145)；直接棕62 (CI 31720)；直接黑9




(3)

(CI 31560)。在特殊情况才用其纯异构体。

### 5.3.1. 1,6-克列氏酸

1,6-克列氏酸(1,6-cleve's acid)，学名5-氨基-2-萘磺酸(5-amineo-2-naphthalene sulfonic acid)[119-79-9](**40**)，$C_{10}H_9NO_3S$，分子量223.24，从水中析出为薄片或立方体结晶。在16℃100g水中溶解度0.1g。但其钠盐和钙盐却易溶于水，呈现浅绿色荧光，熔点218～219℃[41]。

其与亚硫酸钠水溶液共沸后，用碱处理则生成5-羟基萘-2-磺酸。经碱熔，则变成5-氨基-2-萘酚。

(1) 制法　联产1,6-和1,7-克列氏酸并获得1,8-酸的反应见式(3)。

其生产实例如下[13]：

将萘600kg投入容积1.5m³的磺化锅内，加热到85℃熔融后，于40min内加入96%硫酸590kg，温度自升到108℃。在160℃磺化1h，然后降温，一边保持物料温度为105～115℃，一边将已放入在硝化锅里的硫酸780kg和水10L冷却到35℃以下，并在4～5h内将磺化物料慢慢排入硝化锅中。

在33～35℃并于14～15h内，往硝化锅注加67.5%硝酸420kg(理论量的96%)。如发现物料稠粘时，可补加96%硫酸50kg以减轻粘度。

先将上批操作的洗液4.8m³和白云石粉(含MgO 20%)放在中和槽内，待放入硝化物料后搅拌1～2h，用石灰石粉中和，热过滤、热水洗涤。用40°Bé硫酸30kg使浓厚的滤液变成酸性后送往还原工序；并将洗液保存做下批操作的中和槽的底水用。

还原液是由铁粉600kg、洗液2m³和40°Bé盐酸30kg组成的。将浓厚的硝化物滤液注入还原液中，煮沸还原后，加入氧化镁，趁热过滤、洗涤。然后将两批操作的还原滤液合并计15m³蒸发浓缩到约8m³，冷却到23～24℃，析出1,6-克列氏酸镁盐，过滤，用硫酸镁10kg加水50L配制的溶液洗涤，得到粗制1,6-克列氏酸镁盐的收率为34%(以萘计算)。

将滤液约7m³温热到40～50℃，取出试样，用重氮化法检测出相应的$NaNO_2$数值；例如$NaNO_2$为400时就应加入60°Bé硫酸32kg(400×8%)，使副产品1,8-酸(迫位酸)析出，冷却、搅拌24h后过滤，用热水洗涤。获得纯度98～99%的1,8-酸收率为4%。

将滤出1,8-酸的母液加热到80℃，用浓硫酸使成酸性，搅拌0.5h后过滤，先用热水500L洗，再用同量的冷水洗。得到粗1,7-克列氏酸收率为34%。

a. 1,6-克列氏酸的精制　将粗1,6-克列氏酸镁盐放在萘3.6t(做溶剂)内，加热到90℃时溶解成7m³，热过滤。趁热时用硫酸使滤液变成酸性，搅拌0.5h后过滤，用热水洗涤，再用温水洗至洗液呈现清彻为止。按粗镁盐计算精制率为74%。将滤洗液冷却，搅拌24h，滤出沉淀后，将滤液返回到还原工序用。

b. 1,7-克列氏酸的精制　将粗1,7-克列氏酸放在萘2.4t内，加纯碱，在80℃溶解成容积1.2～1.4m³，使物料呈现碱性后过滤。冷却滤液，析出1,7-克列氏酸钠盐，过滤，用食盐水溶液(密度1.2g/cm³)洗涤。以粗1,7-克列氏酸计算精制率为85～86%。将滤液变成酸，析出沉淀后过滤，将滤液送回还原工序用。

(2) 用途　1,6-克列氏酸用于制造偶氮染料，如直接蓝120A(CI 34090)；直接蓝138(CI 26650)。也用于生产5-氨基-8-乙酰氨基-2-萘磺酸。由于生产克列氏酸的三废问题较大，美国年产量逐年下降[41]。

### 5.3.2. 1,7-克列氏酸

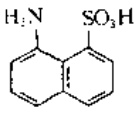
1,7-克列氏酸(1,7-Cleve's acid)，学名8-氨基-2-萘磺酸(8-amino-2-naphthalene sulfonic acid)[119-28-8](**41**)，$C_{10}H_9NO_3S$，分子量223.24，从水中析出为针状或菱形结晶。在水中的溶解度是：每100g水在25℃时

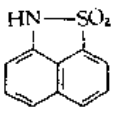
溶解0.45g，在100℃时3.3g。但其盐类如钠盐（$C_{10}H_8NO_3SNa \cdot \frac{1}{2}H_2O$），钙盐（$Ca(C_{10}H_8NO_3S)_2 \cdot 2H_2O$）均易溶于水，呈现浅绿色荧光。

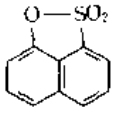
将（41）与亚硫酸氢钠水溶液共沸后，经碱处理则产生8-羟基萘-2-磺酸。使（41）经碱熔而生成8-氨基-2-萘酚。其制法见1,6-克列氏酸。用于制偶氮染料，如CI直接绿51（34260）；也用于制8-氨基-2-萘酚及4-氨基-1,6-萘二磺酸。

## 5.4. 迫位酸

迫位酸（peri acid）又称周位酸，学名8-氨基萘-1-磺酸（8-amino-1-naphthalenenesulfonic acid），简称1,8-酸[82-75-7]（42），$C_{10}H_9NO_3S$，分子量223.24，一水合物为针状结晶，极难溶于冷水，难溶于热水。其盐类微溶于水。遇到脱水剂（如三氯氧磷）时，失去1mol水而成萘-1,8-磺酸内酰胺（naphthasultam或sultam）（43），熔点177～178℃。用$NaNO_2$溶液使（42）在无机酸中变成重氮化合物，加热时转化为萘-1,8-磺酸内酯（naphthasulton或sultone）（44），熔点157～158℃。


(42)


(43)


(44)

将（42）加在10%发烟硫酸中，生成4-氨基-1,5-萘二磺酸；如使（42）与40%发烟硫酸在80～90℃反应时，则产生萘-1,8-磺酸内酰胺-2,4-二磺酸。（42）经碱熔则产生8-氨基-1-萘酚。

（1）制法 制取迫位酸的反应见式（4）。

a. 磺化（1-萘磺酸制备）[13] 先将96%硫酸800kg装入容积为1.5m³的磺化锅中，在20℃投入萘542kg，在25℃保持1h，然后在25～30℃下于2h内补加96%硫酸490kg。接着，每隔2h升温5℃，慢慢加热到50℃（约需15～16h）。最后，将磺化物料排入硝化锅。

b. 硝化（1-硝基萘-8-（或-5-）磺酸之制备） 硝化锅为容积2.5m³的铸铁锅，在锅内将磺化物在25～30℃保持10～12h，慢慢加入浓度42°Bé硝酸392kg，进行硝化。

将白云石（含MgO17%）粉末550kg放在容积为30m³的中和槽内，加60℃热水并混合均匀。然后将硝化物排放进去，生成的硝基萘磺酸镁盐易于溶解，物料温度上升到70～80℃，再搅拌1h，然后加入碳酸钙1200kg以中和物料，用附有搅拌机的吸滤器过滤洗涤。

c. 还原 将上批操作的洗液1.5t和铁粉550kg放入在容积14m³的还原锅中，通入直接蒸汽煮沸，加入40°Bé硫酸30L，在煮沸状态下注入硝基物滤液，加完后煮沸3h即达还原终点。加入氧化镁30kg使铁盐沉降，热过滤、热水洗涤，洗液留作下批操作用。

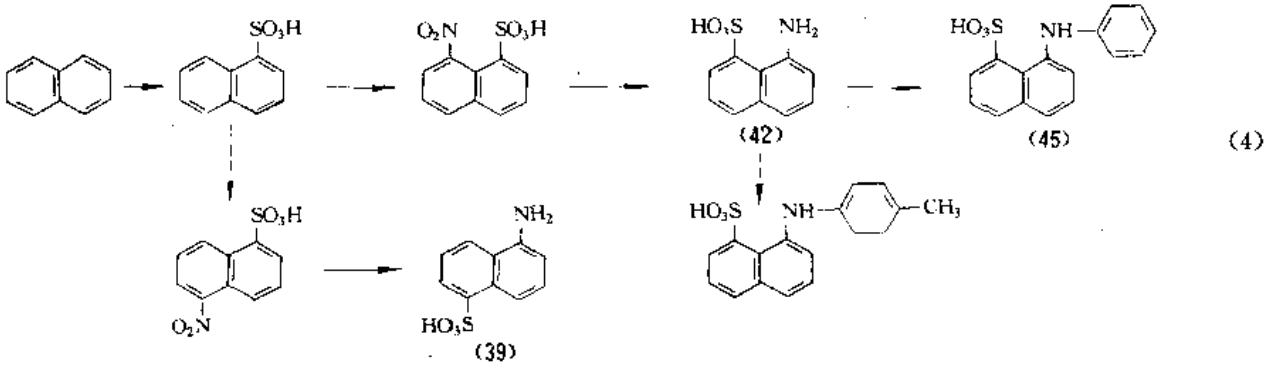
d. 迫位酸与劳伦酸的分离 在90～95℃往还原滤液内加40%硫酸到pH为4～5，此时纯度98.8%迫位酸大部分被析出，在30℃过滤洗涤。加40%硫酸使滤液对刚果红试纸呈酸性，则残余的迫位酸随着劳伦酸沉淀出来。过滤洗涤。使粗劳伦酸与氧化镁160kg共同煮沸，溶解后，热过滤。将滤液冷却到25℃，析出劳伦酸镁盐，过滤。用热水溶解滤饼后，加40%硫酸呈现酸性，析出游离的劳伦酸，在75℃过滤，热水洗。

迫位酸收率48%；劳伦酸收率17%。

（2）用途 迫位酸主要用做偶氮染料，例如，酸性黑35（CI 26320）。也用于生产8-羟基-1-萘磺酸，4-氨基-1,5-萘二磺酸，萘-1,8-磺酸内酰胺和4-氨基-1,3,5-萘三磺酸。

## 5.5. 苯基迫位酸

8-苯氨基-1-萘磺酸（8-amino-1-nephthalenesulfonic acid），又称苯基迫位酸（phenyl peri acid）[82-76-8]


(39) (42) (45) (4)

(45)，$C_{16}H_{13}O_3NS$，分子量 299，叶片状结晶，微溶于水。其钠盐是含有一个水分子的针状晶形，极易溶于水。

(1) 制法[13]　在容积 8m³ 内衬瓷砖，附有加热盘管的缩合锅内，投入苯胺 4m³，苯胺盐酸盐 600kg 及迫位酸 1900kg，在 150℃加热 24h。减压蒸馏出苯胺约 2.5m³。然后将残馏液排入稀氨水(由 25%$NH_3$460kg 加水 4t 配制)中，用苯 4.5m³ 做几次分馏萃取出苯胺，最后用蒸汽驱除残留的微量苯胺。蒸出水分使物料浓度约为 25%，苯基迫位酸铵结晶析出。离心分离后，得苯基迫位酸收率约 90%。

(2) 用途　用于制造偶氮染料。如：

酸性蓝 113(CI 26360)(商品名为弱酸性深蓝 5R，或酸性藏青 5R)；

酸性黑 24 (CI 26370) (商品名为弱酸性黑 BR，酸性黑 3B 或酸性黑 B)；

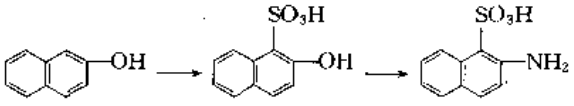
也用于制造硫化绿 3 (CI 53570) (商品名为硫化艳绿 GB 或 G)。

## 5.6. 吐氏酸

2-氨基-1-萘磺酸 (2-amino-1-naphthalene sulfonic acid) 或 2-萘胺-1-磺酸 (2-naphthylamine-1-sulfonic acid)，又称吐氏酸 (Tobias acid) [81-16-3] (35)，$C_{10}H_9NO_3S$，分子量 223.24，从冷水中析出水合物为针状结晶，从热水中析出为无水小叶片晶。能溶于热水，微溶于冷水、乙醇、乙醚。

用 20%发烟硫酸处理 (35)，生成 2-萘胺-1,5-二磺酸。当 (35) 与 96%硫酸在 80℃加热时，(35) 发生异构化作用，生成主要由 6-和 7-萘胺-1-磺酸组成的异构体混合物。

(1) 制法[13]　吐氏酸原由 2-萘胺经磺化作用而制得，后因发现 2-萘胺有致癌毒害。现改为 2-萘酚经磺化作用先制成 2-羟基-1-萘磺酸，再经布赫尔反应 (Bucherer reaction) 转变成 2-氨基-1-萘磺酸。




(35)

a. 2-羟基-1-萘磺酸的制备　将 98%硫酸 2930kg 投入磺化锅内，冷却到－8～－10℃时，通过 5mm 网筛在 30min 内加入 2-萘酚 1200kg。在－12～－10℃搅拌 3h 后，每隔 2h 升温 1℃，如此保温 8h，进行磺化。

将磺化物料放入装有 11m²10℃冷水的盐析锅内，在 30～35℃以下，保温然后分数次加冷水 2m³。稀释磺化物料体积达到 16.7m³。迅速加入食盐 1.6t 和冷水 950L，搅拌约 20min，结晶析出时，静置 6～8h，然后，追加食盐 800kg 和水 500L；继续静置 8h 后，再追加食盐 1.6t 和水 950L；静置 24h 后(取样过滤，滤液浓度在 25℃时为 28.5～29°Bé 始合格)，过滤，水洗 6 次，最后用盐水 800L 洗涤。制得 2-羟基-1-萘磺酸 1340kg，收率为 72%。

b. 布赫尔反应 (Bucherer reaclion) 氨化　将液氨 270kg 配制成约 20%的氨水，一边冷却，一边在 40℃以下通入 $SO_2$466kg，生成亚硫酸铵溶液 (25～26°Bé)。将它装入高压釜内，追加液氨 530kg(也预先配制成 20%氨水)，加入 2-羟基-1-萘磺酸 1730kg (膏状)，在 150～152℃和 6～8MPa (6～8atm) 压力下加热 80h，以完成布赫尔反应。

往铵盐转化槽内加入水 2670L 和碳酸钙粉 560kg，加热到 70～80℃时，将高压釜内的物料排放于槽内，此时用水吸收放出的氨气加以回收。当转化槽温度上升到 106℃后开始降温，在 80℃过滤，用水 500L 洗涤。在 40～45℃往滤液内以细流注入盐酸 1.3t，于 12h 内加完，使沉淀完全析出后过滤，用 40℃温水 3m³ 洗涤。收率 95.5%。

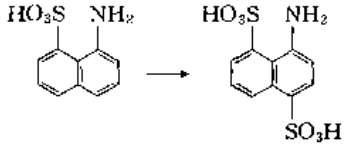
(2) 用途　吐氏酸是主要用于合成 J 酸 (2-氨基-5-萘酚-7-磺酸)、6-氨基-1-萘磺酸及 6-氨基-1,3-萘二磺酸；也用于合成染料和有机颜料，如颜料红 49 (CI 15630)。

吐氏酸在制造时，由于磺化及氨解条件选择不当，将含有较多致癌的 2-萘胺杂质。为此，规定产品中的 2-萘胺含量有在 0.1%以下。降低 2-萘胺含量办法[9]：一是改进氨解的条件，如增大二氧化硫和氨的配比，降低氨水的起始浓度，降低氨解温度和缩短氨解时间。其具体工艺条件是使用 20～30%氨水，配比为 2-萘酚-1-磺酸：$NH_3$：$SO_2$＝1：8～9：3～5，在 120～126℃反应 2h，这样可降低产品中的 2-萘胺含量到 0.01～0.06%。另一种办法是利用硝基苯萃取磺化物料中未反应的 2-萘酚，再用甲苯萃取氨解物料中的 2-萘胺，从而使产品中的 2-萘胺含量可降低到 13ppm。天津染化七厂曾用工业二甲苯代替甲苯萃取吐氏酸后，降低 2-萘胺含量为 70～170ppm，已达到出口吐氏酸规定 200ppm 以下的要求[43]。中国在 1990～1992 年，每年生产吐氏酸为 3565t[43]。

## 5.7. 4-氨基-1,5-萘二磺酸

又叫 1-萘胺-4,8-二磺酸 (1-naphthylamine-4,8-disulfonic acid)，简称氨基 S 酸或 1,8,4-二磺酸[117-55-5] (46)，$C_{10}H_9NO_6S_2$，分子量 303.3，是含 3 个水分子的针状晶形，易溶于水。其盐类的水溶液呈现荧光黄绿色[4]。

(1) 制法　由迫位酸制造 (46) 的实例如下[13]：



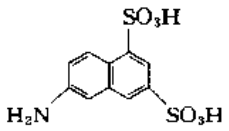

(42)　　(46)

往磺化锅内投入100%硫酸1800kg，在20～30℃装入迫位酸钠盐191.4kg，搅拌后加入60%发烟硫酸100kg，再加入迫位酸191.4kg，再补加60%发烟硫酸100kg。2h后静置多时后搅拌，在30℃以下加入迫位酸382.8kg及60%发烟硫酸400kg，二者每次各加1/4量，交替加入，加完后静置2h。隔多时后，分别加6%200kg和300kg至磺化终止（取试样用冰水稀释，重氮化后煮沸，如果没有萘-1,8-磺酸内酯，析出时，则磺化已到终点）。将磺化物排入8t水内，加食盐400kg，过滤，用10°Bé食盐水洗涤，用水压机挤干后，在70℃烘干。以酸性钠盐计算得到4-氨基-1,5-萘二磺酸736kg，收率72.5%。

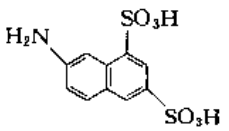
用途　用于生产8-羟-1,5-萘二磺酸及4-氨基-5-羟基-1-萘磺酸。

## 5.8. 氨基J酸

学名6-氨基-1,3-萘二磺酸（6-amino-1,3-naphthalene disulfonic acid）[118-33-2]（**47**），$C_{10}H_9NO_6S_2$，分子量303.3，是含有五水物的叶片状结晶，易溶于水。其钠盐等水溶液都呈现荧光绿色。在160～180℃碱熔时，就生成7-氨基-4-羟基萘-2-磺酸，俗称J酸（J-acid）。



（**47**）



（**48**）

氨基G酸

（1）制法　从吐氏酸（2-氨基-1-萘磺酸）制造氨基-J酸[4]。先将20%发烟硫酸投入磺化锅内，在30～40℃加入吐氏酸及65%发烟硫酸，并补加吐氏酸。搅拌2h后，在5h内加热反应混合物到100℃，并保持温度12h，就生成6-氨基-1,3,5-萘三磺酸，用水稀释之。为了脱去邻近氨基的磺基，将稀释的物料加热到105℃，并在此温度保持3h。于是，冷却到20℃，将析出的氨基J酸吸滤。理论收率80%。

另一条工业生产路线是以2-萘胺为原料，经过磺化作用得到7-氨基-1,3-萘二磺酸及2-氨基-1,5,7-萘三磺酸。使三磺酸经水解而脱掉在1-位上的磺基，就制得氨基-J酸，但此路线因2-萘胺导致膀胱癌，现已禁用。

（2）用途　氨基J酸主要是用于经碱熔而制造J酸。

## 5.9. 氨基G酸

学名7-氨基-1,3-萘二磺酸（7-amino-1,3-naphthalenedisulfonic acid）[85-65-7]（**48**），$C_{10}H_9NO_6S_2$，分子量303.3，四水合物为针状结晶，易溶于水。其盐类的水溶液呈现荧光蓝色[4]。

将（**48**）的重氮化合物与稀硫酸共同煮沸，就生成7-羟基-1,3-萘二磺酸。使（**48**）在200～280℃碱熔时，则变成6-氨基-4-羟基-2-萘磺酸，俗称：γ酸（见本文8.3.）。用40%发烟硫酸在120～130℃磺化时，生成7-氨基-1,3,6-萘三磺酸[4]。

（1）制法　按布赫尔反应原理，7-羟基-1,3-萘二磺酸与氨水和二氧化硫作用生成氨基G酸[44]。将上述原料放在高压釜中，在12～15h内加热到185℃，并保温16～18h。然后，加烧碱以排放多余的氨气，经酸析、过滤，分离出氨基G酸，理论收率97～98%。

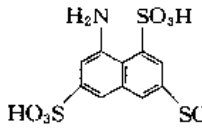
另一条生产路线是用发烟硫酸磺化2-萘胺，稀释后就析出氨基G酸，过滤。含有2-氨基-1,5,7-萘三磺酸的滤液，用于制取联产品氨基J酸。此法因2-萘胺致癌性质而不采用。

（2）用途　用于生产偶氮染料，如直接橙74（CI 28255）；及媒染黄20（CI 14110）；以及6-氨基-4-羟基-2-萘磺酸（γ酸）。

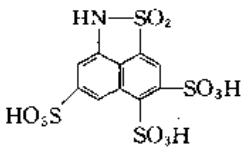
## 5.10. 科赫酸

（1）性质　科赫酸又称T酸（T-acid），学名8-氨基-1,3,6-萘三磺酸（8-amino-1,3,6-naphthalenetrisulfonic acid）[117-42-0]（**49**），$C_{10}H_9NOS_3$，分子量383.36，从水溶液中析出时似像毛发形针状结晶，含有6个结晶水。易溶于水，例如，在18℃时1份水能溶解2份科赫酸，而8份乙醇能溶解1份科赫酸。（**49**）的二钠盐是四水合物结晶，在18℃时15份水仅能溶解1份，微溶于盐水、稀盐酸。（**49**）的三钠盐是含三水合物结晶，在18℃时3份水能溶解1份。（**49**）的三钾盐是一水合物结晶，在18℃时4份水能溶解1份。1份（**49**）的钙盐在15℃可溶解在3份水中。（**49**）的苯胺盐在312℃熔融并分解[45]。

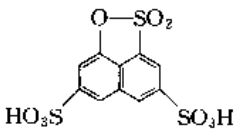
（**49**）在180～250℃可水解为1-萘酚-3,6,8-三磺酸。（**49**）在160～180℃可氨化成1,3-萘二胺-6,8-二磺酸。（**49**）在30～40%液碱中，于180～210℃经碱熔而成H酸（1-氨基-8-萘酚-3,6-二磺酸）（见8.4.）。（**49**）在稀NaOH水溶液中，与锌粉共沸时而脱磺为1-萘胺-3,6-二磺酸。用三份发烟硫酸在70～80℃时磺化一份（**49**）时，则生成萘-1,8-磺酸内酰胺-3,4,6-三磺酸[46]（**50**）。



（**49**）



（**50**）



（**51**）

将（**49**）重氮化后进行煮沸，则新生成的8-羟基-1,3,6-萘三磺酸转变成相应的磺酸内酯（sultone）（**51**）[4]。用约

18%稀 NaOH 溶液在 230℃和 2.8MPa（28atm）压力下加热 10h 时，就生成变色酸（chromotropic acid）。

（2）制法　将萘磺化成以 1,3,6-萘三磺酸为主而以 1,3,7-和 1,3,5-萘三磺酸为副产的磺化物，不经分离就直接进行硝化和还原（Bechamp 铁粉还原法或催化加氢[46]），最后将（49）的 Ca/Na-盐离析出来[47]。将 100%硫酸投入磺化锅中，在 20℃加入精萘。加热到 80～85℃，保温 1h；然后加热到 145℃，保温 1h。随即降温到 85℃时，用 100%硫酸稀释反应物料。按规定量分批连续加入 65%发烟硫酸后，在 150～155℃加热 2～3h。冷却到 100℃，添加水，并在 35～40℃时用混酸进行硝化约 10h。再用 40%$CaCO_3$ 中和多余的硫酸，过滤，在 60～90℃使硝基物溶液酸化，用铁粉在 90℃进行还原。待还原到终点后，用氧化镁使已溶解的铁盐析出，经压滤分离出铁泥渣。将滤液温热到 60℃，掺加食盐和大量盐酸直至析出结晶为止。为了使科赫酸的钙-钠盐便于吸滤，接着在 8h 以内连续加入食盐和盐酸，使反应物料呈酸性。吸滤后，将钙-钠盐转变为三钠盐时，直接送往碱熔以制成 H 酸。

（3）用途　科赫酸（或 T 酸）主要是用于制造 H 酸；此外，少量用于制造变色酸和 8-羟基-1,3,6-萘三磺酸。

## 5.11.　8-氨基-1,3,5-萘三磺酸

俗称萘胺三酸 K（naphthamintriacid K 或 Melan acid），简称 B 酸 [17894-99-4]（**52**），$C_{10}H_9NO_9S_3$，分子量 383.36，其酸性单钠盐为针状结晶。

将（**52**）与 25%发烟硫酸在 80～90℃加热时，就生成 4-氨基-1,3,5,7-萘四磺酸的磺内酰胺。使（**52**）与水或稀硫酸在 160～220℃及加压条件下加热，则水解成 8-羟基-1,3-萘二磺酸。使（**52**）在 170℃及 2.39kPa（50 lbf/ft²）压力下，与 30%液体烧碱进行碱熔 12h，则生成 K 酸（Kalle acid），即 4-氨基-5-羟基-1,7-萘二磺酸。将（**52**）在 250℃及加压条件下用稀烧碱进行碱熔，则生成 4,5-二羟基-1,7-萘二磺酸。（**52**）不与重氮化合物起偶合反应[45]。

（1）制法[13,47]　科赫酸与 8-氨基-1,3,5-萘三磺酸的生产技术路线如式（5）所示。它们的合成比例，主要决定于磺化条件。

往磺化锅内加入 100%硫酸 1575kg 后，在 30～35℃投入萘 900kg，并在此温度慢慢加入 65%发烟硫酸 2880kg（约需 32h 加完）。升温到 50℃，保温 1h；然后每小时升温 7℃，在 90℃保温 7h 直至全部萘溶解。

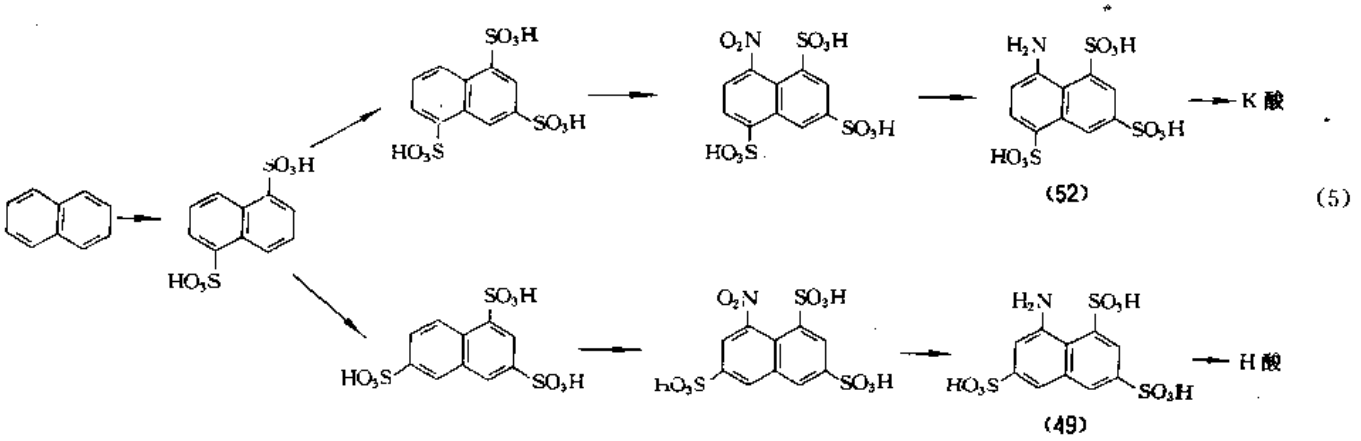
将磺化物料排入硝化锅，用水冷却到 60℃后加水 360L；在 30～35℃加入混酸 595kg，在 40℃搅拌 1h，进行硝化。

将硝化物料排入水中，用碳酸钙粉 8000kg 进行中和，过滤，洗净。将滤液浓缩到 11000L，用盐酸使它呈酸性，用铁粉 600kg 还原后，加氧化镁 30kg 后过滤。

将两批操作的还原滤液合并浓缩到 14000～15000L，添加盐酸调整 pH 值为 4～5 时，则 T 酸的酸性钙盐析出，冷却到 18～19℃后过滤，用盐水洗涤。将滤液加热到 70～80℃，按每相当于 $NaNO_2$ 100kg 的滤液量需要加入食盐 440kg 和盐酸 310kg 进行盐析加料，待 B 酸钙盐完全析出后过滤并用盐水洗涤。将 3 批粗制品合并置于水中，加纯碱 450kg，总体积约 10000L，调整溶液浓度以每升液量相当于 $NaNO_2$ 45g 以上，在加热时加入盐酸到 pH 值为 1～2，冷却到 20℃完全析出 B 酸的酸性单钠盐，过滤。B 酸为双酸单钠盐，而 T 酸为单酸钙盐。

B 酸的收率 26.6%（精制）；T 酸的收率　18.5%（精制）。

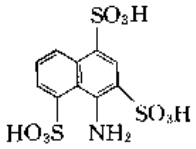
（2）用途　B 酸（8-氨基-1,3,5-萘三磺酸）专用于制造 K 酸。B 酸还有一个令人注意的用途是制造苏拉明（germanin），这是德国 Bayer 公司医治非洲锥虫病（非洲睡眠病）的成药名，又称 Bayer 205；英国 ICI 公司称



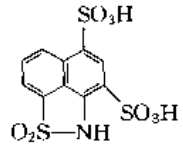
Antrypol[28]。

## 5.12. 4-氨基-1,3,5-萘三磺酸

4-氨基-1,3,5-萘三磺酸（53），也呈磺内酰胺型[76530-15-9]（54），$C_{10}H_7NO_6S_3$，分子量365.35。其中性三钠盐，$Na_3C_{10}H_4NO_8S_3 \cdot 8½H_2O$，是黄色叶片状结晶，易溶于水并呈现荧光绿色水溶液。



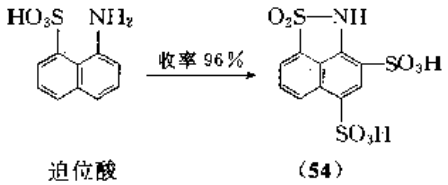
（53）



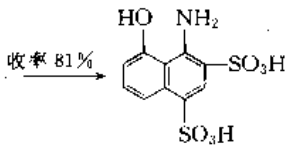
（54）

（54）在112～114℃与40%硫酸共热，水解成8-氨基-1,7-萘二磺酸。用烧碱液和少许水使（54）在180℃碱熔，生成4-氨基-5-羟基-1,3-萘二磺酸，又名芝加哥酸或SS酸（Chicargo acid，SS acid）。

（1）制法 用65%发烟硫酸使8-氨基-1-萘磺酸（迫位酸）磺化法。



迫位酸 （54）



SS酸

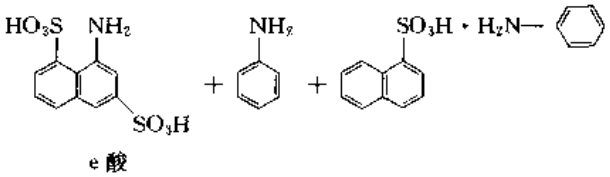
往磺化锅内投放100%硫酸2,620kg，再加入$Na_2SO_4$ 347kg，在25～30℃搅拌0.5h。然后，在30℃加入迫位酸167kg及加入65%发烟硫酸177kg，二者都分两次加入。补加$Na_2SO_4$ 177kg，再将65%发烟硫酸270kg分二次加入，在40℃保温6h。冷却到30℃后在2～3h内加入65%发烟硫酸1050kg，升温到85℃（如果发现物料固结，宜在冷却之后再加热），保温1～5h。降温到45℃，将磺化物料排放入0℃的水或前批洗液15t内，排料时保持在70℃以下。另将$CaCO_3$粉4.5t调成50%糊状物，用它在90℃时中和已稀释的磺化物料。过滤，水洗，收集洗液至3°Bé浓度为止。然后，蒸发浓缩到18°Bé时，用纯碱690kg使钙盐转化为钠盐。过滤洗涤后，将滤液和洗液蒸发浓缩到28～30°Bé，过滤出少量的硫酸钙，获得磺内酰胺的二钠盐液约5m³，蒸发浓缩获得干品1.9～2t[131]。

（2）用途 用作制造芝加哥酸或SS酸的中间体。

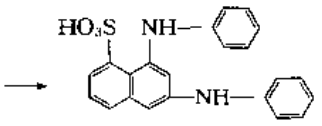
## 5.13. 6,8-二（苯氨基）-1-萘磺酸

俗称二苯基-e-酸（diphenyl-e-acid）（55），$C_{22}H_{18}N_2O_3S$，分子量390.38，黄色结晶粉状。

（1）制法[133] 将苯胺1.4m³、水20L、98%硫酸51kg及苯胺-1-萘磺酸盐加热到95℃，在5h内将相当于$NaNO_2$ 70kg重的e酸加入。在119℃保温60h，在此期间滴加32%硫酸37kg。然后，在130℃加热24h，在106℃及真空2.0kPa（15mmHg）下蒸馏出苯胺1050L。将物料排放于纯碱水溶液（水400L加纯碱140kg）内。移置此碱性混合物于容积15m³的抽提器内，加苯7m³，搅拌3h，静置2h后分离出水溶液，加盐酸250L使（55）沉淀，过滤。收率81%。将膏状滤饼溶解于碱性溶液（水400L加纯碱75kg）中，用水稀释到1.7m³，以备用于制造羊毛坚牢蓝BL（wool fast blue BL）。上述工艺的反应式如下：



e酸



（55）

[129-93-1]

（2）用途 用于制造酸性蓝59（CI 50315），德国IG公司商品名为羊毛坚牢蓝BL。

# 6. 萘酚和萘二酚

萘酚（naphthols）、萘二酚（naphthalenediols）及其衍生物都是染料、农用化学品、医药、香料及表面活性剂的重要中间体。萘系化合物引入羟基的通常工业方法有：

a. 萘的磺化-碱熔法 在碱熔过程中常出现一系列的副反应，如，新生成的亚硫酸盐对可还原的取代基发生的影响，碱对萘酚生成的氧化作用；此外，还有磺基、$SO_3H$，被H置换，即脱磺基作用。

b. 氯化萘的加碱水解法。

c. 氨基的直接置换或布赫尔反应。

d. 2-异丙基萘（2-isopropylnephthalene）的氧过氧化作用（只限于生产2-萘酚）。

e. 1,2,3,4-四氢萘（tetralin）的氧化-芳香化作用。

萘酚的化学性质类似于苯酚和间苯二酚，由于萘酚属于稠环系，具有活性较强和分子结构复杂的特点。

## 6.1. 1-萘酚

1-萘酚（1-naphthol）又名α-萘酚（α-naphthol）或1-羟基萘（1-hydroxynaphthalene）[90-15 3]（56），$C_{10}H_8O$，分子量144.16，具有轻微的苯酚气味，其毒性较

2-萘酚大三倍，属于中等毒性，由皮肤吸收中毒。在煤焦油中可测出其痕量。

### 6.1.1. 性　质

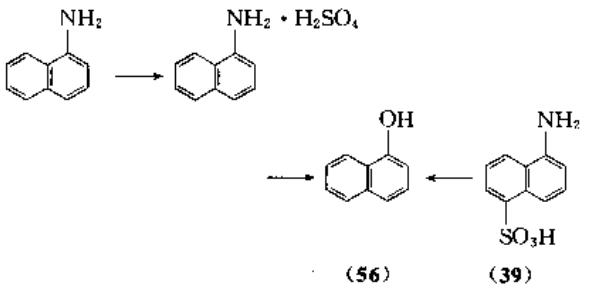
(1) 物理性质　无色针状结晶，暴露于空气中或光线下时，趋向于着色。熔点 96.1℃，沸点 278～280℃，在蒸汽中挥发，有升华性。几乎不溶于水（于 25℃在 100ml 水中溶解 0.03g），但易溶于乙醇、乙醚、苯等有机溶剂中。密度 1.224g/cm³（4℃），1.099g/cm³（99℃）。其离解常数，在 20℃水中是 $1.4\times10^{-10}$。遇强碱时生成盐，其水溶性钠盐可用食盐完全盐析出来。1-萘酚苦味酸酯的熔点 189～190℃。常压下摩尔燃烧热 4.98kJ/mol。折射率 $n_D^{98.7}$ 1.62024。

(2) 化学性质[4]　1-萘酚盐的水溶液遇到氧化剂（如次氯酸盐和三氯化铁）变成紫色。遇到醇溶液盐酸易起醚化反应。(56)与硫酰氯($SO_2Cl_2$)反应而成 4-氯-1-萘酚。(56)与次氯酸盐反应而成 2-氯-1-萘酚。用氨水、胺及亚硫酸铵处理(56)，可制得 1-萘胺。用硫酸、发烟硫酸或氯磺酸处理(56)时，可生成萘单磺酸（2-位及 4-位），萘二磺酸（2,4-位和 2,7-位）及萘三磺酸（2,4,7-位）。在碱性溶液中，1-萘酚易与重氮化过的胺类偶合而生成染料。用科尔柏-施密特羧化法（Kolbe-Schmitt carbonation）使(56)钠盐与 $CO_2$ 反应制造 1-萘酚-2-甲酸。

### 6.1.2. 生产方法

工业生产方法有 3 种：

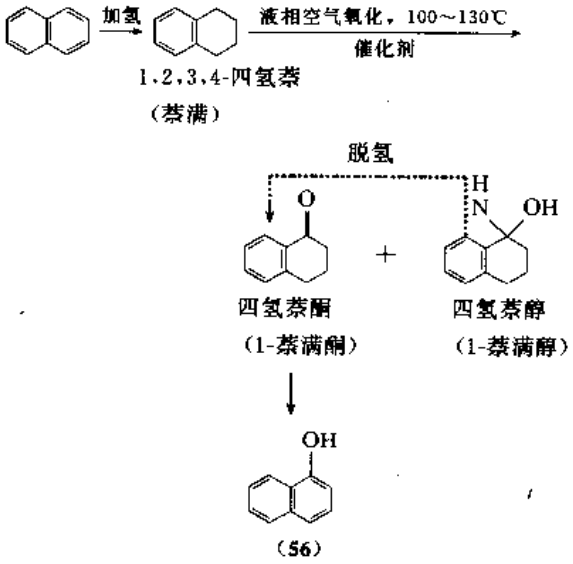
(1) 1-萘胺加压水解法　在衬耐酸砖的高压釜中，在 180～185℃时用 20%硫酸使 1-萘胺加压水解，得 1-萘酚成品。经真空蒸馏精制。此法一般认为是最经济的制法。迄今为止，欧洲各国公司仍在使用此法[4]；不过出于对健康目的考虑，在萘的硝化阶段经过串联蒸馏处理[4,31]。但是美国已不采用此法。也有用劳伦酸代替 1-萘胺用此法制造 1-萘酚。




(56)　(39)

(2) 磺化-碱熔法　用 50%液体烧碱使 1-萘磺酸钠盐在约 290℃加压碱熔，然后进行中和、减压蒸馏，收率约 90%。一般认为此法既经济又可靠[4]。1-萘酚大量用于制造农药杀虫剂西维因（Sevin）(57)［甲基氨基甲酸 1-萘酯（1-naphthyl methyl carbamate）］，但制造西维因农药要求 1-萘酚产品不得含有 2-萘酚杂质，而磺化-碱熔法的 1-萘酚产品很难以达标。日本和歌化工厂采用此法，年产量 500t，其产品含 2-萘酚杂质在 2.5%以下[48]。

(3) 四氢萘氧化-脱氢法　优点是不用酸碱、三废少、产品质量好、成本低、整个过程便于连续化和自控，适合于大规模生产。其工艺过程如下：




美国 UCC 公司已于 1976 年用此法建成 1-萘酚的万吨级装置。

先将无硫的萘加氢生成 1,2,3,4-四氢萘（又叫萘满），接着在过渡金属元素催化剂存在下，在 100～130℃用空气进行液相氧化而生成萘满-1-氢过氧化物，它随即分解为 1-萘满醇及 1-萘满酮；其中，1-萘满醇又进一步脱氢为 1-萘满酮[49]。再经贵金属催化剂使 1-萘满酮芳香化为 1-萘酚，纯度 99.7%，收率 88%[50]。国内对四氢萘的氧化-脱氢制 1-萘酚也做了文献综述，参见文献 [9]。

a. 由 1-萘胺水解法生产 1-萘酚实例[13]　将 40%硫酸 1.1m³（100%硫酸 740kg）和水 700L 加入容积 5.4m³ 的钢制高压釜中。釜内在用铝合金均匀衬底上再铺砌磁砖。将熔融 1-萘胺 830kg 装入后，通入 1.3MPa（13atm）水蒸气，使釜内压力在约 1h 内上升到 1.0MPa（10atm）（约 180℃）。保温 8h 后降压到 0.5MPa（5atm），将釜内物料排放于已装有上批保留的碱性洗液 2m³ 分离器中，在 98～100℃搅拌半小时，静置 1h 后分离成油层及溶液层。冷却溶液层析出少量的 1-萘酚，过滤。用热碱性水（热水 2m³ 加纯碱 10kg）洗涤油层，静置分离后，将碱性水层收集做下批垫水用。将油层 1-萘酚在 130～132℃加热 6～8h 以脱除其中的水分，然后在 170℃及真空 1.33kPa（10mmHg）下蒸馏，将初馏分（馏出物呈透明时）及后馏分（凝固点在 91.5℃以下者）收集后，添加在下批蒸馏物料内。收率 86～88%。

b. 由劳伦酸 (39) 水解生产 1-萘酚实例[13]　将 40°Bé硫酸 350L（235kg）和水 400L 投入高压釜中，加入相当于 $NaNO_2$ 200kg 的劳伦酸，直接往物料内通入

2.0MPa（20atm）蒸汽，在1h内上升到1.8MPa（18atm），并保持20～24h。以下的水解操作与1-萘胺水解法相同。收率80%。

（3）萘磺化-碱熔法

$$1\text{-}ArSO_3Na + 2NaOH \longrightarrow 1\text{-}ArONa + Na_2SO_3$$
$$\hookrightarrow 1\text{-}ArOH$$

Ar=  1-萘酚

1-萘磺酸钠的制造（见2.1.1.）。产品组分：1-萘磺酸钠77.5%，2-萘磺酸钠10.2%，萘二磺酸钠5.7%，$Na_2SO_4$ 2.9%，水分3.7%。为此，碱熔前应设法除去2-萘磺酸钠杂质。例如，将1-萘磺酸钠溶于60℃水中，用邻甲苯胺（O-T）处理，析出1-萘磺酸O-T盐，过滤后，将O-T盐投入碱熔锅内，在碱熔期间蒸馏出O-T，回收O-T供循环使用。这样制得的1-萘酚不含2-萘酚杂质[51]。或者，用甲醇、乙醇或丙醇洗除磺化物料中的2-萘磺酸直到其含量小于1%为止，也可得到同样效果[52]。

碱熔剂 （a）无水烧碱；（b）含水烧碱进行加压碱熔；（c）钾碱醇液。最好采用无水烧碱进行碱熔。

碱熔温度 在碱熔过程中，保持温度恒定具有重要意义。例如，加入1-萘磺酸钠盐时，不要影响碱熔（310℃）起始温度下降大于10～30℃，加完后应加热使物料温度比碱熔起始温度高出10～50℃；随后析出1-萘酚，收率92.9%，纯度98.4%[53]。

### 6.1.3. 产品规格及分析方法

（1）产品规格

西欧国家产品规格是[4]：

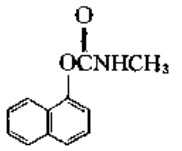
| | |
|---|---|
| 1-萘酚含量 | 98.5～99.0% |
| 2-萘酚杂质 | 0.2～0.6% |
| 凝固点 | 94.5～94.7℃ |
| 散重 | 0.6kg/L |
| 热性能 | 可燃，既不易自燃，也不爆炸 |
| 溶解度 | 溶于稀烧碱液及有机溶剂，难溶于水 |

前苏联ГОСТ 5838—51胶片工业及试剂用规格[54]：外观为白色或玫瑰色白色辉亮结晶粉，或者无色辉亮结晶，有轻微的苯酚气味，难溶于冷水，易溶于热水，溶于有机溶剂；1-萘酚含量≥99.3%；熔点94～97℃（初熔点及终熔点之差不大于2℃）；灼烧残渣（硫酸盐）≤0.03%；酒精溶液中的反应为中性。

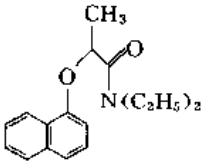
（2）分析方法[54] 将1-萘酚溶解于甲醇后，用重氮化的对硝基苯胺乙酸酯进行偶合反应测定法；偶然检出有2-萘酚存在时，另用特定方法测2-萘酚。仪器测定法可用气相色谱法、带紫外检测器的高压液相色谱法、薄层色谱法等。

### 6.1.4. 用 途

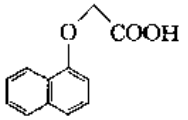
大量用于制造农药，如广谱性杀虫剂西维因（57），以及Stauffer's草萘胺（Devrinol）（58）（2-（1-萘氧基）-*N*,*N*-二乙基丙酰胺，2-（1-naphthoxyl）-*N*,*N*-diethyl propionamide，napropamide）和植物生长素1-萘氧基醋酸（1-naphthoxyacetic acid）（59）。1-萘酚也用于制造灭鼠剂安妥。



（57）[63-25-2]



（58）[16299-99-7]



（59）[2976-75-2]

用1-萘酚制造的医药有[1]：3-（4-甲氧基-1-萘甲酰基）丙酸[3-(4-methoxy-1-naphthoyl) propionic acid]，又称Hepalande，用做刺激胆汁分泌剂；心得安（propranolol），又叫Inderal，1-异丙氨基-3-（1-萘氧基）丙醇（1-isopropylamino-3-(1-naphthoxy)-2-propanol）是一种重要的β-肾上腺素受体阻断药，用于医治咽喉炎及心律不齐症；以及1-萘基水杨酸酯（1-naphthyl salicylate），俗称Alphol，一直用做防腐剂及治风湿药。

1-萘酚也用做制造偶氮染料的偶合组分，如：酸性橙20（CI 14600）；酸性棕6（CI 14625）；媒介黑3（CI 14640）；媒介黑11（CI 14645）；酸性黄1，或食品黄1（CI 10316）。1-萘酚的烃醚就是合成香料。1-萘酚的烷基化衍生物是塑料及橡胶的稳定剂[55]。1-萘酚用做制造染料中间体的原料如：萘酚磺酸，4-氯-1-萘酚，1-羟基-2-萘甲酸。1-萘酚也用作汽油抗氧剂。

1-萘酚的世界产量[4]，1976年约24000t；1977年约35000t，其中，美国UCC公司生产33000t。日本1991年产量500t，其中出口100t；用于制造NW酸、氨基萘磺酸等需100t，制造染料需150t，用于制造农药和医药100t[46]。

### 6.1.5. 毒性和安全

在生产条件下吸入1-萘酚或2-萘酚的蒸气或粉尘，或吞入其粉尘而进入肠胃系统都有中毒可能性。易经皮肤吸收，虽有明显刺激但不伤害皮肤。

动物试验 对小白鼠经照射的中毒作用：1-萘酚的$LD_{50}$为275mg/kg；2-萘酚$LD_{50}$为98mg/kg；萘酚钠盐$LD_{50}$为362mg/kg。对大白鼠：1-萘酚$LD_{50}$为2.0～2.6g/kg，2-萘酚$LD_{50}$为1.96～2.8g/kg，萘酚钠盐$LD_{50}$为2.1g/kg。对于家兔：1-萘酚$LD_{50}$为9.0g/kg，2-萘酚$LD_{50}$为5.4g/kg。对豚鼠：1-萘酚$LD_{50}$为2.0g/kg，2-萘酚$LD_{50}$为1.3g/kg。对猫：1-萘酚LD为0.13g/kg，2-萘

酚 $LD_{50}$为 0.09g/kg。试验结果指出 1-萘酚的毒害性大于 2-萘酚。其中毒的特征是短时间的兴奋，转变为虚弱无力，呼吸困难等。

## 6.2. 2-萘酚

2-萘酚又称 β-萘酚（β-naphthol）或 2-羟基萘（2-hydoxy-naphthalene）[135-19-3]（**60**），$C_{10}H_9O$，分子量 144.16，微量存在于煤焦油中，几乎无臭味，却有显明的味道。2-萘酚是萘衍生物中最重要的品种。

### 6.2.1. 物理性质

2-萘酚为灰白色到浅黄色薄片，或者是白色到黄白色的结晶粉末。单斜小叶晶形微带苯酚气味，放置及暴光则变暗。熔点 121～123℃，闪点 162℃，沸点 285～286℃（在 10.13kPa），密度（25℃）1.217g/cm³。加热升华，能真空蒸馏；遇蒸汽不挥发，但在过热蒸汽中挥发[7]。极难溶于冷水，微溶于热水，易溶于乙醇、乙醚、氯仿、苯。1g 2-萘酚可溶解在 1000ml 冷水或 80ml 沸水，或 0.8ml 乙醇、1.3ml 乙醚、17ml 氯仿中[41]；此外，还溶解于甘油、橄榄油及一些强碱溶液。燃烧热为 4980kJ/kg（1190.3kcal/kg）。其苦味酸酯熔点为 157℃。（**60**）的水溶性钠盐可被食盐完全析出。

### 6.2.2. 化学性质[4]

萘酚与苯酚相似，萘酚的 OH 基比苯酚的 OH 基活泼。萘酚遇到漂白粉及其他试剂发生特殊颜色反应。例如，2-萘酚与次氯酸钠反应生成 1-氯-2-萘酚，与 $SO_2Cl_2$ 生成 1,4-二氯-2-萘酚。用三氯化铁将 2-萘酚氧化成 2,2′-二羟基-1,1′-联萘。在不同条件下 2-萘酚可磺化成多种 2-萘酚磺酸，如图 9 所示。在加压下（**60**）与氨反

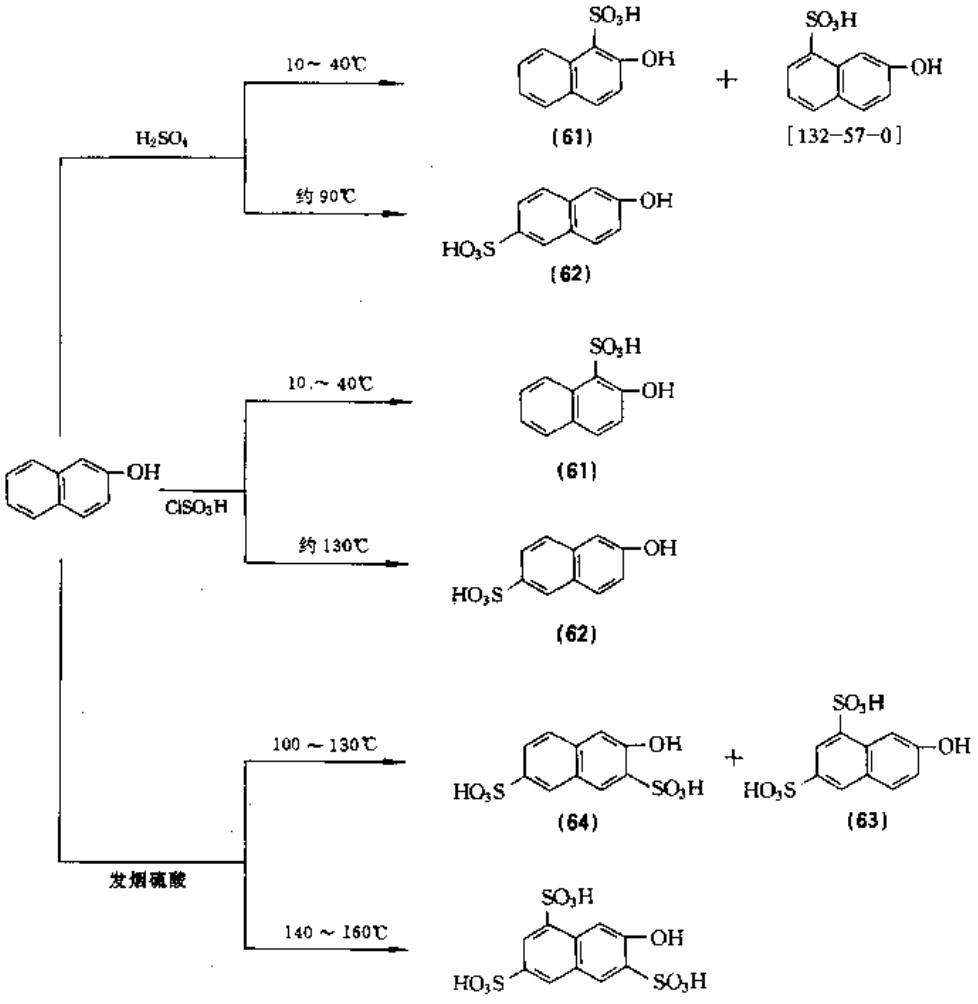


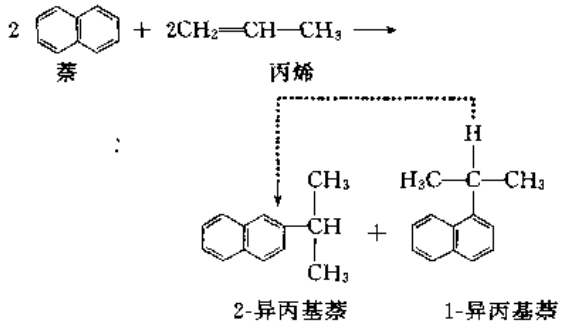

图 9　2-萘酚在不同条件下的磺化产物

应而生成2-萘胺，在亚硫酸盐存在时，不加压也能生成2-萘胺（如布赫尔反应）。(60)经硝化而生成1-亚硝基2-萘酚（曾在战争时做烟幕剂染料）[7]。在非质子传递溶剂中及化学计算碱量时进行氧烷基化作用，只有在2-萘酚的1-位碳原子上进入烷基；使用具有催化性碱量时，则在其氧原子上烷基化，如橙花醚（Nerolin），即2-萘乙醚和2-萘甲醚的总称。实际上，在质子介质中只能与(60)的碳原烷基化[1]。重氮化过的化合物只能在(60)的1-位起偶合作用。在无水熔融烧碱中，(60)与$CO_2$发生羧化反应，见11.3.。

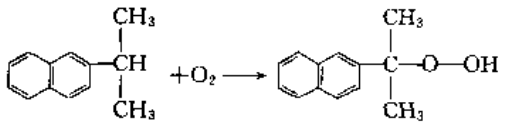
### 6.2.3. 生产方法

(1) 异丙基萘法　经典的制法是萘磺化-碱熔法，经济可靠，迄今仍为各国广泛采用；但缺点是单元操作过程多，消耗大量酸碱，环境污染和三废处理问题较严重，因此，美国氰胺公司（American Cyanamid Co.，简称ACC）70年代开发成功的2-异丙基萘的氧化酸解法，已有万吨级装置[9]。此法与异丙苯法制苯酚的反应相似，简示如下：

(a) 萘异丙基化



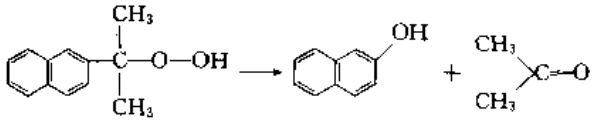

(b) 液相空气氧化




[6682-22-0]

2-异丙基萘过氧化氢

(c) 酸性分解




(60)

2-萘酚　　丙酮

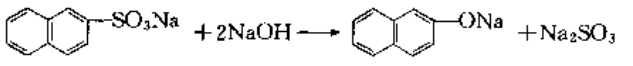
a. 萘异丙基化[56]　萘与丙烯作用主要生成2-异丙基萘，所用的催化剂有$AlCl_3$、$AlCl_3$与甲苯或二异丙基萘的络合物、$BF_3$-$H_3PO_4$、固体磷酸、硅酸铝、90～95%硫酸、硫酸-活化蒙脱土等。ACC公司使用$BF_3$-$H_3PO_4$做催化剂，萘与丙烯之比1∶1（摩尔比），在80℃反应1h，烷基化后分出上层烷基化物，得到含2-异丙基萘95%和1-异丙基萘5%的混合物。将混合物冷却至3℃使其自然结晶，可得纯度98.4%的2-异丙基萘。副产的1-异丙基萘可在热压釜中于固体磷酸催化剂存在下，于350～370℃进行异构化而转变为2-异丙基萘[57]。

b. 氧化及分解　适用于异丙基萘氧化的催化剂有：碱金属碳酸盐、硬脂酸铝、硝酸铜、氧化铅、树脂酸锰和碱性加成物等[57]。氧化时以百分之几的2-异丙基萘过氧化氢做引发剂，在碱或树脂酸锰催化剂存在下，用氧或空氧在约90～110℃使2-异丙基萘氧化生成2-异丙基萘过氧化氢，转化率约20～40%。氧化液含2-异丙基萘过氧化氢仅4%，然后用极性含水溶剂（如含水20%的甲醇）提取之，以约50%硫酸为催化剂，在约60℃使提取液的过氧化氢物分解为2-萘酚和丙酮，二者收率均高[58]。精馏得到的2-萘酚中含有少量的异丙基萘，可用共沸蒸馏法除去。2-萘酚中的少量1-萘酚可用结晶法除去。2-萘酚和丙酮收率都是90%以上[1]。

ACC公司使用2-异丙基萘氧化-酸解法，早在1972年已形成生产能力13600t[59,34]。ACC公司当时每套生产装置的能力为3～3.6t[60]。

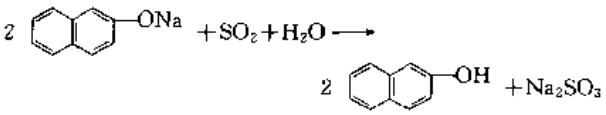
(2) 2-萘磺酸钠经碱熔制2-萘酚　2-萘磺酸及其钠盐的制法，见2.1.3.所述。

碱熔：




2-萘磺酸钠（β-盐）　　2-萘酚钠

酸化：利用β-盐的中和过程放出的$SO_2$气体去酸化碱熔物。




影响碱熔的因素有：

a. 无机盐　β-盐中含氯化钠或硫酸钠太多，会使反应物料变得粘稠，甚至结块，因而造成局部过热，有导致反应物的焦化和燃烧可能性。因此碱熔时，要控制无机盐含量为β-盐重量的10%以下。

b. 温度和时间　β-盐碱熔温度为320～330℃，所需时间约3h，而往熔融碱中逐渐加入β-盐时需用时间较短，在加完β-盐后需要适当的快速升温（例如，由300℃升温到330℃）。温度太高容易发生副反应，而太低不仅会延长反应时间，甚至会发生凝锅事故。

c. 碱的浓度和用量　β-盐在常压下高温碱熔时需用熔融碱的NaOH含量在90%以上。为了使反应物保持一定的流动性，在开始碱熔时，苛性碱中要含有5～10%的水。这些水在碱熔过程中被蒸发，可由β-盐带入的水来

补充。也可在碱熔过程后期往碱熔物的表面上通入适量蒸汽，以保持碱熔物的流动性，且可避免与空气接触，保持 2-萘酚钠盐不受氧化。

(3) 西欧生产方法[4]　铁制带有搅拌器的 6m³ 碱熔锅是用煤气加热，往锅内投入 50%液体氢氧化钠 4400kg，加热到 300℃以脱除水分。将 5000kgβ-盐在 300℃时慢慢加入熔融碱中，约需 7h 加完。在 320℃加热 3h，当碱熔物呈现栗棕色及其游离氢氧化钠含量约 1%时即到终点。将碱熔物放入约 90m³ 的水中，或者是用上批操作的亚硫酸钠废洗液代替水。此时，亚硫酸钠自然析出，吸滤、水洗，收集洗液做下批操作急冷碱熔物用。滤液是 2-萘酚钠溶液，用稀硫酸调节它为微碱性（pH 为 8），此时粗 2-萘酚自然分离成油状液层，用热水洗后用真空精馏提纯。将蒸馏出物粉碎成细粒或在鳞片破碎机上加工，以萘计算收率 70%。熔点在 120.5℃以上，1-萘酚含量不大于 0.3%，溶于氢氧化钠溶液为清澈透明[16]。

为了制得含低水分的 β-盐，用氢氧化钠水溶液在高温下中和 β-萘磺酸，同时搅拌使新生成的 β-盐悬浮液（含水分不大于 40%）成注流状，这样让 β-盐形成易于过滤的大颗粒，经离心机过滤后，含水分在 10%以下[6]。

(4) 德国生产实例[13]　将 50%液体烧碱 4320kg（约 140℃）投入容积 6.4m³ 的铸铁锅中，在 7～8h 内升温到 300～310℃，将温热的 β-盐约 6600kg，通过计量秤送入加料漏斗内，按规定量连续加入，在 300～320℃时于 5～6h 内加完。再在 320～330℃搅拌 3h。预先往稀释槽内放入上批操作的亚硫酸钠废洗液 1.1m³ 和分解母液 5.6m³ 以及水 2.3m³。将到终点的碱熔物排放入稀释槽内，亚硫酸钠自然析出后，吸滤，先用热水洗，再用水洗。收集洗液 2.2m³，取其一半做下批操作的敷水。滤液是 2-萘酚钠溶液，在 80℃往此滤液内添加 38°Bé 的回收硫酸 3150kg 至用亮黄试纸检验为碱性。升温到 93℃后，静置分离出油状 2-萘酚层。每次用热水 6.8m³ 与 2-萘酚层混合，并加热到 95℃，过滤，这样洗滤两次。将洗后的 2-萘酚在 160℃干燥，然后，送往真空蒸馏工序精制。

将分离出油状 2-萘酚层后的母液冷却到 30～35℃，析出残留的 2-萘酚，过滤回收。将滤液冷却到 18℃时析出芒硝结晶，此母液做为下批碱熔物稀释用的敷水。将析出的芒硝与热水混合成 25°Bé 溶液，当作硫酸化物废水排掉。以萘计算 2-萘酚的收率 72%。

(5) 前苏联制法[1]　是萘磺化-碱熔法。

a. β-盐碱熔　β-盐碱熔流程如图 10 所示。铸铁制带有锚式搅拌器碱熔锅 6，容积 2500～5000L（视生产规模而定）。从蒸发锅 3 泵送 87～88%的熔融苛性碱入 6 内，加热到 300～310℃，并在此温度将 81～85%的湿 β-盐均匀连续地加于熔融碱内，加完 β-盐后快速将反应物料加热到 325～335℃，并在此温度搅拌短时间。在碱熔进行中，往熔融物表面通入蒸汽以防止它被空气氧化。到终点后，反应物内含游离氢氧化钠约 3%、2-萘酚钠约 40%（以 2-萘酚计）、亚硫酸钠约 35%，及未反应的 β-盐 1～2%。在碱熔工序按 β-盐计算 2-萘酚的理论收率为 94～95%。

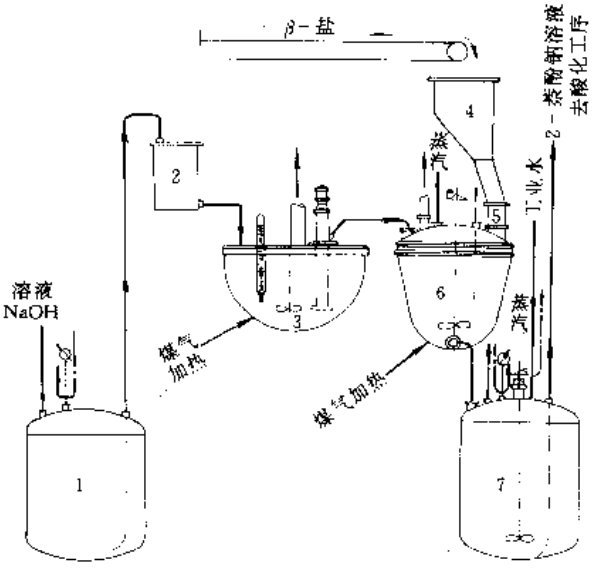



图 10　β-盐碱熔流程图

1—接受器 NaOH；2—计量槽；3—蒸发锅；4—受料斗；5—定量给料器；6—碱熔物；7—急冷稀释器

预先往急冷稀释器 7 中投入工业水或洗涤 2-萘酚的第一批洗液，其量以能冲淡碱熔物量的三倍容积，使 2-萘酚钠和亚硫酸钠变成溶液。等待 β-盐达到碱熔终点时，立即将反应物料放入 7 内的水里。

β-盐的碱熔，可用鳞片状固体苛性钠也可使用 42%或 70～73%液体苛性钠，如用 70～73%的液碱将在 95～100℃凝结，则可将它直接加于碱熔锅 6 内进行浓缩。如用 42%液碱，从接受器 1 经计量槽 2 压送到蒸发锅 3 中。蒸发到氢氧化钠浓度 80～85%时，用液下泵送到 6 内。

b. 2-萘酚钠的酸化　利用制造 β-盐的中和工序所排放副产 $SO_2$ 气体，使 2-萘酚钠溶液酸化（见图 11）。

保持 2-萘酚钠溶液的密度，在 50℃时为 1.155～1.45g/ml。使酸化进行到母液中亚硫酸氢钠的残余含量为 1～2%，而母液的密度必须是 1.180～1.195g/ml。

酸化锅 2 是钢制带有密封盖的锅，内衬耐酸砖，附装有包缠酚醛树脂的叶桨式搅拌器，容积为 12000～30000L（视生产规模而定）。将 2-萘酚钠溶液在酸化锅 2 经通入 $SO_2$ 气体酸化后，压送入尖底洗涤槽 7 内。槽 7 是钢制的并装有搅拌器，其防腐蚀措施与酸化锅 2 相同。往槽 7 内通入直接蒸汽加热到 100℃，搅拌后静置使亚硫酸钠和 2-萘酚分层。往贮槽 6 压送亚硫酸钠溶液后，仍

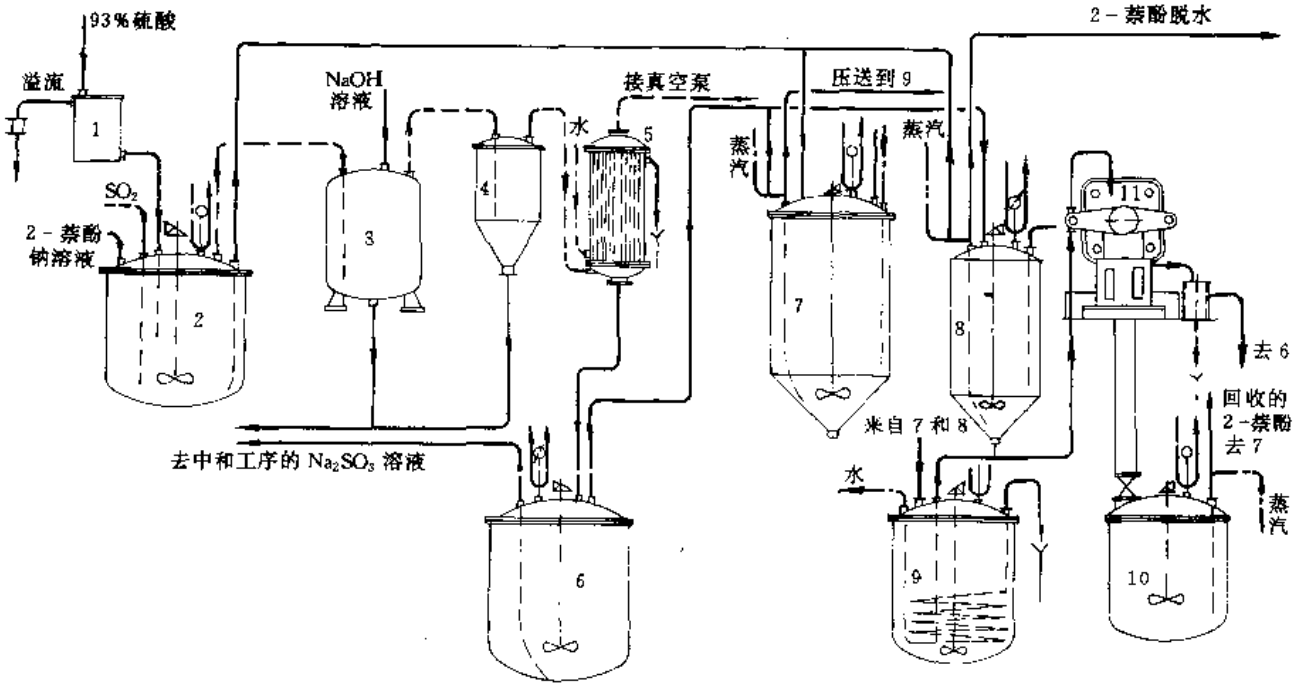



图11 2-萘酚钠溶液酸化流程图

1—计量槽；2—酸化器；3,4—捕集器；5—冷凝器；6—亚硫酸钠溶液贮槽；7,8—尖底洗涤槽；9—冷却锅；10—熔化锅；11—压滤机

在槽7内再用水洗涤2-萘酚层，重复搅拌、加热、静置。在槽8进行2-萘酚第二次洗涤时要用纯净水，并在静置分层后，将洗涤水压送入槽7做2-萘酚层的第一次洗涤用。

贮槽6内的亚硫酸钠溶液含 $Na_2SO_3$ 不少于15%，如检验其中含2-萘酚不大于1%时，就将它压送到萘磺化物的中和工序。如果在槽7的亚硫酸钠溶液层内检出2-萘酚的含量在1%以上时，则将它压送入冷却槽9内，冷却到30～40℃以析出2-萘酚结晶。再送往压滤机11上压滤，回收2-萘酚送入熔化锅10内。在10内再用硫酸处理以除去2-萘酚里的亚硫酸钠，并将物料返回到槽7的第一次洗液内。若经分析检验出第一次洗水内含有较多的2-萘酚时，也加工成第一次洗水。

c. 2-萘酚的精制 经过洗涤后的2-萘酚，分两类进行最后的精制——脱水和蒸馏（见图12）。粗2-萘酚从贮罐1压送入钢制的2-萘酚脱水器2内，加热到125～130℃熔化后补加少量的水。产生的水蒸气经热交换器冷凝后送往2-萘酚洗涤工序做第一次洗水用。脱水后的2-萘酚纯度不低于87～90%，其中无机盐杂质（灰分）不大于1.5%。

蒸馏釜4是通过釜外夹套铅浴用煤气或有机载热体（BOT）加热的。将脱水后的2-萘酚压送入釜4，在120～130℃及在减压90.7kPa（680mmHg）下蒸出2-萘酚的残余水分，收集在接受器6内，并将由水蒸汽带走的2-萘酚从6返回到脱水器。在180～200℃开始蒸馏2-萘酚，将初馏分合并到含水馏分中。2-萘酚在不同压力下的沸点变化见表8[11]。保持接受器7内温度140～160℃，收集主馏分（纯2-萘酚）直到馏出物呈现黄色为止。将黄色成品馏分收集在接受器6中。蒸馏终止在260～280℃及真空度93.3～97.3kPa（700～730mmHg）。加热蒸馏釜的铅浴温度不超过400℃。

表8 2-萘酚沸点与压力的关系

| 压力 mmHg | 沸点 ℃ | 压力 mmHg | 沸点 ℃ |
|---|---|---|---|
| 8.96 | 150 | 59.0 | 200 |
| 13.59 | 160 | 81.6 | 210 |
| 20.19 | 170 | 111.3 | 220 |
| 29.36 | 180 | 760.0 | 285～286 |
| 42.0 | 190 | | |

注：1mmHg=133.322Pa。

将残留在蒸馏釜4内的树脂物，用蒸汽压送入已填充水的造粒器5内。经过滤器8过滤后排到废渣堆或烧

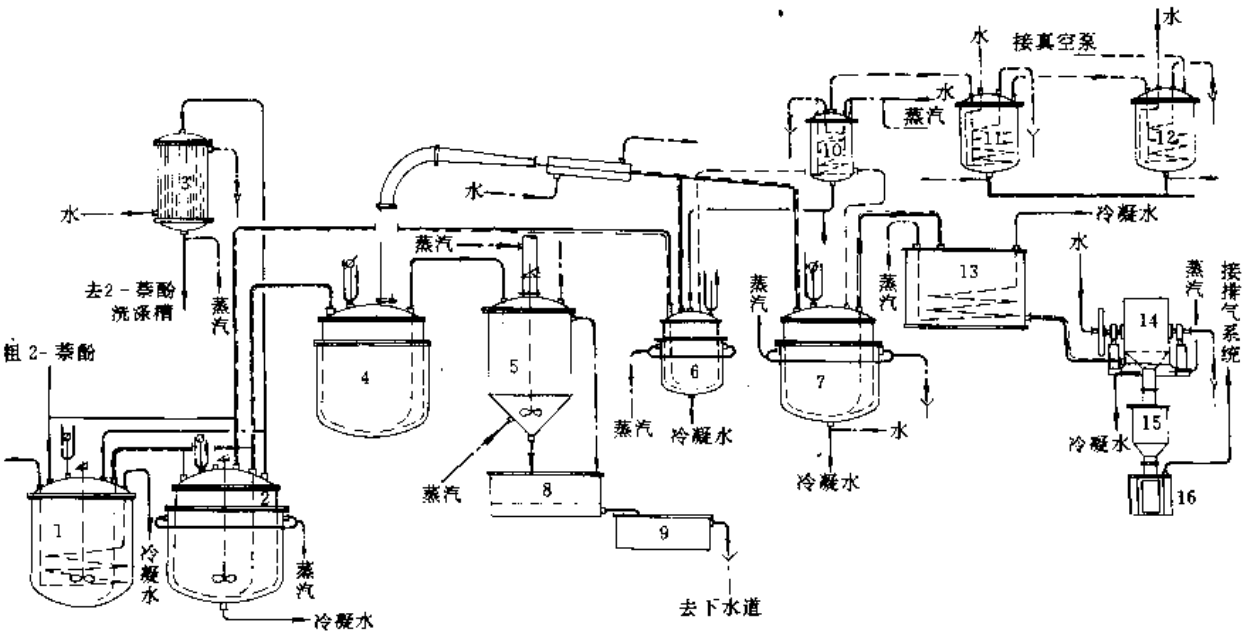



图12　2-萘酚精制流程图

1—粗2-萘酚贮罐；2—脱水器；3—冷凝器-热交换器；4—蒸馏釜；5—树脂造粒器；6—接受器；7—2-萘酚接受器；8—过滤器；9—废水沉淀池；10,11,12—捕集器；13—位差压力槽；14—转鼓结晶器；15—漏斗；16—2-萘酚排气圈

掉。将2-萘酚压送到位差压力槽13，由此流入转鼓结晶器14。

在接受器6,7与通往真空泵之间的管线内，安装有捕集器10、11及12。在进行蒸馏不同的馏分时用水冷却这些捕集器，结束蒸馏时，将捕集器聚积的2-萘酚熔化后，送往粗2-萘酚贮罐1，以便在2中进行脱水。

每1t粗2-萘酚，经蒸馏制得合格产品约为720kg，蒸馏工序的理论收率约95%。全部过程的2-萘酚理论总收率，以萘计为74%。

### 6.2.4.　生产技术经济指标

在萘磺化-碱熔法中，在2-萘磺酸的中和时有亚硫酸钠-硫酸盐法及纯碱-硫酸盐法，后者是用纯碱中和萘磺酸和用硫酸酸化2-萘酚钠。萘磺酸物在水解时需添加硫酸钠。前苏联经过多年生产实践，认为用亚硫酸钠溶液中和萘磺酸而用$SO_2$气体酸化2-萘酚钠是比较经济的，兹将其生产技术经济指标与吉林化学工业公司染料厂对比如表9所示。

50年代后期，美国用萘磺化-碱熔法生产2-萘酚[11]，每吨2-萘酚的原料消耗：精萘1200kg，浓硫酸1480kg，纯碱900kg及92%苛性钠（折算成100%）815kg。日本1979年2-萘酚产量为6.822t，由住友、三菱化成、三井东压化学三家公司生产[34]。

为了减少2-萘酚在生产中的损失，首先原料萘应以保温槽车运送熔融萘到生产厂的仓库，再由贮槽用液下泵送到磺化工序；其次，在磺化物的水解吹萘工序上继续不断改进捕集萘的装置。如图4所示的捕集萘装置。吉林化工公司60年代曾对捕集萘装置进行改进。

表9　2-萘酚生产技术经济指标

| 指标名称 | 前苏联[17]（1959年） | 中国吉林化学工业公司（1978年） |
|---|---|---|
| 理论收率(以萘计),% | 70.6 | 77.02 |
| 每t2-萘酚耗用原料,kg | | |
| 精萘 | 1259 | 1165 |
| 硫酸(100%$H_2SO_4$) | 1200 | 1090 |
| 固碱(92%NaOH) | 899 | 698 |
| 芒硝($Na_2SO_4$) | 211 | 142 |
| 精盐 | 316 | 178 |
| 每t2-萘酚的动力消耗 | | |
| 燃料(以标准煤计),kg | 650 | 969① |
| 蒸汽,Mcal② | 7.2 | 17.5(t) |
| 水,t | 281 | 251 |
| 电,kW·h | 386 | 316 |

① 焦炉煤气(标准状态),$m^3$。

② 1cal=4.1868J。

如图13所示，用于捕集萘蒸气的铜制喷淋塔安装在密闭悬浮槽2上，该槽附装有专用的强制排风机及搅匀

成粒器。在60℃用泵3将悬浮萘水溶液送到高位槽4，以便自动流入半自动卧式离心机5内(附有刮除滤层刀片)。湿萘沿着溜槽6向下滑进熔萘锅7中。可将含水分4.5～5%的湿萘不经脱水而直接压送到磺化工序。吉林化学工业公司染料厂在悬浮槽2内增加栅隔板，因而节约掉离心机5。

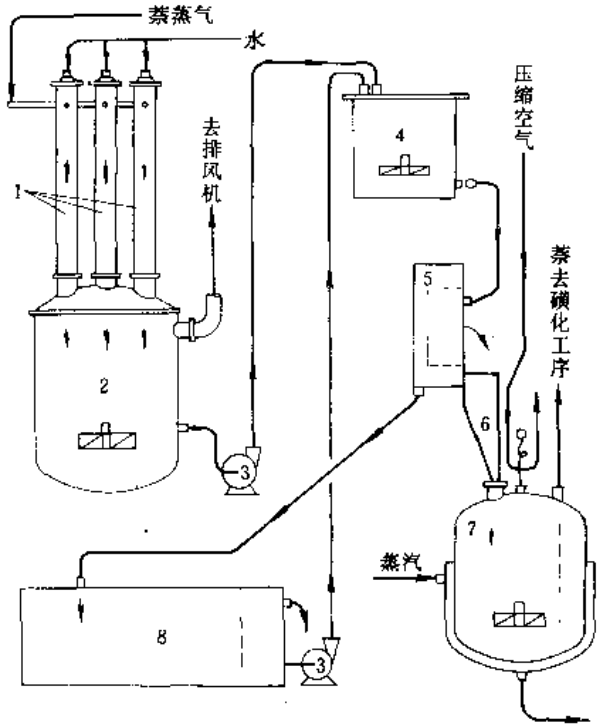



图13 捕集萘流程图

1—喷淋塔；2—悬浮槽；3—泵；4—高位槽；5—离心机；6—溜槽；7—熔萘锅；8—沉淀槽

密闭及完善带式输送机的运转状态(如刮净输送带的表面等)，可降低输送β-盐到碱熔加料器的损失。

### 6.2.5. 废水与废渣处理[61]

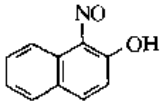
按亚硫酸钠-硫酸钠法生产2-萘酚，以1t2-萘酚计算，在β-盐工段排出含有16%无机盐($Na_2SO_3$，$Na_2SO_4$及NaCl)的废水约10m³，可蒸浓析出无机盐。在2-萘酚的煮沸洗涤工序排出1.5m³滤液，含有12～15%的无机盐($Na_2SO_3$，$NaHSO_3$及1～2% NaCl)，1%硫酸及0.5%2-萘酚，可用碱中和后送与上述废水一起处理。

在水解-吹萘工序过滤回收萘的废水和在萘精馏工序树脂物造粒废水共计约42m³/t，而吉林化学工业公司染料厂回收萘的废水则为154m³，内含萘0.005%，硫酸0.01%[61]，在澄清池完全沉降后排入下水道。总之，1t 2-萘酚可排放53.5～207.5t废水。前苏联生产方法回收无机盐措施，是用普通蒸发器将12～15%的含无机盐废水浓缩到25%，再用喷雾干燥器制取干的无机盐。美国广泛用浸没液体燃烧法，浓缩硫酸钠溶液，就性质来讲，这种废水与它相似，同样也可应用。

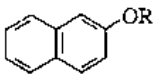
在萘精馏工序排放树脂渣0.12m³/t，含有4.5%以下的2-萘酚和15%的无机盐[61]，送往废渣堆置场或烧掉。

### 6.2.6. 用 途

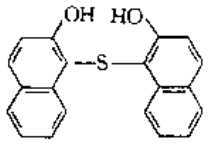
2-萘酚的主要用途是制造染料和染料中间体以及颜料，例如，2,3酸、各种2-萘酚磺酸及氨基萘酚磺酸以及1-亚硝基-2-萘酚(65)2-萘酚磺酸与甲醛缩合物用作鞣



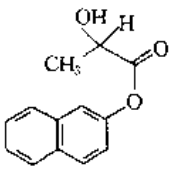

(65)
[131-91-9]



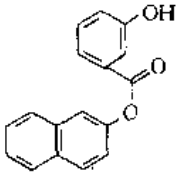

(66)
R = $CH_3$, [93-04-9]
R = $C_2H_5$, [93-18-5]



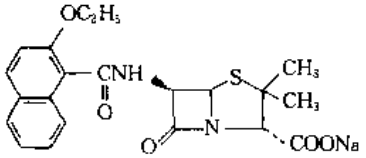

(67)
[17096-15-0]




(68)
[93-43-6]

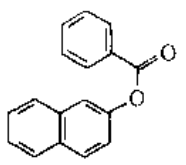



(69)
[613-78-5]

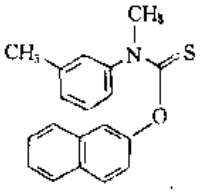



(70)
[985-16-0]

剂。其他用途有[1]：制香料：如，2-萘基甲醚（66），商品名 Yara Yara，统称老橙花醚（nerolin）做肥皂香料，日本有小林香料等三家公司生产[34]；2-萘基乙醚（66），商品名新橙花醚，日本曾田香料公司和甲南化工公司生产，1979 年产量为 1t，做肥皂和化妆品香料，也作为食品香精用于黑莓、樱桃、咖啡、石榴汁、李子、草莓以及红茶[34]；2-萘酚硫醚［thio-1,1′-bis（2-naphhol）］（67），做聚烯烃塑料（polyolefins）的抗氧剂。用作制药原料的有[1]：2-萘乳酸酯（68），商品名 Lactol 或 Lactonaphthol，肠消毒剂；2-萘水杨酸酯（69），商品名 Betol 和 Salinaphol，胃肠及泌尿抗传染剂；青霉素（penicillin）的半合成品，6-（2-乙氧基-1-萘甲酰氨基）青霉烷酸钠［sodium-6-（2-ethoxy-1-naphthamido）penicillanate］（70），商品名：Nafcilin 钠，Naptopen，及 Unipen；2-萘苯甲酸酯（71），商品名 Lintrin 和 Haertolan，一种肠消毒剂；发癣退药（tolnaftate）（72），学名间甲基-*N*-甲基硫羰苯氨基甲酸-*O*-萘酯，商品名：Tinactin，Focussan，Sporiline 及 Tinaderm，一种局部杀真菌剂。2-萘酚本身就有防腐剂（消毒剂），杀寄生虫药及驱虫药的作用[4]。



(71)
[93-44-7]



(72)
[2398-96-1]

2-萘酚的另一个主要用途是作防老剂 D 的原料，防老剂 D 在橡胶中的溶解度约 1.5%，用量不超过 1 份不会发生喷霜，它是天然橡胶、二烯类合成橡胶、氯丁橡胶及其胶乳用的通用型防老剂，日本 1970 年的需求量为 5000t。但自美国宣布防老剂 D 有致癌的可能性后，日本需用量逐年锐减，美国及欧洲已停止生产[34]。

（1）中国 2-萘酚的产量及需求量[43]　中国第一套 2-萘酚装置 1957 年在吉林化学工业公司染料厂投产，接着南京化工厂、武汉染料厂、川庆化工厂等前后相继生产，自 1987 年新建 2-萘酚装置较多，迄今多达 34 家工厂，总生产能力为 7.74kt/a，其中，能力在 2000t/a 以上者有 14 家。兹将 1985～1990 年来实际产量及消费量列于表 10。

中国 2-萘酚的消费分配情况如下。

染料约有 20 个品种染料用它作原料，其中酸性橙Ⅱ（又称酸性金黄Ⅰ、酸性橙 7（CI 15510））及酸性黑 ATT（又称酸性毛元 ATT，系 CI 酸性黑 1 与橙 7 的拼混物（70∶30））耗用 2-萘酚最多，占总消费量的 25.5%（见表 11）。

表 10　1985～1990 年中国 2-萘酚产量及消费量

| 年　份 | 产量，t | 比上年增长率 % | 消费量 t | 比上年增长率 % |
|---|---|---|---|---|
| 1985 | 19550 | 20.60 | 16950 | 43.25 |
| 1986 | 18970 | −2.96 | 14080 | −16.93 |
| 1987 | 22110 | 16.54 | 18220 | 29.38 |
| 1988 | 25100 | 11.92 | 18730 | 2.82 |
| 1989 | 27800 | 9.72 | 19740 | 5.12 |
| 1990 | 31800 | 12.58 | 29510 | 33.11 |

表 11　中国 2-萘酚用途分配统计表

| 用　途 | 1990 年 | | 1991 年 | |
|---|---|---|---|---|
| | 数量，t | 占总需量，% | 数量，t | 占总需量，% |
| 染料 | 7500 | 25.42 | 7500 | 25.59 |
| 橡胶防老剂 | 4100 | 13.89 | 4100 | 13.99 |
| 有机颜料 | 1200 | 4.07 | 1200 | 4.09 |
| 中间体 | 16507 | 55.94 | 16302 | 55.62 |
| R 盐 | 1428 | 4.84 | 1540 | 5.25 |
| G 盐 | 410 | 1.39 | 435 | 1.48 |
| 1,2,4-酸 | 588 | 1.99 | 588 | 2.01 |
| 吐氏酸 | 3565 | 12.08 | 3569 | 12.18 |
| 2,3 酸 | 10516 | 35.64 | 10170 | 34.70 |
| 医药和香料 | 210 | 0.71 | 210 | 0.72 |
| 合　计 | 29509 | 100.03 | 29312 | 100.01 |

橡胶助剂中防老剂 D（又称防老剂 J）和防老剂 DNP，用 2-萘酚作原料，占总消费量的 13.99%。吉林化学工业公司有机合成厂于 80 年代初用防老剂 PPDB 代替防老剂 D。

有机颜料有近 20 个品种耗 2-萘酚，其中以立索尔大红 R［（颜料 49∶1（CI 15630∶1）］、甲苯胺红［颜料 3（CI 12120）］、金光红 C［参照颜料红 21（CI 12300）］及颜料绿 B［颜料绿 8（CI 10006）］需用 2-萘酚最多。占总消费量的 4.08%。

染料中间体耗 2-萘酚占总消费量的 55.8%，其中 R 盐占 5.07%、G 盐占 1.4～1.5%、1,2,4-酸占 2.0%、2,3 酸占 35.17%及吐氏酸占 12.13%，见表 10。

医药中耗用 2-萘酚的只有 1-溴-2-萘酚和 6-溴-2-萘

酚，年需2-萘酚100t，占总需求量0.34%。

香料中只有2-萘甲醚和2-萘乙醚耗用2-萘酚，年需量110t，占总需求量的0.37%。

另外，皮革喷涂蓝RL，皮革喷涂棕RC，皮革喷涂黑RL，也消耗少量2-萘酚。还有作动物胶、木材、皮革等防腐剂，电镀槽的添加剂以及纺织印染厂用2-萘酚作染色及印花助剂。

#### 6.2.7. 毒性与安全

据美国生产2-萘酚的厂家资料，对幼白雄鼠经口的$LD_{50}$是4g/kg，与其皮肤夹紧贴敷24h的$LD_{50}$为大于10g/kg[1]。

对人的毒害性[62]：2-萘酚在空气中的浓度超过0.5mg/m³时吸入其粉尘的人，表现出头疼、恶心、呕吐，消化不良，出汗多、发冷发热，暂时水肿，尿中有蛋白和血以及视觉神经发炎。2-萘酚车间生产工人的发病率较高，主要发生在胃、肝及肾脏。对皮肤无明显刺激性。

2-萘酚的极限允许浓度是0.1g/m³。安全措施与普通化工产品车间相似。若2-萘酚溅入眼里，立即用清水冲洗数分钟。

2-萘酚对光及空气敏感，长期存放后变暗但不变质。易燃但不自燃、不助燃，无爆炸危险。

#### 6.2.8. 产品规格及分析方法

2-萘酚产品为白色或灰白色到微黄色的薄片或均匀粉末，贮存时间长变暗黄。兹将国内外著名厂家2-萘酚的主要技术指标列于表12。

表12 一些厂家2-萘酚主要技术指标

| 指标名称 | 吉林化学工业公司染料厂 (1990年) | 德国 Hoechst (1975年) | 日本住友 (1975年) | 前苏联 ГОСТ 923-75 | 印度 IS 2741-1964 |
|---|---|---|---|---|---|
| 凝固点，℃ ≥ | 120.5 | 120.5 | 120.5 | 120.4 | 120.5 |
| 熔点，℃ ≥ | | 123 | | | |
| 2-萘酚含量，% ≥ | 99 | 99 | 98.5 | 98.7 | 99.5 |
| 灰分，% ≤ | 0.1 | | 0.1 | | 0.1 |
| 1-萘酚含量，% ≤ | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.2 | 0.2 |
| 水分，% ≤ | 0.1 | | | | |

分析方法[4]。将2-萘酚溶于30%氢氧化钠溶液，用冰水稀释后加入醋酸，使2-萘酚析出为细小结晶。加醋酸钠后用已重氮化的对硝基苯胺标准液滴定，直到取出一滴偶合混合液，落于浸渍过H酸溶液的滤纸上显示有染料生成为止。用对硝基苯胺重氮液的消耗量直接算出2-萘酚的含量。另将2-萘酚溶解于乙醇中，添加3%三氯化铁溶液，用比色法使出现的蓝色与标准液对比，即可检出1-萘酚的含量。

也可用气相色谱法，高压液相色谱法（紫外检测器）及薄层色谱法直接分析2-萘酚产品。

中国化工部标准HG 2-328-66规定用碘量法测定2-萘酚的含量。

### 6.3. 萘二酚

萘二酚（naphthalene diols），分子量160.16，共有十个异构体。今介绍在工业上较重要的4种，其合成方法多采用萘二磺酸的碱熔法。一般情况下萘α-位上的磺基较β-位的活泼，按碱熔反应条件，则一个或两个磺基被羟基所置换，萘环上的磺基愈多就愈容易置换。此外，α-位的氨基也起羟基化作用，与α-位的磺基相比较，有些较容易、有些较难。

#### 6.3.1. 1,4-萘二酚[4]

1,4-萘二酚（1,4-naphthalene diol），熔点195℃，溶于热水、乙醇、乙醚、醋酸，不溶于烃类。易氧化成1,4-萘醌。按Bucherer-Lepetit反应，可生成4-氨基-1-萘酚，在减压条件下加热到210℃时，互变成为酮-烯醇式，熔点99℃。1,4-萘二酚的制法是将1,4-萘醌加氢或还原制得，或者将4-氨基-1-萘酚在加热回流温度时加20%硫酸水解制取。在还原1,4-萘醌制萘二酚时，用硼酸三甲酯，$(CH_3O)_3B$，做烷化剂，在少量的大气氧气存在时可在2-位上起烷基化作用而生成2-甲基-1,4-萘二酚[63]，其二醋酸酯已分类为维生素$K_4$。因此，1,4-萘二酚和1,4-萘醌均有其工业重要性。

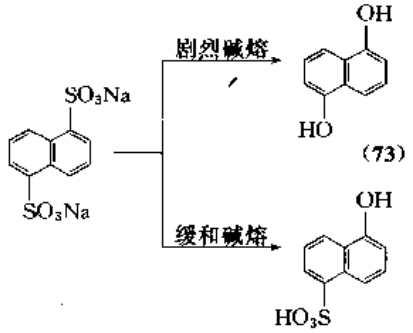
#### 6.3.2. 1,5-萘二酚[4]

1,5-萘二酚（1,5-naphthalene diol，又称azurol）(73)，无色固体，在空气中变暗，熔点265℃，是最重要的萘二酚。易溶于乙醚、丙酮，难溶于水和烃类；可升华。经铬酸（$H_2CrO_4$）氧化而成5-羟基-1,4-萘醌（胡桃醌，Juglon）；与氨反应生成1,5-萘二胺；1,5-萘二酚，于稀醋酸中在其4-位与重氮苯偶合；而在碱性溶液中则于其2-位与重氮2-羟基苯胺偶合成重氮化合物。

(1) 制法[4] 在高压釜内压力为1.8MPa(18bar)及温度275℃时，以72～75%熔融苛性钠使1,5-萘二磺酸进行碱熔而制得1,5-萘二酚；或者在320℃时用苛性钠使萘二磺酸碱熔。在磁砖衬里的急冷稀释槽中先放入大

量水和适量硫酸，将碱熔物投放其中，随即析出 1,5-萘二酚混合物，过滤、水洗到中性及不含盐为止，理论收率为 90%。精制可采用升华法。

实践证实在卧式转鼓器内，于 340℃（用直接火加热）进行这种加压碱熔是比较有益的，因为铁球在转动的转鼓器内能阻碍碱熔物形成锅垢附着在器壁上，因而可以非常少量的苛性钠就满足碱熔所需，而且稀释后酸析出的 1,5-萘二酚为粉粒状[64]。




(73)

1-萘酚-5-磺酸

(2) 生产实例[13]　1,5-萘二磺酸钠的制造，见 2.2.1.。

a. 高压釜法　将 50%苛性钠 4.5t 熬浓到 72～75%后，转移入于已经预热的 6m³ 高压釜，操作压力为 30MPa (30atm) 内，在搅拌情况下于 1.5～2h 慢慢加入 1,5-萘二磺酸钠 2.7t，加料后紧闭高压釜，在 7～8h 内升温到 276℃，釜内压力为 17～18MPa (17～18atm)，并保温 5h。为了防止由于碱熔反应的生成水而引起釜内压力上升，就吹除生成水。取样测试终点。在碱性溶液内使试样与重氮苯溶液偶合时，1,5-萘二酚呈紫色，而 L 酸呈红色。碱熔到终点时往釜内压入水 2m³，釜内压力下降到 10～12MPa(10～12atm)。然后将碱熔物料排放入稀释槽中，该槽内预先放入 40°Bé 硫酸 8.1t 和冰水 8m³。析出 1,5-萘酚后，用热水 2m³ 冲洗，放出 $SO_2$ 气后，在 50℃过滤，用水约 50m³ 洗净。理论收率 90%。

b. 烘焙法　烘焙釜为直径 2.2m，高 1.1m，在其搅拌机上有三条横木，每条横木镶嵌两根垂直棒，而这些棒与釜盖下悬的垂直腿，互相配合而形成粉碎作用。将约 96%苛性钠 825kg 装入已预热的烘焙釜内，再加入 1,5-萘二磺酸钠约 1450kg 的约一半量，加热到 270～280℃使物料熔融成膏状，这项操作约需 4h。然后加入其余的一半，在此期间升温到 300℃。加料完再升温到 320℃，保温 10～12h。用小型冷凝器收集反应生成的水，等待不再蒸馏出水时，就到达碱熔反应终点。釜内物料变化是先烘干，后被粉碎成粉末状，约占釜内容积的 2/3。

先往分解槽内放置 40°Bé 硫酸 2.2m³ 和热水 4m³，再用螺旋输送器将釜内物料在 1.5～2h 内，排放出于分解槽中，放出 $SO_2$ 气体后，在 50～60℃过滤，用水洗净，制得 1,5-萘二酚 580～590kg，理论收率为 90～92%。

(3) 用途　1,5-萘二酚是偶氮染料的重要偶合组分，其制成邻位偶氮染料能与铬形成络合物 CI 媒染黑 9 (16500)，商品名 Diamond Black PV (By)，为染羊毛的坚牢黑色染料，其各项染色牢度很好，生产量较大[7]。

此外，按布赫尔反应，用氨使 1,5-萘二酚加压氨化成 1,5-萘二胺，是制造聚氨酯类的二异氰酸酯的原料[4]。

### 6.3.3.　1,8-萘二酚

1,8-萘二酚(1,8-naphthalene diol)或 1,8-二羟基萘(1,8-dihydroxynaphthalene)，从水中析出者为叶片及针状结晶，熔点 140℃，溶解于乙醚、苯；微溶于粗汽油、热水；遇三氯化铁溶液呈现深绿色；经铬酸氧化而成 5-羟基-1,4-萘醌(胡桃醌，Juglon)。

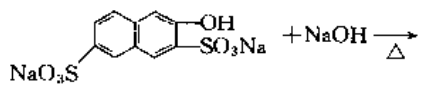
(1) 制法　用 50%苛性钠溶液使 1-氨基萘-8-磺酸或其磺酰胺在加压下于 200～230℃进行碱熔而成 1,8-萘二酚；也可使 1,8-二羟基萘-4-磺酸经水解制得。不过，更为有效益的制法是：将 1-氨基萘-8-磺酸经重氮化后煮沸水解成 1-羟基萘-8-磺酸，在 260℃使后者经碱熔而成 1,8-萘二酚[65]。

(2) 用途　用氨使 1,8-萘二酚在 300℃起氨解作用生成 1,8-萘二胺，其用途见本文 4.3.2.。

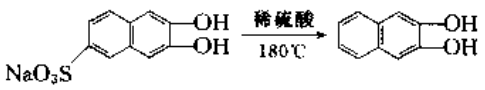
### 6.3.4.　2,3-萘二酚

2,3-萘二酚(2,3-naphthalene diol)或 2,3-二羟基萘(2,3-dihydroxynaphthalene)[74]，从水中析出为小叶状结晶，熔点 160～161℃，溶解于乙醇、乙醚，难溶于苯。与三氯化铁溶液反应而呈现深蓝色。与氨在加压下于 140℃反应而生成 2-氨基-3-萘酚，于 240℃反应则生成 2,3-萘二酚。在 1 或 1,4 位上与重氮组分偶合。在铜粉存在下，与氧化锌在 150℃反应而生成热稳定和对水解不敏感的杂环锌(Ⅰ)-酯。

(1) 制法　工业上采用 R 盐做原料，在高温时以苛性钠使 R 盐碱熔而生成 2,3-二羟基萘-6-磺酸，然后用稀硫酸使后者在 180℃水解为 2,3-萘二酚 (74)。




R 盐




(74)

2,3-萘二酚

(2) 用途 做复印机用复印颜料的偶合组分。

### 6.3.5. 2,7-萘二酚

2,7-萘二酚(2,7-naphthalene diol)或2,7-二羟基萘(2,7-dihydroxy naphthalene)，从水中析出的针状结晶熔点190℃，溶解于乙醇、乙醚、热水，适度地溶于氯仿、苯，不溶于粗汽油。与氨在250℃反应而生成2，7-萘二胺；在1-位上偶合，在碱性介质中则偶合成1，8-双偶氮化合物。

(1) 制法 用熔融态苛性钠在约280～300℃使2,7-萘二磺酸钠碱熔成2,7-萘二酚，收率约80%[1]。

(2) 用途 由2，7-萘二酚与甲醛缩合的树脂，具有较好的耐磨损性、强度及化学稳定性，用做火箭排废气系统的防烧蚀材料[1]。

## 7. 羟基萘磺酸

羟基萘磺酸类(hydroxynaphthalene sulfonic acids)是重要的中间体，用作偶氮染料的偶合组分，还作为鞣剂的原料。其制法为：

①萘酚类或羟基萘磺酸类的磺化；

②氨基萘磺酸的加酸水解；

③用氢氧化钠熔融萘磺酸钠盐；

④使羟基萘磺酸进行脱磺酸基或分子重排。

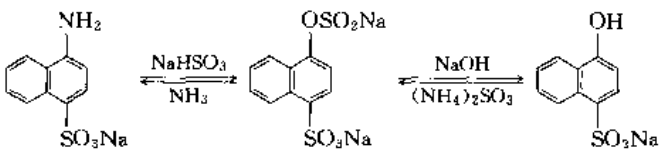
兹将其中具有商业经济重要性者介绍如下。

### 7.1. 1-羟基萘-4-磺酸 (NW酸)

1-羟基萘-4-磺酸(4-hydroxy-2-naphthalene sulfonic acid)，又称Neville-Winther酸(简称NW酸)或1,4-羟酸[84-87-7](75)，$C_{10}H_8O_4S$，分子量224，从水中析出的结晶为光辉泽片状。其游离酸及盐皆易溶于水，但其钠盐可用食盐盐析。(75)经磺化而生成1-羟基萘-2，4-二磺酸及1-羟基萘-2，4，7-三磺酸。(75)经硝化而产生2，4-二硝基-1-萘酚，同时也易于生成2-亚硝基-1-萘酚-4-磺酸。

用氨和亚硫酸铵使(75)转变成1-氨基萘-4-磺酸。(75)与重氮组分在2-位上起偶合作用[4]。

(1) 制法 以1-氨基萘磺酸为原料制造NW酸，有重氮化法、加压碱熔法及布赫尔反应法。其中，以布赫尔反应法为最好，介绍如下[28]。



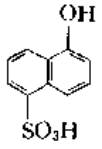

(38) (75)

往安装有回流冷凝器的1500ml三口烧瓶内，加入1-氨基萘-4-磺酸钠100g(以100%计)和水200ml，溶解后加入亚硫酸钠溶液(25%$SO_2$) 600g，在回流下煮沸24h。添加足量的30%氢氧化钠溶液，以反应溶液对噻唑试纸呈红色为宜。再煮沸反应溶液以便完全排出氨气，然后加盐酸成酸性，冷却析出NW酸结晶。为了消除残留的未反应1-氨基萘-4-磺酸，将物料溶解于水中，过滤。理论收率约80%。

(2) 用途 1-羧基萘-4-磺酸主要用做许多偶氮染料的偶合组分，例如酸性橙19 (CI 14690)；酸性红4 (CI 14710)；酸性红14 (CI 14720)；食品红3 (CI 14720)。还用做制造2-氨基-1-羟基萘-4-磺酸及合成鞣剂的中间体，以及复写纸的显色剂[4]。

### 7.2. 5-羟基萘-1-磺酸 (L酸)

5-羟基萘-1-磺酸(5-hydroxy-1-naphthalene sulfonic acid)，或1-萘酚-5-磺酸(1-naphthol-5-sulfonic acid)，又称L酸，(76)，$C_{10}H_8O_4S$，分子量224.2，熔点110～120℃，其游离酸及其盐均易溶于水，但其钠盐可用食盐析。(76)经磺化而生成1-羟基萘-2,5-二磺酸；经硝化而产生亚硝基化合物；经碱熔而生成1,5-二羟基萘。(76)与重氮化合物在2-位上起偶合作用。




(76)

关于L酸的制法[4]有从1-氨基萘-5-磺酸经布赫尔反应制得，或将它重氮化后经煮沸制得，或者从1-氯萘-5-磺酸经加碱水解制得，以及从1,5-萘二磺酸钠经加压碱熔制得；其中，以后者最经济实用。兹介绍其生产实例如下[13]：

将30%烧碱液2.7t和水400L放置于6m³的高压釜[常用2.5MPa(25atm)]内，加入70%膏状物的1,5-萘二磺酸钠3400kg，在2.2MPa(22atm)下及230℃时加热24h，然后降压到1.1MPa(11atm)。此时，将反应物料排放于密度为1.16g/cm³的盐酸3m³中，在95℃搅拌12h以排除$SO_2$气。冷却到20℃，拧紧压滤。得粗制L酸钠膏状物为1560kg，理论收率为92%。

L酸的精制 用水稀释滤饼后，加入40°Bé硫酸1m³和盐酸1.6m³使物料呈酸性，继续排除$SO_2$气后，加入含氧化钙360～370kg的石灰乳液进行中和，物料总体积达到约10m³，热过滤，用热水800L洗涤2次。往滤液内加入纯碱100～120kg和活性炭30kg，搅拌后热过滤，冷却滤液到20℃。在10～12h内慢慢加入盐酸约700L，使

物料对刚果红试纸呈现酸性。因为只有70%的L酸析出结晶，过滤时须保存滤液供制造偶氮染料用。用饱和食盐水300L洗涤滤饼2次。理论收率为86～87%(以1,5-萘二磺酸钠计)。膏状物与溶液的比例是7∶3。在L酸中的5-羟基萘-1-磺酸的含量不大于0.1%，$SO_2$不大于0.01%，混浊不溶物应不大于3.0%。

用途　上述的L酸滤液可用于制造偶氮染料：

Acid Chrome Blue 2R(媒染蓝9(CI 19855))，

Acid Anthracene Brown KE(媒染棕15(CI 14870))，

Diamand Black FB(媒染黑68(CI 26751))，

Chromotrope F4B(媒染蓝78(CI 14835))，

Acid Anthracene Brown M(媒染棕92(CI 14860))，

Metachrome Blue Black 2BX(媒染黑29(CI 14865))。

至于其膏状物可用于制更多的染料，如：

Crocein Orange G(酸性橙12(CI 15720))，

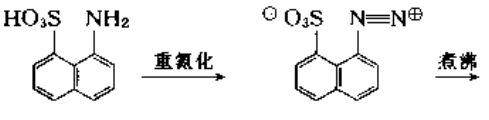
Helio Bordeaux BL(颜料红54(CI 14830))，

Fast Red VR(酸性红12(CI 14835))。

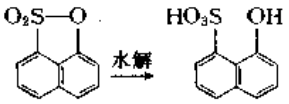
## 7.3.　1-羟基萘-8-磺酸

1-羟基萘-8-磺酸(8-hydroxynaphthalene-1-sulfonic acid)，或称1-萘酚-8-磺酸(1-naphthol-8-sulfonic acid [117-22-6])(**77**)，$C_{10}H_8O_4S$，分子量224.2，系一水合物结晶，熔点106℃，稍溶于水，其碱性金属盐则易溶于水；遇三氯化铁溶液呈现绿色。(**77**)经磺化而生成1-羟基萘-4,8-二磺酸；在230℃用苛性钾碱熔(**77**)时，则生成1,8-二羟基萘。(**77**)与重氮化合物在其2-位和4-位上起偶合作用[4]。

(1)制法[4,13]　将水或前批操作的洗液4.5$m^3$和96%硫酸230L混合后，加入膏状追位酸1.5～1.6t，搅拌成悬浮液。温热到50～55℃，慢慢添加30%亚硝酸钠溶液1$m^3$，约在16h加完，并注意勿让亚硝气散发出液面。0.5h后断定重氮化反应完全，升温到80℃并保温1h。冷却、析出难溶解的(**44**)，过滤，水洗至中性。用稀烧碱液在100℃使滤饼水解。然后加酸成酸性，用食盐盐析、过滤，制得1-羟基萘-8-磺酸之理论收率约90%。




(**42**)




(**44**)　(**77**)

(2)用途　用于制造偶氮染料：如CI酸性蓝158(14880)，CI酸性黑54(14885)。用于制造1,8-二羟基萘。

## 7.4.　2-羟基萘-1-磺酸(羟基吐氏酸)

2-羟基萘-1-磺酸(2-hydroxynaphthalene-1-sulphonic acid)或2-萘酚-1-磺酸(2-naphthol-1-sulfonic acid)，又称羟基吐氏酸(oxy-Tobias acid) [567-47-5] (**61**)，$C_{10}H_8O_4S$，分子量224.2，极易溶于水。其碱金属钾盐略溶于水。其水溶液在室温时也能慢慢地水解成为2-萘酚和硫酸。在10℃以下磺化时生成2-羟基萘-1,6-二磺酸，此二磺酸在高温时起异构化作用后继续磺化成2-萘酚-3,6,8-三磺酸。用亚硫酸氢铵及氨在130℃使(**61**)转变成2-氨基萘1磺酸(吐氏酸)。

制法见5.6.。

2-羟基萘-1-磺酸是制造吐氏酸及J酸(2-氨基-5-羟基萘-7-磺酸)的中间体。

## 7.5.　2-羟基萘-6-磺酸(席夫酸)

2-羟基萘-6-磺酸(2-hydroxynaphthalene-6-sulfonic acid)或2-萘酚-6-磺酸(2-naphthol-6-sulfonic acid)，又称席夫酸[93-01-6] (**62**)，$C_{10}H_8O_4S$，分子量224.2，系一水合物结晶，熔点125℃，易溶于水；但其钠盐(二水合物)难溶于冷水(1.7g/100ml水)，易溶于热水[30g/100ml水(在80℃)]。用20%发烟硫酸在25℃时磺化，生成2-羟基萘-1,6-二磺酸，提高温度深入磺化而成2-萘酚3,6,8-三磺酸。使(**62**)硝化成1-亚硝基萘化合物；用氨和亚硫酸氢铵按布赫尔反应处理(**62**)时，产生2-萘胺-6-磺酸；用苛性钾在295℃碱熔，则转变为2,6-二羟基萘。(**62**)与重氮化合物在1-位上起偶合作用[4]。

(1)制法　往转鼓式烘焙反应器加入约等量的98%硫酸和2-萘酚，在86～96℃加热2h。加入硫酸钠后升温到105℃并保温0.5h。将制成的席夫酸混合液用$CaCO_3$中和处理成25%溶液，经活性炭处理，热过滤。酸化滤液后用食盐析出结晶，其理论收率约82%[66]。

精制　将磺化混合物用水稀释到按(**61**)钠盐计为约25%溶液，在60℃用活性炭处理(活性炭用量为每100ml溶液需4～10g)。过滤后用氢氧化钠溶液调节pH值到2.65，在25℃析出结晶，精制收率为89%[67]。

(2)生产实例[13]

磺化　往容积1.8$m^3$锅中投入98%硫酸410kg，将2-萘酚60kg快速加入时，物料上升到45～50℃。等待温度行将下降时，赶快再加入2-萘酚100kg，则物料上升到65℃。然后在72℃以下追加2-萘酚200kg，搅拌0.5h。

烘焙　先往直径2m和长2m的回转反应器内加入硫酸钠200kg的1/4，预热到72℃时，一边旋转反应器一边加入磺化物料，同时也加入剩余的硫酸钠。在反应器外部用蒸汽加热，在2～3h之内上升到108℃，保温16h后

冷却，粉碎凝固的物料，使用时溶解之。按分子量224计制得席夫酸钠500kg，理论收率89.3%。以后按用途要求进行精制。

(3) 用途 席夫酸用作制造许多偶氮染料的偶合组分，如酸性橙12 (CI 15970)；酸性橙17 (CI 16020)；酸性红13 (CI 16045)；酸性红177 (CI 27015)；食用染料黄3 (CI 15985)；食用染料橙2 (CI 15980)。做中间体，用于制造1-氨基-2-羟基萘-6-磺酸及1-氨基-2-乙氧基萘-6-磺酸，还用于生产合成鞣料。

## 7.6. 7-羟基萘-1，3-二磺酸 (G酸)

7-羟基萘-1，3-二磺酸 (7-hydroxy naphthalene-1，3-disulfonic acid) 又称G酸 [118-32-1] (**63**)，$C_{10}H_8O_7S_2$，分子量304，其许多盐类比较R酸的盐类更易溶于水，只有其钾盐是较难溶于水的。用20%发烟硫酸在约100℃使 (**63**) 磺化时，则产生2-萘酚-3，6，8-三磺酸。按布赫尔反应，(**63**) 经氨和亚硫酸氢铵处理时就转变成2-萘胺-6，8-二磺酸。用烧碱在200℃时使 (**63**) 碱熔，则产生2，8-二羟基萘-6-磺酸。(**63**) 与重氮化合物在1-位上起偶合作用是相当困难的。

(1) 制法[13] 以大量的98%硫酸使细粉状2-萘酚磺化时，制得主要是G酸和R酸的联产品混合物，其反应见式 (6)。低温磺化时生成以R酸为主，在较高温度时，则以G酸为主。由于R酸的钠盐很易溶于纯水中，只要添加少量的食盐，就大部分沉淀出来。G酸的钠盐易溶于很浓的盐溶液，而其钾盐却只略溶于冷水且更难溶于氯化钾溶液。可利用它们的溶解特性在中性或酸性溶液内，将G酸与R酸分别离析出来[20]。

(2) 以G酸为主的制法实例 将98%硫酸1t投入容积3m³的铸铁制磺化锅中，在15～17℃时于25～30min内加入粉状2-萘酚，搅拌20min就上升到35～40℃。然后在6～7h内添加完20%发烟硫酸1.7t，就是一边冷却在50℃以下一边添加，加完1.4t时停止冷却，加入其余的0.3t，物料就上升到60℃，保温10h；然后在3h内上升到80℃，保温15h。

将磺化物料排出于水或酸洗液6m³内，在80～85℃加入氯化钾1t，搅拌24h后，过滤G酸钾盐，用少量水洗涤。然后用35～40℃的水洗去滤饼中残留的R盐，洗液做下批操作用水 (即酰洗液)。滤饼为G酸钾 (G盐)。

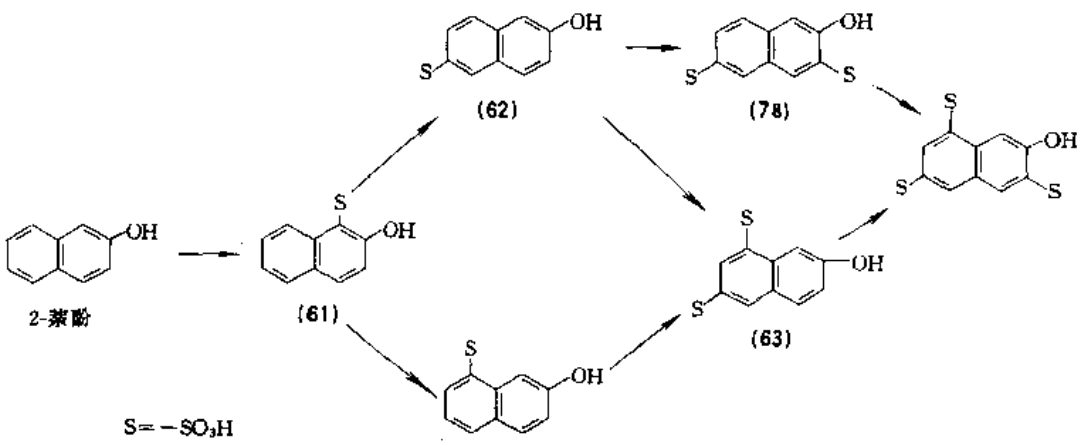
加23°Bé食盐溶液于母液约6m³中，搅拌后加热到55～60℃，继续搅拌24h，在30℃过滤粗制R盐。收率：G盐60～62% (内含R盐在0.3%以下)，R盐12～13% (内含席夫盐2～3%)。

(3) 以R酸为主的生产实例 将98%硫酸2t放入3m³铸铁制磺化锅中，降温到14～15℃，加入粉状2-萘酚1t，升温到60℃保持1h。然后一边升温到75～80℃一边在2h内添加完硫酸钠700kg。在105℃保温24h，在110℃保温12h，在120～122℃保温12h。在保温期间如发现搅拌困难时，就追加98%硫酸100～200kg。

往磺化锅添加98%硫酸100kg和水75kg，将磺化物料排放入衬铅的15m³稀释槽中，用水稀释物料体积到11.5m³为止，在60℃时加入食盐1～8t，搅拌15h，在30℃过滤R盐，收率为67～68% (内含有席夫酸2～3.5%)。

(4) R盐的精制 称量R盐量相当于亚硝酸钠350kg，溶于3t水中，用碳酸钙中和，热过滤，热水洗。往滤液内加入纯碱和活性炭，在90～95℃搅拌2h后，过滤。往滤液1.2m³内加盐酸500～600L使呈酸性，在50～55℃加入食盐500～600kg，搅拌12h后在35℃过滤，滤饼 (Ⅰ) 的R盐含量相当于$NaNO_2$的16～16.5%，杂质席夫酸钠含量0.5～0.7%。

在50～55℃往滤液内加入食盐1.2t，再搅拌12h，在35℃过滤。滤饼 (Ⅱ) 的R盐含量相当于亚硝酸钠含量的12～13.5%，杂质席夫酸钠含量1～1.6%。为了制得纯R盐，将滤饼 (Ⅰ) 经水压平板机强制挤压后为饼 (Ⅲ)，内含R盐量相当于亚硝酸钠的18～18.9%。三者




(6)

的精制总收率为 88～90%。

(5) 用途　最初，德国用 2-萘酚-3，6-二磺酸与重氮化合物偶合，主要是生产红色染料，简称 R 酸，商品是二钠盐，又称 R 盐；同时，用 2-萘酚-6，8-二磺酸与重氮化合物偶合，主要是生产黄色染料，简称 G 酸，其商品为二钾盐，又称 G 盐[28]。G 盐用于生产偶氮染料，如酸性橙 G [酸性橙 10 (CI 16230)]；弱酸性橙 GS [酸性橙 33 (CI 24780)]；弱酸性橙 RS (CI 24785)；酸性大红 3R [酸性红 18 (CI 16255)]；酸性大红 GR [酸性红 73 (CI 27290)]；酸性大红 G [酸性红 85 (CI 22245)]；酸性绿 50 (CI 44090)；酸性红 44 (CI 16250)；直接红 37 (CI 22240)；酸性络合紫 5RN [酸性紫 58 (CI 16260)]。

用 G 盐生产的中间体有：4，6-二羟基萘-2-磺酸（又称 2，8-二羟基萘-6-磺酸）；2-萘胺-6，8-二磺酸及 γ 酸。

中国 1990～1992 年的 G 盐年产量 520t[43]。

### 7.7.　3-羟基萘-2,7-二磺酸（R 酸）

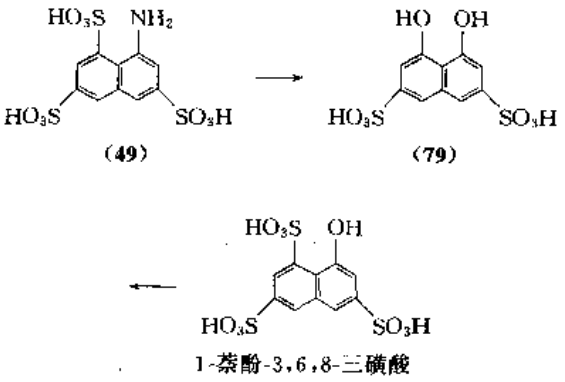
3-羟基萘-2，7-二磺酸 (3-hydroxynaphthalene-2，7-disulfonic acid)，又称 R 酸 [148-75-4] (**78**)，$C_{10}H_8O_7S_2$，分子量 304，针状结晶，溶于水、乙醇，不溶于乙醚。其碱金属盐易溶于水，但可用食盐盐析出其双钠盐，又称 R 盐，[135-59-3]，$C_{10}H_6O_7S_2Na_2$，分子量 348.22，是偶氮染料的重要中间体。(**78**) 的钡盐是六水合物结晶，难溶于水（在 100℃时 8.3g/100ml 水）。用 20% 发烟硫酸磺化时，产生 2-萘酚-3,6,8-三磺酸；硝化时则生成 1-亚硝基化合物。用氨及亚硫酸氢铵进行布赫尔反应而变成 2-萘胺-3，6-二磺酸。用烧碱使 (**78**) 碱熔成为 2,3-二羟基萘-6-磺酸。(**78**) 与重氮化合物在 1 位上起偶合作用[4]。

(1) 制法　关于 R 盐的制法及精制参见 7.6.。

(2) 用途　R 盐用做偶氮染料的偶合组分，如酸性媒介红 [媒介红 9 (CI 16105)]；酸性苋菜红 [酸性红 27 (CI 16185)]；酸性红 26 (CI 16150)；酸性红 115 (CI 27200)；颜料红 60 (CI 16105：1)。R 盐用于制造 2-萘胺-3，6-二磺酸及 2，3-二羟基萘-6-磺酸。中国 1990～1992 年生产 2000t[43]。

### 7.8.　4,5-二羟基萘-2,7-二磺酸（变色酸）

4,5-二羟基萘-2,7-二磺酸 (4,5-dihydroxynophthalene-2,7-disulfonic acid)，又称变色酸 (chromotropic acid) [148-25-4] (**79**)，$C_{10}H_8O_8S_2$，分子量 320.3，一水合物或二水合物为白色或灰色针状结晶，溶于水，遇三氯化铁溶液呈现草绿色。其双钠盐为二水合物，易溶于水，一水合物溶于水而不溶于盐水，与酸有反应。其三钠盐为中性，四钠盐为碱性。其各种钠盐在氨水溶液中呈现紫蓝色荧光[48]。(**79**) 经碱熔而生成 1，3，8-三羟基萘-6-磺酸。(**79**) 与重氮化合物在 2-位上偶合。




(1) 制法　主要是将 1-萘胺-3，6，8-三磺酸（T 酸）经加压碱性水解制得变色酸；也有将 1-萘酚-3，6，8-三磺酸经常压碱熔而制得[4]。

先往钢制高压釜内投入 50% 液体烧碱，添加 1-萘胺-3，6，8-三磺酸三钠盐，制成含三钠盐的 23～24% 溶液。然后在 2.7～2.8MPa（27～28bar）的压力下，在 228℃加热 10h。开始从釜内排放出水蒸汽和氨气。碱熔到终点时就将物料放入于预置有盐酸的槽中，搅拌释放出 $SO_2$ 气体，继续搅拌冷却，析出变色酸结晶，过滤，用饱和食盐水洗涤，理论收率 74～75%[4]。

另一制法　将 1-萘-3，6，8-三磺酸三钠的浓溶液预置于敞口的碱熔锅中，在 10～12h 往锅内流入 50% 液态烧碱的同时，使液碱升温从 105℃到 120℃。加碱毕，按每小时使物料升温 1.5～2℃直到 157～158℃为止，并保温 20～30h。然后用盐酸使之成酸性，加食盐析出，搅拌释放出 $SO_2$ 气体，继续搅拌冷却，在 35～40℃时过滤。理论收率 88～90%[4]。

(2) 生产实例[13]　将 50～60% 的 T 酸钠溶液约 4m³ 装入容积 6m³ 的高压釜 [3.0MPa (30atm)] 中，加入 50% 液态烧碱 800kg，使物料体积为 5m³（调节到约 8% 烧碱液），用煤气加热，在 10h 升温到 228℃ [釜内压力 2.7～2.8MPa (27～28atm)]，并保温 10h。在保温期间从第四小时起，每小时放出少量氨气。将碱熔物料排放入于中间槽，由此再流落入预置有盐酸 2.1m³ 的分解槽内，使物料对刚果红试纸呈现酸性，搅拌释放 $SO_2$ 气体，继续搅拌冷却到 20℃，过滤，用饱和盐水洗涤。理论收率 74～75%。

(3) 用途　用作许多偶氮染料的偶合组分，如酸性紫 3 (CI 16580)；酸性紫 6 (CI 16600)；媒染蓝 13 (CI 16680)；酸性红 29 (CI 16570)；酸性红 176 (CI 16575)；酸性红 29 (CI 16570)；媒染蓝 13 (CI 16680)；直接蓝 10 (CI 24340)；直接蓝 84 (CI 23160)。

### 7.9.　其他羟基萘磺酸

兹将 11 种其他羟基萘磺酸的制法和用途简列于表 13。

表13 11种羟基萘磺酸的制法和用途

| 序号 | 化学名 | 俗名 | CAS登录号 | 制法 | 当作中间体的用途 |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 4-羟基萘-2-磺酸;1-萘酚-3-磺酸 | Armstrong & Wynoe's酸;1,3-羟基酸 | [3771-14-0] | ①,② | 偶氮染料,如CI直接蓝127 |
| 2 | 7-羟基萘-2-磺酸;2-萘酚-7-磺酸 | F酸 | [92-40-0] | ⑤ | 偶氮染料,如CI直接蓝128;2,7-二羟基萘;7-氨基-2萘磺酸 |
| 3 | 7-羟基萘-1-磺酸;2-萘酚-8-磺酸 | Crocein酸;拜耳酸 | [132-57-0] | ⑤钠盐的分级结晶 | 偶氮染料,如CI酸性红70 |
| 4 | 4,5-二羟基萘-1-磺酸;1,8-二羟基萘-4-磺酸 | 二羟基S酸 | [83-65-8] | ⑤ | 偶氮染料,如CI直接蓝26 |
| 5 | 6,7-二羟基萘-2-磺酸;2,3-二羟基萘-7-磺酸 | 二羟基R酸 | [92-27-3] | ⑤ | 2,3-二羟基萘 |
| 6 | 5-羟基萘-2,7-二磺酸;1-萘酚-3,6-二磺酸 | RG酸;紫色酸 | [578-85-8] | ⑤ | 偶氮染料,如CI酸性红99 |
| 7 | 8-羟基萘-1,6-二磺酸;1-萘酚-3,8-二磺酸 | e酸;Andresen's酸 | [117-43-1] | ⑥ | 偶氮染料,如CI直接蓝98 |
| 8 | 4-羟基萘-1,6-二磺酸;1-萘酚-4,7-二磺酸 | Dahl's酸;D酸 | [6361-37-1] | ①,④ | 硝基着色物,如CI酸性黄1 |
| 9 | 4-羟基萘-1,5-二磺酸;1-萘酚-4,8-二磺酸 | Schoellkopf's酸;CS酸;δ酸 | [82-75-7] | ⑥ | 偶氮染料,如CI酸性蓝169;4,5-二羟基萘-1-磺酸 |
| 10 | 8-羟基萘-1,3,6-三磺酸;1-萘酚-3,6,8-三磺酸 | 羟基Koch's酸 | [3316-02-7] | ① | 偶氮染料,如CI直接蓝27;变色酸 |
| 11 | 7-羟基萘-1,3,6-三磺酸;2-萘酚-3,6,8-三磺酸 | | [6259-66-1] | ⑤ | 偶氮染料,如CI酸性红41;7-氨基萘-1,3,6-三磺酸 |

注:① 将相应的氨基萘磺酸进行水解法。
② 8-羟基萘-1,6-二磺酸的脱磺酸基法。
③ 1-或2-萘酚的磺化法。
④ 氨基萘磺酸的布赫尔反应法(亚硫酸铵)。
⑤ 萘二磺酸、萘三磺酸或羟基萘磺酸的碱熔或加压水解法。
⑥ 煮沸8-氨基萘-1-磺酸或其合适衍生物的重氮盐水溶液时,将所生成的磺内酯进行碱性水解法。

## 8. 氨基羟基萘磺酸

氨基羟基萘磺酸及其*N*-取代衍生物(如J酸、γ酸、H酸等)是合成染料的重要中间体[1]。用于制造单偶氮、双偶氮、三偶氮及四偶氮染料。也有用它们作重氮组分,如1,2,4-酸。

氨基羟基萘磺酸可以生成难溶于水的内酯,其碱性盐易溶于水。通常氨基羟基萘磺酸以游离酸分离出来。就其相应的两个磺基来说,第二个磺基的碱性盐和内酯有较好的溶解性;可是这些化合物常以其较难溶的酸性钠盐和钾盐而离析出来。当氨基羟基萘磺酸起重氮化反应时,生成的重氮化合物往往是黄色或橙色;其中,具有单磺基者难溶于水,而双磺基者常有良好的水溶性。

具有1,2-或2,1-氨基羟基萘结构的氨基羟基萘磺酸,在无机酸存在下虽然能被亚硝酸钠氧化成1,2-萘醌,但在掺混金属盐($CuSO_4$,$ZnSO_4$)的弱酸性溶液里,仍能与亚硝酸钠发生重氮化反应。例如,1-氨基-2-羟基萘-4-磺酸是在这种情况起重氮化反应,生成一个非常稳定的重氮化合物,它具有萘醌二叠氮的结构。

氨基羟基萘磺酸与重氮化合物的偶合反应,在酸性溶液里一般发生在氨基的邻或对位,而在碱性溶液里则在羟基的邻或对位。如果主导的氨基或羟基是在α-位上及磺酸基在间或对位时,那么偶合反应只能发生在邻位上。同样,β-位上的氨基或羟基却不受磺酸基位置的影响,只能引导偶合反应在邻近的α-位上。

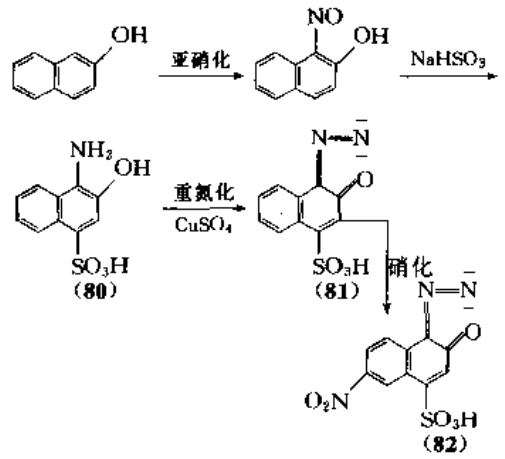
氨基羟基萘磺酸的检定方法。

如果需要时,可预先将某些磺酸物转变成N、O的二乙酰基衍生物,再与芳胺反应而生成难溶的酯。例如,将H酸转化成H酸的*N*-二氯乙酰(*N*-acetyl dichloride),以测其熔点188~189℃而检定H酸。此外,可考虑用亚硫酸氢铵转化、酸性水解或将重氮化合物煮沸处理,使氨基羟基萘磺酸转变成二羟基萘磺酸,以及通过亚硫酸氢铵及氨制得二氨基萘磺酸,再测定。也可用纸色谱分析法和薄层色谱分析法以及高压液体色谱分析法在仪器分析

设备不足的条件下，可将氨基羟基萘磺酸重氮化或以它为偶合组分在碱性溶液或酸性溶液内与重氮化过的胺偶合，再进行比色测定。

## 8.1. 1-氨基-2-羟基萘-4-磺酸(1,2,4-酸)

1-氨基-2-羟基萘-4-磺酸（1-amino-2-hydroxy-4-naphthalenesulfonic acid）或1-氨基-2-萘酚-4-磺酸（1-amino-2-naphthol-4-sulfonic acid），又称1,2,4-酸或Boeniger酸[116-63-2]（**80**），$C_{10}H_9NO_4S$，分子量239.2，其为纤细的灰色针状结晶，暴露在空气中变成玫瑰红色，很难溶于水，不溶于乙醇、乙醚、苯。其在没有无机酸存在而掺混硫酸铜或硫酸锌的情况下，进行重氮化反应，生成最稳定的重氮-氧化物（diazo-oxide），就是萘醌二叠氮型（**81**）。




### 8.1.1. 生产方法[13]

将2-萘酚576kg在33℃时溶解于33.5%烧碱水溶液中，并用水稀释，排放入亚硝化锅内。用冷冻盐水冷却到3℃，加30°Bé硫酸约560kg，以得到微细粒的2-萘酚悬浮体，加硫酸使悬浮液呈弱碱性。加入40%亚硝酸钠溶液690kg，通过分配器在5～8℃慢慢地加入不含铁质的30°Bé硫酸680kg，使物料呈现酸性以检出亚硝酸已生成。在8℃以下搅拌数小时。然后用33%烧碱液30～40kg以中和过剩的硫酸，加38～40°Bé亚硫酸氢钠溶液2400kg时，1-亚硝基-2-萘酚的黄色沉淀就被溶解，物料温度上升到18～20℃。加入食盐500kg后，添加60°Bé硫酸700kg使成酸性，通入直接蒸汽加热到38℃，随即渐渐升温到50～52℃，析出灰色结晶。再搅拌36～40h后，过滤，用水洗涤，得到含1,2,4-酸25%膏状物。理论收率80～81%。

以1,2,4-酸为原料尚可制备萘醌二叠氮型和1-重氮-6-硝基-2-萘醌-4-磺酸两种化合物。

（1）萘醌二叠氮型（**81**）的制备　将25%1,2,4-酸膏状物700kg，与水混合成为21～21.5%的溶液约3m³。另外将前批操作的洗液1～1.2m³放入重氮化锅中，加入硫酸铜溶液2.5kg，再加入40%的亚硝酸钠溶液540kg。然后，在25℃以下将上述的1,2,4-酸的21～21.5%溶液在3h内慢慢流入亚硝化锅中，就产生暗黄金色的重氮液。加20°Bé硫酸数升使重氮液为弱酸性，过滤，用40～45℃的水洗涤，收集最初的洗液并与滤液混合，而剩余的洗液保留做下批操作洗液用。在25～28℃往滤液内徐徐加入30°Bé硫酸1350kg，则重氮化合物变成橙色结晶析出（不溶于5.5～6%硫酸）。用衬铅离心过滤机过滤，得到86～88%滤饼，在50℃干燥，制得纯度为92～93%的1,2,4-酸萘醌二叠氮型（**81**）。理论收率为94～95%。

（2）1-重氮-6-硝基-2-萘醌-4-磺酸（**82**）的制备　将由1,2,4酸制得的萘醌二叠氮型的湿滤饼400kg，在2～3h慢慢加入至20%发烟硫酸560kg内，在30～35℃补加20%发烟硫酸280kg，冷却到0～5℃时在2～3h注入混酸120kg进行硝化。搅拌5～6h后将硝化物料排放入冰水中，并控制温度在40℃以下。过滤，1-重氮-6-硝基-2-萘醌-4-磺酸（**82**）440kg，理论收率93%。

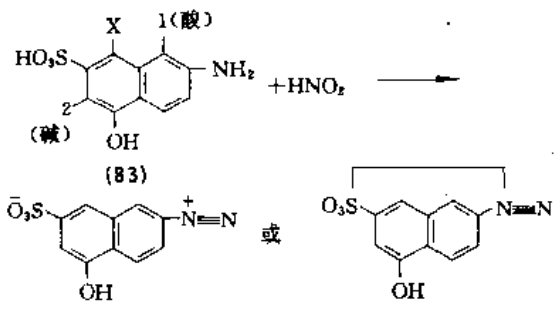
### 8.1.2. 用　途[4]

通常将1,2,4-酸重氮化制得稳定的萘醌二叠氮型（**81**），用于制造铬染和铬络合染料的重氮组分，例如媒染黑3（CI 14640）；媒染黑17（CI 15705）；媒染红7（CI 18760）；酸性红186（CI 18810）。

此外，萘醌二叠氮型经硝化制得重氮-6-硝基-2-萘醌-4-磺酸（**82**）用于制铬染和铬络合染料的重氮组分；例如，媒染黑11（CI 14645）；媒染黑1（CI 15710）；酸性黑52（CI 15711）；直接黑173（CI 29290）。

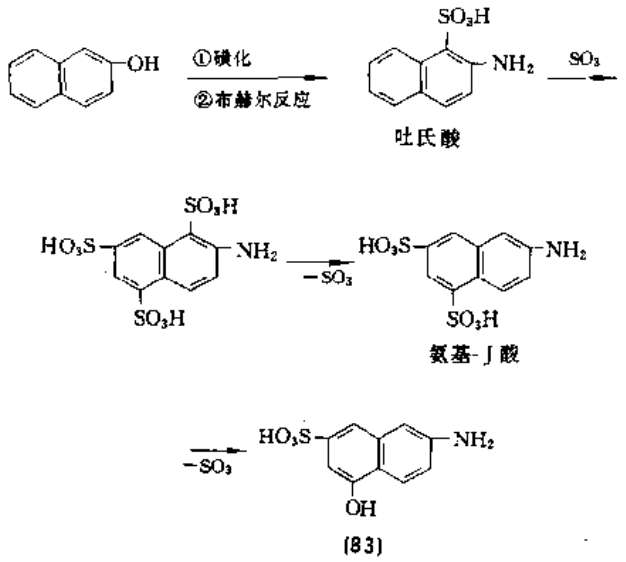
## 8.2. 4-羟基-7-氨基萘-2-磺酸（J酸）

4-羟基-7-氨基萘-2-磺酸（4-hydroxy-7-amino-2-naphthalene sulfonic acid），又称J酸[87-02-5]（**83**），$C_{10}H_9NO_4S$，分子量239.2，难溶于冷水（在17℃，0.077g/100ml水），易溶于热水。其碱金属的盐易溶于水，溶液呈现蓝色荧光，且对氧作用敏感[4]。J酸遇三氯化铁溶液出现棕光黑色。与亚硝酸反应而成为难溶的黄色重氮物：



### 8.2.1. 生产方法

生产J酸的技术路线，最早是从2-萘胺制造氨基J酸（2-萘胺-5，7-二磺酸或6-氨基-1，3-萘二磺酸），但因确认2-萘胺是致癌物，使膀胱产生乳头状瘤，许多国家已停止使用。为此，选用由2-萘酚经吐氏酸及氨基J酸而制J酸的工艺路线[4]。氨基J酸的制法见本文5.8.。兹将从氨基J酸制造J酸的各种方法介绍如下[13]。




将29～34%氨基J酸双钠盐的溶液，在180℃慢慢地加于72%的熔融烧碱内，加料期间温度下降到150～155℃。加料毕，在8～10h内慢慢加热碱熔物到187℃，并在187℃保温7～8h。将碱熔物料在稀释锅中用水稀释后，再压入过量的稀硫酸。搅拌释放$SO_2$气体后，在55～60℃过滤析出的J酸，用温水洗涤。理论收率88%。

另一方法是[4]：使氨基J酸双钠盐在已经蒸浓的熔融烧碱中，在转鼓式干燥机内进行碱熔。物料配比是每摩尔氨基J酸需2.8mol氢氧化钠，而氢氧化钠与水的重量比例是4∶1。在210℃碱熔5h，理论收率为85%[68]。

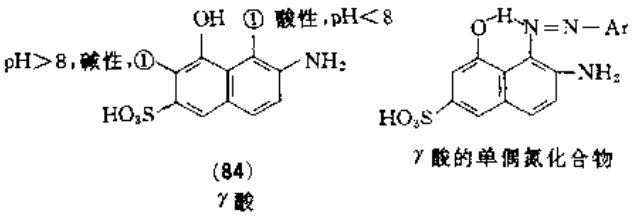
用烧碱使氨基J酸碱熔时，若加入环丁砜可明显地加快反应速度。J酸理论收率为80%[69]。

### 8.2.2. 用 途

J酸用做多种偶氮染料的偶合组分，如直接蓝151（CI 24175）；直接红16（CI 27680）；直接黑91（CI 30400）；直接蓝148（CI 34135）；直接蓝7（CI 34140）；直接蓝74（CI 34146）；直接蓝150（CI 35110）。

## 8.3. 4-羟基-6-氨基萘-2-磺酸（γ酸）

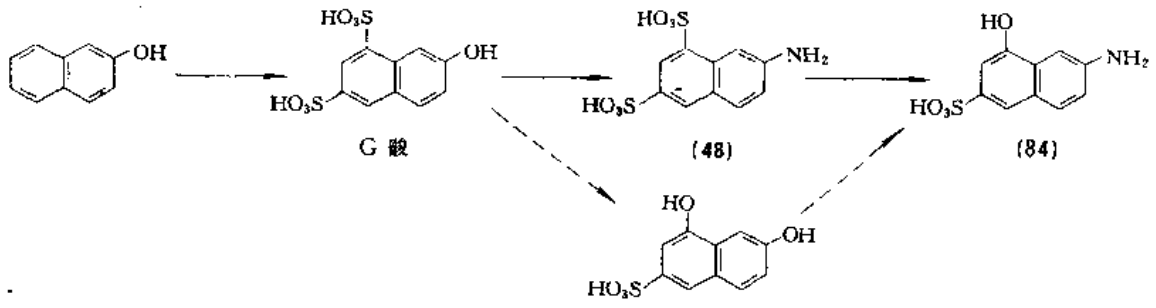
4-羟基-6-氨基萘-2-磺酸（4-hydroxy-6-amino-2-naphthalenesulfonic acid），又称γ酸（Gamma acid）[90-51-7]（**84**），$C_{10}H_9NO_4S$，分子量239.2，针状结晶，极难溶于冷水，难溶于热水（在100℃，0.4g/100ml水），其钠盐易溶于水，生成蓝色荧光溶液[4]。其遇三氯化铁溶液呈现紫红色。经亚硝酸处理生成难溶的重氮化合物。无论在酸性或碱性溶液内只能发生一次偶合，因而它形成两个系列的单偶氮染料[45]。这种单偶氮染料的偶氮基与迫位羟基形成氢键连接。




γ酸作为制造酸性偶氮染料的中间体，仅次于H酸；其主要用于制造棉用偶氮染料。γ酸的*N*-取代衍生物却没有J酸的*N*-取代衍生物那样重要[28]。

### 8.3.1. 生产方法[13]

以氨基G酸为原料制造γ酸的技术路线如式（7）




(7)

所示。

在碱熔釜内 70～72%液体烧碱加热到 185～190℃，慢慢加入氨基 G 酸(2-氨基-6,8-萘二磺酸)的双钾盐溶液，需在 16～20h 内细流加完，然后在 186℃保温 1～2h。停止搅拌后使碱熔物料在 4～6h 内慢慢降温。用水稀释碱熔物料后，压送入预先放有稀硫酸的析出锅中，搅拌以释放 $SO_2$ 气体，在 55～60℃过滤析出的 γ 酸，用温水洗涤，理论收率为 84～85%[4]。

据报道[68]，用已蒸发浓缩的烧碱液使氨基 G 酸双钠盐，在转鼓式干燥机内进行碱熔，例如每 mol 氨基 G 酸需要 3mol 氢氧化钠，而氢氧化钠与水的重量比例为 3.5∶1，在 220℃反应约 6h 后，制得 γ 酸理论收率为 84%。

### 8.3.2. 生产实例[13]

(1) 从 G 酸生产氨基 G 酸　磺化锅是容积 $6m^3$ 的铸钢制高压釜，搅拌器每分钟 40 转，用煤气加热。往磺化锅内投入 G 酸钾盐膏状物约 4200kg，加入 $NH_3$480kg (用氨水或通氨气)，通入 $SO_2$ 气 85kg。在 12～15h 内慢慢升温到 185℃，釜内压力为 22～25MPa (22～25atm)，继续保温 16～18h 达到氨基化终点。然后，在 180～185℃往釜内压入 50%烧碱液 500kg，将释放出来的氨气排入氨气吸收装置。加热并通入直接蒸汽，使氨气全部驱除。将物料排放于蒸发装置内，蒸发浓缩氨基 G 酸溶液。理论收率 97～98%。

(2) 从氨基 G 酸制造 γ 酸　将 50%烧碱液 2400kg 蒸发到浓度为 70～72%后，注入容积 $4.5m^3$ 的铸铁制碱熔釜内，加热到 185～190℃，同时将从蒸发装置排放出的沸腾的氨基 G 酸，以细流状注入碱熔釜中，控制注入流速以维持釜内温度为 183～185℃，并将蒸发出的水蒸汽导入排气管。约需 16～20h 加完 G 酸，继续加热到 186℃，搅拌 1～2h 待反应物料变为粘稠致使搅拌困难，釜内温度上升到 200～220℃为止，并进行保温反应 4～5h。然后，密闭碱熔釜盖，往釜内注满水时，釜内表压为 101～152kPa (1～1.5atm)。此时反应物料慢慢变软，数小时后启动搅拌。另外，往酸性槽内注入相当于 $SO_3$ 2100kg的废酸，再加水使酸液体积为 8000～9000L，在 70～75℃排入碱熔物料。使物料溶液对刚果红试纸呈现酸性，总体积为 18～19$m^3$。在 55～60℃时过滤，用温水洗净。γ 酸的理论收率 84～85%。

(3) 从 G 酸经 2,8-二羟基萘-6-碳酸制备 γ 酸　往熔化釜内加入固碱 210kg 和水 100L，加热溶化，并升温到 215℃。另外，将 G 酸 1000kg，烧碱 480kg 及水配制成 2000L 的混合溶液。在 215℃时，将此混合溶液往熔化釜内添加，每次加入 10～15L 并保持物料温度在 210～215℃，约需 12～15h 加完。然后在 3～4h 内升温到 240～250℃，反应物料熔融成为易于流动体，此时慢慢添加水约 1500L，做成 2，8-二羟基萘-6-磺酸的钠盐混合溶液。

将上述的二羟基萘磺酸的钠盐混合溶液注入容积 $5m^3$ 的高压釜中，然后接真空系统。另外，将硫酸铵 1375kg，25%氨水 273kg 及水配制成 1400 升溶液后，用真空吸入高压釜内，在 130～140℃，0.81MPa (8atm) 下加热 10h 达到氨化终点。将釜内物料排出于含有硫酸 264kg 的水 7000L 内，混合液温度上升到 80～90℃，搅拌以释放 $SO_2$ 气体，下降到 40℃过滤，用酸性的水洗涤。制得 γ 酸，理论收率 91～92%。

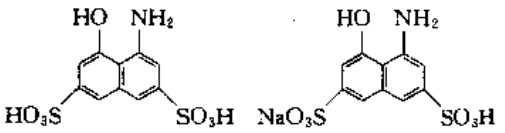
### 8.3.3. 用　途

用作多种偶氮染料的偶合组分。例如酸性紫 1 (CI 17025)；酸性紫 14 (CI 17080)；酸性红 37 (CI 17045)；酸性红 57 (CI 17053)；酸性红 266 (CI 17101)；直接红 75 (CI 25380)；直接黑 17 (CI 27700)；直接黑 51 (CI 27720)；直接黑 22 (CI 31580)。

## 8.4. 1-氨基-8-萘酚-3,6-二磺酸 (H 酸)

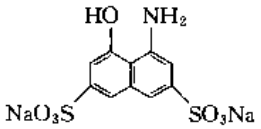
1-氨基-8-萘酚-3，6 二磺酸 (1-amino-8-naphthol-3，6-disulfonic acid)，或 1-氨基-8-羟基萘-3，6-二磺酸 (1-amino-8-hydroxynaphthalene-3，6-disulfonic acid) 俗称 H 酸 [90-20-0] (**85**)，$C_{10}H_9NO_7S_2$，分子量 319.3，无色结晶或灰色粉末状，难溶于冷水，其溶液遇三氯化铁或漂白粉呈棕红色。H 酸的溶解度数据[28]：

| | |
|---|---|
| 在 18℃的水中 | 0.93% |
| 在 100℃的水中 | 8% |
| 在 18℃的 10%氯化钠溶液中 | 0.053% |
| 在 18℃的 10%NaCl 和 0.8% 盐酸的混合液中 | 0.023% |



(**85**)　　$NaC_{10}H_8O_7NS_2 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$

H 酸　　H 酸单钠盐



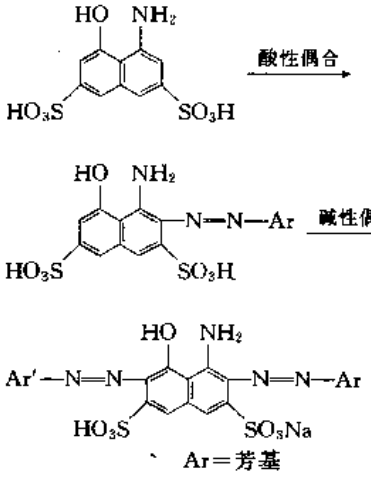
$Na_2C_{10}H_7O_7NS_2$

H 酸双钠盐

H 酸单钠盐即酸性钠盐为含有 1.5 结晶水的针状结晶，难溶于冷水，易溶于热水，其水溶液呈蓝红色。H 酸溶于碱液中，并生成 H 酸双钠盐，为中性盐，极易溶于

水，其溶液与三氧化铁呈棕色。H酸钡盐是含有 $4\frac{1}{2}$ 结晶水的针状结晶，难溶于水。H酸的 *N*-乙酰二氯化物熔点 188～189℃[4,44]。水溶液内的H酸不稳定，应立即使用，膏状商品不宜长期贮存，故制成粉状商品便于贮存[13]。

H酸经 $NaNO_2$ 和盐酸处理生成重氮盐，用于制造蓝色染料[7]。H酸主要是用做偶合组分，先在酸性溶液中在2位上与重氮组分偶合，次在碱性溶液内于7位上偶合。




### 8.4.1. 生产方法

H酸的典型制法是德国IG公司40年代的生产方法。萘经三段磺化生成1，3，6-萘三磺酸，接着硝化、还原生成1-氨基-3，6，8-萘三磺酸（简称T酸或科赫酸）。T酸经加压碱熔而转变为H酸。迄今为止，生产H酸各国基本上均以此法为基础作了一些改进。其反应如式(8)所示。

(1) 前苏联生产方法[11,70] 其工艺流程（见图14）包括9个工序。

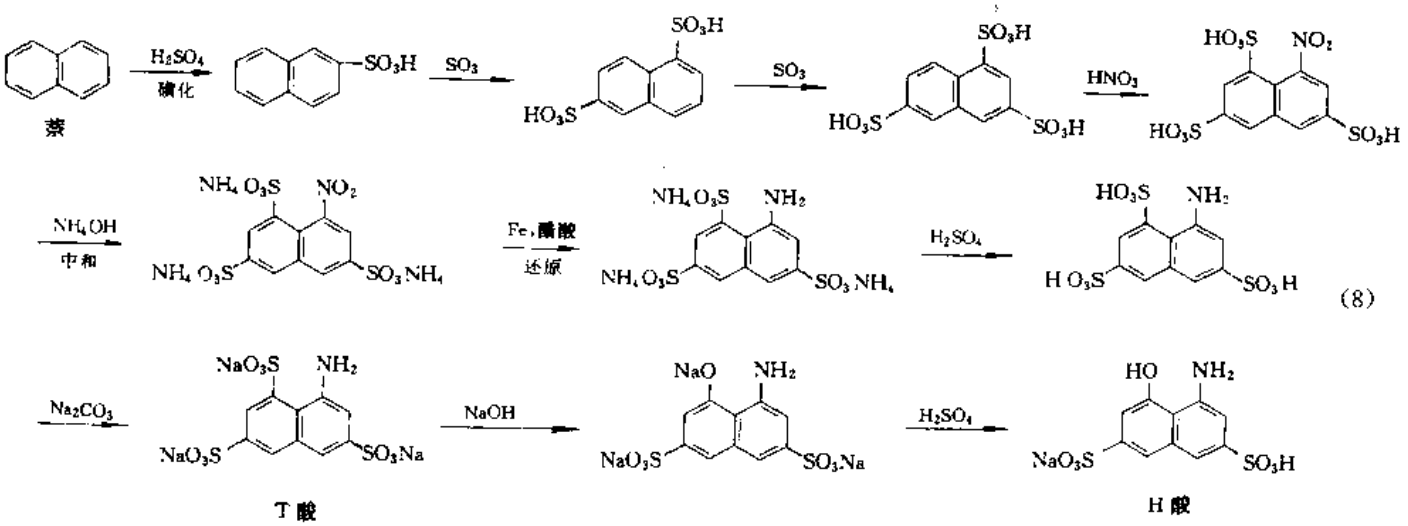
a. 萘三磺酸的制备 磺化剂为100%硫酸和发烟硫酸（用 $SO_3$ 表示），不得含有砷、铅、硒及碲杂质。磺化锅为铸铁制，附有蒸汽加热夹套，铸铁制锚式搅拌器（转速80r/min）温度计套管及移动式出料管，由于反应物料介质为浓硫酸，须定期检查锅壁砂眼被腐蚀情况，以防止蒸汽渗透入磺化物料内。

从计量槽2往磺化锅1投入100%硫酸，在搅拌下迅速加入粉状萘，加热到80～85℃，搅拌。然后升温到145℃，此时生成2-萘磺酸，并有少量萘二磺酸。经短时维持后，冷却磺化物料到80～85℃，在继续冷却下补加100%硫酸，再冷却到40～60℃。由计量槽4分批加入65%$SO_3$，同时逐渐升温。加完 $SO_3$ 后快速升温，搅拌。然后，在冷却下快速补加 $SO_3$。加毕，再快速升温到145～160℃，搅拌维持到反应终点。并在冷却下由计量槽6加入少量的水。准备将磺化物料压送入硝化锅7内。

在加完 $SO_3$ 时，2-萘磺酸全部转变为以1，6-萘二磺酸为主的萘二磺化物。随即加热到145～155℃时，此时，1,6-萘二磺酸转变为1,3,6-萘三磺酸。在145～155℃维持的时间不应太长，否则，1,6-萘二磺酸会转化成2,6-萘二磺酸，因而磺化成1,3,7-萘三磺酸，可能继续磺化成无商品价值的1,3,5,7-萘四磺酸。温度对萘磺化制萘三磺酸的影响见图15。

计算65%$SO_3$ 的用量时，需考虑到全部萘被磺化成萘三磺酸时所释放的反应水量与游离的三氧化硫相结合时所消耗的65%$SO_3$ 量。

从两种萘单磺酸均可制得1,3,6-萘三磺酸，主要是经过2-萘磺酸。1,3,6-萘三磺酸影响H酸总收率，为此必须强化反应物料的搅拌及 $SO_3$ 的均匀加料，以便防



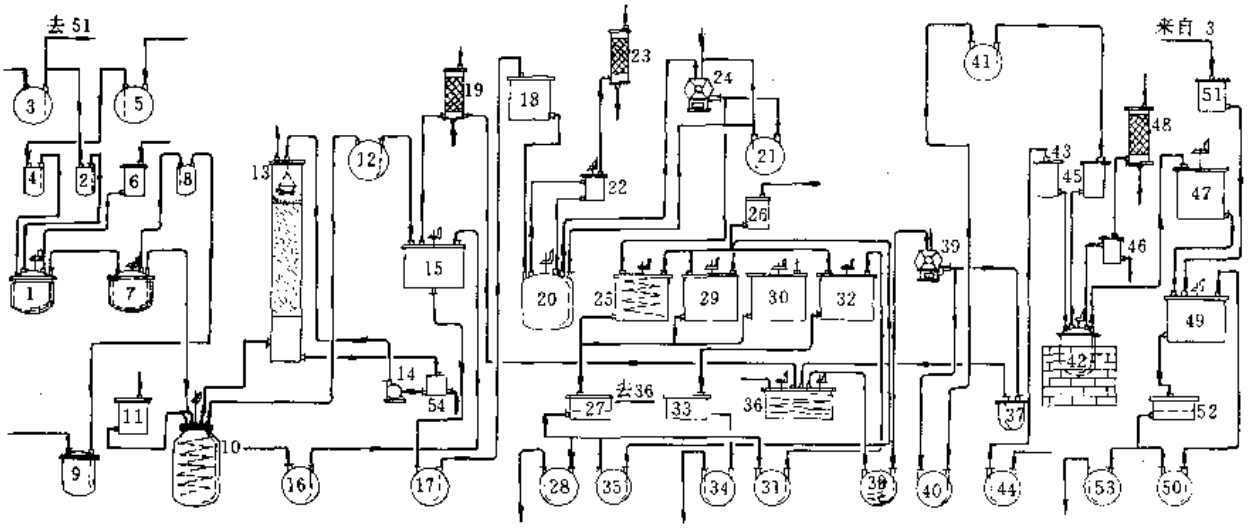



图 14　H 酸生产工艺流程图

1—磺化锅；2—100%硫酸计量槽；3—100%硫酸压气升液器；4—发烟硫酸计量槽；5—发烟硫酸压气升液器；6,11—水计量槽；7—硝化锅；8—混酸计量槽；9—混酸压气升液器；10—脱硝锅；12—硝化物贮槽；13—氧化氮吸收塔；14—离心泵；15—中和槽；16—氨水压气升液器；17—硝基 T 酸溶液压气升液器；18—高位槽；19,23,48—氨吸收塔；20—还原锅；21—洗液压气升液器；22—捕集器；24—铁泥压滤机；25,32—T 酸析出槽；26—硫酸计量槽；27,33—T 酸吸滤器；28,34—T 酸母液压气升液器；29,30—洗水溶液的配制槽；31,35—洗水溶液压气升液器；36—溶解锅；37—洗液压气升液器；38,40—T 酸溶液压气升液器；39—清净压滤机；41—T 酸溶液贮槽；42—高压釜；43—烧碱计量槽；44—烧碱压气升液器；45—T 酸溶液计量槽；46—捕集器；47—碱熔物料槽；49—H 酸析出槽；50—洗液压气升液器；51—100%硫酸计量槽；52—H 酸吸滤器；53—H 酸母液压气升液器；54—循环槽

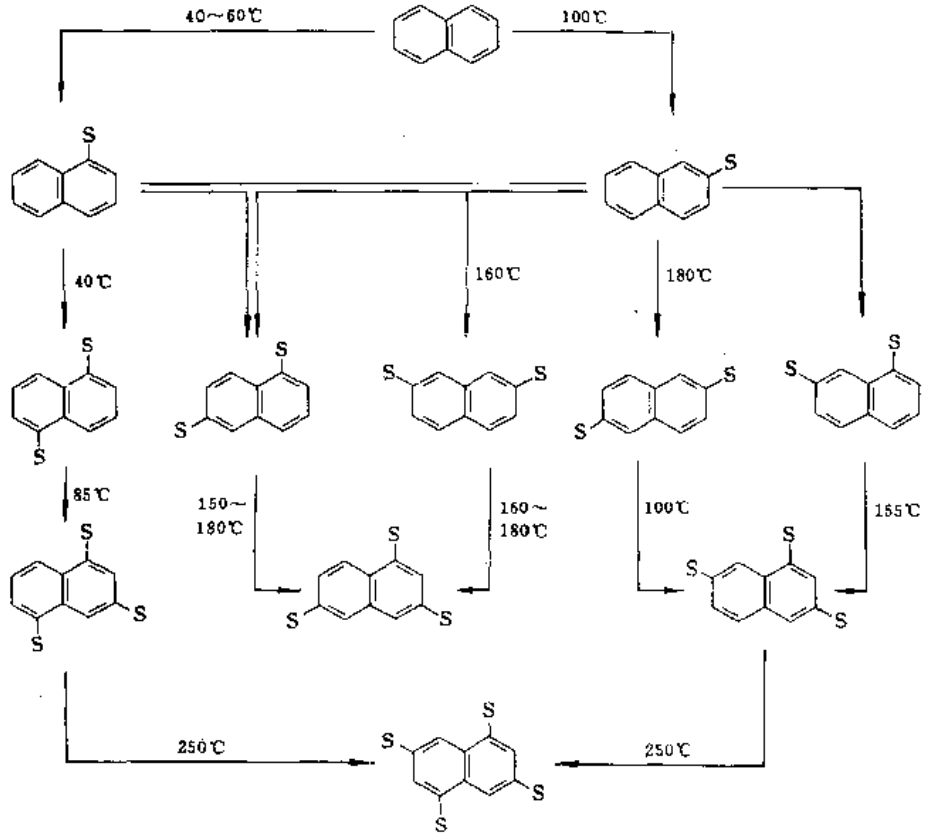



图 15　温度对萘磺化产物的影响

S=$SO_3H$

止反应物料发生局部氧化作用，1，3，6-萘三磺酸收率可达约65%。

b. 硝化 将磺化物料压送入铸铁制硝化锅7内后，搅拌冷却。从计量槽8渐渐加入工业混酸硝酸约85%，硫酸10～12%，(要超过理论量少许)在40～45℃进行硝化。到终点时，搅拌硝化物料后，压送入脱硝锅10。

存在于磺化物料内的硫酸，在硝化时用作催化剂、脱水剂及介质。各种萘三磺酸的杂质随同1,3,6-萘三磺酸一起被硝化，在还原工序利用各自的磺酸盐，在水、酸或盐溶液内不同的溶解度而进行分离出来。

c. 脱硝 脱硝锅10，附有搅拌器及水冷却用的盘管。从计量槽11渐渐加水以稀释硝化物料、并不断搅拌，同时经鼓泡器通入压缩空气，以除去所产生的氧化氮气。吸收塔13是不锈钢制的，内填装磁环，经离心泵14使烧碱溶液在13内喷洒后送入循环槽54，循环喷洒吸收。生成的亚硝酸钠溶液另做他用。将脱硝后的稀释硝化物料，压送入贮罐12内。

d. 硝基T酸中和 中和槽15附有桨式搅拌器，预先盛装硝基T酸铵盐溶液的滤渣，在加热情况下，从贮罐12加入硝化物料并从压气升液器16注入氨水。使混合物料由酸性变为中性时达到中和终点。此时将生成的硝基T酸铵盐溶液排放于压气升液器17，再从17压送入高位槽18。

中和时放出的氨气与水蒸气混合物，经填装磁环的水洗塔19。将由19排出的水和含少量铵的水放入下水道。

生产实践证明，用氨水代替碳酸钙进行中和，可以避免由于过滤硫酸钙沉淀而损失少量硝基T酸，提高了H酸的收率和质量，且分离出T酸后的含有铵盐的滤液，可用作肥料。但缺点是氨水价格高于碳酸钙，提高H酸的成本。

e. 硝基T酸还原 硝基T酸用铁屑还原从高位槽18往还原锅中注入硝基T酸热溶液，直接通蒸汽加热到煮沸，加入铁屑煮沸后，补加硝基T酸热溶液。

从反应物料中放出的氨蒸气随同水蒸气离开还原锅，进入有搅拌器的捕集器22内以捕集带走的泡沫。蒸汽离开22而进入装填有磁环的水洗吸收塔23以捕集氨气。

到还原终点后，经压滤机滤出铁泥渣，滤液为T酸铵盐溶液，收集在离析槽25内。在压滤机上用热水洗涤铁泥渣，收集第一次洗液于气压升液器21内，以便用做下批铁泥渣的洗涤和还原锅敷水用。

不能用铁粉代替铁屑，因铁粉反应快易起泡沫。铁屑是机械加工的废料，需粉碎过筛，长2～3mm合宜。

用碳酸钙中和硝基T酸时，须往还原锅加少量硫酸亚铁或二氯化铁作催化剂；用氨水中和时，由于生成硫酸铵起催化作用，不需另加催化剂。

f. T酸析出 在装有框式搅拌器、水冷却用盘管和蒸汽鼓泡器的离析槽25内，通入直接蒸汽加热在25内的T酸铵盐溶液，在搅拌下加入第一部分食盐。并从计量槽26注入第一部分稀硫酸到出现轻微混浊液，停止搅拌，静置少许后，添加第二部分食盐，慢慢注入第二部分稀硫酸至对刚果红试纸呈现微酸性反应为止。

在吸滤器上过滤析出的1-氨基萘-3,6,8-三磺酸(T酸)，将滤液抽入压气升液器28排放到下水道。在吸滤器上洗涤T酸滤饼三次：先在槽29内用食盐溶液配制成洗涤水，并用硫酸使它对刚果红试纸呈酸性。将第一次洗涤后的洗液排入下水道。另在槽30内配制二次和三次洗涤用极稀的食盐水溶液，内含有T酸。进行第2，3次的洗涤时，收集两次洗液于压气升液器31内，由31压送入槽32。往32内加入食盐和硫酸，待食盐溶解后，搅拌并析出T酸，另在吸滤器33上过滤，抽入滤液于压气升液器34内并排放到下水道。从吸滤器33上卸出的T酸滤饼备作配制洗涤食盐溶液用。从吸滤器27卸出T酸滤饼后，用热水洗涤27，收集洗液于压气升液器35内，从35压送入槽29，以备配制下批T酸的第一次洗涤水溶液。

如图15所示，在磺化中除制得主产品1，3，6-萘三磺酸外，还有联产1,3,5-萘三磺酸及1,3,7-萘三磺酸；三种萘三磺酸异构体经过硝化、还原反应，在离析过程中，1,3,5-和1,3,7-两异构体随着滤液而被分离掉。如果在中和工序用粉状碳酸钙中和时，杂质1,3,5-及1,3,7-萘三磺酸相应的酸性钙盐，均留在溶液里，只有T酸的酸性双钙盐析出而与杂质分离。

g. T酸溶解 盒式溶解器36装有两只框式慢速搅拌器及盘管。从吸滤器27卸出的T酸滤饼放在36内用热水溶解，同时加纯碱至呈弱碱性。此时生成易溶的1-萘胺-3，6，8-三磺酸三钠盐(T酸三钠盐)。气压升液器38附装有蒸汽加热盘管，将T酸三钠盐溶液用真空吸入38后，加热。另用蒸汽预热压滤机39，进行热过滤。收集滤液于压气升液器40，从40压送到贮罐41内。溶解T酸时释放的氨气通入氨吸收塔用水吸收。用热水洗涤在压滤机上的少量残渣，收集洗液于压气升液器37内，以备在溶解器36里用于溶解T酸滤饼。

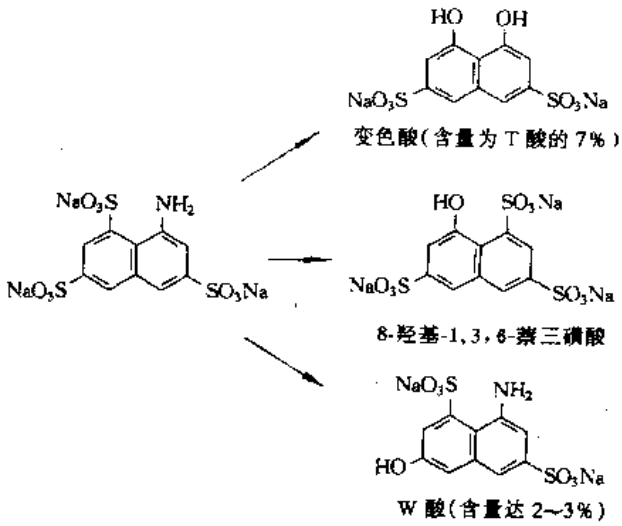
h. T酸钠盐的碱熔[13] 碱熔釜42是钢制高压釜，装有锚式搅拌器，用煤气加热。从计量槽43将4倍于理论量的烧碱溶液(75%)加入42中后，由计量槽45细流注入T酸钠盐溶液(30～35%)。加料毕，封闭高压釜42的人孔，加热，逐渐升温并在压力下搅拌数小时。然后，经捕捉器46释放釜内压力，将碱熔物压送入槽47内。当加入T酸溶液及释放釜内压力时，先后有氨气逸出，通入附装有瓷环的吸收塔48内，用喷淋水捕集氨气。

往碱熔釜加入T酸三钠盐溶液的浓度为30～35%。如果比较稀些，则需继续浓缩，否则，导致碱熔收率下降。

加入液碱的浓度为 75%。1mol T 酸需要加入 2.3mol NaOH（在某种条件下，已证实可用 KOH 和 NaOH 的混合物代替 NaOH）。烧碱纯度高含食盐量少，不得含有氯酸盐。还要严格控制反应物料内的水分。

T 酸三钠盐在高压釜内的温度为 178～182℃，压力 557.3～658.6kPa（5.5～6.5atm），碱熔 4h。1mol T 酸三钠盐需约 8.5mol 烧碱（大于理论量 400%），物料内烧碱浓度约 23.5%。H 酸的收率，以 T 酸计为 75%，以萘计为 50%。

加入 T 酸三钠盐溶液后，迅速升温到 178～182℃，维持釜内压力 608～709.3kPa（6～7atm）。在碱熔期间可能产生 3 种副产物[13]。




由于变色酸和 W 酸在下一步工序不能分离出，影响产品质量。碱熔反应中生成的粒状亚硫酸钠，使物料变稠，可能发生局部过热而脱去氨基生成变色酸。因此碱熔锅出料管不固定在锅内，出料时才插入。变色酸可减少到最低含量。目前国际市场控制 H 酸商品的杂质 W 酸含量不大于 2%。

当加热时间长，增加碱熔的维持时间以及温度较高时，均导致 T 酸和 H 酸的水解，影响 H 酸收率下降。碱熔物料如含有较多的食盐时，也影响 H 酸的收率。

在碱熔时往高压釜内通入氨气时，有利于减少 H 酸的水解程度及变色酸的生成，因而可提高 H 酸的收率。H 酸的收率 76～82%（以 T 酸计）。

为了取得 H 酸的良好收率[38]，碱熔温度不得超过 190℃（英国 ICI 公司认为 190℃时保持 2h 最好），物料的烧碱含量至少需维持为 30%。总之，碱熔时的温度，物料内烧碱的浓度与保持时间，均为影响收率的重要因素。

i. H 酸单钠盐的析出　H 酸析出槽 49 装有搅拌器。从压气升液器 50 将前批洗涤 H 酸滤饼的洗涤液压送入 49 内，由计量槽 51 加入 100%硫酸后，加热搅拌。从槽 47 渐渐加入热碱熔物料，全部酸析反应必须在酸性状态下进行，此时 H 酸三钠盐溶液经酸析为 H 酸单钠盐结晶。用水稀释悬浮液后，继续搅拌直到完全消除 $SO_2$ 气为止。经吸滤器 52 过滤，排放滤液于压气升液器 53 内并排入下水道。用热水洗涤 52 上的 H 酸单钠盐，收集洗液于压气升液器 50 中，从 50 压送入槽 49，供稀释硫酸用。在酸析前可从 H 酸的稀释碱熔物溶液回收亚硫酸钠盐。

H 酸成品的过滤，可用吸滤器或转鼓真空过滤机；烘干可用带式烘干机或喷雾干燥器。按萘计 H 酸的总收率不超过 46～48%。

（2）H 酸生产工艺实例[13]

a. 1,3,6-萘三磺酸的制备　容积 5400L 铸铁制磺化锅，附有耐 1013.3kPa（10atm）蒸汽加热和冷却两用的夹套，搅拌器的速度为 20 或 70r/min。往磺化锅装入 20℃的 100%硫酸 1300kg，加入萘 1000kg 后，加热到 80～85℃，保温 1h，升温到 145℃，保温 1h 后，冷却到 85℃，补加 100%硫酸 965kg。加毕，降温到 40℃，在 8h 内，以细流注入 65%发烟硫酸 2560kg。加热到 145℃，保温 2.5h，接着冷却到 60℃，追加 65%发烟硫酸 300kg，在 2～3h 内加热到 150～155℃。降温到 100℃为止，在 1h 内加水 400L，在 80℃时将磺化物料排于硝化锅中。

b. 1-硝基-3,6,8-萘三磺酸的制备　首先将 1,3,6-萘三磺酸硝化。容积 4500L 铸铁制的硝化锅装有转速 70r/min 的搅拌器。在装有磺化物料的硝化锅内，在 35～40℃慢慢加入混酸（$HNO_3$ 86%，$H_2SO_4$ 12%和水 2%）690kg，在 10h 加完后继续硝化。另外，先往衬铅的脱硝锅内放入前批用碳酸钙中和的第 2 次洗液 2700L，接着在 2h 内将硝化物料渐渐注入脱硝锅内，温度上升到 103℃，将发生的 $NO_2$ 气导入喷洒硫酸的硅制吸收塔内，被吸收后生成亚硝基硫酸，加以回收利用。

碳酸钙中和，中和器容积 $30m^3$，内衬橡胶。在往中和器注入脱硝后的硝化物料，同时添加碳酸钙约 3500kg（配制成 40%泥状物）。在 60～90℃搅拌使物料为弱酸性，以便获得副产优质的石膏，在装有可上下活动的搅拌器的吸滤器上滤出石膏并用水洗净。

c. 1-萘胺-3,6,8-三磺酸（T 酸）的制备　将上述脱硝后的硝基物用水稀释，不经中和就投入硝化锅，加铁屑。利用铁屑与硫酸生成的氢气还原称酸性还原；而用碳酸钙中和分离后的中性硝基物溶液，经铁屑还原叫做中性还原。中性还原的特点是不腐蚀设备及过滤材料。但增加了中和剂、浓缩蒸发费以及大量副产石膏的处理。IG 公司 Leverkusen 厂用中性还原法，Mainkur 厂用酸性还原法。60 年代日本住友等五大生产染料的公司也用酸性还原法。

（a）中性还原　在容积 $15m^3$ 的铸铁还原锅内进行，还原锅附装转速 120ppm 搅拌器和通入蒸汽管（参见图 16）。往还原锅加入铁屑 850kg、氧化铁的洗液 500L 及

50%醋酸 30kg，通入直接蒸汽加热。另外，通过预热器将硝基T酸钙盐溶液约 10500L（T酸含量相当于 40～41g/L 的 $NaNO_2$），预热到 85～90℃，并在 4h 内注入还原锅中，在接近 95℃煮沸还原。在还原终点后加氧化镁❶ 50kg，用压滤机过滤，收集滤液于容积 26m³ 的搅拌槽（附装有铜盘管），将两次还原滤液合并做一次盐析处理。在 60℃加食盐 1300kg，在 30min 后加入 19°Bé 盐酸 300L，然后每隔 30min 分别加入盐酸和食盐，保持溶液为酸性，总计需食盐 3000kg，盐酸 1400L。降温到 25℃，将析出的易于过滤的T酸之酸性钙钠盐结晶在吸滤器上过滤，用食盐水洗涤。收集最后的洗液做下批操作的最初洗水用。

将批前操作的洗液 2000L，放在内衬橡胶的 12m³ 槽中，装入滤饼搅拌，在 60℃加纯碱使溶液呈现弱碱性，析出碳酸钙沉淀。过滤用水洗净。蒸发滤液浓缩到每 100g 试样液相当于亚硝酸钠 5.4～5.5g 时，将T酸三钠盐浓缩液用保温槽车，运送往碱熔工段。对萘计算T酸的收率为 66～67%。

(b) 酸性还原　酸性还原法的硝化、脱硝操作与中性还原相同，现以磺化工序投萘量 600kg 的情况为例。容积 15m³ 还原槽内砌衬耐酸石，附装搅拌器。往还原锅内投放铁屑 600kg 和 25～35℃的水 6000L，然后，注入脱硝后硝基物的 50～60℃热溶液，通入蒸汽加温并用水调节温度到 40～45℃。此时，铁屑与硫酸反应而产生氢气进行还原，在 2h 内升温到 50℃，此时加入 50～60℃热水，使物料体积成为 13000L。接着每隔 1h 升温到 65℃、80℃、90～95℃，并在此期间将 300kg 铁屑分 2～3 次加入。在 90～97℃保温 2～3h，此时氢气发生缓慢，再继续煮沸还原 3h，温度下降到 86～90℃。到终点时物料体积约为 12500L，密度为 1.25～1.27g/cm³，溶液由红棕色变为橄榄色。

内砌衬耐酸石的盐析槽，装有木制搅拌器，槽底有铅盘管。将还原物料排放于盐析槽内，加入 20%食盐溶液，调节密度为 1.15g/cm³。待T酸的酸性钠盐结晶刚刚出现时，就停止搅拌。共计使用食盐溶液约 5000L，55～60℃的物料总体积为 17500L。静置 4h，以极慢的转速 1～2rpm，搅拌 2h。将食盐 1800kg 分数次投入，在静置 2h 后，一边缓慢搅拌，一边在 4～6h 内降温到 32～35℃，静置 24h。在 30～32℃时经衬耐酸砖的吸滤器过滤，用 15%食盐溶液和T酸饱和溶液（密度为 1.035～1.045g/cm³）约 2000L 洗净。回收洗净液作为下批操作的盐析槽用水。将滤饼移置入于均匀衬铅的搅拌锅中，加入 50%烧碱 130～150kg，温度上升到 90～100℃，物料总体积约为 3000L，使物料呈现弱碱性。在铁制压滤机上滤出氧化铁等，滤液为T酸三钠盐，被送入容积 4～5m³ 的铸铁制搅拌锅（附装铸铁搅拌器和铜盘管）内。用热水2000L洗涤铁泥渣，收集洗液做下批操作洗涤T酸用。T酸收率 62%。

磺化工序的各种副产物，经硝化、还原后、随同铁泥过滤掉。德国拜耳公司现用酸性还原法[4]。

d. 1-氨基-8-萘酚-3,6-二磺酸（H酸）的制备　碱熔釜是容积 6m³ 的铸钢制高压釜，常用压力为 709.3kPa (7atm)，装有外部耐压蒸汽加热蛇管和双杆搅拌器。往高压釜注入约 90℃的热T酸母液 4360kg，以 100%计T酸三钠盐为 1560kg（相当于 $NaNO_2$ 240kg），加入 50%烧碱 2400kg，加热 0.5h 到 150℃，搅拌使物料混合均匀后，接着在 1h 升温到 178℃，再需要 1h 加热到 182℃并保温 3h，釜内压力为 557.3～658.6kPa (5.5～6.5atm)。将碱熔物料排放于 6m³ 的酸析槽中，随即注入由密度为 1.38g/cm³ 硫酸 3000L 和由上批洗液配成的稀酸，直到对刚果红试纸呈酸性反应为止。在 95℃搅拌 2h 以驱除 $SO_2$ 气。加水使 45℃物料体积为 15000L，冷却降温到 26℃。过滤出H酸，水洗，收集洗液做下批酸析槽敷水用。烘干后的H酸单钠盐纯度为 85%，含有结晶水。高温烘干的H酸迅速吸收空气中的水分。H酸的理论收率 46.5～50%（以萘计）。

(3) 各国现行的H酸生产工艺[4]　英国 ICI 公司受环保污染限制，鉴于可从市场购到H酸，已于 80 年代后期停止生产H酸。西欧仅德国拜耳公司和意大利Acna公司仍在生产H酸，其中 Acna 公司曾在 80 年初停产，数年后又恢复生产。各国现行H酸生产工艺路线仍然基于 BIOS 报告 1016 (pp. 32～36) 内容，但在设备上各有改进（见图 16，17）。

a. H酸现行碱熔工艺　将T酸三钠盐的 90℃热浓缩溶液投入碱熔高压釜中，与 50%烧碱液搅拌混合（烧碱含量约 23%为宜），密封高压釜后在 0.5h 内加热反应物料到 150℃，然后在 1～2h 内升温至 182℃并在 182℃保温 3～4h，碱熔毕。压送物料到盛有稀硫酸的酸化锅内。在 95℃搅拌 2h 以驱除 $SO_2$ 气体，用水稀释物料溶液到密度为 1.2g/cm³。冷却到 26℃，在旋转过滤器上分离出H酸，水洗。H酸的湿滤饼在捏合机内变成流动状，与纯碱中和后用旋转干燥机干燥（见图 17）。

b. H酸生产工艺改进　日本住友化学公司在H酸典型生产工艺（简称原工艺）的基础上进行了改进[72]。将原工艺碱熔后的强碱性稀释物料，逐渐注入到萘经三磺化、硝化和脱硝后的强酸性物料内，加热至沸并调整酸度在 pH=1 以下，以完成原工艺中的脱硝物及碱熔两个工序的中和反应与酸析。此时，H酸的三钠盐变为单钠盐结晶离析出来，经吸滤、水洗后，就得到膏状H酸。滤液就是硝基T酸溶液。经原工艺铁粉中性还原而成T酸。简明地说，利用碱熔后稀释物料多余的碱代替原工艺用

❶ 氧化镁用于将溶解的铁盐析出，随氧化铁泥滤出。

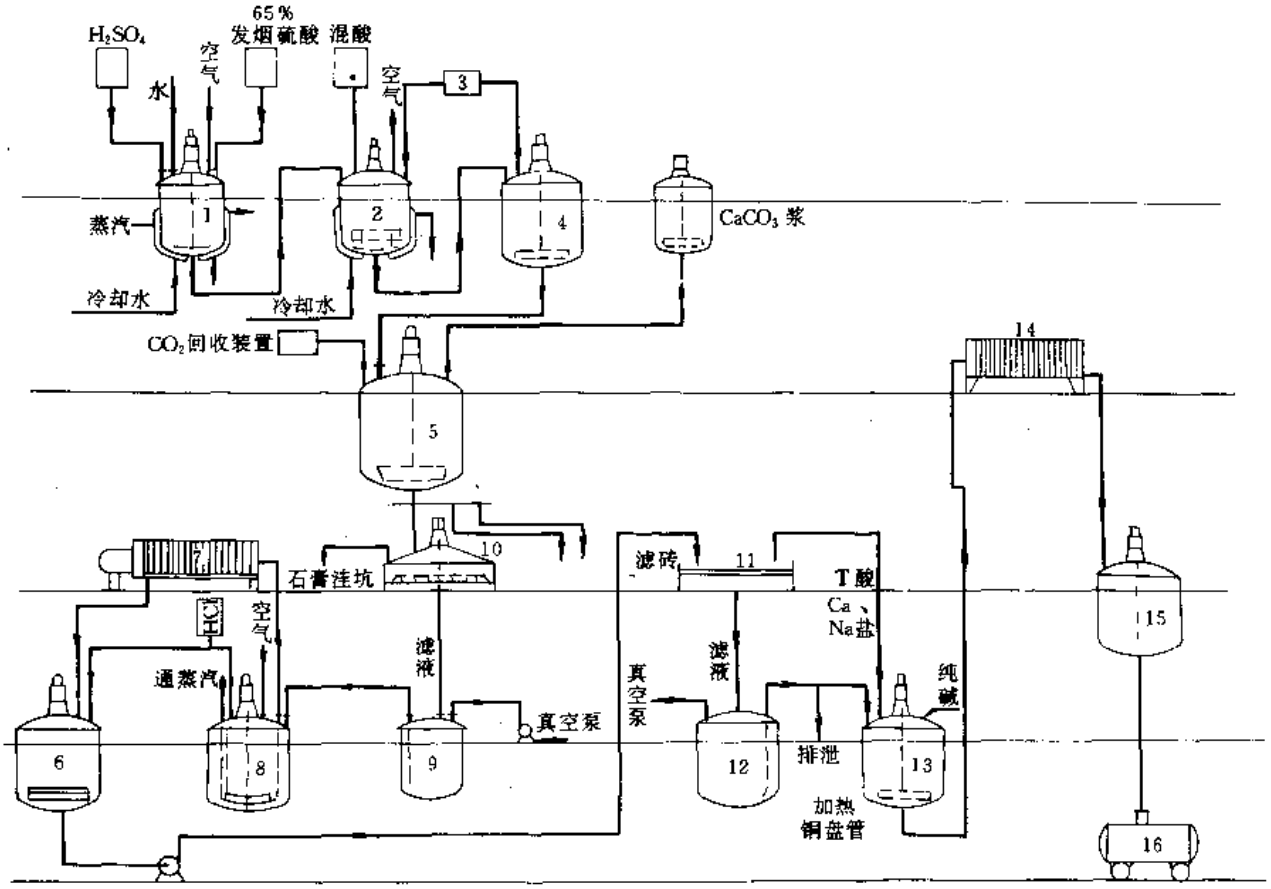



图 16　由萘制 T 酸工艺设备布置图[71]

1—萘磺化锅；2—硝化锅；3—硝烟（$NO_2$）吸收塔；4—脱硝锅；5—$CaCO_3$ 中和器；6—酸析锅；7—压滤机；8—还原锅；9，12—滤液槽；10—真空吸滤器；11—吸滤器；13—溶液槽；14—筛板压滤机；15—蒸发器；16—保温槽车

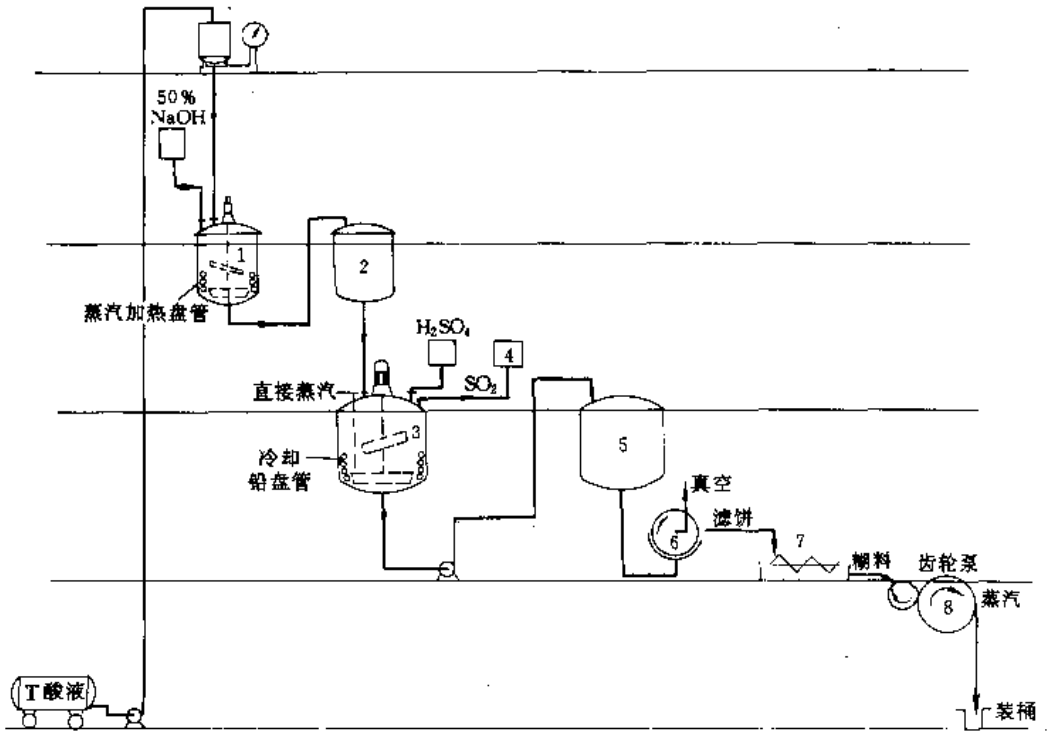


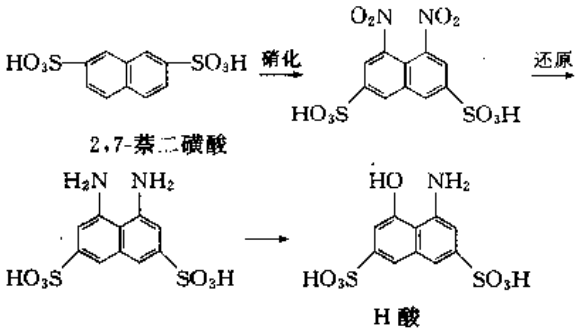

图 17　由 T 酸制 H 酸工艺设备布置图[71]

1—碱熔釜；2,5—贮槽；3—酸化锅；4—$SO_2$ 吸收塔；6—旋转过滤机；7—捏合机；8—转鼓式干燥机

于中和脱硝溶液的 $CaCO_3$ 粉或氨水；另一方面利用脱硝后溶液内剩余的硫酸，代替原工艺用于酸析碱熔稀释后溶液中H酸三钠盐所需的93%硫酸。因此，节约大量的硫酸和碱。

此外，原工艺碱熔时副产2～3%的W酸（1-氨基-6-羟基萘-3,8-二磺酸），为国际市场检验H酸产品质量的主要杂质，而该专利的改进工艺可易于制得几乎不含有W酸杂质的H酸。

（4）制造H酸的其他工艺路线　80年代初日本曹井化学公司提出改进原工艺的磺化条件[73]，以生产2,7-萘二磺酸为主成分；并将副产品1,6-萘二磺酸溶解于77%硫酸中，然后升温到190℃，保温10h，使1,6-萘二磺酸异构化为2,7-萘二磺酸。随即将此异构化后的硫酸溶液与前已经过滤分离出2,7-萘二磺酸后的硫酸滤液合并，减压蒸浓到硫酸浓度到80%，做下批萘的磺化剂用。如此循环操作，不仅可单独制得2,7-萘二磺酸，且可节约大量硫酸。




单纯以2,7-萘二磺酸为原料，经硝化、还原、水解而制得的H酸，其收率（以萘计算）应超过原工艺的收率50%。兹从德国拜耳公司提出H酸生产新工艺[56]，也可证明从2,7-萘二磺酸制造H酸的技术路线是可行的。

由2-萘磺酸制造H酸的技术路线如式（9）所示。

2-萘磺酸经硝化而得到1-硝基萘-6-磺酸和1-硝基萘-7-磺酸，先加白垩粉除去硫酸，过滤，向滤液内加入氯化钡溶液稍微过量，析出沉淀。过滤，滤饼为1-硝基萘-6-磺酸钡盐，用硫酸铵或硫酸钾使此钡盐转变成相应的铵盐或钾盐，蒸发结晶，1-硝基萘-6-磺酸铵（或钾）的理论收率为24%。滤液为1-硝基萘-7-磺酸，经还原而得到1-萘胺-7-磺酸，用做偶氮染料中间体。

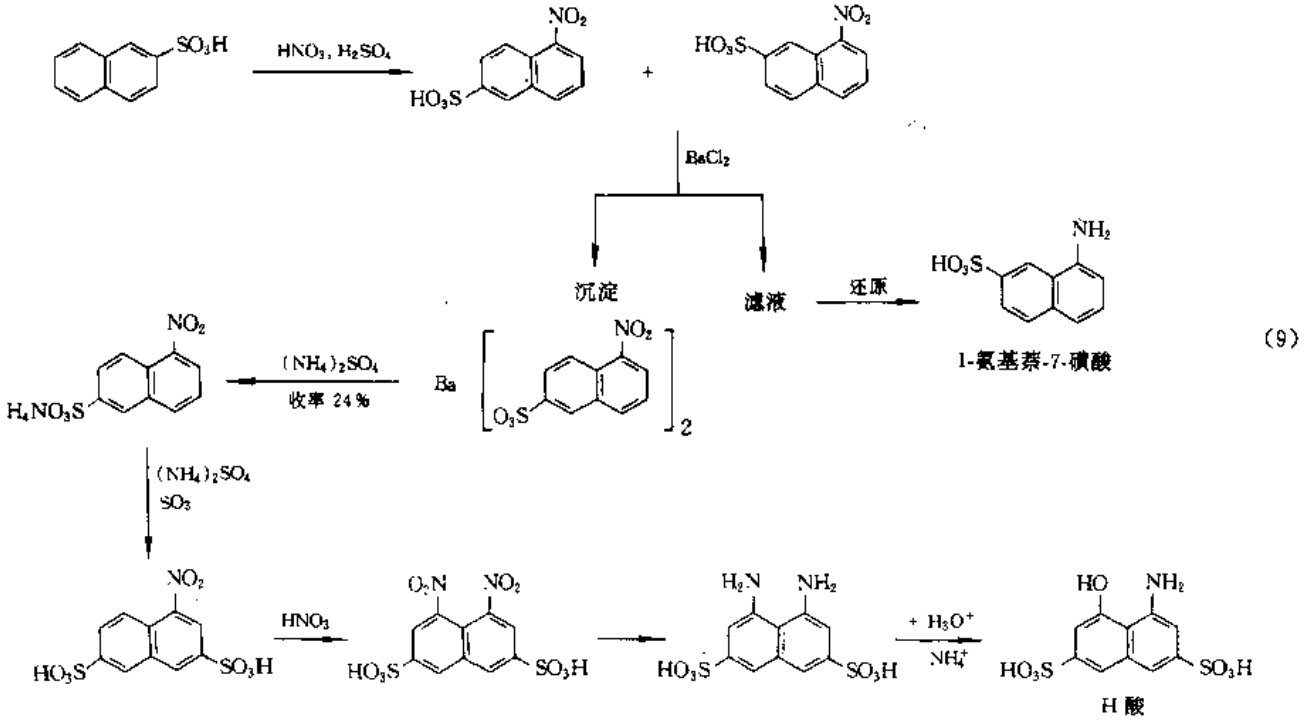
在硫酸铵存在下，用66%发烟硫酸将1-硝基萘-6-磺酸铵磺化成1-硝基萘-3,6-二磺酸，直接经硝化、还原而成1,8-二氨基萘-3,6-二磺酸，其收率为88%。再将1,8-二氨基萘-3,6-二磺酸水解转变成H酸。

### 8.4.2. 生产中三废处理[11]

生产氨基萘酚磺酸类产品三废较多，今以H酸生产的三废问题说明如下。

（1）废气　脱硝工序排放的氧化氮气，必须用碱液吸收，得到25%的亚硝酸钠和硝酸钠水溶液含有硫酸钠。

其次，当碱熔物溶解于水中后，加硫酸成酸性时释放出大量 $SO_2$ 气体，用纯碱溶液吸收后1t42% H酸湿品可回收亚硫酸氢钠约0.5t（含水分25%的粉状），可用于造




(9)

纸工业上。

(2) 废渣　还原工序排放的铁泥渣1t(换算成干品计)。如硝基T酸溶液用碳酸钙中和而不用氨水时，则1t 42% H酸湿品将排放出石膏($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) 0.8t(换成100%计)。

(3) 废水　将原工艺改用氨水中和而不用碳酸钙时，每吨42% H酸湿品将有15t T酸滤液，内含有：

| | |
|---|---|
| 硫酸铵 | 3.45～3.75t |
| 食　盐 | 1.2t |
| 氯化铵 | 0.255t |
| 有机物 | 0.075t |

在农业上可用做液体氮肥，或浓缩结晶成红棕色土硫铵可用作肥料。

1t 42%H酸湿品在碱熔后的酸析时有15t滤液经碱中和处理，内含有20%的硫酸钠及少量有机物。可以浓缩回收芒硝。总之，每生产1t 42%H酸湿品，除上述的浓溶液外还将排放*60m³工业废水，内含有微量的$SO_2$、$NH_3$及有机物等。

### 8.4.3.　用途及经济分析

H酸是制造直接、酸性、媒染及活性4类偶氮型染料的专用中间体。中国用H酸生产的染料，就不同结构式来说约50种[74]。例如直接蓝6 (CI 22610)，直接蓝14 (CI 23850)，直接蓝15 (CI 24400)，直接绿6 (CI 30295)，直接绿GN，2GN及NB 3种，直接蓝2 (CI 22590)，直接黑38 (CI 30235)，直接红79 (CI 29065)，直接绿26 (CI 34045)，直接黑19 (CI 35255)，酸性红1 (CI 18050)，酸性红35 (CI 18065)，酸性红106 (CI 18110)，酸性紫7 (CI 18055)，酸性蓝92 (CI 13390)，酸性黑1 (CI 20470)，酸性红172 (CI 18135)，酸性红138 (CI 18073)，媒染蓝13 (CI 16680)，媒染蓝18 (CI 18090)，活性红1 (CI 18158)，活性艳红X-3B，X-8B，K-G，K-GP，K-2B，KM-2B，KM-8B，等7种染料，活性红2 (CI 18200)，活性紫K-3R，K-B两种染料，活性蓝13 (参照活性深蓝K-R)，活灰K-B4RP，M-4R两种染料，活性黑K-BR，M-2R两种染料，活性紫5 (CI 18079)，活性黑5 (CI 20505)，活性深蓝K-R，M-R；KD-7G 3种染料，活性红KD-8B等。

上述40余种染料中耗用H酸量最大者是CI直接黑19，中国叫直接耐晒黑G，占国内H酸总耗量31%以上[75]。

### 8.4.4.　质量标准及分析方法

国际市场控制H酸商品的有机杂质W酸含量不大于2%。中国吉林化学工业公司染料厂的H酸单钠盐标准[60]见表14。

表14　H酸单钠盐标准

| 指标名称 | 膏状 | 粉状 |
|---|---|---|
| 外观 | 灰白色至浅灰色膏状物 | 灰白色至浅灰色粉状 |
| H酸单钠含量(以分子量341.3计)，% ≥ | 42±2 | 83.5 |
| 碱不溶物含量(以100%计)，% ≤ | 0.2 | 0.2 |
| 变色酸双钠含量(以100%计)，% ≤ | 2 | 2 |
| T酸双钠盐含量(以100%计)，% ≤ | 0.5 | 0.5 |
| 水分，% ≤ | | 5.0 |

用重氮化容量法测定H酸单钠盐的含量，并常用0.1mol/L对位氯化重氮甲苯溶液的偶合滴定法，检验与重氮化容量的误差百分数[76]。

前苏联H酸单钠盐也有干品和湿品两种规格，干品是灰色均匀粉状；湿品是浅灰到灰色膏状。前苏联H酸单钠盐质量规格(ГОСТ 4397—48)[54]，见表15。

表15　前苏联H酸单钠盐质量标准

| 指标名称 | 粉状 | 膏状 | |
|---|---|---|---|
| | | 一级品 | 二级品 |
| H酸含量(重氮化法)，% ≥ | 85 | 40 | 40 |
| H酸含量(以干基计)，% ≥ | 90 | 90 | 87 |
| 碱不溶物(换算成100%)，% ≤ | 0.2 | 0.2 | 0.4 |
| 可溶性H酸单钾盐含量(换算成100%单钠盐)，% ≤ | 3 | 2 | 2.5 |

日本住友化学公司有两种H酸商品，一是H酸单钠盐，$C_{10}H_8NO_7S_2N$，分子量341；一是H酸单钾盐，$C_{10}H_8NO_7S_2K$，分子量357。二者都是灰白色粉状，略溶于水、乙醇及乙醚，其质量规格示于表16。

表16　日本住友化学公司H酸质量标准

| 指标名称 | H酸单钠盐 | H酸单钾盐 |
|---|---|---|
| H酸含量(偶合值)，% ≥ | 80.17 | 83.93 |
| H酸含量(以分子量319计偶合值)% ≥ | 75 | 75 |
| 灰分，% ≤ | 23 | 25 |
| 水分，% ≤ | 5 | 5 |

迄今为止，仍用亚硝(酸盐)值和偶合值测定H酸含量。用亚硝酸钠标准液，以重氮化法滴定H酸试样液所耗用的亚硝酸盐量，称做亚硝值；而用对甲苯胺重氮盐标准溶液，以偶合法滴定H酸试样液所耗用重氮盐量，叫做偶合值。如一般容量滴定法那样，都要做重复滴定。如果由两值计算出的H酸含量相符合，证明碱熔操作正确。否则，如果亚硝值太高，可断定碱熔程度不足；而亚硝值小于偶合值时，说明碱熔过度，要求亚硝值与偶合值

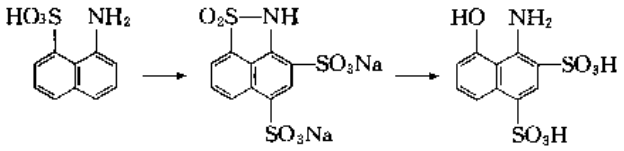
之差在1%以内，优质H酸的亚硝值高于偶合值约0.3%[28]。除上述重氮化法和偶合法外，测定H酸含量可用纸色谱分析法、薄层色谱法及高压液相色谱法。

## 8.5. 4-氨基-5-羟基萘-1,3-二磺酸（芝加哥酸）

4-氨基-5-羟基萘-1,3-二磺酸（4-amino-5-hydroxy-1,3-naphthalenedisulfonic acid），又称芝加哥酸(Chicago acid)或SS酸、2S酸[82-47-3] (86)，$C_{10}H_9NO_7S_2$，分子量319.3，易溶于水，其溶液遇三氯化铁呈现绿光黑色。其碱性溶液出现绿色荧光。(86)经亚硝酸重氮化而生成红黄色可溶性重氮化合物。(86)在醋酸或碱性溶液中与1mol重氮盐偶合，在酸性溶液中与2mol重氮盐偶合，但只能一次偶合[45]。(86)在170℃进行碱性水解而生成1,8-二羟基萘-2,4-二磺酸；当用稀硫酸进行酸性水解时则生成1-氨基-8-羟基萘-2-磺酸。(86)含一个结晶水的单钠盐$C_{10}H_8NO_7S_2Na \cdot H_2O$，易溶于水，可用食盐析出[4]。(86)的钙盐则稍溶于水。

### 8.5.1. 生产方法

(1) 芝加哥酸的制法 将含有1,8-萘磺酰胺-2,4-二磺酸双钠盐1600kg的溶液，蒸浓到2.6m³时装入碱熔釜内，再浓缩到1.8m³。在2h内细流注入50%液体烧碱2.8t(1.8m³)。密闭碱熔釜，加热在8～9h升温到160℃，釜内压力为202.7～304kPa(2～3atm)，并保温搅拌8～9h。保温毕，加水1t以稀释碱熔物。然后排放物料于19°Bé盐酸6m³中，冷却至23℃，过滤，用饱和食盐的盐酸水溶液洗涤，收率81%。




(42) 1,8-萘磺酰胺-2,4-二磺酸双钠 (86)

(2) 芝加哥酸单钾盐[77]制法 往碱熔釜内投入1,8-萘磺酰胺-2,4-二磺酸双钠盐的浓溶液，在130℃注入62%液体氢氧化钾，加热反应物料在20～24h升温到155℃，并在155～156℃保温搅拌约1h。用水稀释碱熔物后，将物料排放于稀盐酸内，析出SS酸的单钾盐结晶，在30℃过滤。卸下滤饼，用水打浆成糊状，再过滤，收率87%。

### 8.5.2. 用 途

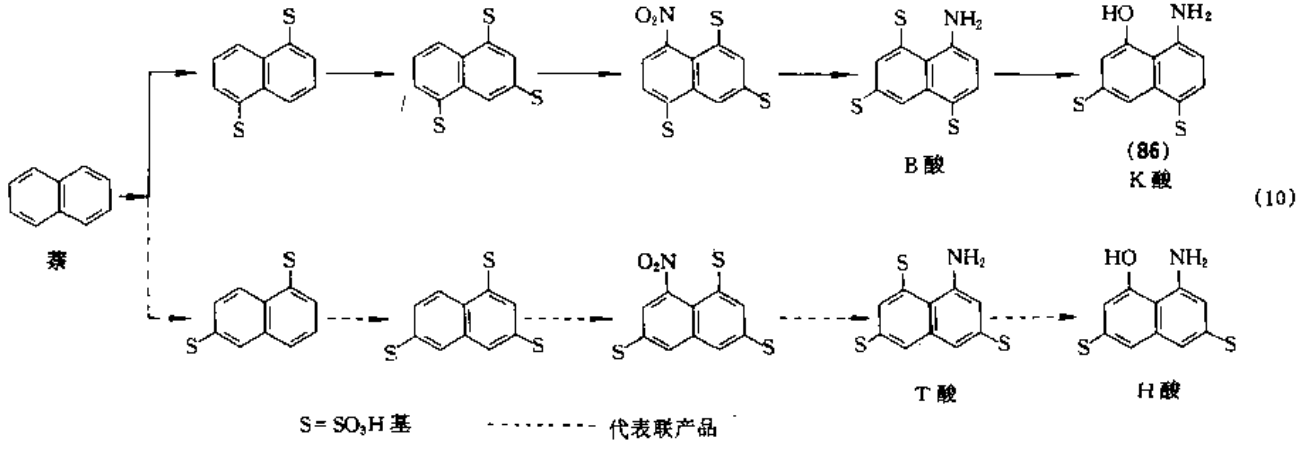
芝加哥酸（SS酸）用作偶氮染料的偶合组分，多用于制造棉用蓝色偶氮染料。如CI直接蓝22(24280)，CI直接蓝1(24410)，CI直接蓝76(24411)，CI酸性蓝42(17255)。

## 8.6. 4-氨基-5-羟基萘-1,7-二磺酸（K酸）

K酸是Kalle酸的简称，学名4-氨基-5-羟基萘-1,7-二磺酸（4-amino-5-hydroxy-1,7-naphthalenedisulfonic acid）[130-22-4] (87)，$C_{10}H_9NO_7S_2$，分子量319.3，其单钠盐极易溶于水，单钾盐易溶于水，且可盐析出来。K酸遇到三氯化铁溶液呈现黄绿色。K酸与亚硫酸氢钠溶液反应而生成1,8-二羟基萘-4,6-二磺酸。K酸与亚硝酸反应而生成可溶性黄色重氮盐。K酸在碱性或酸溶液中均能与重氮化合物偶合而成为单偶氮及多偶氮染料或颜料。

### 8.6.1. 生产方法

K酸与H酸的生产工艺类似，其生产技术路线如式(10)所示。该工艺关键在于控制不同的磺化条件。控制萘的三段磺化操作条件，使之主要生成1,3,5-萘三磺酸，少量的1,3,6-萘三磺酸是不可避免的。利用T酸的酸性钙盐难溶于水，而B酸的酸性钙盐溶于水的不同点，经$CaCO_3$粉中和处理，分离出T酸[13]。




(10)

(1) 1-萘胺-4,6,8-三磺酸制备　1-萘胺-4,6,8-三磺酸,俗称 Melan 酸,或萘胺三磺酸 K,或 B 酸 [17894-99-4],$C_{10}H_9NO_9S_3$,分子量 383.36 。其酸性钠盐为针状结晶。B 酸不能与重氮化合物起偶合作用。B 酸与 75%硫酸煮沸时则脱磺为 1-萘胺-6,8-二磺酸。B 酸在 160～220℃水解为 1-萘酚-6,8-二磺酸。B 酸经 70%液态烧碱在 175℃碱熔而转变成 K 酸。B 酸与 25%发烟硫酸反应生成萘-1,8-磺酸内酰胺-2,4,6-三磺酸[45]。

往磺化锅注入 100%硫酸 1.575kg，在 30～35℃时慢慢加入细粉状精萘 900kg，同时也逐渐地注入 65%发烟硫酸 2880kg，需要 35h 加完。物料升温到 50℃，保温 1h，继续在 70℃保温 1h，在 90℃保温 7h，至物料全部溶解。

将磺化物料排放于硝化锅中，冷却到 60℃，加水 360L，在 30～35℃加入混酸 595kg，在 40℃搅拌 1h，进行硝化。

将硝化物料排放于水中，用粉状碳酸钙 8000kg 中和，过滤，用水洗净，将滤液浓缩到体积 11000L 时，加盐酸使之成酸性，加铁粉 600kg 进行还原，加氧化镁 30kg，过滤。

将两次操作的还原滤液浓缩到 14000～15000L，加盐酸使 pH 值为 4～5 时，T 酸的酸性钙盐析出，冷却到 18～19℃后，过滤，用盐水洗涤。加热滤液到 70～80℃，加食盐 440kg 和盐酸 310kg。使 1-萘胺三磺酸 K 析出后，过滤，用盐水洗涤。制得全氨基物含量为 60～64%的滤饼。将三批操作的粗制氨基物合并后，加入纯碱约 450kg，使物料总体积约为 10000L，调整氨基物浓度为每 1L 溶液含氨基物量相当于 $NaNO_2$ 45g。将物料温热，添加盐酸使 pH 值为 1～2，冷却到 20℃，过滤。制得 1-萘胺-4,6,8-三磺酸，收率为 29.6%(精制品为 26.6%)。联产品 T 酸收率为 18.5%。

(2) K 酸的制备　往碱熔釜内加入 1-萘胺-4,6,8-三磺酸 2640kg，烧碱 (280kg 用于中和及 1550kg 用于碱熔反应) 及水 3800kg，在 170℃354.6 ～ 385kPa (3.5～3.8atm)压力下保温 12h，进行碱熔。将碱熔物料排放于盐酸 $3m^3$ 和水 $7.5m^3$ 的稀酸中，搅拌以除去 $SO_2$ 气体，继续搅拌冷却，析出 K 酸，室温过滤，用饱和食盐水洗涤，制得产品 K 酸理论收率 86%。

### 8.6.2. 用　途

K 酸可制造分子结构不同的染料如下。单偶氮染料，如 CI 13400 (酸性染料) (商品名：sulfon acid blue G)，及 CI 17150 (酸性染料) (商品名：tolane red B 或 G)。双偶氮染料，如 CI 20370 (酸性染料) (商品名 blue black CDF)，CI 20375 (媒染染料) (商品名：chrome dark green 3840)，CI 20380 (媒染染料) (商品名：chrome patent green N)，CI 20385 (酸性染料) (商品名：sulphon acid black R)，CI 20390 (酸性染料) (商品名：blue black N)，CI 20391(酸性染料) (商品名：blue black NWDF)，CI 20395 (酸性染料) (商品名：wool black GM)，直接黑 90 (CI 21530)，直接绿 60 (CI 22315)，深黄光绿色，CI 22495 (直接染料) (商品名：naphthamine blue3R)，CI 22585 (直接染料) (naphthamine black RE)，CI 22600 (直接染料) (商品名 diamine nitrazol green BB)，CI 22605 (直接染料) (商品名 naphthamine blue BB)，CI 24385 (直接染料) (商品名 para dark green 3B)；直接绿 55 (CI 25315) (深蓝光绿)。以 K 酸做偶合组分可制造三偶氮染料，如，CI 30020 (直接染料) (商品名 naphthamine fast black SE)，直接绿 58 (暗绿) (CI30225)，CI 30230 (直接染料) (商品名 naphthamine blue BE)，CI 31620 (直接染料) (商品名：para black GG)，CI 33540 (媒染染料) (商品名：chrome patent green 4)。还可用 K 酸制造四偶氮染料，如 CI 35256 (直接黑) (商品名 diamine aldehyde black KBF)。中国用 K 酸生产活性染料，如活性艳红 K-2G，活性大红 K-4G。

德国拜耳公司的 K 酸单钠盐商品规格 (有效期自 1982 年 12 月 3 日起) 如下：

定性鉴定为红外吸收光谱符合标准品；外观灰色粉状；溶于水中 (1%) 的 pH 值 1.9～3.0；含量 (重氮化法，分子量 319.3) 88～94%；变色酸 (1,8-二羟基萘-3,6-二磺酸)≤0.5%；H 酸 (1-氨基-8-萘酚-3,6-二磺酸)≤1.0%；B 酸 (1-萘胺-4,6,8-三磺酸)≤0.5%；1-氨基-6-萘酚-4,8-二磺酸≤1.0%；其他有机杂质、薄层色谱上的斑点，不多于和不明显于标准品的薄层色谱 I 和 II 上的斑点。

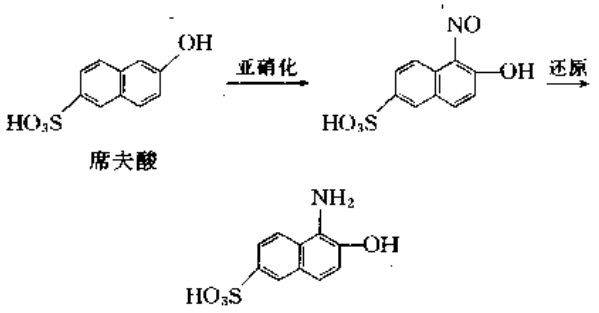
## 8.7. 其他氨基萘酚磺酸

### 8.7.1. 1-氨基-2-羟基萘-6 磺酸

1-氨基-2-羟基萘-6 磺酸或 1-氨基-2-萘酚-6-磺酸，又称氨基席夫酸 (amino-Schaeffer acid) [5639-34-9] (88)，$C_{10}H_9NO_4S$，分子量 239.2，针状结晶，微溶于冷水和热水，难溶于乙醇，不溶于乙醚。遇三氯化铁溶液呈现棕色。在无机酸存在下，添加硫酸铜，生成相应的重氮氧化物 (醌型二叠氮化合物)。能与重氮化合物起偶合反应。其碱性溶液可被空气分解[45]。

(1) 制法[78]　将膏状席夫酸钠盐 910kg 和水 2000L 加入反应锅内。搅拌均匀并加入氢氧化钠溶液到呈弱的三氮烯碱度 (triazene alkalinity)。冷却到 3℃，加入 30% (体积) 亚硝酸钠溶液 320L，添加醋酸 20kg，用水约 7500L 稀释物料。搅拌 1h，加 25%稀硫酸 660kg 使物料对刚果红试纸呈酸性。放置到次日，冷却到 3℃，加入食盐 800kg。在 3h 内将锌粉 260kg 均匀地撒入物料内，物料呈现肉色。直接往物料内通入蒸汽，升温到 70℃后停

汽，再冷却到35℃。搅拌过夜，吸滤，用15%盐水500L（内有33%盐酸5L）洗涤滤饼，将滤饼以离心机甩干。制得湿的氨基席夫酸82.4kg。理论收率70%。制备反应如下：



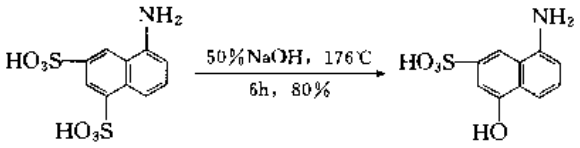

席夫酸　　氨基席夫酸（88）

（2）用途[4]　主要用作照相显影剂（商品名Eikonogen）。

### 8.7.2. 1-氨基-5-羟基萘-7-磺酸（M酸）

1-氨基-5-羟基萘-7-磺酸俗称M酸[489-78-1]（89），$C_{10}H_9NO_4S$，分子量239，M酸及其钠盐均为小叶片状结晶，微溶于水。遇三氯化铁溶液呈现黑色。与$HNO_2$反应生成难溶于水的重氮盐。用作偶合组分时，在酸性或碱性溶液中与已重氮化的胺只能偶合一次。（89）与亚硫酸氢盐反应，生成1,5-二羟基萘-3-磺酸。

（1）制法[4]　在碱熔釜内投入72%液体烧碱，加热到172℃。将20%的1-氨基萘-5,7-二磺酸钠盐溶液细流注入（10h内注完），同时不断蒸出水分。在176℃进行碱熔约6h，然后小心地加水以稀释碱熔物料，将物料排入盛有稀硫酸的酸析槽中，搅拌以除去$SO_2$气体，在45℃过滤，用温水洗涤，收率80%[22]。



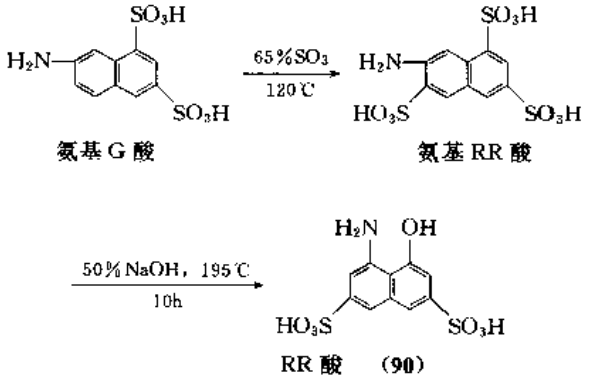

1-萘胺-5,7-二磺酸　　（89）

（2）用途　用于制偶氮染料的中间组分，如CI直接绿42，媒染黑74（CI 27740）。

### 8.7.3. 7-氨基-1-萘酚-3,6-二磺酸（RR酸或哥伦比亚酸）

7-氨基-1-萘酚-3,6-二磺酸或2-氨基-8-羟基萘-3,6-二磺酸、2-氨基-8-萘酚-3,6-二磺酸，又称RR酸或哥伦比亚（Columbia）酸[90-40-4]（90），$C_{10}H_9NO_7S_2$，分子量319。其游离酸和碱金属盐均易溶于水。遇三氯化铁溶液呈现深绿色。其酸性盐的水溶液出现荧光蓝紫色时，加碱时则变成蓝绿色。经$HNO_2$重氮化处理成难溶的黄色重氮化合物。在碱性溶液内与重氮化合物起偶合反应。

（1）制法




氨基G酸　　氨基RR酸

RR酸　（90）

a. 氨基RR酸的制备[4]　氨基RR酸的学名7-氨基萘-1,3,6-三磺酸，或2-萘胺-3,6,8-二磺酸[118-03-6]，$C_{10}H_9NO_9S_3$，分子量383.36，其含1$\frac{1}{2}H_2O$的钾盐为针状结晶。

用65%发烟硫酸在120℃使氨基G酸磺化而成[79]。

b. RR酸的制造　先将7-氨基萘-1,3,6-三磺酸的弱碱性溶液投入装有搅拌器的蒸发釜中，浓缩后转移至高压釜内，用50%烧碱液在195℃进行加压碱熔约10h。小心地添加水以稀释碱熔好的物料，然后将物料排入已配制好稀盐酸和硫酸的混合液中，搅拌除去$SO_2$气体。在55℃时过滤析出的RR酸。用食盐水溶液洗涤滤饼。RR酸收率为63～65%。因滤饼内含有异构体仍有2～3%，可将滤饼溶解在水中，加活性炭进行提纯处理[89]。

（2）用途　用于制造偶氮染料的偶合组分，如直接棕31（CI 35600），食用黑2（CI 27755），直接棕151（CI 31685）。

## 9. *N*-取代的氨基羟基萘磺酸

一些被*N*-酰基、*N*-烷基和*N*-芳基取代的氨基羟基萘磺酸，是偶氮染料的重要偶合组分，简要介绍如下。

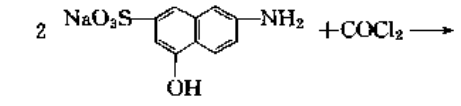
### 9.1. J酸脲（猩红酸）

J酸脲（J-acid urea）又称猩红酸，学名羰基J酸（carbonyl J-acid）[137-47-4]（91），$C_{21}H_{16}N_2O_9S$，淡灰色膏状物，溶于水，易溶于碱性溶液。其工业品是猩红酸钠盐$C_{21}H_{14}N_2O_9SNa_2$

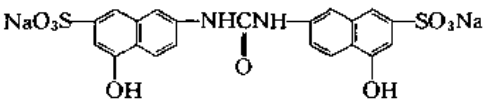
以J酸为原料，与烧碱反应生成J酸钠盐，然后在碱性介质中与光气进行酰化作用而制得。

（1）生产方法　J酸钠盐溶解于由纯碱100kg和水配成的碱液内，加水稀释到混合液体积为4000L后，在30℃通入光气直至检验无游离J酸存在为止。加热到

80℃，加添食盐 300kg 以析出猩红酸，在 25～30℃过滤，收率约 100%[80]。



J 酸钠



J 酸脲（猩红酸）(91)

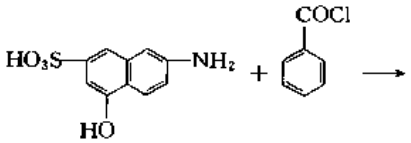
$$+2NaCl+2H_2O$$

(2) 用途　用于制做偶氮染料的偶合剂，如直接橙 26 (CI 29150)，直接橙 29 (CI 29155)；直接红 4 (CI 29165)，直接红 23 (CI 29160)，直接红 80 (CI 35780)，直接棕 112 (CI 29166)。

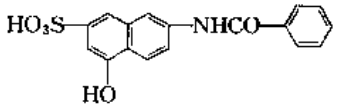
## 9.2. *N*-苯甲酰基 J 酸

*N*-苯甲酰基 J 酸 (*N*-benzoyl J-acid)，学名 7-苯甲酰氨基-4-羟基-2-萘磺酸 [132-87-6] (92)，$C_{16}H_{13}NO_5$，分子量 449。

(1) 生产方法[80]　取 J 酸钠盐湿品，在 40℃时溶解于水中，加纯碱使溶液成中性。在 1h 内，慢慢加入苯甲酰氯 275kg 及用纯碱 100kg 配制的水溶液，在 45～50℃进行缩合，并使反应溶液为微碱性。用重氮试验检查未反应的 J 酸含量在 1.5%以下时，到达终点。在制造偶氮染料时，可直接用此混合溶液作偶合组分。如需分离出 *N*-苯甲酰基 J 酸时，加盐酸成酸性、析出、过滤，收率约 89%。



J 酸　　苯甲酰氯



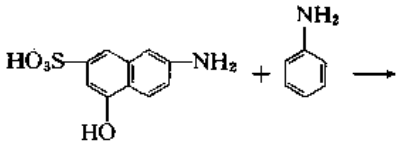
(92)

(2) 用途　用于制造偶氮染料，如直接红 81 (CI 28160)，直接红 90 (CI 28170)。

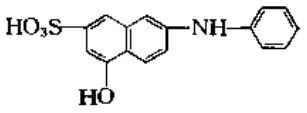
## 9.3. *N*-苯基 J 酸

*N*-苯基 J 酸 (*N*-phenyl J-acid) [119-40-4] (93)，$C_{16}H_{13}NO_4S$，分子量 315，结晶形，微溶于水、酒精、冷稀酸中。在浓硫酸中生成绿色溶液，在稀碳酸钠溶液中产生紫色荧光。

(1) 生产方法[80]　在容积 13m³ 的内衬磁砖搅拌釜内，投入前批操作母液 6000L (7000kg，包括苯基 J 酸 150～180kg 及未反应的 J 酸)、40%$NaHSO_3$ 溶液 1000L、纯碱 30kg、J 酸钠盐湿品 2000kg 以及苯胺 400kg。加热后在 5h 内开始回流并继续回流 40h。冷却到 18℃，过滤，收集滤液作下批操作加料用。将两批操作的滤饼，在 95℃溶解于 3000L 水中，加入硅藻土 30kg，搅拌后过滤，得到母液约 7000L。往母液内加盐酸 1500L 呈强酸性。在 85℃搅拌以除去 $SO_2$ 气体，冷却到 30℃，过滤出苯基 J 酸，用 30%食盐水洗涤，挤压干净，收率 85～86%。



(83)　　苯胺



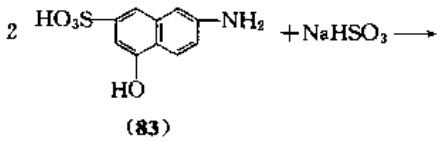
(93)

(2)用途　用于生产偶氮染料做偶合组分，如直接蓝 168 (CI 24185)，直接紫 7 (CI 27855)，直接紫 9 (CI 27885)，直接紫 51(CI 27905)，直接蓝 78(CI 34200)。

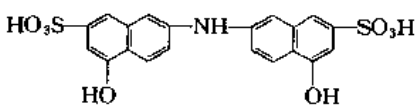
## 9.4. 双 J 酸

双 J 酸 (Di-J-acid) 或 J 酸酰亚胺 (J-acid Imide)，学名为 7,7′-亚氨基-双 (4-羟基-2-萘磺酸) (7,7′-imino-bis-4-hydroxy-2-naphthalene sulfonic acid)，或 5,5′-二羟基-7,7′-二磺酸基-2,2′-二萘胺 (5,5′-dihydroxy-7,7′-disulfo-2,2′-dinaphthylamine) [87-03-6] (94)，$C_{20}H_{10}NO_8S_2$。

(1) 生产方法[80]　在容积 3m³ 的衬铅搅拌釜内，加入 40%$NaHSO_3$ 1300L、亚硫酸钠 20kg 及 J 酸钠盐湿品 1200kg，在 106℃加热 36h。将两次反应物料合并在容积 13m³ 的内衬磁砖槽中，加水稀释至体积为 9000L，用食盐 200kg 盐析。在 18℃过滤，于 90℃热水 3000L 内溶解滤饼，加食盐 1000kg 和盐酸 900L 使成酸性，在 85℃搅拌以驱除 $SO_2$。在 18℃时过滤出双 J 酸，收率 89%。反应如式 (11) 所示。



(83)



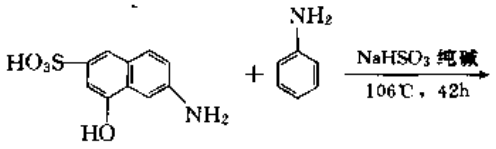
双 J 酸　　(94)　　(11)

(2) 用途　制造偶氮染料时，用作偶合组分，如直接红 31 (CI 29100)，直接红 149 (CI 39110)，直接紫 66 (CI 29120)，直接紫 48 (CI 29125)。

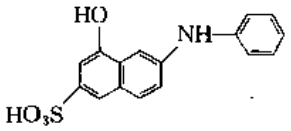
## 9.5. *N*-苯基γ酸

*N*-苯基γ酸(*N*-phenyl γ-acid)，学名6-苯氨基-4-羟基-2-萘磺酸 (6-phenylamino-4-hydroxy-2-naphthalenesulfonic acid) [119-40-4] (**95**)，$C_{16}H_{12}OS$。

(1) 制法 与*N*-苯基J酸相似，参见9.3.。收率90%[81]。




(**84**) 苯胺



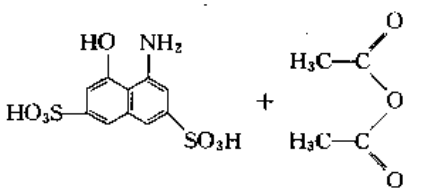

(**95**)

(2) 用途 用于生产偶氮染料如酸性黑31 (CI 17580)，媒染棕40 (CI 17590)，酸性棕2 (CI 17605)，直接棕30 (CI 17630)。

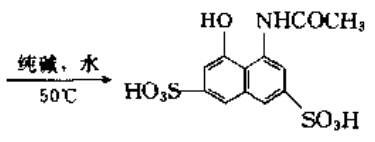
## 9.6. *N*-乙酰基H酸

*N*-乙酰基H酸 (*N*-acetyl-H-acid)，学名4-乙酰氨基-5-羟基-2,7-萘二磺酸 (4-acetamido-5-hydroxy-2,7-naphthalenedisulfonic acid) [134-34-9] (**96**)，$C_{12}H_{11}NO_8S_2$。

(1) 生产方法[82] 将H酸单钠盐溶解于约2000L水中，调节溶液温度为18～20℃，在搅拌下慢慢加入醋酸酐225kg，液温上升到30～35℃。过0.5h后，添加纯碱220kg使成弱碱性，在70℃保持1h[4]。H酸的氨基和部分羟基被酰化成*O*-$COCH_3$，为了使后者水解，加热到95℃并维持0.5h。然后，加冰冷却到30℃，加19.5°Bé盐酸60L使成微酸性，物料放置过夜，得*N*-乙酰基H酸，收率为88%[4]。反应如式(12)所示。




H酸 (**85**) 醋酸酐



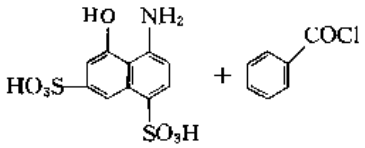

(**96**) (12)

(2) 用途 用于生产酸性1 (CI 18050)，酸性紫7 (CI 18055) 及酸性红15 (CI 18065) 等偶氮染料。

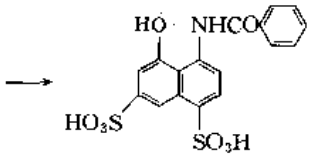
## 9.7. *N*-苯甲酰基K酸

*N*-苯甲酰基K酸 (*N*-benzoyl K-acid)，学名4-苯甲酰氨基-5-羟基-1,7-萘二磺酸(4-benzamido-5-hydroxy-1,7-naphthalenedisulfonic acid) [6361-49-5] (**97**)，$C_{17}H_{13}NO_8S_2$，分子量423。

(1) 生产方法[78] 将工业湿品44～46%K酸4300～4500kg投入搅拌锅中，加水2675L后搅拌，从计量槽注入50%液体烧碱约500kg，使物料呈碱性。此时K酸还未完全溶解。用压滤机过滤，用压气升液器收集清净的母液，并送到苯甲酰化锅中，加水2700L稀释。加纯碱148kg后，慢慢注入纯苯甲酰氯888kg，在35～40℃进行苯甲酰化反应约18h，在此期间通过逐渐添加纯碱400kg保持混合溶液呈碱性反应。然后，慢慢加热在2.5h内升温到90℃(70℃时开始发生强烈泡沫)，并在90℃保温1h。降温到60℃，约12h后逐渐加完20°Bé盐酸500kg，使物料呈酸性反应。冷却到15℃，在吸滤器内过滤，用15%食盐水溶液洗涤滤饼，抽干，制得38～40%滤饼5500kg理论收率80.7%。




(**87**) 苯甲酰氯




(**97**)

(2) 用途[4] 用作偶氮染料的偶合组分，例如：酸性133 (CI 17995)，媒染红21 (CI 17995)，酸性红157 (CI 17990)。

# 10. 萘甲酸类

萘甲酸类 (naphthalenecarboxylic acids 或 naphthoic acids) 包括萘一、二、三及四甲酸，其物理性质见表17。大多数的萘二甲酸或萘多甲酸是将二甲基萘或多甲基萘经氧化工艺制成。某些萘甲酸则经复杂的工艺合成，例如将有些氨基萘磺酸，经Sandmeyer氏反应变成氰基萘磺酸，再用氰化钾(或钠)熔融，使后者的氰基水解为甲酸基。现将一些重要的萘甲酸介绍如下。

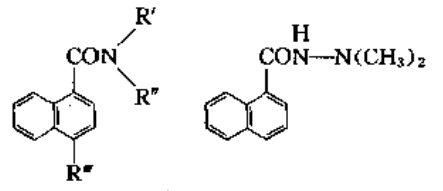
## 10.1. 1-和2-萘甲酸

用稀硝酸、铬酸或高锰酸钾(或钠)，将1-或2-甲基

萘氧化成1-或2-萘甲酸。或者将1-或2-甲基萘溶解在链烷酸（alkanoic acid）中，在含有钴（或锰）及溴催化剂的存在下，通氧或空气氧化成1-或2-萘甲酸[1]。

1-萘甲酸主要用于生产除草剂[83]4-烷基-*N*,*N*-二烷基-1-萘甲酰胺（4-alkyl-*N*,*N*-dialkyl-1-naphthalene-carboxamides）(**98**)；和植物生长调节剂[84]2′,2′-二甲基-1-萘甲酰肼（2,2-dimethyldrazide of 1-naphthalene carboxylic acid)(**99**)。用2-萘甲酸可制造杀虫剂，如2′-丙炔基-2-萘甲酸酯（2-propynyl-2-naphthalenecarboxylate）[53548-27-9](**100**)，及其类似酯。

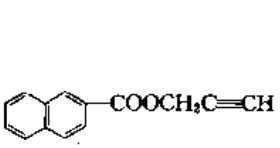
将1,2,3,4-四氢-1-萘甲酸或其甲酯与1,2-乙二胺缩合而成四氢咪唑啉(tetrahydrozoline)，学名2-(1,2,3,4-四氢-1-萘基)-2-咪唑啉，俗称Tysine或Visine[84-22-0](**101**)，用做抗交感神经作用药及解除鼻充血药[1]。



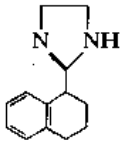
(**98**)



(**99**)



(**100**)



(**101**)

## 10.2.　1,8-萘二甲酸及其衍生物

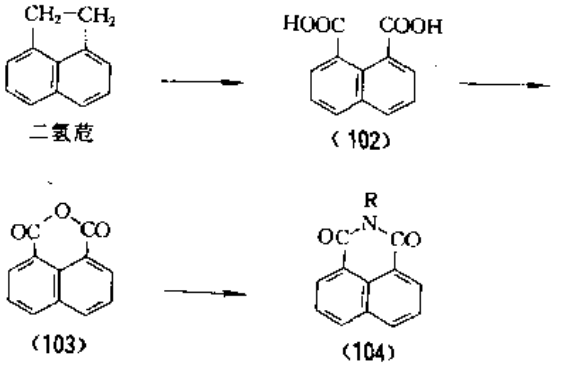
1,8-萘二甲酸(1,8-naphthalenedicarboxylic acid或naphthalic acid)[518-05-8](**102**)，$C_{12}H_8O_4$，分子量216，从酒精析出为针状结晶熔点270～271℃[7]，溶于热酒精，微溶于乙醚，不溶于水。其二甲酯，$C_{14}H_{12}O_4$，分子量244，从甲醇水溶液析出为棱柱体结晶，熔点102～103℃。将（**102**）加热易脱水而成1,8-萘二甲酸酐（**103**)。(**103**)及其酰亚胺(**104**)(R=H,萘二甲酰亚胺)均用于制造染料、颜料、荧光增白剂及生理活性物质。

1,8-萘二甲酸酐（naphthalic anhydride）（**103**)，$C_{12}H_6O_3$，分子量198，从酒精析出时为针状结晶，熔点274℃[45]。

1,8-萘二甲酰亚胺（1,8-naphthalic imide）（**104**)，$C_{12}H_7O_2N$，分子量197，熔点300℃[45]。

### 10.2.1.　1,8-萘二甲酸及其酐的制法

1874年，Behr和Von Dorp首先用铬酸氧化二氢苊制成了1,8-萘二甲酸。随后将二氢苊醌（也有人称苊醌）(acenaphthenquinone)悬浮在苛性钠溶液内，用过氧化氢使它氧化成1,8-萘二甲酸，收率95%[7]。后来，逐渐改用重铬酸钠与醋酸或硫酸将二氢苊氧化成1,8-萘二甲酸。大量生产时可用气相连续氧化法或液相连续氧化法；后者需在硬脂酸锰（或钴）及溴化物存在下，约在70～200℃时用氧或空气将熔融的二氢苊（也有人称苊）(acenaphthene)或溶解在链烷酸溶剂中的二氢苊氧化成1,8-萘二甲酸[85]。如果加添脂肪族酸酐，则加快氧化速度[1]。



二氢苊　(**102**)　(**103**)　(**104**)

(1) 重铬酸钠-醋酸法[13]　此法德国法本公司曾进行工业生产研究，但因未能克服设备腐蚀及废渣利用的困难而放弃。将二氢苊10g放入冰醋酸125g内，于75～80℃一边搅拌一边慢慢加入重铬酸钠73g，然后加热煮沸4h，并蒸馏回收部分冰醋酸。往物料内投入热水300ml，过滤、水洗。将滤饼用纯碱溶液煮沸溶解后，过滤，往滤液中加盐酸使1,8-萘二甲酸沉淀析出，过滤，水洗，收率87%。在200～210℃升华，制得1,8-萘二甲酸酐。

(2) 重铬酸钾-硫酸法[13]　先将12.5%稀硫酸加热到65～70℃，加入95%二氢苊1份、凝固点50～52℃的石蜡2份以及相等于二氢苊1～2%重的钒酸。搅拌混合均匀后，于65～70℃在15h逐渐加入重铬酸钾5份（相当于理论量的155%），然后继续搅拌30h，冷却、过滤，用水煮沸滤饼，加纯碱使物料呈碱性，用氯水脱色（使二氢苊醌被氧化为萘二甲酸），冷却、过滤。往滤液内加添硫酸以析出1,8-萘二甲酸，过滤，洗涤，收率70%。

(3) 重铬酸钠加压连续氧化法[13]　将5台小型高压釜串联成直线，从一端连续地压入二氢苊和重铬酸钠溶液，在260℃及20.3MPa (200atm)压力下反应后，在另一端排出物料，过滤，从萘二甲酸钠溶液中分离出氧化铬($Cr_2O_3$)，收率82%。

(4) 空气氧化法制1,8-萘二甲酸酐[13]　钒催化剂的组分是$V_2O_5$：$K_2SO_4$：硅藻土=1：2：10；空气与二氢苊之混合比例为理论量的20倍。接触氧化器与生产苯二甲酸酐的相似，在350～390℃时通入空气和二氢苊的混合气体，经催化氧化反应而成萘二甲酸酐，收率77%。

上述制法在80年代有许多改进[86]，用有载体或无载体的五氧化二钒催化剂（内含有调节剂），在约330～450℃时使二氢苊经气相氧化而成萘二甲酸酐，收率约95～116%（重量）。

### 10.2.2. 萘二甲酰亚胺的制法[13]

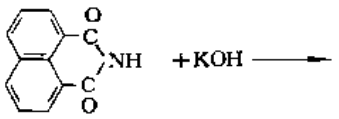
往高压釜内投入水1.6m³及25%氨水540kg后，加入1,8-萘二甲酸酐600kg，密闭釜盖，通入直接蒸汽在3h内加热到120℃，压力上升到2.0～2.5MPa（2～2.5atm），搅拌保持6h。排除氨气后，在吸滤器上过滤，洗涤，烘干。收率91.5%。

### 10.2.3. 1,8-萘二甲酸及其衍生物的用途[13]

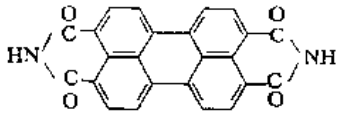
1,8-萘二甲酸酐具有杀真菌性能[87]。农药上用做种子保护剂（商品名Protet），用于处理谷物种子，以保护种子免于受硫代氨基甲酸酯(thiocarbamate)除草剂的伤害[1]。

4-卤代和4,5-二氯代的（**103**）衍生物，都是制造染料、颜料以及聚合物用荧光增白剂的中间体。

1,8-萘二甲酰亚胺类（**104**）用作药物，如兽用驱虫剂——naphthalophos及杀鼠剂[88]。其他的1,8-萘二甲酰亚胺类是聚酯及丙烯腈聚合物用的荧光增白剂[89]。将1,8-萘二甲酰亚胺（**104**）经碱熔、氧化生成3,4,9,10-苝四甲酰二亚胺(perylimide)（**105**），是制造重要红色染料以及塑料、涂料用红色颜料的原料因这些染料和颜料的着色牢度高，此外，3,4,9,10-苝四甲酰二亚胺也是有用的电导体和半导体，如用于制造太阳电池装置[90]。将1,8-萘二甲酸酐与邻苯二胺或其衍生物缩合而成的苯并咪唑(benzimidazole)衍生物，是耐高温润滑脂的极好增稠剂[91]。



(104)



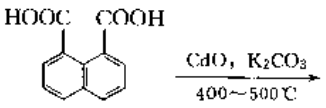
(105)

## 10.3. 2,6-萘二甲酸

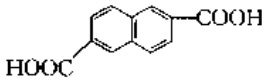
2,6-萘二甲酸（2,6-naphthalene dicarboxylic acid）[1141-38-4]（**106**），$C_{12}H_8O_4$，分子量216。从含水乙醇中析出为针状结晶，熔点310～313℃（分解），溶于含水乙醇，不溶于沸热的苯、甲苯、醋酸。其二甲酯，从甲醇中析出结晶熔点191℃，溶于乙醚、氯仿、甲苯、热粗汽油，微溶于石油醚。

主要制法[1]有如下几种：

亨克尔法（Henkel process）是由苯甲酸或邻苯二甲酸制对苯二甲酸的工业生产法。根据亨克法原理制造2,6-萘二甲酸，就是在CdO催化剂和$K_2CO_3$存在下，约在400～500℃使1,8-萘二甲酸异构化，或在类似的装置内使1-萘甲酸发生羧基化-异构化作用而成2,6-萘二甲酸。



(102)



(106)

此外，在$CO_2$介质中在约300℃及2.03～7.09MPa（20～70atm）压力下，使2-萘甲酸与CO、碳酸钠反应，能有较高选择性地制造2,6-萘二甲酸[92]。关于其各种制法的评述，参见文献[93]。

使2,6-萘二甲酸与二元醇缩合，能生成具有优良性质的聚酯纤维和塑料，台琴公司（Teijin Ltd.）将萘甲酸进行羧基化-异构化反应而制成2,6-萘二甲酸[94]，再制成聚酯胶片。其具有良好抗高温性，已用作磁带及电绝缘材料。

## 10.4. 1,4,5,8-萘四甲酸

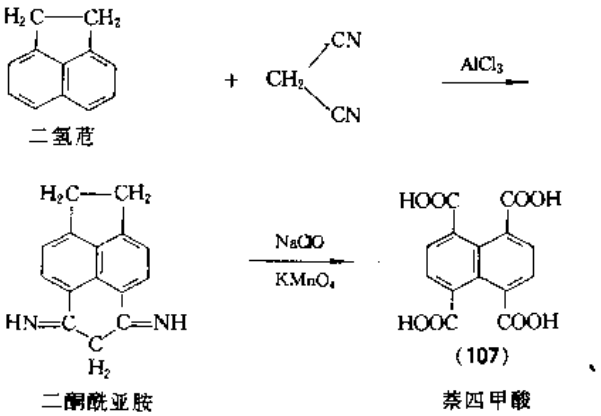
1,4,5,8-萘四甲酸（1,4,5,8-naphthalenetetracarboxylic acid），简称“四酸”（“tetra acid”）[128-97-2]（**107**），$C_{14}H_8O_8$，分子量304，从含水盐酸中析出为叶片状或针状结晶，无固定熔点快速加热在200～250℃时分解，慢慢加热在140～150℃脱水生成1,4,5,8-萘二酐。其溶于含水丙酮，略溶于水、热醋酸，极微溶于苯、氯仿、$CS_2$及乙醇中。

1,4,5,8-萘二酐，$C_{14}H_4O_6$，分子量268，从醋酸中析出结晶为针状，在300℃以上升华，与氨共热时生成1,4,5,8-萘二酰亚胺[45]。

### 10.4.1. 生产方法

有三种制法：二氢苊-丙二腈法，二氢苊-氨基甲酰氯法及芘法。

（1）二氢苊-丙二腈（acenaphthene-malononitrile）法[13]。

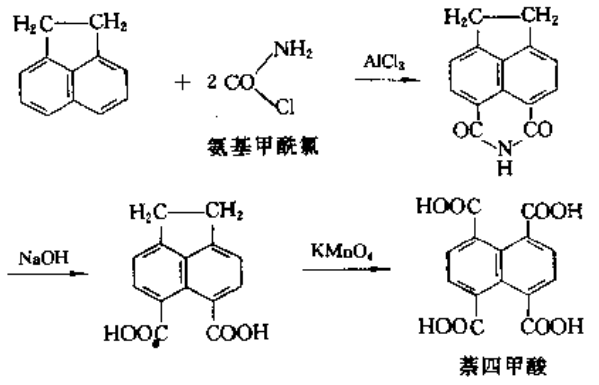



a. 1,8-二氢-4,5-苊茚二酮酰亚胺的制备[13]　1,8-二氢-4,5-苊茚二酮酰亚胺(periacenaphthindanedione-diketimide)，简称"二酮酰亚胺(diketimide)"。在容积 2m³ 的衬搪瓷釜中，装入氯苯 600kg 及 $AlCl_3$ 957kg，慢慢加水 20L 需在 1h 加完，与此同时插入直径 10cm 铅管以导入 HCl 气体。然后将丙二腈 80kg 和二氢苊 195kg 按等份慢慢加入，约需 45min 加完，物料温度同时由 20℃上升到约 45℃。当物料温度在 1～2h 上升到 70℃时，停止通入 HCl 气。将在 20～30min 剧烈散发出 HCl 气体而发生反应。加热到 125～130℃并减压 5.33～6.67kPa (40～50mmHg)下出氯苯直至物料温度下降到 110℃为止。此时，加入食盐 190kg，继续减压蒸馏出残存于釜内的氯苯约 6～10h。在 125℃将物料排放入于水 10m³ 和冰 2t 中，在 40～50℃过滤，烘干后得纯度 88%干品 250kg，收率 89%。

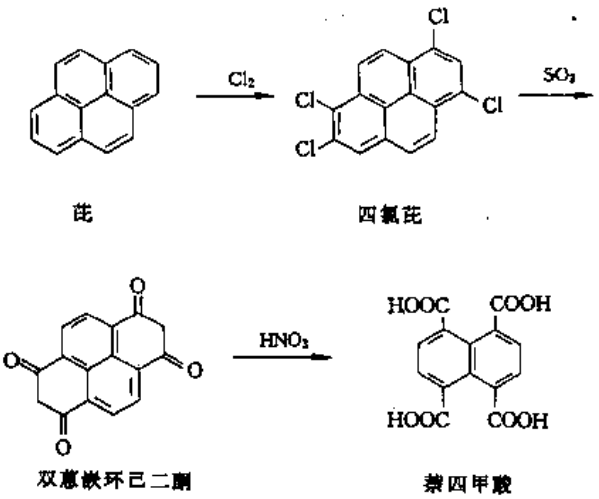
b. 1,4,5,8-萘四甲酸的合成　将上节制备的二酮酰亚胺湿滤饼 800kg 与水 2t 投入容积 16m³ 的装有木制搅拌器之衬磁砖槽中，搅拌成稀糊状。加盐酸 2217kg，通入直接蒸汽加热到 40℃。然后逐渐加入次氯酸钠 145kg，经 2h 加完，液温上升到 60℃，接着搅拌 8h。加水稀释到容积 10m³，过滤、水洗。

往槽内加水 2130L、22%烧碱液 385kg 及 12%食盐溶液 650kg，通入直接蒸汽加热到 40℃。此时将上述的滤饼 1/3 量加入，在 50℃时慢慢加添亚硫酸氢钠液 50kg，经 2h 加完。过滤，用热水 4t 洗涤。往滤液内投入 22%烧碱液 60kg，在 30～40℃添加 12%次氯酸钠液 575kg。然后，慢慢加入高锰酸钾 120kg，物料液温上升到 70℃，搅拌 20min 后，加入亚硫酸氢钠液 50kg，以消除残留未反应的高锰酸钾。将二氧化锰沉淀过滤、洗涤。往滤液内加盐酸 1t，以析出萘四甲酸沉淀，过滤，用 0.25%盐酸水 820kg 洗涤，干燥。按同样手续将上述剩余 2/3 量的滤饼分作两批处理，总共制得萘四甲酸的干品重 258kg，收率 69%。

(2) 二氢苊-氨基甲酰氯法[13]　将二氢苊 154kg 溶解于 1m³ 的邻二氯苯或四氯乙烷中，在 70～80℃加入氨基甲酰氯与无水三氯化铝的复盐 500kg，在 80～90℃保温 2h。然后按常法将粗制的二氢苊-5,6-二甲酰亚胺分离出来为膏状物，用 10%烧碱液煮沸此膏状物，以皂化成二氢苊-5,6-二甲酸。经高锰酸钾溶液氧化而成 50～55%的粗制 1,4,5,8-萘四甲酸，收率 42%。




(3) 由苊制萘四甲酸法[28]　苊是煤焦油 360℃以上的馏分中离析出来的板状或叶片状结晶，熔点 148℃；也可从沥青质汞矿中提炼汞的副产物取得之。




a. 四氯苊的制备　在气密的三颈烧瓶上装备有搅拌器、温度计及回流冷凝器，往此烧瓶里注入干三氯苯(或邻二氯苯)1500g，在 130℃溶解苊 101g(0.5mol)，在剧烈搅拌下通入干氯直至物料增重 60g 为止。在接近氯化终点时反应物料变成厚糊状。取样，分离四氯苊，测熔点达到 355℃为终点。冷却混合物，吸滤，用苯洗涤。将滤饼置于蒸汽干燥器内烘干。得到粗四氯苊 130g。用大量氯苯溶解，重结晶精制后，得到无色针状的纯四氯苊，熔点 368℃。

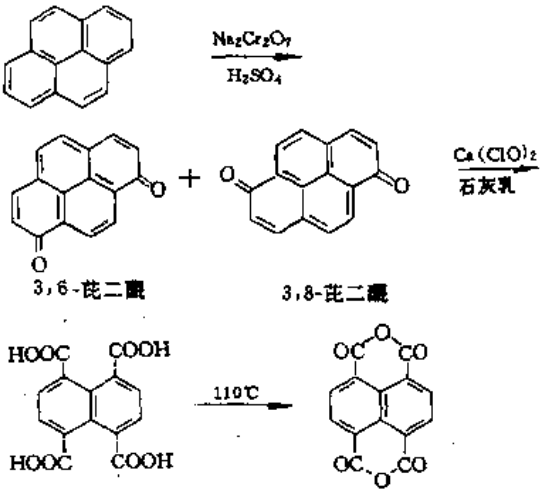
b. 1,4,5,8-萘四甲酸的合成　将三颈烧瓶装上搅拌器、氯化钙管、滴液漏斗及温度计后，投入上节制备的粗四氯苊 130g，注入 20%发烟硫酸 2400g 并在 100℃搅

拌1h，冷却混合物到70℃，加入硫酸1300g，经30min加热到120℃，此时生成红棕色溶液的双蒽嵌环已烷二酮。再冷却到70℃，滴加密度1.52g/cm³的硝酸260g，经1h加完后物料温度从70℃上升到130℃并放出氧化氮气。反应毕，在160℃加热片刻溶液颜色变成很浅。冷却后将物料倒入于10L水内（放出氧化氮气）。放置过夜，将黄色结晶过滤、水洗。移置滤饼于2mol/L碳酸钠溶液内，等待完全溶解为棕黄色溶液后，经骨炭加热脱色后，过滤。往滤液内添加浓盐酸使成酸性，析出白色沉淀为萘四甲酸，过滤、在110℃烘干3h，就脱水而成萘四甲酸二酐。对苊计算的理论收率45～52%。

c. 苊法的改进[13] 由于四氯苊的收率为60～70%，改用溴化法能定量地制得四溴苊，但因消耗溴量大，因此，改进从苊制萘四甲酸法如下：

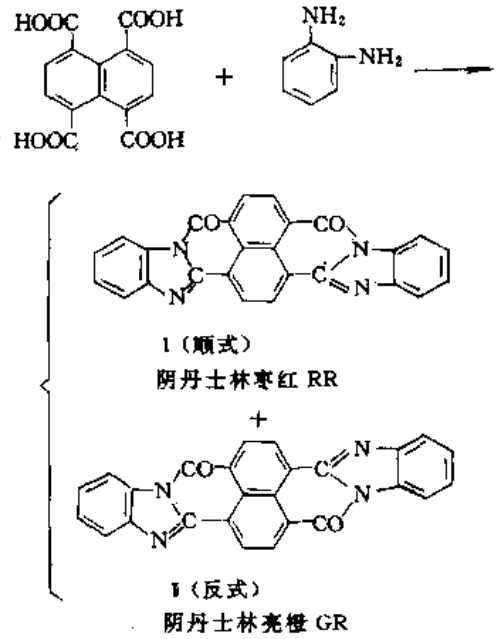
将苊溶解在硝基苯中，以计算量的硫酰氯（$SO_2Cl_2$）使苊氯化成二氯苊，再用计算量的溴将二氯苊溴化成为二氯二溴苊，收率为94～96%。然后，用硝基苯等溶剂重结晶精制，将它与100%硫酸共热到140～145℃，以便完成加水分解反应，接着用次氯酸钠（NaClO）氧化而成高纯度的1,4,5,8-萘四甲酸。

d. 用氧化法从苊制造萘四甲酸[28] 将苊用重铬酸钠和硫酸氧化成3,6-和3,8-苊二醌的混合物（比例1∶2），因3,8-苊二醌很容易被亚硫酸氢钠还原成苊，易于分离出3,6-苊二醌，进一步在石灰乳存在下经漂白粉$Ca(ClO)_2$氧化成萘四甲酸，产率45～52%。此法适合工业生产，其反应如下：




### 10.4.2. 用 途[7]

1,4,5,8-萘四甲酸与邻苯二胺缩合时，生成Ⅰ（顺式）及Ⅱ（反式）两种异构体的混合物，称阴丹士林大红2G［还原红14（CI 71110）］，Ⅰ是阴丹士林枣红RR［还原红15（CI 71100）］，Ⅱ是阴丹士林亮橙GR［还原橙7（CI 71105）］。这3种还原染料用于染棉、麻，不仅染色全而牢度很好，而且色泽鲜艳，成本低。




## 10.5. 其他萘甲酸

其他萘甲酸的主要物理性质如表17所示。

表17 其他萘甲酸的主要物理性质

| 化合物名称 | CAS登录号 | 熔点，℃ | 溶解性 |
|---|---|---|---|
| 1,2-萘二甲酸 | [2088-87-1] | 175，分解 | 溶于乙醇、乙醚、乙酸 |
| 1,3-萘二甲酸 | [2089-93-2] | 267～268 | |
| 1,4-萘二甲酸 | [605-70-9] | 309 | 溶于乙醇；不溶于沸水 |
| 1,5-萘二甲酸 | [7315-96-0] | 315～320（分解） | 不溶于一般溶剂 |
| 1,6-萘二甲酸 | [2089-87-4] | 310 | 溶于热乙醇，醋酸 |
| 1,7-萘二甲酸 | [2089-91-0] | 308 | 溶于一般有机溶剂 |
| 1,8-萘二甲酸 | [518-05-8] | 遇热脱水成酐（熔点274℃） | 溶于热乙醇 |
| 2,3-萘二甲酸 | [2169-87-1] | 239～241（分解） | 溶于热乙醇 |
| 2,7-萘二甲酸 | [2089-89-6] | ＞300 | 溶于乙醇 |
| 1,2,5-萘三甲酸 | [36439-99-3] | 270～272 | 溶于甲醇 |
| 1,3,8-萘三甲酸 | [36440-24-1] | | |
| 1,4,5-萘三甲酸 | [28445-09-2] | 遇热脱水成酐 | |
| 1,2,4,5-萘四甲酸 | [22246-61-3] | 263 | |

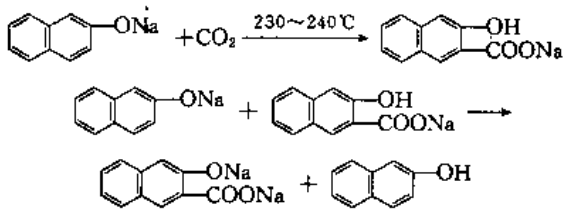
## 11. 羟基萘甲酸

常见的羟基萘甲酸约有14种，其中最重要的是3-羟基萘-2-甲酸，它是冰染染料中的偶合组分（称为色酚）的唯一中间体，也是有机颜料中的色淀颜料和偶氮颜料的中间体；其次是2-羟基萘-1-甲酸及1-羟基萘-2-甲酸，其余羟基萘甲酸熔点见表18。

表18　羟基萘甲酸的熔点[1]

| 在萘环上的位置 | | CAS登录号 | 熔　点，℃ |
|---|---|---|---|
| —OH | —COOH | | |
| 2- | 1- | [2283-08-1] | 157～159 |
| 3- | 1- | [19700-42-6] | 248～249 |
| 4- | 1- | [7474-97-7] | 188～189 |
| 5- | 1- | [2437-16-3] | 236 |
| 6- | 1- | [2437-17-4] | 213 |
| 7- | 1- | [2623-37-2] | 256～257 |
| 8- | 1- | [1769-88-6] | 169 |
| 1- | 2- | [86-48-6] | 200（内酯，熔点108℃） |
| 3- | 2- | [92-70-6] | 222～223 |
| 4- | 2- | [1573-91-7] | 225～226 |
| 5- | 2- | [2437-18-5] | 215～216 |
| 6- | 2- | [16712-64-4] | 245～248 |
| 7- | 2- | [613-17-2] | 274～275 |
| 8- | 2- | [5776-28-3] | 229 |

利用酚类与$CO_2$发生羧化反应制备羟基羧酸。例如1-和2-萘酚的羧化，要用无水萘酚钠在230℃左右和压力下与$CO_2$发生羧化反应，称为科尔柏反应(Kolbe reaction)：




### 11.1. 2-羟基萘-1-甲酸

2-羟基萘-1-甲酸（2-hydroxy-1-naphthalenecarboxylic acid或2-hydroxy-1-naphthoic acid）[2283-08-1]（**108**），$C_{11}H_8O_3$，分子量188；从乙醇水溶液析出为针状结晶，熔点157～159℃，易溶于乙醇，溶于乙醚、氯仿、粗汽油、苯，微溶于水。加热到熔点时容易脱去羧基，但在水中约50℃就开始脱羧。其钠盐在230～240℃转位而成2-羟基萘-3-甲酸钠。

（1）制法　将完全干燥的2-萘酚钾盐或钠盐在高压釜内，于约115～130℃及355～450kPa（3.5～4.5atm）压力下与$CO_2$气体反应10～16h即成[1]。

### 11.2. 1-羟基萘-2-甲酸

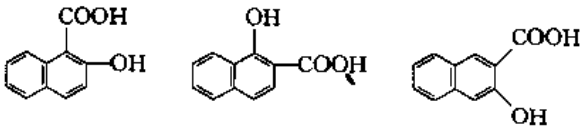
1-羟基萘-2-甲酸（1-hydroxy-2-naphthalene carboxylic acid或1-hydroxy-2-naphthoic acid）[86-48-6]（**109**），$C_{11}H_8O_3$，分子量188，从乙醇或乙醚中析出者为针状结晶，熔点191～192℃，易溶于酒精、乙醚，溶于热水，微溶于冷水。

其制法与2-羟基萘-1-甲酸相似，在高压釜内约于125℃和304～456kPa（3.0～4.5atm）压力下，使完全干燥的1-萘酚钠盐与$CO_2$气反应。

用于制造三苯甲烷染料及金属配位的偶氮染料。1-羟基-2-萘甲酸的烷基酰胺或芳基酰胺，均用做氰成色剂（cyan·couplers），在彩色影片上用做生成*N*-氰基苯胺染料的组分[1]。

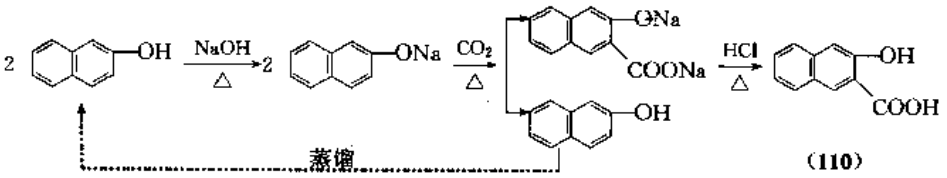
### 11.3. 3-羟基萘-2-甲酸

3-羟基萘-2-甲酸（3-hydroxy-2-naphthalenecarboxylic acid或3-hydroxy-2-naphthoic acid；又称B-oxynaphthoic acid），俗称BON，或BONA或显色剂8，中国简称2，3-酸[92-70-6]（**110**），$C_{11}H_8O_3$，分子量188。从水或醋酸中析出者为黄色结晶，熔点222～223℃，易溶于酒精、乙醚，溶于氯仿、苯。微溶于热水，实际上不溶于水。溶于碱性水溶液。遇三氯化铁溶液呈现蓝色。




（**108**）　（**109**）　（**110**）

（1）2，3-酸的制法　以干燥的2-萘酚钠与$CO_2$发生羧化作用而制成，其技术路线如式（13）所示。其收率与反应器的结构及操作条件有关。反应器为转旋式高压釜，内装有用于粉碎物料的铁球或耙齿；或是竖式高压釜，装有强大重力负荷的搅拌器及浇铸在釜外壳上耐压蒸汽加




（**110**）　(13)

热的盘管。德国法本公司采用后者[13]，分3段羧化作用，其间经3次减压蒸馏出游离的2-萘酚；最后将反应生成物溶解于冷水中，用盐酸中和到pH为6.8时析出2-萘酚及焦油副产物。然后，使滤液呈酸性时，析出黄色鳞片结晶2,3-酸。熔点216℃，一般不需精制即可应用[7]。

a. 2-萘酚钠盐的制备　羧化器是容积6m³的钢制高压釜，附装有耐3.04MPa（30atm）压的蒸汽加热盘管，单独运转搅拌器，1.5rpm。往高压釜投入50%烧碱液841kg，注入熔融的2-萘酚3000kg。加完后使物料温度为135～140℃，密闭釜盖，加热到182℃及釜内压力为304～355kPa（3.0～3.5atm）。然后在5～6h内降到常压，使物料温度降到172℃。此时，用活塞泵经6h调节釜内真空度为5.33kPa（40mmHg）及物料温度升到195℃。使釜内真空度为2.0kPa（15mmHg）和物料温度升到220～230℃，等到物料内不含水分时，则2-萘酚钠盐为白色细粉状，几乎充满釜内，全部制备时间为24h。

b. 羧化作用　分3次进行羧化作用。

停止抽真空，往干燥无水分的2-萘酚钠盐内通入$CO_2$气，由于羧化反应时游离出2-萘酚，使物料变粘稠，通$CO_2$到2h后调节釜内压力为456kPa（4.5atm），并在8～10h升温到260℃为止。此时，减压蒸出2-萘酚，物料温度降至230℃再压入$CO_2$气直到釜内压力为456kPa（4.5atm）时，几乎不能吸收$CO_2$气为止，需保持约4h，物温达到250～255℃。此时再蒸馏2-萘酚，使物料温度降到225℃，最后升温到265～270℃，再通入$CO_2$3～4h，蒸馏2.5～3h，蒸出2-萘酚，物料温度下降到220℃。3次蒸出的2-萘酚计1260kg可作为原料用。

在羧化蒸馏结束时停止搅拌，往釜内注入水。一边用高压蒸汽加热，一边往釜内物料吹入直接蒸汽，使釜内压力为101.33kPa（1atm），搅拌加热到145℃，等到釜内到202.66kPa（2atm）时将溶解的物料排出。再往釜内加水，按同样操作将釜内物料完全溶解出来。

c. 2,3-酸的分离　将上述物料溶液，投入容积50m³的中和槽内，用水稀释成浓度在56℃时加入盐酸2.4t达到中和。再用水稀释到容积40m³，此时往槽内盘管通水冷却，在pH值为8时析出2-萘酚，过滤，将滤液移到沉淀槽内。另外，将残留在中和槽底的沥青状物加热熔化，并从槽底排出。这些沥青是含有少量2-萘酚，置于蒸馏釜内，在230℃及2.0kPa（15mmHg）减压下蒸馏出2-萘酚，加以回收。

加热沉淀槽内的滤液到80℃，同时加入盐酸约1.7t，使溶液呈弱酸性，冷却到70℃，静置砂粒状的2,3-酸悬浮液。将上部2/3的澄清液经过滤器排掉，其余用离心机过滤、水洗。将含水分13～15%的滤饼烘干到水分含量在0.2%以下为止。按2-萘酚量计，收率为72.6%。

d. 2,3-酸的精制　将工业品2,3-酸膏状物700kg与水5t混合，在30℃加纯碱150kg和脱色炭30kg，稀释物料容积到18m³，加热搅拌5h后，过滤。往80℃的滤液内加入少量保险粉（$Na_2S_2O_4$），加盐酸450kg以析出2：3酸沉淀。虹吸出上部澄清液，过滤残渣，水洗，烘干，精制收率96%。

取样10g，置于醋酸钠20g和水1L的溶液内，加热，必须有少量的不溶物为宜。

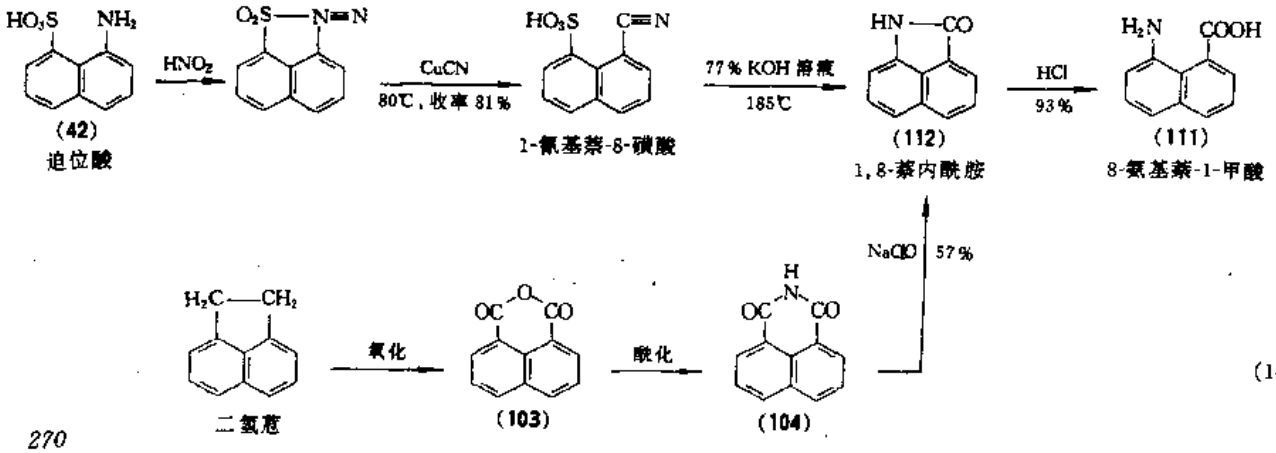
（2）2,3-酸的用途　2,3-酸是冰染染料的色酚中重要的中间体，用它制造18种BON型萘酚AS类染料及12种BON型有机颜料[73]。此外，用于制造钩虫药的原料；2,3-酸的十六酯在棉、麻纺织物整理上用作良好防水剂[7]。2,3-酸钠盐是溶于水的，在制药工业上用此溶液来溶解核黄素（维生素$B_2$）[84]。

## 12. 8-氨基萘-1-甲酸

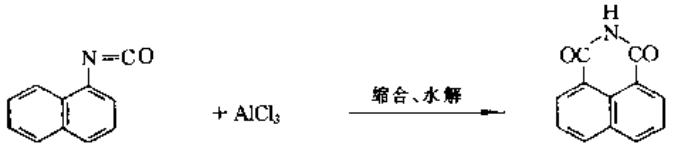
8-氨基萘-1-甲酸（8-amino-1-naphthalenecarboxylic acid或8-amino-1-naphthoic acid）（**111**），$C_{11}H_9O_2N$，针状结晶。与水共热时转变为1,8-萘内酰胺（naphthastyril）[130-00-1]（**112**），$C_{11}H_7ON$，分子量169，从乙醇析出为细针状结晶，熔点180～181℃，升华为黄色针状结晶[45]。

### 12.1. 生产方法

现有3条生产技术路线，分别见式（14）和式（15）。




(14)




1-萘异氰酸酯　　(104)　　(15)

以上 3 条技术路线中的(13)是德法本公司早期的生产工艺，70 年代后期美国氰胺公司将从 1,8-萘内酰胺(naphthastynil)经盐酸水解成 8-氨基-1-萘甲酸，改为在 100℃用稀碱液水解[95]。(14) 是很有发展的路线，就是用次氯酸钠将 1,8-萘二酰亚胺氧化成 1,8-萘酰胺，收率为 57%[96]。(15) 用 1-萘异氰酸酯与无水三氯化铝反应，随即水解生成 (**104**)[97]，这是一条切实可行的路线。

(1) 生产方法[13]

a. 1-氯基萘-8-磺酸的制备[98]　迫位酸的主要规格是不含劳伦酸，为 60%膏状品 (其干品纯度 97%)。

容积 22m³ 的重氮化槽，内衬耐酸砖，装有木制搅拌器。往槽内注入水 1500L，投入约 60%膏状迫位酸 1227kg，混合均匀后，注入 31.5%盐酸 690kg，接着加冰 5000～6000kg。然后慢慢注入 40%亚硝酸钠溶液 760L，经过 20h 注完，在此期间可加冰以维持物料温度在 5～8℃。加完后继续搅拌 6～7h 以便重氮化反应完全。

确定到达终点时，因重氮化合物是几乎不溶于水，用带有聚氯乙烯滤布的木框压滤机过滤，水洗。

(a) 氰化亚铜溶液的配制　将相当于金属铜 900kg 的铜膏状物，投入容积 8m³ 的衬耐酸砖槽中，加食盐 1500kg，接着视铜膏状物的质量好坏而添加氯酸钠 80～220kg。然后，加入 31.5%盐酸 1500～2000L，物料温度上升到 55℃，必须保持溶液对刚果红试纸呈微酸性，并始终保持有稍微过量的金属铜存在。此时物料总体积约为 6000L，内含氯化亚铜等量 800kg。此时，用氢氧化钠溶液中和到对石蕊试纸呈中性，静置沉降。然后将澄清液全部倾析于中间贮槽内，往此清澈液内加铜削。取样，用高锰酸钾标准溶液滴定氯化亚铜的含量。

同时，往容积为 5000L 的钢槽中注入水 600L，加入氰化钠 250kg，搅拌到完全溶解。往此溶液内注入刚配制好的中性氯化亚铜溶液，注入量相当于含金属铜量 102kg，立即生成氰化亚铜溶液，应马上注入氰化槽中。

(b) 氰化作用　氰化槽是容积为 32500L 的钢槽，内衬瓷砖，装有铅盘管及搅拌器。往氰化槽的氰化亚铜溶液内加入碳酸氢钠 100kg。另外，先将上述制备的重氮化合物滤饼之一半量放置于内衬耐酸砖槽中，用水 1000L 及冰 100kg 将滤饼调成稀糊状。随即将此稀糊物慢慢注入氰化槽内，在保持氰化亚铜液温 40℃的情况下约需 1h 注入完重氮稀糊物。

于是往另一台氰化槽内加入碳酸氢钠 100kg，接着加氰化钠 83kg，按上述同样方法用水溶解，将剩下一半的重氮滤饼配制成稀糊物后，按同样操作方法注入氰化槽内。

将氰化槽内物料搅拌到完全不含有重氮化合物为止，检测方法是：先在滤纸上点一滴 R 盐溶液，取样一滴放置在附近，在两只润圈接合处没有出现颜色时即认为重氮化合物已完全消失。

(c) 过量氰化钠的消除　将两次经氰化处理后的物料合并在容积 32500L 的内衬耐碱砖槽内，添加烧碱溶液直至糊状物呈碱性为止。然后添加配合好的多硫化钠，将铜离子变成黑色硫化铜而析出，并使剩余的氰化钠转变为硫氰酸钠。此时，趁热 (60～65℃) 经木制压滤器滤除硫化铜，并用热水洗涤。将滤液和洗液合并注入容积 30m³ 的铁槽中，加食盐 2800kg 盐析，此时取样测定盐析液在 20℃为 22～23°Bé。合格后降温到 20℃，分别用 4 台铁压滤机滤出沉淀，并用液压机尽量榨干，榨饼用于制造 1,8-萘内酰胺。

1-氰基-8-萘磺酸钠的两次物料处理得量为 1240kg (100%计算)，以 100%的迫位酸计算，理论收率为 81%。

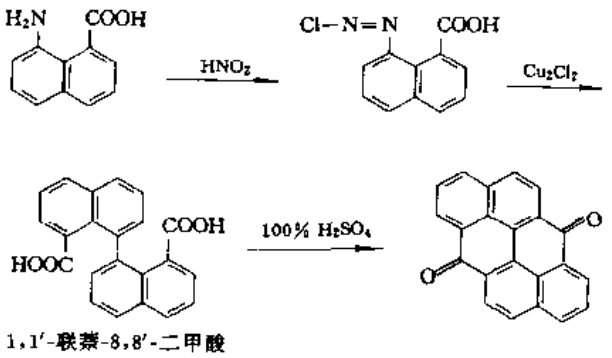
b. 1,8-萘内酰胺 (naphthostyril) 的制备　往容积 1200L 的带夹套钢制高压釜内，注入水 150L，接着加入片状 90%的苛性钾 506kg。加热使苛性钾溶解后，慢慢添加 62%1-氰基-8-萘磺酸钠的榨饼净重约 370kg，因每次加入少许榨饼就起些泡沫，不得太快，且每次加入份量不得太大，否则，即是最后一次加入也易于起泡沫，加料时的温度保持在 142～150℃，约需 2h 才能加完。然后封闭釜盖，经过冷凝器蒸馏出少量水分，以排除釜内存留的空气，随即密闭高压釜，经 4h 加热到 185℃。釜内熔融物料最先变成较稠厚些，温度到 170℃后，物料呈棕色并变稀，在 185℃加热 1h 后，熔融物料变为均匀一致。需在 184～186℃保持 4h，在保温时间内熔融物必须有良好混合。冷却熔融物料到 160℃，逐渐注入水 400L，使已稀释的熔融物温度降到约 100℃。为了使 1,8-萘内酰胺水解完全，必须在 95～100℃搅拌熔融物 3h。

c. 8-氨基-1-萘甲酸的制备　往容积 5500L 的带夹套铸铁锅内注入水 1000L，将上述稀熔融物 1,8-萘内酰胺移置于锅中，搅拌混合均匀后，用夹套冷却到 20～25℃。用内衬橡胶的加料管浸在糊状物料液面下，注入 31.5%盐酸 350kg，以中和物料的大量碱度。加完时物料仍为碱性，此时物料体积约为 2500L，调整物料温度到 25℃，往另一台容积 6m³ 的内衬耐酸砖槽中，投入冰 1600kg 和 31.56%盐酸 560kg。将上述的碱性稀糊物料

压送入此槽内，物料温度下降至10℃以下。因释放$SO_2$气而发生泡沫，析出8-氨基-1-萘甲酸，此时每次加入少量盐酸直至对刚果红试纸呈现持久的酸性反应为止，但切勿加盐酸太过量。搅拌1h后，在吸滤器上过滤，用5°Bé的盐水200L冲洗酸析槽后再用于洗涤滤饼，然后每次用5°Bé盐水400L洗涤滤饼共两次，注意洗涤时勿使滤饼面上出现裂缝。将滤饼抽吸干净，无明显的$SO_2$气味，滤饼几乎为白色。得量200～800kg湿品，理论收率为93%。

## 12.2. 用 途

8-氨基-1-萘甲酸经重氮化及氯化亚铜处理而生成1,1′-联萘-8,8′-二甲酸简称Dinach酸（**112**），分子量342，再经100%硫酸闭环成为蒽嵌蒽醌（anthanthrone）（**113**），其用于制造还原橙19（CI 59310），阴丹士林亮橙GK及还原红37（CI 59310），阴丹士林猩红GK。还是制造还原灰BG（还原黑29（CI 65225））的主要中间体[13]。




1,1′-联萘-8,8′-二甲酸

（**112**） （**113**）

此外，（**111**）的半成品1,8-萘内酰胺（**112**）也是重要的中间体，用于制造为聚丙烯腈纤维和其他合成纤维染色用的环次甲基（cyclomethine）型染料。

## 参考文献


[1] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 15, pp. 719～749, 1981.

[2] Donoldson, N., "The Chemistry and Technology of Naphthalene Compounds", E. Arnold Ltd., London., Eng., 1958.

[3] Müller, E. (ed.), "Methoden Der Organischen Chemie", 4th ed., 1958to present.

[4] Ullman's, "Encyklopadie der techisher Chemie", 4., Aufl., Bd. 17, 1975.

[5] "Color Index", 3rd ed., the Soc. Dyers & Colorists Publ., Rev. 3rd ed., 1975.

[6] Lubs, H. A., "The Chemistry of Synthetic Dyes and Pigments", 1955.

[7] VenKataraman, K., "The Chemistroy of Synthetic Dyes", vol. Ⅰ－Ⅱ, 1952.

[8] Cerfontain, H., "Mechanistic Aspects in Aromatic Sulfonation and Desulfonation", 1968.

[9] 唐培堃主编，《中间体化学及工艺学》，化学工业出版社，北京，1984年。

[10] 公開特許公報 昭43--22861(1968).

[11] Беркман, Б. Е., "Сульфирование и щелочное плавление в промышленности органического синтеза", Госхимиздат, 1960.

[12] DE—OS 2377395; *CA*, **83**, 114068(1975).

[13] 細田豊著，"理論制造染料化学"，技報堂，1958年.

[14] NL 138100(Feb. 15, 1973), (Sandoz, A. G.).

[15] US 4059609.

[16] "BIOS", Final Report, No. 1152, Item No. 22, London, Eng.

[17] Passet, B. V., Kholodnov, V. A., Mateev, A. V., *Zh. Prikl. Khim.*, **51**, 1606(1978).

[18] 禹茂章等校译，《精细化学品辞典》，650～655页，化学工业出版社，北京，1989年。

[19] GB 907612; *CA*, 59530(1963); DE-OS2831965; *CA* **90**, 186664(1979).

[20] US 3546280(1970).

[21] 化工部染料科技情报中心站，《纺织染整助剂品种手册》，1985年。

[22] "FIAT", Final Report, No. 1016, pp. 42～44.

[23] DE—OS 2718207(1978), Bayer.

[24] 同[22], pp. 37～39.

[25] JP 7596552(1975), (Sugai Kagaku Kogyo).

[26] JP 714503(1977), (Sumitomo Kagaku Kogyo).

[27] SU 267889(1970); SU 443885(1975).

[28] Fierz-David, Louis Blangey, "Fundamental Process of Dye Chemistry", 1948.

[29] US 4053525(1975); JP 79016460(1979).

[30] US 2438694(1945), (Imp. Chem. Ind.).

[31] "BIOS", Final Report, No. 1143; No. 22, p. 17.

[32] Shimomura, K., Walton, H. F., *Sep. Sci.*, **3**, 493(1968).

[33] Masuda, Y., Hoffman, D., *Anal. Chem.*, **41**, 650(1969).

[34] 化工部科技情报所：《世界精细化工产品手册（正编）》，650--651页，北京，1982年。

[35] "Ullmann", 5th ed., vol. A17, p. 34, 1991.

[36] Sachs, F., Liebig's J., *Ann. Chem.*, 638, 43～110(1960).

[37] "BIOS", Final Report, No. 1152, No. 22, pp. 48～54.

[38] Erdmann H., Liebig J. *Ann. Chem.*, **275**, 192(1893).

[39] Varmam, P. S. et al., *J. Indian Chem.*, Soc., 16, 460 (1939).

[40] US 2422089(1944), (US Rubber Co.).

[41] "The Merck Index of Chemicals and Drugs Bilolgicals", 11th ed., 1989.

[42] 石铭兆，染料工业，**29**(1)，30～31(1992)。

[43] 朱兆成，染料工业，**29**(1)，(1992)。

[44] "BIOS", Documents FD 4637/47, Frame 58～60, London, Eng.
[45] Heilbron, et al., "Dictionary of Organic Compounds", 4th ed., Eyre & Spottiswoode, Publ. Ltd., London, 1965.
[46] DE—OS 2703076(1978), (Bayer).
[47] "FIAT", Final Report, No. 1016, pp. 37～39; pp. 42～44.
[48] 精细化学品, **21**(19), 38～40(1992)。
[49] Brodskii, H. S. et al., *Neftekhimiya*, **12**, 862 (1972); Trofimov, V. I. et al., *Khim. Prom.*, 192(1973).
[50] DE 2324522(1973), Trofimov, V. I..
[51] US 2955134(1956), (Amer. Cyanamid).
[52] JP 75—313792(1970), (Iton, A.).
[53] JP 64—24793(1972), (Ubs Ind).
[54] Шерешевский, А. И., "Химические товары справочник", 2-ое изд., стр. 874～875.
[55] Starker, S. P. et al., *Sov. Chem. Ind.*, (5), 302(1973).
[56] US 2875242; 2875243.
[57] 南京化工厂技术情报组, 染料工业, (5), 23～24(1976)。
[58] US 3804723(1974), (ACC); US 4049720(1977), (Sumitomo Chem Co).
[59] *J. Commerce*, 325(June. 26, 1972).
[60] 吉林化工公司染料厂, 《产品目录(Ⅰ)》, 1991 年。
[61] DE 1568162(1960), (BASF).
[62] Лазарева, Н. В. и др., "Вредные вещества в промышленности", 1, 7-е изд., стр. 420～421, 1976.
[63] Kabalka, G. W., *Organomet. Chem.*, **33**, C25(1971).
[64] Sanielevici, H., *Rev. Chim.*, (Bucharest) **13**, 88(1962).
[65] 谢兰景, 杜淑敏编译, 《近期世界染料及有机颜料手册》, 化学工业部科技情报所, 北京, 1987 年。
[66] "BIOS", Final Report No. 986, pt Ⅰ, Item. No. 22, pp. 387～390.
[67] GB 13413510(1973), (Amer. Cyanamid CO).
[68] US 2272272(1942), (Allied Chem. & Dye Corp).
[69] DE—OS 2726127(1977), (Amer. Cyanamid Co.).
[70] Воронцов, И. И., "Полупродукты анилино-красочной промышленности", 1955.
[71] Abrahat, E. N., "Dyes and Their Intermediates", 2nd ed., pp. 234～235, 1977.
[72] DE—OS 2727345(1977), (Sumitomo Chem. Co. Ltd).
[73] 公開特許公報 昭 56—77254(1981).
[74] 化工部染料情报中心站, 《化工产品手册·染料》, 化学工业出版社, 北京, 1985 年。
[75] 许继儒, 《H 酸市场展望的分析》, 1986 年(内部资料)。
[76] 吉化公司染料厂《分析方法汇编》, (四)。
[77] "BIOS", Documents FD 235/47, Frame 772; Frame 862～863.
[78] "FIAT", Frnal Report, No. 1313, pt I, p. 269.
[79] "Office Tech.", Services Reports, 74197".
[80] "BIOS", Final Report, No. 1152; No. **22**, p.. 75; pp. 67～69; pp. 65～66.
[81] "BIOS", Documents FDX 673, Frame 1004.
[82] "BIOS", Final Report, No. 1548, No. 22, p. 47.
[83] DE—OS 2028555(1970).
[84] US 3855289(1974).
[85] DE—OS 1262268(1968); DE—OS 2520094(1975); JP 78141253(1978).
[86] JP 7113737(1971); US 3708504(1973); SU 535306(1976).
[87] US 3860720(1975).
[88] US 3940397, 3940398(1976); US 4070465(1977).
[89] DE—OS 2507459(1976).
[90] DE—OS 2636421(1978).
[91] US 4040968(1977).
[92] US 3718690(1973).
[93] Kŭko, I. I., *Khim. Prom.*, **I**, 13(1975).
[94] *Chemical Week*, **112**, 43(Apr. 25, 1973).
[95] "Product Bulletin IC", Amer. Cyanamid Co., July, 1978.
[96] "BIOS", Final Rept, No, 1152, p. 118～123, Londop., Eng.
[97] Maki, T., Hashimoto, B., Kamada, K., *J. Chem. Soc. Jpn. Ind. Chem.*, **55**, 4835(1952).
[98] "FIAT", Final Report No. 1313, II, pp. 88～96.

β-neixian'anmeiyizhiji
## β-内酰胺酶抑制剂　β-Lactamase Inhibitors　见抗生素。

β-neixian'anleikangshengsu
## β-内酰胺类抗生素　β-Lactam Antibiotics　见抗生素。

neiyuanxingleiapian wuzhi

# 内源性类阿片物质　Endogenous Opioid

池志强　中国科学院上海药物研究所


1. **概述** …… 275
2. **内源性阿片肽** …… 276
2.1. 命名 …… 276
2.2. 内源性阿片肽的来源和结构 …… 276
2.2.1. β-内啡肽的生物合成 …… 277
2.2.2. 脑啡肽的生物合成 …… 277
2.2.3. 强啡肽的生物合成 …… 278
2.2.4. 其他阿片肽 …… 278
2.3. 内源性阿片肽的代谢 …… 278
2.4. 非肽类内源性阿片样物质 …… 279
2.5. 内源性阿片肽的体内分布及功能调节 …… 279
2.5.1. 作为神经递质的分布与功能 …… 279
2.5.2. 作为垂体激素的分布与功能 …… 279
2.5.3. 作为肾上腺激素及外周神经递质的分布与功能 …… 281
2.5.4. 内源性阿片肽存在于其他组织 …… 281
3. **阿片受体** …… 281
3.1. 体内存在阿片受体的证明 …… 281
3.2. 阿片受体的多种类型 …… 282
3.3. 阿片受体各型的体内分布及其功能 …… 282
4. **三种阿片受体类型的选择性配体** …… 284
4.1. 阿片受体各型的配体 …… 284
4.2. 肽类阿片受体激动剂与拮抗剂 …… 284
4.2.1. 肽类阿片受体激动剂 …… 284
4.2.2. 肽类阿片受体拮抗剂 …… 285
4.3. 非肽类阿片受体各型的激动剂与拮抗剂 …… 285
4.3.1. 非肽类阿片受体激动剂 …… 285
4.3.2. 非肽类阿片受体拮抗剂 …… 288
4.4. 阿片受体各型配体选择性的比较 …… 292
5. **阿片受体研究新进展** …… 292
6. **内源性阿片肽的药理生理作用** …… 294
6.1. 镇痛作用与抗伤害刺激作用 …… 294
6.2. 刺激引起的镇痛，应激引起的镇痛，针刺镇痛 …… 294
6.3. 耐受性和成瘾性 …… 294
6.4. 胃肠道及代谢功能 …… 295
6.5. 行为影响 …… 295
6.6. 免疫功能 …… 295
6.7. 呼吸系统作用 …… 296
6.8. 心血管系统作用 …… 296
7. **内源性阿片肽类似物临床应用前景** …… 297
**参考文献** …… 299


## 1. 概　述

罂粟碱作为镇痛剂在临床应用已有悠久历史，罂粟碱的主要成分是吗啡。吗啡作为镇痛剂迄今仍在临床应用。由于其药理作用广泛而复杂，其作用机理的研究一直是药理学中的重要课题。为了寻找作用更强副作用更小的镇痛剂，化学家与药理学家合作从事大量的结构改造，并获得一些镇痛强度极高的化合物如埃托啡(etorphine)，其作用比吗啡强几千倍。还发现能阻断这些镇痛剂作用的拮抗剂纳洛酮(naloxone)等。因此提出可能在脑内存在特异的阿片受体(opioid receptor)，根据化学结构与药理作用相关的研究，科学家还提出了阿片受体的可能图象(topography)，但这些只是一种间接的假设。因此，研究证明脑中确实存在阿片受体即成为一个十分热门的课题。至 1973 年由于高比活性同位素标记的阿片类化合物合成成功，放射受体结合试验方法的建立，在三个不同的实验室同时独立的证实脑内确实存在阿片受体[1~3]。随之又提出了可能在脑中存在有内源性阿片样物质，很多实验室都开展了这一研究，希望在脑神经组织中找到内源性阿片样物质。由于对微量阿片样物质测定方法的建立，采用离体器官如豚鼠回肠纵肌为标本的生物检定方法及放射受体结合试验，在英国的 Kosterlitz，

Hughes 等首先从猪脑中分离获得两个内源性阿片样物质，并测定其结构，定名为甲脑啡肽（methionine enkephaline）及亮脑啡肽（leucine enkephaline）[4]。接着在牛脑也分得这两种脑啡肽[5]。Hughes 和 Kosterlitz 发现在垂体激素 β-趋脂素（β-lipotropin）的 C 末端具有甲啡肽的结构，而这 β-趋脂素为早年美籍华裔学者李卓浩研究发现的。从此对 β-趋脂素的各种肽段研究得到关注。从而发现了 β-内啡肽（β-endophin）[6,7,11]，这是一个31肽，人的 β-内啡肽具有强阿片样生理作用。至1979年 Goldstein 实验室发现了另一内源性阿片肽叫强啡肽（dynorphin）[8]。这是从粗的促肾上腺皮激素（ACTH）制备中发现的，对豚鼠回肠生物检定标本有阿片样生理活性，至1981年才弄清为一17肽的氨基酸顺序[9]，在其 N 末端存在亮脑啡肽结构，命名为强啡肽。以后又发现强啡肽 B（dynorphin B）[10]，原先发现的强啡肽则称为强啡肽 A（dynorphin A）。以后又陆续发现了一些内源性阿片肽，但主要还是上述三类。

## 2. 内源性阿片肽

### 2.1. 命 名[12]

阿片制剂（opiate）指从罂粟果中提取的阿片（opium）中的有效成分，多为含氮生物碱如吗啡、可待因、海洛因、双氢吗啡等，以及合成的类似物如美沙酮（methadone）、芬太尼（fentanyl）、纳洛酮（naloxone）、U 化合物等。

类阿片（opioid）是指一切合成或天然的可产生吗啡样作用的药物，可作用于阿片受体与之结合并有生理作用的化合物，包括阿片受体激动剂及拮抗剂。

阿片样肽（opioid peptide）泛指内源性及外源性以及合成的有阿片样作用的肽，如脑啡肽、内啡肽、强啡肽、皮啡肽（dermorphin）、酪啡肽（casomorphin）、DAGO、DPDPE、CTOP 等。

内源性阿片样肽（endorgenous opioid peptides）指从动物体内发现的阿片肽如脑啡肽、内啡肽、强啡肽。

内啡肽（endorphines）原泛指内源性阿片肽的总称，以后很多人认为还是专指来自 β 趋脂素的阿片肽如 β-内啡肽较宜。

### 2.2. 内源性阿片肽的来源和结构[13,14]

脑啡肽发现后，从脑内及外周组织找到了许多阿片样肽，已达18个。内源性阿片肽的生物合成是先合成大分子前体，然后经酶切等后加工成为不同长短的内源性阿片肽，由于日本京都大学 Numa 实验室的系统工作[15~18]，通过 DNA 重组技术阐明了内源性阿片肽的生物合成，来源于三种不同的前体，即前黑皮素原（pre-proopiomelanocortin，或 pre-POMC）可产生内啡肽；前脑啡肽原（pre-proenkephalin，或 pre-proenkephalin A）产生脑啡肽；前强啡肽原（pre-prodynorphin，或 pre-prodynorphin B）产生强啡肽。所有已发现的内源性阿片肽均为这三种前体的片段。这三种前体均由260个左右氨基酸组成，在 N 端有一个由20至30个氨基酸组成的

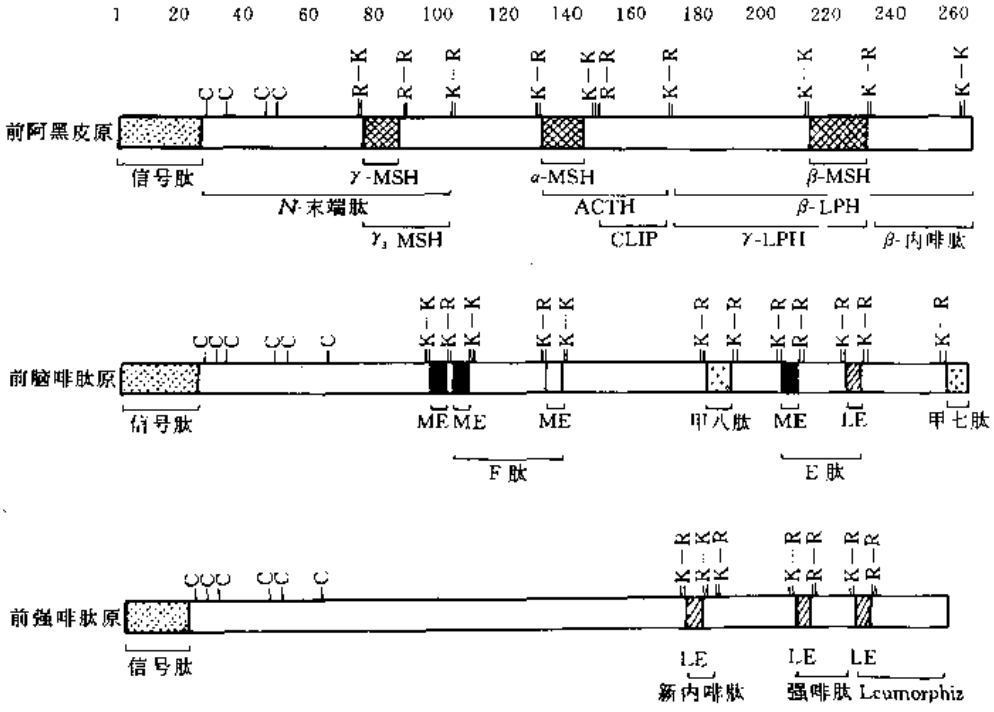



图1 3个内阿片肽前体[20]

表 1　来自三种内源性阿片肽前体的神经肽结构[19]

| 名　称 | 结　构 |
|---|---|
| 来自 POMC 的各种神经肽的结构 | |
| ACTH | S-Y-S-M-E-H-F-R-W-G-K-P-V-G-K-K-R-R-P-V-K-V-Y-P-N-G-A-E-D-E-S-A-E-A-F-P-L-E-F |
| CLIP | P-V-K-V-Y-P-N-G A-E-D-E-S-A-E-A-F-P-L-E-F |
| α-MSH | Ac-S-Y-S-M-E-H-F-R-W-G-K-P-V-$NH_2$ |
| β-MSH | D-E-G-P-Y-K-M-E-H-F-R-W-G-S-P-P-K-D |
| γ-MSH | Y-V-M-G-H-F-R-W-D-R-F-G |
| β-E | Y-G-G-F-M-T-S-E-K-S-Q-T-P-L-V-T-L-F-K-N-A-I-I-K-N-A-Y-K-K-G-E |
| 来自前脑啡肽原的各种内阿片肽的结构 | |
| 甲啡肽 | Y-G-G-F-M |
| 甲七肽 | Y G-G-F-M-R-F |
| 甲八肽 | Y G-G-F-M-R-G L |
| 亮啡肽 | Y-G-G-F-L |
| F　肽 | Y-G-G-F-M-K-K-M-D-E-L-Y-P-L-E V-E-E-E-A-N-G-G-E-V-L-G-K-R-Y-G-G-F-M |
| E　肽 | Y-G-G-F-M-R-R-V-G-R-P-E-W-W-M-D-Y-N-K-R-Y-G-G-F-L |
| BAM 22P | Y-G-G-F-M-R-R-V-G-R-P-E-W-W-D-Y-N-K-R-Y-G |
| BAM-20P | Y-G-G-F-M-R-R-V-G-R-P-E-W-W-D-Y-N-K-R |
| BAM-12P | Y-G-G-F-M-R-R-V-G-R-P-E |
| 甲八肽酰胺 | Y-G-G-F-M-R-R-V-$NH_2$ |
| 来自前强啡肽原的各种内阿片肽结构 | |
| 强啡肽 $A_{1-17}$ | Y-G-G-F-L-R-R-I-R-P-K-L K-W-D-N-Q |
| 强啡肽 $A_{-1-8}$ | Y-G-G-F-L-R-R-I |
| 大强啡肽 | Y-G-G-F-L-R R-I-R-P K-L-K-W-D-N-Q-K-R-Y-G-G-F-L-R-R-Q-F-K-V-V T |
| 强啡肽 B | Y-G-G-F-L-R-R-Q-F-K-V-V-T |
| leumorphin | Y-G-G-F-L-R-R-Q-F-K-V-V-T-R-S-Q-E-D-P-N-A-Y-Y-E-E-L-F-D-V |
| α-新内啡肽 | Y-G-G-F-L-R-K-Y-P-K |
| β-新内啡肽 | Y-G-G-F-L-R-K-Y-P |

信号肽，继之为一半胱氨酸富集的区域，活性片段多由成对碱性氨基酸隔开，脱掉信号肽顺序即为肽原。内源性阿片肽的结构和前体如表 1 所示[19]。三种前内阿片肽原结构示意如图 1 所示[20]。从表 1 及图 1 可见内源性阿片肽可分属三个家族。

正文和表中氨基酸和肽类所用的缩写或代号见氨基酸和多肽。

### 2.2.1.　β-内啡肽的生物合成[16]

β-内啡肽（β-endorphin）[61214-51-5] 是一个具有 31 个氨基酸残基有生物活性的内源性阿片肽中最大的一个。虽 β-内啡肽发现在脑啡肽之后，但其生物合成却早被阐明。早在 1980 年[21]β-内啡肽即发现与 β-促脂素（β-LPH）、ACTH、MSH 有共同的前体，即前黑皮原（POMC），POMC 可被肽酶作用分解成小分子活性肽。在 POMC 分子中的活性肽分子被一对对碱性氨基酸如赖氨酸及精氨酸分隔开，这成对的碱性氨基酸即为酶切部位。形成的有活性的肽单位，可经加酯化、乙酰化、磷酸化、甲基化等加工产生不同的功能状态[15,18]。β-内啡肽是由 POMC 产生的内阿片肽之一，可在垂体或中枢神经元中合成贮存，也可在外周组织及体液中找到如胰、胎盘、血及精子等[22]。

在垂体前叶含有 ACTH、β-LPH、β-内啡肽$_{1-31}$，而在中叶有较高浓度的 α-MSH（黑细胞刺激素）、CLTPC（促皮激素样中叶肽）及 β-内啡肽，没有 ACTH，中叶 β-内啡肽呈乙酰化状存在。在脑内 POMC 加工接近垂体中叶，各脑区也有区别如下丘脑含 β-内啡肽多，中脑及杏仁核除 β-内啡肽外，尚有 β-内啡肽$_{1-27,1-26}$，但无乙酰化物。

### 2.2.2.　脑啡肽的生物合成

甲脑啡肽（methionine enkephalin，ME）[58569-55-4]，$C_{27}H_{35}N_5O_7S$，分子量 573.7，其在 β-内啡肽中含有相同的氨基酸顺序，但 β-内啡肽并非脑啡肽的前体，由于肾上腺髓质含有较高的脑啡肽浓度，故采用肾上腺髓质研究分离脑啡肽前体，并证明脑啡肽前体是前脑啡肽原[16,23]。从牛肾上腺髓质获得的前体含 263 个氨基酸，其中有甲脑啡肽 6 个重复顺序及 1 个亮啡肽顺序，另还

有两个 *N* 端为甲脑啡肽的小肽即甲七肽 (heptapeptide, ME-R-F) 及甲八肽 (octapeptide, MER-G-L)，还有更长的 E 肽和 F 肽。E 肽在 *C* 端水解可得到 22 肽 (BAM-22P) 20 肽 (BAM-20P) 及 12 肽 (BAM-12P)，*C* 端水解可经酰化得八肽酰胺 (metorphamide, ME-R-V-$NH_2$) 有较高的活性。前脑啡肽原在脑内可生成较小的肽，而在肾上腺髓质可形成的肽较大。可能在脑中通过神经元轴浆转运，故加工较彻底而形成小肽有利转运。而在肾上腺髓质合成的肽分泌入血液为激素，大肽较稳定有利于运达靶器官。

### 2.2.3. 强啡肽的生物合成[17]

从猪获得的前强啡肽原含 256 个氨基酸，在 *C* 端有 3 个亮脑啡肽顺序，也分别被碱性氨基酸对隔开，但近 *C* 端的 2 个亮脑啡肽间为精-精，它不易被切断，而形成长于 2 个亮脑啡肽的强啡肽片断，即强啡肽 $A_{1-17}$ 及强啡肽 B (又名 rimorphin)。大强啡肽 (big dynorphin) 是指以强啡肽 A 为 *N* 端，以强啡肽 B 为 *C* 端的 31 肽。leumorphin 是以强啡肽 B 为 *N* 端的 29 肽，其 *C* 端的延长即为 *α*-新内啡肽 (*α*-neo-endorphin) 及 *β*-新内啡肽 (*β*-neo-endorphin)。强啡肽 A 进一步降解可得强啡肽 $A_{1-8}$，在脑内比强啡肽 $A_{1-17}$ 含量大 2～20 倍。强啡肽$_{1-13}$虽非天然存在于脑中，但已具有全部强啡肽 $A_{1-17}$ 的生物活性，常用于研究工作。强啡肽在垂体后叶有较高的浓度，在中枢神经系统及外周组织如肠道都广泛存在。

### 2.2.4. 其他阿片肽

除上述三族内源性阿片肽外，在乳中还发现有阿片样活性肽叫酪啡肽 (*β*-casomorphin)[24]，其结构为 Y-P-F-P-G-P-I，它是由 *β* 酪蛋白 (*β*-casein) 经嗜酸乳酸菌作用得到，具有阿片样活性，口服也有作用。母乳经婴儿肠道可产生 *β*-酪啡肽，对行为，免疫及自主神经活动有意义。

从两栖类动物的皮肤也找到一种阿片样肽叫皮啡肽 (dermorphin)[25,26]，其结构特点在第二位有 D 型氨基酸，结构为 Y-A*-F-G-Y-P-S-$NH_2$ (A* 为 D 型)，如改 D 型为 L 型即失去活性。有报告说在哺乳动物的神经组织也曾找到，但其生物合成前体尚不清楚。

## 2.3. 内源性阿片肽的代谢[27,28]

内源性阿片肽在体内失活，并不存在经典神经递质的重吸收机制，多为酶解失活。脑啡肽和强啡肽是靠酶解失活，而 *β*-内啡肽则由 *N* 端乙酰化而失活。脑啡肽由氨肽酶 (aminopeptidase) 酶切酪氨酸与甘氨酸连接处；二肽氨肽酶 (dipeptidyl aminopeptidase) 酶切甘氨酸与甘氨酸键；脑啡肽酶 (enkephalinase) 和血管紧张素转换酶 (angiotension converting enzyme, ACE) 则可酶切甘氨酸与苯丙氨酸键。将脑啡肽切成酪氨酸-甘氨酸-甘氨酸及苯丙氨酸-甲硫氨酸和苯丙氨酸-亮氨酸。脑啡肽酶解示意如图 2 所示。

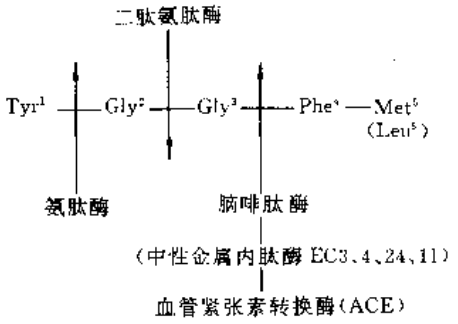
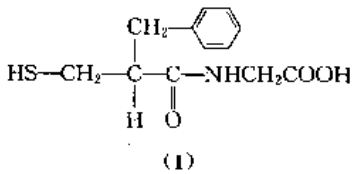


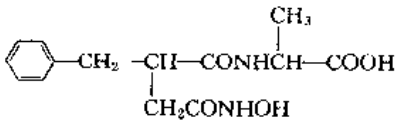

图 2 各种酶对脑组织中脑啡肽体外失活[28]

强啡肽可被氨肽酶及脑啡肽酶分解，还可被羧肽酶 B 及一些内切酶酶解。对 *β*-内啡肽的酶解了解甚少，在垂体后叶匀浆可转化为 *γ*-内啡肽，是经酶切的结果。capthesin D 是一种羧肽酶，在垂体与脑组织中均有，可酶切 *β*-内啡肽，可能对其代谢起作用。

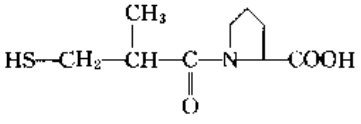
对酶解阿片肽的酶抑制剂可有延缓酶解的作用，研究最早的一个抑制剂是 thiophan [76721-89-6] (**1**)，$C_{14}H_{19}N_3O_5$，分子量 309.3。它可抑制脑啡肽酶，在体外体内实验均有效。thiophan 对动物可产生镇痛作用，这可能与增加体内脑啡肽浓度，从而提高了痛阈[29]。另一有效抑制剂为 kelatorphan [92175-57-0] (**2**)，$C_{14}H_{18}N_2O_5$，分子量 294.34。可抑制脑啡肽酶作用对二肽氨肽酶也有作用，在小鼠上 kelatorphan 与脑啡肽合并脑室注射可提高脑啡肽的镇痛作用[30]。此外 bestatin，puromycin 可抑制氨肽酶作用。卡托普利 (captopril) [62571-86-2] (**3**)，$C_9H_{15}NO_3S$，分子量 217.28。熔点 87～88℃；104～105℃，$[\alpha]_D^{22}$ −131.0° (*c*=1.7, EtOH)。它也可抑制脑啡肽酶。如合用 thiophan 及 captopril 可完全抑制脑啡肽的降解，还可部分保护强啡肽的酶解。研究对内阿片肽酶解的特异性抑制剂不仅对了解酶失活机制有意义，而且为寻找临床可应用的新药也有价值。



(**1**)



(**2**)



(3)

## 2.4. 非肽类内源性阿片样物质[31]

在已发现的肽类内源性阿片样物质中，未发现对 μ 受体具有高亲和力的内源性选择性配体。Spector[32]首先在动物脑中发现具有阿片样作用的非肽类物质，引起很大兴趣。早在 70 年代初，有人曾探索在动物脑中是否存在内源性阿片物质，但未能成功[33]。以后 Spector 采用抗羟基吗啡的抗体及氚标记双氢吗啡建立的放射免疫测定法在兔、大鼠、豚鼠、牛、猪等脑中检测到有放射免疫活性的小分子化合物，其免疫反应性、化学性质和色谱与吗啡相似，也可以抑制电场刺激豚鼠回肠及小鼠输精管的收缩，故认为是吗啡样物质，有人应用免疫组织化学方法在脑内显示吗啡样物质的分布特征[34]。以后在人脑脊液中也发现存在吗啡样物质，其特性与脑提取物中吗啡样物质相似。这种提取物如注于大鼠脑室，可产生抗伤害刺激效应，纳洛酮可以翻转[35,36]。以后 Goldstein 实验室[37]采用高压液相色谱、放射免疫测定、气质连用等技术检测出牛脑及肾上腺中确实存在吗啡样物质，主要是吗啡与可待因。在高压液相色谱分得六个峰，第一峰检定为吗啡，第四峰为可待因，第五峰为 6 位乙酰化吗啡[37,38]。在大鼠脑及兔皮肤也可测得内源性吗啡与可待因[37~39]，在人脑脊液中亦可测得吗啡及可待因[40]。

这些内源性吗啡及可待因是否来自体外摄入的食物，经严格实验已排除这可能性，在严格控制饮食的大鼠，仍可测到在脑和一些组织中有吗啡及可待因[38]，故认为是自行体内形成的。其体内生物合成也有不少研究[41,42]，尚未阐明其合成路线，但体内确可形成内源性吗啡及可待因。

内源性吗啡和可待因在机体的生理意义可能与其对 μ 受体有较高的亲和力有关，可能是体内 μ 受体的内源性配体。一般内阿片肽有酶解失活机制，而吗啡及可待因则较稳定[43]，是否是天然内源性 μ 配体有待进一步研究。Spector 发现在关节炎大鼠脊髓中，吗啡与可待因明显增加，尿中吗啡排泄也增高，认为可能与功能适应有关[38]。

## 2.5. 内源性阿片肽的体内分布及功能调节[44,45]

内源性阿片肽广泛分布于体内，β-内啡肽、脑啡肽和强啡肽可以在某些组织及体液共存，但它们也各具自己的分布特征，如图 3 所示，内啡肽及强啡肽在大鼠脑的分布[44]。它们可起神经递质的功能介导神经元与靶细胞间的作用，也可作为长时程作用的神经调质(neuromodulator)，由于内源性阿片肽可由垂体和肾上腺等内分泌组织分泌而进入血液循环，作用于远离分泌组织的靶细胞受体部分，起神经激素 (neurohormone) 作用。大部分含内源性阿片肽的细胞并不处于不间断的释放内源性阿片肽状态，仅在特定情况下失去内环境平衡时，如产生应激状态才能释放。

### 2.5.1. 作为神经递质的分布与功能

虽然内源性阿片肽并不能完全符合一个神经递质的规定要求，然而许多含有内源性阿片肽的神经元末梢与含有阿片受体的靶细胞是非常邻近的，使神经元释放的阿片肽与阿片受体相互作用具备了很好的条件。在脑中含脑啡肽的神经元可采用免疫组织荧光技术 (immunohistofluoresent techniques) 识别[44]，显示大部分含甲脑啡肽或亮脑啡肽的神经元一般均有短轴索，而起中间神经元作用，也有少数有长纤维。脑啡肽分布多达 25 个脑区，说明可能具有多种功能，如在大脑导水管周围灰质 (PAG) 可与痛觉有关，在杏仁核与情绪反应有关，在下丘及脑干自主神经核中与心脏呼吸功能有关，在脊髓背根胶质区含有较多甲脑啡肽及 P 物质的神经元存在，与调制痛觉有关[46]。在外周的神经结及肾上腺髓质中也可找到脑啡肽存在。

含有 β-内啡肽的神经元在下丘脑底部及脑干孤束核存在，从这些部位投射含 β-内啡肽长轴索至更远的脑组织。β-内啡肽和脑啡肽的神经元支配的靶细胞常有交叉，如二类神经元可支配 PAG、杏仁核、下丘脑调节自主神经功能的中枢。

强啡肽最初是从垂体中抽提纯化成功，但以后阐明其强啡肽原是从视上核 (supra octic nucleus) 及丘脑腹核 (periventricular nucleus thalamus) 中神经元合成，并投射至垂体后叶。含强啡肽神经元从下丘脑弓状核 (arcuate nucleus) 投射至第三脑室、尾核、海马，在脑干一些核及脊髓也含有强啡肽神经元。

在脑脊液中也可找到内源性阿片肽，β-内啡肽在脑脊液含量比血液中高[47]，而不受循环血液含量变化影响，在患垂体功能疾病 (hypopituitarism) 患者脑脊液中 β-内啡肽含量正常，外周血中却测不出；相反，电刺激脑使痛觉减轻，也可增加脑脊液中阿片肽含量，而不影响外周血浆中含量。这说明脑脊液中阿片肽含量反映的是脑中阿片肽的释放，而不是来自垂体[47]。脑啡肽与强啡肽在脑脊液中也存在。在精神病患者脑髓液中含量显著提高[48]。

### 2.5.2. 作为垂体激素的分布及功能

垂体含有较高浓度的内源性阿片肽，β-内啡肽主要存在于垂体前叶及中叶，脑啡肽及强啡肽主要存在于垂体后叶。

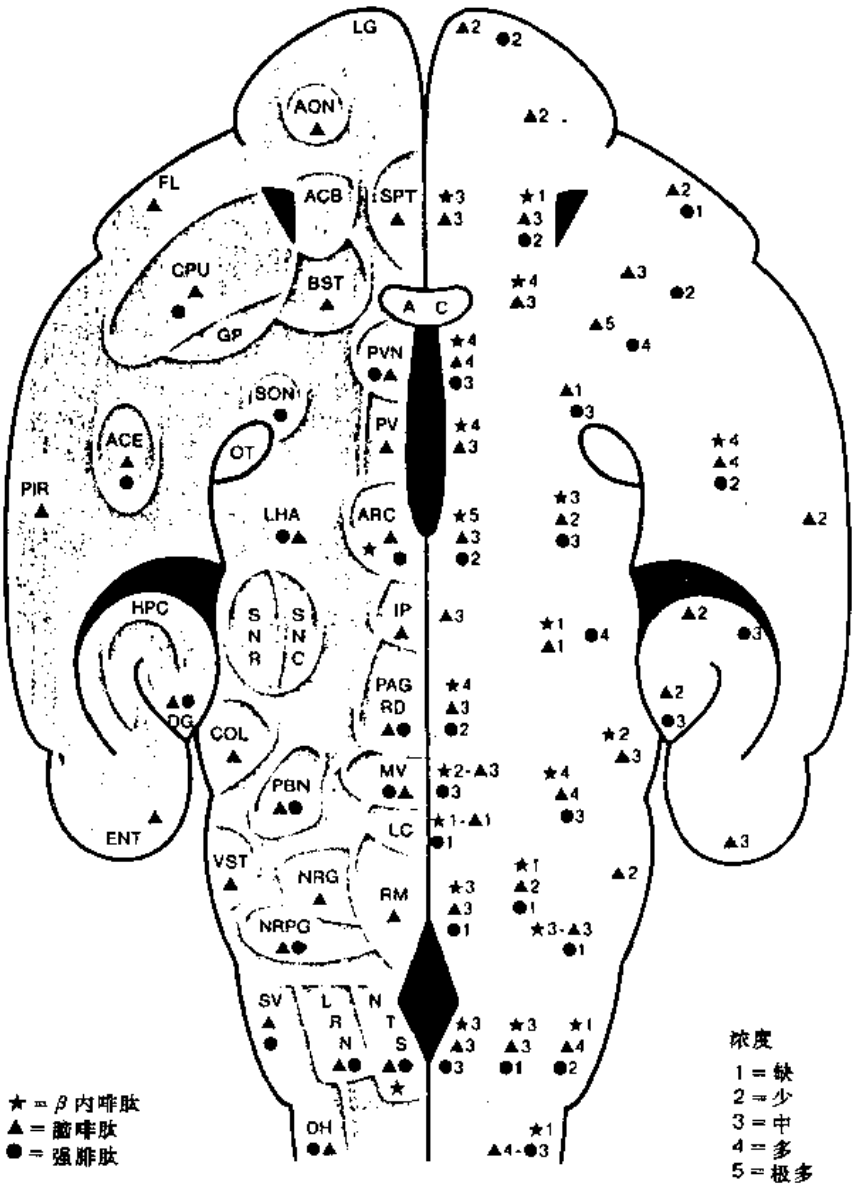



图 3 内源性阿片肽在大鼠脑分布[44]

(左侧为胞体分布，右侧为纤维及末梢的分布)

图中缩写

AC (anterior commissure) 前连合
ACB (n. accumbens.) 伏隔核
ACE (amygdala central nucleus) 杏仁中央核
AON (anterior olfactory n.) 前嗅核
ARC (arcuate n.) 弓状核
BST (bed n. stria terminalus) 终纹状核
COL (colliculi) 丘
CPU (caudate-putamen) 尾壳核
DG (dentate gyrus) 齿状回
DH (dorsal horn spinal cord) 脊髓前角
ENT (entorhinal cortex) 内嗅区皮质
FL (frontal lobe) 前叶
GP (globus pallidus) 苍白球
HPC (hippocampus) 海马
IP (inter peduncular n.) 脚间核
LC (locus coeruleus) 蓝斑
LG (lamina glomerulosa olfactory bulb) 嗅球小球层
LHA (lateral hypothalamic area) 外侧下丘脑区
LRN (lateral reticular n.) 外侧网状核
MV (mesencephalic n. trigeminal) 中脑三叉神经核
NRG (n. reticularis gigantocellularis) 网状巨细胞核
NRPG (n. reticularis para. gigantocellularis) 网状副巨细胞核
NTS (n. tractus solitarius) 孤束核
OT (optic tract) 视束
PAG (periaqueductal gray) 中央导水管灰质
PBN (parabrachial n.) 臂旁核
PIR (piriform cortex) 梨状区皮质
PV (periventricular n. thalamus) 丘脑室周核
PVN (paraventricular n.) 室旁核
RD (raphe dorsalis) 中缝背核
RM (raphe magnus) 中缝核
SNC (substantia nigra pars compacta) 黑质致密带
SV (spinal n. trigeminal) 脊髓三叉神经核
SNR (substantia nigra pars reticulata) 黑质网状带
SON (supraoptic n.) 视上核
SPT (septum) 隔
VST (vestibular complex) 前庭神经

(1) 垂体前叶　在垂体前叶 β-内啡肽，β-LPH，ACTH 不仅共有 POMC 前体，而且均可从嗜铬细胞同时释放。ACTH 的释放可直接作用于垂体或较高一级神经内分泌中枢，抑制 ACTH 的释放，这是经典的神经内分泌反馈系统，这种反馈系统也可调节 β-内啡肽等 POMC 产物的释放。一种从下丘脑释放的促皮质释放激素 (corticortropin releasing hormone，CRH) 可刺激 β-内啡肽，ACTH 等从垂体前叶释放进入血液[49]。CRH 的调节机制十分复杂尚未搞清，可能去甲肾上腺素神经元可抑制 CRH 释放，而 5-HT 则可刺激其释放，从而起动 POMC 肽从垂体前叶分泌[50]。α 受体激动剂可乐定 (clonidine) 可在体内体外实验中证明可使垂体前叶释放 β-内啡肽[51]。说明肾上腺素及去甲肾上腺素在血液循环中可调节垂体前叶 β-内啡肽的释放。

人体循环血液中 β-内啡肽含量仅 5～10pg/ml[47]，而在内分泌病人如 Cushing 病、Nelson 病及 Addison 病破坏了垂体肾上腺功能，循环血中 β-内啡肽含量增高。正常生理状态下 β-内啡肽浓度为 $10^{-9}$g/ml，可提高到单核细胞及颗粒细胞的趋化性，可与补体复合物的 C-9 末端结合，可能与内啡肽调节免疫功能有关[52]。

(2) 垂体中叶　大鼠垂体中叶含有大量 β-内啡肽及较少的 ACTH 及 β-LPH，其中 β-LPH 可能转换为 β-内啡肽$_{1-27}$。在垂体中叶释放 β-内啡肽和 POMC 肽类主要受神经递质的调节，与 CRH 关系较少。多巴胺 (DA) 拮抗剂氟哌啶醇(haloperidol)可增加 β-内啡肽释放，而 DA 激动剂则可抑制由应激状态引起的垂体中叶 β-内啡肽的释放。说明 DA 可抑制性调节中叶 POMC 肽类的释放[54,55]。

大鼠循环血液中的 β-内啡肽主要来自含量丰富的垂体中叶，在人体却不同，在血液中含量远较大鼠低[18,47]。但在孕妇血中 β-内啡肽含量增高，这对孕妇及胎儿在分娩时减轻创伤有好处[55]。

(3) 垂体后叶　强啡肽及亮脑啡肽在下丘脑视上核及室旁核内合成，同时，也存在抗利尿激素 (antidiuretic hormone，ADH)，催产素 (oxytocin) (这两者并非来自前强啡肽原分子)[55]。强啡肽释放受何递质调控也未阐明。由于强啡肽在循环血中含量极低，半衰期也短，血液中不易测得。强啡肽与亮脑啡肽释放机制也不清楚，但肾上腺切除后可使循环血中两种阿片肽含量下降，注射糖皮质甾体激素 (glucocorticosteroid hormone) 则可上升[56]。

#### 2.5.3.　作为肾上腺激素及外周神经递质的分布及功能

肾上腺髓质细胞除可合成肾上腺素、三磷酸腺苷 (ATP)、嗜铬粒蛋白 (chromogranin)、多巴胺 β-羟化酶外，也可分泌脑啡肽及儿茶酚胺[57]。但脑啡肽与儿茶酚胺在肾上腺髓质的浓度及贮存形式随不同种族而异。刺激内脏神经增加血液中甲脑啡肽与儿茶酚胺含量[58]，神经节阻断剂可拮抗这一作用。β-内啡肽及脑啡肽作用于肾上腺髓质的阿片受体而减弱刺激引起髓质物质的释放。阿片肽可以抑制突触前及突触后的乙酰胆碱释放。利血平可排空儿茶酚胺，同时可提高脑啡肽含量。

脑啡肽的血浓度主要反映肾上腺髓质释放的情况，甲脑啡肽血浓度一般在 14～140pg/ml，在动物肾上腺静脉中脑啡肽浓度要比股静脉高 10 倍以上。由于脑啡肽在血浆中半衰期甚短，故从肾上腺释放不易观察。但在麻醉犬先以利血平排空儿茶酚胺，刺激内脏神经可降低血压，这可被阿片类拮抗剂所阻断[59]。这说明肾上腺中脑啡肽可帮助刺激内脏神经引起低血压。但在非麻醉犬脑啡肽却可升高血压。阿片肽与生物胺类可同时从外周神经系统中同一神经元释放[60]，如颈总动脉体的神经细胞可以同时释放脑啡肽和多巴胺，上颈神经节的神经元也可同时分泌脑啡肽及肾上腺素[47]。这些材料说明阿片肽可能调节生物胺的作用。

#### 2.5.4.　内源性阿片肽存在于其他组织[47]

已知内源性阿片肽也存在于心脏、胎盘、胰、雄性生殖器官、肾、胃肠道等，说明其广泛生理作用。

## 3.　阿片受体

### 3.1.　体内存在阿片受体的证明

吗啡类强效镇痛药物的多年研究发现这些药物中有的作用剂量极低即有显效，如埃托啡 (etorphine) 只要几 μg 就有作用；存在结构专一性，结构稍作改变，或失去作用或成为拮抗剂；存在立体专一性，如左啡诺 (levorphanol) 左旋有效而右旋无效；存在选择性拮抗剂如纳洛酮等。据此提出了存在阿片受体 (opioid receptor) 的设想[61,62]。经过多年努力至 70 年代才出现曙光。首先 Goldstein 等[63]提出了解决区分药物与受体特异结合及非特异结合的原则，他采用同位素标记的左啡诺作受体结构研究，在加入过量的非标记的右啡烷 (dextrophan) 或非标记的左啡诺的条件下，比较差别以测定特异性结合程度。可惜当时尚无高比活性的标记配体，只获得 2% 的特异结合，没有成功。但他的指导思想为以后的研究开辟了道路，至 1973 年 Pert 和 Snyder[64]采用了高比活性的 [$^3$H] -纳洛酮 (naloxone) 为配体，其比活性比当年 Goldstein 采用的要高千倍，从而在大鼠脑获得高特异性结合的结果，证明大鼠脑确存在阿片受体。同时，Terenius 等[65]采用 [$^3$H] -双氢吗啡及 Simon 等[66]采用 [$^3$H]-埃托啡也证明了大鼠脑中确实存在阿片受体。他们的研究还证明阿片类药物结合活性与药理作用间存在极好的相关，为证明体内存在阿片受体提供了有力的支持。这一成果大大推动了阿片受体结构与功能和阿片类的生

理作用机理的研究，也引发了内源性阿片类物质的研究，并取得了辉煌的成果。

### 3.2. 阿片受体的多种类型

由于放射受体结合分析法的应用，豚鼠回肠，小鼠输精管及兔输精管等体外器官生物检定法的建立，加上内源性阿片肽的不断发现，大量药理生化形态研究结果都说明存在多种阿片受体类型的假说，Martin[67]在 1976 年最早提出脑中存在多种阿片受体的观点，他在脊狗实验中提出存在三种阿片受体类型即 $\mu$、$\kappa$、$\delta$ 三种，$\mu$ 受体表示吗啡作用类型在狗表现为镇痛、缩瞳、心率减慢、体温下降、呼吸抑制、反应淡漠等；$\kappa$ 受体表示酮基环唑新作用类型，作用特征为镇静、缩瞳等；$\delta$ 受体表示 SKF10047 作用类型，作用特征为扩瞳、心率加快、谵妄等。采用平行检定法也可区分各型受体，Lord 等[68]发现吗啡抑制豚鼠回肠电场刺激收缩的能力比脑啡肽强，抑制纳洛酮的受体结合能力也较脑啡肽强，但脑啡肽抑制小鼠输精管的电场刺激收缩能力强于吗啡，而抑制 [$^3$H] -脑啡肽的受体结合也强于吗啡。故 Lord 等认为小鼠输精管可能存在一种特殊的受体。以后 Chang 等[69,70]进一步证实脑内至少存在 $\mu$ 和 $\delta$ 两种受体，吗啡对 $\mu$ 受体的亲和力比对 $\delta$ 受体亲和力强 100 倍。当时多采用 [$^3$H] -纳洛酮、[$^3$H] -双氢吗啡及 [$^3$H] -FK33824 来研究 $\mu$ 受体，而 [$^3$H] -DADLE 等则用来研究 $\delta$ 受体。以后 Herz 等[71]又发现大鼠输精管存在对 $\beta$-内啡肽敏感，对吗啡及脑啡肽敏感差的受体称 $\tau$ 受体。Kosterlitz[72,73]证实豚鼠脑中除有 $\mu$ 及 $\delta$ 受体外，还存在 $\kappa$ 受体，而 Oka 等[74,75]发现在兔输精管只含有 $\kappa$ 受体，而很少有 $\mu$、$\delta$ 受体。Vallette[76,77]等则发现在人胎盘上具有专一的 $\kappa$ 结合位点。关于 $\delta$ 受体的存在还有不少争议，总之，脑内受体的存在已得到公认，主要是 $\mu$、$\delta$、$\kappa$ 三类。

### 3.3. 阿片受体各型的体内分布及其功能[78]

各类阿片受体在脑内分布可采用放射受体结合分析法及体外脑切片受体结合放射自显影法来研究[79,80]。表 2 是大鼠脑采用体外组织切片阿片受体结合放射自显影方法对三种阿片受体类型分布相对密度的比较[78]。为了与生物合成三类内阿片肽有关的 POMC、脑啡肽原、强啡肽原前体的相关肽比较其分布也列于表 2 上。可见有些部位二者是匹配分布在一起的，但也有并不相符，如在皮层、杏仁核、尾壳核，二者匹配较好一致，而在 $\delta$、$\kappa$ 受体的分布与前强啡肽 (prodynorphin) 及前脑啡肽

表 2 大鼠脑内阿片受体的分布和内源性阿片肽分布[78]

| CNB 中枢神经系统 | 阿片受体 | | | 内源性阿片肽 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $\mu$ | $\delta$ | $\kappa$ | POMC | Pro-Enk | Pro-Dyn |
| 端脑 | | | | | | |
| 前皮质 | +++ | ++ | + | 0 | ++ | + |
| 梨状区皮质 | ++ | ++ | ++ | 0 | ++ | + |
| 内嗅区皮质 | ++ | ++ | ++ | 0 | +++ | + |
| 杏仁核 | | | | | | |
| 中央核 | 0 | 0 | ++ | ++++ | ++++ | ++ |
| 内侧核 | +++ | ++ | ++ | +++ | +++ | + |
| 外侧核 | ++++ | +++ | +++ | ++ | +++ | + |
| 海马结构 | | | | | | |
| 海马层 | +++ | ++ | + | 0 | ++ | +++ |
| 齿状回层 | +++ | + | + | 0 | ++ | +++ |
| 嗅结节 | + | +++ | +++ | 0 | ++ | ++ |
| 伏隔核 | ++++ | ++++ | +++ | + | +++ | ++ |
| 尾-壳核 | ++++ | ++++ | +++ | 0 | +++ | ++ |
| 苍白球 | + | + | + | 0 | ++++ | +++ |
| 内侧隔区 | +++ | + | + | +++ | +++ | 0 |
| 终纹床核 | | | | | | |
| 视前区 | + | + | ++++ | +++ | +++ | ++ |
| 间脑 | | | | | | |
| 下丘脑 | | | | | | |
| 视上核 | 0 | 0 | ++ | 0 | + | +++ |
| 室旁核 | 0 | 0 | ++ | ++++ | ++++ | ++++ |
| 弓状核 | 0 | 0 | ++ | ++++ | +++ | ++ |
| 腹内侧核 | 0 | + | +++ | + | +++ | ++ |

续表

| CNB 中枢神经系统 | 阿片受体 | | | 内源性阿片肽 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | μ | δ | κ | POMC | Pro-Enk | Pro-Dyn |
| 背内侧核 | + | 0 | +++ | ++++ | ++ | ++ |
| 外侧下丘脑区 | + | 0 | ++ | +++ | ++ | +++ |
| 丘脑 | | | | | | |
| 室旁核 | 0 | 0 | +++ | ++++ | +++ | + |
| 中央内侧核 | ++++ | + | ++ | 0 | +++ | 0 |
| 联合核 | ++++ | + | ++ | 0 | ++ | 0 |
| 内侧网核 | | | | | | |
| 中脑 | | | | | | |
| 脚间核（中央） | ++++ | +++ | +++ | 0 | +++ | 0 |
| 黑质 | | | | | | |
| 致密带 | +++ | 0 | 0 | + | ++ | + |
| 网状带 | ++ | + | + | 0 | + | ++++ |
| 腹侧被盖区 | ++ | 0 | + | ++ | ++ | + |
| 中央灰质（头端腹侧） | + | 0 | ++ | ++++ | +++ | ++ |
| 上丘/下丘 | ++++ | + | ++ | +1 | +++ | + |
| 中缝背核 | ++ | 0 | ++ | +++ | ++ | + |
| 脑桥/延脑 | | | | | | |
| 臂旁核 | +++ | 0 | ++ | ++++ | +++ | ++ |
| 中缝大核 | ++ | 0 | + | + | +++ | ++ |
| 网状巨细胞核 | + | 0 | + | ++ | +++ | + |
| 孤束核（尾部） | ++++ | + | +++ | +++ | +++ | +++ |
| 外侧网状核 | + | 0 | + | +++ | +++ | + |
| 三叉神经核 | +++ | 0 | ++ | ++ | ++++ | +++ |
| 脊髓 | | | | | | |
| 罗氏胶质区 | +++ | + | ++ | ++ | ++++ | +++ |

注：++++ 非常密；+++ 密；++ 中等；+ 少；0 测不出。

(proenkephalin) 类阿片肽分布也相符。又如在下丘脑 κ 受体分布与前强啡肽有关肽分布也有较好一致性。又如 μ 受体部位分布于杏仁核、隔区、旁臂核及孤束核与 POMC 有关肽分布一致，但对 μ 在大脑皮层、海马、尾核及丘脑与 POMC 有关的肽分布并不相符。又如 δ 受体的分布与前脑啡肽在苍白球、下丘脑、黑质、导水管周围灰质及臂旁核也不一致。在苍白球、丘脑、黑质等的 κ 受体与前强啡肽分布也不一致。这些可以认为由于在不同脑区对三种不同的内阿片肽前体的不同加工过程，形成不同的肽段长度，对不同类型受体的亲和力不同的内阿片肽，仅在突触前释放并选择性作用于各种阿片受体类型。当然，对一些在同一脑区内二者不能相互匹配，可能由于测定内阿片肽方法尚待提高其灵敏度，或存在无功能的空闲受体，或已占领受体等多种原因的结果。

在不同种族动物不同阿片受体类型分布也有差异，如在大鼠 κ 受体约占整个前脑的受体总数的 10%，而豚鼠、人脑约占总受体的 1/3 左右。鸽子前脑以 κ 受体为主，而小鼠以 δ 为主，在豚鼠及人脑则以多种类型均存[78]。见表 3 种族差异。不同受体类型的功能，根据 Holaday[45]归纳如表 4 所示。

**表 3　阿片受体亚型在不同种族前脑中相对比例比较[78]**

| 种　属 | μ | δ | κ |
|---|---|---|---|
| 大　鼠 | 52.5 (41%) | 64.1 (50%) | 12.6 (9%) |
| 豚　鼠 | 17.1 (25%) | 17.7 (25%) | 34.4 (50%) |
| 小　鼠 | 32.5 (25%) | 81.0 (62%) | 17.6 (13%) |
| 鸽　子 | 17.7 (14%) | 12.4 (10%) | 100.2 (76%) |
| 人 | 22.7 (29%) | 27　(34%) | 29.2 (37%) |

注：表中数据是 Scatchard 分析结果，为 fmol/mg。μ 受体与 $^3$H-DAGO、δ 受体与 $^3$H-DPDPE、κ 受体与 $^3$H-bremazocine（加非标记 DAGO，DPDPE）相结合。括弧内表示相对比例。人以前脑皮层为材料。

**表 4　阿片受体亚型及其有关功能[78]**

| 功　能 | 受体类型 | 分布部位 |
|---|---|---|
| 食欲调节、摄食行为 | μ、δ 和 κ | 腹侧被盖区 |
| 心血管调节 | μ、δ 和 κ | 孤束核 |

续表

| 功 能 | 受体类型 | 分布部位 |
|---|---|---|
| 水平衡 | κ:利尿 | 下丘脑、垂体，（可能包括肾） |
| | μ:抗利尿 | 下丘脑（可能包括垂体） |
| 内分泌反应 | | |
| 刺激作用 | | |
| GH | δ | |
| ACTH | μ和κ | |
| 催乳素 | μ和κ | |
| 抑制作用 | | |
| LH | μ和δ(?) | 弧束核 |
| 加压素 | κ | |
| 催产素 | μ和κ | |
| 痛抑制 | μ和δ | 脊髓及其以上水平延脑网状结构 |
| | δ | |
| | κ | 脊髓水平 |
| 呼吸 | μ和δ:可能调节呼吸抑制 | 脑干 |
| 运动 | μ:加强运动 | $A_9$、$A_{10}$、DA 系统① |
| | κ:镇静 | $A_{10}$、DA 系统(?) |
| 体温调节 | μ:可能调节降温 | 下丘脑 |
| | δ:可能调节体温升高 | |

① $A_9$ 指中脑黑质 DA 神经元；
$A_{10}$ 指中脑腹侧顶盖 DA 神经元。

## 4. 三种阿片受体类型的选择性配体

阿片受体各类型的存在，内阿片肽的发现，促使人们研究寻找对不同阿片受体类型的高选择性配体(selective ligands)。因为这种配体(包括激动剂和拮抗剂)对研究受体类型的结构功能无疑是一个十分重要的工具。同时，不同的阿片受体类型配体具有不同的药理作用，也可能作为一种药物应用于临床。国际上大量的研究，已设计、合成、评价了大批阿片肽类似物及非肽类阿片受体配体[81]，从中选出专一性较强的多种阿片受体类型的激动剂与拮抗剂，已应用于各研究工作。

### 4.1. 阿片受体各型的配体[81,82,83]

自从发现内源性阿片肽以来，很多人希望从改造内阿片肽结构寻找作用更强选择性更高的各类型阿片受体配体。因为与内源性阿片肽结构类似的化合物，可能毒副作用较低，更接近内源性阿片肽的功能，研究阿片受体各型功能更符合生理状态。由于脑啡肽结构较简单，易于合成，结构改造工作也最多，这方面的工作可归纳为以下几点。

(1) 抑制酶解[83] 在脑啡肽结构改造研究中了解 1-位酪氨酸为活性必需，不能改动，3-位甘氨酸及 4-位苯丙胺酸也不可改动，而 2 位 5 位可以变动。如用右旋氨基酸取代 2-位丙氨酸可以阻止酶解。如在羧端改为酰胺基或醇基也可阻止羧肽酶的作用，增加氨肽酶作用阻力。据此合成的 DADLE 较稳定，FK33824 及 metkephamide 口服有效可进入血脑屏障。DAGO 作用稳定而且对 μ 受体选择性高作用也强。

(2) 提高对受体各型的选择性 以前报道 DADLE 对 δ 受体亲和力稍高于 μ 受体，选择性仍低[84]。DAGO 具有较高的 μ 受体选择性[85]已广泛作为 μ 受体激动剂用于研究工作。DSLET 对 δ 受体有一定的选择性[86]。在 DSLET 结构中将 2 位 ser-(*o*-tertiary butyl)取代 Thr 成为 DSBULET 大大提高对 δ 受体的选择性[90]。如在 DSBULET 的 6 位 Thr 改为 Thr-(*o*-tertiary butyl)成为 BUBU 则对 δ 受体的选择性更进一步提高[91]。如引入环化结构如 DPDPE 则有更高的 δ 受体的选择性[87,88,89]，现已广泛用于研究工作。

(3) 形成环化结构 形成环化结构可限制构型变化(conformational restraint)，可提高对各型受体的选择性如 DPDPE 可对 δ 受体有较高的选择性。又如生长抑素(somatostatin)类似物 CTP 及 CTOP 则对 μ 受体有高选择性的拮抗作用[92,93]。CTP 对 μ 和 δ 两受体亲和力 $K_i$ 之比为 270 倍，但对生长抑素受体亲和力极低。CTOP 是 CTP 5 位 Lys 改为 Orn 类似物，其对 δ 及 μ 受体配体抑制 $IC_{50}$ 之比大于 4000 是当前 μ 受体拮抗剂中选择性最高、作用最强者[94]。

(4) 强啡肽结构改造 有 17 个氨基酸的强啡肽 A 结构中羧端氨基酸残基 Trp-Asp-Asn-Glu 是不必需的[95]，因此强啡肽$_{1-13}$仍可保持其高活性。强啡肽$_{1-11}$在豚鼠回肠标本比亮啡肽高 700 倍的活力，为去甲吗啡作用的 200 倍[95]，对 κ 受体有选择性，但对 μ、δ 受体也有一定的亲和力[96]。对 κ 选择性 $Arg^7$ 及 $Lys^1$ 是必需的[97]，而 D-$Pro^{10}$-强啡肽$_{1-11}$仍具有对 κ 受体高选择性[98,99]。如以 Trp 取代硫水残基失去对兔输精管的活力，而成为强啡肽 A 的弱拮抗剂[99]。

### 4.2. 肽类阿片受体激动剂与拮抗剂

目前选择性较好的阿片受体肽类激动剂有以下一些代表性的化合物。

#### 4.2.1. 肽类阿片受体激动剂

(1) μ 受体激动剂

a. FK33824 FK33824[100,101](4)。

Tyr-*d*Ala-Gly-MePhe-Met(o)-ol

(4)

b. morphiceptin morphiceptin[102][8777-29-5](5)，

$C_{28}H_{35}N_5O_5$，分子量 521.6。

Tyr-Pro-Phe-Pro-($ONH_2$)

(5)

c. PLO17　PLO17[102](6)。

Tyr-Pro-MePhe-*d*Pro-($ONH_2$)

(6)

d. DAGO　DAGO[85] [100929-53-1] (7)，$C_{26}H_{35}N_5O_6$，分子量 513.6。

Tyr-*d*Ala-Gly-NMePhe-Gly(ol)

(7)

(2) δ 受体激动剂

a. DADLE　DADLE[84] ([D-Alanine$^2$-D-Leu$^5$] enkephalin) [94825-57-7] (8)，$C_{29}H_{39}N_5O_7$，分子量 569.7。

Tyr-*d*Ala-Gly-Phe-Leu

(8)

b. DTLET　DTLET(9)。

Tyr-*d*Thr-Gly-Phe-Leu-Thr

(9)

c. DSLET　DSLET[86](10)。

Tyr-*d*Ser-Gly-Phe-Leu-Thr

(10)

d. DSBULET　DSBULET[90](11)。

Tyr-*d*Ser(OtBu)-Gly-Phe-Leu-Thr

(11)

e. BUBU　BUBU[91](12)。

Tyr-*d*Ser(OtBu)-Gly-Phe-Leu-Thr(OtBu)

(12)

f. DPDPE　DPDPE[87,88] ([D-Pen$^{2,5}$] enkephalin) [88313-72-3](13)，$C_{30}H_{39}N_5O_7S_2$，分子量 645.8。

Tyr-*d*Pen-Gly-PHe-*d*Pen-$NH_2$

(13)

(3) κ 受体激动剂

a. 强啡肽 $A_{1-17}$　强啡肽 $A_{1-17}$[95](dynorphine $A_{1-17}$) [80448-90-4](14)，分子量 2147.5。

Tyr-Gly-Gly-Phe-Leu-Arg-Arg-Ile-Arg-Pro-Lys-Leu-Lys-Trp-Asp-Asn-Gln

(14)

b. 强啡肽 $A_{1-13}$　强啡肽 $A_{1-13}$[95](dynorphine $A_{1-13}$) [72957-38-1](15)，$C_{75}H_{126}N_{24}O_{15}$，分子量 1604。

Tyr-Gly-Gly-Phe-Leu-Arg-Arg-Ile-Arg-Pro-Lys-Leu-Lys

(15)

c. 强啡肽 $A_{1-11}$　强啡肽 $A_{1-11}$[98,99] (dynorphine $A_{1-11}$)(16)。$[\alpha]_D^{23}$ −62.9°($c$=0.5，1% HAc)。

Tyr-Gly-Gly-Phe-Leu-Arg-Arg-Ile-Arg-Pro-Lys

(16)

d. 强啡肽 $A_{1-8}$　强啡肽 $A_{1-8}$ (dynorphine $A_{1-8}$) [75790-53-3](17)，$C_{46}H_{72}N_4O_{10}$，分子量 981.2。

Tyr-Gly-Gly-Phe-Leu-Arg-Arg-Ile

(17)

#### 4.2.2. 肽类阿片受体拮抗剂

肽类阿片受体各型拮抗剂选择性高的尚少，其中以 CTOP 对 μ 受体选择性甚高较突出，而对 κ 受体拮抗剂尚属欠缺。代表化合物如下

(1) μ 受体的拮抗剂

a. CTP　CTP[92,93](18)。

*d*Phe-Cys-Tyr-*d*Trp-Lys-Thr-Pen-Tyr-$NH_2$

(18)

b. CTOP　CTOP[94](19)。

*d*Phe-Cys-Tyr-*d*Trp-Orn-Thr-Pen-Tyr-$NH_2$

(19)

(2) δ 受体的拮抗剂

a. ICI 174864　ICI 174864[103,104](20)。

NH-diallyl-Tyr-Aib-Aib-Phe-Leu-OH

(Aib=α-Amino-isobutyric acid)

(20)

b. ICI 154129　ICI 154129[103,104](21)。

NH-diallyl-Tyr-Gly-Gly-ψ-($CH_2S$)Phe-Leu-OH

(21)

(3) κ 受体的拮抗剂

[D-Trp$^{5,8}$-D-Pro$^{10}$-]Dynorphin$_{1-11}$[95,99]有弱 κ 受体拮抗作用。

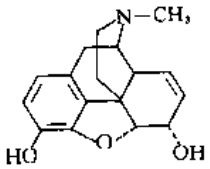
### 4.3. 非肽类阿片受体各型的激动剂及拮抗剂

由于肽类配体尚存在对各类阿片受体选择性欠高，不易进入血脑屏障，化学稳定性差，标记同位素化合物成本高等不足，而非肽类配体可以克服上述缺点，国际上研究甚多，并取得不少成果。阿片受体各型选择性激动剂，非肽类配体中的代表性化合物如下。

#### 4.3.1. 非肽类阿片受体激动剂

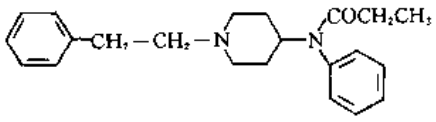
(1) μ 受体激动剂

a. 吗啡　吗啡 (morphine) [57-27-2] (22)，$C_{17}H_{19}NO_3$，分子量 285.35。熔点 254℃(分解)，$[\alpha]_D^{25}$ −132°(MeOH)。其硫酸盐(morphine sulfate)[64-31-3]，$[C_{17}H_{19}NO_3]_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 5H_2O$，分子量 758.85。熔点 250℃(分解)，$[\alpha]_D^{25}$ −108.7°($c$=4，$H_2O$)。



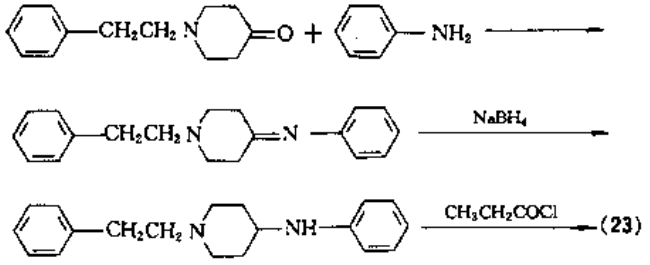
(22)

b. 芬太尼 芬太尼[105](fentanyl)[437-38-7](**23**)，$C_{22}H_{28}N_2O$，分子量 336.46。熔点 83～84℃。其枸橼酸盐(fentanyl citrate)[990-73-8]，$C_{28}H_{36}N_2O_8$，分子量 528.60。熔点 149～151℃。



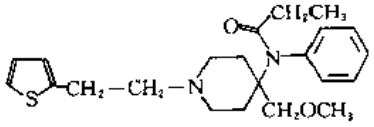
(23)

芬太尼的化学反应如式(1)所示。



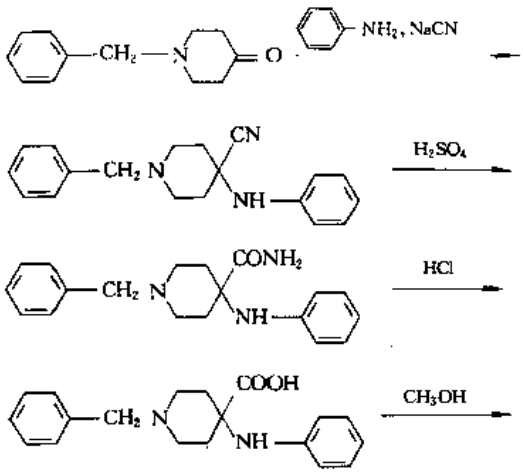
(1)

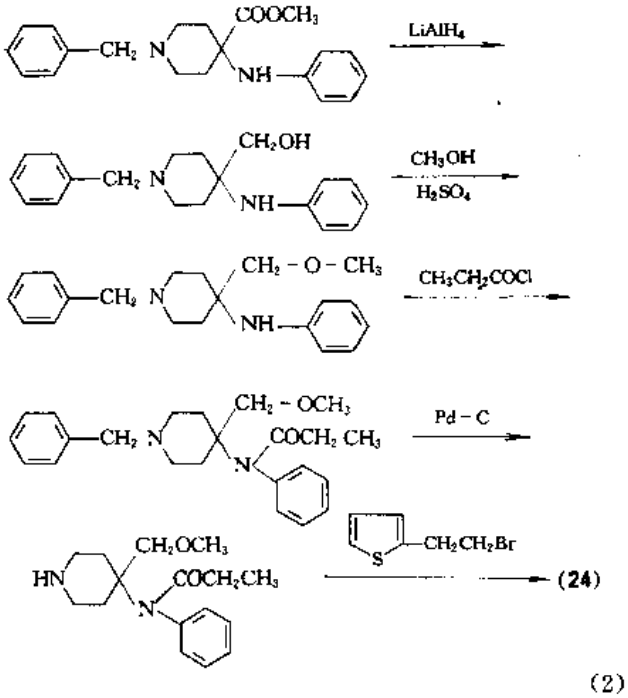
c. 舒芬太尼 舒芬太尼[106](sufentanil)[56030-54-7](**24**)，$C_{22}H_{30}N_2O_2S$，分子量 386.55。熔点 96.6℃。



(24)

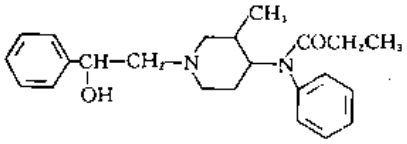
舒芬太尼的化学反应如式(2)所示。





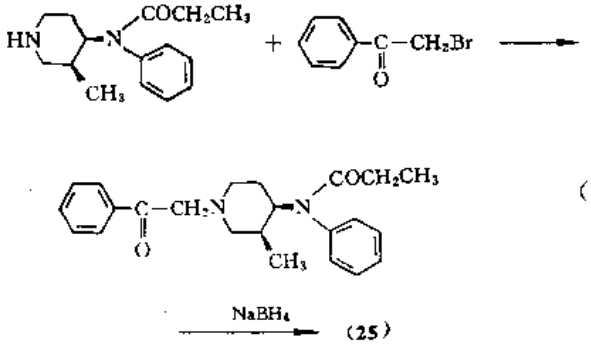
(2)

d. 羟甲芬太尼 羟甲芬太尼[107,108](ohmefentanyl，OMF)(**25**)。



(25)

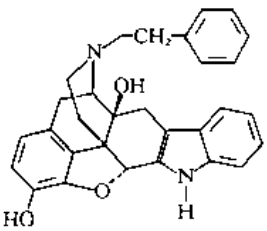
羟甲芬太尼的化学反应如式(3)所示。



(3)

(2) δ 受体激动剂

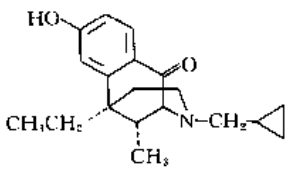
POMI POMI[109](**26**)。



(26)

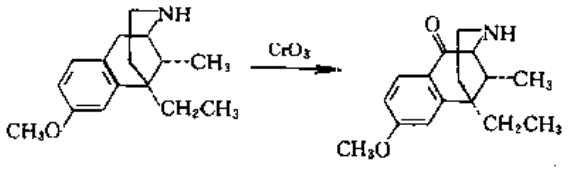
(3) κ 受体激动剂

a. 乙基酮基环唑星　乙基酮基环唑星(ethylketo-cyclazocine，EKC)[36292-66-7](**27**)，$C_{19}H_{25}NO_2$，分子量 299.42。

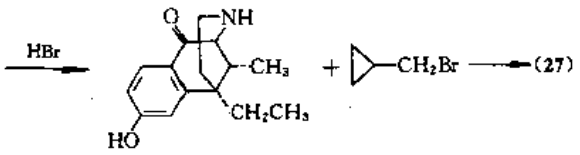


(**27**)

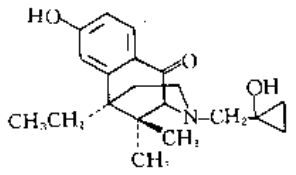
乙基酮基环唑星的化学反应式如式(4)所示。



(4)



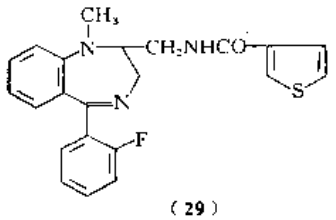
b. 布马佐辛　布马佐辛[110](bremazocine)[83829-76-9](**28**)，$C_{20}H_{29}NO_2$，分子量 315.46。熔点 243～247 C，$[\alpha]_D$ −108.8°。



(**28**)

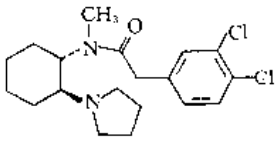
布马佐辛的化学反应式如式(5)所示。

c. 替氟朵　替氟朵[111](trifluadom)[85888-40-0](**29**)，$C_{22}H_{20}FN_3OS$，分子量 393.49。



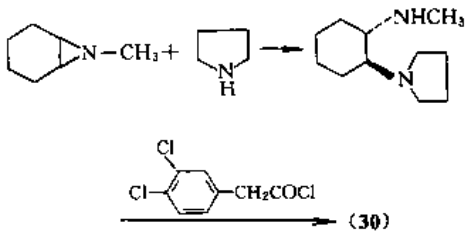
(**29**)

d. U-50488H　U-50488H[112][83913-05-7](**30**)，$C_{19}H_{23}Cl_2ON$，分子量 465.4。



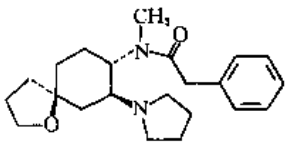
(**30**)

U-50488H 的化学反应如式(6)所示。



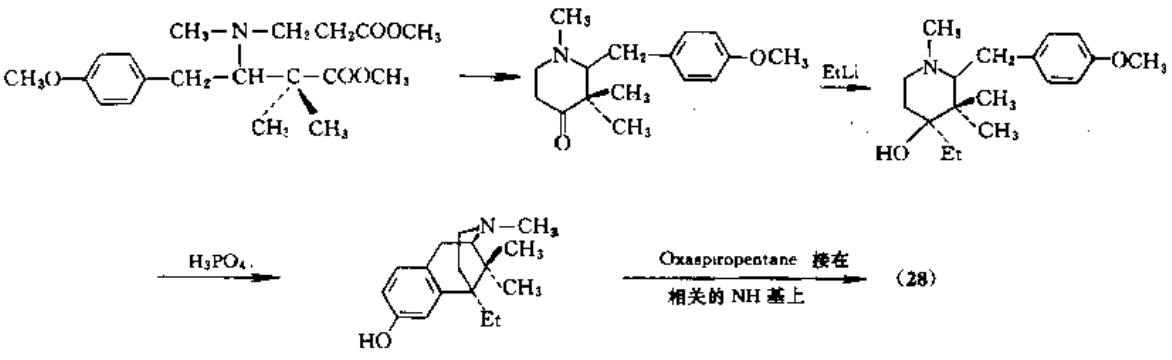
(6)

e. U-69593　U-69593[113][96144-75-1](**31**)，$C_{22}H_{32}N_2O_2$，分子量 356.5。

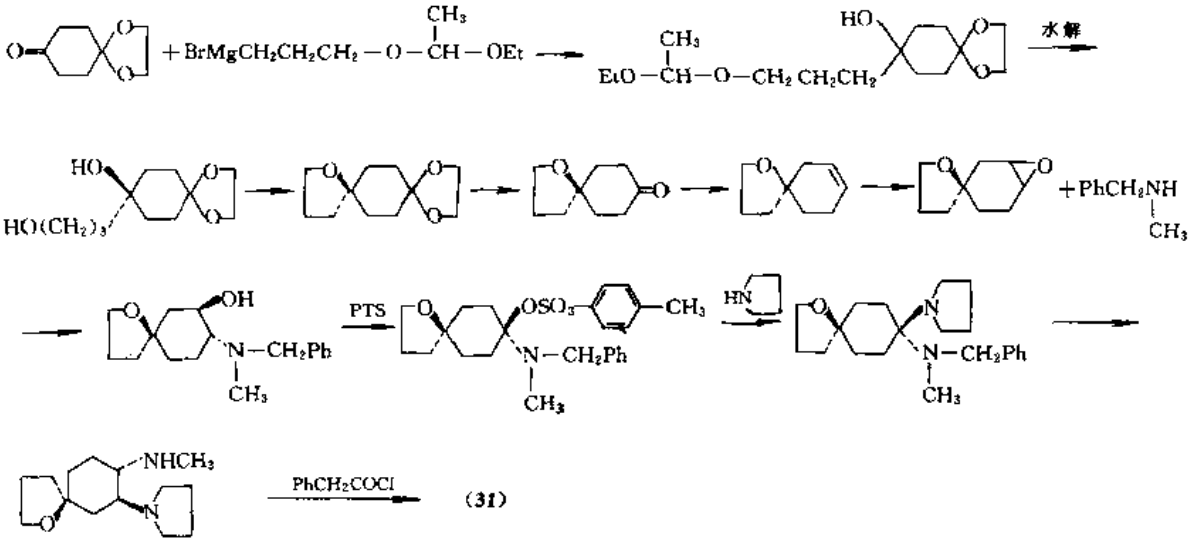


(**31**)

U-69593 的化学反应如式(7)所示。

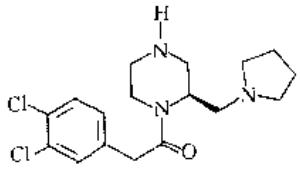


(5)



(7)

f. GR 89696 GR 89696[114](**32**)。



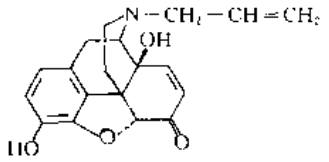
(**32**)

### 4.3.2. 非肽类阿片受体拮抗剂

对阿片受体各种非肽类拮抗剂的研究，以美国明尼苏达大学 Portorghese 等研究此类拮抗剂较多，代表性拮抗剂如下。

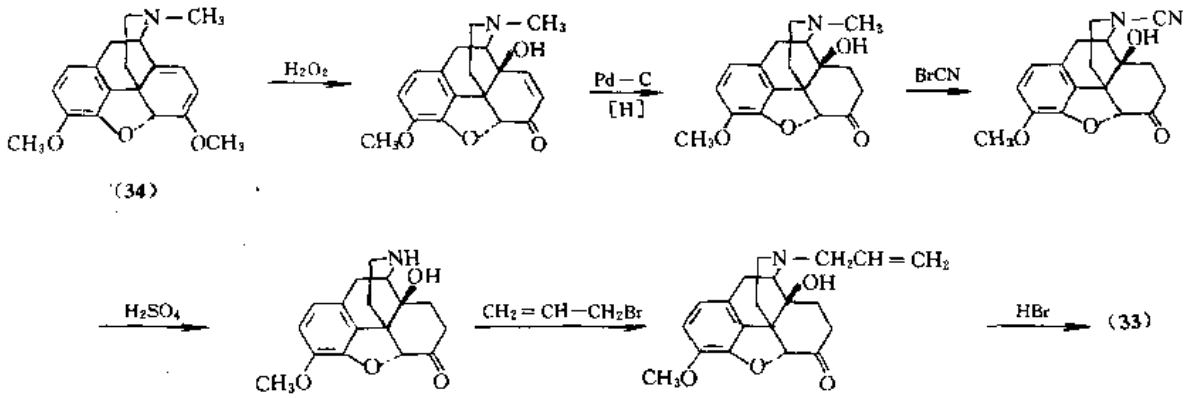
(1) $\mu$ 受体拮抗剂

a. 纳洛酮 纳洛酮[115](naloxone)[465-65-6](**33**)，$C_{19}H_{21}NO_4$，分子量 327.37。熔点 184℃，$[\alpha]_D^{20}$ −194.5°($c$=0.93，$CHCl_3$)。其盐酸盐[357-08-4]，$C_{19}H_{22}ClNO_4$，分子量 363.83。熔点 200～205℃。



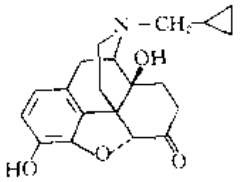
(**33**)

纳洛酮的化学反应如式(8)所示。



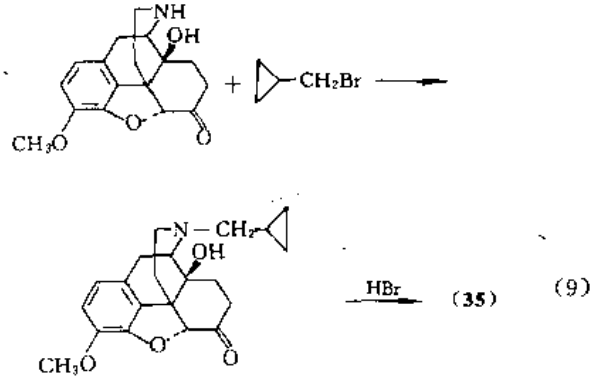
(8)

b. 纳屈酮　纳屈酮[116](naltrexone)[16590-41-3](**35**),$C_{20}H_{23}NO_4$,分子量 341.43。熔点 168～170℃。其盐酸盐[16676-29-2],$C_{20}H_{24}ClNO_4$,分子量 377.9。熔点 274～276℃。



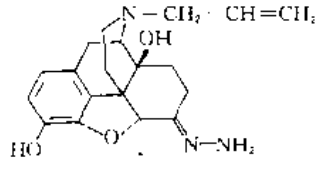
(**35**)

纳屈酮的化学反应如式(9)所示。



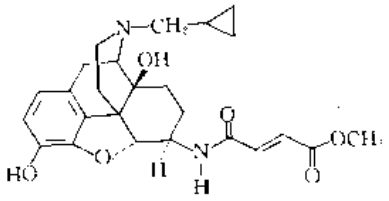
(9)

c. 纳洛腙　纳洛腙[117](naloxonazine)(**36**)。



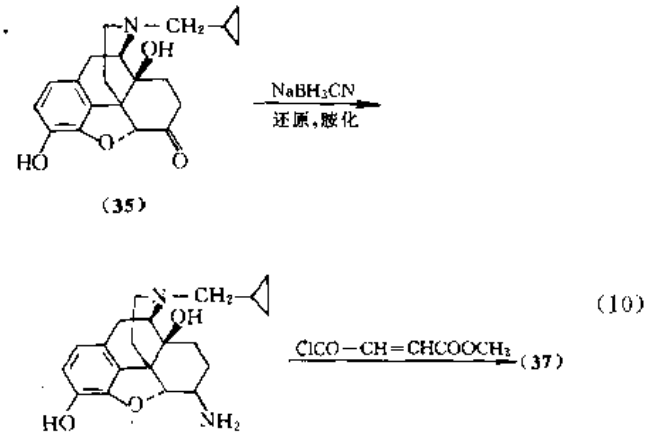
(**36**)

d. 富马纳屈胺　富马纳屈胺[118](β-funaltrexamine, β-FNA)[72782-05-9](**37**),$C_{25}H_{30}N_2O_6$,分子量 454.53。



(**37**)

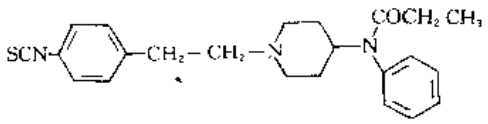
富马纳屈胺的化学反应如式(10)所示。



(10)

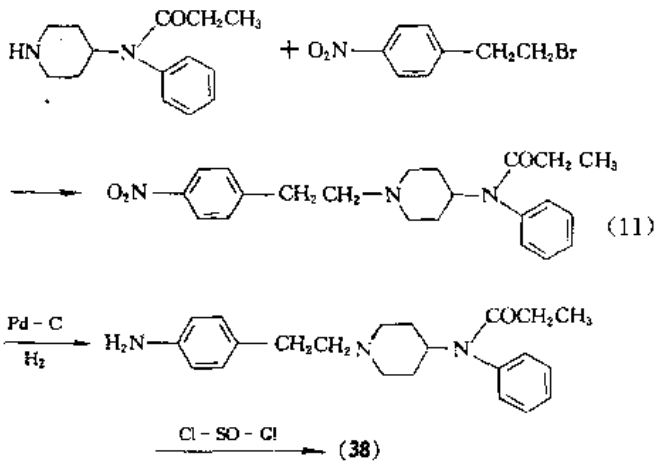
(2) δ 受体拮抗剂

a. 芬太尼异硫腈酯　芬太尼异硫腈酯[119,120](fentanyl isothiocyanate, FIT)[85951-63-9](**38**),$C_{23}H_{27}N_3O_5$,分子量 393.56。



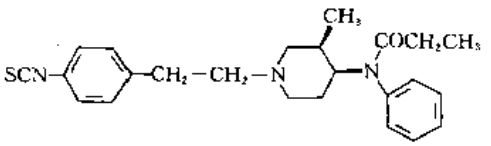
(**38**)

芬太尼异硫腈酯的化学反应如式(11)所示。



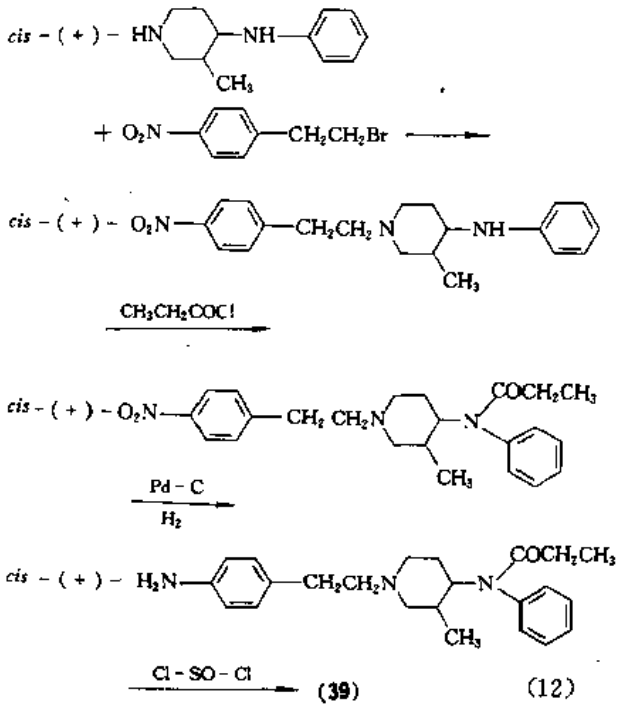
(11)

b. *cis*-(+)-3-甲基芬太尼异硫腈酯　*cis*-(+)-3-甲基芬太尼异硫腈酯[121](*cis*-(+)-3-methylfentanyl isothiocynate, Super FIT)[101472-19-9](**39**),$C_{24}H_{29}N_3OS$,分子量 398.59。



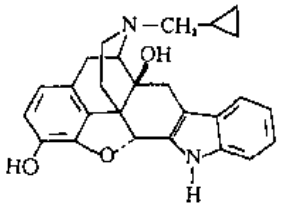
(39)

*cis*-(+)-3-甲基芬太尼异硫腈酯的化学反应如式(12)所示。



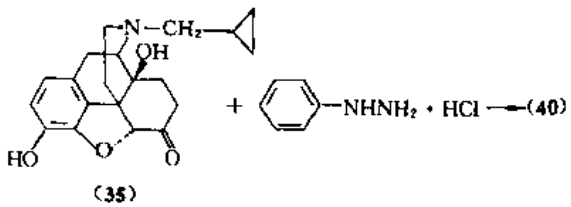
(12)

c. 纳屈引哚 纳屈引哚[122,123] (natrindol, NTI) (**40**)。其盐酸盐 [111469-81-9], $C_{26}H_{26}N_2O_3 \cdot HCl$, 分子量 450.97。



(40)

纳屈引哚的化学反应如式 (13) 所示。

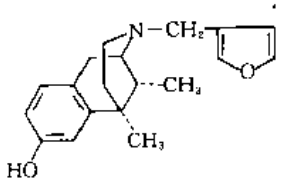


(13)

(35)

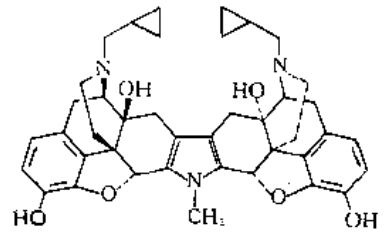
(3) κ受体拮抗剂

a. Mr2266 Mr2266[124,125] (**41**)。



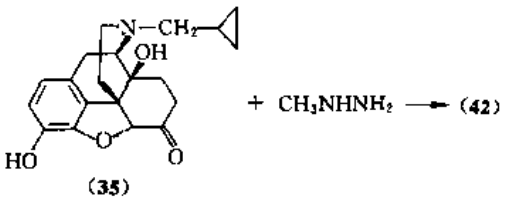
(41)

b. BNI BNI[126] [105618-28-7] (**42**), $C_{41}H_{45}N_3O_6$, 分子量 675.84。



(42)

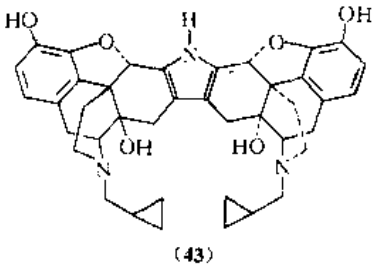
BNI 的化学反应如式 (14) 所示。



(14)

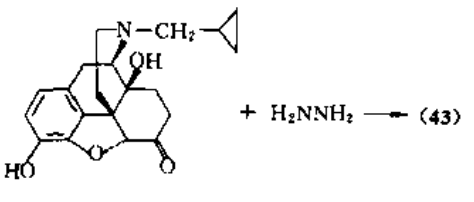
(35)

c. *nor*-BNI *nor*-BNI[126] [105618-26-6] (**43**), $C_{40}H_{43}N_3O_6$, 分子量 661.81。



(43)

*nor*-BNI 的化学反应如式 (15) 所示。



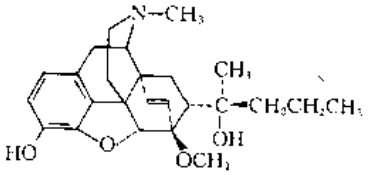
(15)

(35)

必须指出 Portoghese 等研究的拮抗剂如 β-FNA，BNI，*nor*-BNI 等均为不可逆拮抗剂，有的选择性也不强，尚待努力研究。

还有一些配体对三类受体均具有亲和力，如：

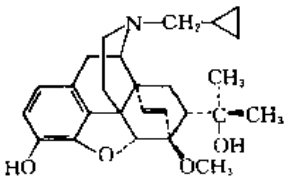
a. 埃托啡　埃托啡(etorphine)[14521-96-1](**44**)，$C_{25}H_{33}NO_4$，分子量 411.52。熔点 215～216℃。



(**44**)

埃托啡的化学反应如式 (16) 所示。

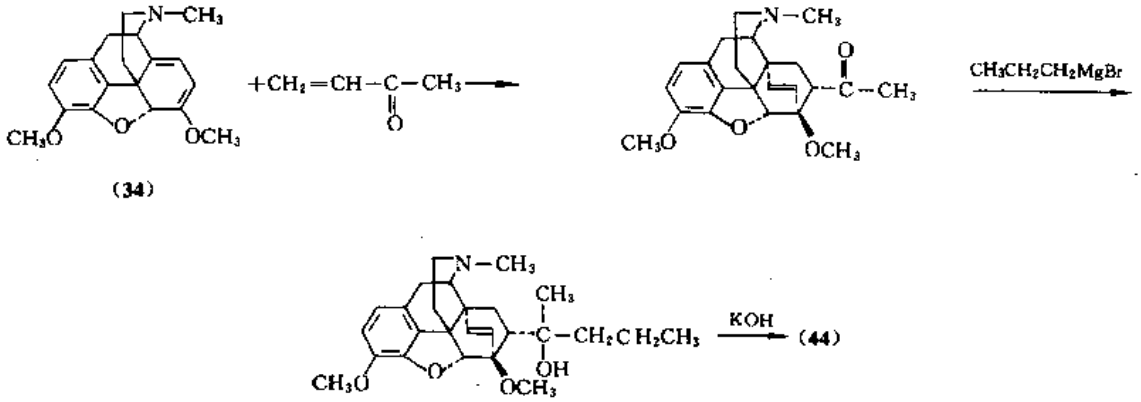
b. 二丙诺啡　二丙诺啡(dlprenorphine)[14357-78-9] (**45**)，$C_{26}H_{35}NO_4$，分子量 425.57。熔点 185℃。



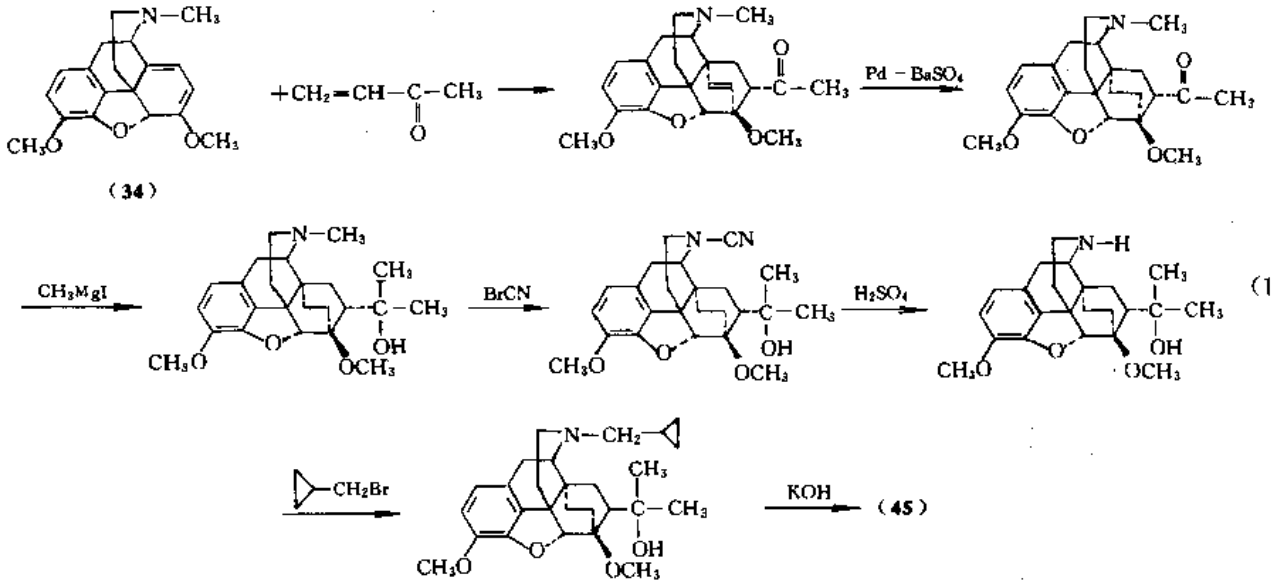
(**45**)

二丙诺啡的化学反应如式 (17) 所示。

埃托啡及二丙诺啡等也都有应用价值，埃托啡为激动剂，二丙诺啡为拮抗剂。



(16)



(17)

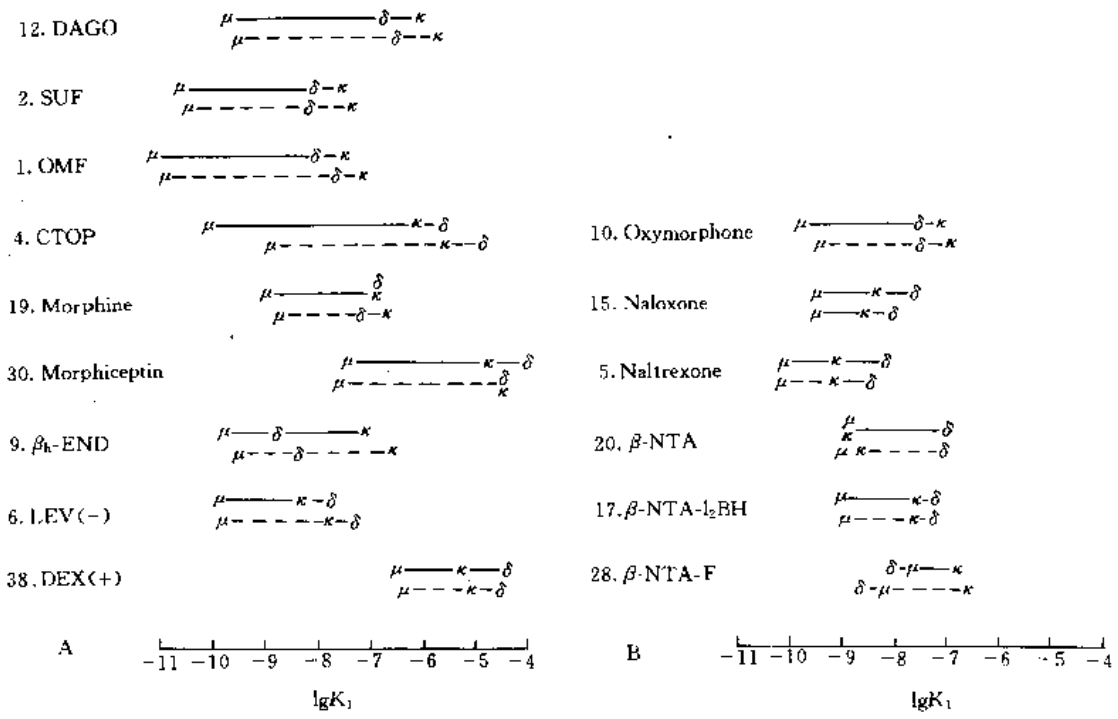



图 4 $\mu$ 受体选择性配体的配体选择性图示 (LPS)[127]

### 4.4. 阿片受体各型配体选择性的比较

Goldstein 在 1989 年报道了对 47 种各类阿片受体配体与阿片受体各型的结合亲和力与选择性的比较[127]。采用配体选择性图示法(ligand selective profile，LSP)及结合位点序标 (binding site signature，BSS) 表示配体对三类受体 ($\mu$, $\delta$, $\kappa$) 选择性及结合亲和力的大小，LSP 是表示配体对三种类型受体结合解离平衡常数 Ki 的比较反映对三种受体的选择性。BSS 是对配体与各型受体解离平衡常数按大小排序表示亲和力大小的比较。表 5 为 BSS 比较，图 4 为 LSP 比较。从图 4 和表 5 可见对 $\mu$ 受体的选择性激动剂中以 DAGO 及 OMF 最好，$\mu$ 拮抗剂中以 CTOP 选择性最高。在 $\delta$ 受体激动剂中以 DPDPE 选择性最高。$\kappa$ 受体激动剂以 U50488H，U69593 最佳。而与受体亲和力比较从表 5 可见羟甲芬太尼 (OMF) 在所试配体中与受体结合亲和力 ($\mu$) 最高，其 $-lgK_i$ 值达 11.1。由于 OMF 对受体结合亲和力最高，其对 $\mu$ 受体选择性又与 DAGO 相当，故目前文献报道的激动剂中 OMF 较 DAGO 更佳。OMF 是中国学者自行设计、合成、评价、发掘的新型 $\mu$ 受体激动剂。

## 5. 阿片受体研究新进展

自从阿片受体在体内确实存在及内源性阿片肽的发现，科学家们均致力于阿片受体本质的研究，力图分离纯化神经组织中的阿片受体蛋白，并采用蛋白质化学技术阐明其结构，以便进一步揭示配体与受体的相互作用机理，受体的结构功能的关系。通过大批科学家的努力至 80 年代中期已有多个实验室宣称已获得分离纯化的阿片受体或阿片结合蛋白[125~136]，由于阿片受体蛋白在脑内含量极低，采用一般蛋白质化学的方法搞清其一级结构十分困难。因此，很久未能突破。由于分子生物学方法如 DNA 重组技术等应用于神经递质受体研究已取得巨大成就，首先，日本京都大学 Numa 实验室对 *N*-乙酰胆碱受体结构的阐明是一大突破，大大推动了受体结构的研究。阿片受体结构研究也得到发展。

美国华裔科学家罗浩 (Horace H. Loh) 实验室[137]采用亲和层析、凝集素层析及凝胶过滤等技术获得纯化牛脑阿片结合蛋白，其分子量为 58kd (千道尔顿) 认为与 $\mu$ 受体有关。在此基础上他们采用 DNA 重组技术，从牛脑 cDNA 库中，克隆成功这一结合蛋白的 DNA，并推定了蛋白的氨基酸顺序，含有 345 个氨基酸相当 37.9kd 的分子量，与分离纯化所得的结合蛋白分子量 58kd 有差别，这可能由于克隆成功的结合蛋白已丢失糖基之故。由于此结合蛋白结构并无七次跨膜结构域，只有一次跨膜，属于免疫球蛋白类似结构家族，定名为阿片结合细胞粘结分子 (OBCAM)。他们认为这与阿片受体有密切关系，但并不能认为代表 $\mu$ 受体整体。

在 1992 年 Goldstein 实验室谢国玺 (C. X. Xie) 等报道[138]从人胎盘膜 cDNA 库中，采用功能表达筛选方法，克隆成功 $\kappa$ 受体蛋白，一级结构测定证明具有七次跨膜

表 5　结合位点序标 (Binding Site Signature)[127]

| $-\lg(K_i)$ | $\mu$ | $\delta$ | $\kappa$ | $-\lg(K_i)$ | $\mu$ | $\delta$ | $\kappa$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 11.1 | 1 | | | 7.7 | | | |
| 11.0 | | | | 7.6 | 28, 29 | 41 | |
| 10.9 | | | | 7.5 | | 15, 42 | 1, 2, 17 |
| 10.8 | | | | 7.4 | 30 | 10 | |
| 10.7 | | | 3, 8 | 7.3 | | 31, 32 | |
| 10.6 | 2 | | 13, 14 | 7.2 | 31 | 33 | |
| 10.5 | | | | 7.1 | | 17, 26 | 9 |
| 10.4 | | | 7, 16 | 7.0 | 32 | | 10, 37 |
| 10.3 | | | 11 | 6.9 | | 19, 20, 43 | 19 |
| 10.2 | | | 21 | 6.8 | 33, 34 | | 28 |
| 10.1 | 3 | | | 6.7 | 35, 36 | | |
| 10.0 | 4, 5, 6, 7 | | 27 | 6.6 | 37 | 12 | |
| 9.9 | 8 | | 26 | 6.5 | 38, 39 | | 47 |
| 9.8 | | | | 6.4 | 40, 41 | | |
| 9.7 | 9, 10, 11 | | | 6.3 | 42, 43 | 45 | |
| 9.6 | 12, 13 | | 23 | 6.2 | | | 44 |
| 9.5 | 14 | | | 6.1 | | | |
| 9.4 | 15, 16 | | | 6.0 | 44, 45 | | 12 |
| 9.3 | | | | 5.9 | 46 | 40 | 22 |
| 9.2 | | 34 | | 5.8 | 47 | 27, 35, 37, 44 | 4 |
| 9.1 | | 18 | | 5.7 | | | |
| 9.0 | 17, 18 | 25 | 5, 36 | 5.6 | | 4 | |
| 8.9 | 19 | 39 | 46 | 5.5 | | | |
| 8.8 | 20 | 7, 9 | 20 | 5.4 | | 47 | 18 |
| 8.7 | 21, 22 | 3 | | 5.3 | | 46 | 38 |
| 8.6 | 23, 24 | | | 5.2 | | 22 | |
| 8.5 | 25, 26, 27 | 14 | | 5.1 | | 36 | (25), 40 |
| 8.4 | | 8, 29 | | 5.0 | | | |
| 8.3 | | 11 | | 4.9 | | | 45 |
| 8.2 | | 16 | 6, 15 | 4.8 | | | (39) |
| 8.1 | | 5, 13, 23 | | 4.7 | | | 24, 30, 33 |
| 8.0 | | 1, 2, 28 | | 4.6 | | (38), (30) | 29, 31, 32, |
| 7.9 | | | 35 | | | | (34) 41, 42, |
| 7.8 | | 6, 21, 24 | | | | | 43 |

表中数字代表的化合物如下：

1—OMF；
2—SUF；
3—DAKLI；
4—CTOP；
5—Natrexone HCl；
6—LEV；
7—BREM；
8—Dyn. $A_{(1\text{-}13)}NH_2$；
9—$\beta_h$ END；
10—Oxymorphone HCl；
11—EKC；
12—DAGO；
13—biotinylated DAKLI；
14—[N-Me-Tyr$^1$] Dyn. $A_{(1\text{-}13)}NH_2$；
15—Naloxone HCl；
16—Bolton-Hunter 试剂结合的 DAKLI；
17—$\beta$-NTA-$I_2$BH；
18—DADLE；
19—Morphine sulfate；
20—$\beta$-NTA；
21—DYN A；
22—U-69693；
23—荧光素结合 DAKLI；
24—[D-Abu$^2$ D-*t*-leu$^5$] enkephalin；
25—DSLET；
26—DYN $A_{(1\text{-}13)}$；
27—U-69640；
28—$\beta$-NTA-F；
29—DPLPE(Me)；
30—Morphiceptin；
31—DPDPE(Me)；
32—DPLPE(Et)；
33—$DPDPE(Me)_2$；
34—DPLPE；
35—DYN B；
36—U 50488 H；
37—DYN $A_{(1\text{-}9)}$；
38—DEX；
39—DPDPE；
40—DYN $A_{(1\text{-}6)}$；
41—DPLPE(Pr)；
42—DPDPE(Et)；
43—DPDPE(Pr)；
44—DYN $A_{(1\text{-}7)}$；
45—[D-*t*-leu$^2$D-*t*-leu$^5$]enkephalin；
46—U-69593；
47—DYN $A_{(1\text{-}8)}$。

结构，分子量为49kd，有440个氨基酸组成。但这一受体蛋白与选择性配体结合试验结果说明与κ受体的配体结合缺乏高选择性，其与配体结合亲和力亦嫌太低。

在1992年底美国加州大学洛杉矶分校的Evans等[139]发表已从NG108-15杂交瘤细胞（仅有δ受体）的cDNA库中，采用在COS细胞株上功能表达的方法筛选，获得δ受体克隆成功。并测定其一级结构氨基酸顺序，证明δ受体由372个氨基酸组成，具有7次跨膜结构域，克隆所得的DOR-1功能表达说明与δ选择性配体有较高选择性，与DADLE结合kd为4.8nmol/L，与DPDPE结合kd为17.5 nmol/L，与DSLET结合kd为2.3nmol/L，说明与δ配体结合亲合力高。作者认为分得的DOR-1即为δ受体。几乎同时，法国Kieffer等报道[140a]，也采用与Evans相似的路线方法，也获得δ受体克隆成功，阐明结构，功能表达也说明为δ受体特性。结果二实验室相似。因此，δ受体的克隆成功，结构已阐明，受体功能表达说明具有δ受体特性，说明这一成果已肯定。

自进入90年代，阿片受体各型的克隆表达结构阐明已开创了新局面。在1993年的国际麻醉剂研究学术会议（INRC）上已报道了μ、δ、κ三种阿片受体的克隆成功，一级结构均已阐明[140b]。这一巨大的成就，是经20多年的努力得到的突破。这一突破标志着阿片受体的研究进入了一个崭新的阶段，可以预期，今后将会有更大的成就。

## 6. 内源性阿片肽的药理生理作用

内源性阿片肽作用十分广泛，包括神经、精神、感觉、运动、呼吸、循环、内分泌、免疫等系统的功能调节。对痛觉的作用尤为突出。这广泛的作用谱是与其作用方式，阿片肽及其受体的分布特征有关。内源性阿片肽释放后，可作用于各种阿片类型受体，产生不同生理功能，不同类型的受体又分布于不同神经元及其末梢上，受体兴奋可影响不同的递质释放，从而产生不同的生理药理效应。这就构成了内源性阿片肽十分复杂多样的生理药理功能。

### 6.1. 镇痛作用与抗伤害刺激作用

镇痛作用（analgesia）是临床术语，针对主观感知痛觉的消除。在实验动物研究，则针对抗伤害刺激（antinociception）的作用，故常用抗伤害刺激作用较为科学。实验用伤害刺激作用方法有甩尾法、热板法、扭体法等，前二法是用热刺激，后者为化学刺激。内源性阿片肽的抗伤害刺激作用视其作用部位、给药方法、代谢速度、对受体类型选择性等而异。采用不同的实验方法也可区分不同的内源性阿片肽的作用特点。微量注射β-内啡肽于内侧视前区、蓝斑核、弓状核、前下丘脑、大脑导水管周灰质（PAG）、脊髓等部位可产生抗伤害刺激作用[141]。如注射于大鼠脑室中，β-内啡肽作用可为吗啡的18～33倍[142]。静脉注射β-内啡肽于小鼠、猴有抗伤害刺激作用[143]；对人也有镇痛作用[144]，为吗啡的三倍。在人静注β-内啡肽后有镇痛作用，可能是作用于外周传递痛觉的阿片受体，或在脑中作用于某些无血脑屏障区域之故。

与β-内啡肽不同，甲脑啡肽及亮脑啡肽在大剂量时才有微弱和短暂的镇痛作用。而强啡肽一般作用不显著，而如直接注入脊髓鞘内则可表现较强的镇痛作用，其系统给药作用不明显可能与其易代谢失活有关。在合成的脑啡肽类似物中不易代谢的如美克法安（metkephamide）可产生较强的镇痛作用[145]。

不同的内阿片肽对不同的阿片受体的作用有差异，如脑啡肽对δ-阿片受体作用比μ-受体强，而β-内啡肽则对μ及δ受体作用均强[146]，这可能是β-内啡肽镇痛作用较强的原因。强啡肽对热刺激（甩尾法及热板法）的镇痛作用强，对化学刺激及内脏刺激作用弱，这可能与其作用于κ受体有关。

### 6.2. 刺激引起的镇痛，应激引起的镇痛，针刺镇痛

（1）刺激引起的镇痛　刺激引起的镇痛（stimulation produced analgesia，SPA），法国Jacob等[147]曾发现阿片拮抗剂使大鼠小鼠对热刺激的跳跃反应加强，说明伤害刺激可激活内阿片系统，而拮抗剂可对伤害刺激增敏[148]。在夜间阿片受体拮抗剂对大鼠或小鼠伤害刺激增敏，同时，内阿片肽浓度可增高[149]。

（2）应激引起的镇痛　应激引起的镇痛（stress induced analgesia，SIA），在低压电刺激大脑导水管周围灰质时可产生镇痛作用，而拮抗剂可阻断此镇痛作用[150]，此时可见内阿片肽在人及动物体液中增加。SIA可由各种行为或生理应激状态产生，可阻断或降低对痛刺激的反应，而拮抗剂可阻断这种镇痛作用[148,151]。

（3）针刺镇痛　针刺可以激活内源性阿片肽系统，针刺引起的镇痛（acupuncture analgesia）也可被阿片拮抗剂纳洛酮阻断，说明内阿片肽参与针刺镇痛作用，可能由于针刺兴奋了内阿片肽神经元，使内阿片肽释放增加而产生镇痛效应[152]。

### 6.3. 耐受性和成瘾性[154]

吗啡等阿片类药物多次给药产生精神和身体依赖（psychological and physical dependence），一旦停药会发生戒断症状。多次给药也可产生耐受性（tolerance），要达到镇痛作用要提高原来用药的剂量才能产生。已对药物产生耐受的病人如停药往往会出现戒断症状，表明这时病人已对药物产生身体依赖。对有不能忍受剧痛的病人，阿片类药物应用必须严格控制，否则极易成瘾；但对严重无法承受剧痛的病人如癌症患者，麻醉镇痛剂是应

该充分应用的，当然应在医生控制下应用。多年来化学家试图合成不成瘾的镇痛剂，但成效甚微。内源性阿片肽的发现，给予了一个新的希望。注射内阿片肽虽也有一定镇痛作用，然而多次给药也会产生耐受性和成瘾性（addiction）[154]。化学家合成了多种内阿片肽类似物，希获得不成瘾的镇痛剂。有人认为麻醉剂成瘾是由于慢性多次用药或滥用所至，可以耗竭机体内阿片肽，这种现象导致渴望药物的行为，尚无足够证据证明耐受性和成瘾性是由于内源性阿片肽本身引起。因此麻醉剂成瘾性与耐受性的研究是一个对药理学研究的一大挑战。药物与受体的相互作用是一个值得关注的焦点。在慢性给予阿片类药物后，药物与受体结合，通过三磷酸鸟苷GTP调节蛋白，作用于第二信使有关的腺苷环化酶等，当然，还会有许多其他环节参与作用，值得深入探讨以阐明成瘾性产生的机理。

## 6.4. 胃肠道及代谢功能

阿片类药物的抗肠蠕动作用，用于腹泻早为人所共知，脑啡肽和强啡肽在肠肌丛（myenteric plexus）中存在，可支配平滑肌作用，这些肌肉有丰富的阿片受体，在体外豚鼠回肠对阿片类十分敏感，故用为生物检定阿片受体标本。采用10Hz的连续电刺激离体豚鼠回肠标本，引起阿片样物质的释放，可激活阿片受体，使电刺激引起的肠肌收缩发生抑制，而拮抗剂可以对抗这作用[155]。在临床上有报告可应用拮抗剂处理大肠痉挛的作用[156]。

## 6.5. 行为影响

脑内内源性阿片肽和阿片受体分布在边缘系统与调节行为有关的脑区，故认为内源性阿片肽可能与行为有关。

（1）精神分裂症　大鼠脑室注射β-内啡肽可引起木僵状，一如吗啡作用。这种木僵状在电休克刺激后也可看到。Bloom等[157]对比了上述木僵与精神病人的症状认为内源性阿片肽可能参与这种行为失调。而Jacquet与Marks[158]则比较了由抗精神病药物产生的木僵与β-内啡肽等引起的木僵，认为内阿片肽参与抗精神病药物治疗精神病人的作用。继之，有些研究者注射阿片拮抗剂及β-内啡肽于精神分裂症病人以考察以上两种对立的假说，发现拮抗剂与β-内啡肽均可减轻精神分裂症症状；有的报道则相反，二者均不能改善症状。比较一致的看法是拮抗剂仅能降低持久的幻听，内阿片肽也有类似的作用[159]。许多报告意见不一，可能是在临床应用时药物剂量，给药方式，诊断标准不统一的结果。

（2）情感失调（affective disorder）　阿片肽可以帮助情感失调病人改善情绪。吗啡的抗抑郁作用是由于其欣快作用，以其易成瘾不宜应用。β-内啡肽在病人可将抑郁转换为狂躁，如阻断内阿片肽即可降低狂躁抑郁病人的狂躁[160]。根据动物实验电惊厥休克的结果，可以认为在人电休克治疗可以激活内阿片肽系统[161,162]。这可以解释电休克治疗的抗抑郁作用，在病人血液中β-内啡肽浓度增高[163]。而在大鼠电惊厥休克可提高脑脊液中内啡肽浓度[164]。在动物多次电惊厥休克在脑中脑啡肽增高，同时阿片受体数也增加[165,162]。当然对内阿片肽在抑郁病患者作用尚待进一步研究。

（3）学习与记忆　内源性阿片肽对动物学习记忆的作用也有不少研究[166]。α-内啡肽可加快学习的获得，而λ-内啡肽可延缓已获得学习的消失。拮抗剂或可缩短或延长学习的获得或消失。脑啡肽可以减轻实验大鼠的健忘症及延缓操作式条件反应。Holaday[45]在清醒猴上静脉注射β-内啡肽与吗啡相似可延缓操作式反应产生，作用时间要短于5～10min。有报道拮抗剂如剂量恰当也可提高记忆能力，改善电刺激休克大鼠的记忆缺失[167]。总之阿片肽在学习记忆的作用尚待确证。

## 6.6. 免疫功能

内源性阿片肽对免疫功能（immune function）的影响十分复杂。离体实验结果与整体实验往往并不一致。在不同生理状态下也有差异，说明阿片肽对免疫的调节作用可能还受其他调节机制的影响。内源性阿片肽系统可以与改变免疫反应的细胞及非细胞组分的系统相互作用。

在含λ-内啡肽的淋巴细胞表面有阿片受体存在[168]。脑啡肽和β-内啡肽可影响在体外单核细胞、淋巴细胞及白细胞的功能。阿片肽可作为单核细胞的趋化性物质（chemotactic substance）[169]，阿片肽也可兴奋T细胞的胚细胞样转化（blastogenesis）[170]，增加杀伤细胞（killer cell）的毒性及增加花环形成（rosette formation）[171]。多形核白细胞（polymorphonuclear leucocyte）并不显示对阿片肽的趋化性，但阿片肽可加强白细胞对细菌肽吸引剂（*N*-formylmethionyl leucyl phenylalanine，FMLR）的趋化性作用[172]。阿片拮抗剂可部分对抗阿片肽的反应，可能由于免疫细胞具有阿片受体的缘故。据此，Plotnikoff与Miller[173]提出内源性阿片肽系统可增强免疫反应的观点。

阿片肽也可影响非细胞免疫反应成分，β-内啡肽可与C-9补体复合物末端结合转化胸腺细胞，但拮抗剂不能影响这些结合，说明这反应并不通过阿片受体[174]。人的λ-干扰素具有阿片样活性，注射λ-干扰素可产生镇痛、木僵等作用，阿片拮抗剂可以阻断这些作用[175,176]。阿片拮抗剂可以防止人成纤维细胞干扰素增加淋巴天然杀伤细胞（lymphocyte natural killer cell）的毒性[171]。

阿片肽及拮抗剂作用在体内实验与体外实验结果并不一致。虽然脑啡肽可延长接种白血病肿瘤细胞的小鼠生命[178]，但拮抗剂也可抑制肿瘤生长，并延长小鼠生命。

另拮抗剂可抑制乳腺癌细胞在小鼠生长，延长生命[177]。也有报道阿片类药物可减低天然杀伤细胞的活性，这作用可被拮抗剂阻断[178]。这些结果与上述阿片肽作为免疫促进剂的假说有矛盾。

虽然存在许多矛盾之处，但内源性阿片肽系统是与免疫系统有紧密关系的。可能细胞免疫与非细胞免疫系统均是内源性阿片肽作用的靶子。目前，这方面研究正方兴未艾，对发展神经免疫学是重要的。

## 6.7. 呼吸系统作用

阿片类药物对呼吸系统的抑制作用，主要是抑制了呼吸中枢，降低了对 $CO_2$ 的反应性。这在临床应用阿片类镇痛剂是一个必须重视的问题。也是吸毒者过量致死的原因。注射内源性阿片肽也有相似作用。在延脑及下丘脑呼吸中枢，存在大量阿片受体及阿片肽。这对阿片类抑制呼吸作用就较易理解了。阿片肽可抑制呼吸中枢而拮抗剂可以翻转这种抑制作用。置甲脑啡肽于猫脑干腹面可抑制呼吸的潮气量（tidal volume）及频率[179]。脑动脉注射不易分解的脑啡肽衍生物可暂停呼吸，如切断迷走神经可阻断这一作用[180]。注射 β-内啡肽于大脑池可显著抑制呼吸功能[181]。说明阿片肽抑制呼吸是抑制了中枢神经系统的呼吸中枢。

究竟是何类阿片受体类型参与呼吸抑制作用？这对寻找新型无呼吸抑制副作用的强效镇痛剂十分重要。采用各种阿片受体类型选择性配体可帮助提供有意义的资料。大鼠第四脑室给予 μ 激动剂吗啡及 δ 激动剂DADLE可抑制呼吸频率，选择性 μ 和 δ 受体拮抗剂均可阻断由吗啡引起的二氧化碳分压 $p_{CO_2}$ 的增加和氧分压 $p_{O_2}$ 下降[182]。说明 μ 及 δ 受体均参与呼吸抑制机制。有报道认为 κ 受体激动剂抑制呼吸作用远较 μ 及 δ 激动剂弱。

由某些应激反应如麻醉、手术、休克、疼痛等可激活内阿片肽系统使呼吸抑制。而阿片拮抗剂可迅速逆转电惊厥休克引起通气量减少，只有左旋的拮抗剂才有作用，说明与中枢阿片受体有关[148]。阿片肽对呼吸的抑制作用与外周颈动脉体化学感受器的 μ 及 δ 受体有关。新生儿对内阿片肽的呼吸抑制作用比成人严重，纳络酮可增加新生儿呼吸通气量，新生儿的呼吸异常，猝死综合症可能与内源性阿片肽系统有关。

## 6.8. 心血管系统作用

阿片肽对心血管系统影响也较为复杂，静注吗啡可导致血压下降心率减慢。在人和一些动物吗啡引起的血压下降可能由于吗啡作用于肥大细胞（mast cell）释放组胺的结果，而短暂迅速产生的心率减慢则是直接作用于心脏、血管等外周阿片受体的结果，由受体兴奋传递冲动通过迷走神经传入一级中枢，导致心率迅速减慢[183]。如注射吗啡于侧脑室则可增加或减低心率或血压，这视不同条件而异[184]。

小剂量 β-内啡肽（30～50μg/kg）静注于麻醉大鼠可产生心率减慢血压下降[185]。而静注小剂量脑啡肽（10μg/kg）则增加清醒大鼠心率及血压，如置脑啡肽于脑干复面可有血压下降及心跳减慢[179]，麻醉大鼠脑啡肽作用与清醒时相反[184]。在清醒大鼠 β-内啡肽剂量要比麻醉时大上百倍才有心率减慢血压下降的作用[184]。

内源性阿片肽作用复杂与多种阿片受体参与有关。吗啡注入第四脑室主要作用于 μ 受体产生明显心率减慢，而 δ 受体激动剂 DADLE 注入第三脑室可降血压[184]。而选择性 μ 受体拮抗剂 β-FNA 则可显著拮抗吗啡的心率减慢作用[186]。这些资料说明在第三脑室周围有 δ 受体与调节血压有关，第四脑室周围有 μ 受体分布与调节心率有关[184]。当然也可能由于阿片肽抑制了交感神经或间接兴奋副交感神经而产生作用。另外心血管系统如心脏、血管、肺等都存在阿片受体[183,187,188]，使阿片肽作用更显得复杂。

一般情况下内源性阿片肽系统处于静止状态，只有在内环境失去平衡才可激活阿片肽系统，这时应用阿片拮抗剂来研究，可能提供内源性阿片肽系统对心血管系统的生理病理功能的资料。Holaday[189]等在大鼠注射内毒素引起休克性血压下降，如予以纳洛酮可部分回升血压、改善呼吸、提高存活率，而在对照动物，纳洛酮并不引起心率血压的变化。在应激状态下内阿片肽释放，血压下降呼吸抑制成为休克的恶性循环的一个环节，这时纳洛酮才有治疗作用。由于只有左旋拮抗剂才有效[190]，说明作用于阿片受体，取代了阿片肽与受体结合，改善了循环障碍。Holaday 还发现由内毒素产生休克时的低血压，只有被 δ 拮抗剂 ICI 134129 或 ICI 174864 拮抗完全，而 μ 拮抗剂纳洛酮或 β-FNA 均不能获得好结果[191～194]。说明内毒素休克时血压下降与 δ 受体有关。

对出血性休克的阿片拮抗剂治疗也说明上述假说成立，大鼠出血性休克（由失血 50%引起），纳洛酮迅速增高动脉压，脉压及存活率[195]。在犬失血性休克也可被阿片拮抗剂改善血压下降提高存活率[196]。阿片拮抗剂在猫、兔、猴上出血性休克的治疗作用也得到证实[184]。在失血性休克阿片拮抗剂的作用可能与 δ 及 κ 受体有关，与中枢及外周阿片受体均有关。以 κ 受体为主的 WIN4441 拮抗剂可翻转猫失血性休克作用，在失血性大鼠 24 小时内其 κ 及 δ 受体量增加，而 μ 受体数未见改变[197,198]。

许铁[199a]研究了内源性阿片肽在内毒素和心源性休克中的作用机理。证明采用 κ 受体特异性拮抗剂纳美芬（nalmefene，NMF）对内毒素休克低血压有缓解甚至消除的作用。认为 κ 受体介导了内毒素休克低血压调节。其作用部位在脊髓以上水平。采用脑室灌流方法证明调节部位主要在低位脑干，下丘脑可能有部分调节作用。还证明

低位脑干的心血管整合中心之一的孤束核微量注射纳屈酮或纳美芬均可翻转和逆止内毒素性低血压，说明孤束核中 $\mu$ 及 $\kappa$ 受体参与了这种低血压的调节过程。他还证明在大鼠内毒素休克不仅内源性阿片肽（强啡肽、脑啡肽）可增强释放，而且可加强其生物合成。许铁对心源性休克时内源性阿片类物质的作用进行研究，证明阿片类物质也参与了心源性休克低血压的调控，阿片受体拮抗剂可有效的改善心源性休克大鼠的心血管功能。但与内毒素休克低血压调控不同，$\kappa$ 受体并未参与心源性休克的心血管功能调控。他还对 16 例内毒素休克及心源性休克患者的临床采用拮抗剂治疗，用纳屈酮有明显的抗休克作用，起效快，效果明确，使过低血压恢复正常水平，血压回升稳定，脉率也平稳回升接近休克前水平。纳屈酮副作用小，药效持久，一次给药即可维持血压是其优点。这一治疗效果值得注意，纳屈酮的应用给临床提供一条新的途径，值得进一步研究和试用。

阿片拮抗剂对过敏性休克(anaphylactic shock)以及神经性休克（neurological shock）等作用也有报道。

## 7. 内源性阿片肽类似物临床应用前景

阿片类激动剂及拮抗剂临床应用的前景主要根据动物实验结果或一些临床观察的报告，尚须进行大量深入工作才能确证其应用价值。表 6 是根据 Holaday 归纳的一些可能应用范围[45]。由于阿片受体类型的生理功能与临床研究有关也列入表 6 供参考。必须指出应用阿片类药物于临床，有大量工作待深入，对应用必须十分谨慎，按国家新药研究及临床研究的要求办，不然会带来不应有的后果。

阿片肽作为临床镇痛剂应用具有一定优点，其代谢产物为氨基酸等，毒性低，可在胎盘上酶失活，有利于分娩痛时应用[199b]。临床对 metkephamid［Y-A-G-F-M（$CH_3$）$NH_2$］[200]，FK33824[201] 及 D-Met$^2$-Pro$^5$-enkephalinamide[202]曾进行过评价，但由于其副作用而未能应用于临床，但应用 FK33824 于海洛因戒毒有初步报道[203]。Welcome 厂研究了 BN443C［Tyr-*d*Arg-Gly-Phe-Phe（$4NO_2$）-Pro-$NH_2$］的镇痛作用，其外周作用比中枢作用强。Bentley[204]提出可试用其外周作用。后 Follan-fant[205]证明其以外周作用为主。BW443C 有降压作用而未能在人体应用，但动物实验证明在应用镇痛剂量下，无心血管系统的副作用[206]。

**表 6　阿片类激动剂和颉抗剂临床应用的可能领域[45]**

| 临床应用领域 |
|---|
| 麻醉学 |
| 　镇痛、促进麻醉、呼吸功能 |
| 心脏学 |
| 　心肌梗塞、肺水肿、循环休克、姿位性低血压、高血压 |
| 内分泌学 |
| 　食欲、肥胖、垂体前叶调节、肾上腺功能、胰功能和糖尿病、肾功能和利尿 |
| 胃肠功能 |
| 　肠运动、酸分泌、直肠痉挛、手术及肠阻塞 |
| 传染病和外科 |
| 　败血症（内毒素血症）、出血性休克、发热及体温调节、细胞及非细胞免疫反应 |
| 神经病学及神经外科 |
| 　痛觉、脊柱损伤休克、自主神经失调、中风和脑缺血、睡眠、惊厥、EEG |
| 妇产科及儿科 |
| 　怀孕（性激素）、分娩及痛、催产素及催乳素分泌、突发性婴儿死亡综合症、哮喘、Sheehan 氏综合症 |
| 精神病学 |
| 　精神分裂症幻觉、狂躁抑郁症、学习与记忆、运动与情绪、电惊厥治疗、成瘾性 |

虽然强啡肽在动物中枢给药镇痛作用很弱[207,208]。但脊髓给药强啡肽$_{1-13}$、强啡肽$_{1-10}$对肿瘤病人有镇痛作用可维持 4h 以上（剂量为 15$\mu$g 以上）[209]。

还有 Tyr-*d*MetO-Gly-Mephe-Ol[210]、Tyr-*d*Arg-Phe-MeGly-OH[211]，及 metkephamide 的衍生物已为 Lilly 药厂专利[212,213]。

Plottnikoff 等[214]报道了一些阿片肽应用于临床镇痛及精神疾病。Holaday[45]报道了应用于心脏病、内分泌、肠胃道疾病，认为阿片肽对抗休克治疗后的忧郁症作用有前途[215]。Olson 等综述了阿片肽镇痛及行为作用，讨论了对精神病的研究[216]。Bhargava[217]报道应用肽类处理阿片类成瘾的戒断症状。Grevert、Goldstein[218]认为临床安慰剂的镇痛作用与内源性阿片肽有关。

表 7 为阿片受体各型的激动剂及拮抗剂的汇总表。

**表 7　阿片受体各型的激动剂及拮抗剂汇总表**

| 结构式编号 | 名　　称 | CAS 登录号 | 分子式 | 分子量 | 物理性质 |
|---|---|---|---|---|---|
| | 甲脑啡肽　methionine enkephalin,ME | [58569 55-4] | $C_{27}H_{35}N_5O_7S$ | 573.7 | |
| | 亮脑啡肽　leucine enkephalin,LE | [81678-16-2] | $C_{28}H_{37}N_5O_7$ | 555.6 | |
| | $\beta$-内啡肽　$\beta$-endorphin | [61214-51-5] | | 3465 | |

续表

| 结构式编号 | 名称 | CAS登录号 | 分子式 | 分子量 | 物理性质 |
|---|---|---|---|---|---|
| (14) | 强啡肽 $A_{1-17}$ dynorphin $A_{1-17}$ | [80448-90-4] | | 2147.5 | |
| (15) | 强啡肽 $A_{1-13}$ dynorphin $A_{1-13}$ | [72957-38-1] | $C_{75}H_{126}N_{24}O_{15}$ | 1604 | $[\alpha]_D^{23}$ −62.9℃ ($c$=0.5,1% HAc) |
| (17) | 强啡肽 $A_{1-8}$ dynorphin $A_{1-8}$ | [75790-53-3] | $C_{46}H_{72}N_4O_{10}$ | 981.2 | |
| (5) | morphiceptin | [8777-29-5] | $C_{28}H_{35}N_5O_5$ | 521.6 | |
| (7) | DAGO | [100929-53-1] | $C_{26}H_{35}N_5O_6$ | 513.6 | |
| (8) | DADLE [D-Alanine$^2$-D-leu$^5$]enkephalin | [94825-57-7] | $C_{29}H_{39}N_5O_7$ | 569.7 | |
| (13) | DPDPE [D-Pen$^{2,5}$]enkephalin | [88373-72-3] | $C_{30}H_{39}N_5O_7S_2$ | 645.8 | |
| (1) | thiophan | [76721-89-6] | $C_{14}H_{19}N_3O_5$ | 309.3 | |
| (2) | kelatorphan | [92175-57-0] | $C_{14}H_{18}N_2O_5$ | 294.34 | |
| (3) | 卡托普利 captopril | [62571-86-2] | $C_9H_{15}NO_3S$ | 217.28 | 熔点 87～88℃；104～105℃，$[\alpha]_D^{22}$ −131.0℃($c$=1.7，EtOH) |
| (22) | 吗啡 morphine | [57-27-2] | $C_{17}H_{19}NO_3$ | 285.35 | 熔点 254℃(分解)，$[\alpha]_D^{22}$ −132℃(MeOH) |
| | 吗啡硫酸盐 morphine sulfate | [64-31-3] | $(C_{17}H_{19}NO_3)_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 5H_2O$ | 758.85 | 熔点 250℃(分解)，$[\alpha]_D^{25}$ −108.7℃ ($c$=4,$H_2O$) |
| (23) | 芬太尼 fentanyl | [437-38-7] | $C_{22}H_{28}N_2O$ | 336.46 | 熔点 83～84℃ |
| | 芬太尼枸橼酸盐 fentanyl citrate | [990-73-8] | $C_{28}H_{36}N_2O_8$ | 528.60 | 熔点 149～151℃ |
| (24) | 舒芬太尼 sufentanil | [56030-54-7] | $C_{22}H_{30}N_2O_2S$ | 386.55 | 熔点 96.6℃ |
| (30) | U-50488H | [83913-05-7] | $C_{19}H_{23}Cl_2ON$ | 465.4 | |
| (31) | U-69593 | [96144-75-1] | $C_{22}H_{32}N_2O_2$ | 356.5 | |
| (33) | 纳洛酮 naloxone | [465-65-6] | $C_{19}H_{21}NO_4$ | 327.37 | 熔点 184℃，$[\alpha]_D^{20}$ −194.5℃ ($c$=0.93,$CHCl_3$) |
| | 纳洛酮盐酸盐 naloxone·HCl | [357-08-4] | $C_{19}H_{22}ClNO_4$ | 363.83 | 熔点 200～205℃ |
| (35) | 纳屈酮 naltrexone | [16590-41-3] | $C_{20}H_{23}NO_4$ | 341.43 | 熔点 168～170℃ |
| | 纳屈酮盐酸盐 naltrexone·HCl | [16676-29-2] | $C_{20}H_{24}ClNO_4$ | 377.9 | 熔点 274～276℃ |
| (40) | 纳屈吲哚 natrindol，NTI | | | | |
| | 纳屈吲哚盐酸盐 natrindol·HCl | [111469-81-9] | $C_{26}H_{26}N_2O_3 \cdot HCl$ | 450.97 | |
| (42) | BNI | [105618-27-7] | $C_{41}H_{45}N_3O_6$ | 675.84 | |
| (43) | *nor*-BNI | [105618-26-6] | $C_{40}H_{43}N_3O_6$ | 661.81 | |
| (37) | 富马纳屈胺 $\beta$-funaltrexamine，$\beta$-FNA | [72782-05-9] | $C_{25}H_{30}N_2O_6$ | 454.53 | |
| (27) | 乙基酮基环唑星 ethylketocyclazocine，EKC | [36292-66-7] | $C_{19}H_{25}NO_2$ | 299.42 | |
| (28) | 布马佐辛 bremazocine | [83829-76-9] | $C_{20}H_{29}NO_2$ | 315.46 | 熔点 243～247℃，$[\alpha]_D$ −108.8℃ |
| (29) | 替氟朵 tifluadom | [85888-40-0] | $C_{22}H_{26}FN_3OS$ | 393.49 | |
| (38) | 芬太尼异硫腈酯 fentanyl isothiocyanate，FIT | [85951-63-9] | $C_{23}H_{27}N_3O_5$ | 393.56 | |
| (39) | *cis*-(+)-3-甲基芬太尼异硫腈酯 *cis*-(+)-3-methylfentanyl isothiocynate，super FIT | [101472-19-9] | $C_{24}H_{29}N_3OS$ | 398.59 | |
| (44) | 埃托啡 etorphine | [14521-96-1] | $C_{25}H_{33}NO_4$ | 411.52 | 熔点 215～216℃ |
| (45) | 二丙诺啡 diprenorphine | [14357-78-9] | $C_{26}H_{35}NO_4$ | 425.57 | 熔点 185℃ |

## 参考文献


[1] Pert, C. B., Snyder, S. H., *Science*, **179**, 1011～1014 (1973).

[2] Terernius, L., *Acta Pharmacol. Toxicol.*, **32**, 317～320 (1973).

[3] Simon, E. J., Hiller, J. M., Edelman, I., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **70**, 1947～1949 (1973).

[4] Hughes, J., Smith T. W., Kosteritz, H. et al., *Nature*, **258**, 577～579 (1975).

[5] Simontov, R., Snyder, S. H., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **73**, 2515～2519 (1976).

[6] Cox, B. M., Goldstein, A., Li, C. H., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **73**, 1821～1823 (1976).

[7] Bradbury, A. F. et al., *Nature*, **260**, 793～795 (1976).

[8] Goldstedin, A., Tachibana, S., Lowney, L. et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **76**, 6666～6670 (1979).

[9] Goldstein, A. et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **78**, 7219～7223 (1981).

[10] Fichli, W. et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **79**, 5435～5439 (1982).

[11] Li, C. H., Chung, D., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **73**, 1145～1148 (1976).

[12] Goldstein, A., "The Opioids——A Course Outline", pp. 2～3, Peking Medical University, Beijing, 1991.

[13] Douglass, J. O., Civelli, O., Birnberg, N. et al., *Ann. Rev. Neurol.*, **16**, 522 (1984).

[14] Douglass, J. O., Civelli, O., Herbert, E., *Ann. Rev. Biochem.*, **53**, 665～715 (1984).

[15] Noda, M. et al., *Nature*, **295**, 202～203 (1982).

[16] Nakanishi, S. et al., *Nature*, **278**, 423～427 (1979).

[17] Nakanishi, S. et al., *Nature*, **298**, 245～249 (1982).

[18] Akil, H., Watson, S. J., Young, E. et al., *Ann. Rev. Neurosci.*, **7**, 223～255 (1984).

[19] 许绍芬主编,《神经生物学》,197～198页,上海医科大学出版社,上海,1990年。

[20] Numa, S., "Opioid Peptides Precusors and Their Genes", in Udenfriend, S. et al. (eds), "Opioid Peptides: Biology, Chemistry and Genetics", pp. 1～24, Academic Press, London, 1987.

[21] Eipper, B. A., Mains, R. E., *Endocr. Rev.*, **1**, 1～27 (1980).

[22] Krieger, D. T., *Disease-a-Month (DM)*, **28** (10), 1～53 (1982).

[23] Lewis, R. V., Stern, A. S., Kimura, S. et al., *Science*, **2081**, 1459～1461 (1980).

[24] Chenschen, A., Brantl, V., Teschemacher, H. et al., "β-Casomorphins-Novel Opioid Peptides Derived from Bovine Casein-Isolation and Structure", in Way, E. L. (ed.), "Endogenous and Exogenous Opioid Agonists and Antagonist", pp. 233～236, Pergamon Press, Oxford, 1980.

[25] Broceardo, M. et al., *Brit. J. Pharmacol.*, **73**, 625～631 (1981).

[26] Montecuachi, P. C. etal., *Int. J. PeptideProteinRes.*, **17**, 275～283 (1981).

[27] Marks, N., Benuck, M., Berg, M. J., "Enzymes in the Metabolism of Opioid Peptides: Isolation, Assay and Specificity", inRapaka, R. V. S., Hawks. R. V. L. (eds), "Opioid Peptides: Molecular Pharmacology Biosynthesis and Analysis", in Rapaka, R. V. S., Hawks, R. L. (eds), "NIDA Research Monograph 70", pp. 61～91, U. S. Goverment Printing Office, Washington, D. C., 1986.

[28] Roques, B. P., Fournie-Zaluski, M. C., "Enkephalin Degrading Enzyme Inhibitors: A Physiological Way to New Analgesic and Psychoactive Agents", in Rapaka, R. S., Hawks, R. L. (eds), "NIDA Research Monograph 70", pp. 128～154, U. S. Goverment Printing Office, Washington, D. C., 1986.

[29] Chipkin, R. E., Latranyi, M. B., Iorio, L. C., *LifeSci.*, **31**, 1189～1192 (1982).

[30] Fournie-Zaluski, M. C., Chaillet, P., Bouboutou, R. et al., *Eur. J. Pharmacol.*, **102**, 525～528 (1984).

[31] 宁养民、刘景生,"动物体内存在的阿片生物碱",生理科学进展,**21**(4),329～332 (1990)。

[32] Cintzer, A. R., Levy, A., Spector, S., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **73**, 2132～2136 (1976).

[33] Daris, V. E. et al., *Science*, **67**, 1005 (1976).

[34] Gintzler, A. R. et al., *Science*, **199**, 447 (1978).

[35] Spector, S., Blume, A. J., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **74**, 4928～4931 (1977).

[36] Spector, S., Oka, K., *Pharmacologist*, **25**, 270 (1983).

[37] Weitz, C. J. et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **83**, 9784 (1986).

[38] Donerer, J. etal., *J. Pharmacol. Exp. Ther.*, **242**, 583～687 (1987).

[39] Oka, K. etal., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **82**, 1852～1854 (1985).

[40] Cardinale, G. J. et al., *Life Sci.*, **40**, 301～306 (1987).

[41] Weitz, C. J. et al., *Nature*, **330**, 674～677 (1987).

[42] Kodaira, H., Spector, S., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **85**, 1267～1271 (1988).

[43] Kosteritz, H. W., *Nature*, **330**, 606 (1987).

[44] Akil, H., Waston, S. J., Young, E. et al., *Ann. Rev. Neurosci.*, **7**, 233～255 (1984).

[45] Holaday, J. W., "Endogenous Opioids and Their Receptors", The Upjohn Company (Current concepts), Kalamazoo, 1985.

[46] Holfelt, T., Ljundahl, A., Terenius, L. et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **74**, 3081～3085 (1977).

[47] Krieger, D. T., *Disease-a-Month (DM)*, **28** (10), 1～53 (1982).

[48] Nyberg, F., Yaksh, T. L., Terenius, L., *Life Sci.*, **33**, 17～20(1983).

[49] Vale, W., Spiess, J., Rivier, C. et al., *Science*, **213**, 1394～1397(1981).

[50] Spun, D. T., Farah, J. M., Mueller, G. P., *Endocrinology*, **109**, 421～426(1981).

[51] Pettibone, D. J., Mueller, G. P., *Endocrinology*, **109**, 798～802(1981).

[52] Schweigerer, L., Bhakdi, S., Teschemacher, H., *Nature*, **296**, 572～574(1982).

[53] Farah, J. M., Sapan-Malcolm, D., Jr., Mueller, G. P., *Endocrinology*, **110**, 657～659(1982).

[54] Przewlocki, R., Hollt, V., Herz, A., "Substances Modulating the Release of β-Endophin-Like Immunoreactivity (β-ELI) from Rat Pituitary In vitro", in Van Ree, J. M., Terenius, L. (eds), "Characteristics and Function of Opiates", pp. 285～286, Amsterdam, Elsevier/North-Holland Biomedical Press, 1978.

[55] Akil, H., Watson, S. J., Barchas, J. D. et al., *Life Sci.*, **24**, 1659～1665(1979).

[56] Hollt, V., Haarmann, I., Scizinger, B. R. et al., *Neuroendocrinology*, **33**, 333～339(1981).

[57] Viveros, O. H., Diliberto, E. J., Jr. Hazam, E. et al., *Mol. Pharmacol.*, **16**, 1101～1108(1979).

[58] Govoni, S., Hanbauer, I., Hexum, T. D. et al., *Neuropharmacol.*, **20**, 639～645(1981).

[59] Hanbauer, I., Govoni, S., Majane, E. A. et al., "In Vivo Regulation of the Release of Metenkephalin-Like Peptides from Dog Adrenal Medulla", in Costa, E., Tabuc-ci, M. (eds), "Reguratory Peptides from Molecular Biology to Function", pp. 209～215, New York, Raven Press, 1982.

[60] Schultzberg, M., Hokfelt, T., Lundberg, J. M. et al. *Acta Physiol. Scand.*, **103**, 475～477(1978).

[61] Simon, E. J., Hiller, J. M., *Ann. Rev. Pharmacol. Toxicol.*, **18**, 371～394(1978).

[62] Snyder, S. H., Childers, S. R., *Ann. Rev. Neurobiol.*, **2**, 35～64(1979).

[63] Goldstein, A., Lowney, L. T., Pal, B. K., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **68**, 1742～1747(1971).

[64] Pert, C. B., Snyder, S. H., *Science*, **179**, 1011～1014 (1973).

[65] Terenius, L., *Acta Pharmacologica Toxicol.*, **32**, 317～320(1973).

[66] Simon, E. J., Hiller, J. M., Edelman, I., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **70**, 1947～1949(1973).

[67] Martin, W. R., Eades, C. G., Thompson, J. A. et al., *J. Pharmacol. Exp. Ther.*, **197**, 519～522(1976).

[68] Lord, J. A. H., Waterfield, A. A., Hughes, J. et al., *Nature*, **267**, 495～499(1977).

[69] Cnang, K. J., Cooper, B. R., Hazum, E., *Mol. Pharmacol.*, **16**, 91～104(1979).

[70] Chang, K. J., Cuatracases, P., *J. Bio. Chem.*, **254**, 2610～2618(1979).

[71] Wuster, M., Schultze, Herz, A., *Neurosci. Lett.*, **15**, 193～198(1978).

[72] Kosterlitz, H. W., Paterson, S. J., Robson, L. E., *Brit. J. Pharmacol.*, **73**, 939～949(1981).

[73] Gillan, M. G. C., Kosterlitze, H. W., *Brit. J. Pharmacol.*, **77**, 461～469(1982).

[74] Oka, T., Negishi, K., Suda, A. et al., *Eur. J. Pharmacol.*, **73**, 235～238(1981).

[75] Oka, T., Negishi, K., Suda, M. et al., *Eur. J. Pharmacol.*, **77**, 137～141(1982).

[76] Valette, A., Pontunnier, G., Cros, J., *FEBS Letters*, **103**, 362～365(1979).

[77] Pothe, G., Valette, A., Cros, J., *Biochem. Biophys. Res. Comun.*, **101**, 1～6(1981).

[78] Mansour, A., Khachaturian, H., Lewis, M. E. et al., *T. I. N. S.*, **11**(7), 308～314(1988).

[79] Young, W. S., Kuhar, J. M., *Brain Res.*, **179**, 255～270 (1979).

[80] Herkanhem, M., Pert, C. B., *J. Neurosci.*, **2**, 1129～1149 (1982).

[81] Casy, A. F., "Opioid Receptors and Their Ligands Recent Developments", in "Advances in Drug Research", vol. 18, pp. 178～272, Academic Press, London, 1989.

[82] Hanson, P. E., Morgan, B. A., "Struture Activity Relationship in Enkephalin Peptides", in "The Pepides", vol. 6. pp. 269～321, Academic Press, New York, 1984.

[83] Casy, A. F., Parfitt, R. T., "Opioid Analgesics, Chemistry and Receptors", pp. 333～384, Plenun Press, New York, London, 1986.

[84] Kosterlitz, H. W., Lord, J. A. H., Partterson, S. J., *Br. J. Pharmacol.*, **68**, 333～343(1980).

[85] Handa, B. K., Lane, A. C., Lord, J. A. H. etal., *Eur. J. Pharmacol.*, **70**, 531～540(1981).

[86] Gacel, G., Fournie-Zaluski, M., Roques, B. P., *FEBS Lett.*, **118**, 245～247(1980).

[87] Mosberg, H. I., Hurst, R., Hruby, V. J. et al., *Life Sci.*, **33**(1 suppl.), 447～450(1983).

[88] Mosberg, H. I., Hurst, R., Hruby, V. J. et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **80**, 5871～5874(1983).

[89] Corbett, A. D., Gillan, M. C. C., Kosterlitz, H. W. et al., *Br. J. Pharmcol.*, **83**, 271～279(1984).

[90] Delay-Goyet, P., Zajac, J. M., Rigaudy, P. et al. FEBS *Lett.*, **183**, 439～443(1985).

[91] Delay-Goyet, P., Seguim, C., Dauge, V. et al., "NIDA Research Monograph", vol. 75, pp. 197～200, U. S. Goverment Printing Office, Rockville, 1986.

[92] Pelton, J. T., Kazmierski, W., Gulya, K. et al., *J. Med.*

*Chem.*, **29**, 2370～2375(1986).

[93] Gulya, K., Liu, G. K., Pelton, J. T. et al., "NIDA Research Monograph", vol. 75, pp. 209～212, U. S. Goverment Printing Office, Rockville, 1986.

[94] Shook, J. E., Pelton, J. T., Wire, W. S. et al., *J. Pharmacol. Exp. Ther.*, **240**, 772～777(1987).

[95] Corbett, A. D., Patterson, S. J., Mcknight, A. T. etal., *Nature*, **299**, 79～81(1982).

[96] Goldstien, A., James, I. F., *Mol. Pharmacol.*, **25**, 236～242(1984).

[97] Charkin, C., Goldstein, A., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **78**, 6543～6547(1981).

[98] Gairin, J. E., Gouardeires, C., Mazarguil, H. et al., *Eur. J. Pharmacol.*, **106**, 457～458(1984).

[99] Gairin, J. E., Marzaguil, H., Alvinerie, P. et al., *J. Med. Chem.*, **29**, 1913～1917(1986).

[100] Roemer, D., Buescher, H. H., Hill, R. C. et al., *Nature*, **268**, 547～549(1977).

[101] Wei, E. T., *J. Pharmacol. Exp. Ther.*, **216**. 12～18 (1981).

[102] Chang, K. J., Killan, A., Hazam, E. et al., *Science*, **212**, 75～77(1981).

[103] Morley, J. S., Dutta, A. S., "NIDA Research Monograph", vol. 69, pp. 42～64, U. S. Goverment Printing Office, Rockville, 1980.

[104] Corbett, A. D., Kosterlitz, H. W., McKnight, A. T. et al., *J. Physiol.*, **357**, 128(1984).

[105] Janssen, P. A. J., *Br. J. Anaethesia*, **34**, 260, 265(1962).

[106] Magaan, J., Patterson, S. J., Tavani, A. et al., *Naunyn-Schmiedebergs Arch. Pharmacol.*, **319**. 197 ～ 205 (1982).

[107] Xu, H., Chen, J., Chi, Z. Q., *Sci. Sin.*, **28**, 504～511 (1985).

[108] Jin, W. Q., Chen, X. J., Chi, Z. Q., *Sci. Sin.*, **30**, 177～181(1987).

[109] Larson, D. L., Sultana, M., Takemori, A. E. et al., "Highly Selective Nonpeptide Delta Opioid Agonist Related to Natrindole", in Jan Van Ree et al. (eds), "New Leads in Opioid Research", pp. 220～222, Excepta Medica, Amsterdam, 1990.

[110] Roemer, D., Buscher, H., Hill, R. C. et al., *Life Sci.*, **27**, 971～978(1980).

[111] Roemer, D. et al., *Life Sci.*, **31**, 1217(1982).

[112] Von Voiglander, P. F., *J. Pharmacol. Exp. Ther.*, **224**, 7～12(1983).

[113] Lahti, R. A., Michelson, M. M., McCall, J. M. et al., *Eur. J. Pharmacol.*, **109**, 281～284(1985).

[114] Hages, A. G., Birch, P. J., Hayward, M. J. et al., "Pharmacology of a Novel Highly Potent and Selective Agonist for the Kappa Opioid Receptor", in Jan Van Ree et al. (eds), "New Leads in Opioid Research", pp. 214～215, Excepta Medica, Amsterdam, 1990.

[115] Collier, H. O., Schneider, C., *Nature*, **224**, 610～612 (1969).

[116] Blumberg, H., Dayton, H. B., *Advance Biochem. Psychopharmacol.*, **8**, 33～43(1973).

[117] Pasternak, G. W., *J. Med. Chem.*, **23**, 674～676(1980).

[118] Delander, G., Portoghese, P. S., Takemori, A. E., *J. Pharmacol. Exp. Ther.*, **231**, 91～96(1984).

[119] Burke, T. B., Bojwa, B. S., Jr., Jacobson, A. E. et al., *J. Med. Chem.*, **27**, 91～96(1984).

[120] Rice, K. C., Jacobson, A. E., Burke, T. R., Jr. et al., *Science*, **220**, 314～316(1983).

[121] Burke, T. R., Jacobson, A. E., Jr., Rice, K. C. etal., *J. Med. Chem.*, **29**, 748～751(1986).

[122] Portoghese, P. S., Sultana, M., Takemori, A. E. et al., *J. Med. Chem.*, **31**, 281～282(1988).

[123] Portoghese, P. S., Sultana, M., Takemori, A. E., *Eur. J. Pharmacol.*, **146**, 185～186(1988).

[124] Horn, A. S., DeRanter, C. J. (eds), "X-ray Crystallography and Drug Action", pp. 302, Clarendon Press, Oxford, 1984.

[125] Cord, J. A. H., Waterfield, A. A., Hughes, J. et al., *Nature*, **267**, 495～499(1977).

[126] Portoghese, P. S., Lipkowski, A. W., Takemori, A. W., *Life Sci.*, **40**, 1287～1292(1987).

[127] Goldstein, A., Naidu, A., *Mol. Pharmacol.*, **36**, 265～272(1989).

[128] Simmond, W. F., Burke, T. R., Rice, K. C. etal., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **82**, 4774～4778(1985).

[129] Giannini, T. L., Howard, A. D., Hiller, J. M. etal., *J. Biol. Chem.*, **260**, 15117～15121(1985).

[130] Maneckjee, R., Zukin, R. S., Archer, S. et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **82**, 594～598(1985).

[131] Cho, T. M., Hasagava, J., Ge, B. L. et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **83**, 4138～4142(1986).

[132] Lui-Chen, L. Y., Phillips, C. A., *Mol. Pharmacol.*, **32**, 321～329(1987).

[133] Wang, F., Chi, Z. Q., *Acta Pharmacol. Sin.*, **8** (6), 490～493(1987).

[134] Ahmed, M. S., Zhou, D. H., Cavinato, A. G. et al., *Life Sci.*, **44**, 861～871(1989).

[135] Simon, J., Benyhe, S., Hepp, J. et al., *Neuropeptides*, **10**, 19～28(1987).

[136] Loh, H. H., Smith, A. P., *Ann. Rev. Pharmacol. Toxicol.*, **30**, 123～147(1990).

[137] Schofield, P. R., McFarland, K. C., Hayflick, J. S. et al., *The EMBO J.*, **8**(2), 489～495(1989).

[138] Xie, G. X., Miyajima, A., Goldstein, A., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **89**, 4124～4128(1992).

[139] Evans, C. J., Keith, D. E., Jr., Morrison, H. et al., *Science*, **258**, 1952～1955(1992).

[140a] Kiffer, B. L., Befort, K., Gaveriaux-Ruff, C. et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **89**, 12048～12052 (1992).

[140b] 韩济生，生命科学，**5**(5)，7～11(1993)。

[141] Pert, A., Pert, C. B., Davis, G. C. et al., "Opiate Peptides and Brain Function", in Van Praag, E. (ed.), "Handbook of Biological Psychiatry", pp. 547～582, Marcel Decker, New York, 1981.

[142] Loh, H. H., Tseng, L. F., Wei, E. et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **73**, 2895～2898(1976).

[143] Tseng, L. F., Loh, H. H., Li, C. H., *Nature*, **263**, 239～240(1976).

[144] Catlin, D. H., Hui, K. K., Loh, H. H. et al., *Commun. Psychopharmacol.*, **1**, 493～500(1977).

[145] Frederickson, R. C. A., Smithwick, E. L., Shuman, R. et al., *Science*, **211**, 603～605(1988).

[146] Goodman, R. R., Pasternak, G. W., "Multiple Opiate Recepters", in Kuhar, M. J., Pasternak, G. W. (eds), "Analgesics: Neurochemical Behavioral. and Clinical Perspective", pp. 69～96, Raven Press, New York, 1983.

[147] Jacob, J. J., Tremblay, E. C., Colombel, M. C., *Psychopharmacologia*, **37**(3), 217～223(1974).

[148] Holaday, J. W., Loh, H. H., "Neurobiology of β-Endorphin and Related Peptides", in Li, C. H. (ed.), "Hormonal Protiens and Peptides; β-Endorphin", pp. 204～291, Academic Press, New York, 1951.

[149] Frederikson, R. C. A., Gurgs, V., Edwards, J. D., *Science*, **198**, 756～758(1977).

[150] Akil, H., Richardson, D. E., Hu ghes, J. et al., *Science*, **201**, 463～465(1978).

[151] Bodnar, R. J., Kelly, D. D., Brutus, M. et al., *Neurosci. Biobehav. Rev.*, **4**, 87～100(1980).

[152] Han, J. S., Terenius, L., *Ann. Rev. Pharmacol. Toxicol.*, **22**, 193～220(1982).

[153] Wei, E., Loh, H. H., *Science*, **193**, 1262～1263(1976).

[154] Jaffe, J. H., "Drug Addiction and Drug Abuse", in Gilman, A. G., Rall, T. W., Nies Taylor, P. (eds), "The Pharmacological Basis of Therapeutics", 8th ed., chapter 22, Macmillan, New York, 1990.

[155] Puig, M. M., Gascon, P., Craviso, G. L. et al., *Science*, **195**, 419～420(1977).

[156] Leslie, R. D. G., Pyke, D. A., Stubbs, W. A., *Lancet*, **1**, 341～343(1979).

[157] Bloom, F., Segal, D., Ling, N. et al., *Science*, **194**, 630～632(1976).

[158] Jacquet, Y. F., Marks, N., *Science*, **194**, 632～635 (1976).

[159] Berger, P. A., Watson, S. J., Akill, H. et al., *Mod. Prob. Pharmacopsychiatry*, **17**, 226～235(1981).

[160] Bunney, W. E., Pert, C. P., Klee, W. et al., *Ann. Intern. Med.*, **91**, 239～250(1979).

[161] Holaday, J. W., Tortella, F. C., Belenky, G. L., *Mod. Prob. Pharmacopsychiatry*, **17**, 142～157(1981).

[162] Tortella, F. C., Cowan, A., Adler, M. W., *Life Sci.*, **29**, 1039～1045(1981).

[163] Emrich, H. M., Hollt, V., Laspe, H. et al., "Studies on A Possible Pathogenical Significance of Endorphins in Psychiatric Disorder", in Saletu, B., Berner, P., Hollis ter, L. (eds), "Neuropsychopharmacology", pp. 527～534, Pergamon Press, Oxford, 1979.

[164] Tortella, F. C., Long, J. B., *Science*, **228**, 1106～1107 (1985).

[165] Hong, J. S., Gillin, J. C., Yang, H. Y. T. et al., *Brain Res.*, **177**, 273～278(1979).

[166] De-Wied, D., Bohus, B., VanRee, J. M. et al., *J. Pharmacol. Exp. Ther.*, **204**, 570～580(1978).

[167] Messing, R. B., Jensen, R. A., Martinez, J. L. et al., *Behav. Neurol. Boil.*, **27**, 266～275(1979).

[168] Hazum, E., Chang, K. J., Cuatrecasas, P., *Science*, **205**, 1033～1035(1979).

[169] Ruff, M. R., Wahl, S., Mergenhagen, S. et al., *Neuropeptides*, **5**, 353～363(1985).

[170] Gilman, S. C., Schwartz, J. M., Milner, R. J. et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **79**, 4226～4230 (1982).

[171] Kay, N., Allen, J., Morley, J. E., *Life Sci.*, **36**, 53～59 (1984).

[172] Simpkins, C. O., Dickey, C. A., Fink, M. P., *Life Sci.*, **34**, 2251～2255(1984).

[173] Plotnikoff, N. P., Miller, G. C., *Int. J. Immunopharmacol.*, **5**, 437～441(1983).

[174] Schweigerer, L., Bhakdi, S., Techemacher, H., *Nature*, **296**, 572～574(1982).

[175] Blalock, J. E., Smith, E. M., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **77**, 5972～5974(1980).

[176] Reyes-Vazques, C., Weisbrodt, N., Dafny, N., *Life Sci.*, **35**, 1015～1021(1984).

[177] Aylsworth, C. F., Hodson, C. A., Meites, J., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **161**, 18～20(1979).

[178] Shavit, Y., Lewis, J. W., Terman, G. W. et al., *Science*, **223**, 188～190(1984).

[179] Florez, J., Mediavilla, A., *Brain Res.*, **138**, 585～590 (1977).

[180] Sapru, H. N., Krieger, A. J., *Fed. Proc.*, **38**, 681 (1979).

[181] Moss, I. R., Friedman, E., *Life Sci.*, **23**, 1271～1276 (1978).

[182] Ward, S. J., Holaday, J. W., *Soc. Neurosci. Abstr.*, **3**, 388(1982).

[183] Kiang, J. G., Wei, E. T., *Regul. Pept.*, **8**, 297～303 (1984).

[184] Holaday, J. W., *Ann. Rev. Pharmacol. Toxicol.*, **23**, 514～549(1983).

[185] Lemaire, I., Tseng, R., Lemaire, S., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **75**, 6340～6342(1978).

[186] Holaday, J. M., Ward, S. J., *Soc. Neurosci. Abstr.*, **8**, 389(1982).

[187] Spru, H., Willette, R. N., Krieger, A. J., *J. Pharmacol. Exp. Ther.*, **217**, 223～234(1981).

[188] Harder, D. R., Madden, J. A., *Eur. J. Pharmacol.*, **102**, 411～416(1984).

[189] Holaday, J. W., Faden, A. I., *Nature*, **275**, 450～451 (1978).

[190] Faden, A. I., Holday, J. W., *J. Pharmacol. Exp. Ther.*, **212**, 441～447(1980).

[191] Holaday, J. W., Faden, A. I., *Brain Res.*, **189**, 295～300(1980).

[192] Holaday, J. W., Pasternak, G. W., D'Amato, R. J. et al., *Eur. J. Pharmacol.*, **89**, 293～296(1983).

[193] D'Amato, R. J., Holaday, J. M., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **81**, 2898～2901(1984).

[194] Long, J. B., Ruvio, B. A., Holaday, J. W., *Neuropeptides*, **5**, 291～294(1984).

[195] Faden, A. I., Holaday, J. W., *Science*, **205**, 317～318 (1979).

[196] Vargish, T., Reynolds, D. G., Gureli, N. J. et al., *Circ. Shook.*, **7**, 31～38(1980).

[197] Curtis, M. T., Lefer, A. M., *Eur. J. Pharmacol.*, **78**, 307～313(1982).

[198] Feuerstein, G., Faden, A. I., Krumins S. A., *Eur. J. Pharmacol.*, **100**, 245～246(1984).

[199a] 许铁，生理科学进展，**24**(3)，248～251(1993)。

[199b] Frederickson, R. C. A., "NIDA Research Monograph," vol. 70, pp. 367～384, U. S. Goverment Printing Office, Rockville, 1986.

[200] Calimlim, J. F., Wandell, W. M., Sriwatanakul, K. et al., *Lancet*, **1**, 1374～1375(1982).

[201] Von Graffenried, B., Del Pozo, E., Roulbicek, J. et al., *Nature*, **272**, 729～730(1978).

[202] Foldes, J., Torak, K., Szekely, J. I. et al., *Life Sci.*, **33** (suppl. 1), 762～772(1983).

[203] Wen, H. L., in Costa, E., Trabucchi, M. (eds), "Regulatory Peptides: From Molecular Biology to Function", pp. 397～403, Raven Press, New York, 1982.

[204] Bentley, L. K., Beemer, R. L., *Brit. J. Pharmacol.*, **73**, 325～332(1981).

[205] Follanfaut, R. L., Hardy, G. W., Lowe, L. A. et al., *Br. J. Pharmacol.*, **90**, 68(1987).

[206] Posner, J., Dean, K., Jeal, S. et al., *Brit. J. Pharmacol. Soc. Meeting April*, (1987).

[207] Friedman, H. J., Jen, M. F., Chang, J. K. et al., *Eur. J. Pharmacol.*, **69**, 357～360(1981).

[208] Herman, B., Leslie, F., Goldstein, A., *Life Sci.*, **27**, 883～892(1980).

[209] Wen, H. L., Mehal, Z. D., Ong, B. H. et al., *Peptides*, **8**, 191～193(1987).

[210] Kiso, Y., Yamaguchi, M., Akita, T. etal., *Naturwissenschaften*, **68**, 210～212(1981).

[211] Sasaki, Y., Matsui, M., Taguchi, M. et al., *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **120**, 214～218(1984).

[212] Shuman, R. J., Gesellchen, P. D., Smithwick, E. L. et al., *Peptides*, **2**, 617～620(1981).

[213] Gesellchen, P. D., Shuman, R. T., Frederickson, R. C. A. et al., *Peptides*, **6**, 495～498(1985).

[214] Plottnikoff, N. P., Faith, R. E., Murgo, A. J. et al., (eds), "Enkephalins and Endorphins: Stress and the Immune System", Plenum Press, New York, 1986.

[215] Holaday, J. W., Tortella, F. C., Meyerhoff, J. L. et al., *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **467**, 246～255(1986).

[216] Olson, G. A., Olson, R. D., Kastin, A. J., *Peptides*, **7**, 907～933(1985).

[217] Bhagava, H. N., "NIDA Research Monograph", vol. 70, pp. 337～366, U. S. Goverment Printing Office, Rockville, 1986.

[218] While, L., Tursky, B., Schwartz, G. E. (eds), "Placebo: Research Theory and Mechanism", pp. 332～350, The Guilford Press, New York, 1985.

nengyuan

# 能　源　Energy

朱亚杰　石油大学（北京）（统稿，1.）
邱大雄　清华大学核能技术设计研究院/技术经济与能源系统研究所（2.）
张阿玲　清华大学核能技术设计研究院/技术经济与能源系统研究所（2.）
王树茂　国家计划委员会、中国科学院能源研究所（3.）
吕志彬　国家计划委员会、中国科学院能源研究所（4.）
孟昭利　清华大学核能技术设计研究院（5.1.）
施祖麟　清华大学核能技术设计研究院/技术经济与能源系统研究所（5.2.）

**1.　概论** …… 306
1.1.　能源分类方法 …… 306
1.2.　能源发展的演变和趋向 …… 307
1.2.1.　效率革命和能源新型态 …… 307
1.2.2.　人类自救的办法——进入太阳能时代 …… 308
1.2.3.　过渡时期汽车燃料的替代能源 …… 309
**2.　能源政策和能源预测** …… 310
2.1.　能源规划与能源系统 …… 310
2.1.1.　能源规划 …… 310
2.1.2.　从系统观点看能源规划 …… 311
2.1.3.　参考能源系统 …… 311
2.1.4.　能源规划方法的发展 …… 311
2.2.　能源政策 …… 311
2.2.1.　中国的能源供求形势 …… 311
2.2.2.　中国的能源发展战略和政策 …… 313
2.2.3.　能源技术政策 …… 313
2.3.　能源预测 …… 314
2.3.1.　能源需求预测与供应预测 …… 314
2.3.2.　能源需求预测方法 …… 314
2.4.　未来能源系统 …… 316
**3.　节能** …… 317
3.1.　直接能耗 …… 317
3.2.　综合能耗 …… 318
3.3.　经济系统的综合产值节能量 …… 318
3.4.　综合资源规划 …… 319
3.5.　蒸汽的生产和使用中的节能措施 …… 319
3.6.　泵、风机、压缩机的使用过程节能 …… 319
3.7.　节能成本 …… 319
**4.　能源与环境** …… 320
4.1.　与能源有关的环境污染和术语 …… 320
4.2.　污染源及污染物 …… 321
4.3.　污染的危害 …… 322
4.4.　环境标准及环境质量 …… 322
4.5.　环境污染的综合防治 …… 326
**5.　能源管理和能源经济** …… 326
5.1.　能源管理 …… 326
5.1.1.　能源需求侧管理 …… 326
5.1.2.　能源标准化管理 …… 327
5.1.3.　企业能源管理 …… 327
5.1.4.　企业能量平衡 …… 327
5.1.5.　企业能量平衡模式 …… 328
5.1.6.　企业能源统计 …… 328
5.1.7.　节能监测 …… 329
5.1.8.　能源消耗定额管理 …… 329
5.1.9.　企业能源审计 …… 329
5.2.　能源经济 …… 330
**参考文献** …… 330

# 1. 概 论

能（energy）又称能量。能的最简单的定义，如Max Planck称是“作功的能力或具有产生外在活力的能力的一个系统”。能量单位是以功乘以时间来表示，如kW·h等。能的形式归结为各种原子或核子的势能或动能，而其最普遍公众能接受的形式是热能，热能转变成机械能，是工程技术上利用最多的一种方式（热机学）。电能是现代社会经济发展中最重要的能量形式。

能和能源（energy and energy resources）这两个词在很多情况下是通用的。

全球各种形式的初次能源共有三个来源。

a. 核裂变及热核聚变能主要以太阳能方式辐射至地球。

b. 同位素的衰变能是地壳中稳定元素如铀、钍、钾等同位素衰变所放出的能，构成了地层的导热至地表的热源，这就是地热。

c. 太阳系行星的运行中相互引力的变化所引起的潮汐能等。

能源的类型在地球上表现的方式也是多种多样的；固体燃料、液体燃料、气体燃料、水力、核能、生物质能、风能、海洋温差、潮汐、波浪能、洋流能、地热能、氢能和热核聚变能。而诸多能源的类型中很大一部分均起源于太阳能，如固、液、气三种燃料，一般统称之为化石燃料；如生物质能、风能、水力、海洋温差和波浪能等也都是太阳照射所表现的不同形态。

宇宙间约在几十亿年以前、超新星爆炸以前的时代，所有的元素大概起源于氢和氦，这两个元素在太阳内部的热核聚变，以400Mt氢/s变为氦的速度进行反应，放出的动力为$3.8\times10^{26}$W，而地球上受到的仅有$1.75\times10^{17}$W，相当于太阳放出全部能量的0.5ppb。换算到能量单位，地球上1年（8760h）能接收的能量为$1.533\times10^{9}$TW·h/a，其中31.8%以短波形式反射到大气，未能达到地球的表面。其余的68.2%是太阳直接照射而被地球吸收的能量$10.5\times10^{8}$TW·h/a，这部分能量的分配大致如表1所示。太阳能达到地球陆地的辐射能量为$2.19\times10^{8}$TW·h/a。现有人类所掌握的技术可用以开发太阳能的潜力为$16.644\times10^{4}$TW·h/a，仅相当于地球陆地接收到的总辐射量的0.076%，即还不到1‰。

全球人类耗能1990年为$8.8\times10^{4}$TW·h/a，其中化石燃料占85.2%，水能8.9%，核能及其他为5.9%。因此全球能耗占地球按现有技术可开发的太阳能的比重是52.9%。

煤当量又称标准煤。按标准煤的热当量值计算各种能源量时所用的综合换算指标。煤当量迄今尚无国际公认的统一标准。中国采用的能源当量值的标准如表2所示。

表1 地球吸收太阳直接照射的能量分配

| 项 目 | 太阳直接照射能量 | | 能量分配 |
|---|---|---|---|
| | TW·h/a | % | % |
| 热量生产 | $6.7\times10^{8}$ | 43.5 | 63.7 |
| 蒸发、沉降 | $3.5\times10^{8}$ | 22.7 | 33.3 |
| 风、波浪、洋流 | $0.3\times10^{8}$ | 1.9 | 2.8 |
| 生物质生长 | $0.015\times10^{8}$ | 0.1 | 0.2 |
| 合 计 | $10.5\times10^{8}$ | 68.2 | 100.0 |

表2 能源当量值换算标准

| 项目 | kcal/kg | MJ/kg | 比值 |
|---|---|---|---|
| 原 煤 | 5000 | 20.93 | 0.714 |
| 标准煤 | 7000 | 29.31 | 1.0 |
| 油当量 | 10000 | 41.87 | 1.429 |
| 天然气 | 9310 (kcal/m³) | 38.98 (MJ/m³) | |

注：1kcal=4.1868kJ。

能源中常用的基本热力学概念有㶲（exergy），焓（enthalpy），熵（entropy），势能（potential energy）和动能（kinetic energy）等（见化工热力学）。

## 1.1. 能源分类方法

能源的分类方法一般按其使用方式或性能来划分，派生出各种称号和名词。

（1）一次能源 如从自然界直接采出的化石燃料和铀矿，河流湖泊的水位能流经水坝发电的水能等。

（2）二次能源 一次能源经过加工转换得到的能量如电能、热能、氢能等。

（3）终端能源 能源经过输送储存和分配成为用户使用的能源。

（4）常规能源 指已经大规模生产和广泛利用的化石燃料（煤炭、石油、天然气），水能，核能等能源。

（5）非常规能源 常规以外的能源的统称，它包括可再生能源称新能源。

a. 可再生能源 可再生的涵义是指可连续再生，永续利用，用之不竭的能源，如太阳能、水能、生物质能、风能、波浪能、海洋温差、地热能等，太阳能发电，电解制氢所得氢能也是可以再生的。

b. 新能源 新能源往往和可再生能源混为一谈，实质上有区别也有共性。共性在于一个新字，指非常规能源如油母页岩和油砂，用新技术可系统地开发和利用，此类是新能源但不可再生，前面指太阳能等多种可再生能源当然也属于新能源。

（6）替代能源 有两种涵义，狭义是指一切可以代替石油的能源如醇类燃料和煤基合成燃料等；广义是指

可代替目前广泛使用的化石燃料的能源，包括核能、可再生能源和氢能等。

(7) 商品能源　指作为商品经流通环节大量消费的能源，目前主要商品能源 (commodity energy) 有煤炭、石油、天然气、火电、水电和核电。

(8) 非商品能源　指薪柴、秸秆、速生林木等农业废料、人畜粪便就地利用的能源。非商品能源 non-commodityenergy 在发展中国家农村地区的能源供应中占有很大比重。中国农村居民生活用能源约 70%以上是非商品能源。

## 1.2. 能源发展的演变和趋向

回顾世界能源经济发展的历史，人力、畜力、木材、风能、水能这些原始的能源，自古迄今，甚至到未来一段时期内，将被人们继续使用。煤炭于 17 世纪中期开始用作大规模能源，并引发了世界性的工业革命，可延续到 23 世纪，石油从 19 世纪 80 年代起逐渐成为世界的重要能源，按现有生产与消费量不断增长，而新发现的储量又不能弥补缺额，多数专家估计，石油的王国最多可持续到 2050 年左右。天然气的资源比石油现存资源丰富，估计其枯竭期将比石油滞后 20～30 年，核能由于其资源有限，自从 1960 年开始和平应用，估计到 2060 年将接近尾声。受控热核聚变的商业化和扩大应用，将可能为人类提供长期稳定的能源，但由于其苛刻的聚变条件和安全受控的艰巨性，一般乐观的认为要到 21 世纪中叶才可能看到应用的苗头。21 世纪末才有商业化的可能。

节能在国际上通称为第五能源，由于能源浪费远未得到遏止，而节能技术不断发展，所以节能可维持长期不衰势头，太阳能开始应用于 20 世纪 70 年代中期，估计太阳能和氢能配合使用，到 2010～2020 年将可作为商业能源出现于国际市场。

### 1.2.1. 效率革命和能源新型态

现有的世界经济体系的支持系统，已经开始缓慢地进行着自我摧毁过程，全球面临的挑战是严峻的，要求设计和建立在环境方面可持续发展的经济体系的呼吁，这个努力方向是十分明确的，即重新建立气候的稳定性，保护高空臭氧层，恢复森林植被，稳定土壤，确保生物多样化，以及人口方面努力恢复传统的出生、死亡和粮食增产之间的动平衡。

效率革命一般是指两个大方面的提高效率，即资源开发和利用及能源开发和利用。就全世界而言，工业发达国家和发展中国家，毋庸讳言都存在一个普遍问题，提高这两个方面的效率，仍有不小的潜力，这就是效率要革命，提高了效率，降低了消耗，就是积极的减少污染源，道理是很清楚的。

全世界人们均普遍关心地球的未来，严肃地看到"如果现有人口增长的预测被证实是精确的，而人类的活动方式仍然不变的话，则科学和技术对防止环境不可逆转的退化将是无能为力的，世界将有许多地区要继续贫困化。"摆在我们面前有 5 个问题，困扰着人类生存。

(1) 全球变暖　这是当前最严重的问题，大气中二氧化碳的浓度增加了 9%，同温层臭氧的损失和紫外线照射的提高，对地球上的生命构成威胁，森林资源在消失，草地和农田在退化，表土在流失，人口在迅速增长，每个国家都有以某种形式表现出来的环境赤字，例如世界每年砍伐 $17m^2$ 热带森林，把高生产力的生态系统变成荒地而换取短期的经济收益；欧洲 75%的森林遭受二氧化硫的破坏，每年损失达 304 亿美元，相当于联邦德国钢铁工业的年产值；土地退化使世界作物和畜产品每年损失约 420 多亿美元，相当于美国谷物的产值；世界 17 个捕渔区就有 4 个处于过度捕捞状态，内陆渔业也受到水体分流、酸化和污染的威胁，大量减产或变成死湖；大气中温室气体浓度的增加，以美国为例到 2025 年温室气体增加一倍，对美国经济的影响，据测算每年遭致综合损失将达 600 亿美元。

(2) 粮食增长减缓　由于粮食增长减缓，因而世界人均粮食产量在减少。1950～1984 年世界粮食年增长率约 3%，人均粮食产量达 344kg/(a·人)，1984～1992 年世界粮食年增长率小于 1%，在此期间人均粮食产量减少 6%，即 323kg/(a·人)，1978 年以来全世界人均灌溉面积缩小了 6%。这是目前经济发展最糟的趋势。但最终的解决办法，仍要加速缺粮国家的农业发展，多产粮食和减缓人口的增长。

(3) 世界经济增长在下降　地球生物系统的生产率已成为世界经济增长的限制因素，农林牧副渔没有一种不依靠生物系统的生态变化。过度的开发和利用，超额负担超过生物系统本身的承受能力，再加上淡水量消耗的增长率超过了水循环可能提供的水量，综合影响世界经济发展趋势情况，是令人担忧的，它已不是国民生产总值的统计法所能代表的趋势了 (见表 3)。

表 3　世界经济和人均收入的年增长率

| 年　份 | 世界经济年增长率，% | 人均收入年增长率，% |
|---|---|---|
| 1950～1960 | 4.9 | 3.1 |
| 1960～1970 | 5.2 | 3.2 |
| 1970～1980 | 3.4 | 1.6 |
| 1980～1990 | 2.9 | 1.1 |
| 1990～1992 | 0.6 | −1.1 |

由表 3 可见，世界已进入新的时代，今后的经济发展将取决于下列 3 项政策。

a. 人类能否自己扭转全球环境退化的趋势，加深认

识，坚定决心，信心百倍地面对现实。

b. 各国的新经济政策，其核心还是围绕着资源和能源进一步合理的开发利用。

c. 各国的人口政策，特别是发展中国家的人口问题，更为重要。

(4) 全球环境退化 要扭转全球环境退化，必须大力推进以太阳能为基础的新的能源型态。姑且不谈化石燃料（煤炭、石油、天然气）是太阳能的储存的一种古老方式，现代太阳能的可开发利用的形式有水力、风力、光热、光电、薪柴和农业废物，甚至甘蔗制取酒精等均属于太阳能转换的不同形态的一次能源。后者可再生能源是无碳经济新概念的物质基础，前者特别是煤炭已构成环境退化重要因素之一，世界已有不少国家采取了有效措施开发新的洁净能源，其最终目的在于挽救地球，使它更适于人类的继续生存，并且生活得更美好。

新能源就目前生产水平，其造价往往比现有常规能源为高，例如电价就是很好的例子（见表4），新能源发电由于其技术还不够成熟，有待发展，同时也还受常规电价受政府补贴和许多传统的优惠等不公平的竞争机制的影响，使新能源发电一时无法与常规的竞争，但新能源发电往往被人们忽视了它的环境效益和它的技术发展周期是短的，有的只有几个月，长的也不过几年，就能出现技术改革，一代一代往前迈进，这是常规能源发电所不能比拟的，例如光电技术就是如此。

表4 新能源发电成本的预测，美分/（kW·h）

| 新能源发电 | 1980年 | 1988年 | 2000年 | 2030年 |
|---|---|---|---|---|
| 风力发电 | 32 | 8 | 5 | 3 |
| 地热发电 | 4 | 4 | 4 | 3 |
| 光热发电 | 24 | 8 | 6 | |
| 光伏发电 | 33.9 | 30 | 8～10 | 4 |
| 生物质发电 | 5 | 5 | | |
| 燃煤发电 | 6～7 | 6 | 5 | 5 |
| 新建核电 | | | 12 | |

光伏发电最终将起重大作用，廉价的太阳能发电可大量用于水电解制氢。彻底解决全世界最清洁的能源体系，即所称的太阳-氢能系统。

(5) 氢能 到目前为止，氢能尚未被广大科技界所确认，与电能比较，氢能可以贮存，可以长距离运输。美国的西南地区，印度的西北部和中西部，西班牙南部，中国的中部和西北部，中东的沙漠地带，非洲撒哈拉等地区都是太阳能资源丰富的地区，均可成为未来氢能的供应源，就像目前中东向日本提供石油一样。

氢能不仅是最洁净的能源，在生态系统中形成一个良性循环。

$$2H_2O \underset{\text{释能}}{\overset{\text{吸能}}{\rightleftharpoons}} 2H_2+O_2$$

用之不竭，取之不尽，而且它是使用效率很高的能源体系，例如以1t煤作起点，可经历不同途径产生燃料，去驱动公共汽车，行驶里程如表5所示。

表5 公共汽车行驶里程，km

| | | |
|---|---|---|
| 1t煤转变为 | 石油 | 708 |
| | 电力 | 772 |
| | 甲醇 | 837 |
| | 氢能 | 1030 |

氢能汽车的内燃机效率较汽油机高45.5%，即(1030－708)/708×100=45.5%。

煤气化制氢经地下管线输送到地区燃料电池其综合效率为1×0.80（气化）×0.95（管线）×0.60（燃料电池）=0.456（即45.6%），如煤经常规火力发电，长距离高压电输送到变电所到用户，其综合效率为1×0.40（火电）×0.90（电线）×0.94（城效电网）=0.3384（33.84%）。这说明前者通过气化及燃料电池体系可使用户多得电35%，也就是这样的发电体系可以使用户得到更为便宜的电价。

目前为时尚不太晚，既有巨大的机会，也还有足够的时间，面对着环境退化的严峻挑战。如果我们不能使缓慢的自我毁灭的经济体系转变成在环境方面能持续发展的全球经济，未来的几代人将会被环境退化和社会瓦解所压垮。

### 1.2.2. 人类自救的办法——进入太阳能时代

从理论上讲，太阳能完全可以代替当今所使用的煤、石油、天然气和原子能。目前世界上由于使用旧的能源体系，每天产生约1亿吨温室效应的气体。国际红十字会估计，由于生态的原因，在约10年后（2005年左右）全世界会有5亿环境难民。如果下世纪温室效应融化两极的冰，使海平面上升几米，则1/4人类的生存空间将受到威胁。

人类现有的能源政策将造成下列恶果。

(1) 每秒钟饿死一个人。

(2) 每分钟约有30hm² 热带雨林遭破坏。

(3) 每小时有1种动物灭绝。

(4) 每天有100种植物消亡。

(5) 每周人们向空气中排放7亿吨温室效应气体。

(6) 每月沙漠扩大50万公顷。

(7) 每年平流层的臭氧减薄1%。

这种状况还能延续多久？自然界的客观是无情的，人类只能是自食其果。现在必须而且能够开始一场能源革

命，进入太阳能时代。从现有的技术水平评估，可以认为：水力发电厂如果是分散的和不破坏水域的，是有效的电力生产者；在沿海、沿江和山区及边远地区，风力发电设备是经济的、稳定的电力生产者；太阳能热水器已成熟，约 3～5 年内可回收成本；沼气和生物质能源的使用，在冬季半年里是经济的，不污染环境的电、热供应者；光电设备的成本目前还太高，估计 10 年内（即到 2005 年左右）通过大批量生产，加上技术改革迅速前进，可望能达到与常规发电有竞争力的状态；太阳-氢能体系可望在 2025～2030 年开始兴起，到 2050 年可臻完善。从长远的能源体系看最终仍以太阳能-氢能-燃料电池这样系统最为理想。如果能很好地捕集到热量，燃料电池的热效率可达 80%，而燃气的热电联合循环装置的热效率仅有 50%，燃料电池可用于汽车动力以取代汽油和柴油发动机，还可用于电厂以取代电站所用的化石燃料，可使 $CO_2$ 排放量减少 40～60%，使 $NO_x$ 排放量减少 90%以上。国际燃料电池委员会还认为燃料电池的装机容量达到 200MW 以上，经济上就是可行的。

### 1.2.3. 过渡时期汽车燃料的替代能源

在 21 世纪中叶以前的半个世纪，太阳能-氢能-燃料电池体系尚未能完全占领燃料市场的情况下，有一段过渡燃料时期，在此期间将出现各种各样的替代汽油、柴油的能源诞生。

（1）压缩天然气　天然气的气源分布要比石油广泛，其蕴藏量亦比石油大，压缩天然气燃烧比较安全，对环境污染低于汽油和柴油，更低于煤炭，价格也低于乙醇和甲醇，是一种现成的替代能源。不足的是能量密度低，汽车携带量仅为汽油、柴油的 1/3，因而不能长途行驶，但在短距离和用户分散地区或在人口密集的城区附近，使用压缩天然气汽车是很合适的。

天然气的辛烷值达 130，燃气压缩比为 12∶1，燃后放出的 CO 仅为汽油的 $^1/_{10}$～$^1/_2$，烃排放量仅为汽油的 50～80%，车重增加约 180kg，加气不太方便，到 2010 年价格约合 2.16 美元/加仑油当量。

（2）压缩丙烷　丙烷压缩比高于汽油，燃后排 $NO_x$ 较多，因丙烷易爆，必须防漏。2010 年价格约为 1.29 美元/加仑油当量。

（3）无铅汽油　这种汽油添加甲基叔丁基醚或乙基叔丁基醚，无铅和硫的排放，2010 年价格约为 2.08 美金/加仑油当量，看来仍有竞争力。

（4）低硫柴油　其中芳烃含量不大于 10%（体积），硫含量不超过 0.05%（重量），十六烷值不小于 402010 年多数大型车辆仍需使用低硫柴油燃料。

（5）甲醇燃料　纯甲醇作代用燃料不仅其价格偏高，现有汽车内燃机必经改装才能使用，其燃烧产物有甲酸，腐蚀性强，甲醛为致癌有害气体，所以纯甲醇（M-100）并不是理想的代用液体燃料。若用甲醇混合燃料，例如 M-5，M-15 等则汽车不必改装，同时提高汽油的辛烷值，为了防止甲醇和汽油的分层现象，混合少量低碳醇混液是有益的（见醇燃料）。

醇燃料还有乙醇燃料，这种燃料一般是与粮食和糖类争原料，不宜作为代用燃料去鼓励生产，巴西有其特殊条件，已在乙醇燃料使用中积累了丰富的经验，广泛使用（见醇燃料）。

（6）电动汽车　电动汽车的研制已是发达国家的竞争热点，其基础都是对环境污染日益严峻和对环境质量的要求日益增高。汽车尾气的最高要求是零排放（zero emission），这就出现了电动汽车，它可大大节省能源，对一次能源的总能量转换效率为 21%，比汽油汽车（14%）高出 50%，并对环境的污染大为降低。电动汽车可用蓄电池和燃料电池两种动力源，燃料电池以氢为燃料，将化学能直接转化为电能，产物是水，未经历燃烧过程，不受卡诺循环限制，能量转化效率比蓄电池和其他发电设备高得多。

世界推出电动汽车样车基本情况见表 6。

从表 6 所列情况可以看出 Ni-Cd 电池是目前广泛采用的充电电池，但由于镉是毒性很大的金属，大量 Ni-Cd 电池使用必对环境造成很大的危害，全世界倾向于镍氢电池，正大力研制，估计不久即可见于市场，取代 Ni-Cd 的位置。

（7）氢能源驱动汽车　现已有多种型式。

a. 液态贮罐装在汽车尾箱，体积小重量轻但保冷技术复杂，目前只有联邦德国宝马公司的试验车，造价很高，技术要求高。

b. 金属氢化物贮氢罐顶替液体贮罐，技术较简单，不管直接用氢作内燃机燃料还是用氢和汽油混烧，金属氢化物的金属部分占汽车载荷份额较汽柴油高出数倍，这是它致命的弱点。

c. 氢作为汽车燃料只有满足下列条件时，可以认为是最洁净最理想的燃料体系。

（a）氢的来源不是取之于化石燃料的转化，而是来自可再生能源（风能、太阳能、水能、生物质能），这样在电解水制氢时，不产生 $CO_2$ 和其他排放物。这点也是充电电池的电源，在试验阶段还避开不了从化石燃料燃烧发电的过程。所以充电电池只能是替代汽车燃料的过渡，不是最终达到零排放的努力方向。

（b）氢作为汽车燃料最理想是找到一种合适的化学载体，并且常温下是液体便于装载和分配，正在研究的有两种，一是甲基环已烷（MCH），另一种是甲酸甲酯，前者反应过程如下：

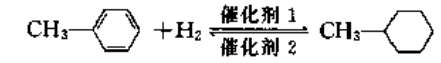


表6 世界著名汽车生产商推出的电动汽车样车基本情况

| 公司名称 | 时间 | 汽车名 | 电池类型 | 电池重量 kg | 充电一次行程 km | 最高时速 km/h | 加速情况 km/h | 备注 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 美国GM公司 | 1990 | Impact | 铅酸 | 395 | 190 | 177 | 0～97 (8s) | |
| 美国福特汽车公司 | 1992 | Ecostar | Na-S | 363 | 320 (40km/h) | 120 | 0～80 (12s) | 操作温度 662～715°F |
| 美国克莱斯勒汽车公司 | 1992 | TEVan | Ni-Fe | 820 | 190 | 104 | 0～97 (25s) | |
| 东京电力有限公司 | 1991 | IZA | Ni-Cd | 531 | 548 | 176 | 0～40 (3.47s) | |
| 日本日产自动车公司 | | FEV | Ni-Cd | 200 | 160 (72km/h) | | | 太阳能电池补充电能 |
| 德国宝马汽车公司 | | BMW E-1 | $Na-NiCl_2$ | 200 | 265 | 126 | | |
| 法国标志汽车公司 | | PEUGOT 106 | Ni-Cd | 260 | 120 (80km/h) | 88 | | |
| 法国Auto Volt公司 | 1991 | Lyro | Ni-Cd | | 50～80 | 75 | | |
| 美国比林公司 | 1992 | Laser Cell | PEM 燃料电池 | 500 | 300 | 100 | 0～100 (12s) | 操作温度 80～95℃ |
| 美国Kasmar工程公司 | 1992 | Mag. One | PEM燃料电池＋太阳能光电板＋铅酸电池 | | 1900 | | | 带有飞轮蓄能器可回收制动能 |
| 加拿大Ballard动力系统公司 | | | PEM 燃料电池 | | 150 | | 0～48 (20s) | 公共汽车 |

甲基环己烷的载氢量达6.5%（重量），这是任何固体的金属氢化物的重量含氢量无法可以比拟的。后者反应过程如下：

$$KHCO_3+H_2 \underset{\text{催化剂 2}}{\overset{\text{催化剂 1}}{\rightleftharpoons}} HCOOK+H_2O$$

甲酸钾水溶液载氢量也有2.0%（重量）上述两种反应的顺反应实际都是在专设的工厂进行的，反应的逆向是在汽车里特制设施中进行的。

(c) 作为汽车合用的燃料电池根据表6所列情况，美国的比林公司和Kasmar公司，加拿大Ballard动力系统公司的PEM（质子交换膜）型已作为燃料电池用于汽车的前驱，虽然目前由于一些成本和技术上的问题，尚未能大规模商业化，但其前景是乐观的。

总言之作为能源体系，太阳能氢能系统是公认为最理想的最洁净的体系，其能源和资源均为自然界天赋的大量的取之不尽的资源。太阳能和水，氢作为载能体的最终产物仍为水，形成良性循环。

## 2. 能源政策和能源预测

### 2.1. 能源规划与能源系统

#### 2.1.1. 能源规划[11]

能量为家庭，工业，农业和交通运输等各部门的能源消费者提供服务和完成各种作业（炊事、照明、工艺热和动力等）。每一个消费者所需的能源数量随提供的服务水平和完成服务的效率而变。消费者的能源需求可按部门计算。总能源需求（部门能源需求之和）必须与能源供应相匹配。通常能源供应来自多种资源。能源供应结构的确定是一个理性的作出选择的过程，选择是指能源生产选择（或）节能选择。节能选择很重要，节约能源实际上等价于生产能源。能源规划包括估计未来的能源需求和确定能满足需求的适当的能源供应技术。由于能源在满足

人类需求，促进发展和保护环境方面起着核心作用，所以能源规划是一项重要的活动。

### 2.1.2. 从系统观点看能源规划

大千世界错综复杂，从系统观点看待世界，它是一个复杂的巨系统，这个巨系统有许多相互作用着的大系统组成，而每个大系统又有很多相互作用的子系统组成，每个子系统有很多子子系统……依此类推。因此，每个系统都是一个更大系统的子系统，两者的相互作用即是后者为前者提供环境，而每个系统本身又是一些相互作用着的部分（子子系统）组成，即有着特定的结构。

能源系统是经济系统的一个子系统，根据被分析的层次，这个经济系统的范围可以是全世界，一个国家，一个国家内的一个省，一个市，县，村，甚至一个企业或农场。经济系统的范围确定后，即确定了所研究的能源系统的外部环境。

为了从系统观点看待能源规划，必须处理能源子系统，经济系统（能源子系统是它的一部分）和规划活动之间的关系。涉及人类的系统是有目标导向的系统，能源规划的目的就是使能源子系统这个由目标导向的系统实现它的目标。目标意味着选择，价值和偏好。因此由目标确定的途径是正确的途径，它指出了如何做才能符合需要。

每当进行规划时（不管是国家、省、法人实体一级、还是厂商一级），目标、战略、政策、政策措施和政策执行者等术语都必然被采用。因此，给出这些术语的明确定义是有意义的。

a. 目标　系统试图达到的目的。

b. 战略　为达到目标而定的总方针。

c. 政策　为贯彻战略而定的具体方针或行动路线。

d. 政策措施　为执行政策需采取的措施。

e. 政策执行者　执行政策措施的机构和人。

显然，为了达到目标，必须贯彻战略；为了贯彻战略，必须要有政策；为了实现政策，政策措施必须是可操作的，且政策执行者必须能行使政策措施。因此，目标、战略、政策、政策措施和政策执行者是相互关联的，这种关联可用一张系统图表示（如图 1 所示），图 1 说明了两个重要特征。

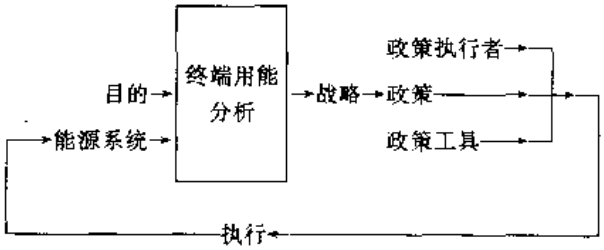



图 1　系统图

(a) 反馈回路，它强调指出了能源规划过程及其实施过程的反馈特性，目标搜索使能源子系统趋向于它的目标。

(b) 能源规划的内容包括目标，战略，政策，政策措施，政策执行者，实施，监督和分析。

图 1 可用于所有层次的系统，即全世界，一个国家，一个省、市、县，一个厂商和一个农场。

### 2.1.3. 参考能源系统

任何系统层次上的能源规划活动的起点必须是将这个能源系统结构化。结构化是指确定出这个能源系统的各个组成及它们之间的相互关系。能源系统结构化的最好办法是将其表述为参考能源系统(RES)，如图 2 所示。RES 必须包括：所有被开采的自然能量资源，一次能源向二次能源的转换，二次能源（能量载体）的输送和分配系统，终端能源转换成有用能，提供最终能源服务，如炊事、照明、热水、工艺热、采暖和动力等环节。

### 2.1.4. 能源规划方法的发展

初期的能源规划是按部门进行的行业规划如煤炭规划，石油规划，电力规划等。每个行业根据自身进行的预测或计划部门下达的指标进行生产和供应规划。每个行业并不顾及其他行业的规划。电力规划则由于电源可以来自煤、油、气、水力、核能，因而在电源规划中考虑到各种能源间的替代，根据资源和投资条件进行优化规划。

第二代能源规划是在 1973 年石油危机后人们重视能源系统，发展了能源系统网络，并分析各种能源间的替代以及能源与经济的关系，建立了很多能源模型如：

BESOM，EFOM，MEDEE-MESSAGE，

MACRO-MARKAL 等。

这些模型将能源系统按整体优化，并与经济耦合发展成能源经济规划。

随着持续发展和环境保护问题的突出，第三代能源规划是以追求清洁高效的能源系统为目标，在能源规划中加入环境因素，发展成经济-能源-环境协调发展的综合能源规划。

目前正在掀起的能源需求端管理和综合资源规划是以能源系统网络的最终能源服务为目标，将需求端节能也作为一种资源，纳入到供应端一起比较，以系统最小成本为目标进行综合资源规划。这种规划方法也可认为第四代能源规划方法。

## 2.2. 能源政策[2]

### 2.2.1. 中国的能源供求形势

面向 21 世纪，持续发展和环境保护已成为国际社会的共识和共同行动纲领。1992 年有 183 个国家参加的联合国环境与发展大会通过了《里约环境与发展宣言》、《21

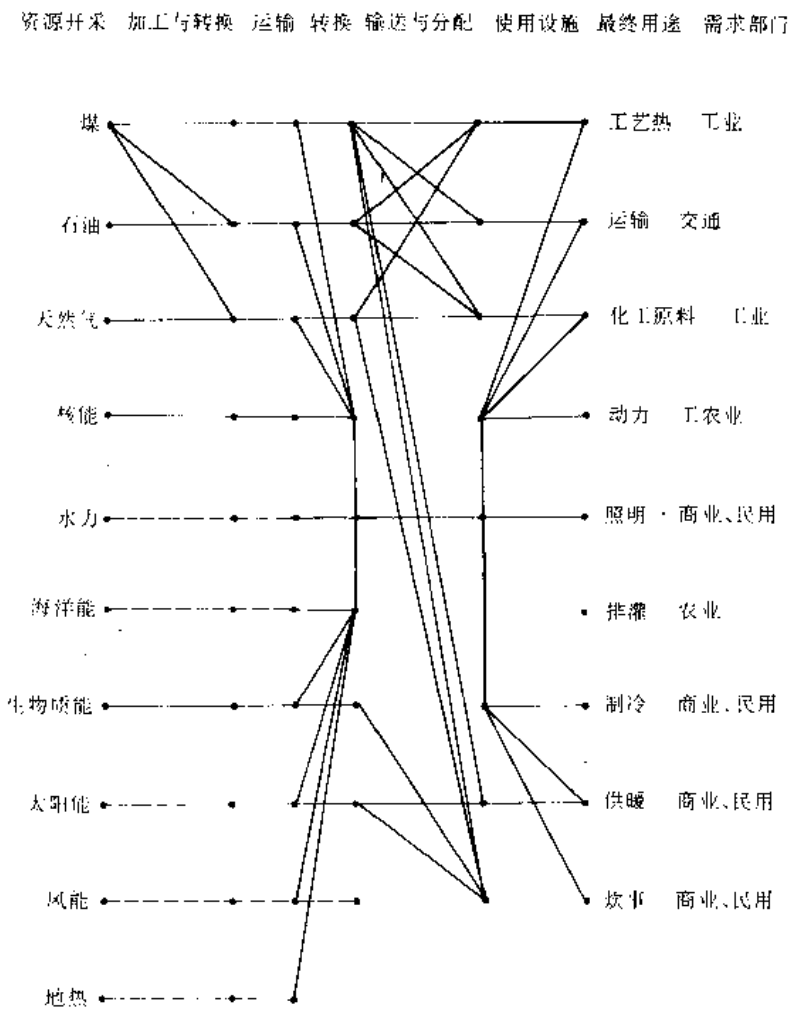



图2 能源系统网络示意图

世纪议程》两个重要文件，以及签署了气候变化和生物多样性两个公约。能源是持续发展的保证，又是影响环境的主要因素，因此，建立高效、清洁的能源系统成为世界能源发展的战略目标。

中国已制订2000年达小康水平和2050年达中等发达国家水平的宏伟经济目标。中国能源供应面临着经济迅速增长的巨大需求，又面临着日益增加的环境保护压力，形势是严峻的。据预测到2000年中国能源总需求量按吨标煤（tce）计为1.4～1.6Gtce，，2010年为2.0～2.2Gtce，其中煤炭需求分别为1.4～1.67Gt和1.9～2.0Gt；油分别为170～200Mt和250～320Mt；电分别为$1.2\sim1.3\times10^{12}$kW·h和$2.0\sim2.1\times10^{12}$kW·h，而中国的能源生产据估计2000年煤炭可望达到1.4～1.5Gt，石油达165Mt；天然气$250\times10^{8}$m³。2010年煤炭达1.7～1.8Gt，石油达200Mt。能源供求形势紧张。

目前中国城市大气污染严重。空气中颗粒物浓度北方城市100%超标，南方城市接近100%超标。燃煤排放巨量$SO_2$造成酸雨污染，范围不断扩大，不仅几乎遍及南方各省，两广、四川盆地和贵州大部分地区，已成为与欧洲、北美并列的世界三大酸雨区之一，而且酸雨污染区有向华东地区迅速发展的趋势。此外，汽车尾气造成的城市污染也日趋严重。中国的温室气体排放对全球性环境的贡献已不可忽视，化石燃料利用是$CO_2$的主要排放源。中国目前$CO_2$排放量已达世界第二位。环境污染严重。

但是，国际能源形势自1973年石油危机以来，化石资源探明储量有较大的增长，预计今后30年累计增加的储量将大于累计的需求量，其中石油约2倍，天然气3倍，煤炭40倍。今后一段时期内国际石油和其他能源供应能力都大于需求，能源价格在正常情况下稳中有升，不

会有大幅度提高。目前发达国家正越过经济不景气的低谷走向复苏，而发展中国家人口增长，经济发展，城市化加速，特别是亚洲地区正在蓬勃发展。世界能源需求将不断增加。但国际能源供求关系总的趋势是缓和的。

因此，在今后 15～20 年间，我们面临的是国际能源供求缓和，国内能源供求关系紧张，能源建设资金短缺，环境污染严重的形势下制订能源发展战略和政策。

### 2.2.2. 中国的能源发展战略和政策

根据中国的经济目标，按图 2 所示，运用终端用能分析预测能源发展目标，在此基础上制订总战略，中国的总战略方针是能源开发与节能并重，近期把节能放在重要位置。在此战略方针指导下，中国能源发展战略的重点应是如下几项。

(a) 努力改善能源结构与布局，能源工业的发展应是多能互补，以电力为中心，煤炭为基础，积极开发石油和天然气，大力发展水电和核电。

(b) 新能源与可再生能源是未来清洁能源系统的重要组成部分，应从战略高度对待它们的发展，目前应有条件地发展应用新能源。

(c) 依靠技术进步，提高能源生产和利用效率。

(d) 研究能源进口战略，特别是油气进口战略，加强能源进出口贸易。

(e) 把环境保护放在重要的地位，改变大量烧煤造成的城市大气严重污染状况。

(f) 加快农村能源与电气化建设，改变农村低水平消耗生物质能引起的生态环境恶化。

为贯彻上述战略需制订一系列能源政策，能源政策应包括如下几点。

(1) 能源经济政策　包括资源保护和有偿使用政策，建立完善的能源市场，制订合理的能源价格政策，能源进出口政策。

(2) 能源科技政策“科技是第一生产力”，科技政策要分层次，包括面向国民经济主战场，发展高技术及其产业，以及加强基础研究的政策，能源科技政策更应包括图 2 系统中所涉及的各种资源以及每种资源的勘探开发、生产加工、转换、贮存、输送、分配、消费和使用。

(3) 能源科研与教育政策　改革科研体制，增强科研力量；加强能源软科学研究，建立国家能源咨询体系和科学的决策程序。教育是人才建设的根本，提高劳动力素质，培养跨世纪人才；加强全民能源知识教育，提高节能意识和环境保护意识；能源教育政策应重视提高和普及相结合。

(4) 能源环境政策　遵守环保法的基本原则：经济建设与环境保护协调发展原则；坚持同步规划，同步实施，同步发展的三同时方针；预防为主，防治结合，综合治理原则；全面规划与合理布局的原则；“谁污染谁治理”，“谁开发谁保护”的原则，开征排污税等。

### 2.2.3. 能源技术政策

当前的主要问题是：煤炭供求有所缓和，但大型煤矿经济困难，小煤矿资源破坏严重，安全生产差，煤炭运输紧张；石油和天然气后备储量不足；电力有很大发展，但资金短缺，水电开发程度低；缺电 20%。农村电气化水平低，供电质量差；能源系统的技术与管理落后；能源利用效率低，浪费严重，污染成害。

为了加速能源开发，提高利用效率，满足经济增长的需求，必须选择正确的技术方向，制订科学的能源技术政策。

(1) 增加一次能源生产，改革一次能源结构　1993 年中国能源产量已达 1.07Gtce，其中煤炭 1104Mt，石油 144Mt，天然气 $170\times10^8m^3$，电力装机 $1.83\times10^8kW$，发电量 $8374\times10^8kW\cdot h$。生产总量虽已很大，但相对的人均水平低，还不到世界平均水平的一半，需要增加一次能源生产以满足经济发展的需求。

中国一次能源结构中煤炭比例占 75%左右，由于中国资源条件所决定，在相当长时期内难以改变。但还应尽可能改善结构，特别是可以采取不同的地区战略，对那些缺能的经济发达地区如上海、广东等，可以采取利用国内外两个市场，大幅度进口油气的政策改善当地能源结构，既可减少国内大量煤炭运输，又可提高利用效率，改善当地环境，利于这些地区扩大开放，走向国际。

(2) 制订能源经济区划，建立区域能源综合体，调整生产力布局　中国生产力布局与能源资源分布不适应，加剧了能源供应与运输紧张。应根据各地资源条件，能源产销联系和合理流向，合理划分能源经济区。同时，集中力量规划和建设若干区域能源综合体，因地制宜开发能源资源，充分发挥地区优势，提高能源利用率和经济效益。

(3) 合理开发煤炭资源　继续贯彻煤炭生产大中小相结合的方针。要增强大中型国有煤矿的经济活力，发展采煤，掘进综合机械化和配套辅助作业机械化。目前乡镇矿已达与国营矿相同的产量，对乡镇矿贯彻扶植、改造、整顿、联合、提高的方针，要注意安全生产，禁止在已建和准备建的井田范围内乱开小煤矿。

(4) 加紧石油陆地和海上勘探　发展优化钻井与定向钻井技术；发展和完善二次采油技术；研究三次采油技术，提高回采率。把发展天然气放在与石油同等重要的地位，要按天然气资源的特点进行勘探，争取尽早有较大突破。作好大量进口油气的准备，加强进口油气的港口建设和贮存设施建设。

(5) 贯彻优先开发水能的方针　中国水能资源占全世界第一位，但开发程度仅 10%，远低于发达国家水平，水能是可再生资源，是改善一次能源结构的一个重要

方面。

(6) 在经济发达的缺能地区建设核电站 核能相对于煤炭是清洁能源。中国已有秦山核电站和大亚湾核电站，但由于核电站初投资高，进展缓慢，应采用多渠道集资解决核电建设。核供热是扩大核能利用的重要方面，利用核能供热、空调、海水淡化等综合利用是提高核能利用效益的重要途径，应大力加强示范和商业化应用。

(7) 加快电力建设速度 近几年中国每年以14000MW的新增装机速度进行建设，但依然缺电20%，电力供求紧张。应加速大型电站建设，发展300和600MW的机组，因地制宜发展中小电站，加速热电联产的建设，建立合理的电源结构，加强电网建设，改善目前电网建设落后于电源建设的局面。

(8) 积极开发利用新能源和可再生能源 要从战略高度看待新能源未来的作用和地位，未来的能源时代将是太阳能时代。近期在有条件的地方应尽量开发利用新能源。

(9) 大力发展清洁煤利用技术 提高煤炭入选比例，目前选煤尚不到20%，而且有下降趋势，应采取措施纠正。重视型煤加工，型煤使用可大大减少环境污染。发展先进燃煤器，循环流化床，烟气净化等。加速城市煤气化，改善提高城市生活质量和能源利用效率，减少城市大气环境污染。发展煤气化联合循环发电，提高电站供电效率（可能达43～46%）。发展煤液化增加液体燃料的供应。

(10) 合理利用石油和天然气资源，改进石油加工和油品分配 石油产品的生产应以移动式内燃机燃料，化工原料和润滑油料为主，并合理分配，禁止直接烧原油。提高轻质油产率，增产柴油，石油化工原料和道路沥青。

(11) 提高能源利用效率，厉行节能 加强节能科研，加速节能技术改造，调整高耗能工业产品结构，推广节能新技术，加强能源科学管理，制订节能经济政策。

(12) 提高能源技术装备的质量和技术水平 应采取引进消化吸收国外成熟技术，联合开发研究为主的方针，避免闭门研究，重复别人已走过的道路。

(13) 改善城市民用能源结构 尽力满足居民生活用能的合理需要，发展城市煤气化，热力化。

(14) 建立合理农村能源结构 坚持农村能源建设的因地制宜，多能互补，综合利用，讲求实效的方针。

## 2.3. 能源预测

### 2.3.1. 能源需求预测与供应预测

能源需求与供应预测对分析未来能源供求形势，制订能源发展战略和政策具有重要意义。

影响能源需求的因素很多，如人口、城市化、经济发展速度和发展阶段、产业结构、产品结构、进出口结构，技术进步（包括节能技术水平）、管理水平、人民生活水平和消费行为等。

能源供应受能源资源，国民经济能力，生产技术水平和成本等的影响。由于各种资源之间的可替代性，因此需要进行优化分析。

过去能源需求与供应预测的结果，是在实现经济目标的前提下，以最低成本达到供求平衡。但是，随着环境保护成为人们日益关注的目标，环境作为一种资源逐步被人们纳入规划的范围。目前，很多发达国家都制订了比较严厉的环境指标，例如将$SO_2$、$CO_2$的排放量限止在某一年的水平，这样，迫使能源供应采取减排措施和替代能源措施。同时又迫使能源需求采取各种合理用能措施和节能措施，加强需求端管理。因此，环境因素在能源需求和供应预测中也是一个重要因素。

在市场经济条件下价格始终是调节供求关系的重要杠杆，因此合理的能源价格，包括税收，补贴政策是调节能源供求平衡的重要手段，在能源预测中也是不可忽视的因素。

### 2.3.2. 能源需求预测方法

预测未来，其不确定因素很多。一般在建立了未知预测量和已知量的函数关系后，首先确定作为已知量的外生变量。这些外生变量可以通过多种数学方法与模型求得。例如人口对能源需求是一个外生变量，而人口未来的变化可以通过人口模型求得。但在大多数情况下可以通过专家咨询与想定方案的方法来确定外生变量，例如未来经济发展阶段和发展速度，产业结构的变化等可以进行外生想定。因此，能源需求预测往往是在如果……，那么……的情况下提供可供参考的多种预测结果。

(1) 弹性系数法 能源消费弹性系数法是一种宏观的计量经济分析方法。此法将能源消费总量作为一个指标，研究它与其他一些国民经济数量指标，例如国民生产总值、国民收入等的关系。

国民经济产值（例如，国民生产总值）增长率与能源消费增长率之间存在着一定的关系，定义为能源消费弹性系数$e$：

$$e=\frac{dE/E}{dG/G}=\frac{dE}{dG}\cdot\frac{G}{E}$$

式中 $E$——能源消费量；

$G$——国民生产总值。

能源消费弹性系数可应用平均增长速度方法和相关分析方法计算。

a. 平均增长速度方法 能源消费平均增长率与国民经济产值平均增长率分别表示为：

$$\alpha=\left(\frac{E_t}{E_0}\right)^{1/(t-t_0)}-1$$

$$\beta=\left(\frac{G_t}{G_0}\right)^{1/(t-t_0)}-1$$

则能源消费弹性系数 $e$ 可表示为 $e=\alpha/\beta$。

一般来说这种方法求得能源消费弹性系数值只决定于初始年 $t_0$ 及期末年 $t$ 的数据，反映不出中间年代如何变化。

b. 相关分析法　能源消费量 $E$ 和国民经济产值 $G$ 之间存在不确定的相关关系，可以采用类似柯布-道格拉斯生产函数表示。则可写成

$$E=KG^b$$

式中　$K$、$b$ ——待估参数。

上述待估参数可以直接用一元线性回归方程处理，将上式两边取对数

$$\ln E=\ln K+b\ln G$$

上式可表示为 $Y=a+bX$，根据历史样本的能源消费量和国民生产总值求出能源弹性系数 $b$。

如考虑能源价格的影响，则可以下式表示：

$$\lg Y=T\lg(1+r)+e_p\lg P+C$$

式中　$Y$ ——能耗强度，即单位产值能耗；

$T$ ——年份；

$e_p$ ——价格弹性；

$P$ ——价格；

$r$ ——能源利用效率提高因子；

$C$ ——初始值。

(2) 部门活动分析法　部门活动分析的主要特点是将国民经济按部门分解。根据各部门的特点，分析表征该部门的特征量，例如钢铁部门用钢铁产品；交通运输部门用货运周转量，客运周转量；民用部门用炊事、热水、采暖、空调、家电等终端用能形式表征；对于一些产品众多的部门，则用产值表征。根据这些特征量的活动水平和单位活动水平的能耗量求得各该部门的能源消费量，例如钢铁部门即是钢产量×吨钢能耗。然后汇总得总能耗。

部门活动分析的一般表达式如下：

$$E=\sum_{i=1}^{n}G_{i0}(1+\beta_i)^tI_{i0}(1+\alpha_i)^t$$

式中　$E$ ——总能源消费量；

$G_{i0}$ ——$i$ 行业特征量的基年活动水平；

$I_{i0}$ ——$i$ 行业基年单位活动水平能耗；

$\beta_i$ ——$i$ 行业从基年到预测目标年特征量的变化率；

$\alpha_i$ ——$i$ 行业从基年到预测目标年单耗变化率；

$t$ ——从基年到预测目标年年数；

$n$ ——$n$ 个行业($i=1,\cdots,n$)。

应用这种方法便于研究国民经济结构变化，各部门的技术进步，节能潜力与能源需求的关系。图 3 给出部门活动分析的框图。

(3) 投入产出法　进行任何一种物质生产活动都要有一定的投入，获出一定的产出。各经济部门生产时都要投入能源，而能源部门生产时也要投入各经济部门的产品。投入量一部分作为生产过程中的中间消耗，另一部分作为最终产品提供使用。因此，各经济部门间存在着一定的投入产出关系。表 7 给出基本投入产出表的格式。

**表 7　以符号表示的投入产出表**[3]

| 投入（主栏，$i$） \ 产出（宾栏，$j$） | | 中间产品 | | | | 最终产品 | | | 总产品 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 农业 | 工业 | 其他 | 合计 | 积累 | 消费 | 合计 | |
| 物质消耗 | 农业 | $x_{11}$ | $x_{12}$ | $x_{13}$ | | $z_1$ | $w_1$ | $Y_1$ | $X_1$ |
| | 工业 | $x_{21}$ | $x_{22}$ | $x_{23}$ | | $z_2$ | $w_2$ | $Y_2$ | $X_2$ |
| | 其他 | $x_{31}$ | $x_{32}$ | $x_{33}$ | | $z_3$ | $w_3$ | $Y_3$ | $X_3$ |
| | 合计 | | | | | | | | |
| 活劳动消耗 | 劳动报酬 | $v_1$ | $v_2$ | $v_3$ | | | | | |
| | 社会纯收入 | $m_1$ | $m_2$ | $m_3$ | | | | | |
| | 合计 | | | | | | | | |
| 总投入 | | $X_1$ | $X_2$ | $X_3$ | | | | | |

表中 $i$ 表示主栏中任一部门(或产品)，$j$ 表示宾栏中任一部门（或产品），用 $n$ 表示部门（或产品）总数；用 $x_{ij}$ 表示 $i$ 种产品总量中提供给 $j$ 种产品作为生产性消耗的数量；用 $Y_i$ 表示 $i$ 部门总产品中用作最终产品的数量；用 $X_i$ 表示 $i$ 部门的总产品数量。

如果用 $a_{ij}$ 表示第 $j$ 部门生产单位产品所直接消耗的第 $i$ 部门产品的数量，则有下式：

$$a_{ij}=\frac{x_{ij}}{X_j}\quad(i,\ j=1,\ 2,\ 3,\ \cdots,\ n)$$

$a_{ij}$ 为直接消耗系数。

投入产出的数学表达式，如用矩阵表示，则如下式：

$$AX+Y=X$$

式中　$X=\begin{bmatrix}X_1\\X_2\\\vdots\\X_n\end{bmatrix}$ ——是各部门（或各种产品）总产量数量的列向量，也称列矩阵；

$Y=\begin{bmatrix}Y_1\\Y_2\\\vdots\\Y_n\end{bmatrix}$ ——是各部门（或各种产品）最终产品数量的列向量。

上式也可表示为：

$$X=(I-A)^{-1}Y$$

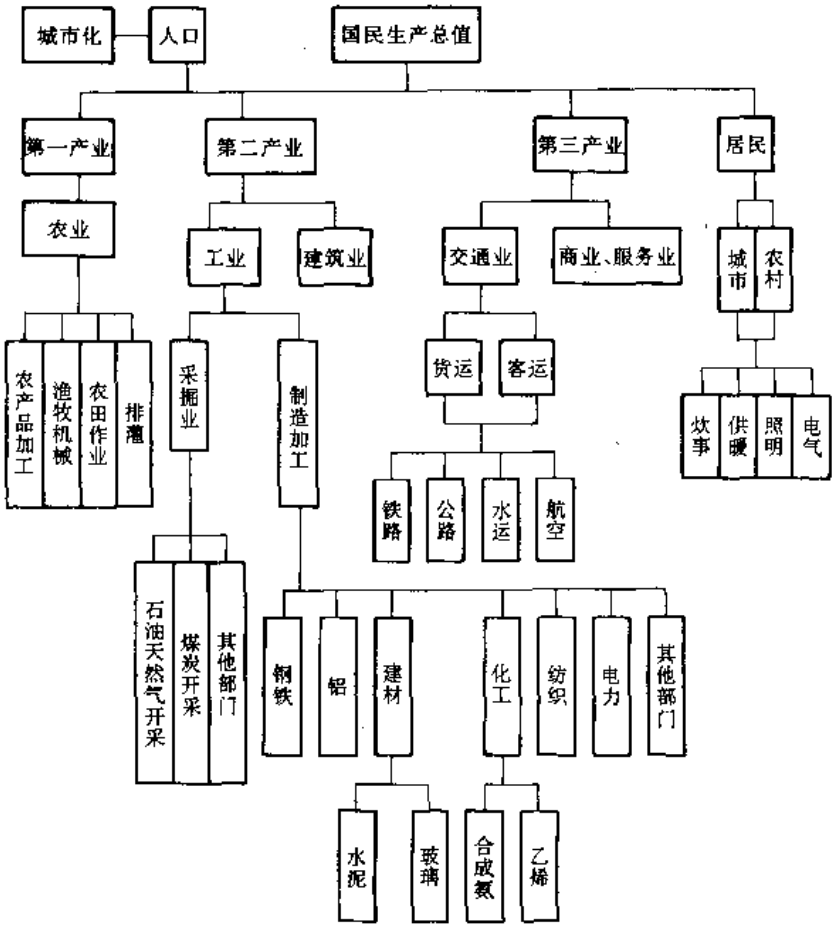



图 3 部门分类结构框图

其中 $I$ 为单位矩阵，$A$ 为直接消耗系数矩阵，对每个部门，可以表示为

$$X_i = \sum_{j=1}^{n} d_{ij} y_j$$

其中 $d_{ij}$ 为矩阵 $(I-A)^{-1}$ 的第 $i$ 行第 $j$ 列元素。如果 $i$ 指的是煤炭部门，$X_i$ 是煤炭总需求量。也即是根据国民经济各部门最终产品 $Y_j$ 求得对煤炭部门的总需求量 $X_i$。

利用投入产出法还可进行能源政策分析，例如，最终产品的改变对生产的影响，改变某种能源产品价格对价格体系的影响等。

## 2.4. 未来能源系统

高效清洁的能源系统是未来理想的能源系统。但目前的能源系统都是以化石燃料为主，如表 8 所示。它是当前大气污染和温室效应的主要来源。根据世界能源会议估计未来 30 年世界能源系统仍将以化石燃料为主，但其比例将由目前的 77% 下降到 73～63%，如表 9 所示。

表 8 1990 年中国和世界各国的一次能源构成[4]

| 项 目 | 中国 | 美国 | 日本 | 法国 | 世界 |
|---|---|---|---|---|---|
| 消费量 Mt 煤当量 | 1089.0 | 2801.1 | 644.3 | 333.9 | 11134.6 |
| 构成，% | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 |
| 煤 | 74.9 | 24.3 | 17.2 | 7.7 | 27.8 |
| 石油 | 18.0 | 39.8 | 57.4 | 40.4 | 40.1 |
| 天然气 | 2.0 | 26.1 | 11.2 | 12.2 | 22.9 |
| 核电 | | 8.6 | 12.6 | 37.5 | 6.8 |
| 水电 | 5.1 | 1.2 | 1.6 | 2.2 | 2.4 |

注：本表未包括生物质能。

表 9　世界能源系统的现状和未来趋势[5]

| 项　目 | 1990 年 | 2020 年 | |
|---|---|---|---|
| | | 常规发展方案 | 强化改善环境方案 |
| 一次能源总量，100Mtce | 124 | 190 | 160 |
| 一次能源构成，% | | | |
| 煤 | 26.4 | 24.0 | 18.0 |
| 油 | 32.1 | 27.8 | 24.1 |
| 气 | 19.5 | 21.1 | 20.1 |
| 核 | 4.6 | 6.0 | 6.3 |
| 可再生能源（包括水能，生物质能，太阳能，风能等） | 18.4 | 21.1 | 30.4 |
| 合计 | 100.0 | 100.0 | 100.0 |

从发展趋势看可再生能源的比例将逐步提高。而可再生能源很大部分都来自太阳能。太阳能的直接和间接利用将可成为持续发展社会的世界能源系统的基石。太阳能的直接转换包括光热转换，光电转换和光化学转换；太阳能的间接利用包括水能，风能，光合作用的生物质能，海洋能等新技术的发展都有很大的前景。另外，可再生能源系统中地热能，潮汐能虽不是来自太阳能，但也能在未来能源系统中作出一定的贡献。

国外对太阳能，风能等可再生能源发电成本的估计，如表 10 所示，可见其成本下降很快。目前国外常规煤电站发电成本为 4.5～4.8 美分/(kW·h)[7]。

表 10　1980、1988 年可再生能源发电成本和未来趋势[6]

美分/(kW·h)(1988 年币值)

| 技　术 | 1980 年 | 1988 年 | 2000 年 | 2030 年 |
|---|---|---|---|---|
| 风力发电 | 32 | 8 | 5 | 3 |
| 地热能发电 | 4 | 4 | 4 | 3 |
| 光电池发电 | 339 | 30 | 10 | 4 |
| 太阳热能发电 | 24 | 8 | 6 | |
| 生物质能发电 | 5 | 5 | | |

太阳能和风能具有间歇性质，因此，大规模应用必须有能量贮存和输送的新手段。利用太阳能和风力发出的电力，通过电解水生产氢，可提供一种既能储存太阳能又能高效地将太阳能从数千里外的沙漠或多风地区输送出来的手段。氢是一种可洁净燃烧的，比石油，煤或电力更容易廉价输送的一种气体燃料，可以利用天然气网输送氢能。此外，氢能还可提供给工厂，住宅和运输系统所需的大量的密集能源。例如，氢能可以用来开动汽车，不论是用内燃引擎，还是更高效的燃料电池。

太阳能与氢能结合可以成为基于可再生能源的新的世界能源经济的基石。

可再生能源系统的又一特征是分散化。它可以建成不足目前一个常规核电站或燃煤电站规模的千分之一。这些装置甚至可安装到家庭一级，可以把输配电损失减到最小。

另外，可再生能源的土地利用，就业机会都可能比常规能源有利。

总之，未来的能源系统仍将是多能互补的能源系统，但化石燃料的比例逐步减少，而更远未来的能源时代可能是太阳能时代。虽然，它们目前在能源系统中比例不大，但在 21 世纪内将显示其威力。

核聚变如能成功，也将成为未来能源系统的组成部分。

## 3. 节　能[8,9]

“节能”一词具有两种含义。一种较狭意的含义是能源节约，即对于一个特定的社会经济活动，在保证特定的活动水平（某种质量的产品生产、确定的服务质量、特定的生活水准等）的前提下，尽可能减少其相应的能源消耗。另一种更广泛的含义是提高能源使用效率，保护能源资源，使能源资源达到更合理的使用。

节能是一个相对概念，因为节约和效率的提高总是相比较而言的。例如，我们说采取某项节能措施达到了节能目的，这是说，采取措施以后的状况比不采取措施的状况消耗较少的能源。这里，采取措施以前的状态称之为基准状态，采取措施以后的状态称之为评估状态。因此，不能脱离两个状态的对比谈节能，这类似于物理学中不能脱离运动参考系谈物体速度。应该注意的是：两种状态的比较方法可分为“静态比较”和“动态比较”。通常在一些文章中有这种说法：“通过技术改造，与改造以前相比，每年可节约××燃料”，如果稍仔细地分析一下这种结论，这里所说的含义是，把改造以前看作是一种静止不变的状态，即处于一种单位产品产量的能耗不变的状态，同时又把改造以后的状态也看作是另一种静止不变的状态。这就是在比较中使用了“静态比较”。另一种更合理也可能更困难的一种比较的方法就是“动态比较”。即改造前的状态如果不采取改造措施，将随着时间的推移，它将继续演化一个持续时间（例如，一台寿命只剩下一半的锅炉如果继续使用下去，不仅需要大修，而且效率将进一步恶化）；而改造以后状态也将是随时间演化的（例如，新锅炉的寿命更长，效率更高，但也将逐渐老化）。这种动态比较必须在一个特定时期里进行综合比较，也就是说，动态比较是在社会经济活动进程中的过程演化的比较。两种可能的演化过程对应两种能源消费状态，其两者之间的差异就是相应的节能量。

### 3.1. 直接能耗

直接能耗是指生产单位产品（或单位服务量）时直接

所消耗的能源，不包括用作原料的燃料，也不包括生产这些能源或转换这些能源所消耗的能源。设生产 $X$ 量的产品，共消耗 $I$ 种不同形态的能源（煤，天然气，柴油，电等）$E_i$ $(i=1, 2, \cdots, I)$，则产品的分能源品种的单耗为：

$$e_i = E_i/X \qquad i=1, 2, \cdots, I$$

式中 $E_i$ 可以是原实物单位，例如煤以 t 为单位，天然气以标准状况下 $m^3$ 为单位，电以 kW·h 为单位等等。如果我们知道上述各种能源的以 J 为单位的能源等价值，则可以计算出产品的综合直接能耗：

$$e = \sum_{i=1}^{I} e_i q_i$$

式中 $q_i$ 为第 $i$ 种能源每一原单位的 J 当量。比较不同情况下的直接能耗是计算、分析节能量的基础。

## 3.2. 综合能耗

在说明综合能耗的定义以前，应先明确“能源等价值”的含义：即对二次能源，是指生产单位数量的二次能源所消耗的一次能源量，对耗能工质，是指生产单位数量的耗能工质所消耗的一次能源量。

综合能耗是规定的耗能体系在一段时间内实际消耗的各种能源实物量按规定的计算方法和单位分别折算为一次能源后的总和。这里实际消耗的各种能源系指：一次能源（原煤、原油、天然气等）、二次能源（如电力、热力、焦炭等）和生产使用的耗能工质（水、氧气等）所消耗的能源。

计算综合能耗的公式与计算综合直接能耗的公式相同，其区别在于：这里的能耗既包括直接能耗，也包括用做原料的能源，用于生产二次能源的能耗和生产辅助系统的能源消耗。

综合能耗又常分类成以下 4 种。

(1) 企业综合能耗 企业综合能耗是在统计报告期内企业主要生产系统，辅助生产系统和附属生产系统的综合能耗的总和。各种能源及耗能工质在企业内部进行贮存、转换及分配供应（包括外销）中的损耗也应计入企业综合能耗。

(2) 企业单位产值综合能耗 企业单位产值综合能耗是企业在统计报期内的企业综合能耗与期内创造的净产值（价值）总量的比值。所以有时也称之为“万元净产值能耗”。

(3) 产品单位产量综合能耗 产品单位产量综合能耗是指企业在统计报告期内企业为生产某种产品所消耗的直接综合能耗和间接综合能耗的总和与产品产量的比值。

(4) 产品可比单位产量综合能耗 产品可比单位产量综合能耗是为在同行业中实行能耗对比，对单位产量综合能耗的计算制订统一的标准规范，包括产品质量规范，生产工艺规范和能耗量计算规范，使这样计算出来的单耗具有特定含义的可比性。

## 3.3. 经济系统的综合产值节能量[10]

对于一个较复杂的经济系统（例如国家、省、县或综合性企业），在评价其能源使用效率时，常使用“综合产值节能量”这一概念，例如在中国宏观经济评价中，常使用“国民经济综合节能量”这一概念。一个经济系统的综合节能量的计算公式为：

$$\delta E = G^* \cdot (e^0 - e^*)$$

式中 $\delta E$ ——每年的节能量；

$G^*$ ——经济系统在评估状态下（或分析期内）的净产值；

$e^*$ ——在此状态下的单位产值综合能耗；

$e^0$ ——基准状态下的单位产值综合能耗。

一个大经济系统往往可以分解为若干个子系统，例如一个综合性工厂可能同时生产多种产品，所以可分解为按各个产品单独核算的子系统。现设经济系统生产 $N$ 种产品，则经济系统的综合节能量可分为以下 3 部分。

(1) 产品直接节能量 一个经济系统的产品直接节能量是各产品单耗下降直接贡献的节能量之总和：

$$\delta E_1 = \sum_{n=1}^{N} J_n^* \ (\sigma_n^0 - \sigma_n^*)$$

式中 $J_n^*$ ——评价状态下第 $n$ 种产品的产量；

$\sigma_n^0$ ——基准状态下第 $n$ 种产品的单位产量综合能耗；

$\sigma_n^*$ ——评价状态下第 $n$ 种产品的单位产量综合能耗；

(2) 产品结构节能量 一个经济系统的产品结构节能量是由于各产品产量变动造成的该系统的总能耗变动：

$$\delta E_2 = \sum_{n=1}^{N} P_n^0 \ (e_n^0 - e^0) \ (J_n^* - J_n^0)$$

式中 $P_n^0$ ——基准状态下第 $n$ 种产品的单价；

$e^0$ ——基准状态下整个系统的单位产值能耗；

$e_n^0$ ——基准状态下整个第 $n$ 种产品的单位产值能耗；

$J_n^0$ ——基准状态下第 $n$ 种产品的产量。

其余符号同上式。

(3) 产品增值节能量 由于产品质量改进等原因可增加产品的附加值，从而降低单位产值的能耗。一个经济

系统的产品增值节能量为各产品增值节能量的总和。

$$\delta E_3 = \sum_{n=1}^{N} e_n^0 J_n^* \quad (P_n^* - P_n^0)$$

式中 $P_n^*$ ——第 $n$ 种产品在评价状态下的价格；

其余符号同上式。

因此，一个经济系统的节能量可分解为三部分。

$$\delta E = \delta E_1 + \delta E_2 + \delta E_3$$

这就是说，要提高一个经济系统的节能量，一是应该改进技术，降低产品单耗；二是改进产品结构，多生产低能耗的品种；三是改进产品质量，增加产品的附加值。

### 3.4. 综合资源规划

综合资源规划方法是在世界能源危机以后，80 年代初首先在美国发展起来的，经过不断完善，已成为许多国际组织积极推荐的能源管理方法，被认为是节约能源、改善环境、发展经济的有效手段。1990 年美国能源部编制的《国家能源战略》中规定电力部门"要扩大综合资源规划，将通过联邦电力管理局，促进综合资源规划的实施"。与传统的能源管理方法相比，其特点是将供应方与需求方各种形式的资源作为一个整体，统一进行规划，即把可节约的能源资源视同可开发的新增能源供应资源，将两者同时进行规划，以实现资源最有效的利用。在作投资决策时，对节能成本与能源供应成本进行综合比较，优先考虑其中最小成本方案，所以综合资源规划也常称之为最小成本规划。能源需求方的节能潜力分析是进行综合资源规划的基础，只有对需求方和供应方都进行成本效益分析，才能进行综合的比较和选优，才能形成综合资源规划。

### 3.5. 蒸汽的生产和使用中的节能措施

原始蒸汽是由锅炉产生的，主要节能措施如下。

(1) 改造、更换或控制燃烧系统，使过剩空气达到最合理化。

(2) 精加工燃料煤或使用添加剂，提高燃料的燃烧特性。

(3) 及时清洗锅炉水垢。

(4) 回收烟气余热，即烟气与冷上水或低温冷凝水换热回收热量。

(5) 改善蒸汽管网保温。

(6) 用蒸汽节流降压来产生动力。

(7) 对多台锅炉实行最优配置和运行。

(8) 在热电联产系统提高锅炉压力和温度，稳定热负荷，提高系统效率。

(9) 用压力热水代替蒸汽提供装置供热。

(10) 蒸汽使用装置的冷凝水的收回利用。

### 3.6. 泵、风机、压缩机的使用过程节能

泵、风机和压缩机在各种装置的配置和运行过程中的主要节能措施如下。

(1) 更换和配置高效泵、风机和压缩机。更换和配置高效叶轮和正确规格的高效电机，或根据具体使用条件配备高效专用型号的设备。

(2) 对变负荷运行的装置使用调速电机或变速电机，尽量减少节流调节。

(3) 减少空气压缩机空转时间，减少开启和停的频度，减小不同负荷下的压力差别。

(4) 使用压缩机专用润滑油。

(5) 在满足工艺要求的前提下，把压缩空气压力降到最小。

(6) 用泵代替蒸汽抽空。

(7) 回收压缩机放热，用来加热水和预热空气。

(8) 根据工况，改造泵、风机、压缩机的出入口管线的直径，合理配置管线和风道的布局，达到全系统节能。

(9) 用电动泵替代蒸汽泵。

### 3.7. 节能成本

节能成本是评估节能项目的重要经济指标。评估项目的节能成本在许多情况下是件困难的事，因为许多情况下，在对节能项目进行经济评价时可能发现：项目的投资及其投资后的运行费用往往不是单纯为节能这一因素的，投资和费用总额中很难分清楚哪些份额是为节能这一目的的，哪些份额是为其他目的的。而且，从节能项目的效果看，项目不仅有节能效果，还有诸如提高产品质量、扩大生产能力、减少环境污染物排放等其他效益。这里存在投资和效果如何分摊和对应的困难。所以一般在分析节能项目的经济可行性时，如同其他类型的建设项目或技术改造项目一样，把内部收益率、投资回收期、投资收益率等指标作为项目是否可行的评价指标。

对于单纯的节能项目，可以计算出节能项目的节能成本。节能成本简单地说就是把项目所节约的能源作为投资的产出，再根据项目为节能所化的总费用，计算出节约单位能源的费用。对于以节能设备替换老设备或在设备建设初期购置节能设备的简单情况，并假设建设期或替换改造期小于一年的情况，节能成本的计算公式为

$$C = \frac{n \cdot r}{1 - (1+r)^{-n}} \cdot \frac{\Delta I + \sum_{i=2}^{n} \frac{\Delta e_i}{(1+r)^{i-1}}}{\sum_{i=1}^{n} \delta E_i}$$

式中 $C$ ——节能成本；

$\Delta I$ ——项目第一年的投资总额，包括替换或选用设备的投资增量，即购买高效设备与一般

设备的价格差或为了替换原设备而购置新设备的费用增量，再加上安装费用、附属设备或系统改造费用；

$\Delta e_i$ ——项目完成后第 $i$ 年所增加的维修费用和运行费用；

$\delta E_i$ ——项目完成后第 $i$ 年的节能量；

$n$ ——项目经济寿命期；

$r$ ——资金折现率。

对于 $\delta E_i$ 为常量的情况，上式可简化为：

$$C=\frac{r}{1-(1+r)^{-n}}\cdot\frac{\Delta I+\Delta e}{\delta E}$$

式中 $\Delta e$ ——寿命期内每年的费用折算到第一年的现值；

$\delta E$ ——每年的节能量。

例如，购买一个节能灯具代替老式白炽灯，节能灯具连同节能灯泡的价格为45元，每天节电0.4kW·h，年节电为146kW·h（$\delta E$），灯具及灯泡寿命为5年（$n$）；若继续用白炽灯具，灯泡寿命平均为0.5年，每年的灯泡替换费用为3元，则五年内折算成第一年的费用现值为11.14元（$-\Delta C$），资金折现率为12%，则根据上式可算得节电成本为：

$$C=0.064\text{元}/(\text{kW}\cdot\text{h})$$

## 4. 能源与环境[11~14]

能源是人类赖以生存的重要物质基础。社会生产发展和经济生活都离不开能源。

能源在开发、运输、加工和利用的过程中，程度不同地排放废气、废水和固体废料，造成环境质量下降，危害人类正常生存和发展。

据专家估算，中国目前排入大气中70%的烟尘、90%的二氧化硫、85%的二氧化碳均来自煤炭燃烧。可见能源与环境，特别是煤炭与环境的关系极为密切。

能源的开发、转换和终端消费结构等各个环节是否合理，都直接与环境质量有密切关系。

只顾片面抓经济发展而忽略环境质量，则环境必定给人类以无情的惩罚。世界上曾发生过八大公害事件就是历史的见证。所以，在制订能源政策时，应当把保护环境作为重要因素之一来考虑，并纳入国民经济计划，达到经济、能源、环境协调发展。

### 4.1. 与能源有关的环境污染和术语

(1) 能源开发中环境污染 人类能源生产活动过程中，产生的污染物质，造成环境质量下降的现象。如勘探、开采煤炭、石油、天然气、水电、核电的过程中排放的有毒气体、固体废物、有害泥浆污水；地下开采造成地面塌陷；露天开采破坏生态平衡等等，污染了人类赖以生存的环境。

(2) 能源运输中环境污染 人类运输能源活动过程中，产生的污染物质，造成环境质量下降的现象。如贮运过程中，煤炭积压会自然发火污染大气；煤尘飞扬污染车站、码头、铁路沿线；水运煤炭被雨水冲入河内污染河道；石油、天然气管道与罐装运输的挥发、漏泄，造成大气污染等。

(3) 能源利用中环境污染 人类利用能源的过程中，产生的污染物质，造成环境质量下降的现象。如煤炭选洗加工、气化、液化、焦化、燃烧等过程中，排放的有毒物质，如苯并(a)芘、颗粒物、有害气体、废水、酸性水等，造成大气污染、水体和土壤酸化，污染环境；油品炼制加工过程中，排放致癌性的多环芳烃有机物等，都对人体健康带来极大的危害。

(4) 能源-环境政策 根据环境保护计划与规划的要求而制定的相适应的能源开发、加工、转换和利用政策。不同时期所采取的政策也不一样。它与资源-环境政策和环境保护技术政策相关。

(5) 资源浪费 地球上的资源是有限的，消耗一点就少一点，要珍惜宝贵的资源。资源的不合理开发、利用造成的损失叫资源浪费。这种现象普遍存在，又十分严重。节约资源的战略是合理开发利用有限的资源为人类造福。

(6) 环境资源 指各种自然资源，如土地、气候、水、动植物，矿产等宇宙状态，它是人类生活和经济发展的物质基础，是宝贵的资源。保护环境资源不遭受严重破坏对保持人类生存的正常环境。促进社会持续、协调、稳定地发展，是有重要意义。

(7) 环境自净能力 被污染的环境在自然作用下，污染物的浓度或总量在逐渐降低，其降低的速度和数量与环境结构和状态有关的基本特性，称环境自净能力。环境自净能力的大小是正确评价该环境容量的重要条件。

(8) 地面塌陷 由于地下采矿或工程施工，特别是平原地区地下采煤破坏了土地，造成地表下沉，称地面塌陷。中国平原地区，一般每采10kt煤，要塌陷土地0.2hm$^2$。随着国民经济的发展，煤炭需求量增加，煤炭开采量会越来越大，土地遭破坏会愈多，带来了较严重的社会、经济和环境问题。为了治理地面塌陷的问题，对破坏的土地进行复垦和利用势在必行。为此，中国国家计委、煤炭部、国家土地管理局、财政部共同拟订了《关于加强土地复垦的规定》，进行综合治理。

(9) 矿井瓦斯 矿井空气中含有害气体的总称。矿井瓦斯包括甲烷（$CH_4$）、一氧化碳（CO）、二氧化硫（$SO_2$）、硫化氢（$H_2S$）和氧化氮（NO）等。这些有害气体，多数是无色、无味、无臭，引起人们中毒或窒息，甚至发生爆炸。目前，中国矿井瓦斯抽放利用率较低，大部

分均放空。

(10) 洁净空气　没有被污染的空气。据监测得知，大城市污染空气中痕量气体的浓度比洁净空气中的要高 1.3～1000 倍（见表 11）。

**表 11　大城市污染空气中痕量气体与洁净空气比较**

| 成　分 | 洁净空气,ppm | 污染空气,ppm |
|---|---|---|
| 二氧化硫($SO_2$) | 0.0002 | 0.2 |
| 二氧化碳($CO_2$) | 320 | 400 |
| 一氧化碳(CO) | 0.1 | 40～70 |
| 氮氧化物($NO_x$) | 0.001 | 0.2 |
| 臭氧($O_3$) | 0.02 | 0.5 |
| 甲烷($CH_4$) | 1.5 | 2.5 |

## 4.2.　污染源及污染物

(1) 污染源　共有以下 7 种。

a. 人为空气污染源　由于人类社会的生产活动和生活活动产生的空气污染，即人为原因造成的空气污染来源。生产污染源指工业污染源、农业污染源和交通运输污染源等；生活污染源指生活用煤污染源、生活用水污染源和生活垃圾污染源等。有的属于人为的局部空气污染源，有的属于人为的区域性空气污染源。

b. 空气污染点源　排放污染物的空间分布方式是集中在一点或一个可当作一个点的小范围内向空气排放污染物的污染源。工业污染源大多数是空气污染点源。

c. 空气污染线源　排放污染物的空间分布方式是在相当一条直线或长带上。这种空气污染线源是形成光化学烟雾污染的主要来源。

d. 空气污染面源　排放污染物的空间分布方式是一个不可忽略的连成片的面积。居民炊事、取暖用炉灶和农、林业生产过程中排放空气污染物都属空气污染面源。

e. 城市污染源　人类在城市生产活动和生活活动过程中造成环境污染与影响的污染物源头。城市污染源可分为大气污染源、水体污染源和土壤污染源等，其污染源排放的形态可分为废气、废水、废渣、噪声和辐射等。

f. 室内空气污染　来自自然源和人为源的各种污染物质在室内扩散，导致室内空气质量下降且有害于人体健康的状况。污染物质包括各种燃料燃烧释放的大量有害气体、吸烟吐出的有害烟雾、室内建筑材料、装饰材料、家具涂料放射出的有害物质和患呼吸道疾病的病人呼出的病菌等，均造成室内空气污染。

g. 工业污染源　人类在工业生产活动过程中造成环境污染的污染物源头。这是人为污染源的一种类型。

(2) 污染物　共有以下 9 种。

a. 大气污染　由于人类活动或自然过程引起某种物质进入大气，使大气中污染物质的浓度超过最高容许值，达到对人体健康、动植物和物体产生有害影响，以至破坏生态平衡和危害人类生存与发展的大气状况。大气污染主要有煤烟雾型污染、光化学烟雾型污染、酸性沉降污染、氯氟烃污染（导致臭氧层遭破坏）、二氧化碳等痕量气体污染（导致温室效应的地球变暖）等。通常把“大气污染”与“空气污染”等同来用。也可以分外环境污染（指大气污染）和内环境污染（指空气污染）。

b. 热污染　人类社会的生产活动和生活活动产生的各种污染物质破坏自然环境热平衡、危害热环境的现象。热污染主要有工业生产排放的大量二氧化碳造成温室效应、生活用制冷剂氯氟烃对臭氧层的破坏、工业生产排放的飘尘，使自然环境变冷或地面增温效应，还有城市热岛效应，工业热废水污染等。

c. 海洋污染　人类社会的生产活动和生活活动产生的各种污染物质倾泄入海洋中，破坏海洋生态系统导致海水质量下降的现象。海洋污染主要是海船、油井的石油泄漏污染、生产和生活废水废物污染。海洋污染持续性强，不易清除，并能通过食物链危害人体健康。

d. 痕量元素污染　人类社会的生产活动和生活活动产生的痕量元素或痕量元素化合物，导致的环境污染现象。痕量元素污染主要来自工业开采、冶炼生产过程、农业生产过程（农药、化肥入土壤）、人们生活过程（燃煤、汽车排气）的排放或泄漏。这些有害有毒物质分布较广，对环境和生态危害较大。一旦经食物链浓缩，对人体健康造成威胁。

e. 煤矸石　煤矿开采、选矿和洗煤过程中产生的固体废物（废石）。煤矸石是碳、泥、沙质页岩的混合物，发热量不高，但可同煤混烧发电、制造建筑材料等综合利用。如遗弃不用，占用大量土地，造成二次环境污染，危害较大。煤矸石资源化，势在必行。

f. 煤炭自燃发火　矿井煤层煤炭因氧化发热，当热量积聚达到煤炭着火点(300～350℃时)，即自燃发火。煤炭自燃必须具备的条件和防治措施是：有自燃倾向性(可从巷道采气样化验分析其变化来及早识别，进行预防)；有连续供氧条件(利用阻止煤炭氧化的物质注入采空区，切断氧气供给源)；有积聚氧化热量的环境（采取灌注泥浆进行预防性灌浆措施，降低积热作用）。中国新疆等地区煤炭自燃引起火灾严重，产生大量有害气体。

g. 选煤厂煤泥水污染　选煤厂生产中产生的煤泥水造成的环境污染。煤泥水中含有多种阴阳离子、醇类等污染物，为避免污染，必须实现厂内处理，采用煤泥水闭路循环，这是维护环境保护的重要措施。

洗煤方法分湿式与干式两种。湿式洗煤过程中排放的废水，主要成分有煤粉、砂、粘土、页岩粉等，可采用沉淀或气浮法处理。

h. 黑液　黑液一般指碱法制浆工艺洗浆过程排出

的黑褐色废水。黑液中的污染物浓度很高，必须在生产工序上增加回收碱工艺，黑液经蒸发浓缩、燃烧，碱回收率很高。

i. 固体废物 人类社会生产活动和生活活动中产生的不再需要的被遗弃的固体或半固体物质统称固体废物。固体废物主要分为工业固体废物、矿业固体废物、农业废弃物和生活垃圾等。这些废物可以综合利用，如不处理将破坏环境、污染空气和水体。固体废物资源化势在必行。

## 4.3. 污染的危害

(1) 电磁污染 在电磁辐射的空间，电磁辐射强度超过人体所能承受或仪器设备所能容许的限度，即构成电磁污染。电磁辐射分为两大类：一类是天然电磁辐射；一类是人工电磁辐射。主要是微波辐射，这种辐射使人体温度升高、疲劳，甚至造成植物神经功能紊乱，应注意其累积致害性，受辐射后应有足够恢复时期，避免短期内再受辐射。

(2) 光化学烟雾 光化学烟雾是大气污染物中的二次污染物。大气中的氮氧化物和碳氢化物在阳光紫外线作用下，发生一系列的光化学反应形成的一种具有刺激性的浅蓝色烟雾。这类烟雾最早出现在40年代的洛杉矶，故又称洛杉矶型烟雾。它对人体危害很大，刺激眼、喉、皮肤，严重导致头痛、心肺功能衰竭，直至死亡。

(3) 苯并(a)芘 它是黄色针状结晶。广泛存在于大气环境中。主要来自汽车排气、纸烟烟雾；还在焦油、沥青、熏肉、熏鱼、地面水、土壤内，是间接致癌物。可能与人肺、皮肤、胃癌发病有关。

(4) 地下水污染 人类社会生产活动和生活活动产生的污染物渗漏到地下水，使水质下降的现象。地下水污染主要来自过度开采，污水倒灌；农药、化肥进入土壤，使污染物渗入地下水，有毒物质增加所致。地下水污染难以治理，影响供水质量，应采取措施，保护地下水资源。

(5) 土壤污染 人类社会生产活动和生活活动产生的污染物进入土壤，引起土壤质量恶化的现象。土壤污染物主要来自工业废水、生活污水、农药、化肥、大气沉降物、固体废弃物等。土壤污染较难恢复，危害很大。有害物质在农作物体内累积，通过食物链，威胁人畜健康。

(6) 放射性污染 人类社会通过各种途径排放出来的放射性污染物而造成环境污染的现象。放射性污染物导致大气、水体和土壤污染，严重的危及安全。放射性污染物通过食物链进入人体，使人体遭到放射性伤害。

## 4.4. 环境标准及环境质量

(1) 环境标准 国家根据人群健康、生态平衡和社会发展对环境结构、状态所规定的技术规范。环境标准是评价环境状况和环保工作的法定依据。环境标准的内容主要有：环境质量标准、污染物排放标准等。

(2) 环境保护质量标准 为逐步建立和完善环境保护标准体系，维持地球生态平衡和保护人类健康、社会物质财富，而对有害物质或因素所做的规定。如对大气、水、土壤等环境质量、污染源以及其他需要所制订的标准。包括环境质量标准，污染物排放标准，环境保护基础标准和环境保护方法标准。前两种标准分国家标准和地方标准；后两种标准，只有国家标准。

(3) 大气环境质量标准 大气环境质量标准分为三级。

a. 一级标准 为保护生态平衡和人群健康，在长期接触情况下，不发生任何危害的空气质量标准要求。

b. 二级标准 为保护人群健康和城市、乡村的动植物，在长期和短期接触情况下，不发生伤害的空气质量标准要求。

c. 三级标准 为保护人群不发生急、慢性中毒和城市一般动、植物(敏感者除外)正常生长的空气质量标准要求。

大气环境三级质量标准浓度限值见表12。

**表12 空气污染物三级标准浓度限值表**

| 污染物名称 | 浓度限值(标准状态下)，mg/m³ | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 取值时间 | 一级标准 | 二级标准 | 三级标准 |
| 总悬浮微粒 | 日平均① | 0.15 | 0.30 | 0.50 |
| | 任何一次② | 0.30 | 1.00 | 1.50 |
| 飘尘 | 日平均 | 0.05 | 0.15 | 0.25 |
| | 任何一次 | 0.15 | 0.50 | 0.70 |
| 二氧化硫 | 年日平均③ | 0.02 | 0.06 | 0.10 |
| | 日平均 | 0.05 | 0.15 | 0.25 |
| | 任何一次 | 0.15 | 0.50 | 0.70 |
| 氮氧化物 | 日平均 | 0.05 | 0.10 | 0.15 |
| | 任何一次 | 0.10 | 0.15 | 0.30 |
| 一氧化碳 | 日平均 | 4.00 | 4.00 | 6.00 |
| | 任何一次 | 10.00 | 10.00 | 20.00 |
| 光化学氧化剂($O_3$) | 1小时平均 | 0.12 | 0.16 | 0.20 |

注：摘自中华人民共和国国家标准(GB 3095—82)。

① “日平均”为任何一日的平均浓度不许超过的限值。

② “任何一次”为任何一次采样测定不许超过的浓度限值。不同污染物“任何一次”采样时间见有关规定。

③ “年日平均”为任何一年的日平均浓度均值不许超过的限值。

(4) 大气环境质量区的划分根据地理、气候、生态、政治、经济和大气污染程度，分三类大气环境质量区。

a. 一类区 为国家规定的自然保卫区、风景游览区、名胜古迹和疗养地等。

b. 三类区 为城市规划中的居民区、商业交通居民

混合区、文化区、名胜古迹和广大农村等。

c. 三类区　为大气污染程度比较重的城镇和工业区以及城市交通枢纽、干线等。

一类区一般执行一级标准；二类区一般执行二级标准；三类区一般执行三级标准。

(5) 地面水环境质量标准　依据功能和保护目标将地面水水域划分为五类：

Ⅰ类主要适用于源头水、国家自然保护区。

Ⅱ类主要适用于集中式生活饮用水水源地一级保护区、珍贵鱼类保护区、鱼虾产卵场等。

Ⅲ类主要适用于集中式生活饮用水水源地二级保护区、一般鱼类保护区及游泳区。

Ⅳ类主要适用于一般工业用水区及人体非直接接触的娱乐用水区。

Ⅴ类主要适用于农业用水区及一般景观要求水域。

为控制水污染，保护水资源和向人民供应符合卫生要求的生活饮用水，特制定地面水环境质量标准和生活饮用水卫生标准，分别见表 13 和表 14。

**表 13　地面水环境质量标准，mg/L**

| 序号 | 分类 / 参数 | | Ⅰ类 | Ⅱ类 | Ⅲ类 | Ⅳ类 | Ⅴ类 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 基本要求 | | 所有水体不应有非自然原因所导致的下述物质<br>a. 凡能沉淀而形成令人厌恶的沉积物<br>b. 漂浮物，诸如碎片、浮渣、油类或其他的一些引起感官不快的物质<br>c. 产生令人厌恶的色、臭、味或浑浊度的<br>d. 对人类、动物或植物有损害、毒性或不良生理反应的<br>e. 易滋生令人厌恶的水生生物的 | | | | |
| 1 | 水温，℃ | | 人为造成的环境水温变化应限制在<br>夏季周平均最大温升≤1<br>冬季周平均最大温降≤2 | | | | |
| 2 | pH | | 6.5～8.5 | | | | 6～9 |
| 3 | 硫酸盐[①]（以 $SO_4^{2-}$ 计） | ≤ | 250 以下 | 250 | 250 | 250 | 250 |
| 4 | 氯化物（以 $Cl^-$）计 | ≤ | 250 以下 | 250 | 250 | 250 | 250 |
| 5 | 溶解性铁[①] | ≤ | 0.3 以下 | 0.3 | 0.5 | 0.5 | 1.0 |
| 6 | 总锰[①] | ≤ | 0.1 以下 | 0.1 | 0.1 | 0.5 | 1.0 |
| 7 | 总铜[①] | ≤ | 0.01 以下 | 1.0（渔 0.01） | 1.0（渔 0.01） | 1.0 | 1.0 |
| 8 | 总锌[①] | ≤ | 0.05 | 1.0（渔 0.1） | 1.0（渔 0.1） | 2.0 | 2.0 |
| 9 | 硝酸盐（以 N 计） | ≤ | 10 以下 | 10 | 20 | 20 | 25 |
| 10 | 亚硝酸盐（以 N 计） | ≤ | 0.06 | 0.1 | 0.15 | 1.0 | 1.0 |
| 11 | 非离子氨 | ≤ | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.2 | 0.2 |
| 12 | 凯氏氮 | ≤ | 0.5 | 0.5 | 1 | 2 | 2 |
| 13 | 总磷（以 P 计） | ≤ | 0.02 | 0.1（湖、库 0.025） | 0.1（湖、库 0.05） | 0.2 | 0.2 |
| 14 | 高锰酸盐指数 | ≤ | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 |
| 15 | 溶解氧 | ≥ | 饱和率 90% | 6 | 5 | 3 | 2 |
| 16 | 化学需氧量（$COD_{Cr}$） | ≤ | 15 以下 | 15 以下 | 15 | 20 | 25 |
| 17 | 生化需氧量（$BOD_5$） | ≤ | 3 以下 | 3 | 4 | 6 | 10 |
| 18 | 氟化物（以 $F^-$ 计） | ≤ | 1.0 以下 | 1.0 | 1.0 | 1.5 | 1.5 |
| 19 | 硒（4 价） | ≤ | 0.01 以下 | 0.01 | 0.01 | 0.02 | 0.02 |
| 20 | 总砷 | ≤ | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.1 | 0.1 |
| 21 | 总汞[②] | ≤ | 0.00005 | 0.00005 | 0.0001 | 0.001 | 0.001 |
| 22 | 总镉[②] | ≤ | 0.001 | 0.005 | 0.005 | 0.005 | 0.01 |
| 23 | 铬（6 价） | ≤ | 0.01 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.1 |
| 24 | 总铅[②] | ≤ | 0.01 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.1 |
| 25 | 总氰化物 | ≤ | 0.005 | 0.05（渔 0.005） | 0.2（渔 0.005） | 0.2 | 0.2 |
| 26 | 挥发酚[②] | ≤ | 0.002 | 0.002 | 0.005 | 0.01 | 0.1 |
| 27 | 石油类[②]（石油醚萃取） | ≤ | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.5 | 1.0 |
| 28 | 阴离子表面活性剂 | ≤ | 0.2 以下 | 0.2 | 0.2 | 0.3 | 0.3 |
| 29 | 总大肠菌群[③]，个/L | ≤ | | | 10000 | | |
| 30 | 苯并(a)芘[③]，μg/L | ≤ | 0.0025 | 0.0025 | 0.0025 | | |

注：摘自中华人民共和国国家标准(GB 3838—88)。

① 允许根据地方水域背景值特征做适当调整的项目。

② 规定分析检测方法的最低检出限，达不到基准要求。

③ 试行标准。

表14 生活饮用水水质标准

| 项目 | 标准 |
|---|---|
| 感官性状和一般化学指标:色 | 色度不超过15度,并不得呈现其他异色 |
| 混浊度 | 不超过3度,特殊情况不超过5度 |
| 嗅和味 | 不得有异臭、异味 |
| 肉眼可见物 | 不得含有 |
| pH | 6.5～8.5 |
| 总硬度(以碳酸钙计),mg/L | 450 |
| 铁,mg/L | 0.3 |
| 锰,mg/L | 0.1 |
| 铜,mg/L | 1.0 |
| 锌,mg/L | 1.0 |
| 挥发酚类(以苯酚计),mg/L | 0.002 |
| 阴离子合成洗涤剂,mg/L | 0.3 |
| 硫酸盐,mg/L | 250 |
| 氯化物,mg/L | 250 |
| 溶解性总固体,mg/L | 1000 |
| 毒理学指标 | |
| 氰化物,mg/L | 1.0 |
| 氟化物,mg/L | 0.05 |
| 砷,mg/L | 0.05 |
| 硒,mg/L | 0.01 |
| 汞,mg/L | 0.001 |
| 镉,mg/L | 0.01 |
| 铬(6价),mg/L | 0.05 |
| 铅,mg/L | 0.05 |
| 银,mg/L | 0.05 |
| 硝酸盐(以氮计),mg/L | 20 |
| 氯仿①,μg/L | 60 |
| 四氯化碳①μg/L | 3 |
| 苯并(a)芘①,μg/L | 0.01 |
| 滴滴涕①,μg/L | 1 |
| 六六六①,μg/L | 5 |
| 细菌学指标 | |
| 细菌总数,个/ml | 100 |
| 总大肠菌群,个/L | 3 |
| 游离余氯 | 在接触30min后应不低于0.3mg/L,集中式给水除出厂水应符合上述要求外,管网末梢水不应低于0.05mg/L |
| 放射性指标 | |
| 总α放射性,Bq/L | 0.1 |
| 总β放射性,Bq/L | 1 |

注:摘自中华人民共和国国家标准(GB 5749—85)。

① 允许根据地方水域背景值特征做适当调整的项目。

(6) 海水水质标准 依照用途海水水质分为三类。

第一类适用于保护海洋生物资源和人类的安全利用(包括盐场、食品加工、海水淡化、渔业和海水养殖等用水),以及海上自然保护区。

第二类适用于海水浴场及风景游览区。

第三类适用于一般工业用水、港口水域和海洋开发作业区等。

为防止和控制海水水质污染,特制订海水水质标准和海水中有害物质最高容许浓度,分别见表15和表16。

(7) 污水综合排放标准 对向地面水水域和城市下水道排放的污水和废水分别执行一、二、三级标准。标准值按性质分为二类。

第一类污染物,指能在环境或动植物体内蓄积,对人体健康产生长远不良影响者。

第二类污染物,指其长远影响小于第一类污染物质者。

第一类污染物和第二类污染物最高允许排放浓度分别见表17和表18。

表15 海水水质要求

| 项目 | 第一类 | 第二类 | 第三类 |
|---|---|---|---|
| 悬浮物质 | 人为造成增加的量不得超过10mg/L | 人为造成增加的量不得超过50mg/L | 人为造成增加的量不得超过150mg/L |
| 色、臭、味 | 海水及海产品无异色、异臭、异味 | | 海水无异色、异臭、异味 |
| 漂浮物质 | 水面不得出现油膜、浮沫和其他杂质 | | 水面不得出现明显的油膜、浮沫和其他杂质 |
| pH | 7.5～8.4 | 7.3～8.8 | 6.5～9.0 |
| 化学需氧量 | <3mg/L | <4mg/L | <5mg/L |
| 溶解氧 | 任何时候不低于5mg/L | 任何时候不低于4mg/L | 任何时候不低于3mg/L |
| 水温 | 不超过当地、当时水温4℃ | | |
| 大肠菌群 | 不超过10000个/L(供人生食的贝类养殖水质不超过700个/L) | | |
| 病原体 | 含有病原体的工业废水、生活污水须经过严格消毒处理,消灭病原体后,方可排放 | | |
| 底质 | 砂石等表面的淤积物不得妨碍种苗的附着生长 | | |
| | 溶出的成分应保证海水水质符合要求 | | |
| 有害物质 | 应符合规定的最高容许浓度要求 | | |

注:摘自中华人民共和国国家标准(GB 3097—82)。

**表 16　海水中有害物质最高容许浓度**

| 序号 | 项目名称 | 最高容许浓度，mg/L | | |
|---|---|---|---|---|
| | | 第一类 | 第二类 | 第三类 |
| 1 | 汞 | 0.0005 | 0.0010 | 0.0010 |
| 2 | 镉 | 0.005 | 0.010 | 0.010 |
| 3 | 铅 | 0.05 | 0.10 | 0.10 |
| 4 | 总铬 | 0.10 | 0.50 | 0.50 |
| 5 | 砷 | 0.05 | 0.10 | 0.10 |
| 6 | 铜 | 0.01 | 0.10 | 0.10 |
| 7 | 锌 | 0.10 | 1.00 | 1.00 |
| 8 | 硒 | 0.01 | 0.02 | 0.03 |
| 9 | 油类 | 0.05 | 0.10 | 0.50 |
| 10 | 氰化物 | 0.02 | 0.10 | 0.50 |
| 11 | 硫化物 | 按溶解氧计 | | |
| 12 | 挥发酚 | 0.005 | 0.010 | 0.050 |
| 13 | 有机氯农药 | 0.001 | 0.020 | 0.040 |
| 14 | 无机氮 | 0.10 | 0.20 | 0.30 |
| 15 | 无机磷 | 0.015 | 0.030 | 0.045 |

注：1. 无机氮和无机磷为防止暖流内湾海域产生“赤潮”的限制值；海水中放射性物质应符合 GBJ 8—74《放射防护规定》中露天水源的限制浓度。

2. 摘自中华人民共和国国家标准（GB 3097—82）。

**表 17　第一类污染物最高允许排放浓度，mg/L**

| 污　染　物 | 最高允许排放浓度 |
|---|---|
| 总汞 | 0.05① |
| 烷基汞 | 不得检出 |
| 总镉 | 0.1 |
| 总铬 | 1.5 |
| 6 价铬 | 0.5 |
| 总砷 | 0.5 |
| 总铅 | 1.0 |
| 总镍 | 1.0 |
| 苯并(*a*)芘② | 0.00003 |

注：摘自中华人民共和国国家标准（GB 8978—88）。

① 烧碱行业（新建、扩建、改建企业）采用 0.005mg/L。

② 为试行标准，二级、三级标准区暂不考核。

**表 18　第二类污染物最高允许排放浓度，mg/L**

| 污染物 \ 标准分级和规模 | 一级标准 | | 二级标准 | | 三级标准 |
|---|---|---|---|---|---|
| | 新扩改 | 现有 | 新扩改 | 现有 | |
| pH 值 | 6～9 | 6～9 | 6～9 | 6～9① | 6～9 |
| 色度(稀释倍数) | 50 | 80 | 80 | 100 | |
| 悬浮物 | 70 | 100 | 200 | 250② | 400 |
| 生化需氧量($BOD_5$) | 30 | 60 | 60 | 80 | 300③ |
| 化学需氧量($COD_{Cr}$) | 100 | 150 | 150 | 200 | 500③ |
| 石油类 | 10 | 15 | 10 | 20 | 30 |

续表

| 污染物 \ 标准分级和规模 | 一级标准 | | 二级标准 | | 三级标准 |
|---|---|---|---|---|---|
| | 新扩改 | 现有 | 新扩改 | 现有 | |
| 动植物油 | 20 | 30 | 20 | 40 | 100 |
| 挥发酚 | 0.5 | 1.0 | 0.5 | 1.0 | 2.0 |
| 氰化物 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 1.0 |
| 硫化物 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 2.0 | 2.0 |
| 氨氮 | 15 | 25 | 25 | 40 | |
| 氟化物 | 10 | 15 | 10 | 15 | 20 |
| | | | 20④ | 30④ | |
| 磷酸盐(以 P 计)⑤ | 0.5 | 1.0 | 1.0 | 2.0 | |
| 甲醛 | 1.0 | 2.0 | 2.0 | 3.0 | |
| 苯胺类 | 1.0 | 2.0 | 2.0 | 3.0 | 5.0 |
| 硝基苯类 | 2.0 | 3.0 | 3.0 | 5.0 | 5.0 |
| 阴离子合成洗涤剂(LAS) | 5.0 | 10 | 10 | | |
| 铜 | 0.5 | 0.5 | 1.0 | 1.0 | 2.0 |
| 锌 | 2.0 | 2.0 | 4.0 | 5.0 | 5.0 |
| 锰 | 2.0 | 5.0 | 2.0⑥ | 5.0⑥ | 5.0 |

注：摘自中华人民共和国国家标准（GB 8978—88）。

① 现有火电厂和粘胶纤维工业，二级标准 pH 值放宽到 9.5。

② 磷肥工业悬浮物放宽至 300mg/L。

③ 对排入带有二级污水处理厂的城镇下水道的造纸、皮革、食品、洗毛、酿造、发酵、生物制药、肉类加工、纤维板等工业废水，$BOD_5$ 可放宽至 600mg/L；$COD_{Cr}$ 可放宽至 1000mg/L。具体限度还可以与市政部门协商。

④ 为低氟地区（系指水体含氟量＜0.5mg/L）允许排放浓度。

⑤ 为排入蓄水性河流和封闭性水域的控制指标。

⑥ 合成脂肪酸工业新扩改为 5mg/L，现有企业为 7.5 mg/L。

（8）工业炉窑烟尘排放标准　工业炉窑和锅炉烟尘排放标准分别见表 19 和表 20。

**表 19　各类区域燃煤炉窑烟尘排放标准值**

| 区域类别 | 适　用　地　区 | 容许烟尘浓度(标准状态下) mg/m³ | | 容许林格曼黑度级 |
|---|---|---|---|---|
| | | 现有 | 新扩建 | |
| 1 | 风景名胜区、自然保护区和其他需要特殊保护区域 | 200 | | 1 |
| 2 | 规划居民区 | 300 | | 1 |
| 3 | 工业区、郊区及县城 | 300 | 200 | 1 |
| 4 | 其他地区 | 600 | 400 | 2 |

注：摘自中华人民共和国国家标准（GB 9078—88）。

表 20 各类区域锅炉烟尘排放标准值

| 区域类别 | 适用地区 | 标准值 | |
|---|---|---|---|
| | | 最大容许烟尘浓度（标准状态） mg/m³ | 最大容许林格曼黑度级 |
| 1 | 自然保护区、风景游览区、疗养地、名胜古迹区、重要建筑物周围 | 200 | 1 |
| 2 | 市区、郊区、工业区、县以上城镇 | 400 | 1 |
| 3 | 其他地区 | 600 | 2 |

注：1. 本标准适用于生产用、采暖用、生活用锅炉，不适用电站锅炉。

2. 摘自中华人民共和国国家标准（GB 3841—83）。

（9）石油化工水污染物排放标准 石油化工水污染物排放标准分为二级。

第一级指新建、改建、扩建的石油化工企业或大型石油化工企业。

第二级指现有具备污水生化处理设施的中、小型石油化工企业。

石油化工工厂和工厂污水处理厂排放口水污染物最高容许排放浓度应符合表 21 规定。

表 21 石油化工水污染物最高容许排放浓度，mg/L

| 项目 | 最高容许排放浓度 | |
|---|---|---|
| | 第一级 | 第二级 |
| 悬浮物 | 100 | 200 |
| 5日生化需氧量 | 60 | 100 |
| 化学需氧量 | 200 | 300 |
| 硫化物 | 1 | 2 |
| 石油类 | 10 | 20 |
| 挥发酚 | 0.5 | 1 |
| 氰化物（以 $CN^-$ 计） | 0.5 | 1 |

注：摘自中华人民共和国国家标准（GB 4281—84）。

### 4.5. 环境污染的综合防治

（1）二氧化硫排放控制 减排或控制工业废气中的 $SO_2$ 是防治环境污染有效的技术措施。$SO_2$ 是大气的主要污染物之一，主要来自含硫化石燃料的燃烧，它对人类社会带来了很大危害。世界各国对排放 $SO_2$ 控制的方法有：燃料加工脱硫、燃烧过程中固硫、烟气脱硫、高烟囱排放稀释、采用低硫燃料等，进而控制酸雨带来的危害。烟气脱硫是较好的脱硫方法，是清除和减排 $SO_2$ 的重要措施，是从含硫高燃料燃烧和工业生产中清除废气里 $SO_2$ 的过程。烟气脱硫方法基本分为干法和湿法两大类。脱硫技术趋于成熟，但投资成本较高，在选择时要综合考虑社会、经济、环境诸方面因素。

（2）废物资源化 废物回收综合利用成为可用制品或原料称废物资源化。在进行废物资源化工作中，要把经济效益和环境效益、社会效益综合考虑，取得优化效果。

（3）洁净煤技术 为减少煤炭燃烧和转换对环境的污染和提高煤炭利用效率而开发的煤炭加工、燃烧、转换和烟气净化新技术的总称。洁净煤技术包括：选煤、洗煤、型煤、水煤浆、煤气化、煤气化联合循环发电、煤气化燃料电池、煤炭液化、流化床燃烧、烟气净化等等新工艺、新技术。

（4）清洁能源 又称无污染能源。对人类社会没有危害、不产生污染物质的能源。如太阳能、风能、水力、地热能、生物质能、氢燃料、海洋能等。这些能源蕴藏量大，均有巨大开发潜力。

## 5. 能源管理和能源经济

### 5.1. 能源管理[12]

能源管理是为了达到一定的能源、经济、环境与社会目标，通过计划、组织、监督、控制等手段，有效利用能源的活动。

能源供需管理是保证实现合理的能源开发、运输、贮存、加工转换、输送分配、最终消费和能源替代系统的运行与维护的全过程。

其主要目标是合理利用能源资源，提高能源利用效率，保证社会经济稳定、持续的发展，节约能源和改善环境。

国家各级政府建立完整的能源管理体系，采用能源法规、政策及其他约束手段实现能源管理。例如能源投资、税收与补贴、价格等项政策；制订技术政策、设计规范、能源监测、定额考核、能源审计和能源标准化管理；加强宣传教育，提高全民节能意识等。

#### 5.1.1. 能源需求侧管理[15]

能源需求侧管理（简称 DSM）是近年来在欧美等发达国家发展起来的一种电力系统规划方法，它以电力公用事业作为供应侧，采取行政和财政激励手段，鼓励需求侧用户采用各种有效的节能技术和措施，改变其需求方式，在保持能源服务水平的前提下，有效降低能源消费量和负荷水平，从而减少新建电厂投资和一次能源消费量，可取得明显的经济效益和环境效益。而传统的电力规划

单纯地以扩大供电能力来满足需求的增长，这不仅加重了资金和能源投入的压力，也增大了环境污染和治理成本，对降低需求却缺乏内在动力。DSM 的主要行政鼓励手段有：信息效流，技术推广，法规制度，标准（效率、排放），咨询等；主要的财政激励手段有：电价结构、回扣、奖励、补贴、贴现率等；主要的技术措施有：节能、负荷调节、自备发电、燃料替代等。因此，从本质上讲，DSM 的新概念中包含了一种用户和电力公司之间的“合作伙伴”关系。

### 5.1.2. 能源标准化管理[16]

标准化是一门技术管理科学。能源标准化是能源科学管理的基础性工作。能源标准化管理为了实行全面的科学管理，达到节能目标，要对能源勘探、开发、输送、转换和利用的全过程每个环节都制订管理标准与技术标准。包括生产、技术内容，同时也包括管理原则与方法。

标准化体系把能源开发、生产、加工、转换、输送、使用全过程中每个环节、各种要素（例如人员、设备与工艺、材料与配件、燃料与动力等）按概念、实物、方法与管理四个方面的技术特性、管理标准，合理地联系起来。

能源标准化管理是合理开发、利用能源的有效手段、用能设备管理、改造和更新的技术依据，实现能源科学管理的有效措施。

### 5.1.3. 企业能源管理[16]

企业能源管理是企业管理的重要内容，是企业为了达到节约能源，提高用能的经济性，对能源的可靠供应和合理使用所进行的计划、组织、控制、协调与鼓励等一系列活动。

其主要内容包括以下几项。

（1）遵守国家的能源政策、法规、研究与制订企业能源计划（包括中、长期能源规划）。

（2）加强企业能源计量，按企业用能过程，实行全过程的能源管理，降低能源消耗，减少产品成本中能源费用。

（3）保证企业合理用能，做好耗能设备的能源监测工作，编制企业能量平衡表，绘制企业能源网络图与能流图，分析、评价企业用能水平，寻找节能方向。

（4）制订企业能源消耗定额，并实行定额管理，进行能源监测与检查，掌握企业用能状况。

（5）制订与修改企业能源管理的规章与制度，并认真贯彻执行。

（6）开展企业能源审计，对企业用能过程进行分析与评价，寻找节能方向，制订节能技术改造方案，并创造条件进行节能技术改造。

（7）开展节能宣传教育，进行人员培训，增强企业全员节能意识，提高企业能源管理水平。搞好企业能源管理，必须加强几项基础性工作，包括企业能源计量、能源消耗定额管理、企业能源统计与分析、企业能量平衡和人员培训、提高全员的能源政策、技术和管理水平。

### 5.1.4. 企业能量平衡[16]

是企业能源管理的一项基础性工作，其目的是掌握企业的耗能情况、分析企业用能水平，查找企业的节能潜力、明确节能方向，为改进能源管理，实行节能技术改造、提高能源利用率提供科学依据。

中国 1983 年制订了国家标准《企业能量平衡通则》(GB 3484 -83)，规定企业能量平衡是以企业为对象的能量平衡，包括各种能源的收入与支出的平衡，消耗与有效利用及损失之间的数量平衡。其方法是采用测试计算与统计计算相结合的方法。测试计算以主要耗能设备的测试数据，进行综合计算，反映出测试状态下企业用能水平；统计计算以统计期内的计量和记录数据为基础进行综合计算，其结果反映企业实际用能水平。

企业能量平衡是中国开创的一种企业能源管理方法。为提高中国企业能源科学管理水平，节能降耗工作做出了重要贡献。取得了许多成功的经验和成果，培养了一大批企业能源管理人才，建立了一系列企业能源管理标准、法规与制度。能量平衡是一种科学管理方法。它自身也在不断地发展、完善与提高，其应用范围也在不断地扩展。开展企业能源审计、节能监测，建立企业能源管理信息系统等项工作，都要以企业能量平衡为基础。现行的企业能量平衡工作，是以耗能设备的测试为重点，逐步汇总出车间（或分厂），直至全企业的能量平衡方法，存在的问题是测试工作量大，耗费人力、物力和财力多，工作时间过长，其测试计算结果又与企业日常用能工况偏离过大，目前急需发展一套科学实用、简便完善的企业能量平衡方法。建议采用系统工程的方法，研究企业用能过程中能量平衡，即直接研究企业用能系统内部各用能环节和单元之间的能量平衡关系，进行综合分析与评价。随着企业能源计量水平不断提高，可以从测试计算为主，转变为以统计计算为主的企业能量平衡方法。为此，要发展企业能源统计方法和建立一种企业能量平衡模式，便于对企业用能系统进行综合平衡与分析。这种转变实质是将企业划定为一个用能系统做为研究对象，不是把耗能设备的能量平衡做为研究重点。是沿着企业用能过程进行能量平衡与分析，企业能量平衡期间是选取企业整个用能时间，而不是测试时间；选用的工况也是实际运行工况，而不是典型测试工况。这在能源计量系统完善和企业能源管理较好的企业是可以实现的。取得可靠的、齐全的企业能源统计数据，进行综合评价与分析，寻找节能方向，制订节能措施，实现企业用能优化调度和科学决策，减少大量的测试工作，把企业能量平衡工作与企业日常能源管理工作结合起来，更准确的反映企业用能状况。在此基

础上引入计算机技术，建立企业能源管理信息系统，提高中国企业能源管理水平。

### 5.1.5. 企业能量平衡模式[16]

任何企业用能系统都可简化成一种标准模式，如图4所示。由能源投入系统开始，按能源流向依次经过购入贮存、加工转换、输送分配和最终使用四个环节，以有效能和各类能量损失流出系统。企业能源系统每一个用能环节又可分为若干用能单元。显然，企业用能系统的能量流，是一个以各用能环节串联，各用能单元并联的混合联结系统。

### 5.1.6. 企业能源统计[16]

企业能源统计是企业能源管理中一项重要的基础性工作。应包括企业直接消费的一次能源、二次能源和耗能工质所消耗的能源。

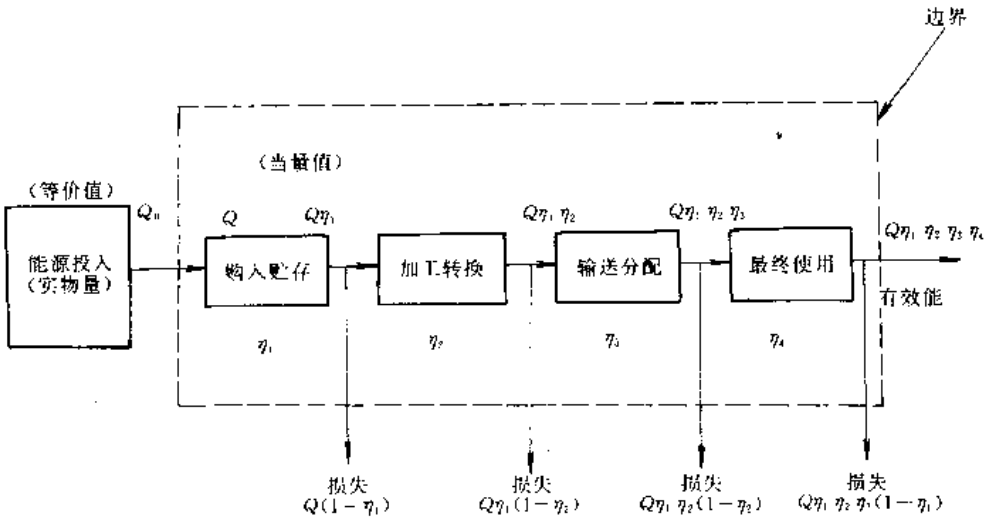



图4 企业用能系统的一种标准模式

$Q_0$—供入系统能源总量等价值；

$Q$ —供入系统能源总量当量值；

$\eta_k$ —企业用能环节 $k$ 的能源利用率（$k=1, 2, 3, 4$）；

$\eta_{k,i}$—企业用能环节 $k$ 中第 $i$ 单元能源利用率（$i=1, 2\cdots, I$）；

$X_{ki}$—供入企业用能环节 $k$ 中第 $i$ 单元能源量占投入系统能源总量 $Q$ 的比重；

$X_k$—供入企业用能环节 $k$ 能源量占投入系统能源总量 $Q$ 的比重；

$$X_k = \prod_{i=1}^{k-1} \eta_i \qquad (k = 1,2,3,4)$$

即 $X_1=1$，$X_2=\eta_1$，$X_3=\eta_1\eta_2$，$X_4=\eta_1\eta_2\eta_3$；

$$X_k = \sum_{i=1}^{I} X_{ki} \qquad (i = 1,2\cdots,I)$$

$$\eta_k = \frac{\sum_{i=1}^{I} X_{ki}\eta_{ki}}{X_k}$$

从这个系统可以直接求出企业能源利用率 $\eta_0$ 和企业能量利用率 $\eta$ 分别为：

$$\eta_0 = \frac{Q}{Q_0}\prod_{k=1}^{4}\eta_k$$

$$\eta = \frac{Q}{Q}\prod_{k=1}^{4}\eta_k = \eta_1\eta_2\eta_3\eta_4$$

因为 $Q_0>Q$，所以 $\eta_0<\eta$

企业能源统计系统应根据企业用能过程划分能源贮入贮存、加工转换、输送分配和最终使用四个环节，每一环节再分为若干单元，直至用能设备。

(1) 企业能源供入量统计　包括各类能源购入量、库存增减量、亏损量、外供量等项，其企业能源供入量为统计期企业用能净收入量。把企业能源供入量折算出它们的等价值与当量值。其等价值用以反映国家对企业供入的能源资源量，当量值用于企业能量平衡分析。在企业内部进行能量平衡是按热力学第一定律进行的。

(2) 企业能源加工转换统计　供入企业的能源，有的直接使用，有的还要经过加工转换，转变成二次能源和生产出耗能工质供企业用能系统使用，如电力、蒸汽、焦炭、煤气、氧气、压缩空气、冷媒质、水等。

企业能源加工转换统计应包括：企业内生产的各种二次能源和耗能工质的数量，生产的各种二次能源和耗能工质所消耗的各类能源数量，生产的二次能源低位发热量，耗能工质的工作参数，以及加工转换设备效率等。而不包括本企业购入的二次能源量。

(3) 企业能源输送分配统计　企业能源输送分配为管道输送、线路输送和其他输送方式。管道输送能源统计包括：输送能源或耗能工质数量，管道进口及出口端的压力、温度等参数，输送损失能量等。耗能工质的输送损失量，以漏失量代替输送损失能量。输配电能源统计包括：变电站向各用电单元的供出电量、用电单元的接收电量、输配电损失电量等。

(4) 企业能源消费统计分两部分　一部分是企业在生产中消耗的各种能源和耗能工质，另一部分是非生产单位、职工生活和外供的各种能源和耗能工质。

企业生产中消耗的各种能耗统计包括：主要生产系统、辅助生产系统、采暖（空调）、照明、运输和其他等六个用能单元所使用各种能源和耗能工质的数量，企业总综合能耗，企业单位产值综合能耗，产品单位产量综合能耗。

非生产用能的统计包括：转供外销的各种能源数量，基建项目使用的各种能源数量，其他非生产使用各种能源数量等。

(5) 回收利用能源的统计　从生产过程中回收利用各类已使用过的能源，应统计其数量、温度、压力，或可作为燃料使用的低位发热量。

(6) 企业节约能源统计　包括企业节能量、企业节能率、单位产量节能量、单位产值节能量等指标，计算方法应符合中国国家标准 GB/TB 13234－91 的规定。

(7) 企业能源统计图表　以表格与图形的方式科学、准确、简明地描述企业用能过程中能量平衡关系。通常有企业能源统计表、企业能量平衡表、企业能源网络图和企业能流图。其编制与绘制方法都有国家标准为根据。这是企业能源现代化管理的基础。它们是企业内部能源管理信息交流、传递的工具，也是向上级和统计部门上报能源统计数据的标准格式。

### 5.1.7.　节能监测

节能监测是由政府授权的节能监测机构依据国家有关节约能源的法规和技术标准，对能源利用进行监督、检测，并对浪费能源行为提出处理意见的一种执法活动。

监测主要内容包括：检测、评价合理用热、用电和用油状况；协助技术监督部对能源供应质量进行监督与检测；抽查、验证节能产品的能耗指标；检测、评价用能产品的能耗及与产品能耗有关的工艺、设备、网络的技术性能；对国家已分布的淘汰机电产品，监督其更新改造。

### 5.1.8.　能源消耗定额管理[16]

能源消耗定额管理包括定额的制订、贯彻执行和考核分析三个环节，其主要内容有：

建立能源消耗定额体系和定额管理体系；

制定和修订能源消耗定额；

采取有效的技术与组织措施，保证完成定额；

考核与分析定额完成情况，总结经验，提出改进意见，提高用能水平。有效地控制和降低企业的能源消耗。

### 5.1.9.　企业能源审计[17]

通常审计活动分为财务审计，效益审计和管理审计。而能源审计是属于管理审计范畴，是一种专业性审计活动。政府通过能源审计，加强能源管理，合理使用能源资源，提高能源利用率，节约能源，保护环境，持续地发展经济。把审计的管理与控制方法，引入企业能源管理工作，在中国的经济改革中也是一种尝试。

企业能源审计是对企业经营、管理的控制的重要内容，也是一项政府的职能。企业能源审计，是由国家节能主管部门授权的能源审计机构或具有资格的能源审计人员，依据国家节能法规和标准，对企业能源利用状况进行审核与评价。具有很强的合法性、科学性与独立性。

(1) 企业能源审计的主要内容　包括以下几项。

a. 审核企业的能源管理状况，包括组织、人员、制度；

b. 审核企业的能源计量、监测系统和统计台帐；

c. 审核企业的能源流程；

d. 审核企业的主要用能设备的运行效率；

e. 审核企业的单位产品能耗；

f. 审核企业的节能技术改造项目；

g. 审核企业的能源使用的经济效益等。

(2) 企业能源消费审计的主要职责　有以下几项。

a. 对企业的能源消费状况进行监督；

b. 对企业的能源利用有关资料进行审核；

c. 对严重超耗的企业，提出处理意见；

d. 向被审计企业提出合理使用的措施和意见等。

## 5.2. 能源经济[18]

能源经济问题是能源经济学需要研究和解决的主要对象，它们属于自然科学和社会科学交叉而形成的基础边缘学科中的问题。能源经济学作为一门边缘学科至今尚未形成完整的理论体系，它以人类经济活动为中心，探索社会经济发展与能源系统开发利用之间的关系，从而规划人类的经济行为，以达到经济、能源与环境的协调发展，其中作为理论的核心，是现代经济学的基本理论和方法。

能源经济问题伴随社会经济发展而产生。它包含的内容可分为下列几个方面：能源供应与需求预测，能源利用效率的研究，能源工程的经济评价，合理能源政策（包括价格、税收、进出口等）的制定，以及能源技术环境影响的经济评价。其中部分属于宏观决策与分析问题，部分属于微观管理与优化问题。

能源价格的制定是能源经济中的核心问题，能源价格的制定要符合下列目标：从经济上提高能源资源在能源部门内部与其他经济部门之间分配的有效性，即使能源的利用达到最佳水平；在社会目标上要保证所有公民得到最起码的能源消费水平，对贫困阶层实行必要的价格津贴；在财政目标上要保证能源生产部门获取适当的资产利润，以利于自我发展；能源节约和环境保护也是必须考虑的目标之一。也就是说要兼顾效率、公平与环境多方面的目标。

在市场经济条件下，能源价格和其他任何商品或服务的价格一样，其决定的基本原则是众所周知的边际成本（一般是指长期边际成本）定价原则。假设成本和需求函数为正常，无其他因素干扰，该原则将导致经济效益最大化。如图5所示，$D$ 是消费者需求曲线，表示消费者在各给定价格下所愿购买的量，亦可用需求价格函数方程 $P(q)$ 表示。$S$ 是供给曲线，亦即供给边际成本，用方程 $MC(q)$ 表示，即在给定产量水平上再生产一单位能源所支付的成本。

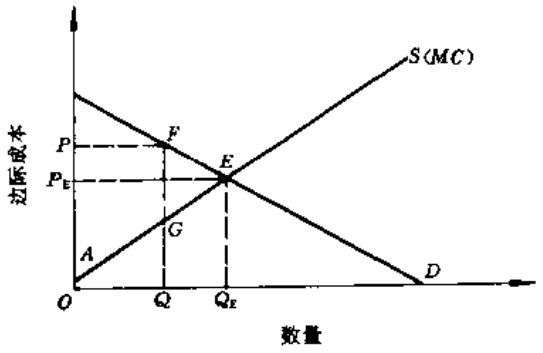



图5 成本和需求量关系

当价格为 $P$ 时消费量为 $Q$，$OPFQ$ 为总的销售收入，减去成本 $OAGQ$，净收益为 $APFG$。用简单的数学来表达，净收益 $NB$ 为：

$$NB=\int_0^Q P(q)\,dq-\int_0^Q MC(q)\cdot dq$$

使NB最大化的必要条件是：

$$\frac{dNB}{dq}=P-MC=0$$

即 $P=MC$。

因此，在市场均衡点E上价格等于边际成本时净收益最大，或称消费有盈余最大。

对于不同能源品种，在其价格制定时还有一些具体问题需要考虑，例如边际成本定价时的短期与长期比较，能源消费的高峰负荷价格与季节性价格，可耗尽能源的价格，以及有市场分割情况下的差别价格等等。

## 参考文献


[1] Amulya, K. N. et al., "Integrated Energy Planning —— The DEFUNDS Methodology", pp. 1～10, Workshop on Integrated Resource Planning, Beijing, China, May 30～June 9, 1994.

[2] 张定一等，《中国技术政策——能源》，国家科委蓝皮书第4号，2～15页，国家科学技术委员会，1985年。

[3] 清华大学核能所能源系统研究室编著，《能源规划与系统模型》，58～69页，清华大学出版社，北京，1986年。

[4] 王庆一编著，《能源手册》，98页，能源部综合计划司，北京，1991年。

[5] Wolfgany Palz, "Role of New and Renewable Energies in Future Energy System", p. 126, Strategic Energy Issues in China, Proceeding of UNESCO Round Table, Atomic Energy Press, Beijing, 1993.

[6] 莱斯特 R. 布朗等，《拯救地球》，25页，科学技术文献出版社，北京，1993年。

[7] Johansson, Thomas B. et al., "Renewable Energy Source for Fuels and Electricity", p. 19, Island Press, Washington, 1993.

[8] 《1989～1993能源国家标准选编》，中国标准出版社，北京，1994年。

[9] 艾尼斯 P. 节夫脱帕罗斯主编，朱亚杰总校译，《工业节能技术手册》，化学工业出版社，北京，1990年。

[10] 王树茂、周凤起，"经济系统的节能量计算"，中国能源，(3)，(1991)。

[11] 曲格平著，《中国环境问题及对策》，中国环境科学出版社，北京，1989年。

[12] 朱亚杰主编，《能源词典》，中国石化出版社，北京，1992年。

[13] 《环境科学大辞典》，中国环境科学出版社，北京，1991年。

[14] 王庆一主编，《中国能源》，冶金工业出版社，北京，1989年。
[15] 孟昭利，《企业能源审计方法》。
[16] 孟昭利，《节能与企业能源管理》，宇航出版社，北京，1993年。
[17] 孟昭利，《中日合办中国节能教育中心教训——企业能源审计方法》，1994年。
[18] 石瑛，《能源价格》，浙江大学出版社，杭州，1992年。

nilong
## 尼　龙　Nylon

见聚酰胺纤维。

ni he nihejin

# 铌和铌合金　Niobium and Niobium Alloys

郭青蔚　北京有色金属研究总院（1.，3.，4.，5.，6.）
汪有明　北京有色金属研究总院（2.）

**1.　铌** …… 334
1.1.　概述 …… 334
1.2.　性质 …… 334
1.2.1.　物理性质 …… 334
1.2.2.　化学性质 …… 334
1.2.3.　机械性能 …… 335
1.3.　资源 …… 335
1.4.　采矿和选矿 …… 336
1.5.　提取冶金 …… 336
1.5.1.　包头铌资源综合利用 …… 336
1.5.2.　精矿分解和浸出 …… 337
1.5.3.　铌中间产品制取 …… 337
1.6.　制取 …… 339
1.6.1.　铝热还原法 …… 339
1.6.2.　真空炭还原法 …… 340
1.6.3.　钠热还原法 …… 341
1.6.4.　氢化法 …… 341
1.6.5.　熔盐电解法 …… 341
1.6.6.　氮化法 …… 341
1.7.　精炼（致密金属制取） …… 342
1.7.1.　真空烧结 …… 342
1.7.2.　自耗电弧炉熔炼 …… 342
1.7.3.　电子束炉熔炼 …… 342
**2.　铌合金** …… 343
2.1.　合金元素的作用 …… 343
2.2.　分类和性质 …… 344
2.2.1.　铌铁合金 …… 344
2.2.2.　超导铌合金 …… 344
2.2.3.　原子能用铌合金 …… 344
2.2.4.　高温结构用铌合金 …… 344
2.3.　制造 …… 345
2.3.1.　坯锭 …… 346
2.3.2.　塑性加工 …… 347
2.3.3.　热处理 …… 347
2.3.4.　连接 …… 347
2.3.5.　机械加工 …… 348
**3.　规格与分析方法** …… 348
3.1.　规格、质量标准 …… 348
3.2.　分析方法 …… 349
**4.　安全与防护** …… 349
4.1.　毒性 …… 349
4.2.　同位素防护 …… 349
4.3.　工厂安全和废水处理 …… 349
**5.　经济概况** …… 349
5.1.　价格 …… 349
5.2.　生产 …… 350
5.3.　消费 …… 350
**6.　应用** …… 351
6.1.　钢铁工业 …… 351
6.2.　航天航空工业 …… 351
6.3.　石油化学工业 …… 351
6.4.　机械和汽车工业 …… 351
6.5.　建筑工业 …… 351
6.6.　电子工业 …… 351
6.7.　超导材料 …… 351
6.8.　其他 …… 351
**参考文献** …… 352
**基本参考文献** …… 354

# 1. 铌

## 1.1. 概 述

铌 [7440-03-1] 为稀有难熔金属。元素符号Nb，原子序数41，在元素周期表中属ⅤB族。金属为钢灰色。最稳定的氧化态为+5。自然界稳定同位素为$^{93}$Nb。

1801年英国化学家哈特契特（C. Hatchett）从铌铁矿中首先发现铌，并以矿物产地命名为钶（Columbium）[1]。1844年德国化学家罗素（H. R. Rose）从钽矿物中分离出一种新元素，以希腊神话宙斯之子钽塔罗斯（Tantalus）女儿的名字Niobe命名为铌（Niobium）[2]。1866年马里纳克（J. C. Marignac）用氟盐分步结晶法将钽和铌分开，确定铌和钶是同一元素[3]。1951年国际纯粹与应用化学协会（IUPAC）决定将此元素统一为铌（Nb）。但美国仍沿用钶（Cb）的名称。

1866年布洛施兰得（C. W. Blostrand）首先用氢还原氯化铌制取金属铌，但此后几十年未得到应用。1925年以铌代钨首先用作工具钢添加剂，1933年用铌作奥氏体不锈钢添加剂，1939年伯克德（F. M. Backet）首先申请铌用于碳素钢的专利[4,5]。在第二次世界大战和50年代的朝鲜战争中，铌开始崭露头角。美国首先大量应用含铌的高合金钢和耐热合金于喷气发动机，随之建立起初步的铌工业。自20世纪50年代后，铌应用获高速发展，产量和消费量成数十倍增长。1956年中国开始铌的研究工作，60年代开始建设生产工厂，并发了包头、宜春、可可托海等矿山，并建成从矿山、冶炼、合金加工、铌钢生产的整套工业科研生产体系[6]。

## 1.2. 性 质

铌和钽性质相近，铌具有高熔点、耐腐蚀、高的超导临界转变温度等一系列特有的物理化学性质。金属铌有延性，和钒相似，铌从室温到熔点的温度范围内无相变。铌的电子功函数比钽、钨、钼低。

### 1.2.1. 物理性质

铌的主要物理性质如表1。

### 1.2.2. 化学性质[12~16]

铌和钽一样都是非常稳定的金属，金属铌在常温或低温（<200℃）下不受多数气体腐蚀。350℃时铌在空气中氧化，550℃时剧烈氧化，生成的氧化膜的颜色由嫩黄变为蓝色，最后变为黑色。铌在250℃时开始吸收氢气，300℃时吸收氮气，同时生成间隙固溶体，使铌的力学性能劣化。铌的吸氢作用是可逆的，高温时所吸收的氢在真空条件下又析出来。

铌是高度耐腐蚀金属，除氢氟酸和热的浓硫酸、强碱外，在室温下铌能抵御其他无机酸和有机酸的侵蚀，亦不为王水所腐蚀。纯铌对液态金属锂、钠、钾、铅、汞、钾钠合金等具有良好的抗蚀性能。

表1 铌的主要物理性质[7~11]

| 性 质 | 数 值 |
|---|---|
| 原子量 | 92.90638 |
| 摩尔体积，$cm^3/mol$ | 10.84 |
| 原子半径，pm | 142.9 |
| 共价半径，pm | 134 |
| 离子半径($Nb^{5+}$)，pm | 69 |
| 外层电子结构 | $4d^45s^1$ |
| 晶格类型 | *bcc* |
| 晶格常数 $a$，pm | 329.86 |
| 电离势，V | 6.77 |
| 热中子俘获截面，$10^{-28}m^2$(barn) | 1.15±0.05 |
| 密度，$kg/m^3$ | 8570 |
| 熔点，K | 2741 |
| 沸点，K | 5015 |
| 燃烧热，kJ/mol | 697 |
| 熔化热，kJ/mol | 27.2 |
| 汽化热，kJ/mol | 680.19 |
| 热导率(300K)，W/(m·K) | 53.7 |
| 蒸气压(2573K)，mPa | 22 |
| 挥发速率，$\mu g/(cm^2 \cdot s)$ | 1.9 |
| 摩尔热容，J/(mol·K) | |
| 298K | 24.7 |
| 1500K | 29.7 |
| 3000K | 33.5 |
| 摩尔熵，J/(mol·K) | |
| 298K | 36.5 |
| 1500K | 79.6 |
| 3000K | 111.6 |
| 电导率，%，IACS① | 13.3 |
| 电阻率(273K)，Ω·m | $12.5\times10^{-8}$ |
| 磁化率 | $2.76\times10^{-8}$ |
| 电子逸出功，J | $6.416\times10^{-18}$ |
| 正离子发射功，J | $8.8\times10^{-19}$ |
| 电子发射，$A/(cm^2 \cdot K^2)$ | 37 |
| 功函数，eV | 4.01 |
| 二次发射，eV | 1.18 |
| 电子亲和力 $M\rightarrow M^-$，kJ/mol | 109 |
| 总辐射通量(1880℃)，$W/cm^2$ | 22 |
| 折射率 | 1.80 |
| 电负性 | 1.6 |

① IACS，国际铜退火标准。

铌有 6 种氧化态，它们是 $Nb^{-1}$（如$[Nb(CO)_5]^-$）、$Nb^{+1}$（如$[(C_5H_5)Nb(CO)_4]^+$）、$Nb^{+2}$（$NbO$）、$Nb^{+3}$（如$LiNbO_2$，$NbCl_3$）、$Nb^{+4}$（如 $NbO_2$、$NbF_4$）、$Nb^{+5}$（如$Nb_2O_5$，$NbCl_5$），+5 价是铌最稳定的氧化态，由于铌电负性数值大，易在稀酸溶液中发生不可逆的水解反应，溶液中实际上没有呈阳离子形态的铌。铌的水溶液化学主要是卤素化物和有机阴离子配合物，铌的金属-金属间化合物一般都生成聚合络阴离子。

金属铌和钽固态晶格中的原子半径相近（铌为 149.2pm，钽为 143pm），$Nb^{5+}$和 $Ta^{5+}$的离子半径也相近（铌为 69pm，钽为 64pm），因此铌和钽的化学性质极相似。

### 1.2.3. 机械性能[17~19]

铌的机械性能取决于金属纯度、压力加工和热处理条件。铌具有良好的韧性和塑性，室温下易加工变形，铌具有低的塑-脆性转变温度和良好的焊接性能。铌在室温到熔点温度范围内无相变，在 1100～2500℃温度下，具有最高比强度。铌的主要机械性能列于表 2。

## 1.3. 资　源

铌在地壳中的平均含量（克拉克值）高于钴、铅和钼，为 24ppm[20]，海水中含铌 $1\times10^{-5}$ppm[7]。铌的宇宙丰度为 0.9[21]。

已发现的铌矿物约 130 种[22,23]，大致分为铌钛酸盐矿、铌钽酸盐矿和钛钽铌铀酸盐矿三大类。铌在矿物中一般以氢氧化物、硅酸盐或硼酸盐形式存在，常和氧及其他金属结合成铌钽酸盐。已获工业应用的铌矿约 7 种，见表 3。

世界铌探明储量以 $Nb_2O_5$ 计约为 31Mt[24,25]，包括中国包头铌约为 38Mt，主要铌资源国的储量见表 4。巴西为世界最大铌源国，查明储量 23Mt，世界最大的铌矿山是巴西的阿拉克萨矿（Araxa），查明储量 11Mt，其矿石品位高达 2.5～3.5% $Nb_2O_5$。中国包头白云鄂博铁稀土铌综合多金属矿，储量达 6.6Mt[26]，但矿物晶粒细，品

表 2　铌的主要机械性能[17~19]

| 性　　质 | 数　　值 |
|---|---|
| 抗拉强度，MPa | |
| 20℃ | 172 |
| 799℃ | 103 |
| 1199℃ | 34 |
| 屈服强度，MPa | |
| 20℃ | 103 |
| 799℃ | 69 |
| 1199℃ | 14 |
| 杨氏模量，GPa | |
| 20℃ | 98.5 |
| 799℃ | 82.7 |
| 1199℃ | 75.8 |
| 1788℃ | 51.7 |
| 热膨胀系数，$K^{-1}$ | |
| 773K | $74.7\times10^{-7}$ |
| 973K | $36.32\times10^{-7}$ |
| 1173K | $77.94\times10^{-7}$ |
| 1273K | $78.84\times10^{-7}$ |
| 再结晶温度，℃ | 899～1204 |
| 低温退火温度，℃ | 760～802 |
| 泊松比 | 0.38 |
| 5cm 延性率，% | |
| 20℃ | 25 |
| 799℃ | 30 |
| 1199℃ | 45 |
| 典型硬度 | |
| 维氏硬度 HV | 90 |
| 布氏硬度 HB | 81 |
| 洛氏硬度 HRB | 48 |
| 努氏(Knoop)硬度 | 250 |

表 3　铌的重要矿物

| 矿物名称 | 分　子　式 | 含　量，% | | | 密度 $g/cm^3$ | 磁　性 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $Nb_2O_5$ | $Ta_2O_5$ | $TR_2O_3$ | | |
| 烧绿石 | $(Na,Ca,Th,Tr)_2(Nb,Ta,Ti)_2(O,OH,F)_7$ | 37～65 | 0～5.8 | 0.2～13 | 4.1～5.4 | 无 |
| 铌铁矿 | $(Fe,Mn)(Nb,Ta)_2O_6$ | 23.5～77 | 1～40 | | 5.3～6.6 | 弱 |
| 铌铁金红石 | $Fe(Ta,Nb)_2O_6\cdot TiO_2$ | 0.9～42 | 1～14 | | 4.6～5.1 | 弱 |
| 钛铌钙铈矿 | $(Na,Ca,Sr,Ce)(Nb,Ti)O_3$ | 约 11.6 | 约 0.75 | 32～34 | 4.7～5.0 | 极弱 |
| 褐钇铌矿 | $(Y,Fe,Ce,\cdots)(Nb,Ta)O_4$ | 约 47 | 约 17 | 约 50 | 5.5～5.8 | 弱 |
| 易解石 | $(Ce,Ca,Tb,V)(TiNb)_2O_6$ | 0～23 | 7～20 | 0～10 | 4.6～5.9 | 弱 |
| 包头矿 | $Ba(TiNb)_2(SiO_4)CeO_3$ | 10.8～11.5 | 约 0 | | 4.5～4.6 | 弱 |

表4 世界铌查明储量[24~27]

| 国家和产地 | 主要矿物 | 矿物中$Nb_2O_5$含量,% | 储量 10kt | 占世界比重 % |
|---|---|---|---|---|
| 巴西 | | | | |
| 阿拉沙 | 烧绿石 | 2.5~3.5 | 1100 | |
| 卡塔罗和坦皮大 | | 1.2 | 1200 | |
| 合　计 | | | 2300 | 60 |
| 前苏联 | 铌铁矿等 | | 317 | 9 |
| 加拿大 | 烧绿石等 | 0.6 | 200 | 5 |
| 扎伊尔 | 烧绿石等 | 0.5~3.6 | 120 | 3 |
| 尼日利亚 | 铌铁矿等 | 0.2~0.6 | 50 | |
| 肯尼亚 | 烧绿石 | 0.7 | 70 | |
| 乌干达 | 烧绿石 | 0.25 | 50 | |
| 坦桑尼亚 | 烧绿石 | 0.3~0.8 | 40 | |
| 挪威 | | 0.2~0.5 | 14 | |
| 中国包头 | 铌铁矿、包头矿等 | 0.083~0.14 | 660 | 17 |
| 合　计 | | | 3821 | |

位低(0.1~0.15% $Nb_2O_5$),多包裹在铁矿物及脉石中,目前主要从钢铁流程中回收。中国其他铌钽矿主要分布在江西、新疆、广东、广西、湖南、河南等省。

## 1.4. 采矿和选矿[22,27~30]

铌钽矿床按其成因主要有岩浆岩矿床、伟晶岩矿床、气成热液矿床、接触自变矿床和外生矿床五大类。当前主要开采的是伟晶岩矿床和外生矿床。其中与碱性-超基性杂岩有关的含烧绿石铀铌钽矿碳岩是最重要的工业类矿床,是目前铌原料的主要来源。铌钽原生矿采矿,国外多为地下开采,且广泛采用房柱法;中国多采用露天开采。

铌钽矿的选矿一般分为粗选和精选两个阶段。铌钽矿物的密度较大,一般都在4~5g/cm³,因此国内外均采用重选方法进行粗选。多数铌矿物具有弱磁性,精选常采用电磁选矿法、静电选矿法、抬浮和浮选法等获铌钽精矿。一些可选性差的铌矿还采用化学冶金的方法获得精料。如对碳酸岩烧绿石选矿通常采用浮选、磁选、水冶联合流程。国外铌精矿典型成分如表5。

## 1.5. 提取冶金

铌提取冶金包括低品位铌原料的富集、铌精矿分解和铌化合物中间产品(五氧化二铌、氟铌酸钾、铌铁母合金等)的生产。低品位铌资源有炼钢炉渣、炼锡炉渣、钨渣、锑渣等。后3种渣都是以提取钽为主,铌仅作为副产品回收。中国包头炼钢炉渣(平炉渣、转炉渣)是一种独特的低品位铌原料。

### 1.5.1. 包头铌资源综合利用[31~33]

中国包头白云鄂博多金属矿含 $Nb_2O_5$ 0.1~0.15%,TFe 30~38%,TREO 5~6%,它既是一个大型铁矿,又是世界最大稀土矿床和大型铌矿床,综合利用价值高,包头铌矿物在铁矿体内分布很分散,嵌布粒度细(平均0.02mm),目前尚未有有效的选矿富集铌的方法,主要在钢铁流程中回收(见图1)。含铌的铁精矿和中贫铁矿按普通炼铁工艺在1800m³的高炉中冶炼,铌和铁一起被炭还原而进入高炉铁水(含Nb 0.06~0.1%),稀土则进入高炉渣(含REO 13~15%)。高炉铁水再入平炉(500t)和转炉炼钢,铌被氧化进入炼钢渣。早期平炉渣可达1.23% $Nb_2O_5$,一般平炉渣含0.5~0.7% $Nb_2O_5$。然后以平炉渣为原料,在小高炉(55m³)中进行第二次炼铁,所得含0.5~1.3% Nb的铁水,再进行侧吹转炉吹炼铌渣。转炉吹炼铌渣和一般炼钢不同之处在于:炼钢要求将钢液加热到出钢温度1600℃以上,吹炼终了要求脱除钢液中少量溶解氧;而吹炼铌渣仅要求充分氧化铌,吹炼终点以炭焰露头为度,冶炼出的钢仅为半

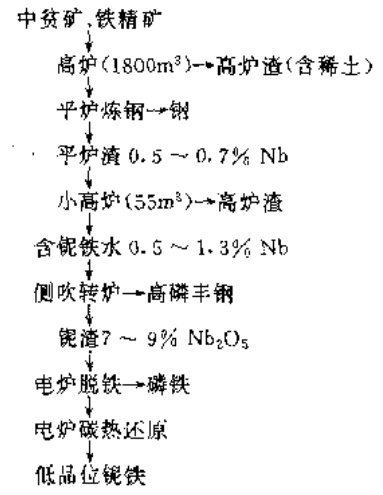



图1 中国包头低品位铌铁生产工艺简图

表5 国外铌精矿典型成分,%

| 项　目 | $Nb_2O_5$ | $Ta_2O_5$ | $Fe_2O_3$ | $SiO_2$ | $P_2O_5$ | S | CaO | BaO | $ThO_2$ | $V_2O_5$ | $SnO_2$ | PbO | $TiO_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 巴西烧绿石精矿 | 55~65 | | 2~8 | 0.1~0.5 | 0.05~0.1 | 0.01~0.05 | 15~20 | 1~3 | 2~3 | 0.05~0.1 | | 0.01~0.05 | |
| 加拿大烧绿石精矿 | 61.3 | 0.25 | 3.93 | 3.90 | 0.09 | 0.07 | 12.5 | 0.52 | 0.85 | 0.1 | 0.03 | 0.03 | 3.51 |

钢。吹炼时转炉的成渣率一般为 12%。渣中含 $Nb_2O_5$ 7～9%，$P_2O_5$ 4～10%，MnO 50～60%，总和 FeO 5～10%。转炉铌渣再进行电炉脱铁除磷，最后冶炼成可直接用于冶炼铌钢的低品位铌铁，成分为 Nb 13～16%，Mn 40～60%，Si<3%，C<8%，P 1～2%。

### 1.5.2. 精矿分解和浸出

一般根据精矿的矿物组成、化学成分和欲提取的铌化合物的纯度等因素，选择分解和浸出方法。精矿分解和浸出有时同时进行，如酸分解；有时分段进行，如碱分解，先使铌转化成可溶状态，再进行酸浸出。工业上常采用 3 种铌精矿分解工艺。

(1) 酸分解[34-36]　有氟氢酸分解和浓硫酸分解。其中氟氢酸分解是国内外最广泛采用的方法。氟氢酸是腐蚀性极强的酸，浸出时只有很少的残渣（3～5%），因此只适用于高品位精矿。浸出时随 HF 酸浓度不同而生成各组成分的配合物，主要反应为：

$$Nb_2O_5+10HF=2H_2NbOF_5+3H_2O \quad (低酸度)$$
$$Nb_2O_5+14HF=2H_2NbF_7+5H_2O \quad (高酸度)$$
$$Nb_2O_5+12HF=2HNbF_6+5H_2O \quad (高酸度)$$

浓硫酸分解多用于含稀土量较高的精矿，如烧绿石精矿、铈钛钙精矿。分解时铌主要生成 $Nb_2O_3(SO_4)_2$ 的可溶性化合物。稀土元素则以硫酸盐形式残留在浸出渣中。为了分离钛，分解时尚加入 $(NH_4)_2SO_4$，使钛以 $(NH_4)_2[TiO(SO_4)_2]\cdot H_2O$ 复盐形式沉淀而与铌分离。主要反应如下：

$$Nb_2O_5+H_2SO_4=Nb_2O_4SO_4+H_2O$$
$$Nb_2O_5+2H_2SO_4=Nb_2O_3(SO_4)_2+2H_2O$$

(2) 碱分解[36-37]　有碱熔和碱焙烧两种方式，常用试剂有 $NaOH-Na_2CO_3$，$KOH-K_2CO_3$，$Na_2CO_3-NaNO_3$，$K_2S_2O_7$，$K_2S_2O_8$，KHF 等。前 3 种试剂应用较多。碱熔温度一般在 800～1000℃，矿物中铌发生以下反应：

$$Fe(NbO_3)_2+10NaOH=2Na_5NbO_5+FeO+5H_2O$$

熔体进行水浸，铌水解成：

$$12Na_5NbO_5+55H_2O=7Na_2O\cdot 6Nb_2O_5\cdot 32H_2O+46NaOH$$

生成的钠盐，再用盐酸分解：

$$7Na_2O\cdot 6Nb_2O_5+14HCl+(x-7)H_2O=6Nb_2O_5\cdot xH_2O+14NaCl$$

碱分解过程中，矿石中伴生的钨、硅、锡、铅等生成可溶性钠盐在水解过程中和铌分开，铁、锰在盐酸分解时被除去。

碱焙烧分解也是一种富集方法。中国栗木锡矿采用苏打焙烧工艺，经济地从仅含 $(Nb+Ta)_2O_5$ 约 2%的低品位锡渣中同时回收铌、钽、钨、锡的富集物[38]，锡渣和碳酸钠混合后在 800～900℃下在转窑中焙烧，铌钽转化成不溶性钠盐，钨、锡、铝等生成可溶性钠盐。焙料水浸时，90%以上的可溶性钠盐进入溶液：

$$4(Mn,Fe)(NbO_3)_2+4Na_2CO_3+O_2=8NaNbO_3+2(Fe,Mn)_2O_3+4CO_2\uparrow$$
$$4(Mn,Fe)WO_4+4Na_2CO_3+O_2=4Na_2WO_3+2(Fe,Mn)_2O_3+4CO_3\uparrow$$

焙料经水浸、稀盐酸煮，最后得到含 $(Nb+Ta)_2O_5$ 约 20%的富集物、工业三级氧化钨和含锡 75～85%的电积锡。

(3) 氯化分解[39-41]　工业上多用氯气作氯化剂。原料可以是铌精矿（铌氧化物氯化为吸热反应）、碳化铌和铌铁（铌铁氯化为放热反应）。有熔盐氯化、粉状旋涡炉氯化、团块氯化等多种工艺，铌精矿氯化时一般采用加碳氯化，因为在碳参与下，能降低铌氧化物的开始氯化温度（由 800～850℃降至 300～350℃）和最佳反应温度（由 1000～1100℃降至 500～600℃）。氯化反应为：

$$Nb_2O_5+5Cl_2+5C=2NbCl_5+5CO$$
$$Nb_2O_5+1.5C+3Cl_2=2NbOCl_3+1.5CO_2$$
$$Nb_2O_5+3CO+3Cl_2=2NbOCl_3+3CO_2$$

氯化法对于分解复杂的钽铌精矿是比较好的方法。精矿中的杂质，除 $WOCl_4$、$WCl_5$ 外，其余元素的氯化物的沸点和 $NbCl_5$ 的沸点至少相差 70℃，如在处理含铌钽、钛、铀、钍和稀土元素的黑稀金矿时，采用氯化法分解可将铌钽和钛、稀土、铀、钍等元素分离。

除上述分解方法外，还有氟化分解法[42]、电解分解法[43]等，均因成熟性较差迄今很少为工业生产采用。

### 1.5.3. 铌中间产品制取

提起铌的中间产品主要是五氧化二铌、氟铌酸钾和氯化铌，它们既是进一步制取金属铌和合金的原料，也有直接的用途。从精矿中提取中间产品的冶金难点在于分离钽及其他杂质，金属铌和钽固态晶格中的原子半径相近（铌为 149.2pm，钽为 143pm），$Nb^{5+}$ 和 $Ta^{5+}$ 的离子半径也相近（铌为 69pm，钽为 64pm），因此铌和钽的化学性质极相似。当它们共存于溶液和合金中时，常"失去各自的个性"，表现出像是同一个化学元素的化学行为，分离十分困难，用常规化学沉淀的分离方法一般不能将它们完全分离成单一纯化合物。此外，铌、钨、钛间也具有元素周期表中对角线相似的规律，其中 $Nb^{5+}$ 和 $Ti^{4+}$ 的溶液化学性质十分相似，共存时也有各自失去个性的倾向，分离也很困难。

工业上采用的铌钽分离方法有分步结晶法，离子交换法、有机溶剂萃取法、氟化物精馏和选择性还原法等。20世纪50年代中期以前，分步结晶法曾是分离钽铌的唯一方法，后来该法逐步为离子交换法和溶剂萃取法所取代。目前溶剂萃取法是国内外使用最广泛的方法，其中氟化物精馏法的铌钽分离因素最好，可以获得极高纯度(99.9999%以上)的五氧化二铌产品，越来越受到重视。离子交换法因生产率低，较少采用。

(1) 分步结晶法[44,45] 该法是利用稀酸溶液中$K_2NbOF_5$和$K_2TaF_7$的溶解度差别分离铌和钽的方法，如图2所示。当HF酸浓度在约7%时，铌生成稳定的$K_2NbOF_5$，并达到很高的溶解度，而此时$K_2TaF_7$的溶解度则相对地较少，二者的溶解度差别约10～12倍。这时如再加入过量的KF或KCl，钽盐的溶解度进一步降低到1/35，而铌盐仅降低($^1/_2$～$^1/_3$)，精确控制溶液的酸浓度和温度，采用多次分步结晶方式，生产的五氧化二铌纯度可达99.7%，含$Ta_2O_5$<0.15%。

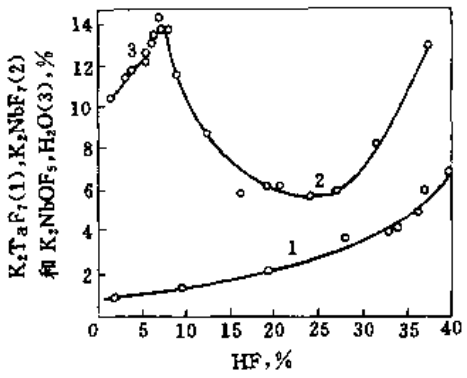



图2 铌钽的氟络合物的溶解度和HF浓度的关系
1—$K_2TaF_7$；2—$K_2NbF_7$；3—$K_2NbOF_5$

(2) 有机溶剂萃取法 它是利用铌钽化合物在水溶液和有机溶剂(有机相)中不同的溶解度来分离铌和钽以及杂质。水相主要有氟氢酸体系、硫酸体系、草酸体系。常温时铌在氟氢酸中溶解度最高，含HF为418 g/L的溶液可溶解775g/L $Nb_2O_5$[46]。草酸中溶解105 g/L $Nb_2O_5$[47]，硫酸中溶解度较低，为8～10 g/L[48]，故氟氢酸体系应用最广泛。已开发各种工业用高效萃取剂，如前苏联用环己酮($C_6H_{10}O$，分子量98.14)[49]，巴西矿冶公司采用磷酸三丁酯[$(C_4H_9O)_3PO$，分子量266.32][50]，欧洲、美国、日本等采用甲基异丁基酮($H_3C-CO-i-C_4H_9$，分子量100.2)[51,52]，中国开发了仲辛醇[$CH_3(CH_2)_5CHOHCH_3$，分子量130.23][53]和乙酰胺[54]($CH_3CONR_2$，$R-C_{7\sim9}H_{15\sim19}$，分子量290.4)。图3为甲基异丁基酮的萃取分离曲线。工艺上铌钽分离有分别萃取和共萃取两种方式。前一种方式是先萃取铌，后萃取钽，然后分别反萃取；后一种方式是先将铌钽同时萃取到有机相中，再从饱和有机相中分别反萃取铌和钽，即用高酸度溶液反萃取铌，然后用低酸度溶液反萃取钽。实际上通常用纯水反萃取钽。图4为仲辛醇萃取工艺流程简图。工业用仲辛醇实际上是仲辛醇和甲庚酮的混合物，含甲庚酮10～15%，因此除离子型配合物萃取外，尚存在协

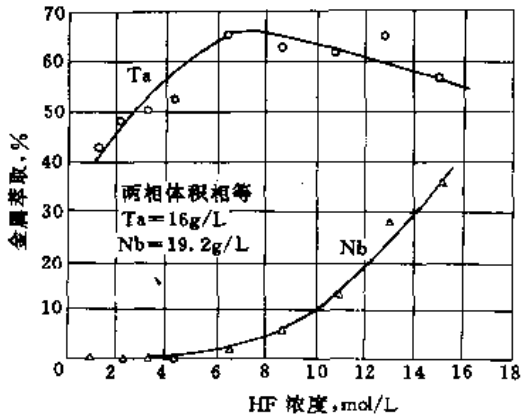



图3 甲基异丁基酮从HF酸中对钽和铌的萃取率

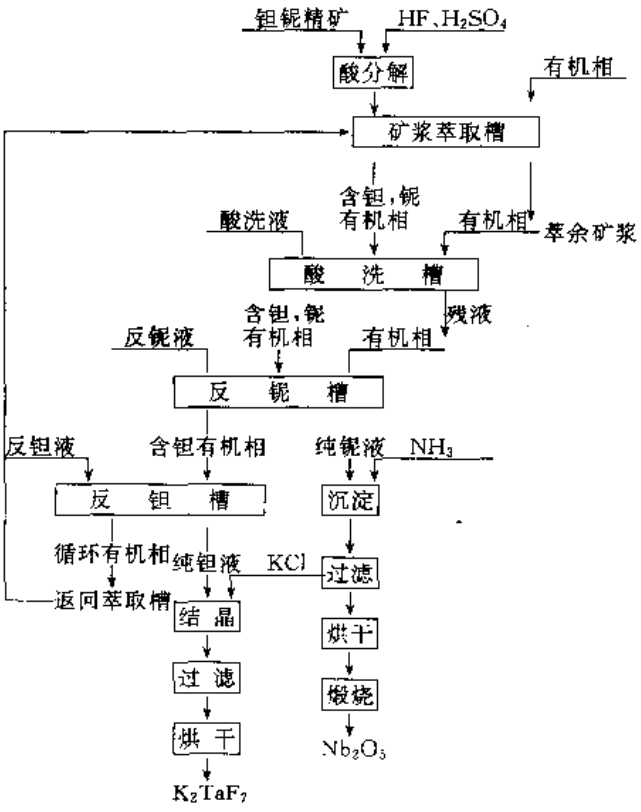



图4 萃取工艺原则流程图

同萃取反应（式中 M 代表 Nb 或 Ta）[55]：

$$H^+ + MF_6^- + 2ROH \rightleftharpoons HMF_6 \cdot 2ROH$$

$$HMF_6 \cdot 2ROH + RCOR' \rightleftharpoons HMF_6 \cdot ROH \cdot RCOR' + ROH \quad \text{（代换协同反应）}$$

$$HMF_6 \cdot 2ROH + RCOR' \rightleftharpoons HMF_6 \cdot 2ROH \cdot RCOR' \quad \text{（加合萃取反应）}$$

萃取设备常采用多级箱式混合澄清槽和萃取塔。中国工厂广泛采用矿浆萃取法，即精矿在氟氢酸和硫酸混合酸浸出后，不经过滤除去浸出残渣而直接用于萃取。图 5 为矿浆萃取用混合澄清槽的混合室的结构图。

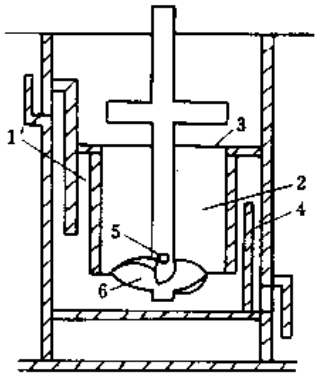



图 5　混合室结构（涡轮桨叶搅拌）
1—有机相溢流管；2—混合筒；3—循环口；
4—水相溢流管；5—涡轮吸入管；6—桨叶

针对低品位铌资源，中国还开发了草酸体系提铌的工艺方法[56,57]，萃取剂为中国产 N235（叔胺型，分子量 387），铌萃取机理为（式中 $R_3N$ 为 N235）：

$$3(R_3NH)^+ + [NbO(C_2O_4)_3]^{3-} \rightleftharpoons (R_3NH)_3[NbO(C_2O_4)_3]$$

$$R_3NH^+ + [NbO(C_2O_4)_2]^- \rightleftharpoons (R_3NH)[NbO(C_2O_4)_2]$$

该工艺消除了氟氢酸体系萃取法存在的严重腐蚀和环境污染问题，所得 $Nb_2O_5$ 产品完全不含氟，有利于应用。

（3）氯化法[58~60]　该法是利用铌和钽及杂质元素的氯化物的沸点和挥发性质不同而分离的方法。$NbCl_5$ 沸点为 254℃，$TaCl_5$ 为 239.3℃，相差 14.7℃，其他杂质元素的沸点和铌、钽相差一般在 20～70℃，主要有 4 种氯化分离方法：①直接氯化分离；②氯化物精馏分离；③氯化物金属热还原分离；④铌钽氯化物和钾钠生成配合物分离。工业上多采用氯化物精馏分离和氯化物金属热还原分离方法。

氯化物精馏是高效分离方法，因为 $NbCl_5$-$TaCl_5$ 几乎是遵从拉乌尔定律的一种理想体系，常压下 $NbCl_5$ 和 $TaCl_5$ 的相对挥发度为 1.34，是深度纯化铌的基础。根据计算，获得纯度 99.9%以上的产品约需 48 理论级（塔板）。其他较难分离的杂质是钨和铁，工业上一般采用三段工艺：预蒸馏除普通杂质，主蒸馏分别获得铌和钽的氯化浓缩物，浓缩物分馏获得纯 $NbCl_5$ 和 $TaCl_5$。采用浓缩 $NbCl_5$ 分离杂质后，可获 99.9999%的超高纯度的金属铌。图 6 为蒸馏塔的示意图。

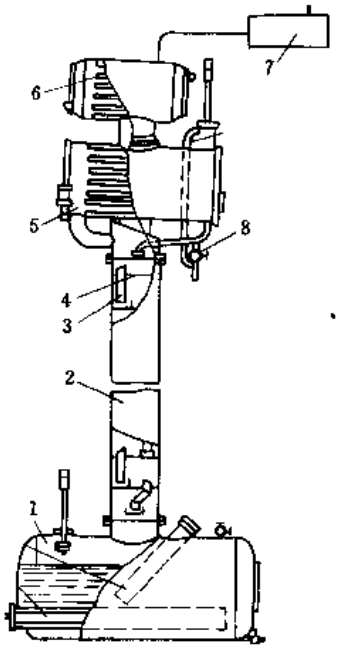



图 6　氯化物蒸馏塔
1—蒸馏釜；2—蒸馏塔；3—溢流管；4—筛板；5—冷凝器；
6—蒸汽冷凝管；7—压力调节系统；8—出口阀

氯化物热还原是利用 $NbCl_5$ 的稳定性较 $TaCl_5$ 差和易被金属还原成不易挥发的 $NbOCl_3$ 的特点实现铌和钽的分离，还原金属有氢、铝、镁、铁等。其中氢还原应用最多。

## 1.6.　制　取

工业上金属铌的生产方法大致分为 3 类：五氧化二铌还原，如真空炭还原、铝热还原；铌卤化物还原，如五氯化铌氢还原和金属还原；铌熔盐电解还原。此外还有氯化法、水溶液电解还原等方法。由于铌的熔点很高（2471K），还原后的铌多呈粉状或海绵体状。

### 1.6.1.　铝热还原法[61~63]

该法用铝作还原剂还原 $Nb_2O_5$ 生产金属铌。铝热还原是一种自热反应过程，工序短，设备简单，是所有还原方法中最为经济的一种。

铝热还原为阶段反应：

$$3Nb_2O_5 + 2Al \rightleftharpoons 6NbO_2 + Al_2O_3$$

$$3NbO_2 + 2Al \rightleftharpoons 3NbO + Al_2O_3$$

$$3NbO + 2Al \rightleftharpoons 3Nb + Al_2O_3$$

总反应式：$3Nb_2O_5 + 10Al \rightleftharpoons 6Nb + 5Al_2O_3$

总反应的 $\Delta Z°_{298}=-0.2855MJ$，$\Delta H°_{298}=2.66MJ$，$\Delta H_{931}=3.224MJ$（931K 为铝的熔点），$\Delta H_{1785}=2.713MJ$（1785K 为 $Nb_2O_5$ 熔点），$\Delta H_{2030}=3.237MJ$（2030K 为 $Al_2O_3$ 熔点），$\Delta H_{2741}=2.571MJ$（2741K 为铌的熔点）。还原反应释放出的热量，不仅可使反应自动进行，而且可以使反应物达到 2200～2400℃，这种温度足以使铌达到完全还原，并与熔渣分离开来。铝热还原的流程见图 7。

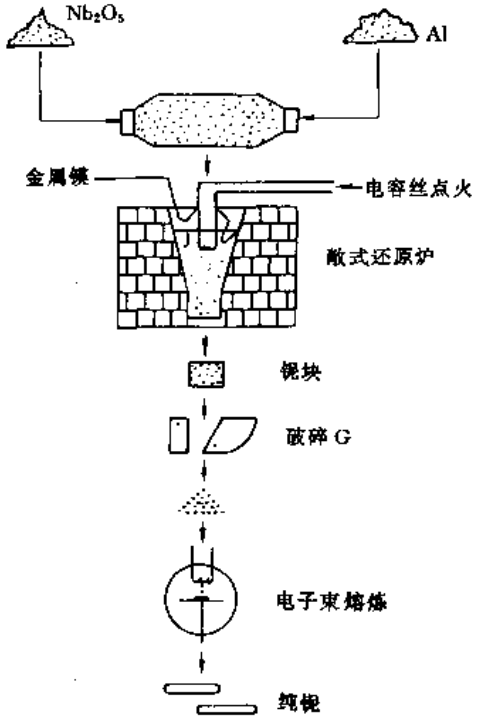



图 7 铝热还原生产金属铌流程

铝热还原较多采用炉外法，还原熔炼反应在无外加热的容器内进行，反应完毕，拆除容器，取出反应产物，将金属和炉渣在炉外分离。此法设备和操作都较简单，投资省，但因还原反应生成的液态金属和固相的结晶是在同一反应器中进行，而两种产物的结晶过程的最佳条件是不相同的，故炉外法不易达到高的技术经济指标，为此已开发了可分别放出液态金属和熔渣的倾斜式熔炼设备。

铝热还原生产的金属铌含较多的铝，再用真空热处理（1800℃）、电解精炼和电子束炉处理等方法脱除铝。经过两次电子束炉熔炼后的铌可以达到极高纯度，铌中杂质含量可以低到：Al 0.002%，$O_2$ 300～500ppm，N 70～100ppm，C 50～100ppm。

### 1.6.2. 真空炭还原法[64~66]

该法利用炭和氧的亲和力大于铌和氧的亲和力，用炭作还原剂还原 $Nb_2O_5$ 生产金属铌条，是国内外生产金属铌的主要方法。工业上有直接还原和间接还原两种工艺，前者用炭直接还原 $Nb_2O_5$，还原温度 1800～1900℃，总反应式为：

$$Nb_2O_5+5C=2Nb+5CO$$

间接还原是先制备碳化铌，再用碳化铌作还原剂还原 $Nb_2O_5$，工艺流程见图 8。反应为：

$$Nb_2O_5+7C=2NbC+5CO$$
$$Nb_2O_5+5NbC=7Nb+5CO$$

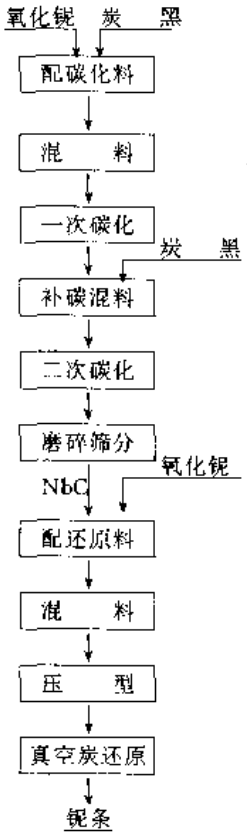



图 8 生产金属铌条工艺流程

为了降低还原温度，炭还原需在真空条件下进行。这是因为炭还原 $Nb_2O_5$ 实际上是阶段反应过程，还原的中间产物中还有低价氧化铌、碳化铌，如：

$$Nb_2O_5+C=2NbO_2+CO \quad (1)$$
$$NbO_2+C=NbO+CO \quad (2)$$
$$NbO_2+2C=NbC+CO_2 \quad (3)$$
$$2NbO+3C=Nb_2C+2CO \quad (4)$$
$$NbO_2+2NbC=NbO+Nb_2C+CO \quad (5)$$
$$NbO+NbC=2Nb+CO \quad (6)$$

这些反应的开始反应温度都比较高，如反应（6）的起始还原温度达 2953K，但在真空中当 CO 分压达 $10^{-5}$Pa 时，起始还原温度则降至 1544K；此外，真空还有利于除去氧、氮和低熔点的硅、铁等杂质，使设备石墨容

器免受氧化。实际工作时炭还原温度一般保持在 1800～1900℃。温度过高，电能消耗大，而且易损坏炭管。

### 1.6.3. 钠热还原法[67～69]

该法是以金属钠作还原剂还原铌氟盐制取金属铌粉，是最早应用于工业生产金属铌的方法。钠还原铌粉比表面积大，粒形复杂，活性好，适于制造固体电解电容器、还原反应为：

$$K_2NbF_7+5Na=\!=\!=Nb+5NaF+2KF$$

还原剂钠可以是液态，也可以是气态。用液态钠的反应热效应为 −3066.0 kJ/mol，固态钠为 −3086kJ。$K_2NbF_7$ 的熔点为 740℃，故而还原反应可以自动进行。为了控制反应速度不至过分猛烈，避免发生炉料喷溅、爆炸等不良后果，反应时还加入 KCl、NaCl 或 KF，NaF 等稀释剂。还原设备有弹式、罐式和搅拌式 3 种。目前广泛采用搅拌式。还原需在惰性气体（Ar 气）保护下进行，原料 $K_2NbF_7$ 预先进行活化处理，将金属钠过滤净化除去氧化钠、过氧化钠等有害杂质。还原时控制温度 800～900℃，生成的海绵状铌经破碎后用热水浸出除去残留的钾、钠熔剂，再用盐酸洗除去铁、镍、铬，用 HF 酸浸洗去除因水解生成的铌氢氧化物，最后高温脱气处理得到铌粉。

还原原料除 $K_2NbF_7$ 外，也可采用较易获得的 $K_2NbOF_5$。

### 1.6.4. 氯化法[70～72]

该法是以 $NbCl_5$ 为原料进行金属热还原的方法。常用还原剂有金属镁、钠、锌和氢气。以氯化物为原料较 $Nb_2O_5$ 有一些优点；还原产出的氯化物一般更易溶于水，更易挥发和具有比相应氧化物更低的熔点，因而还原后容易分离，还原反应为：

$$NbCl_5+2.5Mg=\!=\!=Nb+2.5MgCl_2 \qquad (7)$$

$$NbCl_5+5Na=\!=\!=Nb+5NaCl \qquad (8)$$

$NbCl_5$ 的 $\Delta H^\circ_{298}=710.8$kJ，$S^\circ=380.1$kJ。反应（7）的 $\Delta H^\circ_{1500K}=-840.27$kJ，$\Delta Z^\circ_{1000K}=-896.2$kJ；（8）式反应的 $\Delta H^\circ_{1000K}=-1589.8$kJ，$\Delta Z^\circ_{1000K}=-1453$kJ，因此氯化物还原为放热反应，所放出的热量能使还原反应自动进行。

$NbCl_5$ 氢还原是一种气体还原，还原副产物为 HCl 气体，基本上不污染还原产品，氢还原虽也能生产铌粉，但工业上主要用该工艺在机械零件上覆盖铌的涂层。氢还原反应分两阶段：

$$NbCl_5+H_2\xrightarrow{500\,C}NbCl_3+2HCl$$

$$NbCl_3+\frac{3}{2}H_2=\!=\!=Nb+3HCl$$

$$NbCl_5+2.5H_2=\!=\!=Nb+5HCl$$

总反应的 $\Delta Z^\circ_T=249366-544.8T$J，为放热可逆反应。氯化物氢还原的优点在于还原可在大气中进行，不需要其他还原方法所要求的真空和惰性气体保护条件。

### 1.6.5. 熔盐电解法[73～75]

该法既是制取铌粉的方法，也是精炼提纯铌的方法，同时又是在设备零件上进行铌镀层的重要方法。按电解质分，有含氧电解质体系（$K_2NbOF_5/KCl$，$K_2NbF_7+Nb_2O_5/KCl+KF$，$Nb_2O_5/NaF$ 等）和不含氧电解质体系（$K_2NbF_7/KCl+NaCl$，$K_2NbF_7/NaCl$，$K_2NbF_7/KF+NaF$ 等）。典型的电解反应为：

$$K_2NbF_7+5KCl=\!=\!=Nb+2.5Cl_2+7KF$$

一般在用石墨坩埚作阳极、金属镍等作阴极的电解槽中进行电解时，电解产物呈树枝状海绵体，需再用真空热处理或湿法处理（水洗、酸洗）除去夹杂的氟化物和氯化物。

### 1.6.6. 氮化法[76～78]

氮化铌在氮压为 $9.8\times10^4$Pa（1atm）下于 1600℃仍很稳定，但在 1800℃分解，利用这一性质可获金属铌粉。工艺上第一步先以氧化铌或铌铁为原料制取氮化铌，第二步再使氮化铌在高温真空下分解，获得金属铌。制取氮化铌的方法有二：①使氮和 $Nb_2O_5$（800℃）或铌铁（950℃）反应生成氮氧化铌或氮化铌。氮氧化铌再在 1300℃处理生成氮化铌；②在 1570℃下使 $Nb_2O_5$ 和氮、炭反应生成氮化铌，反应为：

$$Nb_2O_5+5C+N_2=\!=\!=2NbN+5CO$$

氮化铌在真空和 1830～2100℃热分解：$2NbN=\!=\!=2Nb+N_2$，得到金属铌。

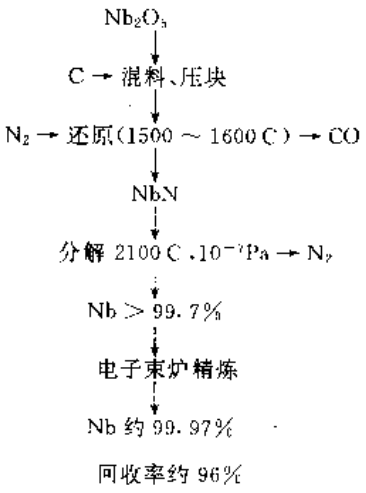



图 9　氮化法制取金属铌流程

图 9 为以铌铁为原料的氮化流程图。为了除铁，氮化

后产物用30% $HNO_3$+HCl (9∶1) 进行浸出处理。脱铁后的氮化铌在1825℃进行真空热处理，得到的海绵状铌再进行电子束熔炼，最后得到纯金属铌。

## 1.7. 精炼（致密金属制取）

铌的高熔点使还原方法制取的金属铌都呈粉末状或海绵体，必须进一步熔炼以获取致密金属。铌容易吸收氮、氢、氧等气体元素，对碳的亲和力也很强，这些杂质都使铌容易发脆必须精炼去除，因此铌熔炼和精炼一体，具有双重目的：金属致密化和提纯除杂质。常用的熔炼方法有粉末冶金法（真空烧结）、电弧熔炼法和电子束熔炼法。对于铌单晶还采用区域熔炼法。第一种方法适用于小尺寸料，后两种方法可获重达几吨或数十吨的巨型锭。由于铌对氧和炭的亲和力强，故而熔炼容器不能使用含氧和炭质材料，这使工艺复杂化，设备要求高，如要求高真空或超高真空设备。

### 1.7.1. 真空烧结[80~82]

工艺上铌烧结由粉末压坯和坯条烧结两工序组成，铌粉经钢模型腔压制成规定密度、强度和尺寸的坯条。一般原料铌粉中含有较多的氧（0.1～0.5%）、碳（0.1～0.3%）以及硅、铁、钛等杂质，为保证有效去除杂质，配料时，应保持合理的炭氧比和对杂质元素的氧比，以使它们能以CO、SiO、FeO等低价氧化物形式在烧结过程中挥发清除。坯料烧结是消除物料中的孔隙，使粉末结合成致密金属的高温处理过程。烧结需在$10^{-5}$Pa以上的高真空中进行，致密化和纯化同时发生在烧结过程中，为此要求仔细控制坯条的升温。烧结又是粉末脱气、相互流动、扩散、溶解和再结晶的物理化学过程：100～300℃时坯条脱水和从残留的空气中吸氧和氮，400～800℃开始脱氢，800～1000℃时铌粉从真空炉的残留气体中反吸氧和氮，1000～1600℃碱金属杂质开始以氧化物形式挥发脱除，随温度继续升高，坯料中铌的氧化膜开始分解并和碳、硅激烈反应，生成SiO、CO挥发脱去，超过1600℃后溶解在金属中的氧开始向坯条表面扩散，最后以杂质和铌的低价氧化物形式挥发脱出。总的挥发脱出过程在2300℃完成，同时溶解在金属中的氮也开始脱出，最终完成烧结过程。

### 1.7.2. 自耗电弧炉熔炼[83,84]

该法是以铌作自耗电极利用电弧重熔制取大尺寸铌锭的方法。熔炼时以烧结铌坯作负极，水冷却的铜结晶器作正极，由在两电极之间形成的低电压（20～40V）的大电流电弧所释放的热量熔化铌坯，随之落到结晶器内凝固。随着自耗电极的不断熔化，结晶器内的熔体不断上升，最后形成所要求形状的铌锭。图10为真空自耗电极电弧炉示意图。操作时自耗电极通过专门的密封装置伸入炉内，通过电弧电压控制弧长来控制进料。同时严格控制熔化速度，避免电极过热。熔炼真空度保持$1.33\times10^{-3}$～$1.33\times10^{-4}$Pa。自耗电极熔炼的优点是：熔炼过程中金属不与耐火材料接触，可防止污染；炉料边熔化边凝固，可消除一般锭中常有的缩孔、中心疏松、偏析等缺陷；可以生产重达几十吨的巨型锭。

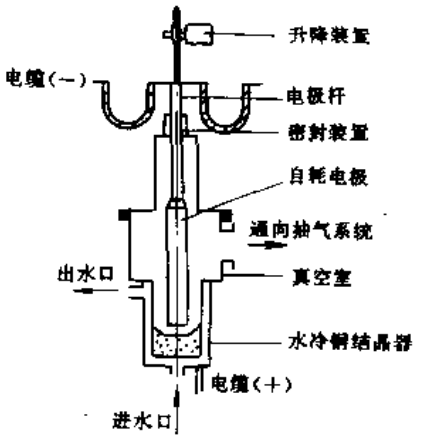



图10 真空自耗电极电弧炉示意图

### 1.7.3. 电子束炉熔炼[85,86]

该法是在高真空、高压电场和高温下，由阴极发射出的自由热电子流，经电压加速、静电场聚焦、磁聚焦和偏转成为电子束，集中轰击阳极铌坯料而使其熔化，图11为真空电子束炉原理图。产生电子束的装置称为电子枪，有单枪、多枪、环形枪、聚焦枪等多种形式。按照熔炼物的形状不同，电子束熔炼分别采用池熔和滴熔方式。池熔主要熔炼粒状、粉状或海绵状物料。滴熔是将金属做成自耗电极（阳极），被电子束熔化的铌滴入一个水冷却的铜结晶器中，最后凝结成铌锭。一般要经过两次轰击熔炼才能获得最佳质量的铌锭。以300kW功率的电子束炉为例，第一次熔炼采用低速熔化（20kg/min），第二次采用高熔化速度（30kg/min）。电子束熔炼的提纯效果好、在

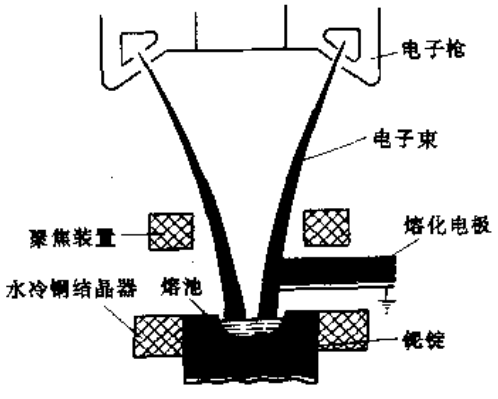



图11 真空电子束炉（EBR）原理图

$1.33\times10^{-2}$～$1.33\times10^{-6}$Pa 高真空下，蒸气压比铌高的杂质如铁、铝、铜、钛等能以金属蒸气的形式蒸发除去，含量降到 10ppm 以下，氢、氮等可以气体形式逸出，氧以低价金属氧化物和 CO 的形式除去。故而电子束熔炼可获得高纯度铌。目前电子束炉功率大的已达到 10000kW 以上。

电子束熔炼也是制取金属铌单晶的重要方法[87]。通常采用环形枪和无坩埚悬浮区域熔炼的方法，获得结晶完全的铌单晶直径在 100～250mm。

近 20 年来，铌的纯度提高很快，将电解精炼、电子束炉等多种方法结合制备出的金属铌的 RRR 值（低温残余电阻率）已接近理论值 35000[88]。

## 2. 铌合金

20 世纪 50 年代，开始对铌合金进行开发，直到 60 年代末期，是铌合金发展较快的时期。开始对高温结构用铌合金开发的主要目的是用于制作航空发动叶片，按两个方向发展。其一，希望获得在无保护涂层的条件下使用，并有一定强度和优异抗氧化性能的合金。对此发展了具有较好抗氧化性能的合金 D36（Nb-10Ti-5Zr）。其二是发展高强度铌合金。其应用方面能与钽合金相竞争，此类合金靠保护涂层抗氧化，为此发展了 F-48 合金（Nb-15W-5Mo-1Zr-0.1C）[89]。由于抗氧化涂层难以解决，加之高强铌合金的制作困难，合金的开发应用主要在塑性加工和焊接性好的低强和某些中强铌合金方面。

80 年代中期，铌合金又重新为人们关注。原因之一是铌合金依然是飞机和飞船用的优异高温结构材料的有力竞争者。近期目标是开发能经受住现代涡轮发动机激烈的热冲击环境和热循环状态的涂层。另一个原因是开发适用于空间核动力反应堆的结构材料，铌合金被认为是 SP-100 型空间反应堆（能产生 100kW·h 电能）最有希望的后选材料。第三个原因是采用复合技术可以进一步提高铌合金强度和改善其他性能[90]。

### 2.1. 合金元素的作用

工业纯铌虽有许多优异特性，但不能直接在现代工业领域中作高温结构、反应堆和超导材料使用，必需进一步改善其性能。合金化就是最重要的措施。和难熔金属钨和钽相比，铌低温塑性好，并对许多元素有较大的固溶度，允许有较多元素加入改善其性能[91,92]。一般认为合金元素对高强度、塑性和抗氧化性能中任何一项性能的改善，将会牺牲其他一种或两种性能。合金化（固溶和沉淀强化）；热机械强化以及在 80 年代发展的复合强化在提高铌的短时和持久强度方面取得了很大进展[93～99]。但通过添加合金元素对提高抗氧化性能进行大量研究发展，出现 WC-3015（Nb-15W-4Ta-28Hf-1Zr-0.1C）是具有一定抗氧化性能的高强合金，但仍不能达到使用要求[100]。

溶质元素对铌的蠕变强度的影响由图 12 给出[94]。各元素的强化效果用钨的强化效果百分比表示。钨具有最大的强化效果。Hf、V、Zr 和 Ti 的添加将降低铌高温蠕变强度。Mcaolam 指出元素对铌的高温蠕变性能影响的大小取决于添加元素的切变模量和熔点高低（影响原子的自扩散）的综合效果。铌合金中添加的元素主要有 W、Mo、Ta、V、Ti、Zr、Hf 和间隙元素 C。一般说 O，N 是铌合金杂元素，应尽可能地去除。

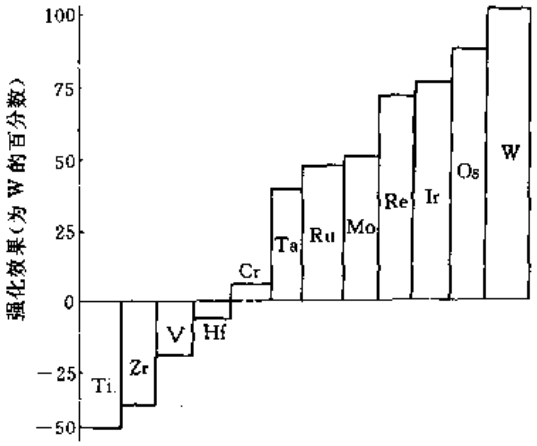



图 12　合金元素对铌的蠕变强化影响

钨是最有效添加元素。对铌的强化作用，在低温下不如元素 V，Mo 和 Zr，但对改善铌合金蠕变强度效果最佳。此外，添加 W 还会改善铌的抗氧化性。然而 W 的添加将增大合金的密度并降低其可塑性。当 W 的添加量超过 10%，合金及其焊件的可塑性不仅受到严重的损害而且提高了他们的塑脆性转变温度（DBTT）。

钼也是有效的固溶强化元素，其低温短时强化效果较 W 好，但其蠕变强化效果不如 W。过多 Mo 的添加虽不明显地增大合金密度，但会损害合金塑性和提高 DBTT。在工业合金中 Mo 的添加量一般不超过 5%。

钒在 1371℃（2500℉）温度下短时强化效果最好。由于在较高的温度下 V 使铌的自扩散系数增加，致使对铌在 1093℃（2000℉）以上持久高温强度失去有效的影响，故 V 不是蠕变强化元素。V 的添加对 Nb 塑性影响不大，对其焊件的 DBTT 有着有益的影响。钒是在低温（537～1093℃）使用的低密度铌合金的最有效的添加剂。

钽的强化效果主要来自于合金熔点的提高，减少了原子自扩散系数而引起合金蠕变强度的提高，Ta 对合金的低温抗拉强度影响不大。与 W，Mo 强化元素相比，钽的添加可改善其塑性和耐蚀性能。

活性元素 Ti、Zr 和 Hf 虽然对蠕变和持久强度没有强化效应，对短时抗拉强度的影响也不如 W、Mo 和 V，但它们会与间隙元素氧形成熔点高的化合物。其碳化物是高强铌合金中不可缺少的弥散强化相。一般 Zr 的添加

量在0.5～2%强化效果较好。否则会降低强化效果。当铌合金在反应堆中用来与液态碱金属接触时，Zr是必须添加的合金元素，因为它与铌中的氧有亲和作用，可消除因氧的存在使铌受到碱金属的严重晶界腐蚀。Hf除是显著弥散强化的形成元素外，其添加对铌的焊接延性（特别是减少焊件对气体污染的敏感性）和合金抗氧化性都起到良好作用，此外Hf对铌的可加工性无明显的影响。低强焊接延性优异的C-103合金以及高强抗氧化合金都含有元素Hf的组分。Ti是铌合金中重要的合金元素。Nb-48Ti是实用超导工程材料。Ti对超导性能和合金塑性加工性都有良好的作用。在结构合金中，Ti是有效的弥散强化相的形成元素。少量Ti添加还可固溶强化提高短时抗拉强度，5～10%的Ti可改善铌抗氧化性。Ti对铌的塑性无不良影响。

间隙元素O和N是杂质元素，在铌变形期间，它们与位错产生交互作用产生动态强化（变形引起的强化）。这种强化仅在200～500℃区间出现。当有活性元素存在时，则使与之形成变形诱生的沉淀物沉淀，这种动态强化效果可提高到约800℃出现。动态强化在铌合金中未得到应用。氧和氮将会严重损害铌合金塑性和抗液态碱金属腐蚀性，是应尽量去除的杂质。间隙元素碳是重要的弥散相形成元素，是高强铌合金不可缺少的元素，其含量约在0.1%左右。

## 2.2. 分类和性质

以铌为基的合金按用途可分4类：铌铁合金、超导合金、原子能用铌合金和高温结构合金。

### 2.2.1. 铌铁合金[101]

铌铁合金是铁合金一种，用于钢铁冶炼，改善合金性能。按ISO标准在铌铁的化学组成中，含铌为60～65%，如Nb-35Fe，Nb-35.5Fe-1Ta-3.5Al，Nb-32.5Fe-1.5Ta-6Al和Nb-29Fe-5Ta-6Al等。

### 2.2.2. 超导铌合金[102,103]

它具有优异的塑性，与铜复合能加工成很细的丝材，是在液氦温度下，使用的主要实用工程材料。Nb-45～50Ti的合金，在4.2K温度下，上临界磁场（$H_{c2}$）的最高值约为11T，并且有高的临界电流密度（$J_c$）值，所以实用材料都采用这种标准Nb-Ti合金。美国所使用的标准合金为Nb-46.5Ti，此成分也被英国和日本一些制造厂商采用。中国、德国的真空冶金公司和日本的Furwkawa公司则把Nb-50Ti作为标准。

加入少量Ta、Zr和Hf的三元或四元合金可改善超导特性。如Nb-42Ti-6Zr有着高$J_c$值（为5T，4.2K，2800A）但塑性不好。Nb-43Ti-25Ta在2K时，$H_{c2}$为15.5T，比Nb-Ti高1.3T。

### 2.2.3. 原子能用铌合金[92]

除铌外，只有几种铌合金可被原子能反应堆中使用。如Nb-1Zr，D-43，Fs-85，AS 55和PWC 11等。这类合金中常含有少量活性元素锆。在合金中，它与溶入铌中的氧（常含有几百个ppm）作用形成稳定的氧化物，可消除因氧的存在而使液态金属对铌的严重腐蚀。这类合金不仅要求铸锭氧含量低，而且在塑性加热处理及焊接工序中都严格控制大气的污染。Nb-1Zr合金具有优良的加工性能和低的热中子吸收截面，是第一代合金至今广泛应用在1800～2200℉内运行的液态金属冷却系统中。在美国研制产生100kW·h电能的SP-100型空间反应堆，开始选择Nb-1Zr合金，后改选PWC-11（Nb-1Zr-0.1C）合金。因为PWC-11合金在蠕变强度、晶粒最大速度、组织稳定性方面都优于Nb-1Zr合金。在要求的1350～1380K的温度范围内，PWC-11的蠕变强度是Nb-1Zr合金的4倍（见图13）[90]。

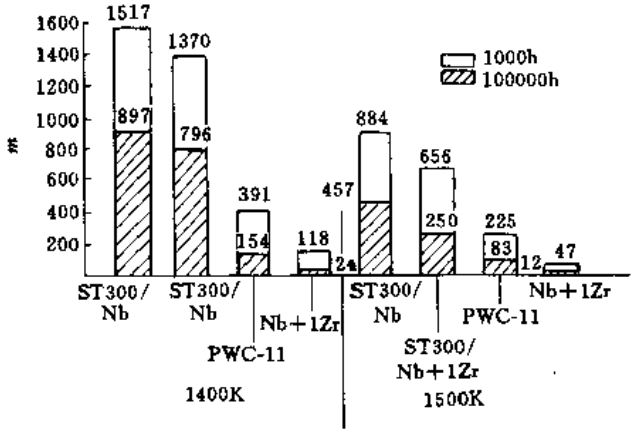



图13 各种铌合金和用50%（体积）ST300纤维复合增强材料的1%应变的蠕变应力与密度之比值（$m$）

### 2.2.4. 高温结构用铌合金[92,94,104,105]

高温结构用铌合金可分3类：高强铌合金，中强延性铌合金和低强高延性铌合金。工业、半工业和研究发展的铌合金已有30多个牌号。表6给出典型铌合金成分。在航空和宇航中使用铌合金主要为低强和一些中强合金，如液态金属容器和管道用的Nb-1Zr，火箭发动机推力室和辐射套筒用的C-103合金，火箭喷嘴用SCb-291合金，热屏蔽用C-129Y合金和离子发动机用蜂窝结构Cb-752合金。

高强铌合金主要为燃气涡轮叶片用研制合金，尚未在工业中获得实际应用。在此类合金中不仅含固溶强化元素W，Mo和Ta，同时还有与碳可形成弥散第二相强化的活性元素Ti、Zr和Hf，使合金具有更高的高温蠕变强度。高强铌合金塑性差、变形加工困难，因有W、Ti

表 6　典型铌合金的成分

| 牌　号 | 名 义 成 分 | 开发公司(美国) | 状　况 |
|---|---|---|---|
| 高强铌合金 | | | |
| Cb-1 | Nb-30W-1Zr-0.06C | 通用电气 | 发展合金 |
| B-88 | Nb-28W-2Hf-0.06C | 西屋 | 发展合金 |
| VAM-79 | Nb-22W-2Hf-0.0C | 西屋 | 发展合金 |
| Cb-132M | Nb-15W-5Mo-20Ta-1.5Zr-0.1C | 布拉特和怀特 | 发展合金 |
| AS-30 | Nb-20W-1Zr 0.1C | 通用电气 | 发展合金 |
| F-48 | Nb-15W-5Mo-1Zr-0.1C | 通用电气 | 批量生产 |
| SU-31 | Nb 17W-3.5Hf 0.1C | 帝国化学(英国) | 发展合金 |
| WC-3015 | Nb-15W-4Ta-28Hf-2Zr-0.1C | 华昌 | 批量生产 |
| 中强和延性铌合金 | | | |
| FS 85 | Nb-10W 28Ta-1Zr | 扇钢 | 工业生产 |
| Cb-752 | Nb-10W-2.5Zr | 联合碳化物 | 工业生产 |
| C-129Y | Nb 10W-10Hf-0.1Y | 华昌/波音 | 工业生产 |
| FS-291 | Nb-10W 10Ta | 扇钢 | 工业生产 |
| D-43 | Nb-10W-1Zr-0.1C | 杜邦 | 发展合金 |
| B-66 | Nb-5Mo-5V-1Zr | 西屋 | 发展合金 |
| AS-55 | Nb-5W-1Zr-0.2Y-0.06C | 通用电气 | 发展合金 |
| PWC-11 | Nb 1Zr-0.1C | 布拉特和怀特 | 批量生产 |
| SU-16 | Nb-11W-3Mo-2Hf-0.08C | 帝国化学(英国) | 批量生产 |
| Я Ш-5 | Nb 10W-1.2Zr-0.034C | 前苏联 | |
| Я Ш-6 | Nb-5W-5Mo-1.2Zr-0.03C | 前苏联 | |
| 低强和高延合金 | | | |
| C-103 | Nb-10Hf-0.7Zr-1Ti-0.015C | 华昌/波音 | 工业生产 |
| Cb-1Zr | Nb-1Zr | | 工业生产 |
| B-33 | Nb-5V | 西屋 | 发展合金 |
| D-14 | Nb-5Zr | 杜邦 | |
| D-36 | Nb-5Zr 10Ti | 杜邦 | 工业生产 |

和 Hf 等元素，故抗氧化性能有一定改善。

中强延性铌合金为保证良好强度和塑性的综合，主要加入适量有效的固溶强化元素 W、Ta 及非有效的 Hf 和 Zr 进行固溶强化，合金有较好的制作性和其他工艺性能。

低强高延性合金主要用非有效的固溶强化元素 Ti、Zr 和 Hf 为固溶强化。广泛应用的合金除 Nb-1Zr 外，C-103 具有很好焊接性能可在箱外进行钨电极氩气保护焊，成功地获得应用，为铌系的基准合金。表 7 给出典型铌合金的性能。

除了上述 3 类合金外，近期人们研究了两类合金。其一为涂层破裂后裂纹能自愈的合金。早先使用硅化物涂层，但该涂层出现裂纹后，氮和氧进入基体使其脆化和破裂。研究的 Nb-24Ti-46Al-3.3Cr-4.4V（原子%）合金在 1400℃氧化环境下可在合金表面形成氧化铝膜，增加合金基体抗氧化性能。现正研究在 1200℃温度下，能形成 $Al_2O_3$ 外膜的合金。其二是研究铌合金的复合强化[90,102,103]。图 13 给出各种铌合金和用 50%（体积）ST300 纤维复合增强材料蠕变应力与密度之比值 $m$，(在 1%应变条件下)。图 13 中 ST300 为 W-1.5$ThO_2$ 合金。复合材料是将增强丝绕在卷筒上，在 Ar 气保护室中用电弧喷涂基体成片，剪切片铺层后用热等静压成型。在 1500K 及 2500h 后，复合界面反应厚度小于 0.01mm 对纤维强度没有损伤，复合材料组织稳定，强度较 PWC-11 高 3～5 倍，大大高于 Nb-1Zr 合金。减轻结构重量，在空间核电站上有明显的潜在竞争力[100]。

## 2.3. 制　造

图 14 给出中强铌合金（FS-85）典型的制造工艺流程[104]。

表7 典型的中强、低强铌合金的性能

| 合金 | 密度 g/cm³ | 熔点 C | 热膨胀系数,10⁻⁶/C (所在温度,C) | 热处理温度,C (再结晶即应力消除温度,C) | 塑脆性转变温度 C | 机械性能 温度 C | 弹性模量 10⁵MPa | 抗拉强度 MPa | 屈服强度 MPa | 伸长率 (50mm) % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 纯铌 | 8.58 | 2468 | 7.5(399) | 927～1204 (801) | −196 | 21<br>1316 | 1.03 | 242<br>35 | 138<br>14 | 25 |
| Cb 752 | 9.02 | 2427 | 8.1(1204) | 1204～1371 (982～1093) | −196 | 21<br>1093<br>1649 | 1.10 | 552<br>276<br>69 | 462<br>193<br>62 | 27 |
| FS 85 | 10.60 | 2591 | 9.0(1316) | 1093～1371 (1010) | −196 | 21<br>1093<br>1649 | 1.38<br>1.24 | 593<br>262<br>83 | 476<br>193<br>76 | 22 |
| SCb-291 | 9.6 | 2599 | 14.0(399) | 1316～1399 (1093) | −196 | 21<br>1093<br>1649 | | 518<br>221<br>83 | 414<br>159<br>69 | 25 |
| D-43 | 9.02 | 2593 | | 1316 (1204) | −73 | 21<br>1093<br>1427 | | 676<br>324<br>100 | 538<br>269<br>90 | 16①<br>16①<br>31① |
| C-103 | 8.86 | 2349 | 8.1(1204) | 1038～1316 (871) | −196 | 21<br>1093<br>1427 | 0.9<br>0.85 | 421<br>186<br>69 | 290<br>138<br>55 | 20 |
| C-129Y | 9.49 | 2399 | 8.1(1204) | 1038～1316 (982) | −184 | 21<br>1093<br>1649 | 1.10<br>0.92 | 621<br>269<br>76 | 524<br>200<br>69 | 25 |
| B-66 | 8.44 | 2371 | 8.5(1371) | 1204～1371 (1093) | −196 | 21<br>1093<br>1649 | 1.06<br>0.83 | 621<br>366<br>62.1 | 511<br>276<br>55 | 15 |
| Cb-1Zr | 8.58 | 2407 | 7.5(399) | 982～1204 (899～982) | −196 | 21<br>982<br>1316 | 1.03 | 345<br>186<br>83 | 255<br>166<br>69 | 15 |

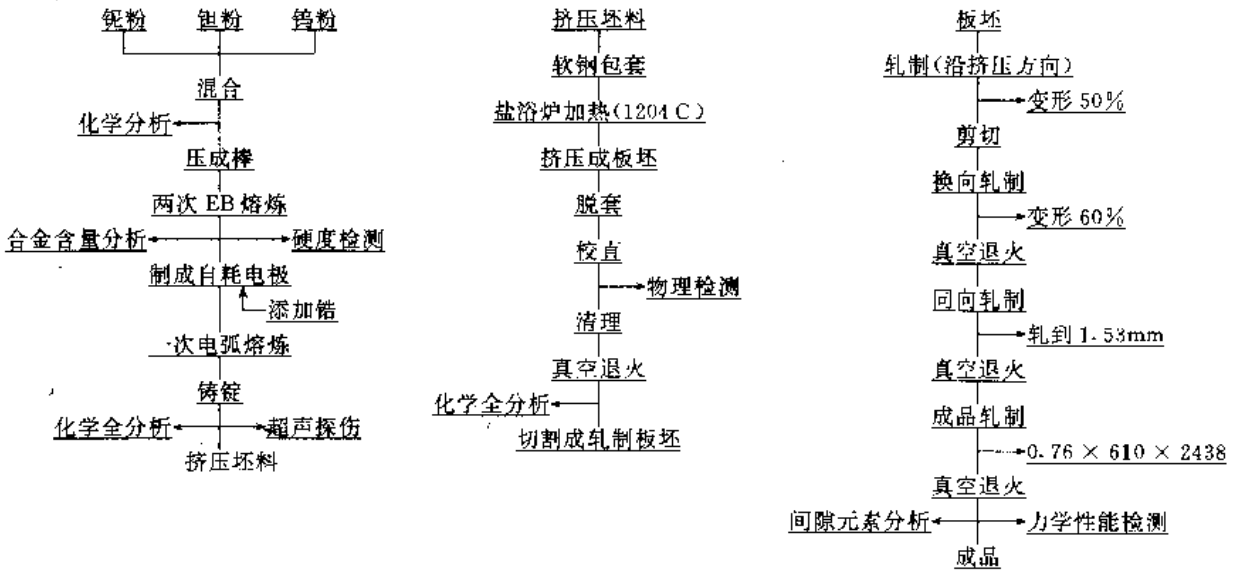
① 25.4mm 长度上的伸长率。

### 2.3.1. 坯 锭[104~110]

可采用粉末冶金和真空熔炼两种工艺制取铌及其合金坯锭。与熔炼工艺相比，粉末冶金法生产成本高，产品纯度差，对制取性能优异的合金有困难。除对一些特殊零件外，20 世纪 70 年代后已很少使用。熔炼法可获得纯度好，成分和性能均好的坯锭。铌锭常采用电子束熔炼工艺制取。合金则采用电子束和真空自耗电弧双联熔炼工艺制取坯锭。电子束熔炼用的电极为氢化-脱氢的铌粉与欲加合金元素混合压成的棒。在电子束熔炼 2 次使间隙元素氧和氮减到最低水平。电子束熔炼锭直径为 100～300mm，长度可达 3000mm。经分析和调整成分后，进行自耗电弧熔炼以获得成分均匀、晶粒细的坯锭。表 8 中给出电子束熔炼铌的标准化学成分。对于有高的蒸气压金属或其氧化物蒸气压高的元素，在用电子束熔炼时，会有损失，应给以过量的添加。对于有些元素，如 Ti、Al，应在自耗电弧熔炼时加入。自耗熔炼的工业铸锭直径可在 200～400mm 之间。

表8 电子束熔炼铌的标准化学成分

| 元素 | Ta | Si | Fe | Al | Ni | W | Zr | C | H | N | O | 其他元素综合 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 含量,%< | | 50 | | 20 | | 100 | | 40 | | 50 | | |
| ppm | 500 | | 50 | | 20 | | 100 | | 5 | | 150 | 50 |




a. 从原料到铸锭　　b. 铸锭开坯　　c. 板材轧制

图 14　典型中强铌合金的板材生产示意流程

### 2.3.2. 塑性加工[59~93,111~113]

铌和铌合金有良好的塑性，可采用常规塑性变形加工方法(如挤压、锻造、轧制、拉拔和旋压)制取各种型材。

(1) 开坯　熔炼铸锭有较大的晶粒，应破碎晶粒后，再进行 2 次塑性加工。开坯的方法有锻造和挤压两种。对于间隙和杂质元素含量低的纯铌和某些低强高塑性铌合金可在室温下进行锻造开坯。对于强度较高的铌合金，必须在 1000℃以上的温度进行开坯。工业实践中一般采用挤压方法开坯。为了避免高温下铌与氧生成疏松的氧化铌或氧渗入铌基而损害被加工物的塑性，铸锭应采用软钢进行包套。

(2) 轧制　初轧是关键。铌在 500℃以上易氧化，对于大多数工业规模生产的合金(如 B-66,Cb-752,C-129Y 和 FS-85)在 400℃的温轧或冷轧前采用包套热锻和热轧成中间产品。对低强铌合金，如 Nb-1Zr，C-103，可在较低的温度下不包套，由 50～75mm 的厚板直接轧到 0.64mm 板材。只要退火合理可轧成 0.012mm 片材。

棒材轧制适用于低强、中强以及某些高强铌合金进行旋锻前的中间加工过程，最小轧制棒材直径可为 12mm。

(3) 旋锻　大多数工业规模生产的铌合金都可在室温或最高温度为 450℃以下进行旋锻。对于高强铌合金虽升温到大约 1000℃时可获得旋锻产品，但因产品屈服强度低而不被工业生产选择。

(4) 拉拔　是从小于 9mm 的棒材开始。工艺的关键是选择合适的润滑剂以防止丝材表面在拉伸时粘模或擦伤。通常采用浆状的二硫化钼或石墨润滑乳剂。将润滑剂涂层，烘干成致密粘附层后进行拉拔。

(5) 管材加工　管材是铌及合金一种重要产品。对塑性好的纯铌和低强合金，采用挤压管坯在二辊或三辊轧机上减缩变形或用拉拔法进行拉伸方法生产。对高强铌合金虽已生成薄壁管，但遇到困难较大。退火是生产管材的重要工序，除选择温度合适外，退火前应认真清理表面以除去污染物。

### 2.3.3. 热处理[83,104,111,112]

正确热处理是生产高质量铌合金加工和焊接制品的关键工序。为了避免间隙气体元素的污染，所有铌合金产品热处理都必须在 $1.33\times10^{-2}$Pa ($1\times10^{-4}$Torr) 或更高真空下退火。退火前产品清洁状况与炉子漏气率同样重要。退火前必须将折叠处、缝隙以及轧制带进的氧化物和润滑油全部清除，保证获得化学清洁的表面。泡洗后，材料必须立即用去离子水或蒸馏水冲洗、烘干去除水迹后，放入炉内进行真空热处理。对于间隙元素影响敏感的某些应用或对炉子真空有怀疑时，应用钽、铌或 Nb-1Zr 合金箔包捆退火料。由于铌和镍会形成低熔共晶物，不能使用镍和不锈钢作夹具。

### 2.3.4. 连　接[104,105,114~116]

合金的焊接性能及连接工艺选择和操作对做宇宙飞船结构件极为重要。冷铆、钎焊、扩散焊以及熔化焊接工艺都成功地应用于铌合金，而焊件塑性是人们所关心的。

(1) 冷铆　是一种在室温下的机械连接。由于铌及铌合金在退火状态下有着高的室温塑性，故对铌合金冷铆是很容易的。此连接工艺简单、无污染，应尽可能地考虑采用。

表9 中强铌合金及其焊件的塑脆性转变温度（DBTT）

| 合金 | 基体状况：0.9mm片材 | | 焊后1h退火，℃ | | DBTT[①]，℃ | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | 基体材料 | | TIG焊[②] | | EB焊 | |
| | 最终热处理 | ASTM晶粒尺寸 | TIG焊 | EB焊 | 纵向 | 横向 | 纵向 | 横向 | 纵向 | 横向 |
| B-66 | 再结晶 | 10 | | 1038 | >−184 | <−157 | −18 | 24 | −143 | −115 |
| C-129Y | 再结晶 | | | | | | | | | |
| | 1316℃，1h | 10 | 1316 | 1204 | <−196 | | −129 | −143 | −157 | −157 |
| Cb-752 | 再结晶 | | | | | | | | | |
| | 1204℃，1h | 8～9 | 1204 | 1316 | −171 | | −59 | −18 | −129 | −129 |
| D-43 | 再结晶 | | | | | | | | | |
| | 1427℃，1h | 5 | 1316 | 1316 | >−101 | <24 | 38 | −18 | −143 | <−87 |
| FS-85 | 再结晶 | | | | | | | | | |
| | 1302℃，1h | 8 | 1316 | 1204 | −157 | | −115 | −115 | −129 | −129 |
| FS-291 | 再结晶 | | | | | | | | | |
| | 1149℃，1h | 6 | 1204 | | −171 | | −171 | −171 | <−196 | −157 |
| SU-16 | | | 1200 | | −12 | | 230[③] | | 90[③] | |

① DBTT为90°弯曲温度，1T弯曲半径(FS-85，2T)，弯曲速度25.4mm/min。

② 为优异的焊接状态。

③ 弯曲半径为4T。

（2）钎焊 可在真空下成功地用于铌合金。在1700℉温度下工作的铌合金钎料主要为Ti基（Ti-48Zr-4Be）和锆基（Zr-19Nb-6Be）合金。在1371℃温度下钎料主要为Ti、Zr或V基合金，特别是V-35Nb和V-30Ti有极好的流动性可使铌合金有好的钎接质量。能在1927℃温度下工作的钎料为Nb-Ta-V和Ti-Ta-V系。

（3）熔化焊接 主要用电子束（EB）焊和惰性气体钨电极电弧（TIG）焊。焊接的主要问题是，除避免气体元素污染外，还应检查焊接期间热循环造成的组织结构（晶粒粗化、元素固溶及沉淀和时效）的变化而带来塑性损失和DBTT增高。虽然在铌合金焊接前不需要预热处理，但焊后的热处理是必需的，它可使塑性得到恢复和降低DBTT。为了避免焊件的污染，除对合金焊接性能要求外，焊接操作也很重要。在焊前除了气处理和被焊件表面清洗外，焊接时应与大气隔离，尽量减少热影响区等。对TIG焊接最有效的办法是在充入纯度很高的Ar、He或其混合气体的箱中进行焊接。此法可减少污染，但限制了焊件的尺寸，且对复杂形状的焊接带来困难。与TIG焊接相比，EB焊接是在真空中进行，由于真空度可达$1.33\times10^{-4}$Pa（$10^{-6}$Torr），残余间隙元素极低，焊缝窄，融熔区保存时间短，因而热影响区极窄，焊件保持有好的塑性。表9中给出中强铌合金及其焊接件的DBTT。

### 2.3.5. 机械加工[104,111,117,118]

铌及其合金很易进行加工，其机械加工特性介于软铜和退火不锈钢之间。切削加工采用高速钢和硬质合金刀具。刀具被磨成0°后倾角，20°侧倾角和5°导角、尾部及侧面的侧凹槽。除了钻孔、攻丝、镗加工使用含有S和Cl的润切液外，对大多数切削机械加工可满意使用油乳液作润切液。由于铌和低强铌合金很软，不适宜进行磨削加工。如细心操作，这些材料，特别是高强铌合金还是能进行磨削的，但对磨轮材质、转速以及冷却介质都有特殊要求。

## 3. 规格与分析方法

### 3.1. 规格、质量标准

铌的冶金材料产品主要有，铌精矿、铌粉和金属材料。中国已有以下标准。

| 名称 | 标准 |
|---|---|
| 铌精矿 | YB 874－76 |
| 冶金用铌粉（含FNb-1，FNb-2和FNb-3） | YB 6894—86 |
| 电容器用铌粉（含FNb-50，FNb-35，FNb-30） | YS/T 405—94 |
| 铌条（Nb-01用于超导材料，Nb-1用于熔炼铌铸锭，Nb-2用于合金添加剂） | GB 6896—86 |
| 铌棒材 | GB/T 14842-93 |
| 铌板，铌带材和铌箔材 | GB 3630—82 |
| 铌无缝管材 | GB 8183—87 |
| 高压钠灯用铌和铌合金管材 | Q/BS 4362—85 |
| 铌及其合金丝 | Q/BS 313—78 |
| 铌及其合金箔 | Q/BS 316—78 |
| 铌及其合金管材 | Q/BS 314-78 |

几种重要铌及其合金产品的美国 ASTM 标准为：

| 名　　称 | 标　　准 |
|---|---|
| 铌及其合金铸锭 | ASTM B 391—84 |
| 铌及其合金棒材和线材化学成分 | ASTM B 392—84 |
| 铌及其合金板材、带材和箔材杂质含量 | ASTM B 393—84 |

上述标准含有两类。其一为反应堆用的铌（RO 4200）和 Nb-1Zr 合金（RO 4251），另一类为工业纯铌（RO 4210）和 Nb-1Zr 合金（RO 4261）。

C-103 合金的成分　ASTM B 652—85。

C-103 合金板带和箔材　ASTM B 654—79。

### 3.2. 分析方法[119,120]

样品分析有重量法、比色法、色层法、容量法、X 射线荧光分析法等，金属铌和高纯化合物分析采用光谱法或化学-光谱法。

铌样品分解多采用酸碱试剂，酸溶解采用 HF 酸和硝酸、硫酸混合液。碱熔主要用 KOH、$K_2CO_3$、$KHSO_4$ 和焦硫酸钾。溶剂萃取和离子交换是分析中分离铌和钽及杂质的重要手段。萃取水相常采用氢氟酸、抗坏血酸和硝基水杨酸。铌沉淀剂多用氢氧化铵，丹宁、苯酚化合物、甲醛、水杨酸、铜铁试剂等，其中丹宁可在低酸介质中（pH=3.7～4.0）定量沉淀铌并分离杂质，使用最多。

萃取结合色层技术已成为准确测定铌含量的方法。典型的例证是以萃取剂甲基异丁基酮和 $HF+HNO_3$ 作展开剂的纸上色层分离技术[120]。当展开剂载着铌钽样品在纸上扩散时，由于钽的径向流值（$R_f$）为 0.9，铌为 0.6，各种杂质的 $R_f$ 接近于零，钽扩散最快，铌在中间，杂质则停留在原处不动或仅移动一小段距离。然后将丹宁液喷洒在色层纸上，分别剪下钽、铌色带，灰化、灼烧、称重后测定出钽、铌分量。

比色法用于低铌溶液测定铌，在草酸铵介质中铌与焦性没食子酸生成黄色配合物，而钽为无色配合物，可直接比色测定铌含量。

X 射线荧光分析法广泛用于生产控制中快速测定铌，其准确性和精密度已接近重量法[121,122]。

光谱法用于测定纯铌中的杂质[123]。通常采用载体分馏光谱法，以碳酸钠作载体，铟作内标，样品用电极直流电弧激发，在摄谱仪上摄谱。此方法灵敏度高，Bi、Pb、Cd、Sb 均可达到 $10^{-4}$%。

## 4. 安全与防护

### 4.1. 毒　性[124,125]

有关铌及其化合物毒性的资料很少，迄今未发现铌中毒的职业病例，主要铌产品氧化铌、铌铁、金属铌等未表现出对生物的毒性。有限的动物实验表明，一些铌盐对酶反应有影响。静脉注射和腹腔注射铌及其化合物，在肝、肾、脾和脑髓中有积蓄倾向。金属铌在胃肠道不吸收，水源地允许铌含量为 0.01mg/L。

### 4.2. 同位素防护[125]

铌有 24 个人工同位素，$^{90}Nb$～$^{97}Nb$ 蜕变时均放射 $\beta$ 和 $\gamma$ 射线，均具有典型的放射性危害。$^{93}Nb$（$T_{\frac{1}{2}}=14a$）放射 0.03MeV 的 $\gamma$ 射线，$^{95}Nb$（$T_{\frac{1}{2}}=35d$）发射 0.16MeV 的 $\beta$ 和 0.77MeV 的 $\gamma$ 射线。$^{97}Nb$（$T_{\frac{1}{2}}=72min$）发射 1.27MeV 的 $\beta$ 和 0.66MeV 的 $\gamma$ 射线。$^{95}Nb$ 的老鼠实验表明，它易阻留在肺内，引起肺泡硬化，通过注射大剂量的柠蒙酸锆能明显地促进放射性铌从机体排出。以每周工作 40h 计，$^{95}Nb$ 的最大允许浓度为 $5\times10^{-7}\mu Ci/cm^3$（可溶性铌）和 $1\times10^{-7}\mu Ci$（不可溶铌）。$^{97}Nb$ 最大允许浓度为 $6\times10^{-6}\mu Ci/cm^3$（可溶性铌）和 $5\times10^{-6}\mu Ci/cm^3$（不可溶铌），对胃肠道的每年最大吸入量为 $1.5\times10^{-4}\mu Ci$（1Ci=37GBq）。

### 4.3. 工厂安全和废水处理

虽然铌不溶化合物仅引起轻度纤维性变化，但铌化合物粉尘对机体来说并不是完全无害。当加工处理含有铀、钍的铌精矿时，除一般粉尘控制外，还应保护工人不受放射性危害，铌冶炼厂每天排出大量废水中含有高酸度（HF 和 $H_2SO_4$）的萃取残液、氢氧化物沉淀母液、氟钽酸钾结晶母液等。其中有害的氟、铀、钍等都必须进行处理，方可排放。目前处理废水方法主要有，①合并处理。将各类废水合并后用皂土、沼铁矿等吸附氟，用磷酸钙、软锰矿等吸附铀，或用石灰沉淀氟、铀、钍；②分别处理。加入二氧化硅、硫酸铝、硫酸钠等分别处理各种废水，同时回收氟硅酸钠、冰晶石、硫酸铵、氟化铵等副产品。

工厂生产中要求建立废水、废渣监测制度，使达到国家规定的安全标准，工业废水含氟量低于 10mg/L，铀含量小于 0.05mg/L，沉淀后的渣的比放射性低于 $3.7\times10^2$Bq。

## 5. 经济概况

价格长期稳定、原料供应充足和资源丰富（可供几百年使用）是铌有别于其他稀有和有色金属的三大特点，是推动铌工业迅速发展的重要因素。

### 5.1. 价　格

铌的价格和有色金属特别是钽等稀有金属经历的价格反复无常，大起大落形成鲜明对比。30 多年中铌价基本保持稳定[126]。表 10 为历史上铌原料产量和价格[135]。

表 10 世界铌原料和价格

(纯 Nb，按 1987 年不变价计)[127]

| 年份 | 产量,t 纯铌 | 价格,美元/kg | | 年份 | 产量,t 纯铌 | 价格,美元/kg | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 当年实际价 | 1987 年不变价计 | | | 当年实际价 | 1987 年不变价计 |
| 1940 | 200 | 1.21 | 9.34 | 1970 | 9000 | 2.27 | 6.34 |
| 1950 | 400 | 4.73 | 23.2 | 1971 | 6200 | 1.70 | 4.55 |
| 1951 | 400 | 4.78 | 22.37 | 1972 | 9200 | 2.09 | 5.28 |
| 1952 | 500 | 3.08 | 14.23 | 1973 | 10500 | 3.19 | 7.57 |
| 1953 | 700 | 3.08 | 13.99 | 1974 | 10600 | 3.96 | 8.62 |
| 1954 | 1300 | 3.08 | 13.77 | 1975 | 8800 | 4.07 | 8.12 |
| 1955 | 1500 | 3.08 | 13.35 | 1976 | 10500 | 5.61 | 10.60 |
| 1956 | 1100 | 2.86 | 11.99 | 1977 | 9900 | 6.99 | 12.23 |
| 1957 | 900 | 3.04 | 12.77 | 1978 | 10700 | 6.99 | 11.39 |
| 1958 | 600 | 2.60 | 10.29 | 1979 | 15500 | 11.70 | 7.60 |
| 1959 | 800 | 2.38 | 9.14 | 1980 | 16300 | 23.90 | 32.84 |
| 1960 | 900 | 2.67 | 10.21 | 1981 | 16000 | 21.45 | 26.86 |
| 1961 | 1000 | 2.67 | 10.12 | 1982 | 10500 | 19.8 | 23.29 |
| 1962 | 1200 | 2.09 | 7.70 | 1983 | 8500 | 13.20 | 14.96 |
| 1963 | 1400 | 2.09 | 7.59 | 1984 | 14800 | 11.55 | 12.60 |
| 1964 | 1400 | 1.98 | 7.08 | 1985 | 15600 | 9.35 | 9.92 |
| 1965 | 1900 | 1.98 | 6.91 | 1986 | 15200 | 7.70 | 7.94 |
| 1966 | 2900 | 1.98 | 6.66 | 1987 | 9800 | 6.05 | 6.05 |
| 1967 | 2700 | 1.98 | 6.49 | 1988 | 17800 | 6.05 | 5.85 |
| 1968 | 3000 | 1.87 | 5.83 | 1989 | 14600 | | |
| 1969 | 7300 | 4.73 | 7.48 | | | | |

可以看出，以不变美元计 80 年代和 90 年代的铌价并不比 50 和 60 年代高，1992 年烧绿石铌精矿价仅为 5.72 美元/kg $Nb_2O_5$，标准级铌铁 14.5 美元/kg Nb，纯铌锭价格为 56～72 美元/kg Nb。

相对较低的价格水平是铌的另一特点。在四大难熔金属中铌价最低，如以铌价为 1，钽为 10，钨为 2.3，钼为 1.2。近年来铌出现获得部分钽、钼、钒市场的趋势，由于铌资源充足，生产潜力大，未来 5～10 年预计铌仍将保持相对稳定和相对低廉的价格优势。

## 5.2. 生 产[128]

世界铌原料生产量列于表 11。国外铌精矿生产能力约为 50～60kt，以 $Nb_2O_5$ 计为 33.5kt，1988～1992 年世界平均产铌 21516t $Nb_2O_5$，约为生产能力的 60～70%，按目前铌应用发展速度看，预计 5～10 年不会发生铌原料的供应问题。

世界铌原料生产和供应具有垄断性，巴西和加拿大供应的铌精矿约占世界铌总量的 95%，其中仅巴西矿业冶金公司（CBMM）的年生产能力，铌精矿达 42000t（折合 24900t $Nb_2O_5$），标准级铌铁 24000t。1993 年该公司实产铌精矿 14292t。

## 5.3. 消 费[129]

本世纪 90 年代世界铌消费量约 20kt/a $Nb_2O_5$（见表 12）。世界铌主要为缺铌资源或完全不生产铌原料的发达国家所消费，金属铌消费美国约占 60%，日本 15%，欧共体 25%；铌铁消费美国 25%，日本 20%，欧共体 50%。由于原料产地和地理上的不平衡，造成很大的铌制品货运量（见表 13），每年有约 15000～17000t Nb 参加贸易，接近铌原料产量。

铌资源储量大，是有色金属中使用年限最长的少数几个金属之一。按目前消费水平计，足可供世界几百或千年使用（仅巴西资源便可供 500 年使用）。随着一些金属的矿石日趋贫化和枯竭，特别是和钽、钼等相比，铌资源相对丰富将使铌处于越来越有利的竞争地位，铌取代钽的趋势不可避免。

表 11 1988～1992 年世界铌精矿产量（以 $Nb_2O_5$ 计），t[128,129]

| 国 家 | 生产厂家 | 生产能力 | 产量 | | | | | 1988～1992年平均值 | 比例,% |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 1988 年 | 1989 年 | 1990 年 | 1991 年 | 1992 年 | | |
| 巴西 | 巴西冶金矿产公司 | 25000 | 17712 | 14030 | 14100 | 16500 | 13126 | 15093 | 70 |
| | 卡塔朗矿产公司 | 4000 | 2700 | 2600 | 2800 | 2455 | 3600 | 2831 | 13 |
| | 小 计 | 29000 | 20412 | 16630 | 16900 | 18955 | 16726 | 17924 | 83 |
| 加拿大 | 坎比尔公司 | 3500 | 3130 | 2990 | 2950 | 3315 | 3360 | 3149 | 15 |
| 其他 | 尼日利亚、扎伊尔等 | 1000 | 363 | 350 | 350 | 400 | 800 | 453 | 21 |
| 合 计 | | 33500 | 23905 | 19970 | 20200 | 22670 | 20886 | 21526 | |

表 12　世界铌的消费量(以 $Nb_2O_5$ 计),t[128]

| 国家或地区 | 1988年 | 1989年 | 1990年 | 1991年 | 1992年 | 1988～1989年平均 | 比例,% |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 北　美 | 6080 | 5340 | 6180 | 5750 | 6370 | 5944 | 30.6 |
| 欧　洲 | 7380 | 6270 | 6080 | 6000 | 6600 | 6466 | 33.2 |
| 日　本 | 3500 | 3600 | 4540 | 4600 | 4600 | 4168 | 21.5 |
| 巴　西 | 1450 | 1470 | 800 | 1050 | 1060 | 1166 | 6 |
| 前苏联 | 425 | 570 | | | 500 | 498 | 2.5 |
| 其　他 | 825 | 1860 | 1100 | 1000 | 1290 | 1215 | 6.2 |
| 合　计 | 19660 | 19110 | 18700 | 18400 | 20420 | 19457 | 100 |

表 13　世界铌产品货运量　(以铌计),t[128]

| 项　目 | 1988年 | 1989年 | 1990年 | 1991年 | 1992年 | 1993年 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 化合物和合金添加剂(铌铁、镍铌、氧化铌等) | 1735 | 1286 | 1835 | 1438 | 1327 | 1097 |
| 金属铌和合金、轧制品、粉末、铸锭 | 212 | 262 | 265 | 277 | 183 | 183 |
| HSLA 级铌铁 | 15725 | 12838 | 13995 | 13545 | 13110 | 12006 |
| 总　计 | 17672 | 14385 | 16095 | 15260 | 14620 | 13286 |

## 6. 应　用[130]

铌是随第二次世界大战和战后的军事技术和高技术发展而崛起的稀有金属。用量增加迅速，由 1950 年的 400t，跃升到 1992 年的 20420t，40 年中增长 50 倍以上。目前铌除继续在高技术和军事领域应用外，更扩展到国民经济的许多重要部门。

### 6.1. 钢铁工业[131]

铌是钢的微合金化元素的佼佼者。当加入 0.1%合金元素时，提高钢的屈服强度 ($N/mm^2$) 为：铌 118，钒 71.5，钼 40，锰 17.6，钛为 0。实际上钢中只需加入 0.03～0.05% Nb，便可使钢的屈服强度提高 30%以上[132]，同时还可以提高钢的韧性，改善焊接性能。作为钢的添加剂，铌主要用于生产高强度低合金钢(HSLA)、不锈钢、高速工具钢、轨梁钢、超高强度钢、高温钢、低温钢等，铸铁添加铌可加强铸件石墨化，减少裂纹，提高铸铁的耐磨性和强度。

### 6.2. 航天航空工业[133,134]

被称为空间金属的钨、钼、钽、铌四大难熔金属中，铌合金最具出色的综合性能，投产牌号最多，是宇航工业中最优先选用的结构材料和热防护材料，广泛用于各种火箭和飞船的发动机的热部件。由于不断寻求更高效率（更高工作温度）的飞机发动机和要求更好的飞行性能，促使飞机制造工业特别是军用飞机应用铌量增加。在美国所有的喷气式战斗机发动机的热部件都采用铌合金。

### 6.3. 石油化学工业[135]

在一些输油、气工程用管道中，特别是水下和冻土地带的高压大口径油、气管道，对塑性、韧性和焊接性能要求十分严格，几乎只有控轧铌钢能满足这些要求，这使得它成为任何输油、气管道的必用材料。目前国外管线用钢基本上是铌钢系列 X60～X80 等。80 年代发展起来的铌钢铸件，广泛用于海上采油平台等设施。铌的高度耐腐蚀性使它广泛用于化工设备和环保设备的制造。

### 6.4. 机械和汽车工业[135]

碳化铌硬度大，广泛用于制造硬质合金切削刀具和钻探用钻头。高强度铌钢符合汽车小型化、减轻自重和降低燃料消耗的发展方向，在日本等国汽车从车身到行走零件都采用高强度铌钢，发动机歧管采用含铌不锈钢。矿用重型汽车、挖土设备、移动或起重机等的大梁部件、悬架与支撑部件等广泛采用铌钢。

### 6.5. 建筑工业[134,136]

铌钢比普通钢的单位强度成本低 15～25%，广泛用于高层建筑物（特别是摩天大楼）、大型体育场馆、铁路工程、桥梁工程、海港建设。铌钢钢筋的结构断面比普通钢筋断面小，但强度好，广泛用于大型水电站建设，如世界上最大的巴西伊普泰水电站，由于使用这种钢筋而节约建筑材料费 2000 万美元[135]。

### 6.6. 电子工业[134,135]

铌复合陶瓷材料是优良的电容器材料、介电材料、压电材料和热敏材料。铌酸盐陶瓷电容器发展迅速，国内外生产量以几十亿支计。用金属铌粉制作的高性能电解电容器，在前苏联获广泛应用。铌酸锂、铌酸钾、铌酸锶钡等化合物单晶是新型光学和电子学用晶体，广泛用于红外、激光技术。其中铌酸锂单晶是一种有代表性的光调制用晶体，作为高稳定性振荡器和表面波滤波器，大量用于黑白和彩色电视机、磁带录相机、无线电送话器等方面。

### 6.7. 超导材料[137]

近 10 年中，超导应用已得到很大发展。目前几乎所有的工业超导体装置都采用铌钛和铌三锡作为超导体，如已建成的 300MW 超导发电机、实验运行中时速达 500km/h 的磁力浮列车、不用螺旋桨而用强磁场产生的推力的超导样船、医用核磁共振成像设备、同步加速器大功率磁体等，应用前景令人振奋。

### 6.8. 其　他

大量铌还用于需要兼具高温和耐蚀条件下工作的设

备和器件中。原子能发电站用热管、同位素燃料压力容器、高性能燃汽轮机和燃烧室、坦克装甲、民用高压钠灯等都采用铌；添加氧化铌可获得具有高折射系数和低的光学分散性的特种光学玻璃，广泛用于照相机、复印机和科学仪器上。

## 参考文献


[1] Hatchett, C., *Trans. Roy. Soc.*, **92**, 42～60(1802).

[2] Rose, H., *Pogg. Ann.*, **63**, 317～343(1844).

[3] Marignac, J. C., *Ann. Chim. Phys.*, **4**, 5～75(1866).

[4] US 2264355(1941).

[5] US 2158651(1939).

[6] 邓力群等主编，《当代中国有色金属工业》，第一版，378页，中国社会科学出版社，北京，1987年。

[7] John Ensley, "The Elements", pp. 41～42, Clarendon Press, Oxford, 1989.

[8] Stull, D. R. et al., "Thermodynanic Properties of the metals", pp. 186～191, American Chemical Society, Washington, D. C., 1956.

[9] Turkdogam, E. T., "Phys. Chem. of High Temperature Technology", Academic Press, 1980.

[10] Зеликман, А. Н., "Ниобий и тантал", стр. 7～11, Металлургия, Москва, 1990.

[11] Дрица, М. Е., "Свойства элементов, справочник", стр. 121～125, Металлургия, Москва, 1985.

[12] Fairbrother, F., "The Chemistry of Niobium and Tantalum", pp. 35～79, Elsevier, Amsterdam, 1970.

[13] Горощенк, Я. Г., "Химин ниоби и тантала", стр. 57～65, Наукова думка, Киев, 1965.

[14] Sadoway, D. R., *Metallurgical Trans. V*, **11B**(1), 51～62(1980).

[15] Сухотин, А. М. и др., "Химическое Сопротивление Материалов, Справочник", стр. 201～205, Химия, Москва, 1975.

[16] Gmelins, "Hundbuch der anorganichen Chemie, Niobe", S. 5457～5459, Achte Aufl. Verlag Chemie GmbH. Weinheim/Bergstr, 1969.

[17] 辛良佐、肖文至，《钽铌冶金》，11～25页，冶金出版社，北京，1982年。

[18] Sisco, F. T., "Columbium and Tantalum", pp. 198～210, John Wiley & Sons, Inc., USA, 1963.

[19] Argent, B. B., "Niobium Procceding of the Inter. Symp. Niobium 81", pp. 328～331, San Francisco, California, 1981.

[20] Krishnadev, M. R. et al., "Prod. 3rd Interamerian Conf. Mater. Technol.", p. 581, 1972.

[21] Goles, G. G., "Cosmic Abundanees, Handbook of Geochemistry", vol. 1, Springer-Verlag, Berlin-New York, 1969.

[22] 崔广仁，《稀有金属选矿》，107页，冶金出版社，北京，1975年。

[23] 郭承基，《稀有金属元素矿物化学》，科学出版社，北京，1965年。

[24] Коган, Б. И., "Редкие Металлы, состояние и Перспективы", Наука, стр. 85～92, Москва, 1979.

[25] "United States Mineral Resources" (U S Geol. Surr Prof. Paper N 820), p. 722, Washington, D. C., 1973.

[26] 董一诚等，《铌资源开发应用技术》，107页，冶金出版社，北京，1992年。

[27] 刘锦棠，《有色金属进展(钽铌分册)》，1～21页，中国有色金属工业总公司，1984年。

[28] Michel Rodrigue et al., "Mining and Processing of Pyrochlore Bearing Ore at Niobec Mine", pp. 1～15, Inter. Symp. on Ta and Nb, Orlando, Florida, 1988.

[29] 姜勇等，稀有金属，**6**(3)，85(1981)。

[30] 何炯奎，稀有金属，**8**(5)，42(1983)。

[31] 邵象华等，钢铁，**2**，23～30(1982)。

[32] 陈水定，钢铁，**5**，10～14(1981)。

[33] 莫叔迟，铁合金，**3**，29～33(1980)。

[34] Hiroshic, M. et al., *Metallugical Trans*, **19B**(3), 355～363(1988)。

[35] Горощико, Я. Г. и др., Жнх, **8**(4), 981～985(1963).

[36] Reisman, A. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **770**(8), 2115～2119(1955).

[37] Зелкман, А. Н. и др., Известие АН СССР Металлы, **И6**, 38～45(1965).

[38] 邓吴充，有色金属，**2**，52～54(1980)。

[39] Habashi, F. et al., *CIM Bull.*, **68**(761), 85～88(1975).

[40] Крохин, В. А. и др., Цветные металлы, **B6**, 46～47(1978).

[41] Титов, А. А. и др., Цветные металлы, **B1**, 56～58(1985).

[42] 稀有金属手册编写组，《稀有金属手册》，上册，359～405页，冶金出版社，北京，1994年。

[43] 日本特許公報，昭46-42695(1971).

[44] Савченко, Г. С. и др., ЖПХ, **20**(5), 381～391(1947).

[45] Amer, S., *Rev. Metal CENTM*, **18**(2), 109～118(1982).

[46] Лапицкий, В. Т., ЖПХ, **3**(4), 650～653(1956).

[47] Лимарь, Т. Ф., ЖПХ, **9**(10), 2381～2384(1964).

[48] Курбатов, Д. П., ЖПХ, **56**(9), 945～947(1956).

[49] Горощенко, Я. Г., "Химия ниобия и тантала", стр. 169～181, Начково думка, Киев, 1965.

[50] 中国有色金属工业总公司技经所编，《世界有色金属工厂》，30～31页，冶金出版社，北京，1989年。

[51] Miller, G. L., "Tantalum and Niobium", pp. 767～771, London Butterworths Sciet. Publ., 1959.

[52] 今川耕治，别册化学工業，**26**(3)，164～175(1982).

[53] 从化钽铌冶炼厂，稀有金属，**3**(1)，38～40(1978)。

[54] Zhou Taili et al., *Hydrometallurgy*, **N8**, 379～388(1982).

[55] 稀有金属手册编写组,《稀有金属手册》,下册,155～187页,冶金出版社,北京,1995年。

[56] 郭青蔚,《难熔金属科学与工程》,载于《第七届全国难熔金属学术会议文集》,301～304页,陕西科学技术出版社,西安,1991年。

[57] Guo Qing-Wei et al., "Proceedings of the 2nd Inter. Conf. on Hydrometallurgy, ICHM. 92", pp. 863～867, Changsha, 1992.

[58] Nobuaki Sata et al., *Metallurgical Trans.*, **16B**(3), 639～644(1985).

[59] Toshiya Sugai et al., "Extraction of Nb by Chlorine Process", pp. 56～59, Inter. Symp. on Ta and Nb Proceedings, Orlando, Florida, 1988.

[60] Титов, А. А., "Основы роцессов получения пентохлорида и оксида ниобия (V) особой чистоты", стр. 1～15. Обзорная информапгия ВЗ, Москва, 1986.

[61] Karmat, G. R. et al., *Metallurgical Trans*, **2**(10), 2813～2817(1971).

[62] Елютин, А. В. и др., Цветные металлы, **B11**, 48～51 (1970).

[63] 钟海云等,稀有金属(国外版),7(3),224～226(1988)。

[64] Gupta, C. K. et al., *J. Less-Common Metals*, N41, 87～90(1975).

[65] Mimura, K. E. et al., *Bull. Res. Inst. Min. Dres. Met.*, **41**(2), 155～159(1985).

[66] 郑树林,稀有金属,**10**(5),56～58(1985)。

[67] Маринина, Л. К. и др., ЖФХ, **45**(9), 1592～1595 (1971).

[68] Вайсенберг, А. И., "Ниобий и Тантал", стр. 1～97, Металлургия, Москва, 1959.

[69] US 3271277(1966).

[70] Поляков, Я. М. и др., Изв. Вузов, Цвет. Металлургия, **B1**, 131～135(1964).

[71] Schäfer, H., *J. Less Common Metals*, **N6**, 307～310 (1964).

[72] Schäfer, H., *Z. Anorg. All. Chem.*, **305**(5～6), 291～326(1960).

[73] Константинов, В. Н., "Электролитическое Получение Тантала и Ниобия и их Сплавов", Металлургия, Москва, 1977.

[74] Scholze, G., "Metallurgie Salt Metalle and Superme talle", S. 228～246. Kolloq, Ereihery, 1964.

[75] Wong, M. M. et al., *Elcctrochem. Technology*, **6**(3～4), 119～123(1968).

[76] Krishnamuth, N., *Inter. J. Refractory and Hard Metals*, **V41**, 235～238(1984).

[77] Gupta, C. K., *J Less-Eommon Metals*, **139**(1), 189～202(1988).

[78] Guidotti, R. A., "Bureau of Mines RI", No. 8079, 1976.

[79] Bose, D. K., *Mineral Processing and Extraction Metallurgy Review*, **V10**, 217～237(1992).

[80] Похон, П. Л., "Получение компактного ниобия и Тантала и их сплавов", Металлургия, стр. 11～932, Москва, 1966.

[81] Krishnamoorthy, R., *Met. Res. Bull.*, **14**, 993～997 (1979).

[82] Krishnamoorty, R., *J Less-Common Metals*, **97**, 51～57 (1984).

[83] Вайсенберг, А. И. и Др., "Основы металлургии Ниобия и тантала", стр. 284～335, Металлургия, Москва, 1967.

[84] Inman, D., *J. Appl. Elcctrochemistry*, **8**(5), 375～390 (1978).

[85] Shigenori, O., *Met. Rev. MMIJ*, **4**(1), 116～127 (1987).

[86] Stephen, H., "Proc. on EB Melting and Refining, State of Art.", pp. 159～161, Reno Nevada, 1983.

[87] *Chemical Economy and Engineering Review*, Super high Purity Niobium, **18**(4), 36～40(1986).

[88] Shurz, K., "Niobium Proceedings of the Inter. Symp. Niobium 81", pp. 164～223, San Francisco, California, 1981.

[89] 稀有金属材料加工手册编写组编,《稀有金属加工手册》,205～211页,冶金出版社,北京,1981年。

[90] 唐金红等,稀有金属,**10**(6),75～78(1985)。

[91] Michael Horman, *Metal*, **42**(4), 400～402(1988).

[92] Worceter, S. A., Kieffer, B. F., "Current Colubium Alloy Technology in the U. S.", p. 479, Plansee Proceeding, 1964.

[93] Stephens, R., Petrasek, D. W., Titran, R. H., "Refractory Metal Alloys and Composites for Space Power Systems", vol. 9, No. 2, p. 6, International Journal of RM & HM, 1990.

[94] Hahan, G. T., Gilbert, A., Jaffee, R. J., "The Effects of Solutes on the Ductile-to Brittle Transition in Refractory Metals", vol. 17, p. 23, AIME Metallurgical Society Conference, Refractory Metals and Alloys Ⅱ, Chicago, 1962.

[95] Frank, R. G., "Recent Advances in Columbium Alloys", in Machlin, I., Begley, R. J., Weisert, E. P., "Refractory Metal Alloys Metallurgy and Technology", p. 325, Metallurgical Society of AIME, 1968.

[96] Goldberg, D. C., *Nuclear Engineering and Design*, **22**(1), 95(1972).

[97] Begleg, R. T., Harrod, D. L., Gold, R. E., "High Temperature Creep and Fracture Behavior of the Refractory Metals", 同[95].

[98] Perkins, R. A., "The Efact of Thermal-Mechanical Treatments on the Structure and Properties of Refractory Metals", 同[94], p. 210, 同[94].

[99] Ostermann, F., "Controlling Carbide Dispersions in Niobium Base Alloys", *J. Less Common Metals*, **25**(3), 243(1971).

[100] "Columbium Alloy WC-3015", *Alloy Digest*, Filing Code: cb-21, May, 1974.

[101] 陆友琪、邹立智、赵洪志、马二恩,《铁合金及合金添加剂手册》,冶金工业出版社,北京,1990年。

[102] 中国科学院物理研究所,《超导电材料》,215页,科学出版社,北京,1973年。

[103] "Columbium Alloy Superconductors Stablized with OFHC Copper", American Metal Market, Nov. 15, 1968.

[104] Schssler, M., "Current Columbium Alloy Processing Technology", Space Shuttle Materials, vol. 3, p. 223, National SAMPE Technical Conference, Oct. 5～7, 1971.

[105] Mash, D. R., Bauer, D. W., Schussler, M., "Fabricating the Refactory Metals. Part Ⅱ —— How Typical Parts Are Made", *Metal Progress*, **99**(4), 91(1977).

[106] Wittenauer, J., *The Journal of the Minerals, Metal & Meterials Society*, **42**(8), 7(1990).

[107] Aschoff, W. A., "Current Melting Practices for Refactory Metals Columbium, Tantalum, Molybdenum, and Tungsten", AIME Metallurgical Society Conferences, vol. 18, p. 515, High Temperature Materials Ⅰ, April 26～27, 1961.

[108] Smith, H. R., Jr., Hunt, C. D. A., Hanks, C. W., "The Development of Large Scale Electron Bombardment Melting and It's Effect on the Composition of Metals and Alloys", AIME Metallurgical Society Conference, vol. 2, p. 131, May 27～29, 1958.

[109] Wong, J., "Consolidation of Refractory Metals, The Science and Technology of Tungsten, Tantalum, Molybdenum, Niobium and Their Alloys", p. 465, Pergmon Press, New York, 1964.

[110] Wong, J., Christorpher, S. S., Worcester, S. A., "Consolidation of Refractory Metals", 同[94], p. 351..

[111] 同[105], "Part Ⅰ —— The Materils and Their Properties", *Metal Progress*, **99**(2), 89(1971).

[112] 同[105], "Part Ⅱ —— How They Are Processed", *Metal Progress*, **99**(3), 60(1971).

[113] Namy, A. S., "Primary Working of Refractory Metals", p. 485, 同[109].

[114] Metcalfe, A. G., "Joining of Refractory Metals", p. 557, 同[109].

[115] Platte, W. N., "Joining of Refractory Metals", 同[94], p. 351.

[116] Gerken, J. M., "Welding Characteristics of Advanced Colubium Alloys", *Weldting Journal*, **45**(5), (1966).

[117] Boulger, F. W., "Maching of Refractory Metals", 同[109], p. 527.

[118] Weiss, V., Sessler, J. G., "Aerospace Structural Metals Handbook", vol, Ⅰ, Syracuse University Press, New York, 1963.

[119] Moshier, R. W., "Analytical Chemistry of Niobium and Tantalum", Pergamon, New York, 1964.

[120] 金属测试编写组,《铌和钽的冶金分析》,冶金出版社,北京,1971年。

[121] Fujimori, E. et al., *Metal ABM*, **30**(204), 751～754 (1974).

[122] Giles, H. I. et al., *X-ray Spectron*, **7**(1), 2～4(1978).

[123] 钱伯仁等,分析化学,(4),284～289(1975)。

[124] 《劳动保护百科全书》,1190～1191页,科学技术出版社,北京,1986年。

[125] Thomas, R. G., *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, **138**(1), 228～230(1971).

[126] Jones, T. S., "Minerals Facts and Problems", pp. 215～225, U S Dept. in Terior Bureau of Mines, 1980.

[127] "Roskill's Metals Datebook", Raw Materials Group, Stock Halm and Services Ltd., London, pp. 175～177 1991.

[128] 郭青蔚,有色金属,(5),22～26(1994)。

[129] 胡金柳,有色金属技术经济研究,(2),33～39(1992)。

[130] 稀有金属应用编写组编,《稀有金属应用》,257～269页,冶金出版社,北京,1984年。

[131] 郭青蔚,稀有金属,**16**(5),378～384(1991).

[132] Thomas, C. B.,《杭州难熔金属国际会议文集》,71～80页,1982年。

[133] 上海科学技术情报研究所编,《国外难熔金属在火箭、导弹和航天技术中的应用》,35～70页,1983年。

[134] 航天工业部708编,《难熔金属应用》,1～50页,1983年。

[135] Manker, E. A., *CIM Bulletin*, **74**(832), 93～99 (1981).

[136] Harry, S., Geoff, T., *T. I. C. Bulletin*, (No. 74)3～9 (1993).

[137] 卢曼等编,周立等译,《超导材料冶金学》,97～134页,冶金出版社,北京,1985年。

## 基本参考文献

1. 辛良佐,《钽铌冶金》,冶金出版社,北京,1982年。

2. 蓝兰,《铌》,中国工业出版社,北京,1964年。

3. Зеликман, А. М., "Ниобий и тантал", Металлургия, Москва, 1990.

4. Лякишев, Н. П. и др., "Ниобий в черной металлургии", Металлургия, Москва, 1971.

5. Miller, G. L., "Tantalum and Niobium", Butterworth, London, 1959.

6. Fairbrother, F., "Chemistry of Niobium and Tantalum", Amer. Elsevier. Pub. Co. Inc., New York, 1963.

nihuahewu

# 铌化合物　Niobium Compounds

郭青蔚　北京有色金属研究总院


**1.　概述**…… 355
**2.　金属间化合物**…… 356
2.1.　硼化物…… 356
2.2.　碳化物…… 356
2.3.　超导化合物…… 357
2.3.1.　铌三锡…… 357
2.3.2.　铌三铝…… 357
2.3.3.　铌三镓…… 357
2.3.4.　铌三锗…… 357
2.3.5.　铌铝锗…… 357
2.4.　氮化物…… 358
2.5.　氢化物…… 358
2.6.　硒化物…… 358
**3.　氧化物、氢氧化物和过氧化物**…… 359
3.1.　氧化物…… 359
3.2.　氢氧化物…… 359
3.3.　过氧化物…… 359
**4.　铌酸盐**…… 360
4.1.　铌酸锂…… 360
4.2.　铌酸钾…… 360
4.3.　铌酸钠…… 360
4.4.　铌酸钡钠…… 360
4.5.　铌酸锶钡…… 360
**5.　卤素化合物**…… 361
5.1.　五氟化铌…… 361
5.2.　铌氟盐和铌氟氧复盐…… 361
5.3.　五氯化铌…… 362
5.4.　铌氯氧化物…… 362
5.5.　五溴化铌…… 362
5.6.　三溴氧铌…… 362
5.7.　五碘化铌…… 362
**6.　硫酸盐**…… 363
6.1.　硫酸四氧铌…… 363
6.2.　硫酸三氧铌…… 363
6.3.　硫酸铌铵盐…… 363
**7.　有机络合物**…… 363
7.1.　草酸铌…… 363
7.2.　铌酒石酸…… 363
**8.　其他化合物**…… 363
8.1.　二硫化铌…… 363
8.2.　磷酸铌…… 363
**参考文献**…… 364


## 1.　概　述

铌　Nb，位于元素周期表ⅤB族，价电子构型为$4d^45s^1$，故铌在化合物中有+1、+2、+3、+4、+5 5种价态。此外，还有$Nb^{1-}$($d^6$)($[N_b(CO)_3]^-$)的化合物。+5价为铌最稳定的价态，+4价以下的低价铌具有还原性质。$Nb^{5+}$很难还原成低价，水溶液中用锌、汞齐或汞电极电解还原也只能将+5价还原到+4或+3价[1]。

+5价铌具有两性性质，和酸作用呈碱性特征，和碱作用呈酸性特征。因此，五氧化二铌和五氧化二钽又通称为“土酸”。作为两性元素，铌在化合物中既以阳离子形态存在，又以阴离子形态存在，但在水溶液中，以阳离子形态存在的铌化合物极不稳定，容易发生不可逆的水解，因此，在水溶液中，实际上不存在典型的$Nb^{5+}$离子。

铌是高度耐腐蚀性金属，常温下不为硫酸、硝酸和盐酸等无机酸所腐蚀(HF酸除外)，亦不为王水腐蚀[2]。纯铌对液态金属锂、钾、铅、汞、钾钠合金等具有良好的抗蚀性能[3]，铌高温性能差，铌在600℃水蒸气中剧烈氧化，同时放出氢气，在500℃以上铌在$CO_2$中迅速氧化，700℃时铌和CO作用生成固溶体，1400℃和真空下，所吸收的CO又可再析出来，高温时铌易吸收氢、氮等气体而变脆。

铌能和许多金属和非金属元素生成金属间化合物(中间相)、一些金属间化合物具有比铌更高的熔点和硬

度，多数铌金属间化合物具有超导电性质。

铌电负性很强(1.6)，配位倾向强，容易和一些无机化合物和有机化合物生成络合物，例如$[NbF_7]^{2-}$，$[NbO(C_2O_4)_3]^{3-}$等。铌络合物在溶液中较稳定，一般不易水解，因此络合物成为铌提取冶金的重要基础。

铌能和50多种金属的盐类组成类似含氧酸盐的铌酸盐，如$LiNbO_3$、$Ba(NbO_3)_2$等。自然界铌也主要以铌酸盐形式存在，已发现铌矿物130种以上，大多为铌酸盐形式[4]，如$(Fe,Mn)(Nb,Ta)_2O_6$(铌铁矿)、$(Na,Ca,Th,RE)_2(Nb,Ta,Ti)_2(O,OH,F)_7$(烧绿石)、$(Ce,Ca,Th,V)(TiNb)_2O_6$(易解石)等。

铌和钽的原子半径和离子半径相近，化学性质相似，当他们共存于溶液和合金中时，常"失去"各自的个性，表现出像是同一个化学元素，分离十分困难，铌、钛、钨具有元素周期表中对角线相似的规律，其中$Nb^{5+}$和$Ti^{4+}$的溶液化学性质十分相似，分离也很困难[5]。

## 2. 金属间化合物

铌能和30多个元素作用生成具有金属性质的金属间化合物(中间相)，它们具有一系列特殊性质，如硬度大，一般在30000N/mm²以上；高温稳定性好，熔点达4000℃以上；大多具有导电性，许多是超导材料；性脆，温度在0.85～0.95的熔点范围内无塑性变形[6]。

### 2.1. 硼化物

铌和硼反应可生成系列硼化物：$Nb_3B_2$、NbB、$Nb_3B_4$、$Nb_3B_4$、$NbB_2$，其中$NbB_2$因硬度大而受到重视。

$NbB_2$为具有灰色金属光泽的粉末，700℃以下在空气中不氧化，不溶于盐酸、硝酸和王水，微溶于热硫酸和氟氢酸，不溶于熔融的NaOH、$Na_2CO_3$、$NaHSO_4$和$Na_2O_2$，加热到熔点温度时，$NbB_2$分解为NbB和B[7]、$NbB_2$和NbB的一些性质列于表1。

表1 铌硼化物的主要性质[8～10]

| 项目 | 数值 | |
|---|---|---|
| | $NbB_2$ | NbB |
| 晶体结构 | 六方 | 斜方 |
| 晶格常数，pm | $a=308.9$ | $a=329.8$ |
| | $c=330.3$ | $c=316.6$ |
| 熔点，℃ | 3000±50 | 2000 |
| 密度，g/cm³ | 6.9 | 7.5 |
| 显微硬度(50g)，MPa | 26000～30000 | |
| 热导率，W/(m·K) | 16.8 | 17 |
| 电阻率(25℃)，μΩ·cm | 65 | 64.5 |
| 生成热，kJ/mol | 184±20 | |
| 霍尔常数 | −1.5 | |

$NbB_2$制备方法如下。

(1) 将金属铌粉或氢化铌粉和元素硼一起混合、热压、烧结，再在1600～1900℃和真空或氩气保护下反应生成$NbB_2$[11]。

(2) 用金属铝、镁或硅还原$Nb_2O_5$和$B_2O_3$的混合物[12]。

(3) 2000℃下用碳还原$Nb_2O_5$和$B_2O_3$的混合物，或碳还原$Nb_2O_5$和$B_4C$的混合物[13]。

(4) 熔盐电解，以$Nb_2O_5$和碱土金属硼酸盐和氟盐作电解质在980～1000℃下电解得$NbB_2$[14]。

(5) 化学气相沉积法。将卤化铌、卤化硼在氢气或氩气载体作用下使生成的$NbB_2$沉积在加热的基体上[15]。

### 2.2. 碳化物

铌和碳主要生成NbC和$Nb_2C$。此外也有$Nb_4C_3$、$Nb_3C$、$Nb_4C$等化合物的报道[16]。所有铌碳化物中，只有NbC是稳定的。

$NbC_{0.9}$为具有灰褐色金属光泽的粉末，随碳量增加逐渐变成淡紫色金属光泽$NbC_{0.99}$，硬度高于金属铌。NbC为超导化合物，超导临界转变温度14K，NbC不溶于冷和热的硫酸、硝酸、盐酸中，可溶于热的$HF+HNO_3$混合液中。NbC在1000～1100℃下稳定，超过1100℃迅速氧化生成$Nb_2O_5$，在氨或氮气中加热NbC，会转化成NbN，NbC易溶于TiC、ZrC、UC、HfC、WC等化合物中，并一起生成类质同晶型混合物，和$Nb_2N$、HfN生成固溶体，NbC和$Nb_2C$的主要物理性质列于表2。

表2 碳化铌的主要物理性质[17～22]

| 项目 | 数值 | |
|---|---|---|
| | NbC | $Nb_2C$ |
| 晶体结构 | 立方 | 六方 |
| 晶格常数，pm | $a=447.1$ | $a=312.7$ |
| | | $c=497.2$ |
| 密度，g/cm³ | 7.82 | 6.9 |
| 熔点，℃ | 3600±50 | 3080(易分解) |
| 热导率，J/(cm·℃) | 0.14 | |
| 生成热($NbC_{0.91}$)，kJ/mol | 129.9 | 78.3($Nb_2C_{0.83}$) |
| 电阻率($NbC_{0.85}$)，μΩ·cm | 51.1 | |
| 显微硬度($NbC_{0.85}$)，MPa | 19200 | 20800 |
| 弹性模量，GPa | 345 | |

制备方法如下。

(1) $Nb_2O_5$ 和炭黑于 1800～2000℃下在真空或氢气中反应（流程图见图 1）。

$$Nb_2O_5+C \longrightarrow 2NbO_2+CO$$
$$NbO_2+2C \longrightarrow NbC+CO_2$$

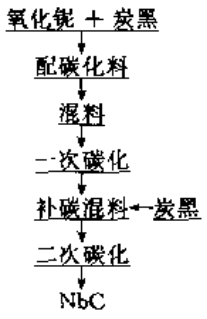



图 1　碳化铌制备工艺图

(2) 金属铌粉和碳（炭黑或石墨）　在 1600℃真空或 1700℃氢气中反应：

$$2Nb+C \longrightarrow Nb_2C$$
$$Nb_2C+C \longrightarrow 2NbC$$

(3) 化学气相沉积法，$NbCl_5$ 和 $H_2$ 及碳氢化合物反应生成 NbC 沉积在热的基体表面。

用途　由于熔点高、硬度大，广泛用作钨、钼等硬质合金的添加剂。60% NbC-4% HfC 是优良的硬质合金材料；以碳化铌为基的多元碳化物，如 NbC-WC-C 三元系等，作为喷管喉衬材料，用于宇航；用碳化铌制成的紫色人造宝石，是优良的装饰品。

## 2.3.　超导化合物

在元素周期表中 42 个具有超导电性质的金属中，铌具有最高的超导电临界温度 $T_c=9K$，铌化合物具有比金属铌更高的 $T_c$ 值，共有两类铌超导材料，第一类为固溶体合金，如 NbTi 合金（参见铌和铌合金）。第二类为具有 A15 结构的金属间化合物（中间相），如 $Nb_3Sn$、$Nb_3Al$、$Nb_3Ga$、$Nb_3Ge$、$Nb_3Al_xGe_{1-x}$等。它们不仅 $T_c$ 值高，而且临界电流密度 $J_c$ 值也较高，但它们又具有硬度高和性脆的特点，成材较困难，这些材料中 $Nb_3Sn$ 已得到实际应用。

### 2.3.1.　铌三锡[23～24]

铌和锡可生成 $\beta(Nb_3Sn)$、$Nb_6Sn_5$ 和 $NbSn_2$ 3 种中间相化合物。它们都具有超导电性，其中 $Nb_3Sn$ 有最高的超导临界温度 $T_c=18.05K$，4.2K 下上临界磁场 $H_c=22.5T$。$Nb_3Sn$ 化合物为 $Cr_3Si$ 型结构，在 2040～2130℃下形成，直到室温都稳定。$Nb_3Sn$ 均相区比较宽，在 17～27%（原子）Sn 范围，晶格常数 $a=529.02$～529.16pm。铌和锡都可由氯化物在 1000℃左右由氢还原得到，因此可以采取气相淀积的方法制 $Nb_3Sn$ 膜，反应如下：

$$3NbCl_4+SnCl_2+7H_2 \rightleftharpoons Nb_3Sn+14HCl$$

### 2.3.2.　铌三铝[23,24]

铌和铝生成 3 种化合物：$Nb_3Al$、$Nb_2Al$（生成温度 1940℃）和 $NbAl_3$（生成温度 1550±5℃）。$Nb_3Al$ 为超导材料，A15 结构，密度 4.54g/cm³，生成温度 2060℃，中间相均相区为 19～24.5%（原子），晶格常数 $a=519.7$～518.0pm，超导临界温度 18.9K，在 4.2K 的上临界磁场为 29.5T。

制取方法

(1) 金属铌和熔融铝直接反应。

(2) 用铝还原 $K_2NbF_7$，再用盐酸洗去过量铝，可得纯 $Nb_3Al$。

### 2.3.3.　铌三镓[23,24]

铌和镓可生成系列化合物：$Nb_3Ga$、$Nb_5Ga_3$、$Nb_5Ga_4$、$Nb_2Ga_3$、$Nb_3Ga_5$、$NbGa_3$。其中 $Nb_3Ga$ 具有较高的超导临界温度 $T_c=20.3K$，在 4.2K 下的上临界磁场 $H_c=33.5T$。$Nb_3Ga$ 在 1750℃形成，A15 晶体结构，均相区 15.3 ～ 23.5%（原子），晶格常数 $a=517.2$pm (5.172Å)。

### 2.3.4.　铌三锗

铌和锗生成 4 种化合物：$Nb_3Ge$、$Nb_5Ge$、$Nb_3Ge_2$ 和 $NbGe_2$。其中 $Nb_3Ge$ 曾记录下低温超导材料中最高的超导临界温度 $T_c=23.4K$[25]在 4.2K 的上临界磁场 $H_{c_2}=37.0T$。$Nb_3Ge$ 为 A15 结构，生成温度 1970℃，中间相均相区为 15～22%（原子），生成 $\beta$ 中间相最佳成分为 21%（原子），晶格常数 $a=517.7$～517.6pm (5.177～5.176Å)。

制取 $Nb_3Ge$ 薄膜采用氯化物氢还原方法，反应温度 700～1000℃。

$$3NbCl_4+GeCl_2+7H_2 \rightleftharpoons Nb_3Ge+14HCl$$

### 2.3.5.　铌铝锗[23]

$Nb_3(Al,Ge)$ 利用高度有序的 $Nb_3Al$ 和 $Nb_3Ge$ 的固溶体提高超导临界温度值，产生 $Nb_3Al_{0.75}Ge_{0.25}$ 组分和 A15 结构的超导材料，超导临界温度达 20.7K，上临界磁场达到所有低温超导材料中的最高值 $H_{c_2}=38$～$42T$。

制备方法：

(1) 在氩气氛下将高纯铌、铝、锗进行电弧熔炼。

(2) 电子束加热方法将铌、铝、锗同时蒸发到基体

上，再进行扩处理，形成 $Nb_3(Al,Ge)$。

(3) $NbCl_5$、$AlCl_5$ 和 $GeCl_4$ 气体进行氢还原。

## 2.4. 氮化物

铌和氮生成 NbN 和 $Nb_2N$ 化合物，此外，还有生成 $Nb_4N_3$ 的报道[28~30]。

NbN 为淡灰色粉末，有 $\alpha$、$\beta$、$\gamma$、$\delta$ 和 $\varepsilon$ 多种型态(见表3)。NbN 为超导化合物 ($T_c$=16K)，有很高的硬度，耐酸性能好，不溶于冷和热的硝酸和硫酸，也不溶于 HF 酸，但溶于 $H_2SO_4$+HF 混酸溶液中，在硫酸和硝酸混合液和 $H_2O_2$ 中易氧化。NbN 还可溶于热的碱溶液，同时释放出氨或氮气，在空气中加热至500~800℃生成氧化物，同时放出氮气。真空中2000℃下 NbN 发生分解，生成金属铌，成为制备金属铌的重要方法之一。NbN 和 TiC、ZrC、VC、TaC 等生成系列固溶体，和 HfC 完全互溶。一些氮化合物的成分和性质列于表3中。

制备方法：

(1) 700~1100℃铌和氮气或氨反应生成 NbN[32]。

(2) 1250℃ $Nb_2O_5$ 在碳存在下和氮气反应生成 NbN[33]。

(3) 化学气相沉积法，以 $NbCl_5$ 为原料，以 $H_2$ 和 $N_2$ 作载体，使 NbN 沉积在基体上[35,36]。

用途：

(1) NbN 为优良的硬质合金添加剂，如氮化铌和四硼化锆制成的烧结陶瓷用于切削特殊硬材料。

(2) 冶金上利用 NbN 分解性质制取高纯铌。

## 2.5. 氢化物

铌和氢生成两种化合物：NbH 和 $NbH_2$。

致密金属铌在300℃开始吸收氢。铌吸氢为放热反应，$H_2$ 在铌中的溶解度随温度增长而下降，随氢压增大而提高[38]，氢饱和铌的成分接近 NbH，但实际成分稍有偏离，为 $NbH_{0.94}$[36]。氢化铌的结构和氢饱和程度有关。$NbH_{0.65}$呈灰黑色，常温时为正交晶结构，晶格常数为 $a$=483pm，$b$=489pm，$c$=344pm，$\gamma$=89.4°。NbH 常温时稳定，150℃时，正交结构消失，变为体心立方晶，加热到500℃和0.67kPa (5mmHg) 发生分解，析出氢气并生成金属铌[40,41]。

高氢压下氢饱和铌的成分为 $NbH_{2.08}$，$NbH_2$ 具有立方面心结构，很不稳定，在空气中或真空下易分解出氢并生成 NbH[42,43]。在3mol $H_2SO_4$ 溶液中对铌箔进行阴极加氢的方法可获得 $NbH_2$ 化合物[41]。

铌溶解氢是可逆的，低温时(300℃)吸收的氢，高温时(800~900℃)真空中又被释放出来，铌吸收氢后体积膨胀，释氢后体积收缩，吸氢时的体积变化和铌中氢含量成线性关系。此外，氢化铌性脆，容易粉碎，这些性质被用于制备金属铌粉工艺，经过多次吸氢-放氢粉碎操作，可获得极细铌粉。该方法也用于铌废料的再生。

## 2.6. 硒化物

铌和硒蒸气在500~600℃反应可生成系列化合物，主要为 $NbSe_2$，此外，还有 NbSe、$NbSe_3$、$Nb_3Se_4$、$Nb_5Se_4$ 等[44]。

$NbSe_2$ 是具有金属光泽的蓝灰色粉末，它具有金属导电性质，电阻率低(为 $5.35\times10^{-4}\Omega\cdot cm$)，晶体为六方层状结构，晶格常数 $a$=345.0pm，$c$=1255pm，密度 6.30g/cm³，超电导临界温度7K。NbSe 具有很高的热稳定性，在氮气中使用温度可达600℃，在惰性气氛中达900℃，除浓硝酸外，对一般酸、碱和有机溶剂具有良好的稳定性，真空中900~1000℃分解生成 NbSe 和 Se 或完全分解成铌和硒(1400~1500℃)。NbSe 在空气中在300℃开始氧化。在水和冷盐酸中稳定，但易被浓硫酸、双氧水、硝酸等分解[45,46]。

制备方法：

(1) 将金属铌粉和硒在密封容器或硒蒸气中于600~800℃下反应生成 NbSe。

表3 一些氮化铌的成分和性质[31~34,37]

| 项 目 | $\beta$-$Nb_2N$ | $\gamma$-NbN | $\delta$-NbN | $\varepsilon$-NbN |
|---|---|---|---|---|
| 均相区 | $NbN_{0.38\sim0.50}$ | $NbN_{0.75\sim0.85}$ | $NbN_{0.88\sim1.0}$ | $NbN_{1.0\sim1.05}$ |
| 晶体结构 | 六方 | 四方(畸变) | 六方 | 六方 |
| 晶格常数,pm | $a$=305.6 | | $a$=483.5 | $a$=295.8 |
| | $b$=304.8 | | $c$=431.0 | $c$=1127.2 |
| | $c$=495.6 | | | |
| 密度,g/cm³ | 8.32 | 8.32 | 8.30 | 7.98 |
| 熔点,℃ | 2030 | | 2300 | |
| 电阻率,μΩ·cm | 142±6 | 90±8 | 85±2 | 78±4 |
| 超导临界温度,K | <1.94 | 6.8~6.9 | 15.6~16 | <1.94 |
| 显微硬度,MPa | 172±10 | 178±10 | 152±13 | 139±26 |

(2) 将 $Nb_2O_5$ 和 $H_2Se$ 在 800～1000℃下反应生成 NbSe。

用途：NbSe 为优良的固体润滑剂，与石墨、$MoS_2$、$WS_2$ 等固体润滑剂相比，NbSe 在空气中不吸潮，抗摩性好，在空气中于 128℃以下时，其相对摩擦系数为 0.12，在真空中摩擦系数显著降低，真空度越高，摩擦系数越小，因此，二硒化铌是一种兼有润滑性和导电性的材料，广泛用于精密马达用电刷、特种轴承、线绕电位器触点等方面[47]。

## 3. 氧化物、氢氧化物和过氧化物

### 3.1. 氧化物

铌和氧可生成 5 种氧化物：$Nb_6O$、$Nb_2O$、NbO、$NbO_2$ 和 $Nb_2O_5$，其中 $Nb_2O_5$ 最稳定。

所有低价氧化物均具金属性质[48]，都是强还原剂，如 $NbO_2$ 可在 210℃还原 NO，520℃时还原 $SO_2$，900℃时还原 $CO_2$。NbO 为黑色晶体粉末，$NbO_2$ 为蓝色粉末，二者都是热敏材料和强介电材料，其他性质见表 4。

表 4　铌氧化物的基本性质[49～51]

| 化合物 | α-$Nb_2O_5$ | $NbO_2$ | NbO |
|---|---|---|---|
| 晶体结构 | 单斜 | 四方 | 立方 |
| 晶格常数，pm | $a$=2116 | $a$=137.1 | $a$=421.08 |
| | $b$=382.2 | $c$=598.5 | |
| | $c$=1935 | | |
| 密度，g/cm³ | 4.5 | 5.9 | |
| 熔点，℃ | 149±2 | 2080 | |

制取低价氧化物的方法有两种。

(1) 氧化金属铌或碳化铌、氮化铌等化合物。

(2) 用碱金属或氢还原 $Nb_2O_5$，如在 800～1300℃用氢还原 $Nb_2O_5$ 可得 $NbO_2$（$Nb_2O_5+2Na \xlongequal{} 2NbO_2+Na_2O$），1300～1700℃用氢还原 $Nb_2O_5$ 可得 NbO（$Nb_2O_5+3H_2 \xlongequal{} 2NbO+3H_2O$）。

*五氧化二铌*　常温时为白色粉末，400～500℃以上因晶格缺氧而呈米黄色[52]。$Nb_2O_5$ 常温为无定形物质，400℃开始转变为晶体，400℃以上至少存在 3 种晶相：无定型 α-$Nb_2O_5$ 在 400～500℃转变为 γ（T）晶相，1000℃转变为 β（M）相，1100℃以上为 α（H）相[53～56]，此外还发现有亚稳定的 ε-$Nb_2O_5$ 相[57]。$Nb_2O_5$ 不溶于水，170℃时水中溶解度为 6.8mmol/L，20℃时在酸中的溶解度为（g/L）：在 451g/L HCl 中为 4.83，在 900g/L $H_2SO_4$ 中为 7.6，在 418 g/L HF 中为 775[58]。$Nb_2O_5$ 可溶于熔融的焦硫酸钾和碳酸钠。

制备方法：

(1) 氧化金属铌粉 $4Nb+5O_2 \xlongequal{800\sim900℃} 2Nb_2O_5$。

(2) 氧化铌化合物（NbC，NbN，$NbH_2$ 等）。

(3) 从铌盐中沉淀或水解，如铌氯化物水解，工业上主要采用水溶液水解和蒸汽水解两种方式[58,59]。

(4) 从精矿中制取，主要采用萃取法和氯化法（见铌和铌合金）。

用途：

(1) $Nb_2O_5$ 是制备金属铌、铌合金和铌化合物的基本原料。

(2) $Nb_2O_5$ 的介电性好，广泛用于生产各种陶瓷电容器，氧化铌压电陶瓷用于各种电-声转换元件（如扬声器、微型耳塞等）。

(3) 氧化铌薄膜用于集成电路的阻-容元件，氧化铌-氧化钌用作厚膜印刷电阻。

(4) $Nb_2O_5$ 用于制造高折射率、低分散度的特种光学玻璃，用于高级照相机透镜，也可制成微晶玻璃而用于夜视装制。

(5) 石油化工用催化剂，如用于合成苯催化剂等。

### 3.2. 氢氧化物

氢氧化铌又称铌酸，和钽一起俗称为土酸，因此又写成 $H_3NbO_4$ 或 $H_7Nb[NbO_4]_4$[60]。氢氧化铌实际上是水合氧化铌 $Nb_2O_5 \cdot xH_2O$，其中水合数取决于制备方法，老化程度等因素。氢氧化铌在 150～200℃便脱去大部分水，但剩下的水和氧化铌结合十分牢固，必须加热到 400～500℃以上，才能最终脱除所有的水变成 $Nb_2O_5$。

氢氧化铌具有两性性质，在酸性介质中按下式分解[61]：

$$Nb(OH)_5 \rightleftharpoons Nb(OH)_4^+ + OH^-$$

$$K=\frac{[Nb(OH)_4^+][OH^-]}{[Nb(OH)_5]}=2.5\times10^{-15}$$

在碱性介质中按下式分解：

$$Nb(OH)_5 \rightleftharpoons NbO_3^- + H^+ + 2H_2O$$

$$K=\frac{[NbO_3^-][H^+]}{[Nb(OH)_5]}=4.0\times10^{-8}$$

氢氧化铌不溶于水，难溶于 HCl、$HNO_3$ 等无机酸，易溶于 HF 酸、草酸、柠檬酸等有机含氧酸。

氢氧化铌采用水解法制取，各种铌化合物水解都可得到氢氧化铌，如

$$2K_2NbOF_5+6NH_4OH \xlongequal{} Nb_2O_5 \cdot xH_2O+4KF+6NH_4F+(3-x)H_2O$$

### 3.3. 过氧化物

氢氧化铌和过氧化氢反应后便生成过氧化铌

$HNbO_4 \cdot nH_2O$（又称过氧铌酸），过氧化铌为黄色，不溶于水，室温时不溶于稀硫酸，和浓硫酸作用放出臭氧，和浓盐酸作用，放出氯气。

## 4. 铌酸盐

五氧化二铌具有类似含氧酸根的性能，能形成各种铌酸盐。文献报道有50多个金属元素的铌酸盐，和磷酸盐类似，铌酸盐也有偏铌酸盐（$MNbO_3$）、焦铌酸盐（$M_4Nb_2O_7$）、正铌酸盐（$M_3NbO_4$）和复合铌酸盐（$M_xNb_yO_{2.5y+0.5x}$），式中M为碱金属。此外，还有过铌酸盐，如过铌酸钾（$KNbO_4$）、多金属复杂铌酸盐，如$PbBiNb_2O_9$[62]、$Ba_2NaNb_5O_{15}$等[63]，在自然界铌矿物晶体也多呈铌酸盐形式，如$ANbX_3$、$ANbX_4$、$ANb_2X_6$、$A_2Nb_2X$等，式中A为Ta、Ti、Fe、Zr、Mn等元素，X为O、OH、F[35]，大多数铌酸盐不溶于水，但当化合物中碱酸比大于1时则例外[64]，如碱酸比为4∶3的$M_8Nb_6O_{19}$（水溶液中）和7∶6的$M_{14}Nb_{12}O_{37}$（水溶液中），它们只是在pH=9～13时才发生水解，在所有铌酸盐中，铌酸钾具有最大溶解度。

许多铌酸盐晶体具有自发极化性质，是良好的介电材料，如$PbBi_2Nb_2O_9$、$Pb_2(FeNb)O_6$、$Pb_3(MgNb_2)O_9$、$Pb_3ZnNb_2O_9$等[65]。一些正铌酸盐是窄频带间隙半导体材料[66]。一些铌酸盐单晶具有良好的压电、电光和非线性光学特性，广泛用于电子工业。

### 4.1. 铌酸锂

$LiNbO_3$[67,68]，简称LN，为铁电晶体，属三方晶系，钛铁矿型（畸变钙钛矿型）结构，晶格常数$a=514.7$pm，$c=1385.6$pm，密度4.648g/cm³，熔点1253℃，晶体莫氏硬度5，折射率$n_D=2.297$，$n_e=2.208$（$\lambda=600$nm），介电常数$\varepsilon_{11}^S=44$，$\varepsilon_{33}^S=29.5$，$\varepsilon_{11}^T=84$，$\varepsilon_{33}^T=30$，一次电光系数$\gamma_{13}=\gamma_{23}=10\times10^{-12}$m/V，$\gamma_{33}=32\times10^{-12}$m/V，$\gamma_{22}=-\gamma_{12}=-\gamma_{61}=6.8\times10^{-12}$m/V，非线性系数$d_{31}=-6.3\times10^{-12}$m/V，$d_{22}=+3.6\times10^{-12}$m/V，$d_{33}=-47\times10^{-12}$m/V。

铌酸锂有如下用途。

（1）铌酸锂晶体具有压电、铁电、电光、非线性光学、热电等性能，在微声技术中，LN用于声表面波、体波、换能器元件；在激光技术中用于调Q开关，电光调制、倍频，光参量振荡，掺入一定量铁和其他金属杂质的LN晶体可用作全息记录介质材料。

（2）铌酸锂晶体具有光折变效应，用于线性电光效应器件，如相位调制器、相位光栅调器等。铁电体的LN晶体具有较大的电光系数，用于大规模集成光学系统。

（3）铌酸锂铁电陶瓷具有优良的压电性能，机电耦合系数和机械品质因素高，声学传输损耗低，广泛用于红外探测器，高频宽通带滤波器、迟延线等。

### 4.2. 铌酸钾

$KNbO_3$属正交晶系，具有畸变钛钙矿型结构；晶格常数$a=569.8$pm，$b=572.0$pm，$c=397.1$pm，密度为4.62g/cm³，熔点1045℃，莫氏硬度4.5，是一种铁电晶体，居里点435℃，主要用于激光倍频、电光调制及作为光折变材料。

### 4.3. 铌酸钠

$NaNbO_3$为无色三斜晶体，室温晶格常数$a=556.8$pm，$b=550.5$pm，$c=1551.8$pm。随着温度降低铌酸钠有5种晶型转变：非极性的$\alpha$-$NaNbO_3$在640℃转变为$\beta$-$NaNbO_3$（立方晶系钛钙矿结构），562℃转变为$\gamma$-$NaNbO_3$（假四方晶系，非极性），354℃转变为$\delta$-$NaNbO_3$（菱形晶系，具有反铁电性，介电常数达到最大值1800，密度7.127g/cm³），200℃时变为$\varepsilon$-$NaNbO_3$（单斜晶，具铁电性）。铌酸钠为反铁电陶瓷，居里点480℃，主要用于两方面，一是利用反铁电-铁电相变时的双电滞回线，作贮能容器和电压调节元件；二是利用反铁电-铁电相变的体积效应，用作换能器。

### 4.4. 铌酸钡钠

$NaBa_2Nb_5O_{15}$有晶体和陶瓷两种应用形态。

铌酸钡钠晶体，属于正交晶系，具有钨青铜结构，晶格常数$a=1759.2$pm，$b=1762.6$pm，$c=799.0$pm，密度5.4076g/cm³，熔点1450℃，介电常数51，居里点560℃，是一种铁电晶体，自发极化强度0.4C/cm²，非线性系数$d_{31}=d_{32}=-20\times10^{-12}$m/V。该晶体是所有非线性光学材料中最有效的倍频晶体，主要用于激光倍频，光参量振荡，电光调制等器件。

铌酸钡钠铁电陶瓷，是一种填满型钨青铜铁电体，具有良好的频率温度稳定性，频率变化$\Delta f/f_x\leqslant0.02$（－55～85℃），是一种用于窄带陶瓷滤波器的优良压电材料。

### 4.5. 铌酸锶钡

$Sr_{1-x}Ba_xNb_2O_6$，有晶体和陶瓷两种应用形态。

铌酸锶钡晶体是一种具有钨青铜结构的铁电体，晶格常数$a=b=1246.6$pm，$c=395.1$pm，密度5.2～5.3g/cm³，熔点1470℃，折射率$n_D=2.3117\sim2.3123$，$n_e=2.2987\sim2.2734$，热电系数$6\sim31\times10^{-8}$c/cm²，电光系数$\gamma_{33}=(88\sim114)\times10^{-12}$m/V，居里温度40～114℃。该晶体的Sr和Ba比例数可在一定范围内连续变化，改变Sr/Ba比，可得到不同要求的光学和电光性能。晶体具有良好的非线性效应，相当大的线性电光效应和热释电效应以及耦合系数高、响应时间短等优点。并具有光折变效应，主要用于非相干光/相干光变换器，光学可寻址的光

线连接线，诱导相干光谱振荡器，多层光折变光栅及光学开关，全息存储介质、电光调制、热电探测器等领域。

铌酸锶钡陶瓷对 10μm 以上的红外波段吸收率高，是一种很好的热释电材料。

铌酸盐制备方法：生产铌酸盐的方法很多，较通用的方法有 2 种。

(1) 热压烧结法　将 $Nb_2O_5$ 和金属氧化物或碳酸盐一起烧结或烧熔得到铌酸盐，烧结温度和金属元素的性质有关，反应通式如下：

$$xNb_2O_5+yM_pO_q \longrightarrow xNb_2O_5 \cdot yM_pO_q$$

$$Nb_2O_5+M_2CO_3 \longrightarrow 2MNbO_3+CO_2$$

式中 M 为金属。

(2) 交换分解法　用于不溶性铌酸盐生产，将可溶性铌酸盐和可溶性金属化合物一起反应，以碱土金属为例。

$$7MCl_2+7Na_2O \cdot 6Nb_2O_5 \longrightarrow 7MO \cdot 6Nb_2O_5+14NaCl$$

式中 M 为碱土金属 Mg、Ca、Sr、Ba。

制备铌酸盐单晶体多用提拉法。

## 5. 卤素化合物

铌和卤族元素生成 $NbH_x$ 系列化合物，式中 H 为 F、Cl、Br、I，$x=2\sim5$（见表 5）。铌卤化物的稳定性随卤族元素的离子半径增大，由氟至碘而减弱，$NbF_5$ 是所有铌卤化物中热稳定性最好的化合物。高价铌卤化物易为氢和碱金属还原生成低价卤化物或还原成金属铌。卤化物的易还原性也由氟至碘而增强。低价铌卤化物一般都较易分解，从氟至碘，卤化物分解倾向增强，碘化铌最易分解。铌卤化物中的卤根易为氧所取代，生成卤氧化物（见表 6）。铌卤化物中只有 $NbF_5$ 易溶于水，其他卤化物遇水便发生水解。所有铌卤化物都是易挥发物质。铌卤化物基本性质见表 7。

表 5　铌卤化物[69~71]

| 铌氧化态 | 氟化物 | 氯化物 | 溴化物 | 碘化物 |
|---|---|---|---|---|
| Ⅴ | $NbF_5$ | $NbCl_5$ | $NbBr_5$ | $NbI_5$ |
| Ⅳ | $NbF_4$ | $NbCl_4$ | $NbBr_4$ | $NbI_4$ |
| Ⅲ | $NbF_3$ | $NbCl_3$ | $NbBr_3$ | $NbI_3$ |
| Ⅲ以下 | $NbF_{2.5}$ | $NbCl_{2.67}$<br>$NbCl_{2.83}$ | $NbBr_{2.67}$ | $NbI_{2.6}$<br>$NbT_{2.83}$ |

表 6　铌卤氧化物[69~71]

| 铌氧化态 | 氟氧化物 | 氯氧化物 | 溴氧化物 | 碘氧化物 |
|---|---|---|---|---|
| Ⅴ | $NbO_2F$<br>$Nb_3O_7F$ | $NbOCl_3$<br>$NbO_2Cl$<br>$Nb_3O_7Cl$<br>$Nb_5O_{11}Cl$ | $NbOBr_3$<br>$NbO_2Br$ | $NbOI_3$<br>$NbO_2I$ |
| Ⅳ | | $NbOCl_2$ | $NbOBr_2$ | $NbOI_2$ |

表 7　五卤化铌基本性质[72~75]

| 化合物 | $NbF_5$ | $NbCl_5$ | $NbBr_5$ | $NbI_5$ |
|---|---|---|---|---|
| 卤离子半径，nm | 0.136 | 0.181 | 0.195 | 0.215 |
| 熔点，K | 353 | 477.2 | 500 | 600 |
| 沸点，K | 508.5 | 520.6 | 634 | 620 |
| 生成热，kJ/mol | −1814.6 | −797.4 | −550.6 | −426.9 |
| 熔化热，kJ/mol | 12.6 | 28.9 | | |
| 气化热，kJ/mol | 59.9 | 55.2 | | |
| 熵 $S^{\ominus}_{298}$，J/(mol·K) | 160.3 | 226 | 305.5 | 343.2 |
| 密度，g/cm³ | 3.3923 | 2.73~2.77 | 4.36 | |

### 5.1. 五氟化铌[76~78]

$NbF_5$ 为白色晶体，单斜晶结构。其他物理性质见表 7。

$NbF_5$ 可溶于水，溶解度随温度提高和加入的 HF 酸浓度增加而增大，低 HF 浓度时生成 $H_2NbOF_5$，高 HF 浓度时生成 $H_2NbF_7$[79]，如图 2。$NbF_5$ 是剧烈腐蚀物质。容易和醚类、磷烷酯硫化物等中性或络阴离子配位体作用生成加合物。

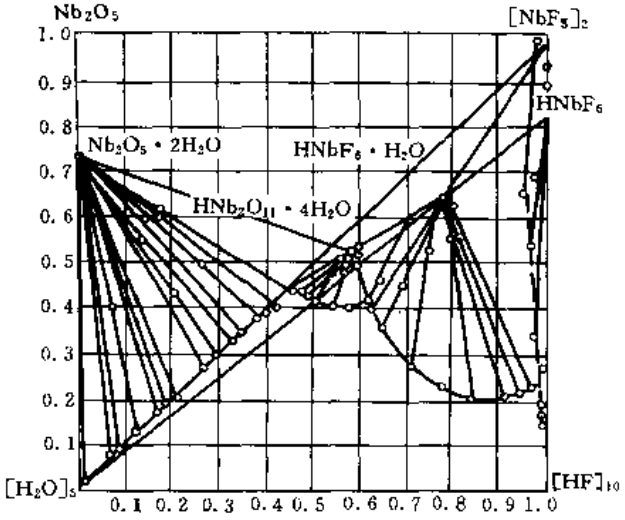



图 2　$NbF_5$-HF-$H_2O$ 系等温溶解度（20℃）

制备方法：

(1) 金属铌和气态氟在 250℃以上反应生成 $NbF_5$。

(2) 无水氟化氢和金属铌、碳化铌、氮化铌等在 300℃以上反应，生成 $NbF_5$。

(3) 密封容器中使 $K_2NbF_7$ 和 $AlF_3$ 反应（800℃下）或和 $SnF_2$ 反应（375~500℃下），生成 $NbF_5$。

### 5.2. 铌氟盐和铌氟氧复盐

氟化铌和碱金属或铵的氟盐易生成各种铌氟复盐和

铌氟氧复盐，如 $MNbOF_4$、$M_2NbOF_5$、$M_3NbOF_6$、$MNbF_6$、$M_2NbF_7$、$M_3NbF_8$（式中M为碱金属或铵），它们实际是络合物，配位数分别为6、7、8，铌为中心离子，铌氧氟复盐一般都比铌氟酸本身稳定。在这些复盐中，铌钾氟盐在冶金上具有重要意义。在 $K_2NbF_7$-HF-$H_2O$ 体系中[80]（见图3）主要生成 $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$ 和 $K_2NbF_7$，很不稳定的 $KNbF_6$。

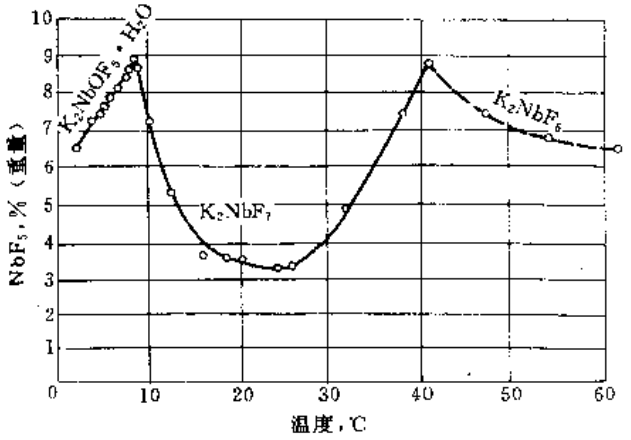



图3 $K_2NbF_7$-HF-$H_2O$ 等温溶解度（25℃）

$K_2NbOF_5 \cdot H_2O$ 单斜晶结构，$a:b:c=0.992:1:0.980$ $\beta=103°46'$。100℃失去结晶水，继续加热基本保持稳定，25℃时水中溶解度 77g/L。

$K_2NbF_7$，在空气中不稳定，慢慢分解，同时释放出氟化氢气体。100℃时发生分解，生成 $K_2NbOF_5$。

## 5.3. 五氯化铌

$NbCl_5$ 有固、液、气3种形态。密度（$g/cm^3$）固2.75，液，1.95，气 $5.64\times10^{-3}$。固体五氯化铌为柠檬黄色，单斜晶，晶格常数 $a=183pm$，$b=179.8pm$，$c=588.8pm$，$\beta=90.6°$[81]；熔体 $NbCl_5$ 为橙红液体，沸点时气态 $NbCl_5$ 表面张力 $2.4\times10^{-4}H/cm$，1800℃时分解为金属铌和氯气，气态 $NbCl_5$ 为单体。$NbCl_5$ 遇水或潮湿空气发生水解，可溶于浓盐酸和浓硫酸中，但当酸液稀释时，$NbCl_5$ 水解生成 $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$。$NbCl_5$ 可溶于无水乙醇、甲醇、$S_2Cl_2$、$CCl_4$、氯仿、乙醚、$CS_2$ 中，$NbCl_5$ 和碱金属氯化物作用生成 $MNbCl_6$ 络合盐（M为碱金属），络合盐的热稳定性由Na及Cs逐步提高，用碱金属和碱土金属还原 $NbCl_5$ 是制取金属铌的主要方法之一。

制取方法：

（1）金属铌和氯气（300～350℃）或氯化氢气体（400～420℃）作用生成 $NbCl_5$。

（2）在碳存在下无水 $Nb_2O_5$ 和氯气作用生成 $NbCl_5$，但此法同时也生成氯氧化物 $NbOCl_3$。无水 $Nb_2O_5$ 氯化时还使用 $CCl_4$、碳酰氯、氯化碳氢化物等。

（3）氯气和碳化铌、硫化铌作用。

（4）从铌精矿生产 $NbCl_5$ 的方法见铌和铌合金。

## 5.4. 铌氯氧化物

有4种氯氧铌化合物（见表6），其中 $NbOCl_3$ 最为重要。

$NbOCl_3$[82～85] 为四方晶系结构，晶格常数 $a=1087pm$，$c=396pm$，计算密度 $3.27g/cm^3$，加热到335℃时容易发生分解：

$$5NbOCl_3(g)\rightleftharpoons 3NbCl_5(g)+Nb_2O_5(s)$$
$$7NbOCl_3(g)\longrightarrow Nb_3O_7Cl(s)+4NbCl_5(g)$$

由于 $NbOCl_3$ 热不稳定以及 $NbCl_5$ 和 $NbOCl_3$ 的蒸气压的温度系数比较接近，在冶金中很难分离开。

制备方法：

（1）500～650℃氯气或四氯化碳气体和 $Nb_2O_5$ 及碳作用生成 $NbOCl_3$。

（2）400～700℃用氯化氢气体和 $Nb_2O_5$ 作用生成 $NbOCl_3$。

（3）400～500℃下氧和 $NbCl_5$ 气体作用生成 $NbOCl_3$。

## 5.5. 五溴化铌[86～88]

$NbBr_5$ 为红黄色化合物，正交晶系结构，晶格常数 $a=612.7pm$，$b=1219.8pm$，$c=1855pm$，熔点227℃，沸点361℃，密度 $4.36g/cm^3$，其他物理性质见表7。$NbBr_5$ 易挥发，易吸潮而发生水解，$NbBr_5$ 可溶于水、乙醇、溴乙烷等有机物中。

制备方法：500℃时，金属铌和溴气体反应产出 $NbBr_5$。

## 5.6. 三溴氧铌

$NbOBr_3$ 为棕黄色固体物质，加热易挥发在潮湿空气中易水解，真空中320℃分解为 $NbBr_5$ 和 $Nb_2O_5$。

制备方法：

（1）520℃下溴气体和 $Nb_2O_5$ 和碳的混合物作用，生成 $NbOBr_3$。

（2）密闭玻璃管中200℃将 $Nb_2O_5$ 和 $CBr_4$ 作用得 $NbOBr_3$。反应式为：

$$Nb_2O_5+3CBr_4\longrightarrow 2NbOBr_3+3CO+3Br_2$$

## 5.7. 五碘化铌[89,90]

$NbI_5$ 为黄铜色晶体，单斜晶系，晶格常数 $a=1058pm$，$b=658pm$，$c=1388pm$，$\beta=109.1°$，熔点327℃，沸点347℃。$NbI_5$ 遇热易分解，真空中206～270℃下分解出 $NbI_4$ 和 $I_2$[91]。

制备方法：

(1) 在密封的玻璃管中金属铌在280℃下和过量碘直接反应生成 $NbI_5$[92]。

(2) $NbCl_5$ 和 $SiI_4$ 反应生成 $NbI_5$：

$$4NbCl_5+5SiI_4 \longrightarrow 4NbI_5+5SiCl_4$$

## 6. 硫酸盐

氧化铌和硫酸可生成 $Nb_2O_4SO_4$、$Nb_2O_3(SO_4)_2$、$Nb_2O_2(SO_4)_3$、$Nb_2O(SO_4)_4$ 4种盐，未报道存在 $Nb_2(SO_4)_5$ 的正盐。上述4种盐中只有前2种是稳定的，可以从硫酸溶液中结晶制取，后2种盐不稳定，只在发烟硫酸中存在。

铌硫酸盐和碱金属或铵还可生成复盐，如 $NH_4NbO(SO_4)_2$、$(NH_4)_6Nb_2O(SO_4)_7$、$(NH_4)_3Nb(SO_4)_4$ 等，多数复盐难溶于水或易发生水解。

铌硫酸盐在冶金和分析化学中占有重要地位。

### 6.1. 硫酸四氧铌[93,94]

$Nb_2O_4SO_4$ 为白色结晶粉末。密度 3.6g/cm³，常温下溶于水而不发生水解，100～150℃以上开始水解，加热至655℃晶体发生分解：

$$Nb_2O_4SO_4 \longrightarrow Nb_2O_5+SO_3$$

制备方法：密封玻璃管中250～300℃下使 $Nb_2O_5$ 和92.5%浓度的硫酸作用，所得晶体再用乙醇洗涤，即可得到纯净的 $Nb_2O_4SO_4$ 结晶。

### 6.2. 硫酸三氧铌[93]

$Nb_2O_3(SO_4)_2$ 为白色晶体粉末，四方晶结构，晶格常数 $a=1500pm$，$c=1400pm$，密度 3.41g/cm³，该化合物稳定，100℃以下在水溶液和硫酸溶液中不水解，晶体加热发生分解：

$$Nb_2O_3(SO_4)_2 \longrightarrow Nb_2O_4SO_4+SO_3$$

$Nb_2O_4SO_4$ 进一步分解生成 $Nb_2O_5$ 和 $SO_3$。

制备方法：4～5倍过量的浓硫酸在300～330℃下和 $Nb_2O_5$ 作用生成 $Nb_2O_3(SO_4)_2$ 晶体。

### 6.3. 硫酸铌铵盐[95]

$NH_4NbO(SO_4)_2$ 为白色片状晶，密度 2.702g/cm³，遇潮或接触水蒸气发生水解。加热分解，428℃反应为：

$$2NH_4NbO(SO_4)_2 \longrightarrow Nb_2O_2(SO_4)_3+(NH_4)_2SO_4$$

继续加热至544℃，进一步分解为 $Nb_2O_5$ 和 $SO_3$。

制备方法：将 $Nb_2O_5$、$(NH_4)_2SO_4$ 和92%浓度的硫酸混合，加热至250～270℃溶解并析出 $NH_4NbO(SO_4)_2$ 晶体。

## 7. 有机络合物

铌易和有机化合物生成各种络合物[96,97]。重要的有机配位体有有机含氧酸（草酸、酒石酸、柠檬酸等）、多元酚、胺等。铌有机络合物很稳定，一般比无机络合物更稳定，稳定性增长顺序为草酸＞$H_2O_2$＞柠檬酸＞酒石酸＞NaF＞乙酸乙酯[98]。许多有机络合物易溶于水，而且溶解度大大高于HF酸以外的所有无机酸中的溶解度，因而在冶金、分析、材料合成等方面占有越来越重要的地位，重要的络合物如下。

### 7.1. 草酸铌

新鲜氢氧化铌和草酸作用可生成3种络合物：$M_3[NbO(C_2O_4)_3]$、$M[NbO(C_2O_4)_2]$、$M[NbO_2C_2O_4]$，式中M为K、Na、Rb、$NH_4^+$。其中第一种络合物还可以得到晶体，如 $(NH_4)_3[NbO(C_2O_4)_3]$、$K_3[NbO(C_2O_4)_3]$、$Na_3[NbO(C_2O_4)_3]$。这些晶体都有很高的溶解度，20℃时，每100g水中可分别溶解10g、8g、10g；50℃时分别溶解20g、56g、60g[99]。其中 $(NH_4)_3[NbO(C_2O_4)_3]\cdot 4H_2O$ 晶体加热时于100℃脱水，180℃脱氨，250℃时完全分解为 $Nb_2O_5$。

### 7.2. 铌酒石酸

铌和酒石酸生成 $H[NbO(C_4H_4O_6)_2]$ 等络合物。铌酒石酸配合物易溶于水，在pH=0.5～3.5和5～10时稳定（3.5～5时呈胶体状），不为醋酸及无机酸所分解[100,101]。有多种酒石酸络合物盐，如 $K_2[Nb_2O_6(C_4H_4O_5)_2]\cdot 10H_2O$、$K_2[Nb_2O_6(C_4H_4O_6)_2]\cdot 6H_2O$、$Ca[Nb_2O_6(C_4H_4O_5)_2]\cdot 10H_2O$ 等。其中钠盐在每100g水中可溶解21.46g(25℃)[102]。

## 8. 其他化合物

### 8.1. 二硫化铌[103,104]

$NbS_2$ 和 $NbSe_2$ 性质相近，也是很好的润滑剂。$NbS_2$ 为六方结构，晶格常数 $a=331.0pm$，$c=1189.1pm$。$NbS_2$ 具有金属导电性质，电阻率为 $5\times10^{3}\Omega\cdot cm$。$NbS_2$ 在300℃于空气中氧化生成 $Nb_2O_5$ 和 $SO_2$。$NbS_2$ 在水中稳定，但易被浓硫酸、硝酸、双氧水和碱液分解。

制备方法：蒸气硫在500～600℃和金属铌反应或 $H_2S$ 在900～1000℃和 $Nb_2O_5$ 反应，均可获得 $NbS_2$。

### 8.2. 磷酸铌[105～107]

铌和磷同位于元素周期表第五族，和铌相比，磷具有更强的酸性性质，因此铌和磷酸生成的化合物在性质上属于磷酸盐，如 $NbOPO_4$、$2(NbO)_2HPO_4$、$(NbO_2)_4P_2O_7$、$Nb_3(PO_4)_5$。铌磷酸盐均不溶于水，也不溶于硫酸、硝酸、

盐酸、但易溶于HF酸及碱液中。

## 参考文献


[1] Гороценко, Я. Г., "Химия ниобия и тантала", стр. 53, Наукова Думка, Киев, 1965.

[2] Сухотин, А. М., "Химическое Сопротивление Материалов, справочник", стр. 400, Химия, Москва, 1975.

[3] Wang, C. T., "Metals Hand book", 9th ed., p. 257, American Society for Metals, 1980.

[4] 崔广仁,《稀有金属选矿》,78～145页,冶金出版社,北京,1975年。

[5] 同[1],стр. 55.

[6] Нешпор, В. С., "Тр. семинара по Жаростойким Материалам", В5, стр. 5～14, АН УССР, Киев, 1960.

[7] Самсонов, Г. В. И. Двр., "Бориды", стр. 374, Атомиздат, Москва, 1975.

[8] Anderson, L. H. et al., *Acta Chem. S Cand.*, **4**, 160 (1950).

[9] Post, B. F. et al., *Acta Metal*, **2**, 20～23(1954).

[10] Sinde Band, S. J. et al., "The Metallic Nature of Metal Borides", 97th Meeting of the Electrochem. Sociaty, Cleveland, Ohio, 1950.

[11] Kiessling, R. J., *Electrochem. Society*, **98** (4), 166 (1957).

[12] US2678870(1950), Cooper, H. S..

[13] Киффер, Р., "Твердые Материалы", стр. 384 ～ 389, Металлургия, Москва, 1968.

[14] Norton, J. T. et al., *J. Met.*, **185**, 749(1949).

[15] Powell, C. F. et al., "Jr. Vapor Deposition", pp. 346～347, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1966.

[16] 同[1],стр. 78～80.

[17] Storms, E. K. et al., *J. Phys. Chem.*, **64**, 1461 ～ 65 (1960).

[18] Storms, E. K., "The Refractory Carbides", pp. 70～79, Aeademic Press, Inc., New York, 1967.

[19] Самсонов, Г. В., "Взаимодействие углерода с Туголавкими Металлами", стр. 285～293, Металлургия, Москва, 1974.

[20] Косолапова, Т. Я., "Карбиды", стр. 298～311, Металлургия, Москва, 1968.

[21] Takeshita, H. et al., *J. Nucl. Mat.*, **78**, 77～79(1978).

[22] Hultgren, R., "Themodynamic Properties of Binary Alloys", pp. 500～513, Amer. Soc. For Metals, Metals Park, Ohio, 1973.

[23] Савицкий, Е. М. идр., "Сверхпроводящие Соединение Переходных Металлов", стр. 22～50, Наукова, Москва, 1976.

[24] 超导电材料编写组,《超导电材料》,108～191页,科学出版社,北京,1975年。

[25] Gavaler, J. R. et al., *J. Appl. Phys.*, **45** (7), 3009 (1974).

[26] Самсонов, Г. В., "Нитриды", стр. 380, Наукова Думка, Киев, 1969.

[27] Gebhardt, E., *Z. Metalkunde*, **52**, 464～476, (1961).

[28] Gebhardt, E., *Z. Metalkunde*, **55**, 423～431(1964).

[29] Geils, R. H. et al., *Metals Trans.*, **4** (6), 1469～1474 (1973).

[30] Формин, Е. Г., "Газы и Углерод в металлах", стр. 711～725, Металлургия, Москва, 1980.

[31] Brauer, G., *Z. Elektrochem.*, **46** (39), 39～45(1949).

[32] Schönberg, N., *Acta chem. Scand.*, **8** (2), 208(1954).

[33] Fairbrother, F., "The Chemistry of Niobium and Tantalum", pp. 190 ～ 201, Elsevier Publishing Co., New York, 1967.

[34] Kieffer, R. et al., "Hartstoffe and Hartmetalle", Springer, Vienna, Austria, 1953.

[35] Зеликман, А. Н., "Ниобий и тантал", стр. 12, Металлургия, Москва, 1990.

[36] Take Hashi, T. et al., *J. Crystal Growth*, **46**, 69～72 (1979).

[37] Калачев, Б. А., "Константы Взаимодействия Металлов с Газами, Справочник", стр. 368 ～ 372, Металлургия, Москва, 1987.

[38] Лепинский, Ю. В., "Диаграмма состояния металлов с газами", стр. 293～g99, металлургия, Москва, 1975.

[39] Komiathy, S., *J. Less — Common Met.*, **2**, 466 ～ 468 (1960).

[40] Wenzl, H., *J. Physique. Colloque*, **38** (12), 221 ～ 225 (1977).

[41] Brauar, G., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **17**, 102 ～ 105 (1961).

[42] Köbler, u., *J. less — Comm. Met.*, **84** (2), 225 ～ 235 (1982).

[43] Маккеи, К., "Водородные соединения Металлов", стр. 234～241, Мир, Москва, 1968.

[44] Оболончик, В. А., "Селениды", Металлургия, Москва., (1972).

[45] Kikkawa, S., *J. Solid. State Chem.*, **41** (3), 323 ～ 328 (1982).

[46] Tatsuki, K., *J. Less—Comm. Metals*, **68** (1～2), 183～191(1979).

[47] 辛良佐等,《钽铌冶金》,31页,冶金出版社,北京,1982年。

[48] 同[1],стр. 89.

[49] Reisman, A. et al., "High Temperature Oxides", part I, p. 220, Academic Press Inc., New York, 1970.

[50] Gatehouse, B. M., *Acta Cryst.*, **17**, 1545～1547(1964).

[51] Naito, K., *Solid State Ionics*, **12**, 125～134(1984).

[52] Rohmer, R., *Bull. Soc. Chim. France*, **22**, 159 ～ 167 (1955).

[53] Hoeltzberg, F. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 2039～2043(1957).

[54] Sohäfer, H. et al., *Z. anorg. allg. chem.*, **275**(6), 289～296(1954).
[55] Schäfer, H. et al., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **267**, 265～276(1952).
[56] Сахров, В. В. идр., Жнх, **19**(3), 579～584(1972).
[57] Reisman, A. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 3182 (1959).
[58] Yoshimobu Shiokawa, et al., *Bull. Chem. Soc. Japan* **49**, 2456～2460(1976).
[59] Кормунов, Б. Г. и др., Известие вузов. цветная металлургия, **3**, 80～83(1980).
[60] 同[1], стр. 132.
[61] 同[1], стр. 145.
[62] Исупов, В. А., Изв. АнСССР. Сер. физика, **21**(3), 402～410(1957).
[63] 同[35], стр. 35.
[64] Jander, G. et al., *J Inorg. Nucl. Chem.*, **14**, 77(1960).
[65] Räuber, A., "Current Topics in Materials Science", vol. 1, p. 481, North Holland Pull. Co., Amsterdam, Netherland, 1978.
[66] Kasimov, G. G. et al., *Inorg. Mat.*, **11**(6), 891(1975).
[67] Кузминов, Ю. С., "Ниобат и таиталат лития", стр. 223, Наука, Москва, 1975.
[68] Кузминов, Ю. С., "Сегнеэлектрические Кристаллы для Управления лазурными излучениями", стр. 400, Наука, Москва, 1982.
[69] 同[1], стр. 482.
[70] 同[33], p. 276.
[71] Schäfer, H. et al., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **534**(1～2), 209～215(1986).
[72] Нисельсон. Л. А. и др., Жнх, **53**(7), 1461～1467 (1980).
[73] Schäer, H. at al., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **305**(5～6), 291～340(1960).
[74] Schäfer, H. et al., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **277**(3～4), 140～145(1954).
[75] Junkis, J. H. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**(14), 3464～3466(1952).
[76] 同[33], p. 76.
[77] 同[1], стр. 260～269.
[78] 同[72], 1465(1980).
[79] Николаев, Н. С. и др., ЖНХ, **4**(1), 205～212(1959).
[80] Савченко, Г. С. и др., ЖПХ, **19**(10～11), 1093～1105 (1946).
[81] Canterford, J. H., "Halides of the Second and Row Transition Elemeuts", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1968.
[82] Sands, D. E. et al., *Acta Cryst.*, **12**, 21(1959).
[83] 同[33], p. 276.
[84] Дробот, Д. В. и др., ЖНХ, **29**(11), 2723～2726 (1984).
[85] 同[73], 325(1960).
[86] 同[1], стр. 328.
[87] Пердоносойва, С. С. идр., ЖНХ, **8**, 1315(1963).
[88] Лапичкий, А. В. и др., ЖНХ, **10**, 173～179(1965).
[89] Littke, W. et al., *Z. Anorg Allg. Chem.*, **325**(3～4), 122～129(1963).
[90] Dahl, L. F. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**(12), 3150～3151(1959).
[91] Corbett, J. D. et al., *J. Inorg. Nucl., Chem.*, **6**, 207～211(1958).
[92] Rolsten, R. F., *J. Amer. Chem, Soc.*, **79**, 5409(1957).
[93] Горощенко, Я. Г., ЖНх, **1**(5), 903～908(1956).
[94] Горощенко, Я. Г., ЖНх, **8**(4), 981～985(1963).
[95] Горощенко, Я. Г., ЖНх, **1**(5), 909～915(1956).
[96] Berg, R. W., *Coord. Chem. Rev.*, **113**, 1～50(1992).
[97] Terence, P. K., *Coord chem. Rev.*, **127**, 155～170 (1993).
[98] Бабко, А. К., У кр. Хим. Жур., **8**, 1079～1081(1963).
[99] Лимарь, Т. Ф., ЖНх, **10**, 2381～2384(1964).
[100] Fairbrother, F. et al., *J. Chem. Soc.*, **8**, 4946～4954 (1956).
[101] Fairbrother, F. et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **8**, 296～301(1958).
[102] Srinivasan, N. R., *Proc. Ind. Acad. Sci.*, **31A**, 300～316 (1950).
[103] Самсонов, Г. В., "Сульфиды", стр. 303, Металлургия, Москва, 1972.
[104] Schönberg, N., *Acta Metall*, **2**(3), 427～431(1954).
[105] Курбатов, Д. И. и др., ЖПХ, **29**(11), 1747～1749 (1956).
[106] Haider, S. Z., *Analyt. Chim. Aeta*, **24**(3), 250～253 (1961).
[107] Таланаев, И. В. и др., Д АН СССР, **144**(6), 1314～1315 (1962).

nijiaoganshenjingyao

## 拟交感神经药 Sympathomimetics

见兴奋剂。

nianjiao
**粘　胶**　Viscose　见人造丝。

niaonangsu
**尿囊素**　Ailantoin　见尿酸。

niaosu

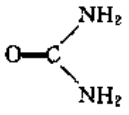
# 尿　素　Urea

张开坚　中国五环化学工程总公司


1. **概述** …… 367
2. **性质** …… 368
2.1. 物理性质 …… 368
2.2. 化学性质 …… 368
3. **生产方法** …… 368
3.1. 原理 …… 369
3.1.1. 合成反应的化学平衡和相平衡 …… 369
3.1.2. 合成反应动力学 …… 371
3.1.3. 未反应物的分离及回收 …… 371
3.1.4. 尿素溶液的加工 …… 371
3.2. 合成方法 …… 372
3.2.1. 不循环法和部分循环法 …… 372
3.2.2. 溶液全循环法 …… 372
3.2.3. 气提法 …… 375
3.2.4. 联尿法 …… 379
3.3. 尿素溶液的浓缩、结晶和造粒 …… 380
3.3.1. 尿素溶液的浓缩 …… 380
3.3.2. 结晶尿素的生产 …… 381
3.3.3. 造粒 …… 381
4. **产品质量改进** …… 383
5. **生产中的三废治理** …… 384
6. **生产中的腐蚀与尾气防爆措施** …… 385
7. **产品规格和分析方法** …… 386
7.1. 产品规格 …… 386
7.2. 分析方法 …… 386
8. **经济概况** …… 387
9. **用途** …… 388
10. **衍生物** …… 388
**参考文献** …… 388


## 1. 概　述

**尿素** (urea) [57-13-6] (1)，$CO(NH_2)_2$，分子量60.06，化学名称为碳酰二胺。



(1)

早在1773年Rouelle从人的尿中首次发现尿素。1828年Wöhler在实验室以氰酸和氨制得尿素[1,2]。

工业化生产尿素是以1870年A. И. Базаров提出的高压下加热氨基甲酸铵(简称甲铵)脱水生成尿素的理论为基础。I. G. Farben Industries AG在1922年最先实现工业化[3,4]。

从尿素被发现至工业化生产的百余年中，先后经历了初期的实验室研究，工业化应用和发展，大型化生产的几个主要阶段。

早期工业化生产尿素有美国杜邦公司用二氧化碳和氨直接合成，且副产氨水。1935年开始该公司制取固体尿素并将未转化物循环回收，逐步形成全循环法工艺。瑞士伊文达(Inventa)法用硝酸溶液选择吸收未转化的氨，脱吸后循环返回尿素合成系统。

50年代世界各国推出多种溶液全循环流程，如美国凯米科(Chemico)法、意大利佛瑟-蒙特卡蒂尼(Fauser Montecatini)法、日本东洋高压(Toyo Koatsu)法、荷兰斯塔米卡本(Stamicarbon)法等。另外，法国佩西奈(Pechiney)推出未反应物以不同溶剂选择性吸收循环流程。

60年代以来，随着合成氨生产的大型化，尿素生产也趋于单系列大型化，装置能力达到1000～1500t/d，工艺技术也日臻完善，气提法工艺被广泛采用。

70年代由于世界能源危机，尿素生产技术在节省能耗、降低原材料消耗和成本方面又有较大进展，最具有竞争性的生产流程有斯塔米卡本$CO_2$气提法、斯纳姆普罗吉蒂(Snamprogetti)氨气提法、三井东压全循环改良C法和D法及美国技术公司(Technologies INC)UTI热循

环法等。

80年代初，意大利塔克尼蒙特（Tecnimont）公司研究开发出IDR（Isobaric Double Recycle）法，即等压双重气提循环法，日本TEC/TMC公司研究出降低成本和节能新流程ACES(Advanced Process for Cost and Energy Saving)法，荷兰斯塔米卡本公司推出改进型$CO_2$气提及多次热能利用的生产流程，瑞士Ammonia Casale分级处理合成液的气提法分流工艺等。这些节能和降耗新流程，使蒸汽消耗有较大幅度下降，可由原来的1～1.5t减到600～700kg左右，每吨尿素总能耗可减少30～50%[5~7]。

合成氨与尿素联合生产，即联尿。从60年代开始研究试验，1966年日本三井东压公司建成日产5t的中间试验车间。70年代初意大利斯纳姆普罗吉蒂公司研究出联尿新流程，采用了高压水洗分离氨，制得浓氨水后吸收变换气中的$CO_2$，并合成尿素。该法能降低投资和能耗[8,9]。

中国的尿素工业是在中华人民共和国成立以后发展起来的。最早的几个小型尿素厂采用不循环法。随后，高效半循环法和全循环法工艺的研究和中试相继成功。70年代又进行过$CO_2$气提法生产尿素、中压变换气气提的联尿生产中间试验，均取得成功。70年代大、中型尿素工厂迅速建设，尿素生产能力剧增，引进技术及自行设计建设的尿素工厂遍布全国，装置规模达到1620～1750t/d。采用的生产方法也是当今世界生产尿素的新工艺，如改进型$CO_2$气提法、氨气提法及IDR法等。联尿技术也应用于工业化生产装置。

中国已成为世界尿素生产主要国家，1992年尿素生产能力已超过16Mt，占全世界尿素生产能力的20%左右，尿素产量约13Mt/a，居世界第二位。预计到1995年中国尿素的生产能力将达到25Mt，占全国氮肥计划需要量的67%，对满足农业发展的需要，促进工农业生产和国民经济的发展起到极其重要的作用[10,11]。

到本世纪末，预计中国尿素的生产能力将达58Mt，产量达到50Mt左右，将居世界前茅[12]。

## 2. 性 质

### 2.1. 物理性质

纯尿素呈白色、无臭、无味。结晶体为针状或棱柱状。尿素的物理性质见表1[13,14~16]。

尿素易溶于水和液氨，也能溶于醇类，微溶于乙醚及酯类。

尿素在水中的溶解性见表2[13]。

### 2.2. 化学性质[15,16]

尿素属有机化合物，化学性质较稳定。在强酸溶液中呈弱碱性，能与酸作用生成盐类，如磷酸尿素$[CO(NH_2)_2 \cdot H_3PO_4]$、硝酸尿素$[CO(NH_2)_2 \cdot HNO_3]$。尿素与盐类相互作用生成络合物，如尿素硝酸钙$[Ca(NO_3)_2 \cdot 4CO(NH_2)_2]$，尿素氯化铵$[NH_4Cl \cdot CO(NH_2)_2]$，尿素磷酸铵$[NH_4H_2PO_4 \cdot CO(NH_2)_2]$等。

尿素在水中进行水解反应，最后成为氨和$CO_2$。在常温下水解速度缓慢。

在常压下加热到接近熔点时，尿素开始异构化形成氰酸铵，随后分解成氰酸和氨。高温下尿素缩合反应生成缩二脲、缩三脲以及三聚氰酸、三聚氰胺和三聚酰胺。

尿素与直链有机化合物反应形成络合物。尿素能与醛类反应，如与甲醛缩合反应生成尿醛树脂、在盐酸作用下与甲醛生成甲基尿素、在中性溶液中与甲醛生成二甲基尿素。

尿素与醇类作用生成尿烷。与丙烯酸作用生成二氢尿嘧啶，与丙二酸作用生成巴比妥酸。与乙二醛两步反应生成尿囊素。

表1 尿素的物理性质

| 性 质 | 数 值 |
|---|---|
| 熔点(1.0133×10⁵Pa)，K | 132.7 |
| 密度(固体)(20℃)，g/cm³ | 1.335 |
| 比热容(20℃)，kJ/(kg·K) | 1.339 |
| 熔融热，kJ/mol | 15.06 |
| 溶解热(在水中)，kJ/kg | 241.8 |
| 热导率，W/(m·K) | 79.91 |
| 折射率 $n_D^{20}$ | 1.484 |

表2 尿素在水中的溶解性

| 温度 | 饱和浓度 | | 温度 | 饱和浓度 | |
|---|---|---|---|---|---|
| ℃ | %(摩尔) | %(重量) | ℃ | %(摩尔) | %(重量) |
| 0 | 0.167 | 40 | 65 | 0.462 | 74.11 |
| 5 | 0.184 | 42.85 | 70 | 0.491 | 76.28 |
| 10 | 0.202 | 45.71 | 75 | 0.509 | 77.56 |
| 15 | 0.222 | 48.8 | 80 | 0.539 | 79.61 |
| 20 | 0.241 | 51.14 | 85 | 0.572 | 81.66 |
| 25 | 0.265 | 54.58 | 90 | 0.654 | 84.33 |
| 30 | 0.286 | 57.18 | 95 | 0.668 | 87.00 |
| 35 | 0.309 | 59.85 | 100 | 0.685 | 87.89 |
| 40 | 0.325 | 62.30 | 105 | 0.704 | 88.78 |
| 45 | 0.355 | 64.72 | 110 | 0.771 | 91.82 |
| 50 | 0.381 | 67.23 | 115 | 0.821 | 93.66 |
| 55 | 0.407 | 69.58 | 120 | 0.851 | 95.00 |
| 60 | 0.429 | 71.10 | | | |

## 3. 生产方法

生产尿素的方法有多种，鉴于原料来源、生产费用及制造过程的难易等，实现工业化的只有氰氨基钙（石灰

氨）法和氨与 $CO_2$ 直接合成法等为数很少的几种。目前，尿素生产均采用氨与 $CO_2$ 直接合成的方法。

## 3.1. 原　理

工业生产中用氨和 $CO_2$ 合成尿素的生产原理，一般认为合成反应分两步进行。

第一步，氨基甲酸铵（以下简称甲铵）生成反应，即氨和 $CO_2$ 反应生成一中间化合物甲铵，反应式：

$$2NH_3+CO_2 \rightleftharpoons NH_2COONH_4+Q_1$$

该反应是快速、强放热的可逆反应，且平衡转化率很高。实验测定温度在 165～195℃ 范围内，液氨和液态 $CO_2$ 反应生成液态甲铵的反应热 86929.3J/mol 甲铵（20776.6cal/mol 甲铵）。

第二步，甲铵脱水生成尿素，反应式：

$$NH_2COONH_4(l) \rightleftharpoons CO(NH_2)_2(l)+H_2O(l)-Q_2$$

该反应是慢速，微吸热的可逆反应，且需在液相中进行。实验测定温度在 165～195℃ 范围内，甲铵脱水生成尿素的反应热 −20156.4J/mol 尿素（−4817.5cal/mol 尿素）。

合成尿素总反应式：

$$2NH_3+CO_2 \rightleftharpoons CO(NH_2)_2+H_2O+Q$$

工业生产中，反应温度 185～205℃，压力 13.24～22.06MPa，反应物料 $NH_3/CO_2$ 摩尔比 2.5～4.2，$H_2O/CO_2$ 摩尔比 0.4～0.6，反应时间约 45min。

合成条件下副反应主要有缩合反应和水解反应。缩合反应即：

$$2CO(NH_2)_2 \rightleftharpoons NH_2CONHCONH_2+NH_3$$

温度高、尿素溶液浓度高、氨碳摩尔比降低和停留时间延长均可使缩二脲生成率增加，但氨分压增加则可抑制缩二脲的生成[17]。

水解反应即生成尿素的逆反应：

$$CO(NH_2)_2+H_2O \rightleftharpoons NH_2COONH_4$$
$$NH_2COONH_4+H_2O \rightleftharpoons (NH_4)_2CO_3$$
$$\rightleftharpoons 2NH_3+CO_2+H_2O$$

尿素水解最终成为氨和 $CO_2$。当温度低于 60℃ 时，水解速度缓慢，高于 100℃ 时，水解速度明显加快，超过 145℃ 以后，水解速度剧增[17]。

### 3.1.1. 合成反应的化学平衡和相平衡

尿素合成反应体系为氨、二氧化碳、尿素、水等多组分多相复杂的混合体系，难以按化学反应式及平衡常数准确地计算生成物组成或转化率，通常采用以下几种简化计算及算图，反映近似的结果。

1948 年 M. Frejacques 发表的计算尿素合成反应平衡转化率的公式和算图[18]，见式（1）及图 1。

$$K=\frac{x(b+x)(1+a+b-x)}{(1-x)(a-2x)^2} \qquad (1)$$

式中　$x$——平衡转化率；

$K$——反应平衡常数；

$a$——初始反应物中氨碳摩尔比；

$b$——初始反应物中水碳摩尔比。

不同温度下的 $K$ 值可计算出平衡转化率。此法所求得的平衡转化率数据往往偏低，随后 I. Mavrovic 根据近代大型尿素合成反应连续过程所测数据，修改了平衡常数 $K$ 值见表 3，并提出求取平衡转化率的算图见图 2[19,20]。

**表 3　不同温度下平衡常数 $K$ 值数据**

| 温度，℃ | 150 | 155 | 160 | 165 | 170 | 175 | 180 | 185 | 190 | 195 | 200 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Frejacques 数据 | 0.8 | | 0.92 | | 1.07 | | 1.23 | | 1.45 | | 1.7 |
| Mavrovic 数据 | 0.84 | 0.93 | 1.07 | 1.21 | 1.37 | 1.56 | 1.8 | 2.05 | 2.38 | 2.73 | 3.1 |

1969 年 В. И. Кучерявый，提出反应温度在 190℃ 以下，求取平衡转化率的半经验公式为[21]：

$$x=34.28a-1.77a^2-29.30b+3.699ab+0.09129t-0.07482at-5.395\times10^{-6}t^3+0.002293P-112.1 \qquad (2)$$

式中　$a$——反应物中氨碳摩尔比；

$b$——反应物中水碳摩尔比；

$P$——反应操作压力（绝对压力），kgf/cm²（1kgf/cm²＝98.0665kPa）；

$t$——反应温度，℃；

$x$——平衡转化率。

1972 年井上繁、大塚英二等人提出的平衡转化率算式为[22]：

$$x=\left[0.2616a-0.01945a^2+0.0382ab-0.103b\frac{t}{100}+1.64\left(\frac{t}{100}\right)^2-0.1394\left(\frac{t}{100}\right)^3-1.869\right]\times100\% \qquad (3)$$

式中符号含义同式(2)。

中国上海化工研究院试验测得，液相中氨碳摩尔比 2.5～4.5，水碳摩尔比 0.2～1，温度在 175～195℃ 范围内，平衡转化率计算式为：

$$x=14.87a-1.322a^2+20.7ab-1.83a^2b+167.66-1.217bt+5.908t-0.01375t^2-591.1 \qquad (4)$$

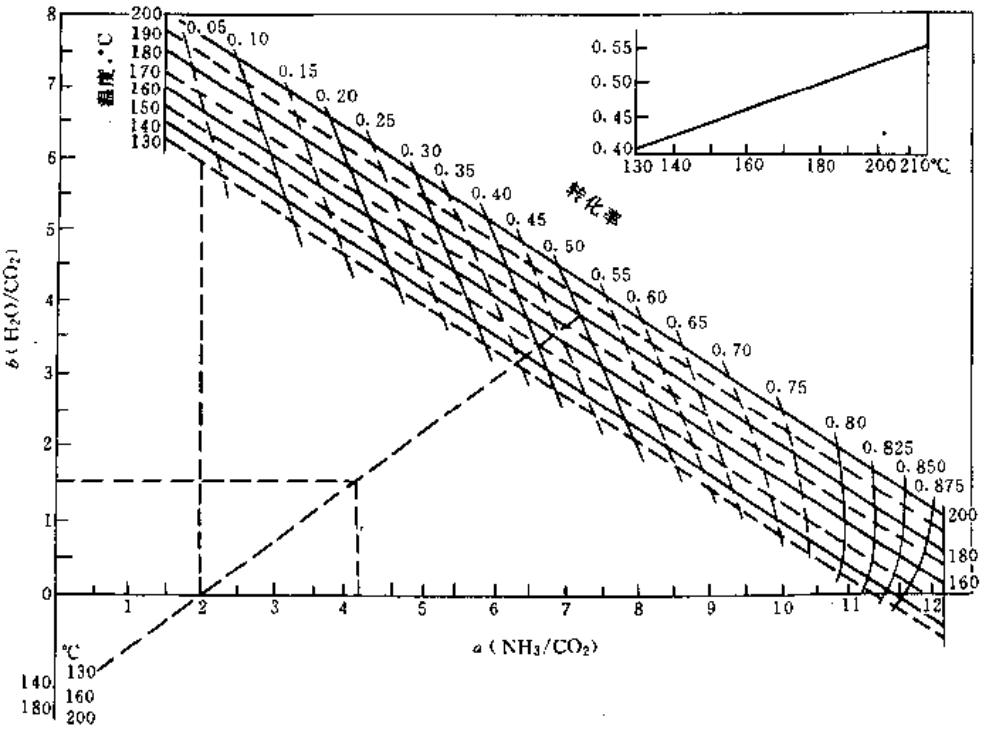



图1 Frejacques 平衡转化率算图

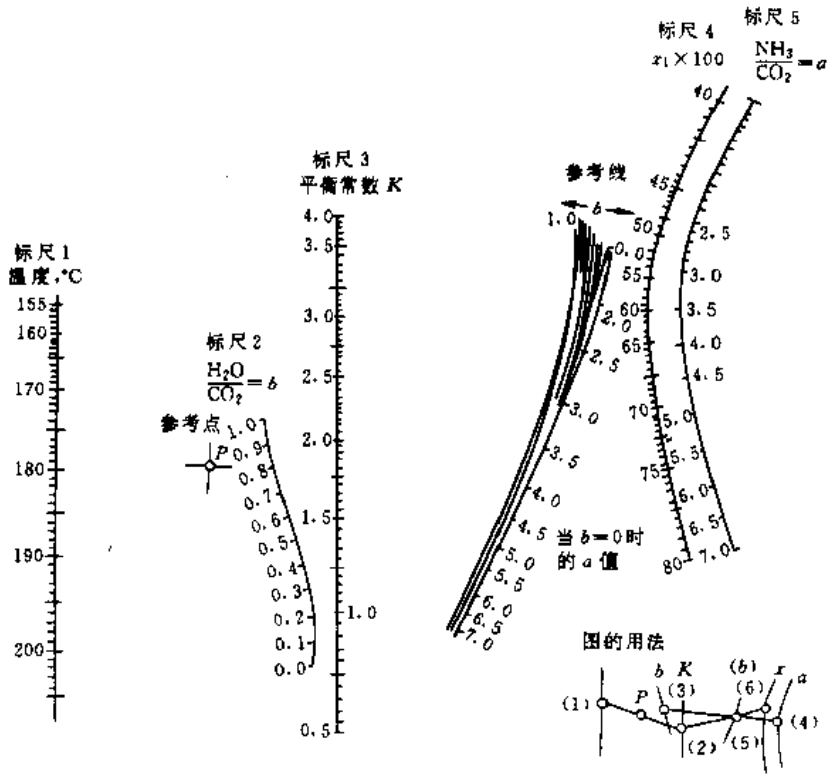
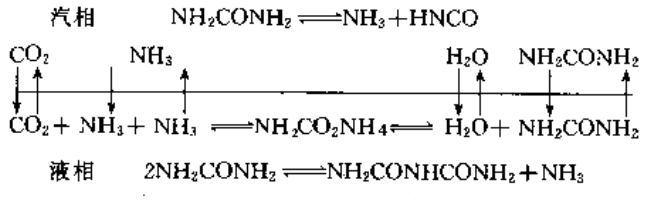



图2 Mavrovic 平衡转化率列线图

式中符号含义同式（2）。

尿素合成反应液除液相化学平衡外，还存在汽-液相平衡，两相系统包括 $NH_3$、$CO_2$、$H_2O$、尿素、甲铵、缩二脲以及异氰酸等多种组成的复杂体系，该体系汽-液两相界面剖图如下：




图中存在 4 个以上的物理（非均相）平衡和 3 个液相、1 个汽相化学（均相）平衡。经多相平衡综合相模型及其热力学性质的研究，测量数据和计算方法都很复杂。上海化工研究院通过尿素合成条件下 $NH_3$-$CO_2$-$CO(NH_2)_2$-$H_2O$ 四元体系相平衡研究，总结出适宜条件下，用以计算与液相平衡的汽相氨碳比的关系式如下[1]：

$$G^{(0.004768t+0.5433b-0.001667bt-0.8078)}=\frac{a}{10^{(0.0011t+0.1978)}} \tag{5}$$

式中　$G$ ——反应体系气相氨碳摩尔比；

其他符号含义同式（2）。

### 3.1.2. 合成反应动力学[23,24]

尿素合成反应过程速率取决于甲铵脱水这一控制总反应过程的速率。正、逆反应速度常数分别为 $k_1$、$k_2$。以 1 mol $CO_2$ 为基准，在 $\tau$ 时间内生成 $a$ mol 的甲铵，$x$、$x^*$ 分别表示甲铵转化为尿素的转化率和平衡转化率，由反应物浓度表示的尿素合成反应动力学方程式如下：

$$\frac{-\mathrm{d}\left[\frac{a(1-x)}{V_1}\right]}{\mathrm{d}\tau}=k_1\frac{a(1-x)}{V_1}-k_2\frac{ax(ax+w)}{V_1^2} \tag{6}$$

式中　$\tau$ ——反应时间，h；

$V_1$ ——反应液相体积（假设反应液相体积保持不变），L；

$w$ ——反应物水碳摩尔比。

当反应达平衡：

$$k_2=k_1\frac{(1-x^*)V_1}{x^*(x^*+w)} \tag{7}$$

工业生产过程中，尿素合成塔实际上是流动态反应器，В. И. Кучерявый 等，提出尿素合成反应速率微分方程式如下：

$$r=\frac{F\mathrm{d}x}{V'}=k_1\left(\frac{F}{V}\right)(1-x)-k_2\left(\frac{F}{V}\right)^2x(x+w) \tag{8}$$

式中　$r$ ——反应速率（尿素生成量），kmol/(m³ · h)；

$F$ ——存在于液相中的 $CO_2$ 流量，kmol/h；

$V'$ ——合成塔液相所占的容积，m³；

$V$ ——合成塔内液相所占的体积流量，m³/h；

$x$ ——液相中尿素的瞬时转化率，%（摩尔）；

$w$ ——反应物的水碳摩尔比；

$k_1$、$k_2$——正逆反应速度常数，$h^{-1}$。

反应速率的诸因素中，一般可控制反应温度、氨碳和水碳摩尔比即可提高反应速率常数 $k_1$，从而减少甲铵脱水时间。通过实验测定及工业生产条件下，合成反应时间一般需 30～50min。

### 3.1.3. 未反应物的分离及回收[17,25]

未反应物包括过剩氨、未转化成尿素的氨基甲酸铵。利用氨的易挥发性及氨基甲酸铵的不稳定性，经减压及加热将其气化或分解逸出。还可以采用气提剂如原料氨、$CO_2$ 或其他惰性气体等在与合成等压加热的同时，促使甲铵的分解和氨的汽化。分解或气提逸出的氨和 $CO_2$，一般用水吸收生成甲铵溶液或碳铵盐水溶液的形式加以回收。

加热和减压有利于甲铵的分解和氨的逸出。加热分解温度受尿素水解和缩二脲生成副反应的限制，温度过高尿素水解和缩二脲生成量增加，而且分解气中含水量增多，造成返回合成系统的水量增加，不利于转化率的提高。分解压力过低，分解物的冷凝吸收率下降，循环吸收液所需动力增加，兼顾分解与吸收的条件，采用多段减压加热分解及冷凝吸收的方法回收未反应物。

气提分解未转化物甲铵，理论上在任何操作压力和温度下，都可完全分解。甲铵的分解压力亦即系统的理论操作压力 $P$ 以下式表示：

$$P=\frac{0.53p_s}{\sqrt[3]{[y_{NH_3}]^2[y_{CO_2}]}} \tag{9}$$

式中　$p_s$——纯甲铵的分解压力；

$[y_{NH_3}]$、$[y_{CO_2}]$——分别为平衡时气相氨和 $CO_2$ 的浓度。

上式中当温度一定时，$p_s$ 为定值。在供热的同时，用纯 $CO_2$ 气或氨进行气提，甲铵理论上完全分解。实际工业生产中，气提分解效率受压力、温度，液气比和停留时间等因素影响。与合成等压下气提时，温度一般控制在 165～183℃、液气比 4 左右（重量比），气提时间愈短愈好，以防止尿素的缩合和水解副反应的增加。

气提分解气冷凝吸收过程的控制条件由 $NH_3$-$CO_2$-$CO(NH_2)_2$-$H_2O$ 四元物系的相图来确定，理论上冷凝物符合共沸点组成时，在共沸温度下可完全冷凝，且冷凝温度最高，此操作可最大限度地回收冷凝热量。

### 3.1.4. 尿素溶液的加工

尿素水溶液的密度、蒸汽压力、沸点和结晶温度关系见图 3[13,18]。由图可知，常压下蒸发浓缩尿素溶液时，随

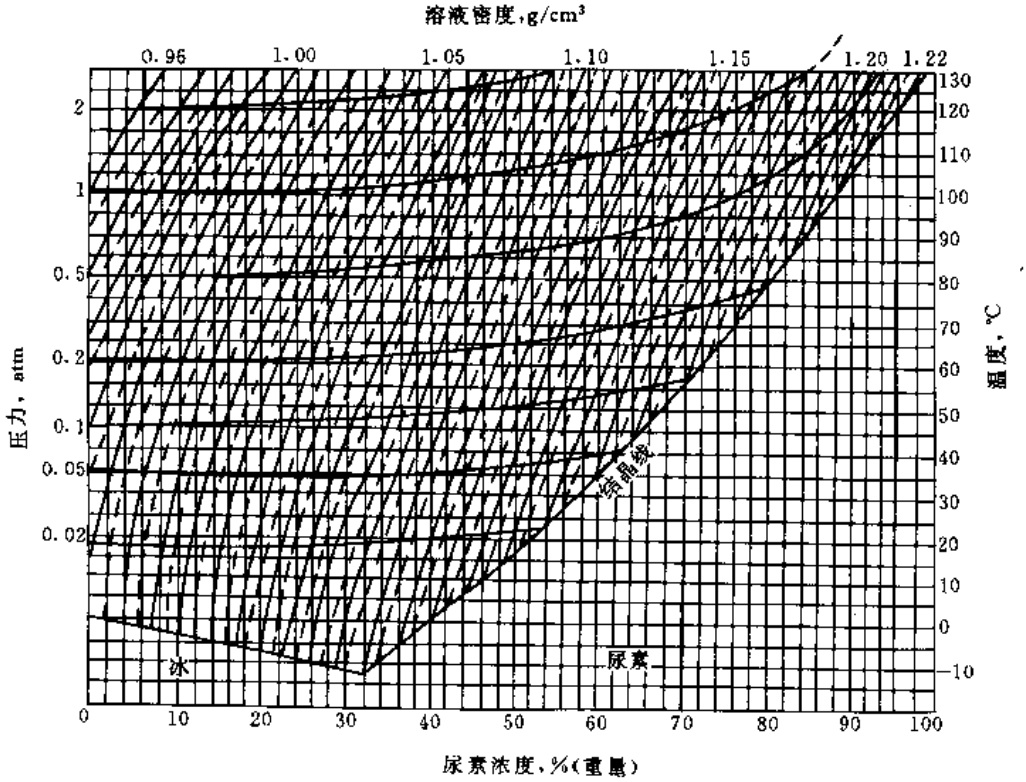



图3 尿素水溶液的密度、蒸汽压力、沸点和结晶温度关系图

latm=101.325kPa

浓度增加而沸点升高，当浓度达90%时，沸点温度高达140℃，此条件下尿素水解和缩合反应急剧增加，故常压蒸发不宜将尿液浓缩至90%以上。当压力低于26.7kPa(0.263atm)时，加热到一定温度下，蒸发水分，开始有结晶析出，继续加热，结晶熔化，不断蒸发可提高浓度。生产中一般采取多段逐级减压，真空蒸发浓缩的办法制取高浓度的尿素溶液。然后利用尿素在不同温度下溶解度的差别将尿素结晶析出，或者将高浓度(>99.6%)的熔融尿素进行造粒、制取颗粒状固体产品。

## 3.2. 合成方法

合成尿素的生产流程有数十种，用氨和$CO_2$直接合成尿素的生产方法中，由早期的不循环法和部分循环法，发展到水溶液全循环法及各种气提法全循环工艺流程。

### 3.2.1. 不循环法和部分循环法[26]

原料液氨以及净化处理后的$CO_2$气体，经压缩后进尿素合成塔，合成反应液经一次减压分解其中未反应的氨和$CO_2$，含氨尾气送往邻近的氨加工车间，进一步回收加工成硫酸铵、硝酸铵或其他副产品。这种一次合成通过，未反应物不循环返回合成系统的方法称为不循环法。与不循环法工艺不同，将合成反应液中未转化成尿素的氨和$CO_2$经减压加热分解，部分冷凝吸收后循环返回尿素合成塔内，还有一部分氨和$CO_2$未返回利用，仍需采用其他氨加工办法处理，此法称为部分循环法。不循环法和部分循环法均早已淘汰。

### 3.2.2. 溶液全循环法[16,26]

合成反应生成物中未转化成尿素的氨和$CO_2$，经过几段减压及加热分解，将其从尿素溶液中分离出来，然后全部返回合成系统，以提高原料氨和$CO_2$的利用率，此法称全循环法。依照未转化物的循环回收方式不同，可分水溶液全循环法、气体分离(选择性吸收)法、浆液循环法、热气循环法以及当前广泛采用的各种气提法。

(1) 气体分离(选择性吸收)和浆液循环法 气体分离(选择性吸收)法由瑞士伊文达公司和美国CPI-Allied公司研究成功并实现工业化。

伊文达公司采用尿素硝酸水溶液作为吸收剂，选择吸收分解气中的氨，吸收液再生后将氨回收，并经压缩冷凝后返回合成塔。CPI-Allied公司是将减压加热分解出的氨、$CO_2$和水蒸气的混合气体，用MEA溶液吸收其中$CO_2$，剩下的氨经冷凝后返回合成塔。

浆液循环法是将合成未转化的氨和$CO_2$分解后，在无水介质中(如矿物油、轻质石蜡油、液氨等)将生成固

体氨基甲酸铵，然后以固体悬浮物形式循环返回合成系统，法国佩西奈公司 50 年代采用过此法[2,26]。

（2）水溶液全循环法　合成尿素未转化物氨和 $CO_2$，经分解分离后，用水吸收成为甲铵溶液，然后循环返回合成系统，这种以甲铵水溶液形式进行循环回收的工艺称水溶液全循环法。该法自 60 年代初开始得到迅速发展，并很快在尿素生产中占有很大优势，迄今仍在完善和提高。有代表性的水溶液全循环法流程主要有：荷兰斯塔米卡本水溶液全循环法，美国凯米科水溶液全循环法，日本三井东压全循环改良 C 法、D 法，意大利蒙特爱迪生（Montedison）溶液全循环法等。

a. 荷兰斯塔米卡本水溶液全循环法[2,16]　原料液氨、$CO_2$ 以及由分解循环工序一段吸收塔生成的甲铵溶液加压后进尿素合成塔内反应，反应压力 19.62～21.58MPa，温度 185～188℃，$NH_3/CO_2$ 摩尔比为 4，$H_2O/CO_2$ 摩尔比约为 0.6。合成反应转化率 62%。合成反应液经两段减压加热分解，一段分解压力 1.67MPa，温度 130～135℃，一段分解气的显热部分用于一段蒸发尿素溶液。一段吸收所得甲铵液经一段甲铵泵送至合成塔。二段分解气依次在二段吸收塔和尾气吸收塔内冷凝吸收，所形成吸收液返回一段吸收系统。经两段分解和减压闪蒸后，尿液浓度约 75%（重量），再经二段真空蒸发，最终浓缩至 99.7%（重量），然后由熔融尿素泵送造粒塔造粒获得合格的颗粒状产品，其生产流程见图 4。

b. 意大利蒙特爱迪生新水溶液全循环法[6,14～16]　该法是在原蒙特卡蒂尼生产流程的基础上改进而成。合成压力 19.62MPa，温度 195～200℃，反应物 $NH_3/CO_2$ 摩尔比 3.5，$H_2O/CO_2$ 摩尔比 0.55。合成反应转化率 63%，反应物经三段减压加热分解其中未转化的氨和 $CO_2$。三段分解压力分别为 7.85MPa、1.18MPa 和 0.34MPa。第一段分解气和占原料 $CO_2$ 气总量的 20%一并进入甲铵冷凝器主塔冷凝吸收，塔内温度 135～145℃，在此副产 0.29MPa 低压蒸汽。未冷凝的氨气在最终甲铵冷凝器内，用第二、三段分解气的冷凝液进行吸收。生成甲铵溶液，然后加压送合成塔。其生产流程见图 5。

c. 日本三井东压水溶液全循环改良 C 法和 D 法[6,16,27,28]　全循环改良 C 法合成反应压力 22.56～24.53MPa，温度 190～200℃，$NH_3/CO_2$ 摩尔比 4，$H_2O/CO_2$ 摩尔比 0.37，合成转化率约 72%。合成反应未转化物经三级减压至 1.77MPa、0.29MPa 和常压进行分解，各段分解气在相应压力下冷凝生成吸收液，然后依次逐段循环返回至合成塔。经三级分解后的尿素溶液浓度约 74%（重量），再送真空结晶系统制取结晶尿素，或者由真空蒸发系统浓缩进行结晶熔融造粒生产颗粒状尿素成品，其生产流程见图 6。

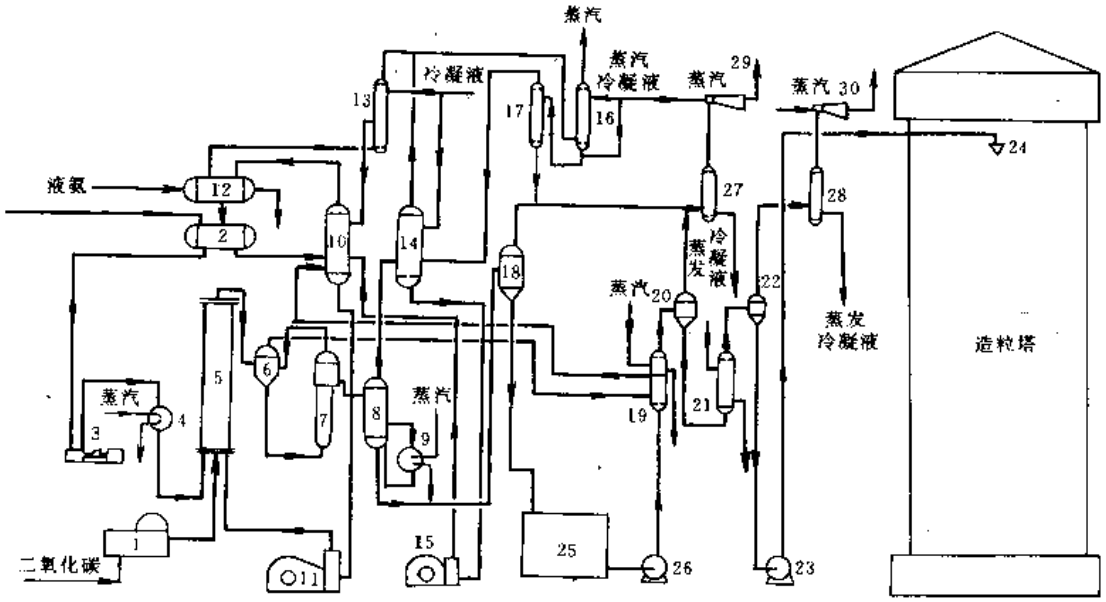



图 4　斯塔米卡本水溶液全循环法流程

1—$CO_2$ 压缩机；2—液氨缓冲槽；3—高压氨泵；4—液氨预热器；5—尿素合成塔；6—预分离器；7—一段分解塔；8—二段分解塔；9—二段分解加热器；10—一段吸收塔；11—一段甲铵泵；12—氨冷凝器；13—惰性气洗涤器；14—二段吸收塔；15—二段甲铵泵；16—尾气吸收塔；17—解吸塔；18—闪蒸槽；19—一段蒸发加热器；20—一段蒸发分离器；21—二段蒸发加热器；22—二段蒸发分离器；23—熔融尿素泵；24—造粒喷头；25—尿液贮槽；26—尿液泵；27—一段蒸发表面冷凝器；28—二段蒸发表面冷凝器；29—一段蒸发喷射器；30—二段蒸发喷射器

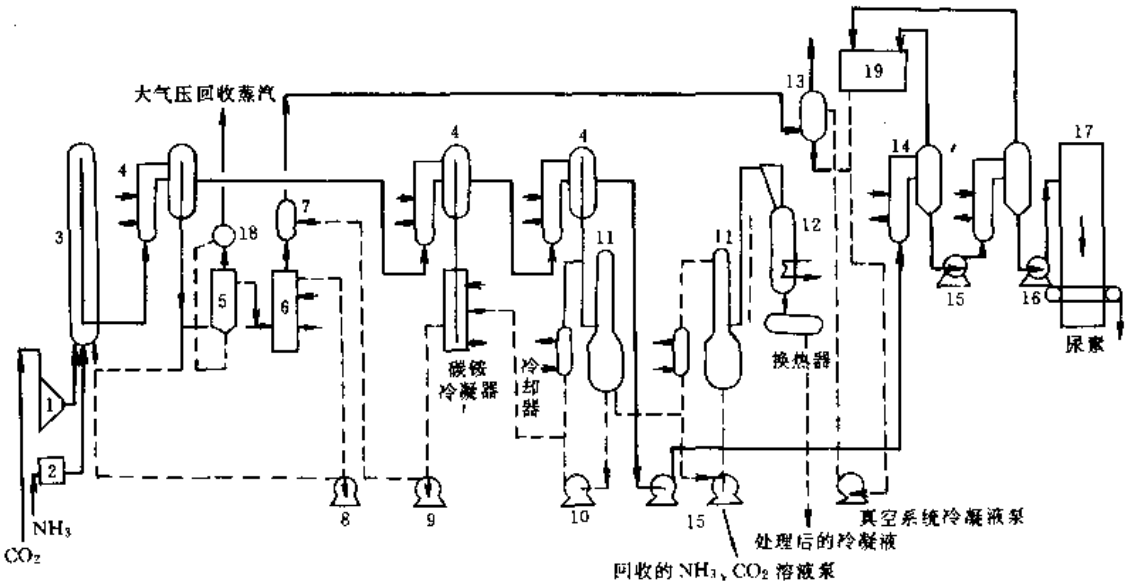



图5 蒙特爱迪生新水溶液全循环法流程

1—$CO_2$压缩机；2—氨泵；3—合成塔；4—分解-分离器；5—甲铵冷凝器；6—最终甲铵冷凝器；7—惰性气体洗涤器；8—甲铵泵；9—碳铵泵；10—稀碳铵液泵；11—吸收塔；12—解吸塔；13—最终惰性气体洗涤器；14—蒸发-分离器；15—尿液泵；16—熔融尿素泵；17—造粒塔；18—汽包；19—真空系统

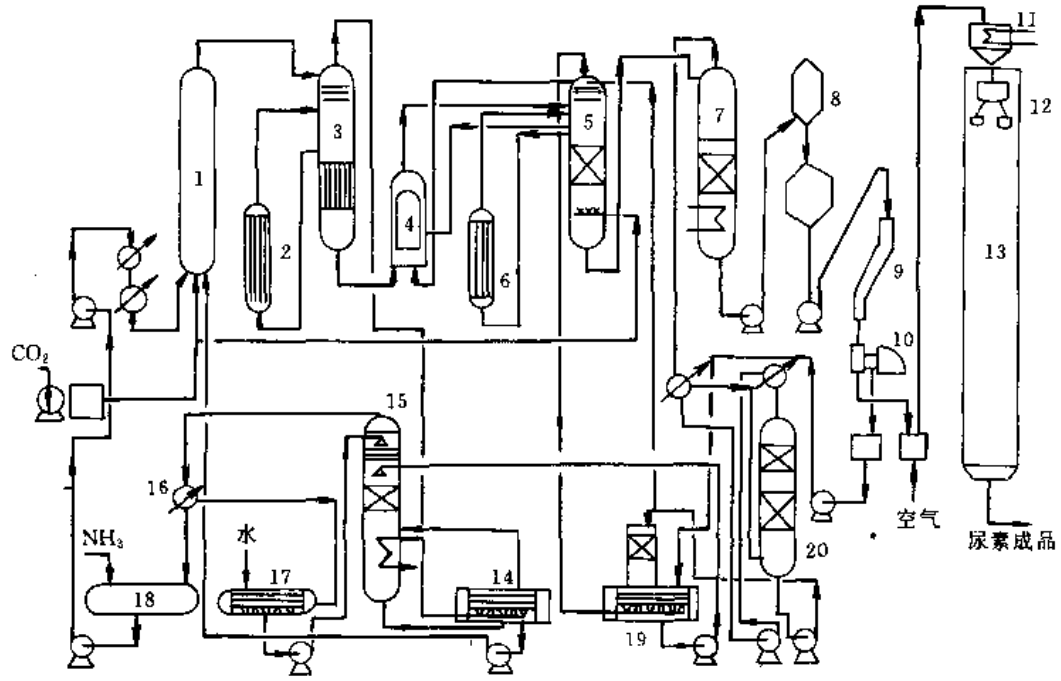



图6 水溶液全循环改良C法生产流程

1—合成塔；2—再沸器；3—高压分解器；4—加热器；5—低压分解器；6—低压分解器再沸器；7—闪蒸分解器；8—结晶器；9—增稠器；10—离心分离机；11—熔融槽；12—造粒喷头；13—造粒塔；14—高压吸收塔冷却器；15—高压吸收塔；16—氨冷凝器；17—氨回收吸收塔；18—液氨罐；19—低压吸收塔；20—尾气吸收塔

在全循环改良C法的基础上发展的D法，合成反应条件与改良C法相似，反应物从合成塔排出后先减压到7.85MPa，进入高压闪蒸分离器，使过剩氨分离和部分甲铵闪蒸分解。分解分离出来的气体进入高压吸收器，被中压吸收器来的甲铵溶液吸收，利用其吸收反应热预热原料液氨。原料液氨、$CO_2$气体以及循环甲铵液一并进混合器经预反应后，再进合成塔生成尿素。预反应生成甲铵所放出的热量副产蒸汽，供后续工序利用。高压分离后的合

成反应液送往 1.67MPa 中压分解吸收系统。后续流程与改良 C 法相同，其生产流程见图 7。

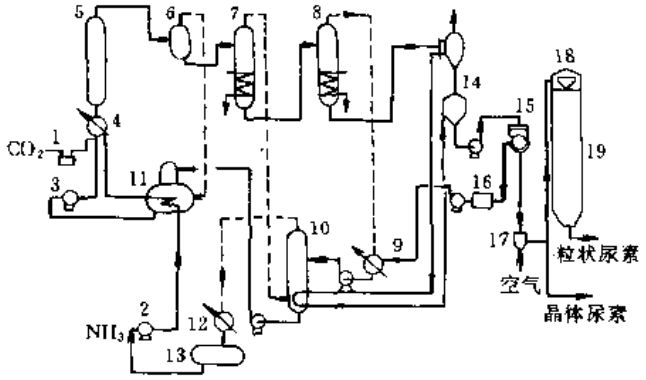



图 7　三井东压全循环 D 法生产流程

1—$CO_2$ 压缩机；2—氨泵；3—循环泵；4—混合器；5—合成塔；6—高压闪蒸分离器；7—中压分解塔；8—低压分解塔；9—低压吸收器；10—中压吸收器；11—高压吸收器；12—氨冷凝器；13—氨贮槽；14—真空结晶器；15—离心机；16—母液罐；17—干燥器；18—熔化器；19—造粒塔

（3）美国 UTI 热循环法[7,16,29,30]　该法由 Ivo Mavrovic 研究成功，70 年代 Technip 公司取得专利，美国尿素技术公司（Urea Technologies，Inc.）发展为当前的 UTI 法，其尿素合成塔为特殊结构的绝热反应器，原料液氨、$CO_2$ 气体以及循环甲铵溶液从塔顶进入塔内盘管中，管内反应放出热量供管外尿素生成所需。合成温度 190℃，压力 22.07MPa，$NH_3/CO_2$ 摩尔比 4.2，$H_2O/CO_2$ 摩尔比约为 0.6，合成转化率 72%。合成液经两段减压加热分解，并将原料 $CO_2$ 气体总量的 40% 加至第一分解器出口混合气体中。分解气冷凝吸收反应所放出的热量依次供给第一、二分解器，尿素溶液浓缩器，甲铵溶液预热以及液氨加热器进行热循环回收利用。其热利用较好，能耗下降。分解系统回收的未转化成尿素的氨和 $CO_2$ 均以氨-甲铵溶液形式返回尿素合成塔。其生产流程见图 8。

### 3.2.3.　气提法

气提法工艺是当前尿素生产中最重要的技术，与上述几种水溶液全循环法工艺相比，具有流程简化、能耗低、生产费用下降、单系列大型化、操作平稳安全、运转周期长等优点。气提法工艺有斯特米卡本 $CO_2$ 气提法、SNAM 氨气提法、IDR（等压双气提）法以及 ACES 法等。

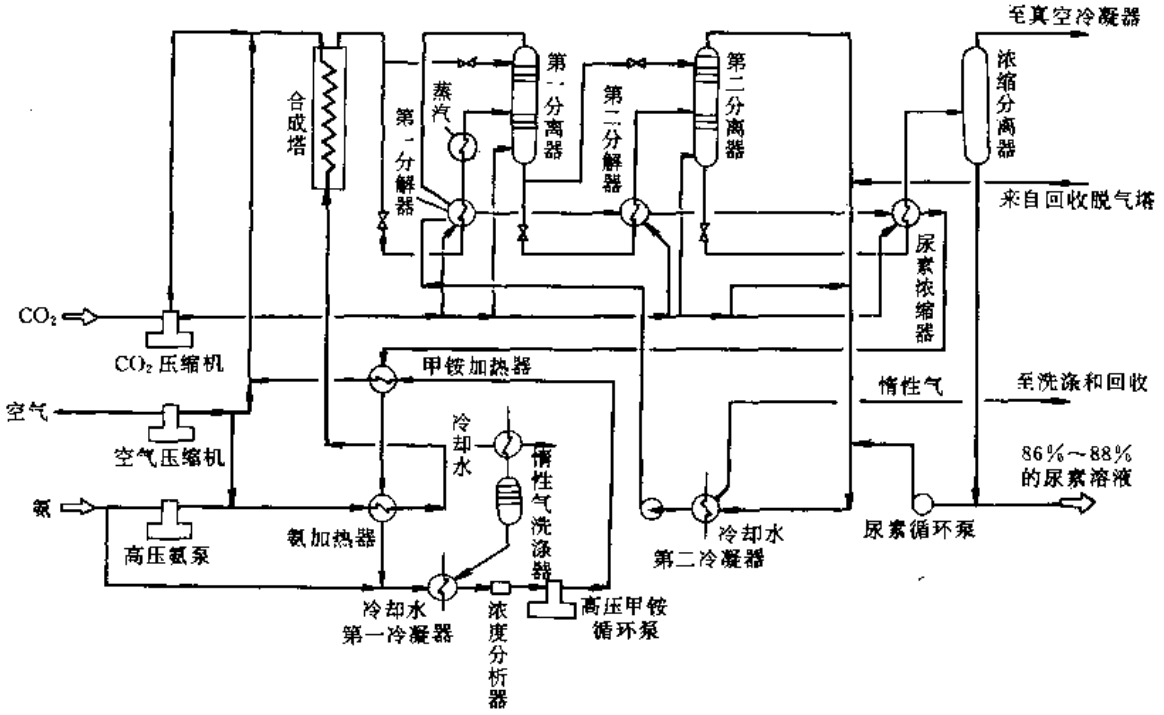



图 8　UTI 热循环法生产流程

(1) 荷兰斯特米卡本 $CO_2$ 气提法[7,26,31,32] 该法于1964年开始研究并中试取得成功。70年代初期被广泛采用，现已成为最主要、且建厂最多的生产工艺。单系列可达1750～2100t/d。生产流程见图9。

该法合成压力13.53～14.19MPa，温度183℃，$NH_3/CO_2$ 摩尔比2.8～2.9，$H_2O/CO_2$ 摩尔比0.34，合成转化率57～58%。

尿素合成反应物自流至高压 $CO_2$ 气提塔内，在与合成等压和外加热量下，经由塔底进入的原料 $CO_2$ 作气提剂，将大部分未转化成尿素的甲铵分解并逸出。气提分解所需热量由2.45MPa蒸汽供给，$CO_2$ 气提塔顶出气与原料液氨，以及从高压洗涤器来的甲铵液经高压液氨喷射器送至高压冷凝器内冷凝，吸收并进行甲铵生成反应，冷凝吸收及甲铵生成反应所放出热量在高压甲铵冷凝器壳侧副产0.294MPa低压蒸汽，供后续工序利用。控制高压冷凝器内的冷凝量，使少部分的冷凝反应移到合成塔内进行，利用其放出热量维持合成塔的热平衡。

$CO_2$ 气提塔底出液减压至0.2533MPa进低压分解塔（精馏塔），在此进一步加热将残留的甲铵和氨分解并逸出。塔底尿素溶液经闪蒸后，送两段真空蒸发浓缩至99.7%（重量）的熔融尿素。然后送造粒塔制得颗粒状尿素成品。精馏塔塔顶出口混合气体经低压冷凝吸收后，生成甲铵液由高压甲铵泵加压后送至合成系统。

改进型 $CO_2$ 气提法流程增加了原料 $CO_2$ 气体的脱氢措施，取消原二次洗涤系统，另外在热量利用和工艺冷凝液回收处理方面也增加了水解系统，降低排放废液中尿素和氨的含量。

(2) 斯纳姆普罗吉蒂氨气提法[7,16,31,33] 该法于60年代中期研究成功并实现工业化。早期的氨气提法以气氨作气提剂，高压设备采取高框架立面布置。70年代中期，改为氨自气提，设备采取低框架平面布置，能耗也进一步降低。现已成为气提法尿素生产中广泛采用的方法之一，该法生产流程见图10。

合成反应压力14.72MPa，温度185～190℃，$NH_3/CO_2$ 摩尔比3.4～3.6，$H_2O/CO_2$ 摩尔比0.5～0.6，合成转化率约64%。

合成未转化物自尿素合成塔顶部流至气提塔内，自上而下，借助反应液中过量氨的气化将未转化物甲铵分解并逸出。气提过程所需热量由气提塔壳侧外供2.55MPa的蒸汽供给，气提分解逸出混合气在第一、二甲铵冷凝器内冷凝，回收其热量副产0.441MPa蒸汽供后续工序利用，一般不输出过剩低压蒸汽。冷凝吸收生成的甲铵液，通过高压液氨喷射器随原料液氨返回合成塔。离开气提塔的尿素溶液（俗称尿液），由于含有过量的氨，需经中压和低压两段加热分解，将其分解和循环回收。中压段分解压力1.77MPa，低压段分解压力0.441MPa。

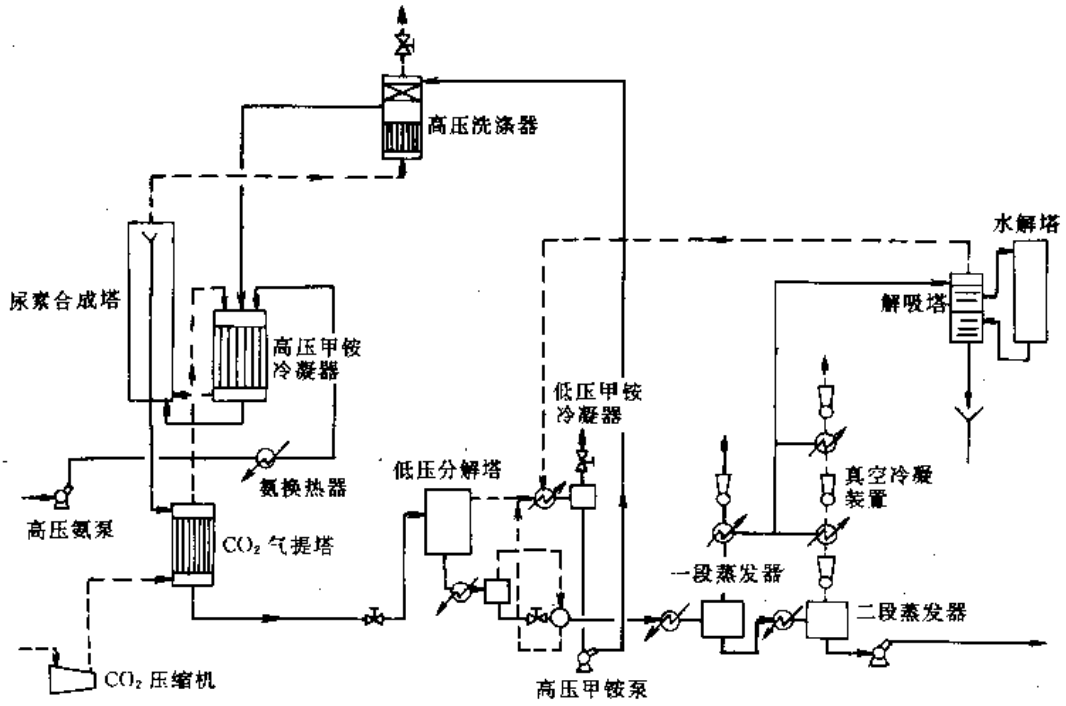



图9 斯特米卡本 $CO_2$ 气提法生产流程

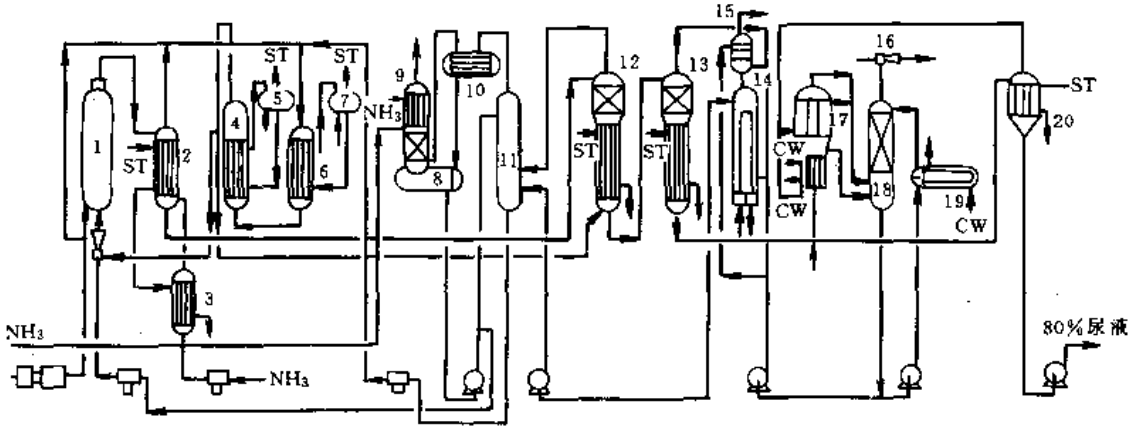



图 10　斯纳姆普罗吉蒂氨气提法生产流程

1—尿素合成塔；2—气提塔；3—氨加热器；4、6—第一、第二甲铵冷凝器；5、7—副产蒸汽气包；8—液氨贮槽；9—氨冷凝吸收器；10—氨冷凝器；11—中压吸收塔；12—中压分解塔；13—低压分解塔；14—低压冷凝器；15—精馏段；16—真空喷射泵；17—真空冷凝器；18—低压吸收塔；19—冷却器；20—真空分解分离器

ST—蒸汽；CW—冷却水

两段分解后的尿素溶液经两段真空蒸发浓缩到 99.7%（重量）的熔融尿素，然后经造粒塔喷洒造粒，制取颗粒状尿素产品。

氨气提法工艺冷凝液的回收处理方面同样采取了高温深度水解的技术，由解吸-水解系统所排放废液中氨和尿素含量为 1～3ppm。

（3）意大利 IDR（等压双气提）法[7,32,34～37]　意大利蒙特爱迪生公司于 80 年代初推出 300t/d 等压双气提示范性工业生产尿素装置。该法兼具 $CO_2$ 气提和氨气提的双重作用，合成转化率较高，能降低蒸汽，电力和冷却水的消耗，每吨尿素蒸汽耗量仅为 530kg。采用此法改造传统的水溶液全循环法尿素生产装置也可获得降低能耗的显著效果。

等压双气提法合成塔分成上下两段，合成压力 19.61MPa，温度 190℃，进料 $NH_3/CO_2$ 摩尔比 4，$H_2O/CO_2$ 摩尔比 0.6 左右，转化率约为 63%。合成反应液从塔上段经内溢流管流入下段底部，然后再由上部出塔进入第一气提塔（氨气提塔），在蒸汽加热的条件下，被来自高压氨泵的原料液氨进行气提，使合成反应物中未转化的甲铵进行分解并气化液氨，第一气提塔顶出气进入合成塔上段底部，塔底出液至第二气提塔（$CO_2$ 气提塔），在此被加压后的原料 $CO_2$ 进行气提分解，将大部分未转化甲铵和过剩氨分解并逸出，分解气提出气在高压甲铵冷凝器内冷凝吸收，然后经高压洗涤器自流返回至合成塔上段。高压甲铵冷凝器内释出的热量副产 0.49MPa 的低压蒸汽供后续工序利用。

合成反应物经两个气提塔加热气提后，进一步减压送至 2.35MPa 的中压分解循环系统及 0.39MPa 的低压分解循环系统。经中、低压分解后，尿素溶液再送两段真空蒸发将其浓缩至 99.7%（重量）最后由造粒塔或其他成粒器制得固体颗粒尿素成品，其生产流程见图 11。

等压双气提法尿素合成塔，第一、二气提塔，高压甲铵冷凝器和高压洗涤器都需用耐腐蚀性能良好的超低碳高铬镍钼不锈钢 316L-mod 或 00Cr25Ni22Mo2 材料，高压设备费用昂贵。但由于该法兼具 $CO_2$ 气提和氨气提的优点，合成反应转化率较高，属 80 年代节能降耗新工艺，引起普遍重视。

（4）日本 TEC/MTC 公司 ACES 法[6,7,32,38]　ACES 法称节能节资工艺，与 $CO_2$ 气提法相似。合成未转化物和过剩氨也同样是以原料 $CO_2$ 气体为气提剂，在与合成等压下加热气提分解，但分解气同时进入两个并联操作的高压甲铵冷凝器内冷凝。第一甲铵冷凝器利用甲铵反应热副产 0.49MPa 的低压蒸汽，供后续工序利用。第二甲铵冷凝器则利用甲铵反应热加热进中压分解系统的尿素溶液，提高热能的回收和合理利用，两个高压甲铵冷凝器冷凝吸收形成的溶液，自流进入尿素合成塔。

尿素合成压力 17.17MPa，温度 190℃，$NH_3/CO_2$ 摩尔比 4，$H_2O/CO_2$ 摩尔比 0.6，合成转化率 68%。合成未转化物在与合成等压加热的同时进行 $CO_2$ 气提分解，然后进中压 1.765MPa 和低压 0.291MPa 加热分解系统，将残留在尿素溶液中的甲铵和氨分解并逸出，经低压和中压冷凝器将其冷凝吸收，形成的溶液分别由中压甲铵泵和高压甲铵泵循环返回，最后经高压甲铵冷凝器流至合成系统。经分解后的尿素溶液，其后加工的过程与全循环改良 C 法及其他气提法生产流程大致相同。该法生产流程见图 12。

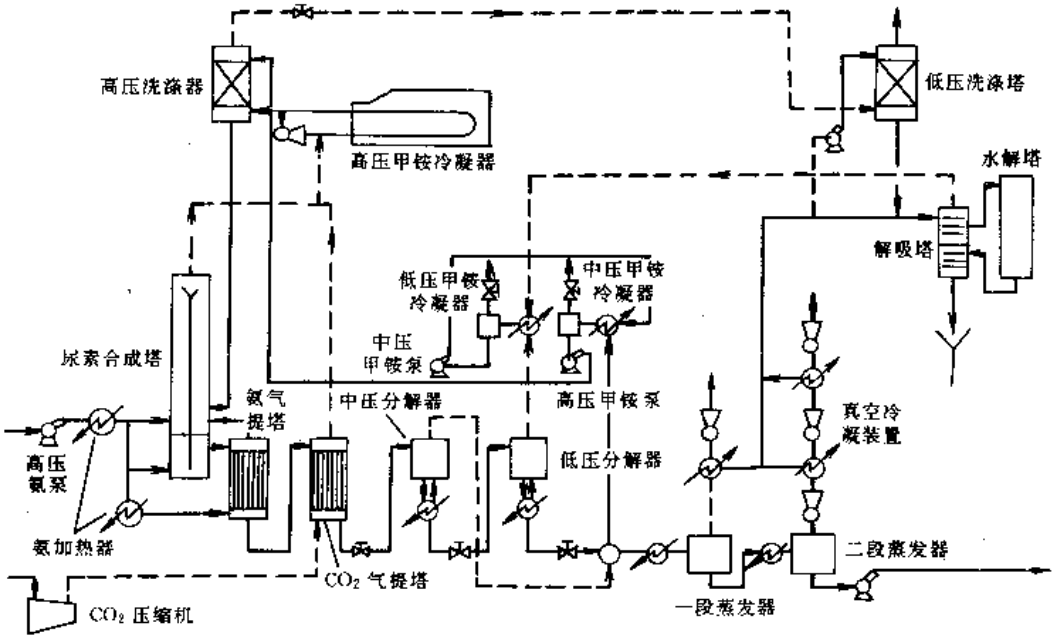



图 11 IDR 法生产流程

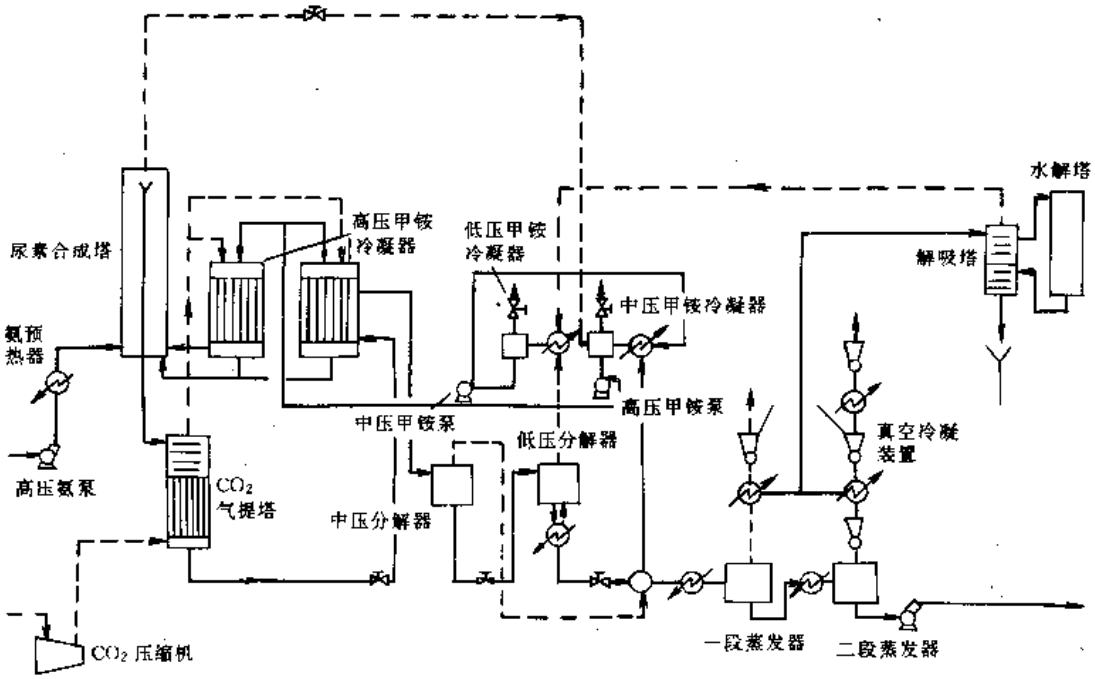



图 12 TEC/MTC 公司 ACES 法生产流程

1982 年 TEC/MTC 公司曾用 ACES 法工艺改造韩国肥料公司的一套全循环改良 C 法生产装置，能力由日产 500t 尿素提高到 600t 左右。蒸汽消耗由原来的 1.38t/t 尿素下降到 0.56t/t 尿素，电耗由原来 155 kW·h/t 降低到128kW·h/t。

ACES 法具有 $CO_2$ 气提法的优点，它在生产流程和设备上作了改进，如在 $CO_2$ 气提塔上部增加了 3 块塔板等。另外，其关键设备的耐高温抗腐蚀材料采用日本 $DR_3$ 和 $R_4$ 双相钢。该法达到了节省投资、降低能耗的效果。

### 3.2.4. 联尿法

合成氨和尿素联合生产称联尿法。联尿法使生产工序简化，它将合成氨和尿素工艺结合成有机的整体。

(1) 日本三井东压公司联尿法[26,39,40]　该法于 1966 年中试成功，将传统的合成氨和尿素联合生产，总投资较合成氨和尿素单独建设降低 5～10%，操作费用按单位产品计降低 6～7%。该法生产流程见图 13。

合成氨原料天然气经脱硫、蒸汽转化和变换工序之后，高温变换气在尿素生产过程的高、低压分解器内进行热能回收利用。然后在加压下，由 $CO_2$ 吸收塔和氨洗涤塔净化并经高压甲烷化精制后，进入传统的氨合成系统。在 $CO_2$ 吸收塔内，用尿素分解吸收系统的稀甲铵液和氨合成系统形成的液氨脱除变换气中的 $CO_2$，生成甲铵液在 24.53MPa 压力下进尿素合成塔，合成后反应液再经两段减压加热分解，加工后制成尿素产品。

该法属于变换气吸收法联尿生产工艺，省去了脱 $CO_2$ 系统和减少尿素生产中 $CO_2$ 原料气压缩等动力消耗。

(2) 意大利斯纳姆普罗吉蒂联尿法[9,26,41,42]　70 年代初意大利斯纳姆公司开发了变换气吸收法联尿生产流程，并建成日产 150t 的试验工厂。

该法以天然气为原料，比传统的合成氨与氨气提法尿素生产装置总投资下降约 20%，尿素生产成本约减少 16%。

该法将变换气加压后用氨吸收塔来的 80%浓度的氨水吸收，生成浓甲铵液，然后与尿素分解回收的液氨、碳化氨水一并进尿素合成塔反应生成尿素。尿素合成压力 19.25MPa，温度 185℃，$NH_3/CO_2$ 摩尔比为 5 左右，$H_2O/CO_2$ 摩尔比 1～1.1，尿素转化率约 70%。合成反应液经高压气提分解，分解气体直接返回尿素合成塔。高压气提后尿素溶液经减压并依次进入中、低压和真空分解及循环回收系统。尿素溶液的后加工为常规流程。脱碳后的合成氨原料净化气体再经甲烷化精制，压缩后汇同氨合成塔出来气体进入氨吸收塔水洗分氨，制取浓氨水。混合气经液氨急冷干燥、循环压缩后送氨合成。

1978 年斯纳姆普罗吉蒂公司进行了变换气气提法联尿试验，该法工艺流程见图 14。

该法变换气加压至 19.62MPa 送气提塔，在此将自高压甲铵分解器出料中残留的甲铵分解并将氨和 $CO_2$ 蒸出。气提塔出来气体依次进高压 $CO_2$ 吸收塔、氨回收塔、甲烷化反应器、最后送压缩及氨合成。高压 $CO_2$ 吸收塔生成的甲铵溶液，经高压喷射器与浓氨水一并进尿素合成塔。

以天然气为原料时，该联尿法生产尿素与一般合成氨生产及配套氨气提法尿素装置比较，投资节省约 15%，尿素生产成本降低 16.8%。在变换气气提法联尿生产流程的基础上，为适应合成氨生产采用的不同原料以及同时生产氨和尿素两种产品，斯纳姆公司曾研究出一种称之为“灵活性”联尿流程。如当原料为重油时，合成氨净化系统应增加脱 $CO_2$ 装置，在氨合成系统增设蒸

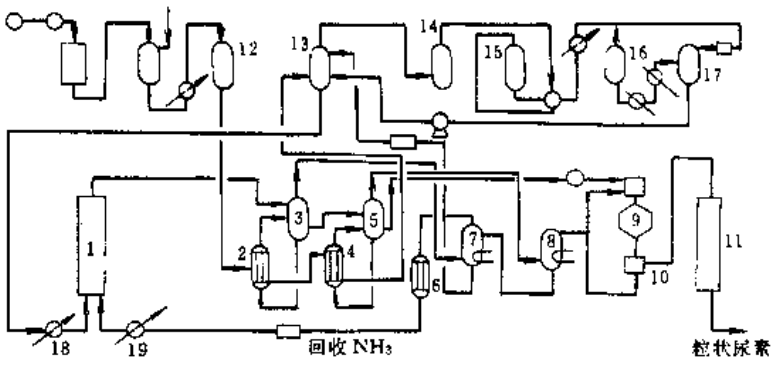



图 13　日本三井东压公司联尿法生产流程

1—尿素合成塔；2—高压分解塔；3—分离器；4—低压分解塔；5—分离器；6—氨冷凝器；7—高压吸收塔；8—低压吸收塔；9—结晶器；10—离心机；11—造粒塔；12—二氧化碳变换炉；13—二氧化碳吸收塔；14—洗涤塔；15—甲烷化炉；16—氨合成塔；17—氨分离器；18—溶液预热器；19—氨预热器

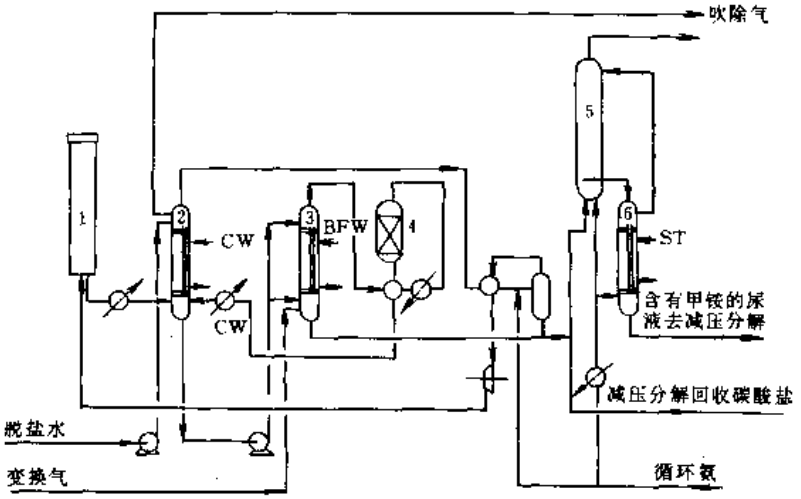



图14 斯纳姆普罗吉蒂公司变换气气提法联尿流程

1—氨合成塔；2—降膜式氨吸收塔；3—降膜式吸收塔；4—甲烷化炉；5—尿素合成塔；6—甲铵分解器

CW—冷却水；ST—蒸汽；BFW—锅炉给水

氨装置，该流程可同时生产液氨和尿素成品。另外，尿素系统停车时，合成氨可维持半负荷运转。工厂首次开车也不必从外厂运送液氨。

(3) 中压变换气气提法联尿法 上海化工研究院等单位于60年代完成中压变换气气提法联尿研究试验，并成功地进行10～40kt/a规模的工业化生产，其生产流程见图15。

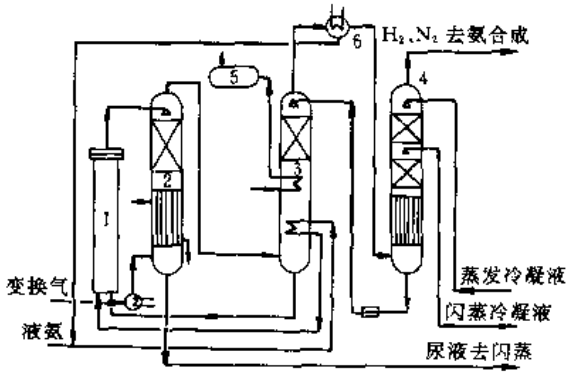



图15 中压变换气气提法联尿生产流程

1—尿素合成塔；2—气提塔；3—吸收塔；

4—氨回收塔；5—汽包；6—过剩氨冷凝器

该法采用煤为原料，经造气，变换后含$CO_2$ 18%的变换气压缩至中压4.41MPa或5.89MPa后，经气提塔、$CO_2$吸收塔、氨冷凝器和氨回收塔，然后进入氨合成系统。$CO_2$吸收塔用合成氨生产出的一小部分液氨吸收变换气中的$CO_2$，生成的甲铵溶液加压后进入尿素合成塔。合成氨系统生产的大部分液氨送尿素合成塔进行反应，反应液经减压后送气提塔，在加热的同时，用变换气进行气提分解，气提分解后含少量未分解物的尿素溶液，再经闪蒸和真空蒸发浓缩后进行造粒，获得颗粒状尿素成品。

中压变换气气提联尿法可用于现有小型氨肥厂碳酸氢铵改产尿素产品，它具有简化工艺过程、节省投资、降低成本、较单独新建小型尿素装置更为合理。当变换气气提压力提高时，还可进一步降低能耗。当用于以天然气为原料建厂时，更能体现该联尿法生产流程的优越性。

## 3.3. 尿素溶液的浓缩、结晶和造粒

### 3.3.1. 尿素溶液的浓缩

一般全循环法经中、低压分解后尿素溶液浓度为70～75%（重量），采用蒸发的方法加工尿素溶液，最终浓度视固化方式而异。当生产结晶尿素时，将尿素溶液蒸发浓缩至80%（重量）左右。采用造粒塔喷洒造粒时，蒸发最终浓度高达99.7%（重量）。其他不同的成粒方法，蒸发浓缩至96～98%（重量）。

典型的两段真空蒸发浓缩条件是：一段压力为26.6～33.3kPa，尿素溶液加热至温度130℃，尿素溶液浓缩到95%（重量）。二段压力3.3～6.7kPa，尿素溶液加热至温度140℃，尿素溶液浓缩到99.7%（重量）。一、二段蒸发的压力借助多级蒸汽喷射器获得。蒸发二次蒸汽在表面冷凝器内冷凝并回收，蒸发器由升膜或降膜式高效列管换热器及分离器组成。

### 3.3.2. 结晶尿素的生产[2,43~45]

结晶尿素的生产分为一般结晶法和真空结晶法两种。

一般结晶法是常压操作，尿素溶液蒸发浓缩至 80～85%（重量），然后在结晶器中冷却至 50～65℃，使尿素结晶析出。成形的浆液经离心机分离，再经干燥器干燥后获得含水<1%（重量）的结晶尿素成品。

真空结晶法结晶器操作压力 10kPa，温度 60℃。由真空喷射器抽送结晶过程汽化的水，结晶料浆固液比约 3∶1（重量比）。经离心机分离，气流干燥制得结晶尿素成品。当真空结晶过程不能自热进行时，可由结晶加热器将循环母液加热来提供热量。

结晶法尿素生产过程因操作温度低，缩二脲生成量少，可低于 0.1%（重量），尿素杂质少、纯度高，但结晶呈粉末或细晶粒状，产品易吸湿、结块，贮存运输和使用不甚方便。

### 3.3.3. 造　粒

(1)造粒塔造粒[17,46,47]　目前，应用最广泛的塔式造粒，规模生产能力 40～52kt/a。

造粒塔为圆筒形混凝土结构的立塔，塔身内壁采取防腐措施，可用氯磺化聚乙烯和聚氨基甲酸酯等涂料。

蒸发浓缩至 99.7%（重量）、温度约 140℃的熔融尿素由熔融尿素泵送至塔顶，再由喷洒装置(固定或旋转喷头)均匀喷淋在塔内，自上而下被逆流上升的冷空气冷却及固化而成颗粒状尿素成品。

按造粒塔内空气流通形式，分为机械强制通风和对流自然通风两种。前者通风量大，塔高可低一些，后者塔身较高，但不消耗风机的动力，操作简便，被广泛采用。

1500～2000t/d 尿素装置的造粒塔直径 18～20m，机械通风造粒塔有效高度约 35m，自然通风造粒塔有效高度视当地气象等条件影响，一般在 50m 左右。通风量每吨尿素自然通风造粒塔约 6000～9800m³（标准状态），机械通风造粒塔 10000m³（标准状态）以上。

造粒塔喷淋装置有固定式和旋转式两种。旋转喷头生产能力大，每塔仅用一个，被广泛采用。

(2) 成粒器成粒

a. 转鼓成粒[16,26,48~50]　转鼓成粒法有美国化学与工业/格德勒 (C & I / Girdler)、费森 (Fison) 以及田纳西流域管理局 (TVA) 的帘幕涂布法成粒等，均以转鼓成粒为基础。

化学与工业/格德勒转鼓成粒工艺流程见图 16。

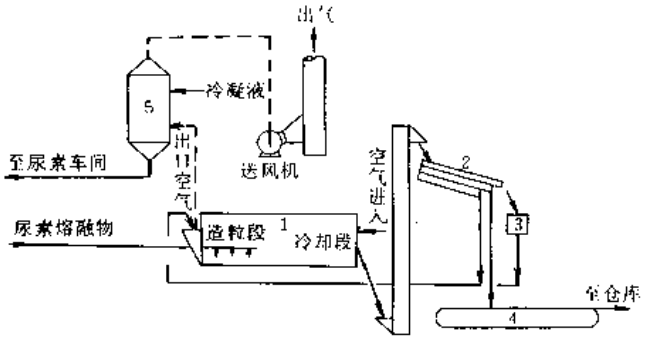



图 16　化学与工业/格德勒转鼓成粒工艺流程

1—球化成粒器；2—筛；3—破碎机；4—运输机；5—洗涤塔

熔融尿素由 3～4 个喷嘴喷洒到转鼓（球化）成粒器内，成形后的粒子在成粒器冷却段中用空气冷却并固化，固化后的尿素粒子经筛分出合格产品。不合格的粒子可作返料，含尿素粉尘的热空气经湿法洗涤后排空。

费森法成粒的特点是转鼓成粒器与冷却器分开设置，返料比（2～3）∶1，热空气所含尿素粉尘采用旋风分离器干法除尘回收后作为返料。为减少损失和满足环境保护要求，尾气再经湿法洗涤后放空。

转鼓成粒法成熟、可靠。应用此法成粒产品物理性能好，含水量<0.15%，粒径从 1.7～3.4mm 及 4～6.7mm 几种不同类型。压碎强度 4.5～5N/mm²，冲击强度 53～80%。成粒器直径 4.3m，长 15.2m，转速 9.5r/min。设计最大能力为 381t/d，最高产量可达到 454t/d。

TVA 帘幕法成粒工艺是在转鼓器内有专门设计的内件见图 17。

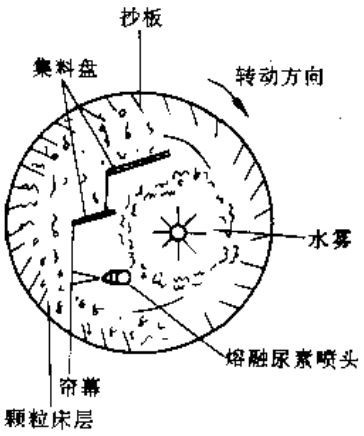



图 17　TVA 帘幕法成粒器截面图

当转鼓转动时，成粒器内的尿素细粒由升举格板提升，随后顺着倾斜的集料盘卸出，形成迅速降落的帘幕。熔融尿素喷洒到此帘幕上，细小的液滴与尿素细粒接触固化成大的颗粒。结晶热将水分在直接进入转鼓内的空气中雾化，如同蒸发，空气则被冷却。成粒后的颗粒排至流化床冷却器进一步冷却，然后筛分出合格的产品。筛下的细粒作为成粒器的返料，从成粒器排出的气体经湿法洗涤后排空。此法能耗较低，日产 600t 尿素 TVA 帘幕

法成粒装置，电耗预计 22.1kW·h/t 产品。蒸汽消耗主要用于洗涤溶液的浓缩，为 75kg/t 产品。产品粒径宽，从 1.5mm 到 30mm。不需要添加甲醛或其他代用物来提高成品的硬度和减少结块。产品贮存性能好，大颗粒尿素产品可满足森林施用的要求。

b. 盘式成粒[16,26,46] 美国 TVA 盘式成粒工艺流程见图 18。该工艺是将尿素溶液（俗称尿液）喷到倾斜的转动盘内，由返料量和返料温度来控制成粒温度。当返料温度 48.9～64℃时，控制成粒温度 90～132℃所要的返料比为（2～3）：1。床层最宜温度 99～107.2℃。成粒盘直径 3.66m，盘面与水平成 60°～65°夹角，反时针方向转动，转速 18 r/min。尿素生产能力 204t/d。

挪威海德罗（Norsk Hydro）盘式成粒器返料比较低，约为 1：1。熔融尿素喷洒到颗粒床层的里层，成粒温度维持在 115～135℃左右，即低于尿素结晶温度 5～25℃。颗粒冷却之前进入球化鼓处理，将颗粒圆化和磨光。通过调节进料量和返料在盘内落点的位置，可生产出粒径 4～11mm 的大颗粒尿素成品。

c. 流化床成粒[16,51~56] 荷兰氮素公司（NSM）流化成粒工艺流程见图 19。该工艺成粒过程是在多层流化床内完成。安装在空气分布板上面的气体雾化喷嘴，将进料熔融尿素雾化成细滴，迅速将返料粒子反复包裹涂布成一定尺寸的颗粒。流化空气通过水平分布的多孔板分散到造粒器内，流化床层高约 1m。成粒后的颗粒从造粒器侧面排出，经流化床冷却器冷却后，筛分出合格的成品。造粒器和冷却器排出的含尿素粉尘的气体，经过湿法洗涤除尘后放空。循环吸收洗涤液浓度达 45%后，送尿液蒸发浓缩系统回收。

NSM 法成粒进料尿素溶液浓度 95～96%（重量），经一段真空蒸发即可获得，流化成粒用空气量（标准状态）约 1800m³/t 尿素，空气压力 98kPa，尿素溶液雾化用空气量（标准状态）约 900m³/t 尿素，空气压力 0.25MPa。该法返料比 0.5：1，成品粒径 2～8mm，表面圆滑，硬度高，含水量<0.2%（重量），每吨尿素消耗蒸汽 40kg，耗电 43kW·h，冷却水 2m³。

日本 TEC/MTC 公司流化床成粒工艺流程见图 20。该法由成粒器底部送入空气以形成流化床层，浓的尿素溶液被喷至流化床内的粒子表面上，使其层层包涂覆裹而形成一定大小颗粒的尿素。流化床层温度 60～110℃，由空气温度和返料量来调节。流化空气除维持流化态外，还起冷却粒子和干燥水分的作用。离开成粒器的尿素颗粒经流化床空气冷却器冷却，然后筛分获得合格成品。成

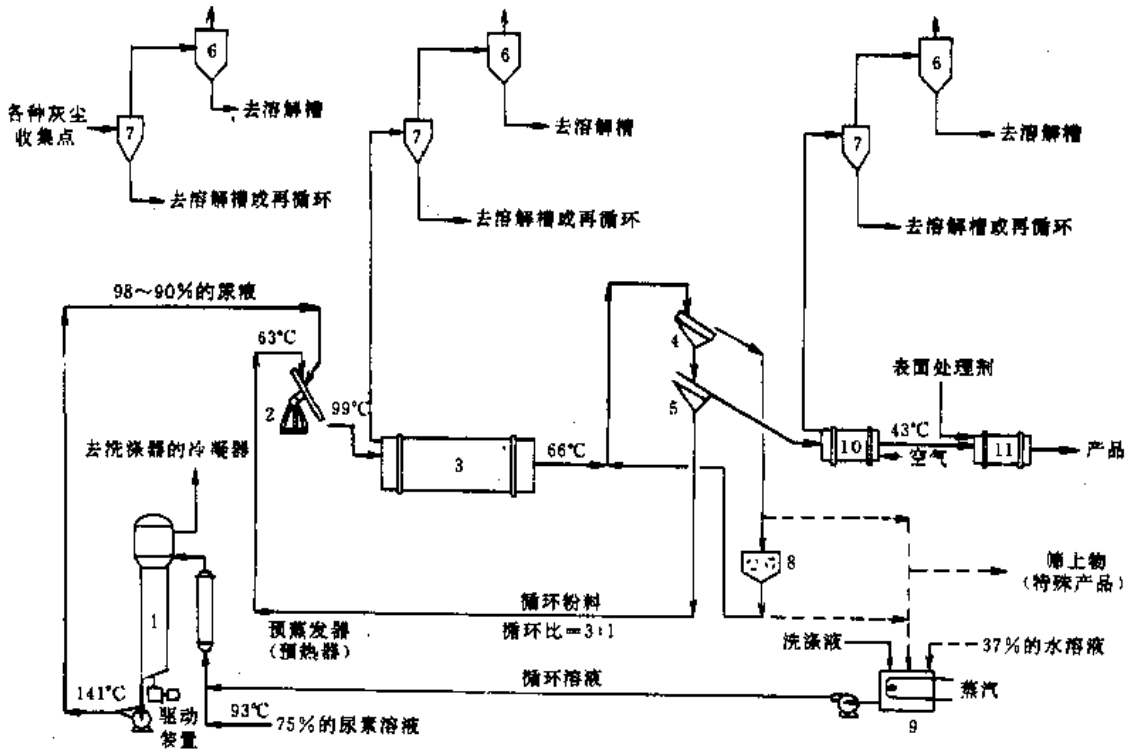



图 18 TVA 尿素盘式成粒工艺流程

1—蒸发器；2—盘式造粒机；3—冷却器；4—大颗粒筛子；5—产品筛子；6—湿式洗涤器；7—热旋风分离器；8—对辊破碎机；9—溶解槽；10—产品冷却器；11—表面处理机

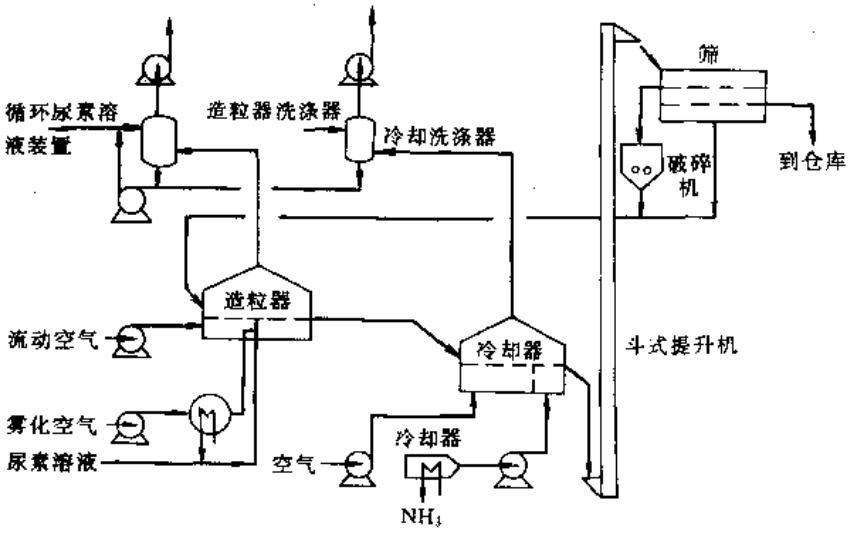



图 19　NSM 流化成粒工艺流程

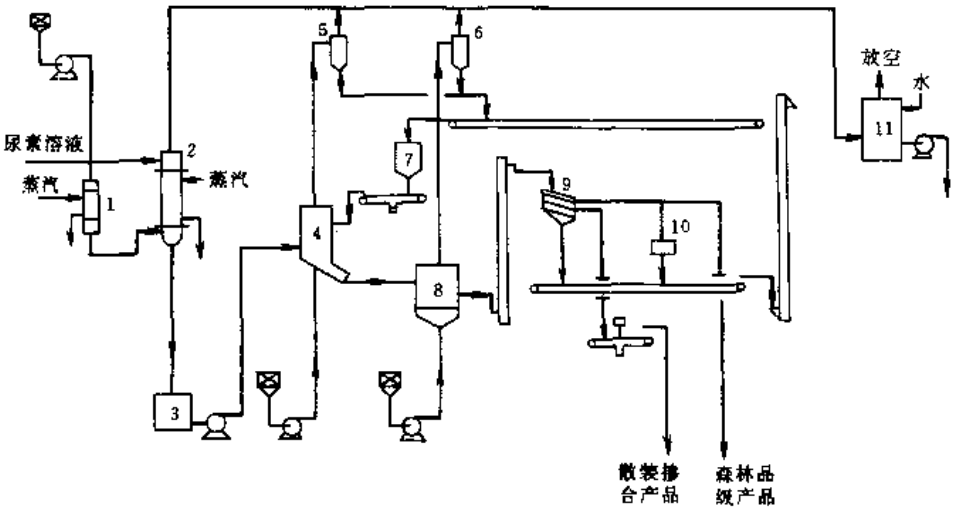



图 20　TEC/MTC 公司流化床成粒工艺流程

1—空气加热器；2—蒸发器；3—贮槽；4—成粒器；5，6—旋风分离器；7—返料斗；8—冷却器；9—筛；10—破碎机；11—粉尘洗涤器

粒器和冷却器排出的气体中所夹带的尿素粉尘，经旋风分离干法回收后作返料，返料比为（1～1.5）：1。干法回收后尾气再经湿法洗涤除尘。此法成粒设备结构紧凑，尿素产品粒径 2～4mm 或大于 5mm。成粒装置蒸汽消耗仅需 10kg/t 尿素，耗电 31kW·h/t 尿素。

## 4.　产品质量改进

尿素产品质量改进指内在质量的提高和外观物性的改善以及促进其有效利用等方面。

（1）提高质量[26,57～59]　尿素产品质量主要指标为总氮含量（一般不低于 46%），缩二脲和水分含量等。缩二脲含量取决于产品的用途，作肥料和饲料的尿素缩二脲含量一般要求低于 2%。工业上尿素用作生产脲醛等的原料时，缩二脲含量没有严格要求，但用作高级涂料及装饰板的生产时，尿素中缩二脲超过 0.3%，产品易发黄。

实际生产中，结晶法尿素缩二脲含量较低，约为 0.2～0.3%，结晶再熔融造粒获得的尿素产品其缩二脲

含量低于0.9%。普遍采用的二段真空蒸发熔融造粒产品中缩二脲含量一般在0.9～1%左右。为获得缩二脲含量较少的尿素产品，必须在生产过程中严格控制其操作温度，提高组分中$NH_3/CO_2$的摩尔比，缩短停留时间。

此外，曾研究过用溶剂萃取或将熔融尿素氨化处理的方法减少尿素产品中的缩二脲含量，但工业实施存在困难，未能推广应用。结晶分离或活性炭及离子交换树脂等吸附法虽可将尿素中缩二脲除去，但处理能力小，成本高。

(2) 改进产品性能[1,26,60～67] 改进产品性能包括改善外观物性和促进其有效利用等方面。

结晶尿素因晶体细小，易吸湿而产生结块。粒状尿素如果颗粒不均，表面不圆滑，机械强度不高也易压碎，导致吸湿结块，影响贮存；运输和使用。防止结块的关键是减少产品中的水分含量，避免贮运过程中受潮和堆压。

为减少尿素产品中含水量，当采用结晶法生产尿素时，应控制较低的结晶温度，使之形成大颗粒晶体，并经干燥和良好的包装。塔式造粒尿素生产中，控制两段蒸发的压力和温度，使尿液浓缩到99.7%以上，可控制成品水分含量在0.3%以下。此外，必须控制造粒出料温度不高于70℃，贮存过程采取除湿措施。当包装贮存时，出料温度最好不超过65℃，散装贮存时，散料仓库应调温和除湿。

采取成粒新工艺生产高强度大颗粒尿素产品。此外，生产缓效(或长效)复混及微量肥料等产品也是改进产品性能、提高有效利用的重要方面，缓效(或长效)肥料有包裹尿素，如涂硫尿素、1,1-亚异丁基二脲、脲醛肥料等，涂层或包膜材料可用硫黄、丁二烯、异戊二烯、脲醛树脂等。中国科学院等研制用添加抑制剂的办法生产氢醌型(对苯二酚)长效尿素或高效涂层尿素，延缓了尿素分解，使氮的利用率提高6%以上。多元复肥、微肥包括硝酸钙尿素，尿素磷酸铵(UAP)、硼肥、铜肥等各种改进尿素的生产也能促进其有效利用。

## 5. 生产中的三废治理

尿素生产中排出的三废主要为含少量$NH_3$、$CO_2$和尿素的废液及造粒塔顶所排放的含尿素粉尘的气体。

(1) 废液[6,16,68～73] 尿素生产不同工艺流程所排出的工艺冷凝液，通常含$NH_3$ 3.5～4.5%(重量)，$CO_2$ 1.5～2.5%(重量)，尿素0.7～2%(重量)。理论上每生产1t尿素，排出0.3t化学反应水。实际生产过程除上述反应水外，还应补充循环吸收的水，真空蒸发喷射器蒸汽冷凝水，以及设备、仪表、管件等冲洗所用的水。总计生产系统应排出的废水量为0.5t/t尿素以上。如直接排放不仅污染环境，而且造成氨和尿素的损失。

废液处理方法有解吸法、解吸水解法、水解气提法、尿素酶化净化法、生物净化法、反渗析法、离子交换法以及与合成氨装置结合处理的方法等。目前，普遍采用的为解吸法、解吸水解及水解气提法等几种，其他方法均没有在工业生产中应用。

解吸法即在解吸塔内用蒸汽直接将废液加热，使氨和$CO_2$解吸逸出。解吸气送尿素循环吸收工序进行回收。解吸压力0.34MPa，温度125～147℃。解吸后排放废水含氨和$CO_2$分别降至0.07%(重量)和0.08%(重量)。解吸法废液中的尿素无法回收。

解吸水解法分双塔和单塔流程。双塔流程是将解吸和水解分开在两个塔内进行，解吸塔分第一、二两塔，废液先于一塔内用二塔和水解来的热气加热，大部分氨和$CO_2$解吸逸出。解吸气冷凝后部分作塔顶回流，一塔出液经加热后进水解塔。水解压力1.57～2.47MPa，温度180～225℃，通入2.45MPa或3.63MPa的中压蒸汽以供给尿素水解所需热量。尿素水解后进解吸塔二塔用蒸汽直接加热，将水解出的氨和$CO_2$脱除，塔底排出的废水中含尿素可降至15～200ppm，最低1～3ppm，氨含量可降至10～50ppm，最低1～3ppm。水解效率98～99%。图21为解吸和水解分开进行的废液净化流程。

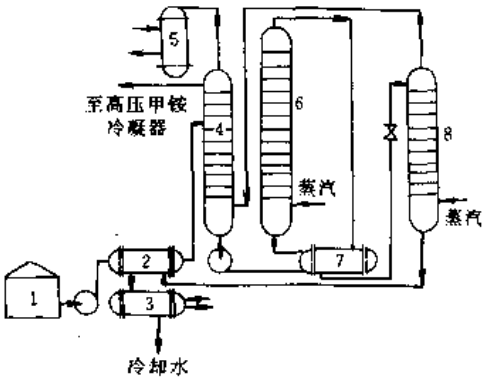



图21 解吸和水解分开进行的废液净化流程
1—冷凝液槽；2，7—热交换器；3，5—冷凝器；4—第一解吸塔；6—水解塔；8—第二解吸塔

单塔流程是在同一塔内进行解吸和水解，利用压力1.86MPa的过热蒸汽加热，温度高达200～225℃，蒸汽耗量较大。为降低蒸汽消耗和改善操作，可采取水解气提的办法，如在加热蒸汽中加进总气量2～4%(重量)的$CO_2$气体或加入少量空气。此法处理含氨5～10%(重量)，$CO_2$ 2～3%(重量)和尿素0.2～2%(重量)的废液，最后排出废水中含氨和尿素小于100ppm。

尿素酶化净化法是以酶化塔代替水解塔。尿素酶化作用在40～60℃下进行，分解成氨和$CO_2$后再进行解吸脱除，排出废液中尿素含量低于10ppm。尿素酶化作用不需消耗蒸汽，但尿素酶容易失效，成本较高。

规模小的尿素工厂一般不单独设置废液水解回收系统，而是在工艺流程中采取措施，如将二段蒸发二次蒸汽

分步冷凝，将含较多尿素的冷凝液返回尿素循环系统，限制排放废液中尿素的含量，以控制废液含尿素小于0.2%。

(2) 废气[26,48,68,74~78]　尿素生产中的废气主要为尿素造粒塔顶排出的含尿素粉尘、微量氨、异氰酸等污染物的放空气体。

造粒塔排放气体经实测，含尿素粉尘为0.7～2kg/t尿素。带有沸腾床空气冷却的机械通风固定喷头造粒塔，出塔气体含尿素粉尘200～500mg/m³。自然通风旋转喷头造粒塔出塔气体含尿素粉尘50～300mg/m³。根据尿素粉尘易溶于水的性质，普遍采用湿法除尘系统来处理。日本三井东压全循环改良C法粉尘回收系统为两段水洗过滤器，过滤层采用多孔泡沫树脂(氨基甲酸乙酯)，尿素粉尘在浸湿的过滤层内溶解并流到底部的贮液槽内，再进行浓缩回收。总除尘效率为80%左右，耗电为3.5～4kW·h/t尿素。美国诺伊斯数据(Noyes Data)公司采用二段水洗过滤器，并用尿素工艺冷凝液去洗涤造粒塔的含尘气体，吸收粉尘后经蒸发浓缩可返回尿素生产系统。意大利斯纳姆普罗吉蒂公司设计出一种喷射式洗涤器，造粒塔含尘尾气经喷射增压洗涤及过滤后排放。

除湿法洗涤外，还可采取干法除尘装置，中国武汉化工工程公司设计出一种特制布袋过滤器，并采取升温的办法，避免排气产生冷凝雾而影响除尘效果。该法用于生产能力为1620t/d尿素造粒塔粉尘处理，排放气中含粉尘小于30mg/m³。

## 6. 生产中的腐蚀与尾气防爆措施

(1) 腐蚀与防腐蚀材料[1,17,79~87]　尿素工业生产中，湿的原料$CO_2$气体、反应物甲铵、尿素溶液以及生产过程伴随形成的碳酸铵溶液、碳化氨水等都具有不同程度的腐蚀性。其中熔融尿素、尿素溶液、甲铵溶液对大多数金属都具有强烈的腐蚀作用。温度高、浓度大，腐蚀性愈强。一般认为腐蚀是由溶液中氨基甲酸根$H_2NCOO^-$引起，或者高温下尿素异构化成氰酸铵分解成游离氰酸所致。氰酸根$CNO^-$是一种有机酸根，对普通碳钢有强烈的腐蚀作用，对不锈钢的氧化膜也具有很强的破坏作用。湿的$CO_2$气体以及$CO_2$与氨作用生成的碳酸铵和甲铵存在时，对碳钢腐蚀也很严重。另外，原料$CO_2$气中所含的杂质$H_2S$也能破坏不锈钢表面的氧化膜，导致腐蚀加剧。

防止尿素生产中的腐蚀，关键在于采用和选择耐腐蚀的材料。60年代以前，一般采用含碳量较高的316，317等不锈钢作为生过程中高压和中压系统的设备和管件材料。70年代以后，改用超低碳316L不锈钢、316L-mod尿素级不锈钢和高铬镍钼不锈钢00Cr25Ni22Mo2等。此外，工业纯钛(TA2)，铬镍钼奥氏体-铁素体双相钢以及锆合金、钽等也是尿素生产的耐腐蚀材料。

除选择和采用耐腐蚀材料外，控制生产过程的温度，使之不超过所用材料的使用温度极限，如超低碳不锈钢在加氧条件下，不得超过195℃，工业纯钛不得超过205℃。另外，提高反应物中$NH_3/CO_2$摩尔比，降低$H_2O/CO_2$摩尔比和采取加氧(空气)以及注入氧化性介质(如$H_2O_2$)等也能起到保护铬镍钼不锈钢材料的作用。

(2) 尾气防爆措施[1,17,88,89]　尿素生产过程存在尾气燃爆的危险，尾气是一种含$H_2$、$NH_3$、$CH_4$、$N_2$、$O_2$等多种成分的混合气体，在一定的温度和压力下，存在一个爆炸组成范围区，当组成处于爆炸范围区内，在有明火或静电的情况下，可能发生燃爆。

尾气的可燃爆范围，用相图表示，如图22所示。

该图分别以总易燃物($H_2+NH_3$)、空气(含$O_2$)和

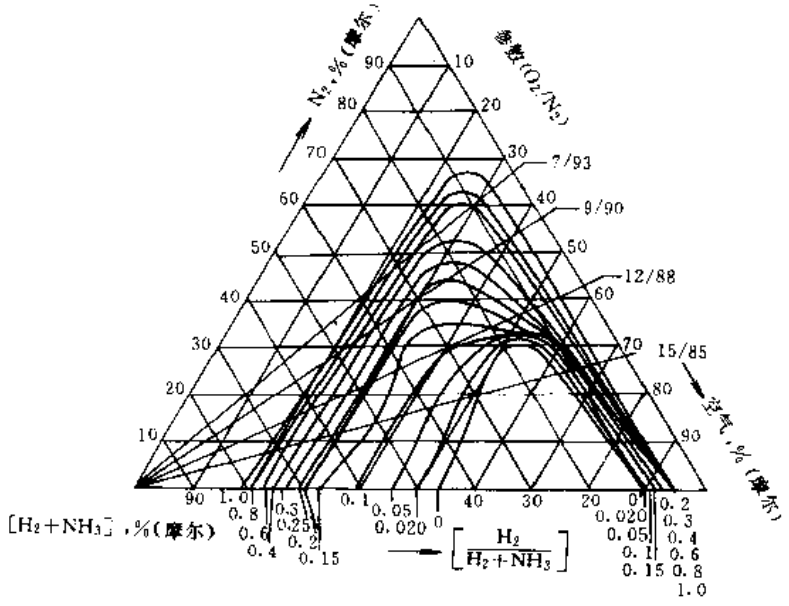



图22　$H_2+NH_3$-$N_2$-$O_2$(或空气)混合物可燃爆范围

$N_2$（包括惰性气体）作为三角形顶点，不同曲线示出不同 $H_2$ 与总易燃物的体积比值下，混合气体的可燃爆上限和下限。曲线范围之内的区域为爆炸区，当 $H_2$ 与总易燃物的比值增加，可燃爆范围增大，而氨的加入在一定的范围内则促使可燃爆范围缩小。

为防止尿素尾气进入燃爆范围，可采取如下主要措施：

a. 控制尾气中 $NH_3$ 含量　即减少高压段混合，气中 $NH_3$ 和 $CO_2$ 的冷凝吸收量，使尾气中有较多的 $NH_3$ 和 $CO_2$ 气体，使之成为非燃爆性混合气体。

b. 稀释尾气中的氧浓度　采取加入惰性气体或蒸汽等，如 $N_2$、$CO_2$ 和水蒸气都可作为燃爆性气体的稀释剂，甚至有的还加入适量的可燃性气体与 $N_2$ 的混合物（如含氢气的氨合成驰放气），将混合尾气中氧含量降至4%（体积）以下。

c. 采取脱 $H_2$ 措施　即将原料 $CO_2$ 气体中的 $H_2$ 脱除，消除尾气爆炸的危险因素。脱 $H_2$ 是在铂金属催化剂作用下，加空气进行燃烧反应，脱 $H_2$ 的同时，其他少量的可燃组分如 $CH_4$、CO 等也在催化燃烧反应中除去。

## 7. 产品规格和分析方法[1,2,14,15,90~93]

### 7.1. 产品规格

尿素结晶和固体颗粒产品颜色为白色，当设备和管道腐蚀含铁量较高时，略呈微红色。颗粒尿素粒子均匀、圆滑、表面光洁，具有一定的机械强度。

农业用尿素的规格主要是总氮（N）含量、缩二脲、水分及粒度等指标。工业用结晶尿素、饲料用尿素粒度＜1mm，农业用尿素粒度1～3mm，森林用尿素肥料为4～5mm的大颗粒产品。

中国国家标准GB 2440—91规定的尿素技术指标如下。

（1）外观　颗粒或结晶。

（2）尿素应符合表4要求。

世界主要几种尿素生产方法产品质量指标见表5。

表4　尿素技术指标

| 指标名称 | 工业用 | | | 农业用 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 优等品 | 一等品 | 合格品 | 优等品 | 一等品 | 合格品 |
| 颜　色 | 白色 | | | 白色或浅色 | | |
| 总氮(N)含量(以干基计),% ≥ | 46.3 | 46.3 | 46.3 | 46.3 | 46.3 | 46.0 |
| 缩二脲含量,% ≤ | 0.5 | 0.9 | 1.0 | 0.9 | 1.0 | 1.5 |
| 水分含量,% ≤ | 0.3 | 0.5 | 0.7 | 0.5 | 0.5 | 1.0 |
| 铁含量(以Fe计),% ≤ | 0.005 | 0.005 | 0.001 | | | |
| 碱度($NH_3$计),% ≤ | 0.01 | 0.02 | 0.03 | | | |
| 硫酸盐含量(以$SO_4^{2-}$计),% ≤ | 0.005 | 0.01 | 0.02 | | | |
| 水不溶物含量,% ≤ | 0.05 | 0.01 | 0.04 | | | |
| 粒度(φ0.85～2.8 mm),% ≥ | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 |

### 7.2. 分析方法

按尿素产品质量指标所要求的项目，检验方法如下。

（1）总氮含量的测定　采用蒸馏法或甲醛法。蒸馏法是将试样在浓硫酸中加热使酰胺氮转化为氨态氮，经蒸馏并用过量硫酸标准溶液吸收，再用NaOH标准溶液反滴定过量硫酸而测出。甲醛法是试样中的氮转化成氨，再与甲醛溶液反应生成六次甲基四胺并放出 $H_2SO_4$，然后用NaOH标准溶液滴定测出。另外，还可采用尿素酶水解法检测尿素中总氮含量或尿素稀溶液的氮含量。

表5　几种尿素生产方法的产品质量指标

| 项　目 | 荷兰斯塔米卡本 $CO_2$ 气提法 | | 意大利斯纳姆氨气提法 | 日本TEC/MTC | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | 改良C法 | ACES法 |
| | 结晶尿素 | 粒状尿素 | 粒状尿素 | 结晶尿素 | 粒状尿素 |
| 含氮量,%(重量) | 46.4 | 46.4 | 46.4 | 46.4 | 46.3 |
| 含缩二脲,%(重量) | 0.2～0.25 | 0.7～0.8 | 0.75 | 0.3 | 0.35 |
| 含水分,%(重量) | 0.2 | 0.3 | 0.2 | 0.2 | 0.3 |
| 铁含量,ppm | 1 | 1 | 0.5 | 1 | 1 |
| 游离氨含量,ppm | 30～60 | 30～60 | 20 | 100 | 100 |
| 灰分,ppm | 10 | 10 | 2 | 10 | 10 |
| 粒度,%(重量) | 1～2.4mm 占92% | 1～2.4mm 占92% | 98 (－8～20目) | 98 (－8～20目) | >95 (－8～20目) |
| | 0.2～1mm 占4% | 0.2～1mm 占4% | 泰勒筛 | 泰勒筛 | 泰勒筛 |

(2) 缩二脲含量的测定　采用铜复盐分光光度法测定。缩二脲在硫酸铜、酒石酸钾的碱性溶液中生成紫红色络合物，在波长为550nm处测定其吸光度，然后用参比溶液确定。

(3) 水含量的测定　采用卡尔·费休法。即试样中的水与卡尔·费休试剂反应，试剂预先标定测得准确重量的水含量，此法允许差在0.03%之内。

(4) 铁含量的测定　采用2,2′-联吡啶分光光度法。试样中铁盐还原为2价铁后再与2,2′-联吡啶生成络合物，在波长为510nm处进行光度测定。允许差为0.0003～0.0004%。

(5) 碱度测定(以$NH_3$计)　采用盐酸标准溶液滴定测出。差值<0.001～0.002%

(6) 粒度测定　采用筛分法（重量法）。

## 8. 经济概况[10,26,94,95]

尿素作为优质氮肥在世界化肥生产中一直占绝对优势。随着尿素生产能力的激增，从90年代开始，供需关系从供不应求转化为供需基本平衡且开始呈现供过于求的状态。中国农业对尿素需求量较大，所以近几年仍在建设新厂。

几种主要尿素生产工艺方法的原料、水、电和蒸汽消耗指标见表6。

不同生产方法和规模，其成本比较及投资比较见表7和表8。

表6中，消耗指标为工厂生产平均数据或尿素专利商近期公布的资料。能耗计算中合成氨能耗取同一基准，以煤为原料吨氨总能耗为$46.71\times10^6$kJ。

**表6　主要几种尿素生产方法消耗指标比较**(以t尿素计)

| 方　　法 | 液氨(100%计) kg | $CO_2$气体(100%) kg | 蒸汽 | | 电 kW·h | 冷却水 t | 总能耗 $10^7$kJ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 压力,MPa | kg | | | |
| 水溶液全循环法 | 590 | 770 | 1.28 | 1350 | 135 | 150 | 3.3712 |
| 斯塔米卡本$CO_2$气提法 | 570 | 735 | 2.5 | 963 | 120 | 100 | 3.0748 |
| (电动离复式$CO_2$压缩机) | | | 0.4 | −230 | | | |
| 斯塔米卡本$CO_2$气提法 | 570 | 735 | 3.63 | 1530 | 20 | 88 | 3.1845 |
| (蒸汽透平驱动离心式$CO_2$压缩机) | | | | | | | |
| 斯纳姆氨气提法 | 568 | 735 | 2.5 | 865 | 115 | 115 | 3.0873 |
| (电动往复式$CO_2$压缩机) | | | | | | | |
| 斯纳姆氨气提法 | 575 | 740 | 3.73 | 1250 | 21 | 107 | 3.1266 |
| (蒸汽透平驱动离心式$CO_2$压缩机) | | | | | | | |
| 塔克尼蒙特IDR法 | 569 | 735 | 2.5 | 530 | 123 | 75 | 2.9753 |
| 三井东压全循环改良C法 | 580 | 760 | 3.92 | 1200 | 155 | 90 | 3.2888 |
| TEC/TMC ACES法 | 568 | 750 | 2.5 | 700 | 120 | 95 | 3.0369 |
| 技术公司UTI法 | 570 | 750 | 1.3 | 656 | 121 | 70 | 3.0263 |

**表7　尿素成本比较**

(以t尿素计，按1991年不变价格计算)

| 项　　目 | 斯塔米卡本$CO_2$气提法 | | 氨气提法 | | 水溶液全循环法 |
|---|---|---|---|---|---|
| | 400t/d | 1750t/d | 400t/d | 1750t/d | 400t/d |
| 原料及辅助材料 | | | | | |
| 液氨，950元/t<br>$CO_2$气体，1050元/t | 598.5 | 541.5 | 596.4 | 546.3 | 619.5 |
| 包装袋，1.5元/只 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 |
| 公用物料、动力电力，0.18元/(kW·h) | 21.6 | 3.6 | 20.7 | 3.8 | 24.3 |
| 蒸汽，30元/t | 28.9 | 45.9 | 26 | 37.5 | 40.5 |
| 冷却水，0.06元/t | 6 | 5.3 | 6.9 | 6.4 | 9 |
| 仪表空气，0.035元/$m^3$ | 0.62 | 0.6 | 0.68 | 0.65 | 0.8 |
| 副产回收 | | | | | |
| 低压蒸汽，20元/t冷凝液 | −3.5 | −2.0 | | | |
| 工资及附加费 | 22.85 | 22.8 | 23.05 | 23.0 | 23.1 |
| 管理、折旧、维修及其他 | 166.5 | 141.5 | 180 | 160 | 170 |
| 成本合计 | 871.47 | 785.2 | 883.73 | 807.65 | 917.20 |

表8 不同生产方法和规模的投资比较

（单位：万元人民币，按1991年不变价格计算）

| 方法 | 规模 t/d | 设备购置费 | 安装工程费 | 其他费用 | 总投资 |
|---|---|---|---|---|---|
| 水溶液全循环法 | 400 | 3580 | 2870 | 725 | 7175 |
| $CO_2$ 气提法 | 400 | 4850 | 2980 | 920 | 8750 |
| | 1750 | 17220 | 8420 | 3060 | 28700 |
| 氨气提法 | 400 | 5960 | 2750 | 1320 | 10030 |
| | 1750 | 19650 | 9380 | 4070 | 33100 |
| IDR 法 | 400 | 6970 | 3150 | 1380 | 11500 |
| | 1750 | 23000 | 9850 | 3650 | 36300 |
| ACES 法 | 400 | 5780 | 3060 | 1260 | 10100 |
| | 1750 | 21050 | 10650 | 3800 | 34500 |
| UTI 法 | 400 | 6640 | 3000 | 1310 | 10950 |
| | 1750 | 21360 | 10040 | 4450 | 35850 |

表7中，尿素成本主要取决于合成氨成本，其价格随合成氨的原料及规模不同而异，为便于对比，液氨单价取同一基准。$CO_2$ 气体因是合成氨厂的副产品不计入成本。中型厂和大型厂合成氨价格分别取1050元/t和950元/t。

表8中，各项费用是指在中国建厂，主要设备均由中国制造。国际市场购置的专有设备和材料，人民币与美元的兑率为8.7∶1计。

## 9. 用途[26,65,67,96~98]

尿素80～90%用作肥料，作为工业原料和动物辅助饲料及其他用途的只占一小部分。随着工业上应用范围的扩大，其所占比例将有所增加。

作肥料用尿素，属中性高效优质固体氮肥，含氮量46%以上，为硝酸铵的1.3倍，氯化铵的1.8倍，硫酸铵的2.2倍，碳酸氢铵的2.6倍。尿素施于土壤中，经水解和硝化后被作物吸收，氮利用率较高，且无残存物，不使土壤板结，还可增进磷、钾、镁钙等的有效性，因而适用于各种土壤和作物。

在中国施用尿素肥料约占氮肥总量的70%，增产效果每kg尿素水稻增产4～6kg，小麦2.5～5kg，玉米3～7.5kg，棉花（籽棉）1.5～2.5kg。

作肥料用时，尿素中所含缩二脲一般不应超过2%，因植物吸收过量的缩二脲后，会造成叶绿素减损和机体发育不全，作叶面施肥时，缩二脲会引起叶子变黄。用作单一肥料的尿素粒径1～3mm，用作混合肥料的尿素产品粒径2～4mm，作森林肥料用尿素产品粒径3～5mm。

此外，尿素还可以用作复肥、改性复合肥料、缓效肥料、微肥等。

工业用尿素产品，一般用结晶尿素，粒状尿素经熔化后亦可用，工业用途包括有机化工、石油炼制、医药、轻化纺织、精细化工等各个方面。

有机合成工业中主要是生产脲醛树脂和三聚氰胺树脂，后者又是蜜胺树脂、高级粘合板、涂料等的主要原料。尿素在石油炼制中作脱蜡剂，以尿素为原料还可生产多种化工产品，如水合肼、尿烷、盐酸氨基脲、氯化异氰尿酸并由此生产三羟乙基异氰酸酯等，医药工业中尿素用作生产巴比妥利尿剂、镇静剂、止痛剂、洁齿剂等多种药品，此外，在炸药生产中作稳定剂，选矿上作起泡剂等。

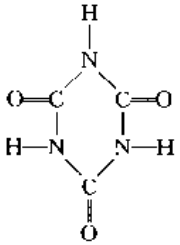
尿素还可作为反刍动物的辅助饲料及动物饲料添加剂。用于反刍动物饲料时，其用量不宜超过反刍动物所需蛋白质量的1/3。尿素中所含的缩二脲掺入饲料中还可代替鱼粉、肉粉，豆粉等精饲料使用，羟甲基尿素饲料添加剂含氮量为39～40%，可作饲料粗蛋白，1,1-亚异丁基二脲既可作缓效肥料又可作反刍动物的饲料添加剂。

## 10. 衍生物[16,67,99]

尿素在高温下缩合生成缩二脲、缩三脲、三聚氰胺、三聚氰酸等，尿素衍生物还有尿囊素、尿烷、水合肼、异氰脲酸等。

尿囊素又名1-脲基间二氮杂茂烷-2,4-二酮，$C_4H_6O_3N_4$，由尿素和乙二醛两步反应生成。第一步氧化乙二醛生成乙醛酸，第二步乙醛酸与尿素生成尿囊素。尿烷 $H_2NCO_2CH_2CH_3$，它由尿素与乙醇作用制取。

异氰尿酸（2）是高温（200～300℃）下，尿素缩合反应而成，异氰尿酸是重要化工中间原料。其衍生物如异氰尿酸三烯丙酯，广泛用作涂料及树脂的原料。



(2)

氯化异氰脲酸是尿素与NaOH反应并在低温下氯化而得，它是水处理消毒、杀菌剂的原料。

尿素衍生物水合肼 $N_2H_4 \cdot H_2O$，由尿素与次氯酸钠及NaOH反应而成，用于塑料发泡剂及农药等。

氨基磺酸 $NH_2SO_2OH$，由尿素与过量发烟硫酸反应生成，用于农药、防草剂及酸性洗净剂等方面。

## 参考文献


[1] 化肥工业大全编辑委员会编，《化肥工业大全》，363～430页，化学工业出版社，北京，1988年。

[2] Honti, G. D., "The Nitrogen Industry", part I, pp. 509～538, Akade'miai Kiado', Budapest, 1976.

[3] *Chemical Engineering World*, 11(6), 51～52(1976).

[4] 化学工业部图书编辑室编，《化学肥料译丛·第六辑》，

19～34 页，中国工业出版社，北京，1965 年。
[5] *Nitrogen*，(125)，42～43(1980).
[6] *Nitrogen*，(135)，26～35(1982).
[7] *Nitrogen*，(185)，22～29(1990).
[8] *Nitrogen*，(100)，77～79(1976).
[9] *Chem. Age of India*，(28)，944～965(1977).
[10] *Nitrogen*，(203)，38～40(1993).
[11] 氮肥信息，(3)，10(1993)。
[12] 化工科技动态，(3)，1(1993)。
[13] 石油化学工业部化工设计院主编，《氮肥工艺设计手册·理化数据分册》，234～242 页，石油化学工业出版社，北京，1977 年。
[14] "Kirk-Othmer"，2nd ed.，vol. 21，pp. 37～40，1970.
[15] "Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie"，3.，Aufl.，Bd. 8，S. 388，Urban & Schwarzen Berg，München，Berlin，1957.
[16] "Kirk-Othmer"，3rd ed.，vol. 23，pp. 548～550，1983.
[17] 中国武汉化工工程公司编，《氮肥工艺设计手册·尿素》，54～59 页，化学工业出版社，北京，1988 年。
[18] Frejacques，M.，*Chimie et Industrie*，**60** (1)，22～25 (1948).
[19] Mavrovic，J.，*Hydrocarbon Processing*，**50**(4)，161～165 (1971).
[20] Mavrovic，J.，*Chemical Engineering Progress*，**70** (2)，69～74(1974).
[21] Куч'рявый，В. И.，Химическая промышленность，(3)，40～42(1969).
[22] 井上繁，大塚英二，金井一道，化学工学，**37**(2)，193～199 (1973).
[23] Журнал прикладной химии，**46**(3)，557～561(1973).
[24] Журнал прикладной химии，**49**(11)，2559～2561(1976).
[25] 陈五平主编，《无机化工工艺学(二)·化学肥料》，123～127 页，化学工业出版社，北京，1980 年。
[26] 联合国工业发展组织编，《化肥手册》，158～173 页，中国对外翻译出版公司，北京，1984 年。
[27] US 3514483(1970)，Otsuka，E. et al. (Mitsui Toatsu Chemicals，Inc.)；US 3944605(1976).
[28] 化肥工业译从，(3)，32～36(1981)；(2)，25～35(1979).
[29] *Fertilizer Internationnal*，(321)，31(1993).
[30] US 3952055(1976).
[31] *Hydrocarbon Process*，**58**(11)，247～249(1979).
[32] *Nitrogen*，(143)，32～38(1983).
[33] *Hydrocarbon Process*，**54**(7)，102～104(1975).
[34] *Chemical Engineering*，**88**(10)，30～33(1981).
[35] *Hydrocarbon Process*，**58**(5)，169～172(1979).
[36] *Nitrogen*，(137)，29～31(1982).
[37] *Nitrogen*，(145)，35～37(1983).
[38] アンモニアと工業，**35**(3)，7～10(1982).
[39] *Nitrogen*，(64)，19～22(1970).
[40] 化工学报，(2)，198(1979)。
[41] *Hydrocarbon Process*，**51**(11)，125～129(1972).
[42] *Chemical Engineering*，**85**(1)，37～38(1978).
[43] Зотов，А. Т.，"Мочевина"，стр. 29～31，стр. 162～170，Госхимиздат，Москва，1963.
[44] *Hydrocarbon Process*，**11**(2)，18～20(1977).
[45] *Chemical Engineering*，(26)，94～96(1966).
[46] *Chemical Engineering*，**83**(12)，114～118(1976).
[47] 王时珍著，《造粒塔与造粒喷头》，93～101 页，化学工业出版社，北京，1987 年。
[48] *Chemical Engineering Progress*，(69)，62～71(1973).
[49] *Nitrogen*，(98)，37～39(1975).
[50] US 4213924(1980)，Shirley，A. R. (Tennessee Valley Authority).
[51] US 4219589(1980)，Niks，A. et al. (Compagnie Neerlandaise de l'Azoto).
[52] *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*，**21**，617～620(1982).
[53] *Hydrocarbon Processing*，**60**(9)，203～208(1981).
[54] Mccamy，I. W. et al.，"Granular Fertilizers and Their Production"，in "the International Conference，5"，pp. 68～94，pp. 283～295，1977.
[55] *Nitrogen*，(128)，38～39(1980).
[56] アンモニアと工業，**34**(2)，1～7(1981).
[57] *Nitrogen*，(55)，27(1968).
[58] Химическая Промышленность，(5)，28(1980).
[59] Журнал Прикладной Химии，**42**(10～11)，2282～2605 (1969).
[60] US 3112343(1963).
[61] GB 1334871(1973).
[62] 化学と工業，**32**(8)，109～112(1979).
[63] Агрохимия，(7)，148～152(1973).
[64] 大氮肥，**16**(1)，10～12(1993)。
[65] F. T. 尼尔逊编，黄广惠、陈观平、莫沛等译，《肥料加工手册》，216～224 页，化学工业出版社，北京，1992 年。
[66] 大氮肥，**16**(4)，35～36(1993)。
[67] 化肥工业，(1)，51～55(1993)。
[68] *Nitrogen*，(186)，36～38(1990).
[69] *Nitrogen*，(204)，31(1993).
[70] *Nitrogen*，(175)，32～40(1988).
[71] US 3826815(1974)，Mavrovic，I.，
[72] *Hydrocarbon Process*，**55**(8)，111～112(1976).
[73] Zuidam，"Process Water Purification in a Urea Plant"，in "5th Stamicarbon Urea Symposium"，May 5，1978.
[74] US 3798021(1974).
[75] US 4003801(1977).
[76] "Pollution Control Dust Abatement in the Prilling"，in "Snamprogetti Urea 1st Plant Owners Symposium"，1976.
[77] "Investigation into the Emissions of Urea Prilling Towers"，in "5th Stamicarbon Urea Symposium"，May 5，1978.
[78] 化肥工业，(6)，30(1988)。

[79] M. G. 方坦纳、N. D. 格林著，左景伊译，《腐蚀工程》，第二版，7～25页，188～216页，化学工业出版社，北京，1982年。
[80] *Chemical Engineering*，**81**(10)，118～124(1974).
[81] 化工与通用机械，(8)，26～29(1975)。
[82] *Chemical Engineering Progress*，(10)，38～43(1970).
[83] Химическая Промышленность，(7)，42～43(1975).
[84] 化工与通用机械，(6)，11～18(1973)。
[85] 大氮肥，(1)，33(1993)。
[86] 大氮肥，(4)，29(1988)。
[87] 大氮肥，(1)，42～44(1992)。
[88] "Explosive Gas Mixtures in Urea Plants"，in "5th Stamicarbon Urea Symposium"，May 5，1978.
[89] 公開特許公報 昭54—191917(1979).
[90] GB 2440—91。
[91] 泸州天然气化工厂编，《尿素生产分析》，186～192页，石油化学工业出版社，北京，1976年。
[92] 大氮肥，(2)，151～152(1992)。
[93] 王才良主编，《中国化工产品分析方法手册·有机分册》，109～112页，农业出版社，北京，1993年。
[94] 世界化学工业年鉴编辑部编，《世界化学工业年鉴》，120～122页，化学工业部科学技术情报研究所，北京，1992年。
[95] 国家计划委员会、建设部，《建设项目经济评价方法与参数》，第二版，13～22页，79～89页，中国计划出版社，北京，1993年。
[96] 镰仓武富著，马復祥译，《尿素肥料详说》，17～39页，农业出版社，北京，1956年。
[97] 化肥工业译丛，(2)，45～46(1982)。
[98] 中国农业科学院土壤研究所编，《化肥实用指南》，54页，农业出版社，北京，1992年。
[99] 石得中、黄洪周等编，《世界精细化工产品技术经济手册》，676页，920页，化学工业部科学技术情报研究所，北京，1988年。

niaosuan

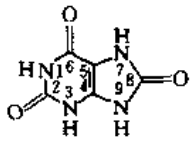
# 尿　酸　Uric Acid

张俊忠　太原工业大学
王常有　太原工业大学

**1.　概述**…… 391
**2.　物理性质**…… 392
**3.　化学性质**…… 392
3.1.　尿酸的结构…… 392
3.2.　尿酸的化学活性…… 392
**4.　制备方法**…… 393
4.1.　合成法…… 393
4.2.　生产方法…… 394
**5.　产品规格与测试方法**…… 394
5.1.　产品规格…… 394
5.2.　分析方法…… 395
5.2.1.　定性分析…… 395
5.2.2.　定量分析…… 395
**6.　生产情况**…… 395
**7.　用途**…… 395
**8.　安全、保健及贮运**…… 395
**9.　尿酸衍生物**…… 395
9.1.　盐类衍生物…… 395
9.2.　其他衍生物…… 395
9.2.1.　尿囊素…… 395
9.2.2.　阿脲…… 396
9.2.3.　双阿脲…… 396
9.2.4.　乙二酸脲…… 396
**参考文献**…… 397

## 1.　概　述

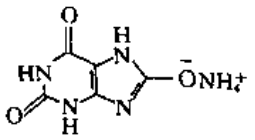
尿酸 (uric acid) [69-93-2]，又名 2,6,8-三羟基嘌呤 (2,6,8-trihydroxylpurine)，分子式 $C_5H_4O_3N_4$，分子量 168.112，结构式见式 (1)。



(1)

尿酸属嘌呤 (purine) 和黄嘌呤 (xanthine) 类化合物。早期的嘌呤化学研究工作就是从尿酸开始的。1776 年，Scheele 和 Bergman 分别独立从人尿和尿积石中发现了尿酸。1793 年，Fourcroy 重复了 Scheele 的工作，并且把这种物质命名为尿酸 (acideourique)。他还通过用氯水使之分解，建立了尿酸与尿素之间的关系。1875 年，Fischer 通过从假尿酸 (pseudouric acid，$C_4H_3O_3N_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$)的合成中确立了尿酸的结构[1]。

尿酸在自然界分布广泛，常存在于种子和植物的其他部分中，它是鸟类、爬行动物和昆虫等体内氮代谢的主要产物，多发现于食肉动物的血液和尿液、鸟类和爬虫动物的排泄物中。鸟的粪便中含有 2～3%的尿酸铵，结构见式 (2)，有些鸟如南海鸟粪中含有约 25%的尿酸铵，蟒蛇排泄物中尿酸含量高达 90%。



(2)

人体每 100ml 血液中含有尿酸 2～6mg[2]，每 100ml 尿液中含尿酸 50mg。尿酸含量的改变是疾病的征兆，所以通过测定血液或尿液中尿酸的含量可以诊断病情，例如过多的尿酸可能与痛风有关[3]。

生活污水中尿酸浓渡在 0.2～1.0mg/L 之间，尿酸可通过氧化和水解而发生降解，因而造成的污染并不大[3]。

## 2. 物理性质

尿酸以白色（或无色）、无味、无嗅的结晶（或粉末）形式存在。加热到250℃以上分解，不熔化，分解时放出氰化氢（HCN）。尿酸密度为1.890g/cm³。尿酸在不同溶剂中的溶解性能列于表1。

表1 尿酸的溶解性

| 溶剂 | 溶解性 |
|---|---|
| 冷水 | 1/15000 |
| 沸水 | 1/2000 |
| 甘油 | 溶 |
| 碱液 | 溶 |
| 硫酸 | 溶（不分解） |
| 醋酸钠 | 溶 |
| 磷酸钠 | 溶 |
| 醇 | 不溶 |
| 醚 | 不溶 |
| 氯仿 | 不溶 |

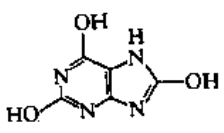
不同形式的尿酸盐溶解性能差别较大，酸式盐比中性盐难溶于水。酸式哌嗪盐和赖西丁（2-甲基-4,5-二氢咪唑，methylglyoxalidine，$C_4H_8N_2$）盐比金属的酸式盐或中性盐易溶于水。

尿酸的吸收光谱与嘌呤一样，在紫外、红外光谱区具有特征的吸收光谱带，其在紫外区的最大吸收波长取决于溶液的pH值，光谱数据参见文献[4]。

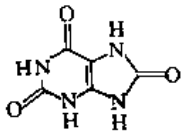
## 3. 化学性质

### 3.1. 尿酸的结构

尿酸在溶液中以互变异构体的形式存在，其结构通常表示为醇式（**1a**）和酮式（**1b**）两种形式。



（1a）

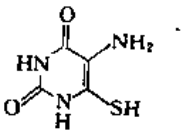


（1b）

内酰亚胺式（lactim form），（**1a**），即三醇式（2,6,8-三羟基嘌呤）解释了尿酸的酸性。在这种形式中，尿酸应呈现3价，但实际上它只有两种形式的盐存在，即酸式盐或1价的盐，形式为：$MHC_5H_2N_4O_3$；中性盐或2价盐，形式为：$M_2C_5H_2N_4O_3$。这是因为第3个氢离子在溶液中离解很弱而不能形成稳定的盐，所以尿酸常以二元酸的形式表示；内酰胺式（lactam form），（**1b**），即三酮式（三氧化嘌呤，2,6,8-trioxypurine）解释了其化学活性小，溶解度低的特性。

### 3.2. 尿酸的化学活性

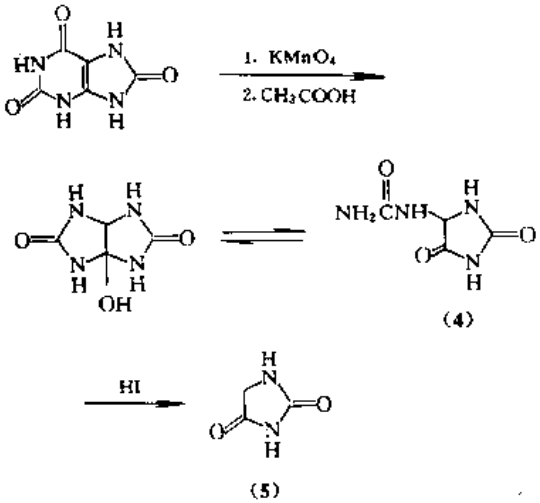
尿酸，$pK_{a_1}$ 5.27，$pK_{a_2}$ 10.90（20℃）。不易水解，但随着氮取代基的增多稳定性降低。尿酸的碱性溶液很不稳定。尿酸干馏时分解为C、$NH_3$、$CO_2$和HCN。对还原性物质显示稳定的性能，但有些例外，如在160℃，将尿酸与硫化铵混合加热时，尿酸分解为硫代氨基丙二酰脲（6-thiouramil），（**3**）。在硫酸溶液中电解还原时，8℃以下，生成四氢化尿酸（又称嘌酮，purone），二氢-2,8-嘌呤二酮（$C_5H_6N_4O_2$，dihydro-2,8-purinedione）；14～17℃时，生成异嘌酮（isopurone，$C_5H_8N_4O_2$），其中咪唑环被破坏，同时还有嘌酮和其他产物。



（3）

尿酸容易被氧化成各种产物，一般情况下，碱性氧化物进攻嘧啶环，酸性氧化物进攻咪唑环。

高锰酸盐氧化尿酸生成尿囊素（allantoin），（**4**）[5]，它再进一步与HI反应生成乙内酰脲（hydantoin），（**5**），反应式如下：




（4）

（5）

在酸性条件下，用30%的过氧化氢氧化尿酸得到阿脲（四氧嘧啶，alloxan），（**6**），进一步氧化生成乙二酰脲[parabanic acid，（**7**）]，用冷浓硝酸处理或与氯气作用时生成脲与阿脲（**6**）[6~7]，或水合阿脲。若用热浓硝酸处理，尿酸转变成径尿酸（5-羟基巴比土酸，dialuric acid），（**8**）和阿脲[8]。进一步加热该混合物时可得到双阿脲（alloxantin），（**9**），用氨水处理双阿脲得到紫脲酸铵（murex-

ide)，(10)[9]。全部过程如图 1 所示。

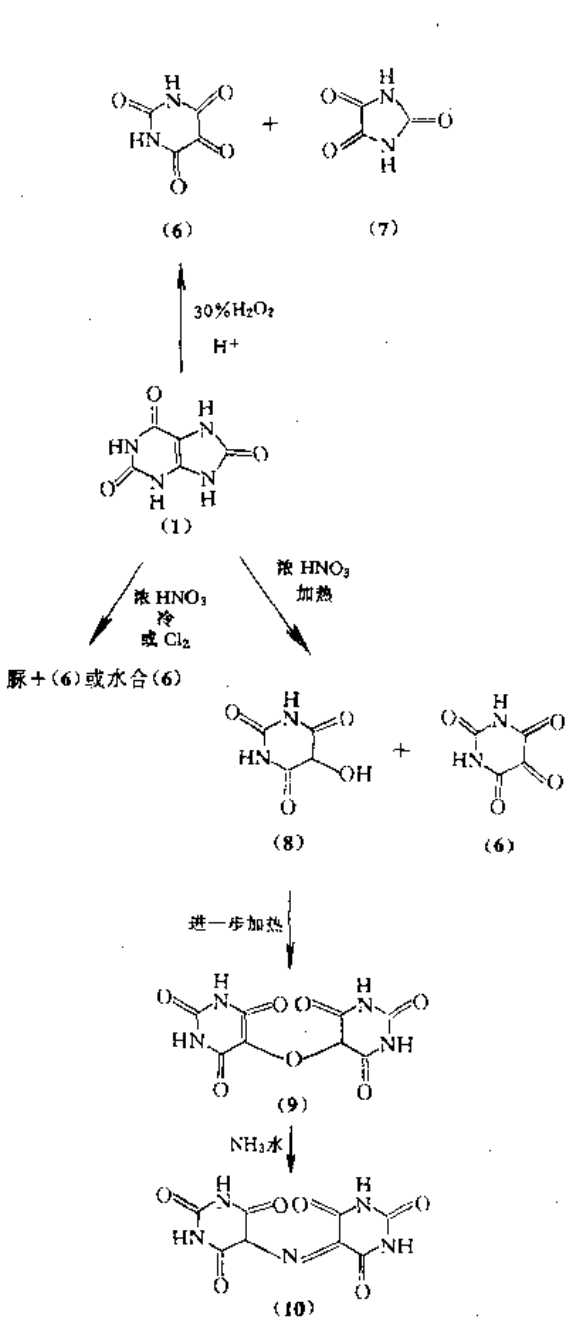
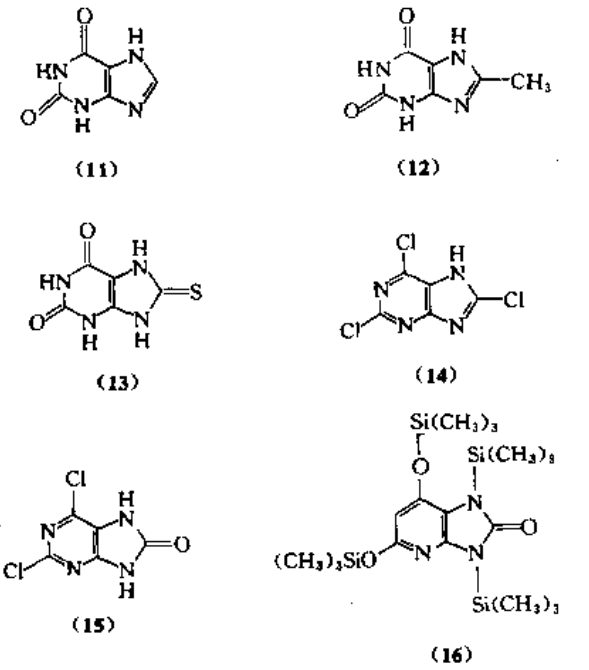



图 1　尿酸的一些化学转化

尿酸 C-8 上的氧可以被其他基团所取代，取代时先打开咪唑环，取代结束后再发生闭合。例如，用甲酰胺时可得到黄嘌呤（11），乙酐取代时生成 8-甲基黄嘌呤（12），用二硫化碳剧烈处理则转变为硫脲酸（8-thiouric），(13)，与三氯氧磷反应时生成 2,6,8-三氯嘌呤（2,6,8-trichloropurine），(14) 和 2,6-二氯-8-羟基嘌呤（2,6-dichloro-8-hydroxypurine），(15)。200℃下与六甲基乙硅烷作用 14h，生成四硅烷嘌呤（tetrasilafed purine），(16)。



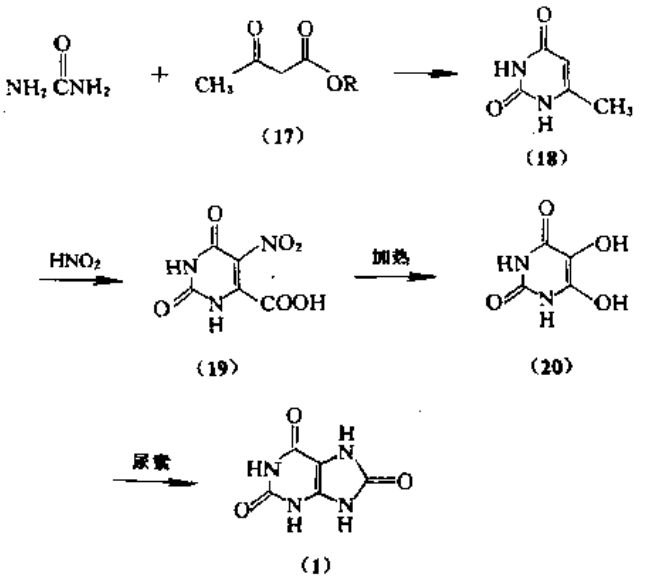

## 4. 制备方法

### 4.1. 合成法

尿酸的早期合成方法是先合成嘧啶，然后再与熔融的咪唑缩合而成。后来发展起来的方法则是先形成咪唑环，然后再生成尿酸。

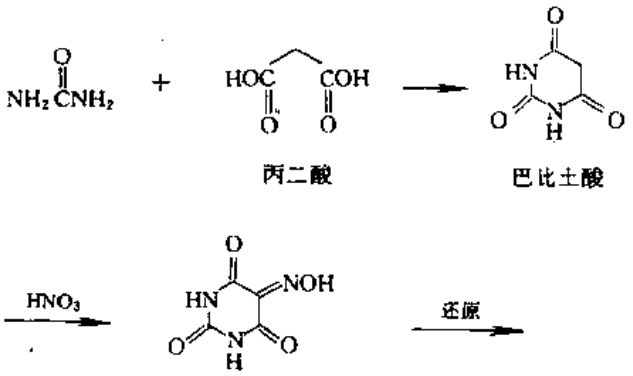
方法一：

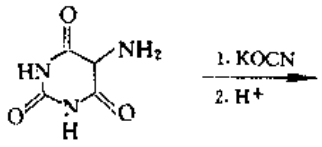
先用乙酰乙酸酯（17）与尿素反应生成 6-甲基嘧啶（18）后再与亚硝酸作用生成 5-硝基-6-羧基嘧啶（19），经加热得到（20），再进一步与尿素反应即得到尿酸[10]。反应过程如下：



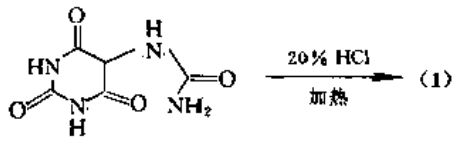
方法二：

用尿素与丙二酸反应合成尿酸[11]。反应式如下：



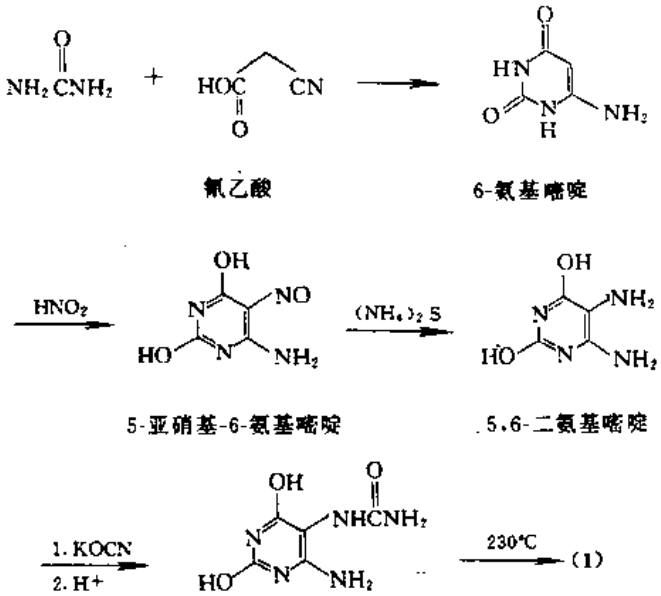

2-氨基巴比土酸




2-(*N*-氨甲酰基)氨基巴比土酸

方法三：

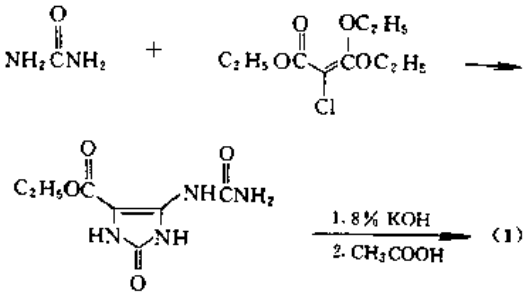
本法是第二种方法的改进[12]，步骤如下：




5-(*N*-氨甲酰基)氨基-6-氨基嘧啶

方法四：

尿素与 α-氯-β,β-二乙氧基丙烯酸乙酯缩合生成咪唑酮，然后碱处理进一步环合成尿酸[13]。




## 4.2. 生产方法

商品尿酸主要是从自然资源，即爬虫动物和鸟的排泄物（粪便）提取而得。具体过程如下：用8%的氢氧化钠水溶液提取鸟粪。于100℃剧烈搅拌下加热6～8h后，溶液过滤，粗尿酸用硫酸沉淀，沉淀物再溶于5～6%的氢氧化钠溶液中，然后蒸发至原体积的20%，这时尿酸钠结晶出来，再将其溶于氢氧化钠溶液中，最后用过量硫酸沉淀，过滤得纯尿酸。另外，在碱液中用碳酸钙处理鸟粪，再用盐酸沉淀，也可获得尿酸。

另一种方法是[14,15]：尽早收集粪便，高温下气流干燥，将能破坏尿酸的微生物杀死。干燥后粉碎，过筛，收集120μm（120目）样。该样用氢氧化钠提取，加氯化钙沉淀木质素，调节溶液pH 1～6，沉出尿酸，再经纯化可得纯品尿酸。

# 5. 产品规格与测试方法

## 5.1. 产品规格

到目前为止，国际标准化组织（ISO）、美国材料和试验学会（ASTM）等均未公布尿酸的规格标准，中国也未公布尿酸的国家标准，中国药典也无相应的标准。

工业级纯度一般为90～95%，国产尿酸生化试剂规格列于表2。Sigma试剂尿酸要求较为严格，其规格列于表3。

表2 尿酸生化试剂规格

| 项目 | | 规格 |
|---|---|---|
| 含量,% | ≥ | 98 |
| 灼烧残渣含量,% | ≤ | 0.2 |

尿酸通常用500g瓶装和5～100lb桶装。试剂尿酸有10g、25g和100g 3种包装。

表 3　Sigma 试剂尿酸规格

| 项　目 | | 规　格 |
|---|---|---|
| 含量，% | ≥ | 98 |
| 灼烧残渣，% | ≤ | 0.1 |
| 氯 (Cl)，% | ≤ | 0.05 |
| 硫酸盐 ($SO_4$)，% | ≤ | 0.05 |
| Al，% | ≤ | 0.0005 |
| Ca，% | ≤ | 0.0005 |
| Cu，% | ≤ | 0.0005 |
| Fe，% | ≤ | 0.0005 |
| K，% | ≤ | 0.0005 |
| Mg，% | ≤ | 0.0005 |
| Na，% | ≤ | 0.005 |
| $NH_4$，% | ≤ | 0.05 |
| P，% | ≤ | 0.005 |
| Pb，% | ≤ | 0.001 |
| Zn，% | ≤ | 0.0005 |

## 5.2.　分析方法

### 5.2.1.　定性分析

(1) 骨螺紫试验 (murexide test)　样品用浓硝酸处理后在水浴上蒸干，加入几滴氨水，若出现红紫色 (类似从骨螺制得染料的颜色)，即为尿酸。应注意，嘌呤类化合物均可出现这样现象。

(2) 光谱测定法　利用尿酸在红外或紫外区的特征吸收光谱可以定性[16,17]。

### 5.2.2.　定量分析

(1) Benedict 和 Francke 法　在含有尿酸的溶液中加入钨磷砷酸 (arsenophosphotungstic acid，即用钨酸钠、三氧化砷、磷酸和盐酸制得) 和氰化钠，溶液呈蓝色，蓝色的深浅与其所含尿酸的浓度成正比，从工作曲线求出尿酸的含量。

(2) Folin-Schaffer 法　本法是先将尿酸转化为尿酸铵，然后溶于热硫酸溶液中，用高锰酸钾滴定，求出含量。

(3) 分离-测定法　近年来大量专利报道了尿酸的测定方法，这些方法的基本原理都是先分离后测定。如采用离子交换树脂分离的高压液相色谱法、气相色谱法、紫外吸收测定法等等[18~20]。下面列出了一典型 HPLC 法[21]。

柱：Hitachi 301 3mol/L (5～7μm 离子交换树脂)
柱长：25cm×4mm
柱温：30～60℃
流动相：氯化铵-乙腈
检测器：UV～254nm
流速：0.6ml/min
分析时间：23min

## 6.　生产情况

世界各国尿酸的产量都不大。美国 Schuykill Chemical Co. 每年产量只有几吨，Mamestra Brassicae 及 Serva Feinbiochemical GmbH，FRG (在欧洲) 等公司也生产尿酸。中国上海试剂二厂生产生化试剂尿酸[22]。

## 7.　用　途

商业上，尿酸主要用于制备尿囊素、阿脲、双阿脲、乙二酰脲、骨螺紫和其他衍生物。尿酸及其衍生物亦已用作药物，治疗多种疾病。尿酸内服，可治疗心水肿、肺结核、妄想狂等等。外用可治疗痛风。4%的尿酸铵软膏可用于慢性湿疹的治疗。内服也可以治疗咳嗽和流行性感冒。尿酸锂用作抗关节炎类药物 (antarthritic)。骨螺紫则用作测定钙和其他金属离子的指示剂。

由于尿酸具有吸收紫外线的性能，所以浓度在 0.035～0.2%的尿酸已被广泛用于香波和其他对光敏感的化妆品中，起稳定颜色的作用。尿酸的独特之处在于：无论用于制造何种产品，尿酸的存在不会影响它们的颜色、香味或 pH 值。它既能与酸性介质共存，也能与碱性介质共存，还能和阳离子、阴离子及非离子性物质共存。

尿酸可用来制造高效管道清洁剂，这种清洁剂具有较好的清除管道污物、阻止管道堵塞的作用[23,24]。

## 8.　安全、保健及贮运

尿酸毒性数据见《化学物质毒性登记》(Registry of Toxic Effects of Chemical Substances)。登记号为：YU 7050080。它是通过吸入或皮肤吸收对人体产生毒性作用的。尿酸对眼睛、皮肤、粘膜和上呼吸道有刺激作用[25]。接触需带防护手套和防护眼镜。

由于尿酸具有稳定性，因而对贮运无特殊要求。

## 9.　尿酸衍生物

### 9.1.　盐类衍生物

尿酸可与多种金属离子和有机碱类形成一价 (酸式盐) 或 2 价盐 (中性盐)。常见尿酸盐及其性能如表 4 所示。

### 9.2.　其他衍生物

#### 9.2.1.　尿 囊 素

尿囊素 (5-ureidohydantion，glyoxyldiureide) [97-59-6] (4)，又名脲基乙内酰脲。分子式为：$C_4H_6O_3N_4$，分子量 158.12，是一种白色、无味的粉末。可在空气中稳

表 4　常见的尿酸盐及其性能

| 尿酸盐 | 分子式 | CAS 登录号 | 形态 | 溶解度，g 盐/100g 溶剂 | | | 制备方法 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | 冷水 | 沸水 | 其他溶剂 | |
| 酸式尿酸铵 | $NH_4HC_5H_2N_4O_3$ | [6009-66-1] | 白色结晶粉末 | 0.063 | | 溶于碱，浓硫酸 | 尿酸与氨水反应 |
| 酸式尿酸钙 | $CaH_2(C_5H_2N_4O_3)_2 \cdot 2H_2O$ | [97564-20-0] | | 0.067 | | \ | 尿酸钾(钠)与 $CaCl_2$ 反应 |
| 酸式尿酸锂 | $LiHC_5H_2N_4O_3$ | [6108-34-5] | | 0.26 | 2.56 | | 尿酸与碳酸锂反应 |
| 尿酸钾 | $K_2C_5H_2N_4O_3$ | [19142-74-6] | 细针状 | 2.27 | 2.78 | | 尿酸与烯氢氧化钠反应 |
| 尿酸氢钾 | $KHC_5H_2N_4O_3$ | [7000-30-8] | 白色无定形粉末 | 0.125 | 1.25 | | 尿酸与碳酸钾反应 |
| 尿酸钠 | $Na_2C_5H_2N_4O_3$ | [18276-12-5] | 晶粒或结晶粉末 | 1.30 | 1.33 | 稍溶于醇 | 尿酸与烯氢氧化钠 |
| 尿酸氢钠 | $NaHC_5H_2N_4O_3$ | [1198-77-2] | 白色粉末 | 0.087 | 0.8 | | 尿酸与碳酸钠反应 |

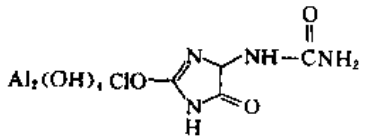
定存在。熔点 228～235℃（分解）（取决于测定方法）。缓慢溶解于 200 份冷水和 25 份沸水中。强碱中溶解并分解。尿囊素广泛存在于植物中。作为嘌呤代谢的最终产物，它是尿酸受尿酸酶作用而形成的，几乎所有的哺乳动物（大猩猩和人除外）的排泄物中都含有尿酸。

在碱性溶液中，用高锰酸钾氧化尿酸可得到尿囊素，其产率可达到 75%。它也可用尿酸与盐酸加热而合成[26]。

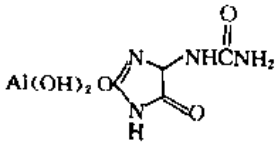
商品尿囊素用桶包装，含氮 34.92～35.45%，其尿囊素含量不少于 98.5%。尿囊素用于制造医药和兽医用的软膏，也用于刺激健康组织的生长以达到治疗伤口和溃疡。另外它还用于制造洗手剂、奶液、唇膏、发蜡、剃须液和防晒液等等。

尿囊素的定性分析方法：①加硝酸汞于冷的饱和水溶液中，这时形成一白色沉淀，该沉淀溶于过量的硝酸汞中。②加少量 10%的盐酸煮沸 3～5min，加 1%盐酸苯肼溶液，冷却，加氰化钾和盐酸，呈鲜红色。③将 2ml0.1%的溶液与 2ml 酒石酸铜氨溶液混合，放入沸水浴中保持 15min，冷却后加 2ml 福林酸钼酸盐溶液（Folin acid molybdate solution：一种在磷酸-硫酸-乙酸介质中钼酸钠与溴形成的溶液），出现蓝色，示有尿囊素。

尿囊素衍生物广泛用于化妆品和皮类用品中，例如 alcloxa（21），用于制备抗排汗药，美容液、痤疮脂和收敛剂等；aldioxa（22），用于尿湿疹，奶液、美溶液、压缩粉，滑石粉等，也用于治疗胃肠溃疡。



(21)



(22)

### 9.2.2. 阿　脲

阿脲（alloxan）[50-71-5]，2,4,5,6-（1*H*，3*H*）-嘧啶四酮，$C_4H_2N_2O_4$，分子量 142.07。为白色至粉红色结晶，对石蕊显酸性，易溶于水和醇，微溶于氯仿和石油醚，不溶于醚。

阿脲的制备方法：

① 用硝酸[7]或氯气[27]氧化尿酸。

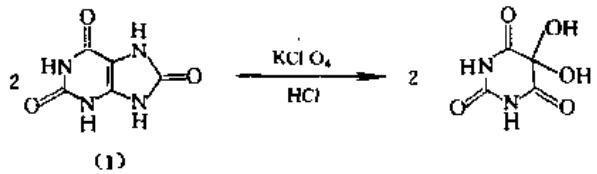
② 用铬酸氧化巴比土酸[28]。

③ 用硝酸氧化双阿脲[29]。

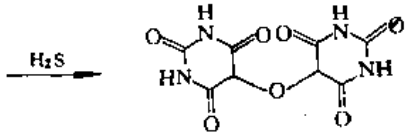
阿脲用于动物实验、营养实验中发生糖尿病，也用于有机合成。

### 9.2.3. 双阿脲

双阿脲（alloxantin）[76-24-4]，5,5′-二羟基-5,5′-二巴比土酸，$C_8H_6N_4O_8$，分子量 206.16。为白色结晶粉末。暴露于空气中，由于吸收氨气而变红。易溶于热水，微溶于冷水、冷醇和醚。水溶液呈酸性。它是用一水合阿脲氧化制得[30]，或用氯酸钾氧化尿酸后再用 $H_2S$ 还原制得[31]，反应式如下：



(1)



(9)

双阿脲用于合成维生素 $B_2$ 和发生糖尿病的实验中。

### 9.2.4. 乙二酰脲

乙二酰脲（parabanic acid，imidazolidinedrione），又名仲班酸 [120-89-8]，分子式：$C_3H_2O_3N_2$，分子量 114.06，为白色结晶粉末，熔点 230℃时分解，100℃升

华。溶于 20 份冷水。

乙二酰脲是通过 30%的过氧化氢氧化尿酸[32]或阿脲，或用尿素与草酸二乙酯缩合制得[33]。

## 参 考 文 献


[1] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 23, pp. 608～614, 1978.

[2] "Ullmann", 5th ed., vol. A21, pp. 107～115, 1985.

[3] Longman, "Thorpes Dictionary of Applied Chemistry", 4th ed., vol. 9, p. 802, Green and Co., London, 1954.

[4] Danishefsky, I., "Biochemistry for Medical Scienes", p. 466, Little, Brown & Co., Boston, Mass., 1980.

[5] 同[4], p. 524.

[6] Weast, R. C., Astle, M. J., "CRC Handbook of Data on Organic Compounds", vol. Ⅱ, p. 760, 1985.

[7] Hartman, W. W., Moffett, E. W., Dickey, J. B., "Organic Syntheses", vol. 2, p. 730, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1944.

[8] McElvain, M. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 1303(1935).

[9] RO 65732(Oct. 30, 1978), Mincu, I., Mihalache, N..

[10] US 4007186(Feb. 8, 1977), Emanuel, C. F..

[11] Hawk, P. B., Oser, B. L., Summerson, W., "Practical Physiological Chemistry", 12th ed., p. 730, The Blackiston Co., Inc., New York, 1947.

[12] Behrend, R., Roosen, O., *Ann.*, **251**, 235(1889).

[13] Fisher, E., *Ber.*, **28**, 2473(1895); Fisher, E. G., Neuman, W. P., Roch, J., *Ber.*, **85**, 752(1952).

[14] Traube, W., *Ber.*, **33**, 3035(1900); Traube, W. et al., *Ann.*, **432**, 266(1923).

[15] Bills, C. W., Gebura, S. E., Meek, J. S., Sweeting, O. Q., *J. Org. Chem.*, **27**, 4633(1962).

[16] US 3850930(Nov. 26, 1974), Douros, E. J., Warder, I. T. (The Gates Rubber Co.).

[17] US 4196290(Apr. 1, 1980), Douros, E. J., Wader, I. T. (The Gates Rubber Co.).

[18] Weissman, et al., *Anal. Chem.*, **31**, 1334(1959).

[19] Khand, F. U., Khuhawar, M. Y., *J. Chem. Soc. Pak.*, **13**(1), 19(1991).

[20] Abe Mitsuo, Kataoka Takeshi, Suzuki Takash, Kodansha, *New Dev, Ion. Exch. Proc. Int. Conf. Ion Exch.*, 283(1991).

[21] JP 79150195(Nov. 26, 1979), Takai, S. et al..

[22] Miyagi, H., Miura, J., Takata, Y., Ganno, S., *Clin. Chem.*, **25**, 1617(1979).

[23] Joseph Sherma, "Handbook of Chromatography", vol. 1, p. 53, 1984.

[24] 化工产品目录编辑部，《全国化工产品目录》(下)，230 页，化学工业部科学技术情报研究所，北京，1986 年。

[25] JP 0418495(Jan. 22, 1992), Kamiga, Akira (Sanida, Co. Ltd.).

[26] JP 0423898(1992), Kamiga, Akira (Sanida Co. Ltd.).

[27] Lenga, R. E., "The Sigama-Aldrich Library of Chemical Safty Data", Znd ed., vol. 2, p. 3581B, 1988.

[28] US 2158098(May 16, 1939), Zellner, C. N., Stevens, J. R. (Merck & Co.).

[29] Biltz, H., Heyn, M., *Ann.*, **413**, 60(1916).

[30] Holmgren, A. V., Wenner, W., "Organic Syntheses", vol. 45, p. 23, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1963.

[31] Hartman, W. W., Sheppard, O. E., "Organic Syntheses", vol. 3, p. 37, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1955.

[32] Tipson, R. S., "Organic Syntheses", vol. 45, p. 25, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1963.

[33] Nightingale, D., "Organic Syntheses", vol. 23, p. 6, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1943.


niaoquan shuzhi

# 脲醛树脂　Urea-Formaldehyde Resins

见氨基树脂与塑料。

nie he niehejin

# 镍和镍合金　Nickel and Nickel Alloys

白述之　甘肃金川镍钴研究设计院（1.，2.，4.，5.，6.，7.）
汪有明　北京有色金属研究总院（3.）

1.　概述 …… 399
2.　镍 …… 400
2.1.　资源 …… 400
2.2.　性质 …… 400
2.2.1.　物理性质 …… 400
2.2.2.　化学性质 …… 401
2.3.　提取冶金 …… 401
2.3.1.　有价矿物的富集 …… 402
2.3.2.　镍矿石和精矿的火法熔炼 …… 403
2.3.3.　高冰镍的精炼 …… 407
2.3.4.　镍矿石的湿法冶金 …… 411
3.　镍合金 …… 412
3.1.　合金分类 …… 412
3.1.1.　高温合金 …… 412
3.1.2.　精密合金 …… 412
3.1.3.　镍基耐蚀合金 …… 414
3.1.4.　电真空用镍合金 …… 415
3.2.　塑性加工 …… 417
3.2.1.　熔炼 …… 417
3.2.2.　加工 …… 417
3.2.3.　热处理 …… 418
4.　规格与分析方法 …… 418
4.1.　产品规格 …… 418
4.2.　分析方法 …… 418
5.　毒性及环保 …… 419
6.　经济概况 …… 419
7.　用途 …… 419
参考文献 …… 420

## 1.　概　述[1～4]

镍 [7440-02-2]，符号 Ni，原子序数 28，原子量 58.69。镍属周期系第Ⅷ族铁系元素，外围电子层排布 $3d^8 4s^2$。有 5 个稳定天然同位素，其相对丰度分别是$^{58}$Ni（68.274%），$^{60}$Ni（26.095%），$^{61}$Ni（1.134%），$^{62}$Ni（3.593%），$^{64}$Ni（0.904%）[5]。

镍是典型的金属元素，有银白色光泽，质坚硬，具有磁性、良好的延展性、可锻性以及特殊的抗腐蚀性，是一种很有价值的工业材料。

早在几千年以前就开始用含镍自然铁制作工具。中国是最早（公元前 206 年）掌握冶炼白铜技术的国家。直到 1751 年，镍作为元素才为瑞典化学家 Axel Crunstedt 所发现，并于 1775 年得到化学冶金工作者 Bergmann 证实。1804 年，Richter 首次制取了纯镍，描述了它的基本性质。发现镍元素以后，又经过 50～70 年开始少量生产金属镍，大规模的工业生产和应用镍只有 100 年左右的历史[5]。

在 19 世纪后半期，发现了世界上两个重要的镍矿床——法国新喀里多尼亚的大型红土镍矿床和加拿大萨得伯里的大型硫化铜镍矿床。在开发这两个镍矿床的同时，也开始了镍在炼制特殊钢方面的研究，开辟了镍在武器制造和其他方面的用途。两次世界大战是推动镍工业发展的重要时期，大量含镍合金钢用于飞机、坦克等武器制造上。战后的和平时期，镍进入了许多新应用领域，1924 年以后，航空、机器制造、化学、电气和仪表等工业部门开始大量使用镍合金和合金钢。特别在现代一些含镍功能材料，如高温合金、磁性材料、储氢合金和记忆合金、催化剂、蓄电池等，正在科技和工业中得到广泛的应用。

1954 年，中国开始从炼铜副产品硫酸镍提取金属镍。以后在上海、四川等地相继建起了最初的镍工业。60 年代，甘肃金川镍矿的开发，使中国成为世界上重要的镍生产国之一。

## 2. 镍

### 2.1. 资 源[6,7]

镍在自然界是一个常见的元素，包含在地壳和地核的整个地球组成中，其丰度2.70%，但地壳里的含量并不高，丰度仅0.008%。

镍以硫化物、氧化物和砷化物等形式存在于自然界(表1)。地壳的岩石中，富含铁镁的基性和超基性岩石的平均含镍量比地壳平均含量高2～30倍，如橄榄岩和纯橄榄岩含0.20～0.30% Ni。这类岩石经过两个不同的成矿过程，形成了世界上具有工业开采价值的两种类型矿床：硫化镍矿和红土镍矿。

表1 重要的镍矿物

| 矿 物 | 标准分子式 | 镍含量,% |
|---|---|---|
| 硫化物 | | |
| 镍黄铁矿 | $(Ni,Fe)_9S_8$ | 25～41 |
| 针镍矿 | NiS | 65 |
| 六方硫镍矿 | $Ni_3S_2$ | 73 |
| 辉镍矿 | $Ni_3S_4$ | 40～54 |
| 方硫镍钴矿 | $(Co,Ni)_3S_4$ | 28.89 |
| 紫硫镍铁矿 | $Ni_2FeS_4$ | 33～40 |
| 砷化物 | | |
| 红砷镍矿 | NiAs | 44 |
| 辉砷镍矿 | (Fe,Ni,Co)AsS | 15～35 |
| 氧化物 | | |
| 硅镁镍矿 | $(Ni,Mg)_6Si_4O_{10}(OH)_8$ | ≤47 |
| 含镍褐铁矿 | $(Fe,Ni)O(OH)\cdot nH_2O$ | 低 |

硫化镍矿中主要硫化矿物有镍黄铁矿 $(Ni,Fe)_9S_8$ [12174-14-0]，黄铜矿 $CuFeS_2$ [1308-56-1]，含镍磁黄铁矿 $Fe_7S_8$ [12063-67-1]。重要的硫化镍矿床分布在加拿大、前苏联、中国、南非和澳大利亚。红土镍矿是镍的氧化矿，它是基性岩和超基性岩经过风化(红土化)过程所形成的。主要矿物为硅镁镍矿 $(Ni,Mg)_6Si_4O_{10}(OH)_8$ [12198-10-6]和含镍褐铁矿 $(Fe,Ni)O(OH)\cdot nH_2O$ [1317-63-1]。由于风化程度的不同，矿石中所含两种矿物的比例有所不同，地质学上按比例程度区分矿床的类型："硅镁镍矿"或"含镍褐铁矿"。拥有红土镍矿床的国家和地区有：法国新喀里多尼亚、古巴、印度尼西亚和菲律宾等。

全世界已探明的陆地镍资源近200Mt，分布在世界各大洲(图1)。几个主要资源大国占有资源量的80%以上(表2)。在深度4000～6000m的海洋深处，有大量锰结核，含有多种有益元素(表3)，是一种有待开发的海洋矿物资源。据估计这种海洋资源镍的储量约为陆地资源的23倍。海洋资源的开发尚处于研究阶段[8]。

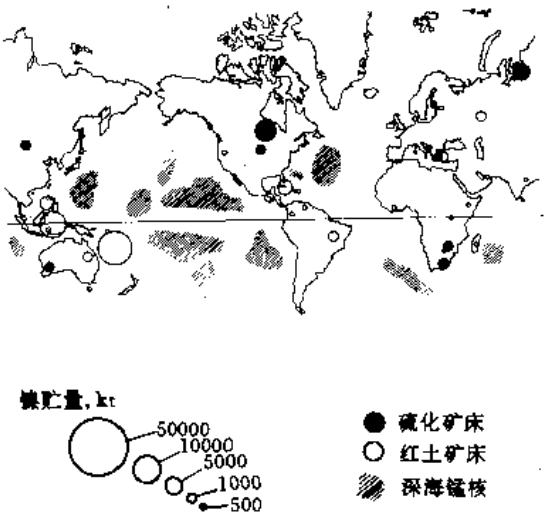



图1 世界镍资源的分布

表2 世界主要的陆地资源国家和储量[7]

| 国家(地区) | 矿石品位 % | 镍储量, kt | 占世界探明储量,% |
|---|---|---|---|
| 硫化镍矿 | | | |
| 加拿大 | 0.99 | 20711 | 37 |
| 前苏联 | | 10000 | 18 |
| 南 非 | 0.28 | 6314 | 11 |
| 澳大利亚 | 0.89 | 5527 | 10 |
| 中 国 | 1.06 | 4940 | 9 |
| 红土镍矿 | | | |
| 法国新喀里多尼亚 | 1.59 | 50880 | 37 |
| 印度尼西亚 | 1.48 | 25752 | 19 |
| 古 巴 | 1.30 | 15327 | 11 |
| 菲律宾 | 1.10 | 12518 | 9 |
| 巴 西 | 1.51 | 5314 | 4 |

表3 深海锰结核的平均成分,%

| 元 素 | 太平洋锰核 | 大西洋锰核 | 印度洋锰核 |
|---|---|---|---|
| Mn | 19.3 | 15.5 | 15.3 |
| Fe | 11.8 | 23.0 | 13.4 |
| Ni | 0.85 | 0.31 | 0.53 |
| Cu | 0.71 | 0.14 | 0.30 |
| Co | 0.29 | 0.23 | 0.25 |

### 2.2. 性 质

#### 2.2.1. 物理性质[3,4]

镍是具有可塑性和高强度的金属，有较高的熔点和

沸点。镍金属晶体通常为面心立方晶格，在居里点(357℃)以下具铁磁性。已知镍还有一种六方晶系的变体(250℃变成立方晶系晶体)，非铁磁性。镍的性质受很多因素的影响，如金属的纯度、物理状态和加工方法等。镍的某些物理性质列于表 4 和表 5。

**表 4　镍的物理性质**

| 名　称 | 数　值 |
|---|---|
| 原子量($^{12}C=12.00$) | 58.69 |
| 原子半径,nm | 0.125 |
| 晶格常数,nm | |
| 面心立方晶系 | $a_0=0.35238$ |
| 六方晶系 | $a_0=0.2474$ |
| 熔点,K(℃) | 1728(1455) |
| 沸点,K(℃) | 3003(2730) |
| 密度,g/cm$^3$ | |
| 25℃ | 8.9 |
| 1500℃熔体 | 7.76 |
| 熔化热,J/g | 302 |
| 升华热(25℃),J/g | 7317 |
| 汽化热,J/g | 6375 |
| 标准摩尔熵(固),J/(mol·K) | 30 |
| 比热容(0～100℃),J/(kg·K) | 452 |
| 电阻率(0℃),$10^{-6}\Omega\cdot m$ | 0.684 |
| 热导率(0～100℃),W/(m·K) | 88.5 |
| 居里点,℃ | 357 |
| 线膨胀系数(0～100℃),$10^{-6}K^{-1}$ | 13.3 |
| 弹性模量，GPa | 199.5 |
| 布氏硬度 | |
| 锻造 | 90～120 |
| 冷轧 | 125～230 |
| 铸造 | 100 |
| 表面张力，mN/m | 计算式 $\sigma=\sigma_0-0.38(t-t_0)$<br>式中 $\sigma_0=1778$<br>$t_0=1455$ |

**表 5　镍的力学性能**(Ni 名义含量 99.0%)

| 机械性质 | 加工方法和温度 | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 退火,℃ | | | 热　轧,℃ | | | | |
| | −200 | −75 | 20 | 20 | 200 | 400 | 600 | 800 |
| 0.2%屈服点，MPa | 230 | 170 | 160 | 170 | 150 | 140 | 110 | |
| 抗拉强度，MPa | 710 | 560 | 500 | 490 | 540 | 540 | 250 | 170 |
| 断裂伸长率,% | 54 | 58 | 48 | 50 | 50 | 50 | 60 | 60 |

### 2.2.2.　化学性质[3,4]

镍的化学性质与其原子结构的特点有关。镍原子的最外电子层有两个电子，而次外层的电子也参加反应。所以最常见的稳定镍化合物是+2 价，如 NiO，NiS 和盐类等，但镍也存在 0，+3 和+4 价化合物。

镍形成多种络合物，最大配位数 6。镍的水合阳离子 $Ni(H_2O)_6^{2+}$ 呈绿色。$Ni^{2+}$ 和氨形成 $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$ 和 $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ 络离子，工业上用氨浸法提取矿石中的镍。过量的 KCN 加到 $Ni^{2+}$ 的溶液中，可以形成黄色 $[Ni(CN)_4]^{2+}$。镍还能与含有 N、O 等配位原子的有机螯合剂形成多种螯合物，丁二酮肟在镍盐的氨性溶液或醋酸溶液中生成玫瑰红色结晶沉淀，是检测镍的特征性反应。

镍最重要的一个性质是在常压和 60℃温度下，直接和一氧化碳反应生成羰基镍 Ni(CO)$_4$[13463-39-3]，后者为无色易挥发的液体。羰基镍生成反应是可逆的，180℃高温下羰基镍又可以分解为一氧化碳和镍。

$$Ni+4CO \underset{180℃}{\overset{60℃}{\rightleftharpoons}} Ni(CO)_4$$

镍有较好的抗化学腐蚀能力。在正常温度下，镍表面覆盖有薄层的保护性氧化膜，可以抗空气、水和某些盐溶液的作用。镍耐苛性钠腐蚀，相反，镍能被氨的水溶液溶解。硫酸和盐酸缓慢溶解镍，溶解速度与酸的浓度和温度有关。硝酸能很快溶解镍。

镍是较正电性的金属，标准电极电位−0.25V，电化学当量 1.096。

镍是一种活性极高的金属催化剂，常用于有机合成。

## 2.3.　提取冶金[9～16]

全世界的镍冶金工厂每年为消费者提供 900kt 以上的原生镍，它是从两种性质不同的矿石——硫化镍矿和红土镍矿中提取的，在西方世界，硫化镍矿床的镍储量只占陆地储量的 36%，相反，60%以上的原生镍是来自硫化矿石[17]。俄罗斯和中国主要从硫化镍矿石提取镍。硫化矿石一般含镍约 1～2%，个别国家也处理品位低的矿石，90%以上的硫化矿石经过富集、熔炼和精炼 3 个提取冶金阶段。红土镍矿石含 1～3% Ni。硅镁镍矿型的红土矿石适于火法熔炼，生产镍铁或高冰镍，然后高冰镍再精炼成纯镍产品。褐铁矿型的红土矿石多用湿法冶金处理。

镍的提取冶金过程，除了获得镍的最终产品外，还要综合利用镍矿石中的其他有用元素，现代冶金工艺已能从硫化镍矿石中回收铜、钴、金、铂、钯等 14 个元素。镍生产提供的产品有不同质量等级(Ⅰ级和Ⅱ级镍)和不同形态(板块、丸、粉和化合物)，因而镍生产过程的工艺比其他重要有色金属要复杂得多(图 2 和图 3)。

镍工业面临一些重大的现代冶金问题，如环境保护，节约能源和镍价疲软而要求降低生产成本等，这些问题促进了镍的生产工艺迅速变革，提高了镍工业的现代化水平。

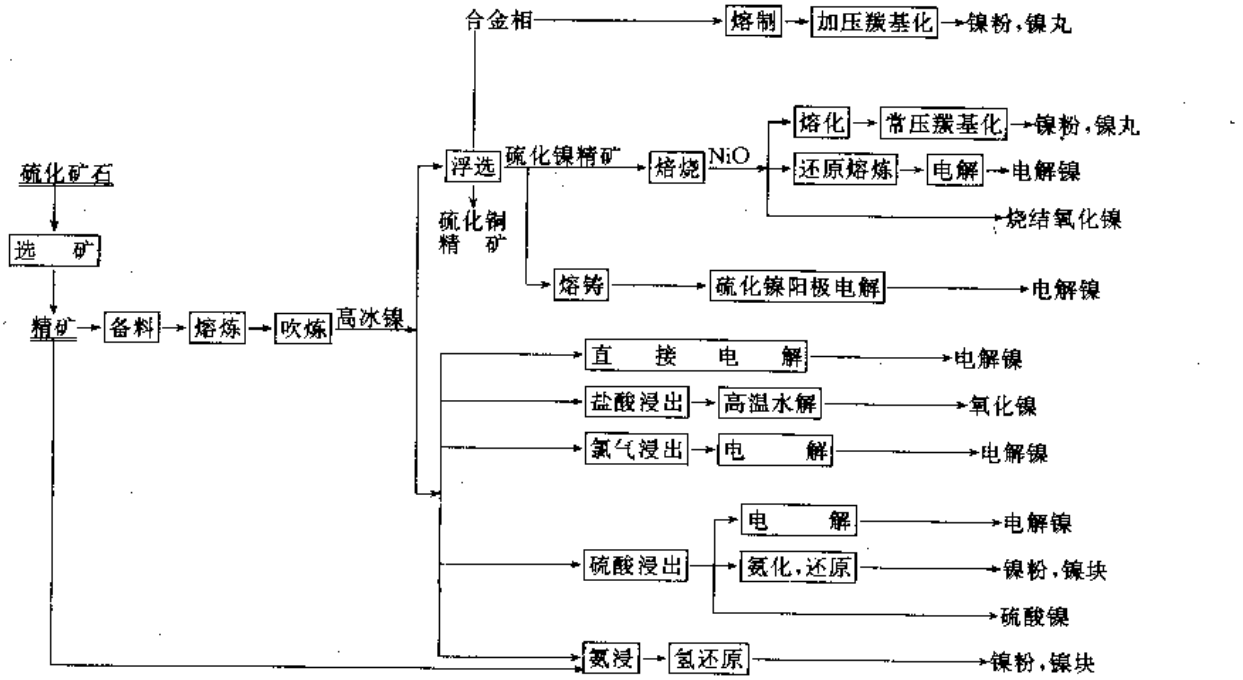



图 2 硫化镍矿石提取冶金流程

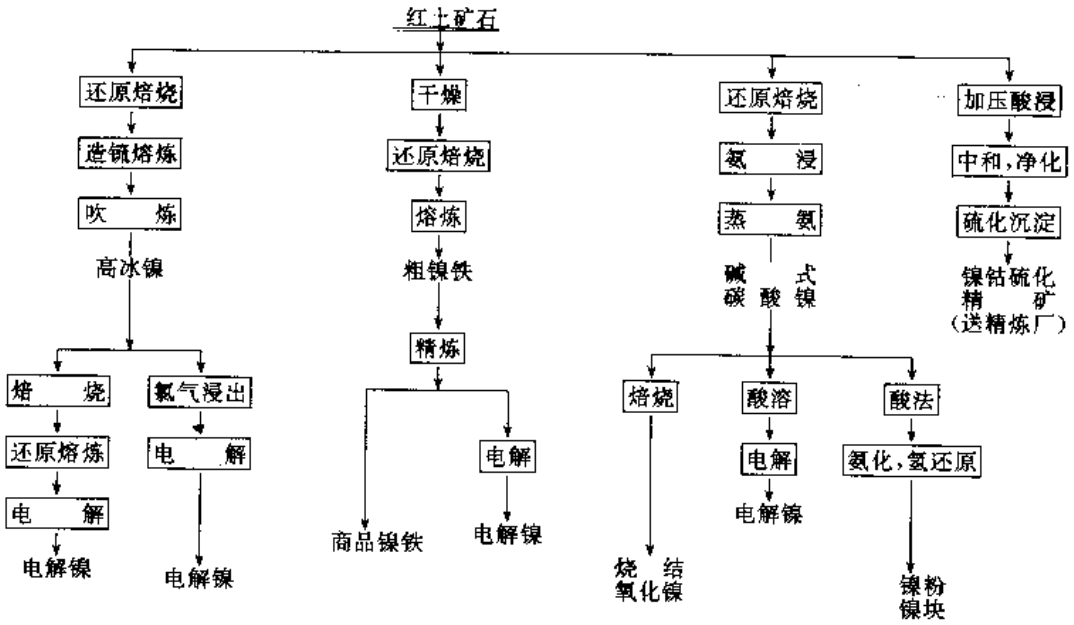



图 3 红土镍矿石提取冶金流程

### 2.3.1. 有价矿物的富集

镍矿石在提取冶金前通常预处理，得到富集有价值矿物的精矿。硫化镍矿石普遍采用浮选、磁选和重选等选矿方法选别矿石。氧化镍矿石含有的镍处于化学浸染状态，不能采用通常的物理方法选矿，只能用机械选矿方法（湿式或干式筛选）除去含镍低、风化程度小的大块矿石。氧化镍矿的离析法已进行了长期研究，尚未达到工业应用的程度。

2.3.1.1. 硫化镍矿石的选矿[17~19] 硫化镍矿石中大部分硫化矿物和脉石矿物呈晶粒存在，有着明显的界面，主要采用泡沫浮选法选别矿石，有时也和磁选法、重介质选矿等联合。

硫化镍矿石中主要的硫化矿物是磁黄铁矿（含 Ni 25~41%），而大量的硫化矿物是磁黄铁矿（含 Ni 0.5~1.0 %），磁黄铁矿的存在使镍矿石选别时不容易得到高品位精矿。长期以来，分离磁黄铁矿成为硫化镍矿石选矿的一个主要特点。最早是分选出含镍 1%左右的磁黄铁矿精矿，然后单独进行冶金。近年来除了俄罗斯诺里尔斯克矿冶公司外，国际镍公司和鹰桥镍矿公司处理磁黄铁

矿的工厂都已相继关闭。在先进工业国家，政府严格限制二氧化硫排放量，因而使磁黄铁矿最大限度的随尾矿废弃成为镍矿石选矿新的重大课题，国际镍公司等大力进行研究，已取得成效。

(1) 硫化镍矿石的混合浮选　许多镍选矿厂采用混合浮选工艺，产出铜镍混合精矿送熔炼厂处理。国际镍公司克拉那贝尔选矿厂[20]是世界上最大的镍选矿厂[21]，每天处理 35000t 以上的矿石，矿石（含 Ni 1.4%，Cu 1.1%，S 10%）中镍黄铁矿和磁黄铁矿紧密共生，其比值 1∶15。采用泥砂分选、磁浮联合流程。浮选指标列于表 6。

**表 6　克拉那贝尔选厂选矿指标**

| 名　称 | 重量 % | 成分，% | | | 分布，% | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Cu | Ni | Po① | Cu | Ni | Po① |
| 原　矿 | 100 | 1.2 | 1.5 | 19 | 100 | 100 | 100 |
| 磁精矿 | 24 | 0.5 | 1.3 | 66 | 9 | 22 | 81 |
| 混合精矿 | 10 | 10.6 | 10.3 | 23 | 86 | 71 | 12 |
| 尾　矿 | 66 | 0.10 | 0.16 | 2 | 5 | 7 | 17 |

① Po——磁黄铁矿。

国际镍公司在减少二氧化硫排放量的项目中，对克拉那贝尔选矿厂进行了技术改造[21]，使 67% 的硫随磁黄铁矿从尾矿中废弃。

(2) 硫化镍矿石的混合浮选——分选　某些选矿厂先粗选得到铜镍混合精矿，然后分选出镍精矿和铜精矿，送熔炼厂分别处理。国际镍公司的汤普森选矿厂是分选最成功的例子[19]。选厂每天处理 5000t 矿石（含 Ni 2.68%，Cu 0.188%，Fe 19.44%，S 11.42%），产出高品位镍黄铁矿精矿（含 Ni 28%），镍精矿（含 Ni 11%，Cu 0.4%）和铜精矿，60% 以上的磁黄铁矿进入尾矿。流程见图 4。

(3) 贫矿石选矿　世界上有的国家（如芬兰、南非和津巴布韦）开采贫矿，近年来贫矿选矿工艺水平有很大进展，津巴布韦是一个成功的例子。津巴布韦矿山开采的是世界上品位最低的矿石[18]，含 Ni 在 0.56～0.62%。选矿存在的最大问题是矿石含大量易浮的脉石，使用了抑制脉石的羧甲基纤维素和改性瓜尔胶，获得了较好的精矿品位和回收率（表 7），文献 [22] 介绍了其中特诺贾矿的工艺情况。芬兰的奥托昆普公司也开发了电化学控制浮选（OK-PCF）等新工艺方法。

2.3.1.2.　红土镍矿石的富集　红土镍矿石只能用湿式或干式筛选，除去含镍低的大块矿石，使之略为提高品位。

长时间以来，高温离析法富集红土矿石中的镍已经作了大量研究工作[23]。矿石的离析过程是：矿石和少量氯化剂（如 $CaCl_2$）以及还原剂（焦炭）混合，在低于物料熔化温度的条件（950～1100℃）下焙烧，焙砂破碎后，用磁选法或浮选法富集镍。这个方法的最大困难是缺乏合适的工业规模反应器，虽然曾报道 MINPRO-PAMCO 离析法在 1981～1983 年曾以 1t/h 的规模成功地进行了试验[24]，但总的来说镍离析法只取得了有限的进展。

### 2.3.2.　镍矿石和精矿的火法熔炼[5,10,12,16]

火法熔炼是生产原生镍的重要工艺过程，矿石和精矿通过高温熔炼，分离脉石矿物和大部分的铁，加硫或部分脱硫，得到适于精炼的中间产品。根据矿石原料的性质有不同的熔炼方法。

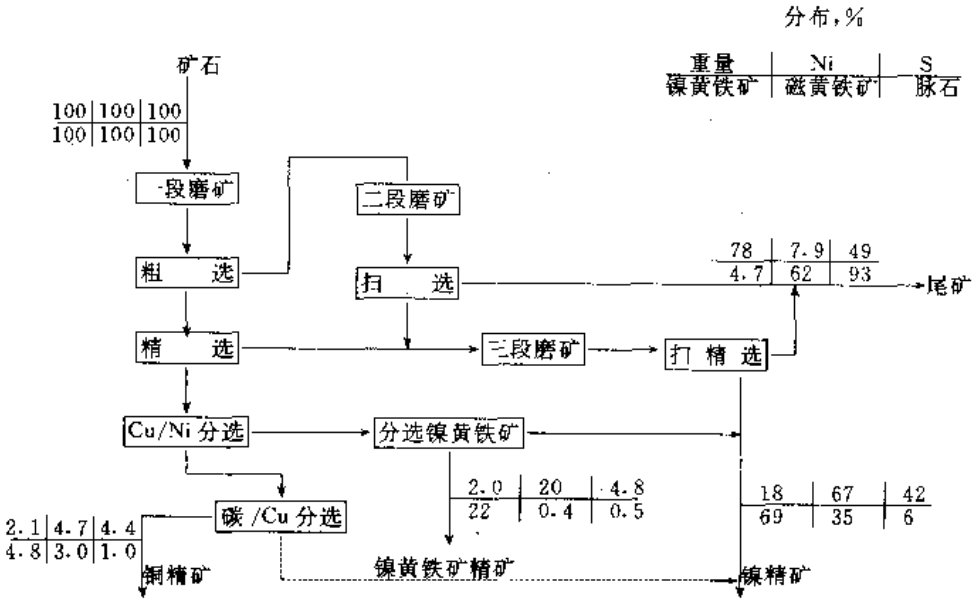



图 4　汤普森选矿厂 1985 年流程图

表7 1982年津巴布韦矿山选矿生产数据[18]

| 矿 山 | 投产年份 | 年处理量 t | 磨矿细度 −74μm % | 矿石平均品位 % | 精矿品位 % | 平均回收率 % | 脉石抑制剂占试剂成本的百分率,% |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Epoch | 1976 | 477000 | 75 | Ni 0.54<br>Cu 0.03 | Ni 17<br>Cu 1.1 | Ni 70<br>Cu 80 | 44～53 |
| Madziwa | 1968 | 323000 | 64 | Ni 0.59<br>Cu 0.2 | Ni 7.5<br>Cu 2.9 | Ni 81<br>Cu 95 | 28 |
| Shangani | 1976 | 709000 | 75 | Ni 0.58<br>Cu 0.07 | Ni 13<br>Cu 1.1 | Ni 78<br>Cu 89 | 81 |
| Trojan | 1968 | 980000 | 80 | Ni 0.57<br>Cu 0.04 | Ni 11<br>Cu 0.8 | Ni 68<br>Cu 78 | 67 |

2.3.2.1. 硫化镍精矿的造锍熔炼[25～47] 镍的造锍熔炼是在高温下用氧化造渣的方法排除硫化铁和脉石，相应的造锍反应使有价金属富集在高品位的冰镍(锍)熔体中。

造锍熔炼通常经过3个操作阶段：备料(干燥、熔烧或烧结)；一次熔炼和吹炼。按一次熔炼工艺的不同，有鼓风炉熔炼法、反射炉熔炼法、电炉熔炼法和自热熔炼法。这些熔炼方法可以有多种备料方式，但都是在卧式转炉内完成冰镍的最终吹炼。随着现代冶金工业在保护环境、节约能源、降低生产成本和过程控制等有愈来愈高的要求，老的鼓风炉和反射炉熔炼法已被电炉熔炼法和自热熔炼法所代替，只有中国的两家工厂仍然采用鼓风炉熔炼。

造锍熔炼的原料是通过选矿富集的硫化镍精矿（表8），只有个别工厂直接熔炼高品位硫化镍矿石。

表8 造锍熔炼的硫化镍精矿成分

| 熔炼厂 | 成 分,% | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Ni | Cu | Co | Fe | S | $SiO_2$ | MgO |
| 汤普森(国际镍公司) | 10.5 | 0.4 | 0.16 | 38 | 27 | 10.5 | |
| 卡尔古利(西部矿业公司) | 11.4 | 0.85 | 0.24 | 38 | 32 | 8.5 | 4.5 |
| 沃特瓦尔(拉斯腾堡铂公司) | 3.2 | 2 | 0.1 | 12 | 8 | 44 | 21 |
| 金川(金川有色金属公司) | 5～6 | 2.5～3 | 0.11～0.13 | 24～26 | 31～33 | 11～13 | 7～9 |

熔炼的产物有：冰镍（锍）、炉渣和烟气。

冰镍 是熔炼过程形成的金属硫化物熔合体，主要含 $Ni_3S_2$ 和 $Cu_2S$，还富集了钴和贵金属，为了减少镍和钴的氧化造渣损失，熔炼分两步进行，一次熔炼使50%以上的铁硫化物氧化造渣，生成的是品位较低的冰镍(低冰镍)，冰镍中含有一定量的FeS。低冰镍进一步吹炼使FeS完全造渣，得到高品位冰镍（高冰镍）。冰镍的密度4.8～5.6g/cm³之间，不熔于硅酸盐炉渣，沉淀在熔体的下部。$Ni_3S_2$ 的熔点790℃，而含Ni 10%，Fe 65%，S 25%的冰镍，其熔点960℃，冰镍有好的导电性。

炉渣 镍造锍熔炼炉料中，造渣化合物为氧化亚铁、二氧化硅、氧化镁、氧化钙和氧化铝，前两者为主要造渣成分，生成铁橄榄石型（$2FeO \cdot SiO_2$）炉渣。炉渣密度2.8～3.8g/cm³之间，由于冰镍和炉渣不混熔，整个熔体分成两层，较轻的炉渣浮在上面而得以分离。熔炼温度决定于渣的熔点，含有百分之几氧化钙和氧化铝的铁橄榄石渣，熔炼温度1200℃。如果有大量氧化镁，则熔炼温度必须提高到1400℃。熔炼炉料中一般配入石英石或石灰石熔剂，合理的配料可以获得密度小，熔点低，流动性好的炉渣，有利于降低渣含镍和达到好的熔炼指标。造锍熔炼分步进行的目的是为了使含镍高的吹炼炉渣能返回一次熔炼或单独贫化，达到可以废弃的程度。废弃渣含Ni 0.06～0.3%。

烟气 造锍熔炼产生大量含二氧化硫的烟气，有一个复杂的烟气处理系统。一方面使硫以硫酸、液态二氧化硫或元素硫的形式固定下来。另一方面必须仔细收尘。在有的工厂，高温烟气通过废热锅炉回收热能。

(1) 电炉熔炼 电炉熔炼对原料有广泛的适应性，是目前应用较多的造锍熔炼方法，世界上有10多个采用电炉熔炼法的工厂（表9）。

加拿大鹰桥镍矿公司鹰桥冶炼厂是应用现代电炉熔炼法的成功实例[34,35]。工厂有两条沸腾焙烧炉-电炉生产线。来料（Ni 6.3%，Cu 5.5%，Co 0.26%，Fe 41%，S 30.5%）为含固体75%的精矿浆料，直接进沸腾焙烧炉，焙烧温度680℃，脱硫率60%。600℃热焙砂进电炉熔炼，操作温度1230℃，调整熔剂用量使炉渣保持 $Fe/SiO_2$ 比为0.85～0.90，还原剂石油焦，约占精矿量的4%，电炉渣（Ni 0.12%，Cu 0.2%）可以废弃。电炉低冰镍（Ni+Cu 24%）进转炉吹炼成Ni+Cu>74%，Co 1%，Fe 2.5%和S 23%的高冰镍铸锭后送精炼厂，转炉

表 9　现代镍精矿电炉熔炼厂

| 熔　炼　厂 | 工　艺　流　程 | 文　献 |
|---|---|---|
| 鹰桥镍矿公司鹰桥熔炼厂 | 沸腾焙烧—电炉熔炼—吹炼 | [11] |
| 国际镍公司汤普森熔炼厂 | 沸腾焙烧—电炉熔炼—吹炼 | [12] |
| 甘肃金川有色金属公司冶炼厂 | 沸腾焙烧—电炉熔炼—吹炼 | [29] |
| 吉林镍业公司冶炼厂 | 制团干燥—电炉熔炼—吹炼 | [30] |
| 诺里尔斯克矿冶公司冶炼厂 | 烧结—电炉熔炼—吹炼 | [28] |
| 北方镍公司冶炼厂 | 制粒焙烧—电炉熔炼—吹炼 | [28] |
| 贝辰加镍公司冶炼厂 | 制粒焙烧—电炉熔炼—吹炼 | [28] |
| 拉斯腾堡铂公司熔炼厂 | 制粒干燥—电炉熔炼—吹炼 | [31] |
| 英帕拉铂公司熔炼厂 | 干燥—电炉熔炼—吹炼 | |
| 西方铂公司熔炼厂 | 干燥—电炉熔炼—吹炼 | |
| 宾都拉熔炼和精炼公司熔炼厂 | 制团干燥—电炉熔炼—吹炼 | |

表 10　现代镍精矿闪速熔炼厂

| 熔　炼　厂 | 工　艺　流　程 | 投产时间 | 文　献 |
|---|---|---|---|
| 奥托昆普公司哈贾瓦尔塔熔炼厂 | 干燥—奥托昆普法闪速熔炼—吹炼 | 1959 | [11，12] |
| 西方矿业公司卡尔古利熔炼厂 | 干燥—奥托昆普法闪速熔炼—吹炼 | 1972 | [40] |
| 巴曼瓦托矿业公司塞莱比—皮克威熔炼厂 | 干燥—奥托昆普法闪速熔炼—吹炼 | 1973 | [10] |
| 诺里尔斯克矿冶公司纳杰日金冶炼厂 | 干燥—奥托昆普法闪速熔炼—吹炼 | 1982 | |
| 北方镍公司冶炼厂 | 富氧顶吹熔炼—吹炼 | 1985 | [41] |
| 甘肃金川有色金属公司冶炼厂 | 干燥—奥托昆普法闪速熔炼—吹炼 | 1992 | [29] |
| 国际镍公司铜崖熔炼厂 | 干燥—INCO 法闪速熔炼—吹炼 | 1993 | [21] |

渣（Ni 1%）返回电炉。

（2）自热熔炼　自热熔炼在近代有很大发展，它适应现代工业保护环境和节约能源的趋势。90 年代国际镍公司对铜崖熔炼厂的全面技术改造，使镍的自热熔炼向更加现代化方向发展。目前工业应用的自热熔炼法有奥托昆普闪速熔炼法、国际镍公司闪速熔炼法和氧气顶吹炉熔炼法（表 10）。此外，某些镍熔炼厂还开发了顶吹回转炉（TBRC），瓦纽科夫熔池熔炼炉，闪速吹炼转炉等处理镍系统分离出来的铜精矿。

奥托昆普闪速熔炼法　奥托昆普闪速炉是一 U 形炉，包括一个直立反应塔、水平沉淀池和直升烟道。干燥的精矿通过反应塔顶部的喷嘴，和富氧空气同时喷入炉内，炉料呈悬浮状态，在塔内反应温度下，立即着火燃烧和溶化，熔融状态的精矿小滴在完成造锍和造渣过程的同时随烟气下降进入沉淀池，在沉淀池炉膛内与烟气分离，熔融炉料在沉淀池内分层，分别排放炉渣和低冰镍。烟气从上升烟道进入烟气处理系统。

卡尔古利熔炼厂采用改进了的奥托昆普闪速熔炼炉，有一个插电极的延长段作为炉渣贫化区。浮选精矿（Ni 11.4%）用喷雾干燥法干燥到水分低于 0.2%，干精矿经文丘里喷嘴送入反应塔，使用 480℃的预热空气，反应塔气体温度 1400℃，熔剂率 27%，产出闪速炉低冰镍（Ni 42.2%，Fe 28.5%，S 24.0%）进转炉吹炼，得到高冰镍（Ni 72%，Fe 1.03%，S 20.4%）。转炉渣含 Ni 1.95%，返回闪速炉，贫化后的闪速炉渣 Ni 0.25%，Fe 44.6%，$SiO_2$ 31.5%，水碎后废弃。

国际镍公司（INCO）闪速熔炼法　20 世纪 90 年代初，国际镍公司在铜崖熔炼厂实施一项耗资巨大的环保工程，对整个生产进行全面的技术改造，首次将纯氧闪速熔炼法用于处理镍铜混合精矿，改造后的工艺流程见图 5。

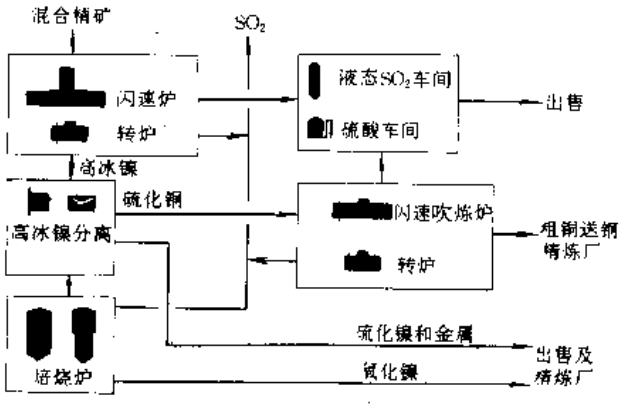



图 5　铜崖熔炼厂新工艺流程

INCO 闪速熔炼炉是一个长方形反射炉型的冶金炉，干燥的精矿、熔剂和氧气一道经装在两端墙上的燃烧喷嘴水平喷入炉内，氧气和熔剂(80% $SiO_2$ 的石英砂)与精矿的比值分别是 0.23 和 0.18。精矿中的铁、硫与氧化合，发生强烈的放热反应，硫化物即刻熔化，进行造渣和造锍，熔融的细滴像发亮的雾一样落入炉床内，过程基本自热进行，只用少量天然气控制低冰镍品位。冰镍和炉渣在炉膛内分层和排放。闪速炉低冰镍品位 Ni+Cu+Co 40～50%，渣中 $SiO_2$ 33～35%，Fe 40～42%。低冰镍温度 1175℃，炉渣温度 1235℃。转炉渣返回闪速炉，贫化后和闪速炉渣一道废弃。闪速炉烟气含 $SO_2$ 50～70%，净化后制酸，烟尘占炉料量的 2～3%。

北方镍氧气顶吹熔炼法[41] 北方镍公司于 1985 年开始用氧气顶吹炉处理高品位矿石 (Ni+Cu 3.5%，S 24～28%，Fe 40～50%)。

自热熔炼炉为一立式圆筒形炉。炉内冰镍层厚 600～800mm，渣层厚 800～2000mm，用有 3 个喷嘴的喷枪向渣层吹入工业氧气，喷枪下端距渣面 1m，正常操作下氧利用率 100%。矿石和精矿直接加入吹氧区，由于气体使炉渣强烈搅动，物料很快熔化，物料的熔化和氧化都在渣层内进行。产出低冰镍含 Ni 15～25%，Cu 15～25%，Co 0.3～0.4%，S 21～22%。出炉烟气含 $SO_2$ 50～65%，从炉顶排出。

2.3.2.2. 红土镍矿石的造锍熔炼 1880 年，法国镍公司(SLN)首先在新喀里多尼亚的多尼安博熔炼厂用矮鼓风炉生产高冰镍，100 多年来，红土矿石造锍熔炼的工艺没有大的发展，目前工业应用的有鼓风炉熔炼法和两种电炉熔炼法。

红土矿石的造锍熔炼，矿石中配入还原剂、熔剂和硫化剂（石膏、硫化矿石或元素硫），镍和大部分铁在高温下还原和硫化，得到低冰镍，然后吹炼低冰镍得到含 Ni>75% 的高冰镍。

(1)鼓风炉熔炼法 俄罗斯的南乌拉尔镍公司、乌发列依和列日 3 个工厂采用鼓风炉熔炼红土矿石。南乌拉尔镍公司原料平均含 Ni 1.02%，Fe 15.4%，MgO 10% 和 $SiO_2$ 49%，炉料在带式烧结机烧结，烧结块和焦炭、石灰石、黄铁矿配料后进矮鼓风炉熔炼。鼓风炉低冰镍含 Ni 17%，Fe 54% 和 S 21%。然后低冰镍在卧式转炉吹炼成高冰镍（含 Ni 77%，Cu 2.5%，Fe 0.2%，S 21%）。

红土矿石鼓风炉熔炼是能耗很高的工艺方法，每产 1t 镍要消耗 40t 焦炭，能源费用占产品成本的 50%。降低能耗一直是工厂的努力方向，曾经对使用富氧空气和天然气等进行过研究[43,44]。1981 年南乌拉尔公司的鼓风炉生产指标：鼓风中氧含量 24.6%；焦率 22.5%；低冰镍含 Ni 16%；渣成分：Ni 0.18%、Co 0.024%、$SiO_2$ 46%、Fe 18.8%。

(2) 法国镍公司熔炼法[45] 法国镍公司多尼安博熔炼厂用电炉熔炼法同时生产镍铁和高冰镍。红土镍矿石首先在电炉中还原熔炼成粗镍铁 [镍铁生产见 2.3.2.3.(1)]，粗镍铁 (Ni+Co 24%，Fe 69%，C 2%，S 0.25%) 熔体进 60t 转炉，向炉内吹入熔融硫，硫化生成含 8～10% S 的冰镍，然后鼓风吹炼成中间产品 (Ni 60%，Fe 25%，C 1～1.5% 其余为 S)。在另一台 20t 转炉进一步吹炼中间产品成高冰镍 (Ni 77.5～78%，Co 0.4～2.5%，Fe 0.1～2.0%，S 18～22%)。高冰镍送法国的桑多维尔精炼厂。

(3) 国际镍公司选择性还原熔炼法 国际镍公司开发的红土矿石电炉熔炼法，现在印度尼西亚 P.T. 国际镍公司的梭罗阿科熔炼厂操作（周期建设在危地马拉的工厂已关闭），工艺流程是：干燥—还原和硫化—电炉熔炼—吹炼。矿石先在矿山筛选出大块，配矿后的红土矿含 Ni 2.0%，Fe 19.3%，$SiO_2$ 33.3%，MgO 17.1%。配矿时控制 $SiO_2/MgO=1.9$。原料进干燥窑干燥到 20～21% 的水分，干燥时进一步筛除 25mm 以上的矿石。干燥后的矿石进还原窑，窑内喷入高硫燃料油加热和还原，排料温度 770℃，向排出的热焙砂中加入熔融的元素硫进行硫化。硫化的焙砂进电炉熔炼，产出的低冰镍 (Ni 32%，Fe 57%，S 10%) 在转炉吹炼成高冰镍 (Ni 79%，Fe 0.5%，S 19.5%)。电炉弃渣含 Ni 0.16%。

2.3.2.3. 红土镍矿石还原熔炼制取镍铁[12,14,17,46]

还原熔炼法制取镍铁是目前从红土矿石中提取镍的重要方法。利用氧化镍和脉石成分 ($SiO_2$ 和 MgO) 之间生成自由能的差别，在高温下控制一定的还原条件，可以使氧化镍完全还原成金属，这时铁也被部分还原，与镍熔合成镍铁合金，而未被还原的硅、镁氧化物与另一部分氧化铁一起造渣。

鼓风炉熔炼法现在已完全淘汰，现行的工业方法是电炉熔炼法。表 11 列举现代主要镍铁冶炼厂。

(1) 回转窑还原焙烧-电炉熔炼法 法国镍公司在新喀里多尼亚的多尼安博熔炼厂是最早采用红土矿石回转窑还原焙烧-电炉熔炼成镍铁的工厂。硅镁镍矿型的红土矿石经过干燥、混合和筛分，得到平均成分 Ni—Co 2.5～3.0%，MgO 20～28%，$Fe_2O_3$ 15～20% 和 $SiO_2$ 30～40% 的熔炼进料。然后混入还原剂无烟煤进回转窑还原焙烧，窑内重油加热，焙烧温度达到 950℃，完全脱除水分，氧化镍被部分还原。预还原的热焙砂进矿热电炉熔炼，产出含 Ni 22～25%，Co 0.4～0.5%，Fe 67～73%，S 0.25% 的粗镍铁。粗镍铁可以直接铸锭后销售，也可进一步精炼成高质量镍铁产品。一部分粗镍铁熔体进转炉硫化处理 [见 2.3.2.2.(2)]，生产的高冰镍供精炼厂生产高纯电解镍。

希腊的拉科公司拉瑞姆纳镍铁熔炼厂处理褐铁矿型矿石 (Ni 1.2～1.3%，Fe 31～35%)。磨细的矿石在混料筒中和褐煤、烟煤以及重油混合，在回转窑中经受

表 11　世界主要的镍铁熔炼厂

| 熔炼厂 | 工艺方法 | 投产年份 | 镍生产能力 t/d | 回收率 % |
|---|---|---|---|---|
| 法国镍公司多尼安博 | 回转窑还原—电炉熔炼 | 1958① | 45000 | |
| 塞罗·马托索公司蒙特利巴诺 | 回转窑还原—电炉熔炼 | 1982 | 22680 | 87.4 |
| 住友金属矿山公司日向 | 回转窑还原—电炉熔炼 | 1968 | 19000 | 96.5 |
| 太平洋金属公司八户 | 回转窑还原　电炉熔炼 | 1966 | 32000 | 98.5② |
| 日本矿业公司佐贺关 | 回转窑还原—电炉熔炼 | 1985① | | 98 |
| 阿尼卡-坦姆邦公司波马拉 | 回转窑还原—电炉熔炼 | 1969 | 4000 | 90～92 |
| 莫罗镍公司普拉特波利斯 | 回转窑还原—电炉熔炼 | 1962 | 10000 | |
| 拉科公司拉瑞姆纳 | 回转窑还原—电炉熔炼 | 1966 | 25000 | |
| 波布热斯克镍厂 | 回转窑还原　电炉熔炼 | 1973 | | |
| 鹰桥多米尼加公司博纳阿 | 竖炉还原-电炉熔炼 | 1971 | 35000 | |

① 电炉投产时间。

② 仅指电炉部分。

920℃的高温焙烧，镍和钴的氧化物基本上全部还原，窑的排料中仍含有3%的碳，但不含金属铁，大部分氧化铁还原成 FeO。焙砂进电炉熔炼，产出含 Ni 15%，C 0.02%，S 0.25%的粗镍铁，放出温度 1520℃。粗镍铁进吹氧转炉精炼，铁镍富集到25～30%，硫降到 0.06%。

(2) 尤金镍铁法　法国镍公司曾开发了一个改进的电炉熔炼法。该法的特点是矿石不进行预还原，电炉熔体加硅铁还原制取镍铁。硅铁还原法提高了镍还原的选择性，可以获得较高品位的镍铁。美国汉那镍熔炼公司的利得熔炼厂曾长期采用尤金法生产。矿石在回转窑内经受650～700℃焙烧，焙烧后的矿石进电炉熔化，电炉中不配入还原剂，产出的是含氧化镍和氧化铁的熔体，1650℃的熔体倒入摇包中加硅铁还原，氧化镍和部分氧化铁还原成金属，粗镍铁含 Ni 30～50%和很低的碳和硫，进一步精炼成镍铁产品。

(3) 鹰桥镍铁法[98]　鹰桥镍铁法是另一个具有特点的电炉熔炼法，不使用固体还原剂，炉料与还原性气体接触，使镍与铁的还原更具选择性，可获得品位高（Ni 38%）和杂质少（C 和 Si<0.04%）的镍铁。

鹰桥镍铁法应用于多米尼加的博纳阿镍铁熔炼厂。红土矿石（Ni 1.68%，Fe 14.8%，Mg O23%，$SiO_2$ 38%）磨细，回转窑干燥，水分由 35% 下降到 17%。粉矿制团，团矿在竖炉中焙烧和还原，用石脑油造气获得还原性气体（$CO+H_2$），热的还原性气体逆流通过料柱使氧化镍还原成金属。竖炉排出的热团矿进电炉熔炼，产出含 Ni 32～40%的粗镍铁，进一步精炼成镍铁产品。

(4) 粗镍铁精炼　电炉产出的粗镍铁，含有杂质硫、碳、硅、磷和氧，必须精炼除去这些杂质，以符合产品标准的技术要求。回转窑-电炉法生产的粗镍铁，C 和 Si> 0.1，首先脱硫，然后在氧化条件下加熔剂除碳、磷和硅。鹰桥镍铁法在中等还原条件下操作，镍铁含 C 和 Si 较低（<0.04%），先除磷，后除硫。

脱硫可在电弧炉，摇包，低频感应炉中，在还原条件下加苏打、石灰或碳化钙等熔剂，硫和熔剂反应生成硫化钠或硫化钙，然后与硅酸盐一道造渣。吹氧转炉（L-D 转炉和侧吹转炉）用于除硅、碳和磷。碳靠氧化生成一氧化碳，硅氧化后和石灰或萤石造渣，磷靠加入铁矿石和石灰生成磷酸钙。

精炼的镍铁可供钢铁工业使用。在希腊的拉姆瑞纳熔炼厂[147]，镍铁精炼成 Ni+Co 90%的镍铁阳极，然后电解精炼成纯镍。在中国，某些工厂利用磷肥生产中副产的镍铁生产电解镍[49]。

### 2.3.3.　高冰镍的精炼[6,13,50]

硫化镍矿石和氧化镍矿石经过造锍熔炼，得到富含镍和铜的高品位冰镍（Ni 40～73%，Cu 1～52%，S 6～24%），经过一系列的精炼（分离和提纯）过程，生产出10多个元素（镍、铜、钴、金、银、铂族元素、硫、硒、碲）的最终产品。主金属镍有多种精炼方法，产品形式有电解镍板、电解镍圆、镍粉、镍块、镍丸、氧化镍和盐类。

镍的精炼工艺是有色金属提取冶金中进展最活跃的部分。以希宾尼特法（粗镍阳极的电解精炼）为核心的传统工艺正经历着重大变革，粗镍的电解精炼正接近完全淘汰，羰基精炼法已进行现代化的改造。60年代以来，发展了一些新的精炼工艺（硫酸浸出法，氯化浸出法等），广泛地采用了许多新技术：加压浸出；离子交换；萃取；镍盐的高温沸腾水解等。

2.3.3.1.　传统精炼工艺　1902年蒙德羰基精炼法开始在英国克莱达奇精炼厂应用，1910年挪威克里斯蒂安松镍精炼厂采用希宾尼特法生产纯镍，这两个方法经历了半个多世纪的发展完善，一直处于传统工艺的地位，这个状况只是在近代才有了变化。世界上最大的镍企业——国际镍公司曾经有一个完整的传统工艺系统（图6），中国在60年代前后曾经有3个工厂用希宾尼特法生产高纯电解镍。

传统精炼工艺包括高冰镍处理（铜镍分离和氧化焙

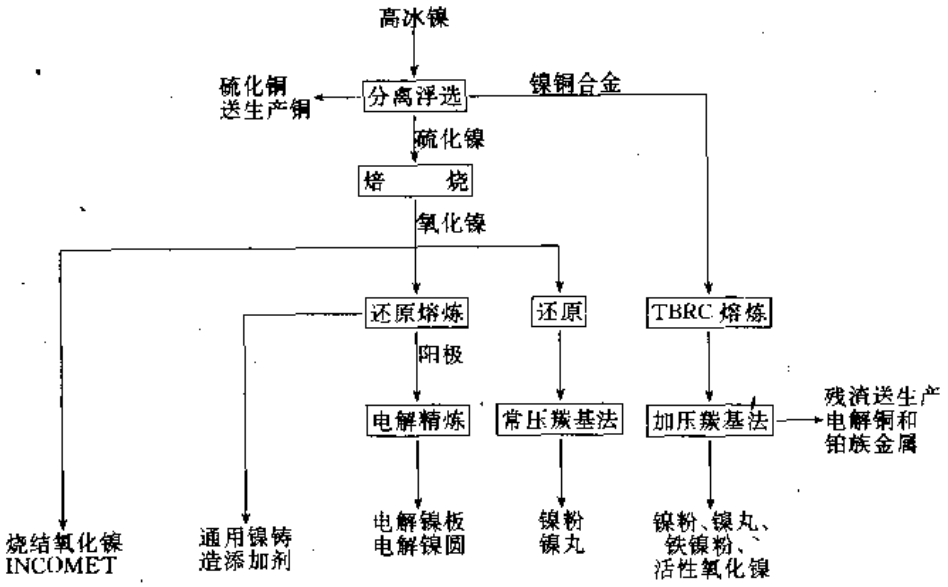



图6 INCO传统精炼工艺原则流程

烧)，粗镍阳极电解精炼(还原熔炼和电解)，粗镍羰基法精炼（常压羰基法和加压羰基法)。

(1) 铜镍分离[6,51,52] 在希宾尼特法的发展历程中曾经有几个分离高冰镍的方法，如奥福德分层熔炼法、鹰桥选择性酸浸法，1948年国际镍公司采用分离浮选法后，现在世界上包括中国在内有5家工厂用分离浮选法处理高冰镍。

转炉吹炼产出的高冰镍是一种缺硫冰镍，金属相约占10%左右。镍铜分别以六方硫镍矿($Ni_3S_2$)和辉铜矿($Cu_2S$)的形式存在。当熔融的高冰镍在控制的速度下缓慢冷却时，镍和铜硫化物以及金属相分别析出各自的晶体，然后固体可以用选矿方法分离成硫化镍精矿，硫化铜精矿和磁性镍铜合金。国际镍公司铜崖冰镍处理厂将1000℃的转炉高冰镍（Ni 50%，Cu 26%，Fe 0.5%，S 22%）熔体倒入耐火材料铸模，经过4d控制缓冷，直到温度达到400℃以下。固体高冰镍破碎和磨细，然后磁选和浮选，产出硫化镍精矿（Ni 70%，Cu 0.6%)，硫化铜精矿（Cu 73%，Ni 5%）和富集了铂族金属的合金（Ni 65%，Cu 20%)。

(2) 硫化镍精矿氧化焙烧和商品氧化镍生产[53,54] 现代工厂采用沸腾焙烧炉进行硫化镍精矿的氧化焙烧。铜崖冰镍处理厂硫化镍精矿在圆盘制粒机制成直径约6mm的颗粒，粒状硫化镍生料从炉顶加入沸腾炉，以2m/s的气流速度使物料流态化，沸腾层密度约1100kg/m³，焙烧温度1100℃，过程基本自热。焙烧的氧化镍送下一步精炼。质量较好的"75烧结氧化镍"(Ni 75%，Cu 0.7%，S 0.006%）可以作为商品销售，一部分氧化镍进一步在另外焙烧炉中氯化处理成低铜氧化镍(Cu 0.3%，S<0.01%）产品。

(3) 粗镍阳极电解精炼[55~57] 在传统精炼工艺中，粗镍阳极电解精炼正被新的精炼方法所代替。鹰桥在挪威的克里斯蒂安松精炼厂于70年代末完成了生产工艺的技术改造，采用氯气浸出法取代希宾尼特老工艺。世界上最大的柯尔波恩港精炼厂（有1650个电解槽）1926年开始用改进了的希宾尼特法生产电解镍，但工厂的电解部分已于1984年关闭，目前只有俄罗斯的工厂仍然沿用粗镍阳极电解精炼传统工艺。电解精炼有以下3个工序：

氧化镍还原熔炼制取粗镍阳极 国际镍公司在阳极反射炉还原熔炼氧化镍，用石油焦作还原剂，在1540℃的熔炼温度下，氧化镍还原成金属镍，粗镍的典型成分：Ni 93.5%，Co 1.0%，Cu 4.0%，Fe 0.8%，S 0.6%。俄罗斯的工厂用电炉进行氧化镍的还原熔炼，石油焦或煤作还原剂，北方镍公司的粗镍阳极含Ni 89～91%，Co 1.6～1.7%，Cu 4.5～5.5%，Fe 2.1～2.4%，S 0.6～0.7%。

粗镍阳极电解[55,56] 电解过程在有隔膜袋分隔的电解槽中进行。每个阴极放在帆布隔膜袋的阴极室中，阴极室充满纯净的电解液，直流电流通过电解槽时，电解液中的镍离子在阴极电沉积，生长成成品电解镍。粗镍阳极放在隔膜袋外面的阳极空间，金属镍在通电下溶解，同时也溶解阳极中的金属杂质（铁、钴、铜等)，成为含杂质的阳极液。通常采用硫酸盐和氯化物的混合电解液，电解液必须组成一个闭路循环系统，不断补充阴极上电沉积消耗的镍和保持阴极液的纯净。北方镍公司的工作条件是：阴极电流密度250A/m²，槽电压2.4V，槽内电解液温度波动在60～72℃之间，电解液含$Ni^{2+}$ 75～78g/L，$SO_4^{2-}$ 130～140g/L，Cl 34g/L，$H_3BO_4$ 6g/L，阴极液pH值2。产出的阴极成品含Ni 99.94%。

阳极电解液的净化 在电解液循环系统中，含杂质的阳极液必须经过一个净化过程。在北方镍公司，首先用

氯气氧化铁成 3 价，加碳酸镍中和使铁水解沉淀。然后用镍粉在沸腾除铜槽置换铜。最后用氯气在控制氧化电位下氧化和水解沉淀钴。循环系统中，还有一组柱式钛高压釜，在 1MPa 空气压力下浸出硫化镍精矿，维持电解液的镍量平衡。

(4) 常压羰基法精炼镍[58]　1889 年 L. 蒙德和 C. 兰格尔发现了一氧化碳和“活性”金属镍之间的反应：

$$Ni+4CO \underset{150\sim316℃}{\overset{38\sim93.5℃}{\rightleftharpoons}} Ni(CO)_4$$

在常压下，只有镍进行羰基化反应，因而镍的羰基化是一个有很好选择性的特殊反应过程，适于制取纯镍。1902 年，位于英国威尔士的克莱达奇镍精炼厂开始用常压羰基法生产镍，经过了近 100 年的发展，羰基法仍然是现代镍提取冶金中占有重要地位的传统精炼工艺。

国际镍公司克莱达奇精炼厂的原料是来自公司铜崖冰镍处理厂的氧化镍 (Ni>74%，Co>1%，Cu 2～3%，Fe 0.5%，S 0.1%)。精炼过程分为 3 个阶段：氧化镍还原、粗镍羰基化和羰基镍分解，整个过程连续进行。在 3 台串联的回转窑中进行还原和羰基化。氧化镍进第 1 台回转窑，在 450℃下，用氢气还原成金属镍。然后海绵镍进一较小的回转窑硫化。硫化后的活性海绵镍再进入第 3 台气化回转窑，在 50～60℃温度下，海绵镍与常压一氧化碳气体逆流接触，生成气态四羰基镍。气化窑出来的气体进分解器，分别制取镍粉和镍丸。羰基镍剧毒，整套设备在密闭下操作。

(5) 加压羰基法精炼镍[59,60,61]　国际镍公司在常压羰基法的基础上发展了一个加压羰基法，1973 年在加拿大建成了采用加压羰基法生产镍的铜崖镍精炼厂。德国巴登苯胺和苏打公司 (BASF) 曾在 1932 年到 1964 年用高压羰基法处理镍物料。

常压羰基法的原理适用于加压羰基化过程。羰基化反应中，4 个一氧化碳分子合成 1 个羰基镍分子，增加一氧化碳气体的压力将加速反应进行。加压下，一部分铁也参与羰基化反应，因此加压羰基法还生产一个铁镍产品。

铜崖镍精炼厂的原料是铜崖冰镍处理厂分离出来的金属相——铜镍合金以及焙烧后的氧化镍，还有各种杂料混合的物料经顶吹回转窑炉熔炼制粒，粒料典型成分：Ni 75～80%，Cu 7～12%，Co 2%，S 3～4%，粒径小于 9mm。

加压羰基化反应器是一个间断操作的卧式旋转反应釜，向反应釜中加预热的粒料，通入一氧化碳，羰基化反应强烈放热，控制釜内温度 180℃，压力 7MPa。含羰基化物的气体在冷凝器中凝结成液体，液态羰基化物进蒸馏柱，在低于羰基铁的沸点(羰基铁沸点 102.8℃，羰基镍沸点 43℃)下分馏，得到纯的羰基镍，再分解制取镍丸和各种特殊用途的镍粉。镍丸粒径 10mm，含 Ni>99.97%。

2.3.3.2.　现代精炼工艺[13,50]　高冰镍精炼工艺自 1960 年代以来正经历着一次重大变革，许多采用传统希宾尼特工艺的工厂不断关闭或改造，这期间发展了 4 种类型的基本上是全湿法过程的新精炼工艺，表 12 和表 13 列举采用新精炼工艺的工厂和原料、产品情况。

表 12　世界上采用新精炼工艺的工厂

| 精炼厂 | 新工投产时间，a | 生产能力，tNi/a | 工艺情况 |
|---|---|---|---|
| **舍利特加压氨浸法** | | | |
| 舍利特·高顿矿业公司(加)萨斯喀彻温堡 | 1954 | 24000 | 原处理林湖选矿厂的矿石精矿，现处理高冰镍和其他高品位物料 |
| 西方矿业公司(澳)克维那那 | 1970 | 33000 | 新建 |
| **高冰镍直接电解法** | | | |
| 国际镍公司(加)汤普森 | 1961 | 46000 | 新建 |
| 甘肃金川有色金属公司(中)①金昌 | 1967 | 40000 | 新建，硫化镍阳极电解法 |
| **硫酸浸出法(常压或加压)** | | | |
| 奥托昆普公司(芬)哈贾瓦尔塔 | 1960 | 17000 | 1980 年改进常压酸浸法，增加一段加压浸出 |
| 宾都拉熔炼和精炼公司(津)宾都拉 | 1968 | 14400 | 新建，奥托昆普常压酸浸法 |
| 茵普雷斯镍精炼公司(津)卡多马 | 1968 | 5000 | 新建，奥托昆普常压酸浸法 |
| 英帕拉铂公司(南非)斯普林斯 | 1969 | | 新建，舍利特加压酸浸法 |
| 拉斯腾堡铂公司(南非) | 1981 | 20000 | 新建，舍利特加压酸浸法 |
| 西方铂公司(南非)马里卡拉 | 1985 | 2000 | 新建，舍利特常压-加压酸浸 |
| **氯化浸出法** | | | |
| 法国镍公司(法)勒·哈维尔 | 1978 | 16000 | 改建，关闭了生产氧化镍的老厂，建氯浸新厂 |
| 鹰桥镍矿公司(加)克里斯蒂安松(挪) | 1981 | 55000 | 改建，原采用希宾尼特法 |
| 住友金属矿业公司(日) | 1993 | 28000 | 改建 1939 年建成，采用希宾尼特法，1970 年改硫化镍阳极电解现老厂关闭，建新厂 |

① 中国另外还有两个硫化镍阳极电解工厂和一个常压-加压硫酸浸出法的工厂。

表 13　高冰镍的典型成分和产品形式

| 工　厂 | 化学成分,% | | | | | 产　品 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Ni | Cu | Co | Fe | S | |
| 萨斯喀彻温堡 | 15～70 | 1～5 | 0.1～1.0 | 2～30 | 18～30 | 镍粉，镍块 |
| 克维那那 | 44～72 | 3～5 | 0.8 | 1～25 | 20～23 | 镍粉，镍块 |
| 汤普森 | 73 | 3 | 0.8 | 0.6 | 20 | 电解镍，S 和 R 镍圆 |
| 金川 | 68 | 6 | 1.0 | 2.0 | 21 | 电解镍 |
| 哈贾瓦尔塔 | 55～65 | 25～35 | 0.6 | 0.2 | 6 | 电解镍 |
| 宾都拉 | 66 | 25 | 0.6 | 0.2 | 6 | 电解镍 |
| 卡多马 | 40 | 52 | 0.2 | 0.2 | 6 | 电解镍 |
| 斯普林斯 | 50 | 28 | 0.5 | 1.0 | 20 | 镍粉，镍块 |
| 拉斯腾堡 | 47 | 27 | 0.5 | 3.0 | 21 | 电解镍 |
| 马里卡拉 | 48 | 28 | 0.5 | 1.0 | 21 | 硫酸镍 |
| 勒·哈维尔 | 75 | | 1.5 | 2.5 | 20 | 电解镍 |
| 克里斯蒂安松 | 35～40 | 30～35 | 1.0 | 2.5 | 22～24 | 电解镍，镍冠 |
| 新居滨 | 73～78 | 0.1～4.5 | 0.7～1.0 | 0.5～0.8 | 20 | 电解镍 |

(1) 舍利特加压氨浸法[10,62,63]　加拿大舍利特·高顿矿业公司开发的氨浸法首先应用于萨斯喀彻温堡精炼厂。1970 年建成的西方矿业公司克维那那精炼厂，最初也像萨斯喀彻温堡一样用氨浸法处理选矿厂产的矿石精矿，从 1985 年开始，改为处理卡尔古利熔炼厂的高冰镍。

磨细的高冰镍在四室卧式高压釜中两段逆流浸出，一段浸出温度 95℃，压力 870kPa，二段浸出温度 104℃，压力 920kPa。高冰镍中的硫化物与氧和氨作用，镍、钴、铜成氨络合物溶解，硫氧化成硫酸根，铁以不溶的三氧化铁留在渣中。第一段浸出液 (Ni 40～50g/L) 沸腾蒸氨，加元素硫和二氧化硫除铜。脱铜的溶液氧化水解使硫代硫酸根等转变成硫酸根。

氧化水解后的溶液进氢还原高压釜制取镍粉。还原温度 200～205℃，釜压 2400～3000kPa。氢还原的镍粉洗涤、干燥压块和烧结。镍块成分：Ni 99.8%，Cu 0.06%，Co 0.08%，Fe 0.008%，S 0.006%。氢还原的尾液含钴，用硫化氢沉淀镍钴硫化物，作为含钴精矿出售。不含金属的母液蒸发、结晶，产出硫酸铵肥料。

(2) 高冰镍直接电解法[64～68]　国际镍公司开发的高冰镍直接电解法是对传统希宾尼特法的改进，取消了传统工艺中高冰镍处理和还原制取粗镍阳极工序，转炉高冰镍直接铸型和缓冷，得到高冰镍阳极，然后像粗镍阳极一样进行电解。国际镍公司将这一工艺用于 1961 年建成投产的汤普森精炼厂。

高冰镍阳极电解和粗镍阳极电解不同的是：阳极主要反应是硫化物的硫氧化成元素硫，使镍离子释放进入溶液，完成这一反应的阳极电位比金属镍的放电电位要高 (分别为 1.2V 和 0.2V)。同时大量元素硫的生成在阳极表面附着一层阳极泥，使阳极在电解过程不断增厚，带来一些操作上的麻烦。

汤普森厂炼镍的电流密度 240A/m²，槽电压 3～6V，进电解槽溶液温度 50℃。电解槽流出的阳极液含 Co 0.13g/L，Cu 0.5g/L，As 0.03g/L，Fe 0.03g/L。阳极液首先用硫化氢沉淀铜和砷，接着用磨细的残极中和酸，最后用氯气氧化和碳酸镍中和使钴、铁沉淀。净化后的纯净电解液含 Ni 75g/L，$SO_4^{2-}$ 120g/L，$Cl^-$ 51g/L，$Na^+$ 28g/L，$H_3BO_3$ 8g/L，Co 0.02g/L，Cu 0.0007g/L。汤普森厂除生产通常的电解镍外，现在有 40% 的产品是适用于电镀的 "S" 和 "R" 镍圆。

在中国，前后有 5 家工厂采用类似的硫化镍阳极电解法精炼镍，但中国的方法仍然保留了高冰镍处理和熔制阳极的工序。

(3) 硫酸浸出法[6]　硫酸浸出法精炼新工艺包括高冰镍的浸出，镍浸出液净化和从纯溶液中回收镍 (电解提取或氢还原)，工艺流程比传统的希宾尼特法大为简化。目前工业上应用的有奥托昆普常压浸出法和舍利特加压浸出法。常压浸出法处理低硫高冰镍，浸出时金属镍被硫酸溶解。加压浸出法处理通常的转炉高冰镍，使镍的硫化物在较高的温度和压力下被空气氧化，转化成硫酸盐进入溶液。

奥托昆普常压酸浸法　1960 年，奥托昆普公司开发的常压酸浸法首次应用于哈贾瓦尔塔镍精炼厂[69]，以后津巴布韦的两家公司引进了奥托昆普法[70]。中国在 80 年代研究了一个常压一加压酸浸工艺，并已工业应用。

哈贾瓦尔塔精炼厂将含 6% 硫的高冰镍 (表 13) 磨细到 90% 小于 54μm，在空气搅拌的反应槽进行三段逆流浸出，浸出原液为电解槽返回的酸性硫酸镍溶液。一段浸出液含 Cu 0.003g/L，送净化。二段和三段浸出液电解脱铜。含 Ni 15%，Cu 50% 和 S 20% 的常压浸出渣进加压釜，在 160℃ 选择性浸出，得到含镍低的硫化铜渣。

一段浸出液加氢氧化钡，使铅与生成的硫酸钡共沉淀。加电解氧化法制造的黑氢氧化镍沉钴。

净化后的纯硫酸镍溶液(Ni 75g/L)进入有隔膜的电解槽提取镍，使用铅阳极，槽电压3.6V，阴极电流密度220～230A/m²。产出含Ni 99.95%的阴极。电解槽流出的阳极液（Ni 50g/L，$H_2SO_4$ 40g/L）返回浸出槽。

舍利特加压酸浸法　南非有4家公司的工厂采用加压酸浸法精炼高冰镍[71～74]。在美国，阿马克斯公司的镍港精炼厂也曾用加压酸浸法[75]。

拉斯腾堡精炼厂采用两段逆流加压浸出磨细的高冰镍，浸出原液是电解提取镍后的阳极液。一段浸出釜浸出镍、钴和部分铜，釜内温度135℃，通入1MPa的压缩空气。高冰镍进一段浸出釜之前，在除铜槽和一段浸出液接触沉铜，沉铜后的一段浸出液用硫化钡除铅，然后用黑氢氧化镍（Ⅱ）除钴。经过净化的溶液电解提取镍。

一段高压釜的富铜浸出渣进二段高压釜溶解铜和残余的镍，铜浸出液经过除硒后电解提取铜。

(4) 氯化浸出法　氯化浸出是一个比较现代化的精炼工艺，已经在工业上应用的有盐酸浸出法和氯气浸出法。

a. 盐酸浸出法　法国镍公司70年代末曾用于新建的勒、哈维尔精炼厂，新工艺[76]包括：高冰镍900℃温度下焙烧，焙砂盐酸浸出，浸出液净化和电解，但盐酸浸出法很快为氯气浸出法代替。鹰桥矿业公司60年代末在克里斯蒂安松精炼厂建成了盐酸浸出精炼高冰镍的车间[77]。鹰桥冰镍浸出法是基于盐酸对铜-镍有高的选择性，允许在较完全浸出镍的同时，铜保留在浸出渣中。氯化镍溶液用萃取法净化杂质，结晶出氯化镍，在沸腾水解炉使氯化镍高温水解，得到的氧化镍氢还原，产品为镍98（Ni ＞ 99.7%，Co 0.0005%，Cu 0.0005%，Fe 0.005%，S 0.0004%，$O_2$ 0.25%）。生产过程由计算机控制。

b. 氯气浸出法[75,78～81]　氯气浸出法是近期开发的新精炼工艺，除了用选择性浸出代替了传统精炼工艺的高冰镍处理和氧化镍还原熔炼外，在湿法精炼范围内还有许多新进展。氯化镍溶液的镍浓度可达200g/L以上，比硫酸盐溶液（Ni不超过90g/L）允许的浓度落差要高数倍，生产1t镍所消耗的新液量只有其他精炼方法的1/6或更低，同时电解槽的电流密度（法国镍公司600A/m²）可成倍提高，因此氯气浸出法是高效生产工艺。氯气浸出法还是在大规模的镍生产中，唯一采用了萃取法净化镍溶液的新工艺。镍的回收方面，采用了DSA活性阳极电解和高温水解新技术。自70年代末以来，已经有3个大型镍精炼厂采用了氯气浸出法（见表12），最近投产的新居滨新精炼厂，生产完全自动化，生产成本可比原来的硫化镍阳极电解降低40%。

鹰桥矿业公司克里斯蒂安松镍精炼厂的大部分物料来自鹰桥熔炼厂和博茨瓦纳皮克威熔炼厂，混合后的物料含Ni 40～50%，Cu 25～30%，S 20～30%，Fe 2～3%，进行控制电位氯气浸出。浸出液含镍约200g/L，Cu 50～70g/L。热的浸出浆液连续进机械搅拌高压釜，在140～145℃下进一步进行渣和溶液间的镍铜交互反应。高压釜排料加高冰镍除铜，最终溶液含铜小于0.5g/L，Ni 230g/L。

浸出液先用中和法沉淀铁和砷，第二步用三异辛胺萃取钴，最后通氢和中和除铅、锰。净化后的溶液在隔膜电解槽中电提取镍，使用钛涂贵金属氧化物的活性阳极，阴极电流密度220A/m²。除了生产通常的电解镍外，还有“R”和“D”冠状镍。

### 2.3.4. 镍矿石的湿法冶金

2.3.4.1. 硫化镍精矿的湿法冶金　硫化镍矿石一般不直接进行湿法冶金处理，因为硫化镍矿石可预先用更经济的选矿方法富集。舍利特氨浸法曾用来处理品位较高[82]的精矿，但现在已主要用于高冰镍精炼［见2.3.3.2.(1)］。目前工业上只有选矿分离出来的磁黄铁矿精矿进行湿法冶金处理。

含镍磁黄铁矿精矿的湿法冶金　曾经研究过很多方法处理低品位的磁黄铁矿精矿，但在工业上成功应用的是湿法冶金方法。国际镍公司铜崖铁矿回收厂1956年投产[82]，用常压氨浸法（氧化焙烧-还原-氨浸）处理含Ni 1.0%磁黄铁矿精矿。鹰桥镍矿公司采用硫酸化焙烧-浸出-沉淀镍、铜的工艺流程，1970年建成鹰桥磁黄铁矿精矿处理厂，精矿含Ni 1.1%[10]。以上两厂在生产多年后先后关闭。现在只有俄罗斯诺里尔斯克公司1979年建成的拉杰热金冶炼厂仍在生产，该厂拥有现代冶金中大型高压釜（130m³），采用加压氧化浸出-沉淀镍铜-浮选流程[83]，磁黄铁矿精矿成分（1984年）：Ni 2.35%，Cu 1.87%，Co 0.33%。

2.3.4.2. 红土镍矿石的湿法冶金[84～87]　有两个处理红土矿石的湿法冶金工艺：M. H. Caron提出的氨浸法和舍利特高顿公司发展的加压酸浸法。湿法冶金处理红土镍矿与熔炼制取镍铁相比，湿法工艺有可能回收钴、铬等有价金属，并且产品的形式较多。古巴有丰富的红土矿资源，主要用湿法冶金，近年来对红土矿湿法冶金进行广泛的研究[85]。

(1) 卡隆法　卡隆法于第二次世界大战时开始用于古巴尼加罗镍厂，现在有几家工厂用卡隆常压氨浸法生产镍（表14）。

卡隆法的工艺过程：矿石先干燥，然后进焙烧炉选择性还原焙烧，镍和钴还原成金属状态，铁呈不溶的氧化物。焙砂用氨性碳酸铵溶液浸出镍和钴，浸出液加硫化氢铵沉淀钴，有10%的镍随钴沉淀，得到镍钴硫化物精矿。沉钴后的溶液加热蒸氨和过剩的二氧化碳，镍形成碱式碳酸镍沉淀。碳酸镍焙烧制成烧结氧化镍产品。也可进一步精炼成镍粉或阴极镍。卡隆法是大量耗能的工艺，这在

表14 卡隆法处理红土镍矿的工厂

| 工 厂 | 矿石成分,% | | 镍生产能力,t/a | 投产年份 | 产品形式 |
|---|---|---|---|---|---|
| | Ni | Co | | | |
| 尼加罗(古巴) | 1.40 | 0.10 | 22500 | 1944 | 烧结氧化镍 |
| 戈尔达角(古巴) | | | 30000 | 1987 | 烧结氧化镍 |
| 昆士兰(澳) | 1.35 | 0.11 | 18000 | 1974 | 烧结氧化镍块 |
| | | | | | NiS-CuS 精矿 |
| 诺诺克(非) | 1.22 | 0.10 | 30000 | 1974 | 镍粉,镍块 |
| | | | | | NiS-CuS 精矿 |
| 托坎廷斯(巴西) | 1.60 | 0.14 | 5000 | 1982 | 阴极镍 |

经济上是一个不利因素。

(2) 加压硫酸浸出法 褐铁矿型矿石含很高水分(20~50%),如果用卡隆法处理,干燥矿石将消耗大量燃料。1959年开工的古巴毛阿湾镍厂是唯一用酸浸法处理红土矿石的工厂。在高温(>250℃)和高压下,硫酸浸出具有选择性,镍和钴生成稳定的可溶硫酸盐,而硫酸铁(Ⅲ)水解,生成氢氧化铁沉淀。古巴褐铁矿型矿石成分:Ni 1.3%,Co 0.1%,$Cr_2O_3$ 3%,$Fe_2O_3$ 64%,MgO 1.7%。浸出是在45%固体浓度下,用98%的浓硫酸(240kg/T干矿)浸出,温度245℃,釜压4.3 MPa。大约94%的镍和钴被浸出,控制铁小于1g/L。浸出液(Ni 6g/L,Co 0.5g/L,Fe 0.8g/L,Mg 2.5g/L,$H_2SO_4$ 30g/L)用珊瑚泥(碳酸钙)中和,大部分铁、镁被沉淀,然后在高压釜中用硫化氢在120℃和1.1MPa压力下沉淀镍和钴,镍钴硫化物精矿含Ni 50%,Co 5%,Fe 0.7%,S 35%。

酸浸法虽然能量消耗比卡隆法低,但酸耗较大。对矿石的适应性较差,不能处理酸溶性成分较高的矿石,特别是氧化镁含量。

## 3. 镍合金

镍具有良好的力学、物理和化学性质。添加适宜元素可进一步提高它的抗氧化性,耐蚀性,高温强度和改善某些物理性能。在镍合金中主要合金元素为Fe、Cu、Cr、Mo和Co等金属元素。工业上复杂的合金就是由上述元素建立的简单二元和三元系所发展的合金。含铜为30%的蒙乃尔(Monel)合金,是最早发展成功的镍基合金。镍合金可按合金系和用途分类。前者主要为镍铜、镍铬、镍铁、镍钼和镍铁铬系合金;后者主要有高温合金、耐蚀合金、精密合金(含软磁合金、精密电阻合金、电热合金和热电偶合金)、电子管用材料、形状记忆合金和贮氢合金等几类。由于镍合金优异和独特的性能,在能源开发、化工、电子、航海、航空和航天等部门中有着广泛地应用。

### 3.1. 合金分类

#### 3.1.1. 高温合金[88,89]

在高温合金中,镍基高温合金是高温强度最好、应用最广的一类合金。其主要原因是镍中可溶入较多的合金元素。除Cr元素主要起抗氧化、抗腐蚀作用外,其他元素主要起强化作用。使镍合金强化主要有以下几种方法:固溶强化(有W、Mo、Co、Cr和V元素),沉淀强化(Al、Ti、Nb和Ta等形成化合物的元素)和晶界强化(B、Zr、Mg和RE)。特别在镍基合金中可形成共格有序的$A_3B$型金属间化合物γ′[$Ni_3$(Al、Ti)]作为强化相使合金得到有效强化,这是获得比铁基和钴基高温合金有更高的高温强度的主要原因(另见高温合金)。

#### 3.1.2. 精密合金

(1) 软磁合金 主要为Fe-Ni系合金。为了获得好的磁、电和机械性能的综合,合金中还常添加Mo、Cu、Mn或Nb等元素。虽然镍的磁性明显较铁的磁性小(在室温下,镍和铁磁饱和强度分别为0.6和2T),但Ni-Fe系合金则有着可贵的磁特性。以其为基可构成多元合金并使之获得许多实际应用[90~92]。

软磁合金主要分3类:高起始磁导率合金,有1J77(Ni-17Fe-5Mo-4Cu)等,高矩形比合金,有1J83(Ni-17Fe-4Mo),1J67(Ni-31.5Fe-2.5Mo)和恒导磁合金,有1J66(Ni-34Fe-1Mn)和Ni-32Fe-3Mo。其中Ni-50Fe为最典型的软磁合金,且有上述的高起始磁导率,高矩形比和恒导磁合金性能综合。

图7给出Ni-Fe合金3种状态下起始磁导率。从图7中可以看出,在含Ni为78%处,起始磁导率最高,在该处的合金为典型软磁合金,称为坡莫合金(Permalloy)。在此合金基础上发展出一系列的合金,如Ni-16Fe-5Mo,Ni-18Fe-4Mo为钼坡莫合金。图8给出在32kA/m磁场强度下,Ni-Fe合金的磁感应强度。从图8中可以看出,

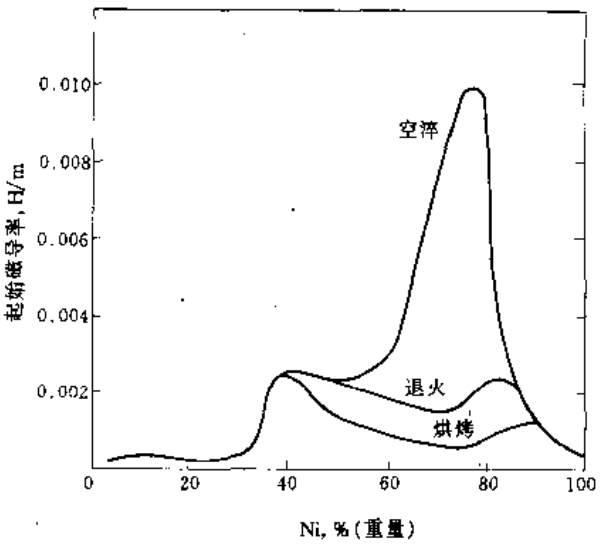



图7 Ni-Fe合金起始磁导率

在高磁场下，Fe-50Ni 有最高的饱和磁感应强度并带有适宜磁导率。

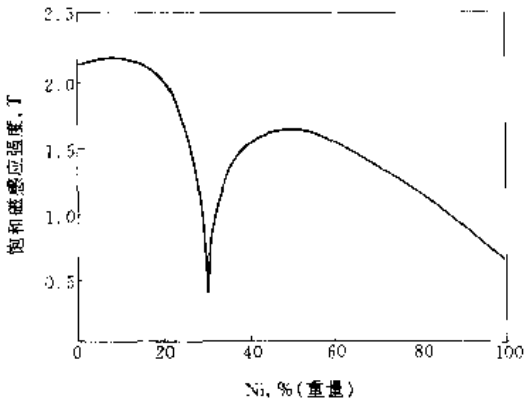



图 8　在 32kA/m 磁场下，Ni-Fe 合金磁感应强度

软磁合金的性质主要取决于合金纯度，热处理状态和组织的结晶取向。鉴于主要磁性能对塑性变形、弹性变形（如落料、矫正、剪切、卷缠）修整、钻孔、焊接、电镀等产生局部和宏观的作用十分敏感，所以制造磁导体的全部工艺都必须在最终热处理前完成（另见磁性材料 4. 块状磁性材料）。

（2）精密电阻合金　镍基精密电阻合金是在一定温度范围内，电阻率的温度系数很低的合金。主要有 2 类：Ni-Cr 和 Ni-Fe 系合金。为改善电学性能，提高耐磨和耐蚀性，合金中还添加少量的 Al，Cu，Fe，V 和 Si 等元素。典型 Ni 基高精密电阻合金成分和性能见表 15[90,93,94]。

Ni-Cr 系合金，电阻率约为锰白铜电阻合金的 2.5～3.5 倍。在－60～300℃范围内，电阻温度系数 $\alpha$ 于 $\pm 20\times10^{-6}℃^{-1}$。在该系合金中，加入元素 Al，除作脱氧剂外，还与热处理工艺相结合提高电阻系数（$\rho$），降低其温度系数（$\alpha$）和对铜的热电势（$E_{Cu}$）。Fe 可改善合金的加工性能、高温机械性能并可抑制因 Al 的添加而引起的晶粒长大。Cu 的加入，可防止晶粒长大，改善合金热加工和冷加工性质。Mn 是脱氧剂和脱硫剂也可细化晶粒使合金易于加工。Si 主要起提高合金的抗氧化性能。

Ni-Mo 合金主要用来做高温和低温应变片和高精度电阻器。在不低于 1100℃淬火后，合金为过饱和固溶体。在随后的 500℃温度下进行稳定化处理后，合金组织中会析出细小弥散的正方相（$Ni_3V$、$Ni_3Mo$、$Ni_4Mo$ 等），析出相不仅会使面心立方晶格基体产生相当大的弹性畸变，而且会使传导电子发生有效散射，从而产生很高的电阻值和低的电阻温度系数。

（3）镍基电热合金[90,92]　铬在镍中的溶解度为 30%，故以镍为基和以镍铬为基的实用工业合金（含 Cr 小于 30%）呈奥氏体组织。典型的合金为 Ni-20Cr 和 Ni-30Cr（～3.5Al）。合金元素 Cr 的加入，能有效地改善合金抗氧化性，增加合金强度和电阻值。图 9 给出二元 Ni-Cr 合金相对氧化抗力。由图可以看出，含 Cr 量小于 7%，氧化速度随 Cr 含量增加而增加，大于 7%后，随 Cr 含量增加将很大的改善合金抗氧化性，同时也使镍电阻逐渐增加。图 10 给出 Ni-Cr 二元合金电阻。此外合金的强度也获得改善。研究结果表明拉拔成线材后，Ni-20Cr 合金具有最优异的综合性能。

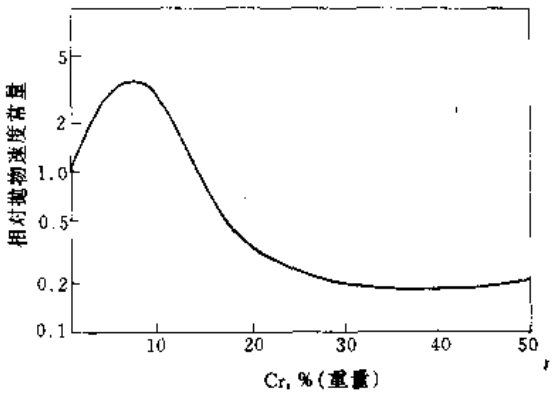



图 9　二元 Ni-Cr 合金相对氧化抗力

表 15　典型镍基精密电阻合金成分和性能

| 合金系 | 牌　号 | 成　分 | 电学性能 | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | $\rho$ $\mu\Omega\cdot cm$ | $\alpha$ $\times10^{-6}℃^{-1}$ | $E_{Cu}$ $\mu V/℃$ |
| Ni-Cr 系 | NiCr | Ni-20Cr | 108 | >100 | 4 |
| | 6J22 | Ni-20Cr 3Al-3Fe-2Mn | 137 | 3.5 | 0.28 |
| | 6J23 | Ni-20Cr-3Al-2Mn-2Cu | 133 | 2.7 | 0.25 |
| | Ni-Cr Mn-Si | Ni-17Cr 4Mn-3Si | 135 | ±10 | <2 |
| Ni-Mo 系 | NiMo | Ni-25Mo | 135 | | |
| | 6JM | Ni-24Mo-3.5Al-0.75Mn 0.75Si | 175～188 | ±10 | <6.5 |
| | 6JG | Ni-10Mo-9V-9G-1Gd | 200～230 | ±5 | <3.5 |

表16 Ni-Cr基合金的典型物理性能

| 合 金 | 熔点,℃ | 密度,g/cm³ | 膨胀系数 $a$(20～1000℃),×10⁻⁶℃⁻¹ | 热导率,W/(m·K) | 比热容,J/(kg·K) |
|---|---|---|---|---|---|
| Ni-24Fe-16Cr-1.5Si | 1320 | 8.2 | 17 | 12.5 | 460 |
| Ni-20Cr-1.5Si | 1400 | 8.4 | 18 | 11.3 | 440 |
| Ni-30Cr-3.5Al-0.5Si | 1390 | 7.9 | 21 | 12.5 | 460 |

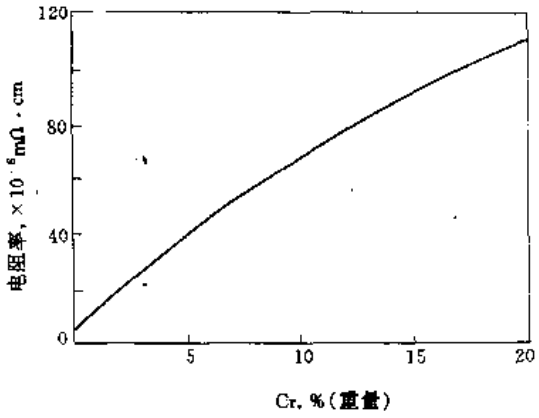



图10 二元Ni-Cr合金电阻

在上述二元合金系的基础上，加入微量Ca、Ce、Zr、Ti和Si等活泼元素可在合金表面形成粘着的保护层(由NiO和$Cr_2O_3$混合物构成的尖晶石结构$NiCr_2O_4$)可进一步改善高温抗氧化力。

镍铬基电热合金最高使用温度分别为1100℃(Ni-20Cr)和1200℃(Ni-30Cr)。这些合金特点是耐蚀和高温强度好，易焊接，适宜在氧化气氛中使用，不宜在含硫的气氛中使用，但价格较铁基耐热合金高。表16给出了Ni-Cr基合金的典型物理性能。在1100℃以下较低温度，使用的电热合金，通常为较经济的含铁的合金，其典型合金为Ni-24Fe-16Cr。在1050℃以下，则使用Ni-Fe基合金，如Fe-35Ni-20Cr-2Si(其在20℃电阻系数为$102\Omega m^{-8}$，电阻温度系数$4.8\times10^{-4}℃^{-1}$)。

(4) 镍基热电偶合金[92,95,96] 镍基热电偶合金广泛用于中温测试。最早曾用Ni-10Cr/Ni-5Al热电偶。由于合金组元Cr和Al择优氧化，故在1000℃温度区间服务几百小时后，存在热电势漂移，导致有20℃测量误差。Burley及其合作者发展的改型合金是用添加硅使之形成硅化物和减少铬的损失方法使热电势稳定。中国热电偶有镍铬-镍锰(镍硅)及其加钇或加钙和混合稀土的改良型，镍钴-镍铝热电偶以及镍铬-锰白铜热电偶。其中以镍铬-镍铝(镍硅)热电偶最常用。表17中给出镍基热电偶合金成分和特性。

镍铬-镍锰(镍硅或镍铝)热电偶中，正极为镍铬合金，在9～10% Ni范围内可获得最大热电势。该合金加入适量Si可调整热电势级别。Si和Co同时加入还对抗氧化性和热电势稳定性有好处。两种较好成分的合金为Ni-9.27～10.4 Cr-0.25～0.29 Si-0.8～1.1Co和Ni-10Cr-0.52Si。负极镍锰(NMn2-2-1)合金选用Ni-1.7Al-2.7Mn-1.3Si-0.8Co配料合金可获得标准的热电势。杂质Fe、Cr、Ti和C降低热电势，而Cu则升高其热电势。若用负极镍硅合金(NSi2.5)，其Si起抗氧化和增加Ni的热电势作用。较好的合金配方为Ni-2.6Si-0.5Co-0.40Mn。早先用镍-5铝及NCr10-NMn2-2-1热电偶已被其取代。研究表明在镍铬-镍硅中，加入0.05% Y或加入0.25% Ca和0.05%混合稀土，可提高热电偶的热电势和高温稳定性，可在1300℃高温下长期使用。

表17 镍基热电偶合金成分和特性

| (+)<br>\<br>(−) | 合金成分 | 工作温度范围,℃ | 相应热电势, mV | 环境气氛 |
|---|---|---|---|---|
| 镍铬<br>\<br>镍锰 | Ni 10Cr～Ni-0.75Co-1.7Si-2.25Mn-1.7Al | 300～1000 | 12.21～41.32 | 氧化气氛 |
| 镍铬<br>\<br>镍硅 | Ni-10Cr～Ni-0.75Co-2.5Si | 300～1000 | 12.21～41.32 | 氧化气氛 |
| 镍钴<br>\<br>镍铝 | Ni-17Co-1.1Si-1.9Mn 1.9Al～Ni-1.1Si-1.5Mn-3Al | 300～1000 | 0.38～13.39 | 氧化气氛 |
| 镍铬<br>\<br>锰白铜 | Ni-10Cr～Cu-43Ni-0.5Mn | 300～600 | 22.91～49.02 | 还原气氛 |

在镍钴-镍铝热电偶中，在正极镍钴合金中，添加铝和硅可最好调整热电势，其最佳成分为Ni-1.95Al-1.0Si-17Co-2.0Mn。负极镍铝合金热电势可用Si和Mn调整，最佳成分为1.3～1.4Mn和0.9～1.1Si和3.1～3.4Al。

### 3.1.3. 镍基耐蚀合金[92,96]

1905年美国生产的Ni-30Cu合金是最早的镍基耐蚀合金，称蒙乃尔(Monel)合金。各国生产的耐蚀合金有几十个牌号，其中使用较广的有Ni-Cu，Ni-Cr，Ni-Mo以及在上述基础上发展起来的多元合金，如Ni-Cr-Mo，Ni-Cr-Mo-Cu合金等。

表 18　蒙乃尔合金性质

| 牌　号 | 状　态 | 抗拉强度，MPa | 0.2%屈服强度，MPa | 伸长率，% | 硬度 $H_V$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 400 合金 | 热轧、退火 | 550 | 200 | 48 | 125 |
| | 冷拔，应力消除 | 580～830 | 380～700 | 35～22 | 160～220 |
| | 铸造合金 | 430～620 | 150～240 | 10～16 | 260 |
| K500 合金 | 热加工后 580℃，16h 时效 | 1100 | 760 | 20 | 300 |

Ni-Cu 合金耐蚀性能在还原性介质中优于镍，而在氧化性介质中优于铜。在无氧和氧化剂条件下是耐高温氟气、氟化氢和氢氟酸的最好材料。在氢氟酸中腐蚀速率受其浓度和温度影响很小，年腐蚀率不超过 200μm。典型合金为蒙乃尔(400)合金，标准成分为 Ni-30Cu-2.5Fe-1Mn-0.15C。该合金具有良好焊接性能。产品有加工态和铸态两种。铸态合金常含有 1～4% Si，低硅铸态合金是加工态合金的补充，而高硅合金对蒸汽和水的腐蚀抗力有改善。对于含 Si 为 4%的铸态合金可用热处理提高其硬度，如在 595℃加热 6 h 后，空冷，硬度 ($H_V$) 可从 260 提高到 300～380。蒙乃尔 400 加工态合金对热处理提高其机械性能是不敏感的，而冷加工对性能改善是行之有效的方法。

添加少量 Al 和 Ti 可时效强化 Ni-Cu 合金，如牌号蒙乃尔 K-500 合金，含有大约 3% Al 和 0.5% Ti，在热加工后于 580℃温度下时效 16h，强度明显增加。表 18 给出蒙乃尔合金性质。

Ni-Mo 合金主要在还原介质下使用，是耐盐酸腐蚀最好的一种合金。在有氧和氧化剂存在时，其耐蚀性会显著下降。Mo 的添加主要是提高合金强度（特别高温强度）和改善腐蚀抗力。工业合金中，含 Mo 量一般低于固溶极限。最简单的二元 Ni-Mo 合金为 Ni-28Mo-5Fe，称 Hastelloy B 合金。它对所有浓度盐酸，直到沸点都有好的抗蚀性，对所有浓度硫酸，在室温下，年腐蚀速率不超过 25μm，在沸腾温度下，浓度小于 60%的硫酸腐蚀速率不超过 100μm/a，浓度大于 60%时，将使该合金腐蚀速率迅速增加。

对于 Ni-Mo 多元合金主要添加为 Cr，用以改善腐蚀(特别抗氧化)抗力。Ni-Cr-Mo 合金兼有 Ni-Cr 和 Ni-Mo 合金性能，并形成如下的 Hastelloy 合金系列：

| | |
|---|---|
| Hastelloy B | Ni-28Mo |
| Hastelloy W | Ni-25Mo-5Cr-5Fe |
| Hastelloy C | Ni-17Mo-15Cr-5Fe-4W |
| Hastelloy N | Ni-17Mo-7Cr-5Fe |
| Hastelloy X | Ni-9Mo-22Cr-18Fe |
| Ilium G | Ni-6.5Mo-22.5Cr-6.5Fe-6.5Cu |

这些合金主要在还原和氧化混合介质条件下使用。这类合金在高温氟化氢气中，在含氧和氧化剂的盐酸、氢氟酸溶液中以及在室温下的湿氯气中耐蚀性良好。Ni-Cr-Mo-Cu 既具有耐硝酸又有耐硫酸腐蚀的能力，在一些氧化-还原性混合酸中也有很好的耐蚀性。含有 6.5% Cu 的 Ilium G 合金主要以铸态形式使用。

Ni-Cr 合金主要在氧化介质条件下使用，抗高温氧化和含硫、钒等气体的腐蚀，其耐蚀性随 Cr 量增加而增强，也具有较好耐氢氧化物 (KOH，NaOH) 腐蚀和耐应力腐蚀的能力。含铬超过 30%合金有两相组织 ($\gamma$-Ni 和 $\alpha$-Cr 相固溶体)。由于 $\alpha$-Cr 相脆性，合金塑性随 Cr 量增加而降低。可以用添加 1.5% Nb 和少量 C、N 和 Si 改善高温强度和延性并减少高温使用后的脆性。含 Cr 量小于 35%的 Ni-Cr 合金有着相当好的热加工塑性，虽然可用添加 Ti 或 Zr 方法改善高 Cr 合金热加工塑性，但通常还是以铸态形式使用。

### 3.1.4.　电真空用镍合金[10～12]

电真空用镍合金主要有两类，即阴极用镍(合金)和封接合金。

(1) 阴极用镍　是其在电真空工业中重要用途之一，主要作为氧化物（氧化钡）阴极基金属（又称阴极芯），保证阴极产生大电流且又长寿。但纯 Ni 基金属阴极的激活性能差，热强度低。为了提高纯镍阴极上述性能，在 Ni 中除添加 Si、Mg 外，还添加 W、Ca、Zr、RE、Al 等元素。基体金属 Ni 中活性元素与涂层氧化钡反应持续地供给自由钡以抵偿蒸发和氧化过程中钡的消耗。表 19 给出氧化物阴极芯用镍的成分。在表 19 中还给出电真空结构材料用镍和镍合金。含 0.1～0.25% Si 的镍硅合金早就用来制造氧化物阴极芯，但器件在工作过程中，氧化物阴极芯与金属界面上将会产生一层 $BaSiO_4$ 高电阻层，从而会降低发射能力，缩短电子管寿命。Mg 虽对碱土金属氧化物有强的还原作用，但 Mg 具有高的饱和蒸气压，镁含量过多，易造成极间漏电和增加电容值使电真空失常，故一般加入量为 0.03～0.15%。Mn 的加入除增加镍的强度和耐热性外，还可消除硫的有害影响并提高 Ni 的逸出功从而减少材料热电子和次极电子的发射。

(2) 封接合金　通常指平均热膨胀系数为 4～10×

表19 氧化物阴极芯用镍（合金）

| 分类 | 牌号 | 主要化学成分 | 杂质总和，% | 用途 |
|---|---|---|---|---|
| 旁热式阴极芯 | DN | Ni-0.02～0.1Si-0.02～0.1Mg-0.02～0.1Mn | 0.35 | 氧化物阴极芯，但不适宜长寿 |
| | NSi0.19 | Ni-0.15～0.25Si | 0.50 | |
| | NSi0.2 | Ni-0.15～0.25Si | 0.60 | |
| | DNMg0.06 | Ni-0.03～0.1Mg | 0.35 | |
| | NMg0.1 | Ni-0.07～0.15Mg | 0.40 | |
| | $NW_4$-0.2 | Ni-3～4W-0.08～0.2Ga | 0.2 | 氧化物阴极芯 |
| | Ni-W-Mg | Ni-0.05～0.09Mg～4W | | |
| | Ni-W-Zr-Mg | Ni-0.05～0.09Mg-2～6W-0.1～0.2Zr | | |
| 结构材料用 | NMn3 | Ni-2.3～3.3Mn | 1.5 | 行波管引出线，灯丝挂构、支架等收讯放大管螺丝；高调制管、高压整流管引出线 |
| | NMn5 | Ni-4.6～5.4Mn | 2.0 | |
| | NCu-42-1 | Ni-1.25～2.25Mn～38～42Cu | | 磁控管输出管套筒等 |

$10^{-6}℃^{-1}$的膨胀合金，又称定膨胀合金。主要作电真空器件中金属与玻璃或陶瓷封接。

由于金属与玻璃热膨胀系数差异很大，故要求封接合金在使用温度范围内无相变，膨胀系数与被封的玻璃或陶瓷基本一致或塑性好；合金熔点必须高于玻璃熔封和陶瓷封焊温度，封接合金还应具有一定导电和导热能力。最早取代铂的封接合金为Fe-42Ni（牌号4J42），后来进一步改进这种合金并在表面涂覆一层薄铜（重量约为总重量的30%），又称杜美丝，用于软玻璃与引出线封接。

封接合金主要为二元Ni-Fe合金及在其基础上发展的三元合金（Fe-Ni-Co，Fe-Ni-Cr等）。二元Ni-Fe合金线热膨胀系数在铁素体和奥氏体结构之间界区有明显的反常。图11给出在20℃温度下Ni-Fe合金的膨胀系数。在Fe-36Ni合金具有最小值，并保持到绝对零度温度，因此，在冷冻工程中有很重要的应用。反常的膨胀是与合金的磁性相联系。低膨胀系数是由正常热膨胀和磁致伸缩平衡的结果。高于居里温度后，膨胀恢复正常。Ni-Fe合金膨胀系数除主要受合金中Ni/Fe比影响外，其他元素存在（增加膨胀系数）、退火（增加系数）和冷加工（降低系数）也会影响膨胀系数值。对于36% Ni合金可用冷加工使其膨胀系数成负值。元素Co的添加特别重要，因为它降低膨胀系数，同时又升高居里温度，从而可拓宽低膨胀系数的温度范围。最重要的合金为Fe-29Ni-17Co（牌号4J29），又称可伐（Kovar）合金，用于硼硅硬玻璃密封。表20给出典型封接合金的牌号、成分、性能和用途。在Fe-Ni-Cr系合金中，中国应用最多的是Fe-47Ni-1.2Cr和Fe-49Ni-5.5Cr两种合金。由于添加了活性大的元素Cr，它与氧生成致密的绿色氧化膜，不仅阻碍合金继续与氧反应，且和基体金属结合牢固和易于被铅玻璃润湿，使封接牢固。

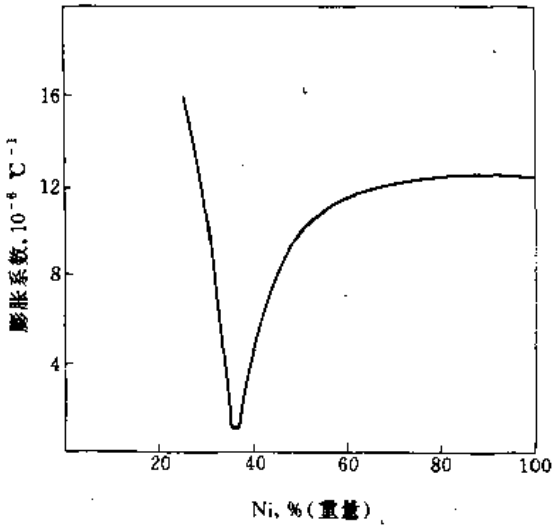



图11 20℃温度下，Ni-Fe合金膨胀系数

除了Fe-Ni合金系外，还发展了具有抗磁，高导电，高导热或其他综合性能封接合金。如无磁封接合金有Ni-Cu系（Ni-60Cu，Ni-55Cu 和 Ni-40Cu），Ni-Mo系[Ni-25Mo（-5Cu），Ni-22Mo（-3Cu）] 和 Ni-Mo-W系[Ni-10Mo-10W（2～5Cu）]。Ni-Cu合金塑性良好与95% $Al_2O_3$陶瓷钎焊，密封性好，但膨胀系数大，封接应力大。Ni-Mo系合金，有较好加工性和Ar弧焊接性能是目前无磁膨胀合金系列与陶瓷封接较为适宜的材料。

表 20　典型封接合金的牌号、成分、性能和用途

| 合金系 | 牌号 | 主要成分，% | 平均热膨胀系数 $10^{-6}℃^{-1}$ | 主要用途 |
|---|---|---|---|---|
| Fe-Ni | 4J42 | Fe-42Ni | 4.4～5.6 (20～300℃) | 与铂组玻璃或陶瓷封接作阴极，阴极支撑筒，阴极支承片；密封插头 |
| | 4J43 | Fe-43Ni | 5.4 (20～350℃) | 作杜美丝芯丝，与软玻璃封接 |
| | 4J52 | Fe-52Ni | 9.8～11.0 (20～300℃) | 与软玻璃封接，作引线和电视用玻璃封接 |
| | 4J29 | Fe-29Ni-17Co | 4.6～5.2 (20～400℃) | 与铂组玻璃和高纯 $Al_2O_3$ 陶瓷封接 |
| | 4J30 | Fe-30Ni-13Co-0.28Cu | 4.0 (20～400℃) | 与钨组硬玻璃封接，用于制造磁控管、调速管等 |
| Fe-Ni-Co | 4J33 | Fe-33Ni-14.6Co | 5.9～6.9 (20～400℃) | 瓷封合金，与 95%$Al_2O_3$ 封接 |
| | 4J34 | Fe-29Ni-20Co | 6.2～7.2 (20～400℃) | 最重要封接结构材料与 95%$Al_2O_3$ 封接 |
| Fe-Ni-Cr | 4J6 | Fe-42Ni-6Cr | 9.5～10.5 (20～400℃) | 与钾组玻璃封接，或与陶瓷封接，为应用最广最早牌号 |
| | 4J47 | Fe-47Ni-1.2Cr | 8.2～8.7 (20～400℃) | 与特种玻璃封接，是本系用量最大的合金 |
| | 4J49 | Fe-47Ni-5.5Cr | 9.2～10.2 (20～400℃) | 与铂组玻璃封接，作电子束管阳极帽 |

## 3.2.　塑性加工

### 3.2.1.　熔　炼[92,100]

镍和镍合金可在燃油炉、燃气炉或电炉中成功地熔炼。然而更多地倾向采用电炉熔炼，主要原因在于电炉熔炼有很好地适应性并完全消除燃料带来的污染。对于普通镍合金，电炉熔炼是最经济的方法。每炉熔炼金属重量可达 10t 规模，对于工业上需求少的一些镍合金，每炉仅炼 50kg。其熔炼程序和许多金属一样，有以下几点注意：使用纯度好的原料和无污染的废屑以保证适宜的价格；熔炼前所有废屑必须清洗和脱脂；熔炼时避免耐火材料，渣液的污染；用碳电极产生的 CO 沸腾法去氧体；浇注前用 Si 和 Al 脱氧，用 Ti 固氮，添加 Mg 或 Ca 法控硫含量。浇注温度因材料而易，纯 Ni 为 1540℃。Ni-Cu（蒙乃尔 400）合金为 1460～1500℃。Ni-Cr 合金为 1580～1600℃。高温合金因成分复杂，为保证好的性能熔炼工序复杂（见高温合金）。

### 3.2.2.　加　工[92]

3.2.2.1.　热加工　镍合金在热加工前必须对铸锭清理（去除表面缺陷和鳞皮）。一般用锻锤、水压机或挤压机对铸锭进行加工开坯。对于软质材料也可用热轧直接开坯。在用热轧或锻造开坯加工中，道次减缩率应尽量小，以避免铸造组织中出现晶间裂纹。在热加工期间，必须在低硫燃料中加热坯料，如油燃料中含硫应小于 0.2%，而燃气中，含硫应低于 0.25g/m³。加热温度因合金不同和加工操作而异，一般在 850～1200℃。对于纯镍和大多数易加工的 Ni-Cu 合金，热加工开始温度为 1150℃，在 900℃或更低的温度下加工终止。Ni-Cr 合金，特别高温合金，由于高温强度高，热加工较困难，对最新发展的合金，热加工温度允许范围是很窄的，在 50～100℃内。由于这类合金热扩散性能差，故尽可能使工具和铸锭接触时间最少，以避免表面过冷而出现裂纹的危险。因此快速锻造和挤压加工是这类合金应采取的主要加工工艺。在 1500t 锻压机上可加工 2.7t 的高温合金铸锭，开坯后的晶粒组织满足下一步热加工的要求。对于高强镍合金采用玻璃润滑挤压开坯是很方便的。用铸锭或机加工坯料做挤压坯料。最大直径为 300mm，坯料可一次挤压成棒料（直径 20～120mm）和矩形截面（从 6×32 到 80×200mm）。可用热穿孔和钻孔的坯料作挤压管坯，挤压后再经拉伸加工生产无缝管。对于镍合金，挤压温度为 1150～1200℃。通过模具的挤压速度大约为 0.5～12cm/s。速度太低，将会使坯料在挤压完成前降温太多，速度太快，将会引起局部熔化和产品裂纹。

开坯后，进一步热加工可用轧制完成棒、带和薄板产品的加工，且允许有较大的热加工道次变形量。这些热加工产品可以用于生产锻件和机加工产品或冷加工用坯料。

3.2.2.2.　冷加工　镍和镍合金使用冷加工设备和

加工程序与钢很类似。其主要差别在于镍和镍合金缺少自然氧化膜致使润滑变得更为重要。

冷轧前坯料的处理主要去鳞皮。热轧板坯最终厚度通常为2～2.5mm，表面有氧化膜。冷轧前应酸洗去除。对Ni，Ni-Cu，Ni-Fe合金，去鳞可用含2%硝酸钠和10%浓度的硫酸混合液，在90～100℃温度下酸洗大约1h。对于含Cr的镍合金，去鳞是困难的。这种合金去鳞皮开始需借助于熔融盐的帮助。在盐浴中处理，通常是在500℃几分钟后水淬，随后在2%氯化铁和含7%硝酸溶液中，在60～70℃温度下浸泡或在20%硝酸和5%氢氟酸溶液中于40～60℃温度下浸泡去鳞。

板材是由轧机冷轧生产。对于镍和软质镍基合金，二辊轧机是适宜的，在大的冷加工硬化出现前，一直可进行冷轧加工减缩。这些板材通常进行光亮气体退火，退火温度800～900℃。对于硬的镍合金，应采用功率大的四辊轧机或森吉米尔（Suedzimer）轧机。由于很难进行光亮退火，故通常在空气中退火和用酸洗去鳞。冷轧和退火可反复进行，直到达到要求所需规格。

线材是采用拉伸方法生产。不同合金拉伸工艺有很大的不同。一般冷拉线材坯料是用直径为7～8mm热轧坯料。软合金可用肥皂和油作润滑剂，一般拉伸很少遇到困难。然而镍铬合金（无论二元电热合金或高温合金）将会遇到困难。对于硬度大的合金，坯料冷拉前应在保护气氛下1050℃左右进行退火，随后碱洗和酸洗去鳞，表面涂铅后，用硬质合金模具拉伸。拉到直径2.5mm线材后，用1%硝酸浸泡脱铅。在1050～1100℃温度下，分解氨保护退火。酸洗后再涂铅并进一步通过与模拉伸到直径1mm。再次脱铅、退火，线材在金刚石模具中拉伸到所要求的尺寸。拉伸时用矿物油或油水乳液润滑，最后在分解氨中进行成品退火。

#### 3.2.3. 热处理[101]

镍合金热处理有两种作用。其一，冷加工过程中，中间退火热处理使恢复塑性满足进一步加工的需要。其二，是采用固溶和沉淀处理，使材料性能得以改善。

镍和镍合金板材或带材的退火处理的温度大约在800～1050℃，热处理的保温时间平均为15min。热处理设备可以为空气炉中分批退火，也可在保护气氛下连续退火炉中处理。

线材的最终退火通常拆卷通过电热丝缠卷的电炉中退火。退火速度为每秒几米。退火在还原或保护气氛中进行，退火时间在许多情况下不少于1s。因此退火处理温度高于间断式和传输带材炉子中的温度。实际上镍铬线的退火温度为1050℃。

沉淀硬化处理，必须非常细心控制温度、时间和冷却速度以保证获得所需要的性质。特别注意避免硫对合金的污染。因此除了燃料、耐火材料要求低硫外，在热处理前必须很细心的清除合金表面油的沾污和润滑剂污染。

## 4. 规格与分析方法

### 4.1. 产品规格

镍的产品按纯度范围有Ⅰ级镍（精炼镍）和Ⅱ级镍。Ⅰ级镍包括电解镍板，电解镍圆、镍粉（羰基法和氢还原法）、镍丸、压制镍块等。Ⅱ级镍包括镍铁、氧化镍。

镍的产品标准：

| | |
|---|---|
| ISO 6283--1979 (E) | 精炼镍 |
| GB 6516－86 | 电解镍 |
| ANSI/ASTM B39—79 | 镍 |
| ASTM A636 | 氧化镍 |
| BS 375--1977 | 精炼镍 |
| JIS H2104—1970 | 镍锭 |
| JIS C2316 | 镍铁 |

镍产品的典型成分列于表21。

### 4.2. 分析方法

丁二酮肟重量法是测定常量镍的常用经典方法，可作常规分析，也是仲裁分析方法。容量法快速测定镍多采用EDTA络合滴定法，丁二酮肟比色法可用于分析微量镍。

仪器分析正广泛地用于镍和含镍物料的工业分析，如分光光度分析、原子吸收分光光度分析、光谱分析、X

表21 镍产品的典型成分

| 生产厂家 | 名 称 | 化学成分，% | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Ni | Co | Cu | Fe | Pb | Zn | S | C | Si | P |
| INCO(汤普森) | 电解镍 | >99.9 | 0.06 | 0.0025 | 0.0005 | 0.0002 | 0.0003 | 0.0007 | | | |
| 鹰桥(克里斯蒂安松) | 电解镍 | 99.98 | 0.0005 | 0.0001 | 0.0008 | 0.0001 | 0.0002 | 0.0002 | 0.0007 | 0.0005 | |
| 鹰桥(克里斯蒂安松) | 镍粒 | 99.7 | 0.0005 | 0.0002 | 0.004 | 0.0001 | 0.0002 | 0.0005 | 0.002 | | |
| 鹰桥(博纳阿) | 镍铁 | 36 | | | | | | 0.08 | 0.06 | 0.3 | 0.01 |
| INCO(铜崖) | 烧结氧化镍 | 76 | 0.75 | 0.75 | 0.25 | | | 0.02 | | | |
| INCO(铜崖) | 羰基镍粉 | | 0.0001 | 0.0001 | 0.0005 | 0.00005 | 0.0001 | 0.0002 | 0.065 | 0.0001 | |
| INCO(铜崖) | 羰基镍丸 | >99.97 | 0.0001 | 0.0001 | 0.0009 | 0.00005 | 0.0001 | 0.0002 | 0.0063 | | |

射线荧光分析等。一些现代化的工厂采用 X 射线荧光分析法进行过程在线控制分析。

用于工业分析的标准分析方法：

GB 5123—85　　镍的光谱分析方法

GB 51941—4—85　　高冰镍化学分析方法

GB 8647.1—10—88　　镍化学分析方法

ISO 6351—1985 (E)　　金属镍中银、铋、镉、钴、铜、铁、锰、铅及锌含量的测定——火焰原子吸收分光光度法

ISO7523—1985 (E)　　金属镍中银、砷、铋、镉、铅、锑、硒、锡、碲及铊含量的测定——电热原子吸收光度法

## 5. 毒性及环保

(1) 毒性　对镍的毒性，主要是指镍的化合物（盐类，氧化镍，硫化镍和羰基镍），已经进行了大量研究工作（见镍化合物），在文献 [107] 中作详细综述。

(2) 环境保护　镍提取冶金的环境保护，首要问题是含二氧化硫烟气的治理，工业发达国家已是一个刻不容缓的问题，世界上重要的镍生产厂家都研究采用新的生产工艺减少二氧化硫向大气排放，如鹰桥镍矿公司于 1970 年末完成了一项耗资 7300 万美元的熔炼厂环境改进工程 (SEIP)[38]，国际镍公司对铜崖冶炼厂的全面改造，是一项历时十多年，花费数亿美元的巨大工程[24]，这些是镍工业实现现代的成功实例。

中国环境保护已经走上法制化的轨道。为了贯彻环境保护法等一系列法律、法规，制定了相应的国家标准。

GB 3095—82《大气环境质量标准》规定了大气中飘尘和二氧化硫的浓度极值。GB 4913—85《重有色金属工业污染物排放标准》进一步作了明确规定：

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 粒尘 mg/m³ (标准状态) | 镍冶炼 | 电炉 | 新厂 | 现有厂 | 300 |
| | | 熔铸反射炉 | 新厂 100 | 现有厂 | 150 |
| 二氧化硫 % | 镍冶炼 | 电炉 | 新厂 0.05 | 现有厂 | 0.25 |
| | | 转炉 | 新厂 0.05 | 现有厂 | 0.25 |

GB 8978—88《污水综合排放标准》将镍列为第一类污染物，规定最高允许的总镍排放浓度为 1.0mg/L。

## 6. 经济概况[2,103~105]

西方世界镍的消费量从 1945 年到 1974 年曾以年平均 6.5%的速度增长，达到每年 576kt 的水平，以后由于石油危机，西方世界经济严重衰退，镍消费的增长速度也大大减慢，到 1986 年以前，始终未能超过 600kt。1987 年开始，西方世界不锈钢产量开始较大幅度增长，促使了镍消费量增加。镍的生产受消费增长速度缓慢的影响，原生镍的产量低于消费的需求，目前西方世界靠前苏联和古巴出口的镍维持供求平衡（见表 22）。

表 22　西方国家镍的生产和消费，kt

| 年　份 | 1974 | 1979 | 1982 | 1984 | 1988 |
|---|---|---|---|---|---|
| 西方国家产量 | 542 | 460.5 | 388.5 | 505.3 | 530 |
| 东方国家出口 | | | | | 67 |
| 西方国家总供应量 | | | | | 630 |
| 西方国家总消费量 | 562.1 | 587.4 | 456.4 | 580.2 | 625 |

| 年　份 | 1990 | 1991 | 1992 | 1993 | 1994 |
|---|---|---|---|---|---|
| 西方国家产量 | 570 | 600 | 580 | 570 | 580 |
| 东方国家出口 | 95 | 125 | 110 | 115 | 120 |
| 西方国家总供应量 | 665 | 725 | 690 | 685 | 700 |
| 西方国家总消费量 | 675 | 685 | 625 | 672 | 694 |

镍市场长期处于不稳定状态，除了受世界经济周期性衰退影响外，还受供求平衡，能源供给和价格，银行利息等诸多因素的影响。80 年代前半期，镍市场非常不景气，镍价疲软，维持在每 1b (1lb=0.4536kg，下同) 2 美元的水平上，大多数镍生产厂家处于亏损局面。国际镍公司自 1981 年连续 4 年亏损，而 1988 年和 1989 年镍市场出现前所未有的好转，伦敦金属交易所平均价达到 5.82 美元/1b，国际镍公司交货量 233kt，利润达到 7.53 亿美元。面对这种动荡的市场状况，迫使生产厂家设法降低生产成本，当 1990 年再次出现镍下跌时，生产厂家已能经受这种变化。表 23 为历年来市场价格的变化。

1993 年，中国生产了 29kt 镍。镍的实际需求为 45kt，进口的镍材、镍和镍合金约相当于 10kt 镍，此外还进口了相当数量的不锈钢。中国的消费水平还比较低，镍钢比小于 0.035‰，远低于先进工业国家 (1.00‰以上) 的水平。

## 7. 用　途[106,107]

镍是一种传统的原材料，广泛用于现代科技和工业的许多领域。大部分镍用在冶金部门，生产不锈钢和各种合金。1889 年首次发现含镍铁合金的优良性能以来，陆

表 23　镍的价格，美元/lb

| 年　份 | 1979 | 1980 | 1981 | 1982 | 1983 | 1984 | 1985 | 1986 | 1987 | 1988 | 1989 | 1990 | 1991 | 1992 | 1993 | 1994 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| LME 现货平均价 | 2.77 | 2.96 | 2.70 | 2.20 | 2.12 | 2.16 | 2.26 | 1.76 | 2.21 | 6.25 | 6.03 | 4.03 | 3.70 | 3.17 | 2.40 | 2.876 |
| INCO 供货价（包括中间产品） | | | | | | 2.28 | 2.31 | 1.94 | 2.18 | 4.81 | 5.61 | 4.10 | 3.84 | 3.38 | | |

续开发了3000多种镍合金。现在镍的应用内容涉及30多万项。图12和图13表明了镍的直接用途和最终消费领域的分配。

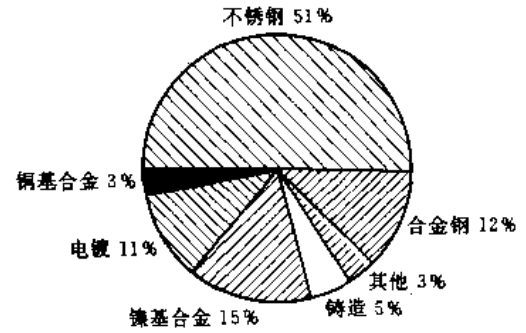



图12 西方国家镍的直接用途

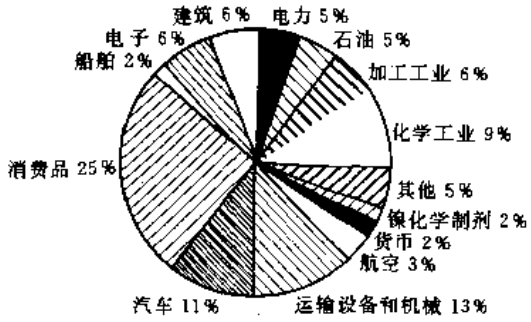



图13 西方国家镍的最终消费领域

镍-铬和镍-铁-铬合金是常用的耐高温氧化合金，以线或带材形式用作许多电热装置(工业炉，化学高温过程装置)的发热元件。随着半导体元件的高度集成化，采用42镍铁合金作半导体引线框。化学工业中，合金800是用于蒸汽/烃类重整装置的顶头和引线的标准材料。

镍-铜合金，它的耐气蚀性和耐腐蚀性，可用于热交换器、泵件、船舶推动器。化学工业中制造容器、过滤网等。合金的耐盐水性能使它适合于海水淡化厂和制盐厂制作海水蒸发器。

镍还用于一些新型功能材料，如储氢合金和形状记忆合金。

纯镍可加工成板、管、线、箔等，用于化工、纺织、食品、雷达、电视等各个方面。镍管制造烧碱的浓缩设备；镍短纤维热管吸液芯可作化工设备的过滤元件；镍片用于超声波装置；镍箔作电子仪器导线等。

镍粉用于粉末冶金制品、磁性合金、控制膨胀合金、焊药、金属陶瓷制品等。70%的镍粉消耗量用在制造镍镉蓄电池，镍粉也制造燃料电池的电极。镍不仅用于通常的电镀，镍包覆粉和合金粉，还可作为高温喷涂材料。雷尼镍是催化氢化常用的催化剂，超细镍粉具有更好的催化活性。

高强度耐腐蚀含镍不锈钢有广泛的用途。化学工业要消费大量不锈钢制造反应器，高压容器等。其他如能源、食品、医药、环境保护海水淡化，湿法冶金等都要用耐腐蚀的含镍不锈钢作防腐结构材料。

含镍不锈钢作为一种高强度轻质功能材料，大量用于铁路车辆、汽车外壳、高层建筑等很多方面。在飞机制造业中最集中的应用在发动机生产上。宇宙飞船、人造卫星，航天飞机等飞行器都要用含镍材料作结构部件和外壳的材料。

目前在燃气轮机、喷气发动机、火箭推进器等高性能的高温热机，其主要结构材料多使用镍基或钴基为主的超耐热合金。年产300kt合成氨装置和乙烯装置，都采用工业汽轮机作主要动力。汽轮机叶片、主轴和喷嘴等用镍耐热合金制造。具有耐辐射功能的合金也是原子能反应堆的重要材料。在核电工业，每亿瓦特装机容量要耗费1300t镍不锈钢。

## 参考文献

[1] 张学铭等编，《化学小辞典》，424页，394页，科学技术文献出版社，北京，1984年。

[2] Hayes, E. J.，那富智译，有色冶炼，(1)，42～45(1993)。

[3] "Ullmann", 5th ed., vol. A17, pp. 159～160, 1991.

[4] Корнилов, И. И., "Никель и его спл'авы", стр. 62～125, Москва, 1958.

[5] Ozberk, E. et al., *CIM Bull.*, (9), 99～106(1983).

[6] Boldt, J. R., Jr., Queneau, P. E., "The Winning of Nickel", Toronto, 1967.

[7] Alcock, R. A., "The Character and Occurrence of Primary Resources Available to The Nickel Industry", in Tyroler, G. P., Landolt, C. A. (eds.), "Extractive Metallurgy of Nickel and Cobalt", pp. 67～89, The Metallurgical Society of AIME, 1988.

[8] 陈晓洪、傅崇说，"海洋多金属结核处理研究现状及发展趋势"，有色金属，(3)，39～41(1994)。

[9] 王德雍等，"中国镍钴工业的现状与展望"，载于中国有色金属学会和金川资源综合利用技术开发中心编，《全国第一届镍钴学术会议论文集》，补篇，1～9页，1987年(内部资料)。

[10] 《国外有色冶金工厂——镍和钴》，冶金工业出版社，北京，1975年。

[11] Landolt, C. A. et al., "Nickel Smelters Survey-Review", in Taylor, J. C., Jraulsen, H. R. (eds), "World Survey of Non-Ferrous Smelters", TMS/AIME, 1987.

[12] Ozberk, E. et al., "Review of Nickel Smelters —— Responses to Questionnaire", in Ozberk, E., Marcuson, S. W. (eds), "Nickel Metallurgy vol. I, Extraction and Refining of Nickel", pp. 304～319, The Metallurgical Society of CIM, Montreal, 1986.

[13] Kerfoot, D. G. E., "Review of Hydrometallurgical Refining Operations: Responses to Questionnaire", 同[12],

pp. 426～441.
[14] Burkin, A. R., "Extractive Metallurgy of Nickel · Critical Reports on Applied Chemistry" vol. I, 1988.
[15] 徐传华，"镍冶金评论"，载于徐传华等编，《全国第一届镍钴学术会议论文集·第二册·冶金》，中国有色金属学会，1987 年。
[16] Diaz, C. M. et al.，覃坚译，"镍火法冶金生产综述"，有色冶炼，(5)，1～16(1992)。
[17] "Vammala Mine", *Mining Magazine*, **147**(2), 112～121 (1982).
[18] Mashanyare, H. S., Storey, M. J., "Problems Associated with the Processing of Nickel Ores"，同[12]，pp. 13～35.
[19] Bruce, T. J., Orr, R. G., "Pyrrhotite Rejection at Inco ltd's Manitoba Division"，同[12]，pp. 57～94.
[20] Schabas, W., "The Sudbury Operations of Inco Metals Company", *Can. Min. J.*, (May), 49～56, (1977).
[21] Landolt, C. A. et al., "Nickel & Copper Smelting at INCO's Copper Cliff Smelter", in Landolt, C. A. (ed.), "Extractive Metallurgy of Copper, Nickel and Cobalt. vol. Ⅰ, Copper and Nickel Smelter Oparations", The Paul E. Queneau International Symposium, 1993.
[22] Barker, C. W. et al., "Development of Flotation Practice at Trojan Nickel Mine Concentrator, Zimbabwe", Trans. Instn Min. Metall., Sect. C; Mineral Process. Extr. Metall., 91, pp. 135～147, December, 1982.
[23] "Nickel Scgregation", TMS/AIME, 1972.
[24] "Development of The Minpro-Pamco Nickel Segregation Process", *J. Metals*, **36**(9), 42～46(1984).
[25] Береговский, В. И., Гудима, Н. В., "Металлургия никеля", 1956.
[26] Смирнов, В. И. и др., "Металлургия меди никеля и кобальта", Цас. Ⅰ.
[27] 陈新民主编，《火法冶金过程的物理化学》，287～338 页，冶金工业出版社，北京，1983 年。
[28] 北京有色冶金设计研究总院金川有色金属公司编译，《铜镍矿电炉熔炼》，冶金工业出版社，北京，1981 年。
[29] 刘庆德、王树清，有色冶炼，(4)，14～20(1989)。
[30] 陈林章，有色金属，(1)，1～3(1986)。
[31] 同[10]，43～48 页。
[32] US 4344792(1982), O'Neill, C. E. (INCO Ltd.).
[33] Diaz, C. et al., "INCO Roast-Reduction Smelting of Nickel Concentrate"，同[21]，pp. 583～599.
[34] Mckague, A. L. et al., *CIM Bulletin*, **73**(818), 132～145 (1980).
[35] Mahant, R. P. etal., *CIM Bulletin*, **77**(866), 86～92 (June 1984).
[36] Rivett, L. S., *C. M. J.*, (May), 34～41(1978).
[37] 顾凌霄摘译，"铜镍生产中的自热熔炼"，有色冶炼，(1)，56(1985)。
[38] Tarasov, A. V., Bystrov, V. P., "Smelting of Nickel Ores and Concentrates Vsing Vanyukov process"，同[21]，pp. 659～666.
[39] Landolt, C. A. et al.，王岳译，"国际镍公司铜崖炼铜厂的改造"，有色冶炼，(5)，17～24(1992)。
[40] "卡尔古利镍冶炼厂考察报告"，有色金属，(6)，42～45 (1991)。
[41] 顾凌霄摘译，"在氧气顶吹炉内自热熔炼铜镍矿石"，有色冶炼，(5)，58～59(1989)。
[42] Iandolt, C. A. et al., *J. of Metals*, **44**(9), 50～55(September, 1992).
[43] Пришлецов, Д. В., Ежов, Е. И., "Совершенствание шахтной плавки окисленных руд" сб. науч. тр. "Научные исследования и проектные разработки в металлургии никеля, кобальта и олова", стр. 65～70, Гипроникель, 1984.
[44] 毛月波、祝明星等编，《氧在有色冶金中的应用》，119～123 页，冶金工业出版社，北京，1988 年。
[45] Crawford, C., "New Caledonia · Nickel - SLN", *Steel Times*, (Sep.), 794～799(1976).
[46] "Ullmann", 5th ed., vol. A17, pp. 199～205, 1991.
[47] "希腊拉瑞姆纳厂从红土矿生产镍铁，电解镍"，国外重金属冶炼，(3)，16～22(1973)(译自《Symposium Nickel》，pp. 97～106, 1970).
[48] Corrigan, J. H., "Nickel Laterite of Central Dominican Republic, part Ⅰ, Pyrometallurgy. Fuel and Power Generation"，同[21]，pp. 427～440.
[49] 唐盛尧，"义乌冶炼厂镍钴回收工艺及生产实践"，重有色冶炼，(5～6)，1～4(1984)。
[50] Derek Kerfoot, G. E. et al., "The Hydro and Electrometallurgy of Nickel and Cobalt"，同[7]，pp. 267～421.
[51] "Ullmann", 5th ed., vol. A17, pp. 175～177, 1991.
[52] Sproule, K. et al., "Treatment of Nickel Copper Matte", *J. of Metals*, **12**(3), 214～219(1960).
[53] 同[20]，pp. 66～74.
[54] 同[43]，cTp. 25.
[55] "Ullmann", 5th ed., vol. 17, p. 188, 1991.
[56] Баймаков, Ю. В., Журин, А. И., "Электролиз в гидрометаллургии", стр. 142～214, Москва, 1977.
[57] Хейфец, В. Л., Грань, Т. В., "Электролиз никеля", стр. 13～18, 1975.
[58] Scales, M., *Can. Min. J.*, **109**(6), 105～107(1988).
[59] Bale, R. A. et al., "Inco's Pressure Carbonyl Refining of Nickel"，同[12]，pp. 532～551.
[60] Wiseman, L. G. et al.，王永慧译，"国际镍公司铜崖镍精炼厂"，有色冶炼，(2)，6～14(1992)。
[61] Scales, M., *Can. Min. J.*, **109**(6), 59～62(1988).
[62] 冶金工业部北京有色冶金设计院等编，《国外氨浸法提取镍钴技术》，1971 年(内部资料)。
[63] 甘肃金川公司技术情报室编译，《澳大利亚镍钴工业》，84～118 页，1983 年。
[64] Renzoni, L. S. et al., *J. of Metals*, **10**(6), (1958).
[65] Goble, M. L. et al., "Electrolytic Nickel Production in the

Thompson Refinery",同[12],pp. 464～480.
[66] Werniuk, J., "INCO Thompson", *Can. Min. J.*, **109**(6), 88(June, 1988).
[67] 钟让泉,"高冰镍阳极电解生产零号镍的技术控制",有色冶炼,(3),6～10(1993)。
[68] Yang Yuhua, et al., "Operating Practice and Technical Developments in Nickel Refining and Cobalt Recovery at Jinchuan Non-Ferrous Metal Company", in Claessens, P. L. et al., "Proc. of the International Symposium on Electrometallurgical Plant Practice", 20th Annual Hydrometallurgical Meeting CIM, pp. 253～268, 1990.
[69] Koskinen, P. et al., "Interated Nickel Production in Outokumpu OY", 同[7], pp. 355～372.
[70] Groom, J. D. G. et al., "奥托昆普镍精炼工艺在津巴布韦的发展",载于中国金属学会重金属冶金学术委员会编,《1984年国际选矿及提取冶金会议论文集——提取冶金部分》,204～218页,昆明,1984年。
[71] Hofirek, Z. et al., *Hydrometallurgy*, (1～3), 357～381 (1992).
[72] Hofirek, Z., Halton, P., "Production of High Quality Electrowon Nickel at Rustenburg Base Metal Refiners (Pty.)Ltd.", 同[68], pp. 233～251.
[73] Plasket, R. P. et al., *Hydrometallurgy*, (3), 135～151 (1978).
[74] Brugman, C. F., Kerfoot, D. G., "Treatment of Nickel-Copper Matte at Western Platinum by The Sherritt Acid Leach Process", 同[12], pp. 512～531.
[75] Symens, R. D. et al., *Can. Metall. Q.*, **18**, 145～153 (1979).
[76] US 3905881, (S. L. N.).
[77] Thornhill, P. G. et al., *J. of Metals*, **23**(7), 13～18(July, 1971).
[78] Stensholt, E. O. et al., "The Falconbridge Chlorine Leach Process", 同[12], pp. 442～463.
[79] Stensholt, E. O. et al., "Recent Improvement in the Falconbridge Nickel Refining", 同[7], pp. 403～412.
[80] Anonymous, "New Nickel Refinery is Back on Stream at Le Havre-Sandouville", *Eng. Min. J.*, **181**(2), 35～36 (1980).
[81] Ishikawa, Y. et al., "The Development of Matte Chlorine leach Electrowinning", in Hager, J. P. (ed.), "EPD Congress 1992", pp. 712～727, TMS-AIME, 1992.
[82] 《加拿大矿冶技术》,79～99,100～130页,参观考察报告,冶金部工业情报标准研究所,1972年(内部资料)。
[83] Борбат, В. Ф., Воронов, А. Б., "Автоклавная технология переработка никель-пирротиновых концентратов", 1980.
[84] "Ullmann", 5th ed., vol. A17, pp. 207～209, 1991.
[85] Habashi, F., "Mickel in Cuba", in Reddy, R. G. et al. (eds), "Extractive Metallurgy of Copper, Nickel and Cobalt, vol. I: Fundamental Aspects", pp. 1165～1178, The Paul E. Queneau International Symposium, 1993.
[86] 同[10],173～175页。
[87] 张友余、刘家骏,"菲律宾诺诺克镍冶金联合企业",有色冶炼,(5),44～53(1991)。
[88] Sims, C. T., Hagel, W. C., "The Superalloys", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1972.
[89] Betteridge, W. (ed) "The Nimonic Alloys", 2nd ed., Arnold, 1975.
[90] 莫洛季洛娃主编,简光沂译,《精密合金手册》,42～105页,227～276页,351～367页,北京科学技术出版社,北京,1989年。
[91] Chin, G. Y., Wernick, J. H., "Soft Magnetic Metallic Materials in Ferromagnetic Materials", vol. 2, pp. 57～188, North-Holland, Amsterdam, 1980.
[92] Betteridge, W., "Nickel and Its Alloys", pp. 63～117, John Wiley & sons, Inc., New York, 1987.
[93] 刘人敏等,"电容器及电阻材料",载于《电子信息材料》,118～128页,冶金工业出版社,北京,1990年。
[94] Wellard, C. L., "Resistance and Resistor", McGraw-Hill, New York, 1960.
[95] Kinzie, P. A., "Thermocouple Temperature Measurement", Wiley-Interscience, New York, 1973.
[96] 重有色金属材料加工手册编写组,《重有色金属材料加工手册》,第一分册,372～395页,冶金工业出版社,北京,1979年。
[97] 唐元春编,《电光源材料手册》,55～59页,137～141页,轻工业出版社,北京,1989年。
[98] 电子器件材料手册编写组,《电子器件材料手册》,103～105页,106～107页,203～205页,电子工业部标准化研究所。
[99] 汪有明,"电真空器件用金属材料",载于《电子信息材料》,70～86页,冶金工业出版社,北京,1990。
[100] Bieber, C. G. Decker, R. F., "Melting of Malleable Nickel and Nickel Alloys", in "Trans. of Metals Society of the American Institute of Mining and Metallurgcal Engineer", vol. 221, p. 629, 1961.
[101] Betteridge, W., Cound, T. E., "The Heat-Treatment, Inspection and Testing of Wrought Nickel and Nickel Alloys", *J. of the Institute of Metals*, **83**, 262(1955).
[102] "Ullmann", 5th ed., vol. A17, pp. 243～247, 1991.
[103] Schada, J. P., Pearce, M. O., "The Role of Nickel in Modern Technology", 同[6], pp. 53～63.
[104] 徐传华,"镍在现代科技和工业中的作用",重有色冶炼,(3),23～27(1993)。
[105] 那富智译,"镍",有色冶炼,(1),41～44(1994)。
[106] 刘有锡等,"国内外镍市场分析及预测",世界有色冶炼,(12),43～47(1994)。
[107] 甘肃金川有色金属公司,"中国镍工业发展现状及展望",世界有色金属,(12),12～13(1994)。

niehuahewu

# 镍化合物　Nickel Compounds

白达之　甘肃金川镍钴研究设计院
吴筱锦　北京矿冶研究总院

**1.　概述** …… 423
**2.　无机镍化合物** …… 424
2.1.　氧化镍 …… 424
2.1.1.　性质 …… 424
2.1.2.　制法 …… 424
2.1.3.　产品规格 …… 424
2.1.4.　用途 …… 424
2.2.　硫酸镍 …… 424
2.2.1.　性质 …… 424
2.2.2.　制法 …… 425
2.2.3.　产品规格 …… 425
2.2.4.　用途 …… 426
2.3.　氯化镍 …… 426
2.3.1.　性质 …… 426
2.3.2.　制法 …… 426
2.3.3.　产品规格 …… 427
2.3.4.　用途 …… 427
2.4.　硝酸镍 …… 427
2.4.1.　性质 …… 427
2.4.2.　制法 …… 427
2.4.3.　产品规格 …… 427
2.4.4.　用途 …… 428
2.5.　碳酸镍 …… 428
2.5.1.　性质 …… 428
2.5.2.　制法 …… 428
2.5.3.　产品规格 …… 428
2.5.4.　用途 …… 428
2.6.　其他镍化合物 …… 428
2.6.1.　氢氧化镍 …… 428
2.6.2.　硫化镍 …… 428
2.6.3.　卤化镍 …… 429
2.6.4.　氰化镍 …… 429
2.6.5.　氟硼酸镍 …… 429
2.6.6.　磷酸镍 …… 429
2.6.7.　氨基磺酸镍 …… 429
2.6.8.　砷酸镍 …… 429
2.6.9.　复盐 …… 429
2.6.10.　无机络合物 …… 429
**3.　含镍有机化合物** …… 429
3.1.　有机酸镍盐 …… 429
3.2.　有机镍化物 …… 430
3.2.1.　羰基镍 …… 430
3.2.2.　取代羰基镍络合物 …… 430
3.2.3.　烷基和芳基镍化物 …… 430
3.2.4.　π-键化合的络合物 …… 431
3.3.　镍螯合物和其他络合物 …… 432
**4.　分析方法** …… 432
**5.　毒性和安全** …… 432
**6.　用途** …… 433
**参考文献** …… 433

## 1.　概　述

镍是第4周期后半周期的一种过渡金属。其电子结构为 $3d^8 4s^2$。它能生成−1、0、+1、+2、+3和+4价的各种化合物，但+2价化合物最常见。象所有过渡金属一样，镍原子有 $d$ 空轨道，能形成许多络合物。其中六配位的八面体结构的络合物最普遍，并且几乎总是显绿色；四配位的络合物，多为平面四方形，仅少数具四面体结构，这种络合物一般显淡红棕色。

因呈红铜色称为铜骗子的红砷镍矿（NiAs），最普遍镍硫化矿——镍黄铁矿［$(Ni, Fe)_9S_8$］，蛇纹石风化而形成的红土镍矿，以及硅镁镍矿等都是天然的镍化合物。

全世界镍矿物按金属镍计，储量约为54Mt[1~6]。

各种镍化合物可以电解镍和精制氧化镍等纯镍产品为原料进行合成，也可从镍矿物直接生产。但后者比前者更经济合理。

## 2. 无机镍化合物

### 2.1. 氧化镍

#### 2.1.1. 性质

氧化镍（Ⅰ）[1313-99-1]，NiO，分子量74.69，密度6.67g/cm³，熔点约2271K（1998℃），标准生成热−240kJ/mol。绿色非结晶粉末或立方晶形化合物，加热时变黄色。将草酸镍在隔绝空气下加热分解制得氧化镍（Ⅱ）。氧化镍性质与它的制备方法，尤其与温度有关。低温制备的氧化镍（Ⅱ）具有化学活性，不溶于水和液氨，溶于强酸。随着生成温度的提高，氧化镍的密度和电阻增加，活性降低。1000℃高温下煅烧制得的氧化镍活性很小，难溶于酸。在400℃加热绿色氧化镍可氧化成黑色，升高温度到600℃又还原为绿黄色。

黑色氧化镍（Ⅱ），NiO，是一种表面吸附氧的氧化镍（Ⅰ），有较高的O∶Ni比，含镍76～77%；组成接近绿色氧化镍（78.58% Ni）。在600℃以下温度煅烧硝酸镍或碳酸镍而制得。能溶于酸。国际镍公司(INCO，International Nickel Co.)在430～540℃下煅烧碳酸镍生产一种含镍77%的黑色氧化镍，供制造其他镍化合物，又称酸溶氧化镍[7]。

氧化镍（Ⅲ）[1314-06-3]，$Ni_2O_3$，密度4.8g/cm³，黑色有光泽小块或粉末，成分很不稳定，能溶于硫酸和硝酸而放出氧，溶于盐酸时放出氯。小心加热$Ni(NO_3)_2$可制得$Ni_2O_3$[8]。也可以将氢氧化钠和次氯酸钠溶液加入氯化镍溶液中，得到黑色沉淀，经130℃干燥得氧化镍（Ⅲ），含镍60%以上[9]。

在一定温度下黑色或绿色氧化镍能被氢气、一氧化碳或固体碳还原成金属镍，这一反应具有重要的实际意义。

#### 2.1.2. 制法

烧结氧化镍是生产量最大的镍化合物，目前全世界年生产能力超过200kt含镍量，其中一部分氧化镍精炼成金属镍，一部分作为商品进入市场。烧结氧化镍有两种工业生产方法。

(1) 从矿石直接生产氧化镍

a. 硫化镍焙烧法　含铜的高冰镍经浮选分离，产出相当纯的硫化镍精矿，再经流态化氧化焙烧脱硫，焙砂即烧结氧化镍。国际镍公司[10]采用圆筒形沸腾焙烧炉，焙烧温度1100℃，空气过量20～30%，产品为75%烧结氧化镍（Ⅱ），经过部分氢还原得90%烧结镍。中国吉林镍业公司[11]和日本东京镍公司（Tokyo Nickel Co.，Ltd.）[12]也用沸腾焙烧炉生产氧化镍。

b. 卡隆(Caron)法　含镍红土矿用卡隆法处理生产氧化镍。矿石经过干燥和还原焙烧后，用含氨的碳酸铵溶液浸出镍，浸出液加热蒸氨，生成碳酸镍沉淀，煅烧碳酸镍得氧化镍产品。古巴[13,14]和澳大利亚[15]以红土矿为原料的镍厂采用卡隆法。

国际镍公司(INCO)曾用类似的流程[16]处理含镍磁黄铁矿精矿，产品为酸溶氧化镍。

(2) 镍盐热分解生产纯氧化镍　一些镍盐（硝酸镍、草酸镍和碳酸镍）都可在实验室或工业规模经高温分解制取纯氧化镍。

a. 氯化镍高温水解法　加拿大Falconbridge镍矿公司于1968年在挪威建成一个年生产能力6.8kt镍的氯化镍高温沸腾水解试验厂[17]。水解反应除了产出氧化镍外，并再生浸出剂盐酸，其反应是：

$$NiCl_2+H_2O \xrightarrow{850℃} NiO+2HCl\uparrow$$

生成致密的氧化镍，从炉的下部排出，炉顶引出的HCl气体经冷凝吸收得到盐酸。美国Amax公司[18]研究了纯氯化镍溶液直接入炉高温水解的方法。

b. 硫酸盐热分解法　是一个用镍工业废料生产氧化镍的过程[19]。镍料用硝酸和硫酸的混酸溶解，然后用硫化氢除去浸出液中的铜，氧化中和除铁和锰，氨水中和除铬，除杂质后的溶液加硫酸析出硫酸镍铵结晶，煅烧镍盐得到氧化镍。也有工厂用精制硫酸镍结晶，在回转窑中经受900℃的高温煅烧，制取含硫分别小于0.099%和0.05%的纯氧化镍。

#### 2.1.3. 产品规格

产品规格见表1。

#### 2.1.4. 用途

烧结氧化镍是提取镍的中间产品，也大量用于炼制合金钢。纯氧化镍用于生产催化剂，用作搪瓷的颜料，陶瓷和玻璃的着色剂，电子工业用于制造磁性铁氧体。酸溶性氧化镍可用于制造各种镍盐。

### 2.2. 硫酸镍

#### 2.2.1. 性质

硫酸镍有两种不同水合数的结晶$NiSO_4\cdot 6H_2O$和$NiSO_4\cdot 7H_2O$。六水合硫酸镍（Ⅰ）[10101-97-0]，α-$NiSO_4\cdot 6H_2O$，分子量262.84，密度2.07g/cm³，标准生成热（25℃）−2683kJ/mol，镍含量22.3%，蓝色正方

表 1　氧化镍产品标准

| 公司和标准 | 化学成分，% | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Ni，≥ | Co，≤ | Cu，≤ | Fe，≤ | S，≤ | Zn，≤ | Na，≤ | Ca，≤ |
| ASTMA636 烧结氧化镍 | | | | | | | | |
| 75 级 | 75.0 | 1.00 | 0.90 | 0.50 | 0.02 | | | |
| 90 级 | 89.0 | 1.20 | 0.30 | 0.60 | 0.02 | | | |
| 中国企业标准 | 75 | 1.0 | 0.10① | 0.10 | 0.30② | 0.10 | 2.0③ | |
| INCO | 77 | 0.15 | 0.003 | 0.02 | 0.15 | | | |
| Outo Kumpu Chemical | 75～77 | 0.05 | 0.0010 | 0.010 | 0.100 | 0.0010 | 0.300 | 0.030 |

① 硫化氢组重金属。

② 盐酸不溶物。

③ 碱金属硫酸盐。

晶系或绿色单斜晶系结晶。溶于水及乙醇。在 53.8℃以上结晶析出 $\beta$-$NiSO_4 \cdot 6H_2O$。

七水合硫酸镍（Ⅰ）[10101-98-1]，$NiSO_4 \cdot 7H_2O$，分子量 280.85，密度 1.95g/cm³，碧绿色，斜方晶系菱形结晶。俗称翠矾或镍矾，味甜而涩。镍含量 20.9%。

硫酸镍水合物结晶组成与析出温度有关，其溶解度见表 2[20]。加热 $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ 可使其失去结晶水，在 31.5℃失去一个 $H_2O$，103℃失去 $6H_2O$，在 330℃以上完全失去结晶水，生成无水硫酸镍 [7786-81-4]，分子量 154.75，密度 3.68g/cm³，标准生成热（25℃）－873 kJ/mol，亮黄色粉末。加热到 800℃以上分解成氧化镍（Ⅱ）和 $SO_3$。

表 2　$NiSO_4$ 在不同温度的溶解度

| 温度 C | 溶解度 g/100g 水 | 固相 |
|---|---|---|
| −0.9 | 10 | 冰 |
| −3.4 | 26.6 | 冰＋$NiSO_4 \cdot 7H_2O$ |
| 0 | 28.1 | $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ |
| 10 | 33.0 | |
| 20 | 38.4 | |
| 25 | 41.2 | |
| 30 | 44.1 | |
| 30.7 | 44.3 | $NiSO_4 \cdot 7H_2O$＋$\alpha$-$NiSO_4 \cdot 6H_2O$ |
| 40 | 48.2 | $\alpha$-$NiSO_4 \cdot 6H_2O$ |
| 50 | 52.8 | |
| 53.8 | 54.6 | $\alpha$-$NiSO_4 \cdot 6H_2O$＋$\beta$-$NiSO_4 \cdot 6H_2O$ |
| 60 | 56.9 | $\beta$-$NiSO_4 \cdot 6H_2O$ |
| 70 | 61.0 | |
| 80 | 66.7 | |
| 84.8 | 69.3 | $\beta$-$NiSO_4 \cdot 6H_2O$＋$NiSO_4 \cdot H_2O$ |
| 104 | 69.3 | $NiSO_4 \cdot H_2O$ |
| 150 | 123.2 | |
| 170 | 100.0 | |
| 195 | 79.2 | |

### 2.2.2. 制　法

（1）由高冰镍生产硫酸镍

a. 常压酸浸法　高冰镍是炼镍重要中间产品，主要成分为 $Ni_3S_2$，约 1/3 的镍易为稀硫酸溶解，反应为：

$$Ni_3S_2 + H_2SO_4 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow NiSO_4 + 2NiS + H_2O$$

这一反应最早为国际镍公司用于汤普森精炼厂补充电解液含镍[21]。中国吉林镍业公司用硫酸常压浸出磨细的高冰镍，镍浸出率 35～45%，浸出液含微量杂质，可以蒸发结晶出高质量硫酸镍[22]。

b. 加压酸浸法　南非 Western 铂公司用两步浸出法处理含铂族金属的铜镍高冰镍[5]。第一步用返回的铜电解废液常压浸出高冰镍，得到纯硫酸镍溶液，供生产硫酸镍。第一步浸渣再在高压釜中浸出其中的镍和铜。温度 165℃，氧分压 350kPa。从此浸出液电解铜后，含镍铜废电解液返第一步浸出。日本住友金属矿山株式会社加压浸出低铜高冰镍。浸出液除杂质后，生产商品硫酸镍。

（2）金属镍料生产硫酸镍　镍粉可用稀硫酸溶解制取硫酸镍。其他形式的金属镍则采用较复杂的工艺生产硫酸镍。

a. 硝酸氧化法　金属镍用硫酸和硝酸（用量 3∶1）浸出，当溶液浓度达到 48～50°Bé 时进行结晶，得粗硫酸镍，加水溶解，重结晶成商品硫酸镍[23]。

b. 金属杂料综合利用　含镍合金钢废料经高温熔炼铸阳极，然后电解溶解，净化除杂质和分离钴，最后从硫酸镍溶液中结晶析出硫酸镍[24]。

（3）铜电解厂副产硫酸镍　许多铜电解工厂净化电解液时产出粗硫酸镍，粗硫酸镍经过精制获得商品硫酸镍。在中国较通用的流程[25～27]包括：粗硫酸镍溶解，黄钠铁矾法除铁，$P_{204}$ 萃取除铜、锌，真空浓缩结晶得到硫酸镍产品等几个主要阶段。

### 2.2.3. 产品规格

产品规格见表 3。

表3 工业硫酸镍的标准和典型成分

| 公司和标准 | 化学成分，% | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Ni，≥ | Co，≤ | Fe，≤ | Cu，≤ | Zn，≤ | Pb，≤ | Ca，≤ | Mg，≤ |
| GB 6392—86 | | | | | | | | |
| 一类 | | | | | | | | |
| 1级 | 21.0 | 0.5 | 0.002 | 0.002 | 0.004 | 0.002 | | |
| 2级 | 20.5 | 0.5 | 0.005 | 0.003 | 0.010 | 0.003 | | |
| 二类 | 21.2 | | 0.005 | 0.005 | 0.004 | 0.003 | 0.02 | 0.015 |
| INCOMonD | 22.2① | | 0.001 | 0.0005 | 0.001 | 0.001 | | |
| Outo Kumpu Chemical | 22 | 0.020 | 0.0010 | 0.0002 | 0.0002 | | 0.0010 | 0.0005 |

① Ni+Co。

### 2.2.4. 用 途

硫酸镍主要用于电镀，此外还用来制催化剂和其他镍化合物。

## 2.3. 氯化镍

### 2.3.1. 性 质

无水氯化镍（Ⅱ）[7718-54-9]，$NiCl_2$，分子量129.62，密度3.56g/cm³，熔点1001℃，标准生成热−305.53kJ/mol，黄色粉末或棕黄色光亮鳞片结晶。在干空气中稳定，湿空气中潮解，形成水合物晶体变为绿色。300℃以上开始升华，不同温度下$NiCl_2$蒸气压如表4[28]。

表4 $NiCl_2$的蒸气压

| 温度，℃ | 773.9 | 879.5 | 925.9 | 979.3 |
|---|---|---|---|---|
| 蒸气压 kPa(mmHg) | 1.8 (13.6) | 17.97 (134.8) | 44.76 (335.7) | 88.59 (664.5) |

表5 $NiCl_2$在水中的溶解度

| 温度 ℃ | 溶解度 g/100g水 | 固相 |
|---|---|---|
| −0.5 | 2.21 | 冰 |
| −11.3 | 18.5 | |
| −26.3 | 31.9 | |
| −45.3 | 42.7 | 冰+$NiCl_2 \cdot 7H_2O$ |
| −33.3 | 51.1 | 冰+$NiCl_2 \cdot 7H_2O$+$NiCl_2 \cdot 6H_2O$ |
| −9.8 | 51.7 | $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ |
| 0 | 53.4 | |
| 25 | 65.6 | |
| 28.8 | 71.2 | $NiCl_2 \cdot 6H_2O$+$NiCl_2 \cdot 4H_2O$ |
| 50 | 76.0 | $NiCl_2 \cdot 4H_2O$ |
| 64.3 | 85.5 | $NiCl_2 \cdot 4H_2O$+$NiCl_2 \cdot 2H_2O$ |
| 75 | 86.2 | $NiCl_2 \cdot 2H_2O$ |
| 110 | 87.6 | |
| 117.9① | 88.3 | |

① 沸腾温度。

无水氯化镍易溶于水和乙醇（室温下100g醇溶解10.05g $NiCl_2$），它在水中的溶解度见表5[120]。

六水合氯化镍[7791-20-0]，$NiCl_2 \cdot 6H_2O$，分子量237.69，密度1.92g/cm³，标准生成热（25℃）−2103kJ/mol，绿色或草绿色棱柱结晶。

不同温度范围内析出的稳定氯化镍水合物见表6。

表6 各温度范围析出的氯化镍水合物

| 水合物 | 温度范围 |
|---|---|
| $NiCl_2 \cdot 7H_2O$ | −33.3℃以下 |
| $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ | −33.3～28.8℃ |
| $NiCl_2 \cdot 4H_2O$ | 28.8～64.3℃ |
| $NiCl_2 \cdot 2H_2O$ | 64.3℃以上 |

氯化镍水合物在208℃完全失去结晶水。600℃开始和氧作用，750℃完全转化成NiO。氯化镍在550℃为水蒸气水解，形成NiO和HCl[129]，此即工业上制氧化镍的高温水解法。

### 2.3.2. 制 法

（1）镍盐转化生产氯化镍 碳酸镍酸溶和精制是转化法和其他方法的基础。工业碳酸镍溶于盐酸，中和除铁，硫化法沉铜，萃取或离子交换法除微量杂质，最后浓缩溶液，结晶析出氯化镍晶体。硫酸镍可先制成碳酸镍，然后酸溶和精制成氯化镍[130]。

（2）金属镍料生产氯化镍 还原镍粉或羰基镍粉直接溶于盐酸，净化氯化镍溶液，再经浓缩和结晶得到商品氯化镍。

金属镍用硫酸和硝酸溶解，使溶解的镍沉淀成碳酸镍，水洗后用盐酸溶解，精制成氯化镍产品[131]。镍合金废料加盐酸通氯气溶解或电解溶解，硫化法除杂质，再制成碳酸镍，用碳酸镍生产氯化镍。

（3）镍厂副产氯化镍 近代发展的高冰镍氯化精炼工艺（见镍和镍合金），能从纯的氯化镍溶液析出一部分镍盐产品。

表7　工业氯化镍标准和典型成分

| 公司和标准 | 化学成分，% | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Ni，≥ | Co，≤ | Cu，≤ | Fe，≤ | Pb，≤ | Zn，≤ | Ca，≤ | 硝酸盐，≤ |
| 中国企业标准 | 23 | | 0.005 | 0.005 | 0.005 | 0.01 | | 0.02 |
| BS564（1970） | 24.0① | 1.0② | 0.005 | 0.01 | 0.002 | 0.002 | 0.05③ | |
| INCOMonD | 24.7① | | 0.002 | 0.002 | 0.001 | 0.001 | | |
| Outo Kumpu Chemical | 24.5 | 0.020 | 0.0005 | 0.0010 | | 0.0005 | 0.0010 | |

① Ni+Co。
② 占总金属量的百分率。
③ 指不溶物。

### 2.3.3.　产品规格

产品规格见表7。

### 2.3.4.　用　途

氯化镍是重要的电镀试剂。还可用来制造防腐剂，工业防毒口罩的氨吸收剂，也可作为制造某些镍催化剂的中间体。

## 2.4.　硝酸镍

### 2.4.1.　性　质

六水合硝酸镍[13478-00-7]，$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$，分子量290.81，密度2.05g/cm³，标准生成热(25℃)−2212kJ/mol，碧绿色单斜晶系结晶。有吸湿性，在潮湿空气中迅速潮解，在干燥空气中缓慢风化。易溶于水、氨水和乙醇。在56℃时溶于本身的结晶水中，在137℃时沸腾，失去结晶水。继续升温首先分解成碱式盐，最后分解成氧化镍（Ⅱ）。

不同温度范围内硝酸镍的水合物见表8。

表8　硝酸镍水合物稳定性温度范围

| 水合物 | 温度范围 |
|---|---|
| $Ni(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$ | −3℃以下 |
| $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ | −3～54℃ |
| $Ni(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ | 54～85.4℃ |
| $Ni(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ | 85.4～约105℃ |

### 2.4.2.　制　法

镍粉、酸溶氧化镍等都可与硝酸反应，生产硝酸镍。反应比较激烈，必须小心进行。

(1) 镍粉法　在不断搅拌下将镍粉缓慢加入稀硝酸溶液中（若硝酸加入镍粉浆化液中则会生成硝酸镍铵），浸出液经净化后结晶析出硝酸镍。

(2) 金属镍法　金属镍在双槽反应装置中溶解。洗净的块状电解镍（10×10×1cm）放入第一槽中，另一槽为配制的硝酸水溶液，通过连通两槽底部的泵和管道使酸溶液进入第一槽，在这里发生镍溶解反应，然后从上口溢流回到第二槽，调节泵的流量控制反应速度，保持反应温度50～60℃。反应后的溶液调整酸度，浓缩结晶得到硝酸镍成品。

(3) 含镍工业废料综合利用[32]　将废料用盐酸和硝酸溶解，所得溶液加氯酸钠除铁，硫代硫酸钠除铜，中和除铬，净化后的溶液加烧碱沉淀为$Ni(OH)_2$。氢氧化镍经再次酸溶和精制得成品硝酸镍。

### 2.4.3.　产品规格

产品规格见表9。

表9　硝酸镍的标准和典型成分

| 公司和标准 | 化学成分，% | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Ni，≥ | Co，≤ | Fe，≤ | Cu，≤ | Zn，≤ | 硝酸盐 | 氯化物 | 水不溶物 |
| 中国企业标准[46] | 96① | | 0.01 | 0.005② | 0.01 | 0.01 | | 0.01 |
| HGB 3234—60 | | | | | | | | |
| 二级 | 98 | 0.1 | 0.0005 | 0.002 | 0.01 | 0.07 | 0.002 | 0.005 |
| 三级 | 98 | 0.3 | 0.001 | 0.01 | 0.05 | 0.03 | 0.01 | 0.01 |

① $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 含量。
② 指重金属。

表10 商品碳酸镍的典型成分

| 公司 | 化学成分，% | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Ni+Co | Cu，< | Fe | Pb，< | Zn | Na | Ca | S |
| INCOMonD | 47.0 | 0.001 | 0.04 | 0.001 | 0.04 | | | |
| OutoKumpu Chemical | 47～49 | 0.0005 | 0.0050 | | 0.0005 | 0.200 | 0.020 | 0.070 |

#### 2.4.4. 用途

硝酸镍是制造镍催化剂的重要中间体，特别是在催化剂对硫敏感而不允许用硫酸镍作中间体的情况下。硝酸镍也用于镍-镉蓄电池制造，供电极上形成活性氢氧化镍。硝酸镍还用于电镀、陶瓷彩釉褐色等。

### 2.5. 碳酸镍

#### 2.5.1. 性质

碳酸镍 [3333-67-3]，$NiCO_3$，淡绿色菱形结晶，微溶于水，溶于酸放出二氧化碳。碱式碳酸镍 [29863-10-3]，$2NiCO_3 \cdot 3Ni(OH)_2 \cdot 4H_2O$，密度 2.6g/cm³，淡绿色沉淀。将镍盐溶液加入碳酸钠溶液中可以得到碱式盐沉淀。化学沉淀法得到的碳酸镍是一个碱式盐 $NiCO_3 \cdot xNi(OH)_2$，其组成随温度和溶液浓度等变化而有不同。

#### 2.5.2. 制法

通常控制一定的pH，加碳酸钠到镍盐（大多用硫酸镍）溶液中生成沉淀，经水洗、过滤和干燥得成品碱式碳酸镍。在镍冶金工业中，用还原焙烧-氨浸法从氧化镍矿石中生产大量碳酸镍。

#### 2.5.3. 产品规格

产品规格见表10。

#### 2.5.4. 用途

碱式碳酸镍可用于电镀，制造催化剂，某些镍颜料和特殊镍化合物。

### 2.6. 其他镍化合物

#### 2.6.1. 氢氧化镍

氢氧化镍（Ⅱ）[12054-48-7]，$Ni(OH)_2$，分子量92.71，密度 4.15g/cm³，标准生成热（25℃）－514kJ/mol。绿色微细结晶或苹果绿色胶状沉淀物。不溶于水，作用于稀酸生成镍盐溶液，溶于氨的水溶液形成蓝色氨络合物。加热到230℃时失去水，残留下氧化镍。

用强碱作用于镍盐溶液可制取胶状氢氧化镍（Ⅱ），以氯化钠（或硝酸钠）溶液作电解液，使用金属镍或硫化镍阳极，在阴极上电解析出氢氧化镍（Ⅱ）沉淀，工业上曾用此法生产 $Ni(OH)_2$[33]。氢氧化钾作用于硝酸镍溶液，随后用热乙醇萃取胶状沉淀，可以获得晶状高纯氢氧化镍（Ⅱ）。

氢氧化镍（Ⅱ）是制造镍催化剂的中间体。其最主要的用途是制造镍-镉蓄电池。

Ni（Ⅲ）和Ni（Ⅳ）的氢氧化物是强氧化剂，不稳定。工业上用作氧化剂的黑氢氧化镍（或简称黑镍）是含有Ni（Ⅱ）、Ni（Ⅲ）和Ni（Ⅳ）的混合氢氧化物。以石墨作阳极，加氢氧化钠于硫酸镍电解液中，可以电解制取黑镍。也可在强烈冷却下，用碱溶液和次氯酸钠溶液作用于镍盐溶液生成 $\beta$-NiO·OH。

#### 2.6.2. 硫化镍

硫化镍（Ⅱ）[1314-04-1]，NiS，分子量90.75，密度 5.65g/cm³，标准生成热（25℃）－82kJ/mol，熔点797℃。天然矿物为针镍矿，三角晶形，黄色带有金属光泽，其组成含量与化学计算量有一定偏差。不溶于水和非氧化性酸。针镍矿和其他含镍硫化矿物是提取镍的资源。

化学反应过程生成的硫化镍有三种异形体：$\alpha$-NiS、$\beta$-NiS、$\gamma$-NiS，在含镍的酸性溶液中，硫化氢不能沉淀镍，只有在中性或镍盐的缓冲溶液中，工业上甚至在加压条件下，用硫化氢沉淀镍。最初生成的是 $\alpha$-NiS，它是一种 $Ni(SH,OH)_2$ 形式非晶形沉淀，可溶于酸。在低pH下得到的是菱形结晶 $\gamma$-NiS；而在较高pH的溶液中生成六角形 $\beta$-NiS($Ni_{1-x}S$)晶体。3种硫化镍异形体有不同的溶度积[34]：

| | |
|---|---|
| $\alpha$-NiS | $k_{sp}=3.10^{-21}$ |
| $\beta$-NiS | $k_{sp}=1.10^{-25}$ |
| $\gamma$-NiS | $k_{sp}=2.10^{-28}$ |

在高温熔融状态下稳定的硫化物是 $Ni_3S_2$，其熔点为790℃。一些富硫的硫化物在高温下会分解而成稳定相 $Ni_3S_2$[37]。在 $Ni_3S_2$ 氧化溶解过程中，镍逐步溶解而形成一系列富硫的中间产物：NiS、$Ni_3S_4$ 和 $NiS_2$ 等，相应的溶解电位也逐步升高。硫化物的这些性质对镍硫化矿物的火法或湿法冶金均有现实意义。

硫化镍，尤其是 $Ni_3S_2$ 用作原油加氢裂化和多烯氢化的催化剂[35]。

### 2.6.3. 卤化镍

(1) 氟化镍　[10028-18-9]，$NiF_2$，分子量96.69，密度4.63g/cm³，淡绿色结晶，熔点1450℃，标准生成热为−651kJ/mol，难溶于水、醇和酸。它不与各种浓酸、各种负电性元素（如氯、硫、磷）起化学反应。

(2) 三水合溴化镍　[7789-49-3]，$NiBr_2 \cdot 3H_2O$，分子量272.55，绿色鳞片状结晶。溶于水、氨水和醇。约在200℃时失去其结晶水。可用碳酸镍与无水氢溴酸反应制取[36]，用作医药和羰基化催化剂。

(3) 碘化镍　[13462-90-3]，$NiI_2$，分子量312.5，密度5.83g/cm³，有光泽的黑色粉末，熔点780℃，加热可直接升华，在湿空气中潮解，溶于少量水生成红棕色溶液，溶于多量水则显绿色。由氢氧化镍（或碳酸镍）溶于氢碘酸得六水合物，再经脱水得无水物。用作有机合成的催化剂。

### 2.6.4. 氰化镍

四水合氰化镍　[20427-77-4]，$Ni(CN)_2 \cdot 4H_2O$，苹果绿色结晶，剧毒，极难溶于水，也不溶于盐酸、硫酸和硝酸，溶于氢氧化铵。加热到200℃时失去结晶水，形成棕色无水氰化镍[557-19-7]$Ni(CN)_2$，进一步加热时分解。溶于氰化钾溶液生成桔黄色四氰合镍酸钾$K_2[Ni(CN)_4]$，硫化氢作用于上述溶液不生成硫化镍沉淀。氰化镍在Reppe法中作为催化剂[37]（见乙炔衍生物）。

### 2.6.5. 氟硼酸镍

氟硼酸镍(Ⅱ)　[14708-14-6]，$Ni(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$，分子量340.41，苹果绿色针状结晶。氟硼酸和碱式碳酸镍反应并结晶析出氟硼酸镍。它用于配制快速镀镍的电解液。

### 2.6.6. 磷酸镍

七水合磷酸镍　[14396-43-1]，$Ni_3(PO_4)_2 \cdot 7H_2O$，苹果绿色粉状物。不溶于水，溶于酸和氨水。加热下分解变黄色，后转棕色。用碳酸镍和热的稀磷酸反应制取。它用于配制金属保护涂层的底漆。

### 2.6.7. 氨基磺酸镍

氨基磺酸镍　[13770-89-3]，$Ni(NH_2SO_3)_2 \cdot 4H_2O$，分子量322.94。是一种高溶解度的盐，以溶液形式直接作为镍电铸法的电解液。作为商品适合于作成含11%镍的溶液。通常用镍粉或黑色氧化镍溶于热的氨基磺酸($HSO_3NH_2$)溶液制备氨基磺酸镍。由于氨基磺酸易水解成硫酸，反应必须小心快速进行。

### 2.6.8. 砷酸镍

八水合砷酸镍　[7784-48-7]，$Ni_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$，密度4.98g/cm³，黄绿色粉末。不溶于水，溶于酸。加热分解为$As_2O_5$和氧化镍。用砷酸和碳酸镍反应制成砷酸镍。是一种不饱和油脂氢化硬化催化剂。

### 2.6.9. 复盐

镍的一些复盐如硫酸镍(Ⅱ)铵[15699-18-0]，$NiSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$，分子量395.00；氯化镍铵[16122-03-5]，$NiCl_2 \cdot NH_4Cl \cdot 6H_2O$；硫酸镍钾[10294-65-2]，$NiSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 6H_2O$。可用简单盐配制的溶液结晶制取。这些盐类的用途有限，可用作媒染剂，也用于金属抛光电解液组分。

### 2.6.10. 无机络合物

镍能形成许多有不同氧化态和空间构型的无机络合物，其中氨络合物和羰基化物有重要的工业意义。

最常见的是配位数为6的Ni(Ⅱ)络合物，八面体构型。Ni(Ⅱ)在水溶液中的绿色水合离子$Ni(H_2O)_6^{2+}$属这一类型络合物。氨取代水分子形成镍氨络合物$[Ni(H_2O)_x(NH_3)_{6-x}]^{2+}$，$x=0\sim6$，络离子呈蓝色。当有过量氨存在时，镍氨络离子$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$是非常稳定的[38]。利用这一性质，可以用氨浸出矿石中的镍[39]（见镍和镍合金）。无水氯化镍和硫酸镍能迅速吸收氨而形成无水镍络合物$Ni(NH_3)_6Cl_2$和$Ni(NH_3)_6SO_4$。

将过量KCN加到Ni(Ⅱ)溶液中可以形成配位数为4的黄色$[Ni(CN)_4]^{2-}$，其空间结构为平面正方形，在分析方法中，可利用生成氰络合物掩蔽溶液的大量镍。镍与卤素形成络合物，如$NiCl_4^{2-}$，但极不稳定。

羰基镍$Ni(CO)_4$也是一种特殊的镍络合物，镍氧化态为零，配位数为4，四面体空间构型。

镍和氢气可生成氢化镍[37187-84-1]。借生成氢化镍来吸收和浓缩氢已有报道[35]。镍在水电解、氢储存和发展燃料电池等方面的应用越来越重要、广泛。

## 3. 含镍有机化合物

### 3.1. 有机酸镍盐

(1) 四水合醋酸镍(Ⅱ)　[6018-89-9]，$Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$，分子量248.86，密度为1.744g/cm³，苹果绿色结晶。溶于水，不溶于醇。有醋酸气味。氢氧化镍(Ⅱ)或碳酸镍室温下和醋酸反应，蒸发结晶得到水合醋酸镍。在真空下进一步脱水生成无水醋酸镍。在空气中加热时，醋酸镍分解，残留下氧化镍。醋酸镍可用作催化剂，也是制造其他镍化合物的中间体和印染的媒染剂。

（2）二水合甲酸镍（Ⅱ） [15694-70-9]，$Ni(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$，分子量184.76，密度2.154g/cm³，绿色，单斜晶系结晶。碳酸镍和甲酸反应后的溶液经蒸发得到甲酸镍结晶。加热到140℃变成无水盐，在250℃小心灼烧得到细的金属镍粉。甲酸镍还用作不饱和植物油脂氢化硬化的催化剂。

（3）二水合草酸镍 [547-56-1]，$Ni(COO)_2 \cdot 2H_2O$，分子量182.76，浅绿色粉状物。不溶于水。草酸或碱金属草酸盐溶液加入镍盐溶液中生成草酸镍沉淀。在150℃失去结晶水，在300℃完全分解，在还原气氛下可获得适用于催化或制造羰基镍用的镍粉。

（4）环烷酸镍 $Ni(C_nH_{2n-1}COO)_2$，绿色透明膏状物。环烷酸用碱液皂化，然后和镍盐反应生成环烷酸镍。它是生产顺丁橡胶的催化剂组分之一[40]。油酸镍[68538-38-5]和硬脂酸镍[2223-95-2]，它们用作合成烯烃纤维的催干剂。

## 3.2. 有机镍化物

有机镍化物系指含Ni—C键的一类化合物。1890年Mond等首先分离得羰基镍，开始了有机镍化物的研究[41]。1940年Reppe发现用镍盐作催化剂，使乙炔聚合为环辛四烯。1953年用环茂二烯钠还原卤化镍制成二茂镍。1960年Wilke等研究镍催化丁二烯环三聚时，分离得反应中间体环十二碳三烯镍[42]这些重要事件标志着有机镍化学发展的里程碑。

此类化合物往往含π-酸配位体，如$PR_3$，CO，或兼有π-烯的混合配位体。它们既是两电子的授予体（形成σ键），又能从中心原子镍接受电子（π-反馈），使镍配位后成类似惰性气体的18电子构型而稳定化。由于这里镍为零价态，即处于原子态，比单质镍活泼得多，具有良好的催化性能。近几十年来，这类化合物作为催化剂和合成试剂，发展迅速[43,44]。

### 3.2.1. 羰基镍

羰基镍[43,44] [13463-39-3]，$Ni(CO)_4$，分子量170.732，其结构为4个线性Ni—C—O键组成的四面体。键长Ni—C为0.182±0.003nm，C—O为0.115±0.002nm。此物质熔点−25℃，常温下为无色液体，密度(25℃) 1.30g/cm³。沸点42.6℃。0、10和20℃下的蒸气压分别为19.2、28.7和44.0kPa。其蒸气密度约为空气的4倍。蒸气的临界温度和压力分别为200℃和3.0MPa。羰基镍可以任何比例溶于大多数有机溶剂，但实际上不溶于水。其热力学数据和振动光谱值均载于文献[45]。

$Ni(CO)_4$可在空气中燃烧，浓度在3～34%时形成爆炸混合物。它在50℃下即开始放出CO而分解。通过180～200℃管道时即分解而生成镍镜。与盐酸或硫酸反应缓慢，但与硝酸和卤素反应强烈，而生成相应的镍盐，并放出一氧化碳。溴水可控制分解羰基镍，并用以破坏残留于化学设备中的该物质。

羰基镍可由一氧化碳与金属镍直接合成：

$$Ni(s)+4CO(g)\longrightarrow Ni(CO)_4(g)$$

$$\Delta G^\circ=-160410+418.27T \quad J/mol[46]$$

有两种方法，Mond常压羰化法和InCO加压法（180℃，6.9MPa）[47,48]。直接法用于镍的精炼，得高纯镍粉和丸等。而有机合成催化剂用羰基镍可用在加压釜中通CO到$NiCl_2$的氨水溶液中，在10～13MPa，80～85℃下合成法，产率为90%[49]。

高灵敏度分析羰基镍方法，基于它和臭氧的发光反应。其他还有常规法、气体色层法、红外和紫外光谱法等。

羰基镍是生产高纯镍粉和丸的中间体。它还用于从乙炔和醇类合成丙烯酸酯和异丁烯酸酯[50]，烯、炔烃的羰基化，有机卤化物的偶合、聚合和齐聚的催化剂[51]。

### 3.2.2. 取代羰基镍络合物

1948年Reppe及其同事发表了用三苯基膦之类给予配位体取代$Ni(CO)_4$中CO的方法制得乙炔化合物三聚反应有效催化剂后，含有磷、砷和铋等15种元素的给电子配位体的羰基镍取代化合物陆续被合成出来。例如：

三苯基膦三羰基合镍[52,53] [14917-13-6]，$(PPh_3)Ni(CO)_3$，分子量405.011，淡黄绿色固体，熔点126℃。

三苯基膦和羰基镍在无水酒精中反应，冷却结晶后，再在苯中重结晶即得三苯基膦三羰基合镍。

此物质用于催化环戊二烯的氢化硅烷化和乙炔的环三聚，催化丁二烯聚合成乙烯基环己烯和环辛基二烯等Reppe反应。

其他膦取代羰基镍化合物有[52,53]双(三苯基膦)二羰基镍[13007-90-4]，$(PPh_3)_2Ni(CO)_2$，分子量639.291，淡黄色晶体，熔点212℃(分解)，对空气稳定；四(三苯基膦)合镍[15133-82-1]，$Ni(PPh_3)_4$，分子量为1107.85，红棕色固体，熔点122.4℃(125℃)等。

胂取代羰基镍化合物有[54]三苯胂基三羰基合镍[37757-32-7]，$[AsPh_3]Ni(CO)_3$，分子量448.96，白色固体，熔点105℃；双(三苯胂基)二羰基合镍[15709-52-1]，$(AsPh_3)_2Ni(CO)_2$，分子量727.187，淡黄色片晶；四(三苯胂基)合镍[14560-53-5]，$(Ph_3As)_4Ni$，分子量1283.642，桔黄色晶体，熔点107℃，溶于芳烃溶剂等。取代膦衍生物有双(三苯膦)双羰基合镍[28042-59-3]，$(Ph_3Sb)_2Ni(CO)_2$，分子量820.844，白色固体，熔点132℃。

### 3.2.3. 烷基和芳基镍化物

σ键化合的$NiR_2$或$NiR_4$型化合物，在镍原子价电

子壳层只12个电子，价轨道未被充满（缺6个电子），因而是不稳定的。

二苯镍（dimesitylnickel）[55,56]，又称双（2,4,6-三甲苯基）镍，$C_{18}H_{22}Ni$，分子量297.062，是一种棕色无定形固体。室温分解。溶于乙醚、苯、四氢呋喃（THF）。

其合成反应为：

$$NiCl_2+C_6H_2(CH_3)_3MgBr \xrightarrow[-15\sim-10℃]{THF} [C_6H_2(CH_3)_3]_2Ni+2MgClBr$$

在氮气保护下反应持续4h，冷至－80℃析出溴化镁。在此低温下，用乙醚处理，并低温贮存此二苯镍。

二苯镍用作合成试剂，与二苯乙炔反应得六苯基苯；与2-丁炔反应得六甲基苯。

烷基和芳烃镍化物可借π-酸键的作用而稳定化。如2,2′-联吡啶-*N*,*N*′-二甲基镍[55]［32370-42-6］，$C_{12}H_{14}N_2Ni$，分子量244.946，可从沸腾苯中得到一种绿色晶体。它可用作乙醛空间聚合的催化剂。

### 3.2.4. π-键化合的络合物

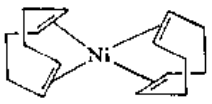
低价或零价镍同烯烃、炔烃、苯和其他如$C_5H_5$环系生成的化合物，统称π-络合物。常用$\eta^n$表示键合到金属原子上的一个配体的配位原子数*n*。最重要的π-络合物为$\eta^2$-烯烃基、$\eta^3$-烯丙基和$\eta^5$-环戊二烯基镍络合物。稳定的烯烃基镍络合物有三角形16个电子的镍络合物和四面体18电子的镍络合物，它们均含零价镍。

（1）环十二碳-1,5,9-三烯镍[57,58]　［39330-67-1］，$NiC_{12}H_{18}$，缩写为CDTNi，分子量220.96，有金属光泽的红色结晶，在空气中极不稳定，加热至140～150℃，即分解为CDT和镍。在真空中则升华。

其制备方法：在环十二碳-1,5,9-三烯（即CDT）存在下，用乙氧基铝还原乙酰丙酮镍（Ⅱ）而得。

借配位基取代反应，可制得其他三烯镍络合物。

（2）双环辛基-1,5-二烯基镍[57～59]　［1295-35-8］(1)，$Ni(C_8H_{12})_2$，缩写为$(COD)_2Ni$，分子量275.05。



(1)

镍原子受四个烯双键的四面体的包围。此物质为桔黄色结晶，在真空中会升华，对氧不稳定。在与配位体反应中，往往两个COD分子均被取代：

$$Ni(COD)_2+4PH_3 \longrightarrow Ni(PH_3)_4+2COD$$
$$Ni(COD)_2+4CO \longrightarrow Ni(CO)_4+2COD$$

在环辛基-1,5-二烯存在下，用三乙基铝还原乙酰丙酮镍[$Ni(acac)_2$]即得双（环辛基-1,5-二烯）镍。也可在COD存在下，用吡啶溶液中的镍盐电解还原或用锂还原二茂镍方法制取。

此物质不仅广泛用来制备许多有机镍络合物的原料，而且用于丁二烯聚合和环三聚，其他烯烃的齐聚，应变的环烯烃异构化以及乙烯聚合反应的催化剂和助催化剂。

（3）双（$\eta^3$-烯丙基）镍[59,60]　［12077-85-9］，$Ni(C_3H_5)_2$，分子量140.85。$\eta^3$-烯丙基表明每个烯丙基的3个碳都同镍键合，而形成夹心结构《-Ni-》。它呈黄色针状结晶，溶于醚，并在1℃以下结晶出来。其醚溶液不受脱氧水的影响，但其固体在空气中自燃。它在溶液中有两种异构体，在非极性溶剂中，其顺、反式异构体之比为1∶3。

其最方便的制备法是借卤化镍和烯丙基格利雅试剂的反应：

$$NiCl_2+2C_3H_5MgBr \longrightarrow Ni(C_3H_5)_2+2MgBrCl$$

在室温下，双（$\eta^3$-烯丙基）镍是丁二烯环三聚为环十二碳-1,5,9-三烯的高活性催化剂：

$$3CH_2=CH-CH=CH_2 \xrightarrow{Ni(C_3H_5)_2}$$



还可用于催化烯烃的齐聚和异构化过程。

（4）二茂镍[57～62]　［1271-28-9］，$Ni(C_5H_5)_2$，别名为双（$\eta^5$-环戊二烯）镍（Ⅱ），分子量188.879。分子中每环5个碳原子都与镍原子键合，并等距，形成夹心结构。如图1，其中M为金属镍。其外观为深绿色晶状结晶，熔点171～173℃。常压下130℃开始升华，13.24Pa压力下，50℃就升华。标准升华热72.314±1.25kJ/mol。它溶于乙醚、苯、四氢呋喃等有机溶剂，但不溶于水，也不受水的侵蚀。晶体在空气中仅缓慢氧化，但其溶液必须在惰性气体中处理。

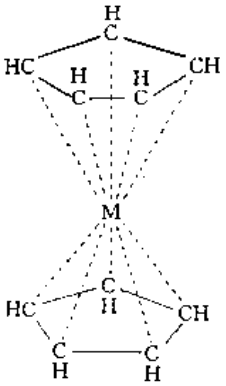



图1　二茂镍的结构

其最方便的制备法是借环戊二烯铊与水化镍盐的

反应：

$$TlCl+KOH+C_5H_6 \longrightarrow TlC_5H_5+H_2O+KCl$$

$$2TlC_5H_5+NiCl_2\cdot 6H_2O \longrightarrow (\eta^5\text{-}C_5H_5)_2Ni+2TlCl+6H_2O$$

二茂镍可用于重氮甲烷聚合为聚甲基链的催化剂：

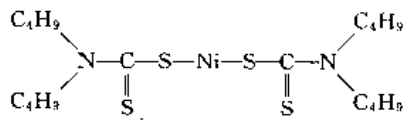
$$n\ (CH_2N_2) \xrightarrow{Ni\ (C_5H_5)_2} \text{-}(CH_2)\text{-}_n$$

还用作大多数单 $\eta^5$-环戊二烯镍和双（$\eta^5$-环戊二烯）镍的烃类，氯代、取代衍生物的基本原料。还用作烯烃齐聚，异构化和氢化硅烷化，丁二烯聚合和调聚的有效催化剂。

二茂镍是一种致癌物，对鼠类半致死量 $LD_{50}$ 为490mg/kg。

### 3.3. 镍螯合物和其他络合物

(1) *N*,*N*-二正丁基硫代氨基甲酸镍[63,64] [13927-77-0]（**2**），$C_{18}H_{36}N_2S_4Ni$，分子量467.50，外观为深绿



(2)

色粉末，密度（25℃）1.26g/cm³，熔点86℃以上，闪点263℃。它溶于氯仿、苯、二硫化碳，微溶于丙酮、乙醇，不溶于水。贮存稳定性良好。

其制备方法：二丁胺、二硫化碳和烧碱以摩尔比1.02∶1∶1，在25～30℃下反应生成二丁基二硫代氨基甲酸钠溶液。随后往其中加入40～50%（重量）氯化镍溶液进行复分解反应。沉淀水洗、干燥、粉碎后即成。

它用作高分子材料的光稳定剂和抗臭氧剂。故又名防老剂NBC。如用作聚丙烯纤维、薄膜和窄带的优良光稳定剂，并在丁苯、氯丁、氯磺化聚乙烯等合成橡胶中起防日光龟裂、臭氧龟裂的作用，并提高氯丁和氯磺化聚乙烯橡胶的耐热性。

其他作光稳定剂的络合物还有[63,64]2,2′-硫代双(4-叔辛基酚氧基)镍(光稳定剂AM-101)，双(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸单乙酯)镍(光稳定剂2002)，2,2′-硫代双(4-叔辛基酚氧基)镍-正丁胺络合物(光稳定剂1084)和2,2′-硫代双(4-叔辛基酚氧基)镍-2-乙基己胺络合物(光稳定剂-612)等，均已工业应用。

(2) 镍偶氮黄 (Nickel Azo Yellow)[65] [51931-46-5]，$C_{30}H_{18}O_4N_6Cl_2Ni$，分子量656.114。其商品名为颜料绿10，外观为淡绿色粉末，密度1.6～1.8g/cm³。其耐洗性 (bleed resistance)，对水为5。耐酸、碱各为5。耐热性好。耐光性主色为7，色调为6～7。

其合成方法为，对氯苯胺先偶氮化，然后和偶合剂2,4-二羟基喹啉反应。沉淀的染料再与镍反应，即成镍螯合物——镍偶氮黄。

镍偶氮黄独特的颜色和优秀的耐光性使之用于和酞青蓝、绿及黄氧化铁配成调和颜料。镍偶氮黄用于许多汽车整修漆的配方中，其独特的全色调颜色，其他化学型颜料无法比拟，难以取代。

其他有机镍颜料还有镍偶氮金黄和镍偶氮红等。

(3) 丁二酮肟合镍 [13478-93-8]，$Ni(C_4H_7O_2N_2)_2$，分子量288.94。丁二酮肟的乙醇溶液在中性、稀醋酸或氨溶液中能与镍离子产生玫瑰红色结晶，反应极灵敏，检出限为0.16μg/0.05ml，稀释限度为$1/3\times10^5$，即能测到水中3.3ppm镍[66]。丁二酮肟合镍也是一种颜料。

(4) 双（乙酰丙酮）化镍[59,62] [3264-82-2]，$Ni(CH_3COCH_2COCH_3)_2$，分子量256.91，蓝绿色晶体。在1466.3Pa压力下沸点为220～235℃。

其合成法为：在搅拌下，把100ml 5mol/L乙酰丙酮的甲醇溶液加入250ml 1mol/L $NiCl_2$ 水溶液中。再往此溶液加入150ml 3.33mol/L NaAc水溶液，加热反应后冷却，并冷藏数小时，结晶出绿色双(乙酰丙酮)镍。

此螯合物用作各种有机化合物聚合的催化剂，并用以合成其他镍有机化合物。

(5) 镍络合物 在生物化学中起着重要的作用。

镍价态不能可逆地转变，难以氧化还原中心参加酶或电子传递过程。但是，镍金属酶（2价镍羧肽酶和磷酸葡萄糖变位酶）仍能发挥催化活性。已查明刀豆中尿素酶电子光谱与许多八面体的镍络合物相似。

有人还发现，一些植物、灌木能吸收和富集镍。其干燥叶中含镍在0.8%以上。似乎镍以柠檬酸盐的络合物形式传输到植物中[38]。用草酸铵溶液洗涤法可提取植物叶中的镍。将来有可能用此方法从极贫镍矿中提取镍。

## 4. 分析方法[67a]

常量镍的测定采用重量法和容量法。丁二酮肟-镍重量法是测定镍的经典方法，常作为标准方法进行仲裁分析。EDTA容量法和丁二酮肟容量法是测定镍的常规方法。

在镍化合物成品分析中广泛应用分光光度法、原子吸收光谱法、发射光谱分析和X射线荧光分析法。

## 5. 毒性和安全

某些镍化合物的水溶液对皮肤有轻度刺激性伤害，特别是可使眼睛红肿发炎，还有极个别人易引起过敏性皮炎，在有毛发的部位生成皮疹。因此操作人员必须穿戴个人防护用品，生产工艺机械化和自动化，减少直接接触的机会。

镍是人体必需的微量元素，但已经进行的研究怀疑镍和它的化合物对人有致癌作用，必须防止通过呼吸器官等进入体内。在接触到粉状镍化合物的地方必须有良

好的通风除尘装置，工作人员应有防毒防尘口罩等个人防护用品。

羰基镍是一种剧毒物质，毒性远大于一氧化碳，轻则引起头痛、气促和呕吐，重则胸痛、发烧甚至死亡。生产和使用羰基镍的车间环境空气中羰基镍的最高容许浓度 0.001mg/m³[67b]，因此车间设备应设计成密闭的，车间内有非常良好的通风，有可靠的监测报警装置，对可能接触到泄漏羰基镍的人员有人身防护装置和解毒药品。

## 6. 用　途

(1) 冶金工业　氧化镍是消费量最大的一种镍化合物，大部分用于钢铁工业。近代发展的 AOD 氩氧炉法炼制不锈钢，直接用氧化镍作为合金成分的原粉，在熔炼过程参与脱碳和造渣。

(2) 化学工业　催化剂是镍化合物最重要的用途之一，广泛用于有机物的氢化、加氢分解异构化，烃类的重整、加氢脱硫等[68~70]。

由于镍有吸附氢的能力，在有机合成中有催化氢化的作用，如雷尼 (Reney) 镍用于试验室和工业氢化过程。某些镍化合物用于制造沉淀型或浸渍型催化剂，这些催化剂用氧化铝、沸石等作载体，J106 型低镍甲烷化催化剂就是以 $\alpha$-$Al_2O_3$ 为载体的浸渍型催化剂[71]。镍化合物催化剂的一些已知的重要用途有：著名的雷佩 (Reppe) 乙炔化学中催化合成[72]、植物油加氢硬化、甲烷催化重整等。Du Pont 公司以含磷配位体 Ni (0) 催化剂由丁二烯制己二腈，自 1977 年建成 100kt 工厂以来，至今已有多处生产。此外 Du Pont 公司还用零价配位体络合催化剂生产医药布洛芬和萘普生中间体[73]。镍化合物还可作为多组分催化剂的成分，如环烷酸镍是生产顺丁橡胶的催化剂组分之一。

镍催化剂还用于无机合成，如蒽醌法制双氧水。在城市煤气工业中，氧化镍等用作制煤气的触媒。

某些镍的偶氮颜料已成功地工业生产，其中有镍偶氮黄、镍偶氮金和镍偶氮红。1980 年以来开发了一些镍酞菁结构的热染型绿色染料，它们具有好的染着性和溶解性、优良的汗日光牢度、良好的重现性，不会引起催化褪色现象[74]。

镍化学制剂还可作为各种合成树脂的添加剂。重要应用之一是作为聚烯烃类树脂的一种阻燃剂。

(3) 动力和电子　镍-镉蓄电池是日益广泛应用的一种电池，它用活性态的氢氧化镍作活性物质，其需要量也不断增加。已经生产的还有 Zn-Ni 和 Fe-Ni 电池。现代正在发展的燃料电池，用 Ni 合金做阳极，氧化镍做阴极。

镍还用于各种传感器，金属镍是制作热电偶的材料，NiO 用于还原性和氧化性气体的气体传感器。Mn、Ni、Co、Fe 等氧化物的烧结体可形成负温度系数的热敏电阻，其灵敏度可达 $10^{-6}$℃[75]。

氧化镍用于制造磁性镍-锌铁氧体，它用在电动机、天线和电视用偏转线圈上。超细微化的 $NiO \cdot ZrO \cdot Fe_2O_3$ 是一种新开发的磁性材料[76]。

(4) 其他传统应用领域　电镀是镍盐的传统应用领域，镀镍时镍盐用来配制镍电镀和化学镀的电解液，镍化合物，特别是黑色和绿色氧化镍广泛用于陶瓷工业，它可使玻璃和瓷釉着色；加在搪玻璃料中，一方面使玻璃着色，同时也增加玻璃对钢的结合力；也用作塑料着色剂。

## 参考文献


[1] "Mineral Commodity Summaries 1991", pp. 110~111, U. S. Department of The Interior, Bureau of Hines, 1991.

[2] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 15, p. 810, 1981.

[3] Schade, J. P., Pearce, M. O., in Tyroler, G. P., Landolt, C. A. (eds), "Extractive Metallurgy of Nickel & Cobalt", pp. 53~63, A Publication of The Metallurgical Society, Inc., AIME, Warrendale, PA, 1988.

[4] "Ullmann", 5th ed., vol. A17, pp. 235~249, 1991.

[5] Brugman, C. F., Kerfoot, D. G., "Extraction and Refining of Nickel", in Ozberk, E., Marcuson, S. W. (eds), "Proceedings of Nickel Metallurgy", vol. 1, pp. 512~531, The Metallurgical Society of CIM and The Nickel Development Institute, 1986.

[6] Nyman, B. et al., *Hydrometallurgy*, **29**(1~3), 461~478 (1992).

[7] 《国外有色冶金工厂——镍与钴》编写组编，《国外有色冶金工厂——镍与钴》，129~140 页，冶金工业出版社，北京，1977 年。

[8] 大连工学院无机化学教研室编，《无机化学》，416 页，人民教育出版社，北京，1978 年。

[9] Ю. В. 卡尔雅金等著，于忠等译，《无机化学试剂手册》，562 页，化学工业出版社，北京，1966 年。

[10] Schabas, W., *Can. Min. J.*, 73 (May, 1977).

[11] 赵正官、黄雷，有色金属，(6)，1~3(1992)。

[12] 同[7]，40 页。

[13] Boldt, J. R., Jr. etal., "The Winning of Nickel", pp. 425~437, Longmans, Toronto, 1967.

[14] Habashi, F., "Nickel in Cuba", in Reddy, R. G., Weizenbach, R. N. (eds), "Extractive Metallurgy of Copper, Nickel and Cobalt · vol. 1 · Fundamental Aspects", Proceeding of the Paul E. Queneau International Symposium, TMS, 1993.

[15] 同[7]，173~175 页。

[16] 冶金工业部北京有色冶金设计院等编，《国外氨浸法提取镍钴技术》，166~176 页，上海科学技术情报研究所，上海，1971 年。

[17] Thornhill, P. G. et al., *J. of Metal*, **23**(7), 13~19 (1971).

[18] Jha, M. C., "Hydrometallurgy, Research, Development

and Plant Practice", pp. 903～924, A Publication of The Metallurgical Society, Inc., AIME, Warrendale, PA, 1983.
[19] 化学工业部天津化工研究院等编,《化工产品手册·无机化工产品》,545～550页,化学工业出版社,北京,1982年。
[20] Хейфец, В. Л., Прань, Т. В., "Электролчэникеля", стр. 92～93, Металлургиия, Москва, 1975.
[21] Goble, M. L. etal., "Electrolytic Nickel Production in the Thompson Refinery", 同[5], pp. 464～480.
[22] 朴东鹤、周敖东,有色冶炼,(4),48～50(1990)。
[23] 天津化工研究院等编,《无机盐工业手册》,下册,269～277页,化学工业出版社,北京,1981年。
[24] 金川有色金属公司编,金川科技,(3),59～60(1987)(内部资料)。
[25] 方宗豪、林志业,有色冶炼,(1),15～17(1983)。
[26] 郭介高、崔坤娜编,《再生铜生产》,149～171页,冶金工业出版社,北京,1983年。
[27] 太原电解铜厂,重有色冶炼,(4),1(1984)。
[28] Фурман, А. А., "Неорганические хлориды", стр. 408～412, 1980.
[29] Печковскиий, В. В. идр., Журнал неорганической химии, T. 9 (4), 778～785(1964).
[30] 天津化工研究院等编,《无机盐工业手册》,上册,434～436页,化学工业出版社,北京,1979年。
[31] 同[19],147页。
[32] 同[30],868～869页。
[33] Spence, W. W., Cook, W. R., *CIM Trans.*, **LXVII**, 257～267(1964).
[34] Чижиков, Д. М. и др., "Гидроэлектромет аллургия сульфидных сплавов и штейиов", стр. 15, Москва, 1962.
[35] Braithwaite, E. R., in Thompson, R., "Speciality Inorganic Chemicals", pp. 375～402, The Royal Society of Chemistry, London, 1981.
[36] 同[23],606页。
[37] 顾可权编著,《重要有机化学反应》,第2版,618页,上海科学技术出版社,上海,1984年。
[38] 陈寿椿编,《重要无机化学反应》,第2版,381页,上海科学技术出版社,上海,1982年。
[39] Смирнов, В. И. и др., "Металлургиия меди, никеля и кобальта", часть I, стр. 215～221, 1966.
[40] 化学工业部科学技术情报研究所编,《化工产品手册·有机化工原料》,上册,645页,化学工业出版社,北京,1988年。
[41] Mond, L. et al., *Journal of Chemical Society Transactions*, **57**, 749(1980).
[42] 黄耀曾、钱长涛,《金属有机化合物在有机合成中的应用》,507～543页,上海科学技术出版社,上海,1990年。
[43] Jolly, P. W., "Comprehensive Organometallic Chemistry", vol. 6, pp. 1～231; vol. 8, pp. 615～794, Pergamon Press, Oxford, 1982.
[44] Jolly, P. W., Wilke, G., "The Organic Chemistry of Nickel", vol. 1, pp. 1～368, Academic Press, New York, 1974.
[45] 同[44],p. 7.
[46] Monteil, Y. et al., *Thermochem. Acta*, **125**, 327～346 (1988).
[47] Bale, R. A. et al., "Nickel Metallurgy", vol. 1, pp. 532～551, The Metallurgical Society of CIM, Montreal, 1986.
[48] Bale, R. A., Chapman, E. T., "Extraction and Refining of Nickel", in Ozberk, E., Marcuson, S. W. (eds), "Proceedings of 25th Annual Conference of Metallurgists—1986", vol. 1, pp. 532～551, The Canadian Institute of Mining and Metallurgy, Montreal, Quebec, 1986.
[49] 尾崎萃等著,翻译小组译,《催化剂手册》,825页,化学工业出版社,北京,1982年。
[50] Salkind, M. etal., *Industrial Engineering Chemistry*, **51**, 1232(1959).
[51] Buckingham, J., Macintyre, J., "Dictionary of Organometallic Compounds", vol. 2, p. 1329, Ni-00014, Chapman and Hall, Ltd., New York, 1984.
[52] 同[49],827～831页。
[53] 同[51],p. 1355, Ni-00196; pp. 1371～1372, Ni-00313; p. 1380, Ni-00378.
[54] 同[51],p. 1371, Ni-00312; p. 1372, Ni-00314.
[55] 同[51],p. 1350, Ni-00165; p. 1339, Ni-00089.
[56] 陶文田、黎心懿,《现代化学试剂手册》,第五分册,780页,化学工业出版社,北京,1992年。
[57] Elschenbroich, C., Salzer, A., "Organometallics", 2nd Revised ed., p. 254, p. 323, VCH, Weinheim, 1992.
[58] 同[49],647～652页。
[59] 同[51],p. 1348, Ni-00151; p. 1332, Ni-00032; p. 1336, Ni-00068; p. 1337, Ni-00072.
[60] 同[44],pp. 329～401, pp. 420～437.
[61] 同[56],776页。
[62] 同[49],837页,593页。
[63] 吕世光,《塑料助剂手册》,397～404页,中国轻工业出版社,北京,1986年。
[64] 《合成材料助剂手册》,第二版,490～496页,化学工业出版社,北京,1985年。
[65] Lewis, P. A., "Pigment Handbook", 2nd ed., vol. 1, pp. 513～515, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1988.
[66] 曾云鹗、张华山、张震华,《现代化学试剂手册》,第四分册,535～537页,化学工业出版社,北京,1989年。
[67a] 汉光跃、桑芦花,金川科技,(4),41～44(1989)(内部资料)。
[67b] 国家医药管理局上海医药设计院编,《化工工艺设计手册》,上册,15页,化学工业出版社,北京,1986年。
[68] 韩广甸等编译,"有机制备化学手册",中卷,77～83页,化学工业出版社,北京,1980年。
[69] 何海峰,重有色冶炼,(2),32～33(1933)。
[70] "有色金属触媒的应用",有色冶炼,(10),60～65(1983),

译自《稀少金属和尖端技術》(日文),(7),68～74(1982)。
[71] 朱智时等,无机盐工业,(3),27(1994)。
[72] 同[37],610～619页。
[73] 杨振云,化工进展,(1),7(1991)。
[74] 腾搏、晓琴,化工进展,(4),22(1994)。
[75] 师昌绪,化工进展,(5),18(1991)。
[76] 无机盐工业,(3),4(1989)。

ningmengquan

## 柠檬醛 Citral

见 香精和香料;萜和萜类化合物。

ningmengsuan

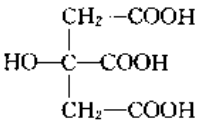
# 柠檬酸　Citric Acid

郝　彤　化学工业部北京化工研究院


1. **概述**…… 437
2. **物理性质**…… 438
3. **化学性质**…… 439
3.1. 加热分解…… 439
3.2. 氧化反应…… 439
3.3. 还原反应…… 439
3.4. 成盐反应…… 439
3.5. 酯化反应…… 440
3.6. 生成螯合物…… 440
3.7. 其他反应…… 440
4. **生产方法**…… 440
4.1. 从天然果汁中提取…… 440
4.2. 发酵法…… 441
4.2.1. 发酵机理和原料…… 441
4.2.2. 液体表面发酵…… 441
4.2.3. 固体发酵…… 441
4.2.4. 深层发酵…… 441
4.3. 柠檬酸的提取…… 442
4.3.1. 钙盐提取法…… 442
4.3.2. 溶剂萃取法…… 442
4.3.3. 其他提取方法…… 443
4.3.4. 副产物回收和三废处理…… 443
4.4. 化学合成…… 443
5. **产品规格和分析方法**…… 444
6. **毒性、安全和贮运**…… 445
7. **产量及用途**…… 445
7.1. 产量…… 445
7.2. 用途…… 446
**参考文献**…… 446


## 1. 概　述

柠檬酸[77-92-9]又名枸橼酸，学名为2-羟基-1，2，3-丙三羧酸（2-hydroxy-1，2，3-propane tricanboxylic-acid），分子式$C_6H_8O_7$，结构式为：



柠檬酸是一种重要的有机酸，具有独特的性质，可作为酸味剂、缓冲剂、螯合剂、分散剂，广泛地应用于食品、饮料、制药、化妆品、洗涤剂、化肥、液体饲料和化学清洗等领域，在国民经济中具有重要作用。

柠檬酸首次于1784年由Scheele从天然柠檬汁中分离出来。1838年Liebig确认了柠檬酸为含有一个羟基的三羧酸结构。1880年Grimoux和Adam在实验室中由甘油合成了柠檬酸。早期的柠檬酸均是采用从榨出的天然果汁中加入石灰乳生成柠檬酸钙的方法而制得的，在英、法、德、美等少数几个国家小规模生产。1893年，Wehmer发现某些微生物在糖类介质中生长繁殖时可产生柠檬酸，从而为近代采用发酵法生产柠檬酸奠定了基础。1923年美国Pfizer公司首次成功地采用表面发酵法生产出柠檬酸。到本世纪中期该公司又开发了深层发酵法，使柠檬酸的生产得以大规模进行，产量逐年增加。中国于40年代初开始柠檬酸的研究，60年代后期进入小规模生产。1968年在黑龙江建立了第一套以浅盘发酵法生产柠檬酸的装置，此后上海、天津、四川、广东等地相继进行了深层发酵的研究。根据中国原料结构的特点，经过对菌种和生产工艺的不断改进，形成了以薯干粉为原料的独特的柠檬酸生产工艺。目前已成为世界注目的柠檬酸生产大国[1~5]。

柠檬酸是自然界的构成物质，是动植物的共同代谢产物，广泛地存在于动、植物体内[6]。酸果类的果实中，如柠檬、酸橙、葡萄柚、柑桔、木莓、菠萝、草莓中都含

有丰富的柠檬酸。其次在蔬菜中，如西红柿、马铃薯、萝卜、芦笋、茄子等也含有一定量的柠檬酸。在动物的器官组织及体液内，存在着柠檬酸离子，如血液、乳汁、尿液、精液、骨骼、肾、甲状腺等。据测定，在人体血清中循环的总柠檬酸量为每千克体重大约 1mg。通常一个人每天排出的尿液中含有 0.2～1.0g 的柠檬酸。

柠檬酸循环（也称三羧酸循环或 Krebs 循环）是生物体新陈代谢作用中重要的中间循环（见图 1），它将醣、脂肪或蛋白质转化成二氧化碳和水，同时释放出维持生长、运动、繁殖所需的能量，并提供可由细胞合成氨基酸和脂肪的含碳物质[7,78]。

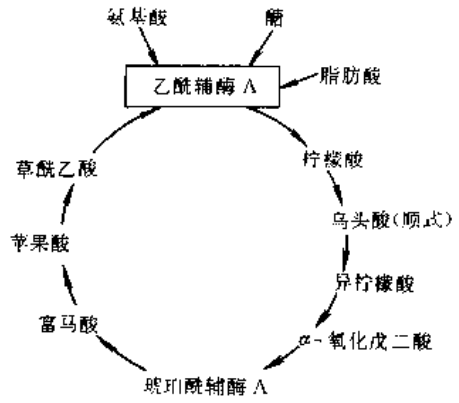



图 1 柠檬酸循环

## 2. 物理性质[1,8～13]

柠檬酸为无色、无臭、具有强酸味的半透明晶体。易溶于水、醇，难溶于有机溶剂，无旋光性和压电效应。根据从水溶液中析出的温度不同，可形成两种形态的晶体——无水柠檬酸（36.6℃以上）和一水柠檬酸（36.6℃以下）。其一般物性参数见表 1。不同温度下柠檬酸在水中的溶解度及水溶液的密度、凝固点下降和沸点升高数据列于表 2、表 3 和表 4。

表 1 柠檬酸一般物理性质[8,9]

| 性 质 | 无水柠檬酸 | 一水柠檬酸 |
|---|---|---|
| 分子式 | $C_6H_8O_7$ | $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ |
| 分子量 | 192.13 | 210.14 |
| 密度，g/cm³ | 1.665 | 1.542 |
| 熔点，℃ | 153 | 135～152（70℃软化） |
| 燃烧热(30℃)，kJ/mol | 1990 | 1973 |
| 摩尔热容(300K)，J/(mol·K) | 226.51（温度范围 90～330K） | 269.52（温度范围 120～300K） |
| 摩尔熵(300K)，J/(mol·K) | 252.1 | 285.32 |
| 溶解度(25℃)，g/100ml | | |
| 水 | 162 | 209 |
| 醇 | 59 | 90 |
| 醚 | 0.75 | 1.6 |

表 2 柠檬酸在水中的溶解度

| 温 度 ℃ | 溶解度 %(重量) | 固 相 物 |
|---|---|---|
| 10 | 54.0 | $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ |
| 20 | 59.2 | $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ |
| 30 | 64.3 | $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ |
| 36.6 | 67.3 | $C_6H_8O_7 \cdot H_2O + C_6H_8O_7$ |
| 40 | 68.6 | $C_6H_8O_7$ |
| 50 | 70.9 | $C_6H_8O_7$ |
| 60 | 73.5 | $C_6H_8O_7$ |
| 70 | 76.2 | $C_6H_8O_7$ |
| 80 | 78.8 | $C_6H_8O_7$ |
| 90 | 81.4 | $C_6H_8O_7$ |
| 100 | 84.0 | $C_6H_8O_7$ |

表 3 柠檬酸水溶液的密度(15℃)

| 含量，%(重量)（一水柠檬酸） | 密度 g/cm³ | 含量，%(重量)（一水柠檬酸） | 密度 g/cm³ |
|---|---|---|---|
| 6 | 1.0227 | 40 | 1.1709 |
| 10 | 1.0392 | 46 | 1.1998 |
| 16 | 1.0632 | 50 | 1.2204 |
| 20 | 1.0805 | 56 | 1.2514 |
| 26 | 1.1060 | 60 | 1.2738 |
| 30 | 1.1244 | 66 | 1.3071 |
| 36 | 1.1515 | | |

表 4 柠檬酸水溶液的冰点降低和沸点升高

| 浓 度 mol/kg 水 | 冰点降低 ℃ | 沸点升高 ℃ |
|---|---|---|
| 0.01 | 0.023 | |
| 0.05 | 0.042 | |
| 0.10 | 0.023 | |
| 0.50 | 0.965 | 0.284 |
| 1.00 | 1.940 | 0.577 |
| 2.00 | 1.000 | 1.214 |
| 5.00 | | 3.512 |
| 10.00 | | 8.390 |
| 20.00 | | 16.600 |

柠檬酸晶体在正常湿度的空气中是稳定的。但在干燥的空气中，一水柠檬酸会失去水分，在真空下或有浓硫酸存在时，失水速度会大大加快。在潮湿的空气中，两种晶体都易吸湿而结块。

柠檬酸是一种较强的有机酸。在 18℃时，一级离解

常数为 $8.2\times10^{-4}$，二级和三级离解常数分别为 $1.8\times10^{-5}$、$3.9\times10^{-6}$。不同浓度柠檬酸水溶液的 pH 值如图 2 所示。表 5 为柠檬酸在某些有机溶剂中的溶解度。

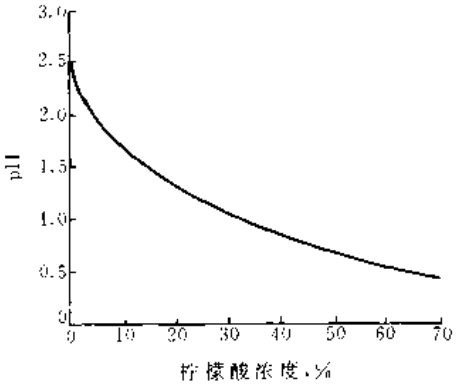



图 2　不同浓度柠檬酸水溶液的 pH 值

**表 5　柠檬酸在某些有机溶剂中的溶解度及溶液密度(25℃)**

| 溶　剂 | 无水柠檬酸 | | 一水柠檬酸 | |
|---|---|---|---|---|
| | 溶解度，g/100g 饱和溶液 | 密度(25℃) g/cm³ | 溶解度，g/100g 饱和溶液 | 密度(25℃) g/cm³ |
| 甲醇①(19℃) | | | 197 | |
| 乙醇，%(重量) | | | | |
| 20 | 62.3 | 1.297 | 66.0 | 1.286 |
| 40 | 59.0 | 1.246 | 64.3 | 1.257 |
| 50 | | | 63.3 | 1.237 |
| 60 | 54.8 | 1.190 | 62.0 | 1.216 |
| 80 | 48.5 | 1.120 | 58.1 | 1.163 |
| 100 | 38.3 | 1.010 | 49.8 | 1.068 |
| 丙醇①(19℃) | | | 62.8 | |
| 戊醇 | | | 15.43 | 0.8774 |
| 醋酸戊酯 | 4.22 | 0.8861 | 5.980 | 0.8917 |
| 醋酸乙酯 | | | 5.276 | 0.9175 |
| 乙醚 | 1.05 | 0.7160 | 2.174 | 0.7228 |
| 氯仿 | | | 0.007 | 1.4850 |

① 甲醇和丙醇的溶解度为 g/100g 溶剂。

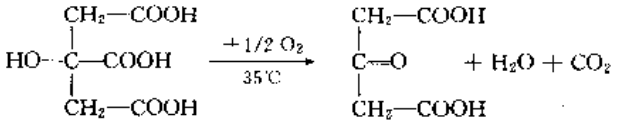
## 3.　化学性质[1,14~20]

### 3.1.　加热分解

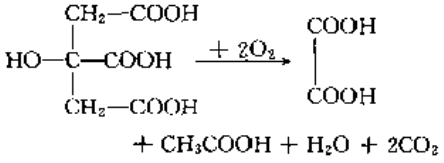
柠檬酸加热至 175℃时，一部分失水生成乌头酸，一部分则同时失去水和二氧化碳，生成丙酮二羧酸。丙酮二羧酸进一步分解为丙酮和二氧化碳。乌头酸在迅速加热至高温时，失水和二氧化碳而生成衣康酸酐，衣康酸酐可重排转化为柠康酸酐，见式 (1)。

### 3.2.　氧化反应

柠檬酸易被各种氧化剂氧化，如过氧化物、次氯酸盐、过硫酸盐、高锰酸盐、二氧化锰和硝酸等。氧化产物视反应条件而异。如高锰酸钾在 35℃可使柠檬酸氧化生成丙酮二羧酸，在 85℃氧化时生成草酸。

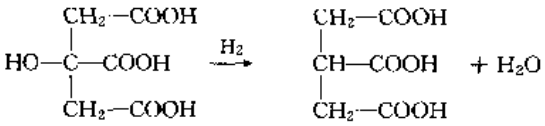



用硝酸氧化，或同氢氧化钾熔融时，则生成草酸和醋酸。



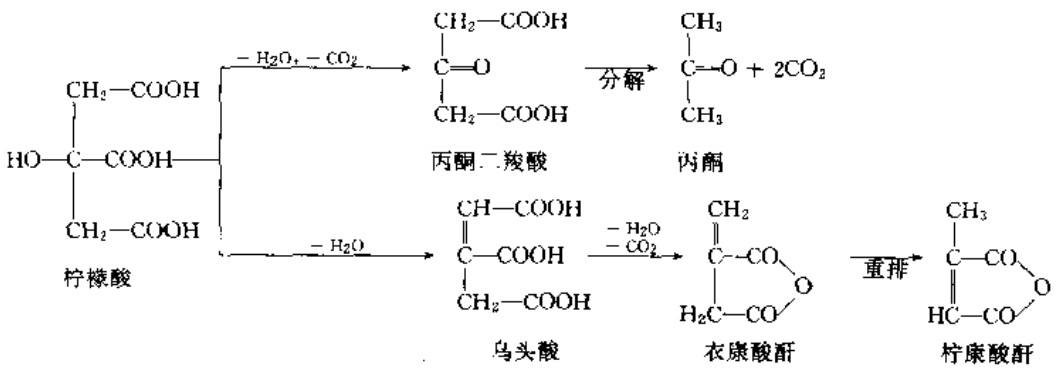

### 3.3.　还原反应

柠檬酸发生加氢反应时，失去羟基生成 1,2,3-丙三羧酸。




### 3.4.　成盐反应

柠檬酸作为一种三元酸，具有一般多元酸的通性，可




(1)

以和许多碱金属和碱土金属的阳离子形成一元、二元和三元盐。柠檬酸盐可通过柠檬酸水溶液直接和碱中和或一种柠檬酸盐和另一种金属盐发生复分解反应而制得，如柠檬酸和氢氧化钠反应生成柠檬酸钠。

$$C_6H_8O_7 \cdot H_2O + 3NaOH \longrightarrow$$

$$Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O + 2H_2O$$

重要的柠檬酸盐有柠檬酸钠、柠檬酸钾、柠檬酸铵、柠檬酸钙等。柠檬酸和金属阳离子的混合物反应时则生成复合盐，如 $ZnNa_3H(C_6H_5O_7)_2$ 等。

### 3.5. 酯化反应

在催化剂存在下，柠檬酸很容易与醇反应生成酯。常用的催化剂有硫酸、对甲基苯磺酸、酸性离子交换树脂等。不加催化剂时，酯化反应要在150℃以上沸腾的条件下进行。

$$\begin{array}{l} CH_2—COOH \\ | \\ HO—C—COOH \\ | \\ CH_2—COOH \end{array} + 3ROH \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2—COOR \\ | \\ HO—C—COOR \\ | \\ CH_2—COOR \end{array} + 3H_2O$$

通过酯化反应制备了许多有用的柠檬酸酯。其中柠檬酸三甲酯、三乙酯、三丁酯可用作食品包装高分子材料的增塑剂，十六烷基酯、十二烷酯二钠盐可用作表面活性剂和化妆品组分。

柠檬酸可和二元醇、二元酚及多元醇（如甘露糖醇、山梨醇、甘油、乙二醇等）反应生成聚酯。在某些情况下，酯化反应可在完成之前中止，而剩下的自由羧基和金属离子形成盐。这样得到的聚酯可以溶解在水中[16~18]。

除了羧基发生反应生成酯外，柠檬酸中的羟基也可和酰氯和酸酐发生反应生成酯。

### 3.6. 生成螯合物[19,20]

柠檬酸分子中，由于羟基和3个羧基的存在，是一种多配位基的配位体，可和许多多价金属离子生成螯合物。当一种金属离子被柠檬酸螯合时，其化学性质将发生改变。例如在正常情况下有颜色的金属离子，螯合时则可能失去颜色；在一定pH下发生沉淀的金属氢氧化物，由于形成柠檬酸螯合物而溶解；一些可被金属离子催化分解的有机物，通过柠檬酸螯合这种金属离子而得到了稳定。这一重要性质使柠檬酸在许多领域获得了应用。

螯合作用是一个平衡可逆反应。被螯合的金属离子和自由金属离子在体系内始终处于平衡状态。

$$\text{金属离子} + \text{柠檬酸离子} \rightleftharpoons \text{螯合金属离子}$$

螯合的金属离子对自由金属离子比的对数函数称作稳定常数（示于表6）。稳定常数值大，表示被螯合的金属离子所占的百分比大。

表6 柠檬酸金属螯合物的稳定常数

| 金 属 | 价 数 | lg*K* |
|---|---|---|
| Fe | +3 | 12.5 |
| Al | +3 | 7.00 |
| pb | +2 | 6.50 |
| Ni | +2 | 5.11 |
| Co | +2 | 4.80 |
| Zn | +2 | 4.71 |
| Ca | +2 | 4.68 |
| Cu | +2 | 4.35 |
| Cd | +2 | 3.98 |
| Mn | +2 | 3.67 |
| Mg | +2 | 3.29 |
| Fe | +2 | 3.08 |
| Ba | +2 | 2.98 |

### 3.7. 其他反应

柠檬酸（或柠檬酸酯）可与环氧化物，如环氧乙烷、环氧丙烷、氧化苯乙烯等，在羟基和羧基上发生反应生成高聚物。

柠檬酸水溶液对碳钢、铝、铜、镍合金等有轻度腐蚀作用。

## 4. 生产方法

### 4.1. 从天然果汁中提取

这是早期制取柠檬酸的方法。在发酵法未出现之前，持续了大约50年的时间。该法是从未成熟的柠檬、柑桔中压榨出果汁，然后和石灰乳混合，生成柠檬酸钙沉淀，再用硫酸处理，得到不含杂质的柠檬酸溶液。溶液经浓缩，结晶出柠檬酸产品。

由于柑桔属果实中柠檬酸的实际含量较少（见表7），收率按水果重量计只有2～3%。在发酵法出现之后，已被发酵法所取代[21,22]。

表7 各种果汁中的柠檬酸含量

| 水 果 汁 | 含量，mg/100ml |
|---|---|
| 莱母酸橙 | 7000 |
| 柠檬 | 5630 |
| 木莓 | 2480 |
| 西红柿 | 1018 |
| 菠萝 | 605 |
| 草莓 | 580 |
| 苹果 | 14 |

## 4.2. 发酵法

### 4.2.1. 发酵机理和原料

糖质原料发酵合成柠檬酸是一个非常复杂的生化过程。目前公认的机理是，葡萄糖首先经过糖酵解途径转化为丙酮酸。丙酮酸经脱羧生成乙酰辅酶 A，或进行羧化生成草酰乙酸。乙酰辅酶 A 和草酰乙酸在柠檬酸缩合酶的作用下经缩合反应生成柠檬酸，进入三羧酸循环。而在三羧酸循环中可将柠檬酸转化为异柠檬酸的乌头酸酶，由于得不到必需的金属（铁）辅酶，其活性受到抑制，从而使三羧酸循环中断，柠檬酸得到积累（见图 3）。显然，一个高产菌株应具有柠檬酸合成酶活性高，而乌头酸水合酶和异柠檬酸脱氢酶活性低的特性[3,23]。

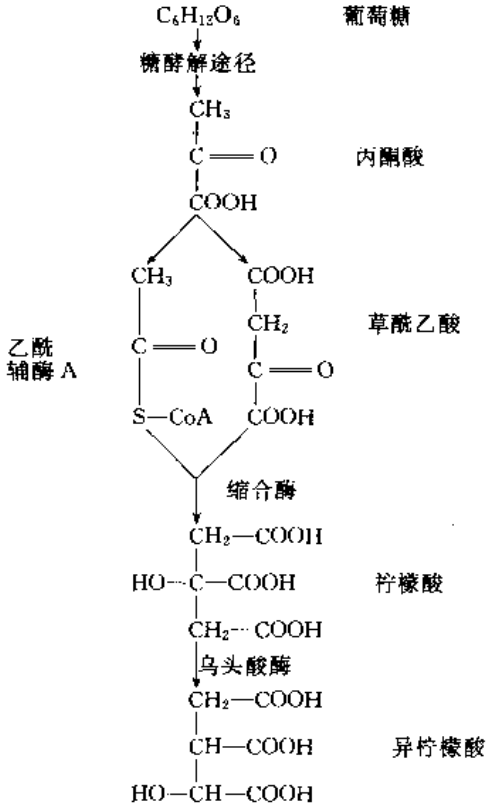



图 3　从葡萄糖生成柠檬酸的途径

至今已发现可产生柠檬酸的微生物有各种霉菌和酵母菌，如黑曲霉、解脂假丝酵母、解脂复膜孢子酵母、热带假丝酵母、产朊假丝酵母等。但工业生产中最多应用的仍是黑曲霉的各种变异菌种。

柠檬酸发酵所用原料主要是糖厂的副产糖蜜，如甘蔗糖蜜和甜菜糖蜜。其次是淀粉质原料，如甘薯、木薯、马铃薯、玉米等。发酵时淀粉先经水解转化为糖，再由糖合成柠檬酸。在植物加工及工业废液的综合利用中，可以回收许多废渣、废液，作为发酵生产柠檬酸的原料，如甘蔗渣、苹果渣、凤梨渣、枯渣、酒糟、葡萄糖废母液、提取奶酪后的乳清、纸浆废液及啤酒废液等[24~29]。除了上述碳水化合物原料外，石油烃也可作为发酵生产柠檬酸的碳源，如 $C_{10}$～$C_{22}$的正构烷烃。随着工业用柠檬酸量的增加和发酵工艺的改进，烃类原料将显得愈加重要[30~32]。

### 4.2.2. 液体表面发酵[2,33~35]

1917 年，J. N. Currie 发现黑曲霉菌株在蔗糖溶液的表面培养时，可产生相当量的柠檬酸。在这一研究工作的基础上，美国 Pfizer 公司于 1923 年实现了工业生产。

表面发酵法也称浅盘发酵法，是将液体培养基（各种糖质原料加入一定量的无机盐营养物）放置在铝或不锈钢制的浅盘内。浅盘一层层堆放在发酵室内，经消毒灭菌后，用黑曲霉的孢子在液体表面接种。发酵室内通入无菌的湿空气，以提供发酵所需的氧气，通过蒸发冷却，维持发酵所需的温度。

表面发酵约需 8～12d 的时间。黑曲霉接种以后，即开始在液体表面繁殖。2～3d 后液体表面完全被菌体覆盖，开始产生柠檬酸，并以几乎恒定的速度直到 80～90%的糖被消耗掉。此后发酵速度变慢。在达到发酵终点时，pH 下降至 2 左右，酸含量可达 10～20%。

100kg 蔗糖的理论产量为 123kg 一水柠檬酸或 112kg 无水柠檬酸。但是由于原料纯度、操作条件、以及黑曲霉自身需要消耗一定量的糖以维持生长和呼吸，实际产量只有理论值的 57～77%。

### 4.2.3. 固体发酵[36~38]

固体发酵是将发酵原料及菌体吸附在疏松的固体支持物上，经过微生物的代谢活动，将原料中的可发酵成分转化为柠檬酸，然后加以浸出和提取。固体发酵法首先在日本投入工业生产。最初是在润湿的麦麸上（70～80%的水）培养黑曲霉，发酵时间 5～8d。

固体发酵法工艺、设备简单，原料来源广泛。水果加工工业和蔗糖工业提供了大量的废果渣和蔗渣为原料。目前大多已改变原始的静置培养方式而采用圆柱形固定床通气保温培养。滚动培养罐在最佳条件下，每千克苹果渣可生产 0.1～0.13kg 的柠檬酸。

### 4.2.4. 深层发酵[39~47]

深层发酵和表面发酵的基本原理相似，只是发酵过程发生在密闭的大型发酵罐内，菌体的生长分散在整个液体介质内。深层发酵的关键设备是发酵罐。发酵罐通常由罐体、搅拌装置、冷却装置和空气分布器等组成。搅拌装置可以是顶伸式或底伸式的涡轮或螺旋桨叶搅拌器。为了增加搅拌作用，可设置挡板、导流筒、环形管等。空气分布器安装在发酵罐的底部或在搅拌器的下方，使进

入发酵罐内的空气充分破碎，分布均匀。

配制好的发酵原料经灭菌、冷却后，将培养的菌种，先接种于种子罐，再转移至发酵罐。发酵期间罐内始终通入无菌空气，以增加培养基内的溶解氧，注意控制发酵温度、pH、通气量及搅拌速度，维持菌体的正常生长。

深层发酵法和其他发酵法相比，生产能力大，占地面积小，设备费用较低，从而使其成为当今世界生产柠檬酸的最主要方法。

近年来，随着柠檬酸需求量的增加及应用领域的扩展，刺激了柠檬 酸发酵技术的不断改进和发展。研究工作的重点主要集中在高产新菌株的选育、发酵动力学研究、固定化细胞技术、新型发酵罐研制、连续发酵技术及计算机控制等[48~64]。

## 4.3. 柠檬酸的提取

发酵醪液中除主要成分柠檬酸外，还含有菌丝体、残糖、有机酸、蛋白质及无机盐等杂质，需经过提取工艺进行处理，以除去杂质，回收柠檬酸产品。

### 4.3.1. 钙盐提取法[65~67]

钙盐提取法也称石灰-硫酸法，其工艺流程如图4所示，主要包括中和、酸解、离子交换和蒸发结晶等工序。

发酵液经过滤除去菌丝体等固体残渣后，在中和釜内同氢氧化钙（或碳酸钙）浆液反应生成柠檬酸钙沉淀。

$$2C_6H_8O_7 \cdot H_2O + 3Ca(OH)_2 \longrightarrow Ca_3(C_6H_8O_7)_2 \cdot 4H_2O\downarrow + 4H_2O$$

中和到达终点后，反应浆液进行过滤。滤饼柠檬酸钙用热水充分洗涤，洗去残糖及可溶性杂质。所得柠檬酸钙用水调浆后在酸解釜内加入硫酸进行酸解。硫酸将柠檬酸钙转化为柠檬酸，溶解在溶液中，同时生成硫酸钙沉淀。

$$Ca_3(C_6H_8O_7)_2 \cdot 4H_2O + 3H_2SO_4 + 4H_2O \longrightarrow 2C_6H_8O_7 \cdot H_2O + 3CaSO_4 \cdot 2H_2O\downarrow$$

酸解悬浮液经过滤、洗涤，滤饼硫酸钙作为废渣排出系统，得到的柠檬酸水溶液进入脱色、离子交换工序，顺序经过活性炭、阳离子、阴离子交换柱，以除去残余的微量钙、铁、镁等阳离子以及 $SO_4^{2-}$ 和 $Cl^-$ 等阴离子，使柠檬酸液进一步净化后进入蒸发结晶工序。

柠檬酸液的浓缩和蒸发通常采用强制循环的升膜或降膜蒸发器，经三效蒸发后，在连续结晶器内形成柠檬酸晶体。结晶经离心过滤、干燥和筛分后得柠檬酸产品。

钙盐法是柠檬酸生产中最广泛采用的提取方法。近年来由于节能、环保方面的要求，对这一传统方法提出了一些改进措施。例如，用柠檬酸代替硫酸进行柠檬酸钙的酸解，不产生硫酸钙废渣，节省了硫酸，减少了环境污染[51]。另一方法提出将柠檬酸母液用浓硫酸净化处理后直接返回酸解工序，可以有效地除去易碳化物，降低原材料消耗[68]。

### 4.3.2. 溶剂萃取法[69~74]

萃取法的工艺过程如图5所示。该工艺的原理是利用发酵液中柠檬酸和其他杂质组分在萃取剂中溶解度的不同，而被萃取到溶剂相中，而后在提高温度的条件下，用水对溶剂相进行反萃取，使柠檬酸重新转入水相，再用

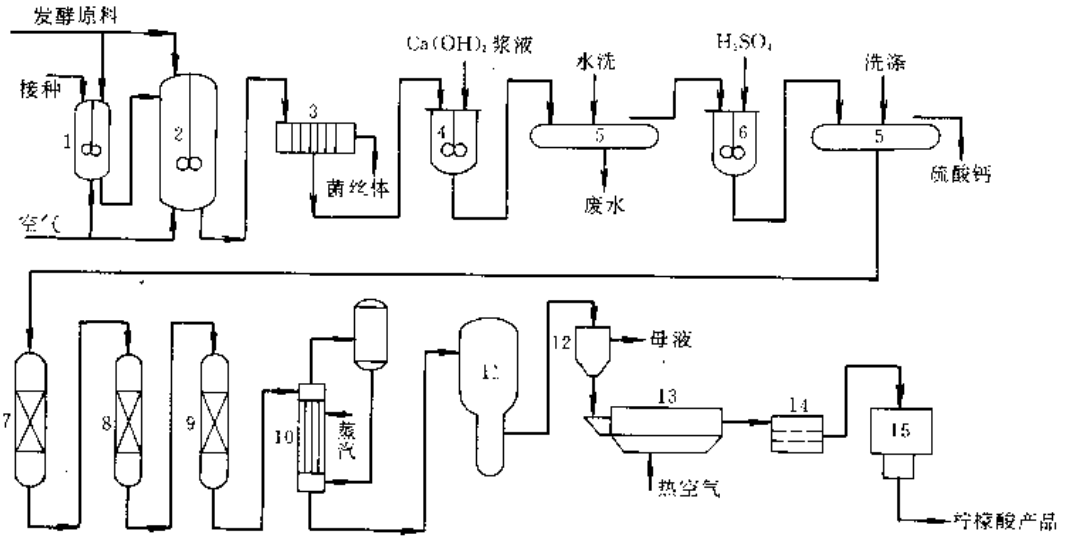



图4 钙盐提取法工艺流程

1—种子罐；2—发酵罐；3—过滤机；4—中和釜；5—带式过滤机；6—酸解釜；7—脱色柱；8—阳离子柱；9—阴离子柱；10—蒸发器；11—结晶器；12—离心机；13—干燥器；14—筛分机；15—包装机

通常的方法进行离子交换、蒸发、结晶。为了使柠檬酸有效地得到分离，萃取和反萃取过程都采用连续多级逆流工艺，以保证水相和有机相的紧密接触。

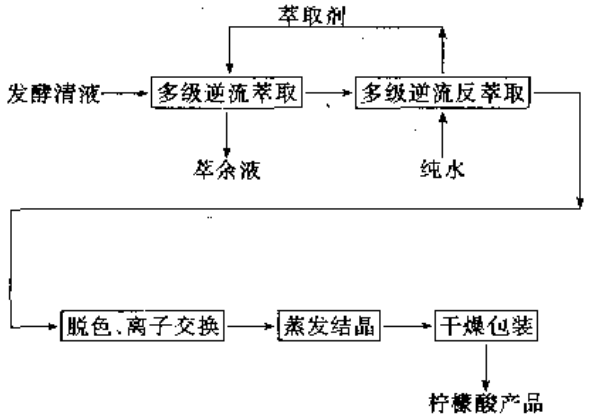



图 5　溶剂萃取提取柠檬酸

萃取法用于柠檬酸的回收始于 70 年代。由于萃取剂、稀释剂的毒性和异味，所得柠檬酸产品大多只能作为工业用途，尚难用于医药和食品行业。常用的萃取剂有三月桂胺、三烷基氧磷、磷酸三丁酯、$N$，$N'$-二烷基酰胺等。

### 4.3.3.　其他提取方法

其他提取方法包括离子交换法、膜分离、炭吸收和色谱分离法等。

离子交换法是将柠檬酸液通过离子交换树脂床层时，柠檬酸有选择的被离子交换树脂吸附，而与其他杂质分离。随后被吸附的柠檬酸用水和稀酸（或稀碱）洗脱，再经转型而得到提纯。可用于柠檬酸分离的离子交换树脂有弱碱性或强碱性阴离子交换树脂。近年来，美国 AST 公司开发了一种称作 ISEP 的连续离子交换系统，并进行了柠檬酸分离的工业应用试验，可望在柠檬酸提取工艺中有新的改进[75~78]。

电渗析法是利用离子交换膜对电解质离子具有选择性透过作用，使柠檬酸与中性或大分子杂质得到分离。液膜萃取是膜分离过程与液-液萃取过程相结合的一种新分离技术。液膜体系由萃取剂（三元膜）、反萃剂（碳酸钠）、稀释剂、乳化稳定剂组成[80]。其分离柠檬酸的机理假定由 3 步反应构成（见图 6）。

（1）在外相与膜相的界面处，由三元胺萃取柠檬酸形成铵盐。

$$6R_3N+2C_6H_8O_7 \longrightarrow 2\ (R_3NH)_3C_6H_5O_7$$

（2）铵盐在膜相内转移，然后在膜相与内相界面处被 $Na_2CO_3$ 反萃取形成柠檬酸钠。

$$2(R_3NH)_3C_6H_5O_7+3Na_2CO_3 \longrightarrow 2Na_3C_6H_5O_7+3(R_3NH)_2CO_3$$

（3）碳酸铵盐在膜相与外相界面处转移，并释放出 $CO_2$，胺得到再生。

$$3(R_3NH)_2CO_3 \longrightarrow 6R_3N+3CO_2+2H_2O$$

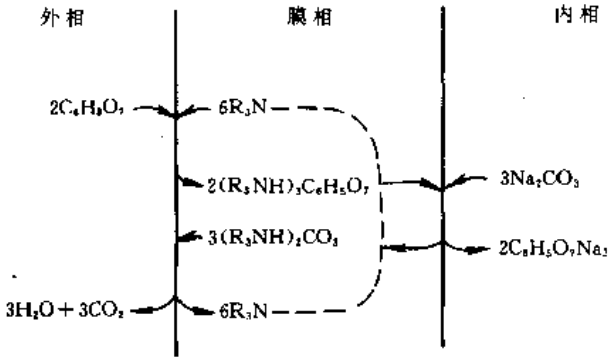



图 6　液膜萃取分离柠檬酸的机理

液膜分离技术只涉及到液体相，可在一个单元操作过程中实现同级萃取与反萃取，在有机酸分离方面具有发展潜力，但膜的稳定性有待进一步解决[79~82]。

### 4.3.4.　副产物回收和三废处理

柠檬酸生产中排放的三废有菌丝体、硫酸钙及中和废水（参看图 4）。

菌丝体中含有多种酶和营养成分，处理后可作为动物饲料的添加组分。以薯干粉为发酵原料的菌丝渣中含有薯粉渣，可和 $ZnCl_2$ 接触下高温炭化，制成高质量的活性炭粉[83]。硫酸钙可用作水泥的辅助原料，制成砖坯、壁板或用于农业土地的改良。也可以和 $Na_2CO_3$ 的水溶液反应生成极细的碳酸钙沉淀，精制后用于生产牙膏[84]，或处理后所得碳酸钠反复用于中和[85]。

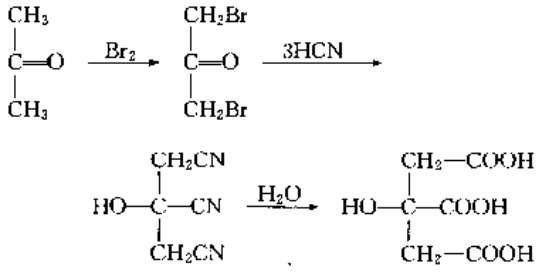
柠檬酸钙过滤、洗涤后的废水，含有糖、蛋白质及无机盐等多种营养成分，COD 达 20000～30000，可用来制备酵母或进行厌氧发酵产生沼气，然后经生化处理后排放。中和废水还可返回至发酵工序，用作发酵拌料的用水，既回收了有用成分，又解决了废水污染问题[86]。

## 4.4.　化学合成

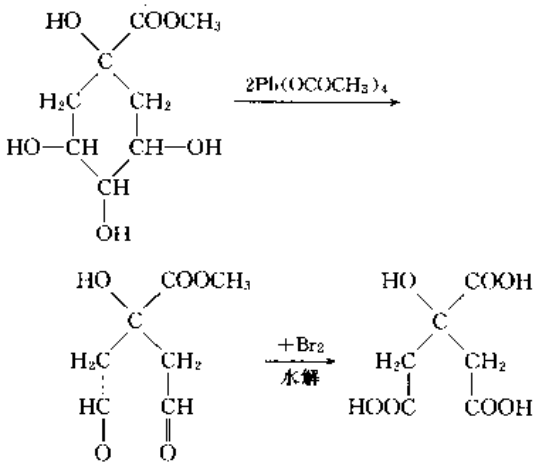
自从 1880 年首次在实验室合成柠檬酸以来，已有许多不同的技术路线和方法进行了研究和报道[87~94]。这些合成方法，由于反应过程复杂，大多使用有毒化学品，至

今未实现工业化生产。

一种经典的实验室合成柠檬酸的方法是由丙酮出发，先经溴化生成二溴丙酮，再和氢氰酸反应，水解后得到柠檬酸。



奎尼酸甲酯水溶液由醋酸高铅氧化，开环生成二醛，二醛再由溴氧化，然后水解生成柠檬酸。



甲醛和异丁烯反应，生成 3-亚甲基-1,5-戊二醇（α-二醇）和 3-甲基-2-戊烯-1,5-二醇（β-二醇）的混合物，经蒸馏分离，其中 α-二醇用硝酸或二氧化氮氧化，生成柠檬酸。β-二醇在异丁烯存在下加热至 200～450℃，生成 3-甲基-3-丁烯-1-醇，返回反应区以增加柠檬酸收率（见图 7）。

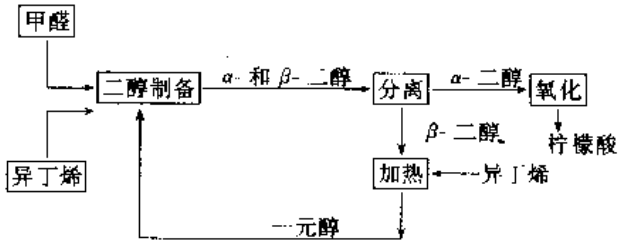



图 7 甲醛和异丁烯反应生成柠檬酸

## 5. 产品规格和分析方法

商品柠檬酸有一水酸和无水酸两种。按粒度大小可分为粗粒、细粒和粉状。除结晶体外，也可以不同浓度的水溶液（常用的为 50%）作为产品销售。柠檬酸是国际市场上流通的产品，因此常常需要同时满足不同国家和不同用途的规格标准。表 8 列出中国国家标准 GB 1987—80，同时列出英国药典、美国药典及美国食品化学品标准以作比较[96~99]。

用 1mol/L NaOH 滴定柠檬酸水溶液是许多标准规定的检验柠檬酸的方法。对于低浓度的柠檬酸可用分光光度法（也称吡啶-醋酐法）测定[4,100]。方法的原理是基于柠檬酸在醋酐存在下与吡啶反应产生黄色，在波长 420nm 下进行测定。此法测定的是柠檬酸根离子，最低检测浓度可到 5ppm，在有酒石酸、亚甲基丁二酸、异柠檬酸存在时会影响显色。可用来定量分析食品、饮料和洗涤剂中的柠檬酸含量。

表 8 柠檬酸标准

| 指 标 | 中国药典 1990 年版 | 英国药典 BP-93 | 美国药典 USP-22 | 美国食品化学品标准 FCC |
|---|---|---|---|---|
| 外观 | 无色半透明结晶或结晶性粉末 | 无色结晶或白色晶状粉末 | | 无色透明结晶或白色粒状，细晶状粉末 |
| 柠檬酸，% | ≥99.0 | ≥99.5，≤101 | ≥99.5，≤100.5 | ≥99.5 |
| 硫酸盐($SO_4$)，% | ≤0.03 | 符合试验(150ppm) | 符合试验 | 符合 USP 试验 |
| 草酸盐 | 符合规定 | 符合试验(350ppm) | 符合试验 | 符合 USP/FCC 试验 |
| 钙盐 | 符合规定 | 符合试验(200ppm) | | |
| 灼烧残渣，%≤ | 0.1 | | 0.05 | 0.05 |
| 重金属(Pb 计) | ≤0.0005% | 符合试验(10ppm) | 0.001% | 10ppm(最大) |
| 砷(As) | ≤0.0001% | | 3ppm | 3ppm(最大) |
| 铁(Fe) | ≤0.001% | 符合试验(50ppm) | | |
| 溶解度 | 本品在水中极易溶解，在乙醇中易溶，乙醚中略溶 | 极易溶于水，易溶于乙醇(96%)，微溶于乙醚 | | 1g 无水柠檬酸溶于 0.5ml 水，2ml 醇 30ml 醚 |

续表

| 指　标 | 中国药典 1990 年版 | 英国药典 BP-93 | 美国药典 USP 22 | 美国食品化学品标准 FCC |
|---|---|---|---|---|
| 鉴别试验 | 符合试验 | 符合试验 | 符合试验 | |
| 溶液的透明度及色泽 | | 符合试验 | | |
| 钡 | | 符合试验 | | |
| 氯化物 | | 符合试验(50ppm) | | |
| 易碳化物 | 不深于标准 | 不深于标准 | 符合试验 | 符合 USP/FCC 试验 |
| 水分 | 7.5～9.0% | 无水物≤1%水合物 7.5～9% | 无水物≤0.5%水合物≤8.8% | 无水物.0.5%(最大)水合物 8.8%(最大) |
| 硫酸灰分 | | ≤0.1% | | |
| 三月桂胺 | | | | ≤0.1ppm |
| 紫外线吸收率(多环烃) | | | | 符合试验 |

酶分析方法[101]可对柠檬酸及其盐类同时进行定量分析和鉴别试验，浓度可低至 20ppm。

高效液相色谱法[102]是一个在高效液相色谱柱上用硫酸洗提有机酸的等浓度体系。对柠檬酸的测定很灵敏(到 ppm 级)，可用来定量分析清净水溶液中的柠檬酸。

## 6. 毒性、安全和贮运[103～106]

柠檬酸是一种安全、无毒、可生物降解的物质。美国食品和药物管理局(FDA)将柠檬酸列为有广泛用途的、公认安全的食品添加剂。联合国粮农组织(FAO)和世界卫生组织(WHO)联合成立的食品添加剂专家委员会认可柠檬酸可以无限地在食品中使用。

柠檬酸的浓溶液对粘膜、皮肤有刺激作用。柠檬酸粉尘刺激呼吸系统。对家兔的静脉注射 $LD_{50}$为 975mg/kg。因此在进行直接接触柠檬酸溶液和粉尘的作业时，最好穿戴防护用具以保护皮肤、眼睛、手、鼻及口腔。

柠檬酸不会对环境造成污染。在土壤、自然水域或污水处理系统中存在的多种微生物，都能使柠檬酸生物降解。

柠檬酸应贮存在密闭的容器内，尽量避免在高湿度的环境或高温下存放，以防止吸湿而结块。

表 9　柠檬酸的腐蚀速度①

| 材　质 | 温度，℃ | 腐蚀速度，mm/a |
|---|---|---|
| 316 不锈钢 | 25 | 0.03 |
| | 50 | 0.03 |
| 304 不锈钢 | 25 | 0.03 |
| | 50 | 0.23 |
| 碳　钢 | 25 | 4.6 |
| | 50 | 32.8 |

① 柠檬酸浓度为 50%(重量)。

柠檬酸溶液对普通混凝土、铝、碳钢、铜和铜合金都有腐蚀作用。尼龙、聚碳酸酯、聚酰胺、聚酰亚胺和丙烯酸系树脂也不是适用的材质。在与柠檬酸溶液接触的泵、管道、阀门和贮罐，其结构材料推荐使用 316 不锈钢、玻纤增强聚酯、聚乙烯、聚丙烯和聚氯乙烯。在温度升高的情况下，不推荐使用 304 不锈钢(见表 9)。

## 7. 产量及用途

### 7.1. 产　量

柠檬酸是世界上以生物化学方法生产的最大量的有机酸，全世界有 30 多个国家从事生产。从 1933 年至今的 60 年间，世界柠檬酸产量增长了约 60 倍。1933 年 10kt，1953 年 36kt，1976 年 200kt，1985 年 350kt，1990 年的世界产量已达 550kt。目前仍以年平均 4～5%的速度增长。美国和西欧的主要柠檬酸生产公司见表 10。

表 10　美国和西欧主要柠檬酸生产公司及产量(1991)

| 公司名称 | 国家 | 生产能力 kt/a | 备　注 |
|---|---|---|---|
| ADM | 美国 | 50 | 葡萄糖(或糖蜜，烃)深层发酵，柠檬酸及钠盐 |
| Miles | 美国 | 69 | 葡萄糖深层发酵，溶剂萃取法回收，柠檬酸 |
| Cargill | 美国 | 25 | 柠檬酸，扩产后增加钠盐 |
| Pfizer(为 ADM 生产) | 美国 | 32 | 葡萄糖深层发酵 |
| Jungbunzlauer | 奥地利 | 65～75 | 糖蜜深层发酵，钾钠盐 |
| Citrique Belge | 比利时 | 45～55 | 表面发酵，钾钠盐 |
| Jung b. | 德国 | 20 | 柠檬酸酯，钠盐 |
| ADM Ring aekiddt | 爱尔兰 | 25 | 柠檬酸酯，钾钠盐 |
| Biacor | 意大利 | 20～25 | 深层和表面发酵 |
| Bayer | 英国 | 25～35 | 柠檬酸及其钠盐 |

中国是世界柠檬酸的主要生产国。从70年代中期形成工业生产以来，产量逐年增加。1976年1.3kt，1980年8.4kt，1986年40kt。近年来由于出口量的增加，发展很快。1992年年产110kt，1993年160kt，1994年近200kt。是世界最大的柠檬酸生产和出口国。但生产分散，规模较小，共有80多个生产厂家，年产在5000t以上的约有10家[107,108]。

## 7.2. 用 途

柠檬酸由于具有无毒、安全，高溶解性，可口的酸味，以及调节pH和对金属离子的螯合作用，传统用途一向以食用为主体，作为酸味剂和抗氧化剂应用于食品和饮料工业。70年代以后，在其他工业领域不断开发新的用途，特别是在洗涤剂工业中代替磷酸盐作为增效助剂，使柠檬酸的消费结构发生了变化。以美国的消费市场为例(见表11)，可以看出柠檬酸最终用途的分配趋向。

表11 美国柠檬酸消费市场结构变化，%

| 年 代 | 食品和饮料 | 家用洗涤剂和清洁剂 | 医药和化妆品 | 工业及其他 | 总消费量 kt/a |
|---|---|---|---|---|---|
| 1973 | 70.6 | 4.7 | 17.6 | 7.1 | 78 |
| 1976 | 72.5 | 5.5 | 12.0 | 10.0 | 91 |
| 1979 | 73.1 | 6.4 | 11.4 | 9.1 | 100 |
| 1983 | 68.0 | 12.4 | 10.8 | 8.8 | 114 |
| 1987 | 63.9 | 20.2 | 9.1 | 6.7 | 136 |
| 1990 | 61.7 | 24.1 | 8.1 | 6.0 | 152 |
| 1995 | 57.1 | 30.9 | 6.9 | 5.1 | 186 |

(1) 用于食品和饮料[109~112] 柠檬酸及其钠盐、钾盐，广泛地应用于各种饮料和食品，作为酸味剂加入果酱、果冻、蜜饯、糖果、糕点和各种饮料中。

在冷冻食品中加入柠檬酸，可以增强抗氧化剂的作用，抑制微量金属的催化氧化作用，并使其中存在的酶失活，以保持冷冻食品稳定，颜色味道不变。

海产品中加入柠檬酸，使pH降低，和其他防腐剂、抗氧化剂一起，阻止微生物的生长。这些微生物可导致鱼及其他海产品腐败、产生臭味。

罐头水果和蔬菜中加入柠檬酸，使pH降至4.6以下，能够降低热处理的要求，同时柠檬酸可以螯合微量金属，以阻止酶氧化作用，保持果蔬颜色。

(2) 用于医药和化妆品[113~119] 柠檬酸是生产许多药品的原料，如柠檬酸铁铵可作为补血剂，柠檬酸哌哔嗪用作驱蛔虫药，柠檬酸钠用作输血剂等。另外，柠檬酸及其盐类可作为酸化剂，加入许多药品中，使pH控制在最佳条件，螯合金属离子，以保持药品的性能稳定，防止有效成分退化。在泡腾类药剂中，应用柠檬酸和碳酸氢盐生成$CO_2$的作用，使活性组分快速溶解，并改善药物的口味。

在各种化妆用品中，如洗发剂、染发液、洗涤液、雪花膏、牙膏等，作为缓冲剂调节pH，并螯合金属离子，以防止产品分解和变质。

(3) 在工业中的应用 柠檬酸钠可代替磷酸盐作为增效助剂用于各种民用和工业洗涤剂中。原来所用三聚磷酸钠增效助剂，由于洗涤污水进入水体时，带进大量的磷，使水生藻类迅速生长，严重影响了生态平衡，因此许多国家已制订法规限用和禁用。柠檬酸钠可被生物降解，对环境无污染，并能螯合硬水离子，使污斑分散，从而在无磷洗涤剂中担任了重要角色[120~125]。

柠檬酸用氨或三乙醇胺部分中和后(pH约3.5)，可用来清洗蒸汽锅炉和核反应堆中的金属氧化物垢层，清洗后不仅表面干净，同时还得到钝化[126~129]。

高压喷射柠檬酸溶液可用来代替喷砂技术，清洗不锈钢设备和在难以作业的场合使用，如船底部位的清洗。

在石油工业中，柠檬酸用来防止氢氧化铁凝胶的形成，以提高油井产油量[130~131]。还可用来脱除天然气和炼厂气中的$H_2S$，并回收有价值的元素硫[132]。

柠檬酸和柠檬酸钠的缓冲液可用来吸收烟道气中的$SO_2$。pH控制在3～5之间，还可将溶解的$SO_2$加以回收。$SO_2$严重污染大气环境，是形成酸雨的主要原因。以前使用干法(石灰和石灰石)脱除，不能再生，而且有大量废物产生[133~135]。

在塑料工业中，柠檬酸和碳酸氢盐可代替氯氟化碳，在聚苯乙烯泡沫塑料中用作发泡剂。氯氟化碳是破坏臭氧层的主要化学物质。柠檬酸酯可作为无毒增塑剂，生产用于食品包装的聚氯乙烯薄膜[136~138]。

在农业应用中，柠檬酸和其铵盐可以和液体肥料中的铁、铜、镁、锰和锌等微量营养元素形成可溶性的螯合物[139,140]。在动物饲料中加入柠檬酸和柠檬酸盐，可和饲料中的主要金属营养元素形成可溶性的、容易消化的螯合物，以增加饲料的效力。

柠檬酸和其盐在金属的电镀和化学镀中，作为多价螯合剂用来控制金属的沉积速度，可得到光滑、坚硬、无孔的镀层。还可代替氰化钾进行无氰电镀[141~142]。

此外，柠檬酸还在混凝土、砂浆、矿石、颜料、织物、纸张、烟草、陶瓷材料等加工过程中找到了应用[143~147]。

## 参考文献

[1] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 6, pp. 150～179, 1979; 4th ed., vol. 6, pp. 354～380, 1993.

[2] "Uumann", 5t hed., vol. A7, pp. 103～108, 1986.

[3] "Riegel's Handbook of Industrial Chemistry", 8th ed., pp. 655～659, 1983.

[4] 汤腾汉等，中国化学会会志，(9)，112(1942)。

[4a] 陈驹声著，《中国微生物工业发展史》，202页，轻工业出版社，北京，1979年。

[5] 上海市食品工业公司编，《柠檬酸生产技术知识》，上海翔文印刷厂，1984年。

[6] PB—223850, 1973; PB—241967, National Technical Information Service, Springfield, Va. 1974.

[7] Krebs, H. A., *Angew. Chem.*, **66**, 313～319(1954).

[7a] Lehninger, A. L., "A Short Course in Biochemistry", p. 217, Worth Publ., New York, 1973.

[8] Goldberg, I., Williams, R., "Biotechnology and Food Ingredients", pp. 349～374, Van Nostrand Reinhold, New York, 1991.

[9] Domalski, E. S., Hearing, E. D., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **19**(4), 881～1047(1990).

[10] Seidell, A., "Solubilities of Inorganic and Organic Compounds", 3rd ed., vol. 2, pp. 427～429, D. Van Nostrand Co., Inc., New York, 1941.

[11] "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 69th ed., p. D-163, CRC Press Inc., Boca Roton, Fla., 1989.

[12] Никольский, Б. П., "СПРАВОЧНИК ХИМИКА", 1964.

[13] "The Merck Index", 11th ed., p. 2328, Merck & Co., Rahway, N. J., 1989.

[14] Blain, G. T., Zienty, M. F., "Citric Acid: Properties and Reactions", Miles Laboratories, Inc., 1979.

[15] Knuth, C. J., Bavly, A., *Plast. Technol.*, **3**, 555(1957).

[16] Tai, L. W., Lessing, P. A., *J. Mater. Res.*, **7**(2), 502～510(1992).

[17] US 5089531(1992), Weil, Ira..

[18] US 5049699 (1991), Kotick, M. P. (Haarmann and Reimer Corp.).

[19] Musho, M. K., "Citric Acid Chelation Chemistry, Technical Bulletin A-1013", Haarmann & Reimer Corp., Springfield, N. J., 1989.

[20] "Lange's Handbook of Chemistry", 13th ed., pp. 5～79, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1985.

[21] Ryan, J. J., Du Pont, J. A., *J. Agri. Food Chem.*, **21**, 45～49(1973).

[22] Paulson, K. N., Stevens, M. A., *J. Food Sci.*, **39**, 354～357(1974).

[23] 陈驹声、徐定邦、沙曼云、李应浦编，《有机酸发酵生产技术》，12页，化学工业出版社，北京，1991年

[24] Xu, W. Q. et al., *Process Biochem.*, **23**(4), 117～118(1988).

[25] CN 1036406A, 詹开秋。

[26] Hang, Y. D. et al., *Biotechnol. Lett.*, **7**(4), 253(1985).

[27] Maddox, I. S. et al., *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **23**(3), 203(1986).

[28] Roukas, T. et al., *J. Food Sci.*, **51**(1), 225(1986).

[29] Manonmani, H. K. et al., *Process Biochem.*, **22**(3), 92～93(1987).

[30] Tabuchi, T., Tanaka, M., *J. Agr. Chem. Soc. Japan*, **43**, 154(1969).

[31] Yoichi, I. et al., *J. Ferment. Technol.*, **53**(10), 752～756(1995).

[32] Mauro, M. et al., *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **30**, 266～277(1980).

[33] Currie, J. N., *J. Biol. Chem.*, **31**, 15(1917).

[34] 陈声，化学世界，**8**，349(1962)。

[35] 轻工业部发酵研究所，轻工业科学技术通讯，**1**，8(1959)。

[36] 上海市工业微生物研究所，微生物学通报，**4**(2)，19(1977)。

[37] 宇佐美ろ，発酵と工業，**43**(11)，1032(1985).

[38] Hang, Y. D. et al., *Biotechnol.*, **10** (6), 421～426(1988).

[39] Shreve, R. N., "Chemical Process Industries", 3rd ed., pp. 611～613, McGraw-Hill Book Co., New York, 1967.

[40] Martin, S. M., Waters, W. R., *Ind. Eng. Chem.*, **44**(9), 2229(1952).

[41] GB 1145520(1969), Batti, M. A. (Miles Laboratories Inc.).

[42] Shadafza, D., Ogawa, T., Fazeli, A., *J. Ferment. Technol.*, **54**(2), 67～75(1976).

[43] Kapoor, K. K. et al., in Reed, G. (ed.), "Industrial Microbiology", pp. 709～717, Westport, Conn., AVI Publishing.

[44] 上海市工业微生物研究所等，微生物学报，(6)，4(1979)。

[45] 朱亨政等，工业微生物，(4)，20(1990)。

[46] 天津工业微生物研究所，微生物学报，**16**(2)，166(1978)。

[47] 蔡水峰，食品与发酵工业，(5)，64～75(1990)。

[48] 王建龙、侯文华、周定，工业微生物，**23**(5)，21～28(1993)。

[49] 周光邠，工业微生物，(6)，24～30(1990)。

[50] 朱亨政，食品与发酵工业，(6)，69～74(1994)。

[51] 蔡水峰，应用微生物，**2**(1)，1～4(1989)。

[52] Bigelis, R., "Primary Metabolism and Industrial Fermentation", in Benett, J. W., Lasure, L. L. (eds), "Gene Manipulation in Fungi", pp. 357～401, Academic Press, New York, 1985.

[53] 罗寿同，全国食品添加剂通讯，(1)，61(1992)。

[54] 于云岭等，天津微生物，(4)，1(1988)。

[55] 李林、傅庭治、曹幼琴，微生物学通报，**21**(4)，220～223(1994)。

[56] Rohr, M. et al., *Biotechnol. Bioeng.*, **23**, 2422(1981).

[57] Vaija, J. et al., *J. Mol. Catal.*, **38**(3), 237(1986).

[58] 胡军、吴佩琼，生物工程学报，**9**(3)，223～230(1993)。

[59] Enzminger, J. D. et al., *Biotechnol. Lett.*, **8** (1), 7 (1986).
[60] Chung, B. H., Chang, H. N., *Biotechl. and Bioeng.*, **32** (2), 205～212 (1988).
[61] Kaotola, H. et al., *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **35**, 447 (1991).
[62] Garg, K., Sharma, C. B., *J. Gen. Appl. Microbiol.*, **38** (6), 605～615 (1992).
[63] DE 4212187 (1993).
[64] 沈自法等，工业微生物，(1)，15～19 (1990)。
[65] US 3086928 (1976).
[66] "Chemical Process Economics", 6th ed., vol. 1, "Citric Acid", p. 42, 1993.
[67] 郝彤等，"3000～5000t/a 柠檬酸可行性研究报告·工程设计及报价"，化学工业部北京化工研究院资料。
[68] CN 87102195A (1987)，曹海星、喻宗沅、张红敏（湖北省化学研究所）。
[69] 江玉明等，化学世界，(5)，133 (1982)。
[70] Ronald, W., *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **33B**, 85～94 (1983).
[71] 伊敏等，北京大学学报（自然科学版），(4)，30～37 (1987)。
[72] 王志华等，高等学校化学学报，**13** (9)，1013 (1992)。
[73] 周彩荣、钟贤，化学反应工程与工艺，7 (1)，46 (1991)。
[74] Hartl, J. et al., *Sep. Sci. Technol.*, **28** (1～3), 805 (1993).
[75] US 4851574 (1989)；US 4924027 (1990).
[76] 朱珍、王竞，离子交换与吸附，7 (5)，387～390 (1991)。
[77] 李忠、叶菊招、叶振华，离子交换与吸附，**8** (2)，97～110 (1992)。
[78] Weiss, S. et al., "AST/Reilly ISEP Citric Acid Process", Aduanced separation Technologies Inc., 1992.
[79] Friesen, D. T. et al., "Paper No. 194, Am. Chem. Soc. Meeting", New York, Apr., 1984.
[80] Bocy, S. C. et al., *Chem. Eng. Res. Des.*, **65** (3), 218 (1987).
[81] 吴道鸿，膜科学与技术，**10** (4)，52 (1990)。
[82] 柳萍、周定、王建龙，食品与发酵工业，(1)，79 (1994)。
[83] CN 1047064 (1990).
[84] CS 219532 (1985).
[85] 黄水明等，化学世界，**31** (12)，570 (1990)。
[86] 蔡永峰、卢水津，天津微生物，(2)，(1992)。
[87] Baer, E. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **61～63**, 2607 (1939).
[88] Wilcox, P. E. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 5019 (1950).
[89] US 3769337 (1973).
[90] US 3769338 (1973).
[91] US 3962287 (1976), Wiegand, K. E. (Ethyl Corp.).
[92] US 4022823 (1977), Wilkes, J. B. (Chevron Research Co.).
[93] US 4079088 (1978), Wall, R. G. et al. (Chevron Research Co.).
[94] GB 1421310 (1976), Romano, U., Mauri, M. M. (Snamprogetti).
[95] Wall, R. G., *Prepr., Div. Pet. Chem., Am. Chem. Soc.*, **23** (2), 795～803 (1978).
[96] 《中华人民共和国药典》，331～332页，1990年。
[97] "United States Pharmacopeia XXI", United States Pharmacopoeial Convention, Inc., Rockville, Md., 1990.
[98] "British Pharmacopoeia 1993", p. 163, British Pharmacopoeia Commission, London, 1993.
[99] "Food Chemicals Codex", 3rd ed., 3rd suppl., National Academy Press, Washington, D. C., 1992.
[100] Hartford, C. G., *Anal. Chem.*, **34**, 426 (1962).
[101] Taraborelli, J. A., Upton, R. P., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **52**, 248 (1975).
[102] Guerrand, G. D. et al., *J. Clin. Microbiol.*, **16**, 355 (1982).
[103] "Code of Federal Regulations", Title 21, § 182. 1033, 182. 6033, U. S. Government Printing Office, Washington, D. C., 1990.
[104] "FAO Nutrition Meetings Report", Series No. 40A, B, C, Food and Agriculture Organization of the United Nations World Health Organization, New York, 1967.
[105] PB 280954, National Technical Information Service, Springfield, Va., 1977.
[106] "Chemical Economics Handbook", Stanford Research Institute, Menlo Park, Calif., 1989.
[107] Bradley, R. et al., "CEH Marketing Research Report, Citric Acid, Chemical Economics Handbook-SRI International", 1992.
[108] 王博彦，"总结经验迎接新的挑战"，中国食品科技学会柠檬酸专业学会第五届年会，1992年。
[109] "Preservers Handbook", Sunkist Growers, Inc., Ontario, Calif., 1964.
[110] Moledina, K. H. et al., *J. Food Sci.*, **42**, 759 (1977).
[111] Wells, C. E. et al., *J. Am. Dietetic Assoc.*, **61**, 665 (1972).
[112] Smiles, A. et al., *JAOCS*, **65** (7), 1151 (1988).
[113] US 2999293 (1961), White, J., Kolb, R. (Warner Lambert Pharmaceutical Co.).
[114] "The National Formulary", 14th ed., pp. 389～390, American Pharmaceutical Association, Washington, D. C., 1975.
[115] "Handbook of Non-Prescription Drugs", 5th ed., pp. 3～17, American Pharmaceutical Association, Washington, D. C., 1977.
[116] Bhattacharya, S. et al., *J. Indian Chem. Soc.*, **31**, 231 (1954).
[117] Ash, M., Ash, I., "Formulary of Cosmetic Prepara-

tions", Chemical Publishing Co., Inc., N. Y., 1977.
[118] US 3718236(1973), Reyner, E. M., Reyner, M. E..
[119] Flick, E. W., "Cosmetic and Toiletry Formulations", Noyes Publications, Park Ridge, N. J., 1984.
[120] Muck, D. L., Gewanter, H. L., "The Detergent Building Properties of Trisodium Citrate", Paper at the American Oil Chemist Society Meeting, Apr., 1972.
[121] US 4028262 (1977), Cheng, B. D. (Colgate-Palmolive Co).
[122] GB 1477775(1977).
[123] US 4605509 (1986), Corkill, J. M. (The Procter & Gamble Co.).
[124] EP 456315.
[125] US 4965013(1990), Pratt, K. L. (Miles Inc.).
[126] Blume, W. J., *Mater. Perform.*, **16**(3), 15(1977).
[127] US 3664870 (1972), Oberhofer, A. W. et al. (Nalco Chemical Co.).
[128] US 4540443 (1985), Barber, A. G. (Union Carbide Corp.).
[129] US 3496017(1970), Weed, R. D. (U. S. Atomic Energy Commission).
[130] US 3402137(1968), Fischer, P. W., Gallus, J. P. (Union Oil Co. of California).
[131] US 3732927 (1973), Richardson, E. A. (Shell Oil Co.).
[132] US 4432962(1984), Gowdy, H. W., Fenton, D. M. (Union Oil Co. of California).
[133] Rosenbaum, J. B. et al., "The Citrate Process for Removing $SO_2$ and Recovering Sulfur from Waste Gases", Paper at the AIME Environmental Quality Conference, Washington, D. C., June, 1971.
[134] US 3933994 (1976), Rounds, G. L. (Kaiser Steel Corp.).
[135] Dutta, B. K. et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**(7), 1291~1296(1987).
[136] US 4016110(1977), Cohrs, W. E. et al. (The Dow Chemical Co.).
[137] Kharakhash, V. G., *Plast. Massy*, **6**, 40(1971).
[138] Hull, E. H., Mathur, K. K., *Mod. Plast.*, 66~70 (1984).
[139] GB 827521(1960), Perold, I. S. (Union of South Africa, Dir. of Tech. Service, Dept. of Agriculture).
[140] US 3869272 (1975), Windgasen, R. J. (Standard Oil Co.).
[141] Clark, W. E., Hold, M. L., *J. Electrochem. Soc.*, **94**, 224 (1948).
[142] US 4371573 (1983), Januschkowetz, H., Laub, H. (Siemens AG).
[143] US 3656985 (1972), Bonnel, B., Hovasse, C. (Progil, France).
[144] Combe, E. C., Smith, D. C., *J. Appl. Chem.*, **16** (3), 73(1966).
[145] US 4309222(1982), Hoyt, H. L. (Pfizer Inc.).
[146] US3754860(1973), Frick, J. G. et al. (U. S. Secretary of Agriculture).
[147] US 3674619 (1972), Scher, H. I., Ungar, I. S. (Esso Research Engineering Co.).

nongyao

# 农　药　Pesticides

沙家骏　化学工业部沈阳化工研究院（1.，2.，6.，8.，9.）
尚尔才　化学工业部沈阳化工研究院（3.，7.，8.1.～8.3.）
杜英娟　化学工业部沈阳化工研究院（4.，5.）

**1.　概述** …… 452
1.1.　定义 …… 452
1.2.　在国民经济中的作用 …… 452
1.3.　发展历史 …… 452
**2.　农药的分类** …… 453
2.1.　按用途分类 …… 453
2.2.　按来源分类 …… 454
2.3.　按加工剂型分类 …… 454
2.4.　按化学结构分类 …… 454
**3.　农药的名称** …… 461
**4.　农药的组成** …… 462
4.1.　原药 …… 462
4.2.　填料 …… 462
4.3.　助剂 …… 462
4.3.1.　表面活性剂 …… 462
4.3.2.　稳定剂 …… 462
4.3.3.　安全剂 …… 462
4.3.4.　增效剂 …… 462
4.3.5.　粘着剂 …… 462
4.3.6.　分散剂 …… 462
4.3.7.　溶剂 …… 462
4.3.8.　助溶剂 …… 462
**5.　农药剂型和农药制剂** …… 463
5.1.　农药剂型 …… 463
5.2.　农药制剂 …… 463
5.2.1.　粉剂 …… 463
5.2.2.　可湿性粉剂 …… 463
5.2.3.　可溶性粉剂 …… 463
5.2.4.　乳油 …… 464
5.2.5.　浓乳剂 …… 464
5.2.6.　粒剂 …… 464
5.2.7.　水分散性粒剂 …… 464
5.2.8.　悬浮剂 …… 464
5.2.9.　胶体剂 …… 464
5.2.10.　水剂 …… 464
5.2.11.　油剂 …… 464
5.2.12.　烟剂 …… 464
5.2.13.　片剂 …… 464
5.2.14.　缓释剂 …… 464
5.2.15.　气雾剂 …… 464
5.2.16.　电烤蚊香片 …… 464
**6.　熏蒸剂** …… 464
6.1.　品种 …… 465
6.2.　用量 …… 465
6.3.　应用 …… 466
6.4.　环境影响 …… 466
**7.　农药加工** …… 466
7.1.　加工方法 …… 466
7.1.1.　固态剂型加工 …… 467
7.1.2.　液态剂型加工 …… 467
7.1.3.　气态剂型加工 …… 467
7.2.　加工过程 …… 467
7.2.1.　粉碎 …… 467
7.2.2.　造粒 …… 468
7.2.3.　乳油配制 …… 468
7.2.4.　气雾弹制备 …… 468
7.2.5.　缓释剂制备 …… 468
**8.　研究与开发** …… 469
8.1.　活性分子设计简史 …… 470
8.2.　活性分子设计方法 …… 472
8.3.　先导化合物和先导优化 …… 473
**9.　经济概况** …… 473
9.1.　世界农药工业现状 …… 473
9.2.　中国农药工业的发展与现状 …… 474
**基本参考文献** …… 475

# 1. 概 述

## 1.1. 定 义

农药 (pesticide)，是指用来防治危害农作物（包括树木和农林水产物）的病原菌、病毒、线虫、螨、昆虫、鼠及其他动植物的杀菌剂、杀病毒剂、杀线虫剂、杀螨剂、杀虫剂、杀鼠剂、除草剂、杀软体动物剂和其他药剂，以及用来促进或抑制植物等生理功能的植物生长调节剂和干扰昆虫生理作用的昆虫生长调节剂。

在日本，将用于上述防治的天敌也视为农药。在美国，曾称为经济毒物 (economic poison)，现在《联邦杀虫、杀菌、杀鼠剂法》 (FIFRA) 中已统称为农药 (pesticide)，即将农业用的、家庭用的、非农耕地用的杀虫剂、杀菌剂、除草剂、杀鼠剂等都列入农药范畴。在欧洲，大多数国家称为农业化学品 (agrochemical)，德国称为植物保护剂 (pflanzenschutzmittel) 和植物保护-杀真菌剂 (pflanzenschutz-bekömpfung-smittel)，法国称为植物药剂 (phytopharmacie) 和植物消毒剂 (phytosanitare) 等。其定义范畴大体上与上述概念近似。美国的所谓农业化学品 (agricultural chemical) 则包括农药和化肥。

近年来，由于人们对环境和生态平衡的日益重视，相继提出软农药 (soft pesticide) 和抑菌剂 (fungistatic) 等概念，即不再强调杀死 (-cide)，而强调生物本身的调节作用，即所谓生物调节剂 (bioregulator)。因此，在保障人类健康和合理生态平衡的前提下，能有效保护有益生物和较好地抑制有害生物（影响、控制和调整各种有害生物的生长、发育、繁殖过程等特殊生物活性）的无机、有机化合物可统称为农药。

## 1.2. 在国民经济中的作用

据调查，全世界的有害昆虫约10000种，有害线虫约3000种，杂草约30000种，植物病原微生物有80000～100000种。它们使全世界农作物产量每年平均损失约35%，其中虫害损失14%、病害损失10%、草害损失11%，收获进库后到消费前还要损失10～20%。在农业有害生物的综合防治体系中，农药是普遍使用的、必不可少的有效防治措施，在保证农业高产、稳产方面起着很大作用，一般可增产10～20%，投入农药1元可得到经济效益和社会效益8～10元。

据1980年调查，由于使用农药，中国每年可挽回粮食150余万吨，棉花45余万吨，油料15余万吨。第七个五年计划期间，中国年均防治病虫草害面积166.7×$10^4$km$^2$（25亿亩）次，年均挽回粮食25000kt，棉花680kt。农药在中国国民经济中已占重要地位，并成为重要的化工行业之一。

农药还广泛用于卫生防疫和其他领域，如杀蚊蝇、蟑螂（蜚蠊）、鼠，工业产品和图书、服装、木材的防虫、防霉、防腐，建筑物的防蚁，公路、铁路、草坪和工业场地的除草，城市绿化树木、花卉和公园的防虫、灭病和除草等。

## 1.3. 发展历史

现代农药工业是20世纪40年代以后出现大量有机农药后逐渐形成的，在此之前，农药的使用已有悠久的历史，大体上可分为利用天然物质和利用无机化工产品两个阶段。

自古以来，人类在农业生产和日常生活中经常遭受各种生物灾害的侵袭，人们在同有害生物的斗争中不断寻找各种防治方法，在利用植物、动物、矿物的有毒天然物质方面积累了许多经验并流传下来，这就是化学防治方法和农药的起源。例如，中国西周时期的《诗经·幽风·七月》里有熏蒸杀鼠的叙述，约公元前240年成书的《周礼》记载有专门掌管治虫、除草的官职和所用的杀虫药物及其使用方法。公元前1000年以前地中海沿岸将海葱作杀鼠剂使用，公元前1000年前后希腊和罗马将硫黄、雄来红用于杀虫。古希腊诗人荷马也曾提到硫黄的熏蒸作用。中国在公元前5～前2世纪成书的《山海经》中，有雄石（含砷矿石）毒鼠的记载。公元533年北魏贾思勰所著《齐民要术》里有麦种用艾蒿防虫的方法。公元900年前，中国已知道利用砒石防治农业害虫，到15世纪，砒石在中国北方地区已大量用于防治地下害虫和田鼠，在南方地区用于水稻防虫，这在明代宋应星所著《天工开物》里有详细记述，当时砒石已有工业规模的生产。明代李时珍收集了不少有农药性能的药物，载于《本草纲目》中。从16～18世纪，世界各地陆续发现一些杀虫力强的植物，如用鲸油驱除飞虱、烟草用于杀虫、除虫菊作杀虫剂使用、鱼藤根作杀虫剂使用，有些至今仍在使用。

除硫黄粉早有使用外，1814年发现石硫合剂的杀菌作用，1821年开始用于防治梨病，1833年开始用于防治葡萄病害，1851年开始用于防治羊虱和介壳虫，1900年以后得到广泛应用。1867年发现巴黎绿（含杂质的亚砷酸铜）的杀虫作用，1877年发现氢氰酸的气体熏蒸作用。19世纪中期，欧洲的葡萄酿酒业因葡萄霜霉病严重流行而发生危机。1882年法国的P. 米亚尔代发现用硫酸铜和石灰配制的波尔多液具有良好的防治葡萄霜霉病的效果，及时拯救了酿酒业，米亚尔代因此被誉为民族英雄，这成为农药发展史上一个著名的事例。1892年美国开始用砷酸铅治虫，1902年美国创制硫酸烟碱，1906年美国创制机油乳剂，1912年开始以砷酸钙代替砷酸铅，1914年德国开始使用氯化苯汞，1918年法国合成氯化苦 (chloropicrin)。至此，农药在化工产品中作为一个分类概念开始形成，随着有机化学的发展，开始转向有机化合物的合成研究，寻求新的农药品种。

本世纪 30 年代以后，有机合成化学、昆虫学、植物病理学、植物生理学的进步为有机合成农药的研究开发创造了条件，农药品种开始增多，逐步确立了杀虫剂、杀菌剂、除草剂等分类概念。1931～1934 年美国的 W. H. 蒂斯代尔等发现了二甲基二硫代氨基甲酸盐类的优良杀菌作用，开发出有机硫杀菌剂的第一个品种系列，即福美双（thiram）类，并由杜邦公司投产。从 40 年代开始农药进入飞速发展时期。1938 年瑞士嘉基公司的 P. H. 米勒发现滴滴涕（DDT）的杀虫作用，滴滴涕于 1874 年合成，1942 年开始生产，是第一个重要的有机氯杀虫剂，1945 年后大量用于农业和卫生保健，起过很大作用，米勒因此获得诺贝尔奖金。1942 年英国的 R. E. 斯莱德和法国的 A. 迪皮尔同时发现六六六（BHC）的杀虫作用，六六六于 1945 年由英国卜内门化学工业公司投产。1942 年美国的 P. W. 齐默尔曼和 A. E. 希契科克发现 2,4-滴（2,4-D）的除草性能，1943 年英国的 W. G. 坦普尔曼和 W. A. 赛克斯顿发现 2 甲 4 氯（MCPA）的除草性能，这两种除草剂分别在美国和英国投产。1943 年有机硫杀菌剂的第二个系列品种代森锌（zineb）问世。从 1938 年起，德国法本公司的 G. 施拉德尔等在研究军用神经毒气时，系统地研究了有机磷化合物，发现许多有机磷酸酯化合物具有很强的杀虫作用，并于 1944 年合成了对硫磷（parathion）和甲基对硫磷（parathion-methyl），第二次世界大战结束后该项技术被美国取得，1946 年对硫磷首先在美国氰氨公司投产。美国于 1946 年合成了克菌丹（captan），1949 年发明了滴滴混剂。几年内有如此多的品种相继投产，是由于当时化学工业的发展提供了多种廉价原料和有机单元反应技术。

50～60 年代，有机合成农药得到迅速发展，出现许多新的系列化品种。杀虫剂方面，有机氯杀虫剂继滴滴涕、六六六之后又出现了氯代环戊二烯和氯代莰烯系列，有机磷杀虫剂出现了对人、畜毒性较低的马拉硫磷（malathion，1950 年）、敌百虫（trichlorphon，1952 年）、杀螟硫磷（fenitrothion，1960 年）等。1956 年氨基甲酸酯类杀虫剂的第一个重要品种甲萘威（carbaryl）投产，1958 年美国开始在市场上销售。杀菌剂方面，在出现第三个系列品种有机硫杀菌剂克菌丹后，有机砷杀菌剂系列相继问世。1955 年英国发现百草枯（paraquat）的除草活性。1958 年日本研制出第一个农用抗生素灭瘟素，1961 年开发出灭瘟素-S（blasticidin S），1965 年开发出春雷霉素（kasugamycin）和有机磷杀菌剂稻瘟净（kitazine）、异稻瘟净（IBP）。60 年代后期，内吸杀菌剂取得重大进展，相继出现了萎锈灵（carboxin，1960 年尤尼罗亚尔公司发现其内吸活性，1966 年投产）、苯菌灵（benomyl，1967 年杜邦公司投产）、硫菌灵（thiophanate，1969 年日本曹达公司投产）等。除草剂方面，开发的系列品种更多，重要的有苯氧羧酸类、氨基甲酸酯类、酰胺类、取代脲类、二硝基苯胺类、二苯醚类、三嗪类等，如 1969 年日本研制出禾草丹（杀草丹，thiobencarb，组合化学公司和 Ihara 化学公司研制，1970 年正式销售，1977 年原药生产量为 8500t）。此外，杀螨剂、杀线虫剂、杀鼠剂、植物生长调节剂等均有重要品种开发应用。

农药广泛应用后，环境污染和生态平衡失调，加上有害生物的抗药性，导致 70 年代后加速了农药新品种的开发投产，并且转向开发高效、安全的农药新品种，与此同时相继淘汰了防效较差或安全性较差的农药品种，如有机氯杀虫剂六六六、滴滴涕，有机磷杀虫剂内吸磷（demeton），有机汞杀菌剂西力生、赛力散。英国 M. 依利奥特博士经过长期研究，开发出对光稳定的新拟除虫菊酯杀虫剂氯菊酯（permethrin），又称为“第二代拟除虫菊酯”，其后又有氯氰菊酯（cypermethrin）、溴氰菊酯（delftamethrin）和氰戊菊酯（fenvalerate）等相继在英国和日本出现，并迅速投入工业化生产，为此类杀虫剂防治农业害虫创造了良好条件。高效、三唑类内吸杀菌剂三唑酮（triadimeton）、三环唑（tricyclazole）、三唑醇（triadimenol）的投产，为该类杀菌剂的研究开发奠定了基础。抗生素方面，又出现了多氧霉素（polyoxins）和有效霉素（validamycin A），也出现一些新的除草剂品种。

在此期间，农药生产技术得到相应提高，产品质量也有明显改进，剂型和施药技术多样化，朝着精细化方向发展，各国政府加强了对农药的法规管理，实行严格的审查登记制度，提倡科学、合理施药，致使 70 年代末至 80 年代初，农药开始朝超高效、安全方向发展，如噻嗪酮（buprofezin）、醚菊酯（ethofenprox）、四螨嗪（clofentezine）等杀螨剂，烯唑醇（diniconazole）等杀菌剂，甲磺隆（methsulfuron-methyl）、绿磺隆（chlorsulfuron）、苄嘧磺隆（bensulfuron）等磺酰脲类除草剂以及多效唑（paclobutrazol）等植物生长调节剂，目前已出现一批超高效、安全的农药品种。

## 2. 农药的分类

农药大多数是有机化合物，仅有少数是无机化合物和生物制品。农药产品可按其用途分类，之后又可按其化学结构、作用方式和作用机制再分类；从农药生产出发，可按来源分类；还可以按加工剂型按化学结构分类。

### 2.1. 按用途分类

（1）杀虫剂（insecticides）　又可分为：

① 杀卵剂（ovicides）；

② 杀幼虫剂（larvacides）；

③ 杀蚜剂（aphicides）；

④ 杀蚊剂（mosquitocides）；

⑤ 杀蠹剂（mothicides）。

（2）杀螨剂（acaricides，miticides）

(3) 特异性昆虫控制剂 (novel materials for insect control) 又可分为:

① 忌避剂 (repellent);

② 引诱剂 (attractants);

③ 外激素 (Pheromone);

④ 拒食剂 (antifeedants, feeding deterrent);

⑤ 不育剂 (chemosterilants);

⑥ 昆虫生长调节剂 (insect growth regulators), 有:

a. 蜕皮激素 (moulting hormone, ecdysis hormone, ecdyson);

b. 抗蜕皮激素 (anti-ecdysone);

c. 保幼激素 (juvenile hormone);

d. 抗保幼激素 (precocens)。

(4) 杀菌剂 (fungicides, germicides) 又可分为:

① 杀细菌剂 (bactericides);

② 杀真菌剂 (fungicides);

③ 抗生素 (antibiotics)。

(5) 杀线虫剂 (nematocides)

(6) 除草剂 (herbicides, weed killers)

(7) 植物生长调节剂 (plant growth regulators) 或植物激素 (plant hormones) 又可分为:

① 生长促进剂 (growth stimulators);

② 生长激素 (生长素, auxins);

③ 赤霉素 (gibberellin);

④ 细胞激动素 (cytokinins);

⑤ 生长抑制剂 (growth inhibitors);

⑥ 生长抑止剂 (growth retardants);

⑦ 杀配子剂 (gametocides);

⑧ 植物间抑制剂 (allelopathins);

⑨ 代谢抑制剂 (metabolic inhibitors);

⑩ 植物毒素 (plant poisons);

⑪ 脱叶剂 (defoliants);

⑫ 干燥剂 (desiccants)。

(8) 杀鼠剂 (rodenticides)

(9) 杀软体动物剂 (molluscicides)

(10) 杀蛞蝓剂 (limacides)

(11) 杀生物剂 (biocides) 又可分为:

① 杀藻剂 (algicides, algaecides);

② 杀树剂 (arborcides);

③ 杀螨虫剂 (vermicides)。

## 2.2. 按来源分类

(1) 有机农药 (organic pesticides) 指人工合成的有机化合物农药。

(2) 无机农药 (inorganic pesticides) 指无机化合物农药。

(3) 生物农药 (biotic pesticides, biological control agents) 用以防治病虫害的害虫天敌微生物或天敌昆虫、植物病原菌的拮抗微生物及其他有益生物等,称为生物农药或天敌农药。包括以下两类。

① 微生物农药 (microbial pesticides) 指用微生物及其代谢产品制造的农药。所含有效物质是细菌孢子、真菌孢子、病毒或抗生素。如苏云金杆菌、春日霉素。又分为两种。

a. 微生物杀虫剂 (microbial insecticides) 用以防治害虫的害虫传染病病原体称为微生物杀虫剂。包括细菌、真菌、病毒等制剂。

b. 农用抗生素 (agricultural antibiotics) 是真菌、细菌特别是放线菌产生的物质,于极低浓度下能抑制或杀死其他有害微生物,可防治农作物的细菌性、真菌性病害。

② 植物性农药 (botanical pesticides) 用天然植物产品制造的农药,所含有效成分为天然有机化合物。

## 2.3. 按加工剂型分类

(1) 粉剂 (dust)

(2) 可湿性粉剂 (wettable powder)

(3) 可溶性粉剂 (water soluble powder)

(4) 乳油 (emulsifiable concenfrate)

(5) 浓乳剂 (concentrated emulsion)

(6) 乳糊 (emulsifiable paste)

(7) 糊剂 (paste)

(8) 悬浮剂 (suspension concentrate)

(9) 胶悬剂 (flowable concentrate)

(10) 微囊悬浮剂 (capsule suspension)

(11) 粒剂 (granule)

水分散粒剂 (water dispersible granule)

(12) 细粒剂 (fine granule)

(13) 大粒剂 (macrogranule)

(14) 微粒剂 (microgranule)

(15) 微胶囊剂 (microcapsules, microencapsulated pesticides)

(16) 缓释剂 (control release formulation, slowrelease pesticides)

(17) 烟剂 (smoke generator, smoke generation)

(18) 气雾剂 (aerosol, aerosol dispenser)

(19) 油剂 (oil solutions, oil miscible liquid)

(20) 熏蒸剂 (fumigant)

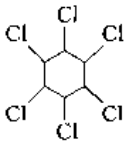
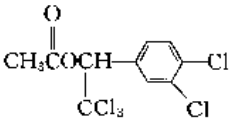
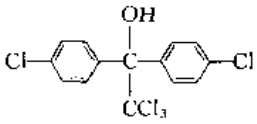
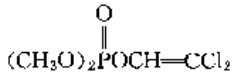
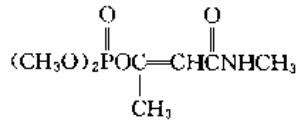
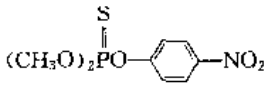
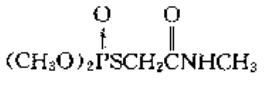
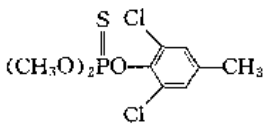
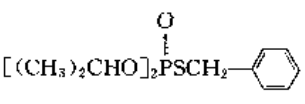
(21) 片剂 (tablet)

(22) 液 (水) 剂 (aqueous solution, soluble concentrate)

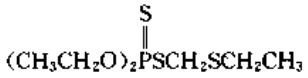
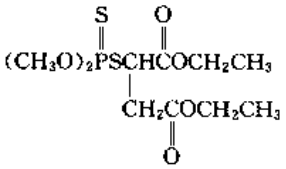
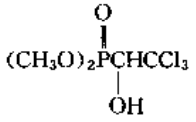
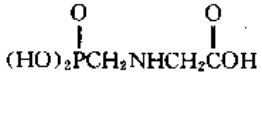
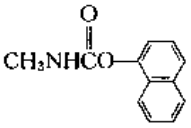
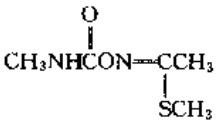
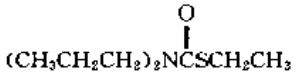
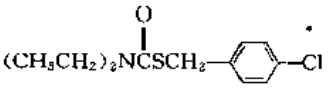
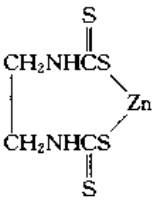
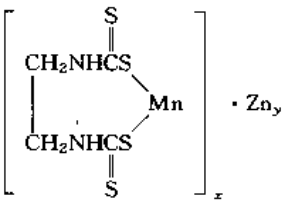
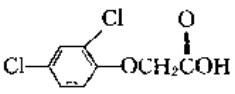
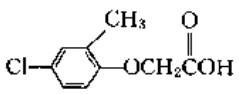
## 2.4. 按化学结构分类

农药按化学结构分类示例见表1。

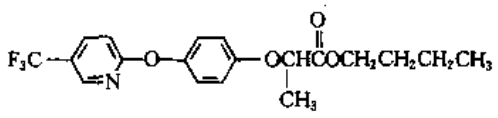
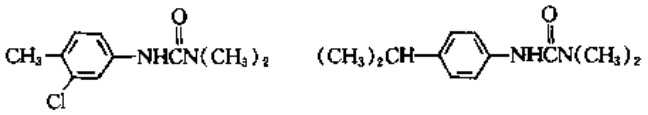
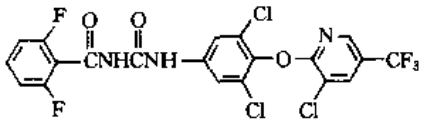
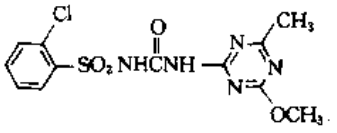
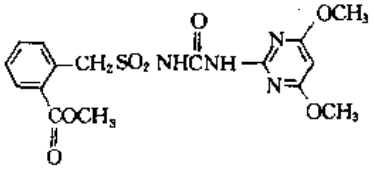
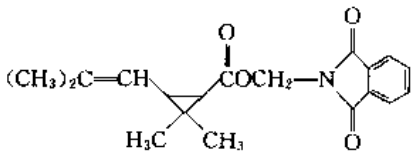
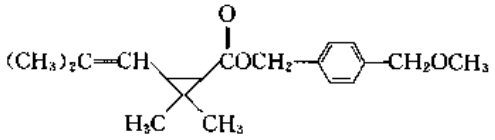
表 1　农药按化学结构分类示例

| 分类 | | 结构、名称与用途 |
|---|---|---|
| 无机化合物 | 含砷化合物 | $PbHAsO_4$ 砷酸铅（杀虫剂）　$Ca_3(AsO_4)_2$ 砷酸钙（杀虫剂） |
| | 含氟化合物 | $Na_2SiF_6$ 氟硅酸钠（杀虫剂） |
| | 含磷化合物 | $Zn_3P_2$ 磷化锌（杀鼠剂）　AlP 磷化铝（熏蒸剂） |
| | 含铜化合物 | $CuSO_4 \cdot xCu(OH)_2 \cdot yCa(OH)_2 \cdot 2H_2O$ 波尔多液（杀菌剂）　$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 硫酸铜（杀菌剂） |
| 有机氯（卤）化合物 | 卤代烷烃 |  林丹（杀虫剂）　  三氯杀虫酯（杀虫剂）　$Cl_3CNO_2$ 氯化苦（熏蒸剂）　$CH_3Br$ 溴甲烷（熏蒸剂） |
| | 卤代醇 |  三氯杀螨醇（杀螨剂） |
| 有机磷化合物 | 磷酸酯 |  敌敌畏（杀虫剂）　  久效磷（杀虫剂） |
| | 硫代磷酸酯 |  甲基对硫磷（杀虫剂）　  氧化乐果（杀虫剂）　  甲基立枯磷（杀菌剂）　  异稻瘟净（杀菌剂） |

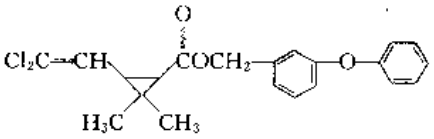
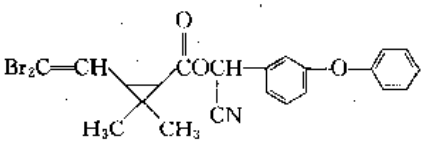
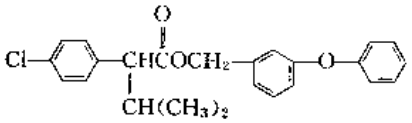
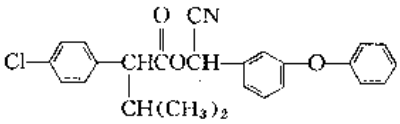
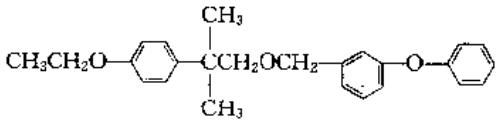
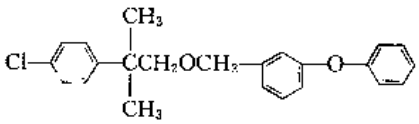
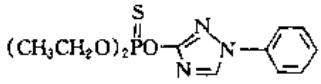
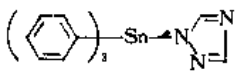
续表

| 分类 | | 结构、名称与用途 |
|---|---|---|
| 有机磷化合物 | 二硫代磷酸酯 |  <br>甲拌磷<br>（杀虫剂）<br>  <br>马拉硫磷<br>（杀虫剂） |
| | 膦酸酯 |  <br>敌百虫<br>（杀虫剂）<br>  <br>草甘膦<br>（除草剂） |
| 氨基甲酸酯类 | 氨基甲酸酯 |  <br>甲萘威<br>（杀虫剂）<br>  <br>灭多威<br>（杀虫剂） |
| | 硫代氨基甲酸酯 |  <br>菌达灭<br>（除草剂）<br>  <br>杀草丹<br>（除草剂） |
| 有机硫化物 | 硫代氨基甲酸盐 |  <br>代森锌<br>（杀菌剂）<br>  <br>代森锰锌<br>（杀菌剂） |
| | 二硫化物 |  <br>福美双<br>（杀菌剂） |
| 苯氧羧酸类 | 苯氧乙酸 |  <br>2,4-滴<br>（除草剂）<br>  <br>2甲4氯<br>（除草剂） |

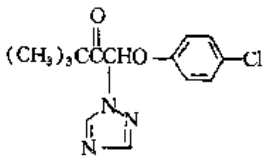
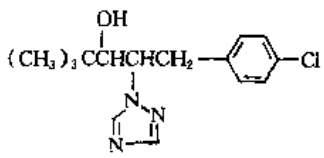
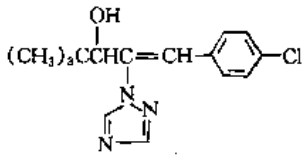
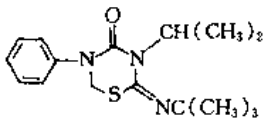
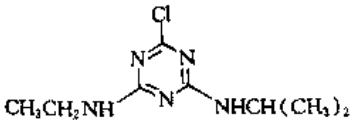
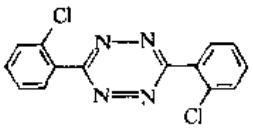
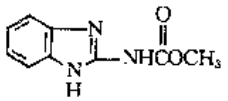
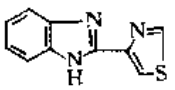
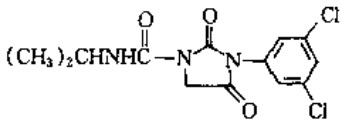
续表

| 分类 | | 结构、名称与用途 |
|---|---|---|
| 苯氧羧酸类 | 苯氧丙酸酯 |  <br>吡氟禾草灵<br>（除草剂） |
| 脲类化合物 | 取代脲 |  <br>绿麦隆　　异丙隆<br>（除草剂）　　（除草剂）<br>  <br>定虫隆<br>（杀虫剂） |
| | 磺酰脲 |  <br>绿磺隆　　甲磺隆<br>（除草剂）　　（除草剂）<br>  <br>苄嘧磺隆<br>（除草剂） |
| 拟除虫菊酯类化合物 | 菊酸酯 |  <br>胺菊酯<br>（杀虫剂）<br>  <br>甲醚菊酯<br>（杀虫剂） |

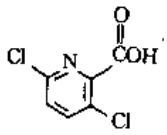
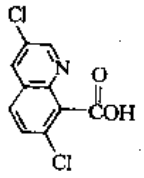
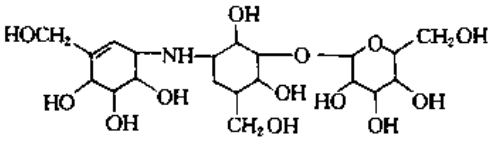
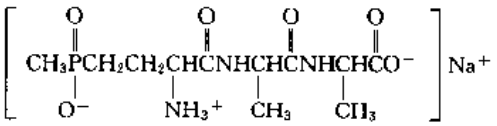
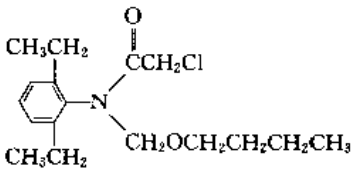
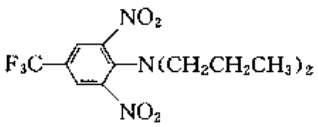
续表

| 分类 | | 结构、名称与用途 |
|---|---|---|
| 拟除虫菊酯类化合物 | 卤代菊酸酯 |  <br>氯菊酯<br>（杀虫剂） |
| | |  <br>溴氰菊酯<br>（杀虫剂） |
| | 戊酸酯 |  <br>戊菊酯<br>（杀虫剂） |
| | |  <br>氰戊菊酯<br>（杀虫剂） |
| | 醚 |  <br>醚菊酯<br>（杀虫、杀螨剂） |
| | |  <br>氯醚菊酯<br>（杀虫、杀螨剂） |
| 三唑类化合物 | 磷酸酯 |  <br>三唑磷<br>（杀虫剂） |
| | 有机锡化合物 |  <br>三唑锡<br>（杀螨剂） |

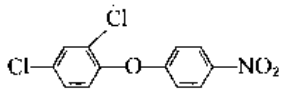
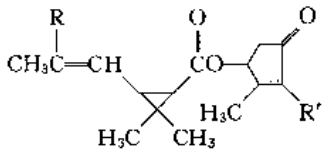
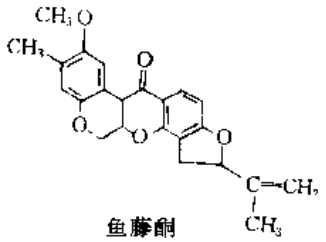
续表

| 分类 | | 结构、名称与用途 |
|---|---|---|
| 三唑类化合物 | 三唑 |  <br>三唑酮<br>（杀菌剂）<br>  <br>多效唑<br>（植物生长调节剂）<br>  <br>烯效唑<br>（植物生长调节剂） |
| 杂环化合物 | 嗪 |  <br>噻嗪酮<br>（杀虫剂）<br>  <br>莠去津<br>（除草剂）<br>  <br>四螨嗪<br>（杀螨剂） |
| | 苯并咪唑 |  <br>多菌灵<br>（杀菌剂）<br>  <br>噻菌灵<br>（杀菌剂）<br>  <br>异菌脲<br>（杀菌剂） |

续表

| 分类 | | 结构、名称与用途 |
|---|---|---|
| 杂环化合物 | 吡啶 |  <br>二氯吡啶酸<br>（除草剂） |
| | 喹啉 |  <br>二氯喹啉酸<br>（除草剂） |
| 农用抗生素 | |  <br>井冈霉素<br>（杀菌剂）<br>  <br>双丙氨膦<br>（除草剂） |
| 其他有机化合物 | 酰胺 |  <br>丁草胺<br>（除草剂） |
| | 二硝基苯胺 |  <br>氟乐灵<br>（除草剂） |

续表

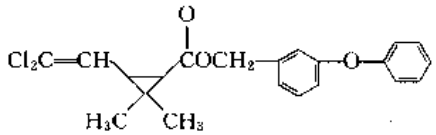
| 分类 | | 结构、名称与用途 |
|---|---|---|
| 其他有机化合物 | 二苯醚 |  <br>除草醚<br>（除草剂） |
| 天然物质 | |  <br>除虫菊素<br>（杀虫剂）<br>  <br>鱼藤酮<br>（杀虫剂） |
| 微生物杀虫剂 | | 苏云金杆菌 |

## 3. 农药的名称

农药的名称（name of pesticides，nomenclature of pesticides）是对农药活性成分或有效成分及其商品制剂的称呼。有效成分的名称包括化学名称（chemical name）、试验代号（code name）和通用名称。商品名称（trade name）是有效成分与各辅助成分配成制剂品种的称谓。

（1）化学名称　是按有效成分的化学结构，依据化合物化学命名原则定出的化合物的名称。

如：



氯菊酯(permethrine)

是第一个光稳定的合成拟除虫菊酯。按中国化学会制定的命名原则，中文化学名为：3-苯氧基苄基（1*RS*）顺，反-3-（2，2-二氯乙烯基）-2，2-二甲基环丙烷羧酸酯。英文化学名一般有两个，按IUPAC（国际纯粹化学和应用化学联合会）命名原则为：3-phenoxybenzyl（1*RS*）*cis*，*trans*-3-（2，2-dichlorovinyl）-2，2-dimethylcyclo propane carboxylate；按CAS（美国化学文摘主题物质）命名原则为：（3-phenoxyphenyl methyl）（±）-*cis*，*trams*-3-（2，2-dichloroethenyl）-2，2-dimethyl cyclopropanecarboxylate.

化学名称的特点在于能准确地表达出化合物的化学结构，按名称可以写出该化合物的化学结构。但化学名称往往太长，尤其是结构复杂的化合物，使用起来很不方便。

（2）试验代号　在农药开发期间，为了研究方便和保密，而不公开化合物结构，采用试验代号代表某一化合物，相当于农药的乳名。如上述的氯菊酯被称为NRDC-143，美国FMC公司称为FMC-33297，ZENECA公司称为PP-557。

（3）通用名称　是由标准化机构规定的农药活性成分名称，简称通称。

由于化学名称使用不便，同一活性成分的农药往往有许多代号和各种商业名称，造成一药多名或多名一药的混乱现象。为使农药名称规范化，便于书写交流，许多国家的标准化机构都制定了农药活性成分的通用名称。但各国所用的通用名称不一致，尤其是语言文字和读音差别甚大，给国际间的学术交流和商业往来带来诸多不便。为此，国际标准化组织（ISO）成立了第81技术委员会（TC-81），专门制定国际通用名称，公布了命名原

则并审查各国申报的通称。如前述的农药品种，ISO 通用名为 permethrine，并规定 ISO 通用名的第一个字母应小写。在没有 ISO 通称而使用某个国家的通称时应注明国别。中国国家标准局 1984 年 12 月颁布了 294 种农药活性成分的通用名称，如 permethrine 称为氯菊酯。

(4) 商品名称 是农药生产厂家为自己的农药产品销售所确定的名称。

商品名称要经相应的管理机构审批并登记注册。商品名称受法律保护。一个厂家的产品不能用另一个厂家的商品名，即使有效成分、含量和剂型完全一致也不得采用其他厂家的商品名，否则就是侵权。英文表达的商品名的第一个字母需大写。如氯菊酯的商品名就有 Primetrin，Pertox，Persect，Indothrin，Ontflank，Talcord，Permanone，Ambush 等多种称呼。

## 4. 农药的组成

### 4.1. 原 药

原药 (technical product of pesticides) 是未经加工的农药原产物，也称工业品农药。产品在常温下是固体的，称为原粉；是液体的，则称为原油。

### 4.2. 填 料

填料(fillers，carriers)是固态农药制剂加工时为调节制剂有效成分含量和改善其物理性状而配加的固态物料。填料一方面可以用作原药的稀释物料，使少量的有效成分能均匀地喷撒在较大的面积上；另一方面可作为药剂的载体，便于进行机械粉碎，降低或克服药剂对作物的药害，并能维持较长的持效期和较好的稳定性。填料一般没有生物活性。常用的填料有两类：一是天然矿物，如硅藻土、陶土、滑石等；二是人工合成的，如活性炭、白炭黑等。

### 4.3. 助 剂

助剂(adjuvants)是在农药剂型加工或使用过程中用于改善药剂理化性质的辅助物质。助剂本身一般没有生物活性，但是能增强农药的防治效果。在某些情况下，助剂对药效的发挥起着决定性作用，如赋予原药渗透性、粘着性、控制释放性等。

#### 4.3.1. 表面活性剂

表面活性剂 (surface active agents，surfactants) 能在液体表面形成单分子层，并显著降低两种液体间界面张力，是农药助剂中用途最广、用量最大的一类助剂。主要包括乳化剂、润湿剂、分散剂、粘着剂、助悬剂、渗透剂、起泡剂、消泡剂等。

(1) 乳化剂 (emulsifier) 是能使两种不相溶的液体形成稳定分散体系的表面活性剂，按乳化剂分子中亲水性功能团分为非离子乳化剂、阴离子乳化剂和阳离子乳化剂等。此类助剂是配制乳油的主要助剂。

(2) 润湿剂 (wetting agents) 是能降低水表面张力，使物质易被水润湿的表面活性剂。此类表面活性剂的亲水亲油平衡值 (HLB) 约 7～8，在加工可湿性粉剂、悬乳剂时添加，可使不溶于水的药粒表面很快被水润湿而分散悬浮于水中。常用的润湿剂有皂角、茶枯、纸浆废液、木质素磺酸盐、拉开粉、非离子表面活性剂等。

#### 4.3.2. 稳 定 剂

稳定剂 (stabilizers) 是防止农药有效成分在贮存过程中发生分解或制剂物理性质发生变化的助剂。

#### 4.3.3. 安 全 剂

安全剂 (safeners) 是降低或消除除草剂对作物药害的助剂，也称解毒剂 (antidote)。由于用药量过大或药剂残留时间长的缘故，除草剂可能对本茬或下茬作物发生药害，特别是用于土壤中的除草剂，这种危险较大。安全剂的使用提高了化学除草的安全性，扩大了除草剂的效力和用途，对化学除草技术的发展具有重要作用。

#### 4.3.4. 增 效 剂

增效剂 (synergists) 是本身无生物活性，但与某种农药混合使用时能大幅度提高农药毒力和药效的助剂。

#### 4.3.5. 粘 着 剂

粘着剂 (stickers) 是能增强农药在生物体表面上的粘着性能的助剂。在农药制剂中加入粘着剂可以增强药剂在靶标表面的持留能力，提高药剂的防效和持效。

#### 4.3.6. 分 散 剂

分散剂 (dispersants) 是能提高和改善药剂分散性能的助剂。常用的分散剂有木质素磺酸钠和具芳基磺酸钠等。

#### 4.3.7. 溶 剂

溶剂 (solvents) 指乳油和油剂加工时溶解原药和其他助剂的有机溶剂，也属于助剂。农药加工用溶剂对原药和助剂应具有较高的溶解度。从生产、贮存和运输方面要求，溶剂应具有较高的闪点，不易挥发，不易燃和不易爆炸；从使用方面要求，应对作物安全，对人畜低毒。

#### 4.3.8. 助 溶 剂

助溶剂 (cosolvents) 是能提高原药在主溶剂中的溶解度的辅助溶剂，它同溶剂和原药有较好的相溶性。助溶剂的价格比普通溶剂高。常用的助溶剂有甲醇、异戊醇、

乙酸乙酯、甲亚砜、酚类等。助溶剂的选择要求是，除具有较好的增溶性外，应不同原药发生化学反应。

## 5. 农药剂型和农药制剂

### 5.1. 农药剂型

农药剂型（pesticide formulations）指具有一定组分和规格的农药加工形态。一种剂型可以制成多种不同用途、不同含量的产品，称为农药制剂（pesticide preparations）。农药原药必须通过加工赋予适宜的剂型，方能使用，即使是水溶性原药，如敌百虫、杀虫双，也需要加入必要的助剂制成某种剂型，以充分发挥其药效和便于使用。

农药原药的田间实际需用量很少，一般每 $hm^2$ 只需数百至1000g左右的有效成分，高效农药的用量在150g以下甚至低到15g左右。大多数农药的水溶性很差或很难溶于水，而易溶于油类溶剂，为了把这样少量的农药均匀地喷撒到农作物上，必须把农药原药加工成为某种易于在田间均匀分散并在作物上均匀沉积覆盖的形态，如供直接喷撒的粉剂、粒剂，供加水稀释后喷雾用的可湿性粉剂、悬浮剂、乳油等，有些还可以加工成烟剂或气雾剂，使农药能在空气中较长时间地飘浮并具有良好的穿透性。

剂型加工，需要选用多种配加物与农药原药一起经过一定的工艺处理，并使之具有一定的配方比例和规格，涉及物理胶体化学、表面化学及热力学等多种学科，因此，农药剂型是农药学科中一个重要而又复杂的分支。除了极少数可直接施用的农药如溴甲烷、氯化苦等熏蒸剂以外，其他农药都必须经过加工使之具备确定的剂型后才能使用。根据用途的不同，一种农药可以加工成多种剂型，如马拉硫磷可加工为一般供喷雾用的乳油，也可以加工为供地面及飞机超低容量喷撒用的油剂，还可加工为处理种子及粮食用的粉剂。一种剂型也可加工成多种规格的制剂，如敌敌畏乳油有50%、70%、80%等不同规格的制剂。

第二次世界大战以前，常用的农药多属植物性和矿物性农药，其剂型主要是粉剂，其他剂型很少。第二次世界大战以后，有机合成农药兴起，根据其理化性质可加工制成多种剂型。进入20世纪70年代，由于高效和超高效农药新品种的出现、农药加工技术和施药技术的进步、剂型性能的改进以及环境保护的要求，农药剂型的发展趋于精细化、多样化，出现了许多各具特色的新剂型。据1984年国际农药工业协会联合会（GIFAP）的调查报告，按使用方法分类的剂型已有60种，但仍以可湿性粉剂、乳油、粒剂和粉剂四大剂型为主。1991年美国出版的《农产化学品手册》报道，农药剂型中可湿性粉剂占21%，乳油占20%，颗粒剂占12%，可悬浮剂占11%，液剂（水剂和油剂）占10%，粉剂占8%。另据中国1990年度《农药登记公告》登载的中国农药产品统计，乳油占40.1%，可湿性粉剂占16.5%，水剂占13%，悬浮剂和粒剂都低于10%。

一种农药原药能够加工成多少种剂型，主要取决于原药的理化性质，尤其是溶解性和物态。在实用中，在一种农药可能加工的剂型中，究竟选择哪一种或哪几种进行生产，主要取决于使用上的必要性和经济上的可行性。

### 5.2. 农药制剂

为适应不同防治对象的需要，一种农药剂型可制成有效成分含量不同的数种制剂，两种或两种以上的农药原药可制成多种混合制剂。

农药制剂的名称，中国规定应由3部分组成，其顺序为：有效成分的质量百分含量，有效成分的通用名称，剂型。例如：10%氯氰菊酯乳油。混合制剂的名称可用各有效成分通用名称（或其词头、代词）组成，按所含有效成分含量多少的顺序排列，含量少的排在前面，含量多的排在后面。不需加工即可直接施用的原药制剂，则用农药品种的通用名称，如氯化苦、硫酸铜。不同厂家的同类产品以商标名区分。其他国家农药制剂名称即生产公司的商品名称，因此同一种制剂可有多个名称，如安绿宝（Arrivo）10 EC（FMC Co.）、兴棉宝（Cymbush）10 EC（Shell Co.）、灭百可（Ripcord）10 EC（ICI Co.）、赛波凯（Cyperkill）10 EC（Mitchell Cotts Chemicals Co.）等均为含氯氰菊酯10%的乳油。

#### 5.2.1. 粉 剂

粉剂（dusts）是供喷粉用的具有规定细度的粉状农药剂型，是一种常用剂型。粉剂使用简便、不用水、工效高，但在大气中的飘移比较严重。

#### 5.2.2. 可湿性粉剂

可湿性粉剂（wettable powders）是易被水润湿并能在水中分散悬浮的粉状剂型，由不溶于水的原药与润湿剂、分散剂、填料混合、粉碎而成。不溶于水的农药原药不能直接加水施用，加工配制成可湿性粉剂后，在水中分散，形成悬浮液，便可喷洒施用。与乳油剂型相比，可湿性粉剂不须使用溶剂和乳化剂，并且用纸袋或塑料袋包装，因而生产成本较低，贮存、运输过程中也较安全，用完后的包装材料较易于处理。

#### 5.2.3. 可溶性粉剂

可溶性粉剂（soluble powders）是可直接加水溶解使用的粉状农药剂型，又称水溶性粉剂（water soluble powder，简称WS）。其组分为具有一定水溶性的固体农药和水溶性填料或极细的水不溶性填料及少量助剂，有

效成分含量通常为60～90%。此剂型的药效比可湿性粉剂高，与乳油相近，但加工时不需用有机溶剂，乳化剂或润湿剂等助剂的用量也较乳油少，包装运输方便，可以加水溶解配制成水溶液代替乳油作喷雾使用。

#### 5.2.4. 乳 油

乳油（emulsifiable concentrates）是入水后可分散成乳剂的油状均相液体农药剂型，是一种常用的农药剂型。乳油由农药原药、溶剂、乳化剂经溶解、混合而成。

#### 5.2.5. 浓乳剂

浓乳剂（stock emulsions）是水包油型不透明浓乳状液体农药剂型。浓乳剂是用水不溶性液体农药原油、乳化剂、分散剂、稳定剂、防冻剂以及水经均化工艺制成，不需或只需用少量油作溶剂。

#### 5.2.6. 粒 剂

粒剂（granules）是由原药、载体和助剂加工成的粒状农药剂型。粒剂具有使用安全、方便等优点，可使高毒品种低毒化；可控制有效成分释放速度，延长持效期；可使液态药剂固态化；可减少环境污染，减轻药害风险，避免伤害蜜蜂、蚕以及天敌昆虫。

#### 5.2.7. 水分散性粒剂

水分散性粒剂（water dispersible granules）是入水后能迅速崩解、分散形成悬浮液的粒状农药剂型。这种剂型兼具可湿性粉剂和悬浮剂的悬浮性、分散性、稳定性好的优点，而克服了两者的缺点。与可湿性粉剂相比，它具有流动性好、易于从容器中倒出而无粉尘飞扬等优点；与悬浮剂相比，它可克服贮藏期间沉积结块、低温时结冻和运费高的缺点。

#### 5.2.8. 悬 浮 剂

悬浮剂（suspension concentrates，flowables）是固体原药分散、悬浮在含有多种助剂的水相介质中，能流动的高浓度粘稠剂型，又名胶悬剂。胶悬剂的固体粒径为0.1～3μm，其悬乳率大于90%。

#### 5.2.9. 胶 体 剂

胶体剂（colloidal formulations）是加水后能溶散为胶体或类似胶体状悬浊液的块状或粘胶状农药剂型。胶体剂加工时不用溶剂和乳化剂，或仅用少量乳化剂，所用的分散剂来源丰富、价廉、工艺简单，是比较实用的农药剂型。用于加水配制喷雾药液。

#### 5.2.10. 水 剂

水剂（aqueous solutions）是农药原药的水溶液剂型，是药剂以分子或离子状态分散在水中的真溶液。药剂浓度取决于有效成分的水溶解度，一般在使用时再加水稀释。与乳油相比，加工时不需有机溶剂，仅需加适量表面活性剂即可喷雾使用。药效与乳油相当。

#### 5.2.11. 油 剂

油剂（oil solutions）是农药原药的油溶液剂型。配制时将农药原药溶解在油质溶剂中，必要时加入适量的助溶剂、化学稳定剂或药害防止剂等。农药有效成分含量一般在20～50%。油剂不需稀释，直接喷洒。

#### 5.2.12. 烟 剂

烟剂（smokes）是引燃后有效成分以烟状分散体系悬浮于空气中的农药剂型。烟剂使用工效高，不需任何器械，不需用水，简便省力，药剂在空间分布均匀。烟剂在林区、果园、仓库等环境中使用有特殊意义。

#### 5.2.13. 片 剂

片剂（tables）是加工成药片的农药剂型。特点是用药计量准确，包装体积小，使用、贮藏和运输方便。片剂由原药、填料、吸收剂、润湿剂、粘合剂和崩解剂组成。用于大田作物时可对水喷雾或直接撒施，也可水化后用于浸种。还可作为一种方便剂型用于仓库害虫的防治。

#### 5.2.14. 缓 释 剂

缓释剂（controlled release formulations）是可以控制农药有效成分从加工品中缓慢释放的农药剂型。缓释剂可延长药剂的持效期，减少挥发损失，减轻药害危险和农药对环境的污染，并能降低高毒农药在使用过程中的人畜中毒风险，农药用量也可相应地减少。

#### 5.2.15. 气 雾 剂

气雾剂（aerosols）是利用发射剂急剧气化所产生的高速气流将药液分散雾化的一种罐装剂型。分为油质气雾剂和水质气雾剂两大类，前者药液为油质溶液，后者药液为水悬浊液。这种剂型在常压下不能保存，必须灌装在耐压罐中。气雾剂由发射剂、主剂、溶剂和助剂以及罐装用的耐压容器组成。

#### 5.2.16. 电烤蚊香片

电烤蚊香片（mosquito mat formulations）是药剂通过电加热气化挥散到空气中以防治害虫的片状剂型。药片由吸收性强的纸板、杀虫剂、稳定剂组成，并加有防误用的颜料。加工时，将药剂混匀溶解，定量浸渍到纸板上，密闭包装。

## 6. 熏 蒸 剂

熏蒸剂（fumigant）是利用挥发时产生的蒸气毒杀有

害生物的一类农药。熏蒸剂的作用方式是以气态分子进入有害生物体内而起毒杀作用，在农药中占有重要地位。

## 6.1. 品　种

熏蒸剂的特殊作用形式大大限制了可有效利用的杀虫剂的种类。一些约在室温下蒸发的化合物，通常是最有效的熏蒸剂，如氢氰酸（沸点 26.5℃）、溴甲烷（沸点 4.5℃）和环氧乙烷（沸点 10.7℃）。然而对于土壤熏蒸剂，蒸气从物质中缓慢释放，高沸点的化合物仍可使用，如二溴乙烷（沸点 131.5℃）、β，β′-二氯乙醚（沸点 178℃）。一些常温下有一定蒸气压的有机毒物易升华，可作为特殊用途的熏蒸剂，如萘、对二氯苯。触杀杀虫剂在一定的环境条件下能借蒸气作用杀死害虫，如偶氯苯、林丹（γ-BHC，lindane）、敌敌畏（dichlorvos）、速灭磷（mevinphos）。难蒸发的杀虫剂，可借雾化、加热挥发或在焰火混合物中燃烧等来加强熏蒸作用。

有效的杀虫熏蒸剂见表 2。主要用于面粉厂、仓库、高位粮仓、食品杂货店、博物馆等的仓储粮食制品；用于居住处是为了防治建筑物和家庭害虫以及人或动物的外寄生虫；土壤熏蒸，防治蛴螬、金针虫（切根虫）、蚊、线虫等；还用于生长在温室里的植物、苗木或柑桔和其他果木。

许多熏蒸剂通常对害虫显示一定的特效，见表 3。选择何种适宜的防治操作，不仅取决于气体的效力，而且取决于成本以及对人、动物和植物的安全性、可燃性、渗透性、对种子发芽的影响、调制的反应性。熏蒸剂可以单独或联合使用，四氯化碳常常和二硫化碳、二氯乙烷或二溴乙烷掺和使用以减少可燃性，二氧化碳与环氧乙烷混合使用也是为此目的。

## 6.2. 用　量

熏蒸剂的用量根据熏蒸场所空间体积计算，通常用 $g/m^3$（mg/L）表示。若获得临界 $C_t$ 值，则得到良好的熏蒸效果。临界 $C_t$ 值是杀死至少 99%的害虫虫口率时的气体浓度（mg/L）与接触时间（h）的积。因此，在一定的范围内，接触时间越长，所需的气体浓度较低。

表 2　常用的熏蒸剂

| 药　剂 | 沸点 ℃ | 液体密度（20℃） $g/cm^3$ | 气体相对密度（20℃，空气＝1） | 蒸气压（20℃） kPa | 溶解度（20℃） g/100ml 水 | 空气中可燃性 %（体积） | 安全限值 ppm | 用　途 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 丙烯腈 | 78 | 0.797 | 1.8 | 11 | | 3 | 20 | 面粉厂，商品 |
| 二硫化碳 | 46.3 | 1.263 | 2.6 | 41.9 | 0.22 | 1 | 20 | 家庭 |
| 四氯化碳 | 76 | 1.595 | 5.3 | 12 | 0.08 | 不可燃 | 25 | 谷粒，其他熏蒸 |
| 氯化苦 | 112 | 1.651 | 5.7 | 2.7 | 0.19 | 不可燃 | | 土壤，谷粒 |
| 1,2-二溴-3-氯丙烷 | 199 | 2.08 | | 0.08 | 0.12 | | | 土壤 |
| β,β′-二氯乙醚 | 178 | 1.222 | 4.9 | 0.10 | 1.1 | 可燃 | 15 | 土壤 |
| 1,1-二氯-1-硝基乙烷 | 124 | 1.415 | | 2.25 | 0.25 | | 10 | 谷粒，仓储物 |
| 1,2-二氯丙烷 | 95.4 | 1.159 | | 28 | 0.27 | | 75 | 土壤 |
| 反-1,3-二氯丙烯 | 111 | 1.224 | | 2.47 | 0.28 | 可燃 | | 土壤 |
| 1-氯-2-溴乙烷 | 107 | 1.689 | | 5.3 | 0.730 | 不可燃 | | 土壤，商品 |
| 1,2-二溴乙烷 | 131.6 | 2.172 | 6.5 | 1.0 | 0.34 | 不可燃 | 25 | 谷粒，果品，蔬菜 |
| 1,2-二氯乙烷 | 83.5 | 1.257 | 3.4 | 10 | 0.87 | 6 | 100 | 土壤，谷粒，家庭 |
| 甲酸乙酯 | 54 | 0.917 | | 146 | 10 | | | 干果 |
| 环氧乙烷 | 10.7 | 0.887 | 1.5 | 84.0 | ∞ | 3 | 50 | 包装食物 |
| 氢氰酸 | 26 | 0.688 | 0.9 | | ∞ | 6 | 10 | 一般 |
| 甲代烯丙基氯 | 72 | 0.925 | | 189.3 | | | | 一般 |
| 溴甲烷 | 4.5 | 1.732 | 3.3 | 83.2 | 1.34 | 13.5 | 20 | 干果 |
| 甲酸甲酯 | 32 | 0.974 | | 0.01 | 30 | | | 织物害物 |
| 萘 | 218（熔点 80℃） | | 4.4 | 0.1 | 0.003 | 可燃 | | 温室 |
| 对二氯苯 | 173.4（熔点 53℃） | | 5.1 | | 0.008 | 不可燃 | 75 | 布匹害物 |
| 磷化氢 | −87.4 | 0.746 | 1.2 | | | 2 | 0.05 | 谷物 |
| 硫酰氟 | −55.2 | 1.342 | 3.5 | 1601.3 | 0.075 | 不可燃 | 100 | 建筑物害物 |
| 三氯乙腈 | 85 | 1.443 | | | | | | 谷物 |
| 三氯乙烯 | 86.7 | 1.470 | 4.5 | 9.7 | 不溶 | 不可燃 | | 谷物 |

表3 熏蒸剂的毒力 [$LC_{50}$ (6h), mg/L]

| 熏蒸剂 | 谷象 | 药材甲 | 杂拟谷盗 | 菜豆象(大豆象) | 锯谷盗 |
|---|---|---|---|---|---|
| 丙烯腈 | 2.0 | 1.7 | 3.0 | 1.1 | 0.8 |
| 二硫化碳 | 43.0 | 42.0 | 75.0 | 29.0 | 40.0 |
| 氯化苦 | 3.4 | 1.9 | 6.4 | <1.5 | <1.5 |
| 二溴乙烷 | 3.0 | 2.8 | 3.4 | 10.2 | 0.9 |
| 二氯乙烷 | 127.0 | 77.0 | 53.0 | 49.0 | 39.0 |
| 环氧乙烷 | 13.5 | 9.0 | 27.5 | 10.5 | 4.0 |
| 氢氰酸 | 4.6 | <0.4 | 0.8 | 0.9 | <0.4 |
| 甲代烯丙基氯 | 25.0 | 10.0 | 27.0 | 18.0 | 19.0 |
| 溴甲烷 | 4.8 | 4.4 | 9.2 | 4.2 | 4.4 |

接触时间受气体从容器内逸出和使用是否方便限制。气体的最低浓度受害虫解毒能力限制，其在低剂量下像吸收一样迅速。剂量和临界 $C_t$ 值的保持取决于挥发速率或熏蒸剂的产生和被熏蒸物品的性质。某些熏蒸剂，如溴甲烷，与蛋白质有高的反应性，能迅速被谷粒、面粉和种子吸收。在10～32℃范围内，每增加10℃，$C_t$ 值下降大约一半。

## 6.3. 应 用

熏蒸剂置于一个尽可能不透气的盒内。低沸点熏蒸剂，如氢氰酸、溴甲烷、环氧乙烷、甲酸甲酯和硫酰氟，用压力压入钢瓶或钢筒内，液化气体用管子导入容器内。室温下是液体的熏蒸剂借倒到布织物上挥发，或喷雾到要处理的区域。精心制作的测量机械已用于熏蒸剂的定点施用。

熏蒸剂如果产生于有相对隋性的前驱物，则很容易控制。氰化钠、氰化钾或氰化钙与酸反应，则迅速释放出氰化氢。

$$NaCN+H_2SO_4 \longrightarrow NaHSO_4+HCN\uparrow$$

或者缓慢地接触水分，放出氰化氢。

$$Ca(CN)_2+2H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2+2HCN\uparrow$$

小包装的氰化钠可以滴入盛有稀酸的容器中，精确提供防治剂量的氰化氢，用于家庭住宅或仓库熏蒸；氰化钙吸附在惰性土上或呈丸状，以薄层涂布在温室的人行道上或住宅地板纸上，吸收空气中的水分而产生氰化氢。剧毒且可燃的磷化氢气体用来熏蒸麻袋或谷仓中的谷物是安全的，产生也很方便，含磷化铝和氨基甲酸铵的3g片剂在水分存在下产生1g磷化氢。

$$ALP + NH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}NH_2 + 3H_2O \longrightarrow PH_3+Al(OH)_3+2NH_3+CO_2$$

有机磷酸酯类杀虫剂敌敌畏掺入到具渗透性的塑料瓶中或塑料带上，具有足够的挥发性，可控制释放有效成分，熏蒸碗柜和厕所，防治蟑螂或者动物身上的跳蚤。

熏蒸方法有以下几种。

(1) 真空熏蒸 熏蒸剂气体的分子扩散速率与分子量成反比，同时受熏蒸剂分子与存在的其他气体分子的碰撞作用影响，因此借用局部真空可大大改善熏蒸剂的渗入和效力。把大包粮食、烟草、香料、药品和其他物品置于坚固的小室或地下室中，减压至压力2.0～23.0kPa (15～172.5mmHg) 进行熏蒸。因氧含量减少，昆虫对熏蒸剂的作用更敏感，通常还通入二氧化碳，刺激昆虫以高速率呼吸，导致熏蒸剂的吸收增加。

(2) 帐篷熏蒸 在相对不透气的帐篷中，用氰化氢(240～270g/m²) 熏蒸防治柑桔和落叶果树介壳虫已有许多年，该帐篷是用军用帆布或浸渍乙酸氯乙烯-乙烯酯共聚物的尼龙布制造的。建筑物用溴甲烷熏蒸，是为了防治白蚁或者粉蠹科害虫。对面粉厂、仓库、袋装物品进行熏蒸，是为了防治仓储害虫，熏蒸剂是通过用于包装的0.102～0.152mm聚乙烯-聚氯乙烯塑料薄膜发挥效力的，其镶口要滚压和夹紧，帐篷的底边用土或砂袋密封。

(3) 土壤熏蒸 土壤熏蒸已成为经常性的农业生产活动，用来防治果园、观赏植物以及草皮种植前的地下害虫、线虫和真菌。熏蒸剂可在耕地之前直接注射，或者用土壤注射器注射。小区将熏蒸剂灌注入土壤钻孔打的洞内，洞与洞之间间隔一定的距离，并立即盖土。易挥发的土壤熏蒸剂，如溴甲烷，在塑料棚中使用时，在其边缘用泥土密封。土壤熏蒸剂的散布包括从施药点通过土壤里空气空间向外蒸发和熏蒸剂在土壤水中的溶解。

## 6.4. 环境影响

熏蒸剂一般是高反应性化合物，在目标害物中参与极其重要的生物化学过程而使害虫中毒死亡。熏蒸剂的反应性和高蒸气压，使得很难避免扩散，导致周围的空气、水和土壤污染。

实际使用的土壤熏蒸剂具有高的持久性，亲脂化合物在高剂量(8.97～44.8t/km²)下可污染处理过的食物、家庭生活用品，还可污染浅井的水。四氯化碳、环氧乙烷、$\beta,\beta'$-二氯乙醚、二溴乙烷和1,2-二溴-3-氯丙烷(DBCP) 是化学致癌因子，后两者还导致生产厂工人和农业施药者精子缺乏(精子活力缺乏)，基于这些原因，中国已于1986年停止使用，美国于1979年停止使用。

# 7. 农药加工

农药加工 (pesticide processing) 是农药原药 (或称工业品)配制成商品制剂的过程。该过程包括原药的均化或分散过程和包装过程。

## 7.1. 加工方法

加工方法可分为物理方法和化学方法。物理方法是用机械粉碎、溶剂溶解等过程将原药均化成型；化学方法是利用原药活性分子的化学性质，使其成为可溶性的衍

生物（钠盐、铵盐、酯等），或同填料（分散载体）结合成均匀的分散体。各种不同加工过程的采用，主要依据原药的物理化学性质和防治对象的生物特性，配以适宜的助剂和填料（填加剂），以求达到最佳性能和最佳防治效果。

### 7.1.1. 固态剂型加工

固体商品制剂的加工是农药商品制剂加工的主要方式之一。制剂由原药、填料和助剂3部分构成。固态制剂加工工序包括配料、磨细（或吸附、熔融、分散）、混合、成型、干燥、筛分、包装等。为保证有效成分的高度分散和均匀性，大都采取多次磨碎、多次混合，一般是2～3次。

制剂加工阶段的磨细属于细碎。多采用超微粉碎机、气流粉碎机，或用湿法粉碎。混合工序采用滚筒混合机、双螺旋的悬臂式锥形混合机、犁刀式混合机等。成型工序因剂型而异，如颗粒剂的造粒有盘式转动造粒法、流化床造粒法、喷雾干燥造粒法、挤压造粒法、包衣造粒法、吸附造粒法、熔融造粒法等，片剂加工需预先将混合好的粉体经造粒后用压片机压制成片状。成型制剂的干燥方式有箱式干燥、带式干燥、流化床干燥等。固体制剂包装多采用塑料袋、纸塑复合袋、塑料金属复合袋，包装设备大多采用自动包装机或半自动包装机。近年来粉状制剂也有采用水溶性薄膜袋包装，使用时将袋投入水中，薄膜溶解后药剂溶解或分散，形成均匀的喷撒药液。这是可湿性粉剂包装的一种新形式。

### 7.1.2. 液态剂型加工

液态剂型加工工序包括配料、溶解或湿法粉碎、调制和包装。

乳油、油剂、水剂、浓乳剂等的配料、溶解（或乳化）及调制全部在一个带夹套的搪瓷反应釜内进行。胶悬剂须经初级粉碎分散后加入适宜助剂，再经砂磨机粉碎。液态制剂包装比固态制剂简便，采用液体灌装机。包装容器的材质有玻璃、金属、特制塑料或塑料金属复合材料。

### 7.1.3. 气态剂型加工

气态原药须经液化或压缩后灌装在耐压容器里。少数气态农药加工成固溶体或固体化合物，经受热或受潮而释放出气态有效成分，如磷化铝等农药。

## 7.2. 加工过程

农药原药必须经过各种加工过程才能形成相应的剂型。过程的选择取决于原药性质和防治方法。

### 7.2.1. 粉　碎

粉碎是利用机械力将物料分散成粉末的加工过程。包括破碎和磨碎两个过程，前者将大块物料破碎成小块，后者将小块磨成粉末。农药加工过程中的粉碎，目的在于使载体和固态原药减小粒径，增加单位重量的粉粒数目，扩大比表面积，以便于分散施用，增加覆盖面积，有利于对靶标作物和防治对象的均匀附着，提高防效，节省药量，减少污染和防治费用。

（1）方式　分湿式粉碎和干式粉碎两大类。从设备上看，可分为闭路粉碎和开路粉碎两类。粉碎作业可一次完成，也可分段完成（多级粉碎）。

（2）设备　农药固态物料加工设备主要有5大类。

① 通用粉碎机　一种用途广泛的细粉碎机，又称万能粉碎机、自由粉碎机、爪式粉碎机等。主机由高速转动的动齿盘与定齿盘组成，齿层交错排列，物料从齿盘间隙通过，经冲击、剪切和摩擦而粉碎，通过底部筛片排出。本机结构简单牢固，可粉碎中硬质到软质物料。进料粒径3～10mm，出料粒度150μm（100目）以下。转子直径270～450mm，配套动力2.8～14kW。

② 悬辊式磨粉机　一种大规模生产用细粉碎机，又称雷蒙机。主机由垂直悬挂的3～6个碾辊和机体内的钢圈轮道组成。工作时，由于垂直轴的旋转，碾辊产生离心力压向钢圈轨道，物料随垂直轴的旋转由刮板送到碾辊与轮道之间而被粉碎，粉碎后的物料由从磨下部吹入的气流送至上部分级装置，经旋风分离和捕集，细粉排出，粗粉送回机内再次进行粉碎。进料粒径15～20mm，出料粒度44～125μm（120～325目）。可粉碎莫氏硬度7级以下的物料。主机功率22～75kW，每台产量0.3～6.3t/h。本机占地面积小，粉碎能力大。

③ 超细粉碎机　一种加工费用低的超细粉碎设备。主机由两个串联粉碎室组成，每个粉碎室内装有两段固定刀座，两个转子均装有冲出销。物料由高速旋风送入第一粉碎室，经旋转的叶片粉碎后送入第二粉碎室，第二粉碎室粉碎后随风送入风选器，吹出细粉，粗粉再回到第一粉碎室粉碎。本机特点是具有两级粉碎装置，并能自动排出杂质和异物，正压操作。可粉碎莫氏硬度5级以下的物料及动植物物料，进料粒径5mm以下，出料粒度可控制在5～100μm之间。本机出料粒度细，效率高，占地面积小，噪音低，维修方便。每台产量130～1000kg/h。

④ 气流粉碎机　一种可以粉碎热敏性、低熔点物料的超细粉碎机。通过安装在粉碎室周围的超音速喷嘴，利用压缩空气的速度在粉碎室内形成高速气流，使物料相互碰撞、摩擦而粉碎，靠粉碎室内的离心作用达到分级目的，超细粒子分出，较粗粒子在系统内继续粉碎，直至粒径小至被分离出来为止。粉碎室直径50～500mm；压缩空气压力0.69～0.78MPa（7～8kg/cm²），用量0.5～18m³/h。产品粒度1～10μm，每台产量1～500kg/h。

⑤ 砂磨机　是由球磨机发展而来的一种细粉碎和超细粉碎机，用作农药悬浮剂（胶悬剂）的高效研磨分散

设备，也用于涂料、染料和其他药物的研磨。它是湿式粉碎设备，与同样规模的干式粉碎机相比，处理能力可增加20～30%。悬浮剂使用的是立式砂磨机。主机是一个规定容量的桶状容器，里面装有一旋转主轴，轴上装有若干形状不同的分散盘，容器内装有占容积50～60%的研磨介质，研磨介质可用玻璃珠、陶瓷珠、人造玛瑙珠或天然无定形石英砂。研磨物料需预先粉碎润湿，分散到调制好的浆料中，从容器底部送入砂磨机中。由主轴带动分散盘旋转（线速约610m/min）产生离心力，由于研磨介质与物料流动速度不同，固体颗粒与研磨介质之间产生强剪切力、摩擦力、冲击力而使物料逐级粉碎，磨料浆液上升至容器上部分离部（立筛或狭缝），流出浆液。此种研磨颗粒细而匀，可将46μm（300目）的物料磨细至0.1～1μm，而一般干式粉碎机难以达到。研磨过程是逐级粉碎，产品粒度分布比较均一，而一般粉碎是同步进行，粒度分布很难均匀。该粉碎过程便于连续进行，辅助设备少，投资省，又无粉尘污染，有利于操作环境的改善。

### 7.2.2. 造 粒

造粒是将一种或多种农药原药配合助剂同填料一起制成一定范围大小的粒状产品的过程。造粒方法有包衣造粒法、挤出成型造粒法、吸附造粒法、流化床造粒法、喷雾造粒法和转盘造粒法6种，前3种方法已在农药工业普遍采用。

（1）包衣造粒法 是农药有效成分及配合助剂包覆在粒状载体表面上的造粒法。一般以硅砂等作载体粒核，在表面预先均匀粘附一层粘结剂，再将粉末状或液状原药连同配合助剂均匀地包覆在载体粒核上。

（2）挤出成型造粒法 是采用挤压机械把原药、助剂及载体的混合物料通过一定的孔隙压挤成条状（棒状）颗粒的造粒方法。工艺过程是将活性成分原粉或母粉、液体原药同助剂、水和粉状载体按一定比例加到捏合机中，充分捏合均匀后送入造粒机。挤出的条状物经预干燥、初碎、沸腾干燥、筛分后包装。

（3）吸附造粒法 是采用浸渍或喷雾方式使液体原药或原药的溶液在助剂配合下吸附在粒状载体上的造粒方法。依据原药性质和使用目的，载体可以是易分解型或不分解型。易分解型载体一般是先将粉状载体捏合造粒，再将原药和助剂吸附于其上；不分解型载体可用具有一定吸附性能的矿石、工业废渣或煤渣等作原料，经粉碎、筛分，取其一定粒度范围的颗粒作为载体，然后再将原药和助剂吸附于其上。

### 7.2.3. 乳油配制

乳油配制是可溶性原药、乳化剂、有机溶剂经混溶制备乳油的过程。乳油配制属于物理混合，设备简单。能配制乳油的原药必须在有机溶剂中具有良好的溶解性。有机溶剂通常选用二甲苯、甲苯等芳烃化合物，少量采用煤油等。乳化剂一般采用混合型，即亲水性强的阴离子表面活性剂，如十二烷基苯磺酸钙（钙盐），和离油性强的非离子表面活性剂混配，按照相应的亲水亲油值，一般非离子表面活性剂占60～80%，钙盐占20～40%。在配制过程中，为了增加原药的溶解度和保持乳油的稳定性，往往填加一定数量的助溶剂和稳定剂等。

乳油配制分为以下几步。

（1）确定乳油有效成分含量 主要取决于原药在有机溶剂中的溶解度，一般配制成50～80%的乳油。某些特殊用途或高效农药，有效成分含量可降低，如2.5%溴氰菊酯乳油。

（2）确定配制工艺 乳油配制主要在带搅拌器和冷凝器的搪瓷反应釜内进行，一般情况下无需加热或冷却，在冬季较冷地区和在夏季较热地区，根据气温变化可适当加热或冷却。

（3）规格调整 混匀后的乳油物料，先将温度调到室温，再取样检测有效成分含量、水分、pH值、乳化性能等指标，如不附合标准，要进行调整。

（4）包装 达标后的乳油，用灌装机进行全自动或半自动式包装。包装容器大多采用0.5kg和1kg容量的玻璃瓶，其优点是成本低，缺点是重量大、易碎、不安全。根据乳油性质和贮存、运输要求，也采用金属容器或聚酯等特种塑料容器包装，此种材料体轻、安全，但成本高。

### 7.2.4. 气雾弹制备

气雾弹制备是原药、溶剂、助剂和发射剂配制成气雾剂药液并灌入气雾罐的过程。此种制剂多用于卫生害虫的防治。有效成分要求低毒、无刺激性、易挥发、击倒力强、有一定持效期、在有机溶剂中溶解性好，常用的有丙烯菊酯、胺菊酯、氯菊酯、氟氯氰菊酯等拟除虫菊酯，敌敌畏、杀螟硫磷、三氯杀虫酯、残杀威等有机磷和氨基甲酸酯类杀虫剂。有机溶剂多选用石油醚、乙醇、乙酸乙酯、二甲基甲酰胺等溶解性强、异味小的溶剂。发射剂多选用氟利昂类，丙烷、异丁烷、戊烷等低碳烷烃，也用压缩气体、液体二氧化碳等。在助剂中多加入香料。气雾罐的关键要求是耐压，以保证安全。罐上配置的释放阀门系统有一般阀门和定量释放阀门两种，后者能一次放出确定的药量。

包装方法有两种：一是压灌法，通过压力灌装机定量压入发射剂；二是冷灌法，是将物料和容器冷却，将药液灌入容器中，随后加入发射剂，装上阀门，扎紧封帽。

### 7.2.5. 缓释剂制备

缓释剂的关键是控制农药有效成分从制剂中缓慢释放，或定时释放，或在一定时间内释放。缓释剂分为物理型和化学型两类。

7.2.5.1. 物理型缓释剂　有效成分同控制释放材料之间通过包衣、吸附、溶解等物理过程形成制剂。此类缓释剂有以下几种。

① 微胶囊剂　利用天然或人工合成的高分子聚合物（通称囊壁）将固体或液体原药包在微小的胶囊内（通称囊芯）。微胶囊的制造多采用界面缩聚反应，在高速搅拌下，聚合物膜形成微小的胶囊壁，将原药包在其中。粒径的大小可根据需要和制取材料在聚合过程中加以调节，一般为 1～3μm、30～50μm 等。活性成分通过囊壁渗透、微孔扩散或囊壁破裂、溶解、水解等作用释放出来，释放的速度取决于囊壁材料的种类和聚合结构、壁结构、壁厚、粒径等以及活性成分本身的性质。微胶囊剂可明显降低水、光、空气、微生物等因素造成的分解，大大提高活性成分在环境中的稳定性，显著延长持效期，并可以根据防治要求定期释放，突出的优点是大幅度降低用量，对环境和人都十分安全。

澳大利亚研究出一种喷雾过程中形成微胶囊的方法。将有效成分和高分子化合物混合，施药时加入助溶剂形成溶液，在喷施过程中溶剂挥发而形成胶囊。此类胶囊也显著延长了持效期。微囊剂可以是粉状，也可以制成水悬浮剂。

② 塑料（橡胶）固溶剂　农药同塑料或橡胶混合或溶解，再加工成块、条、棒、粒等剂型。该类缓释剂的持效期可延至几个月到 1 年，如呋喃丹的塑料块剂防治树木蛀干性害虫的持效达 1 年以下。

③ 多孔吸附剂　采用具有很强吸附作用的多孔材料小粒作载体，将农药吸附于其中。多孔材料可以是高分子化合物，也可以采用某些泥土的烧结材料。

④ 凝胶剂　农药有效成分同高分子化合物（合成或天然）混合形成能控制释放活性成分的凝胶。常采用的高分子化合物有聚乙烯醇类、聚醋酸乙烯类等。

⑤ 多层带剂　薄纸吸附农药后同塑料薄膜一层接一层地粘合成带状，或打出大量小孔，或涂上一层树脂膜调节活性成分释放速度和释放量。

⑥ 纤维片剂　原药浸渍于纤维片上。对于易分解的农药加入稳定剂，也可加入吸附剂控制释放速度。

7.2.5.2. 化学型缓释剂　化学型缓释剂是利用农药有效成分分子中的活性基团（羟基、羧基、氨基）同载体的活性基团发生化学反应而与载体结合形成的缓释剂。该类制剂在施用后，经分解等作用使活性分子缓慢释放出来。制剂本身没有活性。制取该类剂型的农药分子必须具有可进行反应的活性基团。常用的结合性载体有以下几种。

① 纤维素类　天然纤维素如玉米芯、甘蔗渣、芦苇、树皮等的结构分子中带有大量羟基，可同农药活性分子中的羧基进行反应，也可用桥联剂同含氨基、羟基的农药分子反应。

② 脲类聚合物

③ 金属盐　某些金属盐离子（铁、钴、镍、锰等）可同含有机酸基团的农药分子形成聚合物，也可同某些农药分子形成可溶性配合物，如敌敌畏同氯化钙可形成敌敌钙配合物，提高了敌敌畏的稳定性。

## 8. 研究与开发

农药的有效成分都是精细化学品，有特定的化学结构，并根据剂型加工和农业、林业等方面应用上的需要，要求具有一定的理化性质，如分子量，物态，沸点、熔点，蒸气压，溶解度，极性，对酸、碱、热和光的稳定性。当其使用时，在一定浓度下对目标有害生物产生一定的生物活性作用。在实际使用时，防治效果常常受到各种因素的影响，如制剂质量、施药方法、施药时期、有害生物的种群和生长阶段、危害方式与程度、作物栽培管理情况、环境条件（气温、湿度、风雨、土壤性质）等，因此应根据实际情况确定施药剂量、施药方法和施药时期。

绝大多数农药对人、畜都有不同程度的毒性，任何一种农药在投入实际应用前必须进行对哺乳动物的毒性试验（急性、亚急性、亚慢性、慢性毒性）以及对鱼类等水生生物和鸟类的毒性试验，试验动物有大小白鼠、家兔、狗、鸡、猴。急性毒性试验有经口、经皮和吸入 3 种染毒途径，通常以 $LD_{50}$（使试验生物半数致死剂量）或 $LC_{50}$（使试验生物半数致死浓度）来表示一个农药的毒性大小；亚急性毒性试验是为了解农药在动物体内的蓄积和代谢情况；慢性毒性试验是为求得该农药的最大无作用剂量，据此制订在食品中的每人每天允许摄取量。另外还要进行致畸、致突变、致癌及繁殖试验（见农药的安全评价）。经过上述各项试验并进行综合安全性评价之后方可准许注册登记和投放市场。

农药施用后，分布在农作物及果树、森林、土壤表层等，通过风吹雨淋、灌溉、自身挥发等途径进入大气和水系（地表水、地下水）等生态环境中。各种农药有不同的残留时间。大多数农药通过化学和生物的途径降解，最终分解成二氧化碳、水和无毒化合物。但也有一些农药不易降解，残留时间很长，造成对环境的污染，使生态环境中的非目标生物（人、畜、天敌等）受害，引起生态环境失调。残存的农药可通过收获的农产品直接被摄入人体，也可由生态环境中食物链的传递和富集间接地进入人体。因此，必须确定一种农药是否可以使用以及规定其收获前的允许施药间隔期和施药量，并制订农药在农产品中的最高容许残留量。

农药是一种特殊的精细化学品，需要化学、生物学、化学工程、医学、环境科学、植保等专业的专家配合协作，才能开发出高效、低剂量、残留时间短、降解迅速、有选择作用、对人类和环境安全的新农药品种。目前农药研究基本上属于实验科学范畴，主要靠合成大量化合物进行

筛选，并且开发一个农药新品种需要8～12年甚至更长的时间，其研究开发费用占总销售额的10%以上，并逐年增加。

新农药品种的发现通常包括新的活性化合物（有效成分）的发现（先导发现）和使之实用化（先导最优化）两个方面。先导发现的途径除上述的随机筛选外，还包括天然产物模型、生物化学启示和生物合理探索等。随机筛选虽具有盲目性，但由于不受已有科学理论制约的各种主观设计的影响，常常能得到意外的发现。在先导最优化方面，人们已经放弃在母体化合物上盲目衍生化的方法，而是从分子设计的思想出发，利用量子化学、分子力学等方面的知识，采用QSAR（定量构效相关分析法）、CAMM（计算机辅助分子模型法）、TSA（过渡态同系物分析法）等方法对母体分子的结构不断进行修饰与改进，以期获得最佳的生物合理性，避免大量的盲目合成和筛选。但各种途径均有不足之处，目前尚缺少一种有效的、具有普遍指导意义的创制途径，而每一个新农药品种的发现是多种途径综合探索的结果。

中国的农药专业研究机构有化学工业部沈阳化工研究院、南开大学元素有机化学研究所、江苏省农药研究所、上海市农药研究所、湖南省化工研究院等近30个单位。农业部农药检定所负责农药注册登记、审查，全国植保总站、中国农业科学院植物保护研究所负责全国范围的田间药效试验。在联合国支持下，第七个五年计划期间在化学工业部沈阳化工研究院建立了“农药安全性评价中心”和“农药生测中心”，并已投入正常工作。

每个新农药品种的大体筛选过程如下。各个公司科研中心对由本公司的各部门合成的化合物或与其他公司交换得到的化合物进行初筛，为了确定化合物具有除草、杀菌或杀虫性质或其对植物生育产生的影响，初筛仅在个别对农业有害生物上进行。然后为了确定活性最高的化合物而进行一系列试验，将有效的化合物在更低用量、不同作物和对农业有害生物上进行试验。经这些试验每年可选出一定数量的化合物。接着进行毒性研究，在此阶段约淘汰50%化合物。剩下的化合物在估计生产费用、成本、价格后，筛去从经济观点看不适于生产的化合物。之后进行大规模研究，将化合物申请专利，研究产品对环境的影响（在植物、土壤、水中的残留，对蜜蜂等非靶标生物的作用），在实验室和田间进行。实验室筛选后将化合物在田间进行试验，其中包括气象因素对它们的影响。

新农药品种开发过程见图1。

近年来，对农药的化学结构与生物活性之间的定量关系已开展了许多研究工作。其中美国的汉施和日本的滕田稔夫等人认为，农药从进入生物体到起活性作用要经过许多物理的和化学的过程，农药分子的亲脂性、电子效应和空间位阻等理化参数与其药效之间有密切关系。

农药化学，尤其是除草剂和拟除虫菊酯领域，已从先进的数学模型和定量构效关系（QSAR）分析中获得好处。在优选活性结构中合理应用所需的官能团、立体化学和物化参数是十分重要的，虽然目前在这方面还没有达到预期的结果，但可以看出，计算机辅助模型结合运用QSAR分析所提供的物化参数在设计高效农药分子结构中有很大作用。

中国的农药学术交流，最大的是由中国化工学会农药学会组织的年会，每2年开一次。国际上规模最大的学术交流，是由国际纯化学和应用化学联合会（IUPAC）组织的国际农药化学会议，每4年开一次；还有英国布赖顿作物保护会议，每年11月份开会。

## 8.1. 活性分子设计简史

活性分子设计（active molecule design）是充分利用已有知识和实践经验对将要合成和进行生物活性筛选的化合物进行化学结构的设计构思，这是创制新农药的第一步。活性分子设计方法的发展同农药科学和相关学科的发展息息相关，其过程可分为3个阶段。

（1）已知活性结构修饰法阶段　40～50年代，为活性分子设计的初始时期。最先是受到滴滴涕开发的启示。滴滴涕早在1874年合成，到1942年才发现其杀虫活性，1942年被正式推荐为杀虫剂。由于在美国防治果树害虫表现出卓越效果，引起世界各国对有机化合物潜在的农药性能产生巨大兴趣。1944年德国拜耳公司的施拉德（G. Schrader）合成了对硫磷（parathion），随后进行基团转换合成甲基对硫磷（parathion-methyl），进而对结构进行化学修饰，演变出杀螟硫磷（sumithion）和倍硫磷（fenthion）等，并由此形成有机氯、有机磷类杀虫剂以及二苯醚类除草剂和二硫代氨基甲酸酯类杀菌剂。这个时期对农药的安全性还没有更多的限制，设计的成功率很高，也是农药大发展阶段。

（2）结构活性定量关系研究法阶段　60年代，农药的环境问题日趋重要，各大公司为寻找更多的高效安全活性结构进行了大量的随意设计和随意筛选，但成功率仅千分之一左右。1961年，汉施（C. Hansch）用化学结构与生物活性关系的定量研究方法进行农药分子设计，在结构修饰法的基础上从活性结构同靶标生物点的相互作用方式探索活性分子的科学设计法。这个方法有利于减少有机合成和生物测定的盲目性，降低开发成本。1970年，藤田稔夫（Toshio Fujita）对汉施方程进行了修改，形成汉施-藤田方程，并在先导优化中得到广泛应用，更深入地探索化学结构与生物活性间的定量关系。70年代，由于农药商品中活性分子结构已近千种，随意设计和随意筛选的成功率仅万分之一，致使活性结构走向市场的投资加大，周期变长，迫使农药研究者开始寻求设计构思的一般规律，从而导致活性分子推理设计（rational approach）。在广泛研究活性分子作用机理的基础上，利

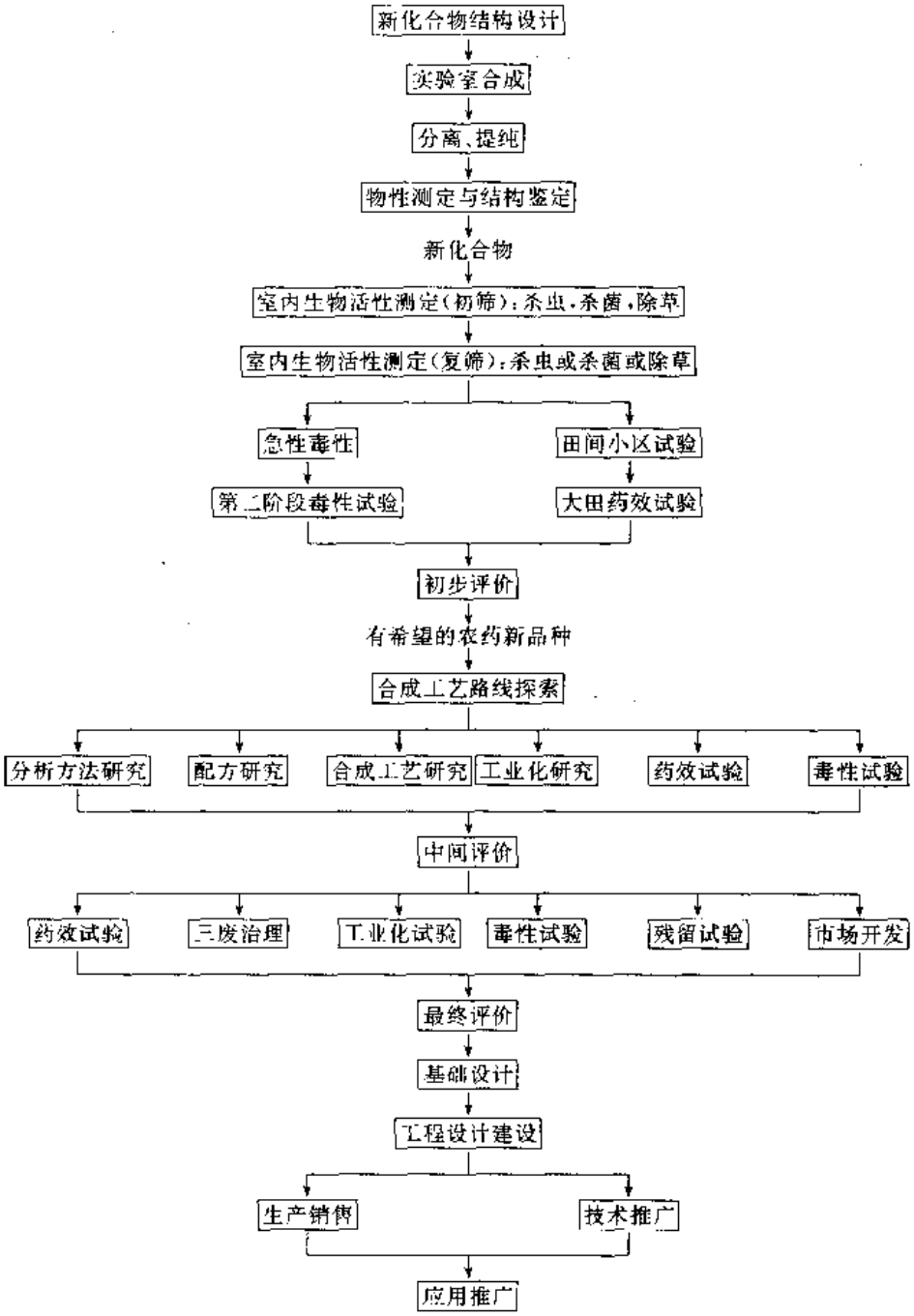



图 1　新农药品种开发过程示意图

用汉施原理中分子的物理和化学参数包括分子的空间效应参数和电子效应参数等进行数学回规分析，描述其活性行为和最终结果，并引进生物酶概念，把分子的三维结构显示在计算机的荧光屏上，直接观察设计的活性分子和靶标受体分子吻合程度，探索活性分子的高效设计方法。此后，又出现超分子的设计方法（hypermolecular approach），即利用空间效应参数和电子效应参数、色散力、分配效应参数等描述分子中各原子的状态及对活性的影响，从而确定原子和基团的替代，进行先导化合物的优化，把活性分子设计引到微观世界。藤田稔夫在 90 年代初建立了结构活性数据库，定名为 EMIL (example-mediated-innovation for lead-evolution)，利用该庞大的计算机系统辅助设计活性分子，使结构-活性定量设计方法进一步完善。

(3) 生物合理设计法阶段　80 年代，世界各国颁布了严格的农药管理制度和法规，限制了农药的毒性和环境行为，促使创制的新农药必须具备高选择性、超低剂量、持效适当、易于降解等特点，由此，农药开发进程历时更长，耗资更大。为克服随意设计的不足，众多学者在深入探索生物活性化合物的生物调节机理，全面综合各

类生物有机体中生物活性化合物的作用方式以及各生物群间生态学相互作用的分子学基础。候选化合物被视为生物调节剂，使其作用机理尽可能同自然界中生物活性物质的生物调节机理相吻合——农药的分子设计进入生物合理设计法（biorational approach）阶段，即利用哺乳动物和其他动物与作物和有害生物之间在生理学、生化学和生态学方面分子机理的差异设计较为理想的活性分子结构，使其具有良好的环境相容性（enviromental friendship）。例如，几丁质合成抑制剂等昆虫生长调节剂和抗逆性植物生长调节剂等，都给这种设计方法带来生机。

## 8.2. 活性分子设计方法

活性分子设计的目的是寻找比现有活性成分更好的活性分子结构，包括：

① 提高生物活性——寻求较现存活性分子防效更高，抗药性小，能防难治的病虫草害的分子结构；

② 提高安全性——对人畜安全，对作物无药害，不危害生态环境，其分解产物最好对环境有益；

③ 提高市场竞争性——原料和中间体易得，工艺可行，三废易处理，经济效益、社会效益和生态效益显著，无专利纠纷。近年趋于优化超低剂量、超高效益、近于生物合理性的分子结构。

活性分子设计的方法，从总体上说，首先考虑已有结构与生物活性的关系，综合生理、生化、生态等多种相关学科的成就，对专利以外的各种类似物或天然活性物及其代谢物进行结构修饰或亚活性结构组合。沿用方法有5种：①已知活性分子结构的修饰；②靶标分子活性抑制；③寻找天然活性先导化合物模型；④活性分子亚结构的组合；⑤生物合理处理。

（1）活性分子结构修饰法　是活性分子结构设计的一种主要方法，以一个已知的生物活性分子结构为起点，依其在靶标生物体内的代谢过程和生化行为，结合相关化合物的化学性质，对已知活性结构进行修饰和改进。通常利用等排电子体概念，变换高活性的原子或基团作为取代基，以提高生物活性、选择性和安全性。有机磷农药、氨基甲酸酯类和拟除虫菊酯类杀虫剂及磺酰脲类除草剂等多以此法设计产生。

（2）靶标分子活性抑制法　是依据活性分子的生物化学及药理学和假说设计活性分子，通过对活性分子在生物体内代谢过程的了解和有关生物化学的研究、生物酶系统的研究、体外信息素的研究等控制生物机能，或利用受体学说干扰生命的正常过程，或激化某个环节，或抑制某个程序达到顿顽作用，以此设计靶标激素和酶的抑制剂。乙酰胆碱酯酶、几丁质合成酶、麦角甾醇生物合成酶的抑制剂的设计多采用此法。这种设计方法与活性分子结构修饰法往往是相辅相成的。

（3）寻找天然活性先导化合物模型法　对天然活性化合物结构进行简化和展开是活性分子设计的重要组成部分。此法已取得成功，其中最有代表性的是以天然除虫菊素为模型设计合成拟除虫菊酯，以及由毒扁豆碱设计合成氨基甲酸酯、由沙蚕毒素设计合成杀蚕毒系列杀虫剂、由捕蝇酸设计合成恶唑类杀菌剂、由昆虫信息素设计合成昆虫生长调节剂和引诱剂等。具有生物活性的天然产物为数众多，有些结构十分复杂，难以简化出活性先导化合物模型，例如某些抗生素和异株克生素，目前还不能进行人工合成。天然活性化合物能作为先导化合物的应具备如下条件：①具有明显的生物活性；②分子中具有简单的或可以简化的特征结构；③可进行一定的化学结构修饰。

（4）活性分子亚结构组合法　从已知活性结构中选取显示活性的核心结构，即活性亚结构进行随机组合。主要方法是利用以往研究成就，从文献资料中获得有关构效关系进行归纳分析，凭直观感觉和理性飞跃设计先导结构，展开优化，在优化中再设计，再优化，直致获得较为理想的亚结构组合。芳醚氧羧酸类除草剂和芳基杂芳基磺酰脲类超高效除草剂的设计成功，是最具代表性的实例。它们是在二苯醚类、磺酰胺类、脲类、三嗪类和苯氧羧酸除草剂的基础上构思的，其作用方式有别，使用剂量又降低一个数量级。

（5）生物合理处理法　依据有害生物的生理、生化原理，利用有害生物与哺乳动物和其他动物及作物之间天然存在的生理、生化和生态学方面分子机理的差异，设计类似天然存在的活性分子，调节有害生物的生命过程，干扰其行为或形态，使其不能正常生长、发育和繁殖，控制种群密度，使其危害低于阈值。设计的主导思想是控制有害生物而不是杀绝，在保证防治效果的前提下不给环境生态带来不良影响，或者利用作物本身生理生化方面的潜在能力人为地调节作物自身的抗逆能力，如抗寒、抗旱、抗盐碱、抗虫、抗菌等能力。这种设计是使活性分子参与作物的生命过程，促进其有益的生长、发育和繁殖。生物合理处理是一种理想的方法。从微观上讲，还没有一个完美成功的实例，从宏观上看已初见成效，如依据昆虫激素的作用原理设计了保幼激素、早熟素、抗脱皮激素、性引诱素、取食和报警激素等，依据作物生长过程设计了生长抑制剂、乙烯催熟剂等。

活性分子设计的一般程序是，首先确定母体化合物，再作设计构思，进行结构修饰，衍生出各种系列化合物，经生物活性筛选优化出新的活性结构，这种新的高层次活性化合物可再次作母体进行衍生、筛选，优化出更高层次的活性结构，如此循环，便可找出理想的活性分子。

日本藤田稔夫列出的由母体化合物展开的活性分子设计示意图见图2。

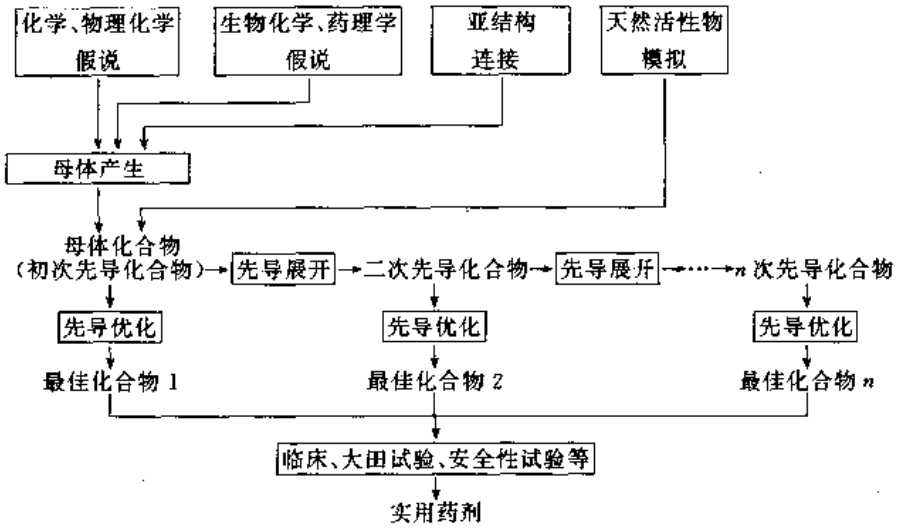



图 2　活性分子设计示意图

### 8.3.　先导化合物和先导优化

先导化合物（lead compound）是能进行各种结构修饰的母体化合物或活性分子设计时最初产生的结构图象。母体化合物多来自天然活性化合物和已知的人工合成的活性化合物，先导化合物来自母体化合物，但并非所有母体化合物都能成为先导化合物，两者的区别就在于是否能进行结构衍生，并在衍生中掺入设计者的智慧和灵感。在结构图象进行修饰中衍生一系列化合物，并在不断筛选和优化中产生具有优异活性的新化合物。

先导优化（lead optimization）是先导化合物经系统的结构修饰衍生出具有优异活性结构的过程，简单表述为先导化合物的结构修饰或先导化合物的优化。这个过程也是验证活性分子设计构思的过程，或是产生新的设计灵感、发明新农药的过程。

## 9.　经济概况

据英国 Wood Mackenzie 公司调查，1989 年世界农药销售额已达 215.00 亿美元，其中除草剂 95 亿美元（44.2%），杀虫剂 62 亿美元（28.8%），杀菌剂 44.90 亿美元（20.9%），植物生长调节剂及其他农药 13.10 亿美元（6.1%）。若以 1960 年为基准，29 年间世界农药市场的平均年增长率为 11.8%，其中除草剂为 14.9%，杀虫剂为 10.9%，杀菌剂为 9.3%，植物生长调节剂为 23.9%。若以 1972 年为基准，17 年间世界农药销售额的年平均增长率为 3.7%，其中除草剂为 5.0%，杀虫剂为 2.5%，杀菌剂为 3.3%，植物生长调节剂及其他农药为 4.6%，杀线虫剂及熏蒸剂为 1.3%。

### 9.1.　世界农药工业现状

50 年来，农药工业已发展成为精细化工中的一个大行业。目前，全世界开发的农药品种（有效成分）估计在 1500 种以上，工业规模上生产的品种有 420 余种，其中杀虫、杀螨剂 160 余种，除草剂 160 余种，杀菌剂约 50 种，植物生长调节剂、驱避剂等约 40 种。正在生产的不同牌号、不同规格的商品制剂有数万种。

在美国，注册登记的有效成分约 1250 种，加工成 45000 种制剂，但广泛使用的有效成分仅 125 种，1988 年原药产量 450kt，销售额 50 亿美元。其他主要农药生产国如德国、日本等注册登记的农药品种（有效成分）均有数百种。前苏联农药产量稍大于 300kt（有效成分）/a。

英国 County Natwest WoodMac（原名 Wood Mackenzie）调查的世界农药销售情况见表 4。从农药类别上看，除草剂所占销售比例最大，见表 5。

农药市场按地区分配，70%以上集中在发达国家，反映出农药使用水平与现代化程度成正比。如 1984 年美国占 32.87%，西欧占 18.51%，远东地区占 16.22%，中南美洲占 10.72%，东欧占 8.32%，其他地区占 13.36%。

表 4　世界农药销售额，亿美元

| 年份 | 1960 | 1982 | 1983 | 1984 | 1985 |
|---|---|---|---|---|---|
| 除草剂 | 1.7 | 52.5 | 49.5 | 59.5 | 63.3 |
| 杀虫剂 | 3.4 | 43.5 | 42.8 | 44.0 | 42.7 |
| 杀菌剂 | 3.4 | 29.3 | 28.2 | 25.0 | 25.4 |
| 其　他 | 0.3 | 7.7 | 7.5 | 9.0 | 5.6 |
| 合　计 | 8.5 | 133.0 | 128.0 | 137.5 | 157.6 |

| 年份 | 1986 | 1987 | 1988 | 1989 |
|---|---|---|---|---|
| 除草剂 | 76.0 | 86.0 | 89.25 | 95.00 |
| 杀虫剂 | 54.5 | 61.0 | 60.75 | 62.00 |
| 杀菌剂 | 32.5 | 41.0 | 42.00 | 44.90 |
| 其　他 | 11.0 | 12.0 | 12.50 | 13.10 |
| 合　计 | 174.0 | 200.0 | 204.50 | 215.00 |

表5 各类农药销售比例，%

| 年份 | 1960 | 1980 | 1984 | 1987 | 1990 |
|---|---|---|---|---|---|
| 除草剂 | 20.0 | 41.0 | 43.3 | 43.0 | 44.2 |
| 杀虫剂 | 36.5 | 34.7 | 32.0 | 31.0 | 28.8 |
| 杀菌剂 | 40.0 | 18.8 | 18.2 | 20.0 | 20.9 |
| 植物生长调节剂及其他 | 3.5 | 5.5 | 6.5 | 6.0 | 6.1 |
| 合计 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 |

1989年美国的除草剂、杀虫剂、杀菌剂分别占35%、16.9%、9.0%，西欧分别占26.3%、16.9%、46.8%，远东地区分别占13.4%、37.1%、29.4%，中南美洲分别占6.7%、11.3%、5.4%，其他地区占8.4%。发达国家的农药市场已逐渐趋向饱和，而广大发展中国家的农药使用水平还很低，市场潜力很大。除草剂市场主要是用于玉米、大豆、水稻；杀虫剂市场主要是用于棉花、水稻，其次是蔬菜和果树；杀菌剂市场主要是用于蔬菜、果树、水稻、小麦。从地区上看，玉米用除草剂和杀虫剂市场在美国，其次是欧洲；棉花用杀虫剂市场主要在美国、前苏联、中国和印度；小麦用除草剂和杀菌剂市场主要在欧洲；水稻用农药的58%市场在日本，其水稻种植面积约占全世界水稻种植面积的16%；果树和蔬菜的农药市场，杀菌剂主要在欧洲，杀虫剂在日本，除草剂在西欧。

世界上主要农药生产国家有美国、前苏联、中国、德国、日本、法国、英国、瑞士等。近年来，欧洲、亚洲、南美洲的许多国家都在发展农药工业。农药的国际贸易相当活跃，德国、瑞士、英国的农药工业是出口型；美国、日本、法国属于中间型，生产的农药大部分自用，小部分出口；前苏联和中国的农药工业属内销型。除前苏联和中国外，世界农药工业的大部分原药生产几乎集中在10余家大的化学公司，其中不少是跨国公司，农药制剂生产则分散在接近市场的加工厂，仅美国就有3250家加工厂。例如，1977年世界农药总销售额为80亿美元，12家大的化学公司占其中的66%；1987年世界农药总销售额增至200亿美元，销售额占前13位的13家大的化学公司占其中的78%。

各国农药工业大多有自己的行业协会组织。世界性组织有：国际农药厂商协会联合会（GIFAP）；国际标准化组织（ISO），制订农药的国际通用名称；联合国世界卫生组织、联合国粮食及农业组织，制订主要农药品种和制剂的质量标准及分析测试方法；国际农药分析协作委员会（CIPAC），制订统一的分析方法。

## 9.2. 中国农药工业的发展与现状

中国在20世纪40年代仅有几家生产无机农药和植物性农药的加工厂。1944年原中央农业实验所的药剂制造实验室进行滴滴涕合成研究，1945年合成成功，1946年由该所病虫药械制造实验厂生产，以5%粉剂和滴滴涕-除虫菊混合剂两种制剂出售，主要用作卫生药剂。同年泸州23兵工厂（即现泸州化工厂前身）也试制成功。1949年中华人民共和国成立后，农药工业开始迅速发展。1950年泸州化工厂建成生产车间，于1951年正式投产，当年生产了113t。同年，华北农业科学研究所研制成功六六六，于1951年投产。在50年代，全国建立了多套六六六和滴滴涕的合成装置，规模较大的有沈阳化工厂、天津化工厂、大沽化工厂等。有机氯杀虫剂的大量生产，对提高棉花、水稻产量起了很大作用，特别是对消灭飞蝗做出了很大贡献。1965年有机氯杀虫剂产量达160kt，1978年全国有机氯杀虫、杀螨剂产量已达257kt。

50年代初，北京农业大学和华北、华东等农业科学研究所开始研制有机磷杀虫剂对硫磷（parathion），于1957年5月在天津农药厂投产。天津农药厂是采用本国技术建成的第一家有机磷杀虫剂生产厂，次年投产甲拌磷（phorate），1978年产量达3000t。1957年原上海信诚化工厂和上海农业药械厂共同开发了敌百虫（trichlorphon）生产工艺，于1958年投产。1956年，化学工业部门的第一个农药研究开发机构在化学工业部沈阳化工研究院设立。60～70年代，为了满足农业迅速发展的需要，农药工业得到了迅速发展，利用本国开发的技术相继投产了100多种农药品种。其中重要的有机磷杀虫剂有甲基对硫磷（parathion-methyl）、乐果（dimethoate）、氧乐果（omethoate）、敌敌畏（dichlorvos）、马拉硫磷（malathion）、杀螟硫磷（fenitrothion）、磷胺（phosphamidon）、甲胺磷（methamidophos）、辛硫磷（phoxim）、久效磷（monocrotophos）、哒嗪硫磷（pyridaphenthion）、乙酰甲胺磷（acephate）等。1973～1975年，化学工业部沈阳化工研究院合成了40多个嘧啶类有机磷化合物，从中筛选出嘧啶氧磷。1970年产量达50kt（有效成分），1978年产量达237kt。

氨基甲酸酯杀虫剂方面，中国于60年代初开始研制甲萘威（西维因，carbaryl），1967年在常州有机化工厂投产。随后投产的品种有速灭威（MTMC）、混灭威（landrin）、异丙威（叶蝉散，isoprocarb），1978年产量达1.9kt，80年代产量达7kt/a。开发投产的其他杀虫剂还有杀螟丹（cartap）、嘧啶氧磷、毒杀芬（camphechlor）、杀虫脒（chlordimeform）、苏云金杆菌（*Bacillus turingiensis*）等，其中杀虫双是合成杀螟丹时的中间产物，由贵州省化工研究所研制。1978年杀虫剂总产量560kt，1990年总产量均160kt（有效成分）。进入80年代后，拟除虫菊酯类杀虫剂相继开发投产，主有品种有胺菊酯（tetramethrin）、氯菊酯（permethrin）、氰戊菊酯（fenvalerate）、戊菊酯，氯氰菊酯（cypermethrin）、溴氰菊酯（decamethrin）、甲氰菊酯（fenpropathrin）等，还有水胺

硫磷 (isocarbophos)、甲基异柳磷、甲基硫环磷、残杀威 (propoxur)、增效磷 (增效剂)、灭幼脲 (苏脲一号) 等相继投产。

杀菌剂方面，1970 年化学工业部沈阳化工研究院开发了内吸杀菌剂多菌灵 (carbendazim)，以后发展成为产量最大的内吸杀菌剂品种，1990 年产量为 5.2kt。在这前后相继开发投产的杀菌剂还有邻酰胺 (mebenil)、敌克松 (fenaminosulf)、异稻瘟净 (IBP)、乙膦铝 (三乙膦酸铝，phosethyl-Al)、克菌丹 (captan)、灭菌丹 (folpet)、萎锈灵 (carboxin)、福美双 (thiram)、代森铵 (amobam)、代森锌 (zineb) 等。1978 年产量达 25.6kt。80 年代开发的重要品种有苯菌灵 (benomyl)、异菌脲 (iprodione)、甲霜灵 (metalaxyl)、三唑酮 (triadimefon)、三环唑 (tricyclazole)、百菌清 (chlorothalonil) 等。1990 年产量约 30kt(有效成分)。

除草剂方面，自从 1958 年化学工业部沈阳化工研究院合成 2 甲 4 氯 (MCPA) 以来，陆续投产了敌稗 (propanil)、2,4-滴丁酯 (2,4-D butyl ester)、五氯酚钠 (pcp-Na)、除草醚 (nitrofen)、莠去津 (atrazine)、西玛津 (simazine)、扑草净 (prometryne)、绿麦隆 (chlorotoluron)、草甘膦 (glyphosate)、杀草丹 (thiobencarb)、灭草丹、甲草胺 (alachlor)、乙草胺 (acetochlor)、丁草胺 (butachlor)、克草胺、氟乐灵 (trifluralin)、绿黄隆 (chlorsulfuron)、甲黄隆 (methsulfuron-methyl)、苄嘧黄隆 (bensulfuron) 等。1978 年除草剂产量达 25.4kt，80 年代的产量已超过 10kt (有效成分) /a，1990 年产量达 31kt (有效成分)。

农用抗生素方面，自 70 年代后开发了许多品种，如井冈霉素、春雷霉素、多抗霉素、公主岭霉素、浏阳霉素等。其中上海市农药研究所 1976 年开发的井冈霉素，80 年代的产量已近 1kt (有效成分) /a，占农用抗生素总产量的 95%。

农药的其他方面也开发投产了不少品种。如三氯杀螨砜 (tetradifon)、三氯杀螨醇 (dicofol)、三环锡 (cyhexatin)、三唑锡 (azocyclotin)、苯丁锡 (fenbutatin oxide)、双甲脒 (amitraz)、四螨嗪 (clofentezine) 等杀螨剂，磷化锌 (zinc phosphide)、敌鼠钠、安妥 (antu)、鼠甘伏 (甘氟)、杀鼠灵 (warfarin)、溴敌隆 (bromadiolone) 等杀鼠剂，赤霉素 (gibberellic acid)、萘乙酸 (NAA)、乙烯利 (ethephon)、矮壮素 (chlormequat)、甲哌啶 (助壮素，mepiquat chloride) 等植物生长调节剂，氯化苦 (chloropicrin)、溴甲烷 (methyl bromide)、磷化铝 (aluminium phosphide)、硫酰氟 (sulfuryl fluoride) 等熏蒸剂。它们均有相当数量的产量。

有机汞制剂已在 70 年代初停止生产，六六六和滴滴涕于 1984 年开始停止生产，有机砷制剂也在逐渐淘汰，新的超高效或高效安全的农药品种正在加速发展，其趋势与世界农药工业的发展趋势相一致。从 1982 年 10 月开始实施农药管理法规。据统计，1990 年中国农药工业生产能力已达 385kt (有效成分)，年产量为 226.6kt，高效安全的农药品种产量占总产量的 96%以上，杀虫剂占总产量的 70%左右，杀菌剂、除草剂各占 10～15%，生产品种约 150 种，年总销售额为 33 亿余元，出口 30kt。产量在 10kt 以上的品种有敌百虫、敌敌畏、乐果、氧化乐果、甲胺磷，生产能力在 10kt 以上的品种有敌百虫、敌敌畏、乐果、氧乐果、甲基对硫磷、对硫磷、甲胺磷、水胺硫磷。农药生产、加工、分装厂已近千家。

## 基本参考文献


1. 《中国大百科全书·化工》，483～485 页，487～490 页，中国大百科全书出版社，北京·上海，1987 年。
2. 精细化学品辞典编辑委员会编，禹茂章等译校，《精细化学品辞典》，1026～1073 页，化学工业出版社，北京，1989 年。
3. 永江祐治等编，陈馥衡等译，《九十年代的农药工业》，化学工业出版社，北京，1987 年。
4. 山本　出等，"農薬——デザインと開発指針"，昭和54年。
5. 徐尚成，"新农药的探索途径"，农药译丛，**10**(5)，(1988)。
6. Friedland，S. K.，"Smoke，Dust and Haze-Fundamentals of Aerosol Behaviour"，John Wiley & Sons，Inc.，New York，1977.
7. 铃木照磨，王君奎等译，《农药制剂学》，化学工业出版社，北京，1982 年。
8. 南京钟山化工厂编，《农药乳化学》，化学工业出版社，北京，1982 年。
9. 华世豪等，《乳油》，化学工业出版社，北京，1985 年。
10. 凌世海，《粉剂》，化学工业出版社，北京，1987 年。
11. 程云鹏等，《粒剂》，化学工业出版社，北京，1988 年。
12. 王早骥，《农药助剂》，化学工业出版社，北京，1994 年。

nongyao de anquan pingjia

# 农药的安全评价　Pesticides Safety Evaluation

王作明　化学工业部沈阳化工研究院


**1.　评价的意义** …… 477
**2.　毒理学评价** …… 478
2.1.　评价的对象与范围 …… 478
2.2.　评价的内容与方法 …… 478
2.2.1.　毒性测定 …… 478
2.2.2.　致突变试验 …… 480
2.2.3.　代谢试验 …… 480
2.2.4.　人群接触毒性和流行病学调查 …… 480
2.3.　评价的程序与规范 …… 481
2.3.1.　毒性试验前的准备工作 …… 481
2.3.2.　农药毒理学评价程序 …… 481
2.3.3.　GLP——安全评价的规范 …… 482
**3.　农药残留及对生态环境影响的估评** …… 482
3.1.　估评的必要性 …… 482
3.2.　农药残留及其测定 …… 482
3.2.1.　农药残留分析的前处理 …… 483
3.2.2.　残留农药的痕量检测技术 …… 483
3.2.3.　提取液中残留农药亲体及其代谢产物的分离与鉴定 …… 484
3.3.　农药安全使用标准 …… 484
3.3.1.　农业安全操作规程(GAP)和最高残留限量(MRLs) …… 484
3.3.2.　每人每日允许摄入量(ADI) …… 484
3.3.3.　指导残留限量 …… 484
3.3.4.　外来农药残留限量 …… 484
3.4.　作为其他农药代谢物农药的残留估评 …… 484
3.5.　农药在环境中的行为及指标测试 …… 485
3.5.1.　农药在环境中的行为 …… 485
3.5.2.　指标测试 …… 485
3.6.　农药对非靶生物的影响 …… 486
3.6.1.　农药对鱼及水生生物的毒性评价 …… 486
3.6.2.　农药对陆生生物的毒性评价 …… 486
3.6.3.　农药对土壤生物的毒性评价 …… 487
**参考文献** …… 487


## 1.　评价的意义

农药是一种特殊的商品，它既是农业生产必需的生产资料，又是一类有毒的化学品，且直接施于作物上，遍及农田，因此它与人类的生活和健康的关系十分密切。

农药的安全评价包括农药的毒理学评价、农药的残留及对生态环境影响的估评，预测农药的生物学损害作用和对环境的潜在危害，为新农药的开发与农药的安全使用和预防农药对环境的污染提供科学依据（详见2.）[1—9]。

农药的安全评价问题很早就受到人们的注意。美国在1938年首先做出了有关农药允许残留量的规定。第二次世界大战之后英国就将实验毒理学普遍应用于农药的安全评价中。但在有机合成农药大量应用的初始阶段，人们对农药毒性的认识常局限于急性毒性方面，忽视慢性毒害的严重性，因而对农药的致畸性、致癌性、致突变性及慢性神经毒性等问题缺乏明确的认识；人们对农药在自然界、生物体中的运动规律，诸如代谢途径、降解方式、残留积蓄等方面的知识掌握不够，致使一些性质较为稳定、对人畜又有积蓄性慢性毒害的化学农药污染了环境，并通过生物富集和食物链作用在动植物甚至人体内产生积贮，出现了农药的公害问题。当时的安全评价水平无论在理论、技术和设施等方面都不可能具备应有的科学预见性。

近20～30年来，农药研究与开发的每一进展都离不开对其安全性的考虑，安全评价已名副其实地成为农药研究与开发全过程中的一个不可缺少的环节。事实清楚地表明，农药是利大于弊的典型，优化而不是取消化学品的使用，这应当是现今人类的策略；优化的重点之一就是“安全”。

农药的安全评价仍然面临许多难点。例如，尽管农药在食品中残留量普遍减少，但其对地下水污染的监测问

题仍不容忽视；不少销售多年的老农药的某些问题至今未能解决。另一方面，人们对某些新农药进入环境后难以预见的副作用所知甚少；对于农药的非致死性损害的影响范围及其潜在的长期慢性作用，包括长期滞后反应，并涉及长期低水平残留问题，都很难确定，且颇有争议，等等。这些情况不断地向农药安全评价工作提出挑战。农药安全评价必须进一步强化，它的发展方向应是更加规范化，更富于科学性，因而更有预见能力，并且要做到简明、及时。强化农药的安全评价绝非意味着以谨小慎微代替科学的判断，相反地，为了消除公众中过分担心农药危害的思潮，安全评价必须具有恰到好处的说服力，从而增强公众的信心。

## 2. 毒理学评价

### 2.1. 评价的对象与范围

农药的毒理学评价是化学物质毒理学评价的分支[1~3,7]。一般认为毒理学是确定化学物质安全限值的科学。根据这一定义，完整的农药毒理学评价应包括：从毒理学角度出发测试农药对机体的损害作用，即毒性作用；研究农药在机体中的去向和代谢，并结合人体资料做出种属间外推，明确农药的危害性；求取定量危险性估评结论；再结合流行病学调查资料，建议合理的卫生标准。危险性评价是一项评价化学物质毒性和人体接触条件的科学活动，具体地说，农药的危险性取决于农药的毒性和人体接触的程度等因素，只有做好这些因素的综合分析才能做好有关农药的毒理学评价。

随着毒理学的发展，在不同领域内形成了各种毒理学的分支学科。在卫生学或预防医学领域内就出现了环境毒理学、食品毒理学和工业毒理学，它们分别以环境污染物、随食品摄入机体的外来化合物和在生产环境中与人接触的工业化学品（或工业毒物）为研究对象。虽然在概念与方法上三者基本相似，但由于研究对象的差异，在实验设计、程序安排、细节取舍上就有一些不同之处。农药兼具3种研究对象的特征，需要做全面的评价，不过根据具体农药品种理化性质、研究目的及范围的不同，实验内容及有关设计可有所侧重。

不论在怎样的情况下，探寻农药的剂量和毒性之间的关系是安全评价的基础，因为一切化学物质的毒性作用都与一定剂量有关（只有过敏反应往往例外）。所谓剂量反应关系是指一种化学物质的剂量与群体中呈现某种效应并达到一定强度的个体在群体中所占比例的关系。这里，“效应”系指机体在接触一定剂量的化学物后产生的生物学改变，涉及的仅为个体，而“反应”则反映某种效应在群体中的比例关系。在农药的毒理学评价中，一个关键的问题就是选取适当的反应指标，并建立相应合理的测试方法。现代基础生物学，特别是生物化学和遗传学的成就推动了毒理学的进展，为化学物质的安全评价提供了越来越多的不同水平（从整体、器官、组织、细胞直到分子水平）的更能反映毒性本质的测试指标，并为测试方法的建立打下基础。

通过基础研究建立先进有效的试验方法是很重要的。然而，要确保实验结果可靠且具可重复性，并确保实验顺利进行到底，还必须实现实验程序的标准化和实验动物及实验设施的规范化。只有上述各个方面结合起来，才能保证包括农药在内的化学物质的毒理学评价朝着健康的方向发展。

### 2.2. 评价的内容与方法

#### 2.2.1. 毒性测定

农药的毒性测定是农药毒理学研究的基本内容[5,6,10]。农药毒性测定按染毒时间长短可分为急性、亚慢性和慢性试验。不同的国家和不同的研究领域对这三者的划分各有不同。美国环保局（EPA）规定：急性试验包括急性经口、经皮及吸入试验，急性迟发性神经毒性试验；亚慢性试验包括90天饲喂试验，90天经皮或吸入试验，90天神经毒性试验；慢性试验包括致癌试验，慢性饲喂试验，致畸试验及繁殖试验。除此之外，美国环保局还要求农药毒理学评价包括致突变试验和特殊试验（含代谢试验及经皮渗透试验）。中国对试验类别的划分略有不同，例如，中国现行农药安全性毒理学评价程序将90天经口、21天经皮、21天或28天吸入试验，迟发性神经毒性试验和繁殖及致畸试验一并划入亚慢性试验范畴。

急性、亚慢性及慢性染毒时间的长短是相对的，宜根据需要确定。也有的文献将蓄积性试验等划为亚急性试验，以示与亚慢性试验相区别。至于每类试验的具体项目设置，亦应根据需要确定。

2.2.1.1. 急性试验[5,6,11] 指一次性染毒试验，初步确定相对毒性及毒性模式，为亚慢性试验剂量设计提供依据。可采用机率单位法或寇氏法或霍恩氏法求取半数致死浓度（$LD_{50}$），必要时做急性阈作用浓度（剂量）。一般采用大鼠、小鼠、家兔、豚鼠等动物经口、经皮及吸入，并根据需要采用皮下、肌肉、腹腔、静脉注射等途径的毒性研究，根据农药毒性分级标准进行急性毒性评定。

（1）局部毒性和刺激作用试验[5,6,11,12] 指对皮肤和眼睛的直接刺激作用的测试。对呼吸粘膜刺激作用的评定，通过吸入途径进行。此类试验常采用兔及豚鼠为实验动物。有人主张用猪的皮肤做皮刺激试验，因为在解剖学与生理学上猪的皮肤与人的相似。参照眼及皮肤刺激试验分级标准做出结果评定。

（2）皮肤致敏试验[5,6,12] 指重复接触农药引发免疫传递的皮肤反应，包括诱导和激发两个阶段。一般采用豚鼠为实验动物。一次接触后至少1周，再次给予激发接

触，通过激发接触确定有无致敏作用。根据有关反应分级标准做出结果评定，必要时还应模拟现场接触方式。由于活体试验具有某些缺点，如变态与刺激反应的干扰、客观评定困难和缺乏特异性等，目前正在设法改进并应用体外试验法。为了在动物试验中评定致敏作用过程的严重程度和发展情况，也可采用一些非特异性方法。

（3）蓄积毒性试验[5,6]　指在相对短的时间内找出农药可能存在的蓄积作用。一般采用大鼠或小鼠为实验动物，通过蓄积系数法或 20 天蓄积法求取蓄积系数，评定蓄积性的强弱。

2.2.1.2.　亚慢性试验[5,6,11,12]　在急性试验的基础上，观察了解农药以不同剂量水平较长期连续接触对动物的毒性作用和靶标器官，并初步确定最大无作用剂量和最小作用剂量以及剂量反应关系。所谓"较长期连续接触"，尚无严格、统一的时间界限。通常在涉及环境毒理与食品毒理的研究中，一般时限定为 3～6 个月；工业毒理研究，可设在 1～3 个月。观察检测指标包括临床症状、体重、食耗、器官重、生化、血液、病理改变等。可采用大鼠、小鼠、兔等实验动物，为慢性及致癌试验的设计打下基础。

（1）迟发神经毒性试验[5,6,11]　某些有机磷类和氨基甲酸酯类农药可引起动物急性中毒，恢复后出现一种持久的神经毒性作用。其主要表现为运动性共济失调和瘫痪，在组织病理上神经组织呈脱髓鞘变化。迟发性神经毒性试验目的即在于检测在急性接触农药后可能出现的神经毒性反应和病理学变化，确定迟发性神经毒性的无作用剂量。此类试验以母鸡为实验动物。观察记录灌胃后临床表现 21 天；如未出现神经毒性反应，再投药 1 次，继续观察 21 天。

（2）致畸试验[6,11,13]　评定农药是否具有母体毒性、胚胎毒性和致畸作用。可供选择的实验动物有大鼠、小鼠、兔、鸡胚，大鼠为首选。农药可通过多种途径使胚胎或胎儿受到损害：①对亲代动物生育功能的损伤，有关这一途径可经繁殖试验来检查；②导致胚胎在发育初期或后期死亡，这就是胚胎毒性；③致畸作用，不同于胚胎毒性，它是农药对胚胎造成损害，以致存活胚胎出现发育障碍，所产胎仔有形态缺陷或异常。致畸试验包括喂养致畸和传统致畸。传统致畸试验在最敏感的胚胎器官发生期（大鼠妊娠后 6～15 天，兔 6～18 天）投药，在妊娠终止期（大鼠妊娠后 21 天，兔 32 天）剖检仔代的外观、骨骼、内脏畸变。如有致畸效应，要求出最小致畸量、致畸指数。

（3）繁殖试验[5,11]　旨在评定供试农药对生育能力、妊娠及后代的影响。一般包括 3 个阶段：第一，农药对双亲生育能力的影响，表现在性腺功能、青春期、交配行为、受孕率的改变等方面；第二，农药引起的胎儿发育的异常、突变反应及死胎比率；第三，母体的反应，如哺乳及后代接受情况、后代成长及性成熟所受的影响等。多年来一直采用"三代两窝"繁殖试验法，即繁殖三代，每代繁殖两窝。实验动物通常采用大鼠。

三代两窝试验目的是检出供试物对遗传过程的影响。近年来随着遗传毒理学和致突变试验的不断发展，已有许多更快速敏感的检测遗传改变的方法问世，因此沿用三代两窝繁殖法已无必要。现在普遍采用二代繁殖法或一代繁殖法。根据临床所见、行为改变、脏器重量、肿瘤和其他损伤、死产及病理组织学检查来评价所得结果。

2.2.1.3.　慢性（含致癌）试验[5,11,12,14～16]　是指农药长期与实验动物接触，观察其对实验动物所产生的生物学效应（尤其是进行性或不可逆的毒性作用）的试验。包括致癌评定的慢性试验又称慢性-致癌联合试验。慢性毒性试验原则上要求动物接触农药的时间相当于其大部分生命。在环境毒理学和食品毒理学中大鼠染毒期为 24 个月，小鼠为 18 个月，但在工业毒理学中一般只需进行 6 个月试验即可。农药慢性试验的主要目的是确定毒性下限，即最小作用剂量（阈剂量）和对机体无害的最大无作用剂量，为制定农药的人类接触安全限量标准，如每人每日允许摄入量（ADI）和农药最大残留限量（MRL）或现场空气中最高允许浓度（MAC）提供依据。

慢性试验的设计是在亚慢性试验基础上进行的。但也有学者指出，以急性和亚慢性试验结果作为慢性试验剂量设计依据并不可靠。慢性试验应在较充分的机体代谢、药物代谢、药理及生化研究的基础上妥善安排，如供试农药的给药途径应与人的接触方式相符，实验动物的代谢模型应与人的相似，最低剂量不必低于在动力学上相当于人所接触的量，而高剂量不能高于动物代谢的负荷（metabolic break point）。实际上，只有靶标组织中的实际浓度是暴露程度的最好度量。过高剂量可能导致代谢供试农药的酶的抑制或激活，从而产生次生异常毒性（secondary anomalous toxicity），给综合评定带来困难。慢性试验观察指标的选择应以亚慢性试验为依据，突出亚慢性试验中已呈现显著变化的指标。但鉴于慢性试验中观察指标变化甚缓，为准确评定结果，应在试验前明确各指标正常值，在试验过程中各剂量组与对照组宜进行同步动态观察。

慢性-致癌联合试验目的在于评定供试农药是否为致癌物。所谓致癌物是指能显著增加人或实验动物发生恶性肿瘤的物质，这种增加可表现为发病率的增加或发生时间的缩短或两者均有。化学致癌通常指化学物质诱发和促进新生物（neoplasia）生长。致癌物包括基因毒性致癌物和非遗传毒性致癌物两种类型。致癌效应是特殊的毒性效应，但在许多方面致癌效应和一般毒性效应相似，在动物致癌试验中一般可见剂量反应关系。致癌结果的评定比一般毒性复杂得多，要求详细掌握供试实验动

物品系的遗传背景资料。当自发性肿瘤发病率较高时就会干扰实验结果的评定。通过动物致癌试验可得到肿瘤发生率和潜伏期两个参数，由它们的比值可求取致癌指数，利用该指数可对不同化合物的致癌力进行比较。致癌物的作用强度可表现为所诱发的肿瘤数目和部位的多少、肿瘤发生的时间以及致癌剂量的大小等因素。综上所述，如能把致癌机制结合致癌作用强度、剂量反应关系以及一般毒性资料进行综合评价，将能提高致癌危险性评定的能力。

### 2.2.2. 致突变试验[5,11,12,17~19]

检测农药对生物是否具有突变作用，可认为是DNA结构在任一水平上受到损伤，导致基因突变，由此改变了体细胞和生殖细胞中的遗传信息，并产生新的表型效应。Ames引用大量实验资料说明化学物质的致突变同致癌、致畸作用有密切关系，因此有可能借助致突变试验在短期内初步预测潜在化学诱变等。致突变试验可用微生物、动植物材料做为试验材料，目前已有100多种检测方法。通常采用的方法有原核细胞基因突变试验，包括Ames试验和大肠杆菌回变试验；哺乳动物细胞染色体畸变分析，包括体细胞染色体畸变分析(大鼠或小鼠的骨髓细胞微核试验、骨髓细胞染色体畸变分析)和生殖细胞染色体畸变分析(小鼠睾丸细胞染色体畸变分析、显性致死)；推荐的其他方法还有小鼠精子畸形检测试验，体外培养细胞染色体畸变试验(如可采用人外周淋巴细胞、中国地鼠卵巢细胞和肺组织细胞等)，程序外DNA修复合成试验，果蝇隐性致死试验，姊妹染色单体交换试验等。选取适当的方法形成检测系列，便可评定出各个水平上的致突变作用。一种致突变物不一定在所有试验中均呈阳性，一种方法也不能检测所有致突变物，所以对各种方法进行适当的分级组合，综合运用，才能避免漏检。

### 2.2.3. 代谢试验[5,20~22]

旨在了解农药在机体内的生物运转和生物转化过程。由于化合物对机体的毒性随着化合物在各组织中含量的变化而变化，因此代谢研究首先要明确供试物质在机体内的运转即生物动力学过程；同时该化合物的毒性还取决于其生物转化的各中间产物和最终产物的性质，因此代谢产物的结构剖析和毒性研究也成为不可避免的课题。总之，代谢试验是毒理学评价的基础，没有它就不可能正确地、完善地把毒性测定结果外推到人。必须借助代谢试验确定恰当的毒理学试验的动物模型，借助代谢试验搞好毒性评定的实验设计，简化程序，选定观察指标等。然而由于认识上及条件方面的局限，直到近年来才把代谢试验正式纳入毒理学评价中。

作为毒理学评价一部分的代谢试验，其内容包括：通过放射性示踪技术进行动态观察测定，求取吸收速率、排除速率、半衰期等一系列动力学参数，明确排除途径及形式等；测定供试农药在各主要组织、器官中的含量，了解其在体内的分布情况，找出主要浓集器官，并将摄入量与粪尿、呼出物中的含量以及尸体中的余量相比较，计算供试农药总的回收率，只有当回收率在90%以上才能保证全部试验数据的可靠性；采用各种分离、分析技术净化、鉴定代谢产物，并根据需要深入了解各代谢产物的数量、性质和毒性。在代谢试验中通常采用两种给药途径：先是静脉注射，借以初步了解分布、排泄情况；然后再采用与人类实际接触的方式相符合的给药途径。许多化合物的代谢动力学对投药剂量有依赖关系，即在超过某一剂量之后产生出不同比例的高的血浆浓度，表现出不能承受超负荷代谢的倾向。这种代谢超负荷现象与动物种类有关，如对大鼠有可能产生代谢超负荷的化合物对豚鼠、猴及人则不一定引起这种现象，认识这一点，不仅对代谢试验本身，而且对一般毒性试验的设计及评定都有意义。

### 2.2.4. 人群接触毒性和流行病学调查[23]

人群接触毒性(包括意外事故的)资料是动物试验的补充，也是制定职业性卫生标准的重要参考与依据。开发新农药品种时，对于在研制、试产和应用现场密切接触人员的定期体检资料是该农药申请登记的必报内容之一。在正式生产和使用的初始阶段，设置健康监测点，对密切接触者和高危人群实施健康监测。对已使用的农药，在发现有可疑致癌、致畸及其他严重远期危害的情况下，有计划地安排流行病学调查和毒理学重新评价。

动物试验是毒理学评价的基本步骤，对动物试验结果做综合评价是明确农药毒性的基础。例如，通过对生殖细胞致突变试验、传统致畸试验和繁殖试验的综合评价，可对供试农药对实验动物生殖过程的影响，尤其是导致畸变的遗传及非遗传因素获得圆满的认识。然而，动物的致畸作用有种属甚至品系的差异，试验结果难以外推到人。动物致癌试验的局限性更为明显。国际癌症研究机构(IARC)出版的评述在所列272个化合物中有137个对动物有致癌性，但只有18个对人有致癌作用。可见，流行病学调查往往比动物试验更重要，有了可靠的流行病学资料，即使动物试验证据不足，也可确认阳性结果；相反，只有动物试验结果而无流行病学依据，只能认为供试物质为可疑或潜在危险物。

流行病学原指研究与传染病有关的学问，后来演变成为一种方法学，被定义为"探讨人群中引起的事物现象(主要是疾病)的因果关系的学问"。流行病的调查方法有普查、抽样调查、现状调查、回顾性调查和前瞻性调查等。一般认为，回顾性和前瞻性流行病调查对农药的安全评价是很重要的。但不能仅靠回顾性调查结果就做出因果关系的结论，必须通过前瞻性调查加以证实，如果两者之间存在一致性，则因果关系可以确立。在调查内容上，除

对人群的发病率、死亡率等做一般了解外，对某些同接触供试农药有关的特异性指标应进行重点了解，如对接触有机磷农药人员测定胆碱脂酶活力变化并观察中毒表现。

## 2.3. 评价的程序与规范[5,6]

为了确定农药对机体的毒性作用，需进行各有关项目的动物试验和人群调查，具体内容与方法已如上述。在实际工作中，对某一农药进行毒理学评价时，还要对上述各项试验做一番选择，并安排好先后次序，以期按着既经济又科学的方法取得最可靠的结果。这就要求试验动物、试验技术和试验条件都能达到标准。涉及到的问题有毒性试验前的准备工作、毒理学评价程序和安全评价中生物实验的规范（GLP，good laboratory practices）。

### 2.3.1. 毒性试验前的准备工作[11]

在农药毒性试验前应做的准备工作如下。

掌握供试农药的化学结构、理化性质和鉴定方法。农药的化学结构与毒性之间可能存在某种内在的联系，因此掌握化学结构有可能依据现成的研究成果对供试农药的毒性试验做出更合理的设计，或根据已有同类物的毒性资料对供试物质的试验结果做出更合理的解释。农药毒性与其进入机体的能力、途径和数量直接相关，这一切均涉及到农药的理化性质。如，农药吸入毒性与其挥发性及气态下的水溶性（在血液中的溶解性）关系极大；脂溶性农药易于蓄积于脂肪中，不仅影响代谢作用，且有慢性中毒的危险。农药质量检测是保证试验质量的重要一环，因此要完善农药的鉴定分析。同时，供试农药的纯度及杂质含量又往往是影响试验结果的关键，如 2,4,5-涕中的杂质二噁英干扰毒性评价。农药在贮存或饲喂过程中可能出现的不稳定性可导致供试物质有效成分的减少或产生新毒性。

在农药毒性试验前还要掌握农药生产所采用的原料及中间体，了解农药在田间的实际用量和在作物及食品中可能的残留量。供毒性试验的样品必须是在实际生产过程中已定型的有代表性的样品，它与人群实际接触的应保持一致。一般而言，所说的样品系指原药；如系新品种农药，则应同时采取原药及制剂。

其他有关试验条件及动物方面的准备工作要符合农药毒理学评价程序和 GCP 的要求。

### 2.3.2. 农药毒理学评价程序[5,6,10~12,24,25]

现在世界上有许多国家和组织先后对外来化合物都做了有关其毒理学评价程序的规定。1978 年美国环保局（EPA）规定了农药毒性试验程序，1982 年欧洲合作与发展组织（OECD）提出了化学物质毒性试验指导。中国卫生部曾在 1983 年公布《食品安全性毒理学评价程序（试行）》，1985 年又经修订，并正式公布。1982 年农牧渔业部也颁布《农药毒性试验方法暂行规定（试行）》，这一规定主要以《食品安全性毒理学评价程序》为基础，并包括《环境安全性毒理学评价程序》。1991 年，在上述法规文件的基础上，参考国内外有关农药与化学物质的管理经验和安全评价资料，中国卫生部及农业部又编制颁发了《农药安全性毒理学评价程序》。

新颁发的评价程序提出农药毒理学评价项目，共分 4 个阶段。凡属申请正式登记的农药一般需具备 4 个阶段的全套资料；进口农药必须提交 4 个阶段的完整毒理学试验资料；凡要求将已登记的原药混配成各种剂型的制剂时，一般应提供急性经口联合毒性的试验资料，以表明有无协同作用，如有明显的增强作用，则需进行其他试验；凡属申请临时登记的农药可提交相当于第一、二阶段的毒理学试验资料；补充登记（改变剂型或含量）的农药应提交第一阶段资料。

4 个阶段的毒理学评价项目如下。

（1）第一阶段　动物急性毒性试验和皮肤与眼睛粘膜试验。

① 急性毒性试验

a. 急性经口毒性试验（$LD_{50}$）；

b. 急性经皮毒性试验（$LD_{50}$）；

c. 急性吸入毒性试验（$LD_{50}$）（用于挥发性液体和可升华的固体农药）。

② 皮肤与眼睛粘膜试验

a. 眼刺激试验；

b. 皮肤刺激试验；

c. 皮肤致敏试验。

以上各项中，急性经口和经皮毒性以及眼刺激试验为必做，其他根据需要而定。

（2）第二阶段　蓄积性毒性试验和致突变试验。

① 蓄积性毒性试验　当经口 $LD_{50}>5g/kg$，或已做过代谢试验，有半衰期数据的，此项可免。

② 致突变试验

a. 原核细胞基因突变试验　Ames 及大肠杆菌回变试验；

b. 哺乳动物细胞染色体畸变分析

体细胞：骨髓细胞微核试验，或骨髓细胞染色体畸变分析；

生殖细胞：睾丸染色体畸变分析，或显性致死试验。

其他如精子畸形试验、程序外 DNA 修复合成试验、果蝇隐性致死试验等，根据需要再定。

（3）第三阶段　亚慢性毒性试验和代谢试验等。

① 亚慢性毒性试验

a. 90 天经口试验；

b. 21 天经皮试验（根据需要而定）；

c. 21 天或 28 天吸入试验（根据需要而定）；

d. 迟发性神经毒性试验（根据需要而定）；

e. 两代繁殖试验。

② 代谢试验

(4) 第四阶段 慢性毒性（包括致癌）试验：大鼠两年喂养试验，或小鼠一年半喂养试验。

### 2.3.3. GLP——安全评价的规范[12,24,26~28]

GLP就是通过一系列的规定保证试验程序标准化、试验结果可靠并可重复的有关生物实验法规。美国于1979年最早在食品医药毒理试验中执行了GLP。1980年OECD也制定了GLP；同年日本有关当局分别制定了各自的GLP，厚生省于1983年起实施，农林水产省于1984年起实施，后者主要针对农药的安全评价。由此可见，GLP一开始就具有国际通用的性质，也是安全评价先进发达的统一标志。

GLP的主要内容：

① 明确规定试验责任制，并采取试验质量监察制度。每个试验由项目总负责人指定项目负责人和质量监察人。质量监察人是由不参加试验的第三者担当的，由他定期检查试验是否按计划和操作规程进行，并检查记录、标本、数据及报告是否准确无误，然后签名生效。

② 提出对制定有关动物饲养、药剂配制、血尿检查、解剖、病理诊断等方面操作规程的要求。所有操作规程必须严格执行，如需变动须提出理由，经质量监察部门同意并报上级批准后生效。

③ 严密考虑设备条件对试验有无不良影响，尤其实验动物设施要保持无污染状态，采用SPF（special pathogen free，无特定病原）动物，对使用过的设备应有充分处理能力。此外，规定设置饲料灭菌、药剂混配、手术、检疫、低温保存饲料、动物尸体焚烧等专用设施。

④ 对参加试验的各类人员进行专业培训，使其具备独立的合乎标准的工作能力，并建立技术档案制度。

GLP是由国家主管部门制定的。在GLP原则指导下，各系统、各实验研究单位还要建立各自的规范和实施细则，如试验指导（guide line）和标准操作程序SOP（standard operation procedure），做到法规与管理制度配套齐全。农药及其他化学品的毒理学评价基本上采用动物试验，后者是以实验动物为试材的。按着GLP及有关管理制度要求，各种级别的动物（普通级、清洁级、SPF级、无菌和已知菌动物）均应有其相应的微生物（包括病毒和细菌）遗传（品系遗传背景）、营养（营养成分及污染程度）及环境（饲养温度、湿度、气压、气流、光照、噪音、氨浓度、电磁场、笼具、垫料等）监测程序和规则。

GLP及有关法规、规范并不在理论和方法学上做僵死的限制，因而不束缚具体学科的发展，其宗旨在于提高安全评价质量，保证农药（及其他化学品）研究与开发的顺利进行，便于国际间的交流。GLP保证了试验的质量，避免了试验的失败与不必要的重复，因此又可以避免试验动物和人力、物力的浪费。

中国的GLP正在蕴酿诞生的过程中。有关基础学科，特别是实验动物科学的发展，农药及其他化学品检测和毒理学测定水平的提高，加上国家业已具备开发能适应高科技要求的实验设施的潜力，这一切都会促使中国的GLP加速产生和完善，从而满足研制与开发新产品的需要，满足对外开放、加强国际合作交流的需要。

## 3. 农药残留及对生态环境影响的估评

### 3.1. 估评的必要性[9]

农药不仅广泛用于农业和畜牧业，有些农药在工业、交通等场所及卫生方面也广为使用。用于农业生产的各种农药，其使用量除10～20%可附着于作物的叶、茎、果等表面部位（其中相当一部分吸收到作物体内）外，80%以上均散落在地面和空气中。喷洒在作物上的农药又有一部分经挥发、风吹、雨淋，转移到地面和水源中（某些农药直接施于地面，除有类似的转移外，其中一小部分被植物的种子、根部吸收）。基于这种情况，农药在防治病虫草等有害物的同时，对其接触到的人、畜和其他非靶生物也产生不同程度的毒害作用。随着农药使用范围的不断扩大和使用量的不断增加，由此产生的食品残毒和环境污染问题也越来越引起人们的重视。

长期滥用农药必然酿成严重公害。特别是某些化学性质稳定的农药更是如此，这些农药进入食物链成为残留性毒物，威胁人类健康，并导致一系列有着深远影响的生态学问题。目前中国正在加速研究开发高效、低毒、低残毒、无污染的农药来代替那些高毒、高残留、污染环境的农药，从而做到在发展经济的同时，注意保护和改善环境，使其与经济发展相协调。因此，对农药进行残留监测，制定安全使用标准，健全其环境安全评价程序，加强管理工作，是一项重要的任务。

### 3.2. 农药残留及其测定

农药残留是指农药施用后在作物、土壤和水中剩余的痕量农药亲体及其代谢产物[8,9,29~32]。由于农药对环境和饲料等还有进一步污染的问题，因此又引出农药的环境残留、在动物体内的残留及代谢等概念，它们与农药对生态环境的影响问题密切相关。此外，对那些长期使用某种农药的地区，还有所谓食品残留问题。

具体地说，农药残留包括以下内容。

① 农药在应用对象（作物）中的消解动态（包括半衰期）；在不同施用浓度、不同施药时期和次数以及不同加工剂型等条件下在作物各主要部位的蓄积情况；在收获对象上不同部位（如稻谷的壳、糠及米，果实的皮和肉等）的残留量；在植物体内的代谢。

② 在土壤及水中的消解动态(包括半衰期)；在不同施用浓度、不同施药时期和次数以及不同加工剂型等条件下在土壤和水中的残留量；在土壤中好氧及厌氧条件下的降解和衍生途径，以及所形成的中间与最终产物的形式与数量。

③ 在动物体内的残留与代谢；特别是农畜初级产品(鱼、蛋、奶制品等)中的残留量。

④ 在食品中的残留量，此项不仅涉及收获物中的残留，还涉及到食品调制、加工以及贮运过程中的农药污染。

一般来说，农药的最终代谢产物是残留的一部分。广义的代谢也包括农药在生物体系中的衍生与轭合。所谓"代谢"，是指在生物体内经过酶促或颗粒体系参与作用的生物转化。然而，在不特别强调酶促作用的情况下，采用"降解"一词更为恰当，因为许多农药在生物体内的转化步骤仅是单纯的化学变化，而"消解"一词还包括物理转移含义。

研究与测定农药残留同了解农药的残留毒性密切相关。所谓残留毒性(又称残毒)是指长期摄入含农药残留或经农药污染的农畜副食品而导致的毒性作用。土壤耕作层及水层(指水田)中农药的消解与农药在作物中的残留、代谢具有相关性；农药在作物中的残留、代谢又与残留毒性具有相关性。农药在植物体内一般代谢成亲水性物质，或与植物体的糖、氨基酸、肽、木质素等结合成亲水性轭合物，尔后在植物不活跃的组织即所谓"惰性体"中处理或贮存。在前一种情况下，有毒基团已被破坏，亲水性代谢物已变成低毒或无毒物；在后一种情况下，轭合物的贮存等于农药亲体的继续保留。但有的农药在植物体内代谢成比农药亲体毒性更高的物质，此时的代谢途径一定要搞清楚，以便对农药残毒评价更加充分。

作为残留研究与测定对象的动物主要指食用动物，如鸡、猪、牛、羊等，又称大动物，以区别于毒理学评价中作为可外推到人的模型的实验动物，即所谓小动物。如果农药在实验动物中的代谢产物与在作物中的代谢产物一样，那么就不必再用植物代谢产物直接做毒性(尤其是慢性毒性)评价了；如果作物代谢产物是实验动物所没有的，则这种特殊代谢物的毒理学评价就不可省略。食用动物是经饲料而吃进农药残留物的，因此，一经明确饲料中含有农药残留物，研究这些吃进有关饲料的食用动物的代谢很必要。通常动植物的农药代谢途径是一致的，假如饲料中的农药残留物结构与动物代谢的中间产物一样，那么动物吃进该残留物后，它就将沿着动物的代谢途径进一步代谢。在特殊的情况下，食用动物体内出现的代谢产物不同于有关植物，也不同于实验动物，那么对这种(类)代谢物的毒性评价必须另行安排。

人们对残留和残留毒性的认识是逐步完善的，农药在环境中的动态、农药在生物体内酶促作用下的微观动态、农药与其他外来化合物(包括其他农药)在生物体内的增毒和拮抗作用、农药与生物各组织成分的关联情况等均对农药残留和残留毒性有影响，从而加深了人们对农药残留的毒理学意义的认识。在 1975 年联合国 FAO/WHO 联席会议报告中，认为"农药残留"一词应包括那些有毒理学意义的特殊衍生物，诸如降解或转化产物、代谢物、反应产物以及杂质。

农药残留测定技术是研究农药残留的基础，主要包括下述内容。

### 3.2.1. 农药残留分析的前处理[31~33]

农药残留分析的前提是试样的采集、制备与保存，在此基础上进一步做好提取、浓缩和净化，这些统称为"前处理"。所谓试样包括水样、土壤及食品试样(粮食、瓜果蔬菜、肉、蛋、鱼)等。作物试样采集时应注意作物的种类、栽培方法及规模、单位面积产量、农药使用方法(包括最终施药日期)，作物采集量由作物大小、生长疏密而定，还应做好田间试验设计。试样的制备是指对样品进行分取、粉碎及混匀等过程。试样宜及时处理、分析，以防变化，来不及时置于 0～5℃冷箱中保存。

提取、浓缩和净化是农药残留分析的初始环节和不可缺少的步骤，在现行的分析技术中若没有这些环节和步骤，杂质的存在就会干扰或阻碍分析的正常进行。把农药残留物从分析对象即采集的样品中抽取出来为提取。从样品中提取出来的农药残留溶液一般情况下是很稀的，在净化和检测前须经浓缩，由于用有机溶剂提取样品中的农药时会同时将脂肪、蜡质和色素等一起提取出来，故在分析测定前宜再净化，设法将上述杂质分离开。

### 3.2.2. 残留农药的痕量检测技术[34~36]

气相色谱仪是测定残留农药的主要手段。尽管农药品种繁多，组成复杂，但一般都含氯、硫、磷、氮等元素的有机化合物，在一定条件下都具有足够的挥发性，通常在 250℃以下皆能气化，为气相色谱分析提供了有利条件，因此基本上可用气相色谱法分析。特别是在大气、水质、土壤、作物、生物体和食品样品中，其农药残留量极低，气相色谱法则具有胜过其他方法的优点，如快速、灵敏、准确、简便、选择性高等。只要选择适合的色谱柱和操作条件，采用相适应的鉴定器，都能得到满意的结果。

对某些在高温下性质不太稳定的农药，用气相色谱检测不合适，采用液相色谱则优越得多。高效液相色谱由于操作温度较低，特别适合于分析极性较强和热不稳定的农药。但由于检测器种类缺乏，这一测定技术目前尚不能广泛地加以应用。

在农药残留量测定技术中，薄层色谱也是一种重要手段。近年来随着测量仪器的发展(如薄层光密度仪、薄层扫描仪)，在薄层色谱上也能检测到 μg～ng 级的残留

农药。薄层-酶抑制技术具有灵敏度高、适应性广的特点，对某些用化学显色法检不出或不易检出的农药亦可灵敏检出，为薄层色谱测定技术扩大了应用范围，是一种很有发展前途而又实用的残留量测定技术。

其他残留农药测定技术还有分光光度法、吸收光谱法（应用红外、紫外光谱等）、电化学分析法、原子吸收光谱法、核磁共振技术、中子活化法等。此外，研究用放射性同位素标记的农药在作物和土壤中的消解、残留动态，也是行之有效的。

#### 3.2.3. 提取液中残留农药亲体及其代谢产物的分离与鉴定

这是一种综合技术，上述各种方法以及其他方法要结合起来运用。例如，薄层色谱的作用是分离混合物各组分，可用于净化处理，或用于精制、浓集提取液中的试样，不失为一种很好的残留、代谢研究的辅助手段；薄层-酶抑制技术也曾用于农药代谢物的分离、鉴定。再如，液相色谱法中的紫外光谱检测器具有很高的分辨效能，在代谢研究中很受重视。更值得一提的是，色谱-质谱联用仪的使用日益普遍，加上吸收光谱、核磁共振以及同位素示踪技术的配合，这一切使农药及其代谢物的分离、鉴定手段日臻完美。

除上述残留农药测定技术之外，近年来由于农药应用的品种越来越多，对同时或先后施过多种农药的测定对象，宜采用多残留测定技术。多残留测定也要靠净化分离和分析鉴定等的综合运用，与残留代谢的综合研究有相似之处。

### 3.3. 农药安全使用标准

#### 3.3.1. 农业安全操作规程（GAP）和最高残留限量（MRLs）[25,37,38]

为了合理使用农药，既有效防治农作物病、虫、草害，促进农业生产，又能控制农药对农畜产品的污染，使农畜产品中的农药残留量符合食品卫生标准要求，中国农业部分批颁发了《农药安全使用标准》，其内容包括作物、农药、剂型、常用药量或稀释倍数、最高用药量或稀释倍数、施药方法、最多使用次数、最后一次施药离收获的天数（安全间隔期）等，由各有关研究单位及大专院校在充分实验研究的基础上参照联合国及某些国家及国际组织的有关资料，为标准的制定提供依据。

国际上与中国安全使用标准这一概念相当的是“农业安全操作规程”（Good Agricultural Practice，简称GAP）。1967年联合国粮农组织和世界卫生组织（FAO/WHO）农药专家组联席会议（JMPR）接受了关于GAP的如下定义：GAP是国家官方推荐或指定的农药在农产品、食品、饲料的生产、贮运、分配与加工过程各个阶段实际条件下的应用方法。考虑到各地区间互有差异，要尽可能少用农药，以求取适当的防治效果和在毒理学上可以接受的残留量。所谓官方推荐或指定的农药应用方法包含剂型、剂量、频次及间隔期等。

无论是中国的农药安全使用标准还是国际上的GAP，都着眼于明确最大应用限值。其主要根据之一即是最高残留限量（maximum residual limits，简称MRLs），即残留允许标准，系指允许在食物表面或内部残留农药的最高含量。联合国农药残留法规委员会（Codex Committee on Pesticide Residues，简称CCPR）负责协调各国和有关国际组织提出的MRLs，并根据JMPR审定的有关农药应用的各项限值推荐国际上可以接受的法规残留允许标准（Codex MRLs）。法规MRLs定义为按GAP应用条件而可能形成的最大农药残留量，并经法规营养委员会（Codex Alimentaris Commission）审核、推荐，以保证在法律上承认有关农药在食品、农产品及动物饲料中是可以接受的。

#### 3.3.2. 每人每日允许摄入量（ADI）[6,38]

MRLs是在ADI基础上评估出来的，JMPR中WHO专家组主要负责ADI（acceptable daily intake）的评估，FAO专家组则主要负责审议农药安全使用规则、残留量分析方法并评估MRLs。ADI指人体终生每日摄入一种化学物质不产生任何已知的急、慢性毒害作用的剂量。如系统的毒理学试验尚未完成，初步估计的ADI前加“暂定”字样，即TADI（temporary acceptable daily intake）。1989年第21届FAO/WHO农药残留法规委员会根据JMPR的建议取消TADI方式，要求尽可能早日提供充足的毒性资料，以确立正式的ADI值。受此影响，在TADI基础上建立的TMRL（暂定允许残留量）也基本上失去了存在的意义。

#### 3.3.3. 指导残留限量[38]

指导残留限量（guideline level）指某种农药在ADI及MRL尚未确定前或TMRL取消后，为供有关机构工作参考而定的参考性残留限量。

#### 3.3.4. 外来农药残留限量

外来农药残留限量（extraneous residue limit）指不是由于生产需要施用农药造成残留，而是由于其他原因使作物或食品中含有一些无法避免的残留农药的最大限量。过去曾叫做实际残留限量（practical residue limit），1976年改用现名。

### 3.4. 作为其他农药代谢物农药的残留估评

某些农药的代谢物也被登记为农药。在此情况下，农药及作为前者代谢物的另一种农药残留的表达常遇到困

难。食品残留分析时往往并不知道所用农药是哪一种。首先，联合国 FAO 植物生产及保护联席会议于 1979 年已明确指出残留的定义中包含亲本农药的代谢物，这是回答这一问题的前提；其次，在可能时，要对农药及作为该农药代谢物的另一农药分别根据监督下的试验求取各自的 MRL；最后，在不可能分别测定 MRL（如亲本农药迅速降解）时，具体食品的 MRL 一律以代谢物的残留来表示，而不管残留的来源，在作残留评价时则需指明数据是基于哪个供试化合物取得的。

## 3.5. 农药在环境中的行为及指标测试

### 3.5.1. 农药在环境中的行为

农药在环境中的行为指农药在环境（大气、水体、土壤及生物圈）中的去向。研究与观测农药在环境中的行为有助于明确农药在环境中的残留性、移动性和富集性，进而明确其对环境生态的潜在危险。农药的物理、化学性质与其在环境中的行为具有密切的关系，从而形成农药在环境迁移转化过程中的行为特征，包括物理行为特征、化学行为特征以及生物效应 3 个方面。

农药在环境中的行为是环境化学动力学的研究对象之一。在这方面，环境化学动力学主要探索农药的哪些性质与其在环境中的行为关系最大、农药及有关环境的性质以什么方式决定该农药在环境中的去向和这种方式在多大程度上决定人及生物接触农药的量。环境化学动力学的研究已从回顾性分析转向定量预言，实验室研究与化学结构的推断相结合形成了这种定量预言的基础。

农药在环境中的去向如下。

（1）大气　农药在大气中以气溶胶或蒸气形式存在，来自于施药土壤及作物表面的蒸腾作用、风蚀作用及水体的共蒸馏作用，此外还有农作物的燃烧。大气中的农药可能是瞬间的、变化的。已发现大气中的农药转入雨水、尘埃中，并移至遥远地区，还发现欧非贸易风携带有机氯农药完成全球性转移。

（2）土壤　施于土壤-植物系统的农药有一半蒸腾到大气中，其余被光解、被植物吸收、降解或残留在植物中。落入土壤的农药可经植物的种子、根部吸收，其余被土壤吸附，在土壤中经雨水或灌溉水淋溶而垂直移动，或经渗溢、径流作用而横向移动。垂直移动在个别情况下可导致地下水污染；横向移动则使农药流失到水沟及其他水域，造成水体污染。进入土壤的农药除在光照下降解外，还在土壤介质、微生物及动植物体内遭到化学的、生物化学的降解与代谢作用。未被降解的农药亲体和降解过程中的产物则广泛参与生物富集。

（3）水体　地表径流、工业污水、空气飘移、动植物残骸、排泄物以及食物链中的农药均可进入渠道、河、塘、湖、海等水体，其中以径流为主。进入水体的农药可再挥发或沉淀在水底，形成动态平衡。

### 3.5.2. 指标测试[3]

为了掌握农药在土壤中的行为，需对以下指标加以测试。

3.5.2.1. 挥发[3]　农药的挥发性是指在一定气温下 1L 空气中农药饱和蒸气的量。农药的挥发性直接决定着农药逸入生产车间和田间的浓度，其量受土壤和气象条件的影响。高温、大风加速挥发，土壤水分越大挥发越多，土壤的吸附性及农药的水溶性也是影响挥发的因素。在水体中的共蒸馏是农药逸散的主要途径。

3.5.2.2. 土壤吸附[3,39~46]　是指农药被吸持在土壤中的能力。影响农药土壤吸附的因素有农药的水溶性、分配系数和离解特性，土壤有机质含量、粘土含量及矿物质种类，土壤结构、水分含量、离子交换量、温度、pH 值等。吸附作用不仅控制着农药经淋溶、挥发而迁移消散的速度，而且调节着微生物降解的速度，土壤吸附与解吸的平衡决定着每个化合物在土壤溶液中的浓度以及可供微生物分解的程度。

3.5.2.3. 淋溶[3,40,47,48]　指农药随水流动而移动的作用。农药在土壤中的淋溶作用与吸附作用有密切关系，凡使吸附作用加强的因素均可使淋溶作用减弱。溶于水的农药在灌溉水和雨水充足的情况下在土壤中可能移动较深，但大部分农药由于被土壤吸附而保持在表层，旱田更是如此。水田每日渗水可达 1cm，日积月累，农药移动溶脱较多，但大部分仍在表层，不过在某些情况下悬浮于水中的农药微粒通过土壤孔隙可以达到意想不到的深处。

鉴于淋溶与吸附的关系，可利用土壤吸附常数估计农药在土壤中的移动性，淋溶作用亦可用土壤柱淋溶法或土壤薄层层析法测定。

3.5.2.4. 土壤降解[3,39,49,50]　是农药在土壤中受到的化学、微生物及光降解作用的综合反应。土壤中的多种游离基可促使农药活化，游离阳离子的存在促进水解，还原土壤中过量铁离子则促进还原反应。微生物降解作用受到土壤环境条件（有机质含量、pH 值、水分、温度等）的影响更为明显。已发现多种“农药分解菌”，实际上是普通菌种，由于多次反复施用某种农药而增长了分解力。土壤降解试验包括室内及田间试验两部分（一般先不考虑光解），但只对残留性较强的农药才安排田间试验（并补充光解试验）。

农药土壤降解的测定主要是把放射性同位素示踪和各种色谱法以及化学的、生化的手段结合起来反复运用来完成的。总体平衡是不可忽略的，要在三角瓶恒温土壤培育试验中将分解量持续到 90% 以上（至少要达到两个半衰期，即分解量＞75%）时，方可用指数回归方程求取半衰期，此间一般取样 5～7 次。进一步的工作则是鉴定

降解产物。

3.5.2.5. 水环境中的降解[3,39] 是直接施用农药的水域或可能受污染的水域中该农药生物、化学与光降解的综合反应。

生物降解的测试设计与前文土壤降解雷同，采回的水及底泥样品在室内混合，底泥保存在嫌气条件下，试前预培养数天。试验中在恒温下定期取水样至降解量在75%以上，求出半衰期，鉴定降解产物。

农药水解测定采用灭菌容器，先在高温(70℃)下培养48h，如水解量少于生物降解量的10%，则认为该农药具有化学稳定性，无须进一步试验；否则进一步降温培养，定期取样至降解量高于75%。结果计算同生物降解。如预计水体总降解量低、农药残留期可能较长，则需安排野外试验。

3.5.2.6. 光降解[3,51] 是指农药在太阳光的辐射与影响下发生的降解作用。光源、光强度、敏化作用，当然还有农药本身的物化特性等均影响着降解速度和分解产物的性质。

光降解试验可将农药分散在固体的支持物如滤纸、铝片、土壤表面或玻璃板上进行。但光能很少能透过结晶沉积物内部，因此一般农药在固体状态下光降解作用最小，在这种状态下如发生光降解，则说明被检农药极不稳定。大部分农药在溶液的状态下经受某种光降解。这类试验须在封闭无菌状态下进行，以免除生物降解与挥发的干扰。容器的受光面要采用石英玻璃，以保证紫外光的通过。溶液中的农药浓度、液层的厚度和搅拌的程度是影响试验结果的主要因素。农药浓度一般以50～500mg/L较为满意，难溶于水的可加有机溶剂助溶；液层薄可使较多的化合物受到光照；搅拌在使溶液不断接受光照方面是重要的。用人工光源摸拟太阳光，光化学上重要的290～370nm波长区与日光极为相似。试验过程中定期测水样中农药浓度的变化，直至降解量高于75%，计算半衰期并鉴定降解产物。试验设黑暗中的空白对照。

## 3.6. 农药对非靶生物的影响

农药对非靶生物的影响系指农药对防治对象以外的环境中生物的影响[3,52,53]。对于农药对环境的影响，仅进行化学的和生物化学的研究并不能搞清全貌，只有与生物学的试验研究相结合才能明确全部原始因果关系。在靶标生物与非靶生物并存的生态环境中使用农药难免对非靶生物造成危害，不同的农药品种由于施用对象、施药方式、毒性及危及生物种类的不同，对非靶生物影响的程度也随之而异。农药对生物群落的影响可能破坏生态平衡。特别是在不合理使用农药的情况下更是如此。环境生物种类繁多，只能选择有代表性并具有一定经济价值的水生、陆生和土壤生物进行安全评价。作为非靶生物的鸟、兽、鱼等的急性中毒现象易于发现与评价，但亚致死的、长期持续的毒性作用则难以测定与评价。目前，对非靶生物的安全评价首先着重于急性毒性测定；对一些在环境中难以降解的或经常大量使用的农药，特别是毒性大、脂溶性高的农药，需进一步做慢性试验(配合生物富集试验)；某些生物的繁殖受农药的影响较为突出，则需安排生殖毒性试验。

### 3.6.1. 农药对鱼及水生生物的毒性评价[3,52～55]

包括农药对内陆及沿海水域鱼贝类和水蚤、藻类等水生生物的毒性评价。鉴于内陆水面及沿海渔业的重要性，对于农药(特别是施于水田和因地区及气象条件喷施后可能流入河流池塘的农药)对水生生物危害的研究受到极大的重视。目前对于农药对淡水生物毒性(包括不同类别生物敏感性差异、种群间的相关性、温度对毒性的影响等)的研究较为透彻，为新农药安全评价试验的设计提供了良好的基础。

国际上常用的供试鱼种有斑马鱼、鲤鱼、翻车鱼、虹鳟等。鱼毒大小一般以某一测定时间内的半数致死浓度($LC_{50}$)来表示。日本农林省曾通告以处理后48h半数致死浓度作为急性鱼毒指标，为了更全面、准确地评价农药对鱼贝类的危害，又规定了根据危险度来评价的方法。

鱼的急性毒性测定方法分为静态法、半静态法和流动法3种。在中国当前情况下，采用半静态法较为经济实用。采用适当的容器，在适宜的条件下记录8h、24h、48h、72h、96h鱼的死亡率和中毒症状，以概率法求取相应时间的$LC_{50}$。

试验用蚤种选用大型蚤。在适宜的条件下用静态法培养，以显微镜下观察到的心脏停跳为死亡依据，记取处理后24h及48h的死亡率，用概率法求得相应时间的$LC_{50}$。

国际上供试藻种有月牙藻、栅裂藻、小球藻等。这些藻种国内均易得到，为便于比较，国家环保局建议采用栅裂藻。供试藻在振摇或间歇振摇下培养，根据藻细胞数在单位培养液中的变化，求取24～96h内各相应时间的半数抑制浓度($EC_{50}$)。

鱼贝类及水生生物的农药毒性评价，今后宜加强海产生物领域的测试研究，评价测试内容也应涉及到形态、生理等各方面。此外，农药在水域中的分解、消失，农药代谢及代谢物的毒性，农药对水生生物的亚慢性、慢性毒性和生物富集等关系到整个生态系统的问题，均属安全评价的必有内容。只有综合分析这一切才能得出正确的结论。

### 3.6.2. 农药对陆生生物的毒性评价[3,52,54,55]

包括农药对鸟类、蜜蜂及其他传粉昆虫、害虫天敌等的毒性评价。农药对这类非靶生物的影响不仅涉及到生态平衡、人类健康等问题，有的还与农药防治效果及作物

产量有关。

施于农田及林间的农药可直接或间接地与鸟类接触，某些残留期长、对鸟类有长期暴露影响的农药可能影响鸟的生殖。国际上用鸽、鹌鹑、野鸭等做试材，其中鹌鹑便于饲养，最为理想。在哺乳动物试验中 $LD_{50}>50mg/kg$ 的农药可免做对鸟类的口服急性毒性试验；如已知施药期间鸟类与农药有一定接触，且该农药在哺乳动物体内有一定富集作用，则需在急性口服试验外再做 5 天药饲试验；对少数需安排繁殖试验的农药，主要观察其对鸟类取食性能、生殖行为、蛋壳厚度、孵化率及成活率的影响；对一些用实验室研究还难以明确其危害性的农药，需进一步做笼养试验，甚至野外试验。

蜜蜂及其他传粉昆虫对农业增产起着重要作用，但它们对多种农药敏感。国外有关测试部门同时采用蜜蜂及野蜂做试验。在中国目前情况下，国家环保局建议采用普遍养殖的意大利成年工蜂作试验蜂种。根据蜜蜂在田间与农药接触的方式，安排摄入与接触两种试验，前者系将一定量农药溶于糖水或蜂蜜中喂养蜜蜂，后者用微量注射器将药液滴于蜂的前胸、背板处，求取 24h 的 $LC_{50}$ 或 $LD_{50}$。

家蚕由于吞食农药污染的桑叶，或由于熏蒸作用，造成急、慢性中毒。急性中毒表现为突然停止取食、乱爬、吐液、痉挛及麻痹、迅速死亡；慢性中毒者生长发育不齐，虚弱，不结茧或结畸型茧等。对供试蚕种尚无统一规定，目前只能用农药使用地区常用的品种作试材。在急性试验中选择敏感的 2 龄蚕供试，设计分食下毒叶法及熏蒸法两种，求取 24h 的 $LC_{50}$ 或 $LD_{50}$。

广谱杀虫剂不但作用于害虫，也作用于天敌，破坏生态平衡，造成害虫再度猖獗。害虫的天敌很多，其中以赤眼蜂和蛙最具代表性。

稻螟赤眼蜂与欧玉米螟赤眼蜂被推选为供试蜂种。将赤眼蜂卵接种于寄生米蛾卵中，于蜂的各发育阶段做农药处理，在指形管中培养，测其羽化率，从而可求出各发育期的 $LC_{50}$。成蜂的毒性在施过药的指形管中测试，蜂在管中爬行 1h 后转移到无药的指形管中，24h 后检查死亡及存活数，求得 $LC_{50}$。

蛙类的毒性试验宜选择泽蛙的蝌蚪为试材。以玻璃缸为试验容器，在给药后 24h、48h 记录蝌蚪死亡率，求取 $LC_{50}$。

### 3.6.3. 农药对土壤生物的毒性评价[3,56~58]

包括农药对土壤的耕耘者蚯蚓的毒性评价和对土壤微生物的影响。

农药对蚯蚓的毒性主要由残留于土壤中的农药与蚯蚓接触和被蚯蚓吞食所致。采用人工配制的标准土壤在培养缸中进行毒性测定，于处理后 7 天及 14 天检测死亡率，求取 $LC_{50}$。

农药对土壤微生物的影响是一个十分复杂的问题，不能一概而论。大多数杀虫剂在常规用量下对土壤微生物无不良影响。有的杀虫剂可使与土壤肥力有关的微生物增加，从而促进作物生产。施用杀菌剂可能招致有利与不利两种情况，固氮菌被某些杀菌剂杀死，这是不利的；硝化和反硝化细菌在土壤中不形成芽孢，容易被杀菌剂杀死，氨化细菌则形成芽孢，不易被杀死，导致氨的积累，产生肥效，这是有利的。除草剂中有的能刺激固氮菌的固氮作用，有的则不然。在新药鉴定试验中要考虑到各种可能性，做出中肯的分析。

用测定土壤微生物呼吸强度的方法，可推断农药对土壤微生物总活性的影响。以土壤中 $CO_2$ 释放量的变化反映土壤微生物受农药抑制的程度，是本试验的关键。试验在恒温箱中进行，保温培养后第 5 天、10 天、15 天时更换密封瓶中的碱液，测定所吸收的 $CO_2$ 的量。

## 参考文献


[1] 严松年，“毒理学的发展及其任务”，载于《毒理学基础与进展》，1～9 页，中国预防医学科学院卫生研究所，北京，1986 年。

[2] 吕伯钦，“化学物质的安全评价”，载于《毒理学基础与进展》，160～167 页，中国预防医学科学院卫生研究所，北京，1986 年。

[3] 蔡道基等，《化学农药环境安全评价试验准则》，国家环境保护局，北京，1989 年。

[4] Doull, J., “The Past, Present and Future of Toxicolog”, *Pharmacol Rev*(*Suppl.*), **36**(2), 15s～18s(1984).

[5] 中华人民共和国农业部农药检定所，《农药登记要求》。

[6] 中华人民共和国卫生部、农业部，《农药安全性毒理学评价程序》。

[7] 刘毓谷主编，《卫生毒理学基础》，1～12 页，人民卫生出版社，北京，1986 年。

[8] 樊德方，《农药残留量分析与检测》，1～7 页，上海科学技术出版社，上海，1982 年。

[9] 上海第一医学院、中国医学卫生研究所主编，《食品毒理》，299 页，人民卫生出版社，北京，1977 年。

[10] Raymond A. Cardona, “Current Toxicology Requirements for Registration”, in Nancy N. Ragsdale, Ronald J. Kuhr (eds), “Pesticides Minimizing the Risks”, pp. 14～19, American Chemical Society, Washington, USA, 1987.

[11] 同[7]，71～163 页。

[12] “GLP Standard Applied to Industrial Chemicals”, Planning and Coordination Bureau, Pharmaceutical Affairs Breau, Ministry of Health and Welfare Basic Industries Bureau, Ministry of International Trade and Industry, 1983.

[13] Randall, L. C., *Teratology*, **19**(3), 305(1979).

[14] Weisburger, E., "Techniques for Carcinogenicity Studies", *Cancer Res.*, **41**, 3690～3694(1981).

[15] Weil, C. S., McCollister, "Relationship Between Short and Long-term Feeding Studies in Designing An Effective Toxicity Test", *Agric. Food Chem.*, **11**, 486～493 (1963).

[16] 王淑洁,"化学诱癌试验安全评价的有关问题",农药检定,(3),20～24(1988)。

[17] Frederick J. De Serres, "New Approaches for the Use of Short-term Genotoxity Tests to Evaluation Hutagenia and Carcinogenic Potential", in Nancy N. Ragsdala, Ronald J. Kuhr(eds), "Pesticides Minimizing the Risks", pp. 37～42, American Chemical Society, Washington, D. C., USA, 1987.

[18] McCann, J., Choi, E., Yamasani, E., Ames, B. N., *Proc. Nat. Acad. Sci. (USA)*, **72**, 5135～5139(1975).

[19] Ashoy, J., Purchase, I. F. H., *Environ. Mutagen*, **5**, 747～758(1985).

[20] Dennis V. Parke, "Significance of the Metabolism of Xenobiotics for Toxicological Evaluation", in Ivan Bartosek Amalia Guaitani Ernesto Pacei(ed.), "Animal in Toxicological Research", Raven Press, New York, 1981.

[21] Ohkawa, H., Miyamono, J., "Experimental Procedures for Metabolism and Degradation Studies of Pesticides", *J. Pesticides Sci.*, **4**, 71～84(1979).

[22] Parre, D. V., "Metabolism and Kinetics of Toxic Chemicals", in "Evaluation and Risk Assessment of Chemicals", pp. 150～160, WHO Reginal Office for Europe, Cophenhagen, 1982.

[23] Partanen, T., "Evaluation and Risk Assessment of Chemicals", pp. 89～101, WHO Reginal Office for Europe, Copenhagen, 1982.

[24] "On Good Laboratory Practice Standards for Toxicology Studies on Agriculture Chemicals", Director-General of Agriculture Production Breau, Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries, 59 Noksan No. 3850, August 10, 1984.

[25] 中华人民共和国农牧渔业部农药检定所,《农药管理文件汇编》,90页,1983年。

[26] Jean M. Taylor, "Good Laboratory Practice Regulations: Patential Impact on Future Laboratory Design and Management", in "Concept of Toxicology", vol. 1, pp. 77～83, Karger Basel, 1984.

[27] "Good Laboratory Practice", the UK Compliance Programe, Department of Health, London, 1989.

[28] Falconi, G., Nava, A., Cuttica, A., "Good Laboratory Practice and Animal Care", in Ivan Bartosek Amalia Guaitani Ernesto Pacei(ed.), "Animal in Toxicological Research", Raven Press, New York, 1981.

[29] George W. Ware, "Pesticide Theory and Application", p. 286, WH. Freeman and Company, San Francisco, 1982.

[30] Flint, D. R., "The Toxicological Significance of Large Animal Metabolism Studies with Pesticides", in G. Wayne IVIE, H. Wyman Dorough(eds), "Large Animal Metabolism Studies", pp. 1～16, Academic Press, Inc., New York · San Francisco · London, 1977.

[31] Shooichi Matsumare, "Metabolism of Pesticides in Higher Plants", in Fumio Matsumura et al. (eds), "Environmental Toxicology of Pesticides", pp. 341～364, Academic Press, New York · London, 1972.

[32] 同[8],8页。

[33] 杨曼君,"农药残留分析中植物样品的前处理",农药科学与管理,(4),28(1989)。

[34] 同[8],27～114页。

[35] 山本出、深见顺一主编,李范译,《农药的设计与开发指南·第2册·农药的代谢降解与毒理》,19～42页,化学工业出版社,北京,1991年。

[36] Paulson, G. D., "Techniques and Procedures Used to Study the Metabolism of Pesticide in Large Animal", in G. Wayne IVIE, H. Wyman Dorough (eds), "Large Animal Metabolish Studies", pp, 17～46, Academic Press, Inc., San Francisco · London, 1977.

[37] 钱传范,"美国环保局在制定允许残留量时必需的化学资料",农药科学与管理,(3),13～15(1990)。

[38] 庄无忌,"第21届FAO/WHO农药残留法规委员会会议简报",农药科学与管理,(3),22～27(1990)。

[39] Lichtenstein, E. P., "Presistence and Fate of Pesticides in Sail, Water and Crops; Significance to Humans", in Tahori, A. S. et al. (eds), "Fate of Pesticides in Environment", Gordon and Breach Science Publishers, 1972.

[40] Baily, T. E., White, J. L., "Factors Influencing the Adsorption, Desorption and Movement of Pesticides in Soil", *Residue Revi.*, **32**, 29(1970).

[41] Edwards, C. A., *Residue Rev.*, **13**, 83(1964).

[42] Upchurch, R. P., *Residue Rev.*, **16**, 45(1966).

[43] Bailey, G. W., White, J. L., *Residue Rev.*, **32**, 29(1970).

[44] Bailey, G. W., White, J. L., *J. Agr. Food Chem.*, **12**, 324 (1964).

[45] 上海植物生理研究所植物激素室除草组编译,《除草剂的降解》,143～144页,上海人民出版社,上海,1974年。

[46] Hance, R. J., *Weed Res.*, **5**, 98(1965).

[47] Lichtenstein, E. P., Shulz, K. R., Fuhreman, T. W., *J. Agric. Food Chem.*, **20**, 83(1972).

[48] Harris, C. I., *J. Agric. Food Chem.*, **17**, 80(1969).

[49] Williams, P. P., *Residue Rev.*, **66**, 63(1977).

[50] 鹫塚昭二,"微生物の生態",p. 65,大学出版センター,1977.

[51] 同[45],368页。

[52] 同[31],p. 487.

[53] 同[31],p. 525.

[54] 蔡道基等,"化学农药对生态环境安全评价研究",农村生态环境,(2),(1986)～(4),(1987)。

[55] FAO of the United Nations, "Guideline on Environmental Criteria for the Registration", Roma, March, 1985.
[56] Balicka, N., Kresel, Z., *Weed Res.*, **9**, 37(1969).
[57] Cowley, G. T., Lichtenstein, E. P., *J. Gen Microbiol*, **62**, 27(1970).
[58] Dalton, S. A. et al., *Appl. Microbiol.*, **20**, 662(1970).

nü
## 钕　Neodymium
见稀土元素。

nuo
## 锘　Nobelium
见锕系元素和锕系后元素。

oudan ranliao
## 偶氮染料　Azo Dyes
见染料及染料中间体；酸性染料；直接染料。

paiding
## 哌　啶　Piperidine
见吡啶及其衍生物。

paiqin
## 哌　嗪　Piperazine
见胺。

paomo he fapaoji

# 泡沫和发泡剂　Foams and Foamers

盛启昌　山西省化工研究所


1. **泡沫** …… 491
1.1. 定义 …… 491
1.2. 形成及性质 …… 491
1.3. 种类 …… 492
1.4. 应用 …… 492
1.5. 聚合物泡沫 …… 493
2. **发泡剂** …… 494
2.1. 概述 …… 494
2.2. 主要类别 …… 494
2.2.1. 物理发泡剂 …… 494
2.2.1.1. 挥发性有机化合物 …… 494
2.2.1.2. 卤代烃 …… 495
2.2.2. 化学发泡剂 …… 495
2.2.2.1. 无机化学发泡剂 …… 495
2.2.2.2. 有机化学发泡剂 …… 496
2.3. 重要品种介绍 …… 502
2.3.1. 偶氮二甲酰胺(ADC) …… 502
2.3.2. *N*,*N*′-二亚硝基五亚甲基四胺(DNPT) …… 505
2.3.3. 4,4′-二磺酰肼二苯醚(OBSH) …… 506
2.4. 发泡助剂 …… 507
2.4.1. 尿素及其衍生物 …… 507
2.4.2. 金属氧化物及金属盐类 …… 508
2.4.3. 其他 …… 508
**参考文献** …… 508


## 1. 泡　沫[1~4]

### 1.1. 定　义

泡沫是不溶性气体分散在液体中生成的许多泡（常称气泡，通常指气体被液膜包裹着形成的球形物，这些泡便是泡沫的组成单元），由于它们轻，总是很快上升到液面上，形成含少量液体的许多泡的聚集物。

### 1.2. 形成及性质

现以空气-水组成的泡沫为例对泡沫的形成机理加以阐述。纯水是不能产生泡沫的。水作为分散相，它的表面张力比较大（25℃时为0.07197N/m），只有加入适量表面活性剂，使其表面张力下降，才易形成气泡。

气泡的形成过程是：含表面活性剂的水溶液经搅动或鼓气，空气进入液体并粗分散成许多气泡，气泡首先被一层表面活性剂单分子膜包围（表面活性剂的疏水基团朝内，亲水基团朝外与水结合），气泡上升至液面，外面又有一层表面活性剂膜包围（亲水基团朝里，疏水基团朝外），两层膜之间有一水层（见图1）。由于表面张力作用，使其表面积趋向于最小，呈球形。许多泡聚集在一起，若气泡间液体较多时，气泡仍保持球形（见图2）。若气泡聚集得紧密，气泡壁膜互相影响，使泡的形状变成多面形体（见图3）群体，气泡间通道有节点连接成网络状。

泡沫是一种微小、多相、胶状的不稳定体系。它们的稳定性受膜的化学组成和流变性、液体的流动性、气体的扩散、被包围气体的量和泡沫液膜的排液速度等因素影响。

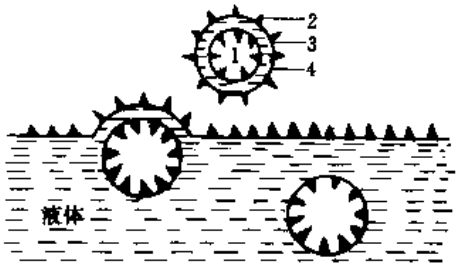



图1　泡沫气泡的形成和结构

1—空气泡；2—表面活性剂分子；3—泡沫层；4—夹层液体

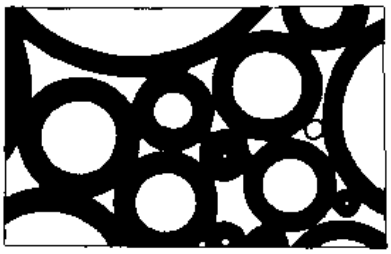


图2 球形泡沫

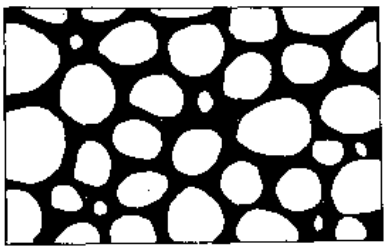


图3 多面体泡沫

现以3个气泡组成的简单泡沫系统为例来具体说明泡沫的不稳定性（见图4）。气泡之间的液膜通常称为平衡边界，以PB来表示。由于重力作用，使液膜的垂直部分液体逐渐流失。PB附近的液-气界面向气相一侧凹起，产生毛细管作用，使液膜中水平部分液体向PB处移动，也引起液膜中液体逐渐流失。这样液膜就变薄，使泡沫更不稳定。另一个不稳定因素是泡沫的再分布，大小不同的泡相接触，根据拉普拉斯（Laplace）方程可知，小泡的曲率半径小，泡内气体压强大；而大泡的半径大，泡内压强小。由于气体的渗透扩散作用，小泡中的气体通过液膜扩散到临近的大泡中，致使小泡变小以至消失，大泡变大最终也会破裂。

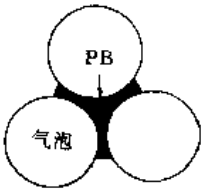



图4 3个气泡组成的简单泡沫系统

然而，决定泡沫稳定性的关键因素是液膜的强度。液膜强度主要取决于表面吸附膜的坚固性。在实验中，表面吸附膜的坚固性通常以表面粘度来量度。溶液的表面粘度增大，使泡沫液膜的表面强度增大，降低了液膜的排液速度，同时还可降低气体的渗透性，使气泡的再分布受影响，增加了泡沫的稳定性。表1列出几种表面活性剂水溶液的表面粘度和泡沫寿命。

表1 几种商品表面活性剂水溶液（0.1%）的性能

| 表面活性剂 | 表面张力 N/m | 表面粘度 Pa·s | 泡沫寿命 min |
|---|---|---|---|
| Santumerse 3 | 0.0325 | 0.03 | 440 |
| E607 ZL | 0.0256 | 0.04 | 1650 |
| 月桂酸钾 | 0.0350 | 0.39 | 2200 |
| 十二烷基硫酸钠 | 0.0235 | 0.55 | 6100 |

衡量泡沫稳定性的指标为泡沫的半衰期（指一定体积内泡沫排液到泡沫重量一半所需的时间），为了获得符合工艺要求的泡沫半衰期，可选择合适的发泡剂，控制适当的发泡比，此外还可添加泡沫稳定剂和增稠剂来达到目的。

加入少量的泡沫稳定剂可大大增加溶液的表面粘度（0.025%的十二烷醇便使0.5%的十二烷基硫酸钠水溶液的表面粘度增加6倍），从而增加泡沫的稳定性。

泡沫体的密度一般来说从20 g/L到500 g/L，泡的大小从50μm的微细泡到几毫米甚至几厘米的泡。由于泡沫轻、体积大，泡沫液的输送就有气阻，滞留性也比不发泡的母液大（表现为粘度高）。

## 1.3. 种 类

不论以何种方式（机械搅拌、超声波等）使一物质分散成微小粒子，分布于另一物质中所成的体系称之为分散体系。在分散体系中，被分散的物质称为分散相，而分散他物于其中的物质称为连续相或分散介质。

泡沫常以连续相或分散相不同进行分类，见表2。

表2 泡沫的种类

| 种类号 | 分散相 | 连续相 | 名 称 | 举 例 |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 气体 | 液体 | 泡沫 | 肥皂泡沫、浴液泡 |
| 2 | 液体 | 液体 | 乳浊液 | 水包油乳液、油包水乳液 |
| 3 | 固体 | 液体 | 悬浮液 | 胶水、浆糊 |
| 4 | 气体 | 固体 | 泡沫体 | 沸石、硅藻土、活性炭 |
| 5 | 液体 | 固体 | 膏状物 | 护肤霜、药膏 |
| 6 | 液体 | 气体 | 气溶胶 | 云雾、排出的水蒸气 |
| 7 | 固体 | 气体 | 气溶胶 | 烟雾、尘埃、宇宙尘 |

注：本文的泡沫是指比胶体分散度低的粗粒（指分散相微粒）分散体系，性质上与胶体特别是憎液胶体相近。

## 1.4. 应 用

在选矿上用泡沫漂浮吸附作用把有用的矿粉富集在

一起，达到分离的目的。如 $C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_2 \cdot HCl^-$ 表面活性离子对 $KAuCl_4^-$ 有很强的引力，使 Au 随泡沫富集于表面达到分离贵重金属的目的。表 3 即是泡沫浮选矿物的实例。

表 3　对辉铜矿的选矿

| 发泡剂 | 用量 g/t | 粗精矿产率，% | 粗精矿品位，% | 回收率 % | 浮选时间 min |
|---|---|---|---|---|---|
| 松油 | 60 | 8.13 | 21.94 | 91.35 | 15 |
| 一号乳化剂 | 200 | 5.70 | 27.84 | 94.32 | 15 |

泡沫大量应用于石油开采中，如配制充气钻井液（又称泡沫泥浆），可用于钻低压油井，并可提高产油量。对于易漏地层用泡沫泥浆可防止钻井液漏失。

采油中加入表面活性剂，可改变岩层的润湿性，使之亲水性增加，使岩层中的油容易被泵入的水置换出来。改变岩层的润湿性，还能使岩层孔隙增大，便于油流出。原油中加入适当的表面活性剂，可在油珠表面形成界面流变性好的膜，提高原油的流出速度。

石油开采中只有 30%左右的原油可用物理方法开采，采用化学方法可使采收率提高到 80～90%。化学方法中常用粘度比水高的泡沫驱油剂，驱油效果比水大。用 $C_{10\sim11}$ α-烯基磺酸盐 0.01～10%，加入适量水，充入不凝性气体（空气，最好是氮气）可用作驱油剂。用 $C_{20\sim28}$ 烷基苯磺酸、烷基甲苯磺酸或烷基二甲苯磺酸的锂、钠、钾或铵盐 0.01～10%，加入适量水和 1 种电解质，充入不凝性气体作驱油剂，能显著提高原油采收率[5]。

泡沫在洗涤剂方面的应用更是广泛，从衣物、设备的清洗到人们日常所用的浴液等。80 年代联邦德国、法国流行浴胶浴，这是用含各种表面活性剂、增稠剂、泡沫稳定剂等的粘度为 3～7Pa·s 的液体，还可添加皮肤调理剂、抗菌剂等配成的。洗浴时使浴胶流动，人体浸泡在浴液里，浴液中各种组分极易分散并产生适量泡沫，可用其擦洗身体。用浴胶洗浴后容易冲洗干净，感到皮肤润湿、柔软、无紧皱干燥的感觉，对粘膜刺激性小。

泡沫在食品工业也大量应用。最早的馒头、发面饼，后来的蛋糕、泡沫点心、饼干、面包等，现在的充气糖果（如海绵糖、牛轧糖、泡泡糖等）、夹心泡沫巧克力、啤酒、香槟酒等等都是泡沫制品。但在食品工业中，制糖时起泡容易“跑糖”，煎炸食品时容易起泡，这些情况下就要采取加入消泡剂来消除液面的泡沫，避免泡沫影响加工。消泡不仅在食品中需要，在印刷、涂料、石油开采中也需要（如钻井中为保持液柱有一定压力以防井喷、井塌，需加消泡剂消除钻井液中的泡沫）。具体见消泡剂。

泡沫灭火对于泡沫的要求特殊，要求泡沫轻、稳定，覆盖在着火物体或油料上的时间要长得足以使火熄灭。

此外还有泡沫塑料、泡沫橡胶、泡沫玻璃、泡沫混凝土等等，它们都广泛用于各行各业，具有良好的隔音、隔热性能。

泡沫在纺织工业中也广泛应用，70 年代中后期，美国、德国、荷兰、英国、日本等国都大力发展起以整理为先导的泡沫工艺。80 年代初，中国依靠自己的力量也应用了泡沫整理工艺。目前世界上各种泡沫染整生产线已达数百条，其发展十分迅猛。其优点是节约能源，用空气代替水作稀释剂的泡沫新技术，使纤维的烘干能耗大大降低。泡沫工艺还可减少或消除泳移，提高产品质量。在染整加工中，利用泡沫技术，用少量溶剂稀释化学药品制成的处理浴，以空气代替水，可使染化料均匀地施加到织物上去，排水少、成本低。

泡沫的应用十分广泛，但它在某些方面也有害，对泡沫的研究就是要利用其特性，加以控制，使其能按人们的需要发挥更大的效益。

## 1.5.　聚合物泡沫

聚合物泡沫形式很多，泡沫塑料和泡沫橡胶是常见的主要产品，因其具有质轻、隔热隔音、缓冲性好等多种优点，广泛用于工业和日常生活中。

泡沫材料按泡孔形式不同可分为开孔型（贯穿孔）泡沫和闭孔型泡沫两种。按硬度不同又可分为软质泡沫、硬质泡沫和半硬质泡沫 3 种。用胶乳生产的软质泡沫常称为胶乳海绵。

泡沫材料的制造均需经过发泡或起泡过程，常采用的发泡形式有以下几种。

（1）用压力将惰性气体压入糊状聚合物组合料中，然后进行加工发泡。

（2）将能溶于聚合物的低沸点液体加到聚合物组合料中，在加工过程中，该液体汽化使聚合物发泡。

（3）将发泡剂与聚合物组合料混合，在加工过程发泡剂适时分解释放出气体，使聚合物发泡。

（4）因物料各组分间相互作用而产生气体，使聚合物发泡。例如，聚氨酯泡沫塑料即可用此法来制备（另见聚氨酯）。

（5）将树脂溶液与表面活性剂混合，通过强烈搅拌使空气混入，产生空气-机械泡沫，来达到发泡目的。胶乳海绵生产即可采用此法[5a]。

发泡过程大致分为以下 4 个阶段。

（1）混料阶段　将固体粉状发泡剂（或复合料）与聚合物一起加入混合器，随着混合器缓慢而长时间的转动，使其中的物料混合均匀。

（2）发泡阶段　混好的物料在挤出、模压等加工过程中，发泡剂适时释放出气体，在物料熔融体内生成许多细小、均匀分布的独立气穴。

（3）膨胀阶段　随着加工温度升高，熔融体粘度减

小，加之发泡剂放出的气体增加，使气穴逐渐膨胀、扩大。

(4) 稳定阶段 因为交联、降温或其他原因致使熔融体粘度增大，发泡剂放出的气体减少或停止，使气穴不再膨胀，逐渐趋于稳定，最后经冷却定形便成了表面光滑的微孔结构制品。

## 2. 发泡剂

### 2.1. 概 述

发泡剂 (former; forming agent; blowing agent; expanding agent) 是一种能掺进聚合物 (或组合料) 中，在加工过程中适时释放出气体，使聚合物形成微孔结构的物质。它们可以是固体、液体或气体。

早在19世纪中叶，人们就用碳酸铵和挥发性液体作发泡剂来制造海绵制品。1940年杜邦公司首先用 *N*-苯基偶氮氨基苯作发泡剂用于工业上，开创了有机发泡剂的先例，随后又相继开发了偶氮二异丁腈、二亚硝基五亚甲基四胺，有机化学发泡剂日益显露其优点并得到迅速发展。50年代初，偶氮二甲酰胺以其无臭味、无毒、不污染、不助燃 (且有自熄性) 等优点，发展成发泡剂的主力，并一直占发泡剂用量的大部分。50年代以后，发泡剂的进展是不断改进制造工艺，开发活化、改性系统，拓展发泡剂的应用范围。

### 2.2. 主要类别

发泡剂按其产生气体的方式不同可分为物理发泡剂 (由其物理变化来产生气体) 和化学发泡剂 (其本身分解而产生气体) 两大类。

#### 2.2.1. 物理发泡剂

物理发泡剂是依靠物质本身的物理变化(汽化、膨胀等)来达到发泡目的的一类化合物。它们大多是一些低沸点、易挥发液体，也有少数几种是气体 (如氮气、二氧化碳等)，或是易升华的固体。常用物理发泡剂的有关性质见表4。

对物理发泡剂的要求：

a. 必须无臭味，无毒，不燃。

b. 必须无腐蚀性。

c. 热稳定性要好，不易与其他物质发生化学反应。

d. 应不损害聚合物的物理性质和化学性质，最好在低温下能溶解于聚合物或使聚合物溶胀。

e. 有较快的蒸发速率 (即比热容低、汽化潜热低)。

f. 汽化时，通过聚合物膜的渗透速率应低于它在空气中的扩散速率。

g. 来源充足，价格低廉。

2.2.1.1. 挥发性有机化合物 $C_4$～$C_7$ 各种烷烃都可作发泡剂。它们来源充足，价格低廉，毒性低。但是它们大都是易燃物，使用受限。有资料报道，可将其与低密度不燃性气体混合，来克服其易燃易爆性[9]。

表4 常用物理发泡剂的有关性质[6~8]

| 物理发泡剂 | 分子量 | 密度 (25℃) g/ml | 沸点 ℃ | 汽化热 J/g | 发泡效率，% 在沸点下 | 发泡效率，% 在100℃下 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 氮气 | 28.01 | $1.25\times10^{-3}$ | | | | |
| 二氧化碳 | 44.01 | $1.977\times10^{-3}$ | | | | |
| 丁烷 | 58.12 | | | | | |
| 正丁烷 | | 0.6012[0] | −0.5 | 385 | 232 | 316 |
| 2-甲基丙烷 | | | −11.5 | 366 | | |
| 戊烷 | 72.15 | | | | | |
| 正戊烷 | | $0.616^{30}$ | 36.1 | 360 | 216 | 261 |
| 2-甲基丁烷 | | 0.615 | 27.8 | $132^{25}$ | 210 | 261 |
| 2,2-二甲基丙烷 | | 0.613 | 9.5 | | 196 | 260 |
| 1-戊烯 | 70.15 | 0.641 | 30.0 | | 227 | 281 |
| 己烷 | 86.17 | | | | | |
| 正己烷 | | 0.655 | 68.7 | $336^{60}$ | 212 | 232 |
| 2-甲基戊烷 | | $0.653^{15}$ | 60.2 | 320 | 207 | 232 |
| 3-甲基戊烷 | | 0.660 | 63.3 | | 211 | 234 |
| 2,2-二甲基丁烷 | | 0.645 | 49.7 | 309 | 204 | 229 |
| 2,3-二甲基丁烷 | | 0.657 | 58.0 | 314 | 207 | 233 |
| 1-己烯 | 84.17 | 0.669 | 63.5 | | 219 | 243 |
| 环己烷 | 84.17 | 0.774 | 80.8 | $397^{25}$ | 266 | 281 |
| 庚烷 | 100.20 | | | | | |
| 正庚烷 | | 0.679 | 98.4 | 322 | 206 | 207 |
| 2-甲基己烷 | | 0.674 | 90.0 | | 200 | 206 |
| 2,2-二甲基戊烷 | | 0.670 | 79.2 | $323^{25}$ | 193 | 204 |
| 2,3-二甲基戊烷 | | 0.691 | 89.7 | $342^{25}$ | 205 | 211 |
| 2,4-二甲基戊烷 | | 0.668 | 80.6 | $328^{25}$ | 193 | 204 |
| 3,3-二甲基戊烷 | | 0.689 | 86.0 | | 202 | 210 |
| 2,2,3-三甲基丁烷 | | 0.686 | 80.8 | 334 | 198 | 209 |
| 3-乙基戊烷 | | 0.694 | 93.4 | | 204 | 212 |
| 1-庚烯 | 98.20 | 0.693 | 93.2 | | 212 | 216 |
| 苯 | 78.11 | 0.874 | 80.1 | 394 | 324 | 342 |
| 甲苯 | 92.13 | 0.862 | 110.6 | 413 | 294 | 286 |
| 二氯甲烷 | 84.94 | 1.325 | 40.0 | | 404 | 482 |
| 三氯甲烷 | 119.39 | 1.489 | 61.2 | $279^{20}$ | 342 | 382 |
| 四氯化碳 | 153.84 | 1.584 | 76.7 | 195 | 296 | 316 |
| 二氯乙烯 | 131.40 | 1.466 | 87.2 | | 330 | 342 |
| 1,2-二氯乙烷 | 98.97 | 1.245 | 83.5 | $323^{82.2}$ | 370 | 388 |
| 三氯氟甲烷 | 137.38 | 1.476 | 23.8 | 182 | 261 | 329 |
| 二氯二氟甲烷 | 120.9 | 1.311 | −29.8 | 167 | 216 | 332 |
| 1,1,2-三氯三氟乙烷 | 187.39 | 1.565 | 47.6 | 147 | 219 | 255 |
| 二氯四氟乙烷 | 170.90 | 1.440 | 3.6 | 137 | 192 | 258 |

续表

| 物理发泡剂 | 分子量 | 密度(25℃) g/ml | 沸点 ℃ | 汽化热 J/g | 发泡效率,% 在沸点下 | 发泡效率,% 在100℃下 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1,1,1,-三氯-2,2-二氟乙烷 | 152.9 | 1.46 | 27.9 | 96 | 236 | 292 |
| 1,1,1,4,4,4-六氟丁烷 | 166.07 | | 24.6 | | | |
| 一氯二氟甲烷 | 86.47 | 1.194 | −40.75 | 233.5 | $337^{25}$ | 422 |
| 甲醇 | 32.04 | 0.787 | 64.6 | 1100 | 679 | 752 |
| 乙醇 | 46.07 | 0.785 | 78.3, | 854 | 491 | 521 |
| 1-丙醇 | 60.09 | 0.780 | 82.3 | $735^{20}$ | 378 | 397 |
| 乙醚 | 74.12 | 0.708 | 34.5 | $376^{30}$ | 240 | 292 |
| 2,2,3-三氟乙基异丙基醚 | 102.16 | 0.725 | 67.5 | 285 | 198 | 217 |
| 丙酮 | 58.08 | 0.785 | 56.2 | 524 | 365 | 413 |
| 甲乙酮 | 72.10 | 0.810 | 79.6 | 433 | 324 | 344 |

$C_4$ 烷烃可从油田湿气或炼油厂稳定塔的气体中分离出来，$C_5$～$C_7$ 烷烃存在于石油低沸点馏分中，混合物习惯上称作石油醚。

美国常用丁烷、正戊烷、戊烷作发泡剂[10]。

2.2.1.2. 卤代烃　这一类发泡剂毒性低，难燃，化学稳定性、热稳定性好，有良好的介电性能，是较理想的物理发泡剂。

(1) 全卤代烃——氯氟烃　常用的有三氯一氟甲烷(CFC-11)、二氯二氟甲烷 (CFC-12)。

1988 年国际上签订的《蒙特利尔协议书》提出一些卤代烃能破坏大气中的臭氧层，使其阻止紫外线的作用降低(致使人们患皮肤癌等疾病增多)，同时还影响地球的气候 (温室效应)。1990 年国际会议通过的修正案规定，要逐步减少直至完全停止生产这些卤代烃，CFC-11、CFC-12 就列在其中，因此各国正积极研制其替代产品。

(2) 部分卤代烃

a. 氢氟烃　此类物质可作为全卤代烃发泡剂的替代物，臭氧消耗潜能 (ODP 值) 和影响地球的温室效应值 (GWP 值) 都比 CFC-11、CFC-12 低，现开发出的发泡剂产品有 HCFC-22、HCFC-141b，都具有 CFC 类产品的优点，但是价格较高。

b. 氟烃　此类发泡剂的 ODP 值几乎为零，GWP 值也低，是极有希望的替代产品。但是它们目前的价格高，给推广应用增加了困难。现研制开发的产品有 HFC-134a、HFC-356[8]。

下面将卤代烃发泡剂的 ODP 值、GWP 值等数据列于表 5[11]。

物理发泡剂主要用于聚氨酯、聚苯乙烯树脂的发泡，也用于聚氯乙烯糊、聚乙烯、环氧树脂、脲醛树脂和酚醛树脂的发泡。

物理发泡剂虽然价格低廉，但是有的易燃、有的有毒、有的破坏大气中的臭氧层。加之使用物理发泡剂需要比较昂贵的专用设备，操作要求高，应用不便。

### 2.2.2. 化学发泡剂

化学发泡剂是一种热敏性化合物，它在一定温度下会分解，释放出一种或多种气体，可起发泡作用。化学发泡剂有无机化学发泡剂和有机化学发泡剂两种。

对化学发泡剂的要求：

a. 能很好地分散或溶合于聚合物中。

b. 应在所需要的狭窄温度范围内分解。

c. 分解时能快速释放出气体，而且能加以控制。

d. 分解放出的气体应无异味，无毒，没有腐蚀性，最好是氮气、二氧化碳。

e. 发泡剂本身应是低毒或无毒，无臭味，并且不影响聚合物的加工性能。

f. 分解残渣应是低毒或无毒，无臭味，能溶合于聚合物中，不析出喷霜，不影响聚合物的物理和化学性能。

g. 分解不应放出大量的热量，而可能引起聚合物变性甚至炭化。

h. 在通常贮存和运输时，应当稳定。

i. 来源充足，价格低廉。

2.2.2.1. 无机化学发泡剂　这一类发泡剂与聚合物的混容性不好，其应用受限。主要用于泡沫橡胶和海绵橡胶的生产，亦用作辅助发泡剂。它们价格低，易获得。

**表 5　卤代烃发泡剂的 ODP 值、GWP 值比较**

| 种　类 | CFC 类 | | HCFC 类 | | | HFC 类 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 11 | 12 | 22 | 141b | 123 | 134a | 356[8] |
| CAS 登录号 | [75-69-4] | [75-71-8] | [75-45-6] | [1717-00-6] | [306-83-2] | [811-97-2] | [407-59-0] |
| 分子式 | $CCl_3F$ | $CCl_2F_2$ | $CHClF_2$ | $CH_3CCl_2F$ | $CHCl_2CF_3$ | $CH_2FCF_3$ | $CF_3(CH_2)_2CF_3$ |
| ODP 值 | 1.0 | 1.0 | 0.05 | 0.08 | 0.02 | 0 | 0 |
| GWP 值 | 1.0 | 3.4 | 0.36 | 0.09 | 0.02 | 0.3 | 0.02 |
| 在大气中存在寿命,a | 60 | | | | 2 | | 0.4 |

(1) 碳酸氢钠 本品[144-55-8]为无臭无毒的白色粉末，密度2.20g/cm³，溶于水，几乎不溶于乙醇。于100℃左右开始缓慢分解，140℃时迅速分解，分解速度仍能控制。其分解过程为：

$$2NaHCO_3 \xrightleftharpoons{\triangle} Na_2CO_3+CO_2+H_2O$$

如果分解出的水成蒸汽，其发气量为267ml/g。实际上它分解不完全，放出的二氧化碳仅为理论量的一半左右，只有与硬脂酸、油酸等弱酸性物质并用，方能促进其完全分解。

本品价格低，但分解残渣为强碱性物，限制了它的应用。

本品主要用于天然橡胶和合成橡胶，制备开孔的海绵制品，用量一般为5～15%。亦可用于酚醛树脂、环氧树脂和丙烯酸树脂以及聚乙烯、聚氯乙烯等。

本品可与柠檬酸[77-92-9]配合作吸热性发泡剂[12]或成核剂[13]。

(2) 碳酸铵 本品[506-87-6]为带强烈氨味的白色结晶，溶于冷水，不溶于乙醇。易吸水而潮解成碳酸氢铵、氨基甲酸铵和氢氧化铵，所以它实际上是一混合物。本品不稳定，30℃左右即开始分解，50℃以上分解加快，80℃左右急剧分解。其分解过程为：

$$3(NH_4)_2CO_3+H_2O \xrightleftharpoons{\triangle} 2NH_4HCO_3+NH_2COONH_4+2NH_4OH$$

$$NH_2COONH_4 \xrightleftharpoons{\triangle} 2NH_3+CO_2$$

$$NH_4HCO_3 \xrightleftharpoons{\triangle} NH_3+CO_2+H_2O$$

$$(NH_4)_2CO_3 \xrightleftharpoons{\triangle} 2NH_3+CO_2+H_2O$$

本品是发气量高的发泡剂，其发气量为700～980ml/g。

因本品不稳定，贮存性差，在聚合物中分散困难且带氨味，致使应用受限。一般用于天然橡胶制造开孔的海绵，也可用作酚醛树脂、脲醛树脂、聚氯乙烯、氯磺化聚乙烯的辅助发泡剂。

有资料报道，将碳酸铵与氧化锌反应制成络合物，可提高其稳定性[14]。

(3) 碳酸氢铵 本品[1066-33-7]为白色结晶粉末，干燥品几乎无氨味，密度1.573 g/cm³，溶于水，不溶于乙醇。常压下有水汽存在时，60℃左右即开始分解。一般情况下分解温度要高些。

$$NH_4HCO_3 \xrightleftharpoons{\triangle} NH_3+CO_2+H_2O$$

若分解出的水成蒸汽，其发气量为850 ml/g。由于其分解是可逆的，压力增高便抑制其分解。

本品比较稳定，价格也低。主要用于生产海绵制品，用量为10～15%。

(4) 硼氢化物 碱金属的硼氢化物是近年来才被推荐作发泡剂的，它们分解放出大量氢气。以硼氢化钠[16940-66-2]为例，其分解过程为

$$NaBH_4+2H_2O \xrightarrow{H^+} NaBO_2+4H_2\uparrow$$

硼氢化钠是易吸潮固体，在潮湿空气中会缓慢分解。在酸性介质中，其发气量为2370ml/g。

硼氢化钾为白色结晶，通常贮存时不吸潮，在空气中能自燃。易溶于水，在酸性介质或升高温度会迅速分解，其发气量为1660ml/g。

由于硼氢化物价格高且有爆炸危险，使用时要有特殊的安全措施。它们一般作胶乳、聚醋酸乙烯、聚乙烯醇、二聚氰胺-甲醛树脂等含水体系的发泡剂。亦可作聚氯乙烯增塑糊（要有水和酸性介质存在）的发泡剂。

(5) 其他 无机叠氮化合物（如叠氮钙、叠氮钠等）也是较好的发泡剂。叠氮钙于110℃分解放出氮气，同时释放出大量热量。

镁、铝等轻金属粉末与酸性物质催化反应放出氢气，也可作化学发泡剂[14]。

聚合碳酸[10] (polycarbonic acid) 是一种吸热分解的化合物。它于160℃分解放出二氧化碳，发气量100ml/g，当加热到198℃时还会放出一些气体。它常与碳酸盐配合作吸热性发泡剂。

2.2.2.2. 有机化学发泡剂 这一类发泡剂与聚合物相容性较好，分解温度范围较窄，而且容易控制。分解

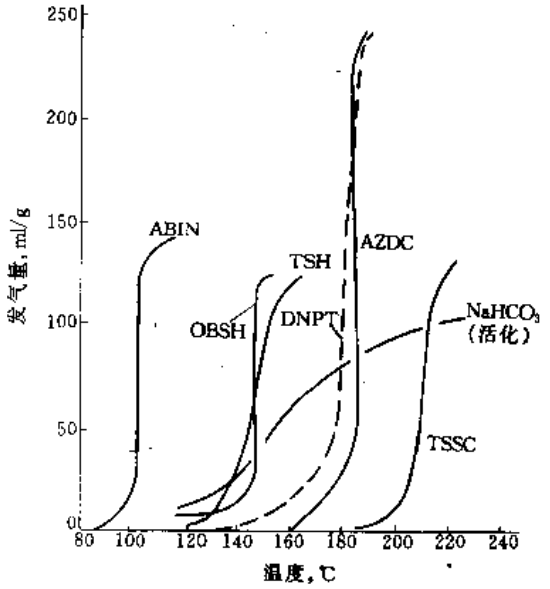
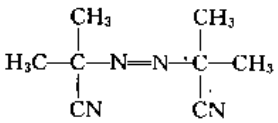
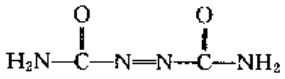
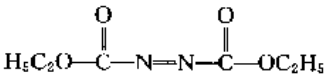
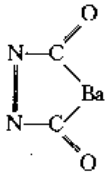
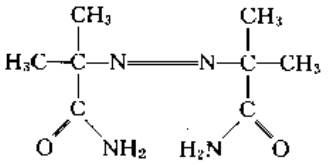
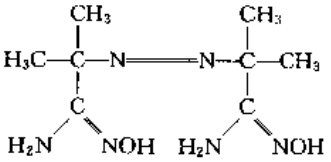
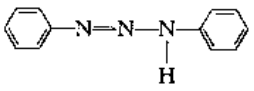
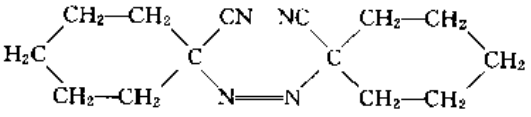



图5 常用发泡剂的比较图

ABIN—偶氮二异丁腈；AZDC（即ADC）—偶氮二甲酰胺；ADNPT—二亚硝基五亚甲基四胺；$NaHCO_3$—经活化的碳酸氢钠；OBSH—4,4′-二磺酰肼二苯醚；TSH—对甲苯磺酰肼；TSSC—对甲苯磺酰氨基脲

表 6　偶氮类发泡剂[15,16]

| 化学名称及缩写 | 结　构　式 | CAS 登录号 | 分解温度，℃ | 发气量，ml/g |
|---|---|---|---|---|
| 偶氮二异丁腈（ABIN） |  | [78-67-1] | 98～102 | 120～140 |
| 偶氮二甲酰胺（ADC） |  | [123-77-3] | 200～210 | 200～215 |
| 偶氮二甲酸二乙酯 |  | [636-09-9] | 110～120 | 129 |
| 偶氮二甲酰钡 |  | [3955-25-7] | 240～250 | 170～175 |
| 偶氮二异丁酰胺 |  | | 90～100 | 110 |
| 偶氮二异丁基氨基肟 |  | | 148 | 196 |
| 苯基偶氮氨基苯 |  | [60-09-3] | 120～150 | 122 |
| 1,1′-偶氮-1,1′-二氰基二（环己烷） |  | [2094-98-6] | 100～120 | 84 |

放出的气体以氮气为主，操作安全，是工业上最广泛使用的发泡剂。

有机化学发泡剂大都含有“—N=N—”或“—N—N—”基团，它们在热的作用下，尤其是有活化剂存在时更容易断裂而放出氮气，所以贮运时要将它们置于阴凉干燥处，不要遇热，绝不可遇火。

图 5 是常用的有机化学发泡剂的发气量-温度曲线图[8]。

(1) 偶氮类发泡剂　本类发泡剂是最重要的一类发泡剂，它们有脂肪族化合物和芳香族化合物，主要品种有偶氮二甲酰胺、偶氮二异丁腈等（见表 6）。

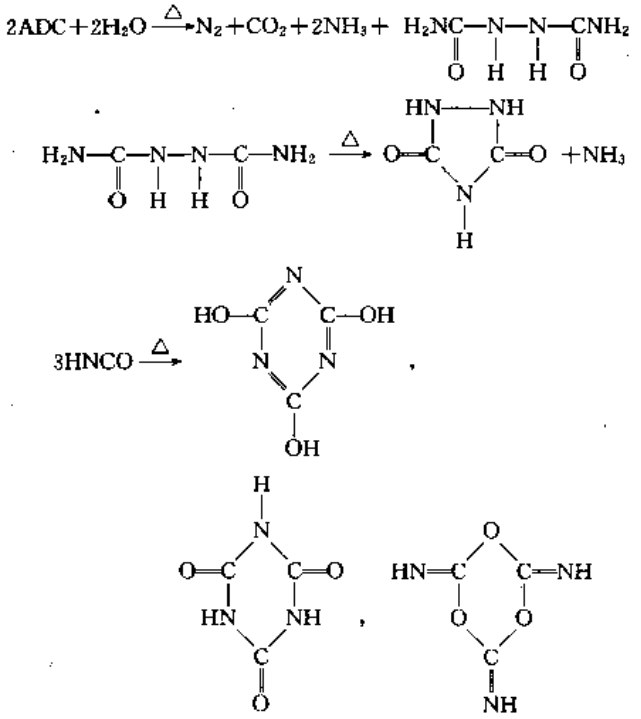
a. 偶氮二甲酰胺　本品为橙黄色结晶粉末，密度约为 1.66 g/cm³，无臭味，无毒。不溶于大多数溶剂，仅在二甲基甲酰胺中微溶，在二甲基亚砜中溶解度为 4～5 g/100g 溶剂[17]。

偶氮二甲酰胺的缩写在中国为 ADC[18]、日本为 ADCA[15]、英国为 AZDC[8]，本文中用 ADC 来代替。

ADC 的分解温度为 200～210℃，发气量为 200～215ml/g，其分解过程为[15]：

$$ADC \xrightarrow{\triangle} N_2+CO+NH_3+HNCO$$

$$2ADC \xrightarrow{\triangle} N_2+2HNCO+ H_2N-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{H}{|}}{N}-\underset{\underset{H}{|}}{N}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH_2$$



随着温度升高，发气量增大。温度相同而其他条件不同，其分解产物也有差异[19]（见表7、表8）。

表7 ADC分解与温度关系

| 加热温度 ℃ | 分解残渣 %（重量） | 气体 %（重量） | 发气量 ml/g |
|---|---|---|---|
| 181～198 | 72.5～76.7 | 23.3～27.5 | 185～218 |
| 215～220 | 61.3～68.0 | 32.0～38.7 | 263～322 |
| 250～280 | 46.9～56.5 | 43.5～53.1 | 355～454 |

表8 ADC分解生成物

| 分解生成物组成，% | 在开口长颈瓶中（190℃） | 在流动石蜡中（190℃） |
|---|---|---|
| 气体成分，% | 32 | 34 |
| $N_2$ | 20.8 | |
| CO | 10.08 | |
| $CO_2$ | 1.12 | |
| 固体残渣，% | 41 | 61 |
| 尿唑 | 39 | 27 |
| 联二脲 | 2 | 34 |
| 升华物，% | 27 | 5 |
| 氰尿酸 | 26 | 5 |
| 其他 | 1 | 0 |

ADC不助燃，且有自熄性，稳定，不变色，不污染，贮运安全。

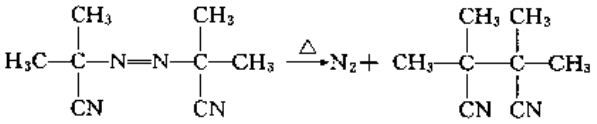
ADC细小颗粒很容易在塑料、橡胶中分散。本品可用于ABS、聚丙烯、高密度聚乙烯（HDPE）、聚甲醛等材料的发泡。其活化改性产品也可用作丙烯酸树脂、EVA、低密度聚乙烯（LDPE）、软聚氯乙烯、聚苯乙烯、热塑性弹性体等材料的发泡。

ADC分解产生的酸性残渣和少量氨有腐蚀性。其分解温度高，有时分解不完全，致使制品泛黄；这些均可通过添加其他成分来改进（见2.3.1.4. ADC的活化、改性）。

b. 偶氮二异丁腈 本品（ABIN）纯净时是无色或白色结晶粉末，密度1.11g/cm³，不够纯净时带有天蓝色。本品易溶于乙醚，溶于温热乙醇，稍溶于甲醇，难溶于水。

本品不大稳定，于75～80℃即开始分解，85～95℃分解速度显著加快，100℃熔化并激烈分解。本品若不分散于惰性介质，则有可能引起爆炸，贮运、使用时要特别小心。

ABIN的分解温度为98～102℃，发气量120～140 ml/g，分解出的气体几乎全是氮气，只有极微量的氢氰酸。但分解残渣四甲基丁二腈有毒，因而限制了其应用。它的分解过程为：



ABIN的分解温度低，分解放热小，且受压力、增塑剂、稳定剂等组分的影响小，制得的产品气孔结构好，特别适用于制造高发泡倍率的轻质泡沫制品。本品多用于聚苯乙烯、聚氯乙烯（糊料）（ABIN的分解残渣还能吸收氯化氢），还可用于聚乙烯、酚醛树脂和酚醛树脂-橡胶组合料、有机硅树脂、环氧树脂等材料的发泡。

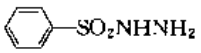
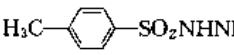
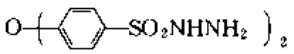
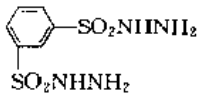
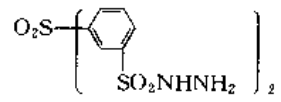
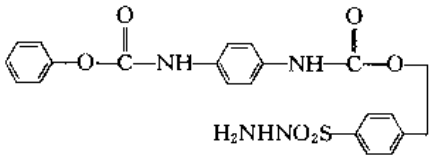
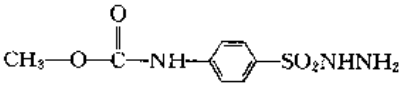
偶氮异丁基氨基肟可以改进ABIN，使其分解产物无毒，并且提高发泡能力[20]。

c. 偶氮二甲酸二异丙酯（DIPA）[21] 本品[2446-83-5]为橙色油状液体，凝固点2.4℃，沸点（33.3Pa）75.5℃。本品稳定，单独加热到240℃仍稳定。铅盐、有机锡、镉皂、锌皂等热稳定剂可使其活化，降低分解温度，随活化剂品种、用量不同，分解温度可降至100～200℃，发气量为200～350 ml/g。本品可溶于常用的增塑剂。

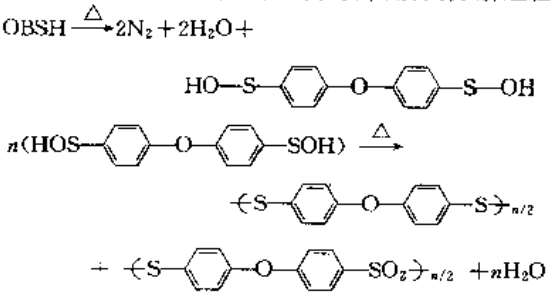
DIPA是无臭、无毒的液体，使用方便。用于聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯等塑料，可制色泽极浅的泡沫制品，微孔结构均匀细密。可以按需要变化配方和加工条件，制成开孔泡沫或闭孔泡沫。亦可用于制造无毒泡沫体（开孔型），作香烟的过滤材料。

（2）酰肼类发泡剂 本类发泡剂（见表9）是目前工业上广泛使用的化学发泡剂，特别是芳香族磺酰肼发泡剂，它们大多无臭、无毒，稳定，能长期贮存，得到广泛使用。它们大多为可燃物，分解温度较低，要注意防热、防火。

表 9　磺酰肼类发泡剂[6,16]

| 化学名称及缩写 | 结　构　式 | CAS 登录号 | 分解温度，℃ | | 发气量 ml/g |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | 空气中 | 塑料中 | |
| 苯磺酰肼(BSH) |  | [80-17-1] | 105 | 95～105 | 130 |
| 对甲苯磺酰肼(TSH) |  | [1576-35-8] | 110 | 100～110 | 115 |
| 4,4′-二磺酰肼二苯醚(OBSH) |  | [80-51-3] | 157 | 127～150 | 125 |
| 1,3-苯二磺酰肼(BDSH) |  | [4547-70-0] | 146 | 115～130 | 170 |
| 3,3′-二磺酰肼二苯砜 |  | [3375-11-9] | 155 | 130～150 | 110 |
| 苯基 4 磺酰肼苯基对苯(二氨基甲酸)酯 |  | | 160～168 | | 82～94 |
| 对(甲氧基甲酰氨基)-苯磺酰肼 |  | [1879-26-1] | 146～160 | | 95～100 |

a. 4,4′-二磺酰肼二苯醚 (OBSH)　本品为白色或略带灰色结晶状粉末，密度约 1.55g/cm³。易溶于二甲基亚砜、二甲基甲酰胺；溶于环己酮、乙二醇、乙醚；微溶于乙醇和温水。在空气中的分解温度为 150～160℃，在塑料或橡胶混合料中其分解温度可降低。其分解过程为：



OBSH 为适用性极广的发泡剂，可用于聚氯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、ABS 等多种塑料，也可作合成橡胶以及橡胶-塑料共混物等材料的发泡。本品的突出优点是其本身及分解残渣均有优良的电性能，可作高频和超高频电缆用。用本品制作的发泡制品在 50Hz～3000MHz 之间介电常数为 1.5。

OBSH 及其分解产物毒性轻微，允许用它制造接触食品的包装材料。本品的低温加工性好，在低温下其加工性比 ADC 好，发泡效率也高。本品价格较高，使应用受限。

b. 对甲苯磺酰肼 (TSH)　本品为白色结晶状微细粉末，密度为 1.40～1.42 g/cm³，易溶于碱；溶于甲醇、乙醇、甲乙酮等溶剂；微溶于水、醚；不溶于苯、甲苯。熔点为 100～110℃ (分解)，放出氮气和少量水，发气量为 110～125 ml/g。常温下稳定，不吸潮，是可燃物。

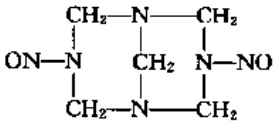
由于 TSH 分解温度较低，混炼加工温度不宜超过 80℃。本品不宜与 *N*,*N*′-二亚硝基五次甲基四胺 (DNPT) 并用 (两者相互作用而大量放热)，也不宜加铅盐，以免生成黑色硫化铅沉淀而污染制品。

TSH 分解放出的气体和残渣均无臭、无毒、不污染。用本品制造的制品泡孔细密均匀，收缩小，撕裂强度大，特别适宜制造闭孔泡沫塑料和海绵制品。本品分解速度慢，且与橡胶硫化条件一致，所以多用作橡胶发泡剂，亦可用于聚氯乙烯发泡。

(3) *N*-亚硝基类发泡剂　本类发泡剂是有机化学发泡剂中重要的一类，它有 DNPT、DNTA 两个品种。

a. *N*,*N*′-二亚硝基五亚甲基四胺 (DNPT)[21]　本

品[101-25-7](1)为淡黄色结晶，密度1.45g/cm³左右。本身无臭味，在潮湿状态有甲醛气味。它在各种溶剂中的溶解度见表10。



(1)

表10 DNPT的溶解度（室温），g/100g溶剂

| 溶剂 | 溶解度 |
|---|---|
| 二甲基甲酰胺 | 14.7 |
| 乙腈 | 5.6 |
| 乙酰乙酸乙酯 | 2.6 |
| 吗啉 | 2.0 |
| 吡啶 | 1.8 |
| 甲乙酮 | 1.6 |
| 1-硝基丙烷 | 1.4 |
| 水 | 1.0 |
| 乙醇 | 1.0 |
| 乙醚 | 1.0 |
| 苯 | 1.0 |
| 丙酮 | 1.0 |

DNPT在空气中分解温度为190～205℃，而在树脂中或加入活化剂即降为130～190℃。发气量为260～270 ml/g，放出的气体组成为：

| 气体 | 组成，%（体积） |
|---|---|
| $N_2$ | 91.4 |
| $CO_2$ | 1.3 |
| CO | 1.0 |
| 其他气体 | 6.3 |

本品对无机酸及某些无机盐（如$ZnCl_2$）特别敏感，甚至浓度大于20%的无机酸都会使其剧烈分解，以致爆炸。高温下水也会促使其分解。本品对机械作用也很敏感，常用油、增塑剂或聚合物来使其稳定。

DNPT的分解过程为：[15]

$$DNPT \xrightarrow{\triangle} 2N_2+2HCHO+\frac{1}{2}(CH_2)_6N_4$$

尿素系助剂存在下为：

$$3DNPT+8(NH_2)_2CO \xrightarrow{\triangle} 6N_2+2\frac{1}{2}(CH_2)_2N_2+4H_2NCONHCONH_2+6H_2O$$

DNPT具有发泡效率高，不变色，不污染，价廉的优点。但是它分解温度高，需配入尿素及其衍生物或有机酸（如水杨酸、硬脂酸）来降低其分解温度（见图6）[6]。

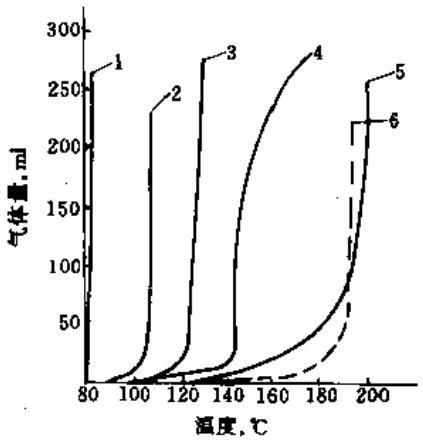
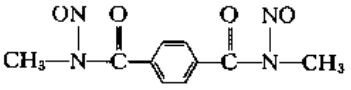



图6 DNPT+活化剂共1.0g
1—水杨酸；2—苯甲酸；3—尿素；4—二乙基胍；5—硬脂酸；6—空白

DNPT主要作为橡胶工业用发泡剂。本品的分解放热大，所以在制造厚制品特别要防止中心炭化。

b. *N*,*N*′-二甲基-*N*,*N*′-二亚硝基对苯二甲酰胺（DNTA） 本品[133-55-1](2)为无味的黄色结晶，密度1.14 g/cm³，在118℃熔化并分解。本品在阳光下会逐渐变成黄绿色。



(2)

由于本品易燃、易爆（在70℃以上即开始分解），且对皮肤有轻度刺激，略有毒。杜邦公司的商品Nitrosan为70%的DNTA与30%惰性填料混合物，黄色粉末，不吸潮，密度1.2g/cm³，在空气中105℃分解，在树脂中90～105℃分解，发气量126 ml/g，放出氮气。

DNTA分解热较低，特别适用于较厚（厚度15mm以内）聚氯乙烯制品的发泡，也可用于聚氨酯、硅橡胶的发泡。因本品分解残渣难溶于聚合物，其用量超过5%会引起喷霜。

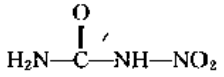
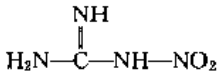
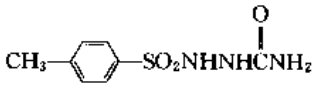
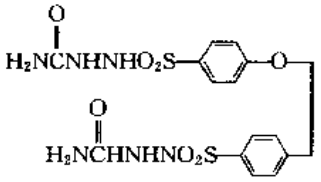
(4) 尿素衍生物类发泡剂 本类发泡剂大多是高温发泡剂，主要品种见表11。

对甲苯磺酰氨基脲(TSSC)是白色微细结晶状粉末，能溶于二甲基亚砜、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺和浓氢氧化铵水溶液，不溶于其他溶剂和水。

TSSC的分解温度为230℃(445℉)，发气量140 ml/g，其分解过程为：

$$5TSSC \xrightarrow{\triangle} 5N_2+3CO_2+(NH_4)_2CO_3+2CH_3\text{-}C_6H_4\text{-}S\text{-}S\text{-}C_6H_4\text{-}CH_3+CH_3\text{-}C_6H_4\text{-}SO_2NH_4$$

表 11　尿素衍生物类发泡剂

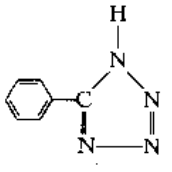
| 化学名称及缩写 | CAS 登录号 | 结　构　式 | 分解温度 ℃ | 发气量 ml/g |
|---|---|---|---|---|
| *N*-硝基脲 | [13010-20-3] |  | 129(在石蜡中) | 138 |
| *N*-硝基胍 | [556 88 7] |  | 235～240 | 280～310 |
| 对甲苯磺酰氨基脲(TSSC) | [10396-10-8] |  | 230 | 140 |
| 4,4′-二磺酰氨基脲二苯醚 | [10195-67-2] |  | 210～220 | 145 |

分解产物中气体占 22%，固体残渣占 78%（重量）。气体中 $N_2$ 为 62%，$CO_2$ 为 30%，CO 4%和少量其他气体(体积)。

本品主要用于 HDPE、聚丙烯、ABS 树脂、硬质和半硬质聚氯乙烯以及其他高温加工的材料发泡。本品中加入活化剂后亦可用于天然橡胶和氯丁橡胶等材料的发泡。

(5) 其他发泡剂　5-苯基四唑及其衍生物是当前各公司主要研制高温发泡剂的方向，还有一些成分不明的专利产品。

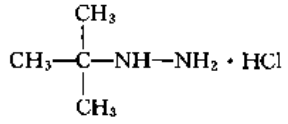
a. 5-苯基四唑(5-PT)　本品 [18039-42-4] (**3**) 为固体，于 217～219℃熔化并分解[22]，是高温发泡剂，适用聚苯醚、热塑性聚酯、聚碳酸酯、聚砜、尼龙等熔融温度高的聚合物。



(**3**)

5-PT 及其衍生物的高温发泡剂成了各公司研究的活跃领域，见表 12。

b. 叔丁基氯化肼　本品 [7400-27-3] (**4**) 为室温发泡剂，常用其水溶液，或是与氯化铁混合的水溶液，作不饱和聚酯的发泡剂。

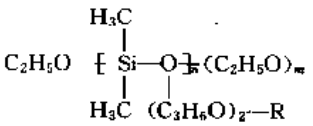


(**4**)

表 12　5-PT 及其衍生物发泡剂

| 牌　号 | Expandex 150 | Expandex 175 | 5-PT 的衍生物 | 5-PT 的衍生物 | Unicell 5-PT |
|---|---|---|---|---|---|
| 分解温度,℃ | 316～360 | 371～399 | 260 | 246～288 | |
| 发气量,ml/g | 180 | 140 | | | |
| 所属厂家 | Uniroyal 公司 | | Uniroyal 公司 | Morton 国际公司 | Dong Jin 公司 |
| 备注 | | | 液态 | 液态 | 低成本 |

c. 硅氧烷-硅烷氧基醚共聚物　本品 (**5**) 为黄色或棕黄色透明粘稠液，酸值＜0.2 mg KOH/g，密度 1.04～1.08 g/cm³，粘度 150～500 cP (50℃)。本品作为聚醚型聚氨酯的发泡剂及流平剂。



(**5**)

d. 吸热型发泡剂　本类型发泡剂是新发展起来的一类发泡剂，由于其吸热作用，不会引起聚合物因内部温升过高而变性甚至炭化。

碳酸氢钠-柠檬酸[12]是一种能就地释放出二氧化碳的发泡剂，可用于聚丙烯、乙烯-丙烯共聚物、聚氧化烯烃-聚酯等材料的发泡，制品的抗冲击强度比用 ADC 的高。

Reedy 国际公司的发泡剂 Safoam RIC[23]，是粉状物，可在160～177℃使用。另外，各公司还有一些专利产品，其成分不明，参见文献 [10]。

## 2.3. 重要品种介绍

### 2.3.1. 偶氮二甲酰胺（ADC）

2.3.1.1. 制备方法 本产品经两步合成，先制联二脲，再将其氧化制取本产品。

(1) 联二脲的制备 将尿素与水合肼在硫酸存在下于105～115℃反应制取。有些厂是先用尿素制水合肼，再将其与尿素反应来制联二脲。其反应为：

$$2NaOH+Cl_2 \xrightarrow{10\sim35℃} NaOCl+NaCl+H_2O$$

$$H_2N-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH_2 + NaOCl + 2NaOH \xrightarrow{MgSO_4}$$

$$H_2NNH_2\cdot H_2O + NaCl + Na_2CO_3$$

粗水合肼经蒸馏或冷冻沉淀除去其中的氯化钠和碳酸钠，制成较纯品方可进入下步工序。

$$2NH_2CNH_2 + H_2NNH_2\cdot H_2O + H_2SO_4 \longrightarrow$$

$$H_2NCNHNHCNH_2 + (NH_4)_2SO_4 + H_2O$$

联二脲不溶于水，可经过滤、水洗以除去硫酸铵，分离出较纯的联二脲。

(2) 将联二脲氧化制偶氮二甲酰胺 联二脲的氧化法较多，现分别介绍如下。

a. 铬酸盐法 这是最早的制法，用重铬酸钠氧化联二脲成 ADC。

$$3H_2NCNHNHCNH_2 + Na_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 \longrightarrow$$

$$3H_2NC-N=N-CNH_2 + Na_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 7H_2O$$

本法操作方便，制成的产品分散性好，发气量大。但是氧化剂重铬酸钠价格高，生产中产生铬污染。

b. 氯气法 60年代前苏联首先开发了用氯气来氧化联二脲制 ADC 的工艺，后经法国、美国、联邦德国、日本等国的改进[24]，使其更趋完善。

$$H_2NCNHNHCNH_2 + Cl_2 \xrightarrow[40\sim50℃]{NaBr}$$

$$H_2NCN=NCNH_2 + 2HCl$$

将联二脲加入水中成悬浮液，加入少量溴化钠搅拌均匀，控制在40℃左右，负压 100mm $H_2O$ (1mm $H_2O$=9.807Pa) 下通氯反应。通氯速度是先大后小，不可太猛，更不可过量。反应结束后放料过滤，滤液为稀盐酸可以回收，滤饼洗涤至中心，离心甩干，气流干燥得产品 ADC。

本法制得的 ADC 发气量略低，但不影响使用。本法的反应终点不易控制，致使产品质量不大稳，实际得率不高。本法成本低。中国从70年代起一直用此法生产 ADC，至今仍有许多厂还用此法。

c. 氯酸盐法[25] 本法是70年代后期发展起来的，其优点是反应终点好控制，ADC 质量好，得率高。但是氯酸盐比氯气贵，成本稍高。

$$3N_2NCNHHNCNH_2 + NaClO_3 \xrightarrow{催化剂}$$

$$3H_2NCN=NCNH_2 + NaCl + 3H_2O$$

将联二脲加入水中搅匀成悬浮液，加入适量催化剂 A，搅拌均匀后，再加入适量催化剂 B，维持系统压力为2～39.8Pa，温度40℃左右开始加入氯酸钠，先快后慢，待系统压力有变化，取样分析，直至无联二脲存在即可。加入少量大苏打，搅匀后放料。过滤洗涤，离心甩干，气流干燥得成品。

中国80年代末已有少数厂采用此法，也有些厂采用氯气-氯酸盐结合（反应前期用氯气氧化，后期用氯酸钠氧化）法[26]，可使成本下降。

d. 过氧化氢法[27] 本法设备简单，操作方便，ADC 得率高，纯度高，产品质量稳定。

$$H_2NCNHNHCNH_2 + H_2O_2 \xrightarrow[催化剂]{NaBr} \xrightarrow{H^+}$$

$$H_2NCN=NCNH_2 + 2H_2O$$

本法无污染。但是过氧化氢的价格决定此法的成本，随着过氧化氢的成本下降，此法会日益发展。

e. 其他方法 联二脲的氧化还有硝酸法、空气-氧化氮法，均因腐蚀严重而不能发展。

溴法只要有好的催化剂，可提高溴的利用率。

值得一提的是流动床法，联二脲在流动床上经空气-二氧化氮氧化，几乎可完全氧化成 ADC。

2.3.1.2. 毒性及产品标准、分析方法

a. 毒性 ADC 及其分解残渣的毒性低，皮肤接触 ADC 后仅稍有刺激，它对眼睛也只有轻微刺激。其粉尘吸入呼吸道，会引起敏感性反应。鼠经口急性毒性试验：ADC 的 $LD_{50}$为 6.8 g/kg 体重，其分解残渣为 6.4 g/kg 体重。

接触本品时要带防尘口罩、手套等防护用品，避免粉尘沾上皮肤，或进入眼睛、呼吸器官。

b. 产品的质量标准　见表 13。

**表 13　ADC 的质量标准 HG 2097—91**

| 项　　目 | | 优等品 | 一等品 | 合格品 |
|---|---|---|---|---|
| 发气量(20℃,101325 Pa),ml/g | | 215 | 210 | 200 |
| 细度 | | | | |
| 筛余物(筛孔 38μm),% | ≤ | 0.1 | 0.2 | 1.0 |
| 平均粒径(Dn),μm | ≤ | 12 | | |
| 分解温度,℃ | ≥ | 200～210 | 200 | 200 |
| 加热减量,% | ≤ | 0.15 | 0.25 | 0.30 |
| 灰分,% | ≤ | 0.10 | 0.10 | 0.20 |
| 纯度(ADC),% | ≥ | 97.0 | 95.0 | 95.0 |

注：纯度仅在型式检验时检测，其他项目为出厂检验项目。

c. 分析方法

发气量的测定　实验装置见图 7。测定现场还要备室温计和气压计。

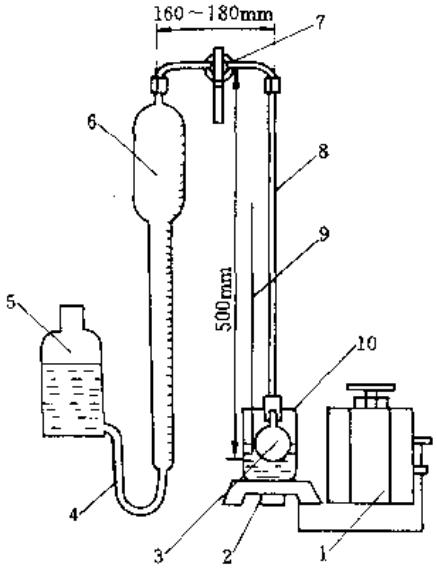



图 7　发气量测定装置图

1—调压器（1kV·A）；2—电炉（300W）；3—密度瓶（25ml）；4—乳胶管；5—水准瓶（250ml）；6—直形量气管（100ml）；7—玻璃三通活塞（φ2mm）；8—玻璃管（φ3～4mm）；9—温度计（0～250℃）；10—烧杯（400ml）

称取试样 0.3g(精确至 0.0002g)，置于密度瓶中，加 2ml 邻苯二甲酸二辛酯，按图 7 装好仪器。将三通活塞旋至通大气，提高水准瓶调整量气管（在室温下的）零点，关三通旋塞，检查零点不变，确无漏气方可。烧杯中加入 150～200ml 丙三醇传热液，将密度瓶浸入杯中，其深度以瓶底距传热液面 15～20mm 为宜。加热，待传热液温升至 180℃左右时，调整加热使液温以 4～5℃/min 速率升温，直至 220±2℃，保持 2min，使样品分解完全。停止加热，移去传热液，使其冷却约 30min，提高水准瓶使液面与量气管内液面持平，进行读数，5min 后再次读数，直至二次读数相差不超过 0.2ml 为止。记录读数值、室温值、气压值。按下式计算：

$$V_0=\frac{V_1(273+20)(p_1-p_2)}{m(273+t)(101325-p_0)}=\frac{KV_1}{m}$$

式中　$V_0$ ——在 20℃、101325Pa 条件下的试样发气量，ml/g；

$V_1$ ——实测试样的发气量，ml；

$t$ ——测定时的室温，℃；

$p_1$ ——测定时的大气压，Pa；

$p_2$ ——在测定温度为 $t$ 时水的饱和蒸汽压，Pa；

$p_0$ ——20℃水的饱和蒸汽压，Pa；

$K$ ——测定时室温 $t$ 和大气压 $p_1$ 的换算系数；

$m$ ——试样质量，g。

两次平行测定的误差不得超过 5ml/g，取其平均值作为试样的发气量。

分解温度的测定　取少量试样装入清洁干燥的毛细管（内径 0.9～1.1mm，壁厚 0.10～0.15mm，长度 100mm）中，于一约 800mm 高、下垫瓷板或玻璃板的干燥玻璃管中投掷数次。反复装样、投掷，直至毛细管中试样紧缩至 6～10mm 高为止。将毛细管紧附于温度计玻璃球（装汞）处，使试样中部与汞球中部持平，按熔点测定法装好。加热使温度升至 190℃左右，使升温速率保持为 3～4℃/min。直至试样崩裂或分解变白，记录下这瞬间温度，再按下式计算分解温度。

$$T=t+0.00016h\ (t-t')$$

式中　$t$ ——测量温度计指示的温度，℃；

$t'$ ——辅助温度计指示的温度，℃；

$h$ ——测量温度计露出液面的水银高度，以温度表示。

加热减量　称取试样 2g（精确至 0.0002g），置于已在 105±2℃恒重的称量瓶中，在干燥箱于 105±2℃干燥 2h，取出移入干燥器，冷却约 30min，称量。加热减量 $J$ 为：

$$J=\frac{m-m_1}{m}\times 100$$

式中　$m$ ——干燥前试样质量，g；

$m_1$ ——干燥后试样质量，g。

灰分　称取 5g（精确至 0.1g）试样置于 30ml 瓷坩埚（已在 800℃烧至恒重）内，放入电炉上逐渐升温，试

表14　Dong Jin 公司（韩国）Unicell D 系列产品

| 分级产品 | 200L | 200 | 200P | 200M | 300L | 300 | 300P | 400 | 600 | 800 | 900 | 1100 | 1300 | 1500 | 2500 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 平均粒径，μm | 1.8 | 2.0 | 2.2 | 2.4 | 2.8 | 3.0 | 3.2 | 4.0 | 6.0 | 8.0 | 9.0 | 11.0 | 13.0 | 15.0 | 20.0 |
| 分解温度，℃ | 190～205 | | | | | | | | | | | | | | |

样分解炭化后，移入高温炉于800℃灼烧2h，取出坩埚稍冷，放入干燥器中继续冷却约30min，称量（精确至0.0002g）。灰分 $H$ 为：

$$H=\frac{m_2-m_1}{m}\times 100$$

式中　$m_1$ ——空坩埚质量，g；

$m_2$ ——坩埚加灰分的质量，g；

$m$ ——试样的质量，g。

细度的测定　筛余物按GB 1409.5（干筛法）规定进行，试验筛规格为 $\phi$200mm×50mm/38μm。

平均粒径用粒度测定仪，在圆盘转速为1000r/min，测出平均粒径（数均）。

2.3.1.3.　产品的微细化和粒度分级　80年代国外对ADC产品作了微细化处理，并对不同粒径进行分级，使各粒度分级产品的粒径较为一致，粒子间传热、传质更迅速、均匀，分解也能同步。微细的发泡剂在聚合物中分散更均匀，制品的泡孔更均匀、细密。微细化的粒子分解温度降低，也可避免分解不完全而使制品表面泛黄。

表14为韩国 Dong Jin 化学公司的ADC粒度分级产品规格。

韩国 Kum Yang 公司的 Cellcom-AC 系列产品，表明了粒径与分解温度的关系，见表15。

表15　Kum Yang 公司（韩国）Cellcom-AC 系列产品

| 分级产品 | 500 | 1000 | 1500 | 3000 | 5000 | 7000 | 9000 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 平均粒径，μm | 12 | 8 | 7 | 5.5 | 4.5 | 3.0 | 1.5 |
| 分解温度，℃ | 201 | 200 | 200 | 199 | 198 | 197 | 197 |

日本住友电气工业株式会社1989年的专利介绍，将粒径10μm左右的ADC溶于二甲基甲酰胺中，可处理结晶出粒径0.35μm的产品。

中国各厂家的ADC产品细度一般控制在400目（38μm）左右，仅优等品控制平均粒径为12μm，但没有粒度分级产品。

2.3.1.4.　ADC的活化、改性　ADC的分解温度高，使其应用受限。可以加入一种或多种活化剂、改性剂，来降低其分解温度，改善其在聚合物中的分散状况，来满足不同的需求。

ADC的活化剂、改性剂比较多，无机的有锌、镉、钡、铅等金属的氧化物与无机酸盐；有机的有尿素及其衍生物、有机胺、有机酸盐等。它们的作用、功效不同，将其复配使用，可使ADC有更好的性能。现以日本永和化成株式会社的产品AC#3为例，说明添加活化剂、改性剂后对其性能的影响，见图8、图9。

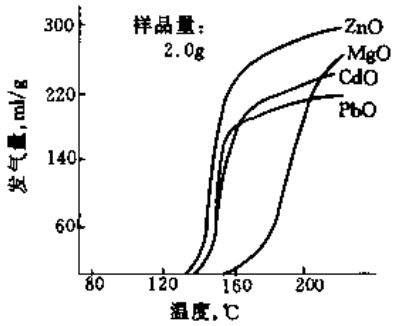



图8　AC#3/金属氧化物(1.0/1.0g)的发气量图

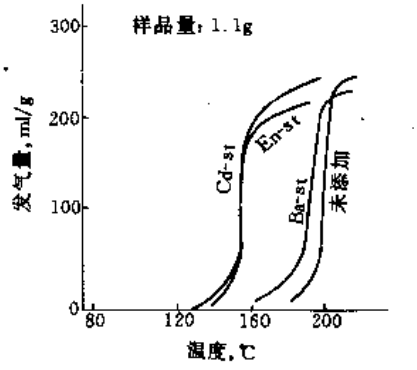



图9　AC#3/硬脂酸盐(1.0/0.1g)的发气量图

对ADC活化作用最强的活化剂是醋酸铅、醋酸锌、硬脂酸锌、氧化锌、氧化铅、尿素及其衍生物（如美国Uniroyal公司的“BIK”，日本永和化成株式会社的“セルペースト101、$K_5$、$K_4$、$M_3$”、三协化成株式会社的“セルトンN、NP”等）。

活化剂对ADC的作用及ADC-ZnO与其他活化剂复配情况分别见表16、表17。

碳酸铵、碳酸氢铵、尿素、有机胺等碱性活化剂可使发泡剂ADC的分解温度降到120℃。

表 16　活化剂对 ADC 的作用[28]

| 活　化　剂 | ADC 的分解温度，℃ |
|---|---|
| 一乙醇胺 | 120 |
| 三乙醇胺 | 120～130 |
| $C_{1\sim6}$一元酸酰胺 | 130 |
| ZnO | 135～170 |
| 草酸 | 100～150 |
| 柠檬酸 | 145～165 |
| 乌洛托品 | 150 |
| 马来酸 | 155～185 |
| $(NH_4)_2CO_3$ | 170 |
| $NH_4HCO_3$ | 180 |
| $KNO_2$ | 181 |

表 17　ADC-ZnO 与其他活化剂复配情况

| 活　化　剂 | 复配物分解温度，℃ |
|---|---|
| 三乙醇胺 | 135 |
| $TiO_2$-二苯胍 | 135 |
| $C_{1\sim4}$一元酸酰胺 | 127 |
| 二苯胍 | 145 |
| 苯硫代磺酸衍生物 | 145 |
| 乌洛托品 | 177 |

尿素与镉、钙、锌、铅等金属的氧化物、氢氧化物或碳酸盐的反应产物，可以作 ADC 的活化剂，使其温度降为 105℃。

表 18　ADC 的改性活化产品

| 牌　号 | 分解温度，℃ | 发气量，ml/g |
|---|---|---|
| Nitropore | | |
| ATA | 149～171 | 140～200 |
| Celogen | | |
| 754 | 146～165 | 200 |
| 765 | 132～149 | 140～200 |
| Unicell DX 系列 | | |
| 71 | 124 | 145 |
| 72 | 122 | 185 |
| 74 | 158 | 136 |
| 75 | 143 | 135 |
| Cellcom ACP 系列 | | |
| 标准 | 127 | 136 |
| 2 | 130 | 133 |
| 3 | 131 | 132 |
| 4 | 133 | 130 |
| 5 | 134 | 129 |

注：表中 Nitropore、Celogen 为美国Uniroyal公司产品；Unicell DX 为韩国 Dong Jin 公司产品；Cellcom ACP 为韩国 Kun Yang 公司产品。

塑料的某些稳定剂如三盐基硫酸铅、二盐基亚磷酸铅、$C_{6\sim24}$一元有机酸的铅、锌、镉等金属盐（常用硬脂酸盐和异辛酸盐）及有机锡等也能起活化作用。中国成功地用异辛酸钾-锌盐作 ADC 的活化剂，其活化效果比 CKC-K17 好，而国外则用比较廉价的异辛酸钠-锌。

微细化的 ADC 产品会因静电作用或受潮等原因而聚结不易分散，可加入二氧化硅、氧化铝等物质来改善其分散性，它们还有减少三聚氰酸生成的作用。

表 18 介绍一些 ADC 的改性活化产品。表 19 介绍 ADC 的改性分散产品。

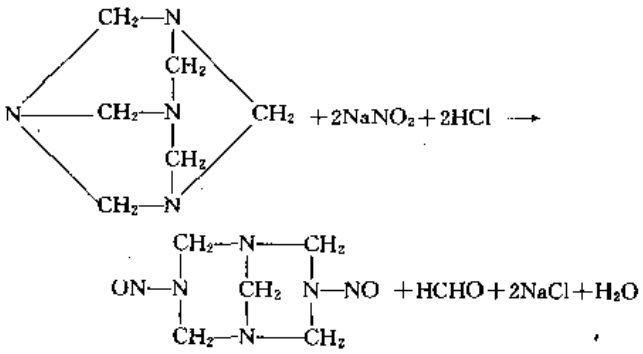
表 19　ADC 的改性分散产品

| 牌　号 | 分解温度，℃ | 发气量，ml/g |
|---|---|---|
| Kempore E 系列 | 160～232 | 220 |
| Celogen AZ-990 系列 | 160～232 | 220 |
| Ficel ACSP 系列 | 160～232 | 220 |
| Genitron AC-SP4 | 200～230 | 200～230 |

注：Kempore、Celogen 为美国 Uniroyal 公司产品；Ficel 为 Schering Berlin 聚合物公司产品；Genitron 为 FBC 公司产品。

### 2.3.2.　*N*,*N*′-二亚硝基五亚甲基四胺（DNPT）

2.3.2.1.　制备方法　DNPT 在工业上是用乌洛托品与亚硝酸钠混合、冷却，再与无机酸反应来制备，由于 DNPT 在酸性中不稳定，酸不能过量。反应式为：



2.3.2.2.　产品标准及分析方法

（1）产品的质量标准　见表 20。

（2）分析方法

a. 发气量的测定　称取 0.25 g（精确至 0.0002g）试样置于密度瓶中，加入约 3g 硬脂酸粉末，按图 7 装好仪器，按 ADC 发气量测定中要求操作，只是传热液温升到 150℃左右，控制以 4～5℃/min 速度升温，升温到 180±2℃，保持 2min，使样品分解完全。停止加热及读数也按 ADC 发气量测定中要求操作。记录数据，并计算出 DNPT 的发气量（本文按 HG 2097—91 对此标准稍作修改）。

b. 分解温度的测定　按 HG 2097—91 标准操作。

表 20 DNPT 的质量标准 HG 2-1188—78（中国）

| 项目 | 指标 | |
|---|---|---|
| | 一级品 | 二级品 |
| 外观 | 淡黄色 | 粉末 |
| 发气量(20℃,101325 Pa),ml/g | 270～285 | 270～290 |
| 分解温度,℃ ≥ | 205 | 203 |
| 细度(120 目/in,筛余物),% ≤ | 0 | 0.5 |
| 加热减量,% ≤ | 0.3 | 0.5 |
| 灰分,% ≤ | 0.2 | 0.3 |

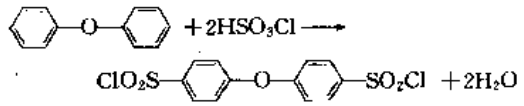
c. 其他项目的测定 加热减量、灰分、细度3个项目的测定，全按 HG 2097—91 标准操作、记录。

### 2.3.3. 4,4′-二磺酰肼二苯醚（OBSH）

2.3.3.1. 制备方法 OBSH 的制备分两步，先合成酰氯，再用酰氯来制 OBSH。

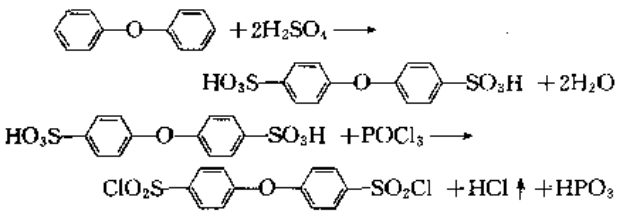
（1）磺酰氯的制备 本品的制备有两种方法：一是氯磺酸方法，可以一步合成；另一是硫酸法，需两步合成。

a. 氯磺酸法[29] 本法工艺成熟，易于操作。但消耗氯磺酸较大，腐蚀严重。



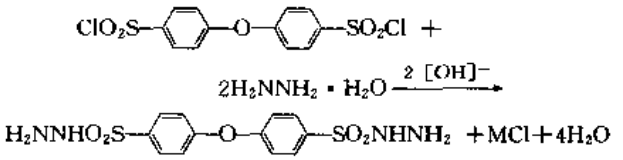
本法要求系统无水（水与氯磺酸强烈反应，放出大量氯化氢酸雾）。先将氯磺酸（过量）加入反应釜，加入适量催化剂，搅拌均匀。再缓慢加入无水二苯醚，维持在50～100℃反应，直到不再有酸性气雾逸出，再反应30min即可出料。出料要注意佩带好防酸用品（包括眼镜），将料液缓慢倾入搅拌的冰水中，切忌过猛。待有料液的冰水中物料沉降完全，倾去上层酸液，将沉淀洗涤至中性，甩干，送下步合成。

b. 硫酸法 有资料报道[30]，可用硫酸磺化二苯醚，再使磺化物与三氯氧磷反应制成磺酰氯，此法几乎可定量地将二苯醚转化成磺酰氯。其反应为：



先将二苯醚与浓硫酸（或三氧化硫）反应，制成芳香族磺酸。用蒸馏法除去水分。再将无水磺酸与三氯氧磷反应，反应完毕要用高真空将磺酰氯提纯。本法的关键在分离。

（2）磺酰肼的制备 这步反应简单，容易操作。其反应式为：



式中 MCl 为盐。

将上步制成的磺酰氯悬浮于水溶液中，控制碱性下与水合肼反应，温度为30～50℃。反应液经分离，洗涤，甩干。干燥即得 OBSH 成品。

2.3.3.2. 毒性、产品标准及分析方法

（1）毒性 OBSH 及其分解残渣是低毒性物，对皮肤无刺激，对眼睛、呼吸道刺激轻微。用白兔作急性毒性试验经口的 $LD_{50}$ 值：OBSH 为 5.2 g/kg 体重，其分解残渣为 16 g/kg 体重。

接触本品要带防尘口罩、手套等防护用品，避免其粉尘沾上皮肤，或进入眼睛、呼吸器官。

（2）产品的质量标准 中国尚无 OBSH 的质量标准，山西省化工研究所的产品（FP-358）参照国外标准制定的质量标准为见表21。

表 21 FP-358 的质量标准（中国山西省化工研究所）

| 项目 | 规格 |
|---|---|
| 外观 | 白色细微粉末 |
| 分解温度,℃ | 155～160 |
| 发气量（20℃，101325Pa），ml/g | 110～130 |
| 细度 | |
| 筛余物（筛孔 71μm),% ≤ | 1.0 |
| 平均粒径 $D_n$，μm≤ | 71 |
| 加热减量,% ≤ | 0.5 |

德国 Bayer 公司和日本永和化成株式会社（Veooellborn，1986）的 OBSH 产品质量标准分别见表22、表23[31]。

表 22 德国 Bayer 公司 OBSH 产品质量标准

| 项目 | 规格 |
|---|---|
| 牌号 | Porofor S 44，1985 |
| 外观 | 白色至灰色粉末 |
| 密度，g/cm³ | 约 1.6 |
| 分解温度,℃ | |
| 空气中 | 175 |
| DOP①中 | 150 |
| 发气量（理论），ml/g | 约 120（氮气） |

① DOP 为邻苯二甲酸二(2-乙基己酯)。

表 23　日本永和化成株式会社（Vcocell born；1986）OBSH 产品质量标准

| 项　目 | P#1000 | R#700 | N#5000 | N#1000M |
|---|---|---|---|---|
| 外观 | 白色细粉（干） | 白色湿分 | 白色细粉（干） | 白色细粉（干） |
| 发气量，ml/g | 110～125 | 75～85 | 120～135 | 115～130 |
| 分解温度，℃ | 150～160 | 140～150 | 157～161 | 154～160 |
| 平均粒径，μm | | | 8～10 | 2.5～5.0 |

（3）分析方法

a. 发气量的测定　称取 0.5g（精确至 0.0002g）试样置于密度瓶中，加入 2ml 二缩三乙二醇，按图 7 装好装置。照 ADC 发气量测定中要求操作，只是传热液温升到 120℃时，控制升温速度 4～5℃/min，升到 150±2℃，保持 2min，使样品分解完全。按要求操作、读数，并记录、计算出发气量。

b. 分解温度的测定　按 ADC 的测定方法进行测定，只是温度升到 120℃左右时，要控制以 3～4 ℃/min 速度升温，直至试样分解变白或崩裂。记录这瞬间温度，并按 ADC 中的方法进行计算，得出分解温度。

c. 加热减量　称取试样 2g 置于已在 80±2℃恒重的称量瓶中，在干燥箱中于 80±2℃干燥 2h，移出稍冷移入干燥器中，冷却 30min，称重并计算出加热减量。

d. 其他　灰分和细度的测定按 HG 2097—91 中的要求测定。

2.3.3.3.　OBSH 的活化、改性　OBSH 与 ADC 一样可以进行活化、改性。对它活化作用很强有 BIK（表面处理的尿素）、二乙醇胺、三乙醇胺；活化作用强的有热稳定剂二碱式亚磷酸铅、二碱式邻苯二甲酸铅、硬脂酸铅以及醋酸铅、醋酸锌、氧化锌、氧化铅等，还有硫化促进剂 D、CZ 以及咪唑、乙基咪唑等。表 24 为日本永和化成株式会社的材料（该社的 OBSH 产品牌号为ネオセルボン N#5000）与各种活化剂混合的情况[15]。

表 24　日本的 OBSH 活化剂及作用

| 添加的活化剂 | OBSH+活化剂后分解温度，℃ |
|---|---|
| 二乙醇胺 | 90～99 |
| 硫化促进剂（D，TT，CZ，22S，H）<br>硫化活化剂（二正丁胺，有机胺）<br>发泡剂 DNPT | 110～119 |
| 尿素衍生物（セルペースト 101，K5，K4，M4）<br>硫化促进剂（DM TRA，TET，TTTE，TMU）<br>硫化活化剂（碱式碳酸铅，二环己胺）<br>发泡剂（FE-50） | 120～129 |
| 尿素衍生物（セルペースト A）<br>增强剂、填充剂（硫酸铝）<br>硫化促进剂（TS，PZ，BZ，EZ，BUR，安息香酸铵）<br>聚氯乙烯稳定剂（硬脂酸钡，马来酸-二丁基锡、三碱式硫酸铅<br>发泡剂 TSH<br>抗氧剂 264 | 130～139 |

从表 24 可看出：橡胶中的硫化促进剂、活化剂、增强剂，以及塑料中的热稳定剂、抗氧剂等均能活化 OBSH，所以在使用中要注意。

OBSH 中添加成核剂有助于减小泡孔孔径、增加泡孔密度，使泡沫结构更为细密均匀。ADC 亦可作为 OBSH的成核剂。

OBSH 中添加改性剂可使其更易分散（不因静电而聚结），使用更方便。表 25 为日本永和化成株式会社的 OBSH 改性产品。

表 25　永和化成株式会社的 OBSH 及其改性产品

| 级　别 | 分解温度，℃ | 发气量 ml/g | 平均粒径，μm | 性　状 |
|---|---|---|---|---|
| N#5000 | 157～161 | 120～135 | 8～10 | 干性微细粉末 |
| N#3000 | 157～161 | 120～135 | 6～8 | 干性微细粉末 |
| N#1000S | 158～162 | 120～135 | 10～12 | 干性微细粉末 |
| N#1000M | 154～160 | 115～130 | 2.5～5.0 | 干性微细粉末 |
| R#700 | 157～161 | 85～95 | | 湿性微细粉末 |
| N#1000SW | 157～162 | 110～130 | | 湿性微细粉末 |
| N#5000W | 156～161 | 110～130 | | 湿性微细粉末 |

## 2.4.　发泡助剂

发泡助剂的作用是降低发泡剂分解温度，帮助发泡剂分散或提高其发气量。

### 2.4.1.　尿素及其衍生物

尿素本身就可作发泡剂的活化剂，尤其对发泡剂 DNPT，不仅可降低其分解温度，还可消除分解残渣的臭味。但是尿素易吸潮、结块，在聚合物中分散性较差。国外大都采用经过处理的尿素或其衍生物作发泡助剂。

美国 Uniroyal 公司的产品 BIK，是将尿素作表面处理，使其吸湿性降低，易分散，并增强了对发泡剂的活化作用，与聚合物相容性好。它为白色细微粉末，密度 1.32 g/cm³，熔点 129～134℃，是各种发泡剂均能用的活化剂。

Witco 化学公司的产品 Urex，为改性尿素，呈白色或淡黄色粉末，密度 1.38 g/cm³。它的助发泡作用大，能除臭，不污染，可用于制造闭孔或开孔泡沫材料。

Polymel 公司的产品 Polymel Aerum 5，是尿素与甜

菜碱的反应物。它呈灰白色粉末，密度1.29 g/cm³，对释放氮气的发泡剂均有活化作用，并能消除分解产生的臭味。

尿素与镉、锌、铅等金属的氧化物、氢氧化物或碳酸盐反应，其产物可作发泡助剂。

尿素衍生物发泡助剂见表26。

表26 尿素衍生物发泡助剂

| 牌 号 | 分解温度 | 性 状 | 生产厂家 |
|---|---|---|---|
| RIA-NC | | | National Polychemical |
| Cellex-A | | | 韩国 Kum Yang |
| セルペースト | | | |
| 101 | 142 | 白色粉末 | 日本永和化成株式会社 |
| A | 112 | 浅桃色膏状物 | 日本永和化成株式会社 |
| K4 | 128 | | 日本永和化成株式会社 |
| K5 | 134 | 白色细粉 | 日本永和化成株式会社 |
| M3 | 116(与DNPT混) | 细粉 | 日本永和化成株式会社 |
| M4 | 122 | 白色细粉 | 日本永和化成株式会社 |
| セルトン | | | |
| M | | 白色颗粒 | 日本三协化成株式会社 |
| MR | | 浅色颗粒 | 日本三协化成株式会社 |
| N | | | 日本三协化成株式会社 |
| A型 | 126～134(熔点) | 白色极细粉末 | 中国武汉助剂厂 |
| N型 | | 白色半固体不规则条状物 | 中国武汉助剂厂 |
| M型 | | 白色半固体 | 中国武汉助剂厂 |

### 2.4.2. 金属氧化物及金属盐类

元素周期表中第Ⅱ族和第Ⅳ族的金属元素锌、镉、铅、锡、钙、镁等的氧化物，或其无机酸(主要是碳酸)盐，或其脂肪酸(主要是硬脂酸、异辛酸)盐均可作发泡助剂。其中锌、镉、铅的氧化物为常用的发泡助剂。硅酸钙、碳酸钙可提高发泡剂的分散性。用于ADC，还可消除结垢，防止腐蚀模具。硅酸钙还可提高ADC的发气量，降低其分解温度[32]。

异辛酸钾-锌双盐(中国用)、异辛酸钠-锌(国外用)对ADC也有很强的活化作用，与CKC-K17相比，可提高发泡倍率25%[28]。

### 2.4.3. 其 他

有机酸、酸酐、有机胺、酰胺等亦可作发泡助剂，其中硬脂酸、水杨酸常作DNPT的发泡活化剂。二乙醇胺、三乙醇胺是ADC、OBSH的强活化剂。$C_1$～$C_6$一元脂肪酸酰胺亦是ADC的强活化剂，可使其分解温度降到130℃左右。草酸可使ADC的分解温度降到100～150℃。水溶性内酯亦可提高ADC的发泡倍率：100份PVC加10份γ-丁内酯、1.5份ADC和3份抗氧剂，于170℃压片后，用热水处理40min，其体积可膨胀30倍。

有时需要采用发泡抑制剂来控制局部发泡，以提高制品的立体感，可获得特殊的艺术效果，用来制作有立体花纹的人造革，甚至可用来制造浮雕物品。有机二元脂肪酸及其酰肼，如顺丁烯二酸二酰肼、草酸二酰肼；苯酚衍生物和多胺化合物、卤代酸酐等，均是较有效的发泡抑制剂。

## 参考文献


[1] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 11, pp. 127～143, 1980.

[2] 顾德中、郁文辉，《泡沫整理》，6～33页，纺织工业出版社，北京，1990年3月。

[3] 梁梦兰，《表面活性剂和洗涤剂制备、性质、应用》，393～403页，科学技术文献出版社，北京，1990年8月。

[4] 刘程等，《表面活性剂应用大全》，306～316页，430～444页，523～533页，568～570页，北京工业大学出版社，北京，1992年12月。

[5] DE 3510165.

[5a] 赵光贤主编，《橡胶工业手册·第七分册·生活橡胶制品和胶乳制品》，修订版，436～442页，化学工业出版社，北京，1990年。

[6] 山西省化工研究所编，《塑料橡胶加工助剂》，438页，443页，452页，化学工业出版社，北京，1983年。

[7] Mark, H. F. et al., "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 2nd ed., vol. 2, pp. 434～446, John Wiley & Sons, IInc., New York, 1985.

[8] Lamberts, W. M., *J. Cell. Plast.*, **28**(6), 587(1992).

[9] US 3127360(1964).

[10] Geelan, B. J., *Modern Plastics*, **68**(11), 167～171, 516～517(1991).

[11] 章元济，浙江化工，**23**(3)，3～8(1992)；丁康生，化学世界，**34**(5)，201～206(1992)。

[12] EP 132939(1985); JP 5925825; JP 5949958; JP 5951048.

[13] US 3293196(1966).

[14] US 2772246 (1956); US 2733221 (1956); GB 937855 (1963).

[15] 市川建次，プラスチックスエージ，**137**(440)，159～167(1991).

[16] A. A. 莫依谢耶夫等主编，崔建国译，《泡沫塑料(论文集)》，1～17页，中国工业出版社，北京，1965年。

[17] Toensmeier, P. A., *Modern Plastics*, **67** (9), 101～103 (1960).

[18] HG 2097—91, HG 2-1188—78。

[19] Reed, R. A., *British Plastics*, **33**(10), 468(1960).

[20] Reed, R. A., *Plastics Progress*, 72(1955).
[21] 吕世光编,《塑料助剂手册》,931～932页,945～946页,轻工业出版社,北京,1986年。
[22] Shozo Yanagida et al., *Bulletin of Chemical Society of Japan*, **44**(8), 2184(1971).
[23] *Plastics Engineering*, **48**(6), 34～36(1992).
[24] SU 138930 (1960); FR 1352761 (1964); FR 1532968 (1968); US 3225062 (1965); DE 2633933 (1977); JP 7632523, 7632524, 7821119.
[25] FR 1344799(1963); DD 131370(1978).
[26] 阮逢亮等,福建化工,**3**,24～25(1988);苏秉钧等,福建化工,**4**,18～20(1984)。
[27] DE 2341928(1974); DE 2548592(1977); JP 77133924.
[28] 顾培基,上海化工,**17**(5),1014(19)。
[29] JP 7445035.
[30] JP 8515662.
[31] 黄瑞鑫、沈梅主编,《世界精细化工产品质量标准汇编》,812页,化学工业部标准化研究所,1989年。
[32] 陈瑞南,《聚氯乙烯用发泡剂偶氮二甲酰胺的活化与改性》,中日高分子添加剂讨论会(论文集),1986年。

paomo suliao

# 泡沫塑料　Foamed Plastics

浦仁生　金陵石油化工公司塑料厂


1. **概述** …… 511
2. **性能** …… 512
2.1. 影响性能的因素 …… 512
2.1.1. 聚合物成分及力学状态 …… 512
2.1.2. 密度 …… 512
2.1.3. 泡孔结构 …… 515
2.1.4. 气体成分及开孔率 …… 516
2.2. 力学性能 …… 516
2.2.1. 压缩强度及压缩模量 …… 516
2.2.2. 压缩硬度及压陷硬度 …… 516
2.2.3. 压缩永久变形 …… 517
2.2.4. 压缩疲劳性能 …… 517
2.2.5. 拉伸强度及弯曲强度 …… 518
2.3. 热性能 …… 518
2.4. 耐湿性 …… 518
2.5. 电性能 …… 519
2.6. 耐环境老化性 …… 519
2.7. 吸音性能 …… 519
3. **制造方法** …… 519
3.1. 原理 …… 519
3.2. 方法 …… 520
3.2.1. 物理发泡法 …… 520
3.2.2. 化学发泡法 …… 521
3.2.3. 机械发泡法 …… 526
3.2.4. 复合泡沫塑料 …… 527
3.2.5. 其他 …… 527
4. **成型加工方法** …… 527
4.1. 挤出成型 …… 527
4.1.1. 基本工艺 …… 527
4.1.2. 成型设备的基本组成 …… 527
4.1.3. 主要工艺参数 …… 528
4.1.4. 应用 …… 528
4.2. 注射成型 …… 528
4.2.1. 基本工艺 …… 528
4.2.2. 成型机 …… 529
4.3. 浇铸成型 …… 529
4.3.1. 基本工艺 …… 529
4.3.2. 成型设备的基本组成 …… 529
4.4. 喷涂成型 …… 529
4.5. 模压成型 …… 529
4.5.1. 基本工艺 …… 530
4.5.2. 主要设备 …… 530
4.5.3. 应用 …… 530
4.6. 反应注射模塑 …… 530
5. **测试方法** …… 530
5.1. 物理性能 …… 530
5.2. 力学性能 …… 530
5.3. 热性能 …… 531
5.4. 燃烧性能 …… 531
5.5. 耐老化性 …… 531
6. **生产安全** …… 531
7. **经济概况** …… 532
8. **用途** …… 533
**参考文献** …… 534


## 1. 概　述

泡沫塑料是指以有机聚合物为固态连续相，由固气两相组成的多孔塑料。它的多孔性使其兼具固体和气体的典型特性。它们的共同特点是密度很低、比强度高，隔音、隔热性能远比其他塑料为好。这一系列优越性能，使泡沫塑料自问世以来就得到广泛应用和迅速发展。

本世纪初，橡胶海绵成为人类制造的第一种多孔聚合物[1]，随着工业生产技术的发展，现在几乎所有的聚合物都能被制成多孔材料。各种主要泡沫塑料商品化年代见表1[2,3]。

表1 主要泡沫塑料商品化年代

| 商品化年代 | 泡沫塑料名称 |
|---|---|
| 1934 | 酚醛泡沫塑料 |
| 1940 | 脲醛泡沫塑料 |
| 1942 | 聚氯乙烯泡沫塑料 |
| | 硬质聚酯型聚氨酯泡沫塑料 |
| 1944 | 醋酸纤维素泡沫塑料 |
| | 挤出聚苯乙烯泡沫塑料 |
| | 聚乙烯泡沫塑料 |
| 1949 | 环氧泡沫塑料 |
| 1950 | ABS 泡沫塑料 |
| 1952 | 有机硅泡沫塑料 |
| | 软质聚酯型聚氨酯泡沫塑料 |
| | 聚苯乙烯珠粒泡沫塑料 |
| 1957 | 聚醚型聚氨酯泡沫塑料 |
| 1958 | 低密度聚乙烯泡沫塑料 |

聚氨酯泡沫塑料、聚苯乙烯泡沫塑料、聚乙烯泡沫塑料和聚氯乙烯泡沫塑料是当今应用面最广，产量最大的泡沫塑料品种。

泡沫塑料按其泡沫结构可分为闭孔泡沫塑料、开孔泡沫塑料和网状泡沫塑料。绝大部分气泡是独立闭合的气室者为闭孔泡沫塑料；大部分泡孔互相贯通者为开孔泡沫塑料；而泡孔壁几乎全部被除掉者，则称为网状泡沫塑料。

泡沫塑料依物理及力学性能的差异有软质、硬质和半硬质之分。通常把富有柔韧性，压缩硬度很小，应力解除后能恢复原状，残余变形较小的称为软质泡沫塑料；把无柔韧性，压缩硬度大，应力达到一定值方产生变形，而在解除应力后不能恢复原状的称为硬质泡沫塑料[4]；性能介于两者之间的称为半硬质泡沫塑料。但是实际上在软质、硬质和半硬质泡沫塑料三者之间，并没有就压缩硬度、弹性恢复能力及残余变形等在量值上有明确的界定。而对于有足够的力学强度，能用于机械、建筑构件等方面的硬质或增强泡沫塑料，又常称之为结构泡沫塑料，它们的密度一般都在 300kg/m$^3$ 以上。

根据泡沫塑料的燃烧性能，则可分为自熄性和非自熄性泡沫塑料。撤除火源后，能自行停止燃烧的，为自熄性泡沫塑料，不能停止燃烧的，则是非自熄性泡沫塑料。

发泡是使塑料产生微孔结构的过程。常用的发泡方法如下。

(1) 化学发泡　化学发泡是利用发泡剂受热分解或原料组分间发生化学反应产生气体而发泡的方法。该法常用于聚氨酯、聚乙烯、聚氯乙烯、酚醛等泡沫塑料的生产。

(2) 物理发泡　物理发泡是在塑料中溶入气体或低沸点液体，然后使其膨胀或气化发泡的方法。该法适用的塑料品种较多，如聚苯乙烯、聚氨酯等泡沫塑料。

(3) 机械发泡　机械发泡是用机械搅拌使空气或其他气体混入液体混合料中，形成泡孔，成为泡沫塑料的方法。该法主要用于脲醛以及聚乙烯醇缩甲醛、聚醋酸乙烯等泡沫塑料的生产。

泡沫塑料的主要用途如下。

(1) 热绝缘材料，主要有硬质聚氨酯、聚苯乙烯、酚醛、脲醛泡沫塑料等。

(2) 衬垫材料，常用的是软质聚氨酯泡沫塑料等。

(3) 减震包装及漂浮材料，常用的有聚苯乙烯、聚氨酯、聚乙烯、聚氯乙烯泡沫塑料等。

(4) 电绝缘材料，主要有聚烯烃、聚苯乙烯、聚氯乙烯等泡沫塑料。

(5) 轻质结构材料，应用于建筑、军工等部门，主要是使用聚氨酯、聚苯乙烯、环氧、有机硅等泡沫塑料。

## 2. 性　能

泡沫塑料的性能不仅和基础聚合物的品种有关，而且和聚合物的状态，泡沫材料的制备方法，材料密度及泡孔的大小、几何形状、开孔率等因素有关。表 2～表 4 分别列出了各种常见硬质、软质泡沫塑料及结构泡沫塑料的性能。

### 2.1. 影响性能的因素

#### 2.1.1. 聚合物成分及力学状态

泡沫塑料的性能在很大程度上决定于母体聚合物的组分（化学组成及添加物情况），聚合物的聚集态（结晶度、取向以及两者随温度变化的函数关系）和力学状态（玻璃态或高弹态）。

在密度相同的情况下，不同母体树脂制取的泡沫塑料强度不同（见表 2～表 4）。而且在用挤出-吹塑法制取聚苯乙烯泡沫片材时，由于吹塑、牵引参数的变化，聚苯乙烯的结晶、取向情况不同，泡沫材料的力学强度也不一样。

此外，在泡沫塑料的发泡及稳定过程中，聚合物的状态直接影响泡孔的几何形状，从而影响泡沫塑料的物理及力学性能。

#### 2.1.2. 密　度

密度是在相同组分及状态下确定泡沫塑料力学性能的重要因素，强度往往随密度改变而改变，表现出函数关系。例如，硬质聚氨酯泡沫塑料的密度与强度的关系可以下式表示：[2]

$$\lg(P/0.007)=\lg A+B\lg(D/0.016)$$

式中　$P$ ——强度，MPa；

$D$ ——密度，g/cm$^3$；

$A$ 和 $B$ ——常数（其值见表 5）。

表 2　各种硬质泡沫塑料的性能

| 项目 | | 隔热用聚氨酯[5] | | 隔热用聚苯乙烯[6] | | | 包装用聚苯乙烯[7] | 聚氯乙烯[8] | | 酚醛[2,9] | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Ⅰ | Ⅱ | Ⅰ | Ⅱ | Ⅲ | | Ⅰ | Ⅱ | | | |
| 表观密度,kg/cm³ | ≥ | 30 | | 15 | 20 | 30 | 15～34.9 | 35～45 | >45 | 32 | 64 | 160 |
| 拉伸强度,MPa | ≥ | | | | | | | 0.40 | 0.20 | 0.138 | 0.29 | 6.34 |
| 压缩强度,MPa | ≥ | 0.10 | 0.15 | 0.06 | 0.10 | 0.15 | 0.075～0.18 | 0.10 | 0.20 | 0.171 | 0.276～0.414 | 1.38～2.9 |
| 弯曲强度,MPa | | | | | | | | | | 0.171 | 0.448 | |
| 剪切强度,MPa | | | | | | | | | | 0.0965 | 0.207 | |
| 冲击强度,kJ/m² | | | | | | | | | | | | 1.05 |
| 拉伸模量,MPa | | | | | | | | | | | | |
| 压缩模量,MPa | | | | | | | | | | | | |
| 弯曲模量,MPa | | | | | | | | | | | | |
| 剪切模量,MPa | | | | | | | | | | 2.758 | 5.17 | |
| 水蒸气透过系数 | | 6.5 | | 9.5 | 4.5 | 4.5 | | | | | | |
| ng/(Pa·m·s) | ≤ | | | | | | | | | | | |
| 吸水率,%(体积) | ≤ | 4 | 3 | 6 | 4 | 2 | | | | | | |
| 吸水性,kg/m² | ≤ | | | | | | | 0.1 | | | | |
| 热性能 | | | | | | | | | | | | |
| 热导率,W/(m·K) | ≤ | 0.022～0.027 | | 0.041 | 0.041 | 0.041 | | 0.044 | | 0.032 | | |
| 尺寸变化率,% | ≤ | 5 | | 5 | 5 | 5 | 2 | 5.0 | | | | |
| 燃烧性能 | | | | | | | | | | | | |
| 平均燃烧时间,s | ≤ | 30① | | | | | | | | | | |
| | | 90② | | | | | | | | | | |
| 平均燃烧高度,mm | ≤ | 250① | | | | | | | | | | |
| 平均燃烧长度,mm | ≤ | 50② | | | | | | | | | | |
| 氧指数③,% | ≥ | | | 30 | 30 | 30 | | 30 | | | | |
| 介电常数 | | | | | | | | | | | | |
| 介质损耗角正切值(1MHz) | | | | | | | | | | | | |

| 项目 | | 脲醛[10] | | 聚乙烯醇缩甲醛[2] | 环氧[9,11] | | 有机硅[2,11] | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 表观密度,kg/cm³ | ≥ | 7～10 | 13～19 | 210～470 | 27～32 | 32～48 | 80～128 | 240 |
| 拉伸强度,MPa | ≥ | | | 0.15～3.6 | 0.179～0.214 | | 0.345～1.24 | |
| 压缩强度,MPa | ≥ | | 0.034 | | 0.09～0.117 | 0.138～0.172 | 0.414～0.62 | 1.9 |
| 弯曲强度,MPa | | | | | | | 1.38～5.516 | |
| 剪切强度,MPa | | | | | | | | |
| 冲击强度,kJ/m² | | | | | | | | |
| 拉伸模量,MPa | | | 2.76 | | | | | |
| 压缩模量,MPa | | | | | | | 14.5～44.8 | |
| 弯曲模量,MPa | | | | | | | 17.2～41.4 | |
| 剪切模量,MPa | | | | | | | | |
| 水蒸气透过系数 | | | | | | | | |
| ng/(Pa·m·s) | ≤ | | | | | | | |
| 吸水率,%(体积) | ≤ | | | | | | | |
| 吸水性,kg/m² | ≤ | | | | | | | |
| 热性能 | | | | | | | | |
| 热导率,W/(m·K) | ≤ | | 0.026～0.030 | | 0.016～0.024 | 0.016～0.022 | 0.035～0.04 | 0.04 |
| 尺寸变化率,% | ≤ | | | | | | | |
| 燃烧性能 | | | | | | | | |
| 平均燃烧时间,s | ≤ | | | | | | | |
| 平均燃烧高度,mm | ≤ | | | | | | | |
| 平均燃烧长度,mm | ≤ | | | | | | | |
| 氧指数③,% | ≥ | | | | | | | |
| 介电常数 | | | | | | | 1.19～1.20 | 1.25～1.26 |
| 介质损耗角正切值(1MHz) | | | | | | | | $1\times10^{-9}$ |

注:项目栏中的≥及≤符号仅用于表内前 4 个品种。① 1 级,垂直燃烧法,试验法见 GB 8333。② 2 级,水平燃烧法,试验方法见 GB 8332。③ 普通型不要求该项指标。

表3 各种软质泡沫塑料的性能

| 项目 | 聚氨酯[3,12,13] | | | | | | | 聚乙烯[2] | | | 聚氯乙烯[2] | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 聚酯型 | 聚醚型 | 高回弹 | 聚醚型整皮模型 | | | 半硬质 | | | | 机械发泡 | 化学发泡 | 挤出发泡 |
| 表观密度,kg/cm³ | 35 | 15～35 | 40～65 | 120～130 | 135～230 | 450 | 140～160 | 20～45 | 28 | 30～100 | 200 | 200 | 610～1200 |
| 泡孔形式 | 开孔 | 开孔 | 开孔 | | | | | 闭孔 | 开孔 | 闭孔 | 开孔 | 闭孔 | |
| 拉伸强度,MPa ≥ | 0.20 | 0.09～0.10 | 0.08～0.10 | 0.27～0.40 | 0.27～0.58 | 3.0 | 0.3～0.4 | 0.16～0.57 | 0.15 | 0.10～0.8 | 0.39 | 0.17 | 6.41～13.1 |
| 伸长率,% ≥ | 350 | 180～220 | 90～100 | 120～220 | 70～150 | 305 | 40～60 | 170～230 | 160 | 100～300 | 220 | 140 | 130～310 |
| 撕裂强度,N/cm ≥ | 6.0 | 2.5～3.5 | 1.75～2.50 | | | | | | | | | | |
| 回弹率,% ≥ | 25 | 40～45 | 55～60 | | | | | | | 55～75 | 26 | 14 | |
| 压缩永久变形,% ≤ | | | | | | | | | | | | | |
| 25% | | | | | | | | 1.8～7.0 | | | | | |
| 50% | | | | 10～15 | 5～7 | | 10～30 | | | | | | |
| 75% | 10 | 4～5.5 | 10 | | | | | | | | | | |
| 压缩强度,MPa | | | | | | | | | | | | | |
| 25% | | | | | | | | 0.034～0.056 | | 0.034～0.08 | | | |
| 40% | | | | 0.014～0.035 | | | 0.08～0.11 | | | | | | |
| 50% | | | | | | | | | 0.0055 | | | | |
| 80% | | | | | | | | | 0.026 | | | | |
| 干老化后,拉伸强度变化率,% | | | ±30 | | | | | | | | | | |
| 湿老化后,拉伸强度变化率,% | | | ±30 | | | | | | | | | | |
| 压陷硬度,N | | | | | | | | | | | | | |
| 25% | | 70～95 | 120～180 | | | | | | | | | | |
| 65% | | 120～180 | 315～468 | | | | | | | | | | |
| 压陷比 | | 1.5～1.8 | 2.6 | | | | | | | | | | |

注：项目栏中的≥及≤符号仅用于表中前两个品种。

表 4　各种结构泡沫塑料的性能

| 项　目 | 辐射交联丙烯酸类[2] | 浇铸型 ABS[2] | 注射型 ABS[2] | 聚异氰尿酸酯[2] | 聚氨酯[3] | | 聚酰亚胺[2] | 吡喃[2] | 聚乙烯咔唑[2] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 密度，kg/m³ | 73 | 500 | | 25.6～28.8 | 400 | 600 | 378～1142 | 35 | 50～199 |
| 拉伸强度，MPa | 3.1 | 9.65 | 16.55 | | 8 | 18 | 6.2～20.7 | 0.14 | 0.15--0.65 |
| 拉伸模量，MPa | | | 620.55 | | 350 | 600 | 260～924 | | |
| 压缩强度，MPa | 2.9(50%) | | | 136～157(平行) | | 12 | 3.89～64.33 | 0.12(平行) | 0.17～0.45 |
| | | | | 87.1～90.3(垂直) | | | | 0.10(垂直) | |
| 弯曲强度，MPa | 4.0 | 16.5 | 16.55 | | 600 | 1050 | | | |
| 弯曲模量，MPa | | 620.5 | 827.4 | | | | | | |
| 热导率，W/(m·K) | 0.024 | 0.08 | | 0.017～0.021 | | | | 0.016 | 0.031～0.034 |
| 缺口冲击强度，J/m | | 64 | 37 | | | | | | |
| 介电常数 | | 1.56～1.63 | | | 2.6 | | 2～3 | | 1.01～1.198 |
| 最高使用温度，C | 140 | | | 230 | | | 315 | 135 | 200 |

表 5　强度公式中的常数值[14]

| 项目 | $A$ | $B$① | $B$① | $B$① |
|---|---|---|---|---|
| 压缩强度 | 12.8 | 1.42 | 1.6 | 1.6 |
| 弯曲强度 | 19.0 | 1.38 | 1.4 | 1.3 |
| 拉伸强度 | 23.0 | 1.11 | 1.3 | 1.2 |
| 剪切强度 | 14.9 | 1.08 | 1.1 | 1.3 |
| 压缩模量 | 293.8 | 1.45 | 1.6 | 1.8 |
| 弯曲模量 | 186.3 | 1.76 | 1.8 | 1.7 |
| 拉伸模量 | 573.5 | 1.15 | | |
| 剪切模量 | 169.9 | 1.08 | | 1.7 |

① 不同资料所报道的 $B$ 值略有不同。

但是，密度并不是影响强度的唯一因素，例如，网状软质聚氨酯泡沫塑料，在网化前后虽然密度相同，却具有不同的力学强度见表 6[15]。

表 6　聚氨酯泡沫塑料成网前后性能对比

| 项　目 | 软质聚酯型 | | 软质聚醚型 | |
|---|---|---|---|---|
| | 成网前 | 成网后 | 成网前 | 成网后 |
| 孔隙度，孔数/25mm | 40 | 40 | 40 | 40 |
| 密度，kg/m³ | 28 | 27 | 25 | 24 |
| 25%压缩硬度(20cm 直径)，N(kgf) | 147(15) | 118(12) | 118(12) | 88(9) |
| 拉伸强度，MPa | 0.15 | 0.20 | 0.10 | 0.14 |
| 断裂伸长率，% | 350 | 500 | 150 | 200 |
| 压缩变形(50%)，% | 10 | 10 | 5 | 5 |

### 2.1.3.　泡孔结构

泡孔的结构与形状决定于最终泡沫体的密度及泡沫形成与稳定过程中微孔结构所受的外部作用力。在高密度泡沫体中，泡孔呈球形（图 1），而在较低密度泡沫体形成过程中，随着体积的增大，聚合物变为薄层，同时，由于相邻气泡表面的收缩，气泡由球形变成由几个平面聚合物薄膜分开的气室[16]，薄膜之间的结合部形成肋架。如果在最终还保持着独立而互不连通的气室结构，就是闭孔泡沫塑料，如聚苯乙烯泡沫塑料（图 2），如在最终的泡沫体中，大部分聚合物集中在肋架上，分布在薄膜上较少，即为开孔泡沫塑料。如在泡沫体成型之后，通过化学或物理的方法，去除聚合物的膜面，就形成网状泡沫塑料如聚氨酯网状泡沫塑料（图 3）。

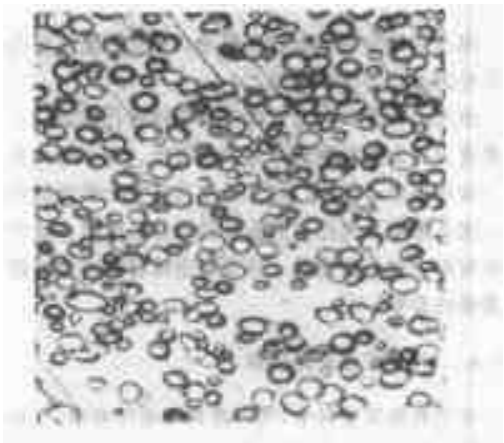


图 1　高密度泡沫体泡孔示意图



图2 聚苯乙烯泡沫塑料泡孔示意图

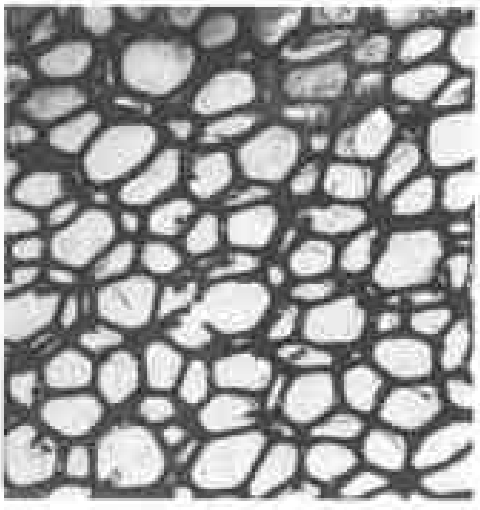


图3 聚氨酯网状泡沫塑料泡孔示意图

泡孔结构主要是以泡孔尺寸、泡孔形态及泡孔和泡孔孔径的分布情况来表述。

泡孔尺寸常以一定长度内的平均泡孔数或在3个互相垂直方向上的平均泡孔直径来表征。由于泡孔并非大小一致的球体，因此，泡孔尺寸只是一个平均数值的量度。泡孔形态及泡孔和泡孔孔径的分布反映了聚合物在泡沫材料中的分布情况，这些对泡沫材料的性能都有十分重要的影响。

#### 2.1.4. 气体成分及开孔率

在闭孔泡沫塑料中，气相被封闭在气泡中。气相成分可以是空气，发泡剂反应、分解或气化的气体，或是空气和它们的混合物。这些气体的性质直接影响泡沫塑料的热性能、介电性能、燃烧性能等多项性能。在开孔泡沫中，由于泡孔中充满空气，对上述性能变化的影响就较小。而在部分开孔的泡沫塑料中，开孔率的变化对材料的吸水、隔音、隔热、透气、回弹乃至介电性能等均会产生较大影响。

### 2.2. 力学性能

#### 2.2.1. 压缩强度及压缩模量

压缩强度是硬泡沫塑料的重要使用性能。由图4[17,18]可见，大多数低密度泡沫塑料在压缩应力作用下，当形变达到一定值后，即出现负荷能力屈服现象(此时材料尚未破坏)，对此，在国际标准及中国国家标准[19]中以压缩强度或相对形变为10%时的压缩应力来表征硬泡沫塑料的压缩负荷能力。

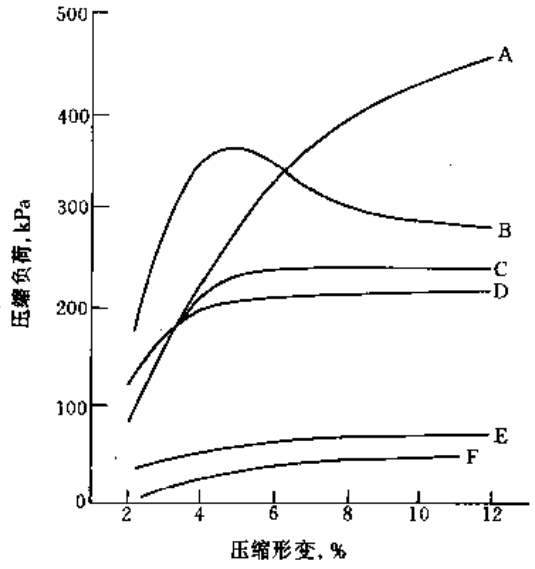



图4 硬泡沫塑料压缩形变-压缩负荷图

A—聚苯乙烯 (64kg/m³)；B—聚氯乙烯 (37kg/m³)；C—聚醚型聚氨酯 (30.5kg/m³)；D—聚苯乙烯 (32kg/m³)；E—脲醛 (29kg/m³)；F—聚乙烯 (32kg/m³)

由图5可见，硬泡沫塑料的压缩模量与材料密度呈较好的线性关系[20~23]。

#### 2.2.2. 压缩硬度及压陷硬度

压缩性能是软泡沫塑料的典型性能。通常定义在一定形变下泡沫塑料在一定面积上的压缩应力为该形变下的硬度。由于压缩方式的不同，常把40%变形下的应力用作特性值，并称之为压缩硬度；而把在试样的一部分表面用压头施加负荷测得的应力值称为压陷硬度[24,25]。影响压缩性能的主要因素是聚合物体系、密度及泡孔的结构和大小等。但就聚氨酯而言，在相同密度下，压缩硬度

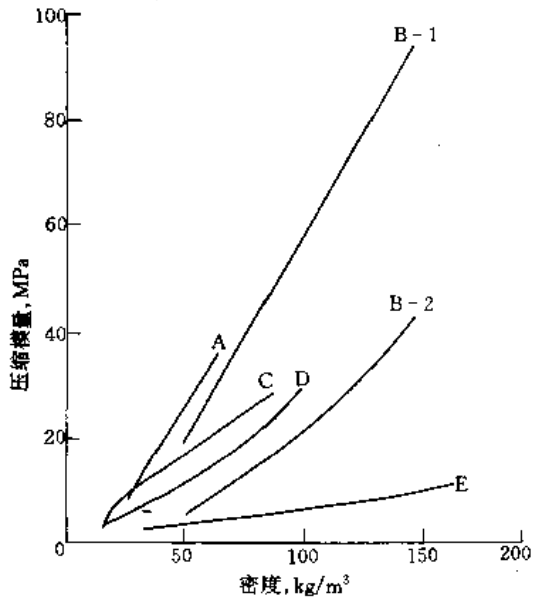



图 5　硬泡沫塑料密度-压缩模量图
A—挤出聚苯乙烯；B-1，B-2—聚醚型聚氨酯；
C—聚氯乙烯；D—珠粒聚苯乙烯；E—脲醛

还决定于泡沫塑料的原料体系（见表 7[3]）。聚酯型表现出较高的压缩硬度。

表 7　聚氨酯泡沫塑料的压缩硬度与原料体系的关系

| 原料体系 | 密度,kg/m³ | 压缩硬度(40%形变),kPa |
|---|---|---|
| 聚酯型 | 35 | 6.5 |
| 高承载聚醚型 | 36 | 6.0 |
| 通用聚醚型 | 36 | 4.5 |
| 高回弹(超弹性类) | 34 | 2.7 |

软泡沫塑料在压缩-放松循环中往往表现出不同的硬度，亦即表现出弹性滞后；滞后面积愈小，回弹性越大，吸收的能量亦越少。具有较大的能量吸收和高阻尼产品的滞后面积较大。图 6 为各种聚氨酯软泡沫塑料（密度 35kg/m³）的形变-压缩硬度曲线（其中 a 为载荷曲线，b 为回复曲线）[3]，高回弹泡沫塑料表现出较小的弹性滞后。

### 2.2.3.　压缩永久变形

压缩永久变形是在恒定条件下（一定变形量和一定温度），软质泡沫塑料经压缩若干小时，在释除负荷后，泡沫体恢复形变能力的量度。表 3 列出了各种软泡沫塑料的压缩永久变形值。

### 2.2.4.　压缩疲劳性能

对于衬（座）垫和包装材料来说，压缩疲劳性能甚为

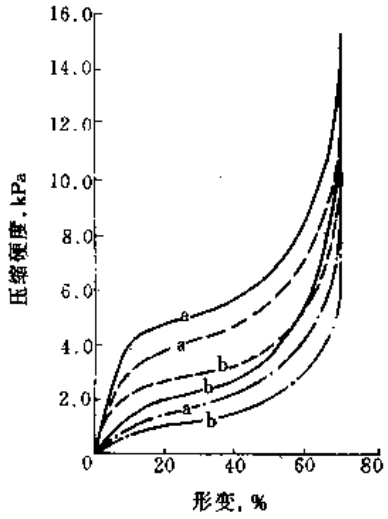



图 6　聚氨酯泡沫塑料形变-压缩硬度曲线
——聚酯型；　------聚醚型；-·-·-高回弹

重要。表 8[3]列出了在动态压缩疲劳试验中，软质聚氨酯泡沫塑料硬度和厚度的下降与原料体系及密度的关系。密度愈大，动态应力下的耐久性愈好。

表 8　动态压缩疲劳试验中各种聚氨酯原料体系的行为

| 原料体系 | 密度 kg/m³ | 压陷硬度下降率,% | 试样厚度损失率,% |
|---|---|---|---|
| 聚酯型 | 25 | 43 | 8 |
| | 35 | 29 | 4 |
| 聚醚型 | 25 | 29 | 2 |
| | 35 | 19 | 1 |
| 高回弹 | 25 | 24 | 1 |
| | 35 | 18 | 1 |

交联聚乙烯泡沫塑料的压缩疲劳性能优良，经 $10^5$ 次压缩（每次压缩变形量为 50%）后，永久变形量为 15% 左右，压缩强度（变形 25%）的变化也很小（见图 7[1]）。

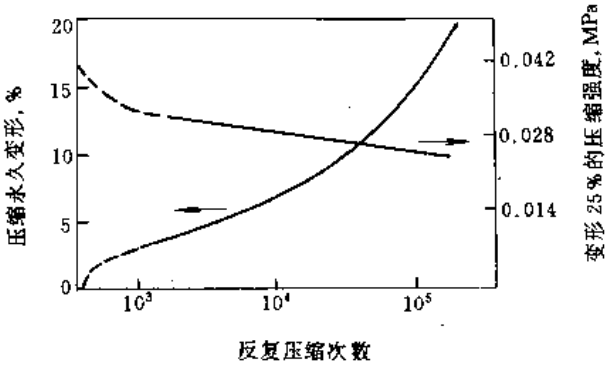



图 7　交联聚乙烯泡沫塑料反复压缩性能（泡沫塑料试样密度为 0.03g/cm³；压缩变形量为 50%；压缩频率为 60 次/min；24h 后测量永久变形）

但交联聚乙烯泡沫塑料在压缩力撤除后，不能立即复原（放置一周后才能恢复原状），表现出较大的滞后性。

### 2.2.5. 拉伸强度及弯曲强度

大多数硬泡沫塑料的拉伸强度及弯曲强度和材料的密度呈相应的函数关系；而聚苯乙烯珠粒泡沫塑料的拉伸强度及弯曲强度，随密度增加而直线增加（见图8，图9）。

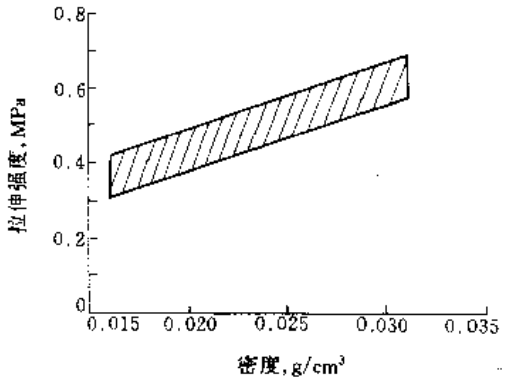



图8 蒸汽模塑聚苯乙烯珠粒泡沫塑料的拉伸强度与密度的关系（拉伸速度210mm/min）

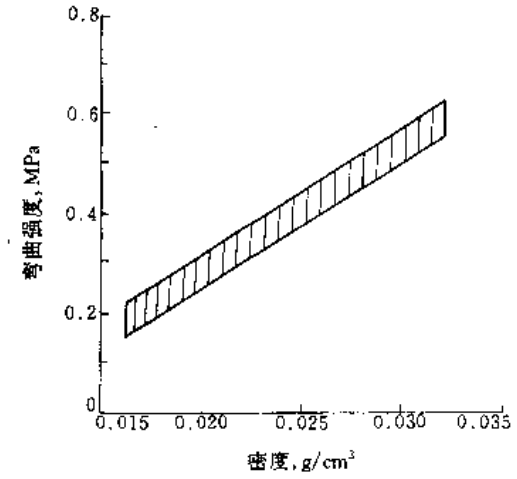



图9 蒸汽模塑聚苯乙烯珠粒泡沫塑料的弯曲强度与密度的关系（试样厚50mm）

软泡沫塑料的拉伸强度不仅和材料的密度有密切的关系，而且和泡沫的开闭孔情况等息息相关（见表3）。

此外在外力的长时间作用下，硬质泡沫塑料还会产生蠕变，即形变随时间延长而增加，外力去除后，形变逐渐恢复。蠕变主要表现在拉伸、压缩、弯曲等方面。

## 2.3. 热性能

泡沫塑料的导热性很低，影响其导热性的因素有：泡孔内气体的导热性，泡孔构成材料的导热性，泡孔内气体的对流及热辐射等。其中影响最大的是泡孔内气体的导热性。表9列出常用发泡气体的热导率。

表9 常用发泡气体在20℃时的热导率，W/(m·K)

| 名 称 | 分子式 | 热导率 | 参考文献 |
|---|---|---|---|
| 一氟三氯甲烷(CFC-11) | $CCl_3F$ | 0.0084 | |
| 一氟二氯乙烷(HCFC-141b) | $C_2H_3Cl_2F$ | 0.0087 | |
| 二氟一氯乙烷(HCFC-142b) | $C_2H_3ClF_2$ | 0.0116 | |
| 三氟二氯乙烷(HCFC-123) | $C_2HCl_2F_3$ | 0.0104 | |
| 二氯甲烷 | $CH_2Cl_2$ | 0.0063 | [26] |
| 二氧化碳 | $CO_2$ | 0.0168 | [26] |
| 正戊烷 | $C_5H_{12}$ | 0.0161 | [26] |
| 空气 | | 0.0259 | [26] |

由于空气可扩散进入泡孔，因此泡沫塑料的导热性随时间而提高，当扩散达到平衡时，其热导率可由各气体的局部分压及热导率计算。

当密度增大时，由于泡孔支撑结构的导热性相应提高，泡沫材料的热导率也随之提高，但这种提高并不与密度的增大成正比。由图10可见，在较低密度（一般在30kg/m³）以下，因泡孔内辐射作用加强，导致泡沫体导热性急剧提高，热导率随之上升。

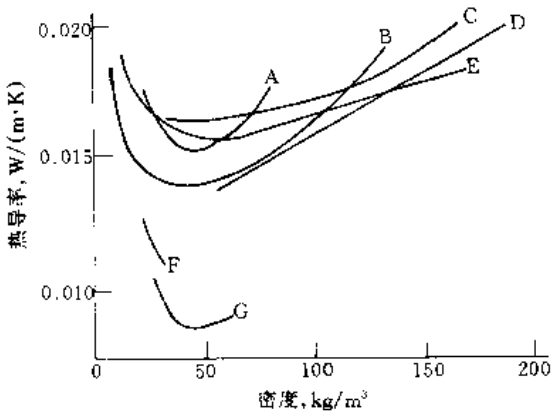



图10 各种泡沫体的热导率

A—聚氨酯-空气；B—酚醛；C—聚苯乙烯；D—硬橡胶；E—聚苯乙烯；F—聚氨酯-CFC-11；G—聚氨酯

泡沫塑料的比热容可以其组分比热容的加权和求取，气相成分的贡献甚小，在大多数情况下可忽略不计。

泡沫塑料由于其巨大的表面积，通常较非泡沫材料具有更大的可燃性，为了改善其阻燃性，通常需添加多种阻燃剂，使之满足各种法规对材料燃烧性能的要求。

## 2.4. 耐湿性

泡沫塑料的一个重要应用是做热绝缘体，但水蒸气在泡沫内的扩散渗透会大大降低泡沫体的隔热性能[27~31]。而且在有些场合还需经受水的冷冻-融化的交

变（例如飞行环境中的凝露、结冰及融化等）。此外，长期处于潮湿环境中，由于水解老化也会大大缩短泡沫塑料的使用寿命；聚酯型聚氨酯泡沫塑料在这方面尤为突出。

### 2.5. 电性能

泡沫塑料除具有较高的力学强度及耐湿性外，还具有低的介电损耗和良好的绝缘性能（见表 2，表 4），因而被用作电线电缆及高压绝缘材料[2,32,33]。此外，还利用其低的介电常数和高的微波穿透率来制造雷达天线罩及整流罩。

### 2.6. 耐环境老化性

在自然环境中，由于空气中的氧、热、水等的联合作用，各种泡沫塑料表现出不同的耐环境老化性能。一般来说，泡沫材料由于表面积的加大，其耐环境老化性能低于原始的聚合物。在聚合物材料中添加紫外线吸收剂、抗氧剂等，可改善泡沫材料的老化性能。

### 2.7. 吸音性能

泡沫材料，尤其是开孔泡沫材料的多孔性，使其具有良好的吸音隔音性能[34,35]。硬质聚氨酯泡沫塑料的吸音系数见表 10[2]。

表 10　硬质聚氨酯泡沫塑料的吸音系数

| 频率，Hz | 125 | 250 | 350 | 500 | 1000 | 2000 | 4000 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 开孔型 | 0.14 | 0.22 | 0.31 | 0.69 | 0.52 | 0.83 | 0.73 |
| 闭孔型 | 0.12 | 0.18 | 0.20 | 0.27 | 0.19 | 0.62 | 0.22 |

## 3. 制造方法

### 3.1. 原　理

泡沫塑料可以通过多种方法制取，其中最重要的是发泡法，即在液态或熔融态的聚合物中加入气体，使材料膨胀发泡成低密度多孔态，并使之固化成泡沫塑料。此外，也可用非发泡法，例如用加入中空填料或用溶剂把分散在聚合物中的液体或固体微粒浸提出来等方法来制取泡沫塑料。

发泡过程包括 3 个阶段：气泡的生成、成长及固化[16,36]。

气泡的生成与成长　由发泡剂产生的气体溶解在液相中，当达到过饱和状态后，即从液相中析出，并形成气泡。气泡在液相介质中的成长由泡孔的内外压力差 $\Delta P$，液体表面张力 $\gamma$，气泡半径 $R$ 决定，见下式：

$$\Delta P = 2\gamma/R$$

最初析出的小气泡常被称为泡核，泡核的外部压力就是环境加在液相表面的压力，泡孔的内部压力是由分散或溶解在液相中的发泡剂产生的。如果起泡压力低，则泡核的起始半径就必须大些。由上式可见，小气泡中的压力要比大气泡为大。两个半径为 $R_1$ 及 $R_2$ 的气泡，其压力差 $\Delta P_{1,2}$ 为：

$$\Delta P_{1,2} = 2\gamma\left(\frac{1}{R_2} - \frac{1}{R_1}\right)$$

因而小气泡中的气体向大气泡中渗透，并使之胀大，小气泡趋于消失，最终使气泡的平均尺寸随时间而增大。

在气泡成长的过程中，体系的许多性质发生很大变化：①液体粘度的变化，这不仅影响泡孔的成长速率，而且影响聚合物由膜壁向交汇处的流动，而造成气泡的破裂；②发泡剂产生的气体的压力逐渐减少。这也直接影响气泡的成长速率。气泡的成长速率主要受控于体系内聚合物粘弹性变化、发泡剂产生的气体的压力、泡沫的内部压力以及发泡剂产生的气体在聚合物中的渗透速率等因素。

泡沫态的固化　在气液相分散体系中，由于表面张力的作用，始终存在着使表面积减少的趋势。而在发泡过程中，随着泡孔的生成与长大，体系的表面积不断增大，自由能也随之提高，因此这种泡沫状态不稳定。为使体系稳定，需做到：①用表面活性剂降低体系的表面张力，减少因表面积增大而引起的体系自由能的增加，以及大小气泡间的 $\Delta P$，以利于产生较细的泡沫；②增大体系的粘度，延阻泡沫壁膜的减薄；③适时快速固化，使之由气液相转化成气固相，而得到稳定的泡沫塑料。

热塑性泡沫塑料的固化主要是通过冷却来进行的，其速度主要受 3 个方面的影响：①不同的聚合物泡沫体系须采用其适宜的冷却速度，使之有足够的冷却时间和冷却效率；③如气体从熔体中离析出来，则会导致熔体粘度增加，并加速固化；③发泡剂的分解和气化大多会吸收大量热能，这有助于发泡体内部热量的导出，而加速固化进程。

热固性塑料的发泡成型过程与聚合过程同时进行，液体物料的粘弹性逐步增加，泡沫体逐渐失去流动性而固化。提高反应温度或添加催化剂，可加速聚合物分子的交联固化速度。

影响泡沫塑料发泡成型的主要化学因素有以下几个方面。

（1）聚合物的化学组成　该因素决定制品的加工温度，需要的发泡剂类型及泡沫固化定型所需的冷却方式。

（2）发泡剂的类型和总量　该因素决定气体释放的速度及释放量，气体产生的压力以及热量的吸收或释放。

（3）发泡体系的添加剂　该因素对控制发泡过程，调整泡孔结构及泡沫材料的物理和力学性能均有很大影响。

## 3.2. 方 法

### 3.2.1. 物理发泡法

物理发泡是在物料中溶入气体或液体，而后使其膨胀或气化发泡的方法。物理发泡法适用的泡沫塑料品种甚多，例如聚苯乙烯、聚乙烯、聚氨酯泡沫塑料等。

(1) 聚苯乙烯 (PS) 泡沫塑料 PS泡沫塑料大多采用物理发泡剂进行发泡。常用的发泡剂有：戊烷、丁烷、石油醚、一氟三氯甲烷等。由于氯氟烃对大气臭氧层的破坏作用，一氟三氯甲烷等将被逐渐禁用。制取PS泡沫塑料最主要的工艺方法有可发性聚苯乙烯(EPS)珠粒经预发泡后的泡沫珠熔结法及PS直接加入发泡剂的挤出成型法。此外，还可采用注射法、吹塑法及乳液聚苯乙烯模压法来生产泡沫塑料[2,9,37]。

EPS是联邦德国BASF公司在1952年首先实现工业生产的，其工艺过程见图11。

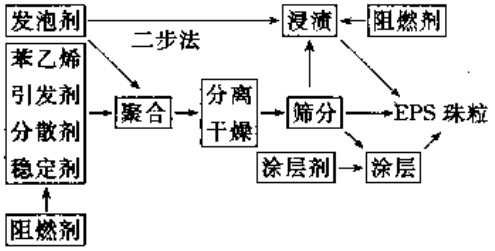



图11 EPS珠粒生产工艺过程示意图

EPS珠粒可采用一步法（在苯乙烯聚合完成前就加入发泡剂，一次聚合成EPS珠粒）或二步法（苯乙烯先聚合成PS珠粒，经筛分后，再浸渍发泡剂制成EPS珠粒)工艺制得。通常用丁烷、戊烷、卤化烃等为发泡剂[38]，珠粒中发泡剂含量一般为5～7%。

EPS珠粒可在蒸汽、热水、红外线或真空环境中，在一定温度下加热并保持一定时间，使其膨胀到预定的密度。采用蒸汽加热连续预发的泡沫珠表观密度在12～16kg/m³，真空预发泡沫珠的最低表观密度可达6～7kg/m³，如采用二次预发或多次预发，泡沫珠的表观密度还可进一步下降到3～8kg/m³。预发泡沫珠可在常温常压下熟化18～24h，也可在35～600kPa（表压）下快速熟化0.5～3h，目的是使环境中的气体渗入泡孔，达到内外压力平衡，防止制件收缩。熟化后的泡沫珠在模具中用蒸汽加热发泡成型为聚苯乙烯泡沫塑料制品，也可采用连续汽室成型工艺来制取长的泡沫板块。

以包装制品和夹芯板材为例，其工艺过程见图12。

1944年美国Dow化学公司最早采用挤出法大量生产聚苯乙烯泡沫板材。1963年英国的B. X. Plastic Ltd.实现了挤出法聚苯乙烯泡沫片材的工业化生产。挤出聚苯乙烯泡沫板材或片材可采用PS挤出法及EPS挤出法生产。

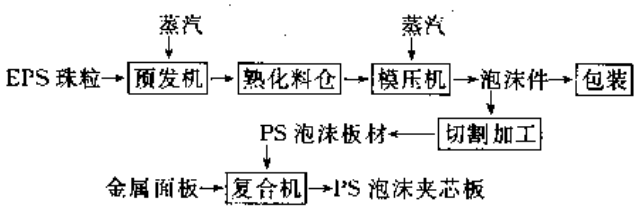



图12 包装制品和夹芯板材的生产工艺流程示意图

PS挤出法一般是将两台单螺杆挤出机串接起来，在第一台挤出机中加入聚苯乙烯树脂、添加剂以及发泡剂（丁烷、戊烷或一氟二氯甲烷）等，使之塑化、混合，然后在第二台挤出机中进一步混合均匀，并挤出发泡，得聚苯乙烯泡沫塑料。此外，也可采用一台长径比较大的单螺杆挤出机或双螺杆挤出机，直接挤出发泡，得聚苯乙烯泡沫塑料。PS挤出法流程示意见图13。

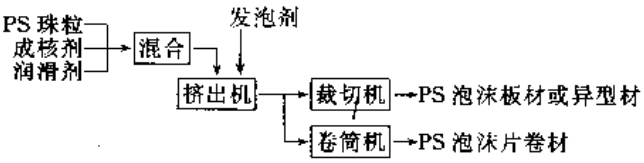



图13 PS挤出法流程示意图

EPS挤出法包括两种方法：a. 直接用悬浮法生产的EPS珠粒为原料，加入各种添加剂，通过挤出发泡，制得聚苯乙烯泡沫塑料；b. 首先将聚苯乙烯、添加剂及发泡剂通过挤出造粒模挤出，经骤冷，制得可发性聚苯乙烯粒子，再以此粒子挤出发泡制取聚苯乙烯泡沫塑料[2]。

(2) 聚乙烯 (PE) 泡沫塑料 聚乙烯属结晶聚合物，一般低密度聚乙烯（LDPE）的结晶度约35～75%，高密度聚乙烯（HDPE）的结晶度约为60～90%。在加热情况下，当温度超过熔点时，熔体粘度急剧下降(见图14)[39]，

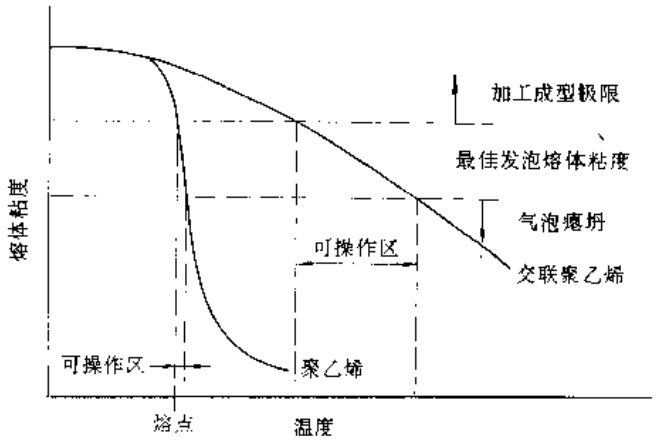



图14 聚乙烯熔体粘度特性

这种特性对泡沫塑料加工极为不利。因为在发泡过程中，熔体必须具有一定的粘弹性，才能保持住气泡，而结晶聚合物的粘弹性温度区间较窄，对加工温度的控制要求就很高。通常采用交联的方法使聚乙烯熔体交联，以提高熔体粘弹性，扩大熔体适宜发泡的温度区间，使之有利于气泡的保持和增长。

聚乙烯的交联有两种方法：a. 辐射交联，用电子射线、$\alpha$ 射线、$\beta$ 射线、$\gamma$ 射线等高能射线有控制地辐照[40]，使 PE 交联，其中使用最广的辐射源是 $\gamma$ 射线和电子射线；b. 化学交联，用有机过氧化物（例如：LDPE 使用过氧化异丙苯，HDPE 使用过氧化叔丁基）、乙烯基硅烷等交联剂使 PE 交联[41]。

物理发泡法多适用于非交联型聚乙烯泡沫塑料的挤出发泡。其制造工艺是：将聚乙烯与润滑剂、成核剂等添加剂混合均匀后，加至挤出机中，与直接注入料筒的物理发泡剂（如：一氟三氯甲烷、二氟四氯乙烷、三氟三氯乙烷、氮气等）相混，在一定条件下挤入定型装置中发泡，即可制得聚乙烯泡沫塑料。物理发泡法多用于高发泡 PE 泡沫材料的制取，典型工艺过程见图 15。

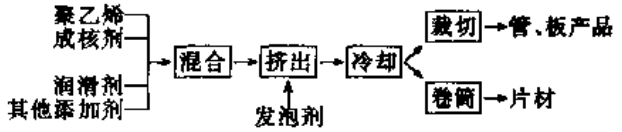



图 15　PE 泡沫材料生产工艺过程示意图

（3）聚氨酯（PUR）泡沫塑料　PUR 泡沫塑料是产量最多，应用面最广的一种热固性泡沫塑料，它的发泡成型与聚合过程同时进行，可以用物理发泡或化学发泡方法来制取。通常，硬质及自结皮泡沫塑料主要使用物理发泡法；软质泡沫塑料则主要依靠化学发泡；而在大多数情况下，往往同时使用物理发泡和化学发泡。

聚氨酯是由 O. Bayer 发现的下列加成聚合反应制取的[42]：

$$n\mathrm{HO{-}R'{-}OH} + n\mathrm{OCN{-}R{-}NCO} \longrightarrow \left[\mathrm{O{-}R'{-}O{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}NH{-}R{-}NH{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}}\right]_n$$

工业上用于生产泡沫塑料的含活泼氢化合物主要是具有两个或多个官能度的聚酯多元醇或聚醚多元醇；异氰酸酯主要是甲苯二异氰酸酯（TDI）、二苯甲烷二异氰酸酯（MDI）、聚合 MDI（polymeric MDI）以及各种改性异氰酸酯。各种硬质及半硬质聚氨酯泡沫塑料适用的多元醇及异氰酸酯列于表 11。

硬质泡沫塑料是最早开发的聚氨酯泡沫塑料，发泡工艺主要有半预聚法和一步法。

表 11　各种硬质及半硬质 PUR 泡沫塑料适用的多元醇及异氰酸酯

| 泡沫塑料种类 | 多元醇官能度 | 多元醇的当量分子量/官能度 | 适用的异氰酸酯 |
|---|---|---|---|
| 半硬质 | 3.0～3.5 | 70～2000 | 聚合 MDI，改性 MDI，TDI |
| 硬质 | 3.0～8.0 | 70～800 | 聚合 MDI，改性 MDI，改性 TDI |

半预聚法是使过量的 TDI 和聚酯或聚醚多元醇反应制成游离异氰酸根含量在 20～35% 的预聚体，然后使预聚体、聚酯或聚醚多元醇、发泡剂、催化剂、泡沫稳定剂等混合、反应、发泡而制得泡沫塑料。该法已较少采用。

一步法是把所有的原料同时混合发泡而制取泡沫塑料的方法，是最广为采用的工艺方法。

硬质聚氨酯泡沫塑料使用的发泡剂以前主要是氯氟烃（CFC），但由于氯氟烃对大气臭氧层的破坏作用而将被禁用，推出的代用品是环戊烷以及全水发泡体系，并已成功应用。催化体系使用叔胺类化合物（如三亚乙基二胺、二甲基环己胺、三乙醇胺、二甲基乙醇胺等）和有机锡化合物（油酸亚锡、二月桂酸二丁基锡、辛酸亚锡等）。聚醚型使用的泡沫稳定剂（匀泡剂）是聚硅氧烷和聚氧化烯烃共聚的有机硅类化合物；聚酯型则使用磺酸蓖麻油或聚氧乙烯蓖麻油等离子型或非离子型表面活性剂作为泡沫稳定剂。

硬质聚氨酯泡沫塑料的成型方法有：浇注法、喷涂法、反应注射模塑法（见本文 4.），还可用预发泡法。

预发泡法是将反应混合物以泡沫状的形式从混合头流出或喷出。泡沫状预发物可以通过物理方法（加入低沸点发泡剂如二氟二氯甲烷或提高物料温度）或化学方法（添加适当的催化剂）来产生。该种方法主要应用在空腔填充及现场多层浇注等方面，它可防止浇注料液的渗漏；并可减少喷涂中液滴的流淌，改善表观质量。

聚氨酯硬质泡沫塑料生产工艺过程示意如图 16。

### 3.2.2.　化学发泡法

化学发泡法是利用发泡剂受热分解或原料组分间发生化学反应而产生的气体使聚合物发泡的方法。大多数泡沫塑料都可以用此法制取。

（1）聚氨酯（泡沫塑料）　异氰酸酯和水反应放出的二氧化碳是聚氨酯软泡沫塑料的发泡剂。对于低密度（如 24kg/m$^3$ 以下）泡沫塑料，常需配以一定数量的氯氟烃、二氯甲烷、三氯乙烷、丙酮等物理发泡剂，以降低反应温度，调整泡沫塑料的硬度。

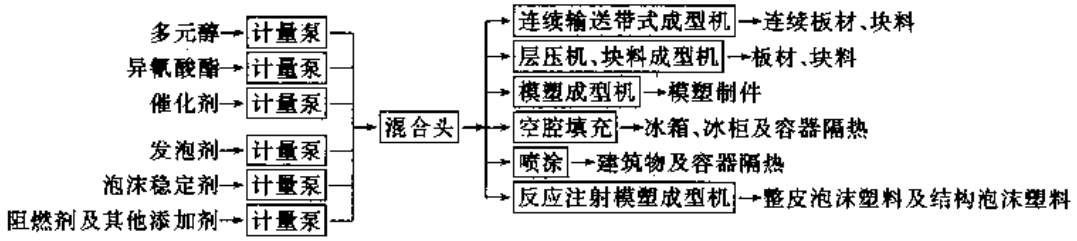



图16 聚氨酯硬质泡沫塑料生产工艺过程示意图

1952年拜耳实验室首先研制成功聚酯型聚氨酯软泡沫塑料[43]。又由于以石油化工产品为原料的聚醚多元醇价廉易得，以及高效胺催化剂、锡催化剂[44]、有机硅泡沫稳定剂[45]的开发，而使一步法生产聚醚型软质泡沫塑料取得成功。至80年代，90%以上的聚氨酯软泡沫塑料已由聚醚多元醇和TDI生产。产品具有良好的回弹性和较好的耐老化性能。以环氧乙烷封端的高活性聚醚多元醇及以聚合物多元醇(polymer polyol)、聚脲多元醇为代表的有机分散体填充多元醇的开发，为生产高回弹(HR)泡沫体开辟了新的途径。

聚氨酯软泡沫塑料按使用多元醇的种类分为聚酯型和聚醚型，根据泡沫塑料的弹性则可分为普通泡沫塑料和高回弹泡沫塑料。

生产用的多元醇官能度为2.0～3.0，当量为500～3000，使用的异氰酸酯可为TDI、改性TDI、改性MDI、混合TDI/MDI及MDI。

制造工艺主要有：

a. 连续块料加工工艺 该工艺是在连续成型机上生产大块泡沫塑料，然后再加工成所需的制件。80%以上的软泡沫塑料是用这种方法生产的。

b. 间歇模塑工艺 该工艺是直接在相应的模具中发泡制得所需形状的制件，由该法可制得各种复杂外形的产品，还可用于其他材料与聚氨酯泡沫塑料的复合加工。

c. 喷涂工艺 主要用于地毯背衬的涂覆；见本文4.。

块状软泡沫塑料主要用连续工艺生产，多元醇、异氰酸酯、催化剂、发泡剂等分别由计量泵按配比准确送入混合头，混合均匀后，浇注在连续运行的传送带纸模中发泡成大块泡沫体，经自然熟化24h后，即可切割加工成各种厚度和形状的泡沫材料。为了提高泡沫材料的利用率，自60年代以来，先后开发出边膜提升法(Petzetakis/Draka法)[46,47]、平衡压板法(Hennecke/Planibloc法)[48,49]、溢流槽法(Maxfoam法)[50]、沉降板法(Topfoam法)等平顶发泡方法及相应的生产设备，用以生产矩形截面泡沫块料。80年代初开发了垂直发泡法(Vertifoam)，可以较小的流量(40～70kg/min)生产截面为2×1m的泡沫块料。1992年，Maschimen Fabrik Hennecke GmbH报道了平衡压板法与溢流槽法相结合的QFM；1995年，Cannon Viking公司报道了Pintomax生产装置，用这些装置生产的泡沫块料具有更完美的矩形截面和较小的密度梯度，边皮也更薄。

各种平顶发泡方法的原理及示意图见图17～图22。

a. 边膜提升法 在发泡过程中，以与泡沫起发的同步速度将衬在边纸上的薄膜提起，使块料边缘和中部同步上涨发泡，得到平顶泡沫，图17为其原理示意图。

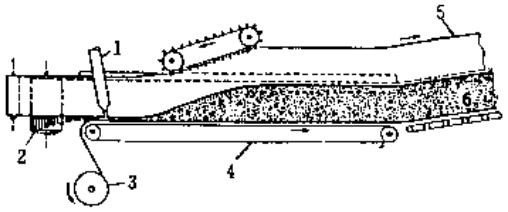



图17 边膜提升法原理示意图

1—混合头；2—边纸；3—底纸；4—传送带；5—薄膜；6—泡沫块

b. 平衡压板法 在泡沫乳化起发阶段，通过顶纸用平衡压板将刚刚起发的泡沫向两侧挤压，以此补偿边纸对发泡的阻滞，得到平顶泡沫，图18为其原理示意图。

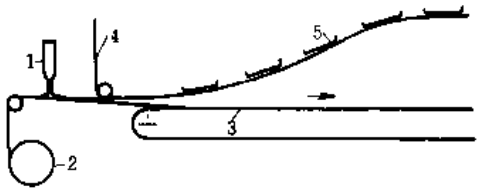



图18 平衡压板法原理示意图

1—混合头；2—底纸；3—传送带；4—顶纸；5—平衡压板

c. 溢流槽法 混合料液在溢流槽乳化发泡，然后溢流到沉降板上，通过沉降板角度的调节实现由上向下发泡，得到平顶泡沫块，图19为其原理示意图。

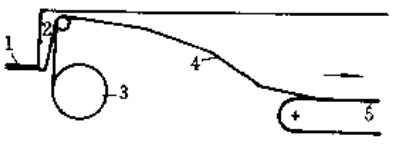



图19 溢流槽法原理示意图

1—混合料液管；2—溢流槽；3—底纸；4—沉降板；5—传送带

d. 沉降板法　混合物料浇注在沉降板上的纸模中，通过沉降板角度的调整，达到由上向下发泡，实现泡沫块料平顶化，图 20 为其原理示意图。

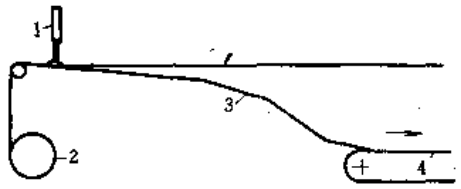



图 20　沉降板法原理示意图
1—混合头；2—底纸；3—沉降板；4—传送带

e. QFM（平衡压板/沉降板）法　此系平衡压板与沉降板相结合的方法，泡沫块顶部更平，底皮较薄，图 21 为其原理示意图。

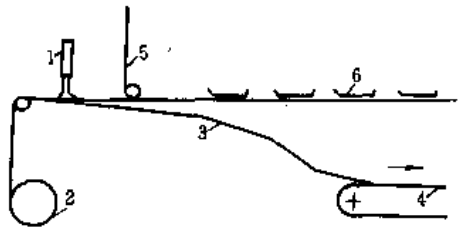



图 21　QFM（平衡压板/沉降板）原理示意图
1—混合头；2—底纸；3—沉降板；
4—传送带；5—顶纸；6—平衡压板

f. Pintomax（溢流槽/平衡压板）法　此系溢流槽法与平衡压板法相结合的方法，图 22 为其原理示意图。

模塑泡沫塑料和其他聚氨酯泡沫塑料一样，也需要准确的计量和充分的混合。根据熟化温度的差异，可分为热模塑（模具温度在 120℃以上）及冷熟化（模具温度 40～65℃）两种工艺。这两种方法在原料、模具及操作上均有很大的差异。热模塑生产周期较长、能耗高，但产品的拉伸强度和伸长率均较高，其制品主要用在汽车工业。冷熟化工艺要求原料反应活性高、模具耐压而密封性好，熟化时间短，生产效率高。制品主要用于汽车和航空工业，装饰家具和工艺品。此外，双硬度泡沫塑料一步成型技术的开发成功，使得在同一制品上具有不同的局部硬度，改进了坐垫的横向支承性能，提高了乘坐舒适性。

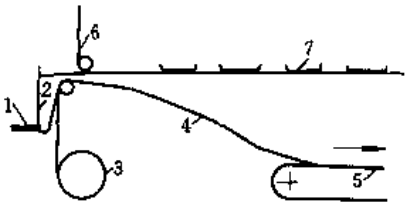



图 22　Pintomax（溢流槽/平衡压板）原理示意图
1—混合料液管；2—溢流槽；3—底纸；4—沉降板；
5—传送带；6—顶纸；7—平衡压板

各种软质聚氨酯泡沫塑料生产工艺过程示意如图 23 所示。

（2）酚醛泡沫塑料　它是另一种依靠组分反应放出的气体发泡的泡沫塑料[2,36,37,51]。其生产有湿法和干法两种。湿法是以液态甲阶酚醛树脂为基础，加入酸性固化促进剂、表面活性剂、发泡剂等，经充分搅拌混合均匀后灌入模具中，在室温下发泡成型。发泡剂可以是能与酸反应放出氢气的金属粉，如铝、铁、镁等，也可以是在酸或热作用下能分解放出气体的物质，如碳酸铵、碳酸钠、硝酸钠等以及戊烷等低沸点有机化合物。湿法酚醛泡沫塑料可间歇生产，也可连续生产，可灌注也可喷涂。为了改善其脆性，可在树脂合成阶段加入反应型的增韧改性剂（如聚乙烯醇、间苯二酚、间甲酚、多元醇和异氰酸酯、脲醛缩合物、环氧衍生物等）或非反应型的高分子聚合物（如聚酰胺、聚氯乙烯、丁腈橡胶以及苯乙烯共聚物等）。也可加入玻璃纤维，以改善其高温稳定性。

干法的酚醛-丁腈泡沫塑料是以固体酚醛树脂和各种添加剂球磨混合后，和丁腈橡胶在炼胶机上混炼，制成可发性片料，再在模具中加热发泡制取的[52]。

酚醛泡沫塑料主要用作绝缘材料，吸音板等，它特别

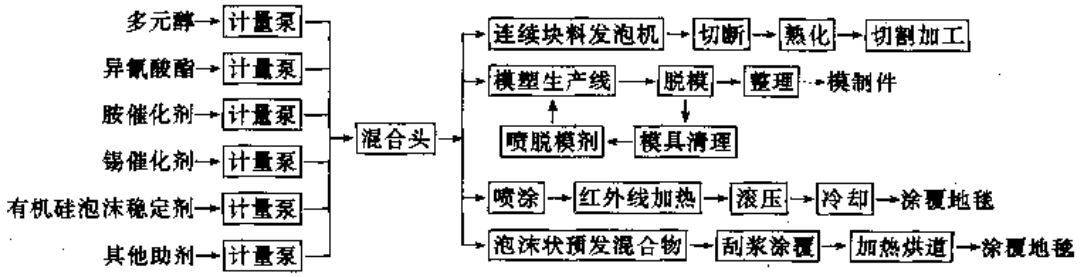



图 23　软质聚氨酯泡沫塑料生产工艺过程示意图

适合于制造泡沫炭，这种泡沫炭可耐3300℃的高温。酚醛泡沫塑料另一个重要用途是作花泥。

(3) 聚乙烯 (PE) 泡沫塑料 大部分聚乙烯泡沫塑料是由化学发泡法制取的。并且，如前所述 [见3.2.1.(2)]，常用辐射交联或化学交联的方法来改善其加工性能。一般辐射交联用于薄泡沫片板的生产，而泡沫厚板则多使用化学交联剂。为了在发泡之前实现交联，交联剂的分解温度应低于发泡剂分解温度10℃左右。偶氮二甲酰胺、偶氮二甲酸二异丙酯、*N*，*N*′-二亚硝基五亚甲基四胺、对甲苯磺酰基氨基脲等都是常用的化学发泡剂。

交联聚乙烯泡沫塑料的生产主要有5种方法。

a. 挤出—化学交联—化学发泡 将化学发泡剂、交联剂和聚乙烯树脂均匀混炼，挤出成型，然后加热先使交联剂分解，树脂交联，再继续加热，使树脂发泡制成泡沫塑料。

b. 挤出—辐射交联—化学发泡 聚乙烯和发泡剂在发泡剂分解温度以下混炼均匀，然后挤成薄膜或片材，接着使用射线辐射使之交联，再加热使发泡剂分解，树脂发泡，而制得泡沫塑料。

c. 化学交联—化学发泡一步模压 首先将发泡剂、交联剂、填料和树脂混合均匀后，制成片、粒或板，放入模具中，加压（通常为5～21MPa），加热，使交联剂分解，待树脂达到一定交联度后，进一步升高温度，使发泡剂分解，至完全分解后，突然解除压力，熔融物料膨胀弹出，2～3s就完成发泡。

d. 化学交联—化学发泡两步模压 发泡剂、交联剂、填料和树脂等混炼均匀后，压延成薄片，加入模具中加压、加热，使树脂达到一定的交联度，并使发泡剂部分分解，然后突然释压，使物料弹出，制得预发坯料，再将此坯料趁热放入预定规格的模具中加压、加热，使发泡剂完全分解，树脂膨胀发泡充满模腔，经冷却卸模就得高发泡板材。

e. 可发性聚乙烯珠粒 各组分在交联剂分解温度以下混炼均匀，压延成片，切成长方形粒子，然后将此粒子挤出到85～95℃的热水中，切成半球形粒子，放入多孔模具内，于0.3～0.5MPa蒸汽压力下使树脂交联，再于0.6～1.0MPa压力下使发泡剂分解，树脂发泡充满模腔，冷却，卸模，即制成泡沫制件。

(4) 聚丙烯 (PP) 泡沫塑料 PP是一种结晶度较高的聚合物，性能与聚乙烯有许多相似之处，也可以采用和聚乙烯相似的化学发泡法制取泡沫塑料。常用的化学发泡剂有：偶氮二甲酰胺、偶氮二甲酸钡、三肼基三嗪、对甲苯磺酰基氨基脲，偶氮二甲酸二异丙酯、4，4′-氧代双苯磺酰肼等。

聚丙烯泡沫塑料大多采用挤出法和注射法生产。

聚烯烃 (PE，PP) 泡沫塑料生产工艺过程示意如图24所示。

(5) 聚氯乙烯 (PVC) 泡沫塑料 化学发泡法适用于软质及硬质PVC泡沫塑料的生产。

通常生产软质PVC泡沫塑料的工艺方法如下。

a. 模压—后发泡工艺 主要用来制取闭孔、低密度（最低可达0.032kg/cm³）的产品。其工艺过程为：在调浆机中把树脂、增塑剂、稳定剂、发泡剂均匀混合制得PVC溶胶，溶胶在厚壁模具中加压、加热，使发泡剂分解。溶胶发泡熔结，然后冷却卸压，从模具中取出模压料片。在100～115℃的热空气中加热发泡，制得泡沫塑料。

b. 一步常压发泡法 该方法主要用来制取开孔泡沫塑料，工艺过程为：先制备PVC溶胶（同模压—后发泡工艺），后将一定量的溶胶放入模具中，于177～215℃下加热10～30min即可制得泡沫塑料。

c. 二步常压发泡法 用此法制得的泡沫塑料亦为开孔型。此工艺的特点是使发泡和胶凝两个阶段与熔结阶段分开，以使胶凝速度减慢，并有效地控制发泡阶段的热传递。其工艺过程大致如下：制备PVC溶胶，将其置入模具，于100℃下加热10～30min，使发泡剂分解并使泡沫结构胶凝；再在170℃下加热10～30min使泡沫结构熔结。

d. 挤出—后发泡工艺 此工艺制得的泡沫塑料的泡孔兼具开孔和闭孔结构，密度在0.11～0.64g/cm³。其工艺过程为：各组分在发泡剂分解温度以下（通常是127～132℃）在双辊塑炼机上混炼，然后粉碎或造粒，再将粒状或碎片状混合物挤出。挤出物可直接通过185℃

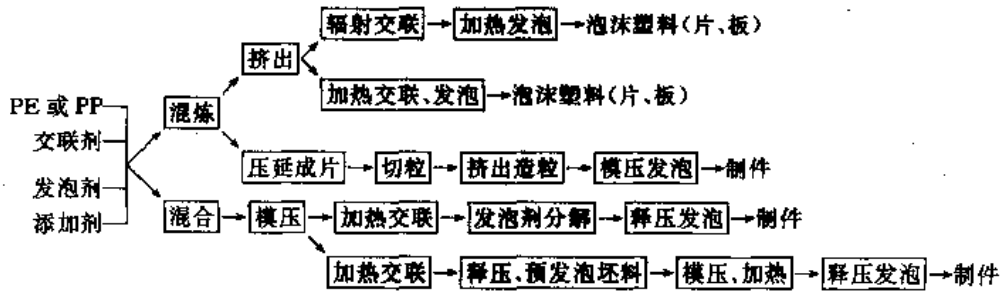



图24 聚烯烃泡沫塑料生产过程示意图

的辐射加热管加热发泡，也可经水浴冷却后，卷在卷盘上，以备将来发泡。

e. 直接挤出发泡工艺　此法生产的泡沫塑料为闭孔结构，密度在 0.64g/cm³ 以上。工艺过程是先用球磨机使发泡剂和其他组分充分混合，也可使发泡剂与其他组分制成的粒子直接混合，然后将粒料或混合料直接挤出发泡。

f. 压延或载体涂布工艺　此法主要用来生产 PVC 泡沫人造革，其工艺过程为：树脂及各种添加剂经捏和后塑炼、压延成片，并与布基贴合，或将混合后的料浆经三辊磨研磨后，涂布在不锈钢带上，加热并使之与布基贴合，再将带有布基的坯料加热发泡，经花辊压花，冷却后即成为泡沫人造革卷材。

软质聚氯乙烯泡沫塑料各种加工工艺过程示意见图 25。

制取硬聚氯乙烯泡沫塑料的方法如下。

a. 模压—后发泡工艺　将树脂、发泡剂、稳定剂及各种添加剂混匀后，加入模具中加热一定时间，冷却后出模的坯料在沸水或 60～80℃的烘炉中发泡，再在 65±5℃的烘炉中热处理 48h 即得制件。

b. 两阶段模塑交联工艺　这是用异氰酸酯改性的聚氯乙烯交联-接枝型泡沫塑料，工艺过程是：树脂和甲苯二异氰酸酯、顺丁烯二酸酐、丙烯腈、苯乙烯、偶氮二异丁腈及氯氟烃发泡剂等在混合器中混合均匀，将混合物置于模具中加压模塑，并加热至 100～110℃，部分发泡的坯料自模具卸出后在 95～100℃的热水中发泡成泡沫塑料。此工艺的缺点是不适合制造壁厚在 10mm 以上的制品。

此外，有报道，采用挤出工艺，将丙酮注入双螺杆中的减压部分、挤出发泡[2]。

硬质聚氯乙烯泡沫塑料各种加工工艺过程示意见图 26。

聚氯乙烯泡沫塑料常用的化学发泡剂有：偶氮二甲酰胺、偶氮二异丁腈、偶氮二甲酸二异丙酯、偶氮二甲酸钡、*N*，*N*′-二甲基-*N*，*N*′-二亚硝基对苯二甲酰胺（用于 PVC 糊的发泡成型）等。

（6）丙烯腈-丁二烯-苯乙烯（ABS）泡沫塑料　ABS 泡沫塑料大多采用化学发泡法，通过挤出、注塑、浇铸、滚塑等成型方法生产。常用的化学发泡剂有偶氮二甲酰胺、偶氮二甲酸钡、4，4′-氧代双苯磺酰肼、对甲苯磺酰基氨基脲等。其制造工艺过程为：ABS 树脂与发泡剂及各种助剂均匀混合后，在发泡剂分解温度以下挤出造粒，然后再经注塑、浇铸、挤出、滚塑等制成泡沫制件。ABS 注塑泡沫塑料密度为 0.6～1g/cm³，浇铸或滚塑泡沫塑料密度为 0.4～0.8g/cm³，可作为结构泡沫塑料用来代替木材和金属。

（7）环氧泡沫塑料　该种泡沫塑料可通过化学发泡法、物理发泡法及中空微球填充法制取。化学发泡法常用的发泡剂有两类：一类是分解温度低于 150℃的偶氮化合物、酰肼、叠氮化合物、氢硼化物等；另一类是甲苯二异氰酸酯和水。化学发泡主要用于浇铸法，即把各种助剂（发泡剂、表面活性剂、稀释剂等）先混合均匀后，加入已加热的环氧树脂，充分混合，同时加入固化剂，搅拌均匀后，倒入模具中加热发泡，并在一定温度下固化 1～2h，即得泡沫塑料制品。化学发泡法适用于生产强度高，使用温度高的低、中密度泡沫塑料。低密度的环氧泡沫塑料主要用物理发泡法制取。

（8）有机硅泡沫塑料　有机硅主要用来制造耐高温泡沫制件。发泡剂常用 *N*，*N*′-二亚硝基五亚甲基四胺（发泡剂 H）或 4，4′-氧代双苯磺酰肼等，催化剂为辛酸盐、环烷酸盐或胺类，用石英粉、白土、硅藻土、滑石粉、氧化铝、二氧化钛为填料。有机硅泡沫塑料的制备分粉末

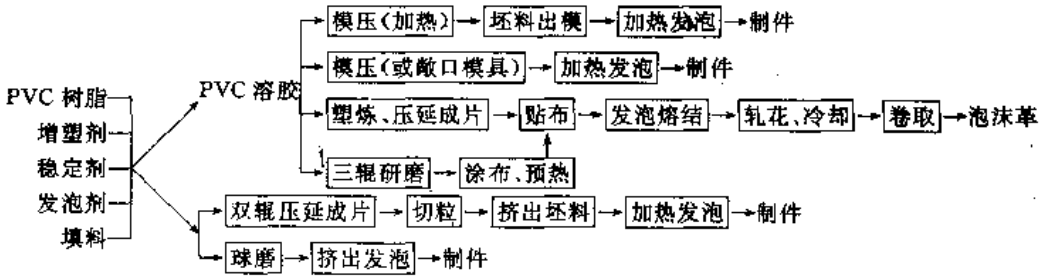



图 25　软质聚氯乙烯泡沫塑料加工工艺过程示意图

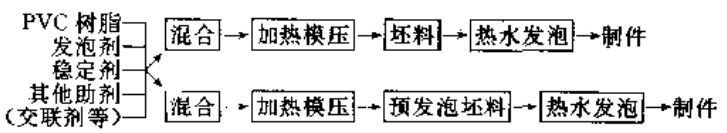



图 26　硬质聚氯乙烯泡沫塑料加工工艺过程示意图

法和液体法两种。粉末法采用固体有机硅树脂与填料、发泡剂、催化剂混合粉碎成粉末状物料，然后将发泡粉料加热到160℃，经4h，即得泡沫体，再在200～255℃下高温固化26～50h，缓慢冷却至室温。液状法是在碱性条件下用水或醇打开有机硅的Si—H键，生成硅醇、硅氧烷和氢气，以氢气为发泡剂在室温下发泡，制取有机硅泡沫塑料。一般采用就地浇铸法，泡沫体密度为32～96kg/m³。

(9) 丙烯酸类泡沫塑料 该种泡沫塑料以丙烯腈、丙烯酰胺和丙烯酸的共聚物为原料，以二氧化碳或有机发泡剂通过发泡、辐射交联及后固化制取。其生产方法与聚乙烯泡沫塑料大致相同。也可采用注射、挤出、模压等工艺成型。丙烯酸类泡沫塑料还可以偶氮二异丁腈为发泡剂，过氧化物和三烯丙基氰脲酸酯为交联剂，用化学交联发泡的方法制得。交联丙烯酸类泡沫塑料具有较高的力学强度，耐热、耐溶剂、加工性能好，在建筑、结构件中得到应用。

(10) 其他泡沫塑料 用化学发泡法可以生产的其他泡沫塑料很多，比较重要的还有：聚酰亚胺、聚苯并咪唑、聚酯、聚酰胺等泡沫塑料，虽然产量比较少，但它们在耐温、绝缘、耐冲击等方面都有良好的表现，以各自的技术性能特色而存在。

### 3.2.3. 机械发泡法

机械发泡法是用机械搅拌使空气或其他惰性气体，如氮气、二氧化碳等分散到液体混合料中形成泡孔结构，并使之固化定型成为泡沫塑料的生产方法。该法主要用在脲醛、聚乙烯醇缩甲醛、软质聚氯乙烯等泡沫塑料的生产中。

(1) 脲醛泡沫塑料 它是由脲醛树脂、起泡剂和固化剂等物料的水溶液，经混合、打泡生成泡沫，再经固化生成的泡沫塑料。脲醛泡沫塑料可用间歇或连续方法生产。通常以拉开粉为起泡剂，磷酸或草酸为固化剂，苯酚或间苯二酚为改性剂。生产工艺过程示意见图27。

在发泡时加入少量增塑剂，如聚乙二醇醚，可以改进脲醛泡沫塑料的力学性能。脲醛泡沫塑料有良好的耐热性和耐燃烧性，还有良好的隔热、吸音性能及吸水性，在建筑、交通运输及化学工业中用做隔热材料，在农业上用于花卉展览和运输，此外在造纸工业及医疗上用来制造具有高吸水性的纸品及绷带等。

(2) 聚乙烯醇缩甲醛泡沫塑料 制取该种泡沫塑料使用的主要原料有聚乙烯醇、甲醛、酸、表面活性剂和水等。常用的酸多为强酸，如硫酸、硝酸、盐酸等。表面活性剂为强酸环境下具有高起泡效率的聚氧化乙烯、十三烷基醚、烷基芳基磺酸酯、月桂酸硫酸钠等。起泡剂有重氮二甲磺酸二钾、*N*-亚硝基-*β*-氨基酮等。

聚乙烯醇缩甲醛泡沫塑料可以用一步法或二步法制取。也可采用凝聚法制取。

一步法是先将聚乙烯醇溶液加入打泡机中，再加入酸类，在室温下慢速搅拌，加入甲醛及起泡剂，然后高速搅拌，待起泡至一定体积后，倒入模具中，在25～40℃下固化，当缩醛度为65%时脱模，洗去未反应物后，进行干燥。

二步法则是先把含有起泡剂的聚乙烯醇溶液高速搅拌起泡至最大体积，再加入酸和甲醛，在25～40℃下，继续搅拌10～30min后，倒入模具固化，当缩醛度达到65%时脱模，洗去未反应物后，进行干燥。其流程示意见图28。

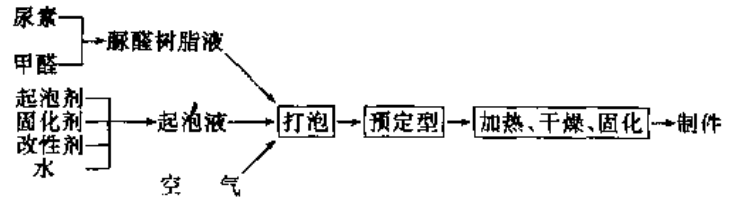



图27 脲醛泡沫塑料生产工艺过程示意图

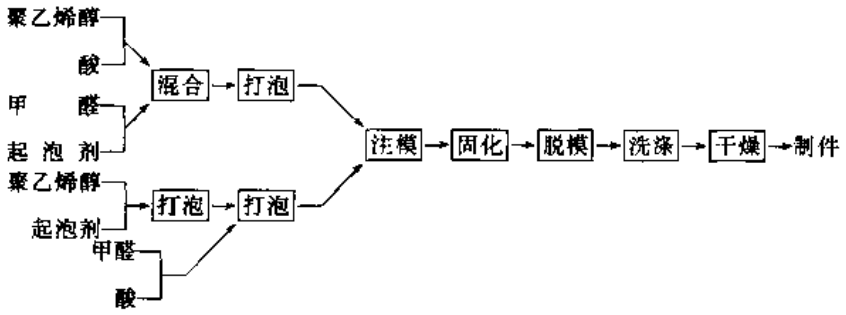



图28 聚乙烯醇缩甲醛泡沫塑料生产工艺流程示意图

凝聚法是采用凝聚的方法把溶液中分散的气体凝聚成气泡。工业生产中常采用碳酸盐或金属粉末与酸类反应生成二氧化碳或氢气，或是用化学发泡剂受热分解产生气体，同时聚乙烯醇与甲醛反应，固化并凝聚成泡沫塑料。

这种泡沫塑料还可填充大量填料，以改进制品特性。若加入耐磨填料，则可生产耐磨制品。

聚乙烯醇缩甲醛泡沫塑料为白色开孔结构，干时质硬，有较高的力学强度，湿时柔软而富有弹性，变干后再湿仍能恢复柔软。在医学上它可用于填塞胸腔手术后的残腔及因伤病引起的缺损凹陷；还可代替毛毡用作玻璃、金属的抛光材料。其层压制品用于飞机、坦克、车辆，作防护板等。

#### 3.2.4. 复合泡沫塑料

复合泡沫塑料是将有机或无机中空微球填充分散到液态聚合物中，并使体系稳定、固化而成的。中空微球通常由酚醛树脂、脲醛树脂、玻璃、二氧化硅、陶瓷等材料制成，直径在 30～120μm。商业上使用的微球密度大约是 144kg/m³。

环氧、聚酯及脲醛树脂都能用填入中空微球的方法来制取高性能的泡沫塑料。例如将 100 份环氧树脂加热至 80℃，然后加入 25 份中空微球，混合 10min 后加入 9 份苯胺，并进行搅拌，倒入模具。为消除由搅拌裹入的气泡，可吹入 200℃左右的热空气。混合物在 30～40℃下固化 2h，即得复合泡沫塑料。由此制得的高密度环氧泡沫塑料孔径均匀，力学强度高，在 60℃和 7MPa 压力下体积压缩率仅为 1.2%，隔音、隔热性能进一步得到提高。

复合环氧泡沫塑料常用来制造水下装置部件、漂浮件、电子工业用灌封料及绝缘件，用以制备的夹芯板材制品强度高、质量轻；此外，还可用以制备受热部件，例如做模具的填料、受热结构件的夹芯料等。

用可发性聚苯乙烯或苯乙烯-丙烯腈共聚物微粒填充在模塑软质聚氨酯泡沫塑料中，由于聚氨酯的反应热，可发性聚苯乙烯珠粒也发泡膨胀，由此而制得的复合聚氨酯泡沫塑料可以用作减震材料，例如，汽车的防震垫[53]。

#### 3.2.5. 其　他

除上述方法外，还可采用烧结法或填料溶失法（又称溶解浸提法）来制取泡沫体。

烧结法常用于制造多孔聚四氟乙烯。溶失法也是熟知的制取泡沫塑料的方法。例如，用粉状可熔性聚酰亚胺树脂与无机盐（NaCl 或 NaBr）按一定比例混合均匀，在涂有脱模剂的模具中冷压（1～2MPa），然后升温至 360℃左右，加压到 60MPa，而后迅速释压放气，并立即再加压至 60MPa。保温 20min，停止加热，冷却至 160℃以下即可出模，产品置水中浸泡，并不断更换新鲜水，约一周即得到聚酰亚胺泡沫塑料制件。

## 4. 成型加工方法

### 4.1. 挤出成型

挤出成型是泡沫塑料成型加工的主要方法之一。由于挤出的连续性，一般的异型材、板材、管材、片材、电缆发泡绝缘层都可以采用挤出发泡成型法。适宜于用挤出法加工成泡沫塑料制品的树脂有 PVC，PS，ABS，LDPE，HDPE，PP，EVA 等。

在挤出成型中使用最多的是化学发泡法，常用的化学发泡剂有 4，4′-氧代双苯磺酰肼（分解温度 140～160℃）、偶氮二甲酰胺及其混合物（分解温度 160～220℃）、对甲苯磺酰基氨基脲（分解温度 230～235℃）等，物理发泡法则大量应用在 PS 及 PE 包装材料生产中，使用的物理发泡剂主要是戊烷、氯氟烃及其他低沸点液体。

#### 4.1.1. 基本工艺

在工业生产中有自由发泡及可控发泡两种基本工艺。

(1) 自由发泡工艺　可用于所有的挤出法泡沫塑料制品。在自由发泡系统中，挤出物离开机头后开始自由发泡，直至进入冷却定型套才得以限制。

(2) 可控发泡工艺　主要是通过逐步扩大的空间来控制发泡的膨胀速率，并且其外表面与温度低于塑料软化温度的模壁表面接触，以形成发泡倍率低的硬皮，而控制制品的表皮密度。

两种工艺的基本差别有 3 方面：①在自由发泡工艺中，挤出物的减压是突然的，难于得到高密度及平滑均匀的外表皮；②在自由发泡系统中，为了保证气体在熔体中的完全溶解，需要保持较高的熔体压力，这就给复杂异型材的口模设计带来很多困难，因此，自由发泡工艺往往限制于较小截面的制品生产；③用可控发泡工艺挤出的压力是递减的，加以成型表面冷却的控制，使表皮发泡倍率降低，可制得光滑均匀的外表皮，而中心层的密度较低。

#### 4.1.2. 成型设备的基本组成

成型设备由以下各部分组成。

(1) 挤出机　挤出机由加料系统、挤压系统、温控系统、传动系统构成。树脂、发泡剂及各种助剂在其中完成混合、塑化、输送。对它的基本技术要求是：螺杆长径比要足够大，可保证各种物料的充分混合，并能产生足够的熔体压力以防止提前发泡；此外，挤出系统应耐磨、耐腐蚀，温控系统的精度应高。

双螺杆挤出机塑化混合能力强，物料在挤出机内停留时间短，温度分布范围小，料温容易调节，因此被广泛用于硬质聚氯乙烯低发泡制品，(如硬质PVC发泡管材)的生产。

单螺杆挤出机因为价格便宜而仍被大量使用，其使用形式主要有单级单螺杆挤出机和双级单螺杆挤出机组两种。

为了保证混料均匀和形成较高的挤出压力，单螺杆挤出机的螺杆长径比一般都在30以上，压缩比为2～3，根据所生产泡沫材料的差异进行调整。

(2) 口模 物料在此部分完成发泡、成型，并形成各种不同要求的表皮。这一部分决定了泡沫塑料制品的尺寸、形状、密度及表面状态。口模的设计主要是口模流道结构及尺寸设计，要求给发泡体留出发泡空间，使制品达到给定的形状；同时要选择合适的温控系统，以控制发泡速度，从而得到外观较好的外皮，或自由发泡。

(3) 冷却定型装置 用以完成泡沫塑料制品的冷却及最后定型。这一区段主要是确定合理的冷却时间和冷却温度，选择合适的冷却形式，它们对于保证制品的最终性能和尺寸稳定性十分重要。

(4) 牵引装置 用以将制品引离机头和冷却水槽，对制品的密度、泡孔结构、尺寸及出料均匀性有很大影响。

(5) 切断装置 在连续生产线上，一般都配备有定长切断装置，用以控制制品的长度。

(6) 收卷或堆放装置 用于产品的收卷（用于薄型柔软片材）及堆放，以便于入库和包装。

#### 4.1.3. 主要工艺参数

挤出工艺的主要参数如下：

(1) 挤出压力 它是影响和控制发泡密度的重要参数，泡孔的数量随着挤出压力的上升而增加，泡孔尺寸及发泡密度随着挤出压力的增加而很快变小。

(2) 挤出温度 在一定的范围和一定条件下存在着最佳挤出温度，过高的熔体温度会导致挤出物熔体粘度下降，有可能使气泡内的发泡压力超过泡沫表面张力所能承受的限度，从而使泡孔破裂，制品表面粗糙。

(3) 停留时间 停留时间影响发泡剂的分解程度和熔体中气体的成核作用。停留时间过长、成核作用被削弱，气泡变大，泡沫体密度下降。

(4) 口模轴向压力分布 该分布反映气体在熔体中的溶解情况。而熔体粘度又随着气体的溶入而下降(例如在聚乙烯中加入0.5%的发泡剂，就会使熔体粘度下降20%)。

#### 4.1.4. 应 用

挤出成型法主要应用于以下几方面。

(1) 异型材 发泡异型材的挤出成型主要采用化学发泡法，大量使用的是未增塑的PVC和PS，也有少量均聚PP制品。

(2) 板材 主要是PP，HDPE和PS发泡板材，应用在食品包装、汽车的内装饰板等方面。适合于挤出宽幅发泡板材的螺杆分配口模的开发，不仅大大提高了挤出发泡产品的质量，而且对流动性较差的基材，如：加入粉煤灰的PP，聚合度很高的软PVC，都可挤出片材，从而扩大了应用范围。

(3) 管材 主要是单层刚性管材，以PVC电线导管和低压力管为主，此外也开发出采用共挤出技术的ABS及聚烯烃管材。

(4) 管状吹塑膜（片） 主要是用于包装的LDPE及PS吹塑膜(片)，大多采用双级串联单螺杆挤出机组。发泡倍率可达30～33倍。

(5) 电缆绝缘体 主要用于同轴电视电缆及电话载线等通讯电缆方面。也可采用共挤出技术，在低密度发泡绝缘层的外面包覆一层不发泡表层，以增加产品在编织和使用中的耐磨性。

### 4.2. 注射成型

注射发泡成型是结构泡沫塑料制品的主要成型方法。其特点是产量高，质量好，可一次成型，对于形状比较复杂，尺寸要求较高的产品，尤其显示其优越性。

#### 4.2.1. 基本工艺

注射发泡成型工艺过程由原料配制、塑化及计量、闭模、注射、发泡、冷却定型、开模及顶出制品以及制品的后处理等部分组成。确定和控制合适的工艺条件对泡沫塑料的成型过程很重要。注射成型的主要工艺条件如下。

(1) 压力 塑化料筒和贮料筒中的压力应高于气泡膨胀的临界压力，以保证发泡气体在熔体中完全溶解，防止提前发泡。为此，需对料筒和贮料筒施加一定的压力(称为背压)，根据发泡气体的不同来确定背压的大小。熔体注入模腔后，由于压力的下降，熔体中的气体呈过饱和状态，如熔体中有大量成核点，即可形成均匀细密的泡沫体。控制模腔内的压力变化，也能控制制品的发泡倍率及表皮层的结构。

(2) 温度 料筒温度和模具温度决定熔体内的气体状态。较低的模具温度有利于皮层的冷却定型，使形成较厚的表皮层；提高模温则有利于熔体在模具中的流动，可改善制品的表面质量，但会延长冷却时间，降低生产效率。为了提高制品质量，动、静模的冷却条件应尽可能一致，以减少内应力，防止制品的变形。

(3) 注射速度 注射时，熔体应以高速充模，使之在全部进入模腔之后，同时发泡膨胀，以得到大小均匀的泡孔。

#### 4.2.2. 成型机

(1) 低压法注射发泡成型机　该机特点是注射过程中，注入模腔的熔体只占模腔容积的 60～80%，然后由熔体膨胀后填满模腔。通过对模具温度及膜腔压力的控制可以提高制品的表面质量。因为在此过程中，模腔一直处于低压状态，故称为低压法。低压法是广为采用的方法。

(2) 高压法注射发泡成型机　用高压法注射成型时，熔体先充满模腔，待皮层形成之后，再用增加模腔容积或抽出部分熔体的方法，使模腔压力下降，制品芯部得以发泡膨胀而得到结构泡沫塑料。高压法的模腔要承受注射时的高压。该法成型周期短，制品表面光滑。

(3) 多组分注射发泡成型机　多组分注射发泡成型机可以采用不同性能的聚合物制取皮层和芯层；芯层和皮层的原料可以是同一种聚合物，也可以是不同的聚合物，但为了制取高质量的夹芯制品，最好使用同一种聚合物。多组分注射发泡成型机的结构类型很多，也有高压法和低压法之分。采用该种成型法，不但能制取具有光滑皮层的泡沫塑料制品，而且可以制取皮层和芯层具有不同性能的制品，以满足更广泛的需求。

多组分注射发泡成型法适用范围较广，聚烯烃，PS，ABS，PVC，PMMA，PA 等都可用此法成型。

### 4.3. 浇铸成型

泡沫塑料浇铸成型的特点是模具或载体处于非受力状态或只承受很小的压力。浇铸成型主要用于聚氨酯泡沫塑料及脲醛泡沫塑料的生产，也可用于聚乙烯醇缩甲醛，环氧、有机硅及机械发泡的聚氯乙烯泡沫塑料的生产。

#### 4.3.1. 基本工艺

浇铸成型可分为间歇浇铸和连续浇铸两种基本类型。

间歇浇注主要适合于小批量制造。每次浇铸发泡过程持续时间较短，一般在几秒钟或几分钟之内，如聚氨酯模塑制品的生产。

连续浇铸是指浇铸发泡持续一段时间（如几十分钟甚至几个小时），如聚氨酯连续块料的生产等。

聚氨酯泡沫塑料是一个比较特殊的品种，它的聚合反应不是在反应釜中，而是在成型模具中进行，连续发泡的传送带上的衬纸可以看作是一个连续的成型模。此外，为了提高泡沫块料的成材利用率，聚氨酯平顶发泡（或称矩形截面发泡）技术得到很大发展，有边膜提升法、平衡压板法、沉降板法、溢流槽法、沉降板/平衡压板法、溢流槽/平衡压板法、垂直发泡等。采用合理的工艺方法和控制技术，可以得到比较满意的矩形截面制品。

通过原料体系的改进，以及冷固化高回弹体系和多硬度浇铸技术的开发，已可使同一个坐垫产品上具有不同的硬度，从而提高了坐椅的舒适性。

#### 4.3.2. 成型设备的基本组成

浇铸设备一般可分为 4 个部分。

(1) 物料输送计量系统　用以将各种反应物料按配比准确输送到发泡机械的混合器中。

(2) 混合系统　用以将反应物料充分混合，并将反应物料浇铸到连续或间歇成型模具中。

(3) 成型系统　泡沫塑料在其中发泡并定型。

(4) 排风系统　浇铸成型大多是敞露在操作环境中自由发泡，因此应有排风系统以排除环境中的有害物质，保护操作人员的健康。

聚氨酯泡沫发泡机械的计量系统可采用低压齿轮计量泵，也可采用高压柱塞计量泵。齿轮计量系统价格便宜，采用高剪切的低压混合头，在连续块料生产中被大量采用。高压柱塞计量泵计量准确，可以采用低剪切的高压混合头发泡，被用于高品质工业用泡沫塑料的生产。在模塑浇铸机中，由于高压发泡机混合头具有自清洁作用，因此已日益被模塑界采用，但其价格较昂贵。

### 4.4. 喷涂成型

喷涂成型是将泡沫体高速喷涂到面材上自由发泡。其主要应用领域是硬质聚氨酯泡沫塑料；软质聚氨酯泡沫塑料的喷涂则主要用于地毯底层或织物衬里的制造。此外，物理发泡的环氧泡沫塑料，也可以采用喷涂成型。

喷涂发泡成型的优点是不需要模具，可现场施工，机动灵活。

喷涂发泡最初以空气作为物料混合动力源，由此而造成原料呈雾状液滴分散，这样，不仅浪费了宝贵的原料，也对操作环境造成一定污染。

用高压计量泵将原料以 3～4MPa 的压力送入高压喷枪，利用高速液流的冲撞来达到料液的均匀混合，这就是高压无空气喷涂。它不仅能减少原料损失，而且可大大减轻环境污染。

喷涂成型中要注意控制泡沫的起发速度，并防止泡沫的流淌而影响成品质量。另外，要分层施工，一次喷涂厚度不宜太厚；过厚表面不易平整，过薄则密度增大；喷涂表面也要保持适当温度，否则会影响与底层的结合强度。

### 4.5. 模压成型

模压成型是将可发性物料放在模具中加热和加压，使之发泡成型的方法。模压成型法可用于 PVC、PS、EPS、PE 等材料的发泡成型，它既可用来成型结构泡沫塑料，也能成型高发泡的泡沫塑料，而且可以生产大面

积、厚壁或多层泡沫塑料。

#### 4.5.1. 基本工艺

模压成型工艺按发泡完成方式分为以下两种：

(1) 一步法 成型发泡过程在模具内一次完成。化学交联聚乙烯，在模具中分两阶段控制温度，第一阶段使交联剂分解，进行聚乙烯树脂交联，第二阶段发泡剂分解；解除压力后，物料膨胀弹出，完成发泡。软质聚氯乙烯泡沫塑料及以乳液法聚苯乙烯为原料的泡沫塑料也可采用此工艺。

(2) 二步法 即第一步先完成预发坯料，第二步才完成发泡，制得成品。可发性聚苯乙烯珠粒发泡是最典型的实例，聚乙烯泡沫塑料也常用先压制预发坯料，再二次发泡的成型工艺。

#### 4.5.2. 主要设备

模压发泡成型的主要设备是液压机及模具。液压机多使用油压机或水压机，以蒸汽加热或电加热的方式加热模具。模具及液压机要能承受泡沫塑料发泡时产生的压力并保证模具结合面的密封性。用多层压机可以提高生产效率，在EPS泡沫板材及间歇式聚氨酯夹芯板的生产中都已得到广泛应用。最大的模压机可用来生产8×1.4×1m的泡沫板材。

#### 4.5.3. 应 用

模压发泡成型主要用于包装材料、建筑板材、汽车工业用配件、漂浮材料及日用品（如饮料杯、碗等）方面。

### 4.6. 反应注射模塑

反应注射模塑(RIM)是将多组分高反应性液态原料在高压下高速冲撞混合后，注入模具内，反应（聚合）并发泡成泡沫塑料的成型方法。RIM技术在泡沫塑料方面的应用主要为聚氨酯，其他如尼龙、聚酯及环氧树脂也都是应用RIM成型技术较有前途的品种。

反应注射模塑成型是化工过程与注塑过程的结合，与传统注塑相比，RIM所用的模具压力较低，且在模具中直接聚合、成型，原料粘度小，因此系统能耗和设备费用都较低，而且使用的是高活性的反应物料，生产效率高。

RIM成型的关键设备是高压计量系统和高压自清洁混合头。计量系统主要有高压柱塞计量泵和活塞缸式计量器两种形式，后者更适用于计量含有填料(如玻璃纤维）的增强反应注射模塑（RRIM）的物料。混合头则应保证高压物料在极短时间内充分均匀混合，并有极高的配合精度，保证组分间不会泄漏串料，在注射完成后还能自动清洗混合室。通常一个混合头的使用寿命都在$5\times10^5$次以上。

一般RIM成型的注射压力在15～20MPa，因此，成型机的模具锁紧力较低。

## 5. 测试方法

泡沫塑料因具多孔性，所以性能测试方法也有许多与一般塑料不同之处，对于大多数性能，泡沫塑料都有其独特的测试方法。

泡沫材料在制成之后，一般需放置72h以上，并在温度23±2℃及相对湿度45～55%的环境中进行16h以上的状态调节后[54]，才能进行测试。对于特殊的项目，则需在特殊的条件下进行状态调节，并规定试验的特定环境。

### 5.1. 物理性能

(1) 线性尺寸[55] 用规定的量具测定泡沫材料试样的两特定点，两平行线或两平行线之间由角、边或面确定的最短距离。

(2) 表观密度[56] 为泡沫材料在规定温度和相对湿度时单位体积的质量。试样的体积至少为100cm³。

(3) 硬质泡沫塑料吸水率[57] 将试样在蒸馏水中浸泡一定时间，测量所受浮力的变化，计算而得。

(4) 硬质泡沫塑料尺寸稳定性[58] 将试样在特定条件下放置一定时间后，测定互相垂直的三维方向上产生的不可逆尺寸变化。

(5) 硬质泡沫塑料开孔率[59] 连续气相在硬质泡沫材料中所占的体积百分率称为该材料的开孔率。通常用试样几何体积与不可透过体积之差与几何体积的比值作为试样的表观开孔体积百分率。不可透过体积可以在特定的仪器上，依据玻义耳-马略特定律（Boyle-Mariotte law）用压力变化法或体积膨胀法测定。

(6) 硬质泡沫塑料平均泡孔尺寸[60] 用切片器切割泡沫塑料试样成薄片，从投影影像上计30mm直线长度上的泡孔数目，再经计算而得。

(7) 硬质泡沫塑料水蒸气透过量[61] 在规定温度、湿度和试样厚度的条件下，测定单位时间，单位面积内所透过的水蒸气量。

(8) 软质泡沫材料空气透过率[62] 在确定的空气流速下，测定一定厚度的泡沫材料两自由端面的压差，以之表征软质泡沫材料的空气透过性能。

### 5.2. 力学性能

(1) 拉伸性能 拉伸性能包括软质泡沫塑料的拉伸强度和断裂伸长率以及硬质泡沫塑料的拉伸应力-应变曲线，用拉力试验机测定[63,64]。

(2) 压缩强度及压缩形变 用压缩试验机测定强度，以试样厚度的改变计算其压缩形变[65,66]。

(3) 硬质泡沫塑料的压缩蠕变[67] 在规定的时间、

温度、相对湿度和应力下测定由压缩应力引起的蠕变(以厚度的改变进行计算)。

(4) 软质泡沫塑料压陷硬度[68]　在规定的条件下对标准尺寸的试样用规定的压头进行规定的压陷，泡沫材料产生的抗压陷力，即为压陷硬度。

(5) 硬质泡沫塑料弯曲性能[69]　用规定的试验机测定试样在三点受力产生规定形变时的负荷值或断裂负荷值，用以表征硬质泡沫塑料的弯曲性能。

(6) 硬质泡沫塑料的剪切强度和剪切模量[70]　在规定的试验机上对粘接到金属支承架上的试样施加剪切应力，记录力-形变曲线，以测定剪切强度和剪切模量。

(7) 软质泡沫塑料的撕裂强度[71]　通过对规定形状的试样在试验机上施加撕裂力，来测定材料的抗撕裂性能。

(8) 软质泡沫塑料的回弹性[72]　以一给定直径和重量的钢球在规定的高度上自由落在试样表面上，钢球回弹的最大高度和钢球落下高度的比值为回弹率，用以表征泡沫塑料的回弹性能。

(9) 动态缓冲性能[73]　用落锤式或摆锤式测定仪测量重物降落在试样时的负加速度，以确定泡沫塑料的动态缓冲减震能力。

### 5.3. 热性能

(1) 热导率　常用单平板或双平板护热板稳态法测定[74]。

护热平板法测定比较准确，但测定周期较长。硬质泡沫塑料也可用热流计法比较快速地测定“表观”热导率。但所用热流计需要用由标准护热平板法测得表观热导率的标准试样校准之。

(2) 硬质泡沫塑料在室温以下的线膨胀系数[75]　在低温箱中测定试样与石英参比长度材料在不同温度区间的尺寸变化，然后进行修正及计算。

### 5.4. 燃烧性能

(1) 烟密度法[76]　于一定容积的试验箱内，在试样因燃烧而产生烟雾的过程中，测定穿过烟雾的平行光束的透过率变化，计算出在规定试样面积及光程长度下相应的光密度，即比光密度，用以评价材料在规定条件下的发烟性能。

(2) 水平燃烧法[77]　在试验箱中，将试样置于规定网孔的不锈钢丝托网上，下置带有翼顶并具规定火焰高度的本生灯，点火一定时间后，移开火源，观察、记录并测量试样的燃烧情况。根据试样的燃烧时间、燃烧范围、燃烧速率、质量损失百分数等评定泡沫材料的水平燃烧性能。

(3) 垂直燃烧法[78]　在试验烟筒中，将试样固定于带有挂钩的不锈钢支架上，以本生灯为点火源，置于其下，一定时间后撤去火源。记录燃烧时间、火焰高度、滴落物情况及试样残留质量，并以此评定材料燃烧性能。

### 5.5. 耐老化性

(1) 软质泡沫塑料的加速老化试验　在规定条件下进行其自然氧化或水解的实验室模拟试验，测定试验前后试样的同一物理性能，计算其变化率[79]。

(2) 自然大气老化试验　将试样置于曝晒台上，取一定时间间隔的曝晒数据，并观察其表面的变化，然后测定其性能；与试验前的性能进行对比[80]。

## 6. 生产安全

泡沫塑料生产制造及加工过程中大量使用一些对人体和环境有毒、有害及易燃、易爆的化工原料。因此，防火、防爆及防污染环境都十分重要。

中国对工作场所空气中有害物质的最大允许浓度都有严格限制[81]，例如甲苯二异氰酸酯为 0.2mg/m³，苯乙烯为 40mg/m³ 等。对于在生产过程中有毒、有害物较集中的散发部位，如聚氨酯泡沫体的发泡机熟化通道、泡沫块料切断部位、聚苯乙烯泡沫体电热丝切割机等部位，必须安装足够的局部排风装置，以保证工作场所有害物质的浓度在规定的允许值以下。

甲苯二异氰酸酯有一定毒性，一旦溢出可立即用棉纱擦掉，并用液体除污剂清洗地面，若有较大量溢出，则先用固体除污剂覆盖 5～10min，使其吸入，然后用水清洗地面。液体除污剂配方为：乙醇 50%，水 45%，浓氨水 5%（以重量计）；固体除污剂配方为：木屑 10kg，白土（或硅藻土）17.3kg，乙醇 8.6kg，三乙醇胺 1.8kg，浓氨水 1.8kg，水 5.8kg。

泡沫塑料具有巨大的比表面积，除了特殊的阻燃泡沫塑料外，大部分都比相同材质的非泡沫材料更容易燃烧。而且，在生产及加工过程中大量使用的发泡剂如丁烷、戊烷、丙酮等都是易燃液体；一些过氧化物交联剂对热和震动敏感；此外，某些泡沫塑料如聚氨酯泡沫塑料，在生产过程中如果控制不当，还有发生自燃的危险。因此，在泡沫塑料生产、加工、贮存以至运输和使用过程中的防火、防爆安全尤为重要。为此，中国的泡沫塑料行业专门制订了相应的生产安全技术规程[82]。

为防止因静电起火引起燃烧和爆炸，烃类发泡剂的运输、贮存设备及管道要保持良好的接地，输送流速要小于 3m/s；聚苯乙烯预发珠粒的输送贮存设备也必须保持良好的接地，预发珠粒的输送速度不得超过 8m/s。

由于聚氨酯泡沫塑料常可因配比失当或因原料、操作、设备等因素而引发泡沫体自燃。因此，泡沫塑料大块料的存放区要分成块料熟化区和贮存区两个区域，并用防火墙隔开；同时要配备足够有效的灭火设备(如喷淋水管等)和器材。新生产的大块泡沫塑料的头料和尾料应单

独存放，不允许与其他泡沫塑料混置。新生产的泡沫块料在熟化期间应单独码放，每块之间应有10cm以上的间距，不得堆放（单块码放12h以上方可堆置）。

## 7. 经济概况

聚氨酯和聚苯乙烯泡沫塑料是产量最大、应用面最广的两个品种，1983年世界产量均已突破百万吨。1990年世界聚氨酯泡沫塑料的消费量为3.9Mt，占当年聚氨酯总耗量的78%。其中软质泡沫塑料2.1Mt，占53.8%；模塑泡沫塑料0.45Mt，占11.5%；硬质泡沫塑料1.2Mt，占30.7%。1990年世界EPS消费量为1.44Mt，占当年PS总耗量的19.2%。

从应用领域看，软质聚氨酯泡沫塑料主要用在床具、家具，运输工具垫材等方面，半硬质泡沫塑料主要是车辆自结皮制件，硬质泡沫塑料则主要用于建筑隔热、制冷、管道及设备保温、包装、运输车辆隔热等方面。聚苯乙烯泡沫塑料的主要应用领域是建筑、包装等方面。具体的市场结构则因各国家和地区经济结构的差异而有所不同。聚氨酯泡沫塑料西欧及美国近年用途分配情况简列于表12[83]，世界EPS生产与消费情况列于表13[83]，西欧及美国聚苯乙烯泡沫塑料的用途分配列于表14[83]。

表12 西欧及美国聚氨酯泡沫塑料的用途分配，10kt

| 用 途 | 1990年 | 1991年 | 1992年 | 1993年 |
|---|---|---|---|---|
| 西欧 | | | | |
| 软质泡沫塑料 | 63.5 | 66.4 | 67.0 | 63.0 |
| 半硬质泡沫塑料 | | | | |
| 汽车 | 9.0 | 8.7 | 8.5 | 8.0 |
| 鞋底 | 6.3 | 6.4 | 5.5 | 5.0 |
| 硬质泡沫塑料 | 45.8 | 45.3 | 44.0 | 43.0 |
| 合计 | 124.6 | 126.8 | 125.0 | 119.0 |
| 美国 | | | | |
| 软质泡沫塑料 | | | | |
| 床垫 | 12.5 | 7.5 | 7.7 | 10.5 |
| 家具 | 31.2 | 26.6 | 27.3 | 32.3 |
| 地毯 | 11.4 | 15.5 | 17.0 | 8.5 |
| 运输 | 18.2 | 18.5 | 19.8 | 17.5 |
| 其他 | 6.7 | 5.0 | 5.6 | 7.9 |
| 小计 | 80.0 | 73.1 | 77.4 | 76.7 |
| 硬质泡沫塑料 | | | | |
| 建筑用绝缘材料 | 21.8 | 20.0 | 19.9 | 22.6 |
| 家用/工业冰箱 | 7.0 | 6.5 | 7.6 | 8.5 |
| 工业绝缘材料 | 3.8 | 3.3 | 3.5 | 4.0 |
| 包装 | 3.0 | 3.0 | 3.4 | 3.8 |
| 运输 | 2.1 | 1.6 | 2.1 | 2.5 |
| 其他 | 2.0 | 2.3 | 2.9 | 3.3 |
| 小计 | 39.7 | 36.7 | 39.4 | 44.7 |
| 合 计 | 119.7 | 109.8 | 116.8 | 121.4 |

表13 世界EPS生产与消费情况，10kt

| 年份 | 生产能力 | | 产 量 | | 消费量 | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | EPS | PS | EPS | PS | EPS | PS |
| 1983 | 161.4 | 859.3 | 105.6 | 578.7 | 103.2 | 573.9 |
| 1989 | 181.2 | 1050.8 | 143.3 | 871.6 | 140.4 | 864.0 |
| 1990 | 180.7 | 1106.1 | 143.3 | 893.0 | 144.3 | 897.5 |
| 1991 | 182.7 | 1146.5 | 140.6 | 918.0 | 142.1 | 903.8 |

表14 西欧及美国聚苯乙烯泡沫塑料的用途分配，10kt

| 用 途 | 1990年 | 1991年 | 1992年 | 1993年 |
|---|---|---|---|---|
| 西欧 | | | | |
| 建筑及构件 | 35.4 | 34.9 | 36.0 | 35.8 |
| 包装 | 17.0 | 16.9 | 16.2 | 15.0 |
| 其他 | 2.3 | 2.2 | 1.8 | 2.0 |
| 合计 | 54.7 | 54.0 | 54.0 | 52.8 |
| 美国 | | | | |
| 挤出厚板 | 6.8 | 7.4 | 7.6 | 7.7 |
| 挤出薄片 | 26.7 | 26.7 | 27.1 | 27.7 |
| 建筑及构件用EPS | 13.6 | 12.2 | 11.9 | 11.8 |
| 包装 | 7.1 | 6.3 | 7.6 | 7.6 |
| 杯子及容器 | 7.0 | 6.7 | 7.6 | 7.6 |
| 填料 | 3.4 | 3.5 | 3.7 | 3.7 |
| 出口及其他 | 19.9 | 23.5 | 24.5 | 25.6 |
| 合 计 | 84.5 | 86.3 | 90.0 | 91.7 |

泡沫塑料品种繁多，应用面广，而且由于体积庞大不便长距离运输，因而除原料生产厂比较集中外，塑料制品厂一般都比较分散。下面仅例举国内外某些主要的泡沫塑料生产厂商名。

聚氨酯泡沫塑料：北京轻联集团公司泡沫塑料厂（中国），天津聚氨酯制品厂（中国），金陵石化公司塑料厂（中国），Plant GmbH & Co.（德国），British Vita PLC（英国），Knoll International Inc.（美国），Thermal System Inc.（美国），Draka Interfoam B. V.（荷兰），Bridgestone Tire Co.（日本），Toyo Rubber Chem. Ind. Co.（日本）。

EPS及PS泡沫塑料：上海高桥石化公司化工厂（中国），汕头海洋集团公司（中国），金陵石化公司塑料厂（中国），ARCO Chem. Co.（美国），BASF（德国），Bredase PS Mij B. V.（荷兰），Dow Chem. Co.（加拿大），BP Chem. Ltd.（法国），Shell Chem. U. K. Ltd.（英国），鐘淵化学工業株式会社（日本）。

PE泡沫塑料：邯郸市塑料八厂（中国），天津泡沫塑料制品厂（中国），北京塑料十九厂（中国），Dow Chem. Co.（美国），BASF（德国），積水化学工業株式会社（日本）。

PVC泡沫塑料：重庆合成化工厂（中国），上海塑料

制品一厂（中国），北京市塑料三厂（中国），Crest Foam Co.（美国），British Vita PLC（英国）。

## 8. 用　途

（1）衬垫材料　家具、床具及运输工具的座具是软质泡沫塑料，尤其是软质聚氨酯泡沫塑料的最大应用领域。聚醚型、聚酯型及各种密度的高回弹软质泡沫塑料均能满足它们对耐久性和舒适性的特殊要求。在制垫工业中，由软质泡沫块料或切割型材与弹簧芯、板弹簧或网带等传统材料相结合制成的软垫具有重要地位。但是由各种硬度品级泡沫塑料组合制成的全泡沫家具座垫也日益增多。此外，支承件和边缘增强件使用复合材料，表层用聚醚型或高回弹泡沫塑料制成的座垫具有较高的回复能力和较好的舒适性。

由于聚氨酯软质泡沫塑料质轻、透气、透湿，因此特别适合做床垫。又由于聚氨酯可以洗涤和消毒，因此可以满足医院、旅馆、疗养院等对床垫的特殊要求。

聚醚型的聚氨酯软泡沫塑料在汽车、飞机及火车中大量用作座垫。柔软的泡沫座垫为乘客提供了足够的缓冲震动和冲击的作用。高回弹及双硬度模塑泡沫座垫乘用更加舒适，可为各种行驶条件提供可靠的支撑。

地毯底衬也是聚氨酯软质泡沫塑料的一个重要应用领域。用涂覆法或粘接法生产的聚氨酯底衬地毯，在长期静载荷作用后，仍具有高弹性和良好的回复性。可防止家具腿脚垫发生永久变形。预成型泡沫底衬地毯，在汽车和飞机中也有重要应用，不仅提高了乘坐舒适性，还有良好的吸音、隔音性能。

（2）减震、包装材料　泡沫塑料能以空气阻尼（变形时泡孔内的空气逸出和再进入）和机械阻尼（泡孔结构发生变形）的方式吸收和消散能量（聚氨酯半硬质泡沫塑料的减震性能与理想的冲击吸收材料非常接近），因此是良好的减震包装材料。在汽车工业中还可将聚氨酯泡沫塑料与 ABS 或 PVC 面层结合，制造仪表板、保险杠、扶手等，以提高安全性。

软质和硬质泡沫塑料也常用来包装对震动比较敏感的精细物品，如电子器件、仪器、仪表、工艺品、玻璃、陶瓷制品等。通过压型切割（软质聚氨酯）、模塑（聚氨酯、聚苯乙烯、聚乙烯、聚氯乙烯等）、一次浇铸发泡封装（图 29）等加工方法，选用适当密度的泡沫材料，可制成各种性能良好的缓冲包装材料。

硬质泡沫塑料的低导热率及较高的比强度使它们在需要隔热的包装容器方面得到应用，例如聚苯乙烯或硬质聚氨酯泡沫塑料可用于食品、蔬菜、花卉等冷藏保鲜箱的制造。

（3）热绝缘材料　聚氨酯硬质泡沫塑料是重要的隔热材料，冰箱、冷柜、冷藏车或车厢、冷藏船等基本上都在使用。具有金属面层的聚氨酯或聚苯乙烯泡沫塑料夹芯板装配安装方便，更被大量用来制造各种中小型活动冷库及大型冷库。根据对隔热材料的不同要求，泡沫塑料层的厚度通常为 50～150mm。

聚氨酯、聚苯乙烯及酚醛泡沫塑料也是建筑工业中使用最多的泡沫塑料。聚氨酯和聚苯乙烯泡沫塑料的金

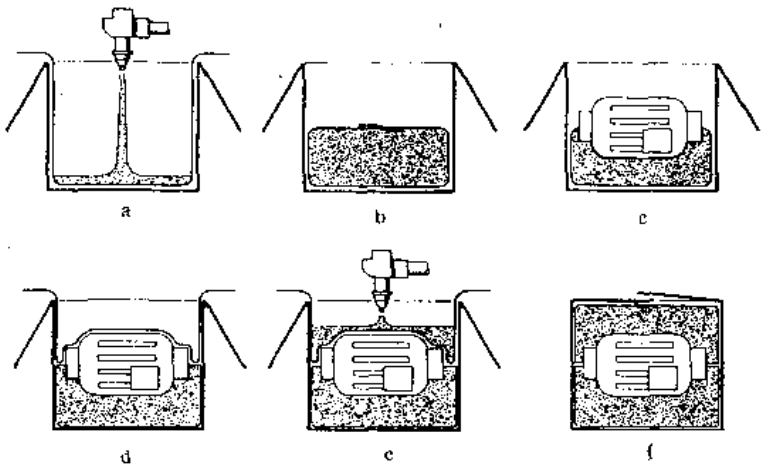



图 29　聚氨酯硬质泡沫塑料封装示意图

（泡沫塑料密度 8～10kg/m³）

a. 用聚乙烯薄膜垫底后，注入液状反应混合物垫底；b. 用薄膜盖住发起的泡沫；c. 放入被包装的物品；d. 放入第二层薄膜；e. 注入反应混合物封顶；f. 关闭纸板箱

属面层或玻璃纤维增强聚酯面层的夹芯板和构件用于工业和民用建筑的墙体、屋面，不仅重量轻、跨度大，而且能高效率地快速组装，并可使用不同厚度以满足各种隔热要求。以牛皮纸、沥青纸、石棉纸及铝箔板为面板的软面层聚氨酯硬质泡沫塑料板材也是良好的建筑隔热板材。聚氨酯和酚醛泡沫体还可通过喷涂及灌注用于建筑物屋面及墙体夹层的隔热保温，这对于旧建筑物的翻新改造尤其具有重要的意义。用粒度为10～30mm的多孔粘土、泡沫玻璃球为填料，还可和聚氨酯制成轻质聚氨酯混凝土，以之制造的建筑构件尺寸可以很大，适用于预制房屋的外墙和表面层。

此外，聚氨酯、聚苯乙烯、聚乙烯泡沫塑料还最常用做输油或输送冷热、介质管线及贮罐的隔热材料。聚乙烯泡沫塑料主要用在温度不太高的管线，如空调的冷、热水管；聚苯乙烯泡沫塑料主要用在低温管线；但在大多数场合下，使用的都是聚氨酯泡沫塑料，这不仅因为它能耐120～150℃的温度，而且在液氢、液氮的低温下也能起到良好的热绝缘作用。具有PVC外套的聚氨酯泡沫塑料"夹克管"，更是地下输油管线的理想保温材料，不仅隔热好，而且耐腐蚀。聚氨酯硬质泡沫塑料还可采用喷涂法或逐层浇铸工艺用于贮罐、运输罐及罐车的热绝缘。用聚氨酯浇铸硬质泡沫体作热绝缘层的长18m的大型冷藏车，在车辆外部温度为－40～55℃下，运送70t货物，5天时间内温度变化仅在±2℃以内。

(4) 漂浮材料　泡沫塑料，尤其是闭孔结构的硬质泡沫塑料，重量轻、浮力大、强度高，是良好的漂浮材料。聚氨酯、聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚乙烯等泡沫塑料都可用于救生衣、救生艇、救生圈、渔网浮子、滑水板、冲浪板等。灌注泡沫聚氨酯还可用于水底沉船的打捞。

(5) 吸音、隔音材料　泡沫塑料的多孔性赋予它良好的吸音、隔音性能，因此广泛用在建筑(如剧场、影院、礼堂、大厅、播音室等)及运输工具(飞机、轮船、火车、汽车等)的吸音、隔音。

(6) 过滤材料　经过特殊处理的聚氨酯泡沫塑料(例如网状泡沫塑料)在气候控制通风系统以及防护面罩的滤尘器中是有效的空气过滤材料。它们也可用于汽油机及柴油机的进气过滤。在特殊情况下，还可用来过滤液体。

(7) 电绝缘材料　一般用发泡2～3倍的聚乙烯挤出泡沫塑料作通讯电线、电缆的绝缘层。环氧及有机硅泡沫塑料等还用作电子元器件的灌封材料。

(8) 其他

a. 与纺织品复合　用火焰复合或胶粘剂粘合的软质聚氨酯泡沫塑料-织物复合材料具有良好的隔热性、透气性、对皮肤的良好适应性和极轻的重量，是服装工业中极具吸引力的材料。该种复合材料除可作外衣、风雪大衣、被子及箱包的衬里外，也是汽车座垫罩布、各种鞋帮、鞋垫的重要材料。

b. 仿木家具及艺术品饰件　高密度聚氨酯硬质泡沫塑料及聚苯乙烯泡沫塑料通过表面处理可取得逼真的木纹或其他表面效果，如果加入金属嵌件，则可进一步提高整体强度，因此，作为较理想的可一次成型的合成木材，被用于家具制造。模塑的自结皮硬质聚氨酯泡沫塑料经过表面涂饰，可成为具有很高欣赏价值的艺术品饰件。

c. 航空、航天及军事方面的应用　例如可用聚苯乙烯泡沫塑料制成海上浮标；用聚氨酯或聚苯乙烯泡沫塑料制造雷达天线罩及机载火箭整流罩；用聚氨酯泡沫塑料作为运载火箭的隔热层等。此外，泡沫塑料还可作为飞机机翼、机尾、直升飞机螺旋桨叶、导弹尾翼等的芯层轻质结构材料。

d. 采矿及周围岩层的加固以及矿井的封闭[3]　地下采矿如遇到复杂的地质条件，可用适合于各种不同情况(干或湿的岩层、小或大的裂隙)的聚氨酯泡沫体填塞裂隙加固岩层，其固化和发泡性能可根据需要加以调节。

当井下，尤其是煤矿井下出现瓦斯爆炸或地下火灾等险情时，用聚氨酯硬质泡沫塑料喷涂可以快速封闭矿井，是井下灭火技术的重要组成部分。此外，在金属矿井采掘时，常会有氡气等有害气体散逸，聚氨酯硬质泡沫塑料也是矿井封闭的良好材料。

e. 园艺用　某些类型的聚氨酯和酚醛泡沫塑料具有良好的吸水性、合适的硬度和易剥落性，使之成功地应用于专业化园艺及苗圃行业。它们适宜用作菜蔬种植、美化布置及观赏植物和苗圃植物插枝繁殖的生长介质。在这些合成基质中插枝的植物可以顺利地生根、发芽。具有巨大贮水能力的聚氨酯和酚醛泡沫"花泥"在花卉行业中已得到广泛应用。

f. 浮顶油罐的弹性密封　在轻质油品和原油的贮存中，大量使用浮顶油罐。可将具有压缩弹性的聚氨酯泡沫塑料块用耐油胶带包裹起来，填塞在该种油罐的浮顶与罐壁之间的环隙中，因具有弹性，所以密封好，而且浮顶升降自如，从而消除了罐顶与油面间的油气蒸发空间，既可大大减少因进料、卸料而造成的呼吸挥发损失，还减少了环境污染，也降低了火灾危险性。

## 参考文献


[1] Madge, E. W., "Latex Foam Rubber", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962.

[2] 区英鸿主编，《塑料手册》，1068～1172页，兵器工业出版社，北京，1991年。

[3] Günter, O., "Polyurethane Handbook", pp. 161～370, Hanser Publishers, New York, 1985.

[4] GB 2035－85.

[5] GB 10800—89.

[6] GB 10811—89.

[7] QB/T 1649—92.

[8] QB/T 1650—92.
[9] Ferrigno, T. H., "Rigid Plastics Foams", p. 221, p. 236, Reinhold Publishing Corp., New York, 1963.
[10] Schutz, C. A., *J. Cell. Plast.*, **4** (2), 37 (1960).
[11] Toohy, R. P., *Chem. Eng. Prog.*, **57** (10), 60 (1961).
[12] Skochdopole, R. E., "Cellular Materials", in Bikales, N. M. (ed.), "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", vol. 3, p. 125, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1965.
[13] GB 10802—89.
[14] 同 [2], 1090页。
[15] 同 [2], 1106页。
[16] De Vries, A. J., *Rubber Chem. and Technol.*, **31**, 1142, (1958).
[17] Phllips, T. L., Lannon, D. A., *Br. Plast.*, **34**, 236 (1961).
[18] Skochdopole, R. E., Rubens, L. C., *J. Cell. Plast.*, **1** (1), 91 (1965).
[19] GB 8813—88.
[20] 同 [17], **34**, 103~104 (1961).
[21] Cooper, A., *Plast. Inst. Trans.*, **26**, 299 (1958).
[22] Doherty, D. J., Hurd, R., Lester, G. R., *Chem. Ind. (London)*, 1340 (1962).
[23] Hawden, J. F., *Rubber Plast. Age*, **44**, 921 (1963).
[24] GB 10807—89.
[25] 同 [3], p. 186.
[26] Perry, J. H., "Chemcal Engineers Handbook", 4th ed., McGraw-Hill Book Co., New York, 1963.
[27] Dechow, F. J., Epstem, K. A., "ASTM STP 660", p. 234, ASTM, Philadelphia, Pa., 1978.
[28] Levy, M. M., *J. Cell. Plast.*, **2** (1), 37 (1966).
[29] Paljak, I., *Mater. Constr. (Paris)*, **6**, 31 (1973).
[30] Mittasch, H., *Plaste Kaustsch.*, **16** (4), 268 (1969).
[31] Achtziger, J., *Kunststoffe*, **23**, 3 (1971).
[32] Higgins, W. T., *Mod. Plast.*, **31** (7), 99 (1954).
[33] Palmer, P. J., *J. Cell. Plast.*, **9** (4), 182 (1973).
[34] Cooper, A., *Plastics*, **29** (321), 62 (1964).
[35] *Mod. Plast.*, **39** (8), 93 (1962).
[36] Frish, K. C., Saunders, J. H., "Plastic Foams", vol. 1, part 1, Marcel Dekker Inc., New York, 1972.
[37] Benning, C. J., "Plastics Foams", vol. 1, Wiley-Interscience, New York, 1969.
[38] Lasman, H. R., *Mod. Plast.*, **42** (1A), 314 (1964).
[39] Osakada, A., Koyama, M., *Jpn. Chem. Q.*, **5**, 55 (1969).
[40] GB 1333392 (1973), Minami, S. et al. (Toray Industries, Inc.).
[41] FR 1446187 (1966), (BASF).
[42] DE 728981 (1937), (Farben I. G.).
[43] Höchtlen, A., *Kunststoffe*, **42**, 303 (1952).
[44] US 3397158 (1958), (Mobay Chemical Corporation).
[45] Hostettler, F., Cax, E. F., *Ind. Eng. Chem.*, **52**, 609 (1960).
[46] DE 1207702 (1958), (Draka B. V.).
[47] DE 1629458 (1966).
[48] DE 2123216 (1971), (Hennecke GmbH).
[49] DE 2438285 (1974), (Planibloc, S. a.).
[50] DE 2142450 (1970), (Unifoam, AG).
[51] Weissenfeld, H., *Kunststoffe*, **51**, 698 (1961).
[52] 莫依谢耶夫等主编，崔建国译，《泡沫塑料》，110页，中国工业出版社，北京，1965年。
[53] Brooks, J. B., Rey, L. G., *J. Cell. Plast.*, **9** (5), 232 (1973).
[54] GB 2918—82.
[55] GB 6342—86.
[56] GB 6343—86.
[57] GB 8810—88.
[58] GB 8818—88.
[59] GB 10799—89.
[60] GB/T 12811—91.
[61] SG 390—84.
[62] GB 10655—89.
[63] GB 6344—86.
[64] GB 9641—88.
[65] GB 8813—88.
[66] GB 6669—86.
[67] ISO 7850—1986 (E).
[68] GB 10807—89.
[69] GB 8812—88.
[70] GB 10007—88.
[71] GB 10808—89.
[72] GB 6670—86.
[73] ISO 4651—1979 (E).
[74] GB 3399—82 (88).
[75] ISO 4897—1985 (E).
[76] GB 8323—87.
[77] GB 8332—87.
[78] GB 8333—87.
[79] GB 9640—88.
[80] 方禹声、朱吕民等编著，《聚氨酯泡沫塑料》，第二版，129页，化学工业出版社，北京，1994年。
[81] TJ 36-79.
[82] QB 1110—91.
[83] 关肇基、何世英主编，《世界通用合成树脂生产供需及技术经济手册》，336~343页，中国石油化工咨询公司，北京，1994年。

peiweihuahewu

# 配位化合物　Coordination Compounds

童沈阳　北京大学


1. **概论** …… 537
1.1. 经典配合物与非经典配合物 …… 537
1.2. 命名法 …… 538
1.3. 配位数与几何构型 …… 538
1.4. 配位场理论 …… 539
2. **稳定性** …… 540
2.1. 稳定常数 …… 540
2.2. 影响配合物稳定性的因素 …… 541
2.2.1. 中心原子的影响 …… 541
2.2.2. 配位体的影响 …… 542
2.3. 软硬酸碱定则 …… 543
3. **配位化合物的反应** …… 544
3.1. 取代反应 …… 544
3.1.1. “活性”配合物与“惰性”配合物 …… 544
3.1.2. 取代反应的机理 …… 544
3.1.3. 八面体配合物的取代反应 …… 544
3.1.4. 平面正方形配合物的取代反应 …… 545
3.2. 配合物的氧化还原反应 …… 545
3.2.1. 外层反应机理 …… 545
3.2.2. 内层反应机理 …… 546
4. **应用** …… 546
4.1. 分析与分离 …… 546
4.2. 配位催化 …… 547
4.3. 冶金 …… 548
4.4. 电镀 …… 549
4.5. 染料 …… 549
4.6. 药物 …… 550
**参考文献** …… 550
**基本参考文献** …… 550


配位化合物简称配合物，是络合物[1]中的一大类，也是数量最多、最为常见的一大类。络合物除配位化合物外，还有一种不含配位键，而由特有的相互反应形成的聚集体，例如淀粉与碘形成的蓝色物质，抗原与抗体分子的结合物等[1a]。

## 1. 概　论

### 1.1. 经典配合物与非经典配合物

中国化学会“无机化学命名原则”中的定义为：配位化合物是由可以给出孤对电子或多个不定域电子的一定数目的离子或分子(称为配体)和具有接受孤对电子或多个不定域电子的空位的原子或离子(简称中心原子)按一定的组成或空间构型所形成的化合物。这种由一定数目的配体结合在中心原子周围所形成的配位个体可以是中性分子，如 $Ni(CO)_4$、$Co(NH_3)_3Cl_3$ 等，也可以是带电荷的离子，如 $Fe(CN)_6^{4-}$、$Cu(NH_3)_4^{2+}$ 等。中性分子或带电离子的配位个体均叫作配合物[1b]。这是表达比较准确，范围比较广泛的定义。

经典配位化合物，通常由一个金属原子或离子作为中心原子，通过配位键与不同数目的电子给予体(配体)结合而生成。配体可为离子、分子，但均为饱和化合物。金属原子或离子生成配合物后，其性质有显著改变。

在配位化学的进一步发展中，合成了一系列非经典配位化合物，含有不饱和配位体的金属 $\pi$-配合物就是其中一种。Zeise 盐 $K[Pt(C_2H_4)Cl_3]$是一个典型的例子。由式中可以看出，乙烯分子中并无孤对电子，但却与铂生成配位键。分子轨道理论指出，在$[Pt(C_2H_4)Cl_3]^-$中 $Pt^{2+}$接受了 3 个氯离子的 3 对孤对电子，又接受了乙烯成键 $\pi$ 轨道上的 1 对电子，生成 4 个配位键。同时 $Pt^{2+}$提供 $d$ 轨道的电子，进入乙烯分子的反键 $\pi$ 空轨道，生成反馈 $\pi$ 键，加强了乙烯与铂的配位作用。CO 也是不饱和配位体，它与过渡金属生成很多羰基化合物，如$Ni(CO)_4$、$Fe(CO)_5$、$Ru(CO)_5$ 等。

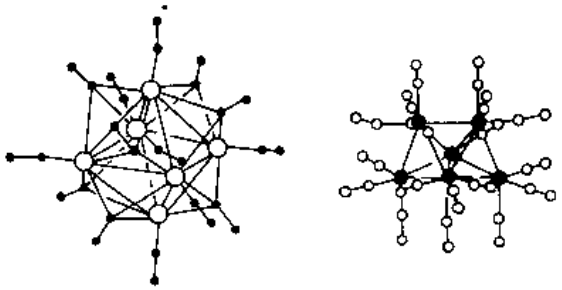
另一类不饱和烃配合物是金属夹心配合物。这类化合物是指金属对称的夹在两个碳环体系之间，金属与各

个碳原子距离相等，第一个夹心配合物是1951年合成的二茂铁。二茂铁是二乙胺存在下，氯化亚铁与环戊二烯反应生成的。

$$FeCl_2+2\ \text{C}_5\text{H}_5^- \longrightarrow \text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2+2(C_2H_5)_2NH\cdot HCl$$

以后又合成了二苯铬 $Cr(C_6H_5)_2$，其他过渡金属也可生成 $M(C_5H_5)_2$，$M(C_6H_5)_2$ 类型的夹心配合物。

簇状配合物是指配合物分子含有金属-金属键，金属原子之间以多面体或多角形的形式构成金属原子基团（金属簇）的一类配合物。这种金属-金属键不同于普通金属键，它具有共价键的性质，多个原子互相成键，形成三角形、四面体、八面体等各种构型的原子簇。构成金属簇的金属原子可以是相同的，也可以是不同的，绝大部分簇的中心位置是空的。以金属簇为核心，周围配体通过各种形式的化学键和簇结合成为簇状配合物[2]。例如：




$[Co_6(CO)_{14}]^{4-}$　　$Os_6(CO)_{18}$

能生成原子簇的金属多为过渡金属，配位体可以是卤素、硫等饱和配体，也可以是CO、烯烃等不饱和配体。配位体可以仅与一个金属键合，也可与两个金属键合（桥式）。簇状配合物比较稳定，且具有一系列特殊性质，如催化活性、生物活性、导电性能等，故引起人们极大的兴趣[2]。

## 1.2. 命名法

配位化合物的中文命名是根据中国化学会“无机化学命名原则”(1980)进行的，该原则是主要参考国际纯化学和应用化学联合会(IUPAC)1970年公布的“无机化学命名法”修订的，对个别章节作了较大补充。写配位化合物的化学式时，在方括号内总是先列中心原子，次列负离子配体，然后列中性分子配体，最后是正离子配体。

金属配位个体可以是正离子，可以是负离子，也可以是中性分子。命名时，离子配合物作为盐类命名，配位体名称列在中心原子之前，不同配体名称之间以圆点分开，最后一个配体的名字后缀以合字。负离子的配合物则称为中心原子酸的盐。非离子的中性分子配合物则作为中性化合物命名。正离子的配合物称为氯化物、硝酸盐、硫酸盐等。配合物中配位体的个数采用二、三、四等数字表示。中心原子氧化数一般采用带圆括号的罗马数字表示。

如：$[Pt(NH_3)_6]Cl_4$　　氯化六氨合铂(Ⅳ)

$[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$　　氯化二氯·四氨合铂(Ⅳ)

$[Pt(NH_3)_2Cl_4]$　　四氯·二氨合铂(Ⅳ)

$K_2[PtCl_6]$　　六氯合铂(Ⅳ)酸钾

除系统命名外，配位化合物也有俗名。

例如：$K_4[Fe(CN)_6]$系统命名为六氰基合铁酸（Ⅱ）钾，俗名称为亚铁氰化钾；

$Na_2[Fe(CN)_5NO]$系统命名为一亚硝基·五氰基合铁酸（Ⅲ）钠，俗名为亚硝酰铁氰化钠。

## 1.3. 配位数与几何构型

在配位化合物中直接与中心原子键合的配位原子的数目叫作配位数。配位化合物的中心原子通常为金属原子或离子，随着金属原子的不同，配位数将有所变化。即使是同一元素的配合物，其配位数也不是固定不变的。通常配位数可以从2变到9，但大多数配合物的配位数为2、4、6、8。影响配位数的因素是：由元素在周期表的位置决定的中心原子的大小；中心原子的电荷，通常是电荷愈高，配位数愈大；中心原子成键轨道类型；配位体的性质等。同一金属离子由于氧化数不同具有不同的配位数，如 $[CoCl_4]^{2-}$ 和 $[Co(NH_3)_6]^{3+}$，$[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ 和 $[PtCl_6]^{2-}$。如将配位体当作一个几何点，则具有一定数目的配位数的配合物有确定的几何构型。$[Ni(CN)_4]^{2-}$ 为平面正方形构型，而 $[NiCl_4]^{2-}$ 则为四面体构型，当生成 $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ 则为正八面体构型。常见的配位数及几何构型列于图1及表1。

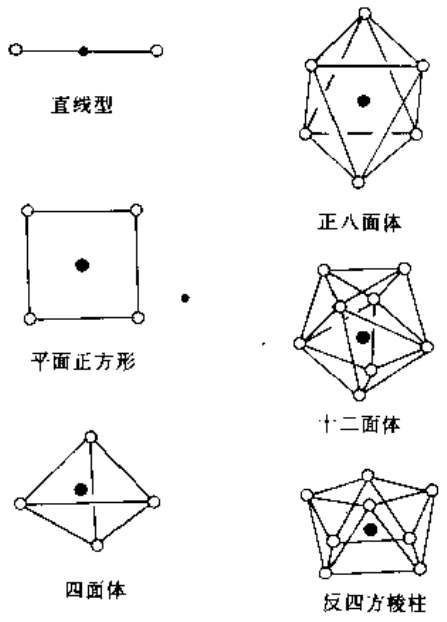



图1 常见几何构型图

表 1　常见的配位数及几何构型

| 配位数 | 几何构型 | 示　　例 |
|---|---|---|
| 2 | 直线型 | $[AgCl_2]^-$，$[HgCl_2]$，$[Au(CN)_2]^-$ |
| 4 | 平面正方形 | $[Ni(CN)_4]^{2-}$，$[Pt(NH_3)_4]^{2+}$，$[AgF_4]^{3-}$ |
| 4 | 四面体 | $[CoCl_4]^{2-}$，$[AlF_4]^-$，$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ |
| 6 | 正八面体 | $[Co(NH_3)_6]^{3+}$，$[PtCl_6]^{2-}$ |
| 8 | 十二面体 | $[Mo(CN)_8]^{4-}$ |
| 8 | 反四方棱柱 | $[TaF_8]^{3-}$，$[W(CN)_8]^{4-}$ |

## 1.4.　配位场理论

用于阐明配位化合物中中心原子(离子)与配体键合本质的理论有 3 种，即价键理论、晶体场理论和分子轨道理论[3]。价键理论认为中心原子或离子与配体生成的配键可分为两种。一种是电价配键，由中心离子与配体间的静电作用生成的，中心离子与配体本身的电子结构都不发生变化。另一种是共价配键，它是中心原子或离子以空轨道接受配体电子对而生成的共价键。为了生成更多的化学键，中心原子或离子往往要进行电子重排($d$ 轨道与能量相近的 $s$、$p$ 轨道杂化)。价键理论相当好的说明了金属配合物的几何构型和磁学性质，但对过渡金属的配合物的稳定性及其电子光谱却不能给予满意的解释，因此价键理论现已很少应用。晶体场理论与分子轨道理论结合成为配位场理论，在 20 世纪 50 年代以来得到迅速的发展[4,5]。

晶体场理论认为：一个处于气态的自由过渡金属离子其 5 个 $d$ 电子轨道是 5 重简并的，即没有外界磁场或电场影响时，5 个轨道的能量是相等的。晶体场理论把配位体看作点电荷或偶极子，认为当配位体被拉到金属离子周边，对称地配置在它周围时，产生了静电场，5 个 $d$ 轨道受该静电场的影响程度不同，能级产生分裂。

金属离子的 5 个 $d$ 轨道：$d_{xy}$、$d_{yz}$、$d_{xz}$、$d_{x^2-y^2}$、$d_{z^2}$，它们的电子云角度分布与配位轴 $x$、$y$、$z$ 的关系如图 2 所示。当有 6 个配位体分别沿 $\pm x$、$\pm y$、$\pm z$ 的方向向中心离子接近而生成正八面体配合物时，$d_{x^2-y^2}$ 与 $d_{z^2}$ 轨道电子云与配位体迎头相碰，受配体的静电推斥作用，能量有较大升高。其他 3 个轨道插于配体的间隙里，能量升高较少。因此原来是 5 重简并的 $d$ 轨道，现在分裂为两组(见图 3)，一组是能量较高的包括 $d_{x^2-y^2}$、$d_{z^2}$ 轨道，称为 $d_\gamma$ 组轨道 ($e_g$)，一组能量较低的包括 $d_{xy}$、$d_{yz}$、$d_{xz}$ 轨道，称为 $d_\varepsilon$ 组轨道 ($T_{2g}$)。如今在此配位场中轨道的能量为 $E_d$，则 $E_d$ 等于 $d_\gamma$、$d_\varepsilon$ 轨道完全被电子充满时的平均能量，即

$$10E_d=4E_\gamma+6E_\varepsilon$$

设定 $E_d=0$，正八面体势能中 $E_\gamma$ 与 $E_\varepsilon$ 能量差(分裂能 $\Delta$) 以 $\Delta=10D_q$ 表示，则解之可得：

$$E_\gamma=+6D_q \qquad E_\varepsilon=-4D_q$$

当生成配位数为 4 的四面体或平面正方形的配合物时，$d$ 轨道分裂的情况见图 4。

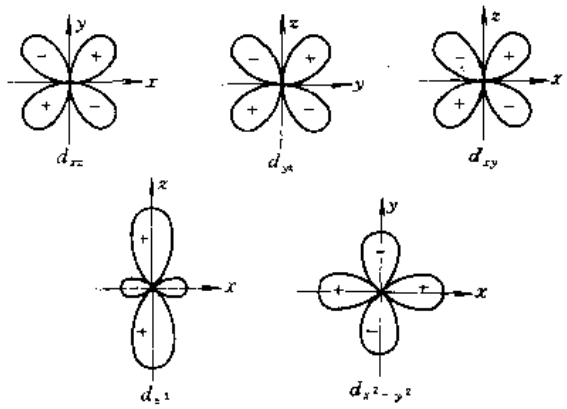



图 2　$d$ 轨道角度分布图

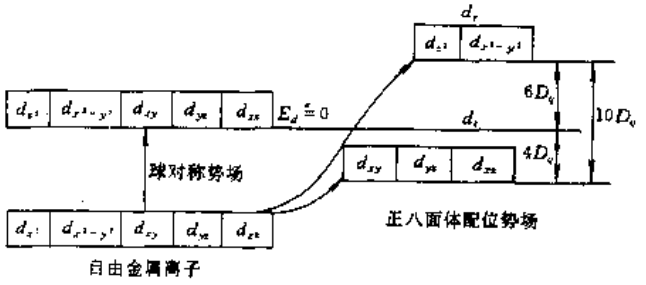



图 3　$d$ 轨道在正八面体配位场中分裂示意图

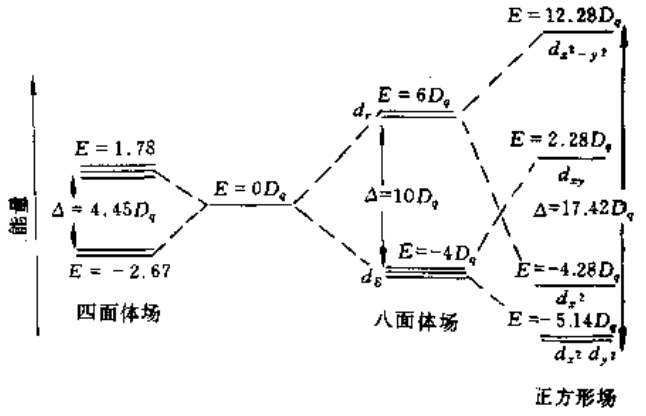



图 4　$d$ 轨道在不同配位体场中分裂示意图

不同构型的配合物具有不同的分裂能值。具有 $d^1\sim d^9$ 电子结构的过渡金属离子，其 $d_\gamma$、$d_\varepsilon$ 组各轨道间能量差较小，相当于可见区附近的电磁辐射能，且 $d_\gamma\sim d_\varepsilon$ 组轨道又未被电子充满，电子可以借可见光激发而在 $d_\gamma$、$d_\varepsilon$

各轨道间发生跃迁，因而呈现特殊的颜色。应用晶体场理论可以阐明过渡金属离子配合物电子光谱的产生及强弱，而且可以解释各类配合物稳定性的规律。

晶体场理论仍是推广的离子模型，它把配位体仅看作是对中心离子产生电场的点电荷或偶极子，完全不考虑配体电子云与中心离子电子云的重叠，这是不严格的。事实上配体的电子云与中心离子的电子云是或多或少要重叠的。晶体场理论对于非经典的配合物如羰基配合物 $Ni(CO)_4$、$Fe(CO)_5$，夹心配合物 $Fe(C_5H_5)_2$、$Cr(C_6H_6)_2$ 等和烯烃配合物等是不适用的。晶体场理论与分子轨道理论结合的改进了的理论体系称为配位场理论。配位场理论把中心原子与配位体当作相互联系的整体来考虑，理论是严格的，然而定量计算困难，在计算过程中引入简化处理，因而只能得到近似的结果。

## 2. 稳定性

配位化合物的稳定性一词有多种含义，但是配位化合物在溶液中的稳定性是仅指配合物在溶液中离解成金属离子和配体的离解程度，它的量度为配合物的稳定常数。

### 2.1. 稳定常数

配位化合物在溶液中的稳定性，通常用它的形成反应的平衡常数来定量表示，并称之为该配合物的稳定常数。

$$M+nL=ML_n \quad (省略电荷)$$

$$\beta_n^T=\frac{a_{ML_n}}{a_M a_L^n}$$

式中 $a_{ML_n}$、$a_M$、$a_L$ 分别代表各组分的活度，$\beta_n^T$ 即为配合反应的平衡常数，又叫稳定常数。显然 $\beta_n^T$ 愈大，配合物愈稳定，离解程度愈小。$\beta_n^T$ 只与溶剂性质及温度有关，当溶剂确定后，它只是温度的函数。这个常数通常称为热力学稳定常数。

配合物的稳定常数可用多种方法测定[6,7]。由于溶液中各组分的活度难以测定，通常都用浓度代替活度，这样得到的是浓度稳定常数，在不同离子强度下测定浓度稳定常数，再外推求得热力学稳定常数。

$$\beta_n^T=\frac{a_{ML_n}}{a_M a_L^n}=\frac{[ML_n]}{[M][L]^n}\cdot\frac{f_{ML_n}}{f_M\cdot f_L^n}$$

$f$ 表示活度系数，在一定条件下，各组分的活度系数是溶液离子强度的函数，维持一定的离子强度，则活度系数不变。将上式重排得下式

$$\beta_n=\frac{[ML_n]}{[M][L]^n}$$

$\beta_n$ 为浓度稳定常数，它的大小不仅与温度有关而且与离子强度有关（见图5）。测定及应用浓度稳度常数都要固定离子强度。

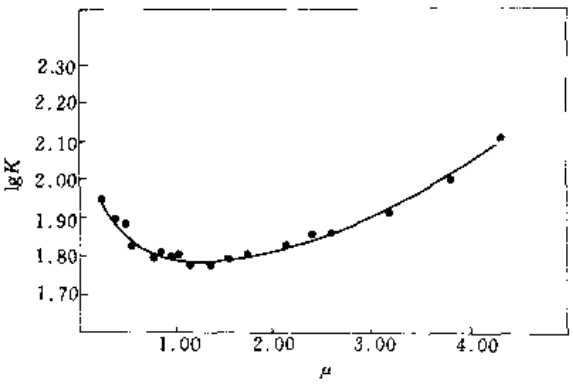



图5 $CuSCN^+$ 离子的 $\lg K$ 与离子强度 $\mu$ 的关系

溶液中配合物的生成不是一步反应，而是逐级生成的，$ML_n$ 的生成是逐级进行的。

$$M+L=ML \quad K_1$$
$$ML+L=ML_2 \quad K_2$$
$$ML_2+L=ML_3 \quad K_3$$
$$\vdots$$
$$ML_{n-1}+L=ML_n \quad K_n$$

逐级反应的平衡常数叫作逐级稳定常数。

$$K_1=\frac{[ML]}{[M][L]}$$
$$K_2=\frac{[ML_2]}{[ML][L]}$$
$$\vdots$$
$$K_n=\frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}][L]}$$

$\beta_n$ 为配合物的累积稳定常数，它与逐级稳定常数的关系为：

$$\beta_1=K_1$$
$$\beta_2=K_1K_2$$
$$\vdots$$
$$\beta_n=K_1K_2\cdots K_n$$

在配合物溶液中，各种型体 $ML_i$ ($i=1, 2, 3, \cdots, n$) 都可存在，仅只是浓度不同而已。随着 L 浓度不同，各种型体所占比例不同，只有当 L 浓度很高时，生成 $ML_n$ 方占优势。因此溶液中配体浓度决定溶液中那种型体优势存在及浓度大小。各级络合物浓度可表示为：

$$[ML]=\beta_1[M][L]$$
$$[ML_2]=\beta_2[M][L]^2$$
$$\vdots$$
$$[ML_n]=\beta_n[M][L]^n$$

溶液中各级配合物的分布可用其分布分数分别表示为：

$$\phi_0=\frac{[M]}{C}=\frac{[M]}{[M]+[ML]+[ML_2]+\cdots[ML_n]}$$
$$=\frac{[M]}{[M]+\beta_1[M][L]+\beta_2[M][L]^2+\cdots+\beta_n[M][L]^n}$$

$$=\frac{1}{1+\beta_1[L]+\beta_2[L]^2+\cdots+\beta_n[L]^n}$$

$$\phi_1=\frac{[ML]}{C}=\frac{\beta_1[L]}{1+\beta_1[L]+\beta_2[L]^2+\cdots+\beta_n[L]^n}$$

$$\vdots$$

$$\phi_n=\frac{[ML_n]}{C}=\frac{\beta_n[L]^n}{1+\beta_1[L]+\beta_2[L]^2+\cdots+\beta_n[L]^n}$$

在不同配体浓度下，计算 $\phi$，以 $\phi$ 对 lg [L] 作图，得到各级配合物的分布图。图 6 列出铜氨配合物与汞氯配合物的各级配合物的分布图[8]。

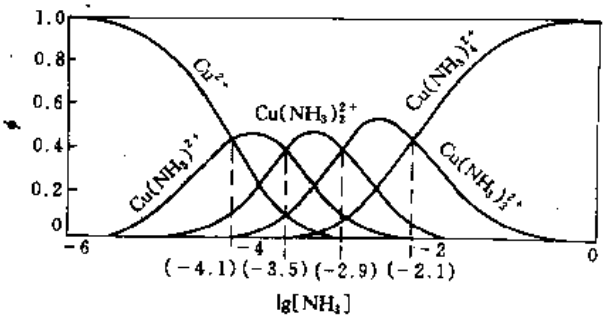



图 6　铜氨配合物各种存在形式的分布

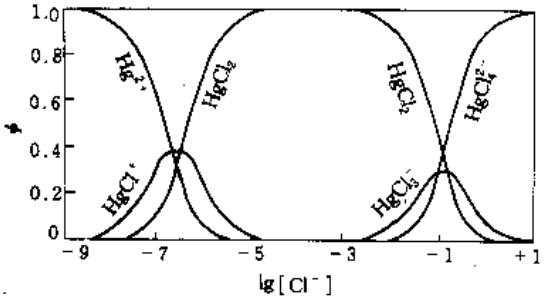



图 7　汞（Ⅱ）氯配合物各种存在形式的分布

从图 6 中看出，$\lg[NH_3]<-\lg K_1(K_1=4.13)$时，主要存在型体为 $Cu^{2+}$，$\lg[NH_3]>-\lg K_1$ 时，主要存在型体为 $CuNH_3^{2+}$。铜氨配合物的 $K_2=3.48$、$K_3=2.87$、$K_4=2.11$。当 $\lg[NH_3]>-\lg K_4$ 时，主要存在型体为 $Cu(NH_3)_4^{2+}$。从图 7 中看出汞氯配合物的 $\lg K_2$ 与 $\lg K_3$ 相差较大，所以 $Hg^{2+}$ 与 $Cl^-$ 的反应可以用于滴定。

## 2.2.　影响配合物稳定性的因素

配位化合物的稳定性是以其稳定常数来度量的，从化学热力学的观点看：

$$-\Delta G^\circ=RT/n\beta_n$$

配合物稳定常数的大小取决于配位反应标准自由能的变化。在恒温下：

$$-\Delta G^\circ=-\Delta H^\circ+T\Delta S^\circ$$

即 $-\Delta G^\circ$的大小决定于 $-\Delta H^\circ$和 $T\Delta S^\circ$两个因素。$\Delta H$ 可近似地看作体系内能的变化，取决于各组分间化学键的强度。$\Delta S$ 则应取决于配位反应前后混乱度的变化，即应由反应前后溶液中分子、离子数、构型等因素来决定。在研究配位反应时，同一周期的同价态金属离子与同一配体或同一类型配体反应，可以认为其 $\Delta S$ 基本相同，而主要研究影响焓变的因素。而当研究同一金属离子与具有相同配位原子的不同类型的配位体（非螯合剂与螯合剂）反应时，可以认为其 $\Delta H$ 基本相同，螯合效应主要产生于熵的变化（见螯合剂）。$\Delta H$ 与 $\Delta S$ 两个因素，归根到底决定于中心原子与配位体的结构、性质及其相互作用。

### 2.2.1.　中心原子的影响[9]

元素的电子结构，尤其是其价电子层的结构是决定其化学性质的依据，也是能生成配合物的根本原因。图 8

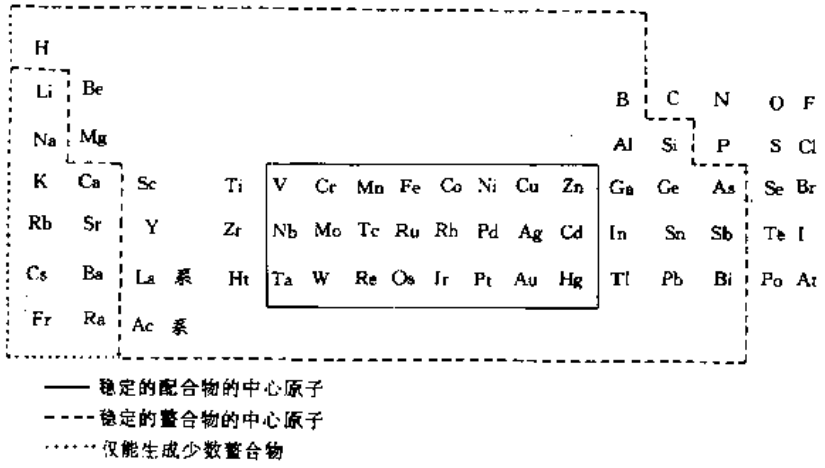



图 8　中心原子在周期表中的分布

画出周期表中配合物中心原子的分布。从电子结构观点来看，可将其分为两类。第一类为具有 $s^2p^6$ 惰性气体外层电子结构的离子，这包括碱金属、碱土金属、3价镧系和锕系、硼、铝等。这些离子缺乏能量适合的空轨道接受配体的电子对，它们与配体生成的配合物必以电价配键为主。它们通常只与含有高电负性的氧、氟等配位原子的配体生成配合物，而不与氮、硫等配位原子键合。由于这一类元素主要通过静电作用生成配合物，显然配合物的稳定性主要决定于产生静电场的强度，即决定于中心离子的电荷与离子半径。一般，中心离子电荷高、离子半径小，则产生较强的电场，与配体生成稳定的配合物。已经提出中心离子的电荷与离子半径之比 $Z/R$，用以作为电场强度的度量，并称之为离子势。也有人提出 $Z^2/R$，认为与配合物的稳定性有更好的相关关系。实验证明，配合物稳定性随 $Z/R$ 及 $Z^2/R$ 的增大而升高。

从表2看出，由于“镧系收缩”，稀土离子半径随原子序数增大而减小，稳定常数与 $Z/R$、$Z^2/R$ 变化呈相关关系。

**表2 3价稀土元素离子EDTA配合物的稳定性**

| 离 子 | 离子半径,nm | $Z/R$ | $Z^2/R$ | $\lg K_{ML}$ |
|---|---|---|---|---|
| $La^{3+}$ | 0.1061 | 2.828 | 8.482 | 15.50 |
| $Ce^{3+}$ | 0.1034 | 2.901 | 8.704 | 15.98 |
| $Pr^{3+}$ | 0.1013 | 2.962 | 8.884 | 16.40 |
| $Nd^{3+}$ | 0.0995 | 3.015 | 9.045 | 16.61 |
| $Sm^{3+}$ | 0.0964 | 3.112 | 9.336 | 17.14 |
| $Eu^{3+}$ | 0.0950 | 3.158 | 9.474 | 17.35 |
| $Gd^{3+}$ | 0.0938 | 3.198 | 9.595 | 17.37 |
| $Tb^{3+}$ | 0.0923 | 3.250 | 9.751 | 17.90 |
| $Dy^{3+}$ | 0.0908 | 3.304 | 9.912 | 18.30 |
| $Ho^{3+}$ | 0.0894 | 3.376 | 10.07 | 18.74 |
| $Er^{3+}$ | 0.0881 | 3.405 | 10.22 | 18.85 |
| $Tu^{3+}$ | 0.0869 | 3.452 | 10.36 | 19.32 |
| $Yb^{3+}$ | 0.0858 | 3.497 | 10.49 | 19.51 |
| $Lu^{3+}$ | 0.0848 | 3.538 | 10.61 | 19.83 |

从表3可以看出，碱土金属离子稳定性的顺序并不完全符合 $Z/R$ 的顺序，在 $Ca^{2+}$ 处出现极大。对于这种情况，目前尚未有满意的理论解释，但这也说明除了静电作用外，还有其他因素在起作用。但对于这一类金属离子，静电作用还是主要的，$Z/R$ 或 $Z/R^2$ 是决定稳定性的主要因素。碱金属与碱土金属离子生成配合物的稳定性都比较低。仅少数螯合物有较高稳定性。

**表3 碱金属与碱土金属配合物的稳定性**

| 金属离子 | $R$,nm | $Z/R$ | $Z^2/R$ | $\lg K$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | NTA | EDTA | EGTA |
| $Mg^{2+}$ | 0.065 | 3.08 | 6.15 | 5.4 | 8.7 | 5.2 |
| $Ca^{2+}$ | 0.099 | 2.02 | 4.04 | 6.4 | 10.7 | 11.0 |
| $Sr^{2+}$ | 0.113 | 1.76 | 3.54 | 5.0 | 8.6 | 8.5 |
| $Ba^{2+}$ | 0.125 | 1.48 | 2.96 | 4.8 | 7.8 | 8.4 |
| $Li^{+}$ | 0.068 | 1.47 | 1.47 | | 2.8 | |
| $Na^{+}$ | 0.095 | 1.05 | 1.05 | | 1.7 | |

第二类中心金属离子是外层有 $d$ 电子的离子，典型的是具有 $d^1$-$d^9$ 型外层电子结构的过渡金属离子。这类金属离子具有适当能级的空轨道，金属的电负性很高，它们与配体中的配位原子（N、S等）生成稳定的共价配键。由于金属离子外层有自由 $d$ 电子，生成配合物时 $d$ 电子可与配位原子外层空轨道生成反馈配键，更增加配合物的稳定性。影响这一类金属离子配合物稳定性的因素较为复杂，配位场效应是很重要的。第一过渡系的2价金属离子是研究比较充分的。研究结果表明，对于任一配体，配合物稳定性变化顺序为：

$$Mn^{2+}<Fe^{2+}<Co^{2+}<Ni^{2+}<Cu^{2+}>Zn^{2+}$$

这也叫作 Irving-Williams 规律[10]。过渡金属离子与配位体生成配位键的能力与金属离子吸电子能力有关，能力愈强配合物愈稳定。金属离子吸引电子能力可用其第二电离势度量，过渡金属离子配合物稳定性与其第二电离势呈一致的变化关系（见表4）。

**表4 过渡金属离子配合物的稳定性与电离势的关系**

| 中心离子 | 第二电离势 $E_2$,eV | $\lg\beta_n$ | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | 甘氨酸 | 乙二胺 | 氨 | 水杨酸 |
| $Mn^{2+}$ | 15.64 | 6.60 | 4.79 | | 9.80 |
| $Fe^{2+}$ | 16.18 | 7.80 | 7.65 | | 11.25 |
| $Co^{2+}$ | 17.06 | 10.76 | 10.64 | 5.85 | 11.42 |
| $Ni^{2+}$ | 18.17 | 11.14 | 13.84 | 7.96 | 11.75 |
| $Cu^{2+}$ | 20.29 | 16.27 | 20.0 | 12.86 | 18.45 |
| $Zn^{2+}$ | 17.96 | 9.96 | 10.83 | 9.46 | 6.85 |

这一类中心离子中除了过渡金属外，还有具有 $d^{10}s^2$ 外层电子结构的离子，如 $Ga^{3+}$、$In^{3+}$、$Tl^{3+}$、$Ge^{-4}$、$Sn^{4+}$、$Pb^{2+}$等。这类离子生成共价配键和电价配键的能力均较弱，它们生成配合物较少，稳定性均较低。

### 2.2.2. 配位体的影响

在金属离子与配位体的反应中，金属离子可以看作是路易氏酸（电子接受体），配位体可看作是路易式碱（电子给予体），配位体的酸性愈弱，生成的配合物愈稳定。配位体给出电子的能力与结合质子的能力是一致的，故用配位体的碱性来量度生成配合物的能力与稳定性是合理的。

$$H^+ + L = HL \qquad K^{H}_{HL}$$

$$M + L = ML \qquad K_{ML}$$

这两反应是平行类似的，一系列研究已得出下式：

$$\lg K_{ML} = \lg K^{H}_{HL} + \lg C$$

$C$ 为常数，即 $\lg K_{ML}$ 与 $\lg K^{H}_{HL}$ 呈直线关系（见表5）。

表 5　$Ag^+$配合物稳定常数与配体酸碱性关系

| 配　位　体 | $\lg K_{HL}^{H}$ | $\lg K_1$ | $\lg K_2$ |
|---|---|---|---|
| 喹啉 | 4.94 | 1.79 | 1.95 |
| 吡啶 | 5.21 | 2.01 | 2.15 |
| 2,4-二甲基吡啶 | 6.99 | 2.47 | 2.71 |
| 氨 | 9.13 | 3.24 | 3.81 |
| 苄胺 | 9.62 | 3.29 | 3.85 |
| 乙胺 | 10.61 | 3.37 | 3.93 |
| 甲胺 | 10.72 | 3.15 | 3.53 |

个别配位体对直线也有偏离，这可能是由于空间位阻或其他因素引起的。配位体的结构对于稳定性有很大影响，这主要体现在螯合效应、空间位阻等。

## 2.3.　软硬酸碱定则

1963 年 Pearson 在总结了大量化学实验结果的基础上提出了“硬软酸碱”（HSAB）原则[11]。这一原则表达方式简单，成功地解释和预测了很多配合物的稳定性。根据路易士酸碱理论，凡能给出电子对者，称为碱；凡能接受电子对者，称为酸。在配合反应中，中心原子是电子对接受者可以认为是酸，配位体是电子对给予者可以认为是碱。定义硬软酸碱如下：

硬酸：接受电子对的原子（离子）正电荷高，体积小，变形性低，例如 $H^+$、$Li^+$、$Mg^{2+}$、$Al^{3+}$等。软酸：接受电子对的原子（离子）正电荷低或等于零，体积大，变形性高，有易于被激发的外层电子（多为 $d$ 电子），例如 $Cu^+$、$Ag^+$、$Au^+$等。

硬碱：给出电子对的原子变形性低，电负性大，难被氧化，即难失去外层电子，例如 $F^-$、$OH^-$等。软碱：给出电子对的原子变形性高，电负性小，易被氧化，即外层电子易失去，如 $I^-$、$CN^-$等。表 6、表 7 中分别列出硬软酸碱的分类。

硬软酸碱（HSAB）原则指出，硬酸强烈地与硬碱结合，而软酸强烈地与软碱结合。用通俗的话说，是“硬亲硬，软亲软，软硬交界就不管”。软硬交界就不管的意思是：中间酸与软、硬碱都能结合，中间碱与软、硬酸都能结合，生成配合物的稳定性没有明显差别。

在配位化学中，作为中心离子的硬酸如高价金属离子 Ti、Zr、Hf、Th 等与含有不同配位原子的配体生成配合物的稳定性次序一般为：

$$F>Cl>Br>I$$

$$O>S>Se>Te$$

而作为中心离子的软酸生成配合物的稳定性次序为：

$$F<Cl<Br<I$$

$$O<S\sim Se\sim Te$$

这个原则可初步解释如下：硬酸趋向于通过静电作用生成离子键，因而易与电负性大的硬碱键合；而软酸趋向于生成共价键，因而易与配位原子电负性小的配体（软碱）键合。

硬软酸碱原则应用范围很广，除用于配位化学预测

表 6　Lewis 酸的硬软分类

| 硬 | 软 | 中　间 |
|---|---|---|
| $H^+$ $Li^+$ $Na^+$ $K^+$ $Be^{2+}$ $Mg^{2+}$ $Ca^{2+}$ $Sr^{2+}$ $Mn^{2+}$ $Al^{3+}$ $Sc^{3+}$ $Ga^{3+}$ $In^{3+}$ $La^{3+}$ $N^{3+}$ $Cl^{3+}$ $Gd^{3+}$ $Eu^{3+}$ $Cr^{3+}$ $Co^{3+}$ $Fe^{3+}$ $As^{3+}$ $CH_3Sn^{3+}$ $Si^{4+}$ $Ti^{4+}$ $Zr^{4+}$ $Th^{4+}$ $U^{4+}$ $Pu^{4+}$ $Ce^{4+}$ $Hf^{4+}$ $WO^{4+}$ $Sn^{4+}$ $UO_2^{2+}$ $VO_2^{2+}$ $(CH_3)_2Sn^{2+}$ $MoO^{3+}$ $BeMe_2$ $BF_3$ $B(OR)_3$ $Al(CH_3)_3$ $AlCl_3$ $AlH_3$ $RPO_2^+$ $ROPO_2^+$ $RSO_2^+$ $SO_3$ $I^{7+}$ $I^{5+}$ $Cl^{7-}$ $Cr^{6+}$ $RCO^+$ $CO_2$ $NC^+$ HX（氢键分子） | $Cu^+$ $Ag^+$ $Au^+$ $Tl^+$ $Hg^+$ $Pd^+$ $Cd^{2+}$ $Pt^{2+}$ $Hg^{2+}$ $CH_3Hg^+$ $Co(CN)_5^{3-}$ $Pt^{4+}$ $Te^{4+}$ $Tl^{3+}$ $Tl(CH_3)_3$ $BH_3$ $Ga(CH_3)_3$ $GaCl_3$ $GaI_3$ $InCl_3$ $RS^+$ $RSe^+$ $RTe^+$ $I^+$ $Br^+$ $HO^+$ $RO^+$ $I_2$ $Br_2$ ICN 等，三硝基苯等，氯醌，醌类等，四氰基乙烯等 O，Cl，Br，I，N，RO，$RO_2$ $M^0$（金属原子），金属块，$CH_2$，碳烯 | $Fe^{2+}$ $Co^{2+}$ $Ni^{2+}$ $Cu^{2+}$ $Zn^{2+}$ $Pb^{2+}$ $Sn^{2+}$ $Sb^{3+}$ $Bi^{3+}$ $Rh^{3+}$ $Ir^{3+}$ $B(CH_3)_3$ $SO_2$ $NO^+$ $Ru^{2+}$ $O_3^+$ $R_3C^+$ $C_6H_5^+$ $GaH_3$ |

表 7　碱的硬软分类

| 硬 | 软 | 中　间 |
|---|---|---|
| $H_2O$ $OH^-$ $F^-$ $CH_3CO_2^-$ $PO_4^{3-}$ $SO_4^{2-}$ $Cl^-$ $CO_3^{2-}$ $ClO_4^-$ $NO_3^-$ ROH $RO^-$ $R_2O$ $NH_3$ $RNH_2$ $N_2H_4$ | $R_2S$ RSH $RS^-$ $I^-$ $SCN^-$ $S_2O_3^{2-}$ $R_3P$ $R_3As$ $(RO)_3P$ $CN^-$ RNC $COC_2H_4$ $C_6H_6$ $H^-$ $R^-$ | $C_6H_5NH_2$ $C_5H_5N$ $N_3^-$ $Br^-$ $NO_2^-$ $SO_3^{2-}$ $N_2$ |

配合物的稳定性外，还使无机化学大量实验材料得到系统化。在有机化学、生物化学等学科发展中都发挥巨大的作用。但原则毕竟还是定性的、经验的规律，至今没有得到公认的硬软酸碱的定量标度[12]。因此，研究HSAB原则的理论基础，仍是很有意义的。

## 3. 配位化合物的反应

### 3.1. 取代反应

配位化合物的取代反应主要是指配合物上的一个配体被溶液中的另一个自由配体(包括溶剂本身)所取代的过程。

#### 3.1.1. “活性”配合物与“惰性”配合物

配位化合物取代反应的速度差别极大，快的反应瞬时即可以完成，时间约为$10^{-10}$s左右，而慢的反应则需以天、月为单位。在取代反应中，把取代反应速度比较快的配合物称为“活性”配合物，把取代反应速度缓慢的配合物称为“惰性”配合物。但是活性与惰性之间并不存在明确的界限。为了便于讨论人为的提出一个划分的标准：凡取代反应能用平常的方法进行研究，在浓度约为0.1mol/L，温度25℃时，$t_{1/2}$（半衰期）大于1min的配合物称之为惰性配合物；$t_{1/2}$值小于1min的配合物就称为活性配合物[13]。

应该指出，反应动力学中的活性与惰性是指反应速率，与热力学中的稳定与不稳定不能混为一谈。热力学中的稳定性仅与始态、终态的能量有关，而反应的惰性与活性则与活化能有关。一个惰性配合物并不一定是热力学稳定的配合物，相反一个活性配合物有可能是极为稳定的。例如，$[Co(NH_3)_6]^{3+}$是一个惰性配合物，它可以在酸性溶液中存留几天，而不发生配体取代反应。但是$[Co(NH_3)_6]^{3+}$在热力学上是极不稳定的。

$$[Co(NH_3)_6]^{3+}+6H_3O^+ \longrightarrow [Co(H_2O)_6]^{3+}+6NH_4^+$$

反应的平衡常数$K$约$10^{25}$。

另一个例子是$Ni(CN)_4^{2-}$，它在溶液中以同位素标记的$CN^{-*}$与$[Ni(CN)_4]^{2-}$进行交换，交换速率很快，用通常的实验技术无法测定其反应速率，证明$[Ni(CN)_4]^{2-}$是一个活性配合物。但是它在热力学上却极其稳定。

$$[Ni(CN)_4]^{2-} \longrightarrow Ni^{2+}+4CN^-$$

反应平衡常数$K$约$10^{-22}$。

#### 3.1.2. 取代反应的机理

一个配位体(电子给予体)置换另一个已配位在配合物中的配位体，称为配合物的亲核取代反应，简称取代反应。现以八面体配合物为例，取代反应的表达式为：

$$L_5M-X+Y \rightleftharpoons L_5M-Y+X$$

式中M为中心金属离子，L是没有被取代的配位体，X为被取代的基团，Y为进入配合物的取代基团。

取代反应的实质为Y取代X，反应过程中发生M—X键的断裂和M—Y键的生成。可以设想反应分二步进行。

$$L_5M-X \overset{慢}{\rightleftharpoons} L_5M+X$$

$$L_5M+Y \overset{快}{\rightleftharpoons} L_5M-Y$$

取代反应生成中间配合物$L_5M$，配位数是降低的。反应速率方程可表示为一级反应，

$$V=k\ [L_5MX]$$

反应的决速阶段为单分子反应，这一类反应机理称为$S_N1$反应机理。

另一类反应是取代基团与配合物先缔合，生成中间过渡配合物，配位数增高，然后M—X键断裂。

$$L_5M-X+Y \overset{慢}{\rightleftharpoons} L_5M\begin{matrix}X\\ \diagup\\ \diagdown\\ Y\end{matrix}$$

$$L_5M\begin{matrix}X\\ \diagup\\ \diagdown\\ Y\end{matrix} \overset{快}{\rightleftharpoons} L_5M-Y+X$$

此时缔合作用是决速阶段，属双分子反应。反应速率方程表示为二级反应。

$$V=k\ [L_5MX]\ [Y]$$

这一类反应机理称为$S_N2$反应机理。

根据反应机理，取代反应也可分为A，I，D类。A机理（缔合）在反应中Y接近$L_5MX$先于X离去，中间过渡配合物具有较高的配位数，相当于$S_N2$机理。D机理（离解）反应中X的离去先于M—Y键的生成，中间配合物比原配合物配位数低，相当于$S_N1$机理。I机理（交换）反应中M—Y键的生成与M—X键的断裂同时进行，配位数没有变化。I机理又可进一步分成$I_d$和$I_a$机理。$I_d$机理是离解交换机理，离去基团X的作用先于取代基团Y的作用，反应倾向于D机理。$I_a$机理是缔合交换机理，取代基团的作用先于离去基团，反应倾向于A机理。$S_N1$，$S_N2$或D，A机理是反应的极限情况，大部分反应可归之于$I_a$，$I_d$机理。在水溶液中，许多配合物的取代反应是从内界离解水，然后再发生配位体的取代，所以$I_d$机理对溶液中的取代反应较为重要。

#### 3.1.3. 八面体配合物的取代反应

在八面体配合物的取代反应研究中，Y为$H_2O$的一

类反应特别重要，因为水溶液中取代反应首先都是 X 被 $H_2O$ 取代，然后其他的取代基团 Y 取代 $H_2O$ 而进入内界。研究得最充分的是 Co（Ⅲ）的氨合物，这类反应的一般方程为：

$$CoL_5X+H_2O \rightleftharpoons CoL_5H_2O+X$$

L 为 $NH_3$。实验证明，反应速度与溶液的 pH 值有关，其速度方程为：

$$\frac{d[CoL_5(H_2O)]}{dt}=k_A[CoL_5X]+k_B[CoL_5X][OH^-]$$

如果 $k_A>k_B[OH^-]$，则式右端第一项决定反应速度，如果 $k_B[OH^-]>k_A$，则式右第二项起决定作用。实验测定 $k_B=10^6k_A$。故当 pH<8 时，反应速度由式右端第一项决定，反应称为酸水解。当 pH>8 时，反应速度由第二项决定，取代反应称为碱水解。$k_A$ 和 $k_B$ 分别称为酸水解速率常数和碱水解速率常数。

酸水解反应速率决定于 $k_A[CoL_5X]$，表明反应可能是 $S_N1$ 机理进行的，有些实验结果支持这个结论。碱水解反应速率决定于 $k_B[CoL_5X][OH^-]$ 表明反应可能是按 $S_N2$ 机理进行的。但进一步研究确定碱水解反应按如下步骤进行的。

$$[Co(NH_3)_5Cl^-]^{2+}+OH^- \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} [Co(NH_3)_4(NH_2)Cl^-]^+ + H_2O$$

$$[Co(NH_3)_4(NH_2)Cl^-]^+ \xrightarrow[k_2]{慢} [Co(NH_3)_4(NH_2)]^{2+}+Cl^-$$

$$[Co(NH_3)_4(NH_2)]^{2+}+H_2O \xrightarrow{快} [Co(NH_3)_5OH^-]^{2+}$$

反应速率方程为：

$$\frac{d[Co(NH_3)_5OH^-]}{dt}=\frac{k_1k_2[Co(NH_3)_5Cl^-][OH^-]}{k_{-1}[H_2O]+k_2}$$
$$=k_B[Co(NH_3)_5Cl^-][OH^-]$$

这种先生成共轭碱，然后共轭碱离解作为决速阶段的反应历程叫作 $S_N1CB$ 机理。八面体配合物的取代反应中不少人认为是 $S_N2$ 反应机理，实际上是 $S_N1CB$ 机理[14]。

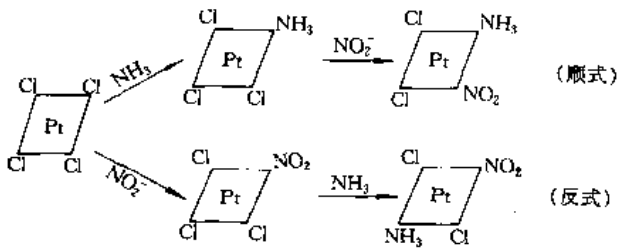
### 3.1.4. 平面正方形配合物的取代反应

平面正方形配合物取代反应的动力学研究，大部是关于铂（Ⅱ）配合物的工作。这一类配合物取代反应的机理比较简单。由于配合物平面上下均有空位置，这就不要求离去基团首先断键，可以设想取代反应机理应主要是 $S_N2$ 机理。实验研究了以下一组取代反应：

$$[PtCl_4]^{2-}+H_2O \longrightarrow [Pt(H_2O)Cl_3]^-+Cl^-$$
$$[Pt(NH_3)Cl_3]^-+H_2O \longrightarrow [Pt(NH_3)(H_2O)Cl_2]+Cl^-$$
$$[Pt(NH_3)_2Cl_2]+H_2O \longrightarrow [Pt(NH_3)_2(H_2O)Cl]^++Cl^-$$
$$[Pt(NH_3)_3Cl]^++H_2O \longrightarrow [Pt(NH_3)_3(H_2O)]^{2+}+Cl^-$$

实验结果指出，它们的反应速率大致相同。前 3 个反应的 $t_{1/2}$ 约为 300min，第四个反应为 700min。上述 4 个反应配合物的电荷由 −2 升至 +1，取代反应速度并未下降，这也说明反应是按 $S_N2$ 机理进行的。

平面正方形配合物取代反应中，一个重要的现象是反位效应，在配合物制备中有着重要意义。以从 $[PtCl_4]^{2-}$ 制备 $[Pt(NH_3)(NO_2)Cl_2]$ 为例，试剂加入次序不同，得到产物不同。




反位效应是指离去基团反位上的配位体对取代速率的影响。铂（Ⅱ）配合物反位效应的次序为：

$$CN^-\sim CO\sim C_2H_4>H^-\sim 硫脲\sim PR_3\sim SR_2>CH_3^-$$
$$>C_6H_5^-\sim NO_2^-\sim I^-\sim SCN^->Br^-$$
$$>Cl^->胺\sim NH_3>OH^->H_2O$$

先加入 $NH_3$ 时，$NH_3$ 的反位效应小于 $Cl^-$，加入 $NO_2^-$ 取代 $Cl^-$ 的对位，生成顺式配合物。先加入 $NO_2^-$ 时，$NO_2^-$ 的反位效应大于 $Cl^-$，加入 $NH_3$ 取代 $NO_2^-$ 对位的 $Cl^-$，生成反式配合物。除铂（Ⅱ）的配合物外，镍（Ⅱ）、钯（Ⅱ）的平面正方形配合物中，也存在反位效应。反位效应虽已发现和确定 60 余年，但至今仍无确切的理论解释。反位效应是一个动力学效应，因而它不仅与配合物的基态有关，而且与过渡态的性质以及反应机理有关，这就增大了问题的复杂性，到目前为止阐明反位效应的理论假说仍不成熟。

## 3.2. 配合物的氧化还原反应[15]

配合物的氧化还原反应包括两个配合物之间发生的氧化还原反应，以及配合物中的中心离子与配位体之间发生的氧化还原反应。本节只讨论两个配合物之间的氧化还原反应。它们的反应机理可分为两类。

### 3.2.1. 外层反应机理

外层反应机理是在发生电子转移时，配合物都保持原来的结构不变[16]。例如向铁氰化钾溶液中加入用同位素标记的亚铁氰化钾溶液，发生如下反应：

$$[Fe^*(CN)_6]^{4-}+[Fe(CN)_6]^{3-} \longrightarrow$$
$$[Fe^*(CN)_6]^{3-}+[Fe(CN)_6]^{4-}$$

实验证明电子确实是从 $Fe^{2+}$ 传给 $Fe^{3+}$，然而在这一反应

中没有发生化学组成的变化，所以在电子转移过程中没有热量的吸收和放出。已经测定 25℃时反应速率常数约为 $10^5$ 数量级。

现在的研究认为外层反应机理包括 3 个基本过程：

(1) 前体化合物的生成　若以 Ox 代表氧化剂，Red 代表还原剂，前体化合物的生成可以下式表示：

$$Ox + Red \rightleftharpoons Ox // Red$$

两种反应物互相接近，彼此之间达到一定的距离，生成前体化合物。这一阶段没有电子转移过程发生。

(2) 前体化合物的化学活化　在这一阶段前体化合物中的两种反应物都要调整方向，甚至要调整结构，以利于电子转移。如 Fe(Ⅳ)—C 键长略短于 Fe(Ⅰ)—C 的键长，这就要进行构型的调整，使两者内部结构变得基本相同，同时进行电子转移。

$$Ox // Red \rightleftharpoons Ox^- // Red^+$$

这一阶段比较慢，是整个反应的决速阶段。

(3) 后继配合物的离解

$$Ox^- // Red^+ \longrightarrow Ox^- + Red^+$$

研究外层反应机理时发现有些配位体，如联吡啶、邻二氮菲等的配合物往往具有比 $H_2O$、$NH_3$ 等的配合物快得多的反应速率，速率常数见表 8。这可能是因为这些配位体是共轭体系，它们与金属离子的 $d$ 电子密切联系在一起，减小电子转移所需克服的能垒，因而增加了反应速率。

**表 8　一些外层反应机理氧化还原反应的速率常数**（0℃）

| 氧化剂 | 还原剂 | $K$, $m^{-1} \cdot s^{-1}$ |
|---|---|---|
| $Fe(CN)_6^{3-}$ | $Fe(CN)_6^{4-}$ | $9.2\times10^4$ |
| $Fe(phen)_3^{3+}$ | $Fe(phen)_3^{2+}$ | $3\times10^7$ |
| $Ru(NH_3)_6^{3+}$ | $Ru(NH_3)_6^{2+}$ | $8\times10^2$ |
| $Ru(phen)_3^{3+}$ | $Ru(phen)_3^{2+}$ | $\geqslant10^7$ |
| $Os(bipy)_{3+3}$ | $Os(bipy)_3^{2+}$ | $>5\times10^4$ |
| $IrCl_6^{2-}$ | $IrCl_6^{3-}$ | $2.3\times10^5$ |
| $Co(NH_3)_6^{3+}$ | $Co(NH_3)_6^{2+}$ | $\leqslant10^{-9}$ |
| $Co(phen)_3^{3+}$ | $Co(phen)_3^{2+}$ | 1.1 |
| $MnO_4^-$ | $MnO_4^{2-}$ | $7.1\times10^2$ |

注：phen—邻二氮菲；bipy—联吡啶。

### 3.2.2. 内层反应机理

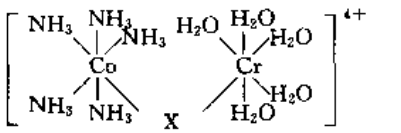
在内层反应机理中，一个重要的阶段是生成双核桥式中间过渡配合物[17]。中间过渡配合物是由一个反应物的配位体取代了另一反应物的配位体时产生的，该配位体仍保持与原金属离子成键，同时又与另一金属离子配位。这个桥式化合物的生成，有利于氧化还原反应中电子的传递。例如：

$$[Co(NH_3)_5X]^{2+} + [Cr(H_2O)_6]^{2+} + 5H_2O \longrightarrow [Co(H_2O)_6]^{2+} + [Cr(H_2O)_5X]^{2+} + 5NH_4^+$$

X 为无机阴离子：F，$Cl^-$，$Br^-$，$I^-$……。

这个反应的机理实际上是

$$[Co(NH_3)_5X]^{2+} + [Cr(H_2O)_6]^{2+} \xrightarrow{H_2O}$$



$$\xrightarrow{\text{电子交换}} [Co(NH_3)_5(H_2O)]^{2+} + [Cr(H_2O)_5X]^{2+}$$

$$\xrightarrow{5H_3O^+} [Co(H_2O)_6]^{2+} + [Cr(H_2O)_5X]^{2+} + 5NH_4^+$$

若在 X 上加以标记的话，可证明 X 从 Co(Ⅰ)配合物转向铬的配合物。有些桥式配合物已从溶液中离析出来。

内层反应机理也可分为 3 个阶段：即生成前体化合物——桥式配合物；活化及电子转移；后继化合物离解。在这 3 个阶段中决定速度的阶段为第一步或第二步。

配合物的氧化还原反应是按外层还是内层反应机理进行，与配合物的结构有很大关系。惰性配合物、没有桥基配位体的配合物以及电子转移所需克服能垒很低的配合物，它们的氧化还原反应以外层反应机理为主。若两个反应的配合物之一带有桥基配位体，且有一个反应物是活性配合物，它们容易生成桥式过渡配合物，氧化还原反应易按内层反应机理进行。在有些反应体系中，外层与内层反应机理常同时存在。

## 4. 应　用

### 4.1. 分析与分离

配合物形成反应在分析化学中的应用是多方面的，主要用于痕量物质的分离和测定。痕量物质测定最常用的方法是分光光度法。这个方法是基于欲测物质与显色剂生成有色的配合物，根据配合物颜色深浅测定其含量。如铁(Ⅱ)与硫氰化钾生成红色配合物的显色反应，可用于微量铁的光度测定。

$$Fe^{3+} + SCN^- \longrightarrow FeSCN^{2+}\quad (红色)$$

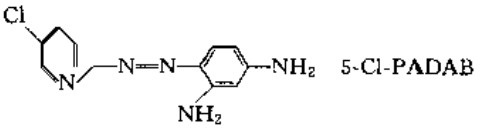
光度分析要求显色反应具有比较高的灵敏度和选择性。灵敏度通常以摩尔吸光系数 (ε) 来度量。Braude[18] 在研究有机共轭分子吸光性质时，导出，

$$\varepsilon = 0.87\times10^{20} pa$$

$p$ 为跃迁几率（最大为 1），$a$ 为分子面积。一般有机显色

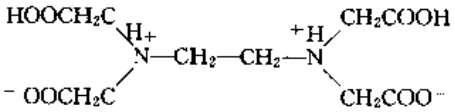
剂的 $a$ 近似于 10 Å$^2$≈$10^{-15}$cm$^2$，当 $p$ 等于 1 时，$\varepsilon$=0.87×$10^5$～1.0×$10^5$。即其摩尔吸光系数最高可达 10 万左右，这与很多实验事实是符合的。但应用分子面积大的水溶性卟啉衍生物如 TPPS$_4$（四磺基苯卟啉）作为铜的显色剂，其摩尔吸光系数可达 5×$10^5$，是测定铜的最灵敏的显色剂[19]。

反应的高选择性是要求显色剂只与几个离子反应，只与一个离子反应的叫作特效性反应。70 年代合成的 4-(5-氯-2-吡啶偶氮)-1，3-二氨基苯（5-Cl-PADAB）为最好的测定钴的选择性试剂[20]。5-Cl-PADAB 与钴在弱酸性介质中反应，生成粉红色配合物，以盐酸酸化，试剂质子化吸收光谱紫移，而配合物质子化生成紫红色配合物，摩尔吸光系数高达 1.13×$10^5$，是性质优异的显色剂，对反应条件和反应机理已进行了研究。



5-Cl-PADAB

化学分析中广泛应用的容量分析法中最重要的是以配位反应为基础的络合滴定法。络合滴定法是利用氨羧络合剂的广泛络合性质，最常用的是乙二胺四乙酸（EDTA），它能与绝大多数金属离子生成 1∶1 的稳定配合物。



EDTA

EDTA 常用 $H_4Y$ 表示，它的两个羧基氧可与质子结合生成 $H_6Y^{2+}$，其六级常数为：

| | |
|---|---|
| $pK_1$=0.9 | $pK_2$=1.6 |
| $pK_3$=2.07 | $pK_4$=2.75 |
| $pK_5$=6.24 | $pK_6$=10.34 |

在中性介质中 EDTA 以 $H_2Y^{2-}$ 型体存在，与金属离子按下式反应：

$$M + H_2Y = MY + 2H^+$$

大多数配合物无色，以金属指示剂指示滴定终点。经常应用控制酸度进行分步滴定，或者加入掩蔽剂提高滴定的选择性。例如试样中含有 $Pb^{2+}$，$Zn^{2+}$，无法分步滴定，可在氨性溶液中加入 KCN 掩蔽锌。

$$Zn^{2+} + 4CN^- = Zn(CN)_4^{2-}$$

此时以 EDTA 滴定铅。然后试液中加入甲醛，破坏锌配合物，释放 $Zn^{2+}$，以 EDTA 滴定。

$$4HCHO + Zn(CN)_4^{2-} + 4H_2O = Zn^{2+} + 4H_2C(CN)(OH) + 4OH^-$$

掩蔽是广泛用来提高选择性的方法。

痕量物质的分离与富集在分析化学中有着重要的意义。各种分离与富集的方法发展极为快速，但大多数分离与富集的方法是以配位反应为基础的。溶剂萃取法是最重要的分离方法之一，金属离子与萃取剂（多为螯合剂）生成电中性的螯合物，可被有机溶剂定量萃取。铝、镓、铟与 8-羟基喹啉生成 1∶3 的配合物，可用三氯甲烷萃取，而镁与 8-羟基喹啉的配合物则萃取不完全。进一步的研究指出，镁与 8-羟基喹啉生成 1∶2 的配合物，而镁的配位数为六，在水溶液中反应时，水分子占据两个空的配位位置，生成 $MgO_x \cdot 2H_2O$，降低了镁的萃取。在三氯甲烷中加入少量丁醇以取代配位水分子，就可以定量萃取镁。

另一类重要的分离方法是离子交换色层。离子交换色层是基于不同物质在离子交换树脂上有不同的交换行为，而达到分离的目的。最常用的离子交换树脂有两种：强酸性阳离子交换树脂（R—$SO_3H$，R 代表树脂相）与强碱性阴离子交换树脂（R—$NH_3^+OH$），它们与阳离子或阴离子按下式进行交换。

$$R—SO_3H + Na = R—SO_3Na + H^+$$
$$R—NH_3^+OH + Cl^- = R—NH_3^+Cl + OH^-$$

性质相近的离子不易分离，可以用适宜的配位体作为淋洗剂，利用配体与离子生成不同稳定性的配合物而进行分离。稀土元素的分离和制备，就是在阳离子交换树脂上交换，然后用不同 pH 值的柠檬酸溶液作为淋洗剂，利用柠檬酸配合物稳定性的差异，进行分离。通过反复淋洗，制得单个稀土元素的纯品。

## 4.2. 配位催化

自从 1938 年发现烯烃与一氧化碳、氢在羰基-钴配合物存在下，催化合成醛的反应后，陆续发现过渡金属配合物或过渡金属盐作为催化剂可使烃类（烯烃、炔烃和芳烃）转化成一系列石油化工产品（醇、醛、酮、酸及高聚物单体和中间原料）。在这些反应中，催化剂往往同反应物分子形成不稳定的中间配合物。反应物分子经配位后易于进行某些特定的反应，金属在其中所起的作用是配位催化作用，这类反应称为配位催化反应，过渡金属配合物或过渡金属盐可称为配位催化剂。60 年代以来配位催化理论发展十分迅速，成为现代催化理论中占有重要地位的一个组成部分。它之所以迅速发展一方面是由于石油化工的发展，发现许多新合成反应及配位催化剂，进一步研究中产生和发展了配位活化的概念。另一方面由于

现代化学工业要求从高温、高压向温和条件（常温、常压）发展，这就要求探索常温、常压下有催化活性的催化剂。合成氨工业是在500℃左右和高达15.2MPa（150atm）条件下进行反应的。可是在自然界有些植物具有在常温、常压下吸收、固定空气中氮并将其转化为氨。生物化学已探明并分离出固氮作用中的催化剂——固氮酶，并已知它是铁和钼的复杂配合物。可以设想生物固氮是配位催化作用。由于这两方面的原因，促使配位催化理论蓬勃发展起来。

长期以来，在工业上都以乙醇和乙炔制备乙醛。1960年开始应用钯盐作催化剂，在常温常压下，氧化乙烯为乙醛的技术路线在工业中采用，这个反应称为 Wecker 反应[21]。Wecker 反应是把下面 3 个化学反应有机结合起来的生产方法。

$$C_2H_4+PdCl_2+H_2O \longrightarrow CH_3CHO+Pd^0+2HCl$$

$$Pd^0+2CuCl_2 \longrightarrow PdCl_2+2CuCl$$

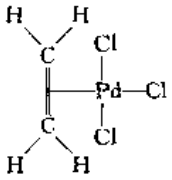
$$2CuCl+2HCl+\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow 2CuCl_2+H_2O$$

总的反应为：

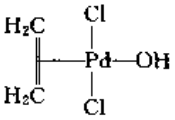
$$C_2H_4+\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CH_3CHO$$

许多研究者对这个催化反应的机理进行了多方面的研究，现在认为这个反应的反应过程可分几个阶段：

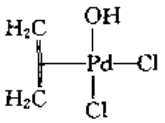
(1) 乙烯配位



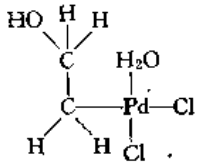
(2) 溶剂水分子取代与羟基配合物生成



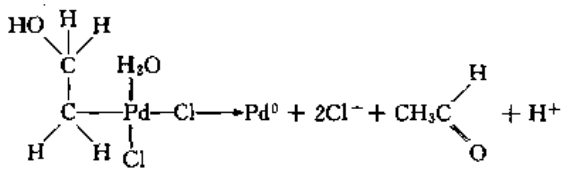
(3) 羟基配合物异构化：



(4) $\sigma$-$\pi$ 重排



(5) 分解生成乙醛



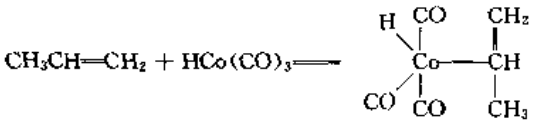
已经用重水代替水溶液，产生的乙醛并不含氘，这证明了在乙醛中的氢原子不是由外界进入的，提供了反应过程中氢原子转移的证据。虽然本反应的机理还存在一些分歧，但主要过程已被实验证实。

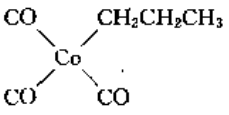
以不饱和烃为原料，与 CO、$H_2$ 生成碳原子数增加的各种含氧化合物，叫作羰基合成。以羰基钴为催化剂，从丙烯合成丁醛，也是配位催化的典型反应：

$$CH_3CH=CH_2+CO+H_2 \xrightarrow{Co_2(CO)_8} CH_3CH_2CH_2CHO$$

反应机理为

$$Co_2(CO)_8+H_2 \longrightarrow 2HCo(CO)_4 \longrightarrow 2HCo(CO)_3+2CO$$

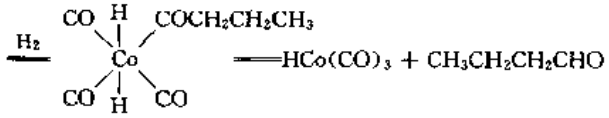








$$(CH_3CH_2CH_2)Co(CO)_3+CO \longrightarrow (CH_3CH_2CH_2)Co(CO)_4 \longrightarrow (CH_3CH_2CH_2CO)Co(CO)_3$$



丙烯与 CO、$H_2$ 反应生成丁醛，已实现工业化生产多年。丁醛可以加氢生成丁醇或缩合成 2-乙基己醇作为增塑剂用。

## 4.3. 冶 金

在湿法冶金中，有不少方法是基于溶液中金属配合物的生成，即是直接用配位体的溶液从矿石中把金属浸取出来，然后再以适当的还原剂还原成为金属单质。早在40年代，就以氨溶液在加压条件下处理 NiS 矿石把镍浸取出来，然后再在加压条件下用氢气还原制得镍粉。

$$NiS+6NH_3 \xrightarrow{加压} Ni(NH_3)_6^{2+}+S^{2-}$$

$$Ni(NH_3)_6^{2+}+H_2 \longrightarrow Ni^0+2NH_4^++4NH_3$$

提取金和银的氰化法至今仍被采用。以提取金为例，以氰

化钠溶液在通入空气条件下处理磨细的矿粉，使矿粉中的金生成稳定的配合物而溶解，然后再以金属锌还原得到金。

$$4Au + 8CN^- + 2H_2O + O_2 \longrightarrow 4Au(CN)_2^- + 4OH^-$$

$$Zn + 2Au(CN)_2^- \longrightarrow 2Au + Zn(CN)_4^{2-}$$

## 4.4. 电　镀

电镀是通过电解使阴极上析出均匀的、致密的、光亮金属层的方法。在最简单的情况下，某些金属可以从它的水溶液中获得良好的镀层（如镍）。但大多数金属从它的水溶液中，只能获得晶体粗大、无光泽的疏松镀层。因为在水溶液中，金属析出的速度太快，还原反应的超电压太低，析出的金属离子无法按一定的规则排列。所以要获得良好镀层，就要降低金属离子浓度，或者要向电解液中加入特定配位体，使金属离子转变为更稳定的、更难还原的配合物。加入不同的配位体，溶液中生成不同的配合物，在电极上还原速度有很大差别。因此配位体种类控制金属离子浓度，决定电镀的性能和质量，研究电镀溶液中配合物的结构和形态对电镀的影响，有着重大的理论价值。

长期以来电镀中最常用的配体是氰化物，但其毒性太大，对环境污染严重。近年来无氰电镀在国内外都取得很大发展，以镀锌为例，世界上无氰镀锌已占总量 50% 以上。

电镀液中除了被镀金属与配位体之外，为了得到光亮镀层，有时还要加一些添加剂，起整平作用的叫整平剂，起光亮作用的叫光亮剂。除此之外还要加少量 pH 缓冲剂，表面活性剂等。以常用的镀锌溶液为例：(1) 主盐，$ZnCl_2$；(2) 主配体，氨三乙酸；(3) 辅助配体，$NH_4Cl$；(4) 添加剂，聚乙烯醇与硫脲等。氨三乙酸-氯化铵镀锌溶液常用配方为：

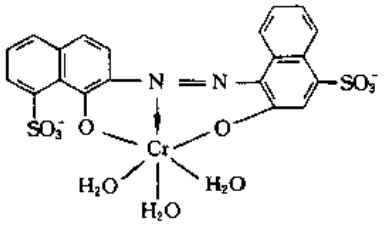
| | |
|---|---|
| 氨三乙酸 | 0.25mol/L |
| 氯化铵 | 5mol/L |
| 氯化锌 | 0.14mol/L |
| 氧化锌 | 0.25mol/L |
| pH | 6 |

电镀溶液 pH 过高，导致配合物水解和羟基配合物生成，pH 过低，抑止配合物生成，两者都对电镀不利，镀锌液理论推算最佳 pH 值为 6.5。

## 4.5. 染　料

染料是指能在水溶液或其他介质中，使纤维（包括皮革、纸张、食品等）染成各种坚牢颜色的有色有机化合物。这种有机化合物除了有色以外，还必须与纤维有良好的亲和力和一定的染色牢度。大多数有机染料都是有机共轭分子，其中有些染料还是配位体和螯合剂，与金属离子生成配合物时，产生明显的颜色变化，一般是颜色加深和变暗。

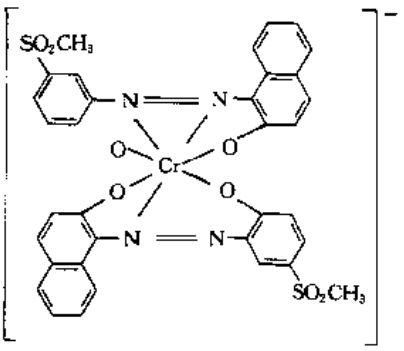
重要的染料有：偶氮涂料、蒽醌染料、三苯甲烷染料、靛族和硫化染料、酞菁染料和活性染料等。按应用分类可分为直接染料、酸性染料、金属络合染料、还原染料等。分子中含有磺酸基、羧酸基等极性基团的阴离子染料叫酸性染料，主要为偶氮染料与蒽醌染料。一部分酸性染料可与金属离子按 1∶1 比例络合，其性能与酸性染料相似，可在强酸性介质中染蛋白质纤维，称为 1∶1 金属络合染料。如：



酸性络合蓝 GGN(C.I. 酸性蓝 158,14480)

这类染料颜色鲜艳，主要品种为黄、橙、红，具有水溶性，但耐洗度为 4 级左右。合成方法很简单，只是在合成过程中引入铬盐。

金属离子与染料分子以 1∶2 比例络合时，生成 1∶2 酸性络合染料。这类染料在弱酸与碱性介质中与金属盐反应制得，两个染料分子可以是相同的，也可以是不同的。



中性紫 DL(C.I. 酸性紫 78,12205)

这类染料可在中性或弱酸性介质中染蛋白纤维，它们有良好的染深色性能，但匀染性差，上染慢。对同一染料，1∶2 染料比 1∶1 染料颜色深，但 1∶1 染料吸收强度大，吸收光谱窄，色泽颜色较鲜艳，它们的吸收光谱有明显区别，见图 9。

金属络合染料可提高染料的耐光、耐湿牢度，且色彩鲜艳、使用方便。

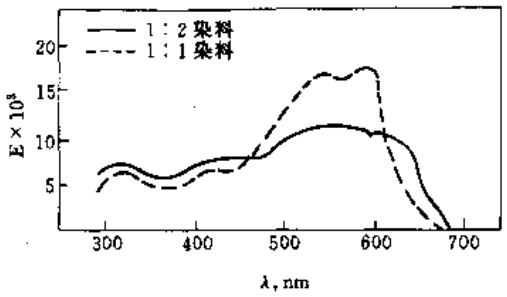



图9 中性紫DL及对应的1∶2,1∶1型染料吸收光谱曲线

### 4.6. 药 物

很多抗微生物的药物均为配位体，因为它们和金属离子结合后，能提高其活性，如丙肼异烟酰肼是抗结核杆菌的药物，当它与一些金属生成配合物后，其抗结核杆菌的能力比纯配体强。铜离子能提高对乙酰氨基苯甲醛缩氨基硫醚的抗结核菌能力。这些现象的原因可能是由于配合物的生成，提高了药物的脂溶性和透过细胞膜的能力。

70年代以来，配合物抗癌功能的研究受到很大重视。已经报道了有些铂配合物，尤其是顺式$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$有显著的肿瘤抑制作用[22]。进一步研究指出具有顺式结构$[Pt(\mathrm{II})A_2X_2]$(A——胺类，X——酸根)的中性配合物均有抑制肿瘤的活性，但以顺式$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$活性最强，对人体生殖泌尿系统，头颈部及其他软组织有显著疗效，缺点是缓解期短、毒性较大和水溶性较小等。已发现多种水溶性大，抗癌能力强的铂的配合物，正着手进行临床试验。顺铂的抗癌作用机理还不清楚，已确定顺铂进入癌细胞后解离出$Cl^-$，继而进攻DNA的碱基，形成碱基-铂-碱基交联，从而抑制DNA的复制，阻止癌细胞的分裂。顺铂抗癌作用机理还在进一步研究中。

过量服用金属元素药物以及金属代谢障碍，均能引起体内汞、铅、镉、铊等有毒元素的积累、铁、钙、铜等必需元素的过量，造成金属中毒。体内金属离子与有机毒物不同，它不能被转化或分解成无毒的物质，只有加入适当的配位体生成无毒配合物才能加速排泄出体外。EDTA可与铅、铜、钙等生成稳定的配合物，是铅的排毒剂。但在注射EDTA排铅时，也可排出钙等必需元素，为了克服排钙的副作用，现已改为注射EDTA钙螯合物，取得满意的效果。2,3-二巯基丙醇(BAL)通过二个巯基可与汞、砷生成稳定配合物，是汞、砷的解毒剂。

## 参考文献


[1] 全国自然科学名词审定委员会，《化学名词》，N页，科学出版社，北京，1991年。

[1a] 戴安邦，“络合物”，载于《中国大百科全书·化学Ⅰ》，723页，中国大百科全书出版社，北京·上海，1989年。

[1b] 中国化学会，《无机化学命名原则》(1980)，科学出版社，北京，1982年。

[2] Busch, D. H., *Chem. Rev.*, **93**(3), 847(1993).

[3] 游效曾著，《配位化合物的结构和性质》，科学出版社，北京，1992年。

[4] Jørgensen, C. K., "Modern Aspects of Ligand Field Theory", North-Holland Pub., London, 1971.

[5] Orgel, L. E., "An Introduction to Transition-Metal Chemistry; Ligand-Field Theory", Methuem, London, 1960.

[6] Rossotti, F. J. C., Rossoffi, H. S., "The Determination of Stability Constants", McGraw-Hill, New York, 1961.

[7] Rossotti, H. S., *Talanta*, **21**, 809(1974).

[8] 彭崇慧、张锡瑜编著，《络合滴定原理》，22页，北京大学出版社，北京，1984年。

[9] Ahrland, S., Chatt, J., Devies, N. R., *Quart. Rev.*, **11**, 265(1958).

[10] Irving, H., Williams, R. J. P., *J. Chem. Soc.*, 3192 (1953).

[11] Pearson, R. G., *J. Chem. Edu.*, **45**, 581, 643(1968).

[12] Pearson, R. G., *Coord. Chem. Rev.*, **100**, 403(1990).

[13] Taube, H., *Chem. Rev.*, **50**, 69(1952).

[14] Pearson, R. G., *J. Chem. Edu.*, **55**, 720(1978).

[15] Taube, H., *J. Chem. Edu.*, **45**, 452(1970).

[16] Endicott F., Taube, H., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1686 (1964).

[17] Dulz, G., Sutin, N., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 829(1964).

[18] Braude, E. A., *J. Chem. Soc.*, 379(1950).

[19] 伊藤純一，四ツ柳隆夫、青村和夫，分析化学，**23**，1243 (1974).

[20] Shibata, S., Furukawa, M., Ishiguro, Y., Sasaki, S., *Anal. Chim. Acta*, **55**, 231(1971).

[21] Bäckvall, J. E., Akermark, B., Ljunggren, S. O., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 264(1977).

[22] Sundquist, W. I., *Coord. Chem. Rev.*, **100**, 293(1990).


## 基本参考文献


1. 戴安邦等，《配位化学》，第一版，科学出版社，北京，1987年。
2. 刘祁涛编著，《配位化学》，第一版，辽宁大学出版社，沈阳，1986年。
3. 罗勤慧、沈孟长编著，《配位化学》，第一版，江苏科学技术出版社，南京，1987年。
4. F. 巴索洛、R. G. 皮尔逊著，陈荣悌、姚允斌译，《无机反应机理》，第一版，科学出版社，北京，1987年。

penqi ranliao

# 喷气燃料　Jet Fuel

刘济瀛　中国石油化工总公司石油化工科学研究院


1. **喷气发动机中燃料的燃烧** …… 551
2. **喷气燃料的发展** …… 553
3. **喷气燃料的标准** …… 553
4. **标准中要求的性质** …… 559
4.1. 主体性质 …… 559
4.1.1. 密度 …… 559
4.1.2. 净热值 …… 559
4.1.3. 挥发性 …… 559
4.1.4. 燃烧性能 …… 560
4.1.5. 与塑性材料的相容性 …… 560
4.1.6. 低温操作性能 …… 560
4.2. 微量性质 …… 560
4.2.1. 抗氧化安定性 …… 560
4.2.2. 腐蚀性 …… 560
4.2.3. 洁净性 …… 561
5. **喷气燃料的生产** …… 561
5.1. 生产工艺 …… 561
5.1.1. 原油常压蒸馏 …… 561
5.1.2. 蜡油或重油的加氢裂化 …… 562
5.2. 精制工艺 …… 562
5.2.1. 常压蒸馏-碱精制 …… 562
5.2.2. 常压蒸馏-催化氧化脱硫醇 …… 562
5.2.3. 常压蒸馏-加氢精制 …… 562
5.3. 添加剂 …… 563
6. **贮运、质量管理及法规** …… 563
7. **毒性** …… 564
8. **产量及发展前景** …… 564
**参考文献** …… 564
**基本参考文献** …… 565


喷气燃料为用于航空涡轮喷气发动机和航空涡轮螺旋桨发动机的各种牌号燃料的总称，也有称之为航空涡轮燃料，或航空燃气涡轮燃料。其中煤油型的习称为航空煤油。

1898年，K. Э. 齐奥尔柯夫斯基创立了喷气技术理论，但直至1935年以前，喷气技术没有突破性进展。19世纪30年代末期才开始受到前苏联、联邦德国、美国、英国等几个大国的重视。1941～1945年第二次世界大战期间，喷气技术在火箭武器上得到实际应用，并在二战后获得飞跃发展，用于发射人造卫星和航天飞机，开创了人类宇宙航行的时代。1938年8月27日，汉斯·冯·奥合恩首次成功地制成航空燃气涡轮发动机，在Hemkel He 178型飞机上作了首次飞行试验，用的燃料是汽油。英国的惠特尔研制的航空燃气涡轮发动机也于1941年5月19日在E28/32型飞机上作了首次飞行，由于当时汽油紧张，选用了照明煤油作为燃料。但是，喷气式飞机的发展已是二战末期及以后的事。50年代初的朝鲜战争期间，战争双方的空战主力都是喷气式飞机。50年代中期，开始出现大型民航喷气式客机，人类开始了喷气航空时代。

## 1. 喷气发动机中燃料的燃烧

空气喷气发动机分为冲压式喷气发动机和燃气涡轮发动机或涡轮发动机。前者系利用飞行器的超音速飞行将迎面空气阻滞压缩后，进入燃烧室与燃料混合，燃烧生成的高温燃气从尾喷口高速流出产生推力；后者系将迎面空气流经发动机的燃气涡轮带动的空气压缩机压缩后，送入燃烧室与燃料混合、燃烧、稀释后的高温燃气，先推动涡轮带动压缩机，然后从尾喷口高速流出产生推力。前者在航空中应用不广，仅用于冲压导弹；后者则广泛用于喷气飞机。为了改善航空燃气涡轮发动机的经济性，在涡轮和压缩机的轴上可安装螺旋桨，利用其转动产生80～85%的推力，燃气自尾喷口喷出所产生的推力仅占15～20%。现今的民航客机多采用航空涡轮螺旋桨发动机。

无论在涡轮喷气、涡轮螺旋桨或涡轮风扇发动机中，

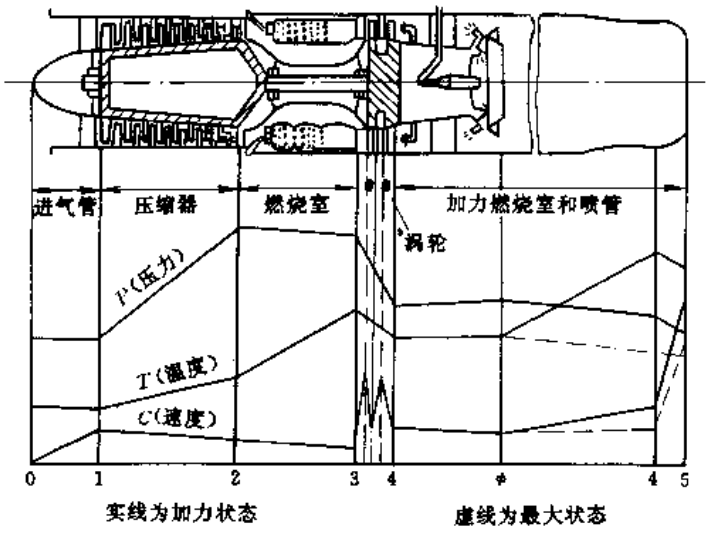



图1 带加力燃烧室的涡轮喷气发动机简图

表1 喷气发动机的主要切面的气流参数

| 参数 | 切面位置 | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 压缩器 | | 涡轮 | | 最大状态 | | 加力状态 | |
| | 进口 | 出口 | 进口 | 出口 | 喷口前 | 喷口 | 喷口前 | 喷口 |
| 压力，MPa | 0.081 | 0.74 | 0.70 | 0.21 | 0.19 | 0.17 | 0.19 | 0.11 |
| 温度，℃ | −8 | 284 | 867 | 592 | 547 | 493 | 1104 | 944 |
| 气流速度，m/s | 190 | 133.5 | 113.5 | 286 | 175 | 544 | 315 | 685 |

燃料的燃烧过程基本上是相同的。以典型的涡轮喷气发动机为例来说明燃料在发动机中的燃烧过程。图1为带加力的轴向式涡轮压缩机的喷气发动机简图及工作气体的压力、温度和速度在发动机内变化的情况。表1为标准状态下，气流在各主要切面的各参数的具体数值示例。

图1所示，空气从进气道进入发动机的压缩器，经过多级压缩（压缩比约7）后，分两部分进入燃烧室；第一部分约占整个空气量的25～30%，从火焰筒头部和前几排开孔进入筒的前段（燃烧段）。此时的空气温度达到280℃以上，流速则通过火焰筒头部的旋流器使之从130m/s降到15～25m/s，以利于燃烧的稳定。燃料从安装于火焰筒头部的燃油喷嘴喷入燃烧段，从启动时用点火器点燃后一直维持燃烧。由于燃烧室头部温度很高（近2000℃），喷入的燃料瞬间即蒸发并与空气组成可燃混合气，进行燃烧。虽然从理论上讲，进入涡轮的燃气温度愈高，发动机的热效率也愈高；但目前无冷却的涡轮叶片的耐热强度一般不允许燃气温度超过900～950℃。因此，第二部分空气（占整个空气量的70～75%）从火焰筒的开孔进入火焰筒中部的冷却区，与燃气混合后使温度降低至900℃以下，以便安全地进入涡轮。在火焰筒头部，混合气的浓度接近化学当量比（即余气系数$\alpha\approx1$），以利于混合气的着火燃烧，而整个燃烧室出口处混合气的浓度则很低，余气系数$\alpha$达到4左右。空气进入燃烧室的情况如图2所示。

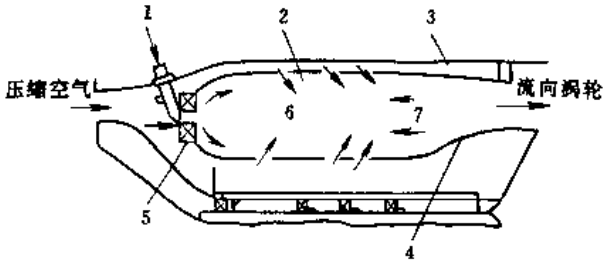



图2 空气进入燃烧室情况简图
1—燃油；2—火焰筒；3—外壳；4—内壳；
5—旋流器；6—燃烧区；7—冷却区

高温高压的燃气通过涡轮作功（带动压缩机及副件运转），温度和压力会有所降低，此时燃气中仍含有大量的剩余空气（氧气），需要时可在加力燃烧室中补充喷入燃油，利用高压电源在预燃室中将预先混合好的燃料混合气点燃，火焰从预燃室喷出，从而点燃加力燃烧室内的

全部混合气，以提高燃气温度、排气流量和气流速度来增大发动机的推力。

由此可以看出，燃料在喷气发动机中燃烧的特点是：

(1) 燃烧是连续的，只是在启动时需要点火。一经点着就要求不熄火。加力燃烧室只是在短时间作补助动力之用，应能随时点着。

(2) 燃烧是在气流速度较大的条件下进行的。

(3) 燃烧后排气的温度不能过高，否则将烧坏尾喷管，影响发动机的工作。

## 2. 喷气燃料的发展

喷气燃料按其用途分为军用和民用；按其类型分为煤油型、高闪点煤油型和宽馏分型。当前，全球总耗量约100Mt，其中民用约占70%。宽馏分型主要为美国空军使用，民用及其他各国军用喷气燃料主要为煤油型。

第二次世界大战末期，英、德空军开始使用涡轮喷气飞机，英国使用 RDE/KER 标准的灯用煤油，其中加入1%轻度润滑油（喷气发动机滑油）保证油泵润滑。这是世界上最早使用的喷气燃料。联邦德国使用汽油与重馏出油混合的宽馏分。战争结束后，联邦德国停止发展喷气燃料，英国则继续研究，提高了对喷气燃料的一些质量要求。1947 年，英国颁布第一个煤油型航空涡轮喷气燃料标准 DERD 2482。1951 年和 1952 年又先后颁布宽馏分喷气燃料标准 DERD 2486 和高闪点喷气燃料标准 DERD 2488。1957 年，对煤油型喷气燃料制定新的标准 DERD 2494。至此，英国喷气燃料标准已基本定型。1967 年颁布的 DERD 2453 和 DERD 2454 煤油型和宽馏分型喷气燃料标准及 1979 年颁布的 DERD 2452 高闪点喷气燃料标准，只是为了适用军用，在前述相应的标准中增加必须的添加剂的要求。英国主要的民用和军用喷气燃料仍然是煤油型。

美国初期的军用喷气燃料为低冰点的煤油，名为 JP-1，于 1944 年颁布的标准号为 AN-F-32a。它是世界上第一个喷气燃料标准。由于其来源有限而被迫发展含有汽油-煤油馏分的宽馏分燃料，最后确定 JP-4 这一品种，成为美国空军的主要喷气燃料，于 1950 年颁布正式标准。美国海军舰载飞机为了舰船安全，使用高闪点煤油，于 1952 年颁布 JP-5 标准。50 年代中期至 60 年代中期，为了适应高空及超音速喷气飞机的发展，又先后开发了 JP-6，JPTS（全称为热稳定航空涡轮喷气燃料）和 JP-7，作为特殊用途燃料。JP-6 是 1956 年专门为 XB-70 轰炸机设计的煤油型燃料，由于 XB-70 的研制取消，JP-6 标准也随之作废。JPTS 是 1956 年专为高空飞行的 U-2 飞机而设计的煤油型燃料。JP-7 是 60 年代末专为美国空军的 SR-71 高空超音速侦察机研制的燃料，但直到 1970 年才颁布该燃料的标准。60 年代末，美国空军为了取代低闪点的 JP-4 而发展煤油型的 JP-8，并于 1976 年首次颁布该燃料标准，由于来源受到限制，至今尚未获得广泛使用。1992 年底有报道美国空军在其最新一代超音速飞机（飞行速度达音速的 8 倍以上）上将使用液化甲烷作为其燃料。

前苏联在 40 年代中期最初使用拖拉机煤油作为喷气飞机燃料，于 1949 年正式颁布第一个煤油型喷气燃料 T-1 标准（ГOCT4138）。50 年代，前苏联大量开发含硫原油，于 1954 年颁布 TC-1 喷气燃料标准，成为其主要的喷气燃料。为了适应高性能飞机的要求，还开发了密度较大的高闪点 T-5 喷气燃料。同时，也开发了宽馏分型的 T-2 喷气燃料作为扩大喷气燃料的后备燃料。60 年代以后，前苏联炼油工业广泛采用加氢技术，用加氢生产的 TC-1、T-5 喷气燃料的牌号分别命名为 TC-1Г（后改为 T-7）、PT、T-6。现在 PT 为前苏联主要的喷气燃料，T-7 燃料由于对镍铬合金火焰筒烧蚀、抗磨性差及对橡胶件的侵蚀等问题而未能单独使用，仅作为生产 PT 及 T-8 的调合组分。前苏联还有一种 T-8 及 T-8B 喷气燃料用于超音速喷气式客机。

中国于 1955 年底首次试制喷气燃料。1961 年，中国试验成功结晶点（俗称冰点）不高于－60℃的 1 号喷气燃料（RP-1），其国家标准为 GB 438。与此同时，为了适合中国国情扩大喷气燃料产量，开发了结晶点不高于－50℃的 2 号煤油型喷气燃料（RP-2），直到 80 年代末期，一直是中国民用和军用喷气燃料的主要品种，产量也最大。60 年代中期，为了扩大来源，开发成功宽馏分型的 4 号喷气燃料（RP-4）。70 年代中期，为了适应国际通航，开发出符合国际通用的 Jet A-1 标准的 3 号喷气燃料（RP-3），它是中国现在产量和用量最多的喷气燃料。80 年代，中国陆续试验成功用于舰载飞机的 RP-5 喷气燃料，和特殊用途的 RP-6（暂定牌号）喷气燃料。

民航涡轮螺旋桨喷气客机始于 1953 年，涡轮喷气客机则始于 1958 年，均使用煤油型喷气燃料。美国材料协会于 1958 年制定了第一个民用喷气燃料标准 ASTMD 1655，随后，国际航空运输协会（IATA）发布了 IATA 航空涡轮燃料指导材料，成为全世界民用航空普遍采用的喷气燃料标准，其中包括 Jet A-1，Jet A 和 Jet B3 种燃料标准。Jet A-1 和 Jet A 为煤油型，二者的主要区别为前者的冰点指标为不高于－47℃，后者则为不高于－40℃；Jet B 为宽馏分型。中国喷气燃料民用和军用采用同样的标准。中国民航于 1965 年开始用其国产喷气燃料于载货飞行，于 1966 年用于载客飞行。

## 3. 喷气燃料的标准

各国喷气燃料标准的项目和指标要求虽有所不同，但都大同小异。现以中国、前苏联和美国具代表性的喷气燃料品种及标准为例，其他各国和其他品种喷气燃料的标准可参考本文末的文献。表 2 为中国喷气燃料标准。表

3为中国两种高闪点喷气燃料的行业标准及暂行标准。表4为美国军用喷气燃料标准。表5为美国ASTM D 1655民用喷气燃料标准。表6为前苏联的喷气燃料标准。中国喷气燃料按质量分1、2、3、4号4个牌号。目前只有3号被广泛使用。1、2号分别于1977、1979年制订国家标准，1988年确认，1991年分别调整为强制性国家标准GB 438—77（88）和GB 1788—79（88）；3号于1986年制订国家标准，1991年调整为强制性国家标准GB 6537—86；4号于1988年制订专业标准。1992年调整为行业标准SH 0348—92。1号适宜严寒地区冬季使用；2、3号不宜于严寒地区冬季使用，4号不宜于炎热地区使用。

表2 中国喷气燃料标准[1~3]

| 项目 | | 质量指标 | | | | 试验方法 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 1号（RP-1）GB/T 438—77（88） | 2号（RP-2）GB/T 1788—79（88） | 3号（RP-3）GB/T 6537—86 | 4号（RP-4）SH 0348—92 | |
| 密度（20℃），kg/m³ | ≥ | 775 | | 830 | 750 | GB/T 1884—83 或GB/T 1885—83 |
| 馏程，℃ | | | | | | GB/T 6536—86 |
| 初馏点 | ≤ | 150 | | 实测 | 60 | |
| 10%馏出温度 | ≤ | 165 | | 204 | 实测 | |
| 20%馏出温度 | | | | 实测 | 实测 | |
| 50%馏出温度 | ≤ | 195 | | 232 | 195 | |
| 90%馏出温度 | ≤ | 230 | | 实测 | | |
| 98%馏出温度 | ≤ | 250 | | 280 | 280 | |
| 残留量及损失量，%（体积） | ≤ | 2.0 | | 2.0 | 3.0 | |
| 饱和蒸气压，kPa | ≤ | | | | 20 | GB/T 257—64（90） |
| 闪点（闭口），℃ | ≥ | 28 | | 38 | | GB/T 261—83 |
| 结晶点，℃ | ≤ | −60 | −50 | | −40 | SH/T 0179—92（按未脱水法） |
| 冰点，℃ | ≤ | | | −47 | | GB/T 2430—81（88） |
| 运动粘度，mm²/s | | | | | | GB/T 265—88 |
| 20℃ | ≥ | | 1.25 | | 1.0 | |
| −40℃ | ≤ | | 8.0 | | 6.0 | |
| 芳香烃含量，%（重量） | ≤ | | 20 | | | SH/T 0177—92 |
| 烯烃含量，%（体积） | ≤ | | | 5 | | |
| 碘值，g I/100g | ≤ | 3.5 | 4.2 | | 4.2 | SH/T 0234—92 |
| 酸度，mg KOH/100ml | ≤ | | 1.0 | | | GB/T 258—77（88） |
| 硫含量，%（重量） | ≤ | | 0.2 | | 0.25 | GB/T 380—77（88） |
| 硫醇性硫含量，%（重量） | ≤ | 0.005 | 0.002 | 0.001 | 0.005 | GB/T 1792—88 |
| 博士法试验 | | | | 通过 | | SH/T 0174—92 |
| 铜片腐蚀，级 | | | | | | GB/T 5096—85 |
| 100℃，2h | ≤ | | 1 | | | |
| 50℃，3h | ≤ | | | | 1 | |
| 银片腐蚀（50℃，4h），级 | ≤ | | | | | SH/T 0023—90 |
| 净热值，MJ/kg | ≥ | 42.8 | 42.9 | 42.8 | 42.7 | GB/T 384—81（88） |
| 燃烧性能（需满足下列要求之一） | | | | | | |
| 烟点，mm | ≥ | | 25 | | 实测 | GB/T 382—83 |
| 萘系烃含量（烟点不小于20mm时），%（体积） | ≤ | | 3 | | | SH/T 0181—92 |
| 辉光值 | ≥ | | 45 | | | GB/T 11128—89 |
| 实际胶质，mg/100ml | ≤ | | 5.0 | | | GB/T 509—88 |
| 铜含量，μg/kg | ≤ | | | 150 | | SH/T 0182—92 |

续表

| 项　目 | | 质量指标 | | | | 试验方法 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 1号 (RP-1) GB/T 438—77(88) | 2号 (RP-2) GB/T 1788—79(88) | 3号 (RP-3) GB/T 6537—86 | 4号 (RP-4) SH 0348—92 | |
| 灰分，%(重量) | ≤ | 0.005 | | | | GB/T 508—85 |
| 水溶性酸或碱 | | 无 | | | 无 | GB/T 259—88 |
| 机械杂质及水分 | | 无 | | | 无 | 目测 |
| 电导率(20℃)，pS/m | | | | 50～350 | | GB/T 6539—89 |
| 水反应 | | | | | | GB/T 1793—79(88) |
| 体积变化，ml | ≤ | | 1 | | 实测 | |
| 界面情况，级 | | | 1b | | 实测 | |
| 分离程度，级 | | | 实测 | | 实测 | |
| 固体颗粒污染物含量，mg/L | | | | 实测 | | SH/T 0093—91 |
| 动态热安定性 | | | | | | SH/T 0180—92 |
| 过滤器压力降，kPa | ≤ | | | 10.1 | | |
| 预热管评级，级 | ≤ | | | 3 | | |
| 或热氧化安定性 | | | | | | |
| 过滤器压力降，kPa | ≤ | | | 3.3 | | |
| 预热管评级，级 | ≤ | | | 3 | | |
| 颜色 | | | | 实测 | | GB/T 3555—83 |
| 外观 | | | | 清澈透明，无不溶解水及悬浮物 | | 目测 |

**表 3　中国 RP-5 和 RP-6 喷气燃料标准[4]**

| 项　目 | | 指标要求 | |
|---|---|---|---|
| | | RP-5 (CPPC004) | RP-6 (暂定) |
| 密度 (20℃)，g/cm³ | ≥ | 0.788～0.845 | 0.835 |
| 馏程，℃ | | | |
| 初馏点 | ≥ | 报告 | 实测 |
| 10%馏出温度 | ≤ | 205 | 实测 |
| 50%馏出温度 | ≤ | 报告 | 实测 |
| 90%馏出温度 | ≤ | 报告 | 实测 |
| 98%馏出温度 | ≤ | | 实测 |
| 残留量及损失量 | ≤ | | |
| 终馏点，℃ | ≤ | 288 | 实测 |
| 残留量，% | ≤ | 1.5 | |
| 损失量，% | ≤ | 1.5 | |
| 闪点 (闭杯)，℃ | ≥ | 58 | 38 |
| 运动粘度，mm²/s | | | |
| 20℃ | ≤ | 8.5 | |
| −40℃ | ≤ | | 30 |
| 结晶点，℃ | ≤ | 冰点−40 | −46 |
| 芳烃含量，% (体积) | ≤ | 25 | 12 |
| 烯烃含量，% (体积) | ≤ | 5.0 | |

续表

| 项目 | | 指标要求 RP-5 (CPPC004) | RP-6 (暂定) |
|---|---|---|---|
| 酸度，mg KOH/100ml | ≤ | 0.015mg KOH/g | 1.0 |
| 硫含量，%（重量） | ≤ | 0.3 | |
| 硫醇性硫含量，%（重量） | ≤ | 0.001 | 0.001 |
| 博士法试验 | | 阴性 | |
| 净热值，MJ/kg | ≥ | 42.5 | 42.7 |
| 苯胺重度积 | ≤ | 4500 | |
| 铜片腐蚀（100℃，2h），级 | ≤ | 1 | 1 |
| 烟点，mm | ≥ | 19 | 19 |
| 实际胶值，mg/100ml | ≤ | 7 | 5.0 |
| 水反应 | | | |
| 界面情况，级 | ≤ | 1b | |
| 分离程度，级 | ≤ | 2 | |
| 固体颗粒物含量，mg/L | ≤ | 1.0 | |
| 热氧化安定性 | | | |
| 过滤器压力降，kPa | ≤ | 3.3 | |
| 预热管评级，级 | ≤ | 3 | |
| 颜色（赛波特比色） | ≥ | 25 | |

**表4 美国军用喷气燃料标准[5]**

| 规格 | | JP-1 AN-F-32 | JP-2 AN-F-3 | JP-3 AN-F-58 | JP-4 MIL-T-5624M | JP-5 MIL-T-5624M | JP-6 MIL-T-25656B | JPTS MIL-T-25524C | JP-7 MIL-T-38219B | JP-8 MIL-T-83133B |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 馏程，℃ | | | | | | | | | | |
| 初馏点 | | | 66 | | 报告 | 报告 | 138 | 157 | 182 | |
| 馏出10%温度 | ≤ | 210 | | | 报告 | 205 | 177 | 193 | 196 | 205 |
| 馏出20%温度 | ≤ | | | | 145 | 报告 | | | 206 | 报告 |
| 馏出50%温度 | ≤ | | | | 190 | 报告 | 218 | 204 | | 报告 |
| 馏出90%温度 | ≤ | 254 | | 204 | 245 | 报告 | 260 | 238 | 260 | 报告 |
| 终馏点温度 | ≤ | 300 | 260 | 316 | 270 | 290 | 报告 | 260 | 288 | 300 |
| 雷德蒸气压（38℃），kgf/cm² | | | ≤0.14 | 0.35～0.49 | 0.14～0.21 | | | | | |
| 闪点，℃ | | 43 | | | | 60 | | 43 | 60 | 38 |
| 运动粘度 | | | | | | | | | | |
| 测定温度，℃ | | −40 | −40 | | | −20 | −40 | −40 | −20 | −20 |
| 运动粘度，mm²/s | ≤ | 10 | 10 | | | 8.5 | 7 | 12 | 8 | 8 |
| 冰点，℃ | | −60 | −60 | −60 | | −46 | −54 | −53 | −43.3 | −47 |
| 密度（15℃），kg/dm³ | ≥ | | | 0.728 | 0.751 | 0.788 | 0.780 | 0.767 | 0.779 | 0.775 |
| | ≤ | 0.850 | 0.850 | 0.802 | 0.802 | 0.845 | 0.840 | 0.797 | 0.806 | 0.840 |
| 芳烃，%（体积） | ≤ | 20 | 20 | 25 | 25 | 25 | 25 | 20 | 5 | 25 |
| 烯烃，%（体积） | ≤ | | | | 5 | 5 | 5 | 3 | | 5 |
| 溴值 | ≤ | 3 | 3 | 30 | | | | | | |
| 硫含量，%（重量） | ≤ | 0.20 | 0.20 | 0.40 | 0.40 | 0.40 | 0.40 | 0.30 | 0.10 | 0.30 |
| 硫醇性硫，%（重量） | ≤ | | | 0.005 | 0.002 | 0.002 | 0.001 | 0.001 | 0.001 | 0.002 |
| 实际胶质，mg/100ml | ≤ | 5 | 5 | 10 | 7 | 7 | 5 | 5 | 5 | 7 |
| 加速生成胶质，mg/100ml | ≤ | 8 | 8 | 20 | | | 10 | | | |

续表

| 规　　格 | | JP-1 AN-F-32 | JP-2 AN-F-3 | JP-3 AN-F-58 | JP-4 MIL-T-5624M | JP-5 MIL-T-5624M | JP-6 MIL-T-25656B | JPTS MIL-T-25524C | JP-7 MIL-T-38219B | JP-8 MIL-T-83133B |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 试验延续时间，h | ≤ | 16 | 7 | 16 | | | 16 | | | |
| 铜片腐蚀，评级 | ≤ | | | | 1b | 1b | 1b | 1b | 1b | 1b |
| 总酸值，mg KOH/g | ≤ | | | | 0.015 | 0.015 | | 0.015 | | 0.015 |
| 净热值，MJ/kg | ≥ | | | 42.70 | 42.70 | 40.26 | 42.70 | 42.70 | 43.41 | 42.70 |
| 烟点，mm | ≥ | | | | 20 | 19 | 20 | 25 | | 19 |
| 氢含量，%（重量） | ≥ | | | | 13.6 | 13.4 | | 14.0 | 14.4 | 13.4 |
| 热氧化安定性 | | | | | | | | | | |
| JFTOT 试验温度，℃ | | | | | 260 | 260 | ① | 335 | 355 | 260 |
| 试验时间，h | | | | | 2.5 | 2.5 | | 2.5 | 5.0 | 2.5 |

注：1kgf/cm²＝98.0665kPa。

① ASTM CRC 燃料结焦器，218.3/273.9℃，5h ASTM D1640。

**表 5　美国 ASTM D 1655 航空涡轮燃料标准[6]**

| 性　　质 | | Jet A 或 Jet A-1 | Jet B | ASTM 试验方法 |
|---|---|---|---|---|
| 组成 | | | | |
| 总酸值，mg KOH/g | ≤ | 0.1 | | D 3242 |
| 芳烃，%（体积） | ≤ | 22 | 22 | D 1319 |
| 硫醇性硫，%（重量） | ≤ | 0.003 | 0.003 | D 3227 |
| 总硫，%（重量） | ≤ | 0.3 | 0.3 | D 1268 或<br>D 1552 或<br>D 2622 或<br>D 4294 |
| 蒸馏温度，℃ | | | | |
| 10%馏出温度 | ≤ | 205 | | D 86 |
| 20%馏出温度 | ≤ | | 145 | |
| 50%馏出温度 | ≤ | 报告 | 190 | |
| 90%馏出温度 | ≤ | 报告 | 245 | |
| 终馏点 | ≤ | 300 | | |
| 蒸馏残留物，% | ≤ | 1.5 | 1.5 | |
| 蒸馏损失，% | ≤ | 1.5 | 1.5 | |
| 闪点，℃ | ≥ | 38 | | D 56 或 D 3828 |
| 密度（15℃），kg/m³ | | 775 到 840 | 751 到 802 | D 1298 或 D 4052 |
| 蒸气压（38℃），kPa | ≤ | | 21 | D 323 |
| 流动性 | | | | |
| 冰点，℃ | ≤ | Jet A 为－40<br>Jet A-1 为－47 | －50 | D 2386 |
| 运动粘度（－20℃），mm²/s | ≤ | 8.0 | | D 445 |
| 燃烧性 | | | | |
| 净热值，MJ/kg | ≥ | 42.8 | 42.8 | D 4529、3338 或 |
| 应满足下列要求之一： | | | | D 4809 |
| （1）辉光值，或 | ≥ | 45 | 45 | D 1740 |
| （2）烟点，mm，或 | ≥ | 25 | 25 | D 1322 |
| （3）烟点，mm，和 | ≥ | 19 | 19 | D 1322 |
| 萘系烃，%（体积） | ≤ | 3.0 | 3.0 | D 1840 |
| 腐蚀性 | | | | |
| 铜片，2h，100℃ | ≤ | №1 | №1 | D 130 |

续表

| 性　　质 | | Jet A 或 Jet A-1 | Jet B ASTM 试验方法 | |
|---|---|---|---|---|
| 热安定性 | | | | |
| 过滤器压力降，kPa | ≤ | 3.3 | 3.3 | D 3241 |
| 管沉积物 | < | 3级 | 3级 | |
| | | 无孔雀蓝或异常颜色沉积物 | | |
| 潜在胶质，mg/100ml | ≤ | 7 | 7 | D 381 |
| 水反应 | | | | |
| 界面评级 | ≤ | 1b | 1b | D 1094 |
| 添加剂 | | 参见该标准中的5.2节 | | |
| 电导率，pS/km | | 50～450 | 50～450 | D 2624 |

**表6 前苏联喷气燃料标准[5]**

| 指标名称 | | 各牌号指标 | | | | | 试验方法 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | TC-1 | | T-1 | T-2 | PT | |
| | | 高级品 | 一级品 | 一级品 | 一级品 | 高级品 | |
| 密度（20℃），kg/m³ | ≥ | 780 | 775 | 800 | 755 | 775 | ГОСТ 3900—85 |
| 馏程，℃ | | | | | | | ГОСТ 2177—82 |
| 初馏点 | ≥ | | | | 60 | 135 | |
| | ≤ | 150 | 150 | 150 | | 155 | |
| 10% | ≤ | 165 | 165 | 175 | 145 | 175 | |
| 50% | ≤ | 195 | 195 | 225 | 195 | 225 | |
| 90% | ≤ | 230 | 230 | 270 | 250 | 270 | |
| 98% | ≤ | 250 | 250 | 280 | 280 | 280 | |
| 运动粘度，mm²/s | | | | | | | ГОСТ 33—82 |
| 20℃ | ≥ | 1.30 | 1.25 | 1.50 | 1.05 | 1.25 | |
| −40℃ | ≤ | 8 | 8 | 16 | 6 | 16 | |
| 低热值，kJ/kg | ≥ | 43120 | 42900 | 42900 | 43100 | 43120 | ГОСТ 11065—75 |
| 无烟火焰高度，mm | ≥ | 25 | 25 | 20 | 25 | 25 | ГОСТ 4338—74 |
| 酸度，mg（KOH）/100cm³ | | 0.7 | 0.7 | 0.7 | 0.7 | | ГОСТ 5985—79 |
| 不超过范围 | | | | | | 0.4～0.7 | |
| 碘值，g/100g | ≤ | 2.5 | 3.5 | 2.0 | 3.5 | 0.5 | ГОСТ 2072—82 |
| 闪点（闭杯），℃ | ≥ | 28 | 28 | 30 | | 28 | ГОСТ 6356—75 |
| 结晶开始温度，℃ | ≤ | −60 | −60 | −60 | −60 | −55 | ГОСТ 5066—56 |
| 静态热安定性（150℃），mg/100cm³ | | | | | | | ГОСТ 9144—79 |
| 4h的沉淀量 | | 8 | 10 | 18 | 10 | | |
| 5h的沉淀量 | | 18 | 18 | | | 6 | ГОСТ 11802—66 |
| 可溶性胶质 | | | | | | 30 | |
| 不溶性胶质 | | | | | | 3 | |
| 芳香烃含量，%（重量） | ≤ | 22 | 22 | 20 | 22 | 22 | ГОСТ 6994—74 |
| 实际胶质含量，mg/cm³ | ≤ | 3 | 5 | 6 | 5 | 4 | ГОСТ 1567—83 或 ГОСТ 8489—85 |
| 总硫量，%（重量） | ≤ | 0.20 | 0.25 | 0.10 | 0.25 | 0.10 | ГОСТ 19121—73 |
| 硫醇性硫，% | ≤ | 0.003 | 0.005 | | 0.005 | 0.001 | ГОСТ 17323—71 |
| 硫化氢 | | 无 | 无 | 无 | 无 | 无 | ГОСТ 17323—71 |
| 铜片试验（100℃），3h | | 合格 | 合格 | 合格 | 合格 | 合格 | ГОСТ 6321—69 |
| 灰分，% | ≤ | 0.003 | 0.003 | 0.003 | 0.003 | 0.003 | ГОСТ 1461—75 |

续表

| 指标名称 | | 各牌号指标 | | | | | 试验方法 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | TC-1 | | T-1 | T-2 | PT | |
| | | 高级品 | 一级品 | 一级品 | 一级品 | 高级品 | |
| 水溶性酸和碱 | | 无 | 无 | 无 | 无 | 无 | ГОСТ 6307—75 |
| 环烷酸皂 | | 无 | 无 | 无 | 无 | | ГОСТ 21103—75 |
| 机械杂质和水分 | | 无 | 无 | 无 | 无 | 无 | |
| 萘含量，% | ≤ | | | | | 1.5 | ГОСТ 17749—72 |
| 辉光值 | ≥ | | | | | 50 | ГОСТ 17750—72 |
| 动态热安定性（150～180℃） | | | | | | | |
| 5h 油滤压力降，kPa | ≤ | | | | | 10 | |
| 加温管沉淀，级 | ≤ | | | | | 2 | |
| 同水的作用，级 | | | | | | | ГОСТ 27154—86 |
| 界面状态 | | 1 | 1 | | | 1 | |
| 相分离状态 | | 1 | 1 | | | 1 | |
| 电导率（加油温度下），pS/m | ≥ | 50 | 50 | | 50 | 50 | ГОСТ 25950—83 |
| 20℃时 | ≤ | 600 | 600 | | 600 | 600 | |
| 饱和蒸气压，kPa（mmHg） | ≤ | | | | 13.3（100） | | ГОСТ 1756—72 |
| 水溶性碱总量 | | | | 无 | 无 | | |

## 4. 标准中要求的性质

喷气燃料如同其他石油燃料一样，其性质系由检验试验规定的边界条件限定。其中一些检验试验是基本的，另外一些则是经验性的，出自于解决过去飞机和发动机出现的问题。但是，任何一个符合标准要求的燃料，都是要飞机操作能接受的。标准本身也是不断变化的，但由于保证飞行安全第一，飞机寿命又长，对燃料的质量鉴定又有极严格的程序，因此，其修订和补充极为慎重，不轻易变动。

标准中各项性质，人为地可分成两类，主体性质（bulk property）和微量性质（trace property）。主体性质系指燃料组成变化达 50%以上才影响其变化的那些性质；微量性质则指那些燃料组成只要变化 10%以下，甚至只有 1ppm 及以下时就可影响其变化的那些性质。主体性质的变化影响燃料的产量，微量性质变化则不会影响燃料产量。这种分类与燃料使用性能没有直接关系，但它可帮助评价原油组成及生产过程对产品产量的影响。

### 4.1. 主体性质

#### 4.1.1. 密　度

系指单位体积燃料的质量。除了广泛用于燃料销售中的计量外，在燃料使用性能上也有重要意义。首先，它表示燃料的能量特性。这是由于飞机载油受飞机可装油空间容积限制，密度大小决定飞机重量载油量，从而决定飞机的航程。燃料密度每增大 1%，其净热值仅降低 0.5%，因此，提高燃料密度是增大飞机航程的有效途径。密度又是燃油系统设计的重要参数。由于燃料密度与燃料烃族组成有关。因而是计算燃料的物理-化学性质的重要参数之一。

#### 4.1.2. 净 热 值

系每公斤燃料完全燃烧时释放的热减去所生成的水蒸汽的冷凝热的净热量，它与燃料密度关联表示燃料的能量特性，是喷气燃料最重要的性质之一。净热值用氧弹法测定，但该法复杂，费时，现在只在有争议仲裁时采用。日常控制分析均采用其他检验项目利用经验关系式计算求之，最常用的为基于苯胺点与密度的关系式，如美国的 ASTM D 1405 和中国的 GB 2429。喷气燃料的净热值为 43.0～44.0MJ/kg。净热值与密度的乘积称为体积热值，它随燃料密度的增大而提高，因此，高密度（或大比重）燃料也称之为高能燃料。不过，对目前飞机而言，燃料的最大密度还限于不大于 850.0kg/m³，这是由于还要考虑飞机的有效载荷及起飞重量等其他因素。对于导弹用的喷气燃料，则密度已高达 900kg/m³，甚至 1000kg/m³ 以上。

#### 4.1.3. 挥 发 性

此性质直接影响发动机的起动点火、油泵气穴及燃油系统气塞、贮运及使用安全和燃料蒸发损失。燃料挥发性低时，发动机启动点火能量需增大，或者使用启动燃

料。燃料挥发性过高时，燃油系统易出故障，贮运使用中易着火爆炸，燃料蒸发损失增大。着火危险性对民航和舰载飞机用油更为重要，故均使用挥发性低的煤油型喷气燃料。喷气燃料为沸点不同的烃类复杂混合物，其挥发性不能用某一个基本性质来表述。在标准中通常用馏程、闪点和蒸气压3项指标加以控制。

#### 4.1.4. 燃烧性能

在现代喷气发动机中，燃烧是一个高紊流、高压和高强度混合过程，虽然发动机设计已精心考虑到控制空气流量、燃油流量及雾化以达到最大燃烧效率，和使积碳、冒烟及部分氧化产物降至最低，但燃料性质对燃烧过程及火焰辐射强度仍有一定影响。评价燃料燃烧性能比评价其他性质更带经验性，而且往往同一燃料在不同的发动机中表现出不同的使用性能，靠昂贵、费时的发动机试验来控制燃料的燃烧性能则几乎是不可能的。在燃料标准中控制燃料燃烧性能的指标有：烟点，辉光值，萘系烃含量，芳烃含量及氢含量。最常用的为烟点。其优点是它反映了包括燃料蒸发性、组成和粘度等性质的综合表现，但这种灯芯供油式的平流火焰不能与发动机燃烧室中的火焰的燃烧情况进行直接对比。限制萘系烃含量系由于双环芳烃对燃烧有不良影响，其含量大于3.0%时，燃料的燃烧性能将显著恶化。如果说限制芳烃含量是为了控制燃烧性能，不如说是考虑其对橡胶塑料部件的相容性。现在的趋势是用氢含量表示。美国军用喷气燃料标准规定JP-4不低于13.6%（重量），JP-5和JP-8不低于13.5%（重量）。一般认为，燃料氢含量在13.8%（重量）及以上时，可以不必再测烯烃、净热值、苯胺点-重度乘积、烟点和萘系烃含量等标准项目。

#### 4.1.5. 与塑性材料的相容性

喷气飞机-发动机中许多隔膜、油箱、油箱保护层及密封胶、涂层及燃油系统中所有部件的静止的和活动的密封件，均由塑性材料制造，芳烃总含量最能表示燃料与它们的相容性。因为芳烃不仅使塑性材料溶涨，而且易将塑性材料中防老剂组分抽出而加速材料的老化变质。对橡胶材料，则除此以外还有一个过氧化物的侵蚀问题（见4.2. 微量性质）。

#### 4.1.6. 低温操作性能

飞机长时间在高空低温下飞行时，燃料温度急剧降低，当燃料温度降至结晶点时，其中高熔点正构烷烃将成为固体蜡析出而堵塞燃油系统过滤器和微小调节通道，造成供油中断而带来严重的后果。控制这一性质的标准项目为燃料的结晶点。长期的使用经验及空中飞行油温测量结果表明，除了地球南、北极地区外，喷气燃料的结晶点不高于－47℃时，可以满足要求。在地面气温较高或飞行时间不长时，燃料结晶点允许不高于－40℃。燃料低温操作性能的另一重要性质为粘度。温度降低时，燃料粘度增大，既影响燃料的泵送性，又恶化燃料的雾化，严重影响发动机低温下启动。因而对燃料的低温粘度受到限制。

### 4.2. 微量性质

#### 4.2.1. 抗氧化安定性

喷气燃料经常与空气接触，其中总会溶解一定量的氧，带来一系列使用上的问题。常温氧化生成过氧化物可使丁腈橡胶变质，特别是深度精制（如加氢精制）的燃料，由于其中天然抗氧剂被除去或受到破坏，更易出现此类问题。长期贮存会生成名之为胶质的可溶性及不溶性氧化产物。加入抗氧剂是改善燃料常温氧化的有效方法。控制这一性质的项目为实际胶质试验。在有些国家标准中（如法国的AIR 3405/C）曾规定过氧化物含量不大于16mg O/dm³，否则必须加入抗氧剂。

高温氧化（也叫热氧化）更为重要，因为喷气燃料还用作滑油的冷却介质，当燃料的热氧化安定性不好时，会在燃油-滑油换热器中生成氧化沉积物而降低换热效率，滑油不能降至所要求的温度而将使发动机高温润滑部件烧毁，造成严重后果。氧化沉积物还会堵塞燃油控制阀门而使控制失灵。在燃油喷嘴处，燃油温度很高，更易生成氧化沉积物，堵塞喷嘴过滤器而导致一系列燃油系统及燃烧系统故障。燃料在高温下生成沉积物的主要原因是其中微量非烃化合物及烯烃受燃料中溶解氧氧化所致。燃料中还含有微量金属（特别是铜离子），它们起着催化剂的作用，加速氧化。将燃料中氧脱除是防止燃料热氧化生成沉积物的最有效的措施，但目前还未能实际应用。从飞机-发动机设计上采取了一些防止燃料受热的措施，如设置热屏障及妥善安排热流的行径等。从燃料性质上则控制好加工精制深度，并用热氧化安定性试验控制其质量。采用铜催化剂精制工艺生产的喷气燃料，常用测定燃料中铜离子含量控制其热氧化安定性。为了防止飞机燃油系统结构材料中铜溶解于燃料中引起燃料变质，也有于燃料中加入10ppm金属钝化剂，将金属络合而使其失去催化活性。中国的研究表明，抗氧剂金属钝化剂与抗静电添加剂复合使用时，可以显著提高燃料的高温氧化安定性。

#### 4.2.2. 腐蚀性

喷气燃料对飞机发动机燃油系统材料的腐蚀性，许多方面与汽油、柴油对内燃机燃油系统的腐蚀相同，如微量活性硫化物（指元素硫、硫化氢和硫醇）对铜及青铜的腐蚀、环烷酸对某些有色金属部件的腐蚀、硫化物的燃烧产物对燃气系统的腐蚀等，都为人们所熟知。由于喷气飞

机及发动机的工作条件特点，特别是要求飞行安全，对燃料腐蚀性的要求更为严格。控制喷气燃料腐蚀性的铜片腐蚀试验的条件为100℃，2h。早期喷气燃料对主燃油泵柱塞头滑垫镀银层的腐蚀，铜片腐蚀试验检验不出来，又补充了银片腐蚀试验。现在由于主燃油泵采用全碳垫代替镀银表层，有些国家标准中已废除这一控制项目。标准中还控制硫醇性硫的含量，主要是由于它引起含镉部件的腐蚀。应该指出一点，即在热带地区，喷气燃料中有大量游离水时，往往滋生一种能释放出$H_2S$的细菌，也会使腐蚀性合格的燃料变质，而造成油泵损坏。热带潮湿地区的飞机油箱中也易滋生细菌而造成油量表失灵，铝制油箱也受到腐蚀。

喷气燃料限制总硫含量最初是为了防止涡轮导向器的涡轮叶片的燃气腐蚀，特别是燃料中含有钠离子时，这一腐蚀过程发展很快，这对经常在海上和沿海地区飞行的飞机极为重要。但是相反的另一方面，某些型号发动机的镍铬合金火焰筒在使用总硫含量低于0.04%（重量）的喷气燃料时，常出现麻坑腐蚀，严重的可以将筒壁腐蚀穿孔，这种现象，中国称之为烧蚀。解决这一问题的办法是加入抗烧蚀添加剂。

为了防止喷气燃料中有机酸对飞机-发动机材料的腐蚀，用酸度或酸值加以控制。不过，现在看来，酸度的主要作用是控制生成表面活性物，及燃料的润滑-抗磨性能。

#### 4.2.3. 洁净性

喷气燃料的洁净性主要指其颜色，其中表面活性物、颗粒污染物及细菌含量。对保障飞行安全极为重要。机毁人亡的重大故障中，由于燃料受污染及含水所造成的约占10%。喷气燃料的颜色应该为水白清亮，但由于储运管理不善，可能发生管线串油等偶然事故而使燃料受到其他油品污染，特别是柴油的污染。目视检测燃料颜色是最直观的检验燃料的洁净性。喷气燃料中表面活性剂的存在，主要影响燃料中游离水的分离。游离水对飞机是一种潜在的危险。当燃料冷却至0℃以下时，水将变成冰晶堵塞过滤器、调节器的孔道及滤网而影响发动机的供油和工况调节，大量的水会导致供油中断而造成发动机熄火停车。在燃油系统燃油静止部位，沉降下来的水会导致生成细菌。因此，燃油在加入飞机油箱之前，必须采用专门的过滤-分离器尽可能除去所有的游离水。过滤-分离器的正常工作取决于其内部亲水表面的维护，微量表面活性物将使它们失效。虽然喷气燃料中的有机酸不是强表面活性剂，但它们与氢氧化钠或其他碱性化合物反应生成的皂或盐却有破坏作用。除了有机酸生成的表面活性物外，还有其他的表面活性物来源，因此，喷气燃料标准中除了酸度外，还规定了水反应及水分离指数等项目指标来控制。不过，这些检测结果与外场实际使用情况关联目前还有困难。颗粒污染物为混入燃料中的外来固体杂质，如铁锈、尘土、纤维、金属屑、催化剂粉末，以及能被滤膜滤出的环烷酸皂等，易使燃油过滤器及精密配合的间隙堵塞，和造成运动部件的磨损，因此对其加以严格控制，特别是加入飞机之前必须经常检验。

## 5. 喷气燃料的生产

生产喷气燃料多以原油常压蒸馏辅之以精制为主要生产工艺，原油性质对喷气收率及其精制深度的要求有很大影响。用低硫原油生产的喷气燃料质量好，收率高，精制工艺简单。主要的精制为降低酸度和硫醇。从含硫原油生产喷气燃料时，要求苛刻的精制工艺以降低硫含量和改进安定性。

原油常压蒸馏生产喷气燃料时，其产率受闪点、冰点（结晶点）和烟点限制。降低燃料的初馏点虽然可提高燃料的烟点和净热值，降低冰点，改进燃料的燃烧性能和低温性能，但燃料的闪点将降低而增加贮运操作时的着火危险性。提高燃料的终馏点，燃料的闪点变化不大，但冰点将升高，烟点将下降，燃烧性能也将恶化。因此，在燃料质量标准允许的指标范围内，应尽可能提高燃料的终馏点以增加产率。

燃料的精制工艺主要是降低燃料的酸度、硫醇性硫、总硫含量，和提高燃料的洁净性。降低燃料的酸度常采用碱洗-水洗工艺，降低硫醇性硫常采用催化氧化将硫醇转变为二硫化物。降低总硫含量没有简易工艺，主要依靠加氢精制。加氢精制在降低硫含量的同时，还可去除其中的氧化物和硫醇。改善燃料的洁净性，主要是除去其中的表面活性物和颗粒污染物，美国对此非常重视，常采用白土过滤作为处理手段。

原油深度加工的重要工艺之一是加氢裂化，是增产中间馏分油的主要手段。所生产的喷气燃料收率高、质量好，是增产优质喷气燃料最有发展前景的工艺。采用高压加氢饱和芳烃从催化裂化160～290℃馏分及高芳烃煤-柴油馏分生产喷气燃料，工艺上是可行的，但仅用来生产少量特殊用途的喷气燃料，经济上不合算，下面仅当前广泛采用的喷气燃料生产及精制工艺加以简介。

### 5.1. 生产工艺

#### 5.1.1. 原油常压蒸馏

它是生产喷气燃料的基本工艺。其流程示意图见图3。原油经加热炉加热至380～400℃进入分馏塔，从第一侧线拔出喷气燃料馏分，根据燃料品种对馏程的不同要求，可调节馏出口温度而得到不同的馏分。再根据馏分油的性质选择精制工艺。但低硫石蜡基原油常压蒸馏所得喷气燃料馏分油常常可以直接用作喷气燃料而不需要精制。如中国的大庆原油生产喷气燃料就如此，有时仅辅之

以水洗。

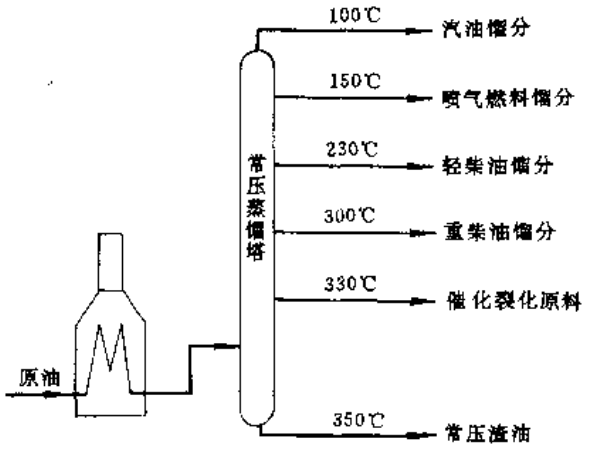



图3 原油常压蒸馏流程示意图

### 5.1.2. 蜡油或重油的加氢裂化

加氢裂化系以蜡油、焦化柴油或更重的重油为原料，在高温高压和临氢条件下，利用催化剂实现烃类大分子的裂解加氢和异构化，从而使重质油品轻质化。生产喷气燃料时一般用蜡油作原料，喷气燃料收率可达25～40%。在加氢裂化过程中，原料中的大分子烷烃裂解生成分子量较小的烷烃和烯烃，烯烃加氢成烷烃，芳烃加氢成环烷烃，烷烃和烯烃的一部分发生异构化变成其异构物，稠环芳烃和硫、氧、氮等非烃化合物则发生加氢分解反应生成饱和烃和 $H_2S$，$H_2O$ 和 $NH_3$。加氢裂化生产的喷气燃料不需要再精制即可成为产品。图4为加氢裂化工艺流程示意图。

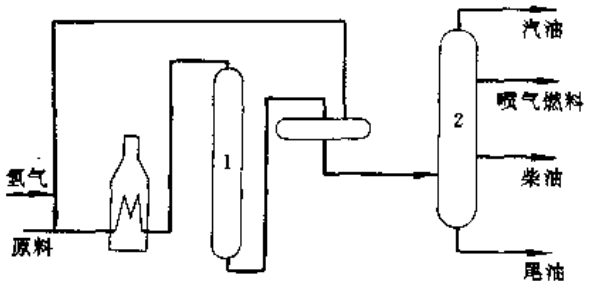



图4 加氢裂化工艺流程示意图
1—反应器；2—分馏塔

## 5.2. 精制工艺

### 5.2.1. 常压蒸馏-碱精制

从常压蒸馏出来的喷气燃料馏分，在通常情况下，由于含有微量环烷酸、羧酸和硫化氢等酸性组分，以致酸度指标超过标准要求，铜片试验不合格，需要进行碱洗除去这些不良组分，才能得到合格产品。碱精制之后常继之以沉降分离碱渣和水洗以除去碱渣和微量游离碱。碱精制系采用浓度为2～4%的NaOH的水溶液，与油中酸性物质发生中和反应生成溶于水的盐而将它们除去。用低硫环烷基石油生产喷气燃料时常常采用这种工艺。

### 5.2.2. 常压蒸馏-催化氧化脱硫醇

喷气燃料中含有硫醇不仅引起飞机-发动机燃油系统部件的腐蚀，而且，其臭味具有很强的刺激性，影响人们身体健康及正常工作能力，必须将其降至标准要求以下。脱硫醇除催化氧化工艺外，还可采用加氢工艺，将在后面加以介绍。

催化氧化脱硫醇系基于在催化剂作用下，利用空气中的氧将硫醇氧化成不具腐蚀活性和刺激性臭味的二硫化物。常用的催化剂有磺化酞菁钴和铜-X分子筛。

用磺化酞菁钴作催化剂多采用液相催化过程。系将磺化酞菁钴按100ppm溶于浓度为10%的碱液中，与喷气燃料混合，并鼓入少量空气，常温下即可将硫醇氧化成二硫化物。将油层与催化剂碱液层分离，催化剂碱液循环使用，燃料经水洗后即为成品。

铜-X分子筛脱硫醇为固-液非均相接触催化氧化过程。催化剂装入反应器中，燃料在一定温度下通过催化剂床层，同时通入一定量的空气，即可将硫醇氧化成二硫化物。此过程必须严格控制好温度、压力、空速、燃料及空气中的含水量、空气供给量。否则，催化剂上的铜离子将带入燃料中而使其热氧化安定性变坏，燃料的颜色也变黄。该工艺流程示意图见图5。

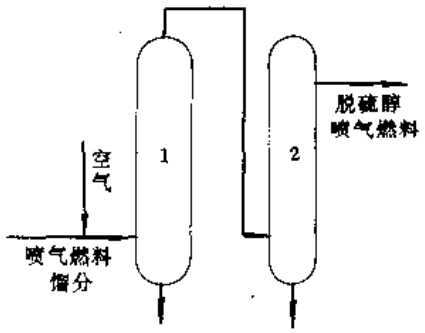



图5 铜-X分子筛脱硫醇工艺流程示意图
1—反应器；2—脱色塔

### 5.2.3. 常压蒸馏-加氢精制

这是比较先进的精制工艺，它的适用范围较广，可调整精制深度以适应不同的精制要求。其他工艺难以解决的喷气燃料的质量问题，它都可以解决。

加氢精制系借助于催化剂的作用，在适当的温度、压

力和空速条件下，氢气与燃料中的非烃化合物反应生成 $H_2O$、$H_2S$ 和 $NH_3$ 而脱除；不饱和烃和部分芳烃及萘系烃则得到不同程度的饱和。图 6 为加氢精制工艺流程简图。

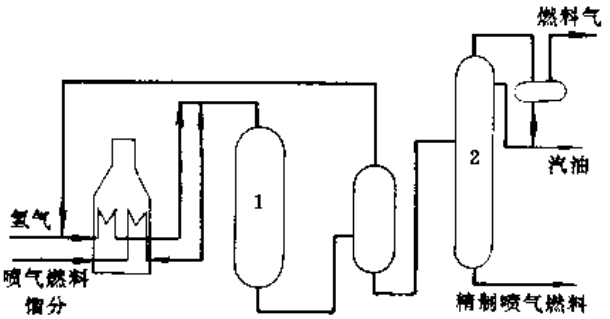



图 6　加氢精制工艺流程简图
1—反应器；2—汽提塔

## 5.3. 添加剂

喷气燃料基础油常常不能全面满足使用要求，而改进飞机-发动机的设计及材质又很困难，最好的办法是于燃料中加入添加剂弥补其不足。

(1) 抗烧蚀添加剂　这是中国喷气燃料中特用的一种添加剂。它有两个品种：33#和 134#，加入量前者为 0.09～0.11%（重量），后者为 0.24%（重量）。其作用是抑制镍铬合金火焰筒烧蚀。烧蚀的产生原因及其抑制机理详见文献[8]。

(2) 抗氧剂　其作用是抑制燃料中生成过氧化物提高燃料的贮存安定性。其另一重要作用为保护橡胶件不受过氧化物侵蚀。常用的抗氧剂为烷基屏蔽酚。加氢精制的喷气燃料中一般都需要加入，含量不超过 24mg/L。酚型抗氧剂不适于用来改进燃料的热氧化安定性，但在与抗静电添加剂及金属钝化剂复合使用时，往往可改进燃料的热氧化安定性。

(3) 金属钝化剂　其作用是与燃料中的微量金属络合而抑制金属对燃料氧化的催化作用，常与抗氧剂复合使用。常用的为 *N*,*N*′-二亚水杨基-1,2-丙二胺（*N*,*N*′-双水杨醛缩-1,2-丙二胺），允许加入量为不超过 5.7 mg/L。

(4) 腐蚀抑制剂和润滑性改进剂　腐蚀抑制剂通常用于地面输油管线防锈，润滑性改进剂则用于防止飞机-发动机的燃油系统摩擦部件的磨损。这类添加剂为表面活性剂，吸附在设备及部件表面而起防护作用。腐蚀抑制剂往往又是润滑性改进剂。常用的为二元酸的二聚物，如：Hitic 515 和中国的 T306，其加入量为 10～20mg/L。但有些润滑性改进剂不能用作腐蚀抑制剂，如中国现今广泛使用的 T305，其加入量为 15～30mg/L。这类添加剂必须谨慎评价以保证其不影响燃料过滤-分离器的正常工作。它们主要用于军用喷气燃料中，民航仅限于用作润滑性改进剂，通常在机场飞机加油时，加入以保证燃料的洁净性和防止添加剂因吸附于输送设备壁上而损失。

(5) 抗静电添加剂　现今广泛使用的为两种：灰分型的有机铬盐、钙盐和高分子聚合物三元组分的混合物，如 Shell ASA-3，加入量为 1mg/L。中国使用的为其本国的 T1501 也属于这种类型。另一类为无灰型的亚砜聚合物，如 Du Pont Stadis 450，其加入量为 3mg/L。其加入浓度系根据燃料允许的电导率来控制的，常常是大大低于允许的加入量。在计算添加剂加入量时，还必须考虑燃料的加温和冷却，前者将增加燃料的电导率，后者则将降低电导率。

(6) 防冰剂　其作用为防止低温下，从燃料中析出的微量游离水结冰堵塞燃油过滤器而造成燃油输送中断故障。用于高空低温下长距离飞行的飞机其上又未装燃料加温器时，广泛采用于燃料中加入防冰剂。装有燃料加温器的飞机上通常不用防冰剂。现今常用的防冰剂为乙二醇甲醚，加入量为 0.1～0.15%（体积）；和乙二醇乙醚，加入量为 0.3%（重量）。对高闪点喷气燃料则使用二乙二醇甲醚。中国现今常用的防冰剂为 T1301（乙二醇甲醚型），也允许使用 T1302（乙二醇乙醚型）。防冰剂极易被水抽出而损失（分配系数为 200∶1）。因此常常在机场飞机加油时加入。

(7) 杀菌剂　主要是用于贮油罐及飞机燃油系统，特别是油箱，国外批准使用的为 Biobor JF，它是 95%的二元醇的环状硼酸酯与 5%石脑油的混合物，加入燃料中的打击性杀菌浓度为 226mg/L，经常性杀菌浓度为 108mg/L。杀菌剂 在民航飞机上只能有限制地使用。此外，还发现防冰剂虽然不能杀菌，但有中止细菌生长的作用。

(8) 消烟剂　主要是为了保护机场 附近的环境卫生，只限制在机场试车时使用。它是一种锰的有机化合物，如 Ethyl CI-2 为环戊二烯三羰基锰，加入量为 0.1%（体积）。

(9) 抗雾化剂　主要是防止飞机坠毁时溅出的燃料不生成细小的可燃性油滴，延缓和减轻着火爆炸，使乘客有时间疏散逃生。它是一种高分子化合物，如英国 ICI 的 FM-9，加入量为 0.5%（体积）。此类添加剂尚在研制发展阶段，没有批准使用。

## 6. 贮运、质量管理及法规

贮运喷气燃料首先必须防止与其他燃料相混，贮运设备必须专用，有鲜明的颜色或文字标志。与其他燃料共用的管线、贮罐，用前必须清洗干净和严格检查。喷气燃料在贮运过程中，不可避免地会混入水、铁锈、尘土、纤维、表面活性物及其他污染物，为了除去它们，在机场贮油罐中，必须保证有效的沉降以除去大部分水和固体污

染物，然后通过过滤-分离器除去水、微小颗粒物，再通过白土过滤器除去表面活性物。在机场油库及往飞机加油前，必须按制度进行规定的质量分析检验，以保证燃料牌号无误及未受到污染，洁净性符合标准要求。

为了保障燃料质量和加油安全，现代化的机场加油设施上使用微孔薄膜试验器、水分监控过滤器、手柄控制阀、压力控制阀和燃料品种控制器等。

喷气燃料为易燃的轻质石油产品，其中宽馏分型喷气燃料如中国的4号(RP-4)美国的JP-4、前苏联的T-2等，属一级易燃品，因此，贮运中必须遵守相应的安全防火规程。

世界各国生产飞机及飞机部件都由政府民航管理机构批准后才能交付使用。这个机构颁布和实施的章程具有法律权威性。飞机-发动机使用的燃料为飞机使用说明书的一部分。所使用的燃料必须符合标准，即使燃料质量偏离标准并不影响使用也不允许使用。通常，飞机和发动机制造厂家都注明所批准使用的燃料的标准号，如ASTM D 1655，但也可以批准他们自己的标准，此时，任何与燃料标准不符之点都必须详细说明，一旦批准，飞机就必须受登记国法规管理。中国鉴定和批准喷气燃料的程序与西方国家不同，系由国家航空油料鉴定委员会主持，颁布有喷气燃料鉴定程序法规。

排放和环保法规也具有法律效力。在美国如联邦政府颁布的贮油罐蒸气排放法规，以及飞机排放法规中燃料部分，都具有约束力。

有些法规限制则是从安全观点而将燃料的地面管理包括进去，如燃料的可燃性，这些法规各国虽不相同，但都基于燃料的闪点制定的。

## 7. 毒 性

喷气燃料为烃类的混合物，其本身属低毒，与煤油相同请参阅(见煤油)。但其中加入的添加剂常常具有毒性，必须遵照有关添加剂的防毒事项及喷气燃料标准中有关防毒注意事项执行。

## 8. 产量及发展前景

全世界喷气燃料现今年耗量为一亿多吨，其中美国和前苏联占有的份额最大，如美国年耗量约50000kt。其他国家如英国约6000kt，法国、日本、加拿大和中国各约3000kt，意大利和联邦德国都不到2500kt[9,10]。各国喷气燃料年耗量占其汽、煤、柴油总耗量的百分数因各国情况不同而相差很大，如美国和英国为8～9%，法国和加拿大为4～5%，中国为7～8%。喷气燃料产率约占原油加工量的6～9%，中国目前只占4～5%。70年代以来发生两次全球性石油危机，此后各国都很重视从各方面节约石油产品，其中包括设计制造先进的节油的飞机，使石油产品消耗增长率放慢。中国则是在80年代中期以后喷气燃料的产量和耗量增长率才慢下来。由于民航事业的发展，喷气燃料将保持一定的年增长率，大约为2～4%。

世界原油贮量究竟何时告罄，众说纷纭，但本世纪末及其后几十年，石油能源仍可满足人类的需求。从石油生产喷气燃料主要有两个须要考虑的问题：一个是低硫轻质原油愈来愈少，重质高硫原油愈来愈多，不仅喷气燃料收率下降，而且质量差。首先反映在燃料的氢含量下降。现今美国芳烃为25%(体积)的喷气燃料的产量已占喷气燃料总产量的30%，西欧各国亦达15%。如果要维持现有喷气燃料质量水平和增加产量，今后将大力发展深度加工及改质工艺，如加氢工艺，否则势将降低燃料质量标准的指标而由飞机-发动机制造公司改进飞机和发动机使其能适应这样的劣质燃料。

目前增产喷气燃料手段之一为放宽燃料的馏程，由于它涉及闪点的降低会带来安全问题，及与化工原料、汽油、柴油等争夺馏分，而它们的需求量的增长率和喷气燃料一样，因而实际上难以实现。

从油母页岩生产原油是未来一大液体烃类燃料来源，从其中生产喷气燃料完全可以符合现行质量标准，关键也在于加氢工艺的发展。煤液化油加氢生产喷气燃料及其他发动机燃料，原料来源不会成为问题，产品质量也可做到符合现行标准的指标，其主要问题是能耗大，投资高，产品成本高。

现今研究最多的为低温冷冻燃料，如液氢和液化甲烷。它们的燃烧性能非常好，来源可以说是取之不尽，用之不竭。1988年前苏联将图-155飞机进行了必要的改装后，先后用液氢和液化天然气(主要是甲烷)作燃料首次试飞成功。据报道，美国最新的高超音速(音速8倍以上)飞机将采用液化甲烷作为燃料，标志了它们作为喷气燃料的广阔的前景。但使用冷冻燃料不仅飞机要有根本性的改进，而且地面贮运、分配系统也须要重新修建。氢气的生产及气体的液化耗能大，只有在今后能大量获得廉价的核能和太阳能时才能成为现实。

## 参 考 文 献


[1] 中国石油化工总公司生产部编，《石油化工产品大全》，11～12页，中国石化出版社，北京，1992年。

[2] GB 6539-94.

[3] SH 0348-92.

[4] 刘济瀛等编著，《中国喷气燃料》，110页，中国石化出版社，北京，1991年。

[5] 黎文济、常汝棋编著，《美苏航空油料发展简史》，6～7页，125～127页，133～134页，国防工业出版社，北京，1993年。

[6] ASTM D 1655-93a (vol. 05.02, pp. 550～563).

[7] 同[4]，115～255页。

[8] 同[4]，257～270页。

[9] Кодъ, М. Я. и др., "Нефтеперерабатывающая и нефтехимическая промышленность за рубежом", стр. 26 ～ 78, Издательство(Химия), Москва, 1986.

[10] 中国石油化工总公司统计处，1993 年资料。

## 基本参考文献

1. Паушкин, Я. М., "Химический состав и свойства реактивных топлив", стр. 4 ～ 21, Издательство Академии Наук СССР, Москва, 1958.

2. 黄乙武编，《液体燃料的性质和应用》，烃加工出版社，北京，1985 年。

3. Smith Maxwell, "Aviation Fuels ", pp. 75 ～ 393; G. T. Foulis and Co., Ltd., Henley-on-Thames Foulis, 1970.

4. Eris Goodyer et al., "Aviation Fuels Technology", Higher and Further Education Division Mac-Millan Publishers Ltd., Houndmills, Basingsingstoke, 1985.

5. 中国石油化工总公司安全监察部编，《石油化工毒物手册》，11～12 页，中国劳动出版社，北京，1992 年。

peng
# 硼　Boron

陶连印　化学工业部华凌涂料有限公司


1. 资源…… 567
2. 性质…… 568
3. 制备方法…… 569
3.1. 晶体硼…… 569
3.2. 无定形硼…… 569
3.3. 高纯硼…… 569
4. 产品规格和测试方法…… 570
5. 毒性与安全…… 570
6. 包装与贮运…… 570
7. 用途…… 570
基本参考文献…… 570


硼 [7440-42-8]，元素符号B，原子序数5，原子量10.811。位于周期表中ⅢA族，外层电子排布为$2s^2 2p^1$。自然界中没有游离态硼存在，多以硼酸以及碱金属和碱土金属的硼酸盐形式存在。硼有两种稳定同位素$^{10}B$ [14798-12-0] 和$^{11}B$ [14798-13-1]，天然丰度分别为19.8%和80.2%。

## 1. 资　源

世界大部分硼矿资源储藏在西半球，其中美国约占90%，而且大多是硼含量较高的硼酸盐，如十水硼砂、斜方硼砂、硬硼钙石、钠硼解石、白硼钙石、天然硼酸、方硼石等。土耳其也有大量的硼资源。南美(阿根廷、智利、秘鲁、玻利维亚)、德国、瑞典、伊朗、印度、日本、斯里兰卡、法国等硼资源也比较丰富，这些国家的硼矿资源总量折算成$B_2O_3$估计为115～120Mt。

前苏联的硼资源主要是储藏在印捷尔的纤维硼镁石矿、水方硼石矿、纤维硼镁石-水方硼石矿以及纤维硼镁石-钠硼解石矿，这些矿石中最富矿含$B_2O_3$可达37%，主要以纤维硼镁石的形式存在。

中国硼矿物十分稀散，具有工业开采价值的高品位硼矿很少。除了青海、西藏等地的天然硼砂外，多以内生矿床埋藏于地下。主要有东北的内生硼矿，以硼镁矿为主体。近年来又在河北、山东、内蒙古、江苏及湖南等地区，陆续发现不同种类和储量的含硼矿物。据统计，全国13个省、自治区内发现9种类型的含硼矿物，具有工业利用价值的有4种。目前中国绝大多数生产企业均以辽宁省的硼矿为原料。

世界上主要的高品位、具有工业意义的硼矿见表1。

表1　主要硼矿物的名称及性能

| 名　称 | 分　子　式 | 组成,% | | 结晶形式，外观 | 颜　色 | 莫氏硬度 | 密度 g/cm³ | 矿　产　地 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $B_2O_3$ | $M_2O$ +MO | | | | | |
| 硼砂 | $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ | 36.5 | 16.3 | 棱柱或板状结晶 | 无色、白色、浅灰色 | 2.0～2.5 脆性 | 1.715 | 西藏、加里福尼亚、南美、土耳其 |
| 三方硼砂 | $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$ | 47.8 | 21.3 | 细粒状粉 | 无色 | | 1.880 | 加里福尼亚 |
| 斜方硼砂 | $Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$ | 50.9 | 22.7 | 纤维状 | 白色、无色 | 2.5 | 1.908 | 加里福尼亚、阿根廷 |
| 钠硼解石 | $NaCaB_5O_9 \cdot 8H_2O$ | 43.0 | 21.4 | 纤维状结晶结核体 | 无色、白色 | 4.2 | 2.423 | 加里福尼亚、印捷尔、阿根廷 |
| 硬硼钙石 | $Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$ | 50.8 | 27.3 | 细粒状，球粒状 | 白色、灰色 | 4.2 | 2.423 | 加里福尼亚、土耳其、印捷尔 |

续表

| 名　称 | 分　子　式 | 组成，% | | 结晶形式，外观 | 颜　色 | 莫氏硬度 | 密度 g/cm³ | 矿　产　地 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $B_2O_3$ | $M_2O$ +MO | | | | | |
| 板硼石(单斜硼钙石) | $Ca_2B_6O_{11}\cdot 13H_2O$ | 37.6 | 20.2 | 板状结晶，球粒状 | 无色、白色 | 2.0 | 1.875 | 加里福尼亚、印提尔 |
| 白硼钙石 | $Ca_4B_{10}O_{19}\cdot 7H_2O$ | 49.8 | 32.1 | 似白垩 | 白色 | 3.0～3.5 | 2.420 | 加里福尼亚、印提尔 |
| 硼镁石 | $MgHBO_3$ | 41.4 | 47.9 | 杂糅纤维状结构 | 白色、黄色 | 3.0～3.5 | 2.620<br>3.300 | 印提尔、加里福尼亚、挪威 |
| 水方硼石 | $CaMgB_6O_{11}\cdot 6H_2O$ | 50.5 | 23.3 | 细粒状，针状结晶 | 无色、白色、淡玫瑰色 | 3.0 | 2.167 | 印提尔、加里福尼亚、斯特拉斯费尔特 |
| 钾硼石 | $KMg_2B_{11}O_{19}\cdot 9H_2O$ | 60.6 | 13.8 | 细晶的，粒状的 | 无色、淡红色 | 4.0～4.5 | 2.128 | 印提尔、斯特拉斯弗尔特 |
| 方硼石 | $Mg_3B_7O_{13}Cl$ | 62.2 | 25.7 | 在盐的基体中浸杂结晶 | 无色、白色 | 7.0 | 2.910<br>2.970 | 印提尔、斯特拉斯弗尔特 |
| 硼镁铁矿 | $Mg_3Fe^{+2}Fe_2^{+3}B_2O_{10}$ | 11.3 | 13.1 | | 暗绿色 | 5.0 | 4.400 | 罗马尼亚，雅库特，加里福尼亚 |
| 硅钙硼石 | $CaB(OH)SiO_4$ | 21.8 | 35.1 | 棱柱结晶 | 无色的，浅绿色 | 5.0～5.5 | 2.900<br>3.000 | 高加索 |
| 赛黄晶 | $CaB_2(SiO_4)_2$ | 28.3 | 22.8 | 棱柱结晶 | 无色的，浅黄色 | 7.0～7.5 | 2.970<br>3.020 | 帕米尔 |

## 2. 性　质

单质硼有晶体硼和无定形硼。无定形硼是黑褐色粉末，晶体硼为黑灰色、银灰色或亮红色，并有金属光泽，是一种特别硬而脆的固体。其晶型主要有低温菱形(α-菱形)、高温菱形(β-菱形)、四方晶型，其形成温度和晶型结构的关系见表2。单质硼的物理性质见表3。

**表2　晶体硼的晶型**

| 晶　型 | 形成温度，℃ | 单晶胞原子数 | 密度，g/cm³ |
|---|---|---|---|
| β-菱形 | >1300 | 108 | 2.35 |
| 四方晶型 | 1000～1300 | 50 | 2.31 |
| α-菱形 | 800～1100 | 12 | 2.46 |

**表3　硼的物理性质**

| 性　质 | 数　值 | 状　态 |
|---|---|---|
| 晶格常数 | $a=0.893$，<br>$c=0.506$ | 正方晶系 |
| | $a=0.8932$，<br>$c=0.98$ | 六方晶系 |
| 熔点，℃ | 2300 | |

续表

| 性　质 | 数　值 | 状　态 |
|---|---|---|
| 沸点，℃ | 2550（升华） | β-菱形 |
| 密度，g/cm³ | 2.350±0.005 | 无定形（室温） |
| | 2.46～2.52 | 高压型 |
| | 2.08 | 液态（熔点以上50℃） |
| 摩尔热容 $C_p$ | 11.095 | β-菱形 |
| J/(mol·K) | 11.958 | 无定形（25℃） |
| | 33.955 | 固体（熔点时） |
| | 39.063 | 液体（熔点时） |
| 标准生成热 $\Delta H_f$ | 406.7 | 气态 |
| (298K)，J/mol | 1.7 | 无定形 |
| 标准生成自由能 $\Delta G_f$ | 362.8 | 气态 |
| (298K)，J/mol | | |
| 电阻率，Ω·cm | $7.5\times10^2$ | 无定形 |
| | $7\times10^5$ | β-菱形 |
| 摩尔熵 $S$ (298K) | 6.548 | 无定形 |
| J/(mol·K) | 5.875 | β-菱形 |

硼原子半径较小，仅为0.25nm，其电离能见表4。

表 4　硼原子的电离能

| 电　离　式 | 电离能，kJ/mol |
|---|---|
| $B \rightarrow B^{+}$ | 800.5 |
| $B^{+} \rightarrow B^{2+}$ | 2426.5 |
| $B^{2+} \rightarrow B^{3+}$ | 3658.7 |
| $B^{3+} \rightarrow B^{4+}$ | 25018.1 |
| $B^{4+} \rightarrow B^{5+}$ | 32816.8 |

常温下，晶体硼和无定形硼都比较稳定。无定形硼在空气中加热到 300℃时被氧化，700℃时着火。能溶于硫酸、硝酸和熔融的金属（铜、铁、铝、钙）中。不溶于水、盐酸、乙醇、乙醚，溶于冷的浓碱溶液中分解放出氢气。在高温时硼能与氧、氮、硫、卤素、碳相互作用。与有机化合物反应可生成硼直接与碳相联的化合物或硼碳之间有氢存在的化合物。

## 3.　制备方法

生产单质硼有还原法、分解法、电解法 3 种，可根据产品的形态选择适当的方法。

### 3.1.　晶体硼

工业上常以铝粉还原硼砂制备晶体硼，其反应为：

$$Na_2B_4O_7 + 4Al \longrightarrow 4B + Na_2Al_2O_4 + Al_2O_3$$
（晶体硼）

即由铝粉和硼砂加热还原制得粗硼，再经盐酸处理而得。

工艺过程如下：将工业品硼砂在常压、750℃以上，于熔融炉里脱水制得无水硼砂，经冷却、粉碎达到一定细度，按配料比与硫和铝粉充分混匀，投入反应炉中，这里硫作为还原性介质，在高温下进行反应。冷却后将熔块取出，粉碎，经盐酸、氢氟酸多次浸洗。然后水洗、碱洗、分离干燥，即得灰黑色带有金属光泽的晶体硼。工艺流程如图 1 所示。

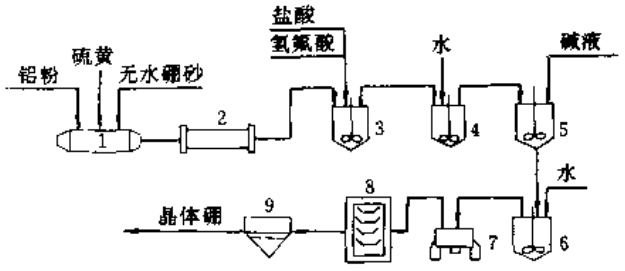



图 1　铝还原法制取晶体硼工艺流程图
1—熔融炉；2—粉碎机；3—酸洗罐；4，6—水洗罐；5—碱洗罐；7—离心机；8—干燥器；9—筛选机

### 3.2.　无定形硼

工业上常用镁还原氧化硼制备无定形硼。其反应为：

$$B_2O_3 + 3Mg \longrightarrow 2B + 3MgO$$
（无定形硼）

与制晶体硼相似，先由氧化硼和镁粉共热还原制得粗硼，再经盐酸处理而得。

生产无定形硼工艺过程是先将硼酸置于不锈钢盘上，然后放入管式加热炉中，在减压条件下，使温度匀速升至 250℃，硼酸脱水成硼酐 $B_2O_3$，粉碎至 80 目，与镁粉按 3∶1（质量比）进行配料，经充分混合装入反应管中，在管式炉中于 850～900℃下进行还原反应。反应物用水浸泡两天，再在盐酸中煮沸 4h，以除去氧化镁杂质，然后水洗去酸，即得粗制品。若需高纯物，可在 800～850℃下反应 3～4h，然后用水洗去过量的氧化硼，过滤、烘干即得硼含量大于 90%的无定形硼。其工艺流程如图 2 所示。

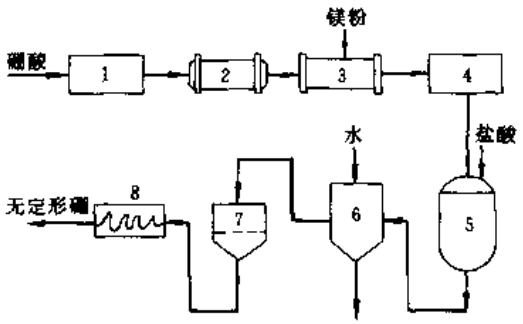



图 2　镁还原法制取无定形硼工艺流程图
1—脱水炉；2—球磨机；3—还原炉；4—滤泡槽；5—酸洗罐；6—水洗罐；7—过滤器；8—干燥器

### 3.3.　高纯硼

生产高纯硼的方法一般有：用氢直接还原氯化硼或溴化硼法；把氟硼酸钾和氯化铝复分解，获得硼的氯化物，再用氢还原的方法；将工业硼经氯化后用氢还原，再经区域熔融提高硼的纯度；氢化硼用热管或钨、钽热丝裂解法等。

（1）氯化硼氢还原法　工业上经常采用氯化硼或溴化硼用氢还原法制备高纯硼。其反应原理：

$$2BCl_3 + 3H_2 \longrightarrow 2B + 6HCl$$

$BCl_3$ 较 $BBr_3$ 和 $BI_3$ 含硼量高，毒性小，容易用蒸馏法提纯，且沸点较低，同时，制备 $BCl_3$ 便于采用 $Na_2B_4O_7$ 或 $B_2O_3$ 作原料，也可用 $H_3BO_3$，因它在烧结时可脱水，有

利于氯化。

(2) 氢化硼裂解法 也是工业生产中经常采用的方法之一。此法是使氢化钠同三氟化硼乙醚络合物还原生成乙硼烷，在高温下裂解制取高纯硼。反应方程式如下：

$$6NaH+8BF_3\ (C_2H_5)_2O \longrightarrow B_2H_6+6NaBF_4+8\ (C_2H_5)_2O$$

$$B_2H_6 \longrightarrow 2B+3H_2$$

其生产过程是：首先将石蜡加入氢化反应釜中，釜的轴封要密闭，缓慢加热至100℃时，将切好的金属钠慢慢加入釜中，升温至200℃时停止加热。慢慢通入氢气进行氢化反应，反应结束后取出NaH，投入带搅拌、冷凝的反应釜中，稍加热，将三氟化硼乙醚络合物滴加到釜中，生成的乙硼烷气体经5A分子筛干燥过滤，再通入电加热的石英裂解管中，在高温下裂解，析出无定形高纯硼，其流程示意图见图3。

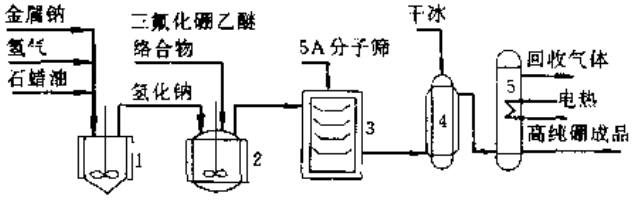



图3 氢化硼裂解法制取高纯硼工艺流程示意图
1—氢化釜；2—反应罐；3—干燥器；
4—冷阱；5—裂解器

## 4. 产品规格和测试方法

目前单质硼尚无国家标准，生产厂家根据用户要求提供不同纯度的产品。一般情况下，晶体硼含硼量≥80%，无定形硼，纯度≥90%。对于高纯硼，生产方法不同，产品所能达到的纯度也不同，氢化物裂解法纯度为99.99%，$BCl_3$氢还原法纯度可达99.999%。

晶体硼、无定形硼产品中硼含量的测定采用容量分析法。

高纯硼产品硼含量采用原子吸收光谱法测定。

## 5. 毒性与安全

产品本身易燃，易被肠道吸收，刺激消化道。也能从皮肤表面吸收，引起中毒，表现为皮肤起疹以及抑制中枢神经系统。大鼠在空气中含晶体硼150mg/m³或无定形硼165mg/m³的环境中，每天4h，连续4个月，结果引起生长缓慢，肝、脑部分发生病变。所以生产中要注意保护呼吸器官、眼、皮肤，防止与粉尘接触。

## 6. 包装与贮运

产品用聚乙烯塑料桶装，净重1kg。外套木箱包装。应贮存于干燥、通风的库房中，防潮，严防包装破损。

## 7. 用 途

由于硼导电、导热性好，在腐蚀介质中有很高的化学稳定性，某些硼与金属的化合物具有很好的耐高温、阻燃性，它在工业生产中有着广泛的用途。

硼在冶金工业中有着重要用途，加入硼后可减少合金中镍、锰、铜、铬元素的用量。铸钢中加入硼可提高可塑性；硼也可用于原子反应堆中的控制棒，也可制火箭燃料；在玻璃工业中，加入硼可调整制品的膨胀系数，钠硼硅玻璃具有极好的耐腐蚀、耐高温性能，广泛用于制造工业管道、仪器设备及民用锅具等；硼及其化合物还可用于医药、陶瓷工业及作为有机化学反应的催化剂、木材防腐剂等。

## 基本参考文献

1. 天津化工研究院等编，《无机盐工业手册》，上册，化学工业出版社，北京，1979年。
2. 陶连印、郑学家，《硼化合物的生产与应用》，成都科技大学出版社，成都，1992年。
3. 成思危等译，《无机盐论文集》(硼专辑)，中国工业出版社，北京，1964年。

penggan

# 硼 酐 Boric Anhydride

见硼化合物 1. 无机硼化合物。

penghuahewu　1. wuji penghuahewu

# 硼化合物　1. 无机硼化合物　Boron Compounds　1. Inorganic

陶连印　化学工业部华凌涂料有限公司(1.,4.,5.,6.,7.,8.,9.)
李国忠　化学工业部天津化工研究院(2.,3.)

**1.　氧化硼**…… 572
1.1.　性质…… 572
1.2.　制备…… 573
1.3.　产品规格…… 574
1.4.　包装与贮运…… 574
1.5.　用途…… 574
**2.　硼酸**…… 574
2.1.　物理性质…… 574
2.2.　化学性质…… 574
2.3.　制备…… 575
2.3.1.　硼砂硫酸法…… 575
2.3.2.　硼矿粉酸化法…… 575
2.3.3.　用萃取法从卤水中提取硼酸…… 576
2.3.4.　碳铵法…… 577
2.3.5.　电解电渗析法…… 577
2.3.6.　多硼酸钠法…… 577
2.3.7.　特种用途硼酸的制备…… 578
2.4.　产品规格与分析方法…… 578
2.5.　毒性与安全…… 579
2.6.　包装与贮运…… 579
2.7.　用途…… 579
**3.　硼砂**…… 579
3.1.　物理性质…… 579
3.2.　化学性质…… 581
3.3.　制备…… 581
3.3.1.　水溶法…… 581
3.3.2.　碱法加工…… 582
3.3.3.　特种硼砂的制备…… 584
3.4.　产品规格与分析方法…… 585
3.5.　包装与贮运…… 585
3.6.　硼泥对环境的影响和综合利用…… 585
3.7.　用途…… 586
**4.　过硼酸钠**…… 586
4.1.　性质…… 586
4.2.　制备…… 586
4.2.1.　电解法…… 586
4.2.2.　化学法…… 587
4.3.　产品规格和分析方法…… 587
4.4.　毒性、安全与包装…… 587
4.5.　用途…… 587
**5.　偏硼酸盐**…… 588
5.1.　偏硼酸钠…… 588
5.1.1.　性质…… 588
5.1.2.　制备…… 588
5.1.3.　产品规格与分析方法…… 589
5.1.4.　包装与贮运…… 589
5.1.5.　用途…… 589
5.2.　偏硼酸钙…… 589
5.2.1.　性质…… 589
5.2.2.　制备…… 589
5.2.3.　产品规格和分析方法…… 590
5.2.4.　包装与贮运…… 590
5.2.5.　用途…… 590
5.3.　偏硼酸钡…… 590
5.3.1.　性质…… 590
5.3.2.　制备…… 590
5.3.3.　产品规格和分析方法…… 591
5.3.4.　用途…… 591
5.4.　偏硼酸铅…… 591
5.4.1.　性质…… 591
5.4.2.　制备…… 591
5.4.3.　产品规格和分析方法…… 592
5.4.4.　用途…… 592
**6.　硼酸盐**…… 592
6.1.　五硼酸铵…… 592
6.1.1.　性质…… 592
6.1.2.　制备…… 592
6.1.3.　产品规格和分析方法…… 593

6.1.4. 包装与贮运 …… 593
6.1.5. 用途 …… 593
6.2. 硼酸锰 …… 593
6.2.1. 性质 …… 593
6.3. 硼酸钾 …… 593
6.3.1. 性质 …… 593
6.3.2. 制备 …… 594
6.3.3. 产品规格和分析方法 …… 594
6.3.4. 用途 …… 594
6.4. 硼酸锌 …… 595
6.4.1. 性质 …… 595
6.4.2. 制备 …… 595
6.4.3. 产品规格和分析方法 …… 595
6.4.4. 用途 …… 595
6.5. 硼酸铅 …… 595
6.5.1. 性质 …… 595
6.5.2. 制备 …… 595
6.5.3. 产品规格 …… 596
6.5.4. 用途 …… 596
**7. 卤化硼** …… 596
7.1. 三氟化硼 …… 596
7.2. 三氯化硼 …… 596
7.2.1. 性质 …… 596
7.2.2. 制备 …… 596
7.2.3. 包装与贮运 …… 597
7.2.4. 用途 …… 597
7.3. 三溴化硼 …… 597
7.3.1. 性质 …… 597
7.3.2. 制备 …… 597
7.3.3. 产品规格 …… 597
7.3.4. 包装与用途 …… 597
7.4. 毒性 …… 597
**8. 氟硼酸及其盐** …… 597
8.1. 氟硼酸 …… 597
8.2. 氟硼酸铵 …… 597
8.3. 氟硼酸钾 …… 597
8.4. 氟硼酸钠 …… 597
8.5. 其他重金属的氟硼酸盐 …… 597
8.5.1. 氟硼酸铜 …… 597
8.5.2. 氟硼酸铅 …… 597
8.5.3. 氟硼酸锡 …… 597
8.5.4. 氟硼酸锌 …… 598
**9. 其他硼化物** …… 598
9.1. 氮化硼 …… 598
9.1.1. 性质 …… 598
9.1.2. 制备 …… 598
9.1.3. 用途 …… 598
9.2. 碳化硼 …… 598
9.2.1. 性质 …… 598
9.2.2. 制备 …… 599
9.2.3. 产品规格 …… 599
9.2.4. 安全与贮存 …… 599
9.2.5. 用途 …… 599
9.3. 硼化钛 …… 599
9.3.1. 制备 …… 599
9.3.2. 用途 …… 599
9.4. 硼化锆 …… 599
9.4.1. 制备 …… 600
9.4.2. 安全 …… 600
**参考文献** …… 600
**基本参考文献** …… 600

硼原子半径小、电离能高（见硼），决定了硼原子不能失去电子形成$B^{3+}$阳离子。硼几乎能和元素周期表中大部分元素相结合，生成的化合物多为共价化合物。硼的无机化合物包括氧化硼、过氧化物、硼酸及其盐、偏硼酸盐、氟硼酸盐、硼的卤化物、精细硼化物等等。由于硼属于活泼元素，以络阴离子$(BO_3)^{3-}$、$(BO_2)^-$、$(B_4O_7)^{2-}$形式可以和许多金属离子形成化合物。

无机硼化合物具有耐高温、耐磨、阻燃、高燃值、防腐蚀等特性，随着科学技术的发展，应用领域也越来越广泛。目前，硼化合物不仅用于工业生产，其某些制品已进入人民生活，如钠硼硅玻璃制造的耐高温玻璃潮锅，经过加入硼酸锌处理制成的阻燃型窗帘、地毯；经过硼化物处理的木器可防腐。对无机硼化合物的深入研究和不断开发，使其在国民经济中起着越来越重要的作用。

## 1. 氧化硼

氧化硼（boronoxide）[1303-86-2]，$B_2O_3$，又名硼酐、无水硼酸（boric anhydride），分子量69.62。是唯一大量生产的硼的氧化物。氧化硼为无色玻璃状晶体或粉末，质硬而脆，表面有滑腻感，无味。

### 1.1. 性质

（1）物理性质 $B_2O_3$极易吸水，在空气中能强烈地吸水而生成硼酸，完全无水的$B_2O_3$，在高真空条件下加热到200～400℃才能得到[1]。$B_2O_3$加热至600℃时，变成粘度很大的液体，直到1000℃以上，粘度仍很大，其

动力粘度见表 1。

**表 1　氧化硼的动力粘度 $\eta$**

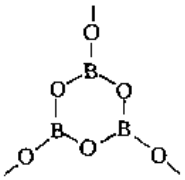
| 温度，℃ | 600 | 700 | 800 | 900 | 1000 | 1100 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\eta$，Pa·s | 480 | 85 | 26 | 12 | 7.4 | 4.3 |

氧化硼有结晶和无定形两种形态，其物理性质见表 2[2,3]。$B_2O_3$ 中所含微量水对其物理性质影响很大。

**表 2　氧化硼的物理性质**

| 性　质 | 数　值 |
|---|---|
| 熔点，℃ | |
| 结晶 | 460 |
| 无定形 | 294 |
| 密度，$g/cm^3$ | |
| 结晶 | 2.46 |
| 无定形 | 1.82 |
| 沸点，℃ | 1860 |
| 蒸气压 $p$，kPa（1331～1808K） | $\lg p=5.849-\frac{16960}{T}$ |
| 比热容，J/（kg·K） | |
| 298K | 62.969 |
| 500K | 87.027 |
| 700K | 132.63 |
| 1000K | 131.38 |

（2）化学性质　$B_2O_3$ 的分子结构，认为是以 $BO_3$ 三角形为单位构成的无规则网状结构，在小范围内存在硼氧环，其结构表示如下[4]。



氧化硼可溶于酸、乙醇、热水，微溶于冷水。在高温时氧化硼可与许多金属化合成具有特征颜色的硼玻璃，能与碱金属、铜、银、铝、砷、锑、铋的氧化物完全混溶。

氧化硼在氨或氨的卤化物的蒸气中加热时，能得到氮化硼 BN。但是，除非有碳存在，它不能与氮气直接反应生成氮化硼。氧化硼与氰化钾或氰氨化钙一起加热时，也能生成氮化硼。氧化硼能与氟剧烈反应生成三氟化硼，与其他卤族元素只有在碳存在情况下，才能生成卤化硼。

## 1.2.　制　备

制备 $B_2O_3$ 有硼酸加热脱水、五硼酸铵（$NH_4B_5O_8\cdot 4H_2O$[12229-12-8]）加热分解以及单质硼直接与氧反应等方法。工业上以硼酸加热脱水法为主要制备方法，其脱水反应式如下。

$$2H_3BO_3 \xrightarrow{\triangle} B_2O_3+3H_2O$$

根据 $B_2O_3$-$H_2O$ 体系相图[5]（见图 1）可知，硼酸在脱水过程中，先生成偏硼酸，并且有三种形式的偏硼酸存在。当硼酸在 130℃脱水时先得到 $HBO_2$（Ⅱ）结晶与硼酸的混合物，继续加热这种混合物进一步脱水而形成 $HBO_2$（Ⅰ）的粗大晶体，当加热至 150℃时得到粘稠液体，这种液体的组成位于 $HBO_2$ 和 $B_2O_3$ 之间，其中含有一定量的 $HBO_2$（Ⅰ），继续加热至 450℃才能得到较纯的玻璃状氧化硼。温度高于 470℃硼酸有部分挥发损失。

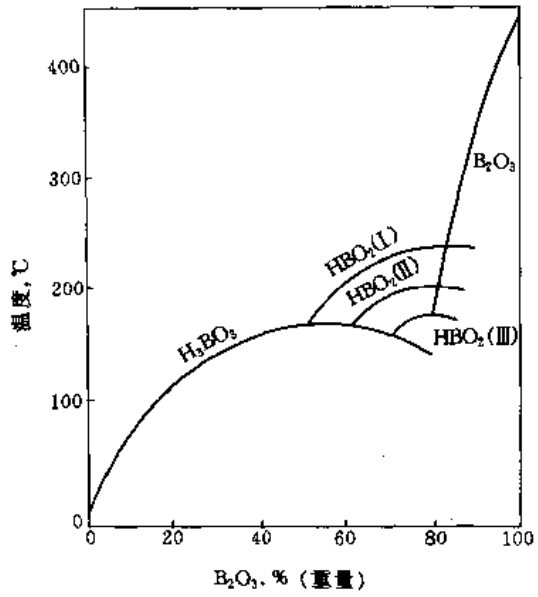



图 1　$B_2O_3$-$H_2O$ 体系相图

根据脱水方式的不同，硼酸加热脱水法又分为常压加热脱水法、真空脱水法、热气流加热法和沸腾床法。

真空脱水法是在真空度为 1.3Pa 下，逐渐加热硼酸至 220℃，可以得到含 $B_2O_3$ 98.56%的粉状或粒状氧化硼。

热气流加热法是将相对湿度为 15%的干燥空气加热到 280℃后，通入硼酸使其在热气流中逐渐脱水，可得到含 $B_2O_3$ 98.59%的粒状产品。

沸腾床法是将硼酸置于沸腾床内，通入 110～220℃的热空气，使硼酸在沸腾状态下脱水，得到纯度相当高的粒状氧化硼产品。

目前比较成熟的工业生产方法是常压加热脱水法。硼酸在脱水生成氧化硼的过程中会生成两种中间化合物，$HBO_2$ 及组成不稳定的化合物，其反应式如下。

$$H_3BO_3 \xrightarrow[80\sim96\,℃]{\triangle} HBO_2+H_2O$$

$$HBO_2 \xrightarrow[118\sim143\,℃]{\triangle} xB_2O_3\cdot yH_2O$$

$$xB_2O_3 \cdot yH_2O \xrightarrow[145\sim150℃]{\triangle} xB_2O_3 + yH_2O$$

工业上采用连续加热脱水的方式，见图2。将硼酸以一定速度加入加热脱水炉内逐渐脱水，随温度升高和水分不断减少，物料逐渐变成粘稠液体，当温度达350～400℃大部分水被脱掉，熔融物继续加热，炉内保持700～1000℃，物料完全脱水。熔融物经出料口流到接料器上，经自然冷却成玻璃状固体，经粉碎、过筛、包装即为成品。

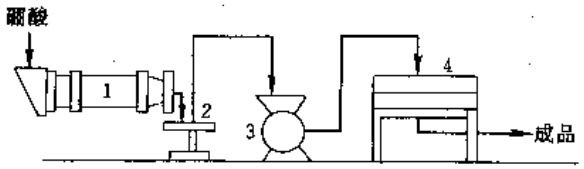



图2 硼酸常压加热脱水法生产氧化硼工艺流程图
1—脱水炉；2—接料机；3—粉碎机；4—筛分机

### 1.3. 产品规格

彩色显像管用工业品氧化硼的中国企业标准见表3。

表3 氧化硼中国企业标准

| 项目 | | 指标 | 项目 | | 指标 |
|---|---|---|---|---|---|
| $B_2O_3$，% | ≥ | 98.8 | $Fe_2O_3$，% | ≤ | 0.1 |
| $Al_2O_3$，% | ≤ | 0.2 | Na，% | ≤ | 0.1 |
| $H_2O$，% | ≤ | 0.75 | CaO，% | ≤ | 0.05 |
| $SiO_2$，% | ≤ | 0.3 | | | |

### 1.4. 包装与贮运

氧化硼装于内衬二层聚乙烯塑料袋的塑料桶内，每桶净重25kg。不得与潮湿物品和其他有色原料混合堆放，运输工具必须清洁、干燥。氧化硼应贮存在清洁、干燥的库房内，并盖棚布，防雨防尘。一般贮存期为3个月，假如吸潮而使氧化硼含量降低时，不影响使用。

### 1.5. 用途

用于硅酸盐分解时的助熔剂，半导体材料的掺杂剂，耐热玻璃器皿和油漆阻燃添加剂；制取元素硼和各种硼化物、氟硼化合物的原料；冶金工业用于合金钢生产；高温润滑剂和添加剂以及化学试剂；还可以作有机合成的催化剂等。

## 2. 硼酸

硼酸(boric acid)，[10043-35-3]，$H_3BO_3$，分子量61.83。

### 2.1. 物理性质

硼酸是三氧化二硼的三水合物($B_2O_3 \cdot 3H_2O$)，为白色粉末状结晶或三斜轴面带光泽的鳞片状结晶，有滑腻手感，无臭味。密度为1.435g/cm³，能溶于水、乙醇、甘油、乙醚及香精油中，硼酸在水中的溶解度随温度的升高而增大。其溶解度见表4和表5。水溶液呈弱酸性、为三级电离，各级电离常数见表6。在无机酸中的溶解度要比在水中的溶解度小，故此在常温下，用无机酸将其从它的盐类中置换出来。加热至70～100℃时逐渐脱水成偏硼酸，150～160℃时成焦硼酸，300℃成硼酸酐($B_2O_3$)。

表4 硼酸在水中溶解度

| 温度，℃ | 0 | 20 | 40 | 60 | 80 | 100 | 107.8 | 117.1 | 126.7 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 溶液中 $H_3BO_3$，% | 2.48 | 4.8 | 8.02 | 12.9 | 19.1 | 28.2 | 31.5 | 36.7 | 42.3 |

表5 硼酸在有机溶剂中溶解度

| 溶剂 | 温度 ℃ | $H_3BO_3$，%（重量） | 溶剂 | 温度 C | $H_3BO_3$ g/L |
|---|---|---|---|---|---|
| 甘油 98.5% | 20 | 19.9 | 乙醇 | 25 | 94.4 |
| 86.5% | 20 | 12.1 | 甲醇 | 25 | 173.9 |
| 乙二醇 | 25 | 18.5 | *n*-丙醇 | 25 | 59.4 |
| 二乙二醇 | 25 | 13.6 | 异丁醇 | 25 | 42.8 |
| 乙酸乙酯 | 25 | 1.5 | 异戊醇 | 25 | 35.3 |
| 丙酮 | 25 | 0.6 | 二噁烷 | 25 | 约14.6 |
| 冰醋酸 | 30 | 6.3 | 吡啶 | 25 | 约70 |

表6 硼酸电离常数

| 电离度 | 温度，C | 电离常数 $K$ | $pK(-\lg K)$ |
|---|---|---|---|
| I | ～20 | $7.3\times10^{-10}$ | 9.14(9.24)① |
| II | ～20 | $1.8\times10^{-13}$ | 12.74 |
| III | ～20 | $1.6\times10^{-14}$ | 13.80 |

① 来自不同文献。

### 2.2. 化学性质[5]

硼酸是很弱的无机酸，有时也表现出微弱的碱性。

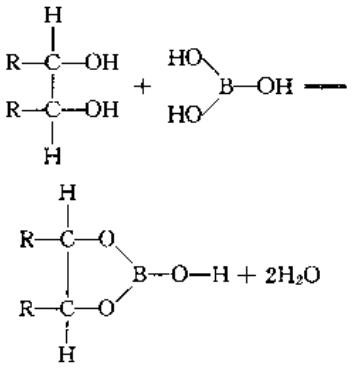
在脱水剂如浓硫酸存在时，硼酸与低级醇反应生成酯类，如与甲醇反应生成硼酸三甲酯，反应如下：

$$3CH_3OH + H_3BO_3 + 3H_2SO_4 \longrightarrow (CH_3)_3BO_3 + 3H_2SO_4 \cdot H_2O$$

新生成的酯类易挥发。

当硼酸与酯类化合物在无色的本生灯火焰中燃烧时，会使火焰呈现绿色。

硼酸与多羟基化合物(甘露醇和蔗糖)反应，生成离解度较大的甘露醇硼酸酯和糖硼酸，其反应如下：



在低温下，硼酸与氢氟酸进行氟化反应，其反应为：

$$H_3BO_3+3HF \longrightarrow HBF_3OH+2H_2O$$

$$HBF_3OH+HF \longrightarrow HBF_4+H_2O$$

硼酸表现弱碱性时，与磷酸，偏磷酸反应，生成磷酸硼及偏磷酸硼氧，其反应为：

$$B(OH)_3+H_3PO_4 \longrightarrow BPO_4+3H_2O$$

$$B(OH)_3+HPO_3 \longrightarrow (BO)PO_3+2H_2O$$

## 2.3. 制　备

各国生产硼酸的方法也不尽相同，主要取决于硼矿资源的特点。但基本上以酸法为主，如美国，土耳其和前苏联都是采用硫酸法加工天然硼砂、斜方硼砂、硬硼钙石及纤维硼镁矿。其加工方法除酸分解矿石外，还有碳氨法、电解电渗析法、有机溶剂萃取法、蒸汽蒸馏法、浮选法，多硼酸钠法等。

同时，各国根据各自的硼资源情况，开发适合国情的新的加工方法。

### 2.3.1. 硼砂硫酸法

此法生产硼酸主要原料是工业硼砂和硫酸，也可以用天然硼砂和斜方硼砂代替工业硼砂，将硼砂（天然硼砂）溶解成为 30～32°Bé（°Bé 与密度的换算见镁化合物）的溶液，经过滤除去机械杂质，然后放入酸化罐中，于 90℃时加入化学计量的硫酸，使溶液的 pH 值维持 2～3。其反应为：

$$Na_2B_4O_7\cdot 10H_2O+H_2SO_4 \longrightarrow 4H_3BO_3+Na_2SO_4+5H_2O$$

反应完成后的溶液，经冷却，结晶，分离，干燥后即得成品。一次母液用硼砂调整 pH 值为 4～5，送入蒸发器浓缩，蒸发至结晶析出硫酸钠，趁热过滤分离出硫酸钠结晶，二次母液返回溶解硼砂工序循环使用。

此方法由于原料易得，工艺流程短，设备简单，工艺条件易控制、产品质量稳定可靠，所以目前仍为生产厂家普遍采用，工艺流程如图 3 所示。

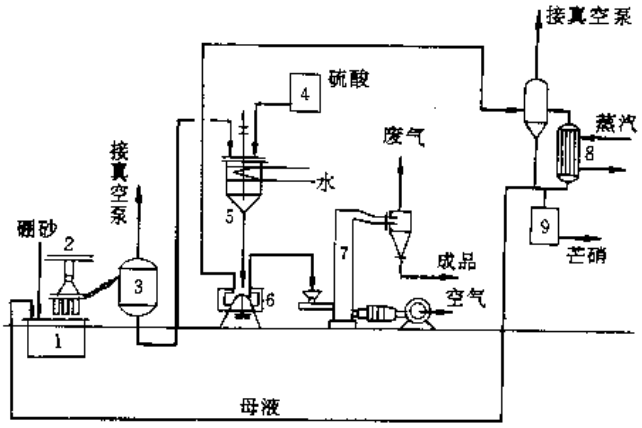



图 3　硼砂硫酸法制取硼酸工艺流程图

1—化料槽；2—叶片过滤机；3—气液分离器；4—硫酸计量槽；5—中和结晶器；6—离心机；7—气流干燥机；8—蒸发器；9—除硝器

### 2.3.2. 硼矿粉酸化法

（1）工艺流程　将硼矿石粉碎至 80 目左右，与硫酸、盐酸或者硝酸其中之一反应，使矿中的硼、镁、铁等与酸反应生成硼酸和相应的盐而转入液相中，分离矿渣后的溶液，经冷却结晶，分离，干燥制得成品硼酸。此方法关键在于如何控制溶液中镁硼比，其反应为：

$$2MgO\cdot B_2O_3\cdot H_2O+4H^+ \longrightarrow 2H_3BO_3+2Mg^{2-}$$

纤维硼镁石

$$MgCO_3+2H^- \longrightarrow Mg^{2-}+CO_2\uparrow+H_2O$$

菱镁石

$$CaCO_3+2H^+ \longrightarrow Ca^{2-}+CO_2\uparrow+H_2O(CaSO_4\downarrow)$$

石灰石

$$FeO\cdot Fe_2O_3+8H^+ \longrightarrow Fe^{2+}+2Fe^{3+}+4H_2O$$（硝酸石反应）

磁铁矿

以硫酸法为例，工艺流程见图 4 所示。

（2）制取硼酸后的母液深加工　为了提高硼的收率，尤其是对含硼较低的硼矿，使分离硼酸后的母液中的硼用简而易行的方法得以回收，无论是从资源利用，还是从经济效益都是有意义的。

a. 硫酸法制硼酸母液的后处理　向分离硼酸后的母液中，加入一定量的沉淀剂，沉淀剂与 $B_2O_3$ 的摩尔比为 3～7，固定母液中的硼，经过滤制得的沉淀物返回酸解，二次母液经蒸发，结晶，分离制得副产品七水硫酸镁。工艺过程如图 5 所示。

b. 盐酸法制硼酸母液的后处理　将分离硼酸后的母液，送至混合澄清器萃取硼酸，萃余液（即氯化镁溶

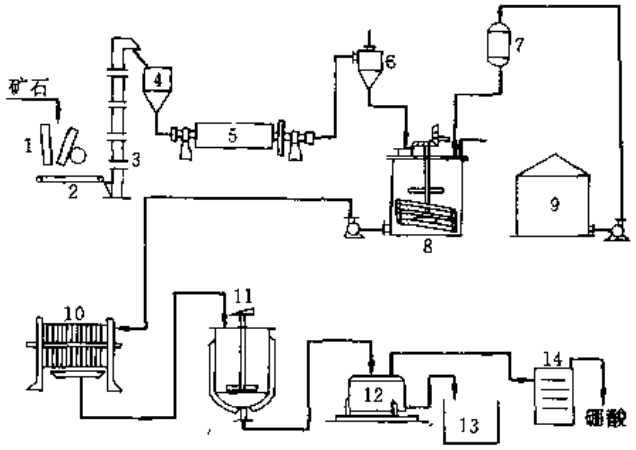



图4 硫酸法生产硼酸工艺流程图

1—颚式破碎机；2—皮带输送机；3—斗式提升机；4—料仓；5—球磨机；6—旋风分离器；7—硫酸高位罐；8—酸分解罐；9—硫酸贮罐；10—压滤机；11—结晶罐；12—离心机；13—母液地池；14—干燥器

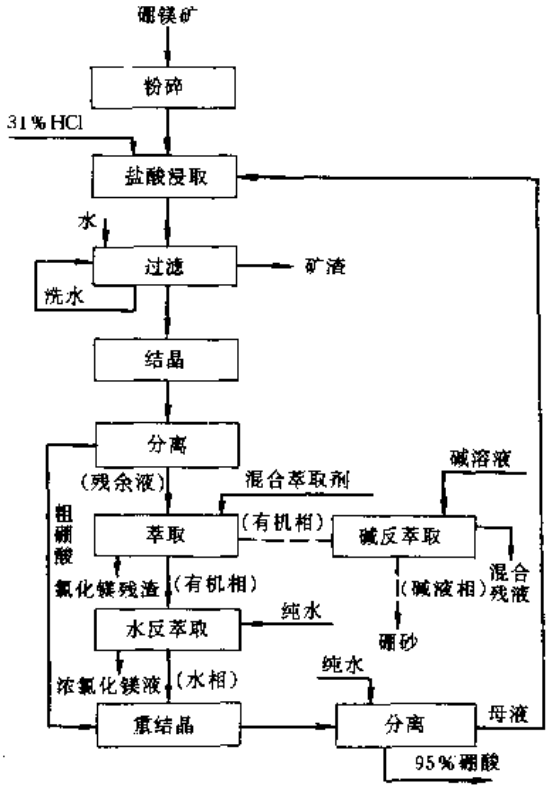



图6 盐酸分解溶剂萃取法制硼酸工艺流程示意图

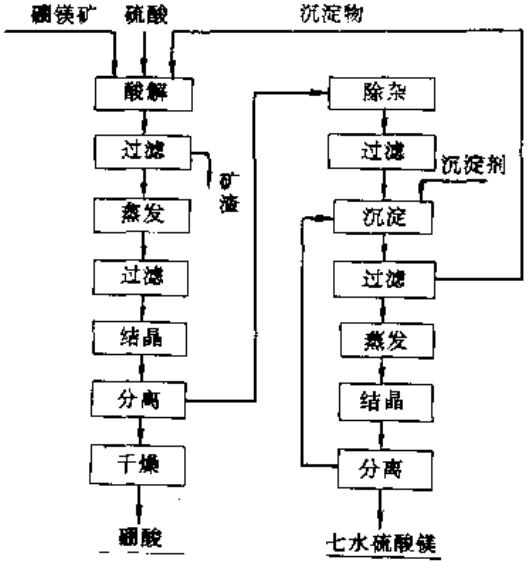
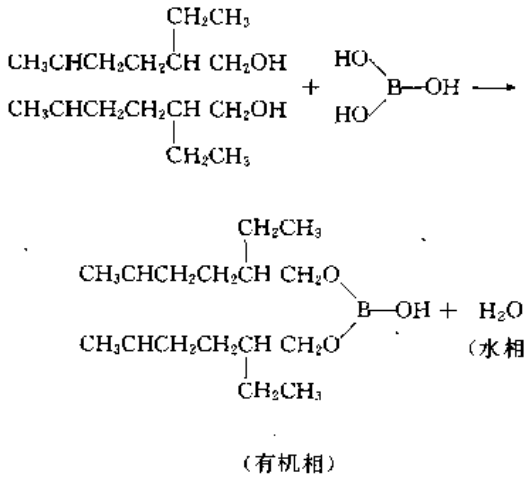



图5 硫酸法制取硼酸和硫酸镁工艺流程图

液）供苦土制品用。负载硼的溶液经水和碱反萃后，循环使用，工艺流程见图6所示。

萃取部分进一步回收硼和副产品氯化镁。

萃取剂为2-乙基己醇和煤油，按1∶1比例混合物，能很快、有效地萃取强酸性氯化镁溶液中的硼酸，而溶液中的镁、钙等基本都不进入萃取剂的有机相中，达到硼酸与氯化镁溶液分离目的。萃取反应为：




### 2.3.3. 用萃取法从卤水中提取硼酸

萃取法的开发，也用于从盐湖卤水中提取硼酸。如美国钾碱和化学品公司采用溶剂萃取法从西勒斯湖卤水中提取硼酸，其原料混合液中，$Na_2B_4O_7$ 的浓度大约为1.5～2.0%，整个过程包括萃取、反萃、炭吸附、蒸发、结晶、离心、干燥等。工艺流程如图7所示。

萃取剂是多元醇的煤油溶液，反萃取是用稀硫酸和

负荷有机相接触，反萃取经活性炭吸附塔处理脱除残余的有机相，后进入蒸发。再根据 $H_3BO_3$-$K_2SO_4$-$Na_2SO_4$ 体系中的溶解度，蒸至最佳硼酸浓度，结晶分离硼酸，干燥后的硼酸含量可达 99.9%。

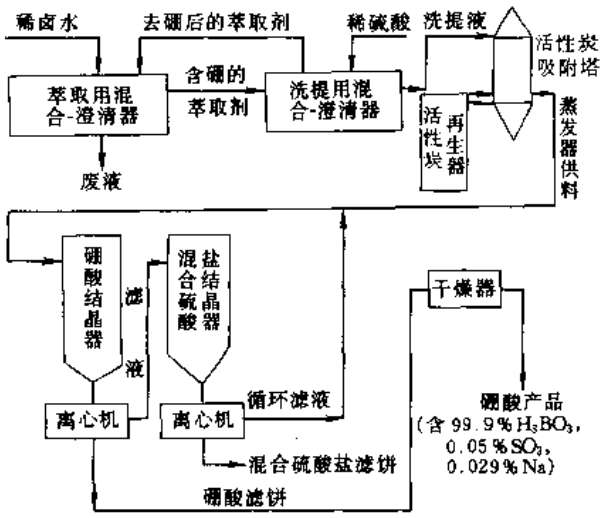



图 7　用有机溶剂萃取法从卤水中提取硼酸流程图

### 2.3.4.　碳 铵 法

将预处理的硼矿粉（见 3.3.2.）与碳酸氢铵溶液混合（或氨水经二氧化碳碳化液），在浸取罐中升温，碳酸氢铵由于受热分解为 $CO_2$、$NH_3$ 和 $H_2O$，压力骤增，加热温度升至 140℃时，罐压力可达 1.5～2.0MPa，此时停止加热，发生分解反应：

$$2MgO\cdot B_2O_3+2NH_4HCO_3+H_2O\longrightarrow$$
$$2(NH_4)H_2BO_3+2MgCO_3$$

反应 4h 左右时，放出剩余气体，经吸氨塔将氨回收。当温度降至 110℃时，即可放料，经过滤机过滤洗涤后，排除废渣。溶液送入蒸氨塔进行脱氨，可回收氨水。硼酸铵是很不稳定的，随 pH 值的变化而变换结合形式，在蒸氨时，随氨的逸出，使水解平衡向析出游离的硼酸方向转移，即反应如下：

$$4(NH_4)H_2BO_3\longrightarrow(NH_4)_2B_4O_7+2NH_3+5H_2O$$
$$(NH_4)_2B_4O_7\longrightarrow NH_4HB_4O_7+NH_3$$
$$5NH_4HB_4O_7\longrightarrow 4NH_4B_5O_8+NH_3+3H_2O$$
$$NH_4B_5O_8+7H_2O\longrightarrow 5H_3BO_3+NH_3$$

当蒸至氨硼比（摩尔比）低于 0.04 时，蒸氨后的溶液经浓缩、冷却结晶、分离、干燥即得合格产品。分离之母液可返回配料或稀释料浆，回收氨水经 $CO_2$ 碳化循环使用。工艺流程如图 8 所示。

### 2.3.5.　电解电渗析法

该法是以工业硼砂溶液为原料，在电解电渗析槽中

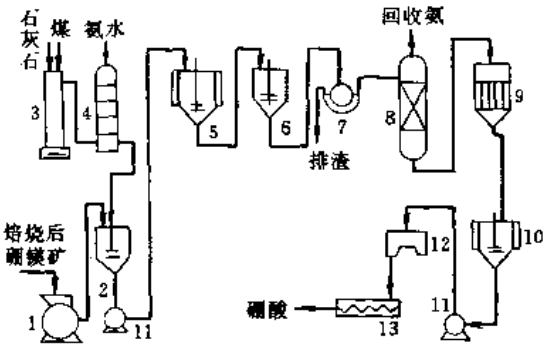



图 8　碳氨法制取硼酸工艺流程图
1—粉碎机；2—配料罐；3—石灰窑；4—碳化塔；
5—浸取釜；6—料浆罐；7—过滤机；8—蒸氨塔；
9—蒸发器；10—结晶器；11—泵；
12—离心机；13—干燥器

直流电的作用下，阳阴极室分别制得硼酸和碳酸钠，其原理如下：

电解电渗析槽中，阳极室和阴极室被阳离子交换膜分开，往阳极室中加入硼砂溶液，称为阳极液；往阴极室中加入碳酸氢钠溶液为阴极液。通入直流电后，在电场作用下，阳极液中钠离子通过离子膜迁移到阴极室，达到钠离子被从阳极室分离出去的目的，在阳极室制得硼酸。

阳极上发生的反应：

$$2OH^- - e\longrightarrow\frac{1}{2}O_2+H_2O$$

在阳极室中随着氧气的放出和 $Na^+$ 的迁移，$Na^+$，$OH^-$ 浓度下降，酸度提高，于在阳极室 $H_2CO_3$，$HCO_3^-$ 就会分解放出 $CO_2$。即：

$$H_2CO_3\longrightarrow CO_2\uparrow+H_2O$$
$$HCO_3^-+H^+\longrightarrow CO_2\uparrow+H_2O$$

阴极上发生的反应：

$$2H^++2e\longrightarrow H_2\uparrow$$

于是阴极液 pH 值上升，$HCO_3^-$ 就电离成 $CO_3^{2-}$ 与从阳极室迁移过来的 $Na^+$ 结合，形成 $Na_2CO_3$，故阴极室中的碳酸氢钠逐渐转化为碳酸钠。

含有硼酸的阳极室流出液，经蒸发、结晶、分离就制得硼酸。

阴极室流出液含有碳酸钠和碳酸氢钠，可返回碳碱法制取硼砂配料工序，加以利用，工艺流程见图 9 所示。

### 2.3.6.　多硼酸钠法

多硼酸钠法制硼酸是在碳酸法制硼酸和碳碱法制硼砂的基础发展起来的，碳酸法制硼酸不用碳酸钠做分解剂，碳碱法制硼砂用超过理论值的碳酸钠做分解剂，而该法所用碳酸钠量介于两者之间，即按碳碱法计算的消耗碳酸钠理论量的 1/3 左右，其反应压力由碳碱法的

0.6MPa，提高到1.0MPa左右，反应生成物不是四硼酸钠，而是比它含硼多而含钠少的多硼酸钠。反应如下：

$$x(2MgO\cdot B_2O_3)+yNa_2CO_3+(2x-y)CO_2 \longrightarrow yNa_2O\cdot xB_2O_3+2xMgCO_3$$

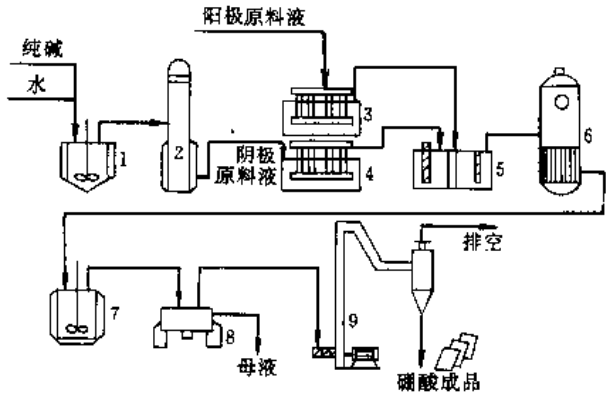



图9 电解电渗析制取硼酸工艺流程图

1—配碱罐；2—碳化塔；3—阳极原料液控制过滤器；4—阴极原料液控制过滤器；5—电解电渗析槽；6—蒸发器；7—结晶器；8—分离机；9—气流干燥器

再将过滤分离除去矿渣，含有多硼酸钠溶液用硫酸中和就制得硼酸。反应如下：

$$yNa_2O\cdot xB_2O_3+yH_2SO_4+(3x-y)H_2O \longrightarrow 2xH_3BO_3+yNa_2SO_4$$

分离硼酸后的母液、用少量纯碱调pH值到4～5，经浓缩，高温分离副产品硫酸钠，二次母液返回碳解配料。

该法与硼砂硫酸法制取硼酸相比，所消耗的碳酸钠和硫酸大幅度下降。工艺流程见图10。

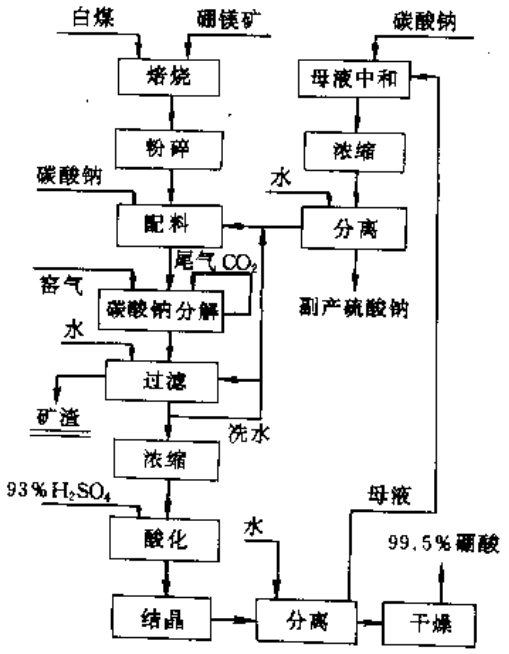



图10 用多硼酸钠法制硼酸工艺流程示意图

### 2.3.7. 特种用途硼酸的制备

为了满足特殊用途，将工业硼酸热溶于无离子水中，过滤除去不可溶的机械杂质，经冷却结晶，分离，又除去可溶性杂质，气流干燥等制得电容器用硼酸，试剂硼酸和医用硼酸。

## 2.4. 产品规格与分析方法

(1) 产品规格 工业硼酸为洁白细小晶体或鳞片状晶体。硼酸产品的中国标准见表7。

表7 中国硼酸产品标准 GB 538—82

| 指标名称 | | 指标 | |
|---|---|---|---|
| | | 一级品 | 二级品 |
| 硼酸 ($H_3BO_3$)，% | ≥ | 99.5 | 96.5 |
| 水不溶物，% | ≤ | 0.05 | 0.15 |
| 硫酸盐 ($SO_4$)，% | ≤ | 0.10 | 0.40 |
| 氯化物 (Cl)，% | ≤ | 0.01 | 0.05 |
| 铁 (Fe)，% | ≤ | 0.003 | 0.005 |

由井盐卤水法和盐酸法生产的硼酸，其氯化物含量允许一级品不大于0.10%，二级品不大于0.15%。由碳氨法生产的硼酸，其氨 ($NH_3$) 含量允许一级品不大于0.50%；二级品不大于0.90%。

前民主德国和前苏联的工业标准分别见表8和表9。

表8 前民主德国工业硼酸标准 TGL 10797—1961

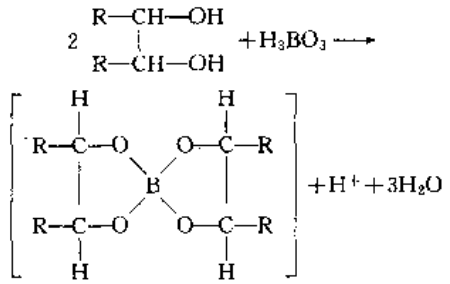
| 指标名称 | | 1级 | I级 |
|---|---|---|---|
| 硼酸含量 ($H_3BO_3$)，% | ≥ | 98.7 | 98.5 |
| 水分，% | ≤ | 1.0 | 1.0 |
| 氯化物 (Cl)，% | ≤ | 0.1 | 0.1 |
| 硫酸盐 ($SO_4$)，% | ≤ | 0.25 | 0.5 |
| 铁 ($Fe_2O_3$)，% | ≤ | 0.001 | 0.005 |

表9 前苏联硼酸标准 ГОСТ 2629—78

| 指标名称 | | 工业级 |
|---|---|---|
| 硼酸含量 ($H_3BO_3$)，% | ≥ | 99.6 |
| 水不溶物，% | ≤ | 0.01 |
| 硫酸盐 ($SO_4$)，% | ≤ | 0.20 |
| 重金属 (Pb)，% | ≤ | 0.001 |
| 铁 (Fe)，% | ≤ | 0.002 |

（2）分析方法

a. 硼酸含量的测定：硼酸是一种无机弱酸，不能用标准碱溶液直接滴定，需采用加入甘露醇或转化糖络合生成酸性较强的甘露醇或糖硼酸，然后以溴甲酚绿-甲基红-酚酞混合作为指示剂，用标准碱液滴定。反应如下。



$$NaOH+H^+ \longrightarrow Na^+ + H_2O$$

b. 水不溶物含量的测定　用无离子水溶解、过滤、干燥恒重法测其水不溶物含量。

c. 硫酸盐含量的测定　在酸性溶液中，微量的硫酸盐与氯化钡生成白色的硫酸钡混浊溶液，与标准进行比浊，测定硫酸盐的含量。

d. 氯化物含量的测定　用汞量法滴定。

e. 铁含量的测定　用邻菲咯啉作为显色剂，在分光光度计上测定其光密度，与标准溶液比较。

## 2.5. 毒性与安全

硼酸自身的毒性较小，只有在误食 50g 以上，才有中毒现象反映，主要损害中枢神经。但在生产过程中，尤其是酸法制取硼酸，对操作人员的危害较大，如硫酸法在生产过程有三氧化硫产生，三氧化硫与蒸汽作用，形成酸雾。盐酸法生产过程有盐酸气扩散，硝酸法生产有 NO 和 $NO_2$ 产生，这些酸气不但对设备腐蚀严重，而且对人的眼睛和呼吸道有刺激作用，可使结膜充血、咳嗽、呼吸困难、声带痉挛，严重时引起支气管炎及肺炎，甚至窒息。

在酸法制取硼酸操作过程中，要求操作人员应戴好防护用品，保持现场良好的通风，尤其是硼酸干燥工序，不但防止酸气的伤害，还要有防尘和降低噪音的设施。

## 2.6. 包装与贮运

硼酸包装于内衬塑料袋的塑料编织袋或麻袋中，每袋净重 50kg。包装袋上应涂刷牢固的硼酸等字样标志。

包装好的硼酸，应贮存于干燥清洁的仓库内，不得露天堆放，应避免雨淋或受潮。

运输时应有遮盖物，亦不应与潮湿物和其他有色的原料混合堆置。运输工具必须干燥清洁。

## 2.7. 用　途

硼酸在国民经济占有极其重要位置，随着科学技术的发展，它的用途更为广泛。

硼酸大量用于玻璃工业，特别是光学玻璃、耐酸、耐热玻璃的制造，它能改善玻璃制品耐热性能和透明性能，提高玻璃制品的机械强度，缩短熔融时间。也用于制造无碱玻璃纤维，这种玻纤广泛用作建筑材料、绝缘材料、增强材料等。

在搪瓷、陶瓷工业中，硼酸用以增加搪瓷产品的光泽和坚牢度，也可用做釉药和颜料成分。

在冶金工业中，可做添加剂、助熔剂及制造含硼的合金，特别是硼铁，硼钢，由于有少量的硼，大大改善钢的性质，提高了强度和良好轧延性，具有优良耐腐性。

在医药中用作杀菌剂、杀虫剂；在农业上用作防腐剂，用作微量元素硼肥，对多种作物有增产效果、对某些作物还有防病作用，如甜菜、亚麻等。

在金属焊接、皮革、照相、染料、耐热防火织物、人造宝石、化妆品等方面都用到硼酸。同时硼酸自身是制造各种硼化物的重要原料，而这些硼化物广泛用于工农业生产和尖端科学技术及国防工业等方面。

# 3. 硼　砂

硼砂（borax）[1303-96-4]，$Na_2B_4O_7\cdot10H_2O$，分子量 381.37。

## 3.1. 物理性质

硼砂学名为十水四硼酸钠，无色半透明晶体或白色结晶粉末，无臭，味咸。相对密度为 1.730[7]。在 120℃失去一分子结晶水，在 320℃失去全部结晶水。在空气中风化。熔点 741℃、沸点 1575℃，同时分解。不溶于醇，稍溶于冷水，易溶于热水，水溶液呈弱碱性。四硼酸钠在高于 56℃时自溶液中成五水化合物析出，$Na_2B_4O_7\cdot5H_2O$ [12045-88-4]，低于 56℃时则生成十水化合物。在空气中可缓慢风化，熔融时呈无色玻璃状。硼砂有杀菌作用，口服对人有害。硼砂在水中的溶解度[8]曲线见图 11。

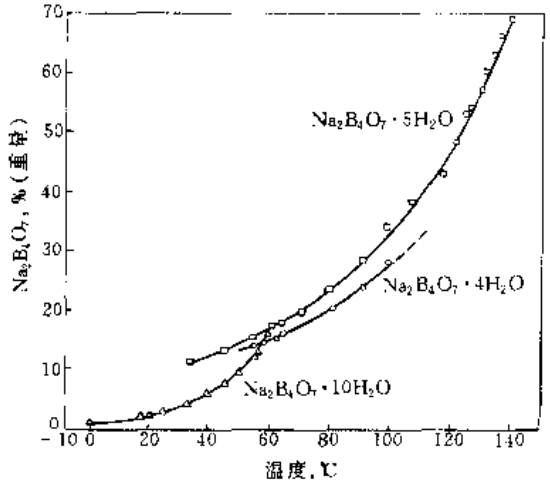



图 11　硼砂水溶液溶解度曲线

硼砂在有机溶剂中溶解度[8]见表10。

**表10 硼砂在有机溶剂中的溶解度**

| 溶剂 | 温度 ℃ | 硼砂,% (重量) |
|---|---|---|
| 甘油 | | |
| 98.5% | 15.5 | 60① |
| 98.5% | 20 | 52.6 |
| 86.5% | 20 | 47.1 |
| 乙二醇 | 25 | 41.6 |
| 二甘醇(一缩二乙二醇) | 25 | 18.6 |
| 甲醇 | 25 | 19.9 |
| 46.5%(体积)乙醇溶液 | 15.5 | 2.48 |
| 95%(体积)乙醇溶液 | 36 | 约0.24 |
| 丙酮 | 25 | 0.64 |
| 乙酸乙酯 | 25 | 0.14 |

① 溶解度单位:g(无水物)/100g 甘油。

十水硼砂在烘箱内加热后剩余的水,mol 见表11[9]。

**表11 $Na_2B_4O_7\cdot10H_2O$ 在加热过程中剩余的水,mol**

| 加热时间 h | 加热温度,℃ 80 | 100 | 150 | 175 | 190 | 200 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 2 | | 4.22 | 1.74 | 1.51 | 1.36 | |
| 6 | | 3.70 | 1.64 | 1.48 | 1.32 | |
| 14 | | 3.44 | 1.57 | 1.39 | 1.28 | |
| 128 | | | | | 1.11 | |
| 恒重 | 3.4① | 1.8② | | | | 1.1① |

① 无定形物或五水物结晶。

② 无定形物。

在0～60℃范围内,$Na_2B_4O_7$-$B_2O_3$-$H_2O$ 系统溶解度等温线见图12[8]。

硼砂水溶液的pH值见表12[10,11]。

**表12 硼砂水溶液pH值**

| 浓度,mol/L | 0.25 | 0.1 | 0.05 | 0.01 |
|---|---|---|---|---|
| pH | 9.3 | 9.31 | 9.26 | 9.20 |

硼砂与各种常见碱类的pH值比较见表13[10]。

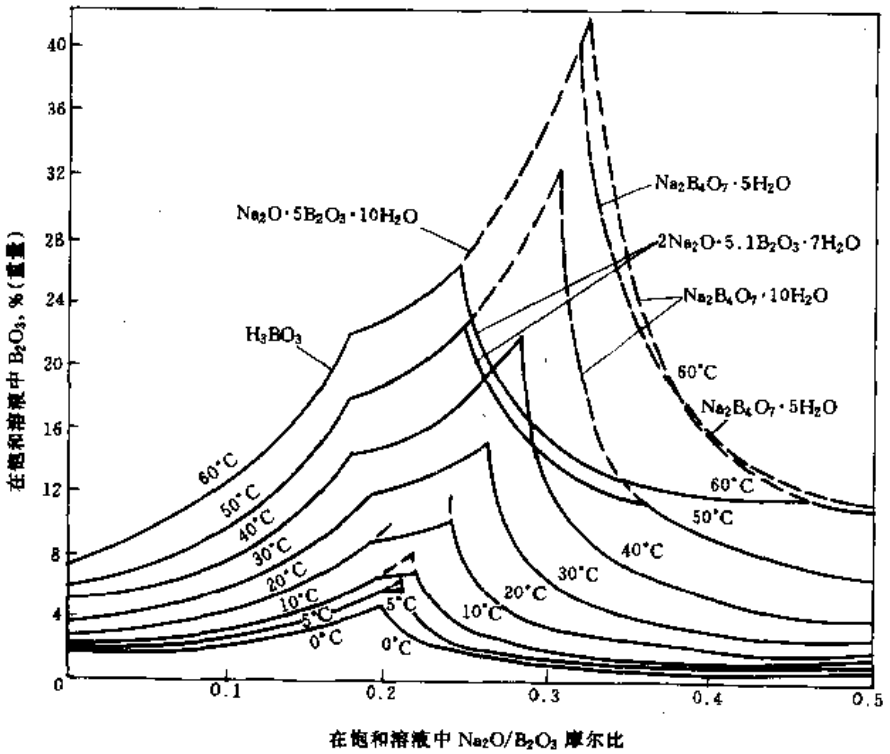


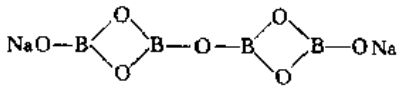

图12 在0～60℃范围内,$Na_2B_4O_7$-$B_2O_3$-$H_2O$ 系统溶解度等温线

表 13　硼砂及几种常见碱类的 pH 值比较

| 浓　度 %(重量) | 20℃ 时的 pH 值 | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | NaOH | $Na_2CO_3$ | $Na_2SiO_3$ | $Na_3PO_4$ | $Na_2B_4O_7$ | $NaBO_2$ |
| 0.1 | 11.9 | 10.7 | 11.3 | 11.0 | 9.26 | 10.70 |
| 0.5 | 12.7 | 11.3 | 12.1 | 11.8 | 9.23 | 11.04 |
| 1.0 | 13.1 | 11.4 | 12.3 | 11.9 | 9.24 | 11.18 |
| 2.0 | 13.3 | 11.5 | 12.7 | 12.2 | 9.24 | 11.36 |
| 5.0 | 13.8 | 11.6 | 13.1 | 12.4 | 9.32 | 11.72 |

## 3.2.　化学性质

在硼砂的晶体中，$[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$ 离子通过氢键连接成链状结构，链与链之间通过 $Na^+$ 离子以离子键结合，水分子存在于链之间。所以硼砂的分子式按化学结构应写为 $Na_2B_4O_5(OH)_4\cdot 8H_2O$。失水后为[12]：



硼砂与酸、碱及金属氧化物反应。硼砂与酸反应生成硼酸及相应的钠盐：

$$Na_2B_4O_7\cdot 10H_2O+2HCl\longrightarrow 4H_3BO_3+2NaCl+5H_2O$$

硼砂与碱反应生成偏硼酸盐：

$$Na_2B_4O_7\cdot 10H_2O+2NaOH\longrightarrow 4NaBO_2+11H_2O$$

硼砂同 $B_2O_3$ 一样，在熔融状态能溶解一些金属氧化物，并依金属的不同显出特征的颜色。例如：

$$Na_2B_4O_7+CoO\xlongequal{}2NaBO_2\cdot Co(BO_2)_2$$

（蓝宝石色）

因此，在分析化学中可以用硼砂来作硼砂珠试验，以鉴别金属离子。故此性质被用于搪瓷，玻璃工业和焊接金属，可制造特种光学玻璃和人造宝石。

硼砂着色珠试验见表 14[13]。

表 14　硼砂着色珠试验所显颜色

| 着色元素 | 氧　化　珠 | | 还　原　珠 | |
|---|---|---|---|---|
| | 热 | 冷 | 热 | 冷 |
| 钴 Co | 蓝 | 蓝 | 蓝 | 蓝 |
| 铬 Cr | 暗黄至红 | 绿 | 绿 | 绿 |
| 铜 Cu | 绿 | 蓝绿至浅蓝 | 无色 | 红似火漆，不透明① |
| 铁 Fe | 黄红 | 黄至无色 | 黄绿色 | 带绿色 |
| 锰 Mn | 紫② | 红紫② | 无色 | 无色 |
| 钼 Mo | 黄③ | 无色③ | 棕 | 棕黑 |
| 镍 Ni | 紫，时间很短 | 红棕 | 无色或灰色① | 无色或灰④ |

续表

| 着色元素 | 氧　化　珠 | | 还　原　珠 | |
|---|---|---|---|---|
| | 热 | 冷 | 热 | 冷 |
| 钛 Ti | 带黄色 | 无色 | 黄棕 | 黄棕 |
| 铀 U | 黄红 | 黄 | 绿⑤ | 绿⑤ |
| 钒 V | 带黄色 | 带黄绿色 | 带棕色 | 带浅绿色 |
| 钨 W | 黄至无色 | 无色 | 黄 | 浅棕色 |
| 钕 Nd⑥ | 几乎无色 | 微带红紫 | 几乎无色 | 带红紫色甚微 |
| 镨 Pr⑥ | 浅绿 | 暗橄榄绿 | 浅绿 | 暗橄榄绿 |

① 先把珠子在氧化焰中和少量锡或锡盐熔合，然后再移到还原焰中，很是灵敏。

② 在十分饱和时为黑色。

③ 只有在很好的，完全没有还原成分的氧化焰中才如此。

④ 是由很细的分散的金属镍给出的。

⑤ 十分饱和时在迅速地断续地用氧化焰烧时为暗绿色并且浑浊，在用显微镜观察时可看到珠子内有 $U_3O_8$ 的正规结晶。

⑥ 最好把热的珠子用镊子夹扁，并用小分光镜观察其特有的吸收光谱。

硼砂溶液与一些物质的反应见表 15[14]。

表 15　硼砂溶液与一些物质的化学反应

| 试　剂 | 反　应　产　物 |
|---|---|
| 铵盐 | 氨 |
| CO① | 甲酸 |
| $SO_2$ | 浓溶液中生成 $NaHSO_3$ 沉淀 |
| 硫 | 黄色溶液；被 HCl 沉淀 |
| $Ag_2S$ | 溶液，为酸或 $CO_2$ 沉淀 |
| $Sb_2S_3$ | 溶液，冷却后产生沉淀 |
| $I_2$（沸腾） | $NaI+NaIO_3+H_3BO_3$ |
| $HgCl_2$ | 红棕色的 HgO（?） |
| $HgCl_2+NH_4Cl$ | 白色沉淀 |
| 多羟基醇类 | 酸性溶液 |

① 160℃，2.03MPa（20atm），1h。

## 3.3.　制　备

生产硼砂的原料主要是天然硼矿物，硼矿物因地质环境成因条件所致，其矿物结构不同，故此各国的加工方法也不尽相同，如前苏联以硼镁矿为主的硼资源，而且镁含量相对偏低，采用硫酸法制取硼酸后，其硼酸与碱反应制取硼砂。美国以天然硼砂和斜方硼砂为主要硼资源，用水溶解直接制得硼砂。按目前硼矿物加工难易程度可归纳为：水溶法，碱法和酸碱法，碱法还可分为常压碱解法、加压碱解法、碳碱法及快速碱解法等。

### 3.3.1.　水溶法

水溶法生产硼砂的工艺过程很简单，主要用于易加

工的天然硼砂和斜方硼砂。

天然硼砂 将开采出的天然硼砂粉碎过筛后，与热稀硼砂母液混合，加热溶解，经磁力除铁和机械除杂、过滤除渣，在浓的硼砂溶液中，加入浮选剂浮选出十水硼砂，再控制不同的结晶度，结晶分离，即可制得成品硼砂。工艺流程见图13。

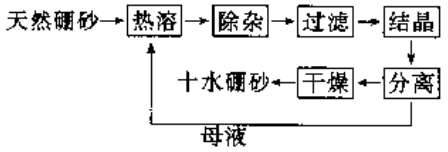



图13 天然硼砂制硼砂流程示意图

斜方硼砂 将开采出的斜方硼砂用颚式破碎机粉碎至50mm以下，送入溶浸槽中溶浸，温度控制在125℃，溶浸约3min，然后将料浆进入30目孔的湿式筛过滤，除去不溶物，将料浆升温至90℃，再通过热交换器使料浆升温至100℃，进入增稠器。加入0.2%絮凝剂助沉，温度保持在100℃，停留8h，将增稠器上层清液，送往真空结晶器冷却结晶，利用控制温度和加料速度，可改变结晶粒度，当结晶冷却到42～46℃时，用卧式螺旋卸料离心机分离，洗涤。将含水分6%左右的湿晶体用沸腾干燥器干燥，过筛后即得成品硼砂。工艺流程见图14。

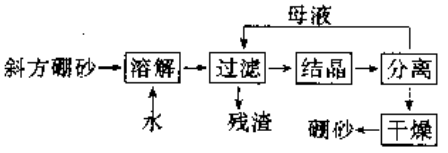



图14 斜方硼砂加工流程示意图

水溶法制硼砂是一个物理过程，在不需要其他化工原料的情况下，即可制得合格的硼砂。

### 3.3.2. 碱法加工

碱分解含硼的非金属矿物制取硼砂，是目前国际上普遍采用的加工方法，其分解剂可为氢氧化钠、碳酸钠、碳酸氢钠和硫化钠。根据矿种可以采用单一分解剂，也可以用两种分解剂配合使用，就其分解气氛而言，在一定的反应温度下，又分为加压和常压。不管采用何种手段，一般硼矿石大都需要预处理。

(1) 硼矿物的预处理 天然硼矿物由于地质成因的差异，矿物结构，脉石类别以及三氧化二硼的含量等都有很大的不同，为了提高矿石的活性，达到提高硼总收率的目的，将硼矿石经焙烧和粉碎预先处理。例如硼镁矿就是典型例子。

硼镁矿除含有硼镁石外，还含有多种的伴生脉石，如蛇纹石、白云石、菱镁石等。矿石的晶体造成结构紧密，硬度较高，化学活性很低，在碱法加工工艺中不能使用。矿石必须经焙烧。焙烧后结构疏松、硬度降低，易粉碎，更主要的是提高活性，使其三氧化二硼较易与分解剂反应。焙烧质量的好坏，对其分解率高低起着决定性的作用，因此在工业加工过程中，一定力求防止生烧和过烧。

焙烧温度主要根据各自矿种的差热曲线初步确定。脉石以菱镁石和白云石为主的硼镁矿的差热曲线见图15a、b，脉石以蛇纹石为主的差热曲线见图16。

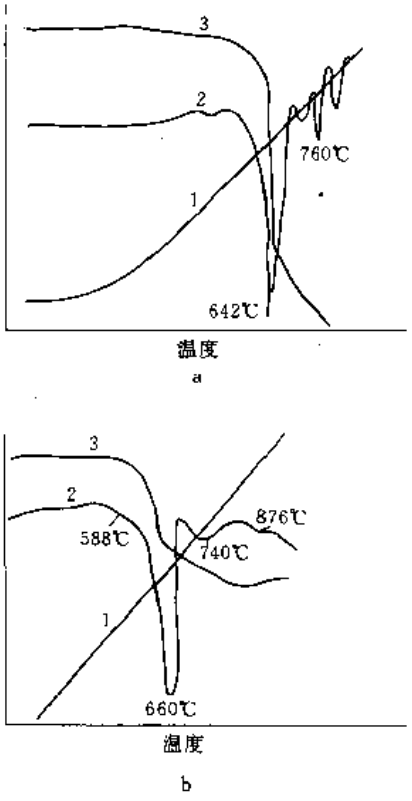



图15 脉石为菱镁石和白云石的硼镁矿差热曲线
1—升温曲线；2—吸热曲线；3—失重曲线

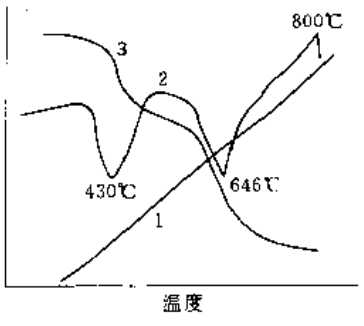



图16 脉石为蛇纹石的硼镁矿差热曲线
1—升温曲线；2—吸热曲线；3—失重曲线

焙烧过程硼镁矿发生如下反应。

主反应：

$$2MgO\cdot B_2O_3\cdot H_2O \xrightarrow{620\sim680\,^\circ C} 2MgO\cdot B_2O_3 + H_2O\uparrow$$

硼镁石

副反应：

$$Mg_3Si_4O_{11}\cdot 3Mg(OH)_2\cdot H_2O \xrightarrow{500\sim750\,^\circ C}$$

蛇纹石

$$Mg_3Si_4O_{11} + 3MgO + 4H_2O\uparrow$$

$$MgCO_3 \xrightarrow{650\,^\circ C} MgO + CO_2\uparrow$$

菱镁石

$$CaMg(CO_3)_2 \xrightarrow{730\sim910\,^\circ C} CaO + MgO + 2CO_2\uparrow$$

白云石

$$CaCO_3 \xrightarrow{650\sim900\,^\circ C} CaO + CO_2\uparrow$$

方解石

$$Mg(OH)_2 \xrightarrow{500\,^\circ C} MgO + H_2O\uparrow$$

水镁石

$$4Fe_3O_4 + O_2 \xrightarrow{300\sim400\,^\circ C} 6Fe_2O_3$$

磁铁矿

最佳焙烧温度根据如下原则确定。首先根据矿石的热谱曲线测定的结果，大致探明焙烧温度的范围，即吸热曲线上的吸热谷（最低点）对应的温度，其次从实测矿粉的碱解率和相应的再烧失率或者测定矿粉的活性，选择较为理想的焙烧温度。对于有一定实践经验的人，可以从热谱曲线测定的结果直接选定。

焙烧好的块矿，经粉碎，其粒度为 90%通过 160 目。

（2）加压碱解法　该法是在常压碱解法基础上发展起来的。

将预处理的熟矿粉与氢氧化钠溶液混合，在 0.3～0.4MPa 压力和 150～155℃温度下进行碱解反应，反应时间为 6～10h，其反应为：

$$2MgO\cdot B_2O_3 + 2NaOH + H_2O \longrightarrow 2NaBO_2 + 2Mg(OH)_2\downarrow$$

混料时加入 NaOH 的量为理论量的 160～200%。碱解罐可用夹套加热或直接蒸汽加热。

碱解后的料浆用过滤机进行过滤和逆流洗涤，用逆流套洗方法或蒸发使溶液浓度保持在 28～32°Bé，然后进行碳化，借助于通入二氧化碳使偏硼酸钠转化为硼砂，其反应为：

$$4NaBO_2 + CO_2 \longrightarrow Na_2B_4O_7 + Na_2CO_3$$

溶液中过剩的氢氧化钠，也与二氧化碳反应：

$$2NaOH + CO_2 \longrightarrow Na_2CO_3 + H_2O$$

如通入二氧化碳过多时则有碳酸氢钠生成。

$$Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O \longrightarrow 2NaHCO_3$$

将影响分离和成品质量，因此需严格控制碳化终点，一般控制 pH 值为 9.4 左右。

碳化完成液经冷却结晶、分离、干燥即得合格十水硼砂。

分离出的母液含四硼酸钠和碳酸钠，经苛化、过滤、蒸浓后返回碱解配料使用。反应如下：

$$CaO + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2$$

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \longrightarrow 2NaOH + CaCO_3\downarrow$$

$$Na_2B_4O_7 + 2NaOH \longrightarrow 4NaBO_2 + H_2O$$

二氧化碳和氧化钙由石灰石在石灰窑内煅烧而得。工艺流程见图 17。

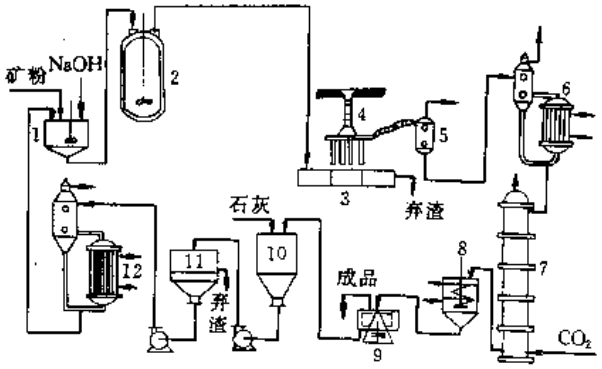



图 17　加压碱解法生产硼砂工艺流程图

1—配料罐；2—碱解釜；3—叶片槽；4—叶片过滤机；5—真空气泡；6—减压蒸发器；7—碳化塔；8—结晶器；9—离心机；10—苛化器；11—过滤器；12—蒸发器

在生产过程中排出的废渣可做含硼钙镁磷肥，还可制取碳酸镁、氧化镁等，或电解制金属镁。废渣也是一种较好的化学稳定剂，在钢铁生产中能用以抑制烧结矿的液化。

近些年来，对含脉石为菱镁石和白云石较多的硼镁矿研究表明[15]，焙烧处理后，熟矿粉中含有大量的游离氧化镁和氧化钙，利用化学反应热和氢氧化钠浓度与沸点的关系，在低液固比下（即高浓度 NaOH），快速的分解硼镁矿，既达到节能目的，又缩短反应时间，同时使碱解连续化。其分解过程如下。

将含有一定量的游离氧化镁和氧化钙的硼镁矿熟粉，与固碱按理论量的 160～200%混合，与水按比例（液固比 0.4～0.8）同时投入双螺杆反应器，首先固碱溶于水，释放出碱的溶解热，温度较高的碱液又促进氧化钙、氧化镁产生水合反应，释放热及氢氧化钠和焦硼酸镁的反应热，在 5～10min 内，于常压下温度可升至 140～160℃，料浆在双螺杆反应器内前边反应，20～30min 就可完成，反应好的稠料浆，经打浆、过滤，滤液按加压碱解法后处理方法完成即可。

（3）碳碱法　将预处理的硼矿粉与碳酸钠溶液混合，在碳解罐内进行反应，加入碳酸钠量为理论量的 105～115%，碳解罐是夹套加热，温度为 135℃左右，通入 $CO_2$ 浓度为 30～36%的净化空气，反应压力控制在

0.55～0.6MPa。矿粉中的 $B_2O_3$ 被浸出生成四硼酸钠转入溶液中，反应为：

$$2(2MgO\cdot B_2O_3)+Na_2CO_3+2CO_2+xH_2O \longrightarrow Na_2B_4O_7+4MgO\cdot 3CO_2\cdot xH_2O\downarrow$$

碳酸钠用量不可过多，否则蒸发时发生逆反应，而影响产量。其反应为：

$$Na_2B_4O_7+Na_2CO_3 \longrightarrow 4NaBO_2+CO_2$$

碳解后的料浆经压滤机过滤除去残渣、逆流洗涤、所得的清液经浓缩（如果经逆流洗涤溶液浓度达到要求则可不用浓缩）、冷却结晶、分离、干燥即得合格硼砂。工艺流程见图18。

（4）碱熔法 对于难加工的硼矿石采用碱熔法制取硼砂。硼矿石经焙烧、粉碎，或者矿石直接粉碎与碳酸钠、硫化钠及氢氧化钠混均，进行焙烧，完成固相反应。如硅硼钙矿反应如下：

$$2(2CaO\cdot B_2O_3\cdot 2SiO_2\cdot H_2O)+5Na_2CO_3 \xrightarrow{800\sim850℃} Na_2B_4O_7+4Na_2SiO_3+4CaO+5CO_2\uparrow+2H_2O\uparrow$$

在高温焙烧下的硅钙硼石，经粉碎至0.25～0.5mm，与碳酸钠混匀，在800～850℃下焙烧0.5h。碳酸钠用量为理论量的123%，烧后加水浸，在100℃下，蒸煮2～3h。浸取过程中过量碳酸钠加入氧化钙进行苛化反应生成氢氧化钠，又与硼砂反应生成偏硼酸钠，浸取料液过滤，碳化制得硼砂和碳酸钠。进行冷却结晶、分离、干燥即得合格硼砂。

### 3.3.3. 特种硼砂的制备

（1）五水硼砂 用工业十水硼砂为原料，利用重结晶或者加热脱水的办法制取五水硼砂。前者热能消耗低而易控制，所以一般工业生产采用重结晶的工艺方法制取五水硼砂。

将工业十水硼砂于大于95℃温度下，溶解在一定比例的水中，水：硼砂=1.0：0.66。按硼砂水溶液溶解度曲线（见图11），使其结晶温度控制在高于56℃，逐步析出五水硼砂，在60℃左右进行快速分离，即制得五水硼砂。分离后的母液经蒸发返回十水硼砂溶解工序。或者继续冷却，在30℃左右下，结晶分离制取十水硼砂。工艺流程见图19。

（2）无水硼砂 采用熔融法将十水硼砂经熔融脱水制取。其原理为：

$$Na_2B_4O_7\cdot 10H_2O \xrightarrow{加热} Na_2B_4O_7+10H_2O\uparrow$$

其过程是：将工业十水硼砂放入熔融炉里，在常压下进行熔融脱水，脱水温度控制在750℃以上。熔融的硼砂由熔融炉底部流出，在不锈钢槽内进行冷却，经粗碎、细碎、筛选至粒度达到要求即为成品。工艺流程见图20。

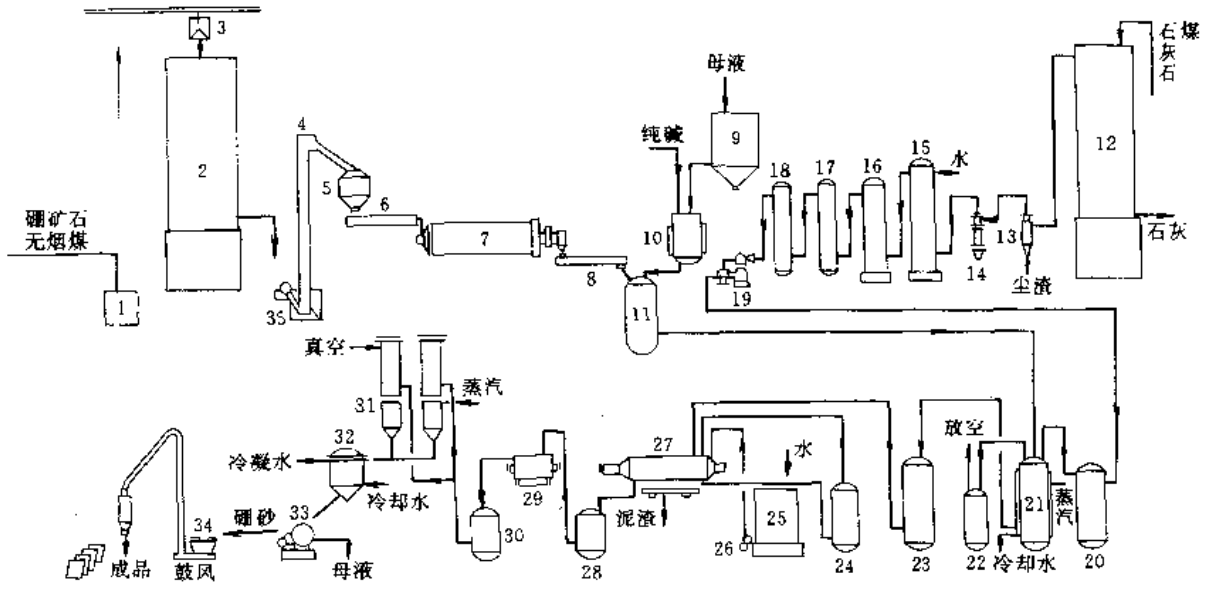



图18 碳碱法生产硼砂流程示意图

1—料坑；2—竖窑；3—上料斗；4—斗式提升机；5—贮料斗；6、8—输料机；7—球磨机；9—母液罐；10—配碱罐；11—混料罐；12—石灰窑；13，14—旋风分离器；15—洗涤塔；16—填料塔；17，18—干燥塔；19—空压机；20—贮气罐；21—碳解罐；22—尾气罐；23—料浆罐；24—小度水罐；25—热水罐；26—水泵；27—压滤机；28—大度水罐；29—二次过滤机；30—二次母液罐；31—蒸发器；32—结晶罐；33—离心机；34—气流干燥机；35—颚式破碎机

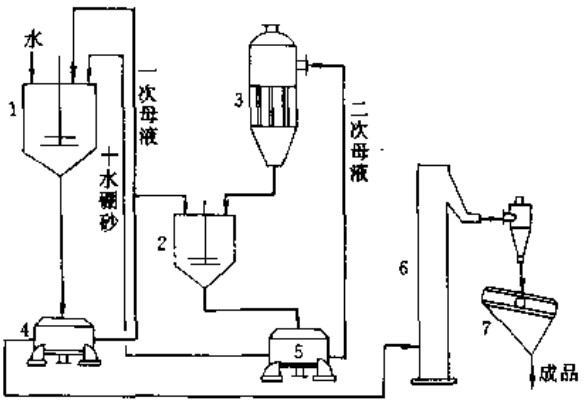



图 19　重结晶法制取五水硼砂生产流程示意图
1—溶解结晶罐；2—十水硼砂结晶罐；3—蒸发器；
4，5—离心机；6—气流干燥机；7—分选筛

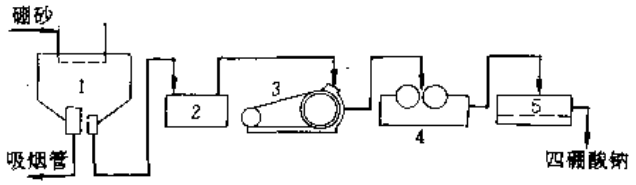



图 20　熔融法制取四硼酸钠生产流程示意图
1—熔融炉；2—冷却槽；3—颚式破碎机；
4—辊式破碎机；5—筛选机

(3) 专用硼砂　专用硼砂生产与专用硼酸生产过程基本相同。原料采用工业十水硼砂。将无离子水加热至 90～100℃之间，投入工业十水硼砂使之溶解，其浓度控制 20～25%，经过滤，冷却结晶，分离，干燥等工序即制得电容硼砂、试剂硼砂和医药硼砂。

三种硼砂生产都用不锈钢设备装置中加工，但质量标准要求不同。

## 3.4.　产品规格与分析方法

硼砂外观为白色细小结晶体。中国、前苏联、英国工业硼砂标准分别见表 16～18。

**表 16　中国工业硼砂质量标准　GB 537—84**

| 指　　标 | | 一级 | 二级 |
|---|---|---|---|
| 十水合四硼酸钠 ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$)，% | ≥ | 99.5 | 95.0 |
| 碳酸钠 ($Na_2CO_3$)，% | ≤ | 0.20 | 0.30 |
| 水不溶物，% | ≤ | 0.04 | 0.04 |
| 硫酸钠 ($Na_2SO_4$)，% | ≤ | 0.20 | 0.20 |
| 氯化钠 (NaCl)，% | ≤ | 0.05 | 0.05 |
| 铁 (Fe)，% | ≤ | 0.002 | 0.002 |

**表 17　前苏联工业硼砂质量标准　ГОСТ 8429—77**

| 指　　标 | | 优　级 | 一　级 |
|---|---|---|---|
| 含量，(水合物)，% | ≥ | 99.5 | 94.0 |
| 碳酸钠(以 $CO_2$ 计)，% | ≤ | 0.1 | 0.2 |
| 水不溶物，% | ≤ | 0.04 | 0.01 |
| 硫酸钠(以 $SO_4$ 计)，% | ≤ | 0.1 | 0.2 |
| 重金属(Pb)，% | ≤ | 0.005 | 0.01 |
| 砷(As)，% | ≤ | 0.001 | 0.001 |

**表 18　英国工业硼砂质量标准　BS 3576—80**

| 指　　标 | | 工　业　级 |
|---|---|---|
| 含量，% | ≥ | 99.5 |
| 氧化硼含量，% | ≥ | 36.5 |
| 外观 | | 无色透明结晶，白色颗粒或粉末，在干燥空气中会风化 |
| 气味 | | 无气味 |
| pH(20℃饱和水溶液) | | 9.1～9.3 |

测定方法见 2.4.。

## 3.5.　包装与贮运

硼砂包装于内衬塑料袋的塑料编织袋中，每袋净重为 50kg。

包装好硼砂袋内，应附有质量证明书，内容为：生产厂名称、产品名称、等级、批号、生产日期、净重、产品质量符合标准要求说明标准编号。

包装袋上涂刷牢固的标志。包装好的硼砂，应贮存于干燥清洁的仓库内。

运输时应有遮盖物，以免雨淋或受潮。并不应与潮湿物和其他有色的物料混合堆置。运输工具必须干燥清洁。

## 3.6.　硼泥对环境的影响和综合利用

以硼矿物为原料制取硼砂过程中，矿物本身含硼量较低，大量的脉石进入生产系统中，导致硼砂生产中产生大量废渣——硼泥。

硼泥为不溶性的固态物质，有毒物质含量极微，含量见表 19。

**表 19　硼泥有害组分**

| 组　分 | Hg | Pb | Cr | Co | As |
|---|---|---|---|---|---|
| 含量，% | $5\times10^{-8}$ | $2\times10^{-4}$ | $3\times10^{-5}$ | $4.6\times10^{-5}$ | $8\times10^{-4}$ |

但硼泥的化学组成也随原料产地和加工工艺不同而有差异。目前生产厂对硼泥没有有效的综合利用。一般是

填河或者是集中堆放。

硼是植物生长所需的微量元素之一，但如果土壤中硼含量过高，也会造成植物中毒。硼泥处理不当，乱堆乱放任随雨水冲淋流失，使硼泥中的水溶性硼和碱向外渗透，造成周围土壤中的硼含量升高和盐碱化，会破坏周围生态环境。因此，开发硼泥综合利用也是当务之急。

在农业上，利用硼泥中含有镁、硼、铁等都是植物生长所需的微量元素，以硼泥作为硼微量肥来源之一，与磷矿粉、硫酸等配制硼镁磷肥，硼镁肥及硼钙镁磷肥。也可以与含氮化肥配制复合肥。

在建筑材料上，经自然风干后，可以用此制砖、制陶粒及砌筑沙浆，其强度都有不同程度提高。

在炼铁工业上，铁精矿中加入2.0～2.5%的硼泥，对烧结矿的强化，特别是低磷、高硅磁铁的烧结，效果尚佳，同时降低焙烧温度。

硼泥的利用在制取化工产品、消防用品，塑料制品添加剂等方面都有报道。

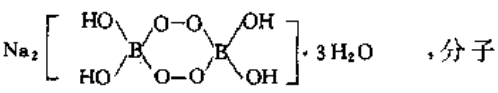
### 3.7. 用 途

硼砂主要用于玻璃和搪瓷工业中，在玻璃制品中，可增强紫外线的透射率，提高玻璃的透明度及耐热性能。在搪瓷制品中，可使瓷釉不易脱落且使其具有光泽。在特种光学玻璃、玻璃纤维、有色金属(铜)的焊接剂、珠宝的粘结剂、印染、洗涤、金的精制、化妆品、农药、肥料、硼砂皂、防腐剂、防冻剂以及医药消毒剂等方面有着广泛的应用。

硼砂是制取含硼化合物基本原料，与硼酸一样，几乎所有硼化物都由硼砂衍生制得的，这些硼化物在农业、冶金、机械、机电、军工、刀具、造纸、电子管、化工及纺织等工业部门中有着重要而广泛的用途。

## 4. 过硼酸钠

过硼酸钠(sodium perborate)，$NaBO_3 \cdot 4H_2O$，也可写成：$NaBO_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$，分子量153.86，结构式：



，分子内有活泼的过氧键[1193]。

### 4.1. 性 质

过硼酸钠为单斜晶系，是一种易于流动的白色颗粒或粉末。其结构被认为是一种二聚物，可溶于酸、碱、甘油及水。水溶液显碱性，其pH为10～11，1%溶液在20℃时，pH值为10.2。

理论活性氧含量为10.4%，水溶液不稳定，当温度大于40℃时，开始放出大量的氧气。过硼酸钠溶液的稳定性受pH值的支配，溶液的碱性越强，它的分解速度越快。结晶体在冷而干燥的条件下是稳定的，在潮湿的空气中易分解放氧。在63℃时开始溶于自身的结晶水中，并形成粘块状固体，在70℃时失去三个结晶水而形成一水过硼酸钠。纯过硼酸钠很稳定，但有游离碱或微量铁、锰、铜、钴及其盐类存在时，会促使过硼酸钠分解。过硼酸钠与稀酸作用产生过氧化氢。当以浓硫酸处理时放出氧及臭氧。

### 4.2. 制 备

生产过硼酸钠有电解法和化学法两大类。

#### 4.2.1. 电 解 法

以硼砂与碳酸钠溶液进行电解，制取过硼酸钠电解总反应为：

$$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O + 2Na_2CO_3 + 11H_2O \longrightarrow$$

$$4NaBO_3 \cdot 4H_2O + 2NaHCO_3 + 4H_2\uparrow$$

在阳极，碳酸根被氧化成过碳酸盐，与水作用得过氧化氢，再与偏硼酸根$BO_2^-$离子结合为复离子，其反应为：

$$2CO_3^{2-} \longrightarrow C_2O_6^{2-} + 2e$$

$$C_2O_6^{2-} + 2H_2O \longrightarrow 2HCO_3^- + H_2O_2$$

$$B_4O_7^{2-} + CO_3^{2-} + H_2O \longrightarrow 4BO_2^- + HCO_3^- + H^+$$

$$BO_2^- + H_2O_2 \longrightarrow (BO_2 \cdot H_2O_2)^-$$

阳极上析出少量的氧和$CO_2$，应定期往电解槽中加入碳酸钠，补充$CO_2$的损失。阴极上析出氢气，其反应为：

$$2H^+ + 2e \longrightarrow H_2\uparrow$$

在电解过程中，$Na_2B_4O_7$氧化生成$NaBO_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$时，电解液碱度降低，碳酸氢钠增加，应向槽内滴加一定量的偏硼酸钠。

生产流程见图21。将硼砂、碳酸钠加入溶料釜内，在搅拌下用蒸汽加热至沸，澄清，取上层清液调配成电解液加入到电解槽中进行电解。控制温度16～18℃，阳极采用铂铱合金网，电流密度4000A/m²，阴极采用不锈钢，电流密度2000A/m²，槽电压5.7～6.6V。电解槽示意图见图22。电解过程中为保持硼砂、碳酸钠、碳酸氢钠含量

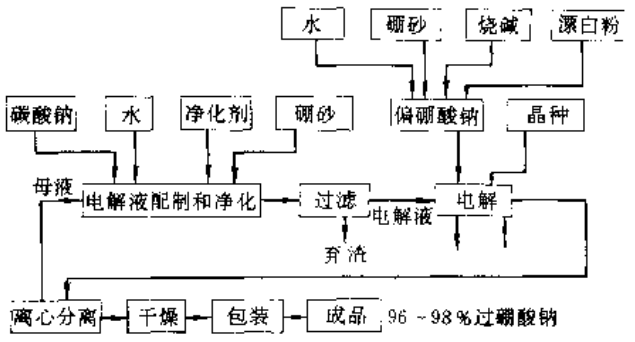



图21 电解法制过硼酸钠工艺流程图

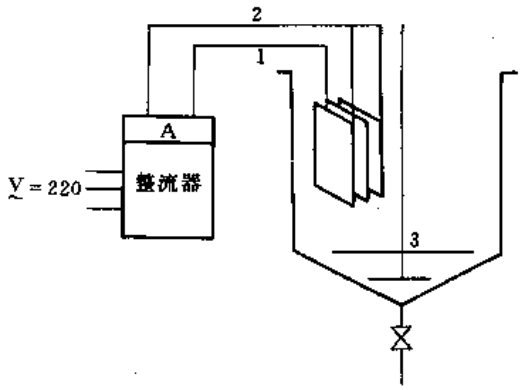



图 22　电解槽示意图
1—阳极；2—阴极；3—搅拌器

稳定，要向电解槽内加入事先配好的偏硼酸钠溶液，按适宜速度加入。当电解液中活性氧增高达到规定指标后，加入过硼酸钠晶种，继续电解。电解过程完成后放出电解液，迅速过滤，少量水清洗，用气流干燥后即得成品。结晶母液及洗涤湿品的洗水合并后用于电解液配制。电解法生产过硼酸钠在碱性条件下进行，活性氧很不稳定，极易分解，所以电流效率较低。

#### 4.2.2.　化 学 法

化学法制过硼酸钠有硼砂法和硼酸法。

硼酸法

(1) 将硼酸溶液与过氧化钠混合冷却，用酸中和溶液中的过量碱，即得过硼酸钠。其反应式为：

$$H_3BO_3+Na_2O_2+HCl+2H_2O \longrightarrow NaBO_3\cdot 4H_2O+NaCl$$

由于此法消耗价格较贵的 $Na_2O_2$，还要中和过量碱，生成氯化钠影响母液的利用，所以此法一般不用。

(2) 将硼酸与氢氧化钠作用生成偏硼酸钠，再与过氧化氢作用得到过硼酸钠，其反应式为：

$$H_3BO_3+NaOH \longrightarrow NaBO_2+2H_2O$$

$$NaBO_2+H_2O_2+3H_2O \longrightarrow NaBO_3\cdot 4H_2O$$

硼砂法

中国以硼镁矿碱法生产硼砂为主，所以工业上生产过硼酸钠以硼砂法为主。其反应式为：

$$Na_2B_4O_7+2NaOH \longrightarrow 4NaBO_2+H_2O$$

$$NaBO_2+H_2O_2+3H_2O \longrightarrow NaBO_3\cdot H_2O_2\cdot 3H_2O$$

总反应式：

$$Na_2B_4O_7+2NaOH+4H_2O_2+11H_2O \longrightarrow$$

$$4(NaBO_3\cdot H_2O_2\cdot 3H_2O)$$

将硼砂溶解后按化学计量加入氢氧化钠，生成偏硼酸钠，加热至沸，过滤除杂，清液在稳定剂存在下加入过氧化氢，控制温度＜43℃，搅拌冷却后析出过硼酸钠结晶，迅速分离、经干燥得成品。母液供配制偏硼酸钠用。制备工艺流程图见图 23。

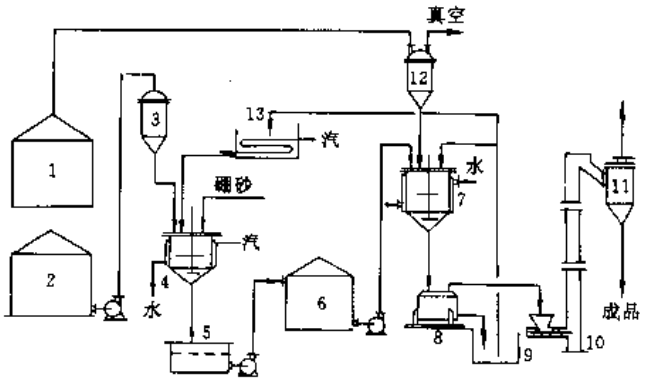



图 23　硼砂法生产过硼酸钠工艺流程图
1—过氧化氢贮罐；2—氢氧化钠溶液贮罐；
3—氢氧化钠高位罐；4　偏硼酸钠配料罐；
5—过滤槽；6—偏硼酸钠贮罐；7—过硼酸钠合成釜；8　离心机；9—母液地池；
10—气流干燥器；11—旋风分离器；
12—过氧化氢高位罐；13—母液蒸发器

### 4.3.　产品规格和分析方法

按照 GB 1623　79，过硼酸钠质量标准见表 20。

其产品分析方法可按 GB 1623—79 规定进行。

**表 20　过硼酸钠质量标准**

| 项　　目 | | 指　　标 |
|---|---|---|
| $NaBO_3\cdot 4H_2O$，% | ≥ | 96 |
| 铁，% | ≤ | 0.003 |
| 稳定度，% | ≥ | 90.0 |

### 4.4.　毒性、安全与包装

过硼酸钠本身无毒，但在电解法生产过程中有氢气排出，易燃易爆；在化学法生产过程中使用过氧化氢是一级腐蚀物品，接触皮肤可灼烧组织。同时，过氧化氢贮存时要防爆防燃，不可与有机物混放，贮存温度要小于 30℃。

采用二层聚氯乙烯袋，外加聚丙烯编织袋，净重 50kg，外包装应注明明显的氧化剂标志。

### 4.5.　用　途

过硼酸钠在纺织工业中可作染料显色的氧化剂，媒染剂，也用于原布的漂白、脱脂；医药上用作消毒杀菌剂，脱臭剂；也可用作电镀液的添加剂；添加在洗衣粉中用于高温洗涤效果极佳。

## 5. 偏硼酸盐

### 5.1. 偏硼酸钠

偏硼酸钠（sodinm metaborate）[10555-76-7]，$NaBO_2 \cdot 4H_2O$，也写作 $Na_2O \cdot B_2O_3 \cdot 8H_2O$，分子量137.86，X射线研究证明分子中含有$B(OH)_4^-$离子，因此分子式最佳表示为$Na[B(OH)_4] \cdot 2H_2O$[117]。

#### 5.1.1. 性 质

偏硼酸钠水溶液在不同条件下，可析出四水合偏硼酸钠、二水合偏硼酸钠[16800-11-6]，$NaBO_2 \cdot 2H_2O$也写作$Na_2O \cdot B_2O_3 \cdot 4H_2O$、一水合偏硼酸钠$NaBO_2 \cdot H_2O$、半水合偏硼酸钠$NaBO_2 \cdot 0.5H_2O$以及无水偏硼酸钠$NaBO_2$五种。其相图见图24。在过量碱时的饱和水溶液中，在0～30℃时，很容易结晶出$NaBO_2 \cdot 4H_2O$，若无过量碱，结晶中含有硼砂。在30～60℃时，则从上述溶液中结晶出二水合偏硼酸钠$NaBO_2 \cdot 2H_2O$。它是三斜晶系结晶，密度1.74g/cm³，二水合物和四水合物通过冷却或加热可以相互转化。这是因为二水合偏硼酸钠的分子中也含有$B(OH)_4^-$离子，其分子式也可表示为$Na[B(OH)_4]$。

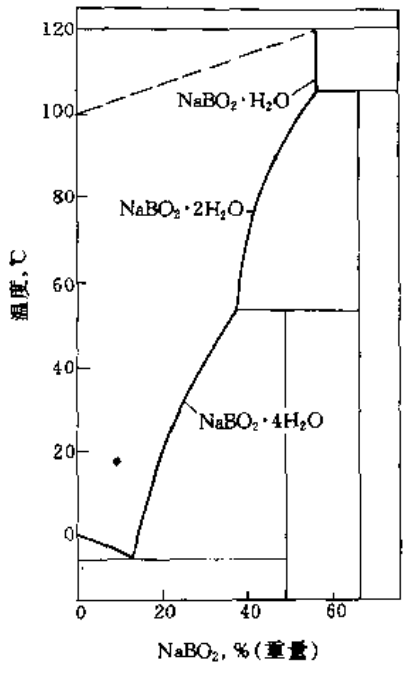



图24 偏硼酸的相图

在强碱性溶液中，于60～105℃或更高温度下，能得到一水合偏硼酸钠$NaBO_2 \cdot H_2O$和半水合偏硼酸钠$NaBO_2 \cdot 0.5H_2O$的固相。一水偏硼酸钠不能用脱水的办法从四水合物或二水合物制得。半水合物可以从二水合物小心地脱水而制得。无水偏硼酸钠可以用水合物在500℃时脱水制得。无水物的熔点966℃，沸点1434℃。

四水合偏硼酸钠为无色或白色结晶，密度1.743g/cm³，易溶于水，不溶于醇。溶液呈强碱性，在57℃时溶于自身的结晶水中，在空气中能吸收二氧化碳而生成硼砂和碳酸钠。四水合偏硼酸钠的溶解性能及其水溶液的pH值分别见表21和表22。

表21 偏硼酸钠在水溶液中的溶解性

| t, ℃ | $NaBO_2$, % | t, ℃ | $NaBO_2$, % | t, ℃ | $NaBO_2$, % |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 14.5 | 30 | 23.6 | 70 | 40.7 |
| 10 | 17.0 | 40 | 27.9 | 80 | 43.7 |
| 20 | 20.0 | 50 | 34.1 | 90 | 47.4 |
| 25 | 21.7 | 60 | 38.3 | 100 | 52.4 |

表22 偏硼酸钠水溶液浓度与pH的关系

| $NaBO_2 \cdot 4H_2O$, % | pH值 | $NaBO_2 \cdot 4H_2O$, % | pH值 |
|---|---|---|---|
| 0.1 | 10.52 | 6.0 | 11.52 |
| 0.5 | 10.84 | 8.0 | 11.64 |
| 1.0 | 11.00 | 10.0 | 11.76 |
| 2.0 | 11.18 | 15.0 | 11.86 |
| 4.0 | 11.38 | 18.0 | 12.00 |

#### 5.1.2. 制 备

偏硼酸钠$NaBO_2 \cdot 4H_2O$可用硼砂和烧碱为原料，在水溶液中反应制得：

$$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O + 2NaOH + 5H_2O \longrightarrow 4(NaBO_2 \cdot 4H_2O)$$

也可以硼砂、纯碱和消石灰反应制得：

$$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O + Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 + 5H_2O \longrightarrow 4(NaBO_2 \cdot 4H_2O) + CaCO_3$$

碱和硼砂的用量应比偏硼酸钠的$Na_2O : B_2O_3$的理论比值略高，以保证有适当的碱过量。硼砂和碱的浓度要注意保持$Na_2B_4O_7$的浓度不高于该温度时的饱和浓度，否则会有硼砂结晶析出，得不到纯的$NaBO_2 \cdot 4H_2O$。

中国以硼镁矿为主要硼矿资源，偏硼酸钠工业品由烧碱与纤维硼镁矿制得，分两步进行。

$$\text{矿石焙烧：}2MgO \cdot B_2O_3 \cdot H_2O \xrightarrow{\triangle} 2MgO \cdot B_2O_3 + H_2O$$

$$\text{碱解：}2MgO \cdot B_2O_3 + 2NaOH + H_2O \longrightarrow 2NaBO_2 + 2Mg(OH)_2\downarrow$$

硼镁矿经焙烧失水后，粉碎到一定细度，与烧碱按化学计算量进行配料，然后送入碱解罐，加压升温数小时，碱解料浆经过滤除去矿渣。滤液蒸发浓缩后冷却结晶、分

离、干燥即得成品。分离母液及部分过滤洗水返回配制碱液。

美国、土耳其、前苏联则是由硬硼钙石、硼酸钙生产偏硼酸钠。但多为生产偏硼酸钠溶液，供生产过硼酸钠用。

$$CaO \cdot B_2O_3 \cdot 2H_2O + Na_2CO_3 + 6H_2O \longrightarrow CaCO_3 + 2(NaBO_2 \cdot 4H_2O)$$

### 5.1.3. 产品规格与分析方法

工业上偏硼酸钠一般作为中间体出现，中国标准要求偏硼酸钠含量 $NaBO_2 \cdot 4H_2O \geqslant 95\%$，美国标准 ANSIPH 4.231—1982 要求折合成一水硼砂含量 $Na_2B_4O_7 \cdot H_2O \geqslant 98.5\%$。

分析方法根据 GB 537—84 执行。

### 5.1.4. 包装与贮运

偏硼酸钠包装参照硼砂包装的有关规定。

### 5.1.5. 用　途

偏硼酸钠是生产过硼酸钠、硼砂的原料；可用于防腐剂、阻燃剂、粘结剂等；也用作照相药品，纺织物精整、施浆组分；农业方面可作为除草剂。

## 5.2. 偏硼酸钙

偏硼酸钙（calcium metaborate）有二硼酸钙 $CaB_2O_4 \cdot nH_2O$，也写作 $CaO \cdot B_2O_3 \cdot nH_2O$，其无水物分子量为 125.7。另外还有六硼酸二钙 $Ca_2B_6O_{11} \cdot nH_2O$，其中 $n=1$，5，7，9，13。

### 5.2.1. 性　质

在六硼酸二钙系列中，最重要的是 5 水合物；天然矿物中最重要的硼酸钙，称为硬硼钙石 [12291-65-5]，$2CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 5H_2O$，或写成 $Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$，另外较重要的矿物还有三斜硼钙石 $2CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7H_2O$ 和单斜硼钙石 $2CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 13H_2O$。$CaO\text{-}B_2O_3\text{-}H_2O$ 体系等温线见图 25。

六水合二硼酸钙 $CaO \cdot B_2O_3 \cdot 6H_2O$ 在溶液 pH＞11，且温度低于 40℃时，能从 $CaO\text{-}B_2O_3\text{-}H_2O$ 中结晶析出。晶型有圆柱形、板状或棱柱状。六水合二硼酸钙是白色单斜晶系的结晶，其结构式是 $Ca[B(OH)_4]_2 \cdot 2H_2O$，密度 1.864g/cm³，微溶于水，饱和水溶液中含的 $B_2O_3$ 0.12%。

四水合二硼酸钙 $CaO \cdot B_2O_3 \cdot 4H_2O$ 在 45～80℃的 $CaO\text{-}B_2O_3\text{-}H_2O$ 体系中稳定，当把石灰膏（或氯化钙）与硼砂加入到氢氧化钠的溶液中时，四水合二硼酸钙能从溶液中结晶析出。其结构式为 $Ca[B(OH)_4]_2$。可溶于水，溶液呈碱性，45℃下 pH 值为 9.2～9.4 时，水溶液很长

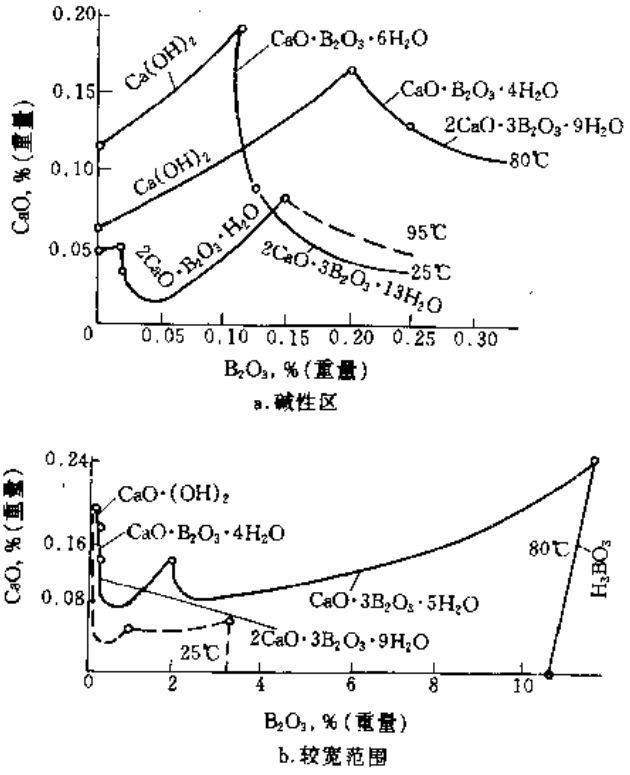



图 25　$CaO\text{-}B_2O_3\text{-}H_2O$ 体系的等温线

时间才达到平衡。在 25℃下液相中 $B_2O_3$ 3 昼夜为 0.1%，18 昼夜为 0.12%，42 昼夜为 0.18%，其溶解度随温度升高几乎没什么变化。

半水合二硼酸钙 $CaO \cdot B_2O_3 \cdot 0.5H_2O$ 是用水热法在 200～300℃温度下合成而得。

无水二硼酸钙 $CaO \cdot B_2O_3$ 可用熔融法制得，也可用水合物在 700℃脱水而得。熔点 1154℃。能被强酸分解，游离出硼酸。与弱酸也能反应生成硼酸。与碱反应生成硼砂或偏硼酸钠。

### 5.2.2. 制　备

制备偏硼酸钙一般采用硼酸或硼酸盐溶液与石灰乳反应，控制温度、$B_2O_3$ 浓度及 $CaO/B_2O_3$ 之比，得到所要求的产品，举两例说明。

（1）多硼酸盐-石灰乳法　用 $CO_2$ 加压分解硼镁矿熟料得到硼酸溶液（参见 2.），生石灰用热水在化灰机中消化，制成 CaO 乳液。然后经计量投入反应釜中，搅拌下加入硼酸溶液的稀释液，控制 $B_2O_3$ : CaO 为 0.9～1。其反应如下：

$$2H_3BO_3 + Ca(OH)_2 + (n-4)H_2O \longrightarrow CaO \cdot B_2O_3 \cdot nH_2O$$

若生产六水物，控制温度在 25～30℃，生产四水物控制温度 40～65℃，待沉淀完全转化为结晶后，晶浆用

离心机分离、过滤，结晶用水洗涤，母液及洗水用于石灰消化。湿结晶物在105℃干燥后粉碎即得偏硼酸钙产品。

(2) 硼酸铵-石灰乳法 碳酸氢铵分解硼镁矿熟料后（参见2.3.4.），经过滤得清液，加石灰乳反应而制得偏硼酸钙。用压缩空气在一定温度下脱出碳酸氢铵，可返回碳氨法制硼酸分解工序。硼酸铵-石灰乳法的反应式为：

$$2MgO \cdot B_2O_3 + 2NH_4HCO_3 + H_2O \xrightarrow{\triangle} 2NH_4H_2BO_3 + 2MgCO_3\downarrow$$

$$2NH_4H_2BO_3 + Ca(OH)_2 \longrightarrow CaO \cdot B_2O_3 \cdot 4H_2O + 2NH_3$$

反应过程中释放出的氨，通过吸氨器用水吸收，也返制硼酸流程中。此法反应须在60～65℃反应22h，所得晶浆经离心分离、过滤、水洗，湿结晶物经气流干燥、粉碎即得产品，母液及洗水送消化石灰用。

### 5.2.3. 产品规格和分析方法

偏硼酸钙产品目前还没制定国家标准，质量依据用户要求而定，一般企业执行标准：氧化硼（$B_2O_3$）%≥32%，氧化钙（CaO）%≥30%，水（$H_2O$）%≈36.5。

偏硼酸钙中$B_2O_3$的分析同于硼酸的分析；CaO的分析用EDTA络合滴定。

### 5.2.4. 包装与贮运

偏硼酸钙用内衬二层塑料袋外套编织袋包装，每袋净重50kg。贮运时注意阴凉、通风。

### 5.2.5. 用 途

偏硼酸钙主要用作无碱玻璃纤维的原料，并用于防锈涂料、阻燃剂、防霉剂及制药工业。

## 5.3. 偏硼酸钡

偏硼酸钡（barium metaborate） [13701-59-2]，$Ba(BO_2)_2 \cdot nH_2O$，即$BaO \cdot B_2O_3 \cdot nH_2O$，无水物分子量为222.95。

### 5.3.1. 性 质

偏硼酸钡与其他碱土金属的硼酸盐不同，不会单独生成六硼酸二钡，从30℃时$BaO-B_2O_3-H_2O$体系的溶解度等温线图（图26）可以看出，只有六硼酸钡$BaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7H_2O$和二硼酸钡$BaO \cdot B_2O_3 \cdot 4H_2O$两种组成的硼酸钡生成。

实际上二硼酸钡和六硼酸钡都有一系列的水合物。六硼酸钡是所有硼酸钡中最稳定的一种，在pH值为4～8范围内能在水溶液中存在。将六水合及五水合六偏硼酸钡干燥至恒重时，都会失去结晶水成为四水合六硼酸钡。四水合物由50℃加热至150℃时，再失去两分子结晶水成二水合物。二水合六硼酸钡很容易吸湿，在室温下几乎由空气中夺回它所失去的全部水分。二水合物在200～300℃失去一分子结晶水，形成的一水合物没有吸湿性，最后一个分子水很难失去，要加热到600℃才能脱掉。无水六硼酸钡在725℃时熔融，变成透明的熔体，凝固后成为坚硬透明的玻璃体。

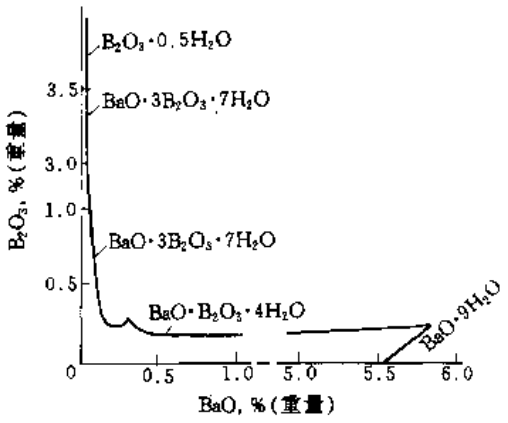



图26 30℃时$BaO-B_2O_3-H_2O$体系的等温线图

二硼酸钡是斜方晶系的晶状粉末，已知偏硼酸钡有五水、四水、二水和一水四种水合物。四水合和五水合物的分子中有阴离子$B(OH)_4^-$，其结构式分别是$Ba[B(OH)_4]_2$和$Ba[B(OH)_4]_2 \cdot H_2O$。四水合物溶解度相当大，25℃的饱和溶液中含有45.77mol/m³（13.5g/L）四水合物，其溶液呈碱性，pH=10.2。当加热到70℃以上，四水合物开始失去结晶水，至140℃完全失水。无水物在105℃熔化。四水合物25℃时密度2.88g/cm³，五水合物密度2.5g/cm³，完全脱水后密度为3.42g/cm³，而煅烧至800℃后，其密度为3.81g/cm³。

### 5.3.2. 制 备

偏硼酸钡可以用钡盐（氯化钡、硝酸钡、碳酸钡、硫化钡等）与偏硼酸钠进行复分解反应而制得；也可以用氢氧化钡与硼酸进行中和反应而制得。合成$BaO \cdot B_2O_3 \cdot nH_2O$的条件是在pH>11的碱性介质中进行，且在结晶时使pH变化不大。

目前工业上是采用硼砂、水玻璃、硫化钡进行合成。首先制备硫化钡，采用发生炉煤气还原重晶石，于1300℃左右进行，其反应如下：

$$BaSO_4 + 4CO \longrightarrow BaS + 4CO_2\uparrow$$

$$BaSO_4 + 4C \longrightarrow BaS + 4CO$$

煅烧后的炉料经热水浸取，浸取液静置澄清后即可进行合成反应。将硫化钡澄清液加热至65～70℃，在搅拌下将加热至70～75℃的硼砂溶液和硅酸钠（在此做碱性介

质）溶液分别投入反应器中。密闭升温至 110℃±5℃，发生如下反应：

$$2BaS+Na_2B_4O_7+2NaOH+(n-1)H_2O \longrightarrow 2Ba(BO_2)_2\cdot nH_2O+2Na_2S$$

反应 2h，冷却至 70～80℃，料浆进行分离，结晶水洗后干燥、粉碎即得成品。

### 5.3.3. 产品规格和分析方法

涂料用偏硼酸钡的产品规格见表 23。

**表 23　偏硼酸钡的产品规格**

| 项目 | 指标 | 项目 | 指标 |
|---|---|---|---|
| BaO，% | 54～61 | 水悬浮液 pH 值 | 9.0～10.5 |
| $B_2O_3$，% | 21～28 | 320 目筛余物，% | 0.5 |
| $SiO_2$，% | 4～9 | 吸油量，g/100g 颜料 | 30 |
| 水可溶组分 g/100ml | 0.3 | 挥发物，% | 1 |

检测涂料用偏硼酸钡按 GB 9759　88 执行。

偏硼酸钡中 $B_2O_3$ 的分析同于硼酸分析，BaO 的分析是用加入过量的盐酸标准溶液，用 NaOH 标准溶液滴定过量的酸。

### 5.3.4. 用　途

偏硼酸钡主要用于涂料工业的底漆及面漆，是一种防锈颜料；也可用于陶瓷工业。

## 5.4. 偏硼酸铅

偏硼酸铅（lead metaborate）$PbB_2O_4\cdot H_2O$，分子量 310.83。

### 5.4.1. 性　质

白色结晶粉末，微溶于水，可溶于氢氧化钠，具有良好的催干性和透明度。易溶于稀硝酸或沸腾的醋酸中，能被硫酸、盐酸、沸腾的氢氧化钾分解。20℃密度为 4.9g/cm³。加热至 160℃失去结晶水，无水物密度为 5.598g/cm³。有毒，偏硼酸铅的 $LD_{50}=10mg/kg$。

不同温度时 $PbO\text{-}B_2O_3\text{-}H_2O$ 体系的等温线见图 27。从图 27 可以看出，所有硼酸铅都是难溶的物质，其中溶解度最小的是 $4PbO\cdot 5B_2O_3\cdot 5H_2O$，而溶解度最大的是 $3PbO\cdot 10B_2O_3\cdot 10H_2O$，实验得知，$4PbO\cdot 5B_2O_3\cdot 2.5H_2O$ 和 $PbO\cdot 3B_2O_3\cdot 3H_2O$ 生成速度很快，而 $PbO\cdot 2B_2O_3\cdot 3H_2O$ 的生成则需很长时间。

### 5.4.2. 制　备

偏硼酸铅的制备方法有以氧化铅和硼酸溶液为原料的硼酸法和以醋酸铅和硼砂为原料的硼砂法。

（1）硼酸法　硼酸法工艺过程简单，无副反应，其反应式为：

$$mPbO+n(2H_3BO_3)+(x-3n)H_2O \longrightarrow mPbO\cdot nB_2O_3\cdot xH_2O$$

硼酸、氧化铅分别计量后加入到反应釜中，在强烈搅拌下，于 90～100℃反应 2.5h 后，经过滤、洗涤后，硼酸铅湿料加入回转干燥筒中，用热风干燥，控制温度 100～120℃。干燥好的成品即可包装。改变硼酸浓度和反应温度，可得到不同结晶水的偏硼酸铅。连续生产流程见图 28。

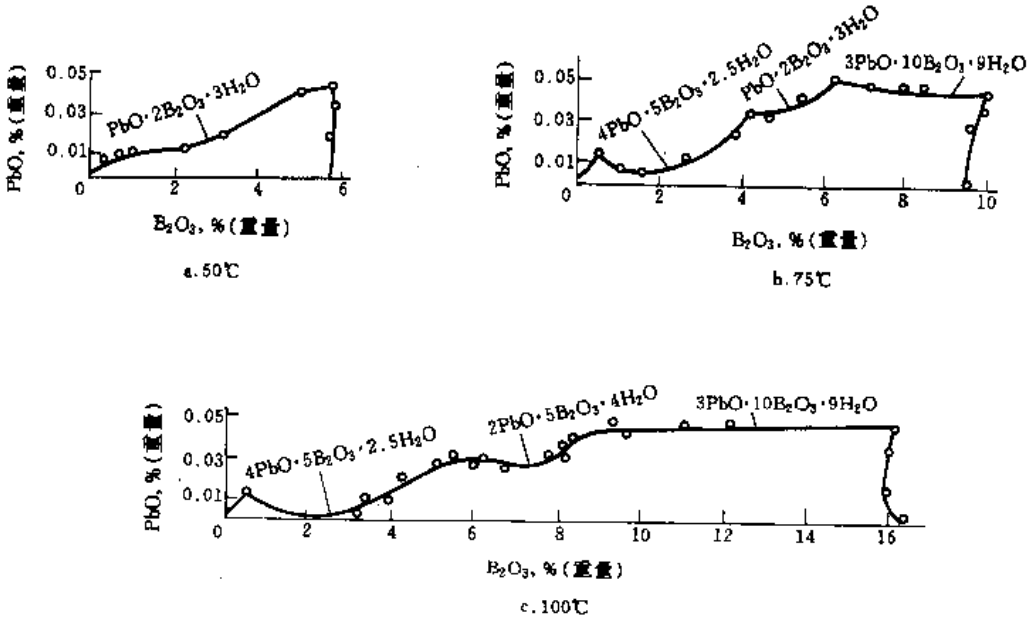



图 27　PbO $B_2O_3$-$H_2O$ 体系的等温线图

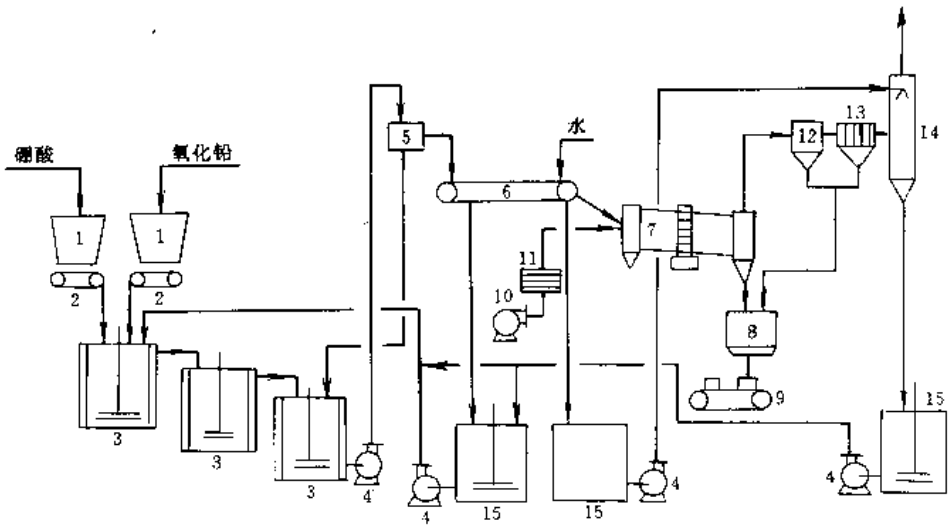



图 28 硼酸铅连续生产流程图

1—料仓；2，5—计量器；3—反应器；4—泵；6—带式过滤机；7—转筒干燥器；8—成品仓；9—包装机；10—鼓风机；11—换热器；12—旋风除尘器；13—电除尘器；14—喷淋除尘器；15—贮罐

(2) 硼砂法 硼砂法是将硼砂加水溶解并加热，过滤除杂，将溶液调整到一定的相对密度后，放入反应器中。经计量的醋酸铅溶液在搅拌下投入，于75～80℃搅拌反应5～6h。发生如下反应：

$$2Pb(CH_3COO)_2+Na_2B_4O_7+3H_2O \longrightarrow 2(PbO \cdot B_2O_3 \cdot H_2O)+2CH_3COONa+2CH_3COOH$$

反应完成时pH≈7，加水稀释、漂洗二次，然后压滤，滤饼在80℃烘干，经粉碎，包装即为成品。

### 5.4.3. 产品规格和分析方法

偏硼酸铅尚没有国标，只有企业标准，见表24。

表 24 偏硼酸铅企业标准

| 项目 | | 指标 |
|---|---|---|
| 硼酸铅（以Pb计），% | | 74～78 |
| 颜色 | | 白色 |
| 水分，% | ≤ | 3 |
| 吸油量，g/100g | | |
| 硼砂法 | | 46±3 |
| 硼酸法 | | 25～30 |
| 干性试验（与标准样品比，不慢于），min | | |
| 硼砂法 | ≤ | 3 |
| 硼酸法 | ≤ | 25 |

偏硼酸铅中$B_2O_3$的分析与硼酸分析相同。$Pb^{2+}$的分析可用双胺氧作指示剂，用$Na_2MoO_4$标准溶液滴定至溶液从无色转变为紫色沉淀为终点；或用二苯氨基脲作指示剂，在乙酸-乙酸钠缓冲液存在下，用EDTA滴定至溶液红色消失为终点。

### 5.4.4. 用 途

偏硼酸铅用于铅玻璃制造；防火涂料；油漆干燥剂；焊接剂；搪瓷工业等。

## 6. 硼酸盐

### 6.1. 五硼酸铵

硼酸铵中最稳定，而且具有工业价值的是五硼酸铵[12229-12-8]，$NH_4B_5O_8 \cdot 4H_2O$，分子量272.15。

#### 6.1.1. 性 质

五硼酸铵为无色斜方晶系双锥晶类结晶，可溶于水，不溶于醇。在0～90℃时是稳定的固体，90℃以上分解释放出氨。加热到150℃时，失去75%的结晶水，在200℃、133Pa条件下含结晶水仅1.15摩尔（4.85%）、逸损氨2%。在高温时则转化成带有少量氨的三氧化二硼。五硼酸铵密度为1.567g/cm³。

#### 6.1.2. 制 备

五硼酸铵制备方法较多，有复分解法，即以硼酸和氢

氧化铵或硼砂和氯化铵进行复分解；碳铵法，将焙烧后的硼镁矿粉与碳酸氢铵于密闭反应器中加热反应，氨解过滤，滤液再经蒸氨、浓缩、结晶分离而得产品；硼酸酯法，在有机溶剂中，有氨和少量水存在，水解硼酸酯而得；还有电解法，是以 $X_2O \cdot B_2O_3$（X 为铵离子）型的硼酸盐为原料进行电解来制造。这里只介绍由碳氨法制取硼酸的中间产物制备五硼酸铵。

将碳铵法加工硼镁矿粉制取硼酸氨解后的过滤液送入蒸氨塔中回收过量的氨，其反应为：

$$2MgO \cdot B_2O_3 + 2NH_4HCO_3 + H_2O \longrightarrow 2NH_4H_2BO_3 + 2MgCO_3 \downarrow$$

$$5NH_4H_2BO_3 \xrightarrow{\triangle} NH_4B_5O_8 + 7H_2O + 4NH_3 \uparrow$$

蒸氨到氨硼摩尔比（$NH_3/B_2O_3$）为 1∶2.3～2.5 后，再经减压蒸发（温度＜70℃）后，蒸浓液经冷却结晶分离即得湿成品，再经 90℃下干燥即得成品。分离母液返回蒸氨工序，循环使用。

#### 6.1.3. 产品规格和分析方法

五硼酸铵的企业标准见表 25。

表 25　五硼酸铵的企业标准

| 项　目 | | 指标 | 项　目 | | 指标 |
|---|---|---|---|---|---|
| 五硼酸铵，%　≥ | | 98 | 铁，%　≤ | | 0.01 |
| 氯化物，%　≤ | | 0.001 | 砷，%　≤ | | 0.001 |
| 硫酸盐，%　≤ | | 0.001 | 重金属(以 Pb 计)，%　≤ | | 0.002 |
| 钙＋镁，%　≤ | | 0.01 | | | |

分析方法参照硼砂分析检测方法。

#### 6.1.4. 包装与贮运

五硼酸铵装于玻璃瓶中，每瓶净重 0.5kg，外用纸箱套装。密闭保存。

#### 6.1.5. 用　途

主要用于电讯器材、金属保护、玻璃制造、防火剂及科研部门。

### 6.2. 硼酸锰

硼酸锰［55200-92-5］，$MnB_4O_7 \cdot 9H_2O$，也写作 $MnB_4O_5(OH)_4 \cdot 7H_2O$，分子量 372.31。

#### 6.2.1. 性　质

硼酸锰是四硼酸锰、二硼酸锰、六硼酸锰、六硼酸二锰的总称。最常见的是四硼酸锰，它是略带粉红色的白色粉末。九水合四硼酸锰在水中可发生水解，空气中吸潮，在 pH 值为 6.8～8.5 的水溶液中稳定。50℃时迅速失水，70℃可失去 6 个结晶水，70～100℃失去第 7 个结晶水，350℃才失去最后 2 个结晶水。加热到 500℃以上收缩成小球形，变成棕色，900℃开始熔融。

九水合四硼酸锰 20℃时的密度为 1.6g/cm³，无水物密度为 2.32g/cm³，在 600℃以上煅烧发生内部重排后，其密度增加到 2.77g/cm³（另见锰化合物）。

### 6.3. 硼酸钾

硼酸钾［12229-13-9］，$K_2B_{10}O_{16} \cdot 8H_2O$ 或 $KB_5O_8 \cdot 4H_2O$，分子量 293.2。

#### 6.3.1. 性　质

在 $K_2O$-$B_2O_3$-$H_2O$ 三元体系中（见图 29），30℃时有三种钾的硼酸盐存在：偏硼酸钾 $K_2O \cdot B_2O_3 \cdot 2.5H_2O$、四硼酸钾 $K_2O \cdot 2B_2O_3 \cdot 4H_2O$ 和五硼酸钾 $K_2O \cdot 5B_2O_3 \cdot 8H_2O$（$KB_5O_8 \cdot 4H_2O$）。

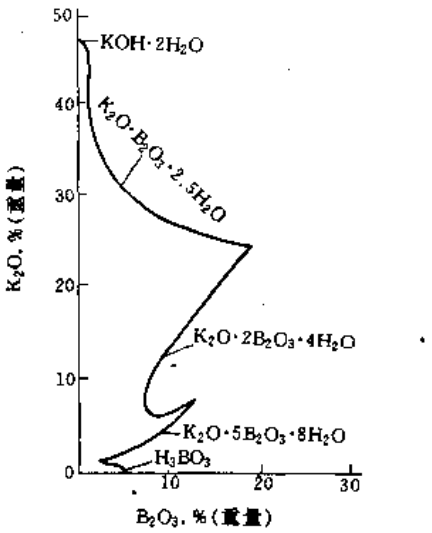



图 29　30℃时 $K_2O$-$B_2O_3$-$H_2O$ 体系等温线

偏硼酸钾有吸湿性，能吸收空气中 $CO_2$ 而分解。易溶于水，水溶液呈碱性。

四硼酸钾是单斜晶系的棱晶，在空气中不吸湿，在 75℃以下稳定，75～100℃脱水不严重，140～150℃时才开始明显脱水，200℃脱掉 3 个结晶水，350℃才脱掉最后 1 个结晶水，见图 30。无水四硼酸钾熔点 780℃。四水物 25℃密度 1.94g/cm³。四水合硼酸钾在空气中极稳定，可以用于中和分析的基准物质。

$KB_5O_8 \cdot 4H_2O$ 是斜方晶系白色结晶，密度 1.74g/cm³，室温下稳定、不吸湿。100℃时失去 3 个结晶水，200℃以上失去最后 1 个结晶水。它在冷水中溶解度

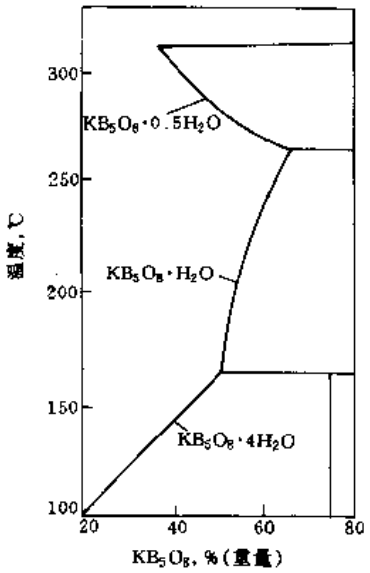



图 30 五硼酸钾相图

很小，0℃溶解度 1.56g，20℃溶解度为 2.82g。四水物水溶液 pH 值随浓度增加而下降，见表 26。

**表 26 25℃时五硼酸钾水溶液浓度与 pH 值的关系**

| $KB_5O_8 \cdot 4H_2O$,% | 0.29 | 0.58 | 1.17 | 2.93 | 5.86 |
|---|---|---|---|---|---|
| pH 值 | 8.47 | 8.38 | 8.36 | 8.00 | 7.60 |

钾离子生成五硼酸钾的趋势十分明显，当溶液中 $H_3BO_3$：KOH 比值小于 5 时就能生成。因此可由 $B_2O_3/K_2O$ 比值在 3～5 的范围内合成五硼酸钾，且所得物质较纯，并可在热溶液中重结晶而不会分解。

### 6.3.2. 制 备

生产硼酸钾有很多方法，可用氢氧化钾中和硼酸；可用氯化钾和硼砂进行复分解；也可以碳酸钾中和硼酸制得。工业上一般采取后一种方法。其反应式：

$$10H_3BO_3+K_2CO_3 \longrightarrow K_2O \cdot 5B_2O_3 \cdot 8H_2O+CO_2\uparrow+7H_2O$$

工艺过程：将硼酸和碳酸钾分别用母液和洗水加热溶解，在搅拌下两种料液按化学计量理论量加入到反应器中，温度控制在 90～95℃。热料液反应完成后通过控制过滤、除去杂质，然后送去真空结晶器冷却结晶。结晶温度不应高于 30℃，在离心机中分离、洗涤结晶物，结晶物组成为 $K_2O \cdot 5B_2O_3 \cdot 8H_2O$，湿料送入回转干燥器中，用 100～130℃热空气干燥，即得成品。母液和洗水用于化料。工艺流程图见图 31。

### 6.3.3. 产品规格和分析方法

前苏联有关硼酸钾的标准 ТУ -08-354—76 见表 27。

五硼酸钾中 $B_2O_3$ 分析与硼酸相同。$K^+$分析可用四苯硼化钠作沉淀剂，将 $K^+$沉淀为 $KB(C_6H_5)_4$，然后与 Hg-EDTA 络合反应。滴定释放出的 EDTA。

### 6.3.4. 用 途

五硼酸钾可用于制造消毒剂，酪蛋白溶剂和抗磨添加剂。重氮显影溶液的组分及作酸度滴定的标准物质。

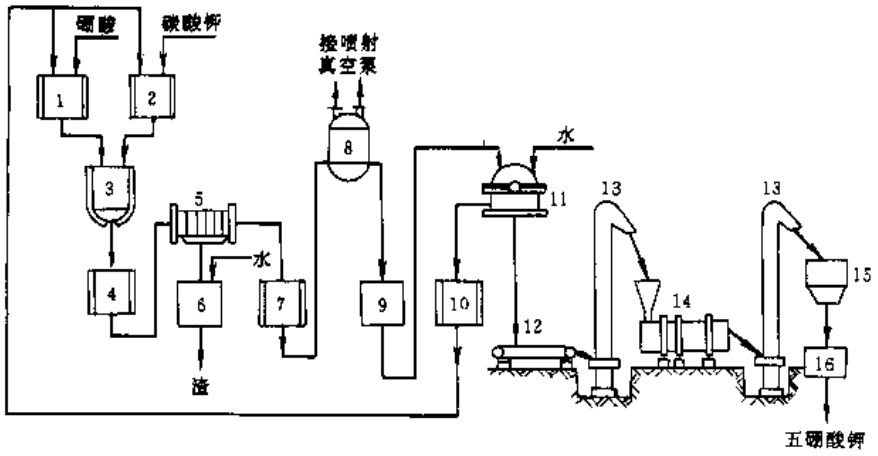



图 31 五硼酸钾连续生产工艺流程图

1—硼酸溶解罐；2—碳酸钾溶解罐；3—反应器；4—中间贮槽；5—压滤机；6—打浆罐；7—滤液贮槽；8—真空结晶器；9—晶浆贮槽；10—母液槽；11—离心机；12—皮带运输机；13—提升机；14—回转干燥机；15—成品仓；16—包装机

表 27　前苏联有关硼酸钾的产品标准

| 项目 | | 指标 |
|---|---|---|
| 外观 | | 白色结晶粉末 |
| $B_2O_3$，% | ≥ | 58.5 |
| $K_2O$，% | ≥ | 16.5 |
| 过剩 $K_2O$，% | | 0.7～1.7 |
| Fe，% | ≤ | 0.01 |
| 水不溶物，% | ≤ | 0.1 |
| 硫酸盐（以 $SO_4$ 计），% | ≤ | 0.05 |
| 筛余物，% | | 无 |
| 1.25mm | | |
| 0.16mm | | 99 |

## 6.4. 硼酸锌

硼酸锌 [12513-27-8]，$Zn_2B_6O_{11}\cdot 3.5H_2O$，分子量 434.69。

### 6.4.1. 性　质

硼酸锌有一系列不同组成的化合物，其中最常见的是六硼酸二锌 $2ZnO\cdot 3B_2O_3\cdot 7H_2O$ [12280-01-2]，其结构式为 $Zn[B_3O_3(OH)_5]\cdot H_2O$ 实际上可称一水合三硼酸锌。它的密度 2.44g/cm³，125℃开始失去结晶水，125～170℃范围内很快失去 6 个结晶水。另一种硼酸锌又称低水合硼酸锌，由 $2ZnO\cdot 3B_2O_3\cdot 3.5H_2O$ 构成白色结晶，密度 2.67g/cm³，折射率 1.58～1.59，在 260℃以下仍能保持结晶水，难溶于水和有机溶剂。在室温下水中能缓慢水解，当温度升高时会加速水解。易溶于稀酸中。除上述两种外，还有 $ZnO\cdot B_2O_3\cdot 2H_2O$ [27043-84-1] 和 $3ZnO\cdot 2B_2O_3\cdot 5H_2O$ 的组成形式。工业上的低水合硼酸锌为主。

### 6.4.2. 制　备

硼酸锌 $2ZnO\cdot 3B_2O_3\cdot 3.5H_2O$ 可以用硼酸或硼砂溶液与锌的无机化合物（ZnO，$ZnSO_4$，$ZnCl_2$）在 70℃反应，并添加晶种的方法制得。也可以用锌盐（$ZnSO_4$，$ZnCl_2$，$ZnBr_2$）与硼砂按摩尔比 1～1.5∶1 反应；或锌盐、硼砂和氧化锌按摩尔比 7∶7∶1 比例反应制得；或锌盐、硼砂和偏硼酸钠按摩尔比 4∶3∶2 反应，在溶液中于 80～100℃反应若干小时，冷却至 70℃以下生成结晶硼酸锌而制得。为了加速结晶过程，可在料液中加少量晶种。工业上常采用氧化锌和硼酸溶液在 90～100℃反应来制得，此方法无副产品产生，其反应如下：

$$2ZnO+6H_3BO_3 \longrightarrow 2ZnO\cdot 3B_2O_3\cdot 3.5H_2O+5.5H_2O$$

### 6.4.3. 产品规格和分析方法

硼酸锌的企业标准见表 28。

表 28　硼酸锌的企业标准

| 项目 | 一级 | 二级 |
|---|---|---|
| 氧化锌，% | 37.5±1.5 | 37.5±1.5 |
| 氧化硼，% | 48±1.5 | 48±1.5 |
| 游离水，% | 0.5 | 1.0 |
| 筛余量 | | |
| 325 目，% | 0.5 | 1.0 |
| 200 目，% | 不规定 | 不规定 |

硼酸锌中 $B_2O_3$ 分析参照硼酸国标进行，ZnO 用 EDTA 络合滴定方法测得。

### 6.4.4. 用　途

硼酸锌用于各种工程塑料、橡胶制品、涂料、纤维织物的阻燃剂；也用于医药、防水织物、陶瓷器釉药；还可作涂料防霉剂、杀菌剂。

## 6.5. 硼酸铅

硼酸铅 $PbO\cdot B_2O_3\cdot H_2O$，分子量 310.82。

### 6.5.1. 性　质

硼酸铅有四种形式存在，即 $PbO\cdot B_2O_3\cdot H_2O$，$PbO\cdot 3B_2O_3$，$2PbO\cdot 3B_2O_3\cdot 4H_2O$，$PbO\cdot 2B_2O_3\cdot 4H_2O$。工业生产使用的是 $PbO\cdot B_2O_3\cdot H_2O$，它系白色结晶粉末，微溶于水，可溶于强酸，不溶于氢氧化钠，具有良好的干性和透明度，有毒。

### 6.5.2. 制　备

制备方法有硼酸法和硼砂法两种。

（1）硼酸法　将氧化铅与稀硝酸反应后用氨水调整 pH 值至 8，经水洗后与甘油和硼酸溶液反应而得。

首先将氧化铅加稀硝酸反应生成硝酸铅：

$$PbO+2HNO_3 \longrightarrow Pb(NO_3)_2+H_2O$$

经过滤得溶液加氨水调整 pH＝8 时生成氢氧化铅：

$$Pb(NO_3)_2+2NH_4OH \longrightarrow Pb(OH)_2+2NH_4NO_3$$

沉淀经水洗放入硼酸溶液中进行反应，并加适量甘油，搅拌下使氢氧化铅与硼酸反应生成硼酸铅：

$$Pb(OH)_2+2H_3BO_3 \longrightarrow PbO\cdot B_2O_3\cdot H_2O+3H_2O$$

反应完成后经过滤、干燥、粉碎即得成品。

（2）硼砂法　将硼砂、醋酸铅分别溶解成合适的浓度后，混合反应而得。

将硼砂用热水溶解、过滤除杂稀释至 5.5°Bé 放入到反应器中，把醋酸铅稀释至 11°Bé 溶液逐渐加入到反应器中，搅拌条件下反应若干小时，发生下列反应：

$$Pb(Ac)_2+Na_2B_4O_7\cdot 10H_2O \longrightarrow PbO\cdot B_2O_3+2NaAc+2H_3BO_3+7H_2O$$

当反应 6h，pH＝7，加水稀释、澄清、漂洗三次，再经过

滤，滤饼在80℃烘干，控制成品含水3%以下，即可粉碎包装。

#### 6.5.3. 产品规格

硼酸铅一般都是企业自产自用，很少有商品出售，所以产品尚无国家标准。一般自用控制指标：水分≤3%；吸油量：30～46%；干性试验与标准样比不慢于3min。

#### 6.5.4. 用 途

主要用于铅玻璃制造、油漆干燥剂。

## 7. 卤化硼

硼与卤素（F、Cl、Br、I）形成三卤化物，也叫三卤硼烷。室温时$BF_3$、$BCl_3$为气体，$BBr_3$为液体，$BI_3$为固体，其物理性质见表29[18~21]。

在卤化硼中，B均为$sp^2$杂化，分子为平面三角形，X—B—X键角均为120°。B的$p_z$轨道尚空，因此卤化硼是Lewis酸，可以和电子对给予体如醇、酮、酯、醚、胺等形成配合物，如$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$。

如果电子对给予体含有活泼氢原子，与卤化硼第一步生成配合物，紧接着还可以发生取代反应，脱去卤化氢，如与醇和硫醇的反应：

$$BX_3 + 3ROH \longrightarrow B(OR)_3 + 3HX$$

$$CH_3SH + BCl_3 \xrightarrow{-20\,℃} BCl_3 \cdot CH_3SH$$

$$\xrightarrow{>-20\,℃} CH_3SBCl_2 + HCl$$

又如：

$$BX_3 + H_2O \longrightarrow B(OH)_3 + 3HX$$

卤化硼与电子对给予体反应进行的程度随着B X键能的减小而更易进行。$BF_3$由于B F键很强，生成的配合物较稳定，如$BF_3 \cdot H_2O$、$BF_3 \cdot (H_2O)_2$可以在较低温度下分离出来[22]，发生取代反应时也是部分被取代，完全取代则需加热。

$$BF_3 + H_2O \rightleftharpoons [BF_3OH]^- + H^+$$

$$\xrightarrow{H_2O} [BF_2(OH)_2] \xrightarrow{H_2O} [BF(OH)_3]^-$$

$$\xrightarrow[H_2O]{\triangle} H_3B(OH)_3$$

而$BCl_3$与$H_2O$反应则很容易进行，$BBr_3$、$BI_3$与水混合可能发生爆炸。

### 7.1. 三氟化硼

见氟化合物 1. 无机氟化合物。

### 7.2. 三氯化硼

三氯化硼$BCl_3$，分子量117.19。

#### 7.2.1. 性 质

三氯化硼又称氯化硼，是无色气体，在低于12.5℃时为无色带臭味的液体。在无水乙醇中稳定。在水和醇的水溶液中水解成氯化氢和硼酸，并放出大量的热。在湿空气中因水解而成烟雾。固体的三氯化硼为六方晶格的晶体。液体密度为1.434g/cm³。

三氯化硼反应能力较强，能形成多种配位化合物，具有较高的热力学稳定性。但在放电作用下会分解，形成低价的氯化硼。同氢气在高温下作用能生成单质硼，而碱金属、碱土金属和三氯化硼作用时，先生成单质硼，再进一步形成相应的硼化物。锌和汞同三氯化硼则不起反应。氯气可以大量地溶解在三氯化硼中。在空气中加热时，三氯化硼和玻璃、陶瓷皆能起作用。它和金属氯化物、非金属氯化物及氢化物都会形成配位化合物；并能同许多有机化合物反应，形成各种有机硼化物。产品大多有毒。

#### 7.2.2. 制 备

制备方法有多种，其中较常用的有以下几种：由氟硼酸钾和三氯化铝在油浴上反应而制得；由硼和氯化银、氯化汞或氯化铅加热而得；用四氯化碳和硼在200～250℃加热反应制取；将硼酐或硼砂、硼酸和碳混合，加热至600～700℃，通入氯气反应而得。

由单质硼和氯气在高温时直接合成的工艺过程：将

表29 三卤化硼的物理性质

| 性 质 | $BF_3$ | $BCl_3$ | $BBr_3$ | $BI_3$ |
|---|---|---|---|---|
| CAS登录号 | [7637-07-2] | [10294-34-5] | [10294-33-4] | [13517-10-7] |
| 熔点，℃ | −127.1 | −107 | −46 | 49.9 |
| 沸点，℃ | −99.9 | 12.5 | 91.3 | 210 |
| $C_p$，J/（mol·K） | | | | |
| 25℃气体 | 50.5 | 62.8 | 67.78 | |
| 25℃液体 | | 121 | 128 | |
| 密度，g/cm³ | 1.57① | 1.359 | 2.618 | |
| B—X键能，kJ/mol | 154.3 | 106.1 | 88.0 | 63.7 |
| B—X键长，nm | 0.129 | 0.175 | 0.187 | 0.210 |

① −100℃时测得。

干燥合格的晶体硼放入石英管式反应炉中，在反应管内装有一定量与管器材质相同的填料。为使氯与单质硼充分反应，用惰性气体排出空气，然后加热至300℃，开始通入氯气，在温度达到650℃时，可大量通入氯气，控制反应温度650～750℃，生成的三氯化硼由接收器用干冰冷却收集，再经精馏而得成品。

#### 7.2.3. 包装与贮运

三氯化硼用100ml双颈玻璃瓶包装，属于一级无机酸腐蚀物品。应贮于阴凉、通风库房内，仓温不超过10℃，远离热源，防止阳光直射。包装必须密封，与碱类等应分开贮运，注意防止破损。

#### 7.2.4. 用　途

用于高纯硼、氮化硼及硼烷的制造，硅酸盐分解时的助熔剂，有机合成催化剂等。

### 7.3. 三溴化硼

三溴化硼 $BBr_3$，分子量250.57。

#### 7.3.1. 性　质

三溴化硼又称溴化硼，常温下为无色透明的（或稍带黄色的）发烟液体。能与许多电子对给予体（如含磷、氮、砷、氧、硫和卤素等物质）反应而生成配位化合物。与氨的反应受温度支配，当溶液很稀、低温时，生成加成化合物，而在高温时产物则为氨基硼、氮化硼等化合物。可溶于四氯化碳，易被水、醇等分解。溴化硼具有强吸水性，见光遇热而分解，接触空气冒白烟，腐蚀性强，受热会爆炸，其蒸气有剧毒。

#### 7.3.2. 制　备

三溴化硼制备方法有：单质硼溴化法，即单质硼加热后与溴化合而得；碳化硼溴化法，即碳化硼与溴混合在850℃高温下进行溴化；复分解法，将溴化铝与三氟化硼（或氟硼酸钾）反应而得。一般采用单质硼溴化法或复分解法。

单质硼溴化法，其反应为：

$$2B+3Br_2 \longrightarrow 2BBr_3$$

工艺过程是将干燥的单质硼粉装入管式反应炉的反应管中，为使反应能充分进行，反应管中添加与管壁同质的填料。将反应管加热至850℃，另外将溴在溴化釜中加热至微沸，然后通入反应管中。反应开始时有大量烟雾，随后即有淡黄色液体溴化硼生成。再将溴化硼液体放入脱溴器中，与活性炭、锌粉和铝屑共同加热回流至生成的溴化硼无色为止。再经粗、精馏即得产品。

复分解法的反应式为：

$$AlBr_3+BF_3 \longrightarrow BBr_3+AlF_3$$

将溴化铝放入反应器内，在加热条件下通入三氟化硼，直至生成物达到质量要求，经蒸馏即得产品。

#### 7.3.3. 产品规格

$BBr_3$ 的企业标准：三溴化硼（$BBr_3$）的含量≥99.998%，铁（Fe）≤$2\times10^{-5}$%，镁（Mg）≤$10^{-5}$%，铜（Cu）≤$10^{-5}$%，铝（Al）≤$4\times10^{-5}$%，钛（Ti）≤$3\times10^{-5}$%，锰、镍、钼、银、铋、锡、镓均≤$3\times10^{-5}$%。

#### 7.3.4. 包装与用途

溴化硼一般以12.5ml或25ml安瓿瓶封装，严禁撞击、见光。

主要用于半导体掺杂材料；有机合成的催化剂、溴化剂；制造单质硼及其他有机硼化合物的原料。

### 7.4. 毒　性

卤化硼有毒，对人体组织有强烈的刺激作用，操作时要戴护目镜和自给呼吸器。$BBr_3$ 受热会爆炸，在贮运过程中要避免与水、光、热源接触。

## 8. 氟硼酸及其盐

### 8.1. 氟硼酸

氟硼酸 $HBF_4$，参见氟化合物　1. 无机氟化合物。

### 8.2. 氟硼酸铵

氟硼酸铵 $NH_4BF_4$，参见氟化合物　1. 无机氟化合物。

### 8.3. 氟硼酸钾

氟硼酸钾 $KBF_4$，参见氟化合物　1. 无机氟化合物。

### 8.4. 氟硼酸钠

氟硼酸钠 $NaBF_4$，参见氟化合物　1. 无机氟化合物。

### 8.5. 其他重金属的氟硼酸盐

#### 8.5.1. 氟硼酸铜

氟硼酸铜 $Cu(BF_4)_2$，参见氟化合物　1. 无机氟化合物。

#### 8.5.2. 氟硼酸铅

氟硼酸铅 $Pb(BF_4)_2$，参见氟化合物　1. 无机氟化合物。

#### 8.5.3. 氟硼酸锡

氟硼酸锡 $Sn(BF_4)_2$，参见氟化合物　1. 无机氟化

合物。

#### 8.5.4. 氟硼酸锌

氟硼酸锌 $Zn(BF_4)_2$，参见氟化合物 1. 无机氟化合物。

## 9. 其他硼化物

### 9.1. 氮化硼

氮化硼 [10043-11-5]，BN，分子量 24.82（另见氮化物）。

#### 9.1.1. 性 质

氮化硼按结构不同可分为无定形、立方和六方几种晶型。其中六方晶型，熔点 3300℃，沸点 5076℃。

六方氮化硼俗称白色石墨，是白色松散、质地柔软有光滑感的粉末。其原子结构是六角网平面重迭的层状结构。与石墨几乎具有相同晶体结构。具有良好的润滑性，其摩擦系数为 0.6。具有优良的耐腐蚀性，几乎对所有的有机溶剂、无机酸都是稳定的，对所有熔融金属都呈化学惰性。在有氧存在时 1000℃、惰性气体中 3000℃是稳定的。理论密度 2.27g/cm³，莫氏硬度 2，3000℃升华，无毒。具有良好的电绝缘性和高导热性能，且具有很强的吸收中子能力。

立方氮化硼见磨料。

#### 9.1.2. 制 备

六方氮化硼的制备方法很多，但基本原理都是将含硼化合物（如硼酸、单质硼、卤化硼及硼酸盐）和含氮化合物（如氨、尿素、氯化铵）一起加热反应后，再经净化而得。这类方法生产所得氮化硼均为六方晶型。

目前中国较多采用硼砂、氯化铵和硼砂、尿素法生产氮化硼。

(1) 硼砂、氯化铵法 将脱去结晶水的硼砂与氯化铵混合，在氨气流中加热反应即得。

$$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O \longrightarrow Na_2B_4O_7 + 10H_2O$$

$$Na_2B_4O_7 + 2NH_4Cl + 2NH_3 \longrightarrow 4BN + 2NaCl + 7H_2O$$

生产工艺步骤是：将工业十水硼砂于真空度 0.6MPa、450℃条件下脱水，氯化铵于 120℃干燥除去吸附水，两者分别粉碎至 100 目，按化学计算比例混合均匀后，模压成形，将压成块状的混合物放入反应炉中开始升温，炉温到 250℃时通入氨气，在 900～1000℃下反应 3h。待炉温降至 300℃时停止通氨，冷却，取出反应物经破碎、酸洗、去离子水洗、干燥、粉碎至要求细度即得成品。

(2) 硼砂、尿素法 将无水硼砂与尿素混合，在氨气流中加热反应，即得。

$$Na_2B_4O_7 + 2(NH_2)_2CO \longrightarrow 4BN + Na_2O + 4H_2O + 2CO_2$$

生产工艺步骤是：将工业十水硼砂脱水，尿素使用前经 80℃烘干、粉碎，将两者按化学计算的比例进行混合，然后送入反应器于 300℃反应 2h，取出反应物冷却、粉碎至 80 目，在压力机上用模具压制成块状，再送入氮化炉，于 800℃～950℃的氨气流中进行反应，2h 后停止加温，继续通氨，将温度冷却至 300℃以下停止通氨，继续冷却至要求的温度即得粗品。经破碎、酸浸、去离子水洗涤至中性、干燥、粉碎得成品。

(3) 焦硼酸、尿素法 将硼酸加热脱水成为焦硼酸后与尿素混合，在氨气流中加热反应而得。

$$4H_3BO_3 \xrightarrow{\triangle} H_2B_4O_7 + 5H_2O$$

$$H_2B_4O_7 + 2(NH_2)_2CO \longrightarrow 4BN + 5H_2O + 2CO_2\uparrow$$

(4) 卤化硼气相合成法 用气体将卤化硼吹入反应炉，与通入的氨气反应生成氨基硼，再加热氮化而得氮化硼。

$$BCl_3 + 6NH_3 \longrightarrow B(NH_2)_3 + 3NH_4Cl$$

$$2B(NH_2)_3 \xrightarrow{\triangle} B_2(NH)_3 + 3NH_3$$

$$B_2(NH)_3 \xrightarrow{\triangle} 2BN + NH_3$$

(5) 高频等离子法 采用高频氮等离子加热，以硼砂、尿素为原料，反应后得纯度很高的产品，其反应同硼砂尿素法。

还有硼酸、磷酸二钙法，五硼酸钾氮化法等，但工业上很少采用。

#### 9.1.3. 用 途

六方氮化硼广泛地用作高压高频电及等离子弧的绝缘体，自动焊接耐高温支架涂层，高频感应电炉的材料，原子反应堆的结构材料，防止中子辐射的包装材料，雷达的传递窗、天线的介质，火箭发动机的组成物等。立方氮化硼是超硬材料，可作研磨材料。由氮化硼加工成氮化硼纤维，为中模数高功能纤维，是一种无机合成工程材料。

### 9.2. 碳化硼

碳化硼 [12075-36-4]，$B_4C$，分子量 55.26。

#### 9.2.1. 性 质

碳化硼俗称人造金刚石，是一种具有很高硬度的化合物，其外观为灰黑色粉末，密度 2.51g/cm³，熔点 2450℃，沸点＞3500℃。晶型为菱型。对中子吸收能力大。还有优良的耐磨耗性、半导体导电性。熔融的碳化硼能溶解大量的石墨碳，且可与石墨形成低熔共晶体。

化学性质稳定，它在大多数浓或稀的酸或碱的水溶液中都是稳定的，但能被硫酸和氢氟酸的混合酸所分解。碳化硼在氧气中加热至 1000℃缓慢氧化形成 $CO_2$ 和 $B_2O_3$。在 1000～1100℃碳化硼与元素周期表第Ⅳ、Ⅴ、Ⅵ

族过渡金属强烈反应生成金属硼化物。

### 9.2.2. 制　备

(1) 碳热还原法　将硼酸与含碳原料在高温下进行还原反应：

$$2H_3BO_3 \xrightarrow{\triangle} B_2O_3+3H_2O$$

$$2B_2O_3+7C \xrightarrow{\triangle} B_4C+6CO$$

中国生产碳化硼主要采用碳热还原法，工艺流程如图 32。此法生产主要原料为人造石墨粉，含量>95%，石油焦含量>85%以及工业硼酸。将上述三种原料(先粉碎至要求的细度) 按计算比例配料，加入混料器中混合 0.5h，进入单相双电极的电弧炉中，调整电极位置及距离，并用块状石墨或焦炭作为传导区，形成 U 型电路，从一支电极向下横跨传导区形成 U 型向上接到另一支电极上。调好后开始通电。当电极起弧后，控制电压、电流保持工艺条件。在 2400℃以上进行还原反应，出现气态 $B_2O_3$ 与赤热固态 C 反应生成碳化硼。反应 3～5h，切断电流，退出电极，将碳化硼冷却、破碎、酸洗、水洗、筛分、干燥即得成品。

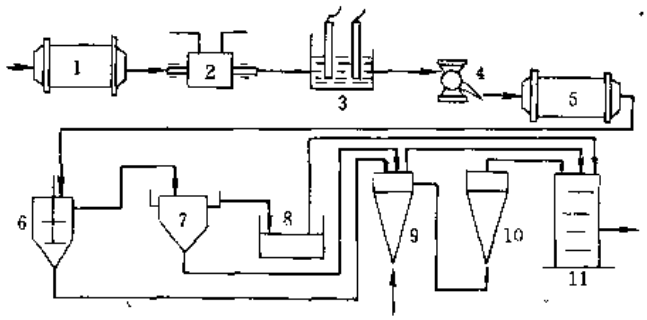



图 32　碳热还原法制碳化硼工艺流程图

1，5—球磨机；2—混料机；3—电弧炉；

4—破碎机；6—酸洗罐；7—沉降分号器；

8—过滤槽；9，10—串联分号器；11—干燥箱

(2) 碳镁还原法　将三氧化二硼、金属镁粉与含碳原料混合，在高温下反应。

$$2B_2O_3+6Mg+C \xrightarrow{\triangle} B_4C+6MgO$$

(3) 单质合成法　将单质硼与碳混合，在 2200～2300℃下反应而得。

$$4B+C \xrightarrow{\triangle} B_4C$$

### 9.2.3. 产品规格

碳化硼质量标准见表 30。

表 30　碳化硼标准 (JB 3249－83)

| 粒度范围 | 碳化硼 %≥ | $B_{总}$，%≥ | 杂质 | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | $B_2O_3$ %≤ | $C_{游离}$ %≤ | $Fe_2O_3$ %≤ |
| 4#～90# | 95.0 | 76 | 0.3 | 2.0 | 1.0 |
| 100#～240# | 94.0 | 76 | 0.4 | 3.0 | 1.5 |
| $W_{63}$～$W_{14}$ | 90.0 | 74 | 0.4 | 5.0 | 2.0 |
| $W_{10}$～$W_7$ | 88.0 | 72 | 0.5 | 5.0 | 2.0 |
| $W_5$ | 85.0 | 70 | 0.7 | 5.0 | 2.0 |

注：1. 粒度及其组成，4#～240#应符合 GB 2477—85　磨料粒度及其组成的规定；

2. $W_{63}$～$W_5$磨料粒度的规定见磨料 4.1.。

3. 表中数值为质量百分数。

### 9.2.4. 安全与贮存

由于碳化硼并刺激上呼吸道并导致尘肺，因此，操作环境最高允许浓度 6mg/m³。产品应贮存于清洁、干燥的库房中。

### 9.2.5. 用　途

主要用于硬质合金、宝石等硬质材料的磨削、研磨、钻孔及抛光，还可用于金属硼化物的制备，冶炼硼钢、硼合金、特殊焊接等。

## 9.3. 硼化钛

硼化钛为灰白色六方形晶体或粉末，无味。熔点 2980℃，密度 4.5～4.52g/cm³，硬度 3600。具有优良的抗氧性及导电性能。另见钛化合物　1. 无机钛化合物。

### 9.3.1. 制　备

制备硼化钛有多种方法，金属钛和元素硼直接合成，四氯化钛与三氯化硼加入氢气的气相沉积法等，工业上采用碳热还原法和碳化硼法。

碳热还原法是以二氧化钛和氧化硼加入碳素在 1600～1800℃高温下进行高温固相反应生成硼化钛。

$$TiO_2+B_2O_3+5C \longrightarrow TiB_2+5CO\uparrow$$

碳化硼法是在碳化硼中加入二氧化钛，在碳素存在下按要求的温度进行反应而制得硼化钛。

$$2TiO_2+B_4C+3C \longrightarrow 2TiB_2+4CO\uparrow$$

### 9.3.2. 用　途

用于冶金工业难熔金属制件的表面喷涂。还用于喷镀装置的喷嘴以及制造热核反应堆调节杆的原材料。

## 9.4. 硼化锆

硼化锆的性质和用途见锆化合物。

### 9.4.1. 制 备

工业合成硼化锆的方法：主要是用氧化锆和硼化物还原。还原剂可用炭或碳化硼。用碳化硼比用炭好，用炭作还原剂副产物多。

$$3ZrO_2+B_4C+8C+B_2O_3 \longrightarrow 3ZrB_2+9CO$$

将上述四种原料按计算的配料比，置于橡胶衬里瓷球磨筒中，用氧化锆球作研磨体，干法混合24h，然后在混合料中加5%浓度为10%的橡胶汽油溶液，在钢模内以压力压成坯块，在80～100℃烘箱中除去溶剂，再装入石墨舟中，直接推入在氢气保护下的石墨管电炉1900℃的高温区进行反应合成，冷却后将合成的烧结块在橡胶衬里的钢质球磨筒中，用碳化锆球粉碎，即得成品。

高纯的二硼化锆的制备：

将气相卤化物在氢气中沉积在加热的钨衬底上。

$$ZrCl_4+2BBr_3+5H_2 \longrightarrow ZrB_2+4HCl+6HBr$$

另外还有将三氯化硼与锆反应；将单质硼与氧化锆在真空下加热至1000～1750℃而得。

### 9.4.2. 安 全

硼化锆有毒，最高允许浓度2mg/m³，中毒后伴有肝、肾及营养障碍性改变。硼化锆用铁桶包装，要保持桶盖严密牢固，使用时注意个人防护。

## 参考文献


[1] Wulff, P., Majumdar, S. K., *Z. Phys. Chem.*, **B31**, 319 (1936).

[2] Soulen, J. R., Sthapitanonda, P., Margrave, J. R., *J. Phys. Chem.*, **59**, 132(1955).

[3] "JANAF Thermochemical Tables", 2nd ed., Nat. Stand. Ref. Data Ser., Nat. Bur. Stand. (U. S.), Washington, D. C., 1971.

[4] Dulat, J., "Supplement to Mellor's Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry", vol. 5, section A4, p. 186, Longman, New York, 1980.

[5] Kracek, F. C., Morey, G. W., Merwin, H. E., *Am. J. Sci.*, **35A**, 143(1938).

[6] 日本化学会编，化学便覽，基礎篇Ⅱ，p. 513，丸善株式会社，東京，1966.

[7] Weast, R. C., "Hand Book of Chemistry and Physics", 51st ed., B-136, Chemical Rubber Pub., Cleveamd Ohio, 1970～1971.

[8] 同[7]，41st ed., p. 1701；p. 625，1959～1960.

[9] "Adams Borom Metalls-Boron Compounds and Boranes", p. 107, John Wiley & sons Inc., New York, 1964.

[10] 同[8]，pp. 617～619；pp. 623～624.

[11] Brain, I., Rnacke O., "Thermo chemical Properties of Inorganit Substances", p. 157, Velag Springer, Berlin, 1973.

[12] Mellor, J. W., "Camprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry", vol. 64, Longmans Green Co., Lonelon, 1929.

[13] 陶坤译，《苏联化学手册》，Ⅱ 641，科学出版社，北京，1958年。

[14] 同[9]，p. 91.

[15] CN 85 1027598；CN 86 1070240(化学工业部天津化工研究院)。

[16] Hansson, A., *Acta Chem. Scand.*, **15**, 934(1961).

[17] Block, S., Perloff, A., *Acta Crystallogr.*, **16**, 1233 (1963).

[18] Urry, G. in Muetterties, E. (ed.), "The Chemistry of Boron and Its Compounds", p. 325, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1967.

[19] Kerr-McGee Chemical Corp., *Technical Bulletin*, 0211 (1973).

[20] Greenwood, N. N., Thomas, B. S., in Trotman-Dickerson, A. F. (ed.), "Comprehensive Inorganic Chemistry", p. 956, Pergamon Press, Oxford, 1973.

[21] 同[18]，pp. 326～375.

[22] Mootz, D., Steffen, M., *Acta Crystallogr. Sect. B*, B37, 1110(1981).


## 基本参考文献


1. 天津化工研究院等编，《无机盐工业手册》，第2版，下册，化学工业出版社，北京，1996年。
2. 成恩危等译，《无机盐论文集·硼专集》，第一集，中国工业出版社，北京，1964年。
3. 陶连印、郑学家，《硼化合物的生产与应用》，成都科技大学出版社，成都，1992年。
4. 何泽人编译，《无机化学制备手册》，增订第二版上册，燃料化学工业出版社，北京，1964年。
5. 冉启培、姚越、郑学家、杨子杯，《硼化物的制造与应用》，辽宁科技出版社，沈阳，1975年。
6. 国际劳工局编，劳动人事部劳动保护科学研究所等译，《劳动保护百科全书》，上、下册，科技文献出版社，北京，1986年。

penghuahewu　2. youji penghuahewu

# 硼化合物　2. 有机硼化合物　Boron Compounds　2. Organic

周伟克　中国科学院上海有机化学研究所


**1. 概述** …… 602
**2. 硼酸酯** …… 603
2.1. 有机硼氧化合物总论 …… 603
2.2. 硼酸酯类 …… 603
2.2.1. 性质 …… 604
2.2.2. 制备方法 …… 606
2.2.3. 生产制造、价格和管理 …… 606
2.3. 硼酸酯的用途 …… 607
2.3.1. 硼氢化钠和硼氢化钾的生产 …… 607
2.3.2. 气体焊剂 …… 607
2.3.3. 高聚物添加剂 …… 607
2.3.4. 液压油、润滑剂和汽车用制动液 …… 607
2.3.5. 燃料抗菌剂(BIOBOR JF) …… 608
2.3.6. 棉絮阻燃和木材保护工艺 …… 608
2.3.7. 偏硼酸法烷烃氧化 …… 608
2.3.8. 硼试剂和其他用途 …… 608
2.4. 烃基硼酸及其酯类 …… 608
**3. 有机(烃基)硼烷** …… 609
3.1. 总论 …… 609
3.2. 一般制备方法 …… 609
3.2.1. 硼氢化反应 …… 610
3.2.2. 金属转移反应 …… 610
3.2.3. 弗-克型反应制备芳基卤代硼烷 …… 611
3.2.4. 卤硼化、二硼化和烯丙基硼化 …… 611
3.2.5. 有机硼烷的受热反应 …… 611
3.3. 烃基硼烷及其性质 …… 612
3.4. 用途 …… 612
**4. 有机杂硼烷** …… 613
4.1. 有机硼氮化合物 …… 613
4.1.1. 胺合硼烷 …… 613
4.1.2. 氨基硼烷 …… 615
4.1.3. 亚氨基硼烷 …… 617
4.1.4. 硼氮六环 …… 618
4.2. 有机硼硫化合物 …… 620
4.2.1. 合成 …… 620
4.2.2. 性质 …… 623
4.3. 用途 …… 623
**5. 有机硼环状体系** …… 623
5.1. 环芳烃簇硼杂环体系总论 …… 623
5.2. 硼杂环烷 …… 625
5.2.1. 二烯烃的硼氢化 …… 625
5.2.2. 双硼杂环戊烷的结构和化学 …… 625
5.2.3. BBN 化学 …… 625
5.3. 硼杂金刚烷 …… 626
5.3.1. 1-硼杂金刚烷 …… 627
5.3.2. 2-硼杂金刚烷 …… 629
5.3.3. 其他硼杂金刚烷 …… 630
5.4. 杂硼杂环烷 …… 630
5.4.1. BCY 环系 …… 630
5.4.2. BYY 环系 …… 630
5.5. 硼杂环烯和硼杂芳环 …… 632
5.5.1. 硼杂环烯和杂硼杂环烯 …… 633
5.5.2. 硼杂芳环 …… 634
5.5.3. 硼氮杂芳环 …… 634
5.5.4. 其他杂硼杂芳环 …… 634
5.6. 用途 …… 634
**6. 硼簇化合物** …… 634
6.1. 硼烷类化学和硼簇体系总论 …… 634
6.1.1. 硼烷类化合物 …… 635
6.1.2. 硼烷类硼簇结构和三角多面体系统 …… 636
6.2. 碳硼烷类化学 …… 638
6.2.1. $C_2B_{10}H_{12}$类碳硼烷化学 …… 638
6.2.2. 其他碳硼烷化学 …… 640
6.3. 其他多面体硼烷 …… 641
6.3.1. 杂硼烷 …… 641
6.3.2. 金属硼烷 …… 642
6.3.3. 金属碳硼烷 …… 643
6.4. 有机硼金属夹心络合物和多重络合物 …… 645
6.4.1. 硼杂环和小碳硼烷作为有机金属络合物配体 …… 645
6.4.2. 硼杂(根)苯类衍生物 …… 645
6.4.3. 其他硼碳杂环配体金属夹心络合物 …… 646

6.4.4. 杂硼杂环配体金属络合物…… 647
6.4.5. 硼碳类配体有机金属夹心络合物和多重络合物…… 648
6.5. 用途…… 649
6.5.1. MOCVD用硼源和硼掺杂…… 650
6.5.2. BNCT(硼中子捕获治疗肿瘤)…… 650
6.5.3. 碳硼烷、金属碳硼烷类催化剂…… 650
6.5.4. 耐化学和热稳定性碳硼烷类聚合物…… 651
6.5.5. 硼簇阴离子BDCM萃取…… 651
6.5.6. 非水溶剂电解质和蓄电池…… 651
6.5.7. 纯硼和硼基陶瓷体的前体…… 652
**参考文献**…… 652

## 1. 概 述

硼有机化学作为元素有机化学的一个重要领域，研究硼与有机元素(碳、氢、氧、氮、硫、卤素等)构成的有机硼化合物的结构、合成和性质，是一门至今仍在发展和完善的新兴学科。

科学技术的发生和发展是由生产决定的，硼化学的历史发展同样有它的历史背景。在本世纪初，德国科学家A. Stock运用了当时最先进的高真空技术，弄清了挥发的、对空气十分敏感的、极毒的硼与氢化合物的基本组成是$B_nH_{n+4}$和$B_nH_{n+6}$[1]。漫长的半个多世纪以来，经过无机、有机化学家的共同努力，硼烷及其衍生物的化学逐渐发展起来。在实验室研究领域，主要由美国化学家H. I. Schlesinger及他的学生A. B. Burg和H. C. Brown对硼烷化学做出杰出贡献[2,3]。但强大的推动力来自二次大战后的大国争霸。早在50年代初，美国由于原子能工业的需要，企图通过$UBH_4$来分离铀同位素，因而大力促进了硼氢化合物的研究。接着，由于宇宙航行、火箭技术发展的需要，当时美苏超级大国也曾投资上亿美元和相当的卢布，在硼烷化学领域中从事高能燃料的探索研究。1957～1958年，美国Olin公司建厂，配合空军、陆军的HEF(高能燃料)工程生产基本的硼氢化合物$B_2H_6$、$B_5H_9$、$B_{10}H_{14}$；同时，Callery公司配合海军ZIP工程，也开工生产硼烷原料。然而在应用试验中遇到一系列困难，如价值昂贵、毒性大以及燃烧难以完全等技术障碍，以致作为航空喷气燃料添加剂、火箭推进剂高能组分，硼基高能燃料难以实际使用。1959年，HEF和ZIP工程被注销合同。60年代后，液体和固体推进剂化学和工艺的新成就、空气结构研究的新进展和发动机设计的迅速发展，已能不依赖于"硼基高能燃料"而达到高能化学推进目的，使它处于次要地位。国际上研究兴趣逐步偏向学科方面研究。

在硼化合物的工业应用方面，仍以无机硼化合物，如硼砂、硼酸、硼酸钙、过硼酸钠、碱金属氢硼酸盐和二元硼化物等化工产品为主(见硼化合物 1.无机硼化合物)，而研究部门进行的基础和应用基础研究成果主要是在学科方面。近40年来硼氢化学和有机硼化学研究的主要成就(做出重大贡献的著名硼化学家)可归纳为3方面[4,5]：

(1) 硼氢化合物的结构理论研究(Lipscomb、Wade、Rudolph等)[6~8]，硼氢化反应和有机硼烷在有机合成中的应用(见硼氢化反应)(Brown、Pelter、Matteson、Mikhailov、Bubnov、Suzuki、Kabalka等)[9,10]；

(2) 多面体硼烷类(碳硼烷、杂硼烷、金属硼烷、金属碳硼烷等)结构理论和性能的研究和利用(Mutterties、Greenwood、Hawthorne、Onak、Todd、Heying、Schröder、Grimes、Zakharkin、Stanko等)[11~14]；

(3) 各类有机硼化合物，特别是环系有机硼化合物的合成、结构和性能研究(Köster、Mikhailov、Nöth、Niedenzu、Siebert、Herberich等)[15,16]。

在基础理论领域，1976年Lipscomb和1979年Brown分别在化学结构和合成方面获得了诺贝尔奖[17,18]。近30年来大量的专著、综述和年评记录着每年数百篇涉及有机硼化学领域的论文、专利。

在应用方面，目前还在高技术领域，特点是少而精。硼烷类由于毒性等原因，国内尚无化工基础。在化工领域主要是硼酸酯和硼试剂。在新材料方面，金属硼簇作为改良的Wilkinson型催化剂，碳硼烷类推进剂组分中发现NHC等可作高燃速调节剂，在高分子新材料方面有SiB系列的耐高温硅硼橡胶和含硼抗辐射材料。在生化药物方面，推进了治脑瘤的BNCT技术和发现了一些硼杂环药物。此外，在半导体工业中应用于硼源掺杂的MOCVD工艺，还有氮化硼等新工艺；硼烷类手性试剂在不对称合成和选择性还原方面也有独特应用。

1974年K. Wade在《新科学家》杂志发表评论，指出作为有较高推力/重量比而使人感兴趣的硼烷，由于燃烧时仅放出理论能量的一部分和毒性、成本等原因，未能作为火箭推进剂发射人造卫星，但却在化学研究某些前沿领域得到了利用[19]。这就是硼烷化学导入了新型的价键结构概念，对多面体硼烷、碳硼烷类的笼状分子化合物簇状结构奠定了理论基础。

本条目主要以有机硼烷体系和环芳网簇的环系为纲，概述三配位(硼烷)、四配位(硼根)、多配位(硼簇)各类有机硼化合物的制备和性质，其中包括有机硼氧、硼碳、硼氮、硼硫、硼卤等化合物，即硼酸酯类、烃基硼烷类、杂硼烷类、硼杂环类、碳硼烷类、金属硼烷和金属碳硼烷类、硼环或硼簇配体的金属夹心和多层络合

物等，同时介绍一些应用实例。

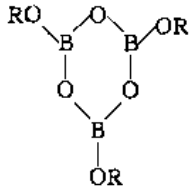
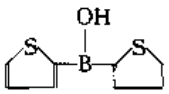
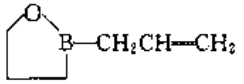
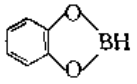
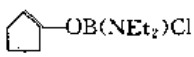
有关有机硼化合物的应用还可参考历届国际硼化学会议（IME Boron）文献[20]。美国硼砂公司出版的专业杂志 *Borax Pioneer*（原名为 *Borax Review*），可作为学术刊物的补充读物和了解硼化学应用领域的向导。

## 2. 硼酸酯

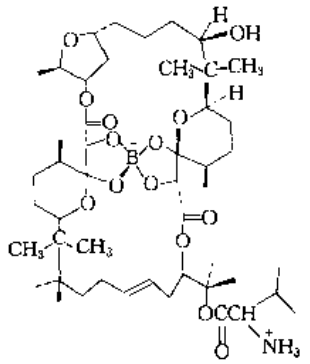
### 2.1. 有机硼氧化合物总论

含有硼-氧键的有机硼化合物主要有三配位的有机硼烷（硼酸酯等）和四配位的有机硼（酸）根络合物和盐。前者按 $BE_1E_2E_3$ 分类有 BOOO（硼酸酯类）、BCOO、BCCO（烃基硼酸及其酯类）、BHOO、BCON、BONN、BONX、BOXX[10]；后者有 BOOOO、BCCOO、BCCON、BCOON。由于硼上同时有不同杂原子或取代基（包括 H、X、N、S 等）时，一般易发生歧化，不稳定，因而此类化合物存在较少，对它们的合成、特性研究和开发也就较少，甚至至今空缺，如 BHNO、BHOS、BNNO、BNOS、BOSS、BOXX、BOSX 等。这里着重介绍硼酸酯和烃基硼酸及其酯等大类。各类化合物举例见表 1。

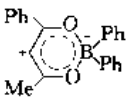
**表 1　各类硼氧化合物**

| 类型 | 化学式 | 名　称 | 示　例 |
|---|---|---|---|
| BOOO | $B(OR)_3$ | （原）硼酸酯 | $B(OMe)_3$，$B(OEt)_3$，$B(OBu)_3$，$B(OPh)_3$ |
| | (ROBO) | 偏硼酸酯（硼氧六环） |  |
| | $B(OCOR)_3$ | | $B(OCOCF_3)_3$ |
| BCOO | $RB(OH)_2$ | 烃基硼酸 | $CH_2{=}CHB(OH)_2$ |
| | $RB(OR')_2$ | 烃基硼酸酯 | $EtB(OMe)_2$ |
| BCCO | $R_2BOH$ | 二烃基硼酸 |  |
| | $R_2BOR'$ | 二烃基硼酸酯 |  |
| BHOO | $(RO)_2BH$ | |  |
| BCON | $RB(NR'_2)OR''$ | | $MeB(NMe_2)OMe$ |
| BOON | $R_2NB(OR')_2$ | | $(MeO)_2BNMe_2$ |
| BONN | $ROB(NR'_2)_2$ | | $MeOB(NMe_2)_2$ |
| BONX | $R_2NB(OR')X$ | |  |

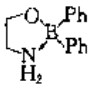
与原硼酸酯密切相关的 BOOO 类有机硼氧化合物除硼氧六环 [$(ROBO)_3$]、酰氧基硼酸酯 [$(RCOO)_3B$] 外，还有过氧化硼酸酯 [如 $(ROO)_3B$] 和具有 B—O—M 键的硼酸盐，例如 $(R_3SnO)_3B$ 和 $(R_3SiO)_3B$ 也属于硼酸酯通类。四配位的硼酸酯（BOOOO）通常是一种盐 [$Na(OR)_4$] 或某些络合物。四配位硼氧化合物还有 BCCOO、BCCON、BOOON、BOONN 等，一般为硼酸酯、烃基硼酸酯的环状螯合物，例如醇胺类、二酮类、氨基酸类的衍生物。如 BOOOO 类：硼霉素（boromycin）[34524-20-4]，抗菌剂；BCCOO 类：二苯基硼酸的 β-二酮衍生物 [19426-81-4]，光导体敏化剂；BCCNO 类：二苯基硼酸乙醇胺酯 [15614-89-8]，杀菌剂等。



（BOOOO）



（BCCOO）



（BCCNO）

### 2.2. 硼酸酯类

有机硼氧化合物按是否含硼-碳键分为狭义有机硼酸酯和广义有机硼酸酯。后者不含硼-碳键，一般以（原）硼酸酯研究和应用最为广泛。由于硼砂（borax）、硼酸、硼酐（三氧化二硼）和三卤化硼是最基本的硼原料，因而硼酸酯是最易取得的。早在 1846 年，法国科学院 Ebelman和 Bavguet 已报道了三氯化硼和相应的醇反应可制备硼酸甲酯和硼酸乙酯等硼酸酯，如式（1）所示[21]。

$$BCl_3+3ROH\longrightarrow B(OR)_3+3HCl \quad (1)$$
$$(R=Me,\ Et\ 等)$$

硼酸酯化学发展到现在已经相当成熟，有关的化学文献也相当多。尽管这个领域的专利文献也曾迅速地增加过，但近年来硼酸酯的工业应用比其他元素有机（如氟、磷、硅等）化工要落后。研究硼酸酯的意义在于它是一种介于无机硼和有机硼之间的元素有机化合物，有一定的特性和用途；从历史上看，硼酸甲酯是制备高能硼基燃料的最基本原料，而且至今仍是制备硼烷试剂，特别是氢硼酸盐（$MBH_4$）的关键中间体。

硼酸酯类是指具有一般分子式 $B(OR)_3$ 的三配位有机硼烷，这类化合物的许多化学特性与有 $p$ 空轨道的硼

的亲电性有关。当缺电子的硼接受第 4 个亲核取代基时便形成四面体的硼结构，由此便可形成一系列相应的四配位有机硼酸盐，如 $MB(OR)_4$。

硼酸酯类化合物按 IUPAC 命名法，应为三烷氧基硼烷（trialkoxyborane）和三芳氧基硼烷（triaryloxyborane）等，这是三配位有机硼化合物（属有机硼烷类）的正规命名[22]。而当今文献中记载的用硼酸酯、硼酸三烷基（或芳基）酯、原硼酸三烷基（或芳基）酯、硼酸烷基（或芳基）酯、原硼酸烷基（或芳基）酯等俗名也很普遍，本条目也采用通俗命名。较低分子量的酯如甲酯、乙酯、苯酯等，通常简称为硼酸甲酯、硼酸乙酯、硼酸苯酯等。

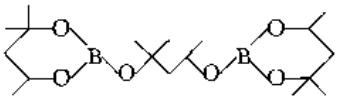
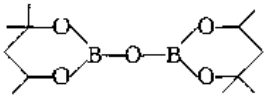
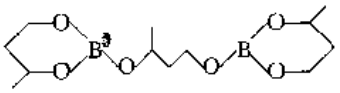
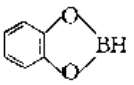
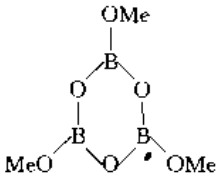
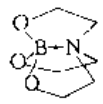
1962 年 H. Steinberg 参考 60 年代前的全部文献，对各种类型硼酸酯的化学特性做了详细的专门阐述，至今仍是这个领域中最具有综合性的文献 [23]。最近陆续出版的 Kirk-Othmer 化工大全第 4 版也可参考[24]。

### 2.2.1. 性 质

2.2.1.1. 物理性质 三烷氧基（或芳氧基）硼烷是已研究过的硼酸酯类中数量最多和应用最广的类型，从无色低沸点液体三甲氧基硼烷（通常称为硼酸甲酯）到高熔点固体都有。已投入工业应用的最普通的硼酸酯（BOOO）、硼氧六环和其他有关化合物列举于表 2，更加详细的物理性质可看文献 [23，24]。

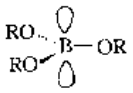
硼酸酯大多溶于通常的有机溶剂，并以单体形式存

**表 2 硼酸酯类衍生物**

| 编号 | 化合物名称 | CAS 登录号 | 化 学 式 | 熔 点 ℃ | 沸 点 ℃ | 相对密度 $d_4^{20}$ | 折射率 $n_D^{25}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| (1) | 硼酸甲酯 | [121-43-7] | $B(OMe)_3$ | | 68 | 0.920 | 1.3548 |
| (2) | 硼酸甲酯共沸物 | | $B(OMe)_3 \cdot MeOH$ | | 54.3 | 0.8804 | 1.3472 |
| (3) | 硼酸乙酯 | [150-46-9] | $B(OEt)_3$ | | 118 | 0.859 | 1.3723 |
| (4) | 硼酸乙酯共沸物 | | $B(OEt)_3 \cdot 7.75EtOH$ | | 76.6 | | |
| (5) | 硼酸丙酯 | | $B(OPr)_3$ | | 176～179 | 0.356 | 1.3933 |
| (6) | 硼酸丁酯 | | $B(OBu)_3$ | | 227 | 0.856 | 1.4077 |
| (7) | 硼酸苯酯 | | $B(OPh)_3$ | 80～90 | 360～370 | | |
| (8) | 硼酸甲苯酯（间对位混合物） | | $B[O(C_6H_4)CH_3]_3$ | | 185～200 (2mmHg) | | |
| (9) | BIOBOR 环状己二醇硼酸酯 | [26545-48-2] |  | | 170～172 (20mmHg) | 0.932 | 1.4381 |
| (10) | 环状己二醇硼酸酯酐 | [1497-50-8] |  | | 114～115 (2mmHg) | 1.013 | 1.4308 |
| (11) | 环状丁二醇硼酸酯 | [2665-13-6] |  | | 207～213 (17mmHg) | 1.071 | 1.4464 (17℃) |
| (12) | 邻苯二酚硼烷 (BHOO) | [274-07-7] |  | 12 | 66 (80mmHg) | 1.27 | |
| (13) | 偏硼酸甲酯（甲氧基硼氧六环） | [102-24-9] |  | | 分解 | 1.2286 | |
| (14) | 硼酸（三乙醇胺）酯 (BOOON) | [283-56-7] |  | 235～239 | | | |

注：1mmHg=133.322Pa。

在。硼酸酯中的硼原子是以 $sp^2$ 杂化轨道形成三角形共平面结构，其轨道示意图如下所示。



一个空的 $p$ 轨道沿着第 3 个对称轴垂直于 $BO_3$ 平面。对三烷氧基和三芳氧基硼烷结构的研究已经证明，这个结构中 B—O 的键长约 0.138nm(1.38Å)，键角为 120°，有大的取代基时键角会稍微偏移。这个空轨道可以接受亲核试剂。硼原子受亲核试剂进攻的敏感性类似于羧酸酯中的羧基碳，而且更为活泼，对水（甚至空气中的湿气）很敏感，通常在水中可水解成硼酸和相应的醇或酚。除非有大的烷基或芳基取代基将硼原子保护起来，否则会很迅速地水解。对硼酸酯结构和水解的速率研究一直是硼酸酯实用化的重大课题。多年来的研究表明，某些环状的、络合的、长链或大取代基的硼酸酯有较好的水解稳定性，特别是醇胺类的硼酸酯衍生物，它们中的硼原子空轨道一般被邻位氮原子的孤对电子所满足，形成络合物。核磁共振（NMR）、红外光谱（IR）和质谱（MS）已用来阐明各种硼酸酯的结构[25~28]。

2.2.1.2.　化学性质

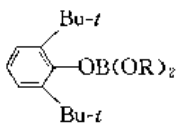
(1) 热稳定性　从直链醇得到的硼酸酯对高温有相当的稳定性。例如，据报道硼酸甲酯在 470℃以下稳定。硼酸酯因这种性质用作高温润滑剂和热转换介质，但要采用耐水解的硼酸酯。从支链醇得到的硼酸酯热稳定性较差，特别是从叔醇得到的硼酸酯在相当低的温度就可以分解，有许多在 100℃就不稳定了，会分解产生烯烃、醇和其他衍生物的混合物。

(2) 易水解性　硼酸酯比其他物质在水中易水解，这就限制了它们的普遍应用。硼酸酯水解后生成乳白色的硼酸沉淀和相应的醇或酚，如式 (2) 所示。

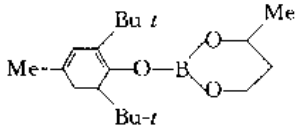
$$(RO)_3B+3H_2O \longrightarrow 3ROH+H_3BO_3 \qquad (2)$$

部分水解衍生物，如 $(RO)_2BOH$，除非有大的取代基团存在才能分离出来。

许多硼酸酯的相对水解率已进行了测定[23]。醇或酚有机基团的空间排列结构对其硼酸酯的水解速率影响很大。有些特别稳定的例子，有硼酸三叔戊酯 [22238-22-8]、硼酸三 (2-环己基) 酯 [5440-19-7] 和某些有位阻的酚类硼酸酯如 2,6-二叔丁基酚的衍生物 (**15**)、(**16**)。



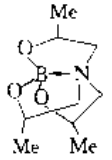
(**15**)



(**16**)

以上两个化合物作为抗氧剂和稳定剂已进行了大量的研究，专利很多，如文献 [29]。

具有良好的水解稳定性的其他硼酸酯有三乙醇胺硼酸酯 (**14**)、二异丙醇胺硼酸酯 (**17**) [101-00-8] 等，它们结构中的硼原子以一个空轨道与一对孤对电子的氮以配位键结合，形成蛛网状结构。



(**17**)

(3) Lewis 酸性　一般的硼酸酯 (尤其是有醇存在时) 易和胺或其他碱形成简单的络合物 $R_3N:B(OR)_3$。有少数硼酸酯和胺可形成四烷氧基硼酸铵盐 $R_3NH^+B(OR)_4^-$[23]。但是硼酸甲酯与氨或甲胺的反应只有在催化剂乙醇存在条件下才可能生成上述的络合物。

(4) 酯交换反应　硼酸酯相互间或与醇之间可以发生交换，称为酯交换反应[30]。在大多数情况下，生成的混合物不易分离出来。只有当反应平衡有倾向性偏移时，如生成的硼酸酯沸点特别高、交换出的醇沸点较低等，才可利用酯交换由低级硼酸酯制得较高级的硼酸酯，如式 (3) 所示。

$$(RO)_3B+3R'OH \longrightarrow 3(R'O)_3B+3ROH \qquad (3)$$

类似的转换也已经发现在硼上的烷氧基 RO—与氨基 $R_2N$—、烷硫基 RS—的交换等反应。一般是烷氧基 RO—取代氨基 $R_2N$—或烷硫基 RS—，而不是相反。

(5) 与胺类交换反应　硼酸酯与胺反应首先形成络合物，然后处于配位基 RO—与 $R_2N$— 的动态交换平衡中。与胺生成的氨基硼烷一般可被相应的醇置换，因而只有在特定的情况下，例如胺的沸点比相应的醇高得多、氨基硼烷的空间阻碍不大时，才可正常进行[31]；或者当产物可形成稳定的环状化合物或其他较稳定的衍生物时，也可以顺利进行[32]。如式 (4) 所示。

$$(RO)_3B+3R'_2NH \longrightarrow 3(R'_2N)_3B+3ROH \qquad (4)$$

(6) 与有机金属试剂和氢化物的反应　硼酸酯与有机金属化合物的反应，特别是与格氏试剂反应，是烃基硼烷、烃基硼酸酯制备的主要方法，也是有机硼烷中由 B—O 键转变为 B—C 键的基本途径。如式 (5) 所示。

$$(RO)_3B+R'MgBr \longrightarrow R'B(OR)_2+ROMgBr \qquad (5)$$

硼酸酯与金属氢化物反应，可以使 B—O 键转变为 B—H 键，因而是制备硼氢化合物的主要方法。这也是近

来硼氢化钠产物的基本路线。如式（6）所示。

$$(MeO)_3B+4NaH \longrightarrow NaBH_4+3NaOMe \quad (6)$$

### 2.2.2. 制备方法

2.2.2.1. 硼酸酯化法 硼酸酯最通常的和经济的制备方法是用醇或酚和硼酸以3∶1（摩尔）反应得到，如式（7）所示。

$$B(OH)_3+3ROH \rightleftharpoons B(OR)_3+3H_2O \quad (7)$$

所形成的水可通过共沸蒸馏去除，平衡趋向生成硼酸酯。蒸馏时一般还伴有反应过量的醇和相应的溶剂（共沸脱水剂），如苯、甲苯或各种石油醚馏分。

使用上述方法要根据所要制备的具体的酯来确定相应的共沸脱水酯化装置和具体步骤。两种最有用、最简单但分子量最低的酯是硼酸甲酯和硼酸乙酯，它们在制备时往往会和醇作用形成1∶1（摩尔）的低沸点共沸产物，并作为反应混合物中最低沸点成分先被蒸馏出来。

2.2.2.2. 氧化硼（硼酐）酯化法 三氧化二硼也是很经济的硼来源，它与醇的反应也可作为一种制备硼酸酯的方法。这个方法需用3倍（摩尔）的醇，并多一个步骤——用过滤的办法去除所形成的硼酸，而且氧化硼中的硼只有一半转化成所需要的产物。但这种方法不会形成硼酸甲酯、硼酸乙酯的共沸物，而且三氧化二硼还可用一个经济方法从形成的硼酸再经脱水回收。如式（8）所示。

$$3ROH+B_2O_3 \longrightarrow B(OR)_3+H_3BO_3 \quad (8)$$

用6倍（摩尔）的醇经脱水酯化是得到硼酸酯的有效方法，所去除的水相当于共沸蒸馏中产生的水。在醇-氧化硼反应体系中去除水也可以用分子筛的工艺方法。如式（9）所示。

$$6ROH+B_2O_3 \longrightarrow 2B(OR)_3+3H_2O \quad (9)$$

通常硼酸作为原料比氧化硼更便宜一些。根据水的去除情况，生产效益一般比用硼酸为原料和共沸脱水剂要高一些。

2.2.2.3. 酯交换法 高分子量的醇和酚的硼酸酯可以通过酯交换方法得到。与低沸点酯（如硼酸甲酯）进行酯交换反应，低沸点的醇可通过蒸馏的方法去除。如式（10）所示。

$$(CH_3O)_3B+3ROH \longrightarrow (RO)_3B+3CH_3OH \quad (10)$$

这种反应已应用在连续工艺过程中[33]。这种方法的另一个改进是使用分子筛，而不是用蒸馏的方法，以吸附去除低沸点醇[34]。

在工业生产中用硼酸法制备高沸点硼酸酯比较经济，但是酯交换方法作为实验室制法有时也很方便。

2.2.2.4. 其他方法 不利用硼酸、硼酐原料来制备硼酸酯的方法比较少用。主要是利用B—X键、B—N键、B—S键或B—H键的有机硼烷转化反应，产生B—O键来实现的。原料一般为现成的硼烷和有机硼烷才行，包括三卤化硼、各种硼烷试剂、三氨基硼烷等。这些方法一般不经济，没有生产价值，但作为实验室研究用有时也很简便。

### 2.2.3. 生产制造、价格和管理

2.2.3.1. 硼酸酯的生产

（1）硼酸甲酯和硼酸乙酯 硼酸甲酯（1）进行大规模生产始于50年代和60年代，当时它是很有用的高能燃料产物的关键中间体。目前硼酸甲酯大部分仍用来进行硼氢化生产，美国的生产规模大约为数千吨。硼酸甲酯是以纯的化学试剂和与甲醇的共沸物两种形式出售，共沸物的组成大约是甲醇和硼酸甲酯1∶1（摩尔）。

在硼酸甲酯的生产中，采用硼酸酯化共沸蒸馏方法。具有挥发性的共沸物在生产纯的酯时，第2步一定要将它分离出来。分离甲醇-硼酸甲酯共沸物的方法已有大量介绍，包括加压分馏、硫酸萃取及用氯化钙和氯化锂处理等方法[35~38]。所用的其他方法有用烃洗高压馏分，加入一种可与甲醇形成低沸点共沸物的化合物，或用分子筛和半透膜方法等[39,40]。在大量的工业生产中选择用氯化锂分离的方法，但无机氯化物的主要缺点是具腐蚀性。小规模生产采用硫酸萃取的方法更为方便。用于硼酸甲酯中的共沸物分离步骤也可应用于纯硼酸乙酯(3)的生产。

（2）其他硼酸酯 硼酸酯化方法已大量用于各种硼酸酯的生产，包括硼酸正丙酯（5）、硼酸异丙酯、硼酸正丁酯（6）和硼酸甲苯酯（8）（以间、对位甲苯酚的混合物为原料）。分离和纯化也比较简单，可采用一般蒸馏工艺。

（3）硼氧六环（偏硼酸酯） 甲氧基硼氧六环（13）和异丙基氧基硼氧六环这两种硼氧六环已投入生产，也采用同硼酸酯化相似的方法。硼氧六环是偏硼酸（$HBO_2$）与醇反应的衍生物，以三聚体存在，单体ROBO不能分离出来，如式（11）所示。

$$3HBO_2+3ROH \rightleftharpoons (ROBO)_3+3H_2O \quad (11)$$

它们很难纯化，对水很敏感。

（4）环状硼酸酯类 尽管三烷氧基硼烷和三芳氧基硼烷代表极普通的一类硼酸酯［如化合物（1）～（8）］，研究得也较详细，但由多羟基醇和酚衍生的环状硼酸酯大多也已经制备，并得到了较多的实际应用，如化合物（9）～（11）已投入生产，并且已有相当大数量问市，如抗菌剂（9）（BIOBOR）、汽油添加剂和环氧固化剂。

二元醇和酚与硼酸反应可制得环状硼酸酯。例如

1,3-二醇硼酸酯，在合适的烃类共沸剂存在下，将适量的乙二醇和硼酸加热，并且用冷凝器不断地把水除去，溶剂再回去参与共沸；环状硼酸酯（10）和（11）用作未蒸馏出釜底物方式已经制备，因为蒸馏可能导致产物分解；环状硼酸酯（9）作为非蒸馏产物也已经制备，并且可用真空蒸馏来纯化。

（5）邻苯二酚硼烷等硼试剂　某些硼试剂作为特殊化学品，也有很少量的生产。邻苯二酚硼烷（12）通过邻苯二酚和乙硼烷在四氢呋喃中反应制备[41]。这个反应在0～25℃进行，产物通过蒸馏纯化。而相应的己二醇硼烷（4,4,6-三甲基-1,3-二氧-2-硼杂环己烷）最方便的制备方法是通过己二醇硼酸酐（10）与氢化锂铝反应制得[42]。

2.2.3.2.　硼酸酯的价格　中国硼酸酯生产还没有工业化，仅有试剂级少量品种供应，如硼酸甲酯、硼酸丁酯等和用于气体焊剂的硼酸甲酯或其共沸物。某些特殊品种的硼酸酯，如聚乙二醇单醚硼酸酯，作为汽车用制动液的基础成分，一般就地生产。

通常进口的一般硼酸酯的价格范围约 3～9 美元/kg，某些硼酸酯的价格范围可达 30～40 美元/kg，作为硼试剂就更加昂贵了[43]。美国硼砂研究公司（US Borax Research Corp.）生产的硼酸酯商标为 Borester。

2.2.3.3.　管理和贮运　硼酸酯和其他有机硼氧化合物由于很易于水解，所以要注意管理方法。硼酸酯作为化工原料的装运方法也应根据相应化合物的不同而不同。较敏感的化合物应该在惰性气体气氛中保存和搬运。通常小批量的硼酸酯用罐或桶装运，大批量的用储罐卡车装运。可以水解出易腐蚀产物的硼酸酯，如卤代醇的酯，会存在金属侵蚀问题。硼酸芳基酯遇水后可产生酚类，所以这类酯必须作为酚类的易腐蚀化学品和毒品考虑，统一管理和装运。低分子量的硼酸烷基酯易燃（硼酸甲酯、乙酯和丁酯的闪点分别为 0、32 和 94℃），必须作为易燃物品贮放在允许区域。其他环状硼酸酯类，如己二醇的二硼酸酯（9）、（10）和用作润滑剂或制动液的高沸点硼酸酯，都没有多大危险，可作为一般化工产品管理和装运。

## 2.3.　硼酸酯的用途

### 2.3.1.　硼氢化钠和硼氢化钾的生产

硼氢化钠［16940-66-2］是重要的化工原料，主要用作还原剂，在纸浆、医药等工业和有机合成中有广泛应用。硼酸甲酯用作硼氢化钠工业化生产的中间体，如式（12）所示。

$$(CH_3O)_3B+4MH \longrightarrow MBH_4+3MOCH_3 \quad (M=Na,\ K) \qquad (12)$$

这条生产 $NaBH_4$ 的路径是根据 Schlesinger 和 Brown 早期工作的基础上进行的[44]。中国仅有硼氢化钾［13762-57-1］生产，少量供应。

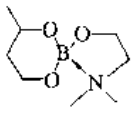
### 2.3.2.　气体焊剂

硼酸酯主要的商业销售之一是硼酸甲酯共沸物作为一种气体流用于焊接和铜焊。在焊接过程中，这种共沸物作为氧化硼的一个挥发源，可在焊接表面直接产生气体蒸气。主要用于焊剂制造工业和汽车制造工业。

### 2.3.3.　高聚物添加剂

硼酸酯作为高聚物添加剂可能已做了最详尽的研究，在这个领域比较有潜在的应用。主要是用于环氧体系，作为固化剂或硬化剂，少量作为高聚物的稳定剂。这方面的专利很多，如文献［45］。

至少有 5 种硼酸酯已售于这方面的应用：硼酸甲苯酯（8）、己二醇二硼酸酯（9）、2-［2-（二甲氨基）乙氧基］-4-甲基-1,3-二氧-2-硼杂六环［7024-33-1］（18）和甲氧基硼氧六环（13）、异丙氧基硼氧六环。据报道，有些硼酸酯在低温下可快速固化；另一些硼酸酯将导致延伸活化，有利于改进胺硬化剂的固化作用。这方面的工作中国也有报道[46]。



（18）

作为橡胶稳定剂的有硼酸 β-萘基酯类等，可提高热稳定性、对紫外辐射稳定性、对氧和对臭氧稳定性。某些硼酸酯在聚氯乙烯中作辅助增塑剂，在聚砜和聚酯中作凝胶预防剂方面也进行了研究。

许多硼酸酯有好的阻燃特性，通常可用作塑料、木材和纤维素产物的阻燃添加剂。硼酸溴代烷基酯，如 $B(OCH_2CHBrCH_2Br)_3$（19），作为聚氨酯泡沫塑料和聚烯烃的有效阻燃添加剂，中国也有报道[47]。

### 2.3.4.　液压油、润滑剂和汽车用制动液

硼酸酯用作液压油和润滑剂已在许多专利中有所说明[48]。硼酸酯添加剂已介绍可作为抗腐蚀剂、抗氧剂和热稳定剂。它们可以改善高压性能和润滑性能也有报道。大量专利报道这类多功能润滑剂，是硼酸酯在工业中极有价值的领域[49]。

汽车用 DOT-4 级的制动液主要含有如 $[CH_3O(CH_2CH_2O)_n]_3B$ 等硼酸酯（20）（R＝H，R′＝Me）作为基础液与一些没有反应的聚乙二醇单醚作为稀释溶剂[50]。聚乙二醇类硼酸酯能吸收大量水而不影响液体的关键性能，尤其是沸点（水敏性）。中国已填补了这个空白，国外有大量专利可参考[51,52]。

$$B[(OCH_2CHR)_nOR']_3$$
$$(R=H,Me;R'=Me,Et,Bu)$$
(20)

### 2.3.5. 燃料抗菌剂（BIOBOR JF）

大部分硼化合物有适度的抗微生物性能，在高浓度条件下会影响一定的微生物。虽然有许多硼酸酯已经证实有抗微生物的作用，但已得到发展的仅有一种颇特殊的应用，就是用于含有污染水层的燃料体系，在水层中微生物的成倍增长靠烷烃燃料、污臭的发动机用燃料时会产生污渣和沉积物。

BIOBOR JF 由美国 Hammonds 燃料添加剂公司生产，是一种有效的燃料微生物杀菌剂，它可以低储量添加于含有水层的燃料体系中[53]。这种包含有乙二醇类硼酸酯（9）和（10）混合物的产品已成功地应用于喷气燃料、导热油和各种柴油机，目前的销售规模是 200t/a 左右，主要应用于航空和航海箱体燃料行业。

### 2.3.6. 棉絮阻燃和木材保护工艺

硼酸甲酯可用于棉褥的棉絮作阻燃加工。老方法是将棉花用硼酸在无水甲醇的溶液中浸渍，然而更有效的方法是把硼酸甲酯蒸发到棉花上。将棉层置放于甲醇和硼酸溶液之上，这种溶液与低沸点（54℃）甲醇-硼酸甲酯共沸物蒸气处于平衡，大气中和棉纤维中的水迅速将其水解，并发生硼酸酯交换，不需要烘干而使棉纤维硼酸酯化[54]。

木材用同上述类似的工艺处理，有效地保护了大量木材资源[55]。

### 2.3.7. 偏硼酸法烷烃氧化

通过硼化合物改变烷烃及其衍生物的氧化已有较成功的应用，例如偏硼酸法可将环己烷或环辛烷经空气氧化生成环己醇-环己酮或环辛醇-环辛酮混合物[56,57]。这种性质是尼龙大规模工业生产过程的基础。许多专利已公开发表了有关的应用，工艺过程显然是用硼酸、偏硼酸作为硼原料，含有偏硼酸酯（硼氧六环）作为中间体，它可以选择水解出所需要的醇。这种方法的应用可抑制深度的氧化产物如羰基化合物、羧酸等复杂混合物的产生。

### 2.3.8. 硼试剂和其他用途

有几种硼酸酯类试剂用于特殊化学品，美国 Aldrich 硼烷分公司能提供多种硼试剂。邻苯二酚硼烷（12）作为硼氢化试剂用于有机合成。二氧杂硼杂环己烷 [10199-14-1] 也是一种弱的硼氢化试剂，可作为醇、胺等的保护基团[58]。三（三氟乙酰基）硼烷 [350-70-9] 可用于除去肽合成中多种保护基团，反应条件温和，而且它不与肽链或结构中其他取代基反应[59]。这种反应试剂是通过三溴化硼和三氟乙酸反应制备的[60]。

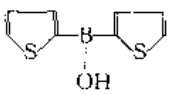
硼酸异丙酯 [17862-14-5] 用于烯烃聚合催化剂和玻璃容器的抗刮痕剂[61]。硼酸正丁酯（6）用作阻燃组分和粘合促进剂[62]。多种硼酸酯用于家蝇制育剂[63]。富$^{10}$B 同位素的硼酸丁酯是合成用于 BNCT（硼中子捕获治疗）的药物活性硼化合物的前体。

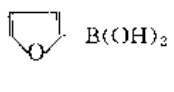
## 2.4. 烃基硼酸及其酯类

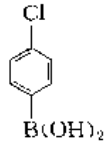
单烃基和二烃基硼酸及其酯是真正有机化的（含硼-碳键）硼酸和硼酸酯，分子式分别为 $RB(OR')_2$（BCOO）和 $R_2BOR'$（BCCO）。大多数烃基硼酸酯是稳定的，性质介于原硼酸酯和烃基硼烷之间，因分子中同时含有硼-碳键和硼-氧键而表现出二重性。烃基硼酸溶于水，其酯也易水解到烃基硼酸这一步，而对空气或自氧化不及三烃基硼烷敏感。单烃基硼酸酐是三聚体，即有机硼氧六环 $(RBO)_3$；而二烃基硼酸酐为 $R_2BOBR_2$。烃基硼酸具有酸性，与有机基有关，一般芳基硼酸酸性强些。现在已合成了相当多的烃基硼酸及其酯，多作为合成中间体，有些可用于生物活性物质的合成。

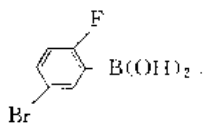
烃基硼酸及其酯的制备，可用有机硼烷的一般制备方法生成硼-碳键，如硼氢化反应或格氏反应。硼氢化试剂主要为 $XBH_2$ 和 $X_2BH$ 型［X 为卤原子，如 $ClBH_2SMe_2$、$(RO)_2BH$ 等］，然后再水解或醇解。格氏试剂方法可获得甲基、乙基、丙基、烯丙基、苯基、苄基和多种杂环基的衍生物。烃基硼烷和硼酸酯的热交换反应也是制备烃基硼酸酯的常用方法。芳基硼酸及其酯还可用弗-克型反应，用三氯化硼与芳基化合物亲电取代生成芳基二氯化硼，再水解或酯化。

工业上有关的单烃基和二烃基硼酸主要为芳基硼酸和二芳基硼酸及其酯，主要用于农药，昆虫制育剂、酶抑制剂和燃料添加剂等。如二噻吩基硼酸 [41816-82-4]（杀菌剂）（21）、2-呋喃基硼酸 [13331-23-2]（燃料添加剂）（22）、4-氯苯基硼酸 [1679-18-1]（昆虫制育剂）（23）、（5-溴-2-氟苯基）硼酸（24）、乙烯基苯基硼酸（粘合剂）等[62~66]。


(21)

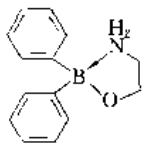

(22)


(23)


(24)

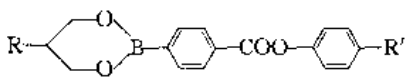
为了增加稳定性，往往采用这类中环系（BOO）C、

(BCC)O、(BCO)C或(BCO)O化合物及其四配位衍生物。例如,二苯基硼酸的乙醇胺酯 $Ph_2B(OCH_2CH_2NH_2)$ [15614-89-8](**25**),实际上也是个环状螯合物(BCCON)。



(**25**)

在探索含硼的抗癌化合物方面,对某些杂芳基硼酸的醇胺类或氨基酸类衍生物也有所注意[67]。在探索新型有液晶特性的有机金属化合物中,发现有一类环状的烃基硼酸酯(**26**)很有效,而且稳定、易合成[68]。在探索用硼掺杂中,成功地以环状有机硼酸酯代替 $B_2O_3$,用热丝(hot-filament)CVD方法制备p型掺杂多晶金刚石薄膜[69]。



(R=Me, *n*-Bu, *n*-$C_5H_{11}$, *n*-$C_8H_{17}$等;
R′=*n*-$C_5H_{11}$, CN, $NO_2$, F, Cl, Br, $OCH_3$等)

(**26**)

## 3. 有机(烃基)硼烷

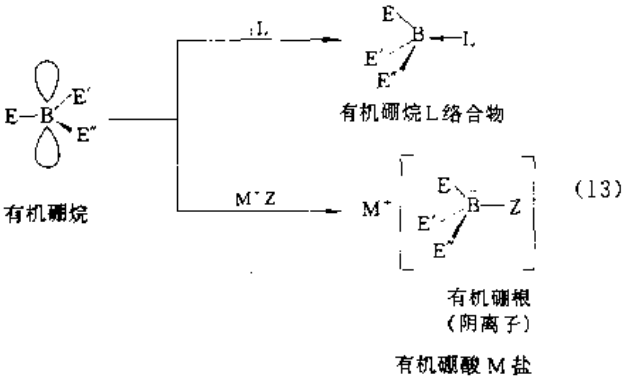
### 3.1. 总　论[10]

有机硼化合物按硼上配位数可分为一配位、二配位、三配位、四配位和高配位5类。一配位的[RB:],属"硼烯"类(organoborene),高活性中间体,很少。二配位的[$R_2B\cdot$],属"硼自由基"(organoboryle),也是活性中间体。另外二配位的[RB═Y](Y=O, S, NR′)常以聚合体[RB═Y]$_n$形式存在,当$n=3$时分别为硼氧六环(boroxine)、硼硫六环(borothine)和硼氮六环(borazine)。高配位的除个别离子型有机硼五配位和六配位络合物外,以多面体的簇状化合物形式存在,即硼簇有机化合物,包括各种多面体硼烷,如杂硼烷、碳硼烷、金属硼烷等等。

有机硼烷(organoborane)按IUPAC命名,指三配位有机硼化合物,通式为$BE^1E^2E^3$,E表示配位基与硼相连的有机元素,通常有C、H、N、O、S、X(F, Cl, Br, I)等。具体化合物命名为××基××基××基硼烷(-borane)。有机硼根(organoborate)指通式为$BE^1E^2E^3E^4$的四配位有机硼化合物。有机硼烷和有机硼根可分别看作甲硼烷($BH_3$)和四氢硼酸根($BH_4^-$)的有机衍生物,通常至少有一根硼-碳键;当然广义的只要E代表有机基团就行。由B、C、H、N、O、S、X组成可能的有机硼烷列于表3。

表3框内表示含有硼-碳键的各种烃基硼烷类化合物。通常烃基硼烷主要指三烃基硼烷类(BCCC)及其氢、氧、硫、氮、卤素等的衍生物。含硼-氢键的为单烃基硼烷类(BHHC)和二烃基硼烷类(BHCC),是硼氢化试剂或中间体(见硼氢化反应)。另外,含硼-氧键的为烃基硼酸及其酯类(BCOO, BCCO)。

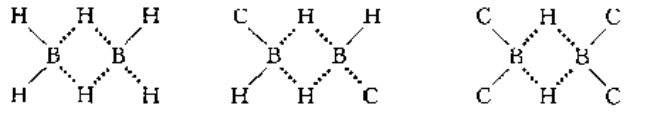
三配位有机硼烷的硼上存在一个空$p$轨道,使它具有亲电性(Lewis酸性),即容易与中性(:L)或负离子($Z^-$)亲核试剂(Lewis碱)作用,形成四配位体络合物。前者形成共价配位键,即半极性键,称为有机硼烷的配位络合物;后者形成极性键,硼原子经$sp^3$杂化后带负电荷并处四面体价态中心,这种稳定的四配位体有机硼负离子是一种"ate"络合物,称为有机硼根络合物,简称有机硼根。有机硼根也可看作有机硼烷的衍生物,关系式如式(13)所示。



(13)

有机硼烷　有机硼烷L络合物　有机硼根(阴离子)　有机硼酸M盐

有机硼烷大多以三角平面形式稳定存在,如BCCC、BCCY、BCYY、BCXX等等,硼$sp^3$杂化;但很多有机B-H化合物,像母体硼烷一样,以二聚体存在,以桥氢相连,如烃基硼烷和二烃基硼烷、9-BBN(**34**)等,



(BHHH)　烃基硼烷(BHHC)　二烃基硼烷(BHCC)

二叔己基硼烷以单体存在,是个例外。某些有机B-Y化合物,也有二聚、三聚的,以Y→B配位键相连(Y=O, S, N)。1-硼杂金刚烷(**35**)是唯一的硼上$sp^3$杂化处四面体价态的BCCC类(三烃基硼烷)化合物,因而具有独特性质。分子内配位,也可使硼原子价态发生变化。

### 3.2. 一般制备方法[10]

烃基硼烷的制备,关键是生成B—C键。主要有硼氢化和金属转移反应两种方法。与硼氢化类似的尚有卤硼

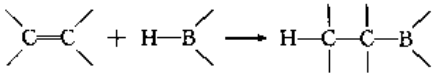
表 3 以三配位硼为中心的有机硼烷分类

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| BHHH<br>(甲) 硼烷 | BHHC<br>烃基硼烷 | BHHN | BHHO | BHHS | BHHX<br>单卤代硼烷 |
| | BHCC<br>二烃基硼烷 | BHCN | BHCO | BHCS | BHCX |
| | | BHNN | BHNO | BHNS | BHNX |
| | | | BHOO | BHOS | BHOX |
| | | | | BHSS | BHSX |
| | | | | | BHXX<br>二卤代硼烷 |
| | BCCC<br>三烃基硼烷 | BCCN | BCCO<br>二烃基硼酸 (酯) | BCCS | BCCX |
| | | BCNN | BCNO | BCNS | BCNX |
| | | | BCOO<br>烃基硼酸 (酯) | BCOS | BCOX |
| | | | | BCSS | BCSX |
| | | | | | BCXX |
| | | BNNN<br>三氨基硼烷 | BNNO | BNNS | BNNX |
| | | | BNOO | BNOS | BNOX |
| | | | | BNSS | BNSX |
| | | | BOOO<br>硼酸酯 | BOOS | BOOX |
| | | | | BOSS | BOSX |
| | | | | | BOXX |
| | | | | BSSS<br>硫代硼酸酯 | BSSX |
| | | | | | BSXX |
| | | | | | BXXX<br>三卤代硼 |

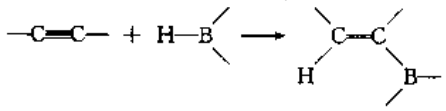
化、二硼化、烯丙基硼化、氨硼化、硫硼化等反应。除金属转移作用外，有机硼烷受热发生的异构化、排代、歧化、消除环化以及重分配、重排、取代基交换，所有有机硼烷的反应，都可用于有机硼烷的制备。另外，弗-克型反应、电解合成法等也用于有机硼烷的制备。

### 3.2.1. 硼氢化反应

H. C. Brown 开发的硼氢化反应 (hydroboration，见硼氢化反应)，即不饱和有机化合物在醚类溶剂中迅速与乙硼烷或甲硼烷试剂 (如 THF-$BH_3$，$Me_2S$-$BH_3$) 发生加成反应，可以方便地制备有机硼烷，特别是烷基和烯基硼烷，如式 (14)、式 (15) 所示。



(14)



(15)

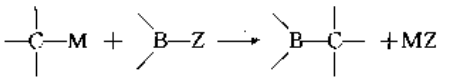
近 40 年来，硼氢化反应仍是生成 B—C 键最简捷的方法，已用于多种类型有机硼烷的制备。硼氢化的对象是烯、环烯、二烯、多烯、连二烯、炔、烯炔、萜类和带官能团的烯、炔类化合物。无论在实验室或工业上都已采用硼氢化反应来制备三烷基硼烷等有机硼烷，通式见式 (16) (HB 表示硼氢化)。

$$BHHH \xrightarrow{HB} BHHC \xrightarrow{HB} BHCC \xrightarrow{HB} BCCC \qquad (16)$$

### 3.2.2. 金属转移反应

金属有机试剂方法是制备有机硼烷的又一个重要方

法，主要用有机镁、有机铝、有机锌等作为烷基化试剂。金属转移反应(transmetallation)是金属有机化学的基本反应之一，其活性与所用金属试剂和硼烷原料有关，如式(17)所示。



(17)

反应性顺序如下。

M：Li>Mg>Al>Zn>Hg，Sn

Z：F>Cl>Br>I>OR>SR>$NR_2$

$BZ_3$>$RBZ_2$>$R_2BZ$

此反应制备有机硼烷的通式见式(18)。

$$BZZZ \xrightarrow[MZ]{RM} BCZZ \xrightarrow[-MZ]{RM} BCCZ \xrightarrow[MZ]{RM} BCCC \qquad (18)$$

工业上用烷基铝最便宜(M=Al)[70]，硼原料用方便易得的硼酸酯或硼卤化合物[BZZZ=$B(OR)_3$，$BX_3$]，放热反应控制在低于 100℃下进行，产物最好能通过蒸馏纯化。用格氏反应(M=Mg，BZZZ=$BF_3$-乙醚络合物)可生成三甲基硼烷(**27**)、三乙基硼烷(**28**)、三烯丙基硼烷(**31**)等烃基硼烷，可弥补硼氢化反应的不足。三芳基硼烷如三苯基硼烷(**32**)的制备可用 Du Pont 公司的专利(使用 Na，ArX 和硼酸仲烷基酯)[71]。

当金属试剂与硼氢化方法结合时，还可用于混合式的烃基硼烷的制备，如式(19)、式(20)所示。

$$BHZZ \xrightarrow{HB} BCZZ \xrightarrow[-MZ]{R'M} BCC'Z \xrightarrow[MZ]{R''M} BCC'C'' \qquad (19)$$

$$BHHZ \xrightarrow{HB} BHCZ \xrightarrow{HB} BCC'Z \xrightarrow[-MZ]{R''M} BCC'C'' \qquad (20)$$

### 3.2.3. 弗-克型反应制备芳基卤代硼烷

反应如式(21)所示。

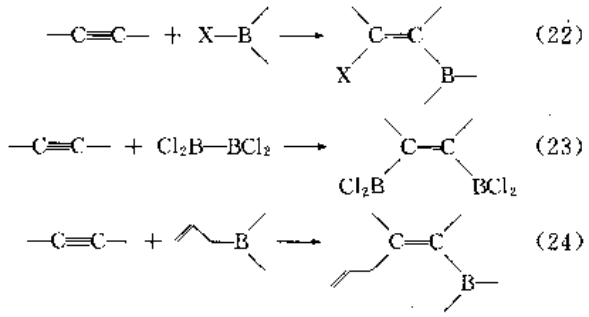
$$ArH + BX_3 \longrightarrow ArBX_2 + HX \qquad (21)$$

(X=Cl，Br，I)

此反应可用于制备苯基二卤硼烷，可用铝催化，还可用光作化学诱导。相应的二茂铁基硼烷衍生物也已合成。

### 3.2.4. 卤硼化、二硼化和烯丙基硼化

炔烃与卤代硼烷、四氯化二硼和烯丙基硼烷可发生卤硼化、二硼化、烯丙基硼化，得到各种有用的有机硼烷。反应如式(22)～(24)所示。



(22)



(23)

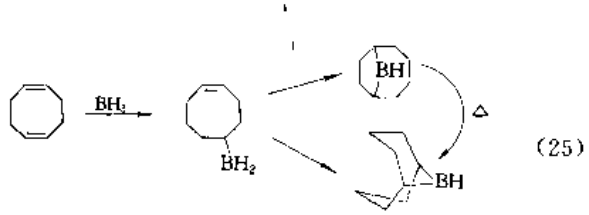


(24)

此外，烯丙基硼烷与醛、酮发生的周环反应，以及氮硼化、硫硼化等反应，也可生成含 B—O、B—N、B—S 键的有机硼烷。

### 3.2.5. 有机硼烷的受热反应

有机硼烷在加热下会发生异构化、排代、歧化或重分配和脱氢、消除、环化等反应。由烯烃硼氢化制得的有机硼烷在 130℃以上的高温下易发生异构化，并受 B-H 化合物催化，使硼原子趋向位阻最小的碳原子上，往往发生由内部到末端或由环上到侧链的反热力学转化。通常用逆硼氢化-再硼氢化机理解释，是热平衡反应的结果。虽然异构化会使反应复杂化(处理有机硼烷时应加以注意)，但有时反应平衡产物混合物反而比动力学产物单纯，则对异构化很有利。异构化已用于某些环状有机硼烷的制备和有机合成中，如 9-BBN(**34**)的制备，如式(25)所示[72]。



(25)

有机硼烷的歧化和重分配反应已用来合成不对称的有机硼烷。这也是一种类金属转移反应，其中当 M=B 时即为有机硼烷间的重分配反应，通式见式(26)～(29)。

$$BZZ2 + BZ'Z'Z' \rightleftharpoons BZZZ' + BZZ'Z' \qquad (26)$$

$$R_3B + BZZZ \rightleftharpoons R_2BZ + RBZZ \qquad (27)$$

$$R_3B + BCCC \rightleftharpoons R_2BC + RBCC \qquad (28)$$

$$R_3B + BHHH \rightleftharpoons R_2BH + RBHH \qquad (29)$$

(Z=OR，SR，$NR_2$，F，Cl，Br，I)

这种有机硼烷配位基的置换也是极普遍的有机硼化学反应，广泛用于各类有机硼烷的合成，如合成烃基硼酸酯(BCOO)、卤代硼烷试剂(BHHX)等。

各类有机硼烷具体的和详细的制备方法也可参考专著和有关综述[15,16,73~76]。上述的硼氢化和金属转移反应

等一般原理和方法不仅用于三烃基硼烷（BCCC）的制备，还适用于各种有机杂硼烷的制备，但试剂、条件等反应诸因素要根据具体合成对象有所变更。

## 3.3. 烃基硼烷及其性质

各种有机硼烷的配位基团和原子（E），使有机硼烷具有共性外还各有个性，有更加多变的反应性，如含硼-碳键、硼-氢键、硼-氧键、硼-硫键、硼-氮键、硼-卤键等。含硼-碳键的就有 BCCC、BHCC、BHHC、BCOO、BCCO、BCSS、BCCS、BCNN、BCCN、BCXX、BCCX、BHCX、BHCO、BHCS 等有机（烃基）硼烷，它们很多是有机合成中间体，其中有甲基、乙基、丁基、环己基等烷基，还有烯丙基、乙炔基和苯基、苄基、呋喃基等芳基硼烷衍生物。国际上已出版了有机金属化合物大词典，可作为常见的有机硼化合物制备和性质的数据库参考[77]。

烃基硼烷类部分化合物（BCCC、BHCC、BCCX等）列于表4。

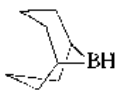
一般来说，含有 B—H、B—X、B—OR、B—$NR_2$ 或 B—SR 等键的有机硼烷，如硼酸酯那样，很容易受潮水解，必须在干燥条件下操作；而以 B—C 键为主的烃基硼烷（BCCC），一般不特别对水敏感，但对空气和氧敏感，尤其是挥发性大的烃基硼烷，如三甲基硼烷（**27**）、三乙基硼烷（**28**）、三烯丙基硼烷（**31**）很易自燃。显然，大多数烃基硼烷要在严格的惰性气氛下操作，液体样品要用注射器或双端尖导管转移技术，固体样品要用干燥箱或干燥袋，即无氧操作技术。不过与硼烷类（如 $B_2H_6$，$B_5H_9$ 等）相比，大都较稳定。此外，三配位的有机硼烷是一种 Lewis 酸，容易生成络合物或四配位的有机硼根。后者反而较稳定，如 $NaBH_4$、$NaBPh_4$，可以在空气中操作。

烃基硼烷的反应特性都是由于硼上低能位的空 $p$ 轨道引起的。由于硼上缺电子，决定烃基硼烷的特殊结构和反应性。硼属类金属负电性估算值为 2.0，碳为 2.5，硼-碳键共价性略大于 90%。有机硼烷的 B—C 键可在较温和的条件下发生各种转变反应，而容忍多种亲电性有机官能团，有别于其他有机金属化合物。硼与有机元素碳、氧、氮等原子半径相当，且 B—C 键与 C—C 键的键长和键强度相当，因而有丰富的结构和有机反应机理相似的化学反应性。有机硼烷的这些性质对于高选择性的有机合成特别有用（见硼氢化反应）。

## 3.4. 用 途

有机硼烷早期用于高能燃料的探索，以改进硼烷类硼氢化合物的物性，特别是乙硼烷、戊硼烷和癸硼烷等多面体硼烷的烃基化。在 60 年代以后，以美国的 H.C.Brown、前苏联的 M.B.Mikhailov 和德国的 R.Köster 为代表建立了系统有机硼烷化学，成为现代元素（金属）有机化学的重要组成部分[9,15,16,73~75,78]。有机硼烷的应用领域也以有机合成和分析为主，而在工业上表现为特种有机试剂，如美国的 Aldrich 化学公司的硼烷分公司专门经营有机硼试剂的生产和销售，Callery 化学公司和 Ventron 特种试剂公司也有供应，因而有机硼烷以硼氢化试剂、手性试剂和合成中间体为主要应用，其中有不少高选择性硼氢化试剂、手性还原剂用于不对称合成中[10]。这对当代药物工业制备有生理活性的昆虫激素、性引诱剂和其他手性药物有重大意义。三乙基硼烷（**28**）在糖化学中、四苯基硼酸根在分析化学中都有特种用途。

**表4 烃基硼烷类化合物**

| 编号 | 化合物名称 | CAS登录号 | 化学式 | 熔点 C | 沸点 C | 相对密度 $d_4$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| (27) | 三甲基硼烷 | [593-90-8] | $BMe_3$ | | −20 | |
| (28) | 三乙基硼烷 | [97-94-9] | $BEt_3$ | | 95 | 0.70(23 C) |
| (29) | 三丙基硼烷 | [1116-61-6] | $BPr_3$ | | 约160 | |
| (30) | 三丁基硼烷 | [122-56-5] | $BBu_3$ | | 98(12mmHg) | |
| (31) | 三烯丙基硼烷 | [688-61-9] | $B(CH_2CH{=}CH_2)_3$ | | 62~65(15mmHg) | 0.718(20 C) |
| (32) | 三苯基硼烷 | [960-71 4] | $BPh_3$ | 142 | 245~250(15mmHg) | |
| (33) | 二乙基氯代硼烷（BCCX） | [5314-83-0] | $Et_2BCl$ | | 25(100mmHg) | |
| (34) | 9-BBN(9-硼杂双环[3.3.1]壬烷)（BHCC） | [280-64-8] |  | 152~155(二聚体) | 195(12mmHg,二聚体) | |
| (35) | 1-硼杂金刚烷 | [38673-97-1] |  | 约80 | | |

注：1mmHg=133.322Pa。

表5　胺合硼烷类化合物

| 编号 | 化合物名称 | CAS登录号 | 化学式 | 熔点 C | 沸点 C | 相对密度 $d_4^{20}$ | 折射率 $n_D^{20}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| (36) | 三乙胺合甲硼烷 | [25783-22-6] | $Et_3N$-$BH_3$ | −2 | 100～101(12mmHg) | 0.785 | |
| (37) | 二甲胺合甲硼烷 | [74-94-2] | $Me_2NH$-$BH_3$ | 37 | 49(0.01mmHg) | | |
| (38) | 叔丁胺合甲硼烷 | [7337-45-3] | $t$-$BuNH_2$-$BH_3$ | 96 | | | |
| (39) | 吡啶合甲硼烷 | [110-51-0] | $C_5H_5N$-$BH_3$ | 10～11 | | | 1.5315 |
| (40) | 二甲胺合氯硼烷 (BHHXN) | [52920-74-8] | $Me_2NH$-$BH_2Cl$ | 18 | | | |
| (41) | 吡啶合氯硼烷 (BHHXN) | [58178-53-3] | $C_5H_5N$-$BH_2Cl$ | 45 | | | |
| (42) | 二甲胺合氯硼烷 (BHHXN) | [66634-94-4] | $Me_2NH$-$BH_2Br$ | 5～6 | | | |
| (43) | 三甲胺合氯硼烷 (BHXXN) | [25741-83-7] | $Me_3N$-$BHCl_2$ | 145～146 | | | |
| (44) | 二甲胺合三甲基硼烷 (BCCCN) | [30665-21-5] | $Me_2NH$-$BMe_3$ | 27 | | | |
| (45) | 三甲胺合氰基硼烷 (BHHCN) | [30353-61-8] | $Me_3N$-$BH_2CN$ | 63 | | | |
| (46) | 三甲胺合羧基硼烷 (BHHCN) | [60788-33-2] | $Me_3N$-$BH_2COOH$ | 147 | | | |

注：1mmHg=133.322Pa。

由于三烷基硼烷的自氧化会产生自由基特性，三丁基硼烷(**30**)和三苯基硼烷(**32**)已用于烯烃(包括乙烯、乙烯基衍生物，如醋酸乙烯酯、氯乙烯、丙烯酸、丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯等)聚合引发剂和多种催化剂方面，并有大量专利[79～81]。三乙基硼烷(**28**)由于在空气中自燃的特性，曾报道过用于海面油污处理，也可用作点火剂的组分。在石油化工方面其他用途也曾有报道。不过，有机(烃基)硼烷原料昂贵，生产量小，在应用方面往往要考虑其经济效果。

## 4. 有机杂硼烷

有机杂硼烷是含硼-杂原子键(B—Z)或杂原子(Z=O,S,N等)参与的有机硼烷。

### 4.1. 有机硼氮化合物

有机硼氮化合物是含有硼-氮键的有机化合物，其中硼、氮或两者上连有至少一个有机基团。等电子的硼-氮键连接代替了碳-碳键。按硼-氮键类型不同，有4种经典的有机硼氮化合物：

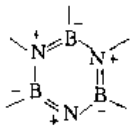
(1)胺合硼烷络合物(amine boranes)。所含硼-氮键为配位共价键，通常表示为 $R_3N$-$BR'_3$，其中氮原子提供一对电子。有时用 $R_3N\rightarrow BR'_3$ 或 $R_3N^+$ $^-BR'_3$ 表示。

(2)氨基硼烷(aminoboranes)。含通常的共价键，硼原子和氮原子各提供一个电子共享，即 $R_2N^+=\,^-BR'_2$。在这个体系中硼氮为 $sp^2$ 杂化成键，利用氮的孤对电子和硼的 $p$ 空轨道组成了有 $\pi$ 键的共平面分子。

(3)亚氨基硼烷(iminoboranes)。其中硼氮为 $sp$ 杂化，即 $R\overset{+}{N}\equiv\overset{-}{B}R'$。

以上3种形式分别与烷、烯、炔等电子，硼上配位数分别为4、3、2。

(4)形式上类似芳香碳的环状硼氮化合物，例如与苯等电子的硼氮六环(borazines)等芳香硼氮杂环。



硼氮六环

含硼-氮键的已知有机化合物大多可归纳为上述4种经典类型。第5种类型属硼簇化合物。在多面体硼氢化物、碳硼烷、金属硼烷等中，硼原子的配位数显然大于4，其中有机氮基团通过 $\sigma$ 键或配位键连在硼原子上。

#### 4.1.1. 胺合硼烷

胺合硼烷络合物通式为 $R_3N$-$BR'_3$(R=氢、烷基等，R'=氢、卤素、烷基等)，其中有甲硼烷的胺络合物(BHHHN)、卤代硼烷的胺络合物(BHXXN，BHHXN)，还有三卤化硼的胺、腈加成物(BXXXN)和少量三烷基硼烷的胺络合物(BCCCN)。最近对氰基硼烷和羧基硼烷的

胺合物(BHHCN)做了大量研究。纯胺的甲硼烷($BH_3$)络合物很稳定,并且很多可以买到,主要用作还原剂和硼氢化试剂。表5列出主要的胺合硼烷类化合物。

4.1.1.1. 合成

(1)L-$BH_3$(L=氨、胺) L-$BH_3$类胺合甲硼烷有甲胺合甲硼烷、乙胺合甲硼烷、三乙胺合甲硼烷、吡啶合甲硼烷等,制备的最方便的方法如通式(30)所示[82],如二甲胺合甲硼烷[74-94-2](**37**)(R=Me,$n$=1,M=Na)的合成[83]。

$$MBH_4 + R_{3-n}NH_n \cdot HCl \xrightarrow{\text{醚中}} R_{3-n}NH_n \cdot BH_3 + H_2 + MCl \quad (30)$$

($n$=0,1,2,3)

合成氨合甲硼烷[13774-81-7](**47**)的最佳方法是用四氢呋喃作溶剂,由硼氢化钠与碳酸铵制得[84],用液氨也行[85],如式(31)所示。

$$2NaBH_4 + (NH_4)_2CO_3 \xrightarrow{\text{无水 THF}} 2H_3N \cdot BH_3 - 2H_2 + Na_2CO_3 \quad (31)$$

(**47**)

甲胺合甲硼烷[1722-33-4]、乙胺合甲硼烷[15860-41-0]也可用此法制备。三乙胺合甲硼烷[25783-22-6](**36**)也可通过类似的改进方法用三乙胺盐酸盐和硼氢化钾制得。

另外,用四氢呋喃合甲硼烷合成某些有用的胺合甲硼烷也已报道,例如吡啶合甲硼烷[110-51-0](**39**)可在实验室中用无氧操作技术制备,如式(32)所示[86]。

$$C_5H_5N + THF\text{-}BH_3(\text{过量}) \xrightarrow[0\,C]{THF} C_5H_5N\text{-}BH_3 \quad (32)$$

(**39**)

(2) L-$BH_2X$ 和 L-$BHX_2$ (X=卤素、NC) L-$BH_2X$类型的化合物(**40**)~(**42**)由相应的胺合甲硼烷和卤化氢或卤素反应制得,如式(**33**)所示[87]。

$$R_3N\text{-}BH_3 + HX\ (\text{或 } X_2) \longrightarrow R_3N\text{-}BH_2X \quad (33)$$

胺合单卤代甲硼烷可进一步卤化生成胺合双卤代甲硼烷(**43**),如式(34)所示[88]。或作为异氰基硼烷衍生物(**45**)的前体,如式(35)所示[89]。

$$(CH_3)_3N\cdot BH_2X + X_2 \longrightarrow (CH_3)_3N\text{-}BHX_2 + HX \quad (34)$$

$$(CH_3)_3N\text{-}BH_2I + AgCN + H_2S \longrightarrow (CH_3)_3N\text{-}BH_2(NC) \quad (35)$$

(3) L-$BH_{3-n}R_n$(R=烷基、芳基、氰基、羧基) 大量的胺合有机硼烷已被报道,大多数是胺与有机硼烷在低温下反应制得的。三烷基硼氧六环 $(RBO)_3$ 和烷氧基二芳基硼烷在胺的存在下用氢化锂铝的还原也能高产率地生成胺合有机硼烷,如式(36)、式(37)所示[90]。

$$(RBO)_3 + 3NR'_3 \xrightarrow[(C_2H_5)_2O,35\,C]{LiAlH_4} RBH_2\text{-}NR'_3 \quad (36)$$

$$Ar_2BOR + C_5H_5N \xrightarrow{LiAlH_4} Ar_2BH\text{-}C_5H_5N \quad (37)$$

氰基和羧基的胺合物是有药物活性的氨基酸类似物的中间体。已制备了氰基的三甲胺、二甲胺、甲胺、吡啶和苯胺等络合物,如式(38)所示[91]。

$$NaBH_3CN + \text{>N}\cdot HCl \xrightarrow[65\,C]{THF} \text{>N}\cdot BH_2CN + H_2 + NaCl \quad (38)$$

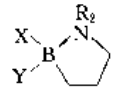
由三甲基氰基硼烷可合成羧基硼烷的三甲胺络合物(**46**)和氨络合物,如式(39)所示[92]。

$$(CH_3)_3N\text{-}BH_2CN + (C_2H_5)_3O^+BF_4^- \xrightarrow[\triangle]{CH_2Cl_2}$$

$$(CH_3)_3N\text{-}BH_2CN(C_2H_5)^+BF_4^- \xrightarrow{H_2O} (CH_3)_3N\text{-}BH_2COOH$$

$$\xrightarrow{NH_3(l)} H_3N\text{-}BH_2COOH \quad (39)$$

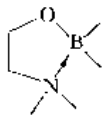
(4) 有机硼氮内配位键的化合物 含有内硼氮配位的化合物指在同一分子中含有胺和硼烷两个官能团的化合物,常常显示为内部加成物形式,以环状络合物为主。如氨甲基二甲基硼烷 $(CH_3)_2BCH_2NH_2$ 已经$^1H$ NMR研究指出存在硼氮的内配位作用[93]。这个类型的五元杂环(**48**)已经通过烯丙基胺的当量硼氢化、三烷基硼烷与烯丙基胺的反应[96,97]和1-氮-2-硼杂茂加卤化氢制得[94~96]。




(X=R,H,Cl,Br;
Y=R,RO,$NR_2$,RS)

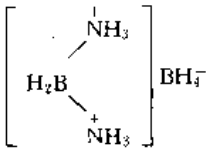
(**48**)

由羟基硼烷和氨基醇反应生成的酯显示不通常的水解稳定性,这个事实也是由于氮对硼的内配位作用之故。




(5) 胺-硼正离子络合物 二硼烷的二氨盐是著名的硼鎓(boronium cation)盐(**49**),它是由二硼烷与过量的氨在低温下反应制得的[97]。类似的硼阳离子体系(borenium and borinium ions)领域已由H. Nöth等做过

综述[98,99]。



(49)

4.1.1.2. 性质和反应　大多数胺合硼烷是无色结晶化合物（但三乙胺合甲硼烷熔点 −2℃，室温下为液体），在纯的状态下是热稳定的，熔点范围比较窄，加热后在气相中观测到明显的解离，通常对空气和湿气稳定。

对胺合硼烷分子中硼-氮键键性已进行了充分的研究，表明式子 $R_3N\rightarrow BR'_3$ 仅指出配位的电子对由氮提供和成键电子转移方向；$R_3\overset{+}{N}-\overset{-}{B}R'_3$ 只表示与配位前比较的相对电荷，而不是加成物中氮和硼的真正电荷极性[100]。导电性的研究表明胺合硼烷基本上是不导电的，即使在极性溶剂中也是单体[101]。它们的反应性也是硼受亲核试剂进攻，氮受亲电试剂进攻。这说明氮对硼配位的电荷偏移还不足以改变硼的正电性。

胺合硼烷的化学性质可由以下一些反应式说明。胺合后硼烷部分保持很多原有特性，但又有不同。

(1) 配位基取代或交换、重分配　如式 (40) ～(42) 所示。

$$R_3N\text{-}BR'_3+R''_3N\longrightarrow R''_3N\text{-}BR'_3+R_3N \qquad (40)$$

$$BR_3+R'_3N\text{-}BR''_3\longrightarrow BR''_3+R'_3N\text{-}BR_3 \qquad (41)$$

$$2(C_2H_5)_3N\text{-}BH_3+(C_2H_5)_3N\text{-}BCl_3\longrightarrow 3(C_2H_5)_3N\text{-}BH_2Cl \qquad (42)$$

(2) 溶剂解（水解等[102]）　如式 (43) 所示。

$$R_3N\text{-}BH_3+3H_2O\longrightarrow R_3N+B(OH)_3+3H_2 \qquad (43)$$

(3) 解离后硼氢化或还原[103,104]　选择性还原比硼氢酸钠稍弱，但在有机溶剂中溶解度好，如式 (44)、式 (45) 所示。

$$R_3N\text{-}BH_3+3\ \diagdown C{=}C\diagup\longrightarrow R_3N+B\left(-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{CH}}-\right)_3 \qquad (44)$$

$$R_3N\ BH_3+\ R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R'\longrightarrow R-\overset{O-BH_2}{\overset{|}{C}}H-R'\xrightarrow{H^+}R-\overset{OH}{\overset{|}{C}}H-R' \qquad (45)$$

(4) 热裂解脱氢制氨基硼烷　如式 (46) 所示。

$$R_2NH\text{-}BHR'_2\xrightarrow{\triangle}R_2NBR'_2+H_2 \qquad (46)$$

(5) 含硼氨基酸类似物等作为有机金属络合物配位体　$Me_3N\text{-}BH_2COO^-$ 与多种金属阳离子 ($Fe^{3+}$、$Co^{2-}$、$Co^{3+}$、$Zn^{2+}$、$Ca^{2-}$、$Cr^{3-}$ 等) 发生反应，制得螯合物[105]。

### 4.1.2. 氨基硼烷

氨基硼烷按连在硼原子上的氨基数目可分为单氨基硼烷、双氨基硼烷和三氨基硼烷，即 $X_2BNR_2$ (BHHN，BCCN，BCON，BCSN 等)、$XB(NR_2)_2$ (BHNN，BCNN，BNNX 等) 和 $B(NR_2)_3$ (BNNN)，其中 R＝氢、烷基或芳基；X＝C、N、O、S 等有机基团或卤素。也可以有 $(X_2B)_2NR$ 或 $(X_2B)_3N$ 类氨基硼烷。表 6 列出主要的氨基硼烷类化合物。

4.1.2.1. 合成　常用的氨基硼烷的制备方法是通过相应的硼卤化合物氨解。其次是用有机硼烷的氨基交换反应。3 种氨基硼烷的合成举例说明如下。

(1) 三氨基硼烷　三氨基硼烷在低温下惰性溶剂中由加三氯化硼到过量的胺中方便地制得，如式 (47) 所示[106]。

表 6　氨基硼烷类化合物

| 编号 | 化合物名称 | CAS 登录号 | 化学式 | 沸点 ℃ | 相对密度 $d_4^{20}$ | 折射率 $n_D^{20}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| (50) | 三(二甲氨基)硼烷 | [4375-83-1] | $B(NMe_2)_3$ | 147 | | 1.4435(24℃) |
| (51) | 三(二乙氨基)硼烷 | [867-97-0] | $B(NEt_2)_3$ | 220 | 0.826 | 1.4450 |
| (52) | 三(甲氨基)硼烷 | [7397-44-6] | $B(NHMe)_3$ | 70～80(48mmHg) | 0.887 | 1.4432(25℃) |
| (53) | 甲基二(二甲氨基)硼烷 | [6914-63-2] | $MeB(NMe_2)_2$ | 29～32(15mmHg) | 0.799 | 1.4360 |
| (54) | 苯基二(甲氨基)硼烷 | [19125-66-7] | $PhB(NHMe)_2$ | 106～107(16mmHg) | 0.965 | 1.5275 |
| (55) | 二甲氨基二甲基硼烷 | [1113-30-0] | $Me_2NBMe_2$ | 63～65 | 0.729 (20/20℃) | |
| (56) | 二乙氨基二乙基硼烷 | [4023-39-6] | $Et_2NBEt_2$ | 154 | | 1.4245 |
| (57) | 二(二乙氨基)硼烷 (BHNN) | [2386-99-4] | $(Et_2N)_2BH$ | 62～64(16mmHg) | | |

注：1mmHg＝133.322Pa。

$$BCl_3+6HNRR'\xrightarrow[\text{戊烷}]{80\,^\circ C}B(NRR')_3+3HNRR'\cdot HCl \quad (47)$$

**(50)**

$R=R'=Me$

在活性还原剂如格氏试剂或碱金属存在下，三氯化硼与胺反应也可得到三氨基硼烷[107]。三苯氧基硼烷[$B(OC_6H_5)_3$]在三乙胺存在下与铝和氢反应生成三（二乙氨基）硼烷（**51**），这个反应也可用于其他三氨基硼烷的合成[108]。类似地，用三（二甲氨基）铝氨解硼酸酯，可制得三（二甲氨基）硼烷（**50**），如式（48）所示[109]。

$$B(OR)_3+Al[N(CH_3)_2]_3\longrightarrow B[N(CH_3)_2]_3+Al(OR)_3 \quad (48)$$

不对称的三氨基硼烷可通过氨交换反应制得，如式（49）所示[110]。

$$B(NR_2)_3+n\ R'_2NH\longrightarrow(R_2N)_{3-n}B(NR'_2)_n+n\ R_2NH \quad (49)$$
$$(n=1,2,3)$$

（2）二氨基硼烷　三氨基硼烷与三卤化硼的配位基交换反应生成二氨基卤代硼烷，然后用金属氢化物或金属烷基化合物与硼卤基团 $\diagdown B—X\diagup$ 反应，可得到相应的二氨基硼烷和烷基二氨基硼烷，如式（50）～（52）所示[111]。

$$2B(NR_2)_3+BX_3\longrightarrow 3(R_2N)_2BX \quad (50)$$
$$(R_2N)_2BX+MH\longrightarrow(R_2N)_2BH+MX \quad (51)$$
$$(R_2N)_2BX+MR'\longrightarrow(R_2N)_2BR'+MX \quad (52)$$

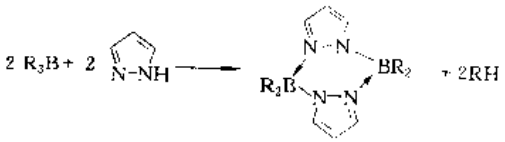
（3）单氨基硼烷　三氨基硼烷与三烷基硼烷的配位基发生交换反应，生成氨基二烷基硼烷，如式（53）所示[112]。

$$B(NR_2)_3+2BR'_3\xrightarrow[120\,^\circ C]{\text{催化量}[BH_3]/THF}3R_2NBR'_2 \quad (53)$$

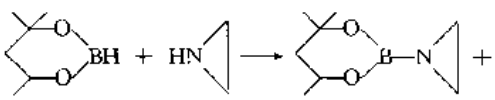
**(56)**

$R=Et;\ R'=NEt_2$

除了上述方法，硼-碳、硼-氢、硼-硫和硼-氧键的氨解也可产生氨基硼烷，如式（54）～（57）所示。

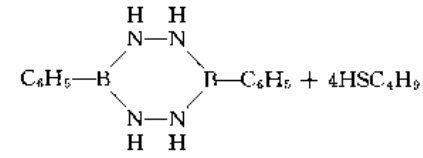


(54)

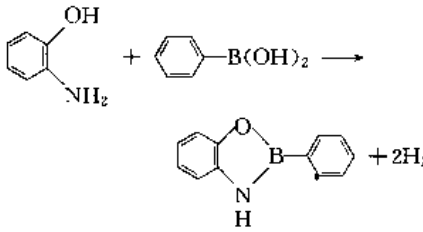


(55)

$$2C_6H_5B(SC_4H_9)_2+2N_2H_4\longrightarrow$$



(56)



(57)

4.1.2.2.　性质和反应　单氨基硼烷很容易缔合，缔合程度主要取决于连在氮和硼上基团的空间要求。单体通常是液体或低熔点的固体，然而二聚体和三聚体是结晶固体。单体容易水解，但齐聚物在高温下才有显著的水解稳定性。单氨基硼烷在升温时解离。亲核进攻是可能的，这个事实可能归因于在高温下的水解不稳定性。单氨基硼烷溶于各种有机溶剂，溶解度按单体、二聚体、三聚体的顺序递减。

二氨基硼烷和三氨基硼烷只有单体存在，它们没有单体的单氨基硼烷对水解敏感，通常是高沸点的液体或结晶固体。

氨基硼烷类的硼-氮键有某些 $\pi$ 键性，是氮上的孤对电子对硼上 $p$ 空轨道的反配位。硼和氮的 $sp^2$ 杂化使 $X_2NBR_2$ 处于平面内，结构上与烯烃等电子。由它们裂解等反应得到硼氮六环、氮化硼是较热门的课题。

（1）裂解生成硼氮六环　含有连在氮上的氢和连在硼上的氢或卤素的单氨基硼烷加热会发生内部消除反应，生成硼氮六环[113]。一般二氨基硼烷是热稳定的，但发生裂解时主要反应产物也是硼氮六环[114]。如式（58）、式（59）所示。

$$3RNHBHR'\xrightarrow{H_2}\text{-}(BR'—NR)\text{-}_3 \quad (58)$$

$$3(EtNH)_2BH\xrightarrow{-EtNH_2}\text{-}(BH—NEt)\text{-}_3 \quad (59)$$

加热时某些二氨基硼烷发生配位基重分配反应，如式（60）所示[115]。

$$4[(CH_3)_2N]_2BF\longrightarrow 2B[N(CH_3)_2]_3+[(CH_3)_2NBF_2]_2 \quad (60)$$

三仲氨基硼烷可以热稳定到大约 280℃，在高温下分解到不可鉴定的聚合产物。三伯氨基硼烷容易消除胺生成硼氮六环[113]。

（2）配位基转化反应　氨基硼烷发生的化学反应通常是配位基转化，如溶剂解、氨交换反应、转换到卤硼烷

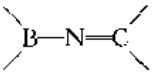
等[113]。

(3) 其他反应　某些环状的氨基硼烷和三甲硅烷基取代的氨基硼烷可裂解为氮化硼[116]。某些氨基硼烷可作为过渡金属络合物的配位体[117]。

### 4.1.3. 亚氨基硼烷

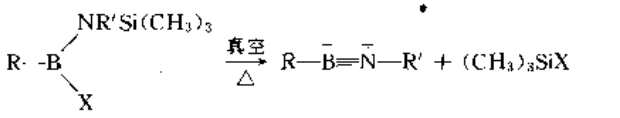
硼与 *sp* 杂化的氮相连的硼氮化合物称为亚氨基硼烷。已发现两类：

(1) 分子式为 $X\bar{B}{\equiv}\dot{N}R$，硼和氮都是 *sp* 杂化。如已报道的硼上二配位化合物 $Ph\bar{B}{\equiv}\dot{N}Bu\text{-}t$ 等，与炔烃等电子，除几何构型和物理性质与其相似外，化学性质较为活泼。X 可以为烃基，也可为氨基[118,119]；

(2) 分子式为  的硼氮化合物，硼是 $sp^2$ 杂化且三配位。X 射线衍射研究表明，这类亚氨基硼烷具有丙二烯类的几何构型[120~122]。

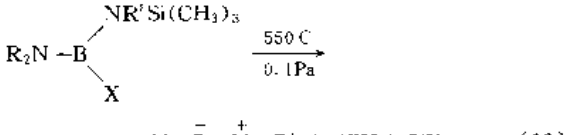
4.1.3.1.　合成

(1) 烃基亚氨基硼烷的制备　这种亚氨基硼烷会发生齐聚，是热力学不稳定的，但在实验室仍可以通过动力学上抑制齐聚分离制得，不过需要有大的取代基、高稀释、低温等条件。烃基三甲基硅氨基卤代硼烷的真空气相裂解是制备亚氨基硼烷的有效方法，如式 (61) 所示，其中 X = F、Cl、Br 和 $OCH_3$[119]。产物于液氮的温度下收集。



(61)

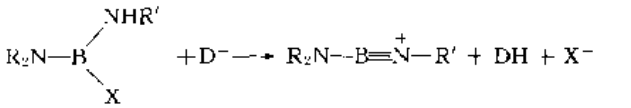
(2) 氨基亚氨基硼烷的制备　如式 (62) 所示[123]。



(62)

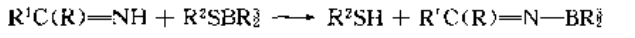
亚氨基硼烷被看为是从叠氮硼烷裂解出发制备化合物的中间体。这个中间体设想为硼取代氮烯 (RR′BN)，可以重排为氨基亚氨基硼烷，这两者都已分离出来[124]。

合成氨基亚氨基硼烷的另一条途径用到了单取代和双取代氨基卤代硼烷的脱卤化氢反应。大取代基的碱金属氮化物 $MNR_2$ 成功地用作强的底物 D$^-$。在这个反应路线中，用锂叔丁基二甲基硅基胺得到胺和具有相当挥发性的 DH[123,125]。如式 (63) 所示。



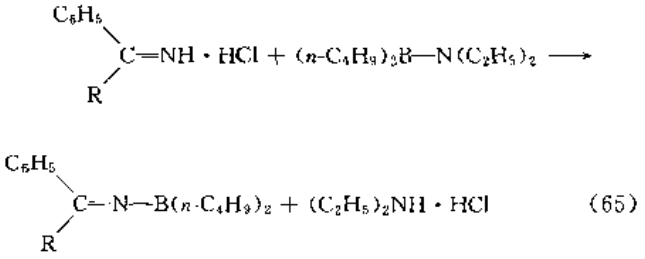
(63)

(3) 丙二烯型亚氨基硼烷的制备　这类亚氨基硼烷由亚胺和烷硫基二烷基硼烷反应，如式 (64) 所示[126]。



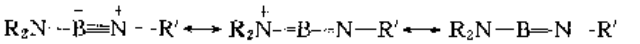
(64)

或由亚胺盐酸盐与氨基硼烷反应方便地制得，如式 (65) 所示[127]。



(65)

4.1.3.2.　性质和反应　烃基亚氨基硼烷的结构以直线性几何构型 C—B—N—C 和有一个键序接近 3 的 B—N 键为特征。氨基和亚氨基可由以下共振结构来描述，如式 (66) 所示。

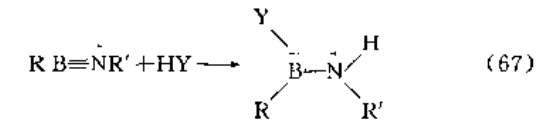


(66)

前两个共振结构中的硼原子具有形式负电荷。

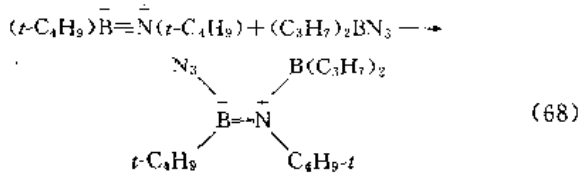
亚氨基硼烷和氨基亚氨基硼烷的相对稳定性很大程度上取决于 R 和 R′的空间大小。这可由 $t\text{-}Bu\,\bar{B}{\equiv}\dot{N}Bu\text{-}t$ 在 0℃的稳定性和 $Me\,\bar{B}{\equiv}\dot{N}Me$ 高于 −110℃就要分解的比较中得到证实[119]。B—N 键的高的键级可由单晶的 X 射线衍射结果得到证明——在 $(Me_3Si)_3Si\bar{B}{\equiv}\dot{N}Bu\text{-}t$ 中 B—N 键长为 0.122nm[128]。

这些化合物的化学性质反映了 B≡N 叁键的不饱和性。极性化合物与亚氨基硼烷发生加成反应要比齐聚反应快，例如式 (67)[129]。

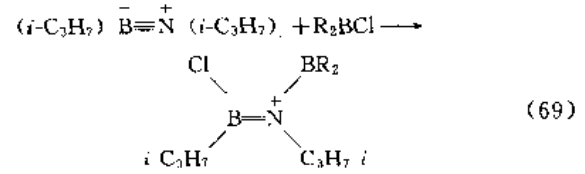


(67)

与硼氢化反应类似，各种含硼物质可与亚氨基硼烷反应。$X_2BCl$、$X_2BN_3$、$X_2BSR$、$X_2BNR_2$ 和 $X_2BR$ 加成到不饱和 B-N 体系中分别称为硼氯化、硼叠氮化、硼硫化、硼氢化和硼烃化反应。例如式 (68)、式 (69)[119]。

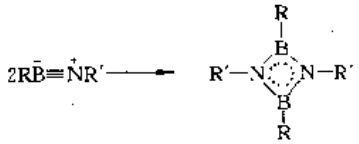


(68)



(69)

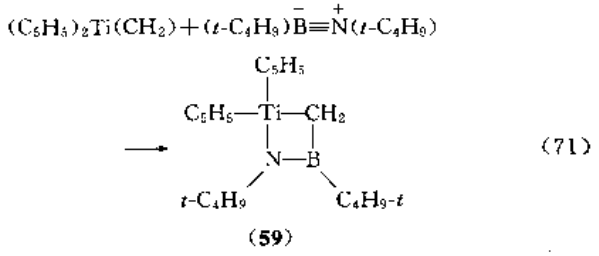
亚氨基硼烷通常的稳定化类型是环化三聚物，生成与环丁二烯相同电性的 $(RBNR')_2$ (**58**)，如式 (70) 所示。三聚和四聚的转化也都可发生。



(70)

(**58**)

通过二聚变得稳定实质是[2+2]环化加成反应。和其他不饱和极性分子生成环化产物也有可能，例如亚氨基硼烷可通过[2+2]环化加成反应加到缺电子的 Ti 的卡宾络合物中，生成一种金属硼氮杂环化合物 (**59**)，如式 (71) 所示[130]。



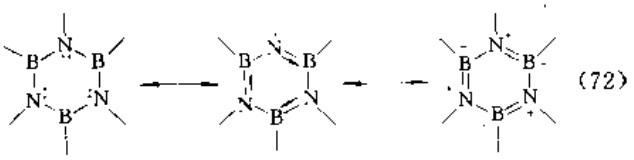
(71)

(**59**)

内二烯型亚氨基硼烷的化学反应性已由 K. Niedenzu 做了综述[131]。

### 4.1.4. 硼氮六环

最广泛研究的硼氮化合物体系是硼氮六环，其特征是含有交替的硼和氮原子的六元环体系。与其三聚体的氨基硼烷 $\{R'_2N—BR_2\}$ 相比，硼氮六环是三配位的平面结构，硼-氮键的键长介于计算的单键和双键的键长之间。因为硼氮六环与苯等结构等电子，不可避免地要将两者比较。硼氮六环的物理性质证实了与苯类似的共振结构，但化学证据指出硼氮六环的反应由硼-氮键的极化占主导地位，如式 (72) 所示。



(72)

硼氮六环化学的综合性论述都已报道，可供进一步参考[113,131~138]。一些硼氮六环类化合物列于表 7。

4.1.4.1. 合成 硼氮六环的母体化合物(**60**)最好按式 (73)、式 (74) 经过两步制备。

$$3BCl_3 + 3NH_4Cl \longrightarrow \{BCl—NH\}_3 + 9HCl \quad (73)$$

$$2\{BCl—NH\}_3 + 6NaBH_4 \longrightarrow 2\{BH—NH\}_3 + 6NaCl + 3B_2H_6 \quad (74)$$

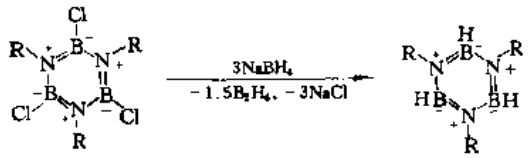
(**60**)

Hohnstedt 和 Haworth 较详细地研究了这些反应[134]。由固体硼氢化钠和固体氯化铵直接反应可得到20%产率的硼氮六环[135]。用硼氢化钠和氯化铵或氨合甲硼烷在高沸点乙二醇醚溶剂中进行裂解，是工业上生产硼氮六环的方法，产率较高[136,137]。对称取代的硼氮六环最常由胺和硼烷的缩合反应制得，如式 (75) 所示[113,138]。

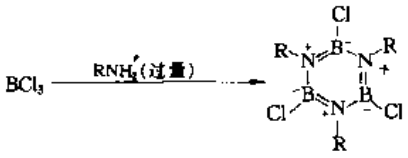
$$BX_3 + NH_2R \longrightarrow BX_3 \cdot NH_2R \xrightarrow[HX]{} BX_2NHR \longrightarrow \{BX—NR\}_3 \quad (75)$$

(X=氢、烷基或卤素；R=氢、烷基或芳基)

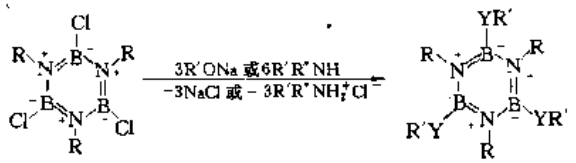
当 X 为卤素时得到 *B*，*B*，*B*-三卤代硼氮六环。这些物质容易与格氏试剂反应生成 *B*，*B*，*B*-三烷基和三芳基取代的硼氮六环[136]；或被硼氢化钠还原成相应的 *N*-取代的硼氮六环 (B—H)[134]；或与醇、酚和过量的胺发生取代反应生成相应的 *B*-烷氧基、*B*-芳氧基和 *B*-氨基衍生物[113,139]。如式 (76) ~ (78) 所示。



(76)



(77)



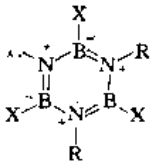
(78)

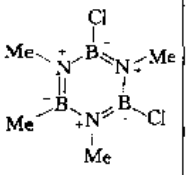
(R = H，烷基，芳基等；
R′ = 烷基，芳基等；
Y = O 或 NR″)

其他氮上取代的，如 *N*-叔丁基、*N*-甲氧基、*N*-硼烷基等的对称取代的硼氮六环衍生物也已合成[140~142]。

不对称取代的硼氮六环可由取代的硼氮六环与格氏

表 7　硼氮六环类化合物



| 编号 | CAS 登录号 | 化学式 R | 化学式 X | 熔　点 ℃ | 沸　点 ℃ | 相对密度 $d_4$ | 折射率 $n_D^{20}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| (60) | [6569-51-3] | H | H | −58 | 55 | 0.808(55℃) | 1.3821 |
| (61) | [1004-35-9] | Me | H | −8 | 131～133 | | 1.4404<br>1.4375(25℃) |
| (62) | [7360-03-4] | Et | H | −49.6 | 184 | | 1.4344 |
| (63) | [5314-85-2] | H | Me | −30 | 129 | 0.84(35℃) | |
| (64) | [7443-22-3] | H | Et | | 66～67(7mmHg) | 0.866(20℃) | |
| (65) | [877-07-6] | Me | Me | 98～99 | 221 | | |
| (66) | [839-71-4] | Et | Et | 88 | 98(0.2mmHg) | | |
| (67) | [976-28-3] | H | Ph | 183～185 | | | |
| (68) | [909-21-7] | Me | Ph | 268～270 | | | |
| (69) | [933-18-6] | H | Cl | 84 | | 1.58(25℃) | |
| (70) | [703-86-6] | Me | Cl | 153～163 | 120～130<br>(0.1～1mmHg) | | |
| 71) | [981-87-3] | Ph | Cl | 273～275 | | | |
| (72) | [104316-58-7] | *i*-Pr | *t*-Bu | 197 | 100(0.01mmHg) | | |
| (73) | [15185-53-2] | H | OMe | 110～112 | 约 60<br>(真空升华) | | |
| (74) | [7387 21 5] |  | | 145～146<br>(聚合物，<br>真空升华) | | | |

注：1mmHg＝133.322Pa。

试剂反应生成，如式 (79) 所示[113]。

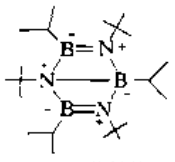
$$H_3B_3N_3R_3+xR'MgX \longrightarrow R'_xH_{3-x}B_3N_3R_3+xMgXH \quad (79)$$
$$(x=1,\ 2)$$

*B*，*B*，*B*-三卤代硼氮六环与适量的格氏试剂反应也能生成不对称取代的硼氮六环，如式 (80) 所示[113]。

$$X_3B_3N_3R_3+xR'MgY \longrightarrow R'_xH_{3-x}B_3N_3R_3+xMgXY \quad (80)$$
$$(x=1,\ 2)$$

不对称的 *N*-烷基硼氮六环已经由硼氢化锂与氯化铵和烷基氯化铵或两个不同的烷基氯化铵的反应制得，或由 *B*，*B*，*B*-三甲基硼氮六环锂基化后与烷基卤代物反应制得[143～145]。

4.1.4.2.　性质和反应　对称硼氮六环母体(**60**)有时称为无机苯，是低沸点 (55℃) 液体。一般对称取代的硼氮六环通常是结晶固体，不对称取代的硼氮六环通常是液体或低熔点的固体。硼氮六环是平面分子，尽管在多取代的硼氮六环中由于空间阻碍作用会有一些皱褶。*B*，*B*，*B*-三异丙基-*N*，*N*，*N*-三叔丁基硼氮六环 (**72**) 是个特例，有较平面更稳定的 Dewar 苯的结构[146]。



Dewar 苯结构

(**72**)

(1) 热稳定性和热解　硼氮六环在 0～5℃可忽略分解。室温下在第 1 个月有 1～2%的分解，接下来速率增加[132]。在更高一些的温度下有明显的分解，产生缩合硼氮六环 (萘和联苯等类似物) 和最终的氮化硼[132]。一些取代硼氮六环显示了突出的热稳定性。当有氢连在氮上和卤素连在硼上，硼氮六环在 200℃以下快速分解。有机取代硼氮六环在热稳定性上有所变动，并通过硼-碳键均

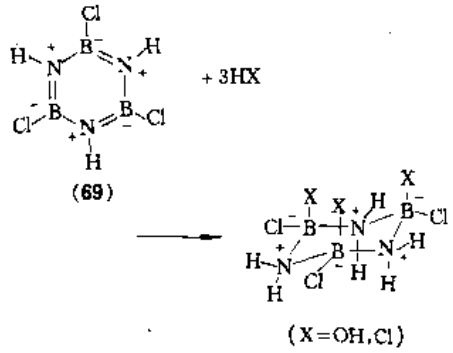
裂明显分解[147]。最近在高温下热解硼氮六环生成氮化硼的研究有了很大进展，并有专利报道[148~151]。

(2) 水解 硼氮六环在室温或更高的温度下慢慢水解成硼酸，如式 (81) 所示。

$$H_6B_3N_3+12\ H_2O \longrightarrow 3H_3BO_3+3NH_3\cdot H_2O+3H_2 \quad (81)$$

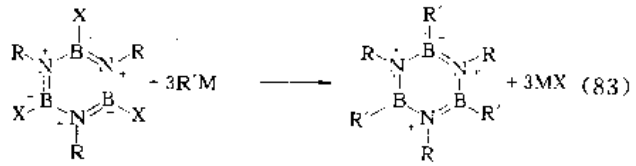
但硼氮六环不溶于水，因此由于生成了硼酸的膜而阻止了水解。取代硼氮六环也容易水解导致开环[152]，而 *B*，*B*，*B*-三卤代硼氮六环在室温下与水强烈反应[153]。

(3) 加成反应 与苯不同，硼氮六环容易与极性分子发生双键极性加成反应。在 0℃，(**69**) 不发生水解反应，而是与 3 个水分子加成生成环状三聚硼氮烷，低温下与卤化氢的加成反应也生成相应的硼氮六环加成产物[113]。X 射线衍射分析指出，环状三聚硼氮烷以椅式构象存在[154]。如式 (82) 所示。



(82)

(4) 取代反应 硼氮六环上的取代反应主要是硼上的亲核取代，而氮上的取代对大多数试剂是不起反应的。用金属有机试剂 (RLi 或 RMgX) 处理 *B*-卤代硼氮六环，结果卤原子被有机基团取代，而硼氮六环保留[155]。由于 *B*-卤代硼氮六环相对容易制备，取代的硼氮六环大多通过上述反应方便地制得，如式 (83) 所示。



(83)

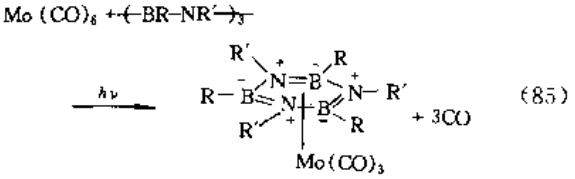
*N*-取代的硼氮六环与格氏试剂反应导致硼上的氢被烷基或芳基取代，如式 (84) 所示。

$$\text{(BH—NR)}_3+3R'MgX \longrightarrow \text{(BR'—NR)}_3+3MgHBr \quad (84)$$

*B*，*B*，*B*-三甲基硼氮六环(**63**)与甲基锂反应产生 *B*，*B*，*B*-三甲基-*N*-锂基硼氮六环，再用卤代物处理可转换成 *B*，*B*，*B*-三甲基-*N*-单烷基硼氮六环[145]。

(5) 光解反应 R. F. Porter 等研究过硼氮六环在各种底物(如氨、水、醇、氘等)的存在下用汞灯紫外辐射反应[156~160]。这是得到单取代硼氮六环的简便途径。气相硼氮六环经辐照后产物中还含有硼氮杂萘和联硼氮六环。烷基硼氮六环在氢存在下，经光照辐射二聚得到碳-碳键接的联硼氮六环。

(6) 络合化 硼氮六环与苯等电子，在有机金属络合物中可以作为配位体，生成类似于芳香 π 络合物的 π 络合物，但比苯类似物不稳定，容易被苯、乙腈等 σ 或 π 给予配位体取代[161,162]。这类有机过渡金属 π 络合物可以通过硼氮六环与金属羰基络合物反应生成，例如式 (85)[161-163]。



(85)

某些硼氮六环与有机碱如吡啶和乙二醇二甲醚反应形成给予-授予络合物，产物结构尚未确定[164]。与 Lewis 酸也会生成加成物，例如六甲基硼氮六环与三溴化铝和三氯化镓生成 1∶1(摩尔)的加成物，其中金属原子与硼氮六环上一个氮原子配位，而环不再保持其平面性[165,166]。

## 4.2. 有机硼硫化合物

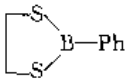
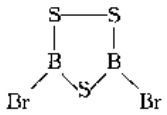
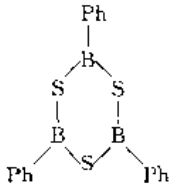
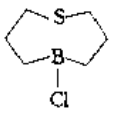
带有有机基团的硼硫化合物都可称为有机硼硫化合物，但也有狭义和广义之别，按硼硫化合物有否硼-碳键分为有机型和无机型两类硼烷。这样含硫的有机硼烷主要有 BCCS(巯基二烃基硼烷 $R_2BSH$、烷硫基二烃基硼烷 $R_2BSR'$)、BCSS[烃基二烷硫基硼烷 $RB(SR')_2$]、BCSX、BCNS、BCOS、BCHS 这 6 种；另外 10 余种为"无机"的，有 BHHS(烷硫基硼烷 $RSBH_2$)、BHSS[二烷硫基硼烷 $(RS)_2BH$]、BSSS[三烷硫基硼烷、硫代硼酸酯 $(RS)_3B$]、BSSX[二烷硫基卤代硼烷 $(RS)_2BX$]和 BSXX(烷硫基二卤代硼烷 $RSBX_2$)、BHOS、BHNS、BNNS、BNSS、BNSX、BOOS、BOSS、BOSX 等，其中还有两种硼硫化合物 BNOS 和 BHSX 尚未见报道。硼硫化合物的实例，包括甲硼烷和一些有机硼烷的硫醚络合物等(BHHHS、BCCCS)列于表 8。较早研究的有烷硫基硼烷和烷硫基卤代硼烷，60 年代后研究了烃基烷硫基硼烷，近年来发展了硼硫杂环作为配位体的金属夹心络合物、硫杂或带巯基的多面体硼烷，扩展了有机硼硫化合物的系统。

有关有机硼硫化合物的综述见文献[23,167~169]。

### 4.2.1. 合 成

有机硼硫化合物可以通过硼烷、烷基硼烷、烷基卤代硼烷、烯丙基硼烷等与硫化物、硫醇和含硫的烯烃等进行

表 8　有机硼硫类化合物

| 编号 | 化合物名称 | CAS 登录号 | 化学式 | 熔点 C | 沸点 C | 相对密度 $d_4^{20}$ | 折射率 $n_D^{20}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| (75) | 甲硫醚合甲硼烷 (BHHHS) | [13292-87-0] | $Me_2S\cdot BH_3$ | | −38<br>−27(闪点) | 0.801 | |
| (76) | 硫代硼酸乙酯 | | $B(SEt)_3$ | | 93～96<br>(2mmHg) | 1.0191 | 1.5465 |
| (77) | 甲硫基二甲基硼烷 | [19163-05-4] | $Me_2BSMe$ | −84 | 71 | | |
| (78) | 己硫基二乙基硼烷 | [5595-86-5] | $Et_2BS(CH_2)_5CH_3$ | | 61～62<br>(1mmHg) | | 1.4605 |
| (79) | 丁硫基二丁基硼烷 | [2938-93-4] | $Bu_2BSBu$ | | 118<br>(8mmHg) | 0.837 | 1.4548 |
| (80) | 苯基二硫代硼酸甲酯 | [17381-61-2] | $PhB(SMe)_2$ | | 107～109<br>(4.5mmHg) | | 1.5979<br>(26℃) |
| (81) | 2-苯基-1,3-二硫-2-硼杂环戊烷 | [1810-72-0] |  | | 83～84<br>(0.01mmHg) | | 1.6373<br>1.6346(25℃) |
| (82) | 3,5-二溴-1,2,4-三硫-3,5-二硼杂环戊烷 | [13863-77-9] |  | −17 | 50～52<br>(1.5mmHg) | | |
| (83) | 三苯基硼杂六环 | [1870-69-5] |  | 230～235 | | | |
| (84) | 5-氯-1-硫-5-硼杂环辛烷(BCCXS) | |  | 50.5～51.5<br>69～70 | | | |

注：1mmHg＝133.322Pa。

脱卤化氢反应、脱氢反应、硼氢化反应、取代基热交换反应等反应制备。

(1) 通过烷基卤代硼烷与硫化氢或硫醇的脱卤化氢反应合成　W. Seibert 等通过二苯基溴代硼烷和硫化氢在 20℃下反应得到了巯基二苯基硼烷，产率 68%[170]。H. Vahrenkamp 用硫酚在 0℃脱溴化氢合成了苯硫基二甲基硼烷，产率 70%[171]。如式 (86)、式 (87) 所示。

$$Ph_2BBr+H_2S\xrightarrow[HBr]{}Ph_2BSH \qquad (86)$$

$$Me_2BBr+PhSH\xrightarrow[HBr]{0℃}Me_2BSPh \qquad (87)$$

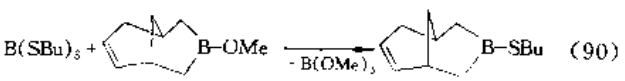
Mikhailov 等用烃基二溴代硼烷和硫醇反应合成了烃基二烷硫基硼烷，如丙基二丁硫基硼烷，产率 90%，如式 (88) 所示[172]。

$$PhrBBr_2+2BuSH\xrightarrow[-2HBr]{}PrB(SBu)_2 \qquad (88)$$

其他硫化试剂有双硫化物、S8 (与 $R_2BI$ 反应)，还有 $(MeS)_2Pb$、RSMgBr、$(CF_3S)_2Hg$ 等有机金属试剂以及 $Me_3SiSEt$ 等硫试剂，如式 (89) 所示[173]。

$$PhBCl_2+2Me_3SiSEt\xrightarrow[-2Me_3SiCl]{}PhB(SEt)_2 \qquad (89)$$

(2) 通过烷基烷氧基硼烷交换反应合成　一般是 BSR 易交换成 BOR′。但也有个别逆反应，如 Niedenzu 等用硫代硼酸酯与甲氧基二苯基硼烷交换，得到产率为 66%的乙硫基二苯基硼烷[174]。Bubnov 等用在 3-BBN 烯上，产率 94%，如式 (90) 所示[175]。



(90)

(3) 通过烷基烷硫基硼烷交换反应合成　H. Varenkamp通过苯硫基二甲基硼烷和硫化氢的反应得到巯基二甲基硼烷，产率为 62%[171]。由于反应物中的硫与苯环形成共轭体系，削弱了硼-硫键的强度，因而加热后

容易断裂，而被巯基取代。如式（91）所示。

$$Me_2BSPh+H_2S \xrightarrow[-PhSH]{\triangle} Me_2BSH \quad (91)$$

（4）通过烷基氨基硼烷交换反应合成 R. M. Cragg 等用二硫化碳把苯基二甲氨基硼烷转变为苯基双硫代碳酸二甲酰氨基硼烷，产率 83%，如式（92）所示[176]。

$$PhB(NMe_2)_2+2CS_2 \longrightarrow PhB\left[\begin{matrix}S\\ \|\\ SCNMe_2\end{matrix}\right]_2 \quad (92)$$

（5）通过烷基硼烷胺络合物与硫醇、双硫化物脱氢反应合成 M. F. Hawthorne 制备烃基二烷硫基硼烷，如式（93）、式（94）所示[177]。

$$RBH_2\text{-}NMe_3+2R'SH \xrightarrow[-NMe_3,\ -2H_2]{} RB(SR')_2 \quad (93)$$

$$RBH_2\text{-}NMe_3+2R'SSR' \xrightarrow[-NMe_3,\ -2R'SH]{} RB(SR')_2 \quad (94)$$

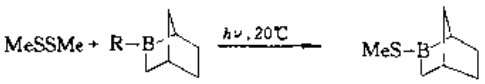
（6）通过三烷基硼烷合成 Mikhailov 和 Bubnov 等研究三烷基硼烷与硫醇的反应，一般在 20℃下即可反应，有时要高温，如式（95）、式（96）所示[178]。

$$R_3B+R'SH \xrightarrow[RH]{20℃} R_2BSR' \quad (95)$$

$$R_3B \xrightarrow{150\sim170℃} \frac{1}{2}(R_2BH)_2 \xrightarrow[H_2]{PhSH} R_2BSPh \quad (96)$$

Brown 和 Midland 用二硫化物在 20℃下通过光照也可方便地合成，如式（97）、式（98）所示[179]。

$$R_3B+R'SSR' \xrightarrow[h\nu]{20℃} R_2BSR'+RSR' \quad (97)$$



(98)

（7）通过二烷基硼烷合成 A. B. Burg 等和 Mikhailov 等曾先后报道过二烷基硼烷与硫醇反应合成烷硫基二烷基硼烷，如式（99）所示[180]。

$$(Me_2BH)_2+2MeSH \xrightarrow[-2H_2]{} 2Me_2BSMe \quad (99)$$

（8）通过烯丙基硼烷合成 Mikhailov 等用三烯丙基硼与乙硫醇反应得到一个脱氢又加成产物 $EtS(CH_2)_3B(SEt)_2$，如式（100）所示[181]。

$$B(CH_2CH=CH_2)_3 \xrightarrow[-2CH_3CH=CH_2]{2EtSH} CH_2=CHCH_2B(SEt)_2 \xrightarrow{EtSH} EtSCH_2CH_2CH_2B(SEt)_2 \quad (100)$$

（9）用烷硫基硼烷或二烷硫基硼烷进行硼氢化合成 Mikhailov 等用丁硫基硼烷聚合物硼氢化 1-己烯得到丁硫基二己基硼烷，产率 60%[182]。Nöth 等用二丁硫基硼烷类同样反应得到己基二丁硫基硼烷[183]。如式（101）、式（102）所示。

$$(BuSBH_2)_n+2nBuCH=CH_2 \longrightarrow n(C_6H_{13})_2BSBu \quad (101)$$

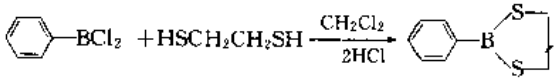
$$[(BuS)_2BH]_2+2CH_2=CHBu \xrightarrow{70℃} 2C_6H_{13}B(SBu)_2 \quad (102)$$

（10）脱氢-硼氢化环化制备硼硫杂环 烯丙硫醇与硼烷反应经脱氢-硼氢化反应可得到 1-硫-2-硼杂戊环。Mikhailov 等通过烯丙硫醇与烷基硼烷反应得到 2-烷基-1-硫-2-硼杂环戊烷[184]。若用三乙胺合甲硼烷和三烷基硼作试剂，也可得到 2-烷基-1-硫-2-硼杂环戊烷[185]。如式（103）、式（104）所示。

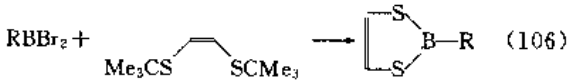
$$(RBH_2)_2+2\,CH_2=CHCH_2SH \xrightarrow[2H_2]{} 2\ \text{(S, B, R 环)} \quad (R=Bu,\ Ph) \quad (103)$$

$$2\,Et_3N\text{-}BH_3+R_3B+3\,CH_2=CHCH_2SH \xrightarrow[-2Et_3N,\ 3H_2]{\triangle} 3\ \text{(S, B, R 环)} \quad (104)$$

（11）芳基二氯代硼烷或芳基硫代硼烷环化制备硼硫杂环 如式（105）～（110）所示[186,187]。

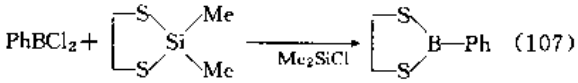


(105)

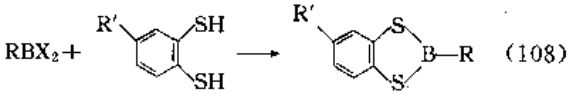


(106)

(R=Me, Ph)

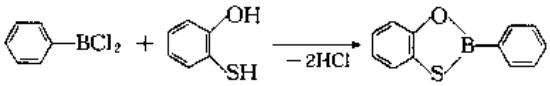


(107)

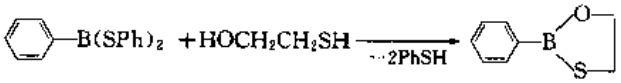


(108)

(R=Ph; R'=Me)

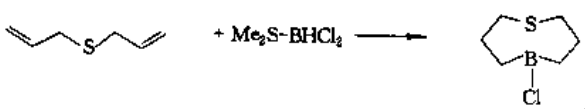


(109)



(110)

（12）用硫代硼烷试剂硼氢化二烯烃 如式（111）～（113）所示[188,189]。



(111)

$$(BuSBH_2)_n+nCH_2=CHCH_2CH=CH_2 \longrightarrow \frac{n}{2}\ \text{(B–SBu 环)} + \frac{n}{2}\ \text{(B–SBu, Me 环)} \quad (112)$$

50% 50%

$$(BuSBH_2)_n + nCH_2{=}CHCH_2CH_2CH{=}CH_2 \longrightarrow \frac{n}{2}\,\text{B(Me)–SBu} + \frac{n}{2}\,\text{B–SBu} \quad (113)$$

55%　　45%

#### 4.2.2. 性　质

一般的硫代硼酸酯和烃基硫代硼酸酯是无色、高沸点、粘状而流动的液体，由于比一般硼酸酯容易水解放出硫醇，因而总是很臭、难闻的。在密封储存条件下却很稳定。有些由于硼硫内配位之故，能在长期放置后生成很好的结晶。一般能溶于醚、苯、二硫化碳等有机溶剂。

有机硼硫化合物的性质决定于硼-硫键。有 B—SR 结构的有机硼硫化合物易水解、醇解和氨解，发生 B—S 键断裂，交换出硫醇（RSH）。在加热条件下可以和别的有机硼烷发生取代基交换反应。

环状的有机硼硫化合物较稳定，特别是生成五元环、六元环的，环内的硼-硫键比环外稳定，通常是环外的 B—S 键先断裂，再进一步发生破坏反应。因而，有时环可不破，仅发生环外的取代基交换反应。例如，2-烷基-1-氧-2-硼杂环戊烷很稳定，不易被氧化和水解；对于硫的类似物，2-烷基-1-硫-2-硼杂环戊烷易经水解、醇解而破环；2-烷硫基-1-硫-2-硼杂环戊烷易水解破环成 3-巯基丙基硼酸，而氧类似物不会。由此可见，硫、氧虽同属 ⅥA 族，但由于两者的电负性以及原子半径相差都甚大，因此形成的硼硫化合物和硼氧化合物性质有较大的区别。

### 4.3. 用　途

有机硼氮类化合物，如胺合甲硼烷、*N*，*N*-二甲基苯胺等，早期曾用于高能、高比冲火箭燃料的探索研究，而至今还没有发现广泛的用途，因而工业上很少大规模生产。最稳定的胺硼烷络合物的研究量由 Callery Chemical Company、Aldrich Chemical Company 和 Ventron Corporation（Alfa）等几家化学公司提供。其中以 Callery 化学公司制造的胺硼烷和硼氮六环的量最大。胺硼烷类主要在无机和有机合成中用作还原剂和硼氢化试剂[190]；尤其是胺合甲硼烷类还原剂，如二甲胺合甲硼烷(37)、二乙胺合甲硼烷等，在金属电镀工业中是相当有价值的；有些用于彩色照相的可逆胶片显像技术中[77]。

硼氮六环和氨基硼烷在工业上用作环氧树脂和烯烃的聚合催化剂或氧化稳定剂[132]。近来，硼氮六环及其聚合物作为能热解产生氮化硼型包覆层和纤维板的陶瓷源材料，有所开发研究[148~151,191~193]。把硼氮六环在真空下加热到 70℃成为聚硼氮六环烯类聚合物［poly（borazylene）polymers］，再溶于醚类溶剂，然后经热解可得到氮化硼，产率很高[192]。另外，用先进的 CVD 工艺合成氮化硼薄膜也方兴未艾[194]。*B*-芳基和 *B* 卤素取代的硼氮六环类衍生物已报道可用于尼龙和棉织品的防火材料[195]。

有机硼硫化合物的用途尚待开发。实用的例子有 BMS（甲硫醚合甲硼烷）作为方便的高浓度的甲硼烷试剂，还有卤代硼烷的硫醚络合物试剂，广泛用于有机合成中[10]。

有机杂硼烷类目前有较大前景的是生化、药物领域。例如，一些氨基酸的硼类似物有抗肿瘤和降血脂活性，将对现代医药工业（如美国的 Boron Biologicals 公司等）制取新的抗癌药物有很大的诱惑力；BSH（$Na_2B_{12}H_{11}SH$）作为 BNCT（硼中子捕获治疗肿瘤）的首选物。有机杂硼烷的另一方面研究是用于有机金属夹心络合物的新配位体。

## 5. 有机硼环状体系

在有机硼的三配位（organoboranes）、四配位（organoborates）化合物（分别命名为有机硼烷和有机硼根）中，环状体系在结构、合成、性质和用途方面是应该特别强调的[78]。有机硼杂环化学以环状体系，包括硼杂脂环（环烷、环烯）、杂硼杂环（氮杂、氧杂、硫杂、磷杂等）、硼杂芳环和螯合环、网络状（桥头环、螺环）等各种二维和三维、芳香和非芳香环等体系的有机硼化合物作为研究对象。有机硼化学的发展总的趋势是由“无机”硼烷到有机硼烷、由简单的有机硼烷向结构新颖复杂的环状、网络状和簇状的有机硼烷发展。

### 5.1. 环芳网簇硼杂环体系总论

为了深入进行环状体系的讨论，为区别一般的脂环、不饱和环，把三维的、立体化为特征的一种多面体环称作“网络状”（network-like）环，把两维的、芳香化为特征的一种电子大 $\pi$ 共轭的非定域的环称作“芳香”（aromatic）环，把既网络化又芳香化的环以超芳香性多面体为特征定义为“簇”（clusrer）。网络状化合物与簇状化合物不同，前者是由通常的键构成的多面体骨架，而后者为以缺电子多中心键构成的多面体。两者都具有多面体构架，可统称为笼（cage）状化合物。

硼属主族元素，与碳相邻，在元素有机化学和金属有机化学中处于独特的地位。有机硼化合物可看作有机化合物中引进“硼”活性中心的衍生物，原子半径和电负性与碳相近，构成丰富。但以碳为中心的有机化合物则不同，一般为多活性中心，与多官能团的有机化合物反应时往往会发生环化、网络化和聚合等，而聚合物经加热热解也会回到环状或网络状产物，因而硼杂环在有机硼化学中有独特的地位。

有机硼杂环的合成可利用各种有机硼烷制备方法，如硼氢化反应、金属转移反应、弗-克反应、配位基交换

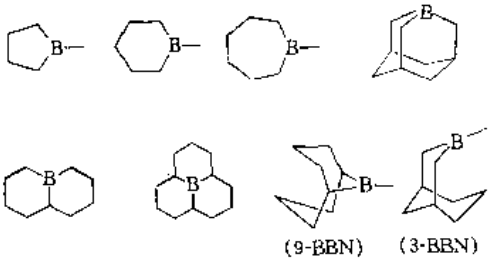
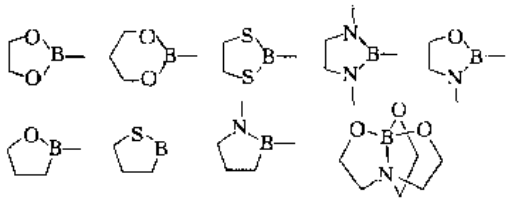
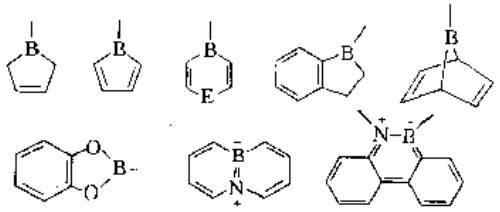
反应、多种消除反应、热重排反应等进行环化。硼试剂有甲硼烷络合物、烃基硼烷、取代硼烷，还有硼酸酯、卤化硼等，特别是多种硼氢化试剂。有机原料可为各种双官能团试剂，包括有机金属试剂（双格氏试剂、双锂试剂等）、二烯、三烯、多烯烃、二醇、多元醇、各种烯醇、萜类、二胺、多元硫醇、烯硫醇等。各种有机硼杂环化合物举例如表9。

环状的有机硼烷基本上保持同类非环状有机硼烷的化学性质，但也有立体和电子因素造成的环系特性，稳定性一般较非环系有所增加，不易异构化，因而有更丰富的有机硼烷类型。有些有机硼烷类只有环状成员才可稳定地分离制得，才有一定的实用价值。在有机烃基硼烷（B，C，H）杂环中若引进杂原子（O，S，N，P，Si等），就成为更一般的有机硼杂环体系。另外，环的大小、硼原子的多少、其他杂原子是否参与等也是硼杂环体系进行分子设计的因素。

环上的硼原子具有Lewis酸性，更易与Lewis碱配位络合，所生成的四配位有机硼根螯合环也更稳定。特别是通过三维化或芳香化所形成的网络状桥头环或芳环上有硼杂原子的环系，例如硼杂金刚烷类和硼氮杂芳环类化合物。硼杂芳环的硼上$p$空轨道参与，可生成更非定域的$\pi$共轭体系；环上引进与碳-碳双键有等电子和等轨道关系的BN单位，可设计出很有价值的硼杂环系；“缺电子”的硼杂环作为金属络合物的配体，又创造出新颖的簇状分子。作为中心金属夹心络合物配体的硼杂环也是很活跃的研究领域。某些不饱和硼杂环与簇状小碳硼烷的转化也逐步被认识。因而，有机硼烷若能通过环系而簇化，可进一步拓广有机硼烷化学领域。

有机硼杂环化合物本身结构上具有稳定因素，可用作有机合成中间体、治肿瘤药物、添加剂、杀菌剂、催化剂等。在美国以Purdue大学的H. C. Brown等为代表，发展了多烯烃硼氢化方法，得到硼杂环烷、9-BBN、CB

**表9 有机硼杂环化合物**

| 硼杂环类型 | 杂硼烷类别及结构式示例 |
|---|---|
| 硼杂环烷（环、网） | (BCC)E[包括BBN、硼杂金刚烷（网）]<br>  <br>(9-BBN) (3-BBN) |
| 杂硼杂环烷（环、网） | (BOO)E，(BSS)E，(BNN)E，(BNO)E，(BCO)E，(BCS)E，(BCN)E等<br>  |
| 不饱和硼杂环（环）及硼杂芳环（芳） | (BCC)E，(BOO)E，(BCN)E等<br>  |

等硼烷试剂和环状合成中间体，甚至包括手性试剂。以前苏联科学院的有机化学研究所 B. M. Mikhailov 等为代表，发展了具有生理活性的硼杂金刚烷和硼氮杂环，也很有特色。在德国以 Max-Planck 煤炭研究所的 R. Köster 等为代表，探索过各种硼杂脂环、芳环和可簇化成小碳硼烷的小环，以及作为有机金属夹心络合物配体的硼杂环。中国有武汉大学的硼杂螯合环和芳环作为肿瘤治疗剂的探索研究和中国科学院上海有机化学研究所某些杂硼杂脂环体系作为有机合成或特种试剂的基础研究。

## 5.2. 硼杂环烷

环状烃基硼烷仍属 BCCE 类有机硼烷，由于硼原子在环上，既保持烃基硼烷的通性，又有硼杂环的特性。最早通过双金属试剂与烃基二卤化硼反应制备，例如 1-苯基硼杂环戊烷（**85**）的制备，见式（114）[196]。

$$PhBF_2 + Li(CH_2)_4Li \longrightarrow \underset{(85)}{\text{B-Ph}} \qquad (114)$$

现在一般通过二烯烃的硼氢化反应合成[197]。环的大小以五元、六元环较为稳定，因而对硼杂环戊烷（borolane）、硼杂环己烷（borinane）及其衍生物的化学研究较为成熟。某些环状烃基硼烷类化合物列于表 10。

### 5.2.1. 二烯烃的硼氢化

1,3-丁二烯类（共轭二烯）、1,4-戊二烯、1,5-己二烯（$\alpha,\omega$-二烯）及其取代衍生物等已用乙硼烷及其醚类溶液 $BH_3$-$OR_2$，甲硼烷的醚、硫醚、胺络合物如 $BH_3$-$OEt_2$、$BH_3$-THF、$BH_3$-$SMe_2$（BMS）、$BH_3$-$NEt_3$，以及各种取代甲硼烷如 ClBH(O)Et、$RSBH_2$ 等硼氢化试剂进行硼氢化环化，如式（115）所示[197]。

$$\xrightarrow[0\,^\circ C]{THF\text{-}BH_3} \xrightarrow[140\,^\circ C\text{以上}]{\triangle} \underset{70\%}{\text{B CH}_2\text{CH}_2\text{CH(CH}_3\text{)-B}} + \underset{30\%}{\text{B-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-B}} \qquad (115)$$

(**86**)

多烯烃的硼氢化可得到带桥头（bridgehead）硼原子的多环硼杂环，如（**90**）、（**91**），见式（116）、式（117）[197]。二烯丙基醚或硫醚用 $Me_2S$-$BH_2Cl$ 硼氢化可得 5-氯杂硼杂环辛烷，如（**92**）、（**84**）[188]。

$$\xrightarrow[}{THF\text{-}BH_3} \xrightarrow{210\sim220\,^\circ C} \underset{(90)}{\text{B}} \qquad (116)$$

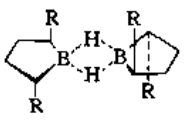
$$\xrightarrow{Et_3N\text{-}BH_3} \xrightarrow[H_2,Et_3N]{220\,^\circ C} \underset{(91)}{\text{H, H, B, H}} \qquad (117)$$

### 5.2.2. 双硼杂环戊烷的结构和化学

1，3-丁二烯硼氢化的产物与反应温度等条件有关，所得的是双硼杂环戊烷环衍生物（bis-borolanes）[197]。早期 Köster 等认为经过具有高活性的两个五元环中间体，但后来 Brown 的研究生 C. D. Pfafenberger 分离到的是具有较稳定的八元环的中间体[198,199]：



经过 10 多年的探讨，1,3-丁二烯及其他二烯的硼氢化有了较一致的结论[197]。双硼杂环戊烷环后来也被合成和鉴定，确实具有高活性的桥氢，易与醇和烯发生反应[200]。现在已有丰富的硼杂环戊烷和具有跨环桥氢的硼杂环化学。例如，硼杂环戊烷侧链有 C、N、O、S、Cl 等取代基的衍生物（**86**）～（**89**）[78]。一类硼杂环戊烷手性试剂（**93a**）和（**93b**）已取得专利[201]。

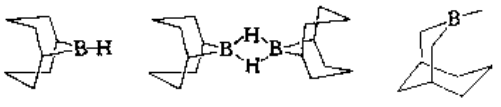


(*R*, *R*)-2,5-二甲基硼杂环戊烷　　(*S*, *S*)-2,5-二甲基硼杂环戊烷

(**93a**)　　(**93b**)

### 5.2.3. BBN 化学

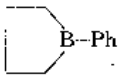
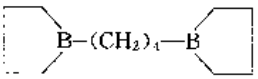
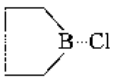
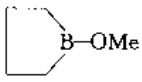
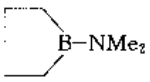
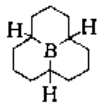
硼杂双环 [3.3.1] 壬烷（BBN）类化学是研究网络状有机硼化合物的典型例子，一类为 9-BBN，另一类为 3-BBN[202]。它们的结构、合成和反应性已有充分的研究，在有机合成中有很大的应用。9-BBN 由 1,5-辛二烯的硼氢化产物经热解制备[197,203]。



9-BBN　　9-BBN 二聚体　　3-BBN

9-BBN（**34**）本身是网络状的二烃基硼烷，制备方便，它的二聚体热稳定性好。结晶的 9-BBN 已能从 Aldrich 和日化成等化学试剂公司买到，也可自行制备，对空气和湿气相对稳定，在氮气下于室温即可保存很长时间。它能

表 10 有机硼杂环烷类化合物

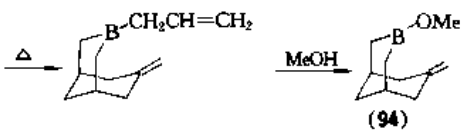
| 编号 | 化合物名称 | CAS登录号 | 化学式 | 熔点 ℃ | 沸点 ℃ | 相对密度 $d_4^{20}$ | 折射率 $n_D^{20}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| (85) | 1-苯基硼杂环戊烷 | [1075-17-8] |  | −19 | 85～87 (11mmHg) | | 1.5278 |
| (86) | 1,1′-(1,4-亚丁基)双[硼杂环戊烷] | [15909-61-2] |  | | 83～84 (0.5mmHg) 113～115 (9mmHg) | | |
| (87) | 1-氯硼杂环戊烷 (BCCX) | |  | | 96～100 | | |
| (88) | 1-甲氧基硼杂环戊烷 (BCCO) | [6166-10-5] |  | | 40.5～41 (83mmHg) | 0.842 | 1.4172 |
| (89) | 1-二甲氨基硼杂环戊烷 (BCCN) | [1192-61-6] |  | | 38～39(24mmHg) 48～50 | 0.817 | 1.4460 |
| (90) | 9-硼杂萘烷 | |  | | 100～105 (100mmHg) | | |
| (91) | 全氢-9b-硼杂菲<br>顺顺顺式<br>顺顺反式 | [16664-33-8] |  | <br>31 | <br>113.5(10mmHg) 115(10mmHg) | <br>0.92(34℃) 0.94(34℃) | |
| (92) | 5-氯-1-氧-5-硼杂环辛烷 (BCCX) | |  | | 68～72 (20mmHg) | 0.9709 | 1.4504 |

注：1mmHg=133.322Pa。

溶于一般的有机溶剂。反应时在溶剂中先解离，然后是单体 9-BBN 上的硼-氢键发生化学反应，至今仍是优良的还原剂和硼氢化试剂（见硼氢化反应）。由 9-BBN 出发可方便地得到各种 *B*-取代的 9-BBN 衍生物，构成丰富的 9-BBN 化学[78]。

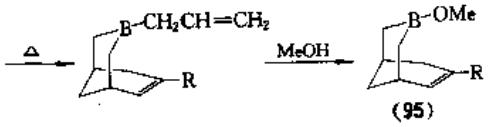
3-BBN 由三烯丙基硼烷与取代的炔或丙二烯在高温下反应制得，它是硼杂金刚烷的前体 (94)、(95)（参见 5.3.），如式 (118)、式 (119) 所示[204]。

$(CH_2{=}CHCH_2)_3B + H_2C{=}C{=}CH_2$



(94) (118)

$(CH_2{=}CHCH_2)_3B + R{-}C{\equiv}CH$



(95) (119)

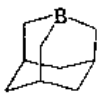
R = a. $CH_2OMe$; b. $CH_2OSiMe_3$; c. $CH_2Cl$, 

## 5.3. 硼杂金刚烷

硼杂金刚烷（boraadamantanes）是一类典型的网络状有机硼化合物，它们的结构、合成及特殊的化学、物理和生化性质已引起硼化学家的重视。已故的 B. M. Mikhailov（前苏联科学院）及其同事对此做出了卓越的贡献。

### 5.3.1.　1-硼杂金刚烷[205]

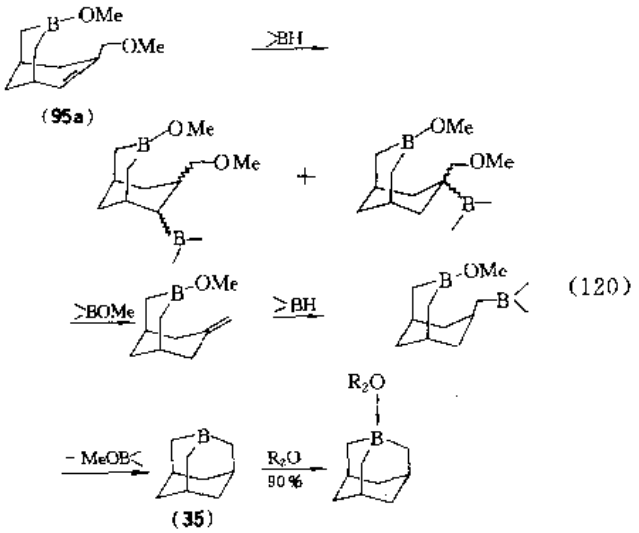
1-硼杂金刚烷［38673-97-1］(**35**) 由于具有独特的网络状结构和化学性质，是最令人感兴趣的有机硼烷(BCCC) 之一。在这类化合物中，硼原子不像在众所周知的所有 3 价硼化合物中那样处于三角价态，而是处于四面体价态。这样的结构使 1-硼杂金刚烷有较大的络合能力，因而比一般的三烷基硼烷显示较高的反应性。



1-硼杂金刚烷
(**35**)

1-硼杂金刚烷的实际应用领域也很有意义。基于它的反应，已发展了难以用常规方法制备的碳环化合物的各种合成方法。此外，还发现许多 1-硼杂金刚烷类化合物有明显的抗生活性 (virucidal activity)[206]。

5.3.1.1.　合成　1-硼杂金刚烷及其同系物的合成方法，利用了由三烯丙基硼烷与连二烯和炔烃的反应得到的 7-亚甲基-3-硼杂双环［3.3.1］壬烷或 3-硼杂双环［3.3.1］壬-6-烯衍生物 (**94**)、(**95**) 作为中间体，再通过硼氢化和热处理环化生成网络状构架的硼杂金刚烷[207]。合成 1-硼杂金刚烷的最方便方法基于用 $B_2H_6$、$BH_3$-THF 或 $BH_3$-$NEt_3$ 硼氢化 3-甲氧基-7-甲氧甲基-3-硼杂双环［3.3.1］壬-6-烯［69464-54-6］(**95a**)[208,209]。这个合成方法也可用于 1-硼杂金刚烷同系物的制备[210]。如式 (120) 所示。



(**95a**)　　(**35**)

($R_2O$ = $Et_2O$, THF 等)　　(120)

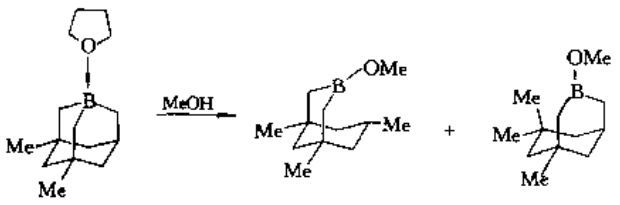
1-硼杂金刚烷由真空下加热它的合成产物的乙醚络合物来制备。

5.3.1.2.　性质　1-硼杂金刚烷以有规则的菱形升华，而没有精确的熔点 (约 80℃)。它的 $^{11}B$ 核磁共振数据指出硼与相邻碳原子夹角接近四面体角。

游离的 1-硼杂金刚烷的异常高的络合能力也是由于硼原子的四面体构型。1-硼杂金刚烷在其合成过程中与乙醚、四氢呋喃和三乙胺直接生成络合物，它们很容易与具有更高给予能力的配位体发生交换反应而转变成另外的络合物。许多络合物有很高的稳定性，例如与吡啶和三乙胺的络合物即使在 200℃也不会解离。

5.3.1.3.　化学反应　1-硼杂金刚烷是高活性的化合物[205]。通常它比三烷基硼烷在更温和的条件下发生类似的转化，表现在它们与羰基化合物、芳香腈、氮和磷叶立德的反应以及它们衍生物的质解、卤化、羰基化和氨基化。这些反应在有机合成上用于金刚烷、同素金刚烷 (homoadamantane) 和 1-氮杂金刚烷类衍生物的制备。

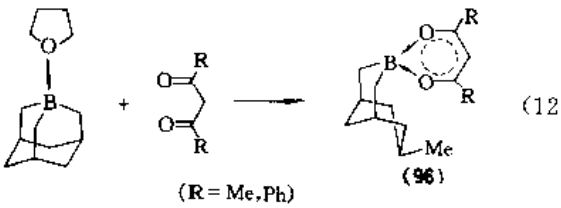
(1) 质解　1-硼杂金刚烷非常高的反应性表现在一个 B—C 键容易发生质解断裂，笼架被破坏。1-硼杂金刚烷-乙醚络合物在室温下与甲醇反应，变成 3-甲氧基-7-甲基-3-硼杂双环［3.3.1］壬烷 (3-BBN)，如式 (121) 所示[208]。众所周知，普通的三烷基硼烷与醇需要在 150～170℃才能反应。



(121)

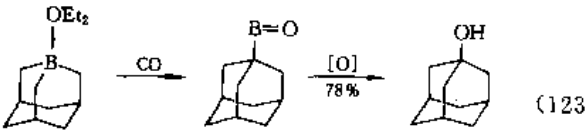
1-硼杂金刚烷体系对卤化氢也很敏感，由与 HBr 反应所证实，在 20℃时产生 3-溴-7 甲基-3-BBN[211]。

四氢呋喃合 1-硼杂金刚烷很容易与 β-二酮反应，生成 7-甲基-3-BBN 的 β-二酮螯合物 (**96**)，如式 (122) 所示[212]。



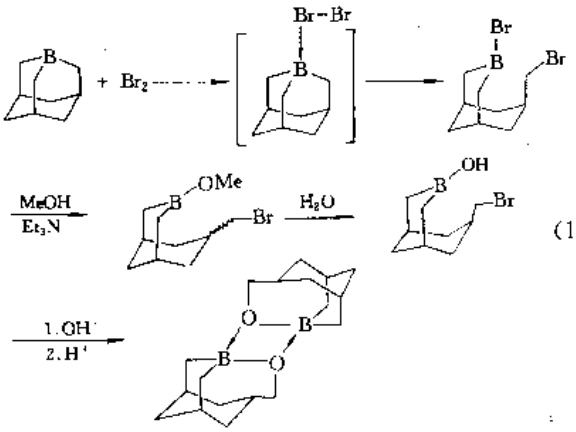
(R = Me, Ph)　　(**96**)　　(122)

(2) 羰基化及金刚烷醇的合成　通过 1-硼杂金刚烷的羰基化反应可合成金刚烷醇，如式 (123) 所示[206,213]。



(123)

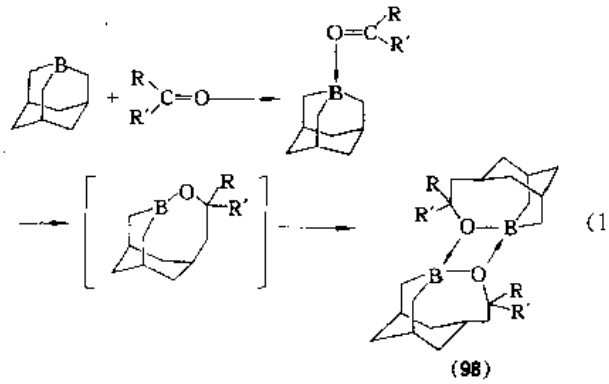
(3) 卤化 1-硼杂金刚烷容易与溴在-40～-50℃下反应。反应中一个硼-碳键断裂，生成3-溴-7-溴甲基-3-BBN，在三乙胺和甲醇混合物作用下生成3-甲氧基-7-溴甲基-3-BBN[211]。3-羟基-7-溴甲基-3-BBN碱性水解生成4-氧杂-3-硼杂同素金刚烷二聚体(**97**)，其分子结构由X射线分析测定[214]。如式(124)所示。



(124)

(**97**)

(4) 与羰基化合物及芳腈反应 三烷基硼烷由于B—C键极性低，一般不对C═O双键发生加成。相反，1-硼杂金刚烷像有机金属试剂那样与醛和酮反应[215]。由于它的络合能力强，先与羰基化合物生成一个不稳定加成物，加热后生成一个新的C—C键，转变成5-取代的4-氧杂-3-硼杂-1,1-双同系金刚烷的二聚体(**98**)，如式(125)所示。

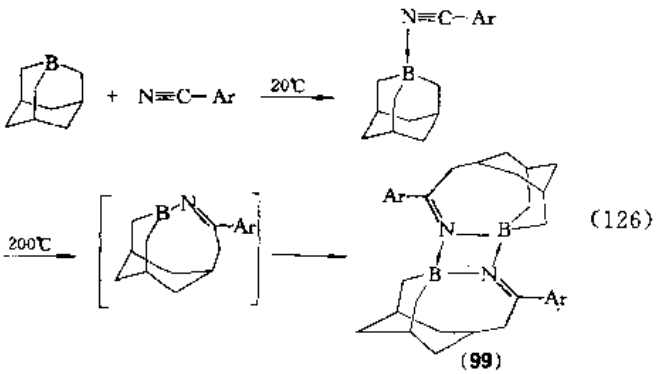


(125)

(**98**)

(a. R = H; R′ = *i*-Pr, Ph, 4-$MeOC_6H_4$, 3,4-$(MeO)_2C_6H_3$; b. R = R′ = Me)

与芳香腈发生类似反应，也生成络合物[216]。在200℃下加热这样的络合物，生成5-芳基取代的3-硼杂-4-氮杂-1,1-双同系金刚-4-烯(**99**)，它也以网络状二聚体形式存在，并对空气和醇稳定。如式(126)所示。

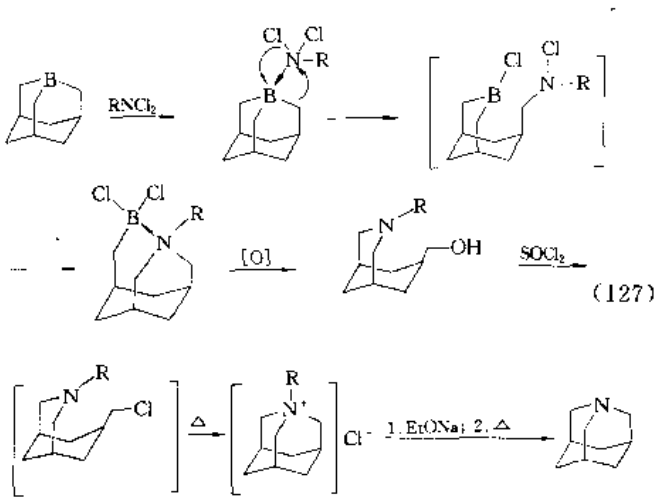


(126)

(**99**)

(a. Ar = Ph; b. Ar = 4-$MeC_6H_4$)

(5) 氨基化及1-氮杂金刚烷的合成 1-硼杂金刚烷与*N*,*N*-二氯胺反应生成3-烷基-7-二氯硼烷基-3-氮杂双环[3.3.1]壬烷，氧化后得到3-烷基-7-羟甲基-3-氮杂双环[3.3.1]壬烷，然后用亚硫酸酰氯将羟基氯代，生成3-乙基-7-氯甲基-3-氮杂双环[3.3.1]壬烷，不用分离就易环化到*N*-乙基氮鎓金刚烷氯化物。所得铵盐经Hoffman降级反应生成1-氮杂金刚烷[217]。如式(127)所示。

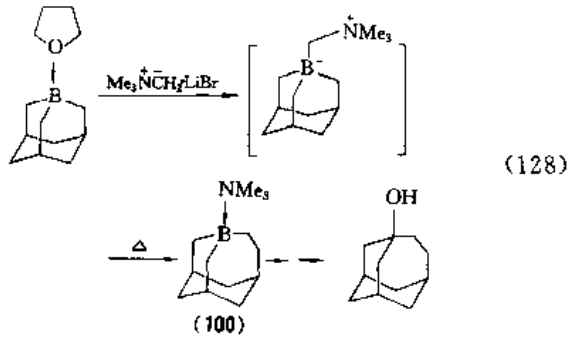


(127)

(a. R = Me; b. R = Et; c. R = *n*-Pr; d. R = *n*-Bu)

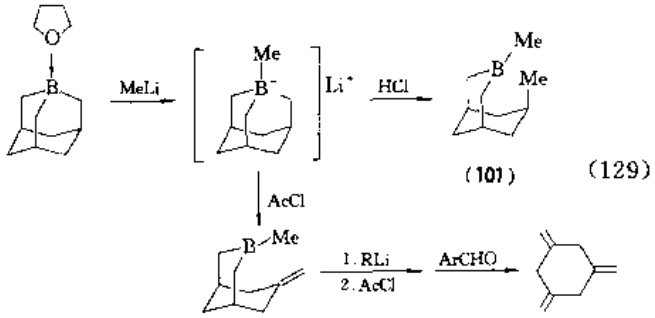
(6) 与叶立德(Ylied)反应 一般三烷基硼烷与叶立德反应应用到1-硼杂金刚烷，可用一个$\diagdown CH_2$基选择性扩张网络状环转变成一种新的硼杂多面体化合物，即3-硼杂同素金刚烷衍生物(3-borahomoadamantane)[16]。例如，1-硼杂金刚烷四氢呋喃络合物与三甲胺甲叶立德反应，先生成不稳定的内铵盐，再重排到3-硼杂同素金刚烷的三甲胺络合物[75612-45-2](**100**)，由此可合成3-同素金刚烷醇，如式(128)所示[218]。

(7) 硼杂金刚烷的硼根(borate)络合物 1-硼杂金刚烷与烷基或烷氧基锂可形成四配位硼根络合物，可以进行许多有机硼根化学反应。例如，由1-甲基-1-硼杂金




(100)　　(128)

刚烷基锂盐可制得 3,7-二甲基-3-BBN [76062-77-6] (**101**) 和其他方法难以合成的 1, 3, 5-三亚甲基环己烷，如式 (129) 所示[219,220]。




(101)　　(129)

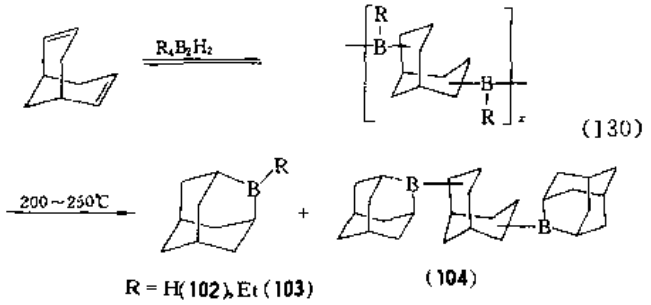
### 5.3.2.　2-硼杂金刚烷[221]

金刚烷中的 $>CH_2$ 基团换成 $>BH$，成为 2-硼杂金刚烷 [56701-60-1] (**102**)。这类环状的二烃基硼烷 (BCCH) 多面体也是一类有趣的网络状化合物，母体通常以含有两个三中心键 B　H—B (桥氢) 二聚体的形式存在。



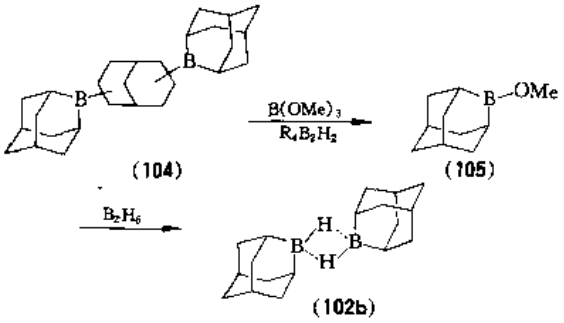
2-硼杂金刚烷　　2-硼杂金刚烷二聚体
(**102a**)　　(**102b**)

2-硼杂金刚烷在 1963 年合成，并有专利[222,223]。后来，Mikhailov 等用双环 [3.3.1] 壬-2, 6-二烯为原料制备[224]。经与乙硼烷或四乙基乙硼烷进行硼氢化反应，得到组成为 $(C_9H_{14}BR)_x$ 的聚合物，在高于 200℃ 下热解，发生异构化和重分配反应，转变成 2-硼杂金刚烷 (**102a**) 或 2-乙基-2-硼杂金刚烷 (**103**) 与二 (2-硼杂金刚烷-2-基) 双环 [3.3.1] 壬烷 (**104**)。如式 (130) 所示。




(104)　　(130)

后者 (**104**) 与硼酸甲酯加热 (加催化量四烷基乙硼烷) 发生歧化反应，生成 2-甲氧基-2-硼杂金刚烷 (**105**)，再用乙硼烷还原也得到 2-硼杂金刚烷 (二聚体) (**102b**)，如式 (131) 所示。可在低于 100℃ 下减压蒸馏，溶于醚类溶剂。主要用作催化剂和合成中间体。



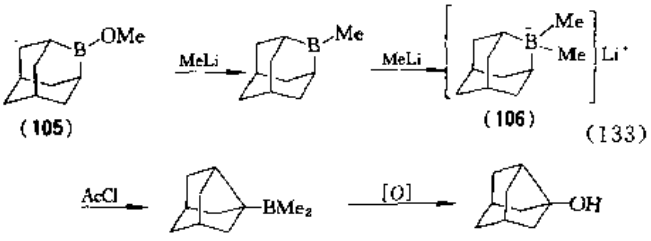

(104)　(105)　(102b)　　(131)

2-乙基-2-硼杂金刚烷 (**103**) 在碱性 $H_2O_2$ 作用下得到 *endo*-双环 [3.3.1] 壬-3, 7-二醇，用浓硫酸脱水得 2-氧杂金刚烷，如式 (132) 所示。




(132)

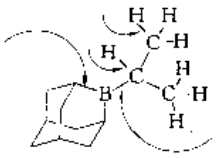
为了合成 2-甲基-2-硼杂金刚烷，用甲基锂与 2-甲氧基-2-硼杂金刚烷 (**105**) 反应，生成了它的硼酸根锂盐 (**106**)，与 AcCl 作用降解得到 3-降金刚烷基二甲基硼烷，再氧化可制得 3-降金刚烷醇，如式 (133) 所示[225]。




(105)　(106)　　(133)

研究有机硼化合物与溴的反应对于有机化学有很大

的理论意义，其中包括溴化的区域专一性、α-溴代有机硼烷的分子重排机理与本性以及含硼碳阳离子等问题。2-异丙基-2-硼杂金刚烷（**107**）有4个反应中心，即侧链上的叔C—H键、$CH_3$的C—H键、B—C（异丙基）键和B—C（环）键，非常适合用作光照溴化模板[226]。

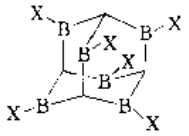


(107)

### 5.3.3. 其他硼杂金刚烷

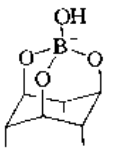
金刚烷型网络状硼杂环除了1-硼杂金刚烷类、2-硼杂金刚烷类外，还有多硼杂金刚烷和氧杂硼杂金刚烷、硫杂硼杂金刚烷等。

六硼杂金刚烷类有六甲基硼杂金刚烷（**108**）、六乙基硼杂金刚烷（**109**）、六氯硼杂金刚烷（**110**）等已被研究过[227~230]。

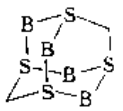


X = Me(**108**), Et(**109**), Cl(**110**)

曾有人提出硼砂中包含无机的硼氧杂金刚烷结构；也有人认为六羟基环己烷在硼酸钠水溶液中电泳速率加快是金刚烷构架之故[231]；另外硼硫杂金刚烷 $C_2B_4S_4$（**111**）也已报道[232]。



硼氧杂金刚烷结构



硼硫杂金刚烷

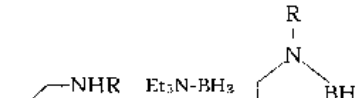
(111)

## 5.4. 杂硼杂环烷

在环上含有氧、硫、氮、硅、磷等杂原子（Y）的硼杂环烷类化合物（heteroboracycloalkanes）有丰富的化学内容。按硼烷系统，有BCO、BCS、BCN及BOO、BSS、BNN、BNO、BOS、BSN等类型的杂硼杂环烷。一些有机杂硼杂环烷类化合物列于表11。

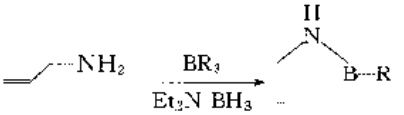
### 5.4.1. BCY环系

BCY环系中以1-氮-2-硼杂环烷、1-氧-2-硼杂环烷和1-硫-2-硼杂环烷为主，而且以五元环类型研究较多。这与合成原料和硼杂环化反应倾向有关，一般合成是烯丙胺、烯丙醇和烯丙基硫醇等类双官能团的脱氢-硼氢化。例如，可方便地制得1-氮-2-硼杂环戊烷衍生物（**112a**）、（**113a**）[233~235]，1-氧-2-硼杂环戊烷衍生物（**114**）、（**115a**）[236~241]和1-氮-5-硼杂双环[3.3.0]辛烷（**116**）[242]等衍生物。其中（**115a**）可为各种1-氧-2-硼杂环烷衍生物（R＝氢、氯、烯丙基、烷基、芳基、烷氧基、烷硫基和氨基等），有关化学已在国际硼化学会议（IME Boron Ⅶ）上报告过[243]。如式（134）～（137）所示。



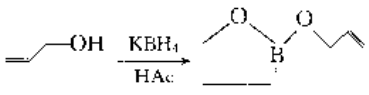
(134)

(**112a**)

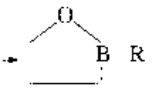


(135)

(**113a**)

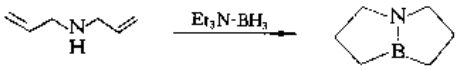


(**114**)



(136)

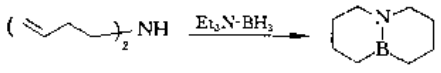
(**115a**)



(137)

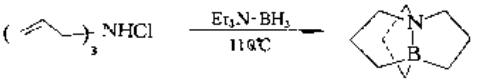
(**116**)

由二(3-烯丁基)胺经硼氢化-脱氢反应得到的1-氮-6-硼杂双环[4.4.0]癸烷（**117**）是硼氮杂萘的前体[244]。稳定的网络状硼氮三环化合物（**118**）也由二烯丙胺盐酸盐的硼氢化反应制得[245]。如式（138）、式（139）所示。



(138)

(**117**)



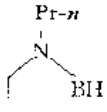
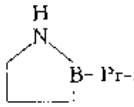
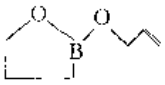
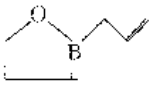
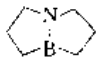
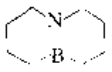
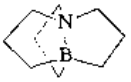
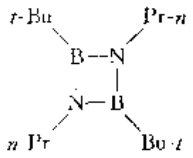
(139)

(**118**)

### 5.4.2. BYY环系

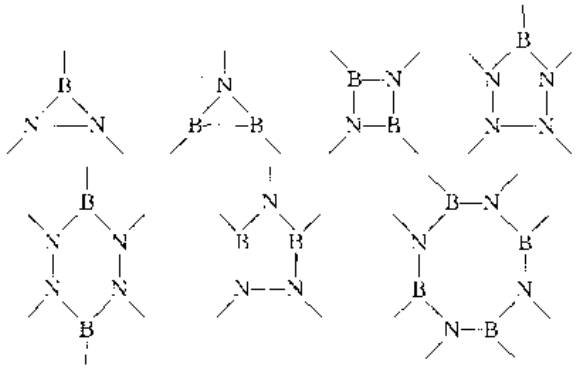
仅含B—N键的环状体系除硼氮六环外还有很多，其中包括三元至八元环[78,246-247]。例如2，4-二叔丁基-1，

表 11　有机杂硼杂环烷类化合物

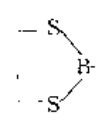
| 编号 | 化合物名称 | CAS 登录号 | 化学式 | 熔点 C | 沸点 C | 相对密度 $d_4^{20}$ | 折射率 $n_D^{20}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| (112) | 1-正丙基-1-氮-2 硼杂环戊烷 | |  | 77～80（二聚体） | | | |
| (113) | 2-正丙基 1-氮-2 硼杂环戊烷 | [5357-09 5] |  | | 47～48 (28mmHg) | 0.889 | 1.4732 |
| (114) | 2-烯丙氧基-1-氧 2-硼杂环戊烷 | |  | | 约 55 (15mmHg) | 0.9729 | 1.4489 |
| (115) | 2 烯丙基-1-氧 2-硼杂环戊烷 | |  | | 49～50 (50mmHg) | 0.8616 | 1.4308 |
| (116) | 1-氮-5-硼杂双环[3.3.0]辛烷 | |  | 138～139 | 145～146 | | |
| (117) | 1-氮-6-硼杂双环[4.4.0]癸烷 | [18903-54-3] |  | 81～84 (27mmHg) | | 1.4837 (24℃) | |
| (118) | 1-氮-5-硼杂三环[3.3.3.0$^{1,5}$]十一烷 | |  | 123 | | | |
| (119) | 2,4-二叔丁基-1,3-二异丙基-1,3-二氮 2,4-二硼杂环丁烷 | [104316-60-1] |  | 85 | 约 50 (0.01mmHg，升华) | | |

注：1mmHg＝133.322Pa。

3-二异丙基-1,3-二氮-2,4-二硼杂环丁烷 [104316-60-1] **(119)**。



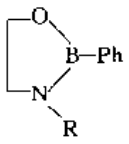
1,3-二氧-2-硼杂环烷类 [如 **(9)** ～ **(11)**]、1,3-二硫-2-硼杂环烷类 [如 **(81)**][1348]、1,3-二氮-2-硼杂环烷类 [如 **(120)**][2419]等代表性化合物都作过合成和性质研究。例如，在 1,3-二氮-2 硼杂环戊烷或环己烷体系中，由于可以制得在硼上有各种有机和无机取代基的衍生物，因而有极丰富的化学[78]。如式 (140)、式 (141) 所示。

$$PhBCl_2 + HSCH_2CH_2SH \xrightarrow[-2HCl]{CH_2Cl_2} \text{  } \quad (140)$$

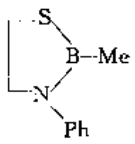
$$RB(NMe_2)_2 + MeNHCH_2CH_2NHMe \xrightarrow{2HNMe_2} \text{  } \quad (141)$$

**(120)**

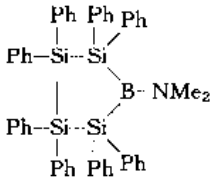
各种混杂的硼杂环烷系统也已充分研究过，如(121)、(122)。杂原子除N、O、S外，尚有Si、Sn、Se、P等，如(123)[15,78]。还有二硼杂的，如2,5-二氯-1-甲基-1-氮-2,5-二硼杂环戊烷 [70530-35-7] (124)[250]。



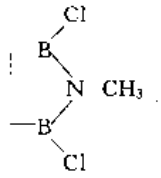
(121)



(122)



(123)

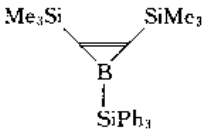
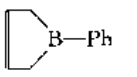
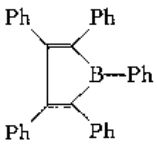
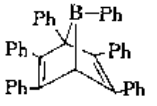
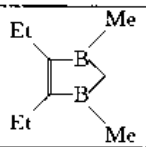
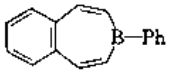
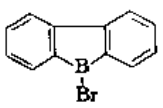


(124)

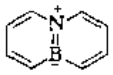
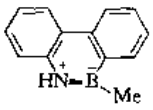
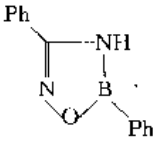
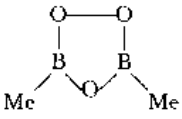
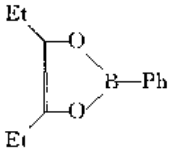
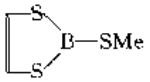
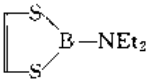
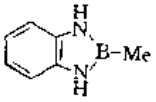
## 5.5. 硼杂环烯和硼杂芳环

由于不饱和环上硼的2$p$空轨道可参与$\pi$体系共轭作用，形成更为非定域的$\pi$体系，甚至符合Hückel规则生成硼杂芳环，特别是硼-氮键与芳香族中的碳-碳键等电子、等轨道关系，很早就引起硼化学家的注意，把氮硼杂芳环作为一种新型的芳香化合物进行合成和研究，如有无机苯之称的硼氮六环类，从而突破了原来的芳香体系。以后又拓广硼氮杂环，探讨了大量的含氧、硫、磷等其他与硼一起参与共轭的硼杂环、硼杂芳环体系。近来又发现不饱和硼杂环和硼杂芳环可作为有机金属络合物的配位体参与三维芳香化而形成硼簇类化合物。发现这类硼杂小环与小碳硼烷的转化，更认识到这类硼杂环在有机硼杂环体系中占重要地位。某些硼杂环烯类和硼杂芳环系化合物列于表12。有关硼杂环化学除有机硼化学专著外，有很多评述可参考[15,78,197,251~254]。

表12 有机硼杂环烯和芳环类化合物

| 编号 | 化合物名称 | CAS登录号 | 化学式 | 熔点 C | 沸点 C |
|---|---|---|---|---|---|
| (125) | 2,3-双(三甲硅基)-1-三苯硅基硼杂环丙烯 | [90670-79-4] |  | 黄色油状物 | |
| (126) | 1-苯基硼杂3环戊烯 | [84017-49-2] |  | | 28 (0.0008mmHg) |
| (127) | 五苯基硼杂环戊二烯 | [20195-59-9] |  | 120 175(分解) | 243~245 |
| (128) | 1,2,3,4,5,6,7-七苯基硼杂双环[2.2.1]庚二烯 | [56859-33-7] |  | 210 | |
| (129) | 4,5-二乙基-1,3-二甲基-1,3-二硼杂-4-环戊烯 | [81620-71-5] |  | | 73~75 (30mmHg) |
| (130) | 3-苯基-3*H*-苯并硼杂环庚三烯 | [16703-13-2] |  | 134~137 | |
| (131) | 9-溴-9-硼杂芴 | [97322-60-6] |  | 86 | 126 (0.5mmHg) |

续表

| 编号 | 化合物名称 | CAS 登录号 | 化 学 式 | 熔　点<br>℃ | 沸　点<br>℃ |
|---|---|---|---|---|---|
| (132) | 10-氮-9-硼杂芳萘 | [1425-58-7] |  | 48～49 | |
| (133) | 9-甲基-10-氮-9-硼杂芳菲 | [15813-13-5] |  | 103～104 | |
| (134) | 2,4-二苯基-1-氧-3,5-二氮-2-硼杂-4-环戊烯 | [5319-62-0] |  | 164 | |
| (135) | 3,5-二甲基-1,2,4-二氧-3,5-二硼杂环戊烷 | [31083-12-2] |  | −54.5～−52.5 | 58.8 |
| (136) | 4,5-二乙基-2-苯基-1,3-二氧-2-硼杂茂 | |  | | 118～119<br>(11mmHg) |
| (137) | 2-甲硫基-1,3-二硫-2-硼杂茂 | [75126-79-3] |  | | 90.5～93<br>(13mmHg) |
| (138) | 2-二乙氨基-1,3-二硫-2-硼杂茂 | [76174-85-1] |  | | 103～105 |
| (139) | 2-甲基苯并-1,3-二氮-2-硼杂茂 | [2479-65-4] |  | 94 | 30～40<br>(真空升华) |

注：1mmHg＝133.322Pa。

### 5.5.1.　硼杂环烯和杂硼杂环烯

硼杂环丙烯（borirene）似乎是最小的硼杂芳环，它要靠大的取代基团才稳定。已合成了 2,3-双（三甲硅基）-1-三苯硅基硼杂环丙烯（**125**）和三（2,4,6-三甲基苯基）硼杂环丙烯（**140**），如式（142）、式（143）所

示[255-256]。

$$BBr_3+3Ph_3SiLi \xrightarrow[-LiBr]{-70\,^\circ C} B(SiPh_3)_3 \xrightarrow[-196\,^\circ C]{h\nu} [:BSiPh_3]$$

$$\xrightarrow[25\,^\circ C]{Me_3SiC\equiv CSiMe_3} \text{(125)} \qquad (142)$$

(125)

$$\text{(Mes)}_2\text{B—C}\equiv\text{C—Mes} \xrightarrow{300nm} \qquad (143)$$

(140)

(Mes=2,4,6-三甲基苯基)

G. E. Herberich 等合成了硼杂环戊烯(borole)类，并研究它们的质谱和核磁共振谱，如 1-苯基硼杂-3-环戊烯(**126**)[257]。硼杂环戊二烯类，如五苯基硼杂环戊二烯(**127**)，也被 J. J. Eisch 等研究过，可以作为有机钴、铁、镍、铂等络合物的配体，又是七苯基-7-硼杂双环[2.2.1]庚二烯(**128**)的前体[258,259]。此外，二硼杂环戊烯($C_2B_3$)也作为类似的有机钴络合物的配体[260,261]。

V. A. Dorokhov 等合成了 1-氮-2-硼杂环戊烯[262]。

### 5.5.2. 硼杂芳环

硼杂苯(borabenzene)母体尚未制备过，而硼根杂苯(boratabenzene)是存在的，但仅制得它的钠盐(**141**)。它们作为有机金属夹心络合物的配位体已做了充分的研究[263-266]。

硼杂苯　　硼根杂苯(钠盐)

(**141**)

类似的硼杂芳烃有 9-硼杂蒽(9-boraanthracene)(甲硫醚络合物)、*B*-卤代的 9-硼杂芴(9-borafluorene)[如(**131**)]等[267,268]。

### 5.5.3. 硼氮杂芳环

硼氮杂芳环体系即使不计硼氮六环仍最为庞大，从最小的三元、五元、六元芳环到各种多环硼氮杂芳环，如硼氮杂萘(10,9-borazaronaphthalene)(**132**)、硼氮杂芴菲(10-methyl-10,9-borazarophenanthrene)(**133**)等都有[269,270]。值得一提的是，有机硼系统中的芳香性还包括反芳香性(antiaromaticity)等，命名时不加"芳"(aro)。

### 5.5.4. 其他杂硼杂芳环

其他杂原子如氧、硫、磷等，和氮类似，可参与大 π 体系，引申出各种杂硼杂芳环，如化合物(**134**)～(**139**)。与有机芳烃体系类似，这些芳环体系之间在结构和性能方面的类同和差异也是十分引人注目的。

## 5.6. 用 途

各类有机硼杂环既有各类有机硼烷的特性，又同时具有杂环特别是芳环、网络状环带来的热、水解等的稳定性。在利用有机硼化合物时常常考虑到该类中的环状成员，如硼酸酯中的 BIOBOR(**9**)，偏硼酸酯(**13**)、(**17**)，醇胺类硼酸酯(**14**)，有机硼烷中的硼杂金刚烷(**35**)，硼试剂中的 9-BBN(**34**)、CB(**12**)、手性硼杂环戊烷(**93**)等等。正在设计有可能用于阻燃剂、点火剂、MOCVD掺杂硼源、液晶材料等的环系有机硼化合物。

很多硼杂环现在用作有机金属络合物的配位体(见 6.4.)。令人感兴趣的还有，大量硼杂环有生理活性，作为苯环替代物的金刚烷衍生物的药物合成，有些本身有抗肿瘤作用和抗病毒、杀菌活性[271]。例如，俄罗斯化学家研究了热稳定、高水解稳定的具有抗病毒的硼氮化合物(**142**)～(**144**)[272-275]。

(**142**)　(**143**)　(**144**)

某些苯并或稠合的 1,2-二氮-3 硼杂芳苯衍生物也可作为抗菌药物[276-278]。

# 6. 硼簇化合物

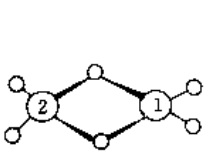
## 6.1. 硼烷类化学和硼簇体系总论

Alfred Stock 及其同事在 1912 年开始进行硼的氢化物的研究，直到 1936 年发现了一系列硼氢化合物，组成为 $B_nH_{n+4}$ 和 $B_nH_{n+6}$，命名为硼烷(boranes)[1]。1931 年起美国 H. I. Schlesinger 与 A. B. Burg 也研究硼氢化合物，并发表乙硼烷($B_2H_6$)(**145**)新的制备方法等一系列论文。第二次世界大战时期及以后，为发展火箭和喷气飞机的高能燃料，如烷基化的戊硼烷($B_5H_9$)和癸硼烷($B_{10}H_{14}$)，美国和前苏联都大量生产了这类硼烷燃料，从而奠定了硼烷化学的物质基础[1,4,5,279-283]。中国在 50～60 年代也开展过硼烷化学的研究，如中国科学院上海有机化学研究所和大连化学物理研究所制备了乙硼烷、戊硼

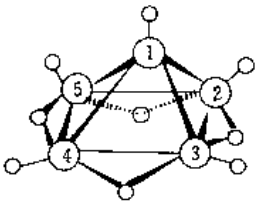
烷和癸硼烷及其衍生物。50 年代后，H. C. Brown 发展了硼氢化方法，使硼烷有机化同时又大大推进了有机化学，在合成领域独树一帜[9,10,73,74]（见硼氢化反应）。同时，W. N. Lipscomb 通过 X 射线衍射对硼烷的结构和反应性的理论研究也有所突破[5]。这些工作为发现和研究高活性的多面体硼烷及一类热力学和动力学稳定的碳硼烷（carboranes）等杂硼烷、多面体硼氢阴离子等多硼烷（polyboranes）和金属硼烷（metaloboranes）、金属碳硼烷（metallocarboranes）等硼簇化合物（B-cluster compounds）奠定了理论基础[11~14,284]。

### 6.1.1. 硼烷类化合物

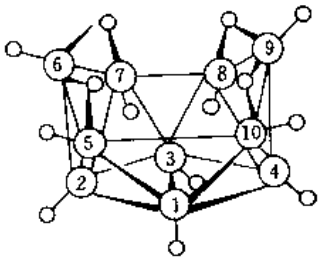
硼烷是一类含有 B—H″—B 和（开式或闭式结构的）B—B″—B 三中心键结构和多配位 H″ 的复杂硼氢化合物。由美国化学会（ACS）和国际纯化学与应用化学联合会（IUPAC）分别在 1989 年和 1990 年推荐和确定的命名法，以结构解说命名，否则会含糊混淆，但尚未被广泛接受[285]。同内可参考中国化学会的《无机化学命名原则（1980）》[286]；或者按照国外原始文献中的命名翻译汉化，有时直观画出结构图进行解说。一般中性硼氢化合物称为硼烷（borane），其阴离子称为氢硼酸根或氢硼根（borate），如 $BH_3$ 称为甲硼烷、$MBH_4$ 称为氢硼酸 M（盐）。多硼烷中硼原子数用天干或数字表示，氢原子数可用在名字后加括号的数字表示，如乙硼烷（6）、戊硼烷（9）、癸硼烷（14）。多面体上硼原子标数如下：




乙硼烷




戊硼烷




癸硼烷

硼烷多面体有开、闭式构架，可加上开式（*nido*，*arachno*，*hypo*）、闭式（*closo*）以示结构特性。硼烷中硼和氢都可被其他原子代替，这样有杂硼烷、碳硼烷、金属硼烷等衍生物以及卤代硼烷、有机硼烷等衍生物，由此构成庞大的硼簇体系。主要的未取代的硼烷列于表 13。

低级硼烷如乙硼烷（**145**）和戊硼烷（**147**）对氧和湿气很敏感，反应激烈，往往自燃、易爆。硼烷有氢、氢化铍那样的较高的燃烧热值，如式（144）所示。

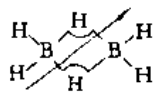
$$B_2H_6+3O_2 \longrightarrow B_2O_3+3H_2O \quad \Delta H^0=-2165kJ/mol \tag{144}$$

含有 75~98%乙硼烷的空气混合物在空气中遇火花即爆炸，即使没有火种，只要它的浓度超过 0.5%（体积），在空气或氧气中也会爆炸[287]。癸硼烷（**150**）因剧毒（有花生米香味，闻到已轻微中毒）又易爆炸而不可敲开搬动，即使在四氯化碳中也比硝化甘油还危险，只可在惰性气氛下小心操作[288]。

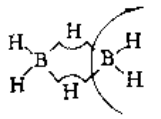
硼烷是 Lewis 酸，与氨、胺类配体络合。中性的碱可使乙硼烷发生对称和不对称的两种断裂。通常较大的碱或弱的给予体按对称方式断裂；而与碱金属氢化物（MH）、氨反应则发生不对称断裂，生成四氢硼酸盐 $MBH_4$ 和 $[H_2B(NH_3)_2]^+[BH_4]^-$，如式（145）、式 146）所示。

表 13　硼烷类化合物

| 编号 | 化合物名称 | CAS 登录号 | 化学式 | 熔点 C | 沸点 C |
|---|---|---|---|---|---|
| (145) | 乙硼烷（6） | [19287-45-4] | $B_2H_6$ | −164.9 | −92.6 |
| (146) | 丁硼烷（10） | [18283-93-7] | *arachno*-$B_4H_{10}$ | −120 | 18 |
| (147) | 戊硼烷（9） | [19624-22-7] | *nido*-$B_5H_9$ | 46.6 | 48 |
| (148) | 戊硼烷（11） | [18433-84-6] | *arachno*-$B_5H_{11}$ | −123 | 63 |
| (149) | 己硼烷（10） | [23777-80-2] | *nido*-$B_6H_{10}$ | −62.3 | 108 |
| (150) | 癸硼烷（14） | [17702-41-9] | *nido*-$B_{10}H_{14}$ | 99.6 | 213 |
| (151) | 八氢三硼酸根（−1） | [12429-74-2] | *arachno*-$B_3H_8^-$ | 钠盐为 $NaB_3H_8$ | |
| (152) | 十氢十硼酸根（−2） | | *closo*-$B_{10}H_{10}^{2-}$ | 一般为铵盐、碱金属盐 | |
| (153) | 十二氢十二硼酸根（−2） | | *closo*-$B_{12}H_{12}^{2}$ | 一般为铵盐、碱金属盐 | |




$$2LBH_3 \quad (145)$$




$$[L_2BH_2]^+[BH_4]^- \quad (146)$$

Lewis 碱可使癸硼烷同时充当 Brönsted 酸和 Lewis 酸，与弱碱反应不直接去质子，而是放出氢，并在 6、9 位上配位，产生一个 $B_{10}H_{12}L_2$ 络合物（**153a**），如式（147）所示。

$$B_{10}H_{14}+2L \longrightarrow B_{10}H_{12}L_2+H_2 \quad (147)$$

（**153a**）

（$L=CH_3CN$，$R_3N$，$R_2S$）

它是合成非常稳定的闭合的硼烷阴离子 $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ 和碳硼烷 1,2-$C_2B_{10}H_{12}$ 的关键中间体[289,290]。

乙硼烷与含 B--B 键的硼烷阴离子反应可使硼烷多面体扩笼。$B_{10}H_{14}$ 与 $[BH_4]^-$ 反应也可扩笼到 $[B_{11}H_{14}]^-$。硼烷的制备、生产和性质已有专著可参考，四氢硼酸根化学也有综述[291]。闭合的硼烷阴离子（**152**）、（**153**）最早由 M. F. Hawthorne 等在 1959～1960 年合成，目前通过 $KBH_4$ 的热解可方便地制得[292～294]。硼烷阴离子 $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ 又可酸化开笼制得 $B_{10}H_{12}L_2$ 络合物［如（**154**），$L=R_2S$］[295]。

乙硼烷（**145**）由 Callery 公司采用硼氢化钠与三氟化硼的反应生产。实验室量制备方法，可在搅拌下滴加三氟化硼-乙醚络合物到硼氢化钠的二甘醇二甲醚（diglyme）溶液中去，如式（148）所示。

$$3NaBH_4+4Et_2OBF_3 \xrightarrow{\text{二甘醇二甲醚}} 2B_2H_6+3NaBF_4+4Et_2O \quad (148)$$

戊硼烷（9）（**147**）的生产，由乙硼烷通过热管，控制温度、压力和流量，防止进一步裂解产生高级硼氢化物。癸硼烷（14）（**150**）的生产，也由乙硼烷通过热管，控制温度、压力和流量制备，裂解温度 120～140℃。固体产物用溶剂从反应器中提取出来，用升华方法纯化。实验室可在 100～200℃下加少量甲醚作催化剂，通乙硼烷进行气相裂解。也有用乙硼烷在溶液相进行裂解工艺。

大多数硼烷是非常活泼的，难以搬运，只好就地制取。作为有用和重要的化学品，如选择还原剂和硼氢化试剂，实验室自己制备和操作时要特别小心。有些硼烷试剂已商品化，如 BMS（9.8mol/L）和 $BH_3$-THF（1mol/L）溶液，甚至有钢瓶装的乙硼烷，但价格较贵。癸硼烷（14）在 1991 年报价为 10000 美元/kg。

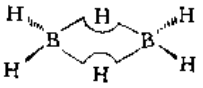
乙硼烷的胺加成物在半导体工业中有重要作用，在 MOCVD 工艺中对半导体硅和锗片掺杂。它在 600～700℃高温下分解成高纯度的元素硼。它与烃类一起裂解可得到碳化硼，与氨一起裂解可得到氮化硼。另外又可作硼纤维原料。$^{10}B$ 同位素制成的捕获中子材料在核工业上有特别应用。

### 6.1.2. 硼烷类硼簇结构和三角多面体系统

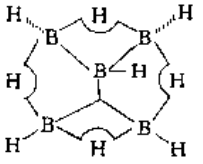
硼烷的结构是基于 BBB、BHB、HBH 等的缺电子多中心键，由此形成了多面体簇状结构。实际上，多面体硼烷、杂硼烷、碳硼烷、金属硼烷、金属簇和某些碳阳离子等笼状化合物都有共同的电子规则，构成独特的簇化学。这个电子理论比经典的 Lewis（电子对、八隅体）、Sidwick（过渡金属络合物）、Hückel（芳香体系）等理论有所突破，其中较著名的有 Lipscomb 的三中心局域化价键理论[6,17]、Wade 规则[296]、Rudolph 的 PERC 理论及改进的 CNPR 理论[8]；R. E. Williams 对硼簇体系的构造模式理论对于簇状分子的可能结构、理想的几何构型、可能的异构体和它们之间的转化模式等有很精确的解说[14,297]；中国化学家卢嘉锡对硼烷、碳硼烷和杂硼烷等原子簇的价键结构和分子构型也做过阐明[298]。

通常硼烷结构用 BHB（桥氢）和 BBB 三中心键以及常规的二中心键（包括 B--B 键和末端 B—H 键）表示，举例如下。

乙硼烷的桥氢结构式：



戊硼烷（9）的一个共振价键结构（*nido*-$B_5H_9$，*styx* =4120）：



当硼烷组成为 $[B_pH_{q+c}]^{c-}$，$c$ 为电荷，并设 $s$ 为桥氢键 BHB 数，$t$ 为三中心 BBB 键数，$y$ 为 B--B 键数，$x$ 为 B--H 上额外氢原子数，则有如下方程式：

$$\begin{cases} s+x=q+c \\ s+t=p+c \\ t+y=p-c-\dfrac{1}{2}q \end{cases}$$

由此可求解得到 4 个特征值，为 Lipscomb 的 *styx* 数，与各个硼烷化合物相对应。例如，$B_2H_6$ 为 2002，$B_5H_9$ 为 4120、3211、2302，$B_{10}H_{14}$ 为 4620、3711、2802[6]。

硼簇的多面体骨架是三角多面体（delta hedra）或三角多面体片（deltahedra fragments），簇状化合物可用系

**表 14　硼簇化合物几何结构体系**

| 顶数 | 闭式 | 开式<br>（鸟巢型） | 开式<br>（蛛网型） | 开式<br>（张网型） |
|---|---|---|---|---|
| 3 | | | | |
| 4 | | | | |
| 5 | | | | |
| 6 | | | | |
| 7 | | | | |
| 8 | | | | |
| 9 | | | | |
| 10 | | | | |
| 11 | | | | |
| 12 | | | | |
| 13 | | | | |
| 14 | | | | |

统化的三角多面体构架的几何体系表示[296]。完整的三角多面体可分为闭式和开式。闭式为 *closo*（闭合的三角多面体结构）。开式按开放程度（闭合度）又分3种：移去三角多面体最高级的一个顶，为 *nido*（鸟巢状）；再移去 *nido*-三角多面块开面上最高级的一个顶，也就是移去 *closo*-三角多面体上的两个顶，为 *arachno*（蛛网状）；进一步去顶成为 *hypo*（张网状）。

三角多面体及片的构架几何与电子计算规则为：*closo* 分子为 $2n-2$ 体系；*nido* 分子为 $2n+4$ 体系；*arachno* 分子为 $2n+6$ 体系；*hypo* 分子为 $2n+8$ 体系。由此可描述三角多面体及三角多面体块的笼状分子体系。硼簇化合物几何体系是理想的硼簇类（包括硼烷、碳硼烷、杂硼烷等）三角多面体或三角多面体块的几何结构描述系统[14]。硼簇的这种结构关系还适合于其他原子簇化合物，如碳氧离子和金属原子簇。表14中左列为4～14顶的闭式硼烷类多面体，右面分别为开式鸟巢型、蛛网型和张网型多面体。闭式硼簇有硼烷阴离子 $B_nH_n^{2-}$（$n=4$～14）、碳硼烷 $CB_nH_{n+1}$ 和 $C_2B_nH_{n+2}$，其中已分离到的多硼烷二阴离子有 $B_nH_n^{2-}$（$n=6$～12）。开式硼簇有不带 $BH_2$ 的鸟巢状（5～12顶）化合物、带 $BH_2$（或 $CH_2$）的鸟巢状化合物（3、4、7、11顶）和2～12个顶的张网状化合物[14]。

## 6.2. 碳硼烷类化学

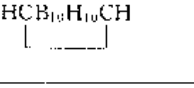
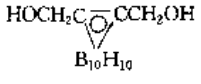
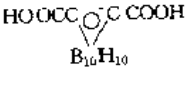
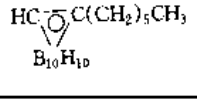
有机硼化合物的研究开始于高能组分硼氢化物，特别是含有机基团和B—C键的硼氢化物。60年代和70年代大量研究新型结构的碳硼烷，即碳硼氢化合物 $C_2B_nH_{n-2}$ 化学（carbaborane 或 carborane）[13]。

1963年，美国和前苏联的硼化学家以M. F. Hawthorne和L. I. Zakharkin为代表，同时首次报道了碳硼烷 $C_2B_{10}H_{12}$（$n=10$）和 $C_2B_3H_5$、$C_2B_4H_6$、$C_2B_5H_7$（$n=3$～9）的合成。$n=3$～5为小碳硼烷；$n=6$～9为中碳硼烷；$n=10$为大（高级）碳硼烷。与此同时，还发展了含杂原子的杂碳硼烷（heterocarborane），如P、S、Be、Al、Sn、Sb、Ge等，其中含金属元素的碳硼烷又可称为金属碳硼烷（metallocarborane）[12,284]；很多含过渡元素，如Fe、Co、Ni、Cr、Cu、Rb等；还有稀土元素，如U、Sm等。表15列出一些有代表性的碳硼烷类化合物。

### 6.2.1. $C_2B_{10}H_{12}$类碳硼烷化学

高级碳硼烷 $C_2B_{10}H_{12}$ 类（$n=10$），闭式碳硼烷，具有易制备、高度的稳定性和异常的化学结构和特性，是碳硼烷化学中的佼佼者。前苏联科学院元素有机化学研究所L. I. Zakharkin等进行过研究，研究工作非常系统、完整[299,300]。它具有正二十面体构型，有2个碳原子和10个硼原子，有固定的键长，C—C键长16.7nm，C—B键长17.0nm，B—B键长17.7nm。它有3种异构体，按笼上两个碳原子的相对位置，即1,2位、1,7位和1,12位碳硼烷，通常称为邻位、间位和对位碳硼烷（**154**）～（**156**）。结构式见表15。

**表15 碳硼烷类化合物**

| 编号 | 化合物名称 | CAS登录号 | 化学式 | 熔点 ℃ | 沸点 ℃ | 折射率 $n_D^{25}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| (154) | 邻位碳硼烷 | [16872-09-6] |  | 320 | | |
| (155) | 间位碳硼烷 | [16986-24-6] | $HCB_{10}H_{10}CH$ | 272～273 | | |
| (156) | 对位碳硼烷 | [20644-12-63] |  | 259～261 | 110 (0.1mmHg，升华) | |
| (157) | 1,2-二碳杂十二硼烷(12)-1,2-二甲醇 | [19610-37-8] |  | 303～304 | | |
| (158) | 1,2-二碳杂十二硼烷(12)-1,2-二羧酸 | [23835-80-5] |  | 223～225 | | |
| (159) | 正己基碳硼烷 | [20740-05-0] |  | | 326.7 101～102 (0.5mmHg) | 1.5211 |

注：1mmHg=133.322Pa。

6.2.1.1.　合成与重排反应

(1) 邻位碳硼烷的合成，多面体硼烷与炔烃闭笼反应　由癸硼烷 ($B_{10}H_{14}$) 在腈类溶剂中与乙炔反应，放出氢气，嵌入硼笼，生成硼-碳键，得到闭笼多面体 (**154**)。这是制备邻位碳硼烷的通用方法。癸硼烷与取代的炔烃反应可制得取代的邻位碳硼烷，如烷基、卤素、烷氧基和羧基取代的碳硼烷。但间位和对位的碳硼烷不能直接由癸硼烷或其他硼烷与炔烃反应制得。反应实质上是由癸硼烷与 Lewis 碱 (乙腈、叔胺和硫醚) 生成的络合物 (**160**) 与炔烃的闭笼反应，如式 (149)、式 (150) 所示。

$$B_{10}H_{14}+2L \longrightarrow B_{10}H_{12}L_2 + H_2 \qquad (149)$$

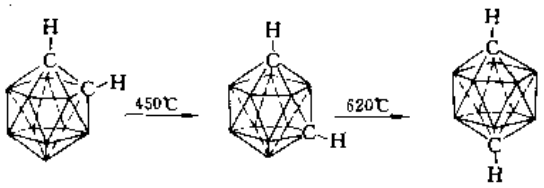
(**160**)

$$B_{10}H_{12}L_2 + RC{\equiv}CR' \longrightarrow H_2 + \underset{B_{10}H_{10}}{RC\bigcirc CR'} \qquad (150)$$

(L = $CH_3CN$, $R_3N$, $R_2S$; R, R′ = H, R, X, RO, RCO 等)

中国科学院上海有机化学研究所从国内易得的硼氢化钾出发，经 $[B_{10}H_{10}^{2-}]$ 制得了碳硼烷，改进了 W. E. Hill 等的路线[294,295,301]。

(2) 热重排反应和间位、对位碳硼烷的合成　由邻位碳硼烷加热，发生笼上碳原子的转位重排，可制得间位和对位碳硼烷[302]。据 D. Grafstein 和 E. Dvorak 报道，加热到 450℃，可得间位碳硼烷；由 T. Haiying 报道，加热到 600℃以上，可得到对位碳硼烷。如式 (151) 所示。



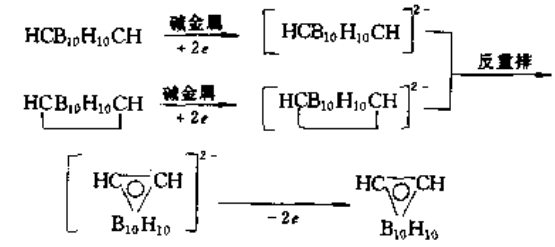
(151)

而 L. I. Zakharkin 测定结果表明这是热平衡混合物，例如，在 620℃时，间位占 52%，对位占 48%[303]。

碳硼烷笼架的重排机理有菱形-四方-菱形 (diamond-square-diamond)、改良的菱形-四方-菱形、三角面旋转 (triangular rotation)、五角旋转、开笼闭笼过程 (opening closing process) 等解说，并可推广到硼簇体系其他笼架重排[304]。

(3) 间位、对位碳硼烷反热重排反应[303]　在低温下间位和对位碳硼烷经碱金属作用，加两个电子，生成双阴离子碳硼烷，可发生反重排反应，回到邻位碳硼烷，如式 (152) 所示。

1,2-碳硼烷　　1,7-碳硼烷　　1,12-碳硼烷



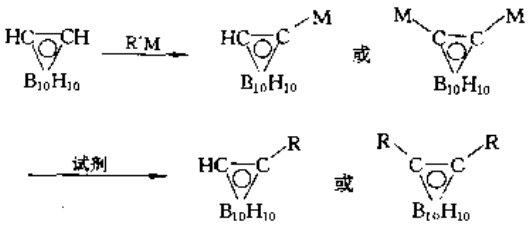
(152)

6.2.1.2.　物化性质　邻位、间位和对位碳硼烷都是高度结晶化合物。邻位、间位和对位碳硼烷的偶极距分别为 4.39D、2.75D 和 0D。

(1) 碳硼烷的稳定性　碳硼烷有极高的热和化学稳定性。间位和对位碳硼烷可耐热到 600℃。碳硼烷笼对酸、碱、氧化剂、还原剂和一般化学试剂都不起作用。这是由笼上电子高度非定域所决定的，可以认为碳硼烷是一种三维芳香性体系、簇状结构。应该说，碳硼烷的笼比芳烃或网状结构化合物更进一步立体芳香化，即簇化。这表明笼上的 B—H 和 C—H 键相当稳定，但也有特定的活性，由此已制得许多碳上和硼上的有机衍生物[300]。

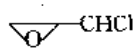
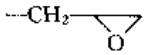
(2) 碳硼烷上 C—H 键的酸性和碳硼烷的碳上金属及有机衍生物　经测定，碳硼烷上的 C—H 键具有弱的 Lewis 酸性，邻位＞间位＞对位，p$K_a$ 值分别为 22.0、25.6 和 26.8。

碳硼烷碳上的氢容易被金属试剂如锂、钠、镁等取代，生成其金属衍生物。用有机锂、镁 (格氏试剂) 等方法可广泛合成碳硼烷碳上的有机衍生物。以邻位碳硼烷为例，重要的反应式见式 (153)。不过间位或对位碳硼烷也有类似的反应和衍生物，有的反应是单边的，有的是两个碳上分步或同时进行取代的。



(153)

(M = Li, Na, Mg)

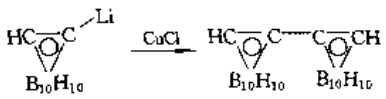
| 试　剂 | 取代基 R |
|---|---|
| RLi | —Li(**161**) |
| $CO_2$ | —COOH |
| HCHO | $—CH_2OH$ |
| $Br_2$ | —Br |
| S | —SH |
|  |  |
| $Me_2SiCl_2$ | $—SiMe_2Cl$ |
| ClNO($H_2$) | $—NH_2$ |
| $O_2$ | —OH |
| $CH_3COCl$ | $—COCH_3$ |
| ClNO | —NO |

| | |
|---|---|
| $CF_2=CF_2$ | $-CF=CF_2$ |
| $CH_2=CHCH_2Br$ | $-CH_2CH=CH_2$ |
| $CH_3HgCl$ | $-HgCH_3$ |
| $BrRe(CO)_5$ | $-Re(CO)_5$ |
| $CCl_4$ | $-Cl$ |
| RX(KOH THF-冠醚) | $-R$ |
| $R_nMX$ | $-MR_n$ |

在碳上有机基团取代的碳硼烷，早期除用癸硼烷与取代炔烃反应制备外，主要通过有机锂方法，把锂基碳硼烷（**161**）作为合成中间体。近年来，在相转移条件下，较易制备各种碳上取代的碳硼烷衍生物。有关碳硼烷化学可见参考文献[13，299，300，303，305]。

70年代左右主要兴趣在获得特种性能的碳硼烷聚合物，利用碳硼烷核的高度热稳定性和有较大的捕获中子截面，制备了大量的碳硼烷基的有机化合物、高分子单体及其聚合物和元素（金属）有机衍生物。近期在改进合成已知的C-取代的碳硼烷衍生物，以便用于新材料和生化医药研究中，特别是用于硼中子捕获治疗癌（BNCT）。

（3）双核碳硼烷　锂基碳硼烷经氯化亚铜作用发生偶合，生成双核碳硼烷（**162**），如式（154）所示。

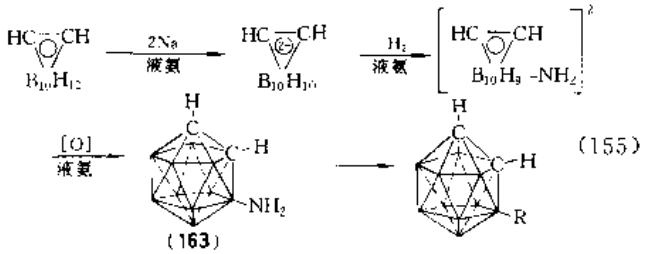


（154）

（**162**）

（4）碳硼烷的硼上有机衍生物的合成　碳硼烷笼上硼的B—H键与C—H键不同，不具有酸性，不能被金属取代。先生成硼上卤代的碳硼烷，但难以进一步进行取代反应。

合成*B*-取代的碳硼烷是邻位碳硼烷首先引入一个氨基（$-NH_2$），然后在此基础上经热重排把硼笼核变成间位或对位的*B*-氨基碳硼烷，或把氨基转化为多种硼上有机或元素有机衍生物。1967年L. I. Zakharkin和V. N. Kalinin首先制得了*B*-氨基碳硼烷（**163**）[306]。有关硼笼上的硼上取代物还在探索，最近又取得了很大进展。为了与一般有机衍生物作比较，合成了硼上多种取代的碳硼烷衍生物，其中有烷基、芳基、羟基、羧酸和氨基，还有卤素和硫甚至有机金属等衍生物，如式(155)所示[306]。

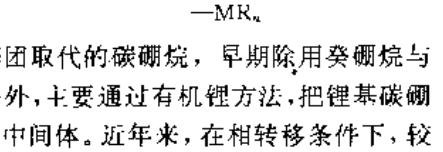


（155）

（**163**）

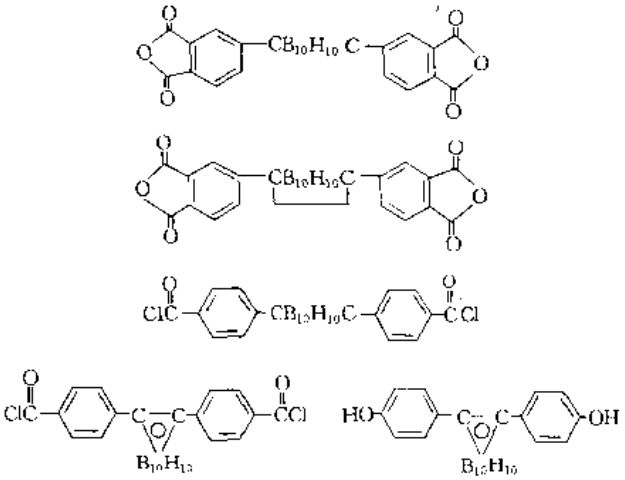
（R=OH, F, NC, NCO, CN, COOH, COPh, $CH_2OH$, $Fe(CO)_2Cp$, HgCl 等）

（5）碳硼烷类聚合物单体　碳硼烷类衍生物的重要领域是高分子新材料的研究，其中有聚酯、聚氨酯、聚烯、聚丙烯酸酯等，期望有特种性能。例如70年代，有硅硼橡胶具有高热、空气和化学稳定性，可耐400～800℃高温，如式（156）所示。



（156）

类似的单体有$OCNCB_{10}H_{10}CNCO$、$H_2NCB_{10}H_{10}CNH_2$、$ClCOCB_{10}H_{10}CCOCl$等。含芳环的高分子往往有加和性质，有一定的理论和实际意义。有很多关于碳硼烷基聚合物化学的综述，如前苏联科学院元素有机化合物研究所高分子化学家V. V. Korschak和L. I. Zakharkin等的研究成果[307]：



## 6.2.2. 其他碳硼烷化学

碳硼烷是一类含碳的多面体硼烷，具有独特的多面体簇状结构和特性，引起化学家们极大的兴趣。除了代表性的正二十面体的$C_2B_{10}H_{12}$类碳硼烷外，人们还发现多种含碳的硼簇，有1个碳的，有2个碳而不是正好二十面体的，有3个、4个碳的等等小的（笼大小）和大的（指8个顶及以上的笼）碳硼烷。早在50年代，美国Olin Mathiesen公司就发现了一系列小碳硼烷$C_2B_nH_{n+2}$（$n=3\sim5$），即$C_2B_3H_5$（**164**）、$C_2B_4H_6$（**165**）和$C_2B_5H_7$（**166**）。

小碳硼烷的一般制备方法有两种：①由二十面体的大碳硼烷降解；②由低级硼烷如$B_4H_{10}$和$B_5H_9$与炔烃直接反应。通过降解方法已制得了各种中间碳硼烷$C_2B_nH_{n+2}$（$n=6\sim9$）[308]。用$B_5H_9$作原料直接与乙炔连续气流发生热反应（500～600℃），可得到总产率70%的小碳硼烷产物［（**164**）：（**165**）：（**166**）约1：5：5］[309]。在碱催化下类似的反应可得到开式（鸟巢型）碳硼烷2,3-$C_2B_4H_8$（**167**）[310]。如式（157）、式（158）所示。

$$B_5H_9 + CH{\equiv}CH \longrightarrow 1,5\text{-}C_2B_3H_5 + 1,6\text{-}C_2B_4H_6 + 2,4\text{-}C_2B_5H_7 \quad (157)$$

(164)　(165)　(166)

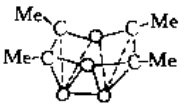
$$B_5H_9 + CH{\equiv}CH \xrightarrow{L} nido\text{-}2,3\text{-}C_2B_4H_8 + L{\cdot}BH_3 \quad (158)$$

(167)

捷克化学家 B. Stibr 曾制备了一些更开放的碳硼烷，如张网型 (*arachno*-) 6,9-$C_2B_8H_{14}$[311]。他对 $C_2B_{10}H_{12}$ 以外的碳硼烷类化合物做了详细的评述[312]。通常闭式碳硼烷的热稳定性比相应的开式碳硼烷要高，因而鸟巢型或张网型碳硼烷热解会得到一个或几个闭式碳硼烷。

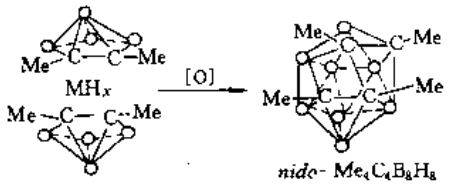
*nido*-7-$CB_{10}H_{12}$类是 1 个碳的大碳硼烷典型例子，由癸硼烷与氰化物反应后经酸性的离子交换柱制备，产率很高[313]。闭式单碳碳硼烷的例子有 [*closo*-2-$CB_{11}H_{11}$]$^-$ 等阴离子[314]；单碳小碳硼烷如闭式-1-$CB_5H_7$、鸟巢型-2-$CB_5H_9$ 也已得到[315,316]。

四碳碳硼烷类有 $C_4B_{n-4}H_n$ 和 $C_4B_8H_8$ 等系列，属鸟巢型开式 (*nido*-) 硼簇化合物，例如 4,5,7,8-$C_4B_4H_6$ (**168**) 和 $R_4C_4B_8H_8$ [如 (**169**)] 的结构较开放[317,318]。R. N. Grimes 等发现，这类化合物的合成需要经过过渡金属媒介，将闭式的金属碳硼烷中两个鸟巢型碳硼烷配位体进行面对面的并合[319,320]。例如，$Me_4C_4B_6H_8$ (**169**) 可由 $[Me_2C_2B_4H_4]_2CoH$ 或 $[Me_2C_2B_4H_4]_2FeH_2$ 制得，如式 (159) 所示[321,322]。



*nido*-4,5,7,8-$Me_4C_4B_4H_8$

(**168**)



(159)

*nido*-$Me_4C_4B_8H_8$

(**169**)

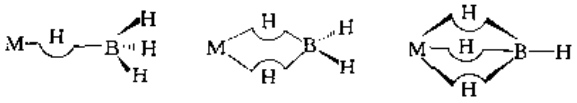
($MH_x$ = CoH 或 $FeH_2$)

## 6.3. 其他多面体硼烷

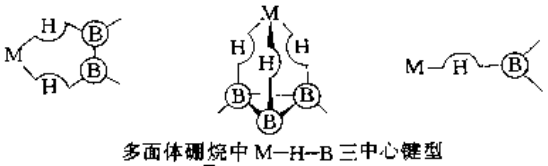
多面体硼烷的笼架中除含有硼、碳外，还可含有其他非金属和金属杂原子。这样的硼簇化合物有主族杂硼烷、杂碳硼烷、金属硼烷和金属碳硼烷。

多面体硼烷的金属衍生物的研究发展很快，主要有金属硼烷和金属碳硼烷以及硼杂环或碳硼烷作为配位体的金属夹心络合物。它们都具有硼簇化合物的结构和特性。金属有主族金属，也有过渡金属甚至稀土元素金属。

金属硼烷或金属碳硼烷中往往含有特有的 M—H—B桥键，金属原子与笼架上的硼通过桥氢连接，而且键结的结构很多，形成硼簇分子稳定化模式。



$MBH_4$中M—H—B三中心键型



多面体硼烷中 M—H—B 三中心键型
(Ⓑ为笼架上硼)

### 6.3.1. 杂硼烷

多面体硼烷笼架上可含碳(碳硼烷)、氮、硅、磷、硫、砷、硒、锑和碲等非金属或类金属元素，称为杂硼烷 (heteroboranes)。几个典型的氮代和硫代硼烷类化合物列于表 16。

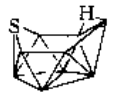
K. Base 等在 1975 年合成和鉴定了氮代壬硼烷类化合物，如 (**170**)[323]。研究较多的杂硼烷是硫代硼烷类，通常从癸硼烷出发制得。W. R. Pretzer 和 R. W. Rudolph 在 1976 年报道了多面体硫代硼烷 (**171**)、(**172**) 的合成，如式 (160) 所示[324]。

**表 16　杂硼烷类化合物**

| 编号 | 化合物名称 | CAS 登录号 | 化　学　式 | 熔点 C | 沸　点 C |
|---|---|---|---|---|---|
| (**170**) | 6-氮代壬硼烷(13) | [58920-21-1] | *arachno*-6-$NB_8H_{12}$ | 0 | 60(0.01mmHg) |
| (**171**) | 1-硫代癸硼烷(9) | [41646-56-4] | *closo*-1-$SB_9H_9$ | 216.5 | |
| (**172**) | 6-硫代癸硼烷(11) | [12447-77-7] | *nido*-6-$SB_9H_{11}$ | 76.5 | 70～90(0.1mmHg,升华) |
| (**173**) | 1-硫代十一硼烷(11) | [56464-75-6] | *closo*-1-$SB_{11}H_{11}$ | 325 | >240(升华) |
| (**174**) | 6,8-二硫代壬硼烷(9) | [63115-77-5] | *arachno*-6,8-$S_2B_7H_9$ | 103 | 50(0.01mmHg,升华) |

注：1mmHg=133.322Pa。

$$B_{10}H_{14}\xrightarrow[H_2O]{S_x^{2-}}[arachno\text{-}6\text{-}SB_9H_{12}]^-\xrightarrow[C_6H_6]{I_2}$$



*nido*-6-$SB_9H_{11}$

(172)

$$\xrightarrow{\triangle}$$

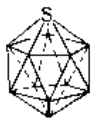


*closo*-1-$SB_9H_9$

(171) (160)

捷克化学家 J. Plesek 等在 1975 年发表了闭式硫代十一硼烷 (11) (**173**) 的制备和鉴定研究工作，运用了扩笼技术，如式 (161) 所示[325]。二硫代硼烷 (**174**) 及硫代碳硼烷 (如张网状 6,8-$CSB_7H_{11}$ [63115-78-6]) 也已制得[326]。

$$[6\text{-}SB_9H_{12}]^-\xrightarrow[\triangle]{H^+}7\text{-}SB_{10}H_{12}\xrightarrow{R_3NBH_3}$$



*closo*-$SB_{11}H_{11}$

(173) (161)

低一级的多面体硫代硼烷通过闭式硫代硼烷降解制得，如鸟巢状的 4-硫代壬硼烷 [59351-07-4] (**175**)，见式 (162)[324]。

$$closo\text{-}1\text{-}SB_9H_9\xrightarrow[CH_3OH]{KOH}[4\text{-}SB_8H_9]\xrightleftharpoons[-H^+]{H^+}nido\text{-}4\text{-}SB_8H_{10}$$

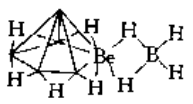
(175) (162)

### 6.3.2. 金属硼烷

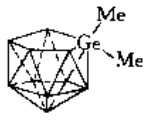
金属硼烷 (metalloboranes) 由英国化学家 N. N. Greenwood 及其同事们首先合成[327]。现在含有各种金属、带各种配体的金属硼烷正在加速制备，这门硼化学，金属簇、有机金属簇、有机金属夹心络合物、均相催化等化学杂交的新兴学科及其应用物理领域正在加速发展。

合成方法主要有两种：①在中性的硼烷或杂硼烷中插入带配位基的金属；②在硼烷阴离子中插入金属离子。另外通过金属交换或笼架重排也可获得新的金属硼烷。金属硼烷类例子列于表 17。

(1) 主族元素金属硼烷 硼烷多面体的顶被主族元素占据的金属硼烷，有铍 [如 (**176**)][328]、镁、汞、铝、铟、铊和硅、锗、锡等，都已合成。例如，1971 年 R. E. Loffredo 等合成和鉴定了 7-锗代十一硼烷 [34514-72-2] (**177**) 和 7-锡代十一硼烷 [34514-71-1] (**178**)，以后又合成了类似的硅代碳硼烷[329,330]。



(176)

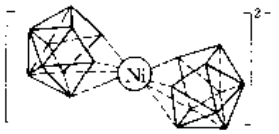


(177)



(178)

(2) 过渡元素金属硼烷 最早研究过的过渡元素金属硼烷是氢硼酸根络合物，如 $HMn_3(CO)_{10}(BH_3)_2$，它是具有 M—H—B 三中心键的簇状金属硼烷[331]。到 90 年代，差不多在硼簇体系的各位置中都可找到各种金属硼烷的例子。它们大都是癸硼烷的衍生物，通常包括金属，是具有 11 个顶的金属硼烷，如 $[M(B_{10}H_{12})_2]^{2-}$ (M=Zn,Cd,Hg,Co,Ni,Pd,Pt 等)。类似的还有 $[L_2N(B_{10}H_{12})]^{3-}$ 和 $[L_3M(B_{10}H_{12})_2]^{2}$，其中 $[B_{10}H_{12}]$ 可以作为二齿配位基，与金属相连的硼原子在 2、11 位和 3、8 位，金属处于 7 位。典型的例子为 (**179**)[332]。



$[Ni(B_{10}H_{12})_2]^{2-}$

(179)

闭式金属硼烷的首例是镍代硼烷 (**180**) 和二镍代硼烷 (**181**)[333]。闭式铁代十一硼烷化合物 (**182**) 也已分离得到，如式 (163) 所示[334]。

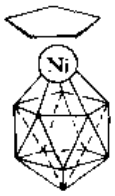
$$(Et_4N)_2B_{10}H_{10}+C_5H_5Fe(CO)_2I\longrightarrow$$

$$(Et_4N)_2(C_5H_5Fe^{III}B_{10}H_{10}) \quad (163)$$

(182)

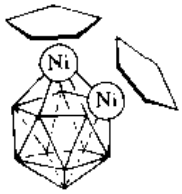
表 17 金属硼烷类化合物

| 编号 | 化合物名称 | CAS 登录号 | 化学式 | 熔点 C |
|---|---|---|---|---|
| (176) | 十氢五硼酸根(1−)四氢硼酸根(1−)铍 | [60923-64-0] | $Be(B_5H_{10})(BH_4)$ | −22 |
| (177) | 7,7-二甲基-7-锗代十一硼烷(14) | [35514-72-2] | $Me_2GeB_{10}H_{12}$ | 82～83 |
| (178) | 7,7-二甲基-7-锡代十一硼烷(14) | [35514-71-1] | $Me_2SnB_{10}H_{12}$ | 123～124 |
| (179) | 闭式-1,2-($\eta^5$-二茂基)-1,2-二镍代十二硼烷(10) | [55266-88-1] | *closo*-1,2-($\eta^5$-$C_5H_5$)-1,2-$Ni_2B_{10}H_{10}$ | 265(升华) |



[*closo*-($\eta^5$-$C_5H_5$)Ni($B_{11}H_{11}$)]$^-$

**(180)**



*closo*-1,2-($\eta^5$-$C_5H_5$)$_2$-1,2-$Ni_2B_{10}H_{10}$

**(181)**

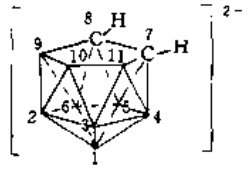
### 6.3.3.　金属碳硼烷

自过渡金属有机化学在 1951 年二茂铁（ferrocene）的合成和 1954 年建立分子轨道（MO）理论以后，最引人注目的进展是 1964 年 M. F. Howthorne 发现了闭合二十面体碳硼烷的碱降阶产生相应的阴离子；1965 年合成了第一个金属（铁）碳硼烷（**183**），如式（164）所示[12,335]。

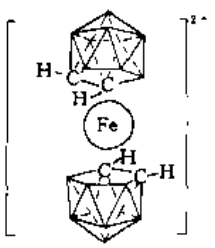
$$B_{10}H_{14}\xrightarrow[-H_2]{Et_2S}[EtS]_2B_{10}H_{12}\xrightarrow[-H_2]{HC\equiv CH}$$
$$1,2\text{-}C_2B_{10}H_{12}\xrightarrow[H_2]{KOH/EtOH}[7,8\text{-}C_2B_9H_{12}]^-\xrightarrow{NaH}\qquad(164)$$
$$[7,8\text{-}C_2B_9H_{11}]^{2-}\xrightarrow{FeCl_2}[Fe^{II}(nido\ C_2B_9H_{11})_2]^{2-}$$

**(183)**

这种鸟巢状碳硼烷笼中间体 [*nido*-7,8-$C_2B_9H_{11}$]$^{2-}$ 阴离子，具有 $C_2B_3$ 五元环开面，类似于 $Cp^-$ 的轨道对称性和能级，可以与金属轨道相互作用，容易转化为闭合的 12 顶 $MC_2B_9$ 簇的金属碳硼烷，成为碳硼烷配体的金属夹心络合物[12]。



[7,8-$C_2B_9H_{11}$]$^{2-}$ 配位基



**(183)**

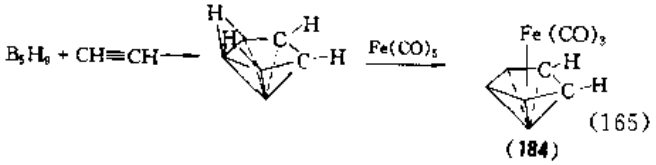
碳硼烷是碳的硼簇化合物，而金属碳硼烷是金属原子嵌入碳硼笼或用碳硼烷作配位基的 $\pi$ 金属络合物，以过渡金属为主，也有不少第Ⅰ、Ⅱ和 *N* 主族金属元素，仍有高度稳定性，也是簇状化合物。由于它们的种类变化无限，结构物性异常特别，突破了经典化学领域，交叉于硼烷化学、碳硼烷化学、多面体笼状分子化学、过渡金属络合物化学、金属簇、金属键、有机金属化学等新的近代化学领域，有巨大的理论和潜在的应用意义。

自 1965 年 Hawthorne 等首次制备铁碳硼烷以来，根据簇状结构键的定性理论系统研究金属碳硼烷的合成路线相当成功。形式上是碳硼烷骨架上一个或多个 BH 基团被金属原子或带配位基的金属原子取代而得到的衍生物，仍是多三角面的多面体。可以是闭合的，也可以是开式构架、缺顶的多面体，因而具有类似的硼簇几何。可按金属碳硼烷的金属、顶数、其他配位基等进行分类和检索[336]。

近 30 年来，各种金属碳硼烷大量合成，配位基除鸟巢状碳硼烷笼外，还有其他非闭合型的碳硼烷笼作为配位基；碳硼烷笼也可大可小，金属碳硼烷的顶数可为 13（12 顶碳硼烷加帽）、14（13 顶扩笼）、12、11、10、9、8、7、6 等等；金属可以是一个或多个，还可以为异核；除过渡金属如 Cr、Mo、W、Fe、Co、Ni、Ti、Zr、V、Pt、Pb、Rh、Cu、Au、Hg 等外，还有主族和非金属元素如 Be、Al、Ga、Ge、Sn、Pb 等和 P、Si 等，还有稀土元素如 U、Sm、Yb 等；一些金属原有的配位基如茂基、羰基、烯丙基、膦等也可以混杂，共同满足簇状稳定结构电子要求；整个簇可以是中性分子或阴离子。看来是没有限制的。代表性的例子见表 18，也可参考有关综述[78,336]。

6.3.3.1.　合成　金属碳硼烷类的结构特性是簇。它们的合成路线是设法把金属原子、离子或带配位基的金属原子（络合物）插入到碳硼笼构架中去。还可通过金属硼烷与炔烃闭笼反应。

（1）由开式鸟巢状碳硼烷合成[337]　R. N. Grimes 等用开式的 *nido*-碳硼烷与金属试剂反应，金属插进笼架的开面，失桥氢后生成闭合的多面体金属碳硼烷，例如 $FeC_2B_4$ 簇（**184**），见式（165）[338]。



**(184)**　(165)

很多闭式碳硼烷容易转化成开式碳硼烷，这样也可与金属、金属离子或金属络合物反应（金属插入反应）经扩笼生成金属碳硼烷[338~343]。通式见式（166）、式（167）。

表 18 金属碳硼烷类化合物

| 编号 | 化合物名称 | CAS登录号 | 化学式 | 性质 |
|---|---|---|---|---|
| (183) | 双[π-($C_2B_9H_{11}$)基]铁'(2−) | [12541-50-3]<br>[51868-94-1] | [Fe'(7,8-$C_2B_9H_{11}$)$_2$]$^{2-}$ | 反磁性，如季铵盐($Me_4N$)' |
| (184) | (π-$C_2B_4H_6$)基三羰基铁 | [33362-89-9] | (2,3-$C_2B_4H_6$)Fe(CO)$_3$ | 熔点 0～15℃ |
| (185) | 双[π-($C_2B_9H_{11}$)基]镍'(2−) | [36548-55-7] | [Ni'(7,8-$C_2B_9H_{11}$)$_2$]$^{2-}$ | 150℃真空升华；约 265℃分解 |
| (186) | (π-7,8-$C_2B_9H_{11}$基)π-茂基铁(1−) | [37185-23-2] | [$\eta^5$ CpFe(7,8-$C_2B_9H_{11}$)]$^-$ | 反磁性，如季铵盐[$(Me_4N)^+$，熔点 158℃] |
| (187) | (π-7,9-$C_2B_9H_{11}$基)π-茂基铁 | [41077-34-3] | $\eta^5$-CpFe(7,8-$C_2B_9H_{11}$) | 顺磁性 |
| (188) | 铑碳硼烷催化剂 | 邻位[53687-46-0]<br>间位[53754-45-3]<br>对位[76287-18-8] | *closo*-($C_2B_9H_{11}$)RhH($PPh_3$)$_2$ | 氢化、烯烃异构化、酮氢硅基化的均相催化剂 |

$$closo\text{-}C_2B_nH_{n+2}+2e^- \longrightarrow [nido\text{-}C_2B_nH_{n+2}]^{2-} \quad (166)$$

$$2[nido\text{-}C_2B_nH_{n+2}]^{2-}+M^{x} \longrightarrow [commo\text{-}M(C_2B_nH_{n+2})_2]^{x-4} \quad (167)$$

(2) 由闭合多面体碳硼烷碱降级、扩笼或金属直接插入合成用 Hawthorne 发展的由多面体碳硼烷$C_2B_{n-2}H_n$系列扩笼技术，适用于大碳硼烷（邻位或间位碳硼烷$C_2B_{10}H_{12}$）和某些小碳硼烷$C_2B_3H_5$、$C_2B_4H_6$、$C_2B_5H_7$、2,3-$C_2B_6H_8$[349]。该技术有 3 种方法：

① 碱降级技术，去一个 BH 顶生成开笼阴离子，然后加金属原子生成金属碳硼烷；

② 还原开笼，保持原硼笼，然后插入金属原子扩笼成金属碳硼烷；

③ 直接在高温气相反应插入金属。

无数的金属碳硼烷的合成基于 *nido*-7,8-$C_2B_9H_{11}^{2-}$阴离子，反应中采用氧化还原、热解光照等条件和开笼闭笼、扩笼缩笼反应技术。例如，带茂基、羰基等各种配位体的金属碳硼烷的合成，如式(168)～(170)所示[345～347]。

$$[nido\text{-}C_2B_9H_{11}]^{2-}+[C_5H_5]^-+M^{2+} \longrightarrow [closo\text{-}(\eta^5\text{-}C_5H_5)MC_2B_9H_{11}]^- \xrightarrow{[O]} closo\text{-}(\eta^5\text{-}C_5H_5)MC_2B_9H_{11} \quad (M=Fe,Co,Ni,Cr) \quad (168)$$

$$[nido\ C_2B_9H_{11}]^{2-}+M(CO)_6 \xrightarrow[-3CO]{h\upsilon} [closo\text{-}(C_2B_9H_{11})M(CO)_3] \quad (M=Cr,Mo,W) \quad (169)$$

$$[nido\text{-}C_2B_9H_{11}]^{2-}+BrM(CO)_5 \xrightarrow[-2CO]{\triangle} [closo\text{-}(C_2B_9H_{11})M(CO)_3]^-+Br^- \quad (M=Mn,Re) \quad (170)$$

(3) 其他 从硼烷、金属硼烷或金属碳硼烷出发，也可以得到多种金属碳硼烷；硼进入金属簇的金属碳笼也试探过。

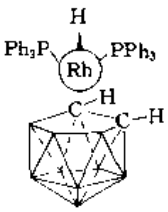
另外，R. N. Grimes 用有机硼杂环和小碳硼烷作为配位体，用金属加上芳烃芳环设计多种有机金属硼簇化合物（比金属碳硼烷含义更广），包括夹心和多层夹心络合物，可认为是另一种金属碳硼烷的合成路线[348]。

6.3.3.2. 性质和反应 对许多金属碳硼烷类化合物进行过 X 射线衍射研究，表明它们具有簇状结构，通常具有硼簇共有的三维芳香性 (superaromaticity) 特点，如笼架上可进行各种亲电取代反应（如溴化等）；可以进行扩笼(polyhedral expansion)、缩笼(polyhedral contraction) 反应和代位反应 (subrogation)[338～350]。例如，通过一个金属碳硼烷的降解可合成多核或异核的金属碳硼烷[351]。

金属碳硼烷可以像碳硼烷、杂硼烷那样发生笼架重排。D. F. Dustin 等研究了闭式金属碳硼烷($\eta^5$-$C_2H_5$)$CoC_2B_9H_{10}$的重排，发现了若干经验规律，便于控制重排[351]。

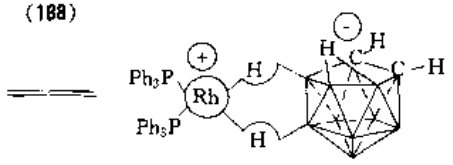
金属碳硼烷是硼簇体系中较有应用前途的一大类化合物。12～13 顶闭式金属碳硼烷往往具有高度的热、水解稳定性。很多铁碳硼烷有顺磁性［如 (187)[351]］或反磁性［如 (183)，(186)[335]］。另外，有些金属碳硼烷阴离子有疏水性，与某些金属离子结合后可从大量的水溶

液中分离出来，可利用作为高稀释放射性金属（如$^{137}Cs$[352]）水溶液的萃取剂。金属碳硼烷一般溶于有机溶剂，而中心金属原子的电性变化与笼架开闭（笼架金属与笼外金属间）的互变异构或氧化还原平衡可利用作为均相催化剂。例如，铑碳硼烷络合物（**188**）的催化活性和机理表述如式（171）[353~355]。



*closo*-3,3-$(Ph_3P)_2$-3*H*-3,1,2-$RhC_2B_9H_{11}$

(**188**)　　(171)



*exo*-*nido*-$[(Ph_3P)_2Rh]_2$-$(\mu H)_2$-7,8-$C_2B_9H_{12}$

## 6.4.　有机硼金属夹心络合物和多重络合物

1965 年 Hawthorne 发现金属碳硼烷以后，1967 年 Nöth 发现和合成了第一个有机硼杂环配位基的有机金属络合物[356]，到 70 年代，在硼簇化学新型结构理论指引下，经过德国化学家 G. E. Herbrich、W. Sieberg 和美国化学家 R. N. Grimes 等的努力，大量合成和研究了各种有机硼杂环或开式小碳硼烷作为有机金属络合物配体的有机硼簇类夹心（sandwich）络合物和多层重叠（polydecked）络合物，大大丰富了硼簇化学和有机金属化合物化学[357~362]。

### 6.4.1.　硼杂环和小碳硼烷作为有机金属络合物配体

硼杂环配体按硼连接的配位基（BEEE 方法）分为（BCC）E、（BBC）E、（BNN）C、（BCN）E、（BCS）E 等，括号内表示环上硼在环内配位原子或基团，括号外为硼上环外取代基。按环的性质、大小，一般分为五元芳环、六元芳环和少数六元非芳共轭环等。按提供的 π 电子数，可表征为 $\pi^2$、$\pi^3$、$\pi^4$、$\pi^5$、$\pi^6$ 等配体，可与一般有机配位基作类似比较。另外，可提供 π 电子的开式小碳硼烷配位基有 $\pi^4$ 类的 $C_2B_4H_6$。$[C_2B_3H_5]^{4-}$ 与 $[C_2B_3H_7]^{2-}$ 也可作为有机金属络合物的配位基。

R. N. Grimes 把含有硼-碳键的称为硼碳环配体，用于有机硼簇类有机金属络合物的合成[362]。这些物质一般较易制备，能与各种过渡金属生成稳定的络合物。它们一般与普通有机配体等电子或等结构，如与茂基或苯基等环等电子。采用通常的有机化学、硼簇化学和有机金属化学的反应，把它们与金属结合，特别是与过渡金属的 *d* 轨道结合，形成 $\eta^5$、$\eta^6$ 键的各种金属的夹心和多重络合物[358,363,364]。主要的有机硼杂环和小碳硼烷配体见表 19[78,362]。

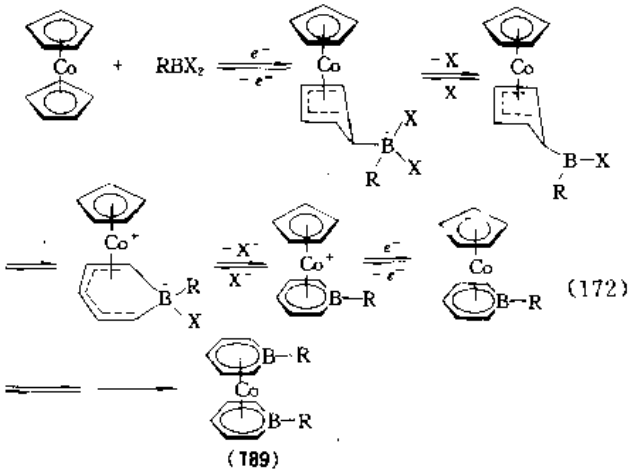
有机硼配体作为有机金属夹心和多重络合物的作用是多样的，它可作为金属夹心的一个键合面、一个多面体骨架，作为金属和络合物的电子稳定剂、导电体，它本身有机化而可调节有机官能团的立体和电子因素，可以说是较高级的有机硼化合物、硼簇、金属簇化合物。研究工作尚在进行中。

### 6.4.2.　硼杂（根）苯类衍生物

硼杂苯母体（borabenzene）作为一种特殊的有机硼烷及其中性配位络合物，例如吡啶络合物 $C_5H_5B$-$NC_5H_5$，都还不明了，结构稳定性差。但它的有机硼根杂苯阴离子 $[C_5H_5B\text{-}R]^-$（boratabenzene ion）确实稳定存在，例如它的碱金属盐和铊盐。最重要的是它像茂基那样可作为很多过渡金属的 $\pi^5$ 电子给予配体，形成大量的 $\eta^6$ 有机金属衍生物。

6.4.2.1.　制备方法

（1）二茂钴与卤代硼烷的反应　1970 年 G. E. Herberich 等首先通过二茂钴与卤化硼、有机卤代硼烷反应，分离到 3 个硼杂苯作为配位基的钴的夹心络合物产物（**189**）[365]。反应中二茂钴部分被氧化，茂基部分被 R－B 基（borylene）插入，使茂基扩环再芳化成硼杂苯环，如式（172）所示[366]。



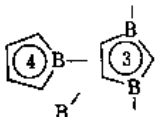
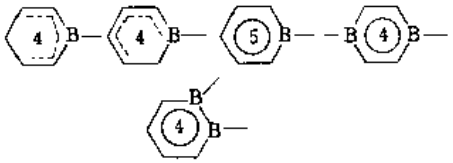
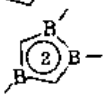
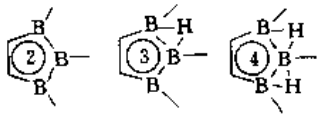
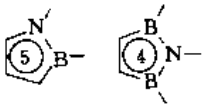
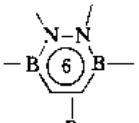
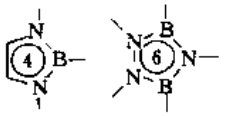
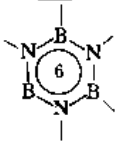
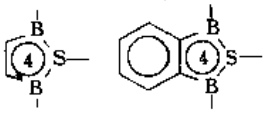
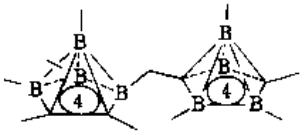
(**189**)

(R = Me, Ph, Br 等；X = Br, Cl)

(172)

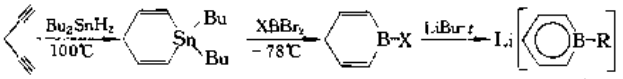
（2）硼根杂苯碱金属盐中间体的制备　由 1,4-戊二炔出发，通过锡氢化环化，经 1,1-二丁基-1-锡杂环己二烯、1,1-二丁基-1-硼杂环己二烯等环戊二烯类似物，再用叔丁基锂处理去质子芳化，制得硼根杂苯锂盐（**190**），如式（173）所示[367]。

表 19 有机硼杂环和小碳硼烷配体

| 类 型 | 五元芳环（$\eta^5$）类 | 六元芳环（$\eta^6$）和共轭环类 |
|---|---|---|
| (BCC)E |  |  |
| (BBC)E |  | |
| (BBB)E |  | |
| (BCN)E |  |  |
| (BNN)E |  |  |
| (BCS)E |  | |
| $C_2B_4H_6$ |  | |

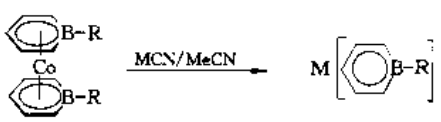
注：1. 环内打圈的数字表示用于配位的 $\pi$ 电子数。

2. 按与过渡金属结合键型分为 $\eta^6$、$\eta^5$，与五元芳环、六元芳环或碳硼烷的开面相对应。



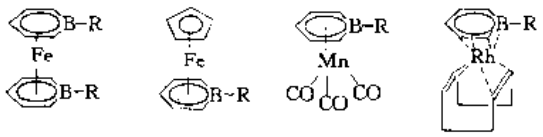
(X = Me, Ph, Br; R = Me, Ph, *t*-Bu) (173)

硼杂苯钴夹心络合物进一步被碱金属氧化物降阶，也可制得硼杂苯碱金属盐，如式（174）所示[368]。



(M = Na, K; R = Me, Ph) (174)

硼杂苯碱金属盐虽然不能分离，但它是合成各种硼杂苯金属络合物的重要中间体。例如，与 $FeCl_2$、$[Fe(CO)_2Cp]_2$、$Mn_2(CO)_{10}$、$[RhCl(COD)]_2$ 等反应，可制得相应的铁（**191**）、（**192**），锰（**193**）、铑（**194**）等金属夹心络合物[369,370]。



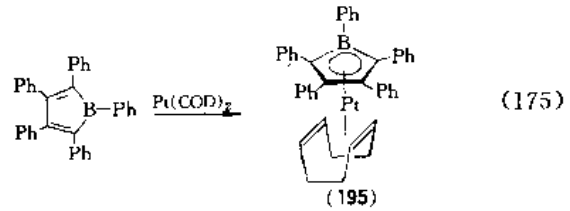
（**191**） （**192**） （**193**） （**194**）

6.4.2.2. 性质 由于硼根杂苯基是 $\pi^5$ 电子给予基，因而它的金属夹心结构为 18（～19）电子簇，其络合物（**189**）、（**191**）～（**194**）很多反应与茂基金属化学相似，可以进行硼杂苯环上亲核取代反应和亲电取代反应以及金属络合物氧化还原反应。

### 6.4.3. 其他硼碳杂环配体金属夹心络合物

6.4.3.1. 1*H*-硼杂茂基 $\eta^5$ 络合物 硼杂茂环研究较早，但这类络合物较少。典型的有五苯基硼杂环戊二烯及其相应的硼杂茂衍生物的二钾盐，它们分别与铂试剂 $Pt(COD)_2$ 和 $PtCl_2(COD)$ 反应，制得五苯基硼杂茂铂环

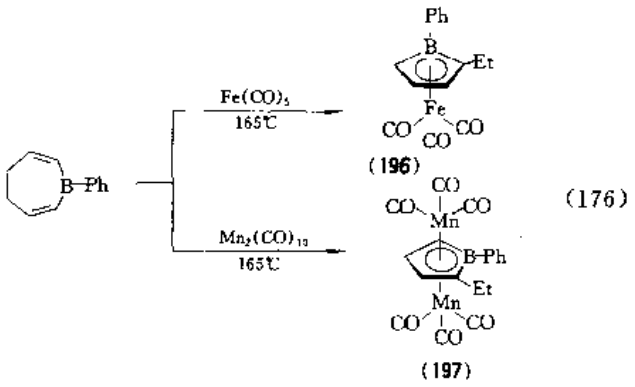
辛二烯络合物（**195**），如式（175）所示[371]。



(175)

(195)

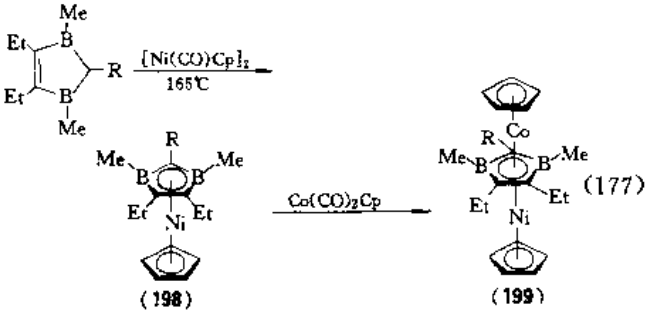
1-苯基硼杂环庚二烯与金属羰基络合物 $Fe(CO)_5$ 和 $Mn_2(CO)_{10}$ 反应，也可得到 2-乙基-1-苯基硼杂茂基铁（**196**）和锰的羰基络合物（**197**），如式（176）所示[372,373]。



(176)

(196)　(197)

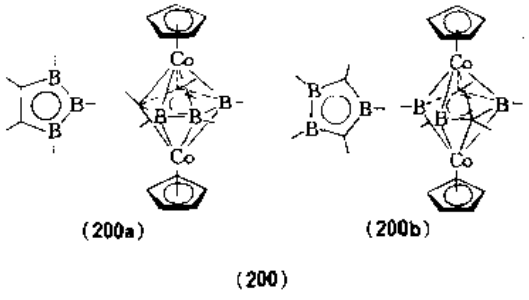
6.4.3.2.　1,3-二硼杂茂环基 $\eta^5$ 络合物　1,3-二硼杂茂环基是 $\pi^3$ 电子配位基，它的前体是 1,3-二硼杂环戊烯。通过与多种金属的羰基和环戊二烯基络合物的反应，可制得 1,3-二硼杂茂环基金属夹心络合物（**198**），符合 18 电子规则；甚至生成三重的夹心络合物（**199**），它一般在中间一层，符合 30～34 电子规则[374]。如式（177）所示。



(177)

(198)　(199)

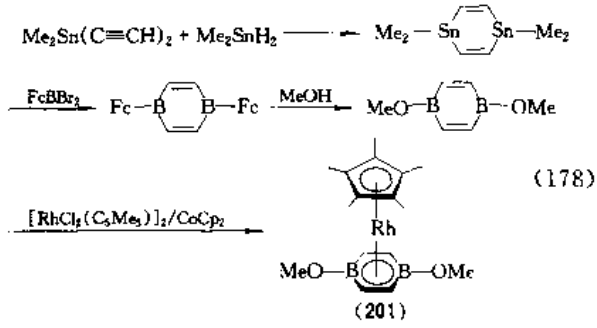
6.4.3.3.　三硼杂茂环基 $\eta^5$ 络合物　三硼杂茂环基有 1,2,3-和 1,2,4-三硼杂茂环基两个异构体，都仅以三重或多重金属夹心络合物中的 $\pi^2$ 电子配位基存在。它们的前体是小碳硼烷，三硼杂茂环基金属夹心络合物因而就是一种金属碳硼烷［如钴络合物（**200**）][375]。



(200a)　(200b)

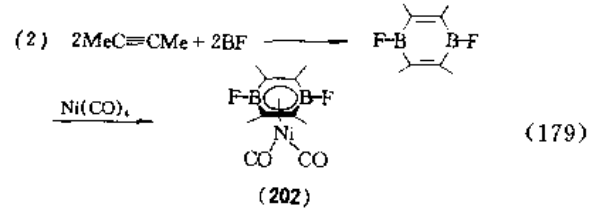
(200)

6.4.3.4.　1,4-二硼杂苯配位基 $\eta^6$ 络合物　1,4-二硼杂苯配位基的前体是 1,4-二硼杂环己二烯，用适当的金属试剂反应簇化，可制得其金属夹心络合物，如（**201**）、（**202**）。有两条路线可合成这类杂环，如式（178）、式（179）所示[376,377]。



(178)

(201)



(179)

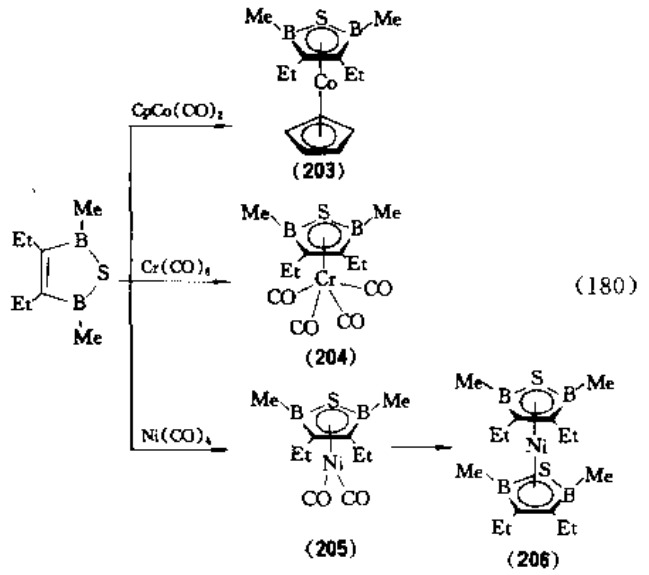
(202)

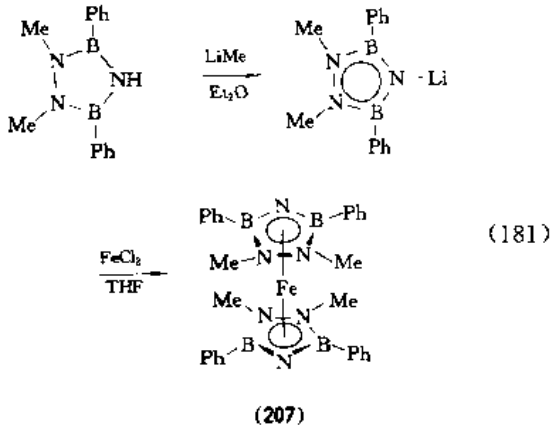
### 6.4.4.　杂硼杂环配体金属络合物

6.4.4.1.　硼硫杂茂环配位基 $\eta^5$ 金属夹心络合物　硼硫杂茂环为 $\pi^4$ 电子配位基，它的前体为 2-硫-1,3-二硼杂-3-环戊烯及其苯并杂环。与适当的金属络合物反应，可得到一些 18 电子含硼碳硫的金属夹心络合物（**203**）～（**206**），如式（180）所示[378,379]。

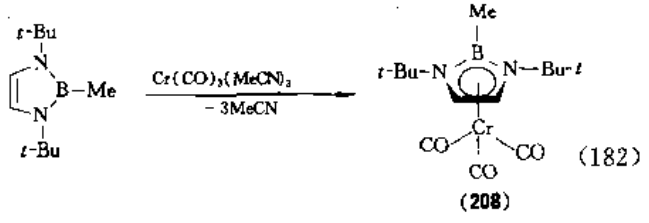
6.4.4.2.　硼氮杂环配位基金属络合物

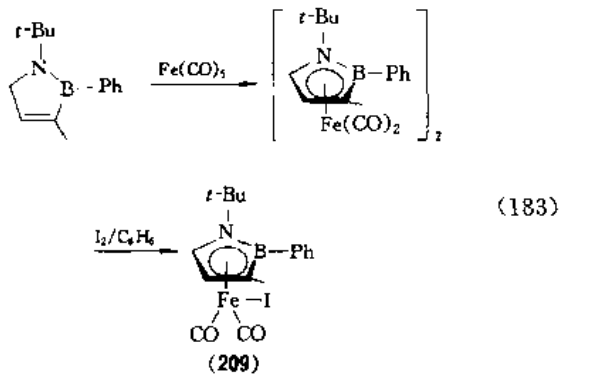
(1) 硼氮杂茂环基 $\eta^5$ 金属夹心络合物　1967 年 Nöth 最早合成的硼氮杂环配体是 1,2,4-三氮-3,5-二硼杂茂环，$\pi^5$ 电子配位基[356]。前体为 3,4-二甲基-2,5-二苯基-1,2,4-三氮-3,5-二硼杂环戊烷，经锂基化后，与 $FeCl_2$ 反应，制得一种“无机”二茂铁化合物（**207**），如式（181）所示。

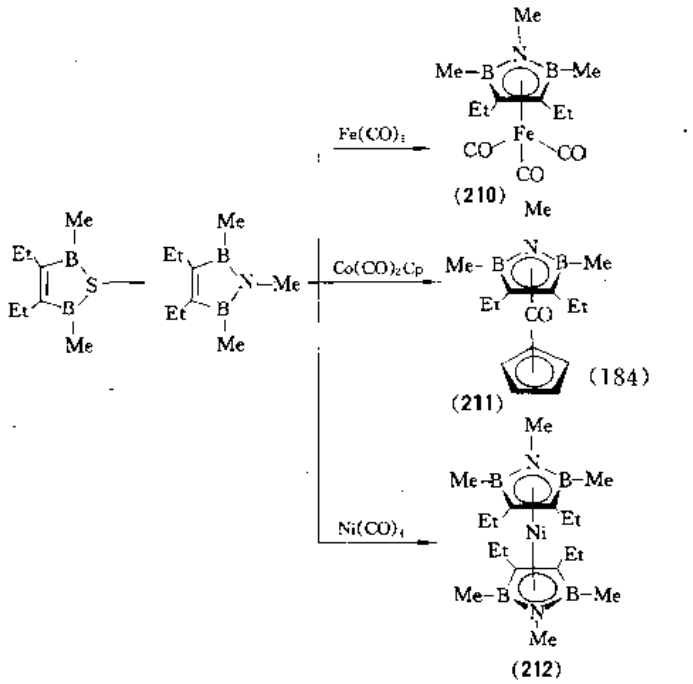



(2) 硼碳氮杂茂环基 $\eta^5$ 金属夹心络合物　硼碳氮杂环配体有3个：一个是1,3-二氮-2-硼杂茂环，是 $\pi^5$ 电子配位基，前体为1,3-二氮-2-硼杂-4-环戊烯类；另一个是1-氮-2-硼杂茂环，前体为1-氮-2-硼杂-3-环戊烯类，也是 $\pi^5$ 电子配位基；还有一个是1-2,5-二硼杂茂环，前体为1-氮-2,5-二硼杂-3-环戊烯类，是 $\pi^4$ 电子配位基。它们衍生的一些 $\eta^5$ 金属夹心络合物举例如（**208**）～（**212**），见式（182）～（184）[380~383]。



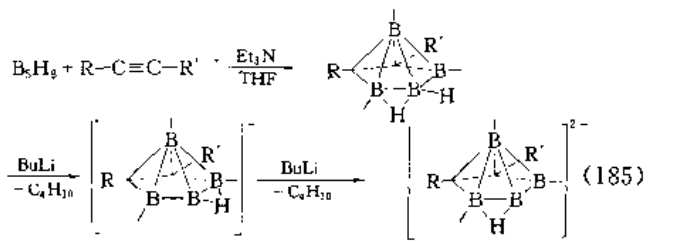



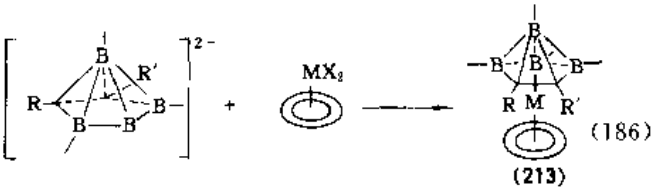

### 6.4.5. 硼碳类配体有机金属夹心络合物和多重络合物

R. N. Grimes 提出，由小碳硼烷和硼碳杂环等硼碳类有机硼配体与芳烃一起作为有机金属夹心和多重络合物的配体、合成材料，以便构筑新型的有机硼簇和有机金属络合物，实例如（**213**）～（**218**）[348]。

小碳硼烷可由戊硼烷与炔烃反应方便地合成，并设计成一锅反应，以提高产率和避免毒性，简化操作。如开式二碳已硼烷（2,3-*nido*-$RR'C_2B_4H_6$）的合成，见式（185）[361]。

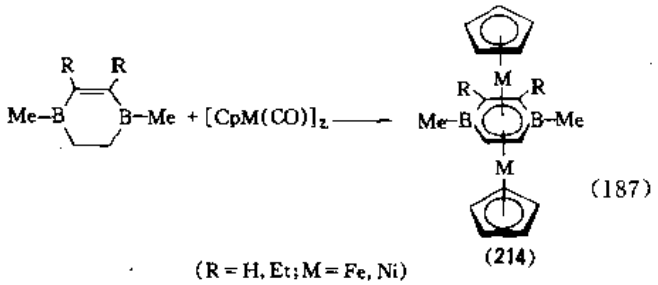


(1) 钌和铑的有机金属硼簇络合物 (**213**)　如式186) 所示[384,385]。



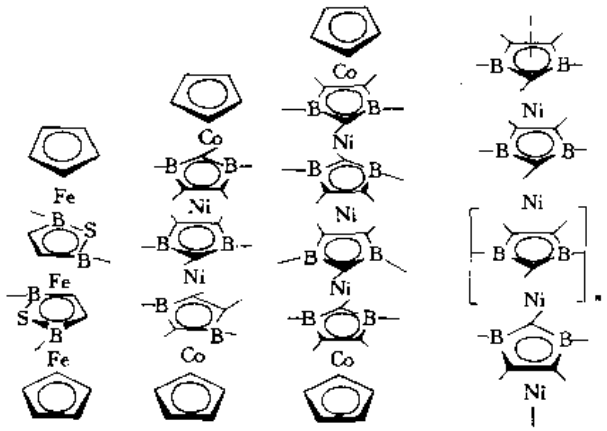
(M = Ru, Rh; ◯ = 芳烃, $C_5H_5$, $C_5CMe_5$)

(2) 铁和镍的有机金属多重夹心络合物 (**214**)　如式 (187) 所示[386,387]。



(R = H, Et; M = Fe, Ni)

(3) 多重有机金属 (铁、钴、镍) 夹心络合物 (**215**) ~ (**218**)　Grimes、Siebert 等利用二硼杂茂基或硫杂二硼杂茂基配体制成四重 (**215**)、五重 (**216**) 和六重 (**217**) 的有机金属夹心络合物[359,388~390]。特别要指出的是，这种聚合型的有机镍夹心络合物 (**218**) 具有半导体特性[391]。据报道，以小碳硼烷为配体的4层以上的多重有机金属夹心络合物至今尚在探索中。



(**215**)　(**216**)　(**217**)　(**218**)

## 6.5. 用　途

硼簇化合物有独特的分子构型和非经典的簇状结构，是三维的超芳香性 (superaromatic) 化合物，这类化合物的特有结构和硼原子本身的特性决定了它们具有很多可贵的特殊性质。但至今仍没有被广泛应用，原因是这些人造的硼簇化合物是由硼氧衍生物如硼砂、硼酸等原料出发，进而生成含硼-氢键、硼-硼键 (硼烷) 和硼-碳键等的中间体，并要簇化，合成路线长，总产率低。因而，无论现在或将来都很昂贵，并且只能在某些高技术领域、在某些方面没有别的可替代物存在时才有实际应用价值。在这个方面，它的地位、价格与贵金属、稀有金属的应用类似。应用硼簇化合物的特点是少而精。

在早期开发高能火箭推进剂的时代，曾有多种硼烷生产。60年代初以来，这些硼簇化合物的基本原料，如戊硼烷 (**147**)、癸硼烷 (**150**) 和正二十面体碳硼烷 (**154**)，即使在国外也已没有较大量的生产。这些物质的原料都很有限，这个状况一直会持续到现有的库存完全用光为止。目前，邻位碳硼烷的价格相当于黄金的价格，原料戊硼烷和癸硼烷的价格约为黄金的1/10和1/2。美国 Callery 公司可以按用户要求提供各种硼烷产品，价格在4000~25000美元/kg以上。即使这样，供应非常有限，中国也不易进口，研究课题往往成为无米之炊，这使硼簇化学基础研究和开发应用领域成为恶性循环。中国硼烷、硼簇化合物的合成和开发仍是重要课题。

大量文献已清楚表明，如今很多研究纲要和进展目的就是要开发应用硼簇化合物，以便体现其应用价值[392]。

一个方面是充分利用包含在多面体笼架上的元素硼的特性。主要是硼簇类化合物含硼量高，作为硼源虽然昂贵有毒，但使用方便，例如作为制备含硼陶瓷材料和提供电子空穴作为填充E$^{\text{IV}}$元素半导体掺杂的硼源。高含量的硼-10同位素 (天然含量为20%) 捕获中子的功能还应用于重量轻的中子屏护材料和肿瘤的硼中子捕获疗法 (BNCT)。

另一个方面是建立在三角多面体硼簇特性之上的应用，这些特性包括：①硼簇阴离子的独特的疏水性；②三角多面体簇的独特的稳定性与簇体系的三维超芳香性；③几乎所有开式三角多面体片硼簇衍生物作为形成多种金属夹心络合物的配体。例如，开发了一些高热稳定性的聚合物、放射核的溶剂提取、非水溶剂的电解质和改良的氢化等催化剂。

除此以外，硼簇化合物对于改善有生理活性有机物质的潜力并没有被普遍认识到。间位多面体硼烷对于200nm以下的紫外光的透明性和这类化合物的化学、光学稳定性至今没有被应用。所有彩虹的颜色都可由不同的含硼衍生物配体的夹心化合物调配出来，由此可以把这类稳定化合物溶于塑料，用于制作颜色过滤器或波长转换器。三角多面体硼簇离子在非水性溶剂中作为稳定的电解质是最好的，可是很少有人认识到这种用途。除了

一些铑碳硼烷作为不饱和有机化合物的氢化、氢硅基化和异构化反应的有效催化剂外，其他金属杂硼烷对于其他反应的催化性的研究进展不大，这个领域也有无穷的潜力。

### 6.5.1. MOCVD用硼源和硼掺杂

据报道，在捷克把癸硼烷 $B_{10}H_{14}$（**150**）和十八硼烷 $B_{18}H_{22}$ 及其某些卤代物在MOCVD工艺中用于硅片上作为p型半导体薄膜掺杂源[393]。它的优点是容易纯化，固体易操作，蒸气压可调节；缺点是硼烷极毒，要格外小心，用别的毒性小的有机硼烷取代也可尝试。类似的MOCVD工艺用于氮化硼薄层的制备[394]。

最近才发现的 $C_{60}$ 球笼中掺入1～6个硼原子，得到 $BC_{59}$、$B_2C_{58}$、……、$B_6C_{54}$ 足球状新分子[395]。这些大簇分子显示出可贵的电化学性、铁磁性和超导性。另外，$C_{60}$ 的等电子结构硼氮球状簇 $B_{30}N_{30}$，理论上已预示珍贵的化学和物理性质，尚待合成[396]。

### 6.5.2. BNCT（硼中子捕获治疗肿瘤）

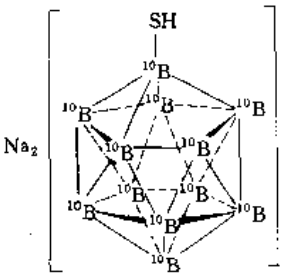
全世界约1/4的人要死于癌、恶性肿瘤。脑瘤所占比例极少，估计每年有60万人得脑瘤，尽管用放射、化学等常规治疗，死亡率还是超过一半。据日本Hatanaka报道，现在用BNCT方法使恶性脑瘤患者的5年生存率由4.6%上升到19%，如果考虑到早期诊断、早期采用BNCT，则约为58%。

BNCT(boron neutron capture therapy of tumors)基本原理类似于常规放射治疗，已有半个多世纪的历史[397]。就是用富硼-10原子药物选择性地进入肿瘤细胞，然后用低能量热中子辐照（所谓捕获中子的核反应）产生重粒子锂、氦（α粒子）及少量有害的γ射线，释放出2.28MeV动能，在超短距离内（7～10μm，即只有红血细胞大小的1/10）杀死癌细胞，而对正常细胞基本上没有危害[398]。如式（188）所示。

$$^{10}_{5}B+^{1}_{0}n \longrightarrow [^{11}_{5}B^{*}] \xrightarrow{94\%} {}^{4}_{2}He + {}^{7}_{3}Li + \gamma \quad (1.47MeV,\ 0.84MeV,\ 0.48MeV) \qquad (188)$$

$$[^{11}_{5}B^{*}] \xrightarrow{6\%} {}^{4}_{2}He + {}^{7}_{3}Li \quad (1.78MeV,\ 1.01MeV)$$

BNCT的成功，是与化学家、生化学家、医生、核物理学家和有关技术人员的广泛合作分不开的。所用的最好药物是BSH（**219**），即 $Na_2B_{12}H_{11}SH$，可用注射法，毒性比青霉素小，因此要在世界范围内在硼簇化学领域寻求更有效的BNCT药物[399,400]。一般要从硼-10的硼酸为原料，做成对肿瘤专一性大的富硼-10的硼簇衍生物。

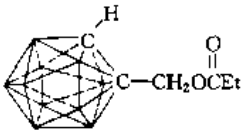


**(219)**

目前探索中的硼簇药物有3大类：①带官能团的三角多面体硼烷(FDB)，没有专一性，如BSH的改良药物；②硼簇化的有机体物质(BOS)，有一定范围的专一性，如最近合成的碳硼烷基化的甾体、尿啶、核苷类等药物，还有硼化的低密度脂蛋白和卟啉等，都还未报道临床结果；③硼簇化的单克隆抗体(BMA)，即所谓"生物导弹"，对肿瘤有定向搜索性，考虑到毒性、稳定性、亲脂性与亲水性平衡等因素，为带HS基、SCN基、糖基的硼簇化合物和带羧基可与单克隆抗体的OH、$NH_2$ 基很好地酯化结合的高级硼簇类药物。这些研究方兴未艾，近年来召开了多次特别的BNCT国际会议[392]。

### 6.5.3. 碳硼烷、金属碳硼烷类催化剂

碳硼烷类作为固体推进剂的高燃速调节剂已有报道[401]。例如，NHC [20740-05-0]（**159**）及其类似物CMP (carboranylmethyl propionate) [62906-37-0]（**220**）有优良的机械和燃烧性能，具有超高燃速特点[402～405]。但燃烧机理和碳硼烷类化合物如何经济地获得，是值得探讨的。美军在80年代设厂，由癸硼烷(14)生产吨级量的NHC，用于舰蛇导弹的生产。中国科学院上海有机化学研究所从硼氢化钾出发，研制成作为碳硼烷类超高燃速调节剂的NHC和CMP[406]。

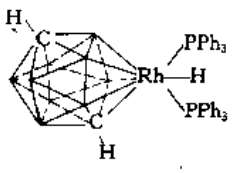


CMP

**(220)**

金属碳硼烷在催化领域有潜在的应用前景。自1965年以来，利用硼烷和碳硼烷等三角多面体开笼后，与过渡金属或其他元素生成多种金属硼烷、金属碳硼烷夹心络合物。特别是均相络合催化中，类似的Wilkinson型催化剂铑的碳硼烷夹心络合物（**188**）、（**221**）最有吸引力，（**221**）的全称是 hydrobis（triphenylphosphine）[（7,8,9,10,11-η）-undecahydro-2,10-dicarbaundecaborato (2−)] rhodium。1974年后，以Hawthorne为

代表，在不饱和有机化合物氢化、氢硅基化、异构化等反应中应用非常有效，已有大量的报道[407,408]。碳硼烷笼架的作用和催化活性的机理也研究明白了，1977 年在前苏联有类似工作简报[409]。某些金属杂硼烷对氧化、聚合等反应也有催化活性。

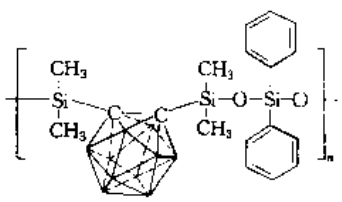


(221)

### 6.5.4. 耐化学和热稳定性碳硼烷类聚合物

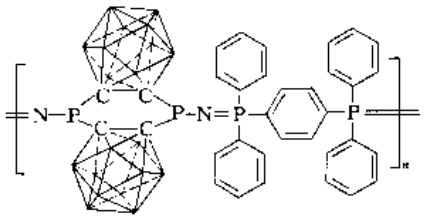
碳硼烷类化合物因具有簇状结构，特别是闭合碳硼烷 $C_2B_nH_{n+2}$，有很高的热和化学稳定性，是理想的新材料研究对象。一般三角多面体的笼状构架越大、对称性越好，就越稳定。显然 1,2-、1,7-和 1,12-二碳杂闭合十一碳硼烷最稳定，而且碳硼烷间位、对位比邻位更稳定，后者在 425～600℃以上异构化成间位碳硼烷。但在中碳硼烷中，$C_2B_5H_7$ 较 $C_2B_4H_6$ 和 $C_2B_6H_8$ 稳定。

闭合碳硼烷远比芳烃稳定，可耐强酸，笼架（碳硼烷核）不变，因而用于耐高温、耐化学试剂材料的研制。60 年代发明碳硼烷后，马上探索在各种已知的高分子新材料的骨架、网架中引进碳硼烷核，发现嫁接办法不行。在 70 年代，转向碳硼烷聚合物，主链中引入碳硼烷核增加了高分子的刚性，提高了机械强度和热稳定性，特别是与硅氧烷的共聚物，找到了实际应用。最著名的是商标为 Dexsil 的聚间位碳硼烷硅氧烷高分子新材料[410,411]。如 (222)，由美国 Olin 公司推出，耐高温 540℃，用作硅硼橡胶（耐高温 O 型垫圈等）在 500℃能保持粘弹性，用于气相色谱柱的固定液有效温度达 375℃，另外可作耐高温膜、包覆层、接口、涡轮等材料。以 2,4-$C_2B_5H_7$ 和 1,10-$C_2B_8H_{10}$ 为基础的类似 Dexsil 的碳硼烷聚合物和以高级多面体硼烷 [如 $B_{10}H_{12}(LB)_2$] 为基础的 POP、PNP 聚合物 [如 (223)]，用锗、锡、铅代硅，用硫、磷等代氧的碳硼烷聚合物都做过探索[412]。很多评述和专利做过介绍[413～415]。但普遍问题不在于性能，而是中间体毒性大，成本高，价格昂贵。



SiB-202(Dexsil)

(222)



PNP-Ⅲ

(223)

### 6.5.5. 硼簇阴离子 BDCM 萃取

通常绝大多数无机酸盐不溶于有机溶剂，至少是不能由水相萃取到有机相。可是三角多面体硼簇阴离子有特殊的有机溶解性能，所有的盐都易溶于给电子的有机溶剂，即使水溶性的盐也可以萃取到有机相。一般用醚作萃取液，通过溶剂萃取来分离、交换离子，代替离子交换树脂技术。这一奇特的萃取特性与末端氢的负氢特性有关，当其负电荷在三角多面体笼表面非定域分布时就增强。如果阴离子电荷定域在硼笼骨架的外面，则萃取特性就没有了。萃取性随着三角多面体笼增大而增加，$B_3H_8^-$ $<B_9H_{14}^-<CB_{11}H_{12}^-<[(C_2B_9H_{11})_2Co]^-$，并且与酸的强度无关。

金属碳硼笼阴离子简称为 BDCM[bis(dicarbollide)-metalates(1－)]，尽管 BDCCo-Na 与 NaCl 一样是强电解质，用等体积的乙醚来萃取 0.5mol/L 的水溶液，轻摇后盐能够完全转移到有机相中。

对 BDCM 的化学反应性和通常的物化性质进行了广泛的研究和利用。例如，放射性核物质的溶剂萃取于 1974 年取得专利[416]。到现在已发表了 100 多篇论文、专利和综述。通常用 BDCCo 和它的六氯衍生物 BDCCo-$Cl_6$ 作为萃取试剂、硝基苯之类溶剂作为有机相和一些添加剂，已用于 Cs 和 Sr 的回收、分离分析重碱金属离子、放射性核物质的分析检测等。

### 6.5.6. 非水溶剂电解质和蓄电池

所有的三角多面体硼烷衍生物只要它们的氢原子数小于骨架原子数都有酸性，在多数情况下酸性很弱（通常 $pK_a>2$）。另一方面，$B_nH_n^{2-}$ 类离子不能质子化，有极强的酸性，相当于或超过盐酸、硫酸甚至高氯酸，$CB_nH_{n-1}^-$ 类的离子也是如此。这些封闭的多面体离子不失去它们的高芳香性就不能使外部质子或其他阳离子停留，因此，这种酸和它们的盐在任何溶剂中都 100%游离出来。如上所述，多面体酸和它们的盐即使在无水时也能溶于大部分弱给电子溶剂，许多二酸及其盐在溶剂的极性微弱增强时也是如此。这就是这种盐是非水溶剂的理想电解

质的原因。

溶剂性因有大量的相反离子得到增强，离子的电化学稳定性由最活性的顶端末位氢被 Cl 或 Br 取代而增强。不仅如此，人们可以选择紫外光或透明或色彩明显的光源，例如 BDCCo 在约 290nm 有强烈的吸收而呈橘黄色，而 *closo*-$[CB_{11}H_6Br_6]$ 离子在约 210nm 以下的紫外光下呈透明。BDCCo-$NBu_4$ 早在 1977 年最早用于电化学研究，而且它比四苯基硼酸根阴离子更适于用作从水到硝基苯和通过类酯膜的阳离子相转移剂[417]。把 BDCCo 盐作为离子选择电极和降解电极的试验已经展开。$B_nCl_n^{2-}$ 离子作为非水电解质在发展了的 Li 充电电池上的应用早在 80 年代就已提出[418]。其后的通讯讲述了 $Li_2B_{10}Cl_{10}$ 和 $Li_2B_{12}C_{12}$ 盐的制备和纯化、溶剂性图表和对电化学重要的其他特性，1986 年这个课题在日本出现[419]。这一应用取得了好几次专利。一些聚乙醚和一些弱给电子塑料似乎是这些电解质的可选择的溶剂。

### 6.5.7. 纯硼和硼基陶瓷体的前体

很多硼簇化合物包括其聚合物溶于有机溶剂，在衬底表面用这种富硼溶液处理进行包覆或渗入微空，然后在适当的温度下裂解，可得到硼基多功能材料。其中有纯硼、B-E (E=C, Si, N 等) 型二元化合物陶瓷体。例如，碳硼烷-硅氧烷聚合物作为碳化硼/硅化硼耐火包覆材料的前体[420]；癸硼烷及其聚合的 Lewis 碱加成物也常用于碳化硼、氮化硼等陶瓷体的制备[421,422]。目前已有综述和许多专利涉及这高级硼基陶瓷体材料的应用[423,424]。

## 参考文献


[1] Stock, A., "Hydrides of Boron and Silicon", Cornell University Press, Ithaca, New York, 1933.

[2] Schlesinger, H. I., Burg, A. B., *Chem. Revs.*, **31**, 1 (1942).

[3] Schlesinger, H. I., Brown, H. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 186(1953).

[4] 彭庆勋等编，《硼氢化合物化学》，科学出版社，北京，1965 年。

[5] 曾昭伦、董世华，《元素有机化学·第三分册·有机硼化合物化学》，科学出版社，北京，1965 年。

[6] Lipscomb, W. N., "Boron Hydrides", W. A. Benjamin, Inc., New York, 1963.

[7] Wade, K., *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **18**, 1(1976).

[8] Rudolph, R. W., *Account. Chem. Res.*, **9**, 446(1976).

[9] Brown, H. C., "Hydroboration", W. A. Benjamin, Inc., New York, 1962.

[10] 周伟克，"有机硼与合成化学"，载于黄耀曾等编，《金属有机化合物在有机合成中的应用》，第二章，16～90 页，上海科学技术出版社，上海，1990 年。

[11] Muetterties, E. L., Knoth, W. H., "Polyhedral Boranes", Marcel Dekker, Inc., New York, 1968.

[12] Hawthorne, M. F., *Acc. Chem. Res.*, **1**, 281(1968).

[13] Grimes, R. N., "Carboranes", Academic Press, Inc., New York, 1970.

[14] Williams, R. E. et al., *Chem. Revs.*, **92**(2), 177(1992).

[15] Köster, R., "Organobor-Verbindungen", in "Houben Weyl Methoden der Organischen Chemie", vol. XIII, 3a, 3b, 3c, Thieme, Stuttgart, 1984.

[16] Mikhailov, B. M., Bubnov, Yu. N., "Organoboron Compounds in Organic Synthesis", Harwood Academic Publishers GmbH, Chur, Switzerland, 1984.

[17] Lipscomb, W. N., *Science*, **196**, 1047 (1977)；有机化学，460(1981)。

[18] Brown, H. C., *Science*, **210**, 485 (1980)；有机化学，73 (1980), 66(1981)。

[19] Wade, K., *New Scientist*, **62**, 615(1974).

[20] *Pure & Appl. Chem.*, **29**, (1972), **39**, (1974), **49**, (1977); "IME Boron N", Utah University, 1979; *Pure & Appl. Chem.*, **55**, (1983), **59**, (1987), **63**, (1991), **66**, (1994).

[21] Ebelman, J. J., Bouquet, M., *Ann. Chim. et Phys.*, **17**, 54 (1846); *Ann.*, **60**, 251(1846).

[22] *Inorg. Chem.*, **7**, 1945(1968); *Pure & Appl. Chem.*, **30**, 683(1972).

[23] Steinberg, H., "Organoboron Chemistry · vol. 1 · BoronOxygen and Sulfur Compounds", Interscience Publishers, New York, 1964.

[24] "Kirk-Othmer", 4th ed., vol. 4. pp. 413～423, 1994.

[25] Van Duin, M. et al., *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **106**, 495(1987).

[26] Tanaka, T., *Organometal. Chem. Revs.*, **A5**, 1(1970).

[27] Cragg, R. H., Weston, A. F., *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*, 1054(1973); 93(1975).

[28] Hammerum, S., Djerassi, C., *Org. Mass Spectrum.*, **8**, 217(1974).

[29] US 3359298; 3356707; 3102902; 3347793(1967).

[30] Bubnov, Yu. N. et al., *J. Gen. Chem. USSR* (*Engl. Transl.*), **42**, 1308(1972).

[31] Mezey, E. J., Girardot, P. R., Bissinger, W. E., *Advan. Chem. Ser.*, **42**, 192(1964).

[32] US 2948751 (1960), (United States Borax & Chemical Corp.).

[33] GB 842534 (1960), (United States Borax & Chemical Corp.).

[34] DE 2209065(1972), (Mine Safty Appliance Co.).

[35] DE 1005499 (1957), (Esso Research and Engineering Co.).

[36] US 2217354(1940), (E. I. Du Pont de Nemours & Co., Inc.).

[37] Becher, H. J., *Z. Physik. Chem.*, **2**, 276(1954).

[38] Schlesinger, H. I., Brown, H. C., Mayfield, D. L., Gilbreath, J. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 213(1953).

[39] US 2802018(1957),(Callery Chemical Co.).
[40] US 2880144(1959),(Callery Chemical Co.).
[41] Brown, H. C., Gupta, S. K., *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 1816(1971).
[42] Fish, R. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 4435(1968).
[43] Will, R., "CEH Product Review —— Specialty Boron Chemicals", in "Chemical Economics Handbook", pp. 510. 5000A ~ 510. 5001N, SRI International, Menlo Park, Calif., Apr., 1991.
[44] US 2461661(1949),(United States Atomic Energy Commision).
[45] FR 1579439 (1969); DE 2163143 (1972); GB 928835 (1963), 955491 (1964); US 3378504(1968), 3382217 (1968), 3257347 (1966), 3102873 (1963), 3269853 (1966).
[46] 李建宗、徐晓鸣，涂料工业，(1)，42(1988)。
[47] GB 1459353(1976).
[48] DE 2926942 (1981), (Hoechst A,-G,); DE 3341309 (1984),(BASF A,-G,).
[49] US 4519926(1985), 4547302(1985), 4618436(1986), 4618437 (1986), 4743386 (1988), 4786426 (1988), 4828470 (1987), 4906390 (1990), 4906393 (1990); EP213885(1987).
[50] *Auto Chemicals*, **7**, 3(1983).
[51] 周伟克、张永辉、骆巍明等，科学技术研究成果公报，(1)，70(1992)。
[52] EP 129240(1984); 550325 (1985); JP 82－51796, 82－69609, 82－40199, 82－24837, 82－26556 (1982); 84－210997, 84－204694 (1984); 85－156195, 85－192797(1985); 86－103885, 86－83293(1986); 87－121791, 87－246998(1987) 89－16895, 89－69694, 89－271490, 89－163293, 89－24896, 89－203500 (1989); 90－22394, 90－22395, 90－22390, 90－22389 (1990); 91－122193, 91－188193(1991).
[53] Watanabe, S., Fujita, T., Sakamoto, M., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **65**, 1479(1988).
[54] Baitinger, W. F., *Text. Res. J.*, **52**, 82(1982).
[55] US 4911988(1990), 5024861(1991).
[56] Woods, W. F., Brotherton, R. J., "Oxidations of Organic Substrates in the Presence of Boron Compounds", in "Progress in Boron Chemistry", vol. 3, pp. 1～115, Pergamon Press, Oxford, UK, 1970.
[57] 中国科学院上海有机化学研究所，《从丁二烯制辛二酸》，1980 年。
[58] Fish, R. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 4435(1968).
[59] Pless, J., Bower, W., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **12**, 147 (1973).
[60] Gerrard, W., Lappert, M. F., Schafferman, R., *J. Chem. Soc.*, 3648(1958).
[61] Borkovec, A. B. et al., *J. Econ. Entomol.*, **62**, 1472 (1969).
[62] FR 2140127(1973); Bailey, P. J. et al., *Antimicrob. Agents Chemother.*, **17**, 549(1980).
[63] GB 1031533(1966); Florentin, D. et al., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1999(1976).
[64] Soloway, A. H., *Science*, **128**, 1572(1958); Thorpe, F. G. et al., *J. Organomet. Chem.*, **145**, C26(1978).
[65] GB 2187731(1987); EP 238272(1987).
[66] US 3025274(1962); DE 1147230(1963).
[67] 袁国正等，有机化学，(9)，226(1989)。
[68] JP 86－83190 (1986), (Nitto Chem. Ind. Co.); DE 3608714(1986).
[69] Zhang, X. K., Guo, J. G., Yao, Y. F., Wang, R., Chen, G. M., Zhou, W. K., Yu, S., *Appl. Phys.*, **A56**, 425 (1993).
[70] US 3719695(1973), (Texas Alkyls, Inc.).
[71] US 4045495(1977), (E. I. Du Pont de Nemours & Co., Inc.).
[72] Brown, H. C., Knights, E. F., Scouten, C. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 7765(1974).
[73] Brown, H. C., "Boranes in Organic Chemistry", Cornell Univ., Ithaca, New York, 1972.
[74] Brown, H. C., "Organic Synthesis via Boranes", Wiley, New York, 1975.
[75] Pelter, A., Smith, K., Brown, H. C., "Borane Reagents", Academic Press, London, 1988.
[76] Smith, K., *Chem. Soc. Rev.*, **3**, 443(1974).
[77] Smith, K. et al., "Dictionary of Organometallic Compounds", 1st & 2nd ed., vol. 1, Chapman & Hall, London, 1984 & 1994.
[78] Odom, J. D., Housecroft, C. E. et al., in Abel, E. W., Stone, F. G. A., Wilkinson, G. (eds), "Comprehensive Organometallic Chemistry", I & II, vol. 1, Pergamon, Oxford, 1982 & 1994.
[79] Iwabuchi, K., Kolma, T., Nakahira, U., Hosoya, H., *Makromol. Ch.*, **177**, 1643(1976).
[80] Sato, T., Fukumura, U., Otsu, T., *Makromol. Ch.*, **184**, 431(1983).
[81] US 3663490(1972), (Union Oil Co. of California).
[82] Schaeffer, G. W., Anderson, E. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 2150(1949).
[83] JP 81－158792(1981), (Kokai Tokkyo Koho).
[84] Hu, M. G., Van Passchen, J. M., Geanangel, R. A., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **39**, 2147(1977).
[85] Binder, H., Diamantikos, W., *Z. Naturforsch.*, **B38**, 203 (1983).
[86] Brown, H. C., Murray, L. T., *Inorg. Chem.*, **23**, 2746 (1984)
[87] Gerrard, W. et al., *J. Chem. Soc.*, 381 (1957); 4028 (1960).
[88] Van Passchen, J. M., Geanangel, R. A., *J. Am. Chem. Sco.*, **94**, 2680(1972).

[89] Vidal, J. L., Ryschkewisch, G. E., *Inorg. Chem.*, **16**, 1898(1977).
[90] Hawthorne, M. F., *J. Am. Chem. Soc*, **83**, 831(1961).
[91] Wisian-Neilson, P., Das, M. K., Spielvogel, B. F., *Inorg. Chem.*, **17**, 1898(1978).
[92] Spielvogel, B. F., Ahmed, F. U., McPhail, A. T., *Inorg. Syn.*, **25**, 79(1989).
[93] Schaeffer, R., Todd, L. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 488 (1965).
[94] Mikhailov, B. M., Dorokhov, V. A., Mostovoi, N. V., *Iz. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.*, 223(1965).
[95] Mostovoi, N. V., Dorokhov, V. A., Mikhailov, B. M., *Iz. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.*, 90(1966).
[96] 同[95], 70(1966).
[97] Shultz, D. R., Parry, R. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 4 (1958).
[98] Nöth, H. et al., *Pure & Appl. Chem.*, **55**, 1453(1983).
[99] Koelle, P., Nöth, H., *Chem. Rev.*, **85**, 399(1985).
[100] Brint, P., Sangchakr, B., Fowler, P. W., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 2, **85**, 29(1989).
[101] Gerrard, W., Lappert, M. F., Pearce, C. A., *J. Chem. Soc.*, 381(1957).
[102] Kelly, H. C. et al., *Inorg. Chem.*, **18**, 2875(1979); **16**, 3000(1977).
[103] Brown, H. C., Chandrasekharan, J., Wang, K. K., *Pure & Appl. Chem.*, **55**, 1387(1983).
[104] Brown, H. C., Murray, L. T., *Inorg. Chem.*, **23**, 2746 (1984).
[105] Norwood Ⅱ, V. M., Morse, K. W., *Inorg. Chem.*, **25**, 3690(1986); **26**, 284(1987).
[106] Higashi, J., Eastman, A. D., Parry, R. W., *Inorg. Chem.*, **21**, 716(1982).
[107] Dornow, A., Gehrt, H. H., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **294**, 81(1958).
[108] Kovar, R. A., Culbertson, R., Ashby, E. C., *Inorg. Chem.*, **10**, 900(1971).
[109] Ruff, J. K., *J. Org. Chem.*, **17**, 1020(1962).
[110] Brotherton, R. J., Buckman, T., *Inorg. Chem.*, **2**, 424 (1963).
[111] Nöth, H. et al., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **318**, 293 (1962); **322**, 297(1963).
[112] Gupta, S. K., *J. Organomet. Chem.*, **156**, 95(1978).
[113] Steinberg, H., Brotherton, R. J., "Organoboron Chemistry", vol. 2, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1966.
[114] Mikhailov, B. M., Dorkhov, V. A., *J. Gen. Chem., USSR*, **32**, 1497(1962).
[115] Burg, A. B., Banus, J., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3903 (1954).
[116] Paciorek, K. J. L., Masuda, S. R., Hoferkamp, L. A., Nakahara, J. H., Kratzer, R. H., *Inorg. Chem.*, **30**, 577 (1991).
[117] Chen, H., Bartlett, R. A., Olmstead, M. M., Power, P. P., Shoner, S. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 1048(1990).
[118] Nöth, H., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **27**, 1603 (1988).
[119] Paetzold, P., *Adv. Inorg. Chem.*, **31**, 123(1987).
[120] Gragg, B. R., Niedenzu, K., *Syn. React. Inorg. Metal-Org. Chem.*, **6**, 275(1976).
[121] Emerick, D. P., Gragg, B. R., Niedenzu, K., *J. Organomet. Chem.*, **153**, 9(1978).
[122] Wade, K. et al., *J. Organomet. Chem.*, **249**, C1(1983).
[123] Koelle, P., "Ph. D. Dissertatation", Muenchen Univ., Muechen, Germany, 1987.
[124] Paetzold, P. et al., *Chem. Ber.*, **118**, 3205(1985); **117**, 1954(1984).
[125] Nöth, N., Weber, S., *Z. Naturforsch.*, **B38**, 1460 (1983).
[126] Mikhailov, B. M., *Bull. Acad. Sci. USSR*, **23**, 2307 (1975).
[127] Mikhailov, B. M. et al., *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.*, **9**, 20536(1976).
[128] Haase, M., Klingebiel, U., *Chem. Ber.*, **119**, 1117 (1986).
[129] Paetzold, P. et al., *Z. Naturforsch.*, **B39**, 610(1984).
[130] Paetzold, P., Delpy, K., Hughes, R. P., Herrmann, W., *Chem. Ber.*, **118**, 1724(1985).
[131] Niedenzu, K., "International Review of Science · Inorg. Chem. Ser. Ⅰ", vol. 4, Butterworths and Co., London, 1975.
[132] "Borazine", Callery Chemical Co., Callery, Pa., Jan., 1984.
[133] Meller, A., Heller, G., "Borverbindungen, Borazin und Seine Derivate", in Meller, A. et al. (eds), "Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry", vol. 51, pp. 175～434, Springer-Verlag, Berlin, 1978.
[134] Hohnstedt, L. F., Haworth, D. T., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 89(1960).
[135] Moisa, L. P., Spivakovskii, V. B., *Russ. J. Inorg. Chem.*, **15**, 1510(1971).
[136] Haworth, D. T., Hohnsterdt, *Chem. Ind. (London)*, 559 (1960).
[137] US 4150079(1979), (Mine Safety Appliances Co.).
[138] US 4676962(1987), (the United States National Aeronautics and Space Administration).
[139] Larcombe, B. E., Turner, H. S., *Chem. Ind. (London)*, 410(1963).
[140] Paetzold, P., Von Plotho, C., *Chem. Ber.*, **115**, 2819 (1982).
[141] Meller, A., Armbrecht, M., *Chem. Ber.*, **119**, 1(1986).
[142] Nöth, H., Otto, P., Storch, W., *Chem. Ber.*, **118**, 3020 (1985).

[143] Phillips, C. S. G., Powell, P., Selyan, J. A., *J. Chem. Soc.*, 1202(1963).

[144] Beachley, O. T., *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 4223(1972).

[145] Wagner, R. I., Bradford, J. L., *Inorg. Chem.*, **1**, 93 (1962).

[146] Paetzold, P., Von Plotho, C., Schmid, G., Boese, R., *Z. Naturforsch.*, **B39**, 1069(1984).

[147] Newson, H. C. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4134 (1961).

[148] Hirano, S.-I., Yogo, T., Asada, S., Naka, S., *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 66(1989).

[149] Hirano, S.-I., Fujii, A., Yogo, T., Naka, S., *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 2238(1990).

[150] Rye, R. R., Borek, T. T., Lindquist, D. A., Paine, R. T., *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 1409(1990).

[151] US 4906763(1990), (Ultrasystem Defense Inc.).

[152] Ashby, E. C., Kouar, R. A., *Inorg. Chem.*, **10**, 1524 (1971).

[153] Haasnoot, J. G., Groeneveld, W. L., *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **3**, 597(1967).

[154] Hess, H., Lux, D., Schwarz, W., *Z. Naturforsch.*, **326**, 982(1977).

[155] Jackson, L. A., Allen, C. W., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2423(1989).

[156] Lee I, G. H., Porter, R. F., *Inorg. Chem.*, **6**, 648 (1967).

[157] Nadler, M. P., Porter, R. F., *Inorg. Chem.*, **6**, 1739 (1967).

[158] 同[157], **8**, 599(1969).

[159] Neiss, M. A., Porter, R. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 1438(1972).

[160] Kline, G. A., Porter, R. F., *Inorg. Chem.*, **16**, 11 (1977).

[161] Adcock, J. L., Lagowski, J. J., *Inorg. Chem.*, **12**, 2533 (1973).

[162] Scotti, M., Valderrama, M., Ganz, R., Werner, H., *J. Organomet. Chem.*, **286**, 399(1985).

[163] Werner, H., Prinz, R., Deckelmann, E., *Chem. Ber.*, **102**, 95(1969).

[164] Lappert, M. F., Srivastaug, G., *J. Chem. Soc.*, **602** (1967).

[165] Anton, K., Fusstetter, H., Nöth, H., *Chem. Ber.*, **114**, 2723(1981).

[166] Anton, K., Nöth, H., *Chem. Ber.*, **115**, 2668(1982).

[167] Coates, G. E., Lappert, M. F., *Organometal. Chem., Rev.*, **1**, 43(1966).

[168] Mikhailov, B. M., *Progr. Boron Chem.*, **3**, 313(1970).

[169] Pelter, A., Smith, K., "Organoboron Chemistry", in Barton, D. H. et al. (eds), "Comprehensive Organic Chemistry", vol. 3, p. 933, 1979.

[170] Siebert, W., Gast, E., Riegel, F., Schmidt, M., *J. Organometal. Chem.*, **90**, 13(1975).

[171] Vahrenkamp, H., *J. Organometal. Chem.*, **28**, 167 (1971).

[172] Mikhailov, B. M., Kozminskaya, T. K., Fedotov, N. S., Dorokhov, V. A., *Doklady Akad. SSSR*, **127**, 1023 (1959).

[173] Abel, E. W., Armitage, D. A., Bush, R. P., *J. Chem. Soc.*, 3045(1965).

[174] Niedenzu, K., Read, R. B., Seelig, S. S., *Synth. React. Inorg. Metal-Org. Chem.*, **10**, 373(1980).

[175] Bubnov, Yu. N., Trolov, S. I., Mikhailov, B. M., *Izv. Akad. SSSR, Ser. Khim.*, 824(1968).

[176] Cragg, R. H., Lappert, M. F., Nöth, H., Schweizer, P., Tilley, B. P., *Ber.*, **100**, 2377(1967).

[177] Hawthorne, M. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 748(1960); **83**, 1345(1961).

[178] Mikhailov, B. M., Bubnov, Yu. N., *Z. Obsch. Khim.*, **31**, 160(1961).

[179] Brown, H. C., Midland, M. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 3291(1971).

[180] Mikhailov, B. M., Akhnazarian, A. A., Vasil'ev, L. S., *Doklady Akad. SSSR*, **136**, 828(1961).

[181] Mikhailov, B. M., Bezmenov, A. Y., *Izv. Akad. SSSR, Ser. Khim.*, 931(1965).

[182] Mikhailov, B. M., Shchegoleva, T. A., Sheludykov, V. D., Blokhina, A. N., *Izv. Akad. SSSR, Ser. Khim.*, 646 (1963).

[183] Goetze, R., Nöth, H., *Z. Naturforsch.*, **B35**, 1212 (1980).

[184] Mikhailov, B. M., Dorokhov, V. A., Mostovoi, N. V., *Izv. Akad. SSSR, Ser. Khim.*, 201(1964); 1385(1964).

[185] Mikhailov, B. M., Dorokhov, V. A., Mostovoi, N. V., *Doklady Akad. SSSR*, **166**, 1114(1966).

[186] Cabiddu, S., Maccdni, M., Mura, L., Secci, M., *J. Heterocyclic Chem.*, **12**, 169(1975).

[187] Cragg, R. H., Dudman, J., Huband, J. P. N., *J. Organometal. Chem.*, **116**, 281(1976).

[188] Fukusaki, A., Zhou, W., Suzuki, A., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 313(1986).

[189] Shchegoleva, T. A., Shashkova, E. M., Kiselev, V. G., Mikhailov, B. M., *Z. Obsch. Khim.*, **35**, 1078(1965).

[190] Hutchins, R. O., Learn, K., Nazer, B., Pytlewski, D., Pelter, A., *Org. Prep. Preceed. Int.*, **16**, 335(1984).

[191] Gonsalves, K. E., Agarwal, R., *Appl. Organometal. Chem.*, **2**, 245(1988).

[192] Frazen, P. J., Beck, J. S., Lynch, A. T., Remsen, E. E., Sneddon, L. G., *Chem. Mater.*, **2**, 96(1990).

[193] Lynch, A. T., Sneddon, L. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 6201(1989).

[194] Toshitsugu, M., Uno, N., Nakae, H., Hirai, T., *J. Mater. Sci.*, **21**, 649(1986).
[195] Liepins, R., Gilbert, S., Tibbetts, F., Kearney, J., *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 2523(1973).
[196] Torssell, K., *Acta Chem. Scand.*, **8**, 1779(1954).
[197] Brown, H. C., Negishi, E. I., *Tetrahedron*, **33**, 2331 (1977).
[198] Köster, R., *Angew. Chem.*, **71**, 520(1959); **72**, 626 (1960).
[199] Brown, H. C., Pfaffenberger, C. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 5475(1967).
[200] Brown, H. C., Negishi, E. I., *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 6682(1971).
[201] US 4644075(1987), Masamune, S..
[202] Ramana Rao, V. V., Mehrotra, I., Devaprabhakar, D., *J. Sci. Ind. Res.*, **38**, 368(1979).
[203] Pinazzi, C., Vassort, J., Reyx, D., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1656(1973).
[204] Mikhailov, B. M., *Pure & Appl. Chem.*, **52**, 692(1980).
[205] 同[204], **55**, 1439(1983).
[206] Mikhailov, B. M., Smirnov, V. N., Smirnova, O. D., Kasparov, V. A., Lagutkin, Mitin, N. N., Zubairov, M. M., *Khim.-Pharm. Zh.*, **13**, 35[39(1979).
[207] Mikhailov, B. M., Smirnov, V. N., *Izv. Akad. SSSR, Ser. Khim.*, 1672(1972).
[208] Mikhailov, B. M., Smirnov, V. N., Kasparov, V. A., *Izc. Akad. SSSR, Ser. Khim.*, 2302(1976).
[209] Mikhailov, B. M., Smirnov, V. N., *Izv. Akad. SSSR, Ser. Khim.*, 2165(1973).
[210] Mikhailov, B. M., Baryshnikova, T. K., *J. Organometal. Chem.*, **219**, 295(1981).
[211] Mikhailov, B. M., Vasilyev, L. S., Veselovskii, V. V., *Izv. Akad. SSSR, Ser. Khim.*, 1106(1980).
[212] Gurskii, M. E., Mikhailov, B. M., *Izv. Akad. SSSR, Ser. Khim.*, 394(1980).
[213] Mikhailov, B. M., Smirnov, V. N., Smirnova, O. D., Prokofyev, E. P., Shashkov, A. S., *Izv. Akad. SSSR, Ser. Khim.*, 2340(1979).
[214] Vorontsova, L. G., Chizhov, O. S., Vasilyev, L. S., Veselovskii, V. V., Mikhailov, B. M., *Izv. Akad. SSSR, Ser. Khim.*, 353(1981).
[215] Mikhailov, B. M., Baryshnikova, T. K., Shashkov, A. S., *Izv. Akad. SSSR, Ser. Khim.*, 301(1981).
[216] 同[210], **257**, 220(1983).
[217] Mikhailov, B. M., Shagova, E. A., *J. Organometal. Chem.*, **258**, 131(1983).
[218] Govorov, N. N., Angelyuk, Ya. A., Kiselev, V. G., Struchkova, M. I., *Izv. Akad. SSSR, Ser. Khim.*, 1621 (1980).
[219] Gurskii, M. E., Baranin, S. V., Shashkov, A. S., Lutsenko, A. I., Mikhailov, B. M., *J. Organometal. Chem.*, **246**, 129(1983).
[220] Gurskii, M. E., Baranin, Mikhailov, B. M., *Izv. Akad. SSSR, Ser. Khim.*, 2188(1980).
[221] Mikhailov, B. M., *Izv. Akad. SSSR, Ser. Khim.*, 225 (1984).
[222] McCusker, P. A. et al., *J. Org. Chem.*, **28**, 2889 (1963).
[223] IT 696030(1965).
[224] Mikhailov, B. M. et al., *Izv. Akad. SSSR, Ser. Khim.*, 982(1975); 894(1977).
[225] 同[224], 2169(1980).
[226] Mikhailov, B. M., *J. Organometal. Chem.*, **250**, 23 (1983).
[227] Brown, M. P., Holliday, A. K., Way, G. M., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 532(1973).
[228] Brown, M. P., Holliday, A. K., Way, G. M., Whittle, R. B., Woodard, C. M., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1862(1977).
[229] Köster, R., Hortschaefer, H. J., Binger, P., Mattschei, P. K., *Liebigs Ann. Chem.*, 1139(1975).
[230] Reason, M. S., Briggs, A. G., Lee, J. D., Massey, A. G., *J. Organometal. Chem.*, **77**, C9(1974).
[231] Angyal, S. J., McHugh, D. J., *Chem. & Ind.*, 1147 (1956); *J. Chem. Soc.*, 1423(1957).
[232] Binder, H., *Z. Naturforsch.*, **B37**, 1548(1982).
[233] Dorokhov, V. A., Boldyreva, O. G., Mikhailov, B. M., *Zh. Obshch. Khim.*, **40**, 1528(1970).
[234] Mikhailov, B. M., Dorokhov, V. A., Mostovoi, N. V., Boldyreva, O. G., Bochkareva, M. N., *Zh. Obshch. Khim.*, **40**, 1817(1970).
[235] Bonnet, J. P., Laurent, J. P., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **32**, 3449(1970).
[236] 丁宏勋、周伟克，有机化学，178(1981)。
[237] 周伟克、张高益、丁宏勋，有机化学，19(1982)。
[238] Zhou, W., Zhang, G., Ding, H., in Teo, B. K. (ed.), "New Frontiers is Organometallic and Inorganic Chemistry", p. 139, Science Press, Beijing, China, 1984.
[239] Zhou, W., Luo, W., Zhang, G., Ding, H., Liang, Sh., *J. Organometal. Chem.*, **387**, 131(1990).
[240] Zhou, W., Liang, Sh., Luo, W., *Synthesis*, 685(1990).
[241] Zhou, W., Yu, S., Liang, Sh., Luo, W., *J. Organometal. Chem.*, **452**, 13(1993).
[242] Bock, H., Fuss, W., *Chem. Ber.*, **104**, 1687(1971).
[243] Zhou, W. K., "IME Boron Ⅵ (Abstracts)", CB 12, Torun, Poland, 1990.
[244] Dewar, M. J. S. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 5698 (1964); **90**, 2137(1968).
[245] Greenwood, N. N., Morris, J. H., Wright, J. C., *J. Chem. Soc.*, 4753(1964).
[246] Finch, A., Leach, J. B., Morris, J. H., *Organometal. Chem. Rev., Sect. A.*, **4**, 1(1969).
[247] "Kirk-Othmer", 4th ed., vol. 4, pp. 516~517, 1994.

[248] Finch, A., Pearn, J., *Tetrahedron*, **20**, 173(1964).
[249] Niedenzu, K., Fritz, P., Dawson, J. W., *Inorg. Chem.*, **3**, 1077(1964).
[250] Maitlis, P. M., *Chem. Rev.*, **62**, 223(1962).
[251] Gerrard, W., *Chem. Ind.* (*London*), 832(1966).
[252] Negishi, E., Kulkarni, S. U., Brown, H. C., *Heterocycles*, **5**, 883(1976).
[253] Gronowitz, S., *Lectures Heterocyclic Chem.*, **3**, 17 (1976).
[254] Köster, R., *Pure & Appl. Chem.*, **59**, 907(1987).
[255] Pachaly, B., West, R., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **23**, 454(1984).
[256] Eisch, J. J., Shafii, B., Odom, J. D., Rheingold, A. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 1847(1990).
[257] Herberich, G. E. et al., *J. Organometal. Chem.*, **308**, 153(1986).
[258] Eisch, J. J., Shen, F., Tamao, K., *Heterocycles*, **18**, 245 (1982).
[259] Eisch, J. J., Galle, J. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 4436 (1975).
[260] Grimes, R. N., Beer, D. C., Sneddon, L. G., Miller, V. R., Weiss, R., *Inorg. Chem.*, **13**, 1138(1974).
[261] Miller, V. R., Grimes, R. N., *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 4213(1975).
[262] Dorokhov, V. A., Boldyreva, O. G., Shashkov, A. S., Mikhailov, B. M., *Izv. Akad. SSSR, Ser. Khim.*, 1431 (1976).
[263] Allen, C. W., Palmer, D. E., *J. Chem. Educ.*, **55**, 497 (1978).
[264] Ashe, A. J. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 7066(1979).
[265] Clack, D. W. et al., *Inorg. Chem.*, **18**, 513(1979).
[266] Jutzi, P., "Int. Symp. Chem. Nonbenzenoid Aromatic Compounds (Abstr.)", p. 147, Sendai, Japan, 1970.
[267] Van Veen, R., Bickelhaupt, F., *J. Organometal. Chem.*, **30**, c51(1971).
[268] Narula, C. K., Nöth, H., *J. Organometal. Chem.*, **281**, 131(1985).
[269] Dewar, M. J. S. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 5698 (1964); **89**, 6294(1968); **90**, 706, 2137(1968); **91**, 2094 (1969).
[270] Davis, F. A., Dewar, M. J. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 706(1968); *Org. Synth.*, **46**, 65(1966).
[271] Kliegel, W., "Bor in Biologie, Medizin und Pharmazie", Springer-Verlag, Berlin • Heidelberg • New York, 1980.
[272] Fritsch, A. J., *Chem. Heterocycl. Compd.* (*Engl. Transl.*), **30**, 381(1977).
[273] Dorokhov, V. A. et al., *Izv. Akad. SSSR, Ser. Khim.*, 1921(1977); 1371(1981).
[274] Mikhailov, B. M. et al., *Izv. Akad. SSSR, Ser. Khim.*, 2756(1976); 1085(1979).
[275] Lagutkin, N. A., Mitin, N. I., Zubairov, M. M., Dorokhov, V. A., Mikhailov, B. M., *Khim.-Farm. Zh.*, **16**, 695(1982).
[276] Grassberger, M. A., Turnowsky, F., Hildebrandt, J., *J. Med. Chem.*, **27**, 947(1984).
[277] Müller, B. W., *Helv. Chim. Acta.*, **61**, 325(1978).
[278] Högenaner, G., Woisetschläger, M., *Nature*, **293**, 662 (1981).
[279] Carpenter, R. A., *J. Am. Rocket Soc.*, **29**, 8(1959); 化学通报, 358(1959)。
[280] Martin, D. R., *J. Chem. Educ.*, **36**, 208(1959); 化学通报, 89(1961)。
[281] Mikhailov, B. M., *Usp. Khim.*, **31**, 417(1962).
[282] Holtzmann, R. T. (ed.), "Production of Boranes and Related Research", Academic Press, Inc., New York, 1967.
[283] 林克峰, 化学通报, 11(1960)。
[284] Hawthorne, M. F., *Pure & Appl. Chem.*, **29**, 547 (1972); **33**, 475(1973); **39**, 475(1974).
[285] Leigh, G. L., "Nomenclature of Inorganic Chemistry", IUPAC, Oxford, UK, 1990.
[286] 中国化学会,《无机化学命名原则·1980》, 24～42 页, 科学出版社, 北京, 1982 年。
[287] Porter, R. F., Grimm, F. A., *Adv. Chem. Ser.*, **72**, 100 (1969).
[288] Newkirk, A. E. et al., "General Electric Co. Report", No. 55, p. 248, 1950.
[289] Tyree, S. Y., Jr. (ed.), *Inorg. Synth.*, **9**, 16(1967).
[290] Heying, T. L., Ager, J. W., Jr., *Inorg. Chem.*, **2**, 1097 (1963).
[291] Wallbridge, M. G. H., *Prog. Inog. Chem.*, **11**, 99 (1970).
[292] Hawthorne, M. F., Pitochelli, A. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 5519(1959).
[293] Pitochelli, A. R., Hawthorne, M. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 3228(1960).
[294] 张国敏、祝虹, 化学学报, **36**, 315(1978)。
[295] 王广昌、吕一辛、黄绣云、戴立信, 化学学报, **39**, 251 (1981)。
[296] Wade, K., *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 792(1971).
[297] Williams, R. E., *Inorg. Chem.*, **10**, 210(1971).
[298] 卢嘉锡, 物构通讯, **10**, 1(1979)。
[299] Bregadze, V. I., *Chem. Rev.*, **92**, 209(1992).
[300] "Gmelin", 8th ed., New Supplement Series, vol. 42, vol. 43, 1977.
[301] Hill, W. E., Johnson, F. A., Hosmane, N. S., "IME Boron Ⅳ", p. 33, 1979.
[302] Stanko, B. I. et al., *Usp. Khim.*, **48**, 241(1979).
[303] Zakharkin, L. I., *Bull. Akad. Sci. USSR*, 16(1974).
[304] Wu, S., Jones, Jr. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 5373 (1989).

[305] "GMELIN Handbook of Inorganic Chemistry", 8th ed., 3rd suppl., vol. 4, Springer Verlag, Berlin, 1988.
[306] Zakharkin, L. I., Kalinin, V. N., *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 2585(1967).
[307] Becakova, N. I., *Usp. Khim.*, **53**, 241(1984).
[308] Dunks, G. B., Hawthorne, M. F., *Acc. Chem. Res.*, **6**, 124(1973).
[309] Ditter, J. F., Klusmann, E. B., Oates, J. D., Williams, R. E., *Inorg. Chem.*, **9**, 889(1970).
[310] Onak, T., Gerhart, F. J., Williams, R. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3378(1963).
[311] Plesek, J., Hermanek, S., *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **39**, 1805(1974).
[312] Stíbr, B., *Chem. Rev.*, **92**, 225(1992).
[313] Knoth, W. H., *Inorg. Chem.*, **10**, 598(1971).
[314] Wiersema, R. J., Hawthorne, M. F., *Inorg. Chem.*, **12**, 785(1973).
[315] Dunks, G. B., Hawthorne, M. F., *Inorg. Chem.*, **8**, 2667(1969).
[316] Groszek, E., Leach, J. R., Wong, G. T. F., Ungermann, C., Onak, T., *Inorg. Chem.*, **10**, 2770(1971).
[317] Mirabelli, M. G. L., Sneddon, L. G., *Organometallics*, **5**, 1510(1985).
[318] Freyberg, D. P., Weiss, R., Sinn, E., Grimes, R. N., *Inorg. Chem.*, **16**, 1847(1977).
[319] Grimes, R. N., *Acc. Chem. Res.*, **16**, 22(1983).
[320] Grimes, R. N., *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **26**, 55(1983).
[321] Maxwell, W. M., Miller, V. R., Grimes, R. N., *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 7116(1974).
[322] Fonda, K. K., Grimes, R. N., *Polyhedron*, **9**, 949(1990).
[323] Base, K. et al., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 934(1975).
[324] Pretzer, W. R., Rudolph, R. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 1441(1976).
[325] Plesek, J. et al., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 127(1975).
[326] Plesek, J., Hermanek, S., Janousek, Z., *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **42**, 785(1977).
[327] Greenwood, N. N., Ward, I. M., *Chem. Soc. Rev.*, **3**, 231(1974);
[328] Gains, D. F., Walsh, J. L., *Inorg. Chem.*, **17**, 1238(1978).
[329] Loffredo, R. E., Norman, A. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 5587(1971).
[330] Loffredo, R. E., Norman, A. D., *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **13**, 599(1977).
[331] Kaesz, H. D., Fellmann, W., Wilkes, G. R., Dahl, L. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 2753(1965).
[332] Guggenberger, L. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 114(1972).
[333] Sullivan, B. P., Leyden, R. N., Hawthorne, M. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 455(91975).
[334] 吕一辛、黄绣云、孙粹芳、丁宏勋，化学学报，**40**，191(1982)。
[335] Hawthorne, M. F., Young, D. C., Wegner, P. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 1818(1965); **90**, 879(1968).
[336] Grimes, R. N., *Organomet. React. & Synth.*, **6**, 63(1977).
[337] Grimes, R. N., *Pure & Appl. Chem.*, **39**, 455(1974).
[338] Dustin, D., Dunk, G. B., Hawthorne, M. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 1109(1973).
[339] Dunk, G. B., Hawthorne, M. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 7213(1970).
[340] Evans, W. J., Hawthorne, M. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 3063(1971).
[341] Evans, W. J., Dunk, G. B., Hawthorne, M. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 4565(1973).
[342] Evans, W. J., Hawthorne, M. F., *Inorg. Chem.*, **13**, 869(1974).
[343] Evans, W. J., Hawthorne, M. F., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 38(1974).
[344] Hawthorne, M. F., Andrews, T. D., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 443(1965).
[345] Wilson, R. J., Warren, L. F., Jr., Hawthorne, M. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 758(1969).
[346] Warren, L. F., Jr., Hawthorne, M. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 470(1967).
[347] 同[346]，**90**，4823(1968).
[348] Grimes, R. N., *Chem. Rev.*, **92**, 251(1992).
[349] Jones, C. J., Francis, J. N., Hawthorne, M. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 8391(1972).
[350] Dustin, D. F., Hawthorne, M. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 3462(1974).
[351] Churchill, M. R., Reis, A. H., Jr., Francis, J. N., Hawthorne, M. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 4993(1970).
[352] Plesek, J. et al., *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **49**, 2776(1984).
[353] Paxson, T. E., Hawthorne, M. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 4674(1974).
[354] Busby, D. C., Hawthorne, M. F., *Inorg. Chem.*, **21**, 4101(1984).
[355] Long, J. A., Marder, T. B., Behnken, P. E., Hawthorne, M. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 2979(1984).
[356] Nöth, H., Regnet, W., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **352**, 1(1967).
[357] Herberich, G. E., Ohst, H., *Adv. Organometal. Chem.*, **25**, 199(1986).
[358] Siebrt, W., *Adv. Organometal. Chem.*, **18**, 301(1980).

[359] Siebert, W., *Pure & Appl. Chem.*, **59**, 947(1987).
[360] Grimes, R. N. (ed.), "Metal Interactions with Boron Clusters", Plenum Press, New York, 1982.
[361] Grimes, R. N., *Pure & Appl. Chem.*, **63**, 369(1991).
[362] Grimes, R. N., *Chem. Rev.*, **92**, 251(1992).
[363] Pannell, K. H., Kalsotra, B. L., Parkanyi, C., *J. Heterocycl. Chem.*, **15**, 1057(1978).
[364] Grimes, R. N., *Coord. Chem. Rev.*, **28**, 47(1979).
[365] Herberich, G. E., Greiss, G., Heil, H. F., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **9**, 805(1970).
[366] Herberich, G. E., Greiss, G., *Chem. Ber.*, **105**, 3413 (1972).
[367] Corey, J. Y., *Adv. Organomet. Chem.*, **13**, 139(1975).
[368] Herberich, G. E., Becker, H. J., Carsten, K., Engelke, C., Koch, W., *Chem. Ber.*, **109**, 2382(1976).
[369] Herberich, G. E., Hessner, B., Kho, T. T., *J. Organomet. Chem.*, **197**, 1(1980).
[370] Herberich, G. E., Carsten, K., *J. Organomet. Chem.*, **144**, C1(1980).
[371] Herberich, G. E., Buller, B., Hessner, B., Oschmann, W., *J. Organomet. Chem.*, **195**, 253(1980).
[372] Herberich, G. E., Hengesbach, J., Kölle, U., Oschmann, W., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **16**, 42 (1977).
[373] Herberich, G. E., Hengesbach, J., Kölle, U., Huttner, G., Frank, A., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **15**, 433 (1976).
[374] Siebert, W., Bochmann, M., Edwin, J., Krger, C., Tsay, Y-H., *Z. Naturforsch.*, **B33**, 1410(1978).
[375] Beer, D. C., Miller, V. R., Sneddon, L. G., Grimes, R. N., Mathew, M., Palenik, G. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 3046(1973).
[376] Herberich, G. E., Hessner, B., *J. Organomet., Chem.*, **161**, C36(1980).
[377] Timms, P. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 4585(1968).
[378] Kinberger, K., Siebert, W., *Chem. Ber.*, **111**, 356 (1978).
[379] Siebert, W., Full, R., Krüger, C., Tsay, Y.-H., *Z. Naturforsch.*, **B31**, 203(1976).
[380] Schulze, J., Schmid, G., *Chem. Ber.*, **114**, 495(1981).
[381] Schulze, J., Boese, R., Schmid, G., *Chem. Ber.*, **113**, 2348(1980).
[382] Siebert, W., Full, R., Edwin, J., Kinberger, K., *Chem. Ber.*, **111**, 823(1978).
[383] Siebert, W., Schmidt, H., Full, R., *Z. Naturforsch.*, **B35**, 873(1980).
[384] Davis, J. H., Jr., Sinn, E., Grimes, R. N., *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 4776(1989).
[385] Fessenbecker, A., Attwood, M. D., Bryan, R. F., Grimes, R. N., Woode, M. K., Stephan, M., Zenneck, U., Siebert, W., *Inorg. Chem.*, **29**, 5157(1990).
[386] Herbrich, G. E., Hessner, B., Huttner, G., Zsolnai, L., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **20**, 472(1981).
[387] Worner, K.-F., Uhm, J.-K., Pritzkow, H., Siebert, W., *Chem. Ber.*, **123**, 1239(1990).
[388] Wadepohl, H., "Dissertation", Univ. of Marburg, Germany, 1982.
[389] Whiteley, M. W., Pritzkow, H., Zenneck, U., Siebert, W., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **21**, 453(1982).
[390] Kuhlmann, T., Siebert, W., *Z. Naturforsch.*, **40B**, 167 (1985).
[391] Siebert, W., *Pure & Appl. Chem.*, **60**, 1345(1988).
[392] Plesek, J., *Chem. Rev.*, **92**, 269(1992).
[393] CS 135289, 138984(1970), Mikusek, J., Hermanek, S., Plesek, J..
[394] Kim, Y. G., Dowben, P. A., Spencer, J. T., Ramseyer, G. O., *J. Mac. Sci. Technol.*, **A7**, 2796(1989).
[395] Guo, T., Jin, C., Smalley, R. E., *J. Phys. Chem.*, **95**, 4948(1991); *Borax Review*, (11), 1(1992).
[396] Bowser, J. R., Jelski, D. A., George, T. F., *Inorg. Chem.*, **31**, 154(1992); *Borax Review*, (13), 26(1993).
[397] Locker, G. L., *Am. J. Roentgenol.*, **36**, 1(1936).
[398] Barth, R. F., Soloway, A. H., Fairchild, R. G., *Sci. Am.*, (Oct.), (1990).
[399] Alam, F., Barth, R. F., Soloway, A. H., *Antibodies, Immunoconjugates, Radiopharmaceut.*, **2**, 145(1989).
[400] Barth, R. F., Soloway, A. H., *Cancer Res.*, **50**, 1061 (1990).
[401] 唐松青、丁宏勋、推进技术, **2**, 35(1983)。
[402] Vuga, S., *Naucno-Teh. Pregl.*, **37**(2), 30(1987).
[403] McCreesh, A. H., *Med. Res. Lab.*, **77**, 234(1977).
[404] Merritt, J. A. et al., *Propellants Explos.*, **4**(4), 78 (1979).
[405] US 4812179(1989), (US Army).
[406] 丁宏勋、殷铭钧、张高益等, 科学技术研究成果公报, (2), 63(1992)。
[407] Garrett, P. M., Ditta, G. S., Hawthorne, M. F., *Inorg. Chem.*, **9**, 1947 (1970); *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 1265 (1971).
[408] Hawthorne, M. F., in Williams, R. E. et al. (eds), "Advances in Boron and Boranes", chap. 10, p. 225, VCH Publishers, Inc., New York, 1988.
[409] Kalinin, V. N. et al., *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 2442(1985).
[410] Mayes, N., Green, J., Cohen, M. S., *J. Polym. Sci. Part A-1*, **5**, 365(1967).
[411] Papetti, S., Schaeffer, B. B., Grey, A. P., Heying, T. L., *J. Polym. Sci. Part A-1*, **4**, 1623(1966).
[412] Schroeder, H., *Inorg. Macromol. Rev.*, **1**, 45(1970).
[413] Kesting, R. E., Jackson, K. F, Newman, J. M., *J. Appl. Polym. Sci.*, **15**, 1527(1971).

[414] Peters, E. N., *J. Macromol. Sci. Rev.*, *Macromol. Chem.*, **C17**, 173(1979).

[415] Bortel, E., *Polimery(Warsaw)*, **35**, 145(1990).

[416] CS 153933(1974); 215282(1986).

[417] Koryta, J., *Electrochim. Acta*, **24**, 293(1979).

[418] Johnson, J. W. et al., *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 1653 (1980); **128**, 932(1981); **129**, 2213(1982).

[419] Sugimoto, R., Takeda, S., Yoshino, K., *Chem. Express*, 639(1986).

[420] Hsu, M. T. S., Chen, T. S., Riccitiello, S. R., *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 851(1991).

[421] Rees, W. S., Jr., Seyferth, D., *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, C194(1988).

[422] Yogo, T., Naka, S., *J. Mater. Sci.*, **25** (1A), 374 (1990).

[423] Mikhailov, Yu. L., Shcherbinina, V. N., Gavrilova, I. A., Kuznetsov, Yu. P., *Boridy(Kiev)*, 66(1990).

[424] US 4832895(1989); 4970095(1990).

pengqinghua fanying

# 硼氢化反应　Hydroboration

邓敏智　中国科学院上海有机化学研究所
左桂权　中国科学院上海有机化学研究所

1. **概述** …… 662
2. **反应原理** …… 662
2.1. 位置选择性和立体选择性 …… 662
2.2. 常用的硼氢化试剂 …… 663
2.2.1. $BH_3$ 型 …… 665
2.2.2. $-BH_2$ 型 …… 665
2.2.3. BH 型 …… 666
2.3. 反应机理 …… 666
2.4. 过渡金属催化的硼氢化反应 …… 667
3. **有机硼烷的反应** …… 668
3.1. 质解(C—B 键⟶C—H 键) …… 668
3.2. 氧化(C—B 键⟶C—O 键) …… 669
3.3. 卤化(C—B 键⟶C—X 键) …… 669
3.4. 由硼烷制备有机胺(C—B 键⟶C—N 键) …… 670
3.5. 有机硫、有机硒等化合物的制备(C—B 键⟶C—S,C—Se 键) …… 670
3.6. 有机金属化合物的制备(C—B 键⟶C—M 键) …… 671
3.7. 异构化和环化 …… 671
3.8. 烷基硼中烷基的偶联反应 …… 672
3.9. 生成环丙烷类化合物的反应 …… 672
3.10. 单个碳原子的插入反应 …… 672
3.10.1. 有机硼烷与 CO 的反应 …… 672
3.10.2. 有机硼烷与氰化物的反应 …… 674
3.10.3. 有机硼烷与 DCME 的反应 …… 674
3.10.4. 有机硼烷与二氯甲基锂的反应 …… 675
3.10.5. 其他反应 …… 676
3.11. 与简单羰基化合物的反应 …… 676
3.12. 与 α,β-不饱和化合物的 1,4-加成反应 …… 677
3.13. 与类似醛基的负碳离子的反应 …… 678
3.13.1. 与硫代缩醛基锂的反应 …… 678
3.13.2. 与亚氨基锂的反应 …… 678
3.13.3. 与甲氧基乙烯基锂的反应 …… 678
3.14. 与 α-卤代酯、腈及酮的反应 …… 678
3.15. 与重氮化合物的反应 …… 680
3.16. 与叶立德的反应 …… 681
3.17. α-溴转移反应 …… 681
3.18. 烯基硼烷与共轭双烯的 Diels-Alder 反应 …… 682
4. **炔基、烯基和芳基等有机硼酸盐与亲电试剂的反应** …… 683
4.1. 与质子的反应 …… 683
4.2. 与碘的反应 …… 683
4.3. 与各种活泼烷基化试剂的反应 …… 683
4.4. 与环氧丙烷的反应 …… 684
4.5. 与醛的反应 …… 684
4.6. 与 α-卤代酯、酮和腈等的反应 …… 685
4.7. 与酰氯的反应 …… 685
4.8. 与 $CO_2$ 的反应 …… 686
4.9. 与烯丙基碳酸酯和醋酸酯的反应 …… 686
4.10. 与原酸酯的反应 …… 686
4.11. 与金属卤化物及其他元素卤化物的反应 …… 686
4.12. Michael 加成反应 …… 687
5. **有机硼烷与亲电试剂的交叉偶联** …… 687
5.1. 与卤代烯、炔的交叉偶联 …… 687
5.2. 与芳香族卤化物的交叉偶联 …… 688
5.3. 与三氟磺酸酯类的交叉偶联 …… 688
5.4. 与烯丙基卤化物、苄卤的交叉偶联 …… 689
5.5. 与烷基卤化物的交叉偶联 …… 689
5.6. CO 参与的有机硼的交叉偶联反应 …… 689
5.7. 异腈参与的交叉偶联反应 …… 690
**参考文献** …… 690

## 1. 概 述

早在100多年前，F. Jones 和 R. Tayler 就注意到硼的氢化物的研究。1933年 A. Stock 发表了《硼和硅的氢化物》专著，开创了硼烷化学和新纪元[1]。当 H. C. Brown 在美国芝加哥大学获得学士学位时，他的未婚妻将 A. Stock 的专著作为贺礼送给他以后，引起了他浓厚的兴趣，从而决定了他迄今半个多世纪的行程。60多年来，硼烷化学与有机化学互相渗透、融合，特别是在有机结构和有机合成两个化学领域里显示了它的独特地位和贡献。1938年 H. C. Brown 和 J. R. Tohason 分别最早报告了硼烷作为试剂和有机硼烷作为中间体用于有机合成的可能性，见式（1）、式（2）[2,3]。

$$RCR' \xrightarrow{[BH_3]} RCHR' \quad (1)$$

$$R_3B \xrightarrow{[O]} ROH \quad (2)$$

但是由于当时硼烷和有机硼烷在制备过程中的操作条件十分苛刻，长期无法推广应用。

1956～1957年间，H. C. Brown 和他的同事 B. C. Subba Rao 在研究于二甲氧基乙醚中测定 $AlCl_3$ 催化 $NaBH_4$ 的还原反应特性时，观察到在当时他们使用的标准条件下，即每摩尔化合物用4摩尔氢化物在25℃还原1h时，油酸乙酯每摩尔消耗了2.37摩尔氢化物，这与油酸乙酯应消耗的值2.00（摩尔）不符，不久就证实了那试剂在碳-碳双键上加了一个 $\diagup B-H\diagdown$ 键，生成了一个相应的有机硼烷[4,5]。

通过这个反应的研究，很快改进了操作方法，特别有价值的是发现了乙硼烷与烯烃的加成反应明显地被醚类如乙醚、四氢呋喃等所催化，反应在室温下几乎可以瞬时和定量地进行下去。见式（3）。

$$C=C + H-B \longrightarrow H-\overset{|}{C}-\overset{|}{C}-B \quad (3)$$

后来人们就把不饱和有机化合物在醚类溶剂中与甲硼烷或硼氢化试剂（hydroborating agent）迅速发生作用方便地转变为有机硼烷的这类反应，命名为硼氢化反应（hydroboration）[6]。反应实质上是 $\diagup B-H\diagdown$ 键对碳-碳重键的迅速、定量地反马尔可夫尼可夫规则的顺式加成，它提供了制备有机硼烷的简便方法，并使有机硼烷作为有机合成的中间体获得了广泛的应用[7,8]。

H. C. Brown 由于在有机硼化学方面的卓越贡献，1979年与 G. Wittig 一起获得诺贝尔化学奖。经过40年的发展，硼氢化反应不仅仅局限在分子中含有一个双键或叁键的有机化合物范围内，连二烯、二烯、烯炔，带有各种官能团的烯烃、炔烃，都可以通过硼氢化反应转化为多种结构类型的有机硼烷，实验证明这些生成碳杂原子键和碳-碳键的产物在有机合成中是极有价值的中间体。现在对有机金属络合物中所含的不饱和金属-金属键、金属配位体的不饱和键，都可以进行硼氢化[9]。

正如 H. C. Brown 在获得诺贝尔化学奖时的演讲题目一样，有机硼化学“从一粒小橡籽到一颗高大的橡树——由硼烷到有机硼烷”。美国、前苏联、日本、德国、英国以及中国等许多学者先后出版了不少反映有机硼合成化学最新成就的专著和综论，充分反映了硼氢化反应的发展与未来[10～16]。

## 2. 反应原理

### 2.1. 位置选择性和立体选择性

甲硼烷在有机合成化学上的最重要应用，是通过与分子中含有一个或多个双键或三键的烯烃或炔烃加成制备烷基硼烷或烯基硼烷。它是有高度位置选择性和立体选择性的反应，是通过从位阻较小的一侧顺式加成到重键的方式进行的。一般地说，二取代的烯烃反应生成三烷基硼；三取代的烯烃很容易反应生成二烷基硼烷，继续反应下去则很慢；四取代的烯烃很快反应到一烷基硼烷的阶段。环辛二烯硼氢化则生成很稳定的9-硼杂双环[3.3.1]壬烷（简称9-BBN）。见式（4）～（6）。

$$CH_3CH{=}CHCH_3 \xrightarrow{(BH_3)_2} \left[\begin{array}{c} CH_3 \\ \diagdown \\ CH \\ \diagup \\ CH_3CH_2 \end{array}\right]_3 B \quad (4)$$

三仲丁基硼

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_3C{=}CHCH_3 \end{array} \xrightarrow{(BH_3)_2} \left[\begin{array}{c} CH_3 \\ \diagdown \\ CH \\ \diagup \\ (CH_3)_2CH \end{array}\right]_2 BH \quad (4a)$$

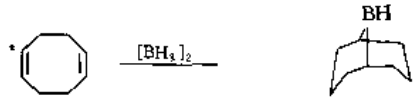
二仲异戊基硼烷[17]

($Sia_2BH$)

$$\begin{array}{l} H_3C\ \ CH_3 \\ | \quad | \\ CH_3C{=}CCH_3 \end{array} \xrightarrow{(BH_3)_2} \begin{array}{l} H_3C\ \ CH_3 \\ | \quad | \\ CH_3CHCBH_2 \\ \quad | \\ \quad CH_3 \end{array} \quad (5)$$

叔已基硼烷[18,19]

($ThxBH_2$)




(6)

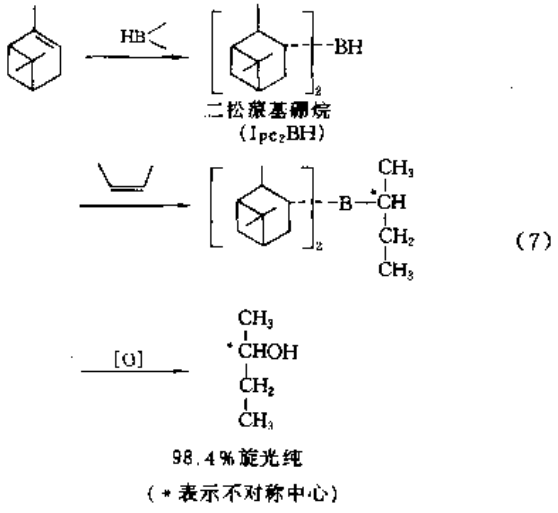
9-硼杂双环[3.3.1]壬烷

(9-BBN)

上述4种反应产物，除第一个产物中不存在硼氢键（$\diagup B-H\diagdown$）外，其余几个都是性能十分优异的硼氢化试

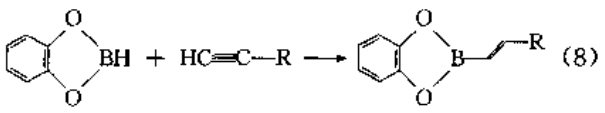
剂。应用它们进行硼氢化反应时，虽然其反应活性比甲硼烷小，但其位置选择性和立体选择性却更好。它们常常被用来对位阻较小的不饱和烯烃进行硼氢化，例如：二仲异戊基硼烷对 1-己烯的硼氢化，99%进攻发生在 C-1 位置上（甲硼烷为 94%），其庞大的空间要求还在顺式 4-甲基-2-戊烯的两个双键碳原子之间造成所希望的位置选择性，而甲硼烷本身几乎完全是非选择性的。9-BBN 显示的选择性更高。

利用有旋光活性的 α-蒎烯硼氢化，得到一个不对称的硼氢化试剂（$Ipc_2BH$），用它进行不对称合成，显示出卓越功效，见式（7）[21]。




(7)

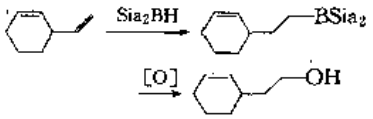
在许多情况下，使用杂原子取代的硼烷进行硼氢化反应也被证明是很有价值的。如邻苯二酚经硼氢化反应后得到一个邻苯二酚基硼烷（简称 CB），它比早期常用的甲硼烷乙醚配合物更稳定，用它进行硼氢化反应，选择性地发生在碳-碳双键取代度较小的一端和末端炔烃的C-1位上，使末端炔烃单硼氢化，得到高度立体选择性的烯基硼烷中间体，见式（8）[22]。




(8)

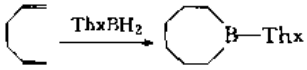
CB 也是过渡金属催化硼氢化反应中最常用的有效的硼氢化试剂[23]。

二仲异戊基硼烷（$Sia_2BH$）对烯烃结构的敏感性比甲硼烷本身大，末端烯烃的反应比内部烯烃快，而 2-烯烃比其正构型的异构体快，这种差别往往使得一个含有多个重键的化合物能够选择性地硼氢化其中一个双键。如乙烯基环己烯容易单硼氢化在环外烯烃双键上。它是通过氧化后得到 2-环己烯基-1-乙醇而得到证实的。采用 9-BBN硼氢化时也得到相似结果。见式（9）。



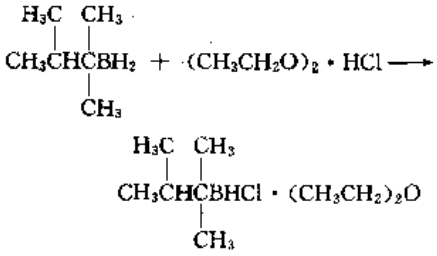

(9)

叔己基硼烷（$ThxBH_2$）是最容易得到的一种单烷基硼烷，它可以应用于二烯烃的成环硼氢化。在通常情况下，二烯烃用甲硼烷本身硼氢化一般都导致聚合物的形成，如若改用 $ThxBH_2$ 则形成环状或双环的有机硼烷，这种有机硼烷可以发生合成上有用的转换反应。如己二烯主要转变为硼杂环庚烷，见式（10）。



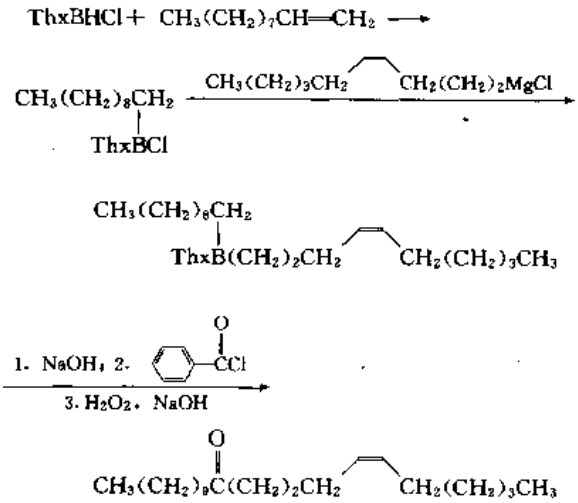

(10)

叔己基硼烷与氯化氢-乙醚络合物反应，得到一个叔己基氯代硼烷，见式（11）[24]。




(11)

它与烯烃反应生成烷基叔己基氯代硼烷，后者与格氏试剂或烷基锂按 1∶1（摩尔）反应，或者用氢化锂铝在烯烃存在下进行氢化物生成反应（hydridation）便生成了二烷基叔己基硼烷。它是一个十分有用的中间体，因为它经羰基化后生成酮。一种昆虫信息激素就是由二烷基叔己基硼烷反应顺利地得到的，见式（12）[25]。

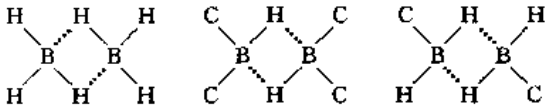



(12)

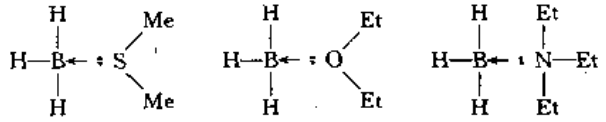
## 2.2. 常用的硼氢化试剂

与含有一个或多个双键或叁键的有机化合物进行硼

氢化反应的含有硼氢键（>B—H）的有机硼化合物通常称为硼氢化试剂。配位数为 3 的有机硼烷大多是 $sp^2$ 杂化，以三角平面单体形式稳定存在。但很多有机硼氢化合物像母体硼烷一样以二聚体形式存在，以桥氢相连，如下式所示：



这些类型的硼化合物如遇 Lewis 碱，则以四配位体络合物的形式存在，如：



甲硼烷的二聚体俗称乙硼烷，其性质非常活泼，在空气中能自燃，是制备其他硼氢化试剂的基本原料之一。进行硼氢化反应的乙硼烷通常不是预先制得供用，而常常是在硼氢化反应体系中加入硼氢化钠（$NaBH_4$）与硫酸或盐酸、醋酸、Lewis 酸（如 $BF_3$），在体系中 $NaBH_4$ 与酸反应先生成乙硼烷，见式（13）、式（14）[26]。

$$2NaBH_4+2CH_3COOH \xrightarrow[\text{或乙醚}]{\text{四氢呋喃}} B_2H_6+2H_2+2CH_3COONa \quad (13)$$

$$3NaBH_4+4BF_3 \xrightarrow[\text{或乙醚}]{\text{四氢呋喃}} 2B_2H_6+3NaBF_4 \quad (14)$$

刚生成的乙硼烷立即与体系中的不饱和烃进行硼氢化反应，按所用不饱和烃取代度的不同而分别形成三烷基硼或二烷基硼烷或烷基硼烷。

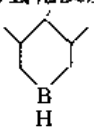
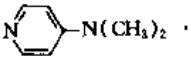
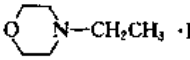
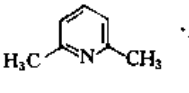
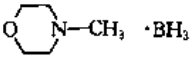
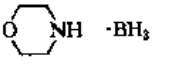
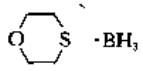
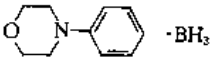
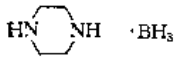
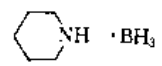
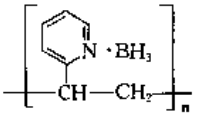
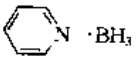
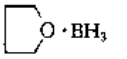
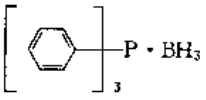
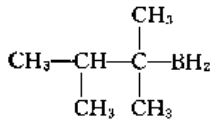
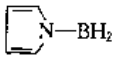
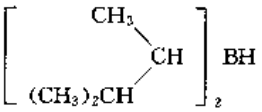
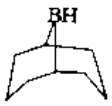
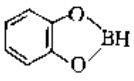
在硼氢化反应中，除上节中提及的几个常用硼氢化试剂外，  和杂原子取代的硼烷如 $Cl_2BH\cdot OEt_2$、$ClBH_2\cdot OEt_2$、$ClBH_2\cdot SMe_2$、$BrBH_2\cdot SMe_2$、$IBH_2\cdot SMe_2$、$BH_3\cdot SMe_2$、$BH_3\cdot NEt_3$、  、、ThxBHCl 等，由于贮存稳定性较好，制备方便，在硼氢化反应中容易计量和有较优异的反应特性等，得到了广泛的应用，在美国 Aldrich 公司的商品手册中已被作为商品列入。按照硼原子上所连接氢原子的不同，通常把它们分为以下 3 类，见表 1[27]。

**表 1 美国 Aldrich 公司硼氢化试剂商品目录**

| 结构式编号 | 品 名 | 结 构 式 | 分子量 | CAS 登录号 | 规 格 |
|---|---|---|---|---|---|
| (1) | 甲硼烷氨络合物 | $BH_3\cdot NH_3$ | 30.87 | [13774-81-7] | 90% |
| (2) | 甲硼烷叔丁基胺络合物 | $(CH_3)_3CNH_2\cdot BH_3$ | 86.97 | [7337-45-3] | 97% |
| (3) | 甲硼烷 *N*,*N*-二乙基苯胺络合物 |  | 163.07 | [13289-97-9] | |
| (4) | 甲硼烷 *N*,*N*-二异丙基乙基胺络合物 | $[(CH_3)_2CH]_2N(CH_2CH_3)\cdot BH_3$ | 143.08 | [88996-23-0] | |
| (5) | 甲硼烷二甲胺络合物 | $(CH_3)_2NH\cdot BH_3$ | 58.92 | [74-94-2] | 97% |
| (6) | 甲硼烷对二甲氨基吡啶络合物 |  | 136.01 | [1769-14-0] | 97% |
| (7) | 甲硼烷-4-乙基吗啡啉络合物 |  | 129.01 | [88996-22-9] | |
| (8) | 甲硼烷 2,6-二甲基吡啶络合物 |  | 120.99 | [3999-42-6] | |
| (9) | 甲硼烷 4-甲基吗啡啉络合物 |  | 114.98 | [15648-16-5] | 97% |
| (10) | 甲硼烷二甲硫醚络合物 | $(CH_3)_2S\cdot BH_3$ | 75.97 | [13292-87-0] | 10.0～10.2mol/L |
| (11) | 甲硼烷吗啡啉络合物 |  | 100.96 | [4856-95-5] | |

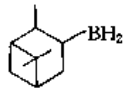
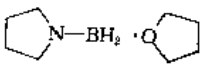
续表

| 结构式编号 | 品　名 | 结 构 式 | 分子量 | CAS 登录号 | 规　格 |
|---|---|---|---|---|---|
| (12) | 甲硼烷噻唑烷络合物 |  | 118.01 | [72525-30-5] | 1.8mol/L |
| (13) | 甲硼烷 4-苯基吗啡啉络合物 |  | 177.06 | [84215-46-3] | |
| (14) | 甲硼烷哌嗪络合物 |  | 99.97 | [55235-17-7] | 97% |
| (15) | 甲硼烷哌啶络合物 |  | 98.99 | [4856-94-4] | |
| (16) | 甲硼烷聚 2-乙烯基吡啶络合物 |  | | | |
| (17) | 甲硼烷吡啶络合物 |  | 92.93 | [110-51-0] | |
| (18) | 甲硼烷四氢呋喃络合物 |  | 85.94 | [14044-65-6] | 1.0mol/L |
| (19) | 甲硼烷三丁基膦络合物 | $[CH_3(CH_2)_3]_3P \cdot BH_3$ | 216.16 | [4259-20-5] | 98% |
| (20) | 甲硼烷三乙胺络合物 | $(CH_3CH_2)_3N \cdot BH_3$ | 115.03 | [1722-26-5] | 97% |
| (21) | 甲硼烷三苯基膦络合物 |  | 276.13 | [2049-55-0] | 97% |
| (22) | 叔己基硼烷 |  | | | |
| (23) | 吡咯啉硼烷 |  | 78.91 | [45676-40-7] | 1.0mol/L |
| (24) | 二仲异戊基硼烷 |  | 154.11 | [1069-54-1] | |
| (25) | 9-硼杂双环[3.3.1]壬烷(9-BBN) |  | 122.02 | [280-64-8] | 0.5mol/L |
| (26) | 邻苯二酚基硼烷 |  | 119.92 | [274-07-7] | 98%,1.0mol/L |

### 2.2.1. $BH_3$ 型

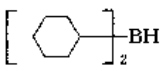
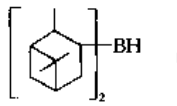
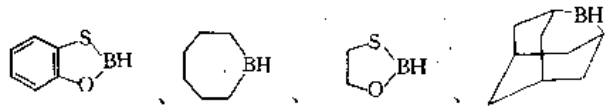
这类硼氢化试剂除乙硼烷外都是甲硼烷与不同的 Lewis 碱形成的配位络合物，它们之中很多已经商品化，见表 1 中的 (1) ～ (21)。

### 2.2.2. $-BH_2$ 型

除表 1 中 (22) 和 (23) 两个已经商品化外，这种类型的硼氢化试剂还有  (松蒎基硼烷)，它是一种高光学纯的硼氢化试剂；另外还有 $Et_2NBH_2$ (二乙氨基硼烷)、  、$ClBH_2 \cdot SMe_2$、$ClBH_2 \cdot OEt_2$、$BrBH_2 \cdot SMe_2$、$BrBH_2 \cdot OEt_2$、$IBH_2 \cdot$

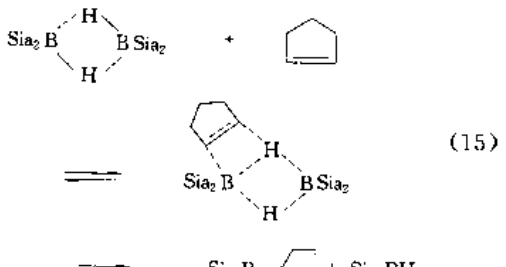
$SMe_2$ 等，它们多数是在使用时制备。

### 2.2.3. >BH 型

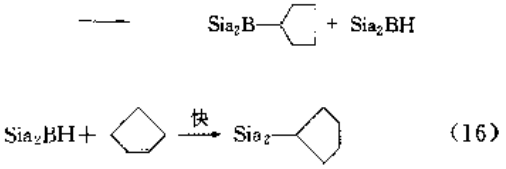
这类硼烷已经商品化的数目不多，表1中(24)～(26)所示3种是用途十分广泛、性能特别优异的最常用硼氢化试剂。除此之外还有许多品种，如  （二环己基硼烷）、$(RS)_2BH$（二烷硫基硼烷）；  （二松蒎基硼烷），它是十分优良的光学活性硼氢化试剂；ThxBHCl（氯代叔己基硼烷）、  ；二卤代硼烷的 Lewis 碱络合物，如 $Cl_2BH \cdot OEt_2$、$Br_2BH \cdot OEt_2$、$Cl_2BH \cdot SMe_2$、$Br_2BH \cdot SMe_2$、$I_2BH \cdot SMe_2$；还有一些具有手性特征的硼氢化试剂，如 $Lgf_2BH$（二长叶烷基硼烷）、$LimBH_2$（苎基硼烷）和 $Car_2BH$（二蒈烷基硼烷）等[28-31]。

## 2.3. 反应机理

醚类溶剂催化乙硼烷对烯烃的加成反应，涉及3个连续的加成反应、3个重分配反应和5个单体-二聚体平衡的复杂过程[32]。很长时间没有弄清楚这个反应的机理以及为什么醚类溶剂会有催化效应。30多年前，H. C. Brown 等人曾选用双(2-甲基-2-丁基)硼烷（二聚体）为硼氢化试剂采用猝熄法研究了它与典型烯烃的反应动力学，认为该反应服从二级动力学行为，是按双分子的直接进攻机理进行的，见式(15)、式(16)[33]。



(15)



(16)

（反应条件：在 THF 中，0℃）

显然，按上述机理难以解释醚类溶剂的催化作用。后来，他们改用更加稳定的硼氢化试剂(9-BBN 二聚体)和精确的定量红外监测技术系统地研究了它与一系列亲核试剂，例如烯烃、炔烃、醇、胺以及醛和酮等的反应动力学[34-38]，揭示了这些反应是按亲核试剂(Nu)的亲核性强弱分别归属于下列3种反应机理[39]。

(1) 直接进攻机理（服从二级动力学行为），见式(17)、式(18)。

$$(9\text{-BBN})_2 + \text{Nu} \xrightarrow{\text{慢}} 9\text{-BBN} \cdot \text{Nu} + 9\text{-BBN} \quad (17)$$

$$9\text{-BBN} + \text{Nu} \xrightarrow{\text{快}} 9\text{-BBN} \cdot \text{Nu} \quad (18)$$

(2) 离解机理（服从一级动力学行为），见式(19)、式(20)。

$$(9\text{-BBN})_2 \xrightarrow{\text{慢}} 9\text{-BBN} + 9\text{-BBN} \quad (19)$$

$$9\text{-BBN} + \text{Nu} \xrightarrow{\text{快}} 9\text{-BBN} \cdot \text{Nu} \quad (20)$$

(3) 离解机理（服从二分之三级动力学行为），见式(21)、式(22)。

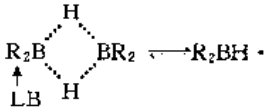
$$(9\text{-BBN})_2 \underset{K_{-1}}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} 9\text{-BBN} + 9\text{-BBN} \quad (21)$$

$$9\text{-BBN} + \text{Nu} \xrightarrow{\text{慢}} 9\text{-BBN} \cdot \text{Nu} \quad (22)$$

底物的亲核性如较强（例如胺），按机理I和II反应；底物的亲核性如较弱（例如烯烃、炔烃、醛和酮），按离解机理II和III反应；而醇则按其立体要求和反应介质的性质，除按机理II反应外，也观察到按机理I进行的情况。

后来又证实硼杂环己烷二聚体与烯烃的反应也是按离解机理进行的[40]，于是人们对早期关于双(2-甲基-2-丁基)硼烷与烯烃的反应是按双分子直接进攻机理I进行的结果的可靠性产生了怀疑[41]。1985年 H. C. Brown 等用定量红外光谱法重新研究了这个反应的动力学，结果指出，典型烯烃与双(2-甲基-2-丁基)硼烷的反应呈现二分之三级动力学行为，是按离解机理III进行的，从而修正了早期的错误结论[42]。因此，现在可以有把握地将离解机理推广到其他二烷基硼烷二聚体的硼氢化反应中去，即首先是二聚体离解为单体，接着是单体对烯烃进行硼氢化。

按照离解机理也可以阐明醚类溶剂对硼氢化反应的催化作用。已经知道，乙硼烷[作为甲硼烷的二聚体$(BH_3)_2$]和二烷基硼烷二聚体$(R_2BH)_2$在包括醚类溶剂在内的许多中等强度的 Lewis 碱的亲核进攻下，容易发生桥氢键的对称分裂，见式(23)、式(24)[43,44]。



(23)

$$R_2BH+LB \rightleftharpoons R_2BH \cdot LB \quad (24)$$

(R=烷基，H；LB=$Me_2O$，THF，$Me_2S$，$R_3N$ 等)

形成硼烷络合物 $R_2BH \cdot LB$，然后离解为游离的单体 $R_2BH$，使底物硼氢化[39,40]，见式 (25)、式 (26)[39,40]。

$$R_2BH \cdot LB \underset{K_{-1}}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} R_2BH+LB \quad (25)$$

$$R_2BH+底物 \longrightarrow 产物 \quad (26)$$

很弱的 Lewis 碱，例如乙醚和 2,5-二甲基四氢呋喃等，对反应速度影响不大。弱的或中等强度的 Lewis 碱，例如 THF、$Me_2S$ 和 2-甲基吡啶等，对反应有显著的促进作用 ($K_1/K_{-1}$的值较大)。而强的 Lewis 碱，例如吡啶、三甲胺等，会强烈地抑制反应进行 ($K_1/K_{-1}$的值较小)[45]。

## 2.4. 过渡金属催化的硼氢化反应

过渡金属催化下的硼氢化反应是在最近 10 年里才发展起来的，已显示出独特的优越性和良好的应用前景。

1985 年 Nöth 等人根据烯烃的催化氢化和氢硅化特点，把过渡金属络合物首先引入硼氢化反应中[46,47]。实验发现，加入催化量的 Wilkinson 试剂 [$Rh(PPh_3)_3Cl$]，邻苯二酚硼烷 (简称 CB) 与 1-辛烯的反应在室温下就能进行，同样的反应如不加催化剂则要在 68℃ 下 8h 内完成，见式 (27)[48]。

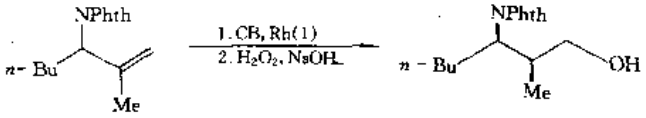
$$CH_2{=}CH(CH_2)_5CH_3 \xrightarrow{CB} \underset{或\ Rh(PPh_3)_3Cl,\ 20℃,\ 25min}{\overset{不加催化剂，68℃，8h}{\longrightarrow}} (RO)_2B(CH_2)_7CH_3 \quad (27)$$

而且某些反应还具有一定的选择性。

随后，许多研究人员发现，催化剂的加入不仅降低了硼氢化的反应条件，而且还促进或改变了一些硼氢化反应的化学位置和立体选择性，大大开拓了硼氢化反应的应用范围。如含有羰基的非共轭烯烃，加入催化量的 Wilkinson 试剂后即优先在双键上发生硼氢化反应；由邻苯二甲酰基保护的烯丙基胺，在 Rh (I) 络合物催化下双键先发生反应，而与 9-BBN 反应时酰基将先被还原，见式 (28)、式 (29)[49]。

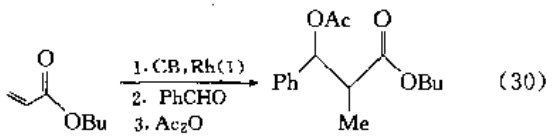



(28)




(29)

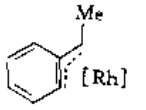
α,β-不饱和羰基化合物在有催化剂和没有催化剂情况下的反应，由于共轭作用，化学选择性结果相同，但有催化剂时反应以顺式产物为主，没有催化剂时以反式为多，见式 (30)。



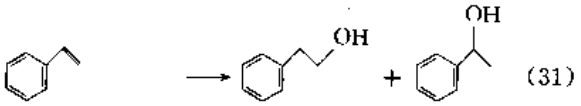

(30)

(顺式：反式＝2：1)

某些单取代的烯烃在过渡金属络合物催化下的硼氢化具有不同位置的选择性。

苯乙烯与硼烷反应，随后氧化，产物 80% 是 β-醇。Hayashi 用阳离子性铑络合物 $[Rh(COD)_2]BF_4$、张锦芳等人用 Wilkinson 催化剂与 CB 分别进行反应，产物几乎全部是 α-醇[50~52]。催化情况下反应生成 α-醇的原因，G. Wilkinson 认为是由于反应过程中形成 $\eta^3$-苄基中间体 

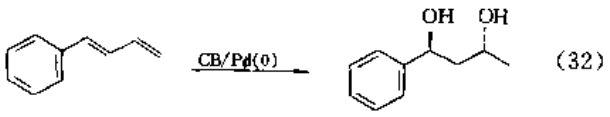
，使得 α 位易被硼原子进攻所致。见式 (31)。




(31)

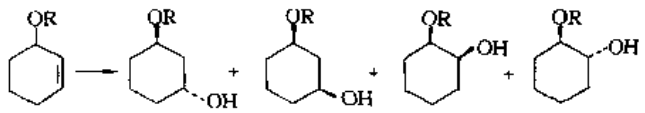
| | | |
|---|---|---|
| $BF_3 \cdot THF$ | 80% | 20% |
| ① CB/Rh(I)； | 1% | 99% |
| ② CB/$[Rh(COD)_2]BF_4$ | | |

1-苯基丁二烯在 Pd (0) 络合物催化下的硼氢化反应生成的 1,3-丁二醇产物以反式为主，见式 (32)[53]。




(32)

D. A. Evans 等人对环己烯醇及其衍生物的催化硼氢化的详细研究表明，多数情况下，催化反应以 1,3 取代为主，反应可能主要由主体效应决定。当用 9-BBN 时，反应由电子效应和主体效应共同决定，故以 1,2-取代为主。见式 (33)[54,55]。

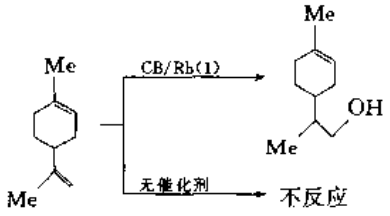


(33)

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| (1) R=—H，9-BBN | 5 | 10 | 2 | 83 |
| CB/Rh (1) | 72 | 9 | 1 | 18 |
| (2) R=—$CH_2Ph$，9-BBN | 13 | 19 | 0 | 68 |
| CB/Rh (1) | 86 | 11 | 1 | 2 |

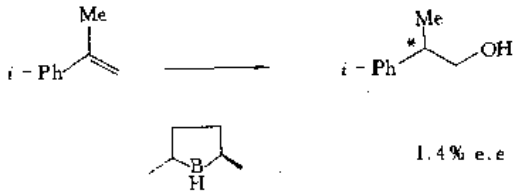
式 (33) 中，当醇上的氢被二苯基膦取代时，催化下的硼氢化反应会有明显的“导向作用”，使反应优先形成顺式 1,2-二醇[56]。

催化硼氢化反应时对双键的主体效应比较敏感，当底物有两个双键时常能选择性地发生反应，这一现象已在有机合成中得到一定的应用。如柠檬烯催化下较少位阻的双键发生反应，无催化时不发生反应，见式 (34)。



(34)

前手性烯烃在带有手性配位体的催化剂诱导下，与 CB 可以进行不对称硼氢化反应，由于所用的手性配位体可以是催化量，从而表现出独特的优点和诱人的前景。如化合物 $i$-PrMeC═$CH_2$ 与手性硼杂环戊烷硼氢化试剂反应，e.e 值只有 1.4%，而用催化的不对称硼氢化反应 e.e 值可提高至 69%[57]。不同手性配位体对反应的对映选择性有不同的影响。见式 (35)。



(35)

利用反应底物本身的手性诱导，能够使反应具有一定的主体选择性。有和没有催化剂时硼氢化反应的结果不同。如手性烯丙基衍生物的硼氢化，有催化剂时产物以顺式为主，无催化剂时则以反式为主。

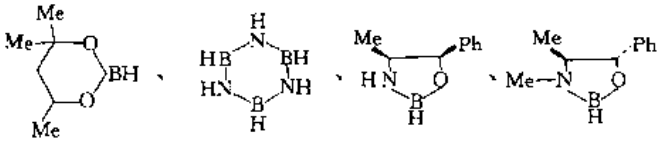
过去 10 年里，研究得比较多的是铑、铱络合物作为催化剂和 CB 的催化硼氢化反应。钯络合物对丁二烯类型的化合物也表现出良好的催化效果。不同的配体及同一配体的配位数不同，其催化硼氢化的反应结果也各不相同。

镧系元素络合物与铑络合物一样，也能够对硼氢化反应起催化作用。其催化过程是络合物首先与 CB 发生置换反应成为 $LnHL_2$，随后再与烯烃作用，见式 (36)。

$$LnL_3 \xrightarrow{CB} LnHL_2 \xrightarrow{RCH_2{=}CH_2}$$

$$RCH_2CH_2LnL_2 \xrightarrow{CB} \begin{cases} \rightarrow LnHL_2 \\ \rightarrow RCH_2CH_2B(OR)_2 \end{cases} \qquad (36)$$

除了 CB 常作为硼氢化试剂外，其他试剂如



等都可以作为催化硼氢化反应的硼氢化试剂，但效果均不如 CB 好[58~62]。

过渡金属具有丰富的内部结构和性能，铑、钯、铱、镧系元素等过渡金属络合物在烯烃的硼氢化反应中起着有效的催化作用。随着对催化硼氢化反应机理的进一步认识，会有更多更有效的过渡金属络合物用于催化反应，并在工业生产实践中逐步得到应用。

## 3. 有机硼烷的反应

### 3.1. 质解 (C—B 键⟶C—H 键)

三烷基硼分子中的硼-碳键极性不大，因而对水、醇、酚等的质解稳定性好，一般的无机酸（如盐酸、硫酸等）在通常条件下也不能使其很好地质解。然而有机羧酸在室温就能使许多三烷基硼中的两个烷基发生质解而得烷烃，而第三个烷基的解离也只需在二甘醇二甲醚中回流 2～3h（约 165℃）即可[63]。质解反应在较低温度下进行时可用乙酸，在较高温度下进行时用丙酸、丁酸等。见式 (37)。

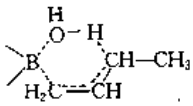
$$R_3B \xrightarrow[O(CH_2CH_2OCH_3)_2,\triangle]{\text{过量 } CH_3CH_2COOH} 3RH \qquad (37)$$

不同烷基在质解时的难易顺序是伯烷基比仲烷基容易，而叔烷基最难解离。在伯烷基和仲烷基都存在的情况

下，虽有质解难易之区别，但其二者的选择性是很小的，然而叔烷基的解离就难多了[63,64]。三（*exo*-2-降冰片基）硼在用氘代羧酸氘解时得到 *exo*-氘代降冰片烷，这一事实说明烷基硼在质解时与硼相连的碳原子在反应前后其构型保持不变[65]。

烯丙基硼及苄基硼比烷基硼活泼，因而可以在水中或沸腾甲醇中发生质解[66,67]。如三巴豆基硼在室温即可被水质解，见式（38）。

$$(CH_3CH{=}CHCH_2)_3B + 2H_2O \xrightarrow[20℃]{} CH_3CH{=}CHCH_2B(OH)_2 + 2CH_3CH_2CH{=}CH_2 \quad (38)$$

烯丙基硼在水解过程中形成一个环状过渡态  ，发生了烯丙基重排，从而使得质解很容易进行。苄基硼在质解时也能形成类似的环状过渡态。

芳基硼和烯基硼都比烷基硼易质解。三烯基硼在0℃就可被乙酸完全质解，见式（39）。

$$(RCH{=}CR)_3B \xrightarrow[0℃]{AcOH} 3RCH{=}CHR \quad (39)$$

烯基硼在质解过程中其烯基构型始终保持不变[68,69]。因而，一般炔烃经硼氢化反应继之质解就可立体专一地得到顺式烯烃。这一反应手段在药物、昆虫激素等精细有机合成中是很有用的。

## 3.2. 氧化（C—B 键⟶C—O 键）

三烷基硼对氧化是很敏感的，可被许多氧化剂如 $O_2$、碱性过氧化氢，过氧酸、三甲基铵化氧（$Me_3NO$）和络酸等氧化。

一般三烷基硼在空气中就容易自动氧化，甚至引起燃烧。在大量 $N_2$ 气氛下或在烷基硼的碱性溶液中该反应可得以控制。因而，三烷基硼在0℃与氧气按 1∶1.5（摩尔）反应，然后用碱水处理，就几乎定量地得到醇，见式（40）[70]。

$$R_3B \xrightarrow{1.5O_2} R_{1.5}B(OOR)_{1.5} \xrightarrow{NaOH} (RO)_3B \xrightarrow{H_2O} 3ROH \quad (40)$$

这一反应是按游离基机理进行的，见式（41）～式（43）[71~73]。

$$R_3B + O_2 \longrightarrow R\cdot \quad (41)$$

$$R\cdot + O_2 \longrightarrow RO_2\cdot \quad (42)$$

$$RO_2\cdot + R_3B \longrightarrow RO_2BR_2 + R\cdot \quad (43)$$

过氧化氢的碱溶液是氧化有机硼烷的常用试剂，用该试剂时反应条件比较温和，醇的产率实际上是定量的，且烷基构型在反应中保持不变[74]。这在精细有机合成中都是很有用的。反应机理见式（44）～式（47）[75]。

$$H_2O_2 + OH^- \longrightarrow H_2O + HOO^- \quad (44)$$

$$R_3B + HOO^- \longrightarrow \left[\begin{array}{c} R_2\bar{B}{-}O{-}OH \\ | \\ R \end{array}\right] \longrightarrow R_2BOR + OH^- \quad (45)$$

$$R_2BOR + HOO^- \longrightarrow \longrightarrow RB(OR)_2 + OH^- \longrightarrow \longrightarrow B(OR)_3 + OH^- \quad (46)$$

$$B(OR)_3 + H_2O + OH^- \longrightarrow \longrightarrow \longrightarrow B(OH)_4^- + 3ROH \quad (47)$$

过氧酸可代替过氧化氢来氧化有机硼成醇[76,77]。这对于那些带有对碱敏感的官能团的有机硼特别适用。见式（48）。

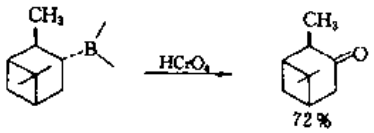
$$R_3B \xrightarrow[CHCl_3]{3C_6H_5COOOH} (RO)_3B \xrightarrow{H_2O} 3ROH \quad (48)$$

三甲基铵化氧（$Me_3NO$）也可氧化有机硼烷成醇，反应中烷基构型也保持不变，见式（49）、式（50）[78,79]。

$$R_3B + Me_3N^+O^- \longrightarrow \left[\begin{array}{c} R_2\bar{B}{-}O{-}\overset{+}{N}Me_3 \\ | \\ R \end{array}\right] \longrightarrow R_2BOR + NMe_3 \quad (49)$$

$$R_2BOR + 2Me_3N^+O^- \longrightarrow \longrightarrow B(OR)_3 \xrightarrow{H_2O} 3ROH \quad (50)$$

仲烷基硼可被铬酸氧化而得到酮，见式（51）[80]。



(51)

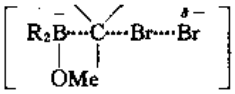
而氯铬酸吡啶盐（$C_5H_5N \cdot HCl \cdot CrO_3$）可以氧化伯烷基硼成醛，氧化仲烷基硼成酮[81~83]。所以，在氧化硼烷方面该试剂较铬酸优越，其产物产率较高，特别是能将伯烷基硼氧化控制在醛的阶段，是一个合成醛的较好的反应方法。

## 3.3. 卤化（C—B 键⟶C—X 键）

三烷基硼与卤素（$Br_2$ 和 $I_2$）的反应可按离子或自由基两种不同机理进行。在按离子机理进行时需有亲核试剂（如氢氧根或甲氧基负离子）存在。如在甲醇钠存在下三烷基硼与 $Br_2$ 在0℃可高产率地得到溴代烷，见式（52）[84]。

$$R_3B+2Br_3+4NaOMe \longrightarrow 3RBr+NaB(OMe)_4+3NaBr \quad (52)$$

三(*exo*-2-降冰片基)硼在离子条件下进行溴化时产物主要是 *endo*-2-溴降冰片烷,这说明反应时烷基构型发生了反转,反应是经过下述过渡态进行的[85]。



在离子条件下碘也可使烷基硼发生碘化反应而得到相应的碘代烷,而反应取代中心的碳原子构型同样也发生了反转,见式(53)[86,87]。

$$R_3B+2I_2+3NaOMe \longrightarrow Na^+[RB(OMe)_3]^-+2NaI+2RI \quad (53)$$

在非离子条件下,活泼卤素(如溴)可使烷基硼卤化得卤代烷,反应按自由基机理进行,见式(54)~(56)[88,89]。

$$(RCH_2)_2BCH_2R+Br\cdot \longrightarrow HBr+(RCH_2)_2B\dot{C}HR \quad (54)$$

$$(RCH_2)_2B\dot{C}HR+Br_2 \longrightarrow (RCH_2)_2BCHBrR+Br\cdot \quad (55)$$

$$(RCH_2)_2BCHBrR+HBr_2 \longrightarrow (RCH_2)_2BBr+RCH_2Br \quad (56)$$

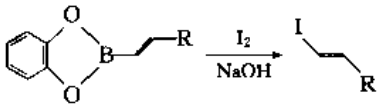
光照可加速反应进行,甚至在光照下碘也可使烷基硼发生碘化反应[90]。

某些过渡金属氯化物与三烷基硼反应可得氯代烷,见式(57)、式(58)[91,92]。

$$R_3B+4CuCl_2+2H_2O \longrightarrow 2RCl+2Cu_2Cl_2+2HCl+RB(OH)_2 \quad (57)$$

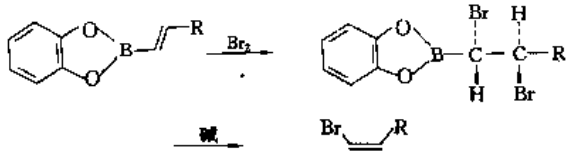
$$R_3B+4FeCl_3+2H_2O \longrightarrow 2RCl+4FeCl_2+2HCl+RB(OH)_2 \quad (58)$$

烯基儿茶酚基硼在碱性条件下与碘反应立体专一地生成烯基碘化物,反应中烯基构型保持不变,见式(59)[93,94]。



(59)

而与溴反应则给出构型反转的烯基溴化物,见式(60)[95]。

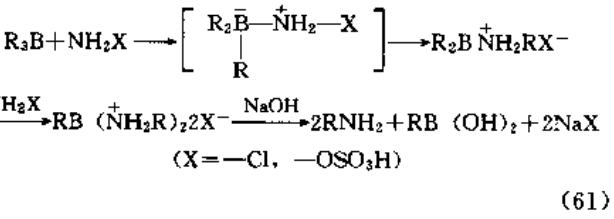


(60)

以上两反应因机理上有差别,从而导致形成不同异构的卤化物,这在立体选择性地合成卤代烯烃方面是很有用的。

### 3.4. 由硼烷制备有机胺(C—B 键⟶C—N 键)

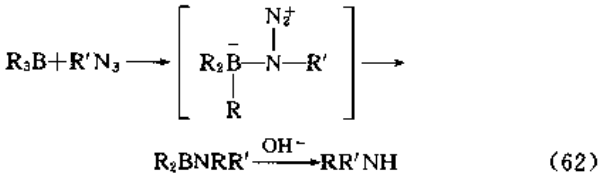
某些氮原子上带有很好离去基的胺类化合物,如 $NH_2Cl$、$H_2NOSO_3H$ 等,可与三烷基硼反应得到伯胺,见式(61)[96]。



(61)

在这一反应中烷基构型保持不变,三烷基硼上有两个烷基得以利用。硼氢化反应及该反应结合起来就是一个位置选择性和立体选择性都很好的从烯类制备伯胺的有用方法。$Me_2NCl$ 与三烷基硼进行类似反应就得到叔胺($Me_2NR$)[97]。

仲胺的得到可以用有机叠氮化物与三烷基硼反应来实现[98]。在这一反应中三烷基硼中仅有一个烷基得以利用。见式(62)。



(62)

这里很明显,在反应中原叠氮化物中与取代中心氮原子相连的 $N_2$ 作为一个很好的离去基,才使这一反应得以很好完成。

### 3.5. 有机硫、有机硒等化合物的制备(C—B 键⟶C—S,C—Se 键)

在空气存在或光照下,三烷基硼与二硫化物如 PhSSPh 或 MeSSMe 等反应,可得混合硫醚,见式(63)[99]。

$$R_3B+PhSSPh \longrightarrow R_2BSPh+PhSR \quad (63)$$

这一反应是以自由基机理进行的。在痕量空气存在下,三烷基硼与 $SeO_2$ 反应也可得到对称的二硒化物,尽管产率低一些[100]。

在较高温度下(约 130℃),硫也可插入三烷基硼的 B—C 键中,然后水解就得到硫醇,进一步氧化可得二硫化物,见式(64)[101,102]。

$$R_3B+S\xrightarrow[\triangle]{}[R_2BSR]\xrightarrow{H_2O}RSH\xrightarrow{[O]}RSSR \quad (64)$$

三烷基硼与 $(SCN)_2$ 反应可得烷基硫代氰酸酯(RSCN)，见式 (65)[103]。

$$R_3B+(SCN)_2\longrightarrow R_2BSCN+RSCN \quad (65)$$

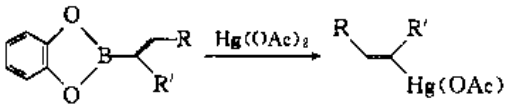
在铁化合物存在下，三烷基硼与 KSCN 反应也能生成 RSCN，有机硼烷中的烷基还得以较好利用[104]。同样，三烷基硼与 KSeCN 反应则得到相应的烷基硒代氰酸酯(RSeCN)[105]。

## 3.6. 有机金属化合物的制备(C···B键⟶C—M 键)

有机硼烷可与一些电正性较小的重金属如汞、铅等及盐类反应，发生元素转换而生成烃基金属化合物。如伯烷基硼与醋酸汞反应，几乎可定量地得到烷基醋酸汞，见式 (66)[106]。

$$(RCH_2CH_2)_3B+3Hg(OAc)_2\longrightarrow 3RCH_2CH_2HgOAc+B(OAc)_3 \quad (66)$$

在上述转换中，仲烷基的转换较伯烷基要困难得多，但芳基和烯基的转换还是容易的。如式 (67) 反应中烯基的转换几乎是定量的，且烯基构型在转换中保持不变[107]。



(67)

四乙基硼酸钠与铅及氯乙烷在醚或正己烷中一起加热，即可发生元素转换而得到四乙基铅，见式 (68)[108]。

$$2(C_2H_5)_4BNa+Pb+2C_2H_5Cl\xrightarrow{70\,^{\circ}C}(C_2H_5)_4Pb+2NaCl+2(C_2H_5)_3B \quad (68)$$

52 ~ 58%

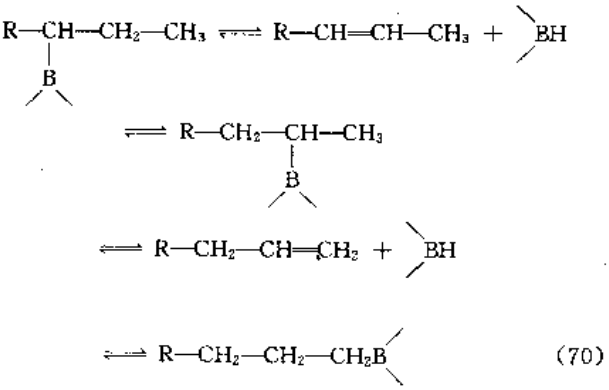
四乙基硼酸钠与醋酸铅、氯化铅、硫酸铅甚至氧化铅等以 2∶1 (摩尔) 加热，则可以 98% 的产率得到四乙基铅[109]。

烯丙基硼与四氯化钒反应，也可得到烯丙基钒化合物，见式 (69)[110]。

$$(CH_2{=}CHCH_2)_3B+3VCl_4\longrightarrow 3CH_2{=}CHCH_2VCl_3+BCl_3 \quad (69)$$

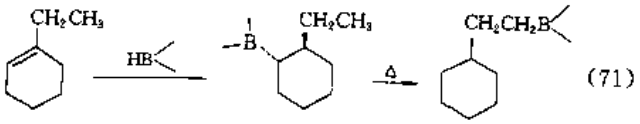
## 3.7. 异构化和环化

有机硼烷在加热情况下，可顺利地进行异构化而使硼原子处在烷基最小的碳原子上[111,112]。这一异构化过程是连续多次发生脱硼氢化及再硼氢化而实现的。见式 (70)。



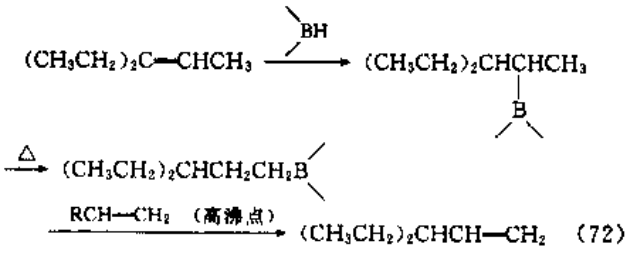
(70)

硼原子与环相连的有机硼烷，经加热还可发生异构而使硼原子移到位阻最小的边链上去，见式 (71)[113]。



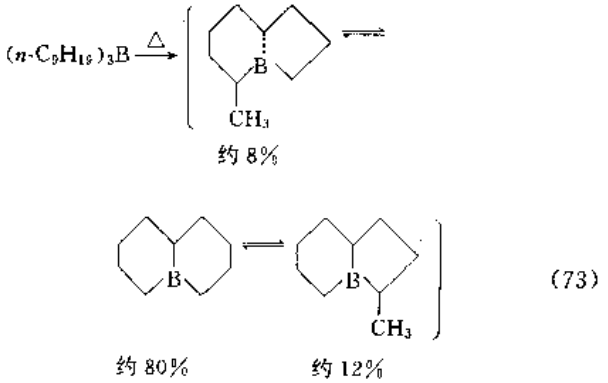
(71)

由于在加热情况下脱硼氢化及再硼氢化可连续进行，因而加入一高沸点烯烃就可将另一较低沸点烯烃从硼烷中置换出来。这样，将硼氢化、加热异构化以及置换反应等结合起来，就可使烯烃实现反热力学稳定性的异构化，见式 (72)[114]。



(72)

带有较长链烷基的硼烷加热时还可发生环化而得到环硼化物并放出氢气[115,116]。这是三烷基硼先热解离成二烷基硼烷，继之发生 $\diagdown$BH 与 $\diagup$CH 的反应，放出氢气而成环。见式 (73)。



(73)

### 3.8. 烷基硼中烷基的偶联反应

烷基硼与硝酸银的碱性溶液反应就得偶联的烷烃[117]。伯烷基偶联可以水为溶剂，仲烷基偶联可用甲醇[118]。该反应的产率都相当好。见式（74）。

$$2R_3B \xrightarrow{AgNO_3\ 碱性溶液} 3R{-}R \qquad (74)$$

要使两种不同的烷基偶联得到不对称的偶联产物，则可使用大大过量的较为便宜的烷基硼来实现，见式（75）[117]。

$$(2n+1)\ R_3B\ (大大过量) + R'_3B \longrightarrow 3nR{-}R + 3R{-}R' \qquad (75)$$

这一反应的实现是烷基硼与银化合物先发生元素转换生成烷基银，烷基银很快分解得到烷基自由基，两个烷基自由基结合即成偶联产物。该反应在$CCl_4$中进行，发现有氯代烷生成，这就充分证明该反应是按自由基机理进行的[117]。

### 3.9. 生成环丙烷类化合物的反应

γ-氯代丙基硼用碱处理可形成环丙烷，见式（76）[119]。

$$ClCH_2CH_2CH_2B \xrightarrow{NaOH} \triangle + HOB + NaCl \qquad (76)$$

烯丙基氯用简单的硼氢化试剂硼氢化时，硼所在的位置选择性不好（1位和2位各50%），因而再经碱处理不会很理想地得到环丙烷[120]。但用9-BBN作为硼氢化试剂则可克服这一缺点而较好地得到环丙烷，见式（77）[121]。

$$H_2C{=}CHCH_2Cl \xrightarrow{9\text{-}BBN} BCH_2CH_2CH_2Cl \xrightarrow{OH^-} \triangle \qquad (77)$$

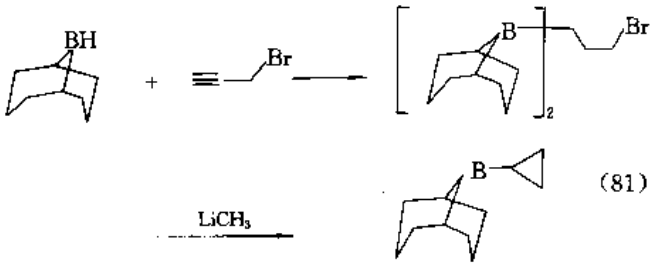
利用这一反应方法可以制备各种环丙烷衍生物，见式（78）～（80）[121]。

$$H_2C{=}CHCCl(CH_3)_2 \xrightarrow{9\text{-}BBN} \xrightarrow{OH^-} \overset{CH_3}{\underset{CH_3}{\triangle}} \qquad (78)$$

$$H_2C{=}CHCHCl_2 \xrightarrow{9\text{-}BBN} \xrightarrow{OH^-} \triangle{-}Cl \qquad (79)$$

$$H_2C{=}CHCHClCH_2Cl \xrightarrow{9\text{-}BBN} \xrightarrow{OH^-} \triangle{-}CH_2Cl \qquad (80)$$

利用这一反应甚至还可合成9-环丙基-9-BBN，见式（81）[122]。



$$\xrightarrow{LiCH_3} \qquad (81)$$



### 3.10. 单个碳原子的插入反应

#### 3.10.1. 有机硼烷与CO的反应

三烷基硼是缺电子化合物，因而可以与具有电子给予性质的CO分子形成配合物中间体（$R_3B:\overset{+}{C}O$），该中间体一形成，其硼原子上的烷基即会发生分子内的1,2-迁移，经过3步，最终全部烷基从硼原子上迁移到碳原子上，见式（82）[123]。

$$R_2\overset{-}{B}(R):\overset{+}{C}O \longrightarrow R_2B{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}R \longrightarrow$$

$$R{-}B\underset{CR_2}{\overset{O}{\diagup\diagdown}} \longrightarrow OBCR_3 \qquad (82)$$

最终产物经碱性双氧水氧化即得叔醇。所以烯烃经硼氢化后即与CO反应，提供了一个制备叔醇的好方法，如式（83）～（85）所示[124]。

$$CH_3CH{=}CHCH_3 \xrightarrow{BH_3}\xrightarrow{CO}\left[\begin{array}{c}CH_3\\ \diagdown\\ CH\\ \diagup\\ CH_3CH_2\end{array}\right]_3 COH$$

87% (83)

$$\xrightarrow{BH_3}\xrightarrow{CO}\left[\bigcirc\!\!-\right]_3 COH \qquad (84)$$

80%

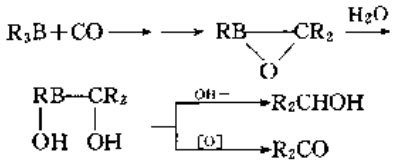
$$\xrightarrow{BH_3}\xrightarrow{CO}\left[\begin{array}{c}\diagup\diagdown\\ \diagdown\diagup\end{array}\right]_3 COH \qquad (85)$$

80%

该方法产率好，特别是在制备烷基位阻大的叔醇时较其他方法更显优越。如三环己基甲醇若用格氏反应来制备，其产率仅7%，经特别改进也才达19%，而用此法则可达80%[125]。

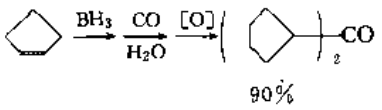
在有水存在情况下，上述烷基逐步迁移过程可以控制停留在转移两个烷基阶段。这是由于转移两个烷基后所得中间体可被水解而使第三个烷基不再迁移。水解后的中间体在碱性情况下进一步水解得到仲醇，氧化则得

酮。见式（86）。



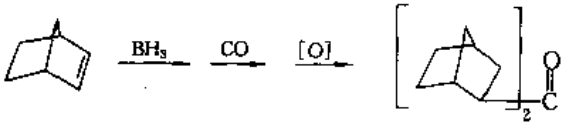
(86)

所以，这就成为既能制仲醇又能制酮的一个方便方法，见式（87）、式（88）[126]。



(87)

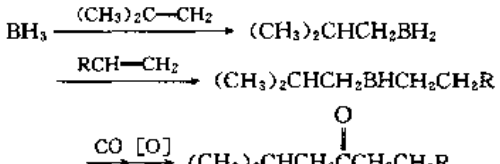
90%



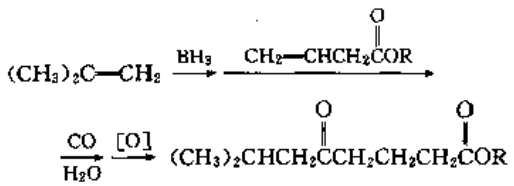
(88)

82%

采用叔已基硼烷（$ThxBH_2$）为硼氢化试剂，则可先后使两个不同的烯烃进行硼氢化，进而与 CO 反应，就制得带两个不同烷基的甲酮[127]。这一方法不受官能团存在的影响。见式（89）～（91）。

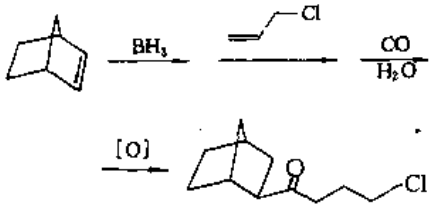


(89)



(90)

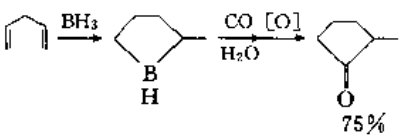
84%



(91)

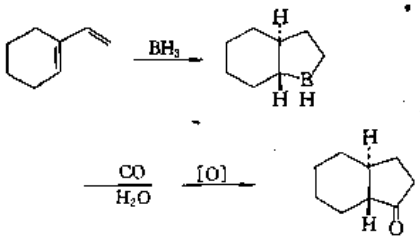
63%

同样，环酮也可用此法来制备，见式（92）、式（93）[128,129]。



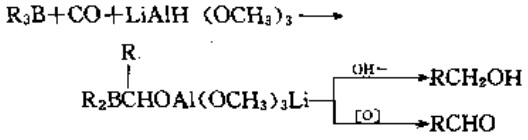
(92)

75%



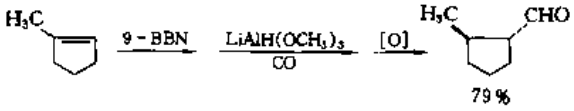
(93)

在有活泼的金属氢化物如三甲氧基氢化锂铝存在下，三烷基硼与 CO 反应时可停留在只有 1 个烷基转移的中间体阶段，该中间体水解得伯醇，氧化则得醛，见式（94）[130]。



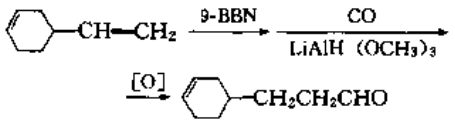
(94)

在这一反应中，用 9-BBN 作为硼氢化试剂可以避免两个烷基未被充分利用的问题，同时这一反应过程也不受官能团存在的影响，见式（95）～（98）[131,132]。



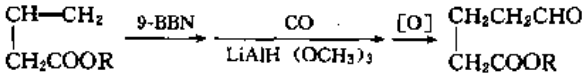
(95)

79%

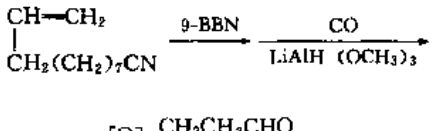


(96)

93%



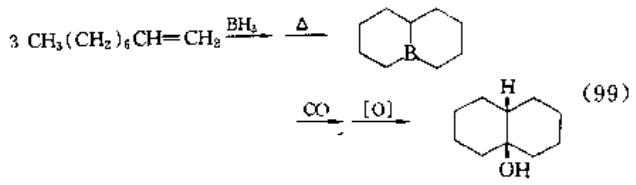
83%　(97)



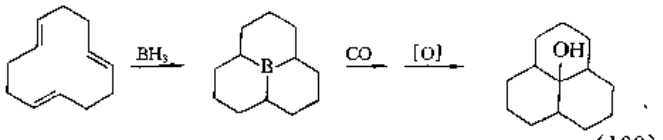
(98)

99%

将烯烃的硼氢化反应、环化反应以及与 CO 的反应结合起来，就可以使一些多环结构的合成变得很方便，见式（99）、式（100）[133~135]。



(99)



70% (100)

在这一反应过程中，环硼烷中的硼原子被碳原子替代而环结构仍保持不变。这很像缝补或铆接东西一样，在原来复杂的环硼烷中缺一个碳原子的地方（即硼原子所在位置）很巧妙地缝补或铆接一个碳原子上去，使之成为结构复杂的多环有机化合物。因此，这一反应方法还被戏称为缝补或铆接方法。

从上述可以看出，三烷基硼与 CO 反应时采用不同的手段就可以分别得到伯醇、仲醇、叔醇、醛和酮等，这在有机合成上是很有用的反应方法。

### 3.10.2. 有机硼烷与氰化物的反应

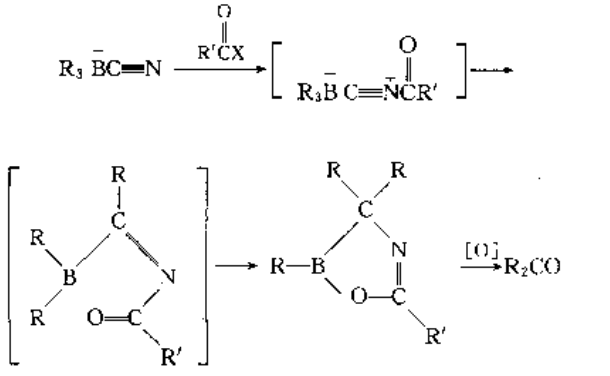
氰化物中的氰根（$CN^-$）与 CO 具有等同的电子结构，它也能与烷基硼形成稳定的配合物阴离子（$R_3BCN^-$），该阴离子用合适的亲电试剂如酰氯、三氟乙酸酐处理，即可导致烷基从硼原子上按分子内 1,2-迁移方式逐次移向碳原子上，见式（101）[136,137]。

$$[n\text{-}Bu_3BCN]^-Na^+ \xrightarrow[-78\sim45℃]{(CF_3CO)_2O} \xrightarrow{[O]} n\text{-}Bu_3COH \quad (101)$$

>70%

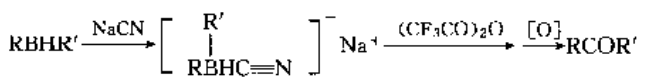
用这一方法导致 3 个烷基全部转移而最终生成叔醇，仅适合于伯烷基，因而在这一点上该方法的适用性不如上述有机硼烷与 CO 反应更广泛。

然而在导致仅使两个烷基实现转移方面，该反应方法具有容易而方便的特点，其反应过程见式（102）[138]。



(102)

采用叔已基硼烷作为硼氢化试剂，先后与不同烯烃反应得到混合烷基硼烷，再与氰化物反应，是合成各种酮的一个很有用的方法，见式（103）[139]。



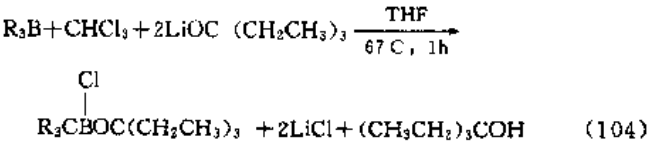
(103)

同上述与 CO 反应的方法相比，有时某些空间位阻大的有机硼烷与 CO 反应合成酮时反应条件相当激烈，需很大压力，而用此法则条件要温合得多，且产率也高[140,141]。因而，在合成酮方面，该反应比用 CO 反应的方法有较大优越性。

同样，在这一烷基的分子内 1,2-迁移反应中，烷基构型也保持不变，迁移由易到难的顺序是伯烷基>仲烷基>叔烷基[142]。

### 3.10.3. 有机硼烷与 DCME 的反应

在位阻大的强碱存在下，有机硼烷可与氯仿顺利反应而将烷基从硼原子上迁移至氯仿的碳原子上，见式（104）[143]。



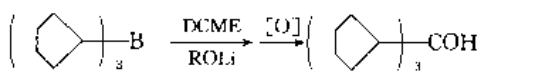
(104)

可惜这一过程仅适合于 R 为伯烷基的情况，而 R 为仲烷基时就不适合了[144]。

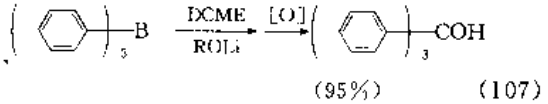
然而，在碱存在下，偏二氯甲醚（DCME）很容易进行类似的反应，得到的反应中间体很容易氧化得到叔醇[145]。这一反应方法用于各种有机硼烷都未遇到困难。见式（105）～（107）。



(105)

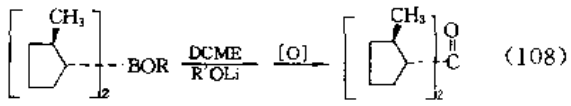


(97%) (106)



(95%) (107)

二烷基硼酸酯也可与 DCME 反应，经氧化处理得到酮，见式（108）[146]。

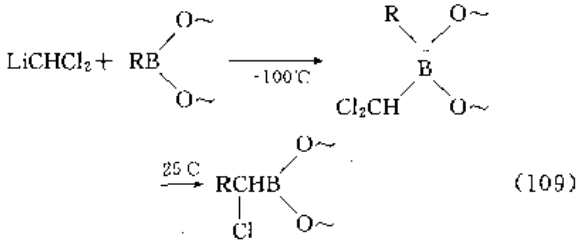


(108)

显然，在这一反应过程中同样发生了烷基分子内的 1,2-迁移，迁移时烷基构型也是保持不变。

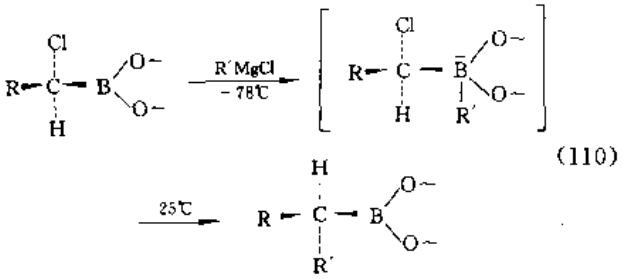
### 3.10.4. 有机硼烷与二氯甲基锂的反应

二氯甲基锂（$LiCHCl_2$）在低温（－100℃）可以稳定制得，所带的氯原子是很好的离去基。Matteson 在低温下使二氯甲基锂与烷基硼酸酯反应形成四配位的有机硼，升温至室温时，随着氯原子的离去，烷基即从硼原子上迁到原二氯甲基锂的碳原子上，从而实际上把一个 CHCl 基团插入到 B—C 键之间，而得到比原来烷基多一个碳原子的 1-氯烷基硼酸酯，见式（109）[147,148]。



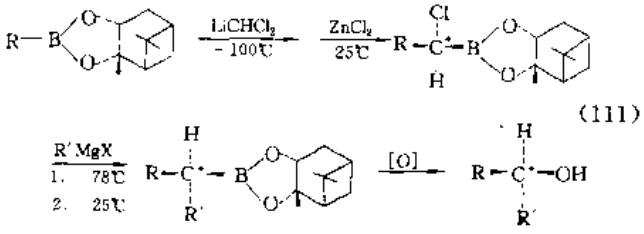
(109)

同一碳上硼原子的存在使得 1-氯代烷基硼酸酯中的氯原子对亲核取代的活性大为增加，因而很容易与格氏试剂、锂试剂等发生亲核取代，取代时构型发生转变[149]。机理是亲核试剂与有机硼形成四配位体，然后随着氯原子的离去烷基发生转移，见式（110）。



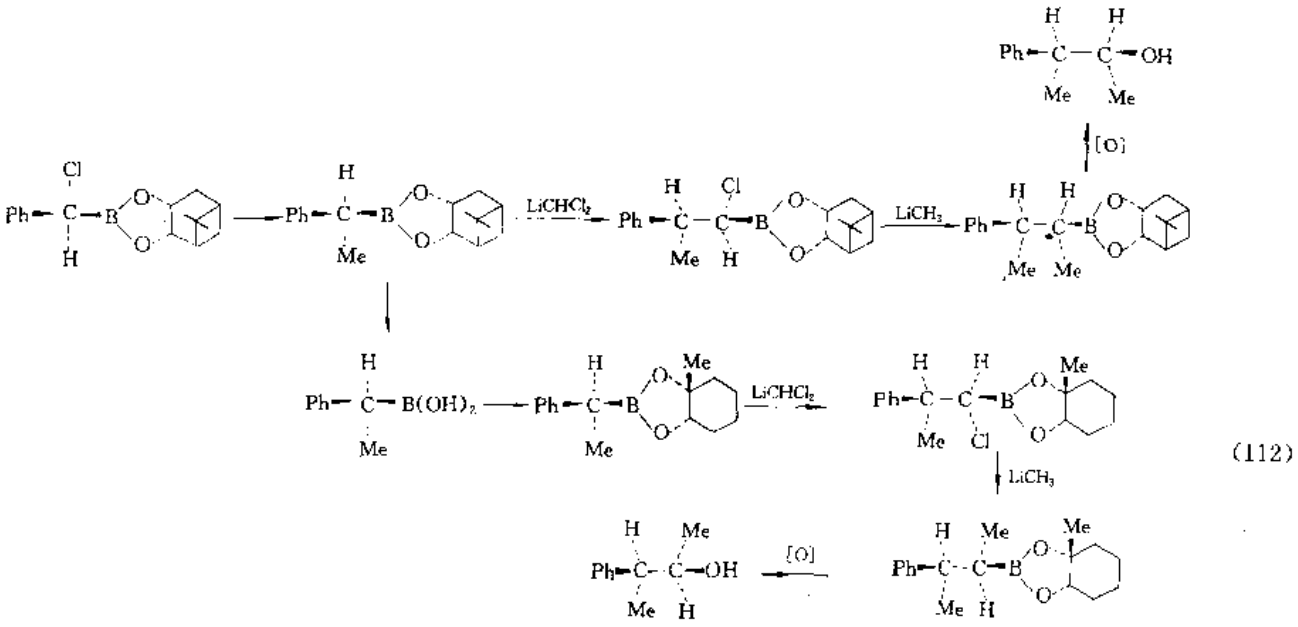
(110)

若用含有手性碳的频那醇类形成的烷基硼酸酯与二氯甲基锂进行上述反应，则可诱导产生一个新的手性碳，其光学纯度可达 98～99%，见式（111）[150~152]。



(111)

采用不同光学异构的配体形成的烷基硼酸酯进行上述反应，就会构造出不同光学异构的碳原子，而且上述反应重复进行就可连续不断地产生出新的手性碳原子来，见式（112）[151,152]。



(112)

### 3.10.5. 其他反应

有机硼与带有各种离去基的其他试剂也能进行类似反应。例如，α-硫醚基锂（$LiCH_2SCH_3$）就可与有机硼反应，加入一种亲电试剂（如 $CH_3I$ 或 CuI）就导致一个烷基转移到原来 α-甲硫基锂的碳原子上，从而使原来硼烷的烷基增加一个碳原子，随后氧化得伯醇，质解得烃类，见式（113）、式（114）[153,154]。

$$R_3B+LiCH_2SCH_3 \longrightarrow [R_3BCH_2SCH_3]^-Li^+$$

$$\xrightarrow{CH_3I} R_2BCH_2R \xrightarrow{[O]} RCH_2OH \qquad (113)$$

$$R_3B+LiCHPh(SAr) \longrightarrow \left[\begin{array}{c} R_3BCHSAr \\ | \\ Ph \end{array}\right]^- Li^+$$

$$\xrightarrow{CuI} \begin{array}{c} R_2BCHR \\ | \\ Ph \end{array} \xrightarrow{质解} RCH_2Ph \qquad (114)$$

式（115）的反应也是基于类似的反应原理而导致硼烷的烷基上增长一个碳原子[155]。

## 3.11. 与简单羰基化合物的反应

通常的三烷基硼如三乙基硼不能加成到羰基上去，但烯丙基硼烷中的烯丙基比一般烷基活泼，可以加成到羰基上去而最终生成不饱和醇，见式（116）[156]。

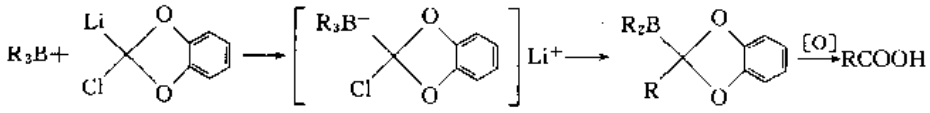
随着烯丙基硼与醛的比例的不同，烯丙基硼中的烯丙基可部分或全部被利用，见式（117）。

烯丙基硼也可与酮反应制得不饱和叔醇。但是与酮反应时，即使在加热情况下进行，三烯丙基硼中也仅有 2 个烯丙基得以利用，见式（118）[157]。

烯丙基硼与羰基化合物的反应产物不饱和醇的收率有时比用烯丙基格氏试剂反应的产率要好，因而这是一个制备不饱和醇的相当好的方法[158]。

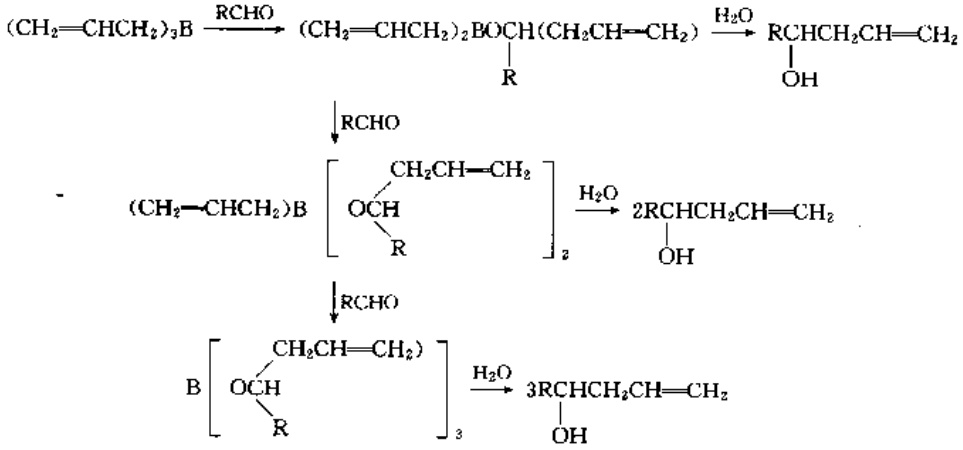
Hoffmann 用从樟脑得来的配体合成的烯丙基硼化物与醛反应时，由于有樟脑衍生的配体的光学诱导作用，得到了具有光学活性的不饱和醇，见式（119）[159,160]。

Brown 从光学纯度很高（e.e＞99%）的二松蒎基硼烷（$Ipc_2BH$）出发合成出光学纯度很好的烯丙基硼（$Ipc_2Ball$，e.e≥99%），在低温使其与醛反应得到的不饱和醇的光学纯度更高（e.e＞90%）[161]。现在这一反应在不对称合成方面已成为一个很重要的手段。如式（120）。

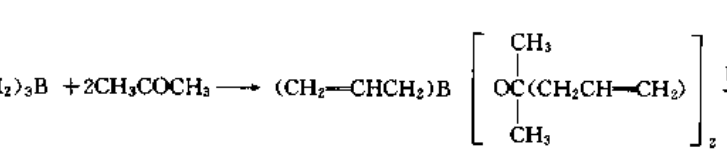


(115)

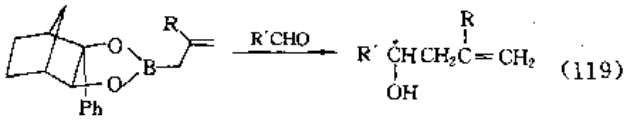
$$(CH_2{=}CHCH_2)_3B + RCHO \longrightarrow (CH_2{=}CHCH_2)_2BOCH(CH_2CH{=}CH_2) \xrightarrow{H_2O} \begin{array}{c} RCHCH_2CH{=}CH_2 \\ | \\ OH \end{array} \qquad (116)$$



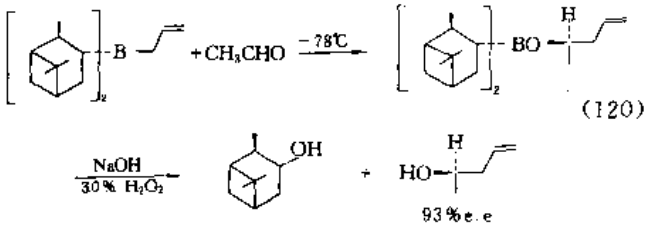
(117)



(118)



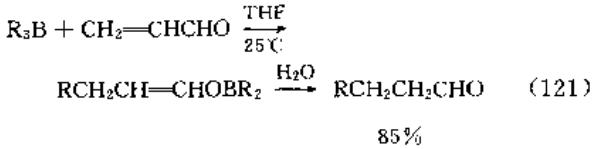
(119)



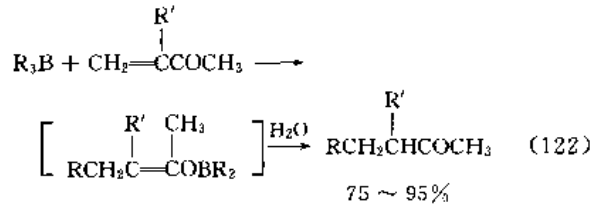
(120)

### 3.12.　与 α，β-不饱和化合物的 1,4-加成反应

三烷基硼对羰基化合物不进行 1,2-加成，而对于 α，β-不饱和醛、酮能进行 1,4-加成[162,163]。加成时先生成烯氧基硼烷（即烯醇的二烷基硼酸酯），水解后即得相应的醛、酮等，因而这是合成醛、酮的又一反应方法。见式（121）、式（122）。

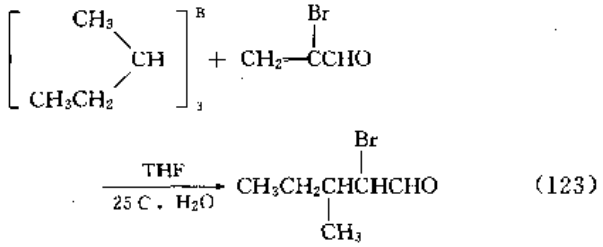


(121)



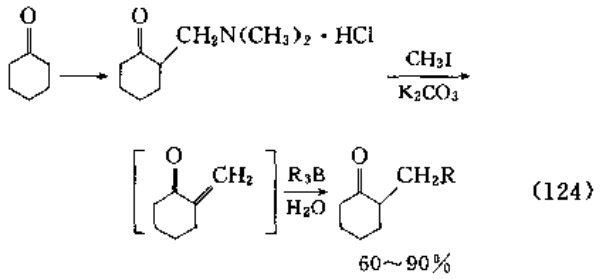
(122)

这一反应方法的一个有趣的应用实例是从 2-溴代丙烯醛制备 2-溴代醛，其产率相当好。这是用其他方法难以顺利得到的，见式（123）[164]。



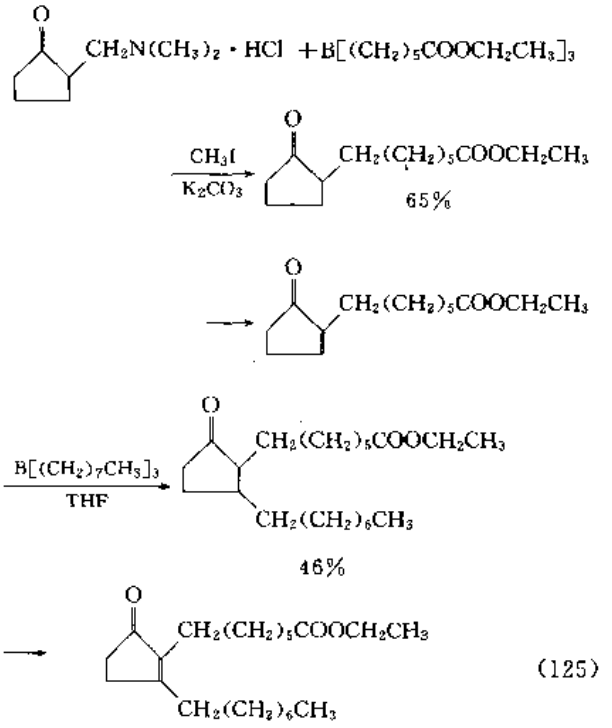
(123)

从环酮类衍生的 Mannich 碱用碘甲烷及碳酸钾处理可生成 α，β-不饱和酮，这样在原位即与二烷基硼反应，从而可高产率地得到环酮类[165]。这是从 Mannich 碱出发合成有长碳链的酮类的一个反应。见式（124）。



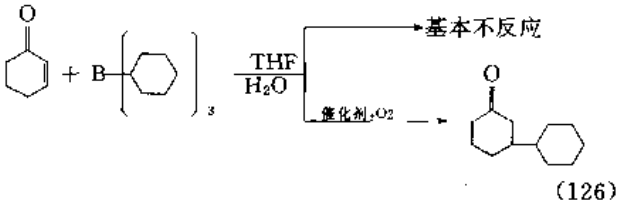
(124)

这一方法在一些前列腺素化合物的合成中得到应用，见式（125）[166]。



(125)

这一反应在某些场合进行较困难，有少量空气的存在或光照可以促进反应的发生。见式（126）。



(126)

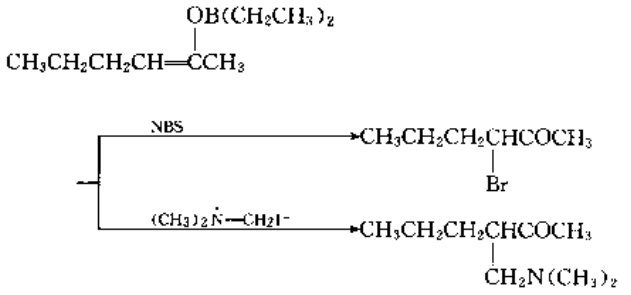
所以反应是按自由基链式反应方式进行的，见式（127）～（129）。

$$R_3B \xrightarrow{O_2} R\cdot \quad (127)$$

$$R\cdot + CH_2{=}CHCHO \longrightarrow RCH_2\dot{C}HCHO \longleftrightarrow RCH_2CH{=}CHO\cdot \quad (128)$$

$$RCH_2CH{=}CHO\cdot + R_3B \longrightarrow RCH_2CH{=}CHOBR_2 + R\cdot \quad (129)$$

这一反应最初是形成烯醇的二烷基硼酸酯，而烯醇的二烷基硼酸酯在有机合成中是很有用的，它与 *N*-溴代琥珀酸亚胺（NBS）或亚甲基二甲基碘化铵 $[(CH_3)_2\overset{+}{N}{=}CH_2I^-]$ 反应，就成为很有用的位置专一性地制备 α-溴代酮或 Mannich 碱的方法，见式 (130)[167~169]。

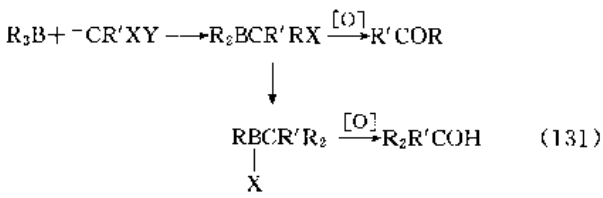


(130)

所以，有机硼烷对 α，β-不饱和醛酮的 1,4-加成反应生成烯醇的有机硼酸酯，然后进行各种化学转换，就成为制备醛、酮、α-卤代酮及 Mannich 碱等重要的有机化合物的一个重要方法。

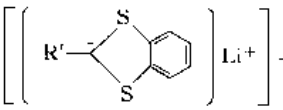
## 3.13. 与类似醛基的负碳离子的反应

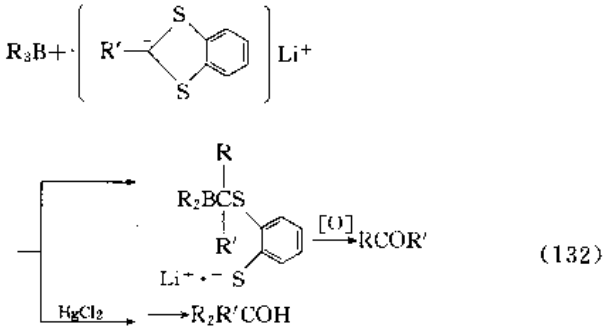
这里，类似醛基的负碳离子是指带有 2 个离去基团的负碳离子（表示为 $^-CR'XY$，X、Y 为离去基），它与有机硼烷反应时可给出 1 个烷基或 2 个烷基转移产物，经氧化就成酮（当 R′=H 时就成醛）或叔醇（当 R′=H 时为仲醇）。反应通式见式 (131)。



(131)

### 3.13.1. 与硫代缩醛基锂的反应

硫代缩醛基锂  与有机硼烷反应，立即可发生一个烷基转移，氧化后就高产率地得到酮或醛（当 R′=H 时）[170]。若反应时加一些亲电试剂如 $HgCl_2$ 等，则会导致第二个烷基迁移，氧化后则成叔醇或仲醇（当 R′=H 时），见式 (132)[171,172]。



(132)

### 3.13.2. 与亚氨基锂的反应

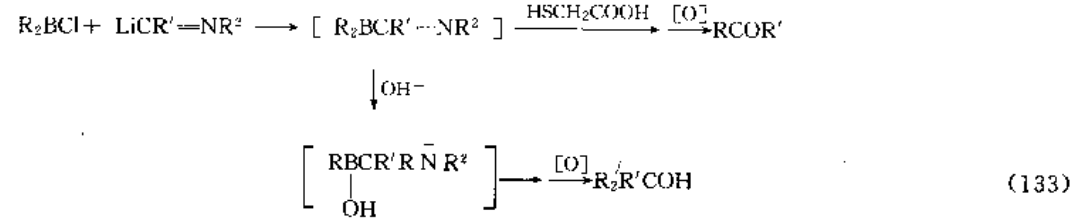
有机硼也可与亚氨基锂（$LiCR{=}NR'$）反应，反应时二烷基氯硼烷比三烷基硼活泼，反应中间体经巯基乙酸（$HSCH_2COOH$）处理，再氧化则得酮，若先用碱处理再氧化则得叔醇[173,174]。显然在后一情况下第二个烷基也发生了转移。见式 (133)。

### 3.13.3. 与甲氧基乙烯基锂的反应

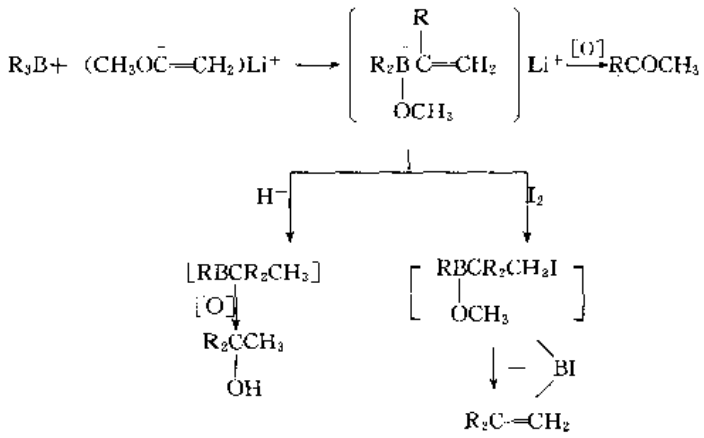
三烷基硼与甲氧基乙烯基锂 $[(CH_3O\bar{C}{=}CH_2)Li^+]$ 反应，随着甲氧基的离去，1 个烷基发生转移，高产率地给出二烷基烯基甲氧基硼锂，经氧化处理则得甲基酮[175]。二烷基烯基甲氧基硼锂还可与亲电试剂反应，亲电试剂接在烯基的 β-碳上，同时再引起 1 个烷基从硼原子移向烯基的 α 碳上，因而二烷基烯基甲氧基硼锂与酸（质子为亲电试剂）反应，再氧化得叔醇，与碘反应（碘正离子为亲电试剂与其烯基的 β-碳反应同时 1 个烷基转移、接着脱去碘化硼）则得烯烃。见式 (134)。

## 3.14. 与 α-卤代酯、腈及酮的反应

α-卤代酯、酮及腈等在合适的碱（立体位阻大的碱）存在下，可与二烷基硼反应，从而实际上使有机硼的烷基取代 α-卤原子而得到延长了碳链的酯、酮、腈等，见式 (135) ~ (137)[176~179]。



(133)



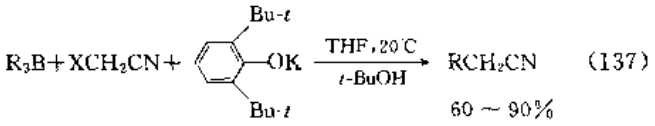
(134)

$$R_3B+BrCH_2COOEt+t\text{-}BuOK \xrightarrow[t\text{-}BuOH]{THF,\ C} RCH_2COOEt + t\text{-}BuOBR_2 \quad (135)$$

80 ～ 99%

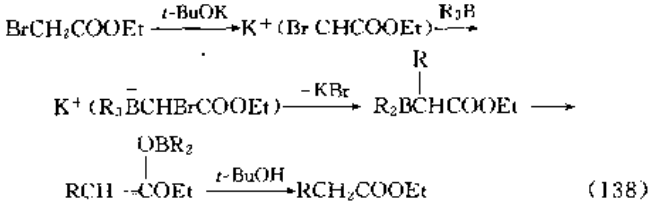
$$R_3B+BrCH_2COR' \xrightarrow[0℃]{t\text{-}BuOK} RCH_2COR' \quad (136)$$

60 ～ 100%



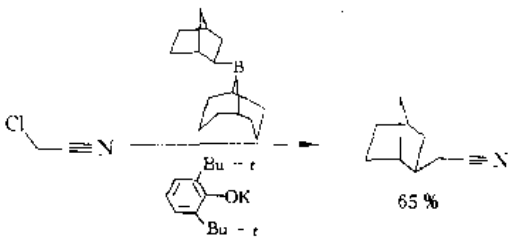
(137)

这类反应的过程可以用 α-卤代酯为例说明，见式 (138)。



(138)

从以上过程可以看出，在该反应中有机硼的 3 个烷基（或芳基）中仅有 1 个被利用，这无疑是美中不足的一点。但是这一缺陷可以通过使用 9-烷基（或芳基）-9-BBN 代替二烷基（芳基）硼反应来克服，如式 (139)、式 (140) 所示[179,180]。



(139)

$$BrCH_2COCH_3 \xrightarrow[t\text{-}BuOK]{9\text{-苯基-9-BBN}} \langle\bigcirc\rangle\text{-}CH_2COCH_3 \quad (140)$$

76%

若用 α-二卤代酯等来进行反应，则可得到相应的 α-卤代产物，见式 (141)、式 (142)[181,182]。

$$Br_2CHCOOEt \xrightarrow[t\text{-}BuOK]{9\text{-环戊基-9-BBN}} \langle\bigcirc\rangle\text{-}\underset{Br}{CHCOOEt} \quad (141)$$

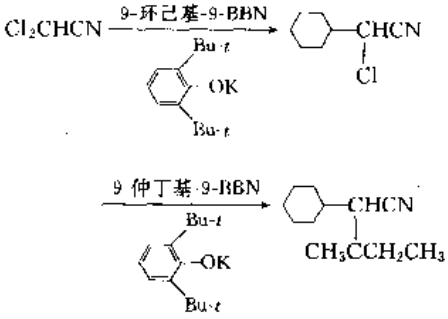
78%

$$Cl_2CHCOOEt \xrightarrow[t\text{-}BuOK]{R_3B} \underset{Cl}{RCHCOOEt} \quad (142)$$

47 ～ 98%

α-二卤代酯、腈等若依次分别与带有不同烷基的有机硼反应，则可使两个卤原子逐步被两个不同的烷基取代，见式 (143)、式 (144)[183,184]。

$$Br_2CHCOOEt \xrightarrow[t\text{-}BuOK]{R_3B} \underset{Br}{RCHCOOEt} \xrightarrow[t\text{-}BuOK]{R'_3B} RR'CHCOOEt \quad (143)$$



(144)

三烷基硼与4-卤代的巴豆酸酯类也能起类似的反应，从而得到一个在原来烷基上延长4个碳原子的β，γ-不饱和酯，见式（145）[184]。

$$R_3B+\ BrCH_2CH{=}CHCOOEt \xrightarrow[t\text{-BuOH}]{\text{Bu-}t,\ \text{OK},\ \text{Bu-}t} RCH{=}CHCH_2COOEt \quad (145)$$

72～89%

其反应过程如式（146）所示。

$$R_3B+\ K^+\ [Br\bar{C}HCH{=}CHCOOEt] \longrightarrow$$

$$\left[\begin{array}{c} Br \\ | \\ R_3\bar{B}CHCH{=}CHCOOEt \end{array}\right]K^+ \xrightarrow{-KBr}$$

$$\begin{array}{c} R \\ | \\ R_2BCHCH{=}CHCOOEt \end{array} \xrightarrow{t\text{-BuOH}} \begin{array}{c} OBR_2 \\ | \\ RCH{=}CHCH{=}CHOEt \end{array}$$

$$\xrightarrow{t\text{-BuOH}} RCH{=}CHCH_2COOEt + t\text{-BuOBR}_2 \quad (146)$$

α-卤代磺酰衍生物也像α-卤代酯等一样，在合适的碱存在下也可与三烷基硼起类似的反应，而得到相应的长链砜、磺酸酯及酰胺等，见式（147）[150,185]。

$$R_3B+BrCH_2SO_2Y \xrightarrow[t\text{-BuOH}]{t\text{-BuOK}} RCH_2SO_2Y$$

60～99% (147)

（Y=R—，Ar—，RO—，$R_2N$—等）

## 3.15. 与重氮化合物的反应

三烷基（或芳基等）硼在很温和的条件下即可与重氮乙醛、重氮丙酮、重氮乙腈、重氮乙酸乙酯等反应而得到相应的长链醛、酮、腈和酯等。这又是一个非常好的通过有机硼生成新的碳-碳键的反应方法，见式（148）～（151）[186～188]。

$$R_3B+N_2CHCHO \xrightarrow[25\,^\circ C]{THF,\ H_2O} RCH_2CHO \quad (148)$$

33～98%

$$R_3B+N_2CHCOR' \xrightarrow[20\,^\circ C]{THF} \begin{array}{c} R' \\ | \\ RCH{=}COBR_2 \end{array} \xrightarrow{H_2O} RCH_2COR'$$

55～90% (149)

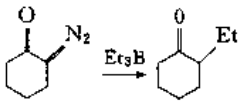
$$R_3B+N_2CHCN \xrightarrow{THF,\ H_2O} RCH_2CN \quad (150)$$

约100%

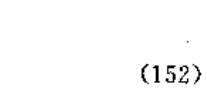
$$R_3B+N_2CHCOOEt \xrightarrow{THF,\ H_2O} RCH_2COOEt \quad (151)$$

40～85%

这一反应还可用于单烷基或双烷基取代的环酮的制备，见式（152）～（154）[189]。

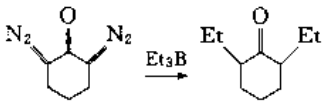


$$\xrightarrow{Et_3B}$$



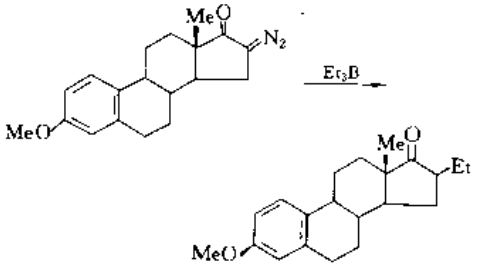
(152)

98%



(153)

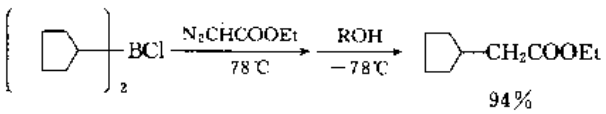
93%



(154)

82%

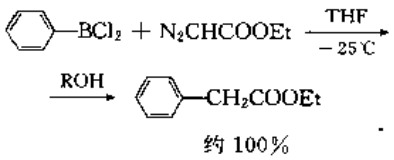
这一反应的优点是反应条件温和，在0～25℃即可顺利进行，且不需添加任何酸或碱。其缺陷也是有机硼中的3个烷基（或芳基）仅被用了1个，而且带有位阻大的烷基的有机硼反应进行艰难，产率也不好。在许多有机硼的反应中，常使用9-烷基-9-BBN代替三烷基硼，可解决烷基未被充分利用的问题，然而在这一反应中却不然，因为在与重氮化合物反应时9-烷基-9-BBN中双环辛基先于烷基发生转移，从而难以得到所要的烷基转移产物[190,191]。二烷基氯化硼（$R_2BCl$）比三烷基硼的Lewis酸性强，空间位阻也较小，因而与重氮化合物反应速度更快，且能部分解决烷基未被充分利用的问题（在$R_2BCl$进行反应时也是一个R被利用，一个R未利用），见式（155）[192]。



94%

(155)

对于$RBCl_2$来说，若R为芳基，则与重氮化物反应时几乎是定量的，见式（156）[193]。



约100% (156)

若R为烷基（即烷基二氯化硼），则产率在51～71%之间[193]。所以，在这种情况下，使用$RBCl_2$比使用$R_2BCl$进行反应的优越性就不明显了。

### 3.16. 与叶立德的反应

三烷基硼与叶立德反应的方式可表示如式（157）。

$$R_3B+\overset{-}{X}-\overset{+}{Y}\rightleftharpoons R_3\overset{-}{B}-X-\overset{+}{Y}\longrightarrow R_2B-X-R+Y \tag{157}$$

这是又一个延长三烷基硼中烷基碳链的反应方法。在这一反应中，叶立德的碱性越强，则越易与三烷基硼反应。如三甲铵亚甲基叶立德［trimethylammonium methylide，$(CH_3)_3\overset{+}{N}\overset{-}{C}H_2$］和二甲锍亚甲基叶立德［dimethylsulfonium methylide，$(CH_3)_2\overset{+}{S}\overset{-}{C}H_2$］，与三烷基硼在较低温度下即可反应，见式（158）、式（159）[194~197]。

$$(CH_3)_3\overset{+}{N}\overset{-}{C}H_2+R_3B\longrightarrow (CH_3)_3\overset{+}{N}CH_2\overset{-}{B}R_3$$
$$\xrightarrow[-(CH_3)_3N]{65\sim80℃}RCH_2BR_2\xrightarrow{[O]}RCH_2OH+2ROH \tag{158}$$
$$46\sim99\%$$

$$R_3B+(CH_3)_2\overset{+}{S}\overset{-}{C}H_2\xrightarrow[-(CH_3)_2S]{DMSO}\xrightarrow{[O]}RCH_2OH+2ROH \tag{159}$$
$$78\sim96\%$$

而三苯基鏻亚甲基叶立德［triphenylphosphonium methylide，$Ph_3\overset{+}{P}\overset{-}{C}H_2$］由于碱性相对较弱，与三烷基硼则要在 100℃以上才能反应。

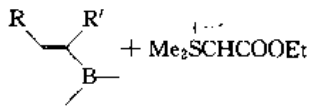
在与叶立德反应时三烷基硼也是只有一个烷基得以利用，且和重氮化合物反应一样仲烷基比伯烷基活泼，转移得较快。

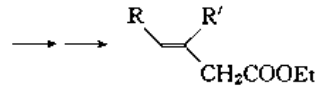
带官能团（酯、酰胺）的叶立德与三烷基硼能很好地进行反应。如带酯基或酰氨基的叶立德与三烷基硼反应，经原位氧化水解，即高产率地得到相应的长链酯或酰胺，见式（160）、式（161）[198]。

$$R_3B+(CH_3)_2\overset{+}{S}\overset{-}{C}HCOOEt\xrightarrow[60℃]{THF}\left[\begin{array}{c}S(CH_3)_2\\|\\R_3BCHCOOEt\end{array}\right]$$
$$\xrightarrow[-S(CH_3)_2]{}\left[\begin{array}{c}R\\|\\R_2BCHCOOEt\end{array}\right]$$
$$\longrightarrow\begin{array}{c}OBR_2\\|\\RCH{=}COEt\end{array}\xrightarrow[OH^-]{H_2O_2}RCH_2COOEt \tag{160}$$

$$R_3B+(CH_3)_2\overset{+}{S}\overset{-}{C}HCONEt_2\xrightarrow{THF}\xrightarrow[OH^-]{H_2O_2}RCH_2CONEt_2$$
$$约100\% \tag{161}$$

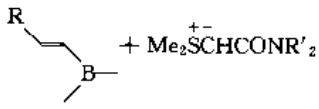
带有烯基的有机硼与叶立德反应时，烯基先于烷基而转移，转移也是按分子内的 1,2-迁移方式进行，因而其构型保持不变。所以，烯基硼与含官能团的叶立德进行反应，就成为立体专一地合成（*E*）-*β*，*γ*-不饱和酯、酰胺及腈的一个很好的反应方法。如式（162）～（164）所示[199~202]。

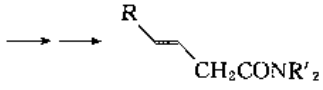



(162)

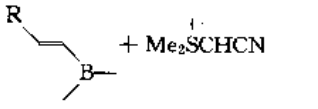
58～80%（约 100%*E* 式）

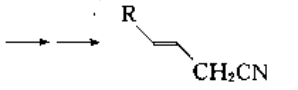



(163)

60～70%（约 100%*E* 式）



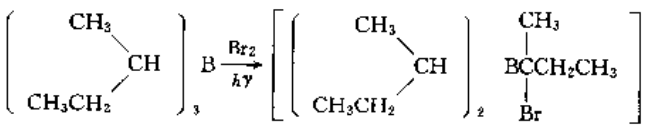

(164)

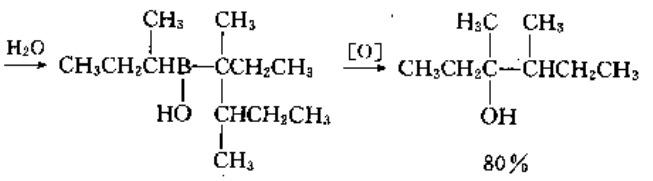
70～80%（约 100%*E* 式）

可以看出，这一反应在制备长链酰胺方面产率还是很好的，而在碱存在下 α-卤代酰胺不很稳定，所以直接与有机硼烷反应难以高产率地得到长链酰胺。因而 α-卤代酰胺先制成叶立德，再与有机硼反应合成长链酰胺，比在位阻大的碱的存在下直接与有机硼反应的方法要优越。

### 3.17. α-溴转移反应

从前面所述可知，α-卤代烷基硼在碱作用下即可引起卤素的离去，同时伴随着烷基从硼原子上迁移至 α-碳上。在很多场合，甚至四氢呋喃或水都可起到“碱”的作用而足以引起该反应的进行。另外，三烷基硼中的硼原子可以活化烷基的 α-碳上的氢原子，在光照下容易溴化。因而，有机硼烷在水存在下光照溴化时，先生成的 α-溴代产物马上就发生脱溴重排[203]。若与溴按 1∶1（摩尔）反应，则导致一个烷基迁移，再氧化就得醇。见式（165）。

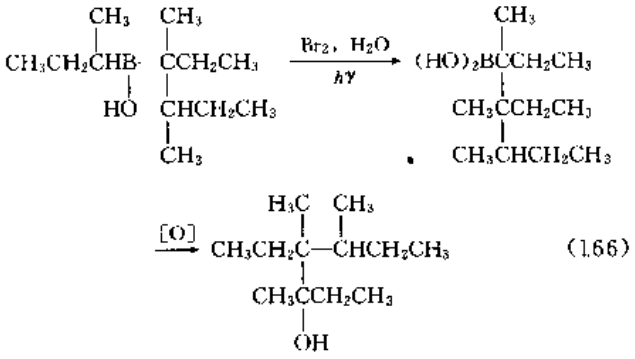



80%

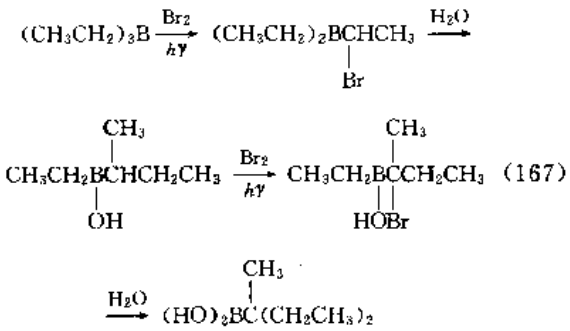
(165)

上述反应在氧化前若再与溴按 1∶1（摩尔）反应，还可导致最后一个烷基迁移。见式（166）。



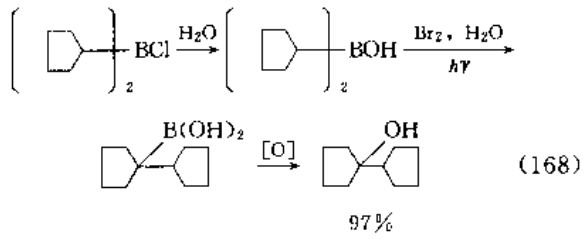
(166)

溴化时叔碳上的氢比仲碳上的氢先被溴置换，因而三伯烷基硼在进行溴化转移反应时在一个烷基转移后先得到带有一个伯烷基和一个仲烷基的硼化物，进一步溴化时则是叔碳氢先被溴置换而再次引起迁移发生。如三乙基硼的溴化迁移反应，见式（167）。



(167)

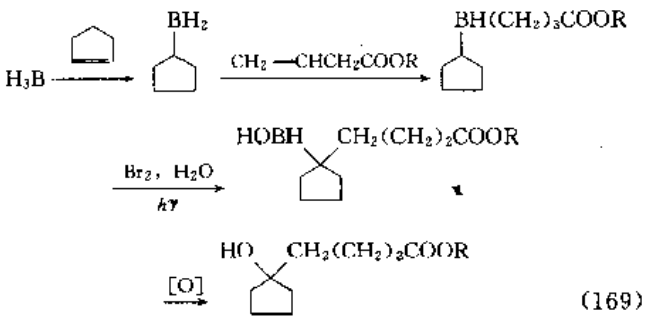
三烷基氯化硼进行溴化迁移反应时则是一个烷基迁移，见式（168）[204]。



(168)

97%

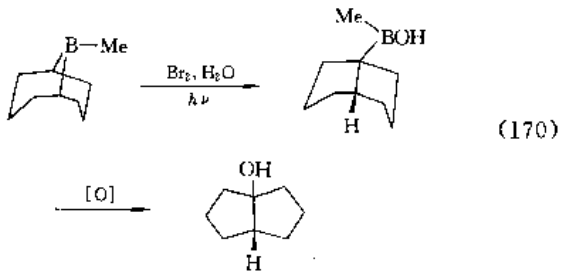
叔己基不能被溴化，也不易迁移，因而用叔己基硼烷作硼氢化试剂，使两种烯烃硼氢化后再进行溴化迁移反应过程，就可使两者连在一起，见式（169）[205]。



(169)

90%

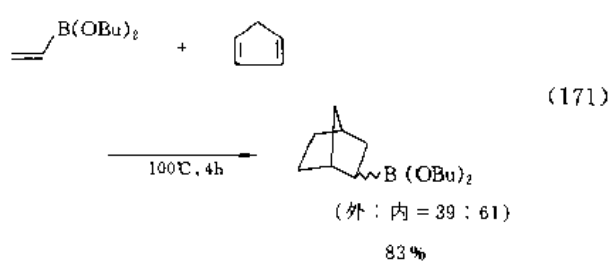
这一反应还可用于合成一些螺环化合物，见式（170）[206,207]。



(170)

## 3.18. 烯基硼烷与共轭双烯的Diels-Alder反应

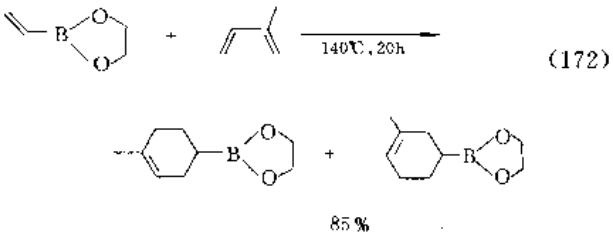
由于硼烷的硼原子上有空的 $p$ 轨道存在，在烯基硼烷中硼呈吸电子性质，从而使其双键上呈缺电子性，故能与共轭双烯很好地进行 Diels-Alder 反应，特别是一些二烷氧基烯基硼烷更是如此，见式（171）～（173）[208~211]。



(171)

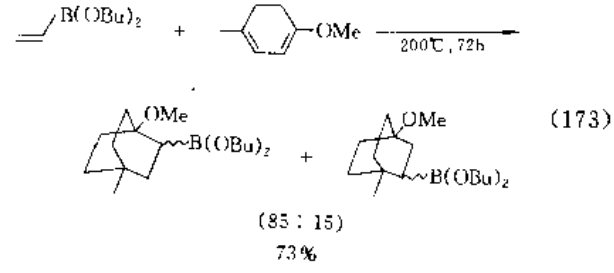
（外∶内 = 39∶61）

83%



(172)

85%



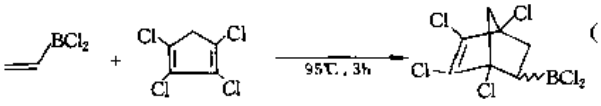
(173)

(85∶15)

73%

二卤代烯基硼也同样能进行 Diels-Alder 反应，见式

(174)[212]。

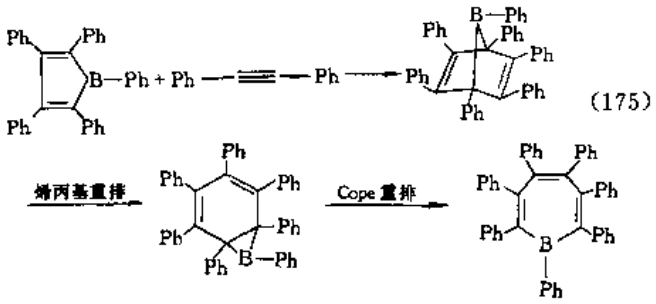


(174)

(外：内 = 70：30)

84%

五苯基硼杂环戊二烯与二苯乙炔也能进行 Diels-Alder 反应生成硼杂螺环，再经烯丙基重排及 Cope 重排得七苯基硼杂环庚三烯，见式 (175)[213,214]。



(175)

## 4. 炔基、烯基和芳基等有机硼酸盐与亲电试剂的反应

### 4.1. 与质子的反应

1965 年 Binger、Köster 等发现三烷基硼与碱金属炔化物可形成三烷基炔基硼酸盐，它与 HCl 的醚溶液反应，质子进攻炔基 $\beta$-碳同时引起一个烷基从硼原子迁移至炔基的 $\alpha$-碳上而生成含 $Z$ 式和 $E$ 式两个立体异构体的二烷基烯基硼烷，进一步质解则得相应的烯烃，见式 (176)[215,216]。

$$R_3B+NaC{\equiv}CR' \longrightarrow Na^+[R_3\bar{B}C{\equiv}CR'] \xrightarrow{HCl} R_2BC(R)=CHR' \xrightarrow{H^+} RCH=CHR' \quad (176)$$

Pelter 等人详细研究了用羧酸、磺酸、水、醇等为质子源与三烷基炔基硼酸盐的反应[217]。先得到的烯基硼进一步质解得到含不同比例的 $Z$ 或和 $E$ 式烯烃。如式 (177) ～ (180) 所示。

$$[Bu_3\bar{B}C{\equiv}CBu]Li^+ \xrightarrow{EtCOOH} BuCH{=}CHBu \quad (177)$$

($Z:E = 70:30$)

$$[Bu_3\bar{B}C{\equiv}CBu]Li^+ \xrightarrow{MeSO_3H} \xrightarrow{EtCOOH} BuCH{=}CHBu \quad (178)$$

($Z:E = 39:61$)

$$[Bu_3\bar{B}C{\equiv}CPh]Li^+ \xrightarrow{EtCOOH} BuCH{=}CHPh \quad (179)$$

($Z:E = 77:23$)

$$[Bu_2H\bar{B}C{\equiv}CPh]Li^+ \xrightarrow{MeSO_3H} \xrightarrow{EtCOOH} BuCH{=}CHPh \quad (180)$$

($Z:E = 96:4$)

这一反应的位置选择性几乎是专一的，也是立体选择性的。然而关于不同质子源得到不同比例的两个立体异构烯基硼在理论上尚没有一个好的解释。如果炔基硼酸盐与质子反应后即氧化，则高产率地得到单一的酮，其位置选择性是专一的[217]。因而，这是一个好的合成酮的反应。如式 (181) 所示。

$$[R_3\bar{B}C{\equiv}CR']M^+ \xrightarrow{MeSO_3H} \left[\begin{array}{c} R \\ | \\ R_2BC{=}CHR' \end{array}\right] \xrightarrow{[O]} \begin{array}{c} O \\ \| \\ RCCH_2R' \end{array} \quad (181)$$

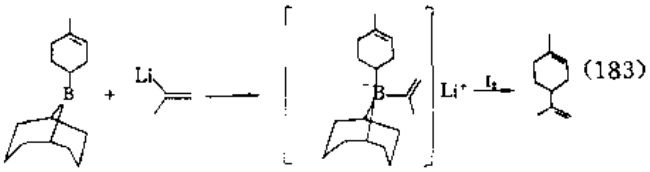
78 ～ 86%

### 4.2. 与碘的反应

碘也是一个亲电试剂，Broun 等人发现它与三烷基炔基硼酸盐反应可直接得到中间炔[218]。反应是先发生 $\beta$-进攻及一个烷基迁移，接着发生消除反应而完成的，见式 (182)。

$$Li^+[R_3\bar{B}C{\equiv}CR'] + I_2 \longrightarrow \begin{array}{c} R \quad I \\ | \quad | \\ R_2BC{-}CR' \end{array} \longrightarrow RC{\equiv}CR' + R_2BI \quad (182)$$

在这一反应中形成了新的碳-碳键，转移烷基的构型保持不变。此反应已被多次用于昆虫性引诱激素等复杂分子的精细有机合成中。后来这一反应还发展到用来制备末端炔烃[219]。烯基硼酸盐与碘反应，经类似反应过程可以得到烯烃，见式 (183)[220,221]。



(183)

### 4.3. 与各种活泼烷基化试剂的反应

许多活泼的烷基化试剂，如碘代烷、硫酸酯、磺酸酯、烯丙基卤化物、苄卤及氟硼酸三乙基氧鎓盐 ($Et_3OBF_4$)，能与三烷基炔基硼酸盐反应。一般氯代烷不易反应。Pelter 对此做了较深入的研究，发现烷基作为亲电试剂，经

β-碳进攻，同时伴随硼原子上一个烷基进行分子内1,2-迁移而移至炔基α-碳上，导致生成烯基硼。这一反应虽然是立体选择性的，但在通常情况下得到的烯基硼仍是Z式和E式的两种立体异构体的混合物，而以作为亲电试剂的烷基(即进入的烷基)与迁移烷基处在烯基双键同一边的烯基硼为主产物[222]。这些烯基硼经质解得到相应的烯烃。如式（184）所示。

$$M^+ [R_3\bar{B}C{\equiv}CR'] \xrightarrow{R''X} \underset{R_2B}{\overset{R}{\overset{|}{C}}}{=}\underset{R''}{\overset{R'}{\overset{|}{C}}} + \underset{R_2B}{\overset{R}{\overset{|}{C}}}{=}\underset{R'}{\overset{R''}{\overset{|}{C}}} \quad \text{（主产物）}$$

$$\xrightarrow{H^+} \underset{H}{\overset{R}{\overset{|}{C}}}{=}\underset{R''}{\overset{R'}{\overset{|}{C}}} + \underset{H}{\overset{R}{\overset{|}{C}}}{=}\underset{R'}{\overset{R''}{\overset{|}{C}}} \quad (184)$$

（主产物）

在这一反应中，硼原子上的烷基也仅有1个得到迁移和利用。作为迁移基团（R）来说，伯烷基和仲烷基的迁移都是很容易的，但叔已基则不发生迁移。若三烷基炔基硼酸盐中有叔已基存在，反应时叔已基不转移，但可提高反应产物的立体选择性[222]。这一反应的立体选择性与所用溶剂、各种烷基的结构（进入烷基、迁移烷基以及炔基上所带的基团的结构）等都有一定的关系。由于存在多种影响因素，其规律以及理论解释都尚待明确。当用氯甲基甲醚作亲电试剂与炔基硼酸盐反应时，在多数情况下得到的却是以亲电基团与迁移基团在双键两边的烯基硼为主的两种立体异构体的混合物。当以苯为溶剂时，几乎可以得到纯的迁移基团与进入基团(亲电基团)在双键两边的烯基硼。在这一点上，氯甲基甲醚与其他烷基化试剂有区别，见式（185）[223,224]。

$$Na^+[R_3\bar{B}C{\equiv}CR'] + ClCH_2OCH_3 \longrightarrow \underset{R_2B}{\overset{R}{\overset{|}{C}}}{=}\underset{R'}{\overset{CH_2OCH_3}{\overset{|}{C}}} + \underset{R_2B}{\overset{R}{\overset{|}{C}}}{=}\underset{CH_2OCH_3}{\overset{R'}{\overset{|}{C}}} \quad \text{（主产物）} \quad (185)$$

当用偕二卤化物为亲电试剂时，则发生两次烷基的转移，质解后得到末端烯烃，见式（186）[225]。

$$Li^+ [R_3\bar{B}C{\equiv}CR'] \xrightarrow{CH_2X_2} \left[ \underset{R_2BC}{\overset{R}{\overset{|}{C}}}{-}\underset{CH_2X}{\overset{R'}{\overset{|}{C}}} \right] \longrightarrow$$

$$RBXCR_2CR'{-}CH_2 \xrightarrow{H^+} R_2CHCR'{=}CH_2 \quad (186)$$

（X=I或Br）

三烷基炔基硼酸盐与活泼的烷基化试剂反应得到烯基硼，接着进行氧化反应则可高产率地得到酮。由于该反应过程是炔基β-碳进攻，同时一个烷基从硼原子上迁移到炔基α-碳上，所以其位置选择性是专一的，因而该反应是一个合成酮的好方法，如式（187）所示[222]。

$$Li^+ [R_3\bar{B}C{\equiv}CR'] + R''X \longrightarrow \left[ \underset{R_2BC}{\overset{R}{\overset{|}{C}}}{-}\underset{R''}{\overset{R'}{\overset{|}{C}}} \right] \xrightarrow{[O]} \underset{}{\overset{O}{\overset{\|}{C}}}HR'R'' \quad (187)$$

## 4.4. 与环氧丙烷的反应

环氧丙烷类化合物也常作为亲电试剂与金属有机化合物反应。它也能与三烷基炔基硼酸盐反应，其环氧环破裂而形成一环状有机硼酸酯中间体，该中间体经质解可得不饱和醇，经氧化得羟基酮，在碱性情况下与碘反应则得四取代的不饱和醇，见式（188）[226,227]。

$$Li^+ [R_3\bar{B}C{\equiv}CR'] + H_2C\text{—}CH\text{—}R'' \longrightarrow$$

$$Li^+ \left[ \underset{R_2B}{\overset{R}{\overset{|}{C}}}{=}\underset{CH_2}{\overset{R'}{\overset{|}{C}}} \quad O\text{—}CH\text{—}R'' \right] \xrightarrow{[O]} RC(=O)CHCH_2CHR'' \quad (R'\ OH)$$

$$\xrightarrow{AcOH} RCH\text{—}CCH_2CHR'' \quad (R'\ OH)$$

$$\xrightarrow[NaOH]{I_2} R_2C\text{—}CCH_2CHR'' \quad (R'\ OH) \quad (188)$$

三烷基烯基硼酸盐与环氧丙烷类化合物反应后经氧化则得1,4-二醇，见式（189）[228]。

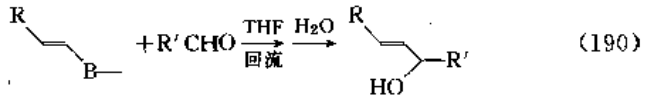
$$M^+[R_3\bar{B}CH{-}CH_2] + H_2C\text{—}CH\text{—}R' \longrightarrow$$

$$\left[ \underset{R_2B}{\overset{R}{\overset{|}{C}}}{-}\underset{CH_2}{\overset{CH_2}{\overset{|}{C}}} \quad O\text{—}CH\text{—}R' \right] \xrightarrow{[O]} RCHCH_2CH_2CHR' \quad (OH\ \ OH) \quad (189)$$

## 4.5. 与醛的反应

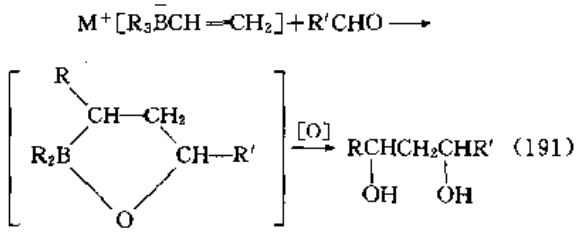
由于有机硼中碳-硼键的极性不大，其烷基的亲核性不强，因而一般的烷基硼不与羰基化物（醛和酮）反应。烯丙基硼较活泼，可与醛反应（见前文），而烯基硼虽没有烯丙基硼活泼，但比一般烷基硼活泼，因而在THF溶液中回流时可与醛起羰基加成反应[229]。这里可能是THF起

了一定的"碱"的作用，增强了烯基硼的亲核性，从而使这一反应得以进行。见式(190)。



(9-BBN 取代物)　　>99%反式产物　　(190)

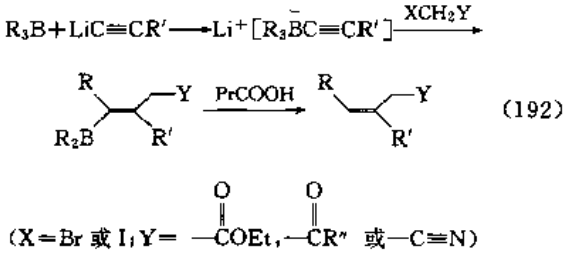
三烷基烯基硼酸盐的亲核性比烯基硼强，故比较容易和醛类反应，再经氧化处理就得 1,3-二醇，见式(191)[228]。



(191)

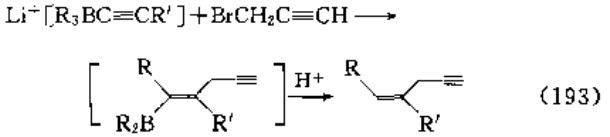
## 4.6. 与 α-卤代酯、酮和腈等的反应

α-卤代酯、酮、腈等分子中带卤素的 α-碳原子由于受旁边吸电子基团的影响而变得异常活泼，其亲电性也很大，因此在很温和的条件下即可与三烷基炔基硼酸盐反应。反应时所带的官能团(酯基、羰基、氰基等)保持不变。各 α-卤代物的 α-碳参与反应，进攻炔基硼酸盐中炔基的 β-碳，同时引起一个烷基从硼原子移向炔基 α-碳。与一般烷基化试剂反应不同的是，该反应是立体专一性的，得到单一的亲电进入基团与迁移基团处在双键同侧的烯基硼化物，再经羧酸质解就得到带有相应官能团的立体专一的烯烃，因此这是一个制备立体专一的 β,γ-不饱和酯、酮和腈和很好的反应方法，见式(192)[230~232]。



(192)

烯丙基卤化物与三烷基炔基硼酸盐的反应不是立体专一的(见前文)，但炔丙基卤化物与三烷基炔基硼酸盐的反应却是立体专一的，得到的是亲电进入基团(炔丙基)与迁移基团处在双键同侧的烯基硼，质解得带炔基的单一 Z 式烯烃，见式(193)[232]。



(193)

上述各卤代物与三烷基炔基硼反应后再经氧化处理，则分别得到 γ-氧代酯、γ-氧代腈、γ-氧代炔烃及 1,4-二酮等化合物，见式(194)[230~232]。

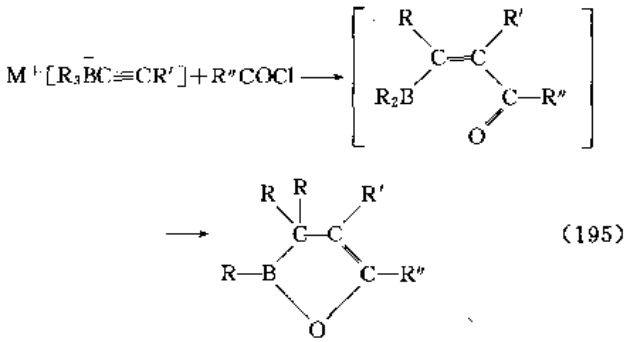


(194)

由于这一反应整个过程是位置专一的，反应条件温和，产率好，各官能团在反应过程中不受影响，因而是一个很好的制备 γ-氧代酯、腈、炔烃以及酮类的反应方法。

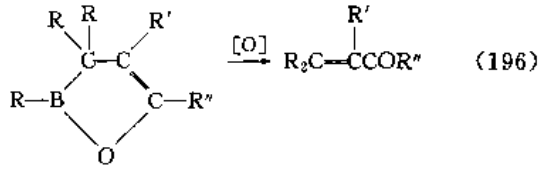
## 4.7. 与酰氯的反应

酰氯与三烷基炔基硼酸盐反应时引起两个烷基转移，得到一含氧和硼杂原子的五元环化合物，见式(195)[233]。



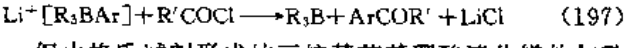
(195)

该环状物再用 Jones 试剂氧化处理，可得 α,β-不饱和酮，见式 (196)[234]。



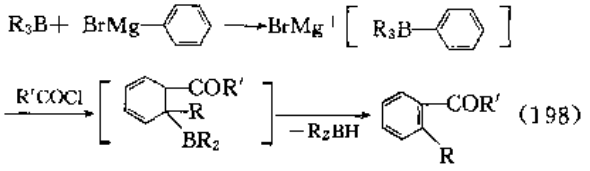
(196)

三烷基芳基硼酸锂盐与酰氯反应，主要是酰基进攻芳基 α-碳而得芳基酮，见式 (197)[235]。



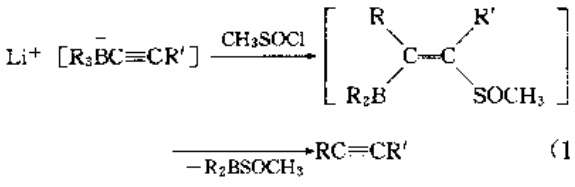
(197)

但由格氏试剂形成的三烷基苯基硼酸溴化镁盐与酰氯反应时，酰基进攻苯基 β-碳的同时引起一个烷基从硼原子上移向苯基的 α-碳上，接着发生消除，最终导致生成邻烷基苯基酮[236]。通过这一方法就给苯基上导入两个基团，且位置选择性很好。如式 (198) 所示。



(198)

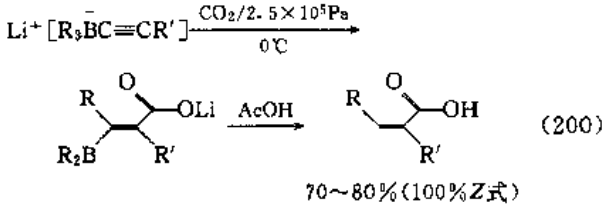
亚磺酰氯与三烷基炔基硼酸盐反应过程同碘的反应一样，先经β-碳进攻及一个烷基迁移后，接着发生消除反应，最终得到中间炔烃，见式（199）[237]。



约60%

## 4.8. 与$CO_2$的反应

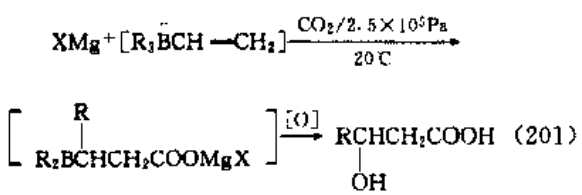
邓敏智等发现，在压力下$CO_2$能与三烷基炔基硼酸盐反应，反应是立体专一和位置专一的。$CO_2$也是进攻炔基β-碳的同时一个烷基从硼迁至α-碳，得到一亲电进入基团（$CO_2$）与迁移烷基处在双键同侧的烯基硼，经质解就得到单一的Z式α，β-不饱和酸，见式（200）[238,239]。



70～80%（100%Z式）

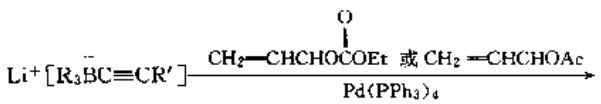
由于烷基转移是按分子内1,2-迁移机理进行的，因而其构型在转移时保持不变[240]。

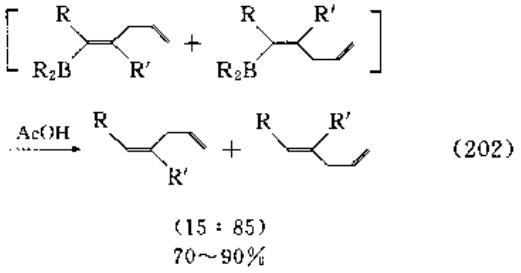
三烷基烯基硼酸盐在压力下与$CO_2$反应，再经氧化处理，得到在原来烷基上延长3个碳原子的β-羟基酸，见式（201）[241]。



## 4.9. 与烯丙基碳酸酯和醋酸酯的反应

烯丙基碳酸酯或醋酸酯很容易从烯丙醇制得，其烯丙基的亲电性不大，不能直接与三烷基炔基硼酸盐反应。但在钯化合物催化下，烯丙基碳酸酯及醋酸酯能与三烷基炔基硼酸盐进行交叉偶联，使后者烯丙基化，得到以亲电基团（烯丙基）与迁移烷基处在双键两侧为主的烯基硼及少量的另一立体异构烯基硼。这一反应的立体化学恰与烯丙基卤化物的反应相反。所得烯基硼经质解即得相应的1,4-二烯。见式（202）[242,243]。



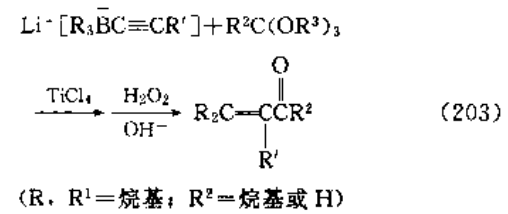


(15 : 85)
70～90%

所以，在钯化合物催化下烯丙基碳酸酯等与炔基硼酸盐的反应是烯丙基卤化物反应的补充。

## 4.10. 与原酸酯的反应

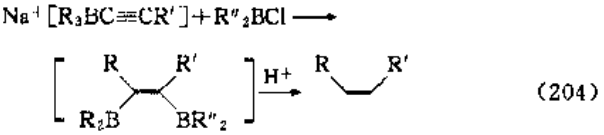
在$TiCl_4$存在下，原酸酯可以作为亲电试剂与三烷基炔基硼酸盐反应。同样也是发生β-进攻及一个烷基迁移，最后经氧化水解而得α，β-不饱和醛（当与原甲酸酯反应时）或酮（当与其他原酸酯反应时），见式（203）[244]。

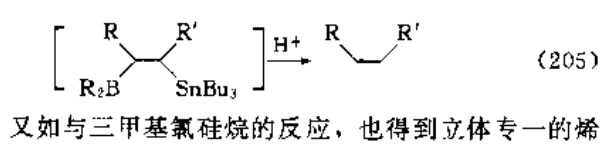


（R，$R^1$=烷基；$R^2$=烷基或H）

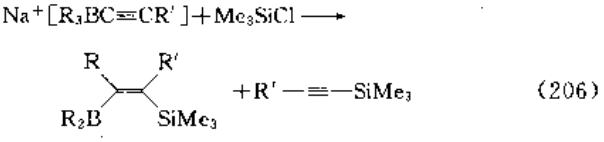
## 4.11. 与金属卤化物及其他元素卤化物的反应

三烷基炔基硼酸盐与许多亲电的元素卤化物反应，其立体选择性都较好，大多数是立体专一的。在生成的烯基硼中，亲电进入基团与迁移基团处在双键两边，这是元素亲电基团与前述的多数碳亲电基团反应不同之处。如$R_2BCl$及$Bu_3SnCl$的反应，都是先得到顺式烯基硼化物，质解后得到顺式烯烃，见式（204）、式（205）[245,246]。





又如与三甲基氯硅烷的反应，也得到立体专一的烯基硼化物及少量α-碳进攻的产物，见式（206）[247,248]。



（少量）

与苯基氯化硒反应也是先得到立体专一的烯基硼。由于有机硒化合物氧化时可生成烯烃双键，故得到的含

硒的烯基硼经 $Me_3NO$ 氧化处理则得 $\alpha,\beta$-不饱和酮，见式（207）[249]。

$$M^+[R_3BC{\equiv}CCH_2R']+PhSeCl \longrightarrow \left[\begin{array}{c} R \\ R_2B \end{array}\!\!>\!C{=}C\!<\!\begin{array}{c} R' \\ SePh \end{array}\right] \xrightarrow[[O]]{Me_3NO} RCCH{=}CHR' \quad (207)$$

炔基硼酸盐与二烷基氯化膦（$R_2PCl$）反应，再经质解则得立体专一的烯基膦，见式（208）[250]。

$$M^+\ [R_3\bar{B}C{\equiv}CR'] + R''_2PCl \longrightarrow \left[\begin{array}{c} R \\ R_2B \end{array}\!\!>\!C{=}C\!<\!\begin{array}{c} R' \\ PR''_2 \end{array}\right] \xrightarrow{H^+} \begin{array}{c} R \\ \diagdown \\ \diagup \\ PR''_2 \end{array}\!\!>\!C{=}C\!<\!\begin{array}{c} R' \\ H \end{array} \quad (208)$$

炔基硼酸盐与 $Et_2AlCl$ 及 PhSCl 的反应是立体选择性的，但不是立体专一的[245~248]。

### 4.12. Michael 加成反应

在合适条件下，三烷基炔基硼酸盐可以与一些不饱和化合物进行 Michael 加成反应。如在 $TiCl_4$ 催化下，炔基硼酸盐可与 $\alpha,\beta$-不饱和酮进行 1,4-加成。同样是在炔基 $\beta$-碳上起加成反应的同时有一个烷基从硼上迁移至炔基的 $\alpha$-碳上，经氧化处理则得 1,5-二酮。见式（209）[251]。

$$M^+[R_3\bar{B}C{\equiv}CR'] + CH_2{=}CHCCH_3 \xrightarrow{TiCl_4} \left[\begin{array}{c} R \\ R_2B \end{array}\!\!>\!C{=}C\!<\!\begin{array}{c} R' \\ MO \end{array}\right] \xrightarrow{[O]} ROCH(CH_2)_2CCH_3 \quad (209)$$

炔基硼酸盐也可与硝基乙烯进行 Michael 加成反应，氧化处理后即得含硝基的酮，见式（210）[252]。

$$Li^+[R_3\bar{B}C{\equiv}CR'] + CH_2{=}CHNO_2 \xrightarrow{1,4\text{-加成}} \xrightarrow{[O]} RCCH(CH_2)_2NO_2 \quad (210)$$

## 5. 有机硼烷与亲电试剂的交叉偶联

许多烯基（芳基）金属（银、汞、铜、锡、镁、铝、硅等）化合物在钯化合物催化下可直接与卤代芳烃或卤代烯（双键上带有卤素）进行交叉偶联。然而有机硼由于亲核性不强，用钯催化偶联时必须经过的金属-元素交换过程很慢，故有机硼不像其他金属化合物那样能在钯存在下直接与亲电试剂起偶联反应。Suzuki 发现加入碱后即可顺利克服这一困难，从而发现了一系列偶联反应，加之有机硼可很方便地从烯烃或炔烃经硼氢化反应而得，且反应的位置选择性和立体选择性都很好，因此就使得该偶联反应成为精细有机合成的强有力工具的手段[253]。

### 5.1. 与卤代烯、炔的交叉偶联

在较强碱如 NaOH、NaOR 存在下，烯基硼经钯化合物催化，可顺利与卤代烯（双键上带有卤原子）发生交叉偶联，偶联时烯基硼上的烯基构型以及卤代烯中的烯基构型均很少发生改变[254]。因此，选用不同构型的烯基硼与卤代烯交叉偶联，就可高产率高选择性地合成（$E$, $E$）、（$E$, $Z$）、（$Z$, $E$）及（$Z$, $Z$）型共轭双烯，如式（211）～（214）所示[254]。

$$\begin{array}{c} R \\ \diagdown \\ \diagup \\ B \end{array}\!\!>\!C{=}C\!<\!\begin{array}{c} H \\ H \end{array} + Br\!-\!C{=}C\!<\!\begin{array}{c} H \\ R' \end{array} \xrightarrow[NaOMe]{Pd(PPh_3)_4} R\!-\!C{=}C\!<\!\begin{array}{c} H \\ R' \end{array} \quad (E,E)\text{型}>98\% \quad (211)$$

$$\begin{array}{c} R \\ \diagdown \\ \diagup \\ B \end{array}\!\!>\!C{=}C\!<\!\begin{array}{c} H \\ H \end{array} + Br\!-\!C{=}C\!<\!\begin{array}{c} H \\ R' \end{array} \xrightarrow[NaOMe]{Pd(PPh_3)_4} R\!-\!C{=}C\!<\!\begin{array}{c} H \\ R' \end{array} \quad (Z,E)\text{型}>99\% \quad (212)$$

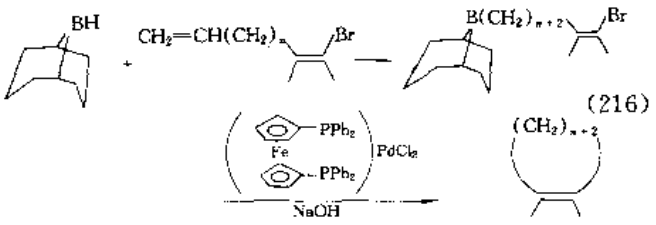
$$\begin{array}{c} R \\ \diagdown \\ \diagup \\ B \end{array}\!\!>\!C{=}C\!<\!\begin{array}{c} H \\ H \end{array} + Br\!-\!C{=}C\!<\!\begin{array}{c} H \\ R' \end{array} \xrightarrow[NaOMe]{Pd(PPh_3)_4} R\!-\!C{=}C\!<\!\begin{array}{c} H \\ R' \end{array} \quad (E,Z)\text{型}>98\% \quad (213)$$

$$\begin{array}{c} R \\ \diagdown \\ \diagup \\ B \end{array}\!\!>\!C{=}C\!<\!\begin{array}{c} H \\ H \end{array} + Br\!-\!C{=}C\!<\!\begin{array}{c} H \\ R' \end{array} \xrightarrow[NaOMe]{Pd(PPh_3)_4} R\!-\!C{=}C\!<\!\begin{array}{c} H \\ R' \end{array} \quad (Z,Z)\text{型}>98\% \quad (214)$$

溴代烯及碘代烯很容易进行上述反应，而氯代烯则困难[254]。而烯基硼酸及其酯比二烷基烯基硼进行上述交叉偶联要容易，产率也高一些[254]。在催化剂方面，发现含三苯膦作配体的钯化合物的催化效果比醋酸钯要好得多[254]。由于这一反应产率高，反应条件温和，许多官能团的存在都没有影响，且是高立体选择性的，因此已用于制备有生物活性的天然产物[255,256]。

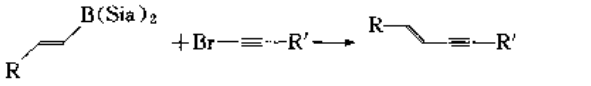
一般烷基金属试剂在进行上述偶联反应时存在着 $\beta$-H 的消除反应，因而至今未能实现其烷基的交叉偶联。最近 Suzuki 发现 9-烷基-9-BBN 在碱存在下经合适的钯化合物催化可与卤代烯进行交叉偶联，偶联时烯基构型保持不变。分子内的交叉偶联也可以发生。见式（215）、（216）[257]。

$$B\!-\!R + Br\!-\!C{=}C\!<\!\begin{array}{c} H \\ R' \end{array} \xrightarrow[NaOH]{\left(\begin{array}{c} PPh_2 \\ Fe \\ PPh_2 \end{array}\right)PdCl_2} R\!-\!C{=}C\!<\!\begin{array}{c} H \\ R' \end{array} \quad (215)$$

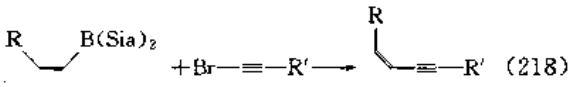


(216)

烯基硼在碱存在下经钯化合物催化也可与炔溴（1-溴炔烃）进行交叉偶联，反应中烯基构型保持不变[254]。同样炔氯也难以进行交叉偶联。该反应与卤代烯的反应不同的是，烯基硼酸酯难以进行该反应，而二烷基烯基硼却能很好地进行这一反应[254]。这是一个立体专一地制备共轭烯烃的很好的方法。见式（217）、式（218）。



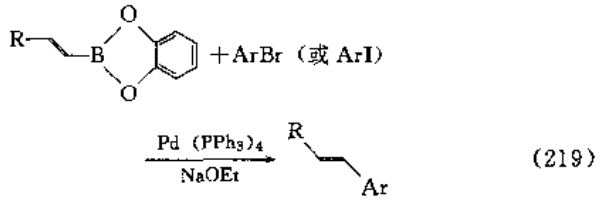
(217)



(218)

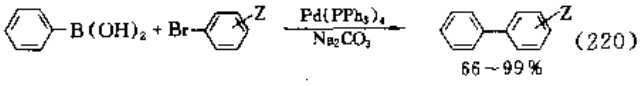
## 5.2. 与芳香族卤化物的交叉偶联

在类似条件下，烯基硼可与溴代芳烃或碘代芳烃进行交叉偶联而高产率地得到芳基烯。该反应也是立体专一的，用（*E*）-烯基硼偶联时则得（*E*）-芳代烯烃，见式（219）[258]。



(219)

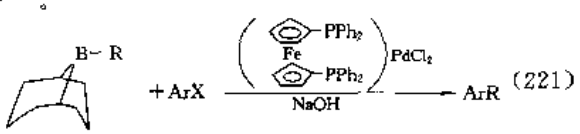
芳基硼酸在碳酸钠碱性条件下经钯化合物催化，可与卤代芳烃发生交叉偶联而得联芳基化合物，见式（220）[259]。



(220)

在这一反应中，由于反应条件温和，许多官能团（Z）的存在都不产生影响，是有机合成的一个很有用的方法。

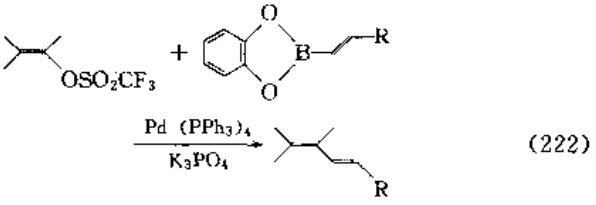
9-烷基-9-BBN 与芳基卤化物在碱存在下经钯化合物催化，也可进行交叉偶联而得烷基取代的芳烃，见式（221）[257]。



(221)

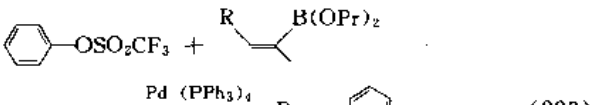
## 5.3. 与三氟磺酸酯类的交叉偶联

三氟磺酸酯由于很容易从酚类及烯醇化合物得来，因而已常作为芳基及烯基亲电试剂使用。Suzuki 发现，在合适的碱（$K_3PO_4$）存在下，芳基或烯基三氟磺酸酯很容易与芳基硼及烯基硼化合物进行钯催化的交叉偶联，见式（222）～（225）[260]。



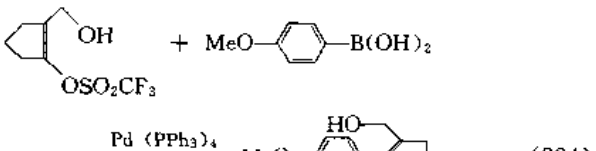
(222)

99%



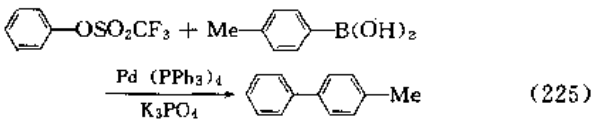
(223)

68%



(224)

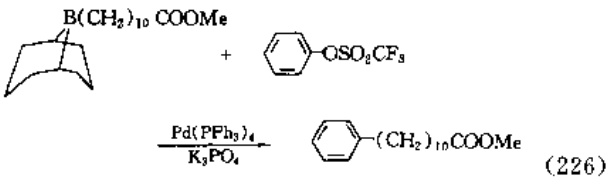
77%



(225)

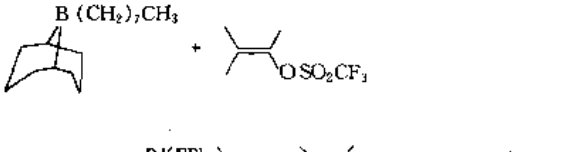
83%

9-烷基-9-BBN 在类似条件下也可与各种三氟磺酸酯进行交叉偶联。目前发现能参与交叉偶联的烷基化试剂仅以 9-烷基-9-BBN 为合适，见式（226）～（228）[260]。



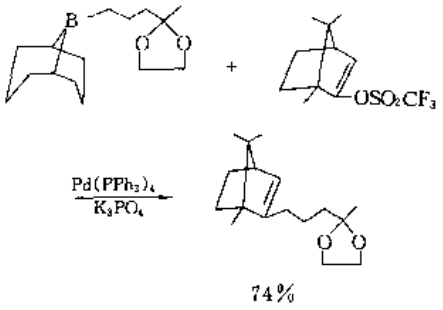
(226)

99%



(227)

91%

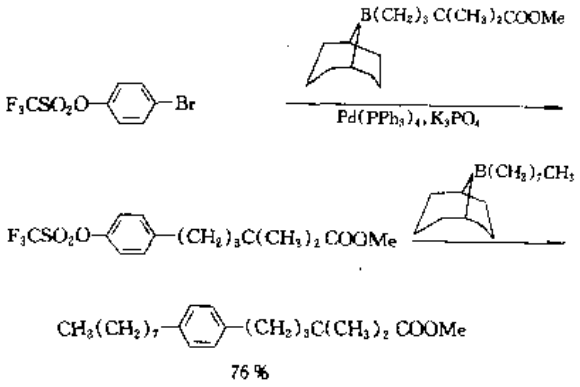


74%

(228)

这些反应条件温和，许多官能团的存在都不产生影响，且反应是立体专一的。

Suzuki 研究了在偶联反应中三氟磺酸酯与卤代物的活性顺序，发现其活性顺序为 I>Br>$OSO_2CF_3$≫Cl[260]。这也可从式 (229) 中看出。

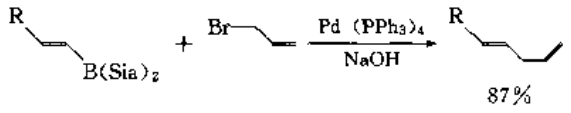


(229)

这充分说明 Br 先于 $OSO_2CF_3$ 而发生反应。利用这一点可先后使不同烷基参与反应而得到所要的化合物。

## 5.4. 与烯丙基卤化物、苄卤的交叉偶联

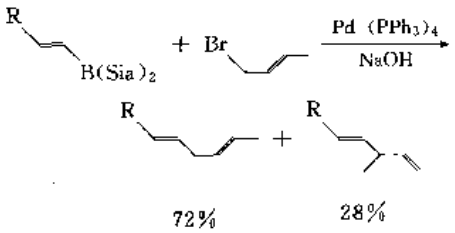
在同样条件下，烯丙基卤化物与烯基硼可进行交叉偶联而得 1,4-二烯。反应条件温和，产率高，且是立体专一的，见式 (230)[261]。



87%

(230)

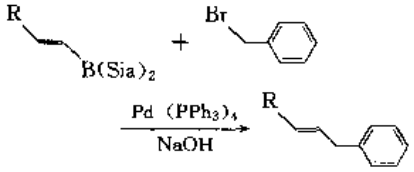
当用 1-溴-2-丁烯进行偶联时，新的碳-碳键的生成是在烯丙基的末端碳及中间碳的两个位置上发生，这也是钯催化的烯丙基卤化物与金属试剂偶联反应中的常见现象，见式 (231)[261]。



72%　　28%

(231)

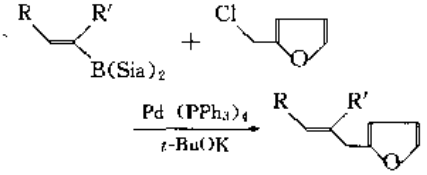
同样，烯基硼与苄卤的交叉偶联也很容易，产率高，立体选择性好，见式 (232)[261]。



75～99%

(232)

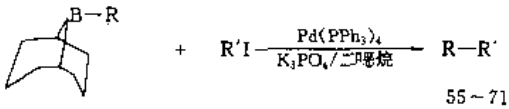
含杂环的苄卤同类物也可与烯基硼交叉偶联而得到立体专一的带杂环的烯烃，见式 (233)[262]。



(233)

## 5.5. 与烷基卤化物的交叉偶联

尽管许多金属试剂(芳基金属和烯基金属有机物)经钯化合物催化可以与卤代芳烃、烯基卤化物很方便地进行交叉偶联，但这一反应扩大到烷基卤化物就困难了。主要是因为烷基卤化物氧化加成到钯上去困难，且 β-H 的消除又很容易所致。但在有机硼情况下，Suzuki 发现以 $K_3PO_4$ 为碱在二噁烷 (dioxane) 中钯化合物能较好地催化 9-烷基-9-BBN 与碘代烷的交叉偶联[263]。且 Suzuki 研究了很多种元素有机和金属有机的烷基试剂，发现只有 9-烷基-9-BBN 可以与烷基卤化物起交叉偶联反应，见式 (234)。

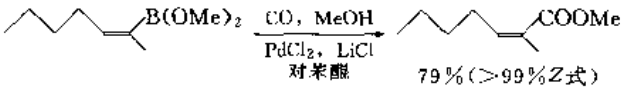


55～71%

(234)

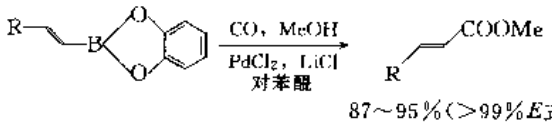
## 5.6. CO 参与的有机硼的交叉偶联反应

在 2 价钯存在下，烯基硼在醇中与 CO 偶联，可立体专一地得到 α，β-不饱和酯[264,265]。反应产率高，立体选择性好，而烯基硼又容易经炔烃硼氢化制得，所以这一反应是有机合成中的一个好的反应方法。见式 (235)、式 (236)。



79%(>99%Z式)

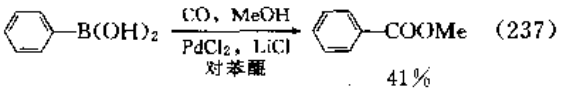
(235)



87～95%(>99%E式)

(236)

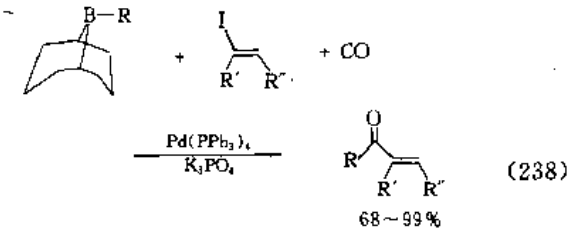
苯基硼酸在醇中于同样条件下与CO偶联，则得苯甲酸酯，见式（237）[264-266]。



$$\text{PhB(OH)}_2 \xrightarrow[\text{对苯醌}]{\text{CO, MeOH}} \text{PhCOOMe} \quad (237)$$

41%

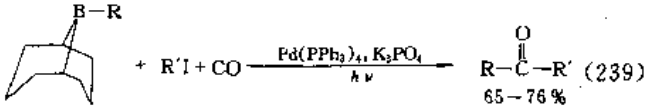
在合适的碱及钯化合物存在下，CO可以参与9-烷基-9-BBN与烯基卤化物的偶联反应而得$\alpha$，$\beta$-不饱和酮[266]。该反应产率高，立体选择性好，反应条件温和，各种官能团的存在也不产生影响，是一个立体专一地合成$\alpha$，$\beta$-不饱和酮的好方法。如式（238）所示。



$$\text{9-R-9-BBN} + \underset{\text{R}'}{\overset{\text{I}}{\text{R}''}} + \text{CO} \xrightarrow[K_3PO_4]{Pd(PPh_3)_4} \underset{\text{R}'}{\overset{\text{O}}{\text{R}}}\!\!=\!\!\underset{\text{R}''}{} \quad (238)$$

68～99%

9-烷基-9-BBN在CO气氛下与碘代烷催化偶联制酮的反应进行很缓慢，但在可见光照射下则能较顺利地完成反应，而用紫外光或加大CO压力也不是很有效的，见式（239）[267]。

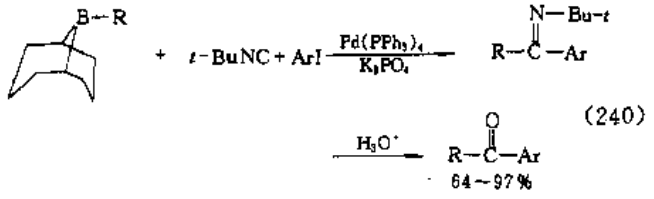


$$\text{9-R-9-BBN} + \text{R}'\text{I} + \text{CO} \xrightarrow[h\nu]{Pd(PPh_3)_4,\ K_3PO_4} \text{R}-\overset{\text{O}}{\overset{\|}{\text{C}}}-\text{R}' \quad (239)$$

65～76%

## 5.7. 异腈参与的交叉偶联反应

异腈与CO是等电子结构体，Suzuki发现9-烷基-9-BBN能与叔丁基异腈形成较稳定的配合物，而该配合物在碱及钯化合物存在下与卤代芳烃起交叉偶联反应而得亚胺，然后酸性水解即得相应的酮，见式（240）[268]。



$$\text{9-R-9-BBN} + t\text{-BuNC} + \text{ArI} \xrightarrow[K_3PO_4]{Pd(PPh_3)_4} \text{R}-\overset{\text{N}-t\text{-Bu}}{\overset{\|}{\text{C}}}-\text{Ar} \xrightarrow{H_3O^+} \text{R}-\overset{\text{O}}{\overset{\|}{\text{C}}}-\text{Ar} \quad (240)$$

64～97%

这一反应仅适用于9-烷基-9-BBN及碘代芳烃，一般的三烷基硼不发生该反应。若用溴苯代替碘苯进行该反应，则偶联产物产率很低[268]。

## 参考文献


[1] Stock, A., "Hydrides of Boron and Silicon", Cornell Univ. Press, 1933.

[2] Brown, H. C. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 673 (1939).

[3] Johnson, J. R. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 105, 121 (1938).

[4] Brown, H. C., Subba Rao, B. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2582, 5964 (1956).

[5] Brown, H. C., Subba Rao, B. C., *J. Org. Chem.*, **22**, 1136 (1957).

[6] Brown, H. C., "Hydroboration", W. A. Benjamin, Inc., New York, 1962.

[7] Brown, H. C., "Organic Synthesis Via Boranes", Wiley, New York, 1975.

[8] Cragg, G. L. M., "Organoboranes in Organic Synthesis", Dekker, New York, 1973.

[9] Shore, S. G., *Pure and Appl. Chem.*, **66**, 263 (1994).

[10] Pelter, A., Smith, K., in Barton, D. H. R., Ollis, W. D. (eds), "Organoboran Chemistry in Comprehensive Organic Chemistry", vol. 3, p. 683, Pergamon, Oxford, 1979.

[11] Negishi, E., "Organometallics in Organic Synthesis", vol. 1, p. 283, Wiley, New York, 1980.

[12] Köster, R., "Organobor-Verbindungen", in "Houben-Weyl Methoden der Organischen Chemie", vol. 13, 3a～3c, Thieme, Stuttgart, 1984.

[13] Mikhailov, B. M. et al., "Organoboron Compounds in Organic Synthesis", Harwood, Chur., Switzerland, 1984.

[14] 曾昭伦、董世华，《有机硼化合物化学·元素有机化学》，第3分册，科学出版社，北京，1965年。

[15] Onak, T., "Organoboron Chemistry", Academic, London, 1975.

[16] 鈴木章，原正治，有機合成化学協会誌，**43**，100 (1985).

[17] Negishi, E., Brown, H. C., *Synthesis*, 77 (1974).

[18] 同[6], chap. 13.

[19] 同[7], chap. 3.

[20] Brown, H. C., Lane, C. F., *Heterocycles*, **7**, 454 (1977).

[21] Brown, H. C., Yoon, N. M., *Israel J. Chem.*, **15**, 12 (1976/1977).

[22] Brown, H, C., Chandrasekharan, J., Wang, K. K., *Pure and Appl. Chem.*, **55**, 1387 (1983).

[23] Bugress, K., Ohlmeyer, M. J., *Chem. Rev.*, **91**, 1179 (1991).

[24] Zweifel, G., Pearson, N. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 5919 (1980).

[25] 梁述尧编著，《元素有机化合物》，科学出版社，北京，1989年。

[26] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 12, pp. 793～826, 1984.

[27] Aldrich Chemical Company, Inc., "Catalog Handbook of Fine Chemicals", pp. 1994～1995, 1994.

[28] Jadhav, P. K., Brown, H. C., *J. Org. Chem.*, **46**, 2988 (1981).

[29] Jadhav, P. K., Kulkarni, S. U., *Heterocycles*, **18**, 169 (1982).

[30] Jadhav, P. V., Prasad, J. V. N. V., Brown, H. C., *J. Org. Chem.*, **50**, 3203 (1985).

[31] 周伟克，"有机硼与合成化学"，载于黄耀曾等编，《金属有机化合物在有机合成中的应用》，第二章，16～90页，上海科学技术出版社，上海，1990年。

[32] Pasto, D. I., Balasubramanian, V., Wojtkowski, P. W., *Inorg. Chem.*, **8**, 594 (1969).

[33] Brown, H. C., Moerikofer, A. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3417 (1961).

[34] Wang, K. K., Brown, H. C., *J. Org. Chem.*, **45**, 5303 (1980).

[35] Wang, K. K., Scouten, C. G., Brown, H. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 531 (1982).

[36] Brown, H. C., Nelson, D. J., Blue, C. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 4913 (1982).

[37] Brown, H. C., Chandrasckharan, J., Wang, K. K., *J. Org, Chem.*, **48**, 3689 (1983).

[38] Brown, H. C., Wang, K. K., Chandrasckharan, J., *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 2340 (1983).

[39] Brown, H. C., Chandrasckharan, J., Wang, K. K., *Pure Appl. Chem.*, **55**, 1387 (1983).

[40] Brown, H. C., Chandrasckharan, J., *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 1863 (1984).

[41] 洪道广、荣国斌、侯雪龙、戴立信，有机化学，**14**，131 (1994)。

[42] Chandrasckharan, J., Brown, H. C., *J. Org. Chem.*, **50**, 518 (1985).

[43] Muetterties, E. I. (ed.), "Boron Hydride Che-mistry", p. 114, p. 127, Academic Press, New York, 1975.

[44] Wang, K. K., Brown, H. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 7148 (1982).

[45] 赵德杰、张伦、张国敏，"有机硼化学的新进展"，载于黄耀曾等编，《金属有机化学进展》，548～571页，化学工业出版社，北京，1987年。

[46] Houng, J. F., Wilkinson, G. et al., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **131** (1965).

[47] Haszeldine, R. N., Parish, R. V. et al., *J. Organomet. Chem.*, **9**, 13 (1967).

[48] Mannig, D., Nöth, H., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **24**, 878 (1985).

[49] Bugress, K., Ohlmeyer, M. I., *Chem. Rev.*, **91**, 1179 (1991).

[50] Peter, A., Smith, K., "Comprehensive Organic Chemistry", vol. 3, p. 695, New York, 1979.

[51] Zhang, J., Luo, B., Guo, G., Dai, L., *J. Org. Chem.*, **56**, 1670 (1991).

[52] 张锦芳、楼伯良、郭广忠、戴立信，化学学报，**50**，910 (1992)。

[53] Wilkinson, G., "Comprehensive Organometallic Chemistry", vol. 5, p. 506, New York, 1982.

[54] Evans, D. A., Fu, G. C., Anderson, B. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 6679 (1992).

[55] Evans, D. A., Fu, G. C., Hoveyda, A. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 6917 (1988).

[56] 同 [55], **114**, 6671 (1992).

[57] Masamune, S., Kim, B. M., Pedersen, J. S., Sato, T., *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 4549 (1985).

[58] Lynch, A. T., Sneddon, L. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 5876 (1987).

[59] Lynch, A. T., Sneddon, L. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 6201 (1989).

[60] Bugress, K., Van Der Donk, W. A., Ohlmer, M. J., *Tetrahedrun Asymmetry*, **2**, 601 (1991).

[61] Brown, J. M., Lhoyd-Jones, G. C., *Tetrahedron Asymmetry*, **1**, 869 (1990).

[62] Joshi, N. N., Srebnik, M., Brown, H. C., *Tetrahedron Lett.*, **30**, 5551 (1989).

[63] Brown, H. C., Murray, K., *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 4108 (1959).

[64] Bigley, D. B., Payling, D. W., *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **33**, 1157 (1971).

[65] Brown, H. C., Murray, K. J., *J. Org. Chem.*, **26**, 631 (1961).

[66] Bubnov, Yu. N., Mikhailov, B. M., *Izvest Akad. Nauk SSSR Ser Khim.*, 2156 (1970); *CA*, **74**, 141936 (1971).

[67] Mihailov, B. M., *Organometall. Chem. Rev.* (*A*), **8**, 1 (1972).

[68] Brown, H. C., Zweifel, G., *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 1512 (1959).

[69] 同 [68], **83**, 3834 (1961).

[70] Brown, H. C., Midland, M. M., Kabalka, G. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 1024 (1971).

[71] Allies, P. G., Brindley, P. B., *Chem. and Ind.*, 1439 (1968).

[72] Davies, A. G., Roberts, B. P., *J. Chem. Soc.* (*B*), 311 (1969).

[73] Davies, A. G., Ingold, K. U., Roberts, B. P., Tudor, R., *J. Chem. Soc.* (*B*), 698 (1971).

[74] Wechter, W. J., *Chem. and Ind.*, 294 (1959).

[75] Kuivila, H. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 870 (1954).

[76] Johnson, J., Van Campen, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 121 (1938).

[77] Zweifel, G., Arzoumanian, H., *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 291 (1967).

[78] Köster, R., Morita, Y., *Ann.*, **704**, 70(1967).
[79] Davies, A. G., Roberts, B. P., *J. Chem. Soc.* (*C*), 1474(1968).
[80] Brown, H. C., Garg, C. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2951(1961).
[81] Rao, C. G., Kulkanni, S. U., Brown, H. C., *J. Organomet. Chem.*, **172**, C20(1979).
[82] Brown, H. C., Kulkarni, S. U., Rao, C. G., *Synthesis*, 151(1980).
[83] Ramana Rao, V. V., Devaprabhakara, D., Chandrasekaran, S., *J. Organometal. Chem.*, **162**, C9(1978).
[84] Brown, H. C., Lane, C. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 6660(1970).
[85] Brown, H. C., Lane, C. F., *Chem. Commun.*, 521 (1971).
[86] De Lue, N. R., Brown, H. C., *Synthesis*, 114(1976).
[87] Brown, H. C., De Lue, N. R., Kabalka, G. W., Hedgecock, H. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 1290(1976).
[88] Lane, C. F., Brown, H. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 7212(1970).
[89] Grotewold, J., Lissi, E. A., Scaiano, J. C., *J. Organomet. Chem.*, **19**, 431(1969).
[90] Lissi, E. A., Sanhueza, E., *J. Organomet. Chem.*, **26**, C59(1971).
[91] Lane, C. F., *J. Organomet. Chem.*, **31**, 421(1971).
[92] Arase, A., Masuda, Y., Suzuki, A., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **47**, 2511(1974).
[93] Brown, H. C., Hamaoka, T., Ravindran, N., *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 5786(1973).
[94] Collins, P. W., Dajani, E. Z., Bruhn, M. S., Brown, C. H., Padmer, J. R., Pappo, R., *Tetrahedron Lett*, 4217 (1975).
[95] Brown, H. C., Hamaoka, T., Ravindran, N., *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 6456(1973).
[96] Brown, H. C., Heydkamp, W. R., Breuer, E., Murphy, W. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3565(1964).
[97] Davies, A. G., Hook, S. C. W., Roberts, B. P., *J. Organomet. Chem.*, **23**, C11(1970).
[98] Suzuki, A., Sono, S., Itoch, M., Brown, H. C., Midland, M. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 4329(1971).
[99] Brown, H. C., Midland, M. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 3291(1971).
[100] Arase, A., Masuda, Y., *Chem. Lett.*, 419(1975).
[101] Mikhailov, B. M., Bublov, Yu. N., *Zhur. Obshchei Khim.*, **29**, 1648(1959).
[102] Yoshida, Z., Okushi, T., Manade, O., *Tetrahedron Lett.*, 1641(1970).
[103] Wizemann, T., Müller, H., Seybald, D., Dehnicke, K., *J. Organomet. Chem.*, **20**, 211(1969).
[104] Arase, A., Masuda, Y., Suzuki, A., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **47**, 2511(1974).
[105] Arase, A., Masuda, Y., *Chem. Lett.*, 785(1976); 1115 (1976).
[106] Larock, R. C., Brown, H. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 2467(1970).
[107] Larock, R. C., Gupta, S. K., Brown, H. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 4371(1972).
[108] Fray, F. W., Kobetz, P., Robinson, G. C., Sirtrunk, T. O., *J. Org. Chem.*, **26**, 2950(1961).
[109] Honeycutt, J. B., Riddle, J. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 369(1961).
[110] Thiele, K.-H., Wagner, S., *J. Organomet. Chem.*, **20**, P25(1969).
[111] Brown, H. C., Zweifel, G., *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 1433(1966).
[112] Brown, H. C., Subba Rao, B. C., *J. Org. Chem.*, **22**, 1136(1957).
[113] 同[111], **89**, 561(1967).
[114] Brown, H. C., Bhatt, M. V., *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 1440(1966).
[115] Wintermitz, P. E., Carothi, A. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 2430(1960).
[116] Köster, R., *Agrew Chem. Internat, Edit.*, **3**, 174 (1964).
[117] Brown, H. C., Hebert, N. C., Snyder, C. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1001(1961).
[118] Brown, H. C., Snyder, C. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1002(1961).
[119] Hawthorne, M. F., Dupont, J. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 5830(1958).
[120] Brown, H. C., Keblys, K. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1791(1964).
[121] Brown, H. C., Rhodes, S. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 2149(1969).
[122] 同[121], **91**, 4306(1969).
[123] Hillman, M. E. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 4715 (1962).
[124] Brown, H. C., Rathka, M. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2737(1967).
[125] Bartlett, P. D., Schneider, A., *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 141(1945).
[126] 同[124], **89**, 2738(1967).
[127] Brown, H. C., Negishi, E., *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 5285(1967).
[128] 同[127], **89**, 5477(1967).
[129] Brown, H. C., Negishi, E., *Chem. Commun.*, 594 (1968).
[130] Brown, H. C., Coleman, R. A., Rathke, M. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 499(1968).
[131] Brown, H. C., Knights, E. F., Coleman, R. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 2144(1969).

[132] Brown, H. C., Coleman, R. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 4606(1969).
[133] 同[127], **91**, 1224(1969).
[134] Knights, E. F., Brown, H. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 5283(1968).
[135] 同[127], **89**, 5478(1967).
[136] Pelter, A., Hutchings, M. G., Smith, K., *J. C. S. Chem. Commun.*, 1529(1970).
[137] Pelter, A., Hutchings, M. G., Rowe, K., Smith, K., *J. C. S. Perkin* I, 138(1975).
[138] Pelter, A., Smith, K., Hutchings, M. G., Rowe, K., *J. C. S. Perkin* I, 129(1975).
[139] 同[136], 1048(1971).
[140] 同[135], **89**, 5285(1967).
[141] Murphy, R., Prager, R. H., *Austral. J. Chem.*, **29**, 617 (1976).
[142] Pelter, A., Hutchings, M. G., Smith, K., Williams, D. J., *J. C. S. Perkin* I, 145(1975).
[143] Brown, H. C., Carlson, B. A., Prager, R. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 2070(1971).
[144] Brown, H. C., Carlson, B. A., *J. Organomet. Chem.*, **54**, 61(1973).
[145] 同[144], **38**, 2422(1973).
[146] Carlson, B. A., Brown, H. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 6876(1973).
[147] Matteson, D. S., Majumber, D., *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 7588(1980).
[148] Matteson, D. S., Majumber, D., *Organometallics*, **2**, 1529(1982).
[149] Matteson, D. S., Mah, R. W. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **5**, 2599(1963).
[150] Matteson, D. S., Ray, R., *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 7590(1980).
[151] Matteson, D. S., Sadhu, K. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 2077(1983).
[152] Matteson, D. S., Sadhu, K. M., Ray, R., Peterson, M. L., Majumdar, D., Hurst, G. D., Jesthi, P. K., Tsai, D. J. S., Erdik, E., *Pure and Appl. Chem.*, **57**, 1741～1748(1988).
[153] Negishi, E., Yoshida, T., Silveria, A., Chiou, B. L., *J. Org. Chem.*, **40**, 814(1975).
[154] Mukaiyama, T., Yamamoto, S., Shion, M., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **45**, 2244(1972).
[155] Hara, S., Kishimura, K., Suzuki, A., *Tetrahedron Lett.*, 2891(1978).
[156] Mikhailov, B. M., *Organomet. Chem. Rev.*, **A8**, 1 (1972).
[157] Mikhailov, B. M., Bullov, Yu. N., *Izv. Akad. Nauk. SSSR Ser. Khim.*, 1874(1964).
[158] Ter-Sarkiryan, G. S., Nikolaeva, N. A., Mikhailov, B. M., *Izv. Akad. Nauk. SSSR Ser. Khim.*, 2516 (1968).
[159] Herold, T., Hoffmann, R. W., *Angew Chem. Int. Ed. Engl.*, **17**, 768(1978).
[160] Hoffmann, R. W., Herold, T., *Chem. Ber.*, **114**, 375 (1981).
[161] Brown, H. C., Jadhav, P. K., *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 2092(1983).
[162] Brown, H. C., Rogic, M. M., Rathke, M. W., Kabalka, G. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 5709(1967).
[163] Suzuki, A., Arase, A., Matrumoto, H., Itoh, M., Brown, H. C., Rogic, M. M., Rathke, M. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 5708(1967).
[164] Brown, H. C., Kalalka, G. W., Rathke, M. W., Rogic, M. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 4165(1968).
[165] Brown, H. C., Rathke, M. W., Kabalka, G. W., Rogic, M. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 4166(1968).
[166] Attanasi, O., Bacollini, G., Cagliati, L., Rosini, G., *Gazz. Chim. Ital.*, **103**, 31(1973).
[167] Mukaiyama, T., Inomata, K., Muraki, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 967(1973).
[168] Hooz, J., Bridson, J. N., *Can. J. Chem.*, **50**, 2387 (1972).
[169] Hooz, J., Bridson, J. N., *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 602 (1973).
[170] Yamamoto, S., Shiono, M., Mukaiyama, T., *Chem. Lett.*, 961(1973).
[171] Hughes, R. J. Neube, S., Pelter, A., Smith, K., Negishi, E., Yoshida, T., *J. C. S. Perkin* I, 1172 (1977).
[172] Hughes, R. J., Pelter, A., Smith, K., *J. C. S. Chem. Commun.*, 863(1974).
[173] Yamamoto, Y., Kondo, K., Moritoni, I., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **48**, 3682(1975).
[174] Yamamoto, Y., Kondo, K., Moritoni, I., *J. Org. Chem.*, **40**, 3644(1975).
[175] Levy, A. B., Schwartz, S. J., Wilson, N., Christie, B., *J. Organomet. Chem.*, **156**, 123(1978).
[176] 同[162], **90**, 818(1968).
[177] Brown, H. C., Rogic, M. M., Kabalka, G. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 6218(1968).
[178] Brown, H. C., Rogic, M. M., Nambu, H., Rathke, M. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 2147(1969).
[179] Brown, H. C., Nambu, H., Rogic, M. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 6854(1969).
[180] 同[179], **91**, 6852(1969).
[181] 同[179], **91**, 6855(1969).
[182] 同[162], **90**, 1911(1968).
[183] Nambu, H., Brown, H. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 5790(1970).
[184] Brown, H. C., Nambu, H., *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 1761(1970).

[185] Rathke, M. W., Chao, E., Wu, G., *J. Organomet. Chem.*, **122**, 145(1976).

[186] Hooz, J., Morrison, G., *Can. J. Chem.*, **48**, 868 (1970).

[187] Hooz, J., Linke, S., *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 5936 (1968).

[188] 同[187], **90**, 6891(1969).

[189] Hooz, J., Gum, D. M., Kono, H., *Can. J. Chem.*, **49**, 2371(1971).

[190] Hooz, J., Gunn, D. M., *Tetrahedron Lett.*, 3455 (1969).

[191] Brown, H. C., Rogic, M. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 2146(1969).

[192] Brown, H. C., Midland, M. M., Levy, A. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 3662(1972).

[193] Hooz, J., Bridson, J. N., Calzada, J. G., Brown, H. C., Midland, M. M., Levy, A. B., *J. Org. Chem.*, **38**, 2574 (1973).

[194] Musker, W. K., Stevens, R. R., *Tetrahedron Lett.*, 995(1967).

[195] Musker, W. K., Stevens, R. R., *Inorg. Chem.*, **8**, 255 (1969).

[196] Bickelhaupt, F., Barnick, J., *Rec. Trav. Chim.*, **87**, 188 (1968).

[197] Tufariello, J. J., Wojtkowski, P., Lee, L. T. C., *Chem. Commun.*, 505(1967).

[198] Tufariello, J. J., Lee, L. T. C., Wojtkowski, P. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 6804(1967).

[199] Deng, M. Z., Li, N. S., Huang, Y. Z., *J. Org. Chem.*, **57**, 4017(1992).

[200] 同[199], **58**, 1949(1993).

[201] Deng, M. Z., Li, N. S., Huang, Y. Z., *J. C. S. Chem. Commun.*, 65(1993).

[202] Deng, M. Z., Li, N. S., Huang, Y. Z., *Chinese Chemistry Lett.*, **5**, 45(1994).

[203] Lane, C. F., Brown, H. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 1025(1971).

[204] Brown, H. C., Yamamoto, Y., Lane, C. F., *Synthesis*, 303(1972).

[205] 同[204], 304(1972).

[206] Yamamoto, Y., Brown, H. C., *Chem. Commun.*, 801 (1973).

[207] Yamamoto, Y., Brown, H. C., *J. Org. Chem.*, **39**, 861 (1974).

[208] Matteson, D. S., Waldbillig, J. O., *J. Org. Chem.*, **28**, 366(1963).

[209] Woods, W. G., Bengelsdorf, I. S., *J. Org. Chem.*, **31**, 2769(1966).

[210] Erans, D. A., Scott, W. L., Truesdale, L. K., *Tetrahedron Lett.*, 121(1972).

[211] Evans, D. A., Golob, A. M., Mandel, N. S., Mandel, G. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 8170(1978).

[212] Coindard, G., Braun, J., *Bull. Soc., Chim. Fr.*, 817 (1972).

[213] Eisch, J. J., Hota, N. K., Kozima, S., *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 4575(1969).

[214] Eisch, J. J., Galle, J. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 4436 (1975).

[215] Binger, P., Köster, R., *Tetrahedron Lett.*, 1901 (1965).

[216] Köster, R., Horstschäfer, H. J., Binger, P., *Ann.*, **717**, 21(1968).

[217] Pelter, A., Harrison, C. R., Subrahmanyam, C., Kirkpatrik, D., *J. C. S. Perkin* I, 2435(1976).

[218] Suzuki, A., Miyaura, N., Abiko, S., Itoh, M., Brown, H. C., Sinclair, J. A., Midland, M. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 3080(1973).

[219] Midland, M. M., Sinclair, J. A., Brown, H. C., *J. Org. Chem.*, **39**, 731(1974).

[220] Miyaura, N., Taganu, H., Itoh, M., Suzuki, A., *Chem. Lett.*, 1411(1974).

[221] Matteson, D. S., *Synthesis*, 147(1975).

[222] Pelter, A., Bentley, T. W., Harrison, C. R., Subrahmanyam, C., Laub, R. J., *J. C. S. Perkin* I, 2419 (1976).

[223] Binger, P., Köster, R., *Synthesis*, 350(1974).

[224] Köster, R., Hagelee, L. A., *Synthesis*, 118 (1976).

[225] Pelter, A., Harrison, C. R., *J. C. S. Chem. Commun.*, 828(1974).

[226] Naruse, M., Utimoto, K., Nozaki, H., *Tetrahedron*, **30**, 3037(1974).

[227] Naruse, M., Utimoto, K., Nozaki, H., *Tetrahedron Lett.*, 2741(1973).

[228] Utimoto, K., Uchida, K., Nozaki, H., *Tetrahedron Lett.*, 4527(1973).

[229] Jacob, R., Brown, H. C., *J. Org. Chem.*, **42**, 579 (1977).

[230] Pelter, A., Harrison, C. R., Kirkpartrik, D., *Tetrahedron Lett.*, 4471(1973).

[231] Pelter, A., Gould, K. J., Harrison, C. R., *Tetrahedron Lett.*, 3327(1975).

[232] Pelter, A., Gould, K. J., Harrison, C. R., *J. C. S. Perkin* I, 2428(1976).

[233] Binger, P., *Angew Chem.*, **49**, 57 (1967); *Angew Chem. Internal Edn.*, **6**, 84(1967).

[234] Naruse, M., Tomita, T., Utimot, K., Nozaki, H., *Tetrahedron*, **30**, 835(1974).

[235] Negishi, E., Abramovitch, A., Merrill, R. E., *J. C. S. Chem. Commun.*, 138(1975).

[236] Utimoto, K., Okada, K., Nozaki, H., *Tetrahedron Lett.*, 4239(1975).
[237] Naruse, M., Utimoto, K., Nozaki, H., *Tetrahedron*, **30**, 2159(1974).
[238] Deng, M. Z., Tang, Y. T., Xu, W. H., *Tetrahedron Lett.*, **25**, 1797(1984).
[239] 邓敏智、陆定安、吕诚炎、徐维铎，化学学报，**44**，89(1986)。
[240] 邓敏智、汤永提、陆定安、徐维铎，化学学报，**43**，174(1985)。
[241] Deng, M. Z., Lu, D. A., Xu, W. H., *J. C. S. Chem. Commun.*, 1479(1985).
[242] 邓敏智、张华琪，化学学报，**47**，499(1989)。
[243] Chen, Y., Li, N. S., Deng, M. Z., *Tetrahedron Lett.*, **31**, 2405(1990).
[244] Hara, S., Dojo, H., Suzuki, A., *Chem. Lett.*, 285(1983).
[245] 同[215]，1901(1965).
[246] Hooz, J., Mortimer, B., *Tetrahedron Lett.*, 805(1976).
[247] 同[223]，309(1973).
[248] Köster, R., Hagelee, L. A., *Synthesis*, 118(1976).
[249] Hooz, J., Mortimer, R. D., *Can. J. Chem.*, **56**, 2786(1978).
[250] Binger, P., Köster, R., *J. Organomet. Chem.*, **73**, 205(1974).
[251] Hara, S., Kashimura, K., Suzuki, A., *Chem. Lett.*, 221(1980).
[252] Pelter, A., Hughes, L., *J. C. S. Chem. Commun.*, 347(1974).
[253] Suzuki, A., *Pure and Appl. Chem.*, **57**, 1749(1985); **63**, 419(1991); **66**, 213(1994).
[254] Miyaura, N., Yamada, K., Suginome, H., Suzuki, A., *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 972(1985).
[255] Rossi, R., Carrita, A., Quiricci, M. G., *Tetrahedron*, **37**, 2617(1981).
[256] Cassani, G., Massado, P., Piccardi, P., *Tetrahedron Lett.*, **24**, 2513(1983).
[257] Miyaura, N., Ishiyama, T., Sasaki, H., Ishiyama, M., Satoh, M., Suzuki, A., *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 314(1989).
[258] Miyaura, N., Suzuki, A., *J. C. S. Chem. Commun.*, 866(1979).
[259] Miyaura, N., Yanagi, T., Suzuki, A., *Synth. Commun.*, **11**, 513(1981).
[260] Oh-e, T., Miyaura, N., Suzuki, A., *J. Org. Chem.*, **58**, 2201(1993).
[261] Yano, T., Miyaura, N., Suzuki, A., *Tetrahedron Lett.*, **21**, 2865(1980).
[262] Li, N. S., Chen, Y., Deng, M. Z., *Chinese Journal of Chemistry*, **11**, 86(1993).
[263] Ishiyama, T., Abe, S., Miyaura, N., Suzuki, A., *Chem. Lett.*, 691(1992).
[264] Satoh, M., Miyaura, N., Suzuki, A., *Chem. Lett.*, 1329(1986).
[265] Miyaura, N., Suzuki, A., *Chem. Lett.*, 879(1981).
[266] Ishiyama, T., Miyaura, N., Suzuki, A., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **64**, 1999(1991).
[267] Ishiyama, T., Miyaura, N., Suzuki, A., *Tetrahedron Lett.*, **32**, 6923(1991).
[268] Ishiyama, T., Oh-e, T., Miyaura, N., Suzuki, A., *Tetrahedron Lett.*, **33**, 4465(1992).

pengsha
## 硼　砂　Borax
见硼化合物　1. 无机硼化合物。

pengwan
## 硼　烷　Borine
见硼化合物　2. 有机硼化合物。

pengruntu
## 膨润土　Bentonite
见陶土、瓷土和粘土。

pige

# 皮　革　Leather

俞良俊　中国皮革工业研究所


**1.　概述** …… 697
**2.　物理性质** …… 698
**3.　原料皮** …… 699
3.1.　化学组分 …… 699
3.2.　微观结构 …… 700
3.2.1.　猪皮 …… 700
3.2.2.　牛皮 …… 701
3.2.3.　山羊皮 …… 701
3.2.4.　其他皮 …… 702
3.3.　防腐和贮存 …… 702
3.4.　缺陷 …… 702
**4.　加工方法** …… 703
4.1.　准备 …… 703
4.1.1.　浸水 …… 703
4.1.2.　浸灰、脱毛 …… 703
4.1.3.　脱灰（碱）、软化 …… 703
4.1.4.　浸酸 …… 704
4.2.　鞣制 …… 704
4.2.1.　铬鞣法 …… 704
4.2.2.　植物鞣法 …… 705
4.2.3.　其他鞣法 …… 706
4.3.　复鞣、中和、染色和乳液加脂 …… 708
4.3.1.　复鞣 …… 708
4.3.2.　中和 …… 708
4.3.3.　染色 …… 708
4.3.4.　乳液加脂 …… 709
4.4.　整理 …… 709
4.4.1.　干燥 …… 709
4.4.2.　机械整理 …… 709
4.4.3.　涂饰 …… 710
**5.　分类和用途** …… 710
5.1.　工业用革 …… 710
5.2.　鞋用革 …… 711
5.3.　服装、手套革 …… 711
5.4.　装具革与箱包革 …… 711
5.5.　球革及其他 …… 711
**6.　成品检验和产品规格标准** …… 711
6.1.　成品检验 …… 711
6.2.　产品规格标准 …… 711
**7.　环境保护** …… 712
**参考文献** …… 712


## 1.　概　述

皮革出现的年代十分久远。史前人类靠狩猎和采摘为生，过着穴居生活，后来发现食用价值很差的兽皮却是遮体裹足的好材料。由于兽皮是以蛋白质为主要成分，易腐烂，不能长久使用。古代人类通过长期生活实践，把兽皮与植物放在水中浸泡或抹油后改善了兽皮的性能，这是最古老的植物鞣法和油鞣法。在石器时代就已有了经过粗加工的皮革，据报道，距今5万年以前，北京周口店的山顶洞人已能用骨针缝缀兽皮，用来保护身体或裹足御寒[1]。公元前10000～50000年，古人类已知道用火，最古老的皮革烟熏保存法当始于此时，可以说，这是后人使用甲醛鞣革法的先驱[2]。据德国考古学家 Walter Von Stockar 考证，在公元前4000～10000年的古日耳曼文化遗物中发现用植物鞣制的皮革制品，现存的与之同时期的古埃及雕刻品也记载着鞣革形象，考古学家们也曾发掘出该时期具有一定艺术水平的皮革制品[3]。公元前1000多年，古希腊人已用皮革制品作商品交易。中国的战国时代已大量使用芒硝和明矾硝皮制革，而最初使用的时代当更早[4]。秦汉以来，制革已较发达，1974年在临潼秦始皇陵附近出土大批秦俑，身披彩色皮铠甲。表明早在秦代中国已掌握皮革染色技术了[4]。自唐宋以来，制革业的发展促使政府设立专门部门掌管皮革加工[5]。

至18世纪，近代科学技术逐渐发展，为制革奠定了

工业基础，19世纪以来，制革者对皮革的化学基础物质——胶原有了进一步的认识，使制革从经验上升为科学，逐步发展成为一门学科。自1858年发现铬盐具有鞣革性能以来，制革技术发生了巨大进步。20世纪的科学更加进步，在制革的方法中又发明了铬鞣、合成鞣剂鞣、树脂鞣等新鞣法，使皮革的性能可按使用要求调节，特别在复鞣和整饰工艺上出现了巨大的变化和进展，使古老的皮革工业呈现新貌。

1987年世界皮革总产量为13.9×10⁸m²，其中牛轻革8×10⁸m²，占总产量的57.3%；羊革3.35×10⁸m²，占24%；猪革1.1×10⁸m²，占8%；牛重革约1.2×10⁸m²，占8.7%；其他革约0.27×10⁸m²，占2%[2]。盛产原料皮的国家有美国、前苏联、阿根廷、印度、巴基斯坦、巴西、澳大利亚等；制革工业比较发达的国家有美国、意大利、德国、前苏联、西班牙、法国、日本、巴西、韩国等。中国的猪皮和山羊皮资源丰富，发展制革工业很有条件，目前是世界上猪皮革产量最高的国家。

据1990年统计，中国皮革工业企业3100余个（不包括乡镇企业），职工60余万人，生产皮革5100余万张（折合牛皮），皮鞋产量4.38亿双，工业总产值85亿元，年创汇达16.5亿美元。

皮革工业产品在国际贸易中非常活跃，每年贸易额达300亿美元。用于制革的动物皮是肉食工业的副产品，受肉类消费量的制约，而世界人口增长较快，人民生活水平不断提高，皮革制品（主要是皮鞋、皮服装、箱包、票夹等）由于具有舒适、美观、高贵和实用的性能，受到人们普遍欢迎。尽管皮革制品特别是皮鞋、皮革服装手套及箱包件的产量在逐年上升，但据报道世界上牧畜数量的增长仍将低于人口数量的增长，原料皮数量的增长也低于皮革需求量的增长，因此，供不应求的状况将长期存在[3]。

制革新工艺、新技术的发展和皮革新产品的开发，需要与之配套的皮革化工材料和制革机械设备的支援，新的具有特殊性能的皮革化工材料和适应皮革产品发展的机械设备的出现促进了皮革质量的提高和新品种的开发。工业发达国家凭借其雄厚的工业基础，开发出各种各样的皮革化工材料，如合成鞣剂、加脂剂、涂饰剂、制革专用染料及各种助剂，并逐步形成系列；制革机械也向着高效、连续化、高精密度方向发展，有的已采用了微电子和电子计算机自动控制技术。

当前，制革技术的发展又深入了一步，对于优质原料皮，要求制成高档皮革，强调色泽鲜艳、真皮感强、风格优雅、舒适宜人；对于质次的原料皮，要求将次皮作成好革，采用印花、压花、贴膜等新技术加以美化，使外观悦目动人，以提高产品档次和售价。今后，制革将不仅是一种化学加工过程，而且也是一种艺术加工过程，使皮革制品（如服装、皮鞋、皮件等）不仅具有实用价值和耐久性，而且要求具备艺术和美学的价值，为广大消费者所喜爱。

## 2. 物理性质

动物皮的结构是由胶原纤维束在三度空间纵横交错编织而成。胶原纤维束的直径约为20～150μm。每条纤维束由平行排列的细纤维构成，其直径约为2～5μm。细纤维又由原纤维构成，其直径一般为20nm（200Å）。原纤维还可拆分成更细的纤丝，其线度约为3nm（30Å）。纤丝又由线度为1.2～1.7nm（12～17Å）的初原纤维构成[7]。胶原纤维束在真皮中相互穿插交织，较粗的纤维束有时分成几股较细的纤维束，这些较细的纤维束有时又和其他纤维束合并成另一较粗的纤维束，如此不断分合交错，编织成一种特殊的立体网状结构，使得生皮及皮革具有很高的物理-机械强度。

皮革的正面表面称为粒面层，具有自然的粒纹（毛孔花纹）和光泽，显示出真皮的风貌和动物皮本来的品种特征。皮革具有天然材料的独特性能，手感舒适，经久耐用。

皮革的主要性能如下：

① 具有较高的机械强度，如拉伸强度、撕裂强度、耐曲折、耐磨等；

② 具有一定的弹性和可塑性，易于加工成型，可加工为多种革制品，在使用过程中不易变型走样；

③ 易保养，在使用中能长久保持其天然外观；

④ 稳定性好，在湿热条件下能较长期地抵抗微生物和酶的侵害，对一些化学药品具有一定的耐腐蚀力，对气候的耐老化性能好，并较耐寒；

⑤ 卫生性能好，具有优良的保温透气（汽）、吸湿（汗）、排湿（汗）性能，非常适宜于制成皮鞋和皮衣，使人们穿着时感到舒服和卫生。

根据制革所用生皮原料的不同，皮纤维组织结构也有差异，使成革的性能也具有相当大的可变性，其变化的程度可从结构松散、非常柔软的绵羊革到硬如纤维板的马股子皮，前者可加工制成服装、手套，后者可制成硬靴帮面料。制革加工工艺的不同也可造成皮革物理性能的巨大变化，即使是同一种原料皮，例如猪皮或牛皮，经过不同的加工处理，就可做成较软的鞋面革、服装手套革或硬度较大的鞋底革、箱包革等。即使考虑单一的用途，例如作鞋面革用，亦可随着加工方法的不同而使革的性能有所不同，制成软硬厚薄不同的革，适于各种用途的鞋类需用，如耐水的军用靴和工作鞋、舒适的轻便鞋及高级的精制皮鞋等。

表1给出了具有代表性的黄牛正鞋面革的有关物理性能[8]。

皮革作为制鞋材料最重要的性能之一就是与脚的形状保持一致。皮鞋的型号可以做得很标准，但每个人脚的形状却有很大的不同，然而，除特体的以外，一般情况下人们不同形状的脚能够适应符合其鞋号标准的皮鞋。这

表 1　牛皮正鞋面革的物理性能

| 性　　能 | 范　围 | 代表值 |
|---|---|---|
| 拉伸强度,MPa | 15.26～37.48 | 27.6 |
| 断裂伸长率,% | 29.5～73.0 | 40 |
| 针孔撕破强度,N/cm | 1280～2275 | 1751 |
| 鞋舌撕裂强度,N/cm | 226～961 | 525 |
| 厚度,mm | 1.5～2.4 | 1.8 |
| 崩裂强度,kN/cm | 1.10～24.5 | 17.5 |
| 粒面顶裂强度,kN/cm | 525～1489 | 1051 |
| 湿态收缩温度,℃ | 96～120 | 100 |
| 表观密度,g/cm³ | 0.6～0.9 | 0.75 |
| 真实密度,g/cm³ | 1.4～1.6 | 1.5 |
| 耐曲挠性 | | |
| 弯曲长度,cm | 6～9 | 7 |
| 曲挠刚度,mg/cm | 10000～50000 | 20000 |
| 弯曲模量,MPa | 19.7～68.9 | 34.5 |
| 压缩模量,MPa | | 0.345 |
| 铬鞣面革的身骨弹性(臀部) | | |
| 柔韧性因素,g | | 400 |
| 可回复性,% | | 57 |
| 回弹力,% | | 21 |

是因为皮革在各个点上给予人的脚以一定的压力，使皮鞋能保持其形状，并在使人感到合脚和舒适的范围内不会变型走样。因此，即使被脚扩展的那些部分受到反复的挠曲，革也不易变松弛而走样，这就是皮革作为制鞋材料的独特长处，是其他人造材料难以代替的。皮革与皮革代用材料如人造革、塑料相比，还有另一个优点，就是皮鞋的卫生性能好，既能保持脚的温度，又能排除脚汗。据试验，虽然每个人的情况有所不同，脚汗的湿气量是很可观的。美国曾对此作过测试，例如，在一次对 5 个人在中等活动程度情况下进行测试，当时室温为 23.9℃，活动时间为 8h。测定结果，一只脚的汗液散发量为 15～50g，平均为 34g[8]。人体散发出的水蒸气在皮革内部通过自由空间传导，在皮革的小孔隙中凝结为液态，这种汗液又通过毛细管作用，向皮革接触外部空气的一面迁移并蒸发出去。已证实，水气通过皮革散发出去的机理是皮革这种天然材料的一种功能，而不是线性的扩散过程[9]。有证据表明，这种水气是吸附在皮革蛋白质分子的极性基团上的，并沿着革纤维经过一种活泼的扩散过程传导，甚至能顶着空气的压力排出革外。根据水气沿着皮革蛋白质内部表面的极性基团活泼扩散的传送机理，当被革吸附的水分从一个活性点传送到另一个相邻的活性点，最终释出革外之前，需要有一个相当的能量来完成这一行动，这个能量就是提供渗透作用的活化能，据测量其值为 15.0kJ/mol (3.58kcal/mol)[8]。

## 3. 原料皮

皮革的原料是动物的皮。制革工业使用最广的是哺乳类动物皮，其中主要的是牛皮、猪皮和羊皮，占制革总产量的 99%以上[10]。其他动物皮如禽类、鱼类、两栖类、爬虫类的皮一般也能制革，产量不多，但产值很高。

### 3.1. 化学组分

动物皮是一种生物材料，刚宰杀剥取的牛皮、猪皮或羊皮含有 65～70%的水分和 30～35%的干物质，灰分少于 1%。干物质主要由纤维蛋白质组成，包括胶原、角质蛋白、弹性蛋白和网状蛋白；灰分的主要成分按数量由多至少的顺序为磷、钾、钠、砷、镁、钙[8]。制革是以生皮蛋白质为加工对象的。

用于制革的原料皮又称生皮，真正用于制革的部分是生皮中的真皮，真皮主要由胶原构成。生皮在鞣革之前要去掉真皮以外的不能制革的部分，如毛发、表皮、非胶原蛋白及类脂化合物等，所以，鞣革过程包含着一系列的胶原纯化步骤。制革时首先要去掉的是毛发。毛发主要由角质蛋白组成，角质蛋白在家畜皮蛋白中数量占第二位，按家畜年龄及季节不同，角质蛋白约占全部生皮蛋白质的 6～10%，它们在脱毛工序被全部除去[8]。

生皮内还存在一些数量较少的其他蛋白质，如肌蛋白，它是一种肌肉蛋白，可在粒面层的竖毛肌中发现；还有球蛋白、白蛋白及粘液蛋白，它们可能是血液的残余物，也可能是间质蛋白质的残余物。弹性蛋白质是除胶原外的一种主要蛋白质，多存在于皮的粒面层，这种结缔组织的蛋白质极富弹性，在制革过程中被酶破坏，部分残留于革内。

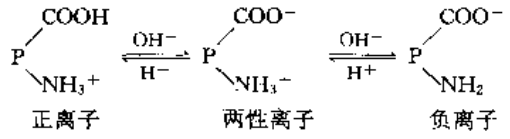
类脂化合物在生皮内也有一定数量，其化学成分包含蜡类、磷脂类、固醇类及脂肪酸类，在牛皮粒面层中较多，大多位于毛囊周围的脂腺中。在真皮层中也存在着含量为 1～11%的脂肪细胞，其含量的变化与动物种类、年龄和饲料有关，主要成分是甘油三酸酯。在生皮的粒面层中还存在着少量碳水化合物，主要是粘多糖。以上这些成分在制革的准备工序中大部分被除去。

胶原是制革的基本物质，这种蛋白质在动物界普遍存在。胶原的物理性质及其氨基酸组成也是独特的，在制成皮革后具有很好的强度和坚韧性。国外学者对胶原的结构和功能作过大量研究，发表了许多文献[11～14]。中国的制革教科书上也有较详细的叙述[7]。这些研究成果对制革有十分重要的指导作用。从分子水平看，胶原是通过成纤维细胞合成的，然后聚集为单根的原纤维，再组合成纤维，由于它们的尺寸很小，单根的原纤维要在电子显微镜下才能看清。

皮胶原约含有 19 种氨基酸，其中羟基哺氨酸约占 10%，而这种氨基酸在其他蛋白质中含量极微，所以检测羟基哺氨酸是检验胶原存在的一种方法[15]。20 世纪 70 年代初已弄清胶原的四级结构[16]。由动物的不同组织得到的胶原可分为Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ、Ⅳ 4 种类型[16]，这 4 种类

型胶原的肽链组成及氨基酸组成是有差异的，皮胶原属于Ⅰ型，它的3条肽链中有两条是$\alpha_1$链，另一条是$\alpha_2$链。

一个氨基酸的羧基与另一个氨基酸的氨基结合，脱去一分子水形成肽键(酰胺键)，生成的化合物叫二肽。按同样方法可以缩合成三肽、四肽……形成一条直的多肽链。多肽链两端的两个氨基酸上，一个带有一个游离的氨基，另一个带一个游离的羧基，其侧链上还带有若干个酸性基团和/或碱性基团，这些基团都具有接受和给予质子的能力。所以多肽和氨基酸一样，也是一种两性电解质。在溶液中，随着介质pH值的不同，蛋白质会成为带有许多正电荷和负电荷的离子，如下式所示[7]：




蛋白质的这种性质对制革化学也是十分重要的。此外，蛋白质的胶体特性、等电点等都对制革有密切关系，例如皮胶原在酸、碱溶液中的充水膨胀及有盐存在时的抑制膨胀作用，是制革生产中每天都要遇到的情况(如浸水、浸碱、浸酸等)，需根据制革理论和实践经验妥善处理。

## 3.2. 微观结构

动物的皮对动物的生存至关重要，它包覆着动物的肉体，对动物身体起着防护、传递感觉、排泄汗液、散发热量并通过表面增减蒸发量控制皮肤的温度等作用。许多种动物的皮对于人类来说是很理想的制革原料。

将动物的皮按一定程序制成很薄的切片，在显微镜下可揭示生皮的物理结构，呈现出其独特构造。大部分哺乳动物的皮，外层是一层毛被，毛被以下的一层是与毛连在一起的表皮，这个带着毛被的表皮层在制革时必须除去，而在制作毛皮(裘皮)时则必须毫无损伤地保留。表皮下面的一层是由一种密集的交互编织成网状的纤维垫状层作为中层，这就是真皮，真皮包括粒面层(又称乳头层)和网状层。真皮下面的一层是松弛的以脂肪为主的皮下组织，附着于动物的肌肉上，这个松弛的皮下组织层使得动物被屠宰后用机械力量将生皮剥离胴体时很容易。

哺乳动物的皮大体相似，而从制革的角度看则有不少差异，这些差异往往是很重要的。例如，猪皮的毛根贯穿整个真皮层，山羊皮的乳头层硬而网状层疏松，因此它们在制革加工中颇有不同之处，而且成革的性能也有所不同。制革时必须了解各种生皮组织的特点，以便使生皮得到更好的利用。皮的组织结构的不同也常常影响革的外观风貌，因为皮革表面的粒纹图案是由毛囊开口孔形成的，用目测或借助放大镜可以观察到各种皮革的粒纹图案，在多数情况下，可以辨别该皮的动物品种。

### 3.2.1. 猪 皮

猪皮是中国主要的制革原料皮，约占皮革产量的75%。猪皮微观结构的特征不同于牛皮或羊皮，猪种不同，猪皮的组织结构也略有差异，但其基本构造是相同的，见图1[17]。

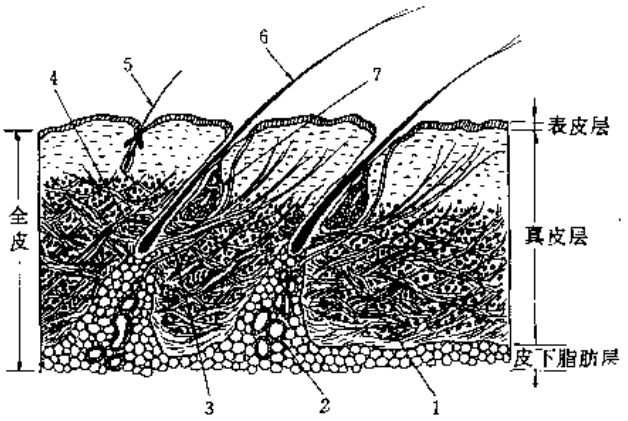



图1 猪皮组织结构示意图
1—胶原纤维；2—汗腺；3—竖毛肌；4—束毛肌；5—绒毛；6—针毛；7—脂腺

猪皮的皮下脂肪组织很发达，其脂肪细胞在毛根底部以上尖下宽的锥状嵌入真皮内。当制革时经去肉及脱脂工序除去皮下脂肪组织后，猪皮的肉面即呈现出许多凹洞，俗称“油窝”，并露出毛根。此外，脂肪锥状体内还有汗腺和血管等组织存在。脂肪锥状体的大小、疏密、深入真皮的程度随皮的部位不同而不同，在臀部的深而密，在腹部的浅而疏。除皮下脂肪组织外，在真皮中还有一些游离脂肪细胞，多存在于颈、腹部的毛囊周围和胶原纤维束之间，特别是颈部生长猪鬃的毛囊上有许多巨大的脂腺，所以在猪皮制革过程中要加强脱脂工作，否则就会影响鞣制和染色，并在成革上出现“浸油”现象。

猪毛分为针毛和绒毛。颈部的针毛粗而长，称为猪鬃，经济价值较高，通常在制革前拔下扎成捆作为商品出售。针毛一般以3根为一组在皮上呈品字形排列，毛根集中长在一个脂肪锥内，在皮面的出口处呈喇叭形，俗称毛孔，脱毛后的毛孔一般也呈品字形分布，构成猪皮特有的粒面图案。

猪皮真皮中的肌肉组织比较发达，每根针毛都具有多股竖毛肌。另外还有一种肌肉生长在稍高于竖毛肌与毛囊的连接处，且平行于粒面，称为束毛肌。肌肉组织以颈部更为发达。制革时，肌肉组织不会被除去，但要使之达到一定程度的分散，这与成革的柔软度有关。

猪皮中的弹性纤维呈细枝状分布于整个真皮层，以颈、腹部分布较密，在毛囊周围和底部、竖毛肌上、脂腺周围也较密集，但较细小。猪皮中的弹性纤维会在制革中

通过软化处理受到一定程度的破坏，成革的柔软度与皮内弹性纤维破坏的程度关系不大。

猪皮的表皮层较厚，约占全皮厚度的5%[18]。真皮层由于针毛生长较深，特别是腹部和颈部的针毛往往贯穿整个真皮层，故不能以大毛毛囊底部为分界线来划分乳头层和网状层，但仍可根据皮中胶原纤维束的粗细和编织的紧密程度而分为3层：真皮上层（绒毛毛囊底部以上的区域），这一层相当于乳头层（粒面层）；真皮中层和真皮下层，这两层相当于网状层[18]。真皮上层的胶原纤维束较细小，编织较疏松，织角低（即大多数胶原纤维束走向几乎与皮面平行），加工中如处理不当易使猪革在这一层产生松面的缺陷。真皮中层胶原纤维束较粗壮，互相交织紧密，织角高，猪革强度较高主要是由这一层决定的。真皮下层纤维束逐渐变细，编织也较真皮中层疏松，织角较低，至近皮下组织层处，胶原纤维几乎呈水平走向，而且还要绕过毛囊和油窝。当油窝内的脂肪和毛在制革生产过程中被除去后，猪皮肉面就会显露大小不同的凹坑，呈现典型的猪革肉面特征。猪皮的粒面由一层厚约0.1～0.2mm的细胶原纤维束致密编织而成，粒面在有毛生长的地方长入真皮内形成毛袋，粒面若被破坏，革面则无光泽。猪皮粒面由于毛孔粗，皱纹深，显得很粗糙，但品种较好的猪皮粒面相对较细致。

猪皮胶原纤维束的编织形式和紧密程度随部位不同而异，各部位的厚度差别也相当大，同一张皮中以臀部最厚，腹部最薄，以四川内江猪为例，臀部与腹部的厚度比约为5.1∶1。这样大的差别势将给制革带来困难，再加上臀部胶原纤维的编织比腹部紧密得多，更突出了部位差的程度。所以猪革加工中要注意减少部位差，在有关工序要加强对臀部皮的处理，方能改善软硬均匀度，提高猪革的质量。

### 3.2.2. 牛　皮

由组织学切片图（图2）可见，牛皮的真皮由两层结构明显不同的皮层组成[7]。上面的一部分从毛囊到表皮下面的毛孔开口处一段，包括毛囊的全部长度，在制革术语中称为乳头层（粒面层）。乳头层内有许多毛囊，每个毛囊长出一根粗毛，毛囊与围裹着它的表皮相连接，毛囊旁各有一个脂腺和汗腺，还有一条竖毛肌。在表皮与真皮的连接处有一层基底膜，在制革时去掉表皮之后，它就成为皮革粒面层的光滑的表面[8]。粒面层内也含有微血管及毛细血管的网络组织，在这些蜂窝状细胞组织的网络之间是微细的胶原纤维的三度空间编织物，即真皮组织（成革物质），散布在这些纤维之间的，特别是在上半层，是很细的弹性组织纤维，它们多与表面呈平行排列。

网状层的组织结构较粒面层简单，主要由较粗的胶原纤维束组成，这些纤维束无规则地交织，形成三度空间

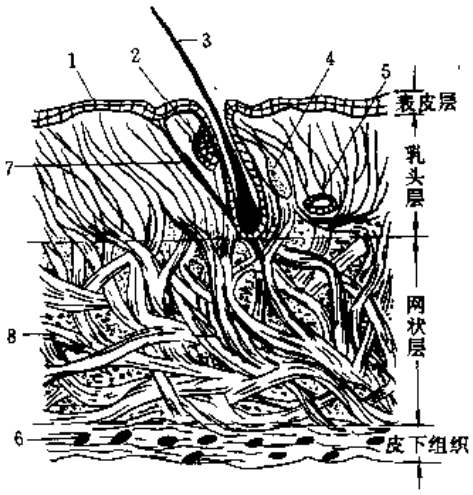



图2　牛皮的纵切面示意图

1—表皮；2—脂腺；3—毛发；4—汗腺；5—血管；6—脂肪；7—竖毛肌；8—胶原纤维束

的编织结构，其编织角度从纵切方向来看随牛皮部位的不同而异。牛皮革的良好的强度及延伸性主要依赖皮胶原的纤维束状况及其主要走向。网状层内还有一些分散的血管和弹性纤维及数量不等的沉积于皮内的脂肪细胞，这些都要在制革过程中加以削弱或除去。

### 3.2.3. 山羊皮

山羊皮的真皮结构比较接近于牛犊皮（图3）[18]。山羊皮表皮层较薄，厚度占真皮层厚度的2～3%，其真皮层以毛根处为界，可明显地分为乳头层和网状层。据测量，山羊皮乳头层厚度依皮的部位不同而有差别，汉口路山羊皮蓝湿革的乳头层厚度占真皮总厚度的20～80%，其中颈部最厚，腹肷最薄[19]。

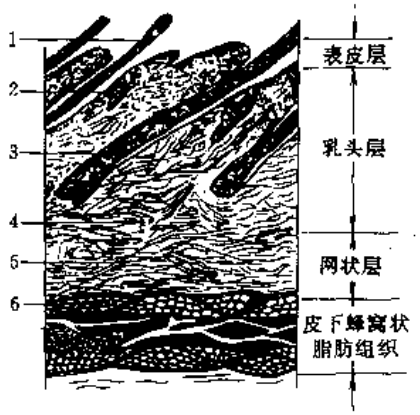



图3　山羊皮结构示意图

1—毛干；2—皮脂腺；3—毛根；4—汗腺；5—胶原纤维束；6—脂肪细胞

山羊皮的乳头层比牛皮更发达，因此粒面较硬；而网状层比牛皮疏松，所以强度较低。山羊皮的颈部厚而紧实，领鬃粗壮，是酶法脱毛较难处理的地方，在制革中要加强处理，以减少部位差。山羊皮的组织结构与羊的品种、年龄和饲养条件有密切关系，中国的山羊皮以四川麻山羊皮和汉口路的槐山羊皮质量最佳，闻名于世，是制作高档羊面革的好原料。

#### 3.2.4. 其他皮

这部分原料皮包括的范围很广，但因用于制革的数量少，相对地较不重要。如哺乳类的马、骡、驴、鹿、袋鼠等的皮，禽类的鸵鸟皮，鱼类的鲨鱼皮、鳗鱼皮，爬虫类的蛇皮、蜥蜴皮，两栖类的蛙皮等都能制革，它们有些可以补充皮源的不足，有些可用作装饰用革及小件高价制品，如妇女手套、鞋面、手袋、票夹及服装和鞋的镶边装饰革。

近代制革研究经常使用电子显微镜，放大率可达数万倍，可作十分深入的观察，非常适用于检测生皮和皮革的微观结构及革表面的涂饰层，这些观察和比较对制订和验证制革工艺技术路线有一定的指导意义和很好的参考价值。

### 3.3. 防腐和贮存

从刚屠宰的动物身上剥下的皮称为鲜皮，一般说来，只有肉食和制革联合企业或设在屠宰场附近的制革厂才有利用鲜皮制革的条件。大多数制革厂使用的原料皮来自四面八方，在进厂前已经过防腐处理，以利于运输和贮存。鲜皮主要由蛋白质组成，含水分约70%，极易受细菌侵袭而腐烂，皮本身所带的酶也要使皮发生自溶作用[7]，所以及时采取防腐措施抑制细菌生长及酶的作用是十分必要的。

生皮防腐的方法有干燥法、盐处理法(盐腌及盐干)、冷冻法、浸酸法、二氧化硫气体处理法[20]、射线照射保存法[21]等。中国最常用的是干燥法和盐处理法。

(1) 干燥法　直接将鲜皮晒干或晾干，干后的皮水分含量一般低于15%，不利于细菌繁殖。牛皮和山羊皮常采用此法，保存期可达1年以上。猪皮和绵羊皮因含油脂较多，不宜采用晒干法。

(2) 盐腌法　用价廉易得的工业氯化钠处理生皮，可降低皮内水分含量，并使皮上附着的细菌因失去水分而失活动能力；盐还能抑制酶对生皮的分解作用，从而达到防腐目的。此法适宜于保存猪皮和牛皮。用此法处理后一般可保存数月以上。

(3) 盐干法　是把盐腌后的生皮再干燥至含水量在20%以下，国内外在保存牛皮时常用此法。牛皮可折叠成矩形以便于运输和堆放。用此法处理后一般也可保存数月以上。

### 3.4. 缺陷

一切导致生皮降低制革价值的损害和缺点都可认为是原料皮的缺陷，生皮的缺陷常会降低成革的等级和售价，甚至失去使用价值。

在制革过程中随时可以发现皮的缺陷，它严重损伤皮的表面外观和削弱成革的物理性能。这种损伤和缺陷贯穿于从动物生长期直到制革的整个过程。有些缺陷早在动物生活期就形成了，有些可能是由于剥皮操作不当造成的，有些是防腐及保管不妥或在贮存运输中发生的，而有些则完全属于人为的。例如美国仅由于打在牛皮上的烙印造成制革的直接损失每年达5千万美元[22]。中国虽缺乏对原料皮缺陷造成损失的统计，但为此每年在经济上的损失无疑也是巨大的。对于原料皮缺陷的性质及造成缺陷的主要原因的论述，已有专著详尽报道[7,23]，概述如下。

(1) 生活期缺陷

① 机械伤　如鞍伤、挽靶伤、套伤、鞭伤等多见于使役的牛、马、骡等的皮上，咬伤和刮擦伤多见于猪皮，划刺伤多见于山羊皮，剪毛伤多见于绵羊皮。

② 病虫害伤　有痘疤、虻眼、虱叮、癣癣、炭疽、鹅口疮等伤。病害以炭疽对人畜危害最大，死亡率高，应将患此病的死畜连皮烧毁深埋，同时要加强检疫和消毒，以免带菌皮传染有关接触此皮的人员。痘疤多见于羊皮的两腹侧，在成革上形成孔洞或疤痕。寄生虫中为害最大的是牛虻，其次是虱和癣癣。牛虻的幼虫在牛皮下生长，长成后咬穿牛皮形成虻眼孔洞，有的虻眼能愈合成虻疤。虻害多发生在牛皮的主要部位（臀背部）降低制革的利用价值。

(2) 死后的缺陷

① 剥皮的缺陷　如刀伤、孔洞，皮形不完整等。

② 防腐的缺陷　如防腐不及时，防腐失效等易致生皮溜毛、腐烂、盐斑等缺陷；保存不当也会发生受热、受潮生霉、虫咬鼠伤等缺陷。

上述种种原料皮缺陷有些在生皮交易中难以发现，但在制革过程中都会显露出来，使制革厂蒙受经济损失。

(3) 原料皮的部位差　这是属于原料皮先天的缺陷，因为皮的部位差给制革工艺造成困难，也使成革各部位物理性能不一致，影响利用率。皮的部位差是由于生物学和遗传学因素造成的，表现为原料皮各个部位在厚度、纤维组织结构编织紧密与疏松的差别，且因动物的种类和品种不同差别很大，即使是同一品种的不同个体甚至同一张皮上也有相当大的差别，例如瘦肉型良种猪皮较一般猪皮均匀。已证实培育优良猪种可在改善肉质的同时改善皮的质量，因此，制革工业与畜牧业的优选育种工作也是密切相关的。

## 4. 加工方法

生皮加工成为符合各种使用要求的皮革，要经过很复杂的化学处理和机械处理过程，其中包括数十道工序，使用化工材料的品种数以百计。通常把这些工序划分为3个工段，即准备工段、鞣制工段和整饰工段。有些制革专家倾向于把准备和鞣制称为湿操作工段，把整饰称为干操作工段，但整体工艺路线仍是一样的。

牛皮正鞋面革生产工艺主要流程示意如下。

① 准备工段

原料皮组批→浸水→去肉→浸灰、脱毛→脱灰→软化→流水冲洗→浸酸

② 鞣制工段

鞣制（铬鞣）→搭马静置→片皮→削匀→称重、水洗→复鞣→水洗→中和→水洗→染色→乳液加脂

③ 整理工段

挤水平展→真空干燥（一）→平衡水分→真空干燥（二）→回潮→振荡拉软→绷平→涂饰→熨平→成革

### 4.1. 准 备

制作轻革的工艺，无论是鞋面革还是服装革，准备工段的工序大致相同，都要经过将原料皮组成生产批（由品种相同、大小及厚薄相近的皮组成），然后计张，称重投皮，经过浸水、浸灰、脱毛、脱灰、软化、浸酸诸工序。制作重革（如鞋底革、带革等）一般不需软化和浸酸工序。

#### 4.1.1. 浸 水

浸水是制革的第一道工序，在大水池、转鼓或划槽内进行。除鲜皮外的其他原料皮（如盐干皮或晒干皮）的含水量都较低，浸水的目的是使原料皮回软到鲜皮状态。

浸水时先把皮在水中泡软，洗去皮上的污物，回软到一定程度后，用机器刮肉、去肉，使生皮的组织结构张开，再将皮回到转鼓或划槽内浸水，经过转鼓和划槽的机械助软作用使干皮不断吸收水分，逐渐回软，这种现象称为充水。干皮能够充水的原因是由于构成生皮的主要成分胶原以及存在于生皮中的一些可溶性蛋白质含有许多亲水基团，浸水时这些亲水基团逐渐结合水分子，使水继续渗透入皮内而回软。浸水的时间按皮的情况不同从1天到数天不等。浸水时也常常加入化学品（碱类及表面活性剂）促软，暑天水温过高时还需加入防腐剂（如漂白粉）以防止细菌侵害生皮，有时甚至要加冰降温。

#### 4.1.2. 浸灰、脱毛

脱毛是制革中必需的步骤。浸灰的重要作用是：除去生皮内的纤维间质；皂化部分脂肪；分离胶原纤维，打开胶原分子结构释放一定数量的极性基，以利于鞣制时鞣剂进入胶原分子内部与极性基结合。

牛革生产中主要采用浸灰法脱毛，就是将浸水回软后的生皮放置于过饱和的石灰水溶液中处理。使用的设备一般也是转鼓。为加快脱毛速度，通常在石灰水中加入适量的硫化钠，它是一种强碱，在水中分解为氢硫化钠和氢氧化钠，而氢硫化钠具有还原作用，可以破坏毛角质蛋白的双硫键，因此脱毛能力很强。

山羊皮的脱毛方式多采用把消石灰和硫化钠的混合浆涂在羊皮肉面上，称为包灰或涂灰。此法的优点是可以回收羊毛，包灰后堆置3h左右就可推毛。脱毛后的羊皮还需送去浸灰。

为了减少灰碱法脱毛的硫离子对水质的污染，50年代末中国在美化猪革试验研究中，就开始研究酶法脱毛，曾在猪皮制革方面广泛采用。据报道，酶脱毛的机理是由于毛囊周围的类粘蛋白被酶催化水解，从而削弱毛与毛囊的联系，也就是利用蛋白酶消解生皮周围和表皮与真皮连接的基础物质，破坏软角质蛋白的结构，削弱毛和表皮对真皮的紧密依附，使毛容易被机械力量去掉[24,25]。酶法脱毛可以减轻硫离子污染，但由于目前中国制革工业使用的酶制剂是混合酶，作用复杂，不易控制，使皮革的质量不稳定，所以要推广酶法脱毛还需再筛选出脱毛作用好而对胶原的分解和破坏作用更小的产酶菌株。国外在20世纪初就试验成功利用蛋白酶制剂脱毛，以后几次起落，始终未能推广应用于生产[26]。近几年来又表现出一定的兴趣，据1986年的报道，英国皮革制造商研究协会（British Leather Manufacturers' Research Association）的研究人员，在灰碱脱毛液中加入少量碱性蛋白酶，可使浸灰的时间缩短2/3，硫化钠的用量也可减少，酶的用量只及一般酶脱毛法的1/10，而且容易控制[27]。故这种灰、碱、酶的联合脱毛法有实用价值。

#### 4.1.3. 脱灰（碱）、软化

浸灰脱毛以后的裸皮，其pH值在11以上，皮内还含有约1%的氧化钙，所以要先用水洗去表面的碱，再用酸和酸式盐脱除灰碱。脱灰（碱）是一种中和过程，其主要目的是：①降低裸皮的pH值，以适应下一步酶软化和浸酸工序的要求；②除去裸皮中的石灰，在胶纤维间留出空隙，以利于鞣剂进入皮内与皮结合。

脱灰（碱）时一般使用盐酸和硫酸铵为脱灰剂。如用有机酸作脱灰剂，因有机酸的离解度小、作用温和，效果更好，但价格较高。现在国外又发现利用气体二氧化碳脱灰，可以取代铵盐，降低脱灰废水的含氮量而减轻污染[28]。

软化是制革的一个重点工序，尤其是制造软革更少不了软化工序。软化又称酶软化。软化的目的是消除浸灰后残留于皮内的蛋白质的降解产物和脂类分解产物，主要是清除皮垢，并消除皮的肿胀状态，溶解球蛋白，削弱并部分消解弹性蛋白和竖毛肌，进一步分散胶原纤维。

软化一般在脱灰后进行，但也有与脱灰同时进行的。软化剂通常用胰蛋白酶，也可以添加其他蛋白酶制剂辅助。软化的温度要求保持在36～38℃，时间按皮革品种而异，一般羊革类为40min左右，要求仔细掌握恰到好处的软化程度。软化结束后要水洗降温，抑止酶在皮内继续起作用。软化后的裸皮的pH值为8左右，此时裸皮洁白、光滑、柔软、手感如丝绸，捏之有透气性，为成革的粒面光滑和手感柔韧等优点打下基础。

#### 4.1.4. 浸 酸

浸酸是在脱灰、软化之后和铬鞣以前进行的，其内容是采用酸和盐的混合液处理裸皮。浸酸的目的是使裸皮的pH值由软化后的8左右降低到适于轻革铬鞣的2.5～3.0，并在酸盐溶液中进一步分离皮纤维和消除皮的充水状态。足量酸的存在使胶原的羧基不带电荷，可使羧基与铬盐的配合缓和。浸酸液中的酸盐系统能打开胶原肽链间的氢链和离子键，松散胶原结构，促使鞣制时鞣剂均匀渗入皮内和增加结合量。浸酸还能改善皮革的柔软度和延伸性。

浸酸操作液常使用硫酸和氯化钠，氯化钠主要是用来抑制酸对皮的膨胀作用。在浸酸操作液中也可酌加有机酸，它对铬鞣剂有隐匿作用，使鞣制缓和，所得成革的粒面更细致，身骨柔韧。如在浸酸液中加入适量电解质稳定的加脂剂，也能促进鞣制均匀，改善皮革质量[29]。

轻革浸酸的温度要求低于24℃，要求浸透，可用甲基橙作指示剂，以皮的切口全红为达到要求。浸酸后裸皮洁白，可塑性好，捏之成团，指纹明显。此时的皮不可沾水，因为沾水处的皮易强烈充水而肿胀，影响质量。

### 4.2. 鞣 制

鞣制是利用鞣剂使生皮转变为革的过程，这个过程是制革的核心。鞣制的主要功能是稳定胶原纤维，使胶原具有抵抗一般化学品、湿热、微生物和酶对皮的降解作用的能力，从而使皮革保持经久耐用的性能。

经过鞣制的皮革，由于鞣剂与皮胶原的活性基结合，在相邻肽链之间生成很多新的交联键，加强了皮蛋白质的结构，提高了皮蛋白质结构的稳定性，其特征是皮革在湿热状态下的收缩温度大大提高，因此测定皮革的收缩温度是验证鞣剂的鞣革能力及鞣制使皮蛋白质结构得到稳定程度的有效方法。测定收缩温度一般是将试样置入水中缓慢加热进行观察，在水温未达到胶原的收缩温度时胶原结构好像保持不变，实际上未经鞣制的皮当水温超过40℃已开始变化，而到63℃已开始收缩了[30]。经过鞣制的皮已转变为革，例如植物鞣革的收缩温度在80～85℃，铬盐鞣革达95～120℃。

下面介绍几种主要的鞣制方法。

#### 4.2.1. 铬鞣法

早在1858年国外已发现铬盐具有鞣革性能，1884年发明了二浴铬鞣法，1893年又发明了一浴铬鞣法[31]。由于铬盐鞣革性能好，铬鞣法成为最重要的鞣革方法，适用于鞣制各类皮革，特别是鞋面革、服装手套革等。

铬鞣通过有鞣性的3价铬盐来实施，3价铬盐以碱式硫酸铬为代表，是由重铬酸钾（或重铬酸钠）和硫酸的水溶液以工业葡萄糖还原而成。3价铬盐的鞣性强弱可由碱度来表示。所谓碱度就是用百分率表示的铬配合物中—OH基的总当量数对铬的总当量数的比值，碱度大小表示铬配合物分子的大小，也表示与皮蛋白质结合能力的强弱。

4.2.1.1. 铬鞣机理 通过对铬盐鞣性化合物和鞣制化学的深入研究，对铬鞣机理的认识已基本一致，公认铬鞣主要是由3价碱式铬配合物与胶原侧链上的羧基发生多点结合和交联，从而增强了胶原的结构稳定性[32,33]。使用凝胶渗透色层分析、凝胶电泳法、离子交换色层分析及分光镜技术对碱度为33%的硫酸铬溶液进行综合研究，确认在这种溶液中至少有10种离子和中性配合物存在，其中的6种已经测知其结构及相应的含量[34]。关于铬鞣的热力学及立体化学已有学者作过研究和评述[35]，对这种碱式硫酸铬鞣液与皮胶原的反应也作过研究并得出结论[36]。已经确认，铬盐与胶原侧链上的自由羧基通过键合作用发生交联，而浸灰后的生皮由于胶原的酰胺侧链发生化学水解而有效地提供了更多的羧基，使胶原侧链与铬配合物的结合点增多了，这种反应结果产生的羧酸盐便附加于胶原上。图4示出进入胶原的铬配合物中的一种[8]。

除了配聚的羟基和氢基对革的稳定性有作用以外，硫酸根也有作用[7]。这种羧酸盐的基团能取代$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$离子中的水分子生成单配位基键，或生成带有双核配合物的双配位基配位键，如图4的反应式所示。根据上述机理，两个羧酸盐可以直接进入同一个铬配合物中生成横键（图5），并发生羟配聚（olation）[37]。这种羟配聚是在两个配合物之间除去水分子而连接的，增加反应混合物的碱度有助于羟配聚反应的进行，随着反应的进行，就形成多个羟配聚桥的多核配合物，此时释放出水合氢离子，同时生成高度稳定的氧配聚桥（图5），从而改善了配合物的稳定性。

其他矿物鞣法（如铝、钛、铁等）也包含着类似的配合物，所有这些配合物都可被酸类、盐类、强碱类及螯合剂类所逆转或变化，其中对铬的配位体的取代反应要比其他阳离子金属配合物的取代慢得多，因而铬鞣革更稳定，使用性能也更好。此外，3价铬对氧化的抵抗力也非常好。

4.2.1.2. 铬鞣操作 铬鞣包括一浴法、二浴法及

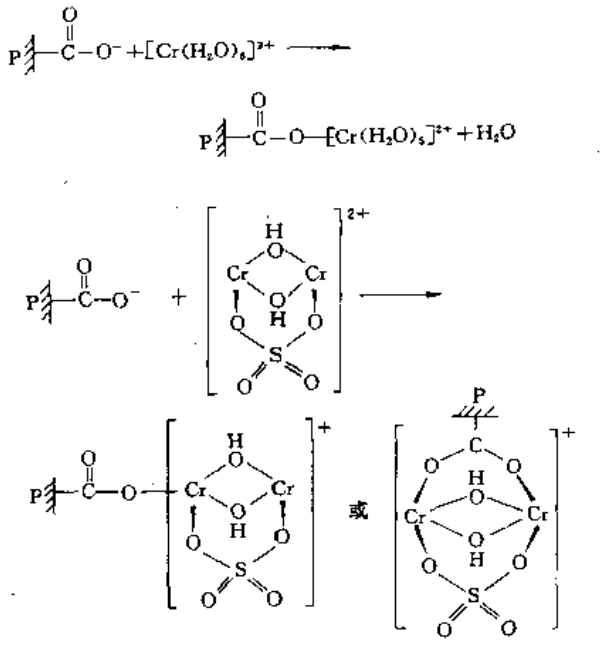


图 4　铬盐与蛋白质的羧基生成配合物
P 代表蛋白质

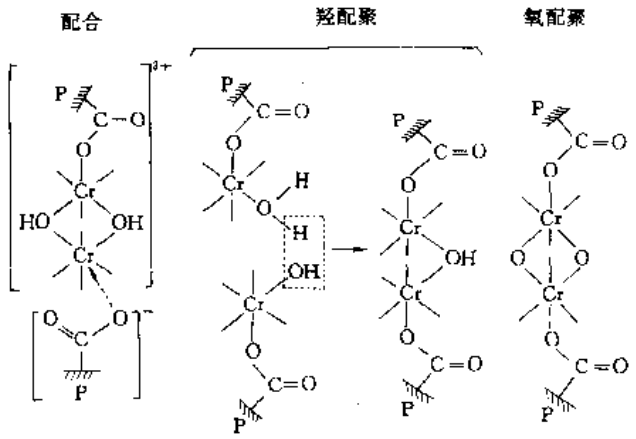



图 5　铬配合物与蛋白质羧基形成交链
P 代表蛋白质

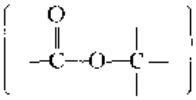
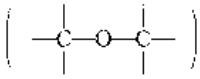
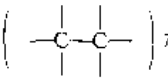
变型二浴法等。以一浴法为例，鞣制是在浸酸后的操作液中进行，操作液最初的 pH 值为 2.5～3.0，加入的铬鞣液通常的碱度为 33%，含三氧化二铬约 2%，在转鼓中转动鞣制 4～8h，待皮的整个厚度被铬鞣液渗透之后，便可加入碳酸氢钠溶液缓慢地提高铬鞣液的 pH 值到 3.6～3.8，以提高铬鞣液的碱度及增加 3 价铬与皮胶原侧链上羧基的结合，使铬鞣革达到耐沸水 3min 不收缩，这样铬鞣过程基本完成，得到一种浅蓝色的革，称为蓝湿革。

铬鞣后的蓝湿革需搭马或堆置过夜，使铬盐进一步在胶原上固定，然后按革的厚度和粒面质量选分出下一步要加工的品种，如按厚度和面积选分作重磅或轻磅的鞋面革，作服装革或手套革；或按粒面伤残程度挑选作全粒面革、修正粒面革或绒面革等。厚大的牛皮和猪皮的蓝湿革要经剖层皮剖到所需的厚度，分成带粒面的正面革、二层革或带肉面的剖层革，然后按品种进入各自的生产线，削匀之后作进一步加工。

### 4.2.2.　植物鞣法

植物鞣革方法具有数千年历史，在制革史上起过重要作用。植物鞣法生产的革具有丰满性和回弹性好的优点，并具有一定的模塑特性，适宜于制作鞋底革和箱包革；植鞣革还具有亲水性和透水气性的特点，用于皮鞋的内底革有助于脚汗排出而使脚感到舒适。近数十年来，由于鞋底材料及箱包革大量采用其他材料（如橡胶及合成材料），使植物鞣法的地位逐渐变得不太重要，中国植鞣革的数量已不到皮革总产量的 10%。但植物鞣法仍不失为在铬鞣法后占第二位的重要鞣革方法。

植物鞣法使用的鞣剂称为植物鞣剂。植物鞣剂是把富含植物鞣质的植物的皮、根、叶、木及果实用水浸渍，再把浸渍液浓缩干燥而得，俗称栲胶。植物鞣剂的主要成分是鞣质和非鞣质。植物鞣剂的质量指标之一是纯度，也就是鞣质与鞣质和非鞣质之和的比值纯度又与鞣剂的收敛性成正比，纯度高表示收敛性高。植物鞣质又称单宁（tannin），它是一种具有多环结构的多酚类化合物，能使皮转变成革[37]。

植物鞣质按其化学组成和化学键的特征分为 3 类[7]：①水解类鞣质，是没食子酸的衍生物，其特征是这种鞣质分子具有酯键  或配糖键  ，以橡碗为代表；②凝缩类鞣质，是儿茶酚的衍生物，其特征是组成鞣质的各个核彼此以共价键  相结合，以坚木为代表；③混合类鞣质，这种鞣质分子中既有共价键结合的部分也有酯键结合的部分，如中国产的柚柑、杨梅所含的鞣质。

4.2.2.1.　植鞣机理　植物鞣制过程是很复杂的，对于植鞣机理的现代认识是：它既有化学结合也有物理吸附[7]，即在胶原的官能基与植物鞣质的官能基间有化学反应，如有氢键、盐键生成，并认为植物鞣质与皮胶原主要是通过鞣质的酚羟基与胶原多肽链上的  基发生氢键结合而产生鞣制作用[38]，同时还有大量的鞣质以不同大小的微粒进入皮纤维间，它们彼此缔合成大微粒，沉降围裹于革纤维表面上和沉积于革纤维的空隙间，通过范德华力发生物理吸附作用[39]。

4.2.2.2. 植鞣操作 植鞣是将脱灰后的生皮放入植物鞣剂的水溶液中处理，也就是在植物鞣液中鞣制，使鞣质和非鞣质逐渐渗透到整个皮层中。在本世纪60年代以前，植鞣多在鞣池组内进行，鞣期长达2个月以上。后来逐渐改革为使用转鼓鞣制或池鼓结合鞣制，鞣期缩短到1个月或数天。

池鞣法 一般是将脱灰后的生皮悬挂在低浓度鞣池中，鞣液的浓度在鞣池组中是依次增高的，而各池鞣液的pH值则依次降低，最初入皮池的pH值为5.0左右，最后鞣透出池的pH值为3.8～4.0。鞣池的数目一般为十余个到数十个不等，皮在每个池内浸鞣1～2天。皮与鞣液浓度的流动方向是逆行的。

60年代以来，国外发展出一种快速鞣池，称为Liritan工艺，是采用六偏磷酸钠与硫酸的混合液对脱灰皮进行预处理，使皮的pH值为2.8左右，然后再在不同浓度的荆树皮鞣池组鞣10天左右[40]。这种鞣法在国外广泛使用。

最快速的植鞣法是转鼓植鞣法，可以采用较高浓度的鞣液，甚至使用粉状栲胶鞣制。为避免表面过鞣，要先用能帮助渗透的合成鞣剂作预鞣或预处理。鞣期数天。

鞋底革在植鞣完成后还要进一步加工。用水洗及漂洗洗去表面未结合的鞣质，再经挤水，在转鼓内加油及填充，以润滑皮革的纤维并使革身坚实，然后将湿革晾干到含水分40%左右，用机器平展一次，接着晾至全干，再经回潮和堆置到适当水分含量，用机器辊压和打光，使革身紧实且革面光滑，即为鞋底革成品。

### 4.2.3. 其他鞣法

在制革工业的实际生产中，铬鞣和植鞣分别是制造轻革和重革的主要鞣法，其他鞣法大多数只用于铬鞣或植鞣的预鞣或复鞣，并用于提供一些附加的性能如填充、改善手感及染色和减轻污染等，只在少数情况下才单独用于鞣革。换句话说，它们主要用于结合鞣。

4.2.3.1. 锆鞣 锆鞣是除铬鞣之外的一种重要的矿物鞣法，本世纪30年代在美国研究成功[41]。与铬鞣相比，锆盐能较快地生成配合物，其浸酸要求的酸度较强，为减缓其反应，要求在提高碱度时更缓慢。锆鞣需使用更多的盐以抑制皮在较低pH值（一般在2左右）下的肿胀，有时要先用醛预鞣一下。锆鞣革色泽纯白，较丰满，缺点是吸水性大。锆鞣多用于与其他鞣剂的结合鞣，对减少铬的污染有一定意义。锆鞣剂以4价锆盐形式出现，常用的锆盐是硫酸锆[7]。锆盐与皮胶原的作用机理是通过阴离子锆配合物与胶原中的碱性基起作用[30,42]。

4.2.3.2. 铝鞣 铝鞣是最古老的鞣法之一，后来被铬鞣法取代。这是由于铝鞣法有两大弱点[7]：其一，成革的收缩温度低，仅介于70～75℃；其二，铝鞣革不耐水，遇水易退鞣而使革变硬，原因是铝盐只与胶原的羧基发生单点结合，因而不够牢固。铝鞣剂的主要原料是明矾和硫酸铝，而氯化铝常用于制造高碱度的铝鞣剂。纯铝鞣的革不够丰满，颜色白，近年来国内外发展的白湿革主要采用铝鞣[43]。由于铝的蕴藏量很丰富，硫酸铝及明矾价廉易得，基本无污染，用于与其他鞣剂作结合鞣可以提高革的质量并减少铬污染，因而引起国内外广泛注意（参阅4.2.3.12. 结合鞣）。

4.2.3.3. 铁鞣 铁化合物在地壳中蕴藏量丰富。人类研究铁鞣法已有200年以上的历史，使用的是3价碱性铁盐，但由于铁盐鞣革抗老化性能差，放久易脆，说明早期研制出的铁鞣革的鞣制是不够充分的[44]。以后，有一些研究报道表明其抗老化性能有所改善[45,46]，但是铁盐鞣单在商业上的推广还由于铁与酚类反应会产生黑色而受到阻碍，因为酚类是植物鞣剂及某些合成鞣剂的主要组分，广泛使用于鞣制和复鞣中。目前认为，铁盐与铬盐或其他不含酚类的鞣剂一起作结合鞣是可行的，例如用酒石酸盐处理软化后的裸皮而在胶原分子中引入新的羧基，然后进行铁铬结合鞣（其中铬盐占20%左右），成革收缩温度达95℃，潜存着实用的可能性[47]。

4.2.3.4. 钛鞣 钛矿在中国蕴藏较丰富。4价碱式钛盐如硫酸钛酰的铵化合物 $[(NH_4)_2TiO(SO_4)_2 \cdot H_2O]$ 鞣成的革色白、耐洗[7]。钛盐可与其他鞣剂作结合鞣，或与别的金属鞣剂形成多金属配合鞣剂，制成质量较好的革。据研究，钛盐与皮胶原的反应是一种多官能基的作用[7]。

4.2.3.5. 硅鞣 在自然界中硅的分布最广泛，约占地壳总量的27%。制革用的硅鞣剂是硅酸钠，由二氧化硅加碱制得，硅酸钠产生的硅酸渗透入皮后形成硅酸凝胶，然后在皮内聚合而产生鞣制作用[44]。硅酸以配位键与皮胶原发生固定结合。硅鞣的缺点是硅鞣革放久后会变脆，失去使用价值。如与铬盐等作结合鞣，可减轻这种缺点，制成较丰满的皮革。

4.2.3.6. 稀土金属盐鞣 已发现以铈盐为代表的某些稀土金属盐具有鞣性。以苯二甲酸钠隐匿的碱式硫酸铈鞣制的革，收缩温度达92℃，崩裂强度高，可制白色革。铈盐也可与其他鞣剂作结合鞣。铈盐的鞣革作用主要是与胶原的羧基结合[48]。中国的稀土金属元素蕴藏量丰富，铈盐有希望用于制革的鞣剂等。

4.2.3.7. 合成鞣剂鞣 合成鞣剂是一大类以有机化合物或其工业混合物为原料，通过化学合成方法制成的有机鞣剂。此类鞣剂能溶于水，具有鞣性或能改进其他鞣剂的性能，一般与其他鞣剂结合使用。

合成鞣剂种类繁多，实用上多按其使用性能分为下列3类[7,30]。

（1）辅助性合成鞣剂 大多是芳香族碳氢化合物（萘、蒽）和苯酚、甲酚的磺化物或再与甲醛反应的缩合物。这类鞣剂鞣性较弱，但具有分散植物鞣质，促进渗透

入皮的作用。这类鞣剂又可分为酚型及萘型，可用作植物鞣的预鞣或与植物鞣剂混合鞣革。

(2) 替代性合成鞣剂　一般是由酚经过磺化或亚硫酸化后，再与甲醛缩合的产品。这类合成鞣剂的鞣性较强，可以替代部分植物鞣剂使用，也可与其他鞣剂结合鞣制各种革。这类鞣剂又可分为酚醛型、砜桥型、磺酸木质素型、间苯二酚型、两性型、阳离子型、多元醇与甲醛的缩合物及酮醛型合成鞣剂[49]。

(3) 多功能合成鞣剂　这类鞣剂是在合成鞣剂分子中引入特性官能基而成，除有鞣性之外还兼具漂白、填充、助染、加脂等一种或多种性能。例如鞣制—填充两用鞣剂，鞣制-染色-加油-填充多用鞣剂等。

合成鞣剂品种较多，但其制备方法及反应过程大致相同，一般包括磺化、缩合、中和、盐析、浓缩、干燥等，而且磺化及缩合的顺序可以颠倒或多次进行以制得所需性能的鞣剂。合成鞣剂多用于预鞣或复鞣，用来改善其他鞣剂的渗透性能以及提高革的丰满性，增加面积得率，改变革的色调，改变革的表面电荷以使之利于染色和加脂等。

4.2.3.8.　树脂鞣剂鞣　树脂鞣剂包括一大类缩聚型合成高分子材料。树脂单体透入皮的内部后继续发生聚合反应，或某些预聚体或初缩物直接进入皮内，起到填充作用[50]。特别是对革的组织较疏松的部位，效果更好。

树脂鞣剂可分为以下几类[50]。

(1) 含氮的羟基化合物　这类化合物的主要原料包括尿素、双氰胺和三聚氰胺，它们都能与甲醛起反应，在有水存在时生成 *N*-羟甲基，在有醇存在时生成 *N*-烷氧甲基化合物。它们具有低的分子量，都能溶于水中。在鞣革时依靠转鼓的转动促使它们进入革内，接着调低 pH 值，使这些化合物自身缩合并与蛋白质的氨基和羟基反应，其鞣制过程有专文报道[51]。

(2) 苯乙烯-马来酸酐树脂共聚物　可用于铬鞣革的复鞣。成革耐光性好。

(3) 丙烯酸类树脂鞣剂　是含有多羧酸基水分散液的丙烯酸类聚合物。这类鞣剂发展很快，可用于鞣制和复鞣[52]。它们可以增加金属鞣剂与革的固定结合量，在与某些合成鞣剂共同鞣制时能消除鞣制系统中未反应的酚类和甲醛的毒性。

(4) 氨基甲酸衍生物鞣剂　这类衍生物是以异氰酸酯为基础制成的。如用二异氰酸酯和二元醇制成的热塑性聚氨酯再与甲醛反应得到羟甲基化聚氨酯，用它鞣制皮革，革的收缩温度可达 90 ℃，用它预鞣铬革效果也好。

4.2.3.9.　油鞣　油鞣生产的革具有独特性能[53]。油鞣革很软，延伸性好，有泡松性，能吸收水并易挤出；油鞣革也能吸收油脂，是擦拭眼镜片及汽车玻璃等的理想清洁材料；油鞣革耐水洗，沾污后可反复清洗使用多次。油鞣革一般用鹿皮来制作。现在油鞣革多用去掉粒面层的绵羊皮或其他组织结构较松弛的小型皮来制做。

油鞣时常用的是富含不饱和脂肪酸的海产动物油。油脂浸透皮层之后，将此皮放置在有利于使油脂自动氧化的环境下，使之产生鞣制作用。油鞣的机理不仅包括油的聚合作用，也包括由于油经氧化后其分子的链断裂而产生的醛的鞣制作用，还有因环氧化合物和丙烯醛的生成而产生的联合鞣制作用[54]。油鞣还可与铬、铝、醛等鞣剂进行结合鞣，鞣制服装、手套等软型革。

4.2.3.10.　磺酰氯鞣　磺酰氯鞣所用的鞣剂是以碳原子数在 15 左右的脂肪族饱和直链烃为原料，在紫外线照射下通入氯气和二氧化硫制成的[30]。该鞣剂出现于第二次世界大战期间的德国。成品为不溶于水的微黄色油状物，名为烷基磺酰氯，分子式为 $RSO_2Cl$，其中 $-SO_2Cl$ 基具有很强的反应活性，易与皮胶原上的氨基发生酰化反应而产生鞣制作用[55]。用它鞣成的革耐洗涤，适于制作服装革和手套革，也可用于铬鞣前的预鞣。用磺酰氯鞣剂鞣制的油鞣型皮革具有极好的抗寒性能，可在两极地区穿用。

4.2.3.11.　醛鞣　醛鞣主要使用甲醛和戊二醛，一般不单纯用于鞣制，而是与铬盐等作结合鞣，只在鞣制浅色及白色手套革时才可以单独鞣制。鞣制时使用的 pH 值为 6.0～8.0[56]。

甲醛鞣使用的是含甲醛 30～40% 的水溶液，商品名福尔马林。甲醛也可用来鞣制毛皮。甲醛鞣的机理是，甲醛可以封闭胶原多肽链侧链上的氨基，并能在两个多肽链间通过次甲基使肽链间相邻氨基缝合，起到鞣制作用，如下式所示[56,57]：

$$RNH_2+HCHO \longrightarrow RNHCH_2OH$$
$$RNHCH_2OH+RNH_2 \longrightarrow RNHCH_2NHR+H_2O$$

式中　R ——胶原多肽链。

戊二醛是一种含 5 个碳原子的醛，带有两个醛的基团，商品戊二醛是含戊二醛 25% 或 50% 的水溶液，可用作预鞣、伴合鞣及复鞣。戊二醛鞣革的特点是革色浅棕，耐汗及耐洗性能好。在鞣制时，戊二醛同胶原的氨基和羟基反应，由于它的两端都参与反应，所生成的交联键很牢固，使鞣出的革耐洗耐用[7]。戊二醛的鞣革作用是美国在 1941 年发现的[58]，中国自 1980 年采用吡喃法试产成功含量 25% 的商品戊二醛以来，在轻革复鞣中应用很广。

4.2.3.12.　结合鞣　结合鞣就是在鞣革过程中先后或同时采用两种或两种以上鞣剂的联合鞣法，其主要目的是提高革的使用性能，弥补单一鞣剂性能的不足。结合鞣法是第一次世界大战期间发展起来的，当时发现采用铬-植结合鞣的军用鞋面革要比纯植鞣或纯铬鞣的耐用得多[59]，以后又发展到铬-植结合鞣的鞋底革。此后，各种类型鞣剂的发展使结合鞣法的种类多种多样，变化无穷，只要配合使用后其优点相得益彰，就可以结合鞣

制。下面举例说明。

(1) 铬-植结合鞣 此法可用于底革或面革，使成革兼具铬鞣和植鞣的优点。这两种鞣剂使用次序可以倒换，或穿插进行。底革结合鞣常用先铬后植法。底革先经铬鞣，能促进植物鞣质渗入皮内的速度，并有利于胶原对植物鞣质的吸收与结合，而且在植物鞣开始阶段就可使用高浓度植物鞣液而不必担心表面过鞣，从而大大缩短底革的鞣期，数天之内即可完成鞣制过程[7]。

铬-植结合鞣也可用于轻革鞣制，铬鞣为主，植鞣为辅，多采用先铬鞣然后植物鞣剂复鞣[7]。这种面革比较丰满紧实、湿热稳定性好，出裁率高，可用以制成靴鞋面革、线缝鞋面革和服装革等。

(2) 铬-铝结合鞣 用铬、铝两种阳离子金属鞣剂相互配合，可以制成一种混合的鞣性配合物，用于鞣革，使成革兼有这两种鞣剂的性能。据研究，两者的氧化物比例以 $Cr_2O_3$ : $Al_2O_3$ 为 1 : 0.3～1 : 0.7 为宜[7]。与纯铬鞣法相比，铬-铝结合鞣法与皮胶原的结合量更多，而且废鞣液中的铬含量大为减少，说明铝盐的存在能提高铬的利用率，有利于环境保护。

(3) 植-铝结合鞣 用铝盐复鞣植物鞣革可以用于底革、内底革、书面革及家具革，这在许多年以前就已有了。这种革具有良好的耐汗性和抗酸败能力，并有很好的湿热稳定性，但由于工艺较复杂，耗时较久而未得到重视。到20世纪70年代发展了转鼓植鞣法，加快了植鞣进度，再用价廉的硫酸铝复鞣，得到一种耐沸水试验的鞋面革，而且具有与铬鞣革相似的性能，从而引起普遍重视[60]。以后，Slabbert 作了进一步研究，采用荆树皮鞣剂预鞣后再用硫酸铝复鞣，成革的收缩温度达到 117 ℃，革的等电点在 pH 值 6 左右，而纯铬鞣革为 6.5，相互接近，而且手感也类似于铬鞣革[61]。这种结合鞣革的收缩温度比这两种鞣剂单独鞣制时高得多，据认为是植、铝两种鞣剂产生协同效应的结果[62]。植-铝协合效应理论的出发点是铝离子与已和皮胶原键合了的荆树皮单宁生成配合物，从而提高了革的抗湿热稳定性。

植-铝鞣革手感丰满，类似铬鞣革，而且对环境污染很小，是一种有发展前途的鞣法。

## 4.3. 复鞣、中和、染色和乳液加脂

轻革完成铬鞣后，湿革要堆置陈放 1～2 天，使革内铬盐继续结合固定，然后将湿铬革挤水，剖层至所需厚度，再经削匀、洗涤，复鞣、洗涤、中和，染色和加脂等工序，才能交付整饰工段去作最后的加工。染色及乳液加脂一般认为是单独实施的操作，但事实上它们也是以同有机复鞣法相似的方式与铬革起作用，因此也可认为是有机复鞣范围中的一个组成部分[63]。

### 4.3.1. 复 鞣

复鞣是现代轻革加工工艺中非常重要的工序。根据所用复鞣剂种类及数量的不同，可以赋予皮革以各种特性，使之适应于不同用途。当前国内外普遍重视复鞣工艺，把它比作制革工艺中的炼金术，因此不断开发新型复鞣剂及其相应工艺，把皮革质量推向新水平。

复鞣可以为皮革提供多种功能，不仅能起到补充鞣制及填充作用，使皮革丰满而有弹性，而且还能改变革的表面电荷，有利于使染色和加脂更加深透和均匀。近些年来，生产鞋面革和服装革时，都把复鞣作为调整和改善皮革质量的重要手段，在很多情况下，皮革的重要物理性能如紧实性、丰满性、柔软性、弹性等特性都可能通过复鞣而获得。

在生产上常采用矿物鞣剂、合成鞣剂及树脂鞣剂复鞣铬革，例如对苯胺涂饰革先用树脂鞣剂和合成鞣剂复鞣，使革身丰满，粒面平细。对软型面革可用丙烯酸聚合物复鞣，成革粒面紧实，甚至在转鼓内摔软后，粒面也不出现碎纹[64]。美国用一种丙烯酸与甲基丙烯酸的接枝共聚物复鞣的皮革，身骨丰满，粒面紧实，腹肷充实，利用率高[65]。中国产的以不饱和羧酸为主要原料的多元共聚树脂复鞣剂，对皮革具有良好的选择填充作用，能改善革的部位差，且不影响染色。对于粒面较次的需加重修饰的鞋面革，可用植物鞣剂复鞣，以利于磨革[66]。

复鞣操作在转鼓内进行，温度一般为 30～40 ℃，复鞣剂用量一般为 1～10%，时间在数小时以内。复鞣后通常需要水洗，然后移交下一工序。

### 4.3.2. 中 和

铬鞣革在染色前必须经过充分的水洗，接着进行中和，以去除革内的中性盐、游离酸及未结合的铬盐，调整革的 pH 值并减少铬革表面过多的阳电荷。表面电荷很重要，因为制革厂使用的染料主要是酸性染料和直接染料，它们都是阴离子型的，这些染料遇到革表面的强阳电荷容易产生沉淀，不但染色不匀，还会使粒面变粗皱，所以中和是必需的。

常用的中和剂有碳酸氢钠、碳酸氢铵、乙酸钠及某些合成鞣剂等。中和后铬革的 pH 值以正鞋面革为例，可控制在 5.0～5.5。中和结束后应充分水洗，很快交付染色。

### 4.3.3. 染 色

为使皮革具有美观悦目的外表，大多数轻革要进行染色。古代的染色材料是天然植物染料或矿物。19 世纪中叶发明了合成染料，使染色工艺技术和染色革的品种有很大发展。制革工业一般使用水溶性的酸性染料和直接染料，有时也用碱性染料染植鞣革或用于铬鞣革的套色，对于要求染色质量更高和耐光性好的苯胺革可以使用金属配合染料。

染色多在转鼓中进行浸染，使用染料的品种和数量随成革的品种而定，转鼓染色温度一般为 55～60 ℃，时

间约1h。除加染料外，有时酌加扩散剂和匀染剂，使色调均匀。染色后可在同一操作液内进行乳液加脂。

除浸染外，其他染色方法还有刷染和喷染。刷染能节省染料，但工效低，且不易染匀。喷染有时能弥补浸染的某些缺陷，并改善色调，湿革直接喷染适用于小批量生产。喷染时常用金属配合染料，使皮革色调饱满并能产生不同的颜色效应，增加花色品种。对于某些美术革还采取提花染色等方法。

皮革染色的机制简述如下[7]。当使用酸性染料对铬鞣革染色时，由于革在酸性染液中带阳电荷，阴离子的酸性染料分子就逐渐与革纤维中带阳电荷的氨基以离子键结合，从而发生染色作用。而金属配合染料大多是金属原子铬与偶氮染料所生成的配合物，染料分子中的铬原子和各个基团与铬鞣革的游离基团能以多种形式结合，从而提高了染色坚牢度。

#### 4.3.4. 乳液加脂

鞣制、染色后的湿革必须加脂，否则在皮革干燥后会因革纤维相互粘结而变硬。乳液加脂的主要功能就是防止革在干燥中纤维粘结，并使纤维得到润滑，更重要的是加脂能使皮革获得不同程度的柔软性和延伸性[67]。例如用结合型加脂剂加脂，除润滑革纤维外还能对革发生轻度鞣制作用，使油脂与革纤维结合更牢，加脂作用更耐久[68]。

加脂剂多以动植物油为原料制成，可按所带电荷分为阴离子型、阳离子型、非离子型及两性离子型。非离子型加脂剂的加入有助于油乳液的渗透，并改善稳定性；阴离子加脂剂通常用硫酸化油或磺酸化油与它们的原油混合制备；阳离子加脂剂通常是碱化后的长链胺与生油混合而成，生油(指未经化学处理及没有与其他油混合的原料油，如鱼油、菜子油等)虽容易在革内迁移，但它们有停留在革纤维键合的油脂区域的倾向，可能是一种相互共溶的结果，而这是很受欢迎的性能。近20年来，国内外皮革加脂剂发展很快，品种很多，可供选用。

乳液加脂通常是染色后在转鼓内同浴连续操作的，油脂乳液加入后，鼓内温度约50～55℃，转动约40～60min完成。油脂在水中以水包油型的乳液渗入革内。应用加脂剂的品种、用量及用法按成革品种不同而不同。如铬鞣牛正鞋面革可先用阴离子乳液加脂，然后加适量的阳离子加脂剂，使粒面层也保持一定的油脂结合量，有助于以后的贴板干燥或真空干燥[68]。还有一种方法称为糊状染色加脂法[7]，是将染料、加脂剂及助剂等按配方比例混合于一容器中，搅成糊状物，待革中和、水洗后把水倒下，将此糊状物一次加入，转动1h后加1.5倍的热水再转0.5h，然后加酸固定再转0.5h完成。

### 4.4. 整 理

整理工段包括皮革的干燥和整饰，也可称作制革的干操作工段。整理工段是非常重要和复杂的，需要十分丰富的实践经验和精湛的技艺，才能制成兼具使用价值和工艺美术价值的成革。

#### 4.4.1. 干 燥

皮革的干燥过程不仅是为了除去过多的水分，而且是一种物理化学过程。在干燥过程中，湿革内尚未牢固结合的鞣剂、染料和油脂仍会继续与革纤维结合固定。干燥过程也是皮革纤维结构的最后定型过程。干燥时要控制好温度、湿度和速度，不能使皮革表面干燥过快，以免革的表面脱水，影响皮革内部水分的扩散逸出。

为了理解干燥的实质，必须了解皮革组织结构中所含水分的性质和干燥原理[7]。皮革组织中所含水分根据与皮革结合的方式可分为吸附水分、毛细管水分和化学结合水分。吸附水分仅附着于革的表面上及存在于皮革的粗大孔隙内，它和皮革完全不结合，又称非结合水分，由皮革除去这种水分不会引起皮革收缩。毛细管水分凝结于皮革的毛细管内，与皮革结合较牢固，除去这种水分会使皮革的面积、厚度及物理机械性能发生变化。化学结合水分是以氢键与胶原的极性基牢固地结合[结合能为25.1MJ/mol (6000kcal/mol)]，从革内除去这些水分，革即出现强烈收缩，并使革的物理机械性能发生很大变化。

湿革挂晾干燥于湿度较小的空气中，经过一段时间就可晾干。为了加快干燥的进程，往往通过加热周围的空气以降低空气湿度等方法，使湿革表面水分加速汽化。

干燥方法对鞋面革、服装革等的身骨、弹性、粒面质量，和面积得率都有很大影响，所以要按不同的皮革品种选用不同的干燥方法。常用的干燥方法有挂晾、贴板、绷板、真空干燥等，如羊皮服装革多采用挂晾结合绷板干燥，牛皮鞋面革多采用贴板结合真空干燥等。新发展的干燥方法还有高频干燥、微波干燥、无夹绷板干燥等，因设备费用较高，需用能量大或安全防护因素等，应用的范围还不太广。

#### 4.4.2. 机械整理

机械整理是使用机械对皮革进行整理操作。皮革在干燥之后，含水量在14～18%，此时皮革的形态有的不够平整(如挂晾干燥后皮革的面积有些收缩)，有的缺乏弹性和延伸性(如真空干燥后的皮革手感较僵硬)，因此，需在保持和补充一定水分的条件下进行机械铲软、平展、搓软或拉软。这些操作可以舒平革在湿加工和干燥过程中形成的皱纹、皱折或周边的卷曲，使革身平整，粒面平细，还能增大革的面积，调整革的延伸性。皮革在实施这些机械操作时必须回潮到适当的水分，否则会使皮革纤维在机械操作下受到损伤，通常要求身骨较软的革回潮后含水量应较少，而要求身骨较紧实的成革，坯革的含水

量可稍高些[70]。在铲软、平展、拉软之后，还要再晾干或真空干燥，然后再经平展或熨平，为涂饰作准备。有的机械整理是在涂饰过程中穿插进行的，如平展、熨平、绷平等。正鞋面革在涂饰后还要熨平一次，使革面平整光洁并适应革的物理性能要求；粒面伤残多而较浅的鞋面革坯，在涂饰前要用砂辊磨平粒面，以便施行重修饰作修正面革；伤残多而深的坏革，可以磨革起绒制作绒面革，但应磨匀，使绒毛细致均匀；绒面革不加涂饰。

#### 4.4.3. 涂 饰

涂饰是制作轻革的最后一道工序，就像做好了的木器家具最后要上一道油漆的道理一样。皮革涂饰层具有对革面加以防护和美化的功能，涂饰后，皮革表面形成一层光洁鲜艳的薄膜，具有动人的色彩，并使革面容易清洁和保养。轻度松面的鞋面革在涂饰中使用填充树脂涂刷，可以减轻松面；粒面伤痕较多的革通过加重涂饰，可以不同程度地遮盖缺点，改善外观质量，提高利用率；而对于粒面质量比较好的革坯，现在普遍采用轻涂饰（或重染轻涂），如苯胺涂饰，能显现皮革美观的粒纹和颜色效应。

由于鞋面革或服装革是在动态条件下使用的，与木器、铁器或房间的涂饰层相比，皮革的涂饰层要求具备更好的可挠曲性和更大的延伸性。对鞋面革来说，需要抵抗得住很高的弯曲疲劳，因为每一步行走都要使皮鞋面弯折和伸平，在使用过程中，皮鞋面要经受千万次的弯曲，因而要受到很大的局部延伸，并在涂饰层上施加很大的应力。这种情况在服装革上也很明显，因为服装革在肘部的延伸范围很大，其涂饰层必须经受得住这样的伸长考验，并要求在0℃以下的气候条件下，在穿用中也不出现涂饰层的开裂或断裂。因此，涂饰层使用的材料及其性能和涂饰方法都与成革的质量和性能密切相关。

用于涂饰的材料通称涂饰剂。涂饰剂主要是由成膜剂，着色剂及溶剂按一定比例配制的色浆，根据皮革对薄膜性能的不同要求，还可加入其他材料，如渗透剂、增塑剂、光亮剂、固定剂等。40～50年代主要使用酪素涂饰剂，60年代以来主要使用丙烯酸树脂类与性能更好的水溶性聚氨酯类等作为成膜剂。皮革涂饰一般采用3层，即底层、中层和光亮层，有时在底层下面先加上一层填充层或封闭层[71]。

涂饰的方法有刷涂和喷涂。刷涂是将配制好的涂饰色浆用软毛刷或外包纱布的泡沫塑料手工刷涂于革面上，常用于底层涂饰，要求尽量刷匀。喷涂是用手工喷枪或喷浆机将涂饰浆喷于革面上，可以用于各层涂饰。正面革类一般要喷底、中、顶3层。底层是直接与革面接触的涂层，要求涂饰剂的粘附力强，形成的薄膜柔韧，以保持革面的柔软和弹性。中层主要是对革面进行均匀修饰着色，因此要求除饰层色泽鲜艳，具遮盖能力和良好的流平性；中层的薄膜比底层要硬些，并具有比底层薄膜较高的拉伸强度和耐磨性能，但延伸性比底层薄膜小。顶层也称光亮层，其薄膜应与中层良好地粘着，且薄膜比中层更硬些，具有耐干湿擦性能，在熨革的温度下不应熔化发粘。此外，涂饰剂薄膜应具有良好的耐寒和耐有机溶剂的性能，特别是在顶层和中层，以适应使用要求。国内外对涂饰质量要求较高的皮革的顶涂层常使用有机溶剂，其缺点是在涂层干燥过程中逸入大气的有机溶剂会造成污染。美国在近10年来一直在研究利用电子射束或强紫外线使顶涂层快速固化的方法[71]，这种利用射线照射系统的涂饰剂使用的溶剂只有丙烯酸或其他乙烯基单体，将喷涂有这种涂层的革置于专门设备内在电子射束或强紫外线波束下通过，在1～2s内即可发生聚合作用，涂层中的有机溶剂即成为涂层的一部分而不致挥发为害。这种涂饰具有很好的光亮度和澄清度，而且涂饰所需的能量和空间比传统的喷浆机节省很多。据报道，这种方法现已发展为无溶剂涂饰[72]，但需对该设备作有效的控制，并对人体加以防护。

近年来，对涂饰层有简化的趋势，对于面革类的喷涂采取底层和中层合并为喷一层底面浆，再喷清亮和固定即告完成[73]。

总之，对皮革进行涂饰及修饰的目的是美化皮革，使之更加受人欢迎。随着时代的进步和人们生活水平的提高，要求并发出更多的皮革品种，更美的风貌，上质量，上档次，提高经济效益。中国是以猪革生产为主的国家，要使猪皮革及其制品为广大消费者所接受，必须改变其粗糙的外貌，尽量使之美化，这是推广猪革应用的主要途径[74]。当前，各国在皮革整饰技术方面都在不断研究改进。整饰的方法千变万化，层出不穷，如在喷涂技术上出现了双色、多色、仿旧、仿金属、珠光等效应；还吸取移植了纺织、印染及照相方面的经验和技术，如编织、辊印、压花、印花、压褶、照相、移膜等，使皮革的外观更加琳琅满目，融实用品与工艺品为一体。

## 5. 分类和用途

皮革的用途很广，工业、农业、国防、民用等每年都需用大量皮革及其制品；皮革还是大宗出口换汇商品，在国民经济中占有重要地位。

皮革分类方法很多，如按原料皮品种可分为猪、牛、羊皮等；按鞣制方法可分为铬鞣、植鞣、结合鞣等；按外观可分为全粒面革、修正粒面革、绒面革、剖层革等。最常用的是按用途来分类[7,75]。

### 5.1. 工业用革

(1) 传动轮带革 一般用水牛或黄牛皮经植鞣或铬植结合鞣制成。革的厚度在4mm以上，要求拉伸强度高，伸长率小，弹性及柔韧性好。用于机器传动。

(2) 纺织工业用革 包括皮结革、打梭皮带革、皮圈

革、皮套革等，多用牛皮或猪皮制造，要求坚韧耐用。现已部分被丁腈橡胶等材料代替。

(3) 其他工业用革　如密封革，用于油封、皮碗、机械衬垫等，足轮船、汽车、坦克、拖拉机等的重要配件；擦拭、过滤用革，用于擦拭汽车玻璃、光学仪器，过滤用革用于过滤汽油；仪表用革，用于煤气表革、气象仪表革等。

### 5.2. 鞋用革

鞋用革包括皮鞋面、鞋底和衬里革，多用猪皮及牛皮制作，羊皮可作鞋面和衬里革。

鞋面革是使用皮革最多的品种，用量约占皮革总产量的一半。衬里革可用粒面较次的革或二层革来制作，其用量也很可观。鞋底革又分为外底（大底）及内底革，现在外底革已大多被橡胶及合成材料取代，内底革用量仍较多。

### 5.3. 服装、手套革

服装、手套革多用铬鞣牛、羊、猪皮制作，要求手感丰满，柔软而有弹性，且颜色牢固。

服装、手套革使用的皮革也很多，约占皮革总产量的25～30%。随着人民生活水平的提高及贸易量的增加，其产量比例还在上升。

### 5.4. 装具革与箱包革

装具革是国防和农用的重要物资，用以制作马鞍、武装带和挽具，要求坚韧耐用。

箱包革包括衣箱、提包、背包、挎包及票夹用革，是人民日常生活必需品。

### 5.5. 球革及其他

球革包括篮球、足球、排球、高尔夫球革及垒球革等品种，也称为运动用革。球革要求弹性好，柔软适度，伸长率小而均匀，以免制成球后变型。

其他品种还有乐器用革(如手风琴风箱革、鼓皮)、整形用革及书皮革等。鼓皮用的是脱毛后撑开晾干的生皮，要求厚薄均匀、无伤残，蒙鼓后皮质透明、结实、发声响亮。整形用革可采用戊二醛鞣，要求革身柔软、耐汗，并需有一定的可塑性，以适合肢体形状。书皮革要求耐老化性和耐汗性好。

## 6. 成品检验和产品规格标准

### 6.1. 成品检验

皮革用途很广，品种繁多。为保证成革的质量，中国建立了皮革产品质量国家级和部级的检测中心及各大区检测站，在1984年10月公布了皮革成品物理化学性能试验方法的国家标准，对皮革的物理、化学性能进行检测[76]。其中在检测物理性能方面规定为：取样办法、厚度、拉伸强度和延伸率、撕裂力、崩裂试验、革的收缩温度、耐折牢度、表观密度；在检测化学性能方面规定为：试样准备、水分及其他挥发物、二氯甲烷萃取物、硫酸盐总灰分和硫酸盐水不溶灰分、氧化铬、水溶物、水溶无机物、水溶有机物、含氮量和皮质测定以及pH值等的测试方法。革的化学组成和物理机械性质在制革专业书籍上有详细说明[77]。

### 6.2. 产品规格标准

为保证产品质量，按照国家颁布的标准进行检测。因产品品种很多，此处以主要产品铬鞣猪皮和牛皮正鞋面革为例加以说明，见表2[77]。

表2　皮革产品质量标准

| 测定项目 | 铬鞣猪正鞋面革 | 铬鞣黄牛正鞋面革 |
|---|---|---|
| 厚度，mm | | |
| 薄革 | 1.0～1.2 | 0.9～1.2 |
| 厚革 | 1.2～1.5 | 1.2～1.8 |
| 物理性能指标 | | |
| 拉伸强度，MPa ≥ | 18 | 20 |
| 伸长率，% | 20～35 | 20～35 |
| 撕裂强度，N/mm ≥ | 40 | 70 |
| 崩破强度，N/mm ≥ | 250 | 300 |
| 崩裂高度，mm ≥ | 6 | 6 |
| 收缩温度，℃ ≥ | 95 | 95 |
| 颜色摩擦牢度(干/湿)，级 | 4/3 | 4/3 |
| 耐折牢度 | 20000次不出现裂纹、松面、掉浆等现象 | 20000次不出现裂纹、松面、掉浆等现象 |
| 化学性能指标 | | |
| 水分及其他挥发物，% | 12～20 | 12～20 |
| 二氯甲烷萃取物，% | 5～12 | 5～12 |
| 三氧化二铬，% ≥ | 4.0 | 4.0 |
| pH值 | 4～6 | 4～6 |
| 外观指标 | | |
| 革面 | 光滑细致，无裂纹，无管皱，无松面，涂层牢固，无散光，无裂浆等现象 | |
| 颜色 | 均匀一致，色泽鲜艳，不脱色 | |
| 革身 | 丰满、柔软而有弹性，厚度均匀，平整，革里洁净，无油腻感 | |

## 7. 环境保护

制革工业造成的环境污染包括固体的、液体的和气体的污染，其中尤以制革废水涉及面广，对环境危害更严重，是环境保护的主要对象。制革废水成分复杂，其特点是含有高浓度的有机物，碱性大，色度浓，耗氧量高，悬浮物多，还含有有毒有害物质如硫化钠、铬化合物、氯化物等[77]。据测定，制革准备工段排出的废水量占废水总排放量的65%左右，水质特点是化学耗氧量和生物耗氧量高；从鞣制开始到染色加脂结束这一段排出的废水量约占总排出量的35%左右，主要特征是含铬和色度高[78,79]。

为了保护环境，中国在1983年颁布了第一个有关制革环保的国家级标准GB 3549—83，这个标准根据中国国情和皮革行业实际情况，采取综合防治、厂内防治为主的方针，治理的工艺路线是废水清浊分流、分隔治理、综合废水以一级处理为主，以达到充分利用资源，回收有用物质，把有毒有害物质最大限度地减少或消除在工艺过程中的目的。

针对环境污染日益严重的情况，中国在1988年重新修订了制革工业废水治理的国家标准，即GB 8978—88，对制革废水排放的指标做出了严格的规定，见表3。

**表3 中国制革工业废水治理国家标准**

| 项　　目 | 指　　标 |
|---|---|
| 悬浮物(SS)，mg/L ≤ | 200 |
| 总铬含量，mg/L ≤ | 1.5 |
| 硫化物($S^{2-}$)，mg/L ≤ | 1.0 |
| 生物耗氧量($BOD_5$)，mg/L ≤ | 150 |
| 化学耗氧量($COD_{Cr}$)，mg/L ≤ | 300 |
| pH值 | 6～9 |

新的国家标准对制革工业废水治理工作提出了更严格的要求，必须积极治理，防止污染。

## 参考文献


[1] 一丁，文物，(12)，67～70(1975)。

[2] 《中国大百科全书·轻工》，295～297页，609～611页，中国大百科全书出版社，北京·上海，1991年。

[3] Arthur, N. K., in O'Flaherty, F., Roddy, W. T., Lollar, R. M. (eds), "The Chemistry and Technology of Leather", vol. Ⅱ, p. 161, Reinhold Publishing Corp., New York, 1958.

[4] 庞贻燮，皮革科技，(4)，28～32(1977)。

[5] 范文澜，《中国通史简编》，第4版，第1编，245页，人民出版社，北京，1964年。

[6] 贾文平，中国皮革，(6)，6(1991)。

[7] 成都科技大学、西北轻工业学院合编，《制革化学及工艺学》，上、下册，轻工业出版社，北京，1982年。

[8] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 14, pp. 202～204, p. 211, 1983.

[9] Kahagy, J. R., Vickers Ⅱ, R. A., *The Journal of the American Leather Chemists Association* [*JAL(A)*], **45**, 211(1950).

[10] 天津皮革工业公司编，《制革准备》，1页，轻工业出版社，北京，1977年。

[11] Ramachandran, G. N. (ed.), "Treatise on Collagen", vol. Ⅰ, Academic Press, New York, 1967.

[12] Gould, B. S. (ed.), "Treatise on Collagen", vol. Ⅱ, Academic Press, New York, 1967.

[13] Highberger, J. H., in "CTL", vol. Ⅰ, pp. 65～193, Reinhold Publishing Corp., New York, 1956.

[14] Koppenhoefer, R. M., in "CTL", vol. Ⅰ, pp. 41～64, Reinhold Publishing Corp., New York, 1956.

[15] Bowes, J. H., *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*, **58**, 203～211(1959).

[16] 张扬，皮革科技，**4**，26(1987)。

[17] 何先棋、郭梦能、黄育珍，《中国猪皮组织学彩色图谱》，1～3页，9页，中国大地出版社，北京，1989年。

[18] Ю. Г. Шкутов 著，赵光华译，《制革原料皮组织学及微生物学》，91～92页，轻工业出版社，北京，1987年。

[19] 轻工业部皮革工业研究所等，皮革科技，(1)，9(1985)。

[20] Hopkins, W. J. et al., *JALCA*, **76**, 436～446(1981).

[21] Bailey, D. G. et al., *JALCA*, **84**, 37～47(1989).

[22] Tanners'Council News, (Cincinnati University) (Feb. 3, 1976).

[23] Tancous, J. J., Roddy, W. T., O'Flaherty, F., "Skin, Hide and Leather Defects", Tanners'Council Research Laboratory, Cincinnati, Ohio, USA, 1959.

[24] В. Г. Бабакина 著，王树声等译，《酶在制革中的应用》，轻工业出版社，北京，1965年。

[25] 马燮芳，江苏皮革，42(1975)。

[26] Green, G. H., *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*, **36**, 127～134(1952).

[27] 金宗党，皮革科技，(12)，31(1987)。

[28] Micheal, J. K., *JALCA*, **85**, 431(1990).

[29] Weslager, T. H., *JALCA*, **85**, 72(1990).

[30] 魏庆元编，《皮革鞣制化学》，23～28页，294页，556～557页，633页，轻工业出版社，北京，1979年。

[31] Thorstensen, T. C., in "CTL", vol. Ⅱ, p. 221, Reinhold Publishing Corp., New York, 1958.

[32] McLaughlin, G. D., Theis, E. R., "The Chemistry of Leather Manufacture", p. 656, Reinhold Publishing Corp., New York, 1945.

[33] Gustavson, K. H., "The Chemistry of Tanning Processes", p. 19, Academic Press Inc., New York, 1956.

[34] Slabbert, N. P., "Proc. XIV Congr. Int. Union Leather Technol. Societies", Ⅰ, p. 240, 1975.
[35] Irving, H. M. N. H., *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*, **58**, 51(1974).
[36] Shuttleworth, S. G., in "CTL", vol. Ⅱ, pp. 281～322, Reinhold Publishing Corp., New York, 1958.
[37] White, T., in "CTL", vol. Ⅰ, p. 98, Reinhold Publishing Corp., New York, 1958.
[38] Lollar, R. M., in "CTL", vol. Ⅱ, p. 217, Reinhold Publishing Corp., New York, 1958.
[39] 张文德编著,《植物鞣质化学及鞣料》,197～205 页,轻工业出版社,北京,1985 年。
[40] Shuttleworth, S. G., *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*, **47**, 143(1963).
[41] Somerville, I. C., in "CTL", vol. Ⅱ, pp. 323～348, Reinhold Publishing Corp., New York, 1958。
[42] Beebe, C. W., Hannigan, M. V. et al., *JALCA*, **52**, 560 (1957).
[43] Parthasarathi, K. et al., "Leather Science", vol. 30, pp. 54～55, Central Leather Research Institute, Madras India, 1983.
[44] Chambard, P., in "CTL", vol. Ⅱ, pp. 349～387, Reinhold Publishing Corp., New York, 1958.
[45] Tu, S. T., *JALCA*, **43**, 181(1948).
[46] Dawson, W. O., *JALCA*, **47**, 457(1952).
[47] 常新华等,皮革科技,(4),18～19(1987)。
[48] 蒲敏功,皮革科技动态,(8),25(1977)。
[49] 李慧珠,皮革科技,(10),23～27(1986)。
[50] 金宗党,皮革科技,(6),41～42(1982)。
[51] Chen, P. S., in "CTL", vol. Ⅰ, pp. 408～414, Reinhold Publishing Corp., New York, 1958.
[52] Prentiss, W. P., Sigafoos, C. R., *JALCA*, **70**, 481 (1975).
[53] Küntzel, A., in "CTL", vol. Ⅱ, pp. 426～451, Reinhold Publishing Corp., NewYork, 1958.
[54] 金宗党,皮革科技,(3),46～47(1982)。
[55] 冯源,皮革科技动态,(11),9(1973)。
[56] Thorstensen, T. C., "Practical Leather Technology", pp. 170～171, Robert E. Krieger Publishing Co., Inc., Huntington, New York, 1975.
[57] 成都工学院编,《皮革工艺学》,下册,117 页,中国财经出版社,北京,1961 年。
[58] Turley, H. G., *JALCA*, **57**, 500～524(1962).
[59] Butz, G. A., in "CTL", vol. Ⅱ, pp. 455～487, Reinhold Publishing Corp., New York, 1958.
[60] Atkinson, J. H., "Proc. XIV IULTCS Congr.", Ⅱ, p. 1, Barcelona, 1975.
[61] Slabbert, N. P., *JALCA*, **76**, 231～244(1981).
[62] Hernandez, J. F., Kallenberger, W. E., *JALCA*, **79**, 182～206(1984).
[63] Stellmach, J. J., *The Leather Manufacturer*, **5**, 22 (1982).
[64] Magerkurth, B., *The Leather Manufacturer*, **9**, 9～27 (1990).
[65] Lakshminarayana, Y. et al., *JALCA*, **85**, 425(1990).
[66] 天津皮革制品公司编,《皮革鞣制》,96～123 页,轻工业出版社,北京,1977 年。
[67] Battles, M. H., in "CTL", vol. Ⅱ, pp. 73～107, Reinhold Publishing Corp., New York, 1962.
[68] 刘义生、陈敦岳等,中国皮革,(11),5(1990)。
[69] 马燮芳,江苏皮革,(2),12～16(1979)。
[70] 上海皮革塑料公司编,《皮革整饰》,69～70 页,轻工业出版社,北京,1975 年。
[71] Buechler, P. R., *JALCA*, **73**, 56(1978).
[72] Scholnick, F., *JALCA*, **85**, 42(1990).
[73] 张群成,中国皮革,(1),11～15(1990)。
[74] 俞良俊,皮革科技,(1),8～12(1984)。
[75] 吴中源编著,《皮革的特性及其评定》,4～10 页,轻工业出版社,北京,1960 年。
[76] GB 4689.1—84～4689.19—84.
[77] 《皮革工业产品标准》,轻工业标准化编辑出版委员会,北京,1984 年。
[78] 《中国大百科全书·环境化学》,485～486 页,中国大百科全书出版社,北京·上海,1983 年。
[79] 胡桂英,中国皮革,(1),4～9(1990)。

pige huaxuepin

# 皮革化学品　Leather Chemicals

段镇基　中国皮革工业研究所


1. **概述**…… 715
2. **鞣剂**…… 715
2.1. 有机鞣剂…… 716
2.1.1. 植物鞣剂…… 716
2.1.2. 合成鞣剂…… 716
2.1.3. 其他有机鞣剂…… 717
2.2. 无机鞣剂…… 718
2.2.1. 铬鞣剂…… 718
2.2.2. 其他无机鞣剂…… 718
2.2.3. 异金属多核配合鞣剂…… 719
3. **加脂剂**…… 719
3.1. 天然油脂和矿物油…… 720
3.2. 天然油脂加工产品…… 720
3.3. 合成加脂剂…… 720
4. **涂饰剂**…… 720
4.1. 成膜剂和粘合剂…… 721
4.2. 着色剂…… 721
4.3. 涂饰添加剂…… 722
4.3.1. 增稠剂…… 722
4.3.2. 流平剂…… 722
4.3.3. 渗透剂…… 722
4.3.4. 填充剂…… 722
4.3.5. 改性剂…… 722
4.3.6. 增塑剂…… 722
4.3.7. 交联剂…… 722
5. **制革助剂**…… 722
5.1. 酶制剂…… 722
5.2. 表面活性剂…… 723
5.3. 填充剂…… 723
5.4. 防腐、杀虫剂…… 723
5.5. 防霉剂…… 723
5.6. 防水剂…… 723
**参考文献**…… 723


## 1. 概　述

皮革加工是将各种动物皮经化学和物理机械处理使之转变成可用的皮革的全部过程的总称。皮革加工过程比较复杂，所用的化工材料品种繁多，其中有许多是通用化学品，如各种酸、碱、盐、染料、颜料、表面活性剂等。本文仅将专为皮革加工而生产的化学品称为皮革化学品，并按其在皮革加工过程中的功用，分为鞣剂、加脂剂、涂饰剂及各种助剂来加以叙述。

## 2. 鞣　剂

生皮的主要成分是胶原蛋白质，在湿热条件及酸、碱、酶的作用下，易水解变质，成为胶状物或导致腐烂。鞣剂是一类能使生皮蛋白质变性成为皮革，从而提高其耐湿热稳定性和抗酸、碱、酶、盐的水解能力的专用制剂（也就是能使生皮转变为皮革的化学品）。生皮经过鞣剂处理转变为皮革的过程称为鞣制。鞣制主要是化学过程，经过鞣制，皮革的耐湿热稳定性大为提高，因此，检验鞣制程度可由测定皮革在水或甘油的水溶液中的收缩温度（胶原纤维在此温度开始明显卷曲收缩）来表示[1]。凡是能使生皮蛋白质收缩温度提高而转变成革的化学品均可视作鞣剂；而对提高皮革收缩温度起主导作用的鞣剂称为主鞣剂，如3价碱式铬盐和植物鞣剂等。尽管可用两种或两种以上的主鞣剂结合鞣革，使皮革具有两种或多种鞣剂的特性，但在皮革表现的特征上仍可分出主次。

皮革的品种很多，如鞋面革、服装革、箱包革等等，同一品种内也还有软硬、厚薄和丰满、弹性要求不同之分，以满足消费者对产品的不同用途及风格之需要。所以在鞣制时，往往需用两种或多种鞣剂通过预鞣、复鞣或混合鞣法来达到目的。在这些鞣剂中，有些是主鞣剂；有些由于鞣性弱，对于提高收缩温度不起主要作用，但用于预鞣或复鞣时能明显改善皮革质量或赋予皮革以某些特性

(如柔软性、弹性等)，称为预鞣剂和复鞣剂。

近年来发展了一种新材料，其自身并无鞣性，不应称为鞣剂，但它能与其他鞣剂一起参与鞣制反应，可以改善原有鞣剂的基本性能以及一些鞣剂特征，达到改善鞣制的作用。它既可改善皮革品质，也可改进工艺操作以及工艺参数。它与鞣制助剂不同，不仅通过改变鞣剂的作用环境来改善鞣制作用，而且通过改变胶原纤维与鞣剂反应的基团增强鞣制作用。可以做到在配方、用量、操作相同的条件下，仅改变其作用的次序，变化其反应机理，就能得到风格各异的皮革。这种本身无鞣性而能参与鞣制反应，并改善主鞣剂鞣制作用的材料称为助鞣剂。新近发展的品种，有许多都有较好的助鞣作用[2]。

## 2.1. 有机鞣剂

### 2.1.1. 植物鞣剂[3]

不少植物含有能鞣革的物质，学名为鞣质，又称单宁(tannin)。在化学结构上，鞣质都是含有数个酚羟基的苯核，由多元酚衍生物组成，能使胶原蛋白质变性成革。鞣质可从植物的根、茎、叶、皮、果或荚中用水浸取获得。浸提物中的主要成分是鞣质和非鞣质，合称水可溶物，此外还有少量不溶物。鞣质占水溶物的重量百分数，称为该种植物鞣料的纯度，是植物鞣料的主要指标之一。

植物鞣质根据其组成中多元酚间连接价键形态的不同，可分为水解类鞣质(主要是以酯键连接)、缩合类鞣质(主要是以共价键连接)和混合类鞣质(在同一分子中的不同多元酚间兼有酯键和共价键连接)。

虽然天然植物中普遍含有鞣质，但从经济上考虑，一般认为，只有鞣质含量在8%以上、纯度在60%以上的鞣料植物才有作为天然植物鞣料开发利用的实用价值。

天然植物鞣料在制革上用途较多，既可用作植鞣革的主鞣剂，也可用于铬-植结合鞣，更多的是用于轻革复鞣、填充，用量较大。由生产厂家专门经营和采集植物鞣料，经粉碎、浸提、净化、浓缩、干燥后制成植物鞣剂商品，俗称栲胶，可供各地制革厂应用。至今制革厂已很少直接使用天然植物鞣料，而是使用栲胶，即植物鞣剂。

各种栲胶来源于各种天然植物鞣料，在使用性能上也有差异，如渗透快慢，结合强弱，沉淀多少，成革颜色深浅，丰满度、弹性、坚实性好坏等，因而商品栲胶均应标明使用天然植物鞣料的名称，以便用户了解其性能。中国有落叶松、橡碗、杨梅、油柑、木麻黄、黑荆树皮等栲胶，南美有坚木，非洲有荆树皮，西欧有栗木、漆叶等栲胶。

利用天然植物鞣料制革已有千余年历史，在古埃及以及中国东汉墓葬中均发现有植鞣革制品。植鞣制革流传至今，虽已成为古老的传统制革方法，但由于植鞣革质地坚实，成型性很好，至今尚不能为其他鞣剂鞣制的皮革替代，在现代制革工艺中仍保留一席之地，是生产重革的基本方法，例如用于底革、带革、鞍具革、工业用革、衬里革以及部分箱包革等。植鞣已是当今鞣制方法的一个主要类别，与另一类别铬鞣并列。

在制造各种皮革的现代工艺中，除已大量配合使用植物鞣剂外，为了减少制革废水对环境的污染，已向以植物鞣料为主鞣剂制造皮革的另一类别——轻革方向发展，以便摆脱统治轻革鞣制多年而又带有污染的铬鞣。在研究工作中，技术上已有突破，使植物鞣剂达到不可逆结合，成革的收缩温度可达100℃以上，丰满度、弹性、柔软性等手感要求均能达到现有铬鞣轻革水平[4]。

### 2.1.2. 合成鞣剂[1,5]

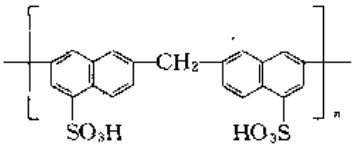
早在20世纪初，由于第一次世界大战的影响，德国、瑞士等国非常缺乏天然植物鞣料，不得不利用有机化合物通过化学合成方法制成鞣剂，意欲代替天然植物鞣料鞣革，从而出现了与植物鞣剂相对应的商品——合成鞣剂。随着研究工作的深入，发现合成鞣剂不仅可替代植物鞣剂用于主鞣或混合鞣，也可用于复鞣，发挥复鞣、助鞣功能，还有助剂作用，如漂白、匀染、促进渗透、帮助吸收、控制pH值等，有的还兼有染色、加脂、防水等功能，成为所谓的多功能合成鞣剂。近年来合成技术飞速发展，为满足制革的各种不同要求，用于各种皮革制造，发展了许许多多性能各异的合成鞣剂，合成鞣剂用于复鞣已成为现代制革技术的中心。

合成鞣剂品种繁多，性能各异，专用性强。合成鞣剂商品均以生产厂家的各种代号命名，并标明特性以及用法。早期G. Otto从实用观点出发，于1938年把合成鞣剂分为辅助性鞣剂，混合性鞣剂和代替性鞣剂3类，主要是针对植鞣的作用分类的[6]。辅助性鞣剂本身无鞣性，主要以电价键与皮纤维结合、纯度较低、可以加快鞣制速度，提高鞣液利用率，防止鞣液沉淀和长霉，冲淡颜色，增加油脂吸收性能等；代替性鞣剂本身鞣性较好，主要以氢键与皮纤维结合，纯度较高，可改善成革品质，增加坚牢度、柔软性、填充性和耐光性等；混合性鞣剂则是本身鞣性较弱，兼有上述两种价键结合形式，同时兼有二者的特性。

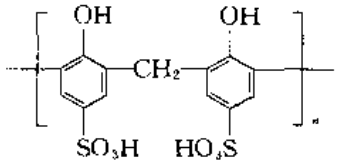
合成鞣剂都是以水溶液的形态与皮革发生作用的，使用时必须考虑鞣剂本身在水溶液中的离子形态，因此合成鞣剂又有阴离子型、阳离子型和两性鞣剂之分，两性鞣剂是指鞣剂本身的离子型态随着溶液pH值的变化而变化，低pH值时为阳离子型，高pH值时又可以成为阴离子型。离子型态不同，作用机理发生变化，鞣制的功能也随之而异。

合成鞣剂的化学结构是影响其性能的主要因素，按照化学结构分类，可将合成鞣剂分为芳香族合成鞣剂和脂肪族合成鞣剂。

(1) 芳香族合成鞣剂　这是早期以煤焦油为基本原料发展起来的，主要是用萘、萘酚、苯酚、二甲酚、双酚A等为原料，通过磺化、缩合（与甲醛以及尿素缩合）反应，按照不同的原料、配方和工艺，可以生产出结构不同、性能各异的多种合成鞣剂。早期的合成鞣剂指的就是这一类，其中有萘磺酸甲醛缩合物(1)、萘酚磺酸甲醛缩合物、酚磺酸甲醛缩合物(2)、酚醛树脂磺化物以及它们的二羟甲基脲缩合物、砜桥型缩合物、磺酰亚胺型缩合物等，按原料配伍、用量变化、磺化、缩合次数和次序不同，可得到各种不同牌号的商品[1-6]。化学纸浆废液中含有不少的木质磺酸，由于大分子上的磺酸作用显现一定的鞣性，因而可以再与苯酚、二羟基二苯砜或酚醛树脂缩合，也能制得性能良好的合成鞣剂，即木质磺酸合成鞣剂，可大大降低原材料费用。




(1)




(2)

(2) 脂肪族合成鞣剂　这是由合成树脂发展起来的合成鞣剂。早期是以氨基树脂为基础研制出一系列合成鞣剂，例如脲醛树脂鞣剂、双氰胺树脂鞣剂以及三聚氰胺树脂鞣剂等，这类树脂是以含氨基的尿素、双氰胺以及三聚氰胺等为原料与甲醛反应生成的化合物，带有活性很强的*N*-羟甲基，可以与任何带有活性氢的官能团反应，能以单体或预聚体形式进入皮革，再在革内缩合；并能与胶原纤维上的活性氢反应，既有鞣制作用，又有大分子的填充作用，其结合价键为非常稳定的共价键。因此这类鞣剂可以单独使用制造耐光的白色革，也可与其他鞣剂结合使用，发挥其填充作用，使革丰满，粒面紧密，改善"部位差"，提高耐磨性等。

乙烯基树脂也用于制造合成鞣剂，对改善皮革品质起到很好的作用，能使皮革"膨松"，增厚而不缩小面积，柔软而不失弹性，尤其是发挥其助鞣作用，能用于制造各种皮革，对提高产品质量有很好的效果[7]。这类乙烯基树脂都是带有各种官能团的高分子聚合物，这些官能团可以是羟基、羧基、氨基、亚氨基、氰基、羟甲基等亲水基团，使高分子聚合物具有水溶性或水分散性，利用活性官能团与胶原纤维的作用将高分子引入革内，与其他鞣剂更好地结合，从而大大增强鞣制作用。通过技术控制，可以满足各种皮革的不同要求，目前正处于研制发展中，新产品不断出现。皮革生产上已大量使用的有丙烯酸树脂、苯乙烯-马来酸酐共聚树脂等，其他聚氨酯树脂、环氧树脂等合成鞣剂也有出现[8-14]。

在脂肪族合成鞣剂中，有一种烷基磺酰氯$C_nH_{2n+1}SO_2Cl$，原是作为合成加脂剂的原料，但由于磺酰氯具有鞣性，可以制出白色的类似油鞣革的产品，因此也可用于铬鞣革预鞣，可使铬分布均匀，成革丰满、柔软。

### 2.1.3. 其他有机鞣剂

2.1.3.1. 醛鞣剂　最早发现有鞣性的醛为甲醛。甲醛水溶液俗称福尔马林，广泛用作消毒、防腐剂，可使蛋白质变性，能与胶原纤维上的氨基、亚氨基反应而具鞣性，在制革上可直接用作鞣剂以及蛋白材料的固定剂，用于预鞣可固定蛋白纤维，提高其他鞣剂对裸皮的渗透能力；用于复鞣可对植物鞣剂起到固定作用，提高植鞣革的耐汗能力；用于主鞣可得纯白色皮革，特别宜于鞣制毛皮。其他如乙醛、丙烯醛、丁烯醛等虽有鞣性，但在制革上很少使用。近来发现戊二醛、双醛淀粉、双醛纤维素等也有很好的鞣性，有实际开发利用价值，目前均有商品出售。尤其是戊二醛在裸皮中的吸收速度和结合量均比其他醛类好[15,16]，除单独作为白色革的主鞣剂外，还可以用于铬鞣革的预鞣或复鞣以及与其他鞣剂进行结合鞣。成革的特点是耐汗、耐洗和耐碱，并使革柔软、"松散"，现代制革使用较多，主要是发挥此鞣剂的这些特性[17-21]。

2.1.3.2. 油鞣剂　油鞣是最古老的鞣革方法之一，至今仍有应用。油鞣剂的材料主要是含油酸、亚油酸、亚麻酸的天然油脂，如鱼肝油、鱼油、海产动物油等，碘值较高的植物油也可使用。是利用其双键在湿热环境下氧化生成环氧化物或过氧化物以及醛类等，再与皮纤维蛋白分子上的氨基反应而具鞣性[22-33]。特点是皮革纤维本身油鞣后不易被水湿润，而革具有极大的多孔性，表观相对密度最低可达0.3～0.4，因而革的吸水性很大，可达干革重量的400%以上，除去水分后仍能保持多孔性，非常柔软，很耐洗。这种油鞣革主要用于擦拭革，清洁光学玻璃；也可用于过滤革，分离汽油中的水分和杂物。

2.1.3.3. 噁唑烷鞣剂[34-36]　这是70年代出现的新型鞣剂，是由氨基、羟基化合物与甲醛反应生成的杂环衍生物。具代表性的鞣剂有：①噁唑烷Ⅰ，即由2-氨基-2-甲基丙醇与甲醛反应生成的4，4-二甲基-1，3-氧氮杂环戊烷；②噁唑烷Ⅱ，即由2-氨基-2-乙基-1，3-丙二醇与甲醛反应生成的5-乙基-1-氮杂-3，7-二氧杂二环[3.3.0]辛烷。该鞣剂外观为无色或微黄色液体，溶于水、乙醇以及矿油精，无毒但与眼接触有伤害，有刺鼻气味。在鞣制时开环生成的*N*-羟甲基可与蛋白氨基反应而具

鞣性。该鞣剂用于预鞣后，可与多种鞣剂配合使用。用锆和磺酸合成鞣剂配合鞣制可得纯白色革，收缩温度达95～100℃。配合铬鞣，可加速鞣制，提高结合力，也有助于将铬吸净，废鞣液无色透明，铬含量低达10～13ppm，成革柔软、丰满。与植物鞣料合用，可提高收缩温度，降低水溶物含量，提高鞣制系数和耐汗。与戊二醛鞣剂相比，除有类似的作用外，还能提高，革的拉伸强度和撕裂强度。这种鞣剂很有发展前途。

## 2.2. 无机鞣剂

### 2.2.1. 铬鞣剂

早在1858年发现铬盐可以鞣革，到1884年已有商品在工业上应用。发展至今，铬鞣已是轻革的主要鞣法，铬鞣轻革与植鞣重革成为当今制革的两大类别。虽然铬盐有较强的毒性，对环境有污染，但是铬鞣革具有耐湿热、耐曲挠、丰满、柔软的特性，铬鞣法至今还不能为其他鞣法所取代。研究出替代铬鞣的鞣制方法，是今后的主要研究方向之一。

具有鞣性的铬盐，经实验确定，只有盐基性3价铬盐。由于铬有配位能力，3价铬离子均是以配合物的形态存在。铬配合物是多种多样的。能与铬形成配合物的配位体，可以是各种不同的阴离子和极性分子，3按与$Cr^{3+}$配位能力大小排列为：$H_2O<NO_3^-<Cl^-<SO_4^{2-}<SCN^-<HCOO^-<SO_3^{2-}<RCOO^-<OH^-$。不同的离子可以根据配位能力大小依次取代。若$Cr^{3+}$的配位数为6，配合离子可成为八面体，配位体的空间构象就有顺式、反式之分；配位体数量不同、品种不一，又会产生带不同电荷的铬配离子，有阴离子型、阳离子型、非离子型铬配离子之分；铬配离子有配聚现象，又可生成双核或多核配合物，这些多核配合物在立体构象上有单点、双点、三点配聚所产生的多种构象。这些不同的差异，使铬鞣液成为非常复杂的体系，除配方和配制方法外，温度、浓度、pH值、陈化时间和中性盐的品种及其含量均对铬鞣液的鞣革性能有很大的影响，配制铬鞣剂的工艺技巧就成为影响鞣革性能的非常重要的因素。各制革厂愿意自行配制铬鞣剂满足各自的需要，很少使用铬鞣剂商品，除费用因素外，铬鞣剂的复杂性不能不说是原因之一。

配制铬鞣剂的原料主要是重铬酸盐（钠或钾盐），铬明矾或化工厂的副产铬液也可以用。以重铬酸的钠或钾盐配制鞣剂时，需加还原剂使铬成为3价。还原剂经常用的是葡萄糖、二氧化硫和硫代硫酸钠，其他具还原性的有机物也可以用，如甘油、蔗糖、糖蜜、锯末、废布、有机鞣剂等；无机物中的$Fe^{2+}$也有使用的，可制成异金属多核配合物。以铬明矾或化工厂的副产铬液配制铬鞣剂时，由于自身是3价铬，只需加碱使其成为盐基性铬盐即可应用。

从配制铬鞣剂的实际情况看，制革厂铬鞣剂的主要成分是盐基性硫酸铬。反映铬鞣液鞣制性能的特性指标有盐基度、配聚度、浑浊数、离子电荷等，这些指标均可通过化验测定。其中以盐基度为主要特性指标，直接代表配位羟离子与铬的比例，如配位一个羟离子$[Cr(OH)SO_4]$，则盐基度为33.3%；又如，$Cr_2(OH)_4SO_4$的盐基度为66.1%。配聚作用也主要是由配位羟离子形成的。盐基度可以直接指示铬鞣液与皮胶的结合能力，盐基度越高，鞣革性能越强，盐基度为零则无鞣性，这是因为发生鞣制作用时铬与皮胶上的羧基配位，要有配位羟离子的氢键与羧基结合形成稳定的五员环结构，铬才能与皮胶以稳定的配价键连结，盐基度为零时无配位羟离子存在，所以无鞣性。

为了控制铬鞣液对皮的渗透和结合速度，往往需用隐匿剂（也称蒙囿剂），以改变铬配离子的电荷。隐匿剂是含有某些酸根阴离子的物质，有增强配合物耐碱能力，缓合鞣剂鞣性的作用。一般铬配离子为阳电荷，易与皮胶结合，使结合的铬量在皮革断面上的分布不均匀。加入隐匿剂则可使铬配离子的电荷发生变化，直至为阴电荷，可加速渗透，使结合铬量分布更为均匀，在一定条件下还可提高铬的结合量。这些隐匿剂一般是能产生可配位阴离子的化合物，如各种酸及其盐，使用较多的是各种有机酸及其盐，无机酸的阴离子也有使用，如亚硫酸、亚硝酸、磷酸、偏磷酸等。中性盐的强阴离子同样可配位而改变铬配离子的电荷，但不能减缓或阻止铬鞣液在碱化时发生沉淀，也就是不能阻碍羟离子进入铬配合物内界配位，因而不将中性盐作为隐匿剂对待。铬配离子经隐匿后，经常伴随发生配合物分子增大。制革厂使用最多的隐匿剂是苯二甲酸钠和甲酸钠。

商品铬鞣剂俗称铬粉，是粉状的盐基性硫酸铬。由于经过干燥，硫酸的阴离子几乎全部进入配合物内界中配位，带阴电荷；溶于水后，随着时间延长和温度提高以及浓度降低，配位的硫酸阴离子会脱离配位转变为离子结合的硫酸根，铬配离子又成为阳离子。这种转变过程的难易程度受到干燥成粉状时温度的影响，温度越高越不易转变，使用铬粉鞣革时需要特别注意。有些商品铬鞣剂用有机盐隐匿，盐基度可达66%甚至更高；有的则用合成鞣剂隐匿，成为含铬合成鞣剂。一般铬鞣剂商品均含有添加剂，以利于溶解、分散。

### 2.2.2. 其他无机鞣剂

除铬盐已广泛应用于鞣革外，其他如锆、铝、铁、钛、铈等金属盐和硅、硫、磷等非金属盐均有不同程度的鞣性，虽然很少单独使用，但仍可配制复合鞣剂以及用于预鞣和复鞣，其中锆、铝、钛鞣剂已有商品出售；还可用于白色革主鞣。尤其是近来为防止铬污染而研究取代铬鞣的制革工艺，在锆、铝、钛以及聚合物鞣剂的结合鞣方面

做了不少工作[27]。

2.2.2.1. 锆鞣剂　硫酸锆、硅酸锆钠和氯化氧锆均可分别配制锆鞣剂，原料可由天然锆矿（如单斜锆矿、锆英砂和锆钽矿等）分离、提取制备。商品锆鞣剂则配有隐匿剂和其他添加剂，使之成为配合盐，更宜于直接使用。近期的研究表明，锆盐水解后生成盐基性锆盐，配位体通过氧原子与锆桥合，以四聚体的形式组成锆配离子，再以此为单位还可再桥合聚集变大[28~31]。

锆鞣与铬鞣不同，它并不是与皮朊上的羧基配位产生鞣制作用，而是通过极性键与胶原中的不同官能团连结而产生鞣制作用，收缩温度可达96℃。锆鞣革的特点是粒纹紧密、细致、革身紧实而有弹性，能改善血筋等生皮缺陷，成革色白、耐光。

2.2.2.2. 铝鞣剂　铝鞣是古老的鞣革方法之一，在铬鞣以前，许多轻革就是由铝鞣制备的。铝鞣革的特点是纯白、柔软、延伸性好、面细，最宜于制造服装手套革；但收缩温度不高（一般达75℃），遇水退鞣，成革扁薄。铝鞣现已很少使用，仅在毛皮或白色手套革方面仍有应用[32]。由于铝盐蕴藏丰富、价廉，现在仍被广泛用于结合鞣及制造“白湿革”（一种便于运输、保存的半成品革）以减少铬污染[33~37]。

铝盐与铬盐相似，水解后生成盐基性铝盐，同样可生成铝配离子，能与胶原羧基配位而具鞣性。但铝原子较铬原子大，电场强度低，配位牢固性差，水解配聚作用强，因此作为铝鞣剂主要成分的盐基性硫酸铝（或氯化铝）在水中形成的铝配离子不够稳定，易沉淀，与胶原结合也不够牢固，使用受到限制。商品铝鞣剂则是利用特殊方法或是添加隐匿剂，使之成为高盐基度（60%以上）的氯化铝，可以提高鞣制性能和成革的耐水性[38~41]。这些铝鞣剂广泛用于结合鞣，用于铝-铬结合鞣，可减少铬用量，利于铬吸收，减少污染，并可加强染色效果，有利于染料吸收，制造绒面革可使绒毛致密；用于植-铝结合鞣，可制轻革，代替铬鞣革；用于铝-醛-树脂结合鞣，可制造白色革[42~46]。

2.2.2.3. 铁鞣剂　铁盐鞣革，早在1770年就已问世，以后从未停止过研究。铁盐本身易水解，鞣制的成革扁薄、性脆、不耐贮存，因而纯铁鞣的意义不大。近年来以铁盐与铬、铝、锆、钛等金属盐配制成异金属多核配合鞣剂，或与其他鞣剂配合用于结合鞣，对减少铬污染、提高成革质量有一定的现实意义。

铁鞣剂的主要成分为羟离子配位的3价铁盐，需加较多的隐匿剂以使$Fe^{3+}$形成稳定的配合物，提高其耐水解、耐碱化能力和抑制氧化还原作用、改善鞣性。常用的隐匿剂有羟基乙酸盐、乳酸盐、酒石酸盐、柠檬酸盐、磺化苯二甲酸盐等，其中以磺化苯二甲酸盐效果最好，成革收缩温度可达99℃[46]。

2.2.2.4. 钛鞣剂　钛鞣是70年代新兴的鞣法，纯钛鞣接近于锆鞣，收缩温度可达96℃，成革透水性小，耐水性和成型性均较优良，可制白色革[47]。与其他鞣剂配合用于结合鞣尤能显示出钛鞣的优点，成革紧实、耐磨、耐汗、耐氧化等[48]。

钛鞣剂的主要成分为硫酸氧钛基铵盐，可由钛铁矿熔炼后的高钛渣用硫酸溶解后，再用硫酸铵共结晶分离出硫酸氧钛基铵盐，加隐匿剂成为钛鞣剂，贮存稳定，易溶解，使用方便[48~50]。

### 2.2.3. 异金属多核配合鞣剂[51]

金属盐鞣剂均是以盐基性配离子与胶原进行反应的，盐基性配离子可配聚成双核或多核配合物而使鞣性增加，如果由两种或多种金属组成的双核或多核配合物作为鞣剂，就能改变单一鞣剂的鞣革性能。虽然多金属盐鞣剂进行结合鞣，成革性能可相互补充而得到改善，但工艺复杂，操作繁琐，不易控制，而异金属多核配合鞣剂比结合鞣的效果更为优良。例如，铬-铝结合鞣就不如铬-铝配合鞣剂鞣的效果好，与铬配合后的铝盐与胶原结合后，遇水不再脱鞣，明显优于结合鞣的铝盐。发展异金属配合鞣剂，可以节约铬盐，减少污染，甚至摆脱轻革鞣制依赖铬的局面。

异金属多核配合鞣剂可以在鞣前用多种金属盐鞣剂配制，也可以在制造鞣剂时直接配制，例如用2价铁盐还原6价铬盐配制成铁-铬配合鞣剂。商品异金属多核配合鞣剂，已有铬-铝、铬-锆-铝、钛-铬、铬-锆等多种。

## 3. 加脂剂

皮革加脂剂在皮革加工中的作用主要是润滑皮革纤维，使皮革有滋润舒适的手感，并阻止皮革纤维在干燥过程中粘结，使革柔软。有时利用加脂剂的特有功能使皮革具有特殊性能，如吸水而不透水、耐干洗、防水、耐油以及使皮革有油感、蜡感、丝绸感等。皮革加脂剂使用的材料有天然油脂（各种动植物油）、矿物油（主要是$C_{16}$以上的烷烃）、蜡（各种矿物蜡、植物蜡和合成蜡）以及天然油脂加工产品和合成加脂剂。

由于加脂剂是皮革的添加剂，要求加脂剂能按要求进入皮革，不应有“透油”现象，在皮革长期使用过程中不致走失，不应变化。然而油脂为脂肪酸甘油酯，有的脂肪酸含有双键，与皮纤维的结合主要是分子吸附而沉积于纤维表面，油脂的加工产品才具有一定的离子基团，能与皮纤维产生电价键结合。因此在革内的油脂，结合并不牢固，易于走失，有时受到微生物酶作用，发生氧化、酸败，使油脂结构发生变化，在革内迁移至表面而产生“油斑”。理想的加脂剂尚不多见，一般是凭经验用多种加脂剂配合使用，所以加脂剂的配伍技术是制革的主要技术之一，直接关系到成革质量。尽管为了简化配方而利用复合型加脂剂、多功能加脂剂、结合型加脂剂等，但仍然不

能采用单一品种的加脂剂去满足用户对皮革性能的多种要求。

### 3.1. 天然油脂和矿物油

天然油脂和矿物油是皮革加脂剂的主要原料，也可直接用于皮革加脂。这种油脂不易分散于水，只能直接用于吸油量较大的植鞣重革（如底革、带革以及工业用革）和铬-植结合鞣革（如多脂鞋面革），也可用于其他革的表面涂油。油脂靠机械作用和表面张力的作用扩散透入皮革，或是用各种表面活性剂乳化分散于水后以乳液形式进入皮革，在革内破乳而均匀分布于皮纤维间。

天然油脂有动物油脂、植物油脂之分。动物油脂用哺乳动物油脂（包括牛蹄油、海豹油、鲸脑油、牛油、羊油、猪油、羊毛脂等）、鱼类油脂（包括鳕鱼油、鲱鱼油、沙丁鱼油、鲨鱼油、杂鱼油等）、禽类油脂（主要为蛋黄）以及昆虫类油脂（包括蚕蛹油、虫蜡、蜂蜡等）。植物油脂有非干性油（包括蓖麻油、橄榄油、椰子油、棕榈油、花生油、茶子油等）、半干性油（包括豆油、棉子油、菜子油、玉蜀黍油、米糠油等）、干性油一般不用。矿物油主要是石油分馏产品中沸点在300℃以上的润滑油部分，其中包括各种标号的机油、液体石蜡以及石蜡。

### 3.2. 天然油脂加工产品

各种轻革使用的加脂剂均是以乳液加油的方式被皮革吸收，若将油脂本身加上亲水基团，使之能充分或自身乳化于水，其乳液的稳定性和加脂效果均比用表面活性剂进行乳化的效果好，并且没有表面活性剂对皮革造成的不良影响。亲水基团的带电官能基能与胶原纤维分子上的带电基团以电价形式结合，可以增加油脂在革内的稳定性，改善皮革加脂效果。

使天然油脂带上亲水基团的办法很多。可以采用硫酸化或亚硫酸化使油脂带上亲水的硫酸酯基、磺酸基，有时还有羟基；也可以采用油脂水解方法生成各种脂肪酸和脂肪醇以及甘油或甘油的单酯和双酯；还可以利用油脂的水解产物（脂肪酸）与胺或季铵化合物反应，生成阳离子加脂剂；与聚氧乙烯反应生成非离子加脂剂，再经硫酸化又可成为阴离子加脂剂。天然油脂与脂肪醇或胺基醇进行酯交换反应也可以增加亲水基团，与胺基醇进行酯交换的反应产物，再经二羧酸缩合可得结合型加脂剂，可以提高耐溶剂抽提的性能[52]。油脂的胺基衍生物在适当的pH值下可与铬形成配合物而成为有鞣性的加脂剂[53]。天然油脂经过氯化可降低其熔点，也可提高其与皮革的结合能力。利用油脂的加成、酯化、酯交换、水解等性质，添加其他化学制剂使其改性，能得到各种各样的天然油脂加工产品，这些产品不仅能够自身乳化，而且还有不同程度乳化其他油脂的能力。

### 3.3. 合成加脂剂

40年代德国开始生产合成加脂剂，目的是解决天然资源的不足。天然油脂中以牛蹄油、鲸脑油不易氧化，用于皮革加脂效果很好，因此出现了仿制的合成牛蹄油与合成鲸脑油（只是加脂性能方面的仿制）。为了进一步能自身乳化，就出现了合成加脂剂。

合成牛蹄油是液体石蜡（$C_{13\sim17}$饱和烷烃）在紫外光照射下经氯化生成的氯代烷，合成牛蹄油与烷基磺胺乙酸钠混合，即得可乳化的合成加脂剂。烷基磺胺乙酸钠是液体石蜡经磺氯酰化（在光照下通入二氧化硫和氯气）生成烷基磺酰氯，氨化后再与氯乙酸钠反应或与氨基乙酸钠反应而制得的。以各种氯化烃属制成代替性油脂，在此基础上与胺衍生物或季铵化合物反应，或者是用阳离子表面活性剂乳化，同样可以制得阳离子合成加脂剂。

商品合成加脂剂的基本成分仍为氯化脂肪烃及其衍生物，由于烃属不同、氯化程度不同以及各种添加剂尤其是表面活性剂的不同（有时是多种添加剂），因而出现性能不同的各种合成加脂剂。

## 4. 涂饰剂

皮革是各种动物皮的加工产品，为了掩饰原皮原有的缺陷，增强美化和耐用性能，发展了许许多多的皮革涂饰材料，配合各种涂饰技术，使皮革表面获得具有美化作用和防护作用的涂层，使皮革有美好的外观，舒适的触感，为人们所喜爱，并能增加皮革的使用年限，扩大皮革的用途以及长期保持皮革的优美形态，使各种动物皮在满足不同要求的基础上得到最佳利用。

皮革涂饰剂是由各种皮革涂饰材料根据不同涂饰要求配制而成的。涂饰剂的基本成分为成膜剂（或粘合剂）和着色剂。有时为了方便使用或赋予涂层一些特有性能，往往需要加一些添加剂，如增稠剂、流平剂、填充剂、改性剂、增塑剂、交联剂等。由于各种涂层有不同的要求，配制涂饰剂就有许多变化，一般都是根据各制革厂的经验自行配制各种涂饰剂，涂饰材料的选用、配方的比例以及配制技术都能直接影响成革的质量，因此涂饰技术（包括涂饰剂配制技术）就成为制革的重要技术之一。

涂饰技术的要求不同，很难只选用一种涂饰剂来满足，而是配制多种涂饰剂进行分层涂饰。与皮革表面直接接触的为底层，与空气接触的最外层为顶层，中间的过渡层为中层。有时中层也是由不同配方的几层组成，如要求涂层很薄（厚度在10μm以下）、尽量保持皮革原有天然外观时，也可以省去中层，有时也能连底层一起省去，这就要求有非常好的优质原皮和革坯。

皮革涂饰剂分为溶剂型和水液型。溶剂型涂饰剂流平性很好，喷、辊、淋涂均能获得均匀的涂层，而且涂层很薄时也能达到要求，使用方便，不易出现涂饰操作产生

的涂饰质量问题，防水性好，修饰性强，一直为皮革顶层涂饰所采用。但因存在有机溶剂挥发污染空气的缺点，已逐渐为水液型涂饰剂所取代。为保留溶剂型涂饰剂的流平性，有时水液型涂饰剂中仍掺加少量溶剂，发展至今，仍在为减少有机溶剂挥发成分而努力。目前，高质量的皮革涂饰仍未完全摆脱使用有机溶剂。完全无溶剂挥发的射线（电子束、紫外线、辐射线）"熟化"涂饰，在皮革涂饰上仍处于试验研究阶段。全水液型的顶层涂饰剂也在完善之中。

## 4.1. 成膜剂和粘合剂

成膜剂是涂饰剂的必要成分，是将着色剂和添加剂固着于皮革表面形成涂层的主体。当能形成连续薄膜时称为成膜剂，当只能将着色材料和添加剂牢固粘附于皮革表面但不能形成连续薄膜时称为粘合剂。成膜剂由各种能成膜的树脂组成；粘合剂则由天然蛋白材料如酪素、卵蛋白、血朊、虫胶（又称漆片）等组成，也有使用水溶性高分子材料作为粘合剂的，例如烷基亚胺和豚及其衍生物的缩合产品、丙烯酸-丙烯酰胺共聚物等。涂层的性能主要取决于成膜剂的性能。

早期的皮革涂饰都是采用蛋白涂饰，涂层既薄又有很好的亲水性，传递水汽容易，不会损害天然皮革的卫生性能，对革有很好的粘着力和耐磨性，外观平滑、细腻、光亮，手感舒适，但性脆，对水敏感，易于污损、陈旧。为此进行天然蛋白材料改性。现在有乙烯基聚合物接枝改性、聚酰胺接枝改性以及环氧树脂接枝改性等，使脆性和对水敏感有所改善，但仍不宜用于厚涂层涂饰[51~58]。为了提高涂层厚度，掩饰原皮缺陷，扩大原皮利用，必须提高涂层的延伸性和耐曲挠性，克服脆性。将粘合剂改为成膜剂后，可在磨去皮面缺陷后再行涂饰，也可将剖层革以涂层形成假皮面。

成膜剂的材料，可以选用各种能成膜的高分子材料。使用最早的成膜剂为硝化棉漆，是溶剂型产品，发展至今，只需改变溶剂、稀释剂、增塑剂以及各种添加剂，采用搅拌混合就能得到具有各种特性的产品。有高光泽的、暗光的、经磨光变色的，有丝绸感的、蜡感的，无色的、带色的，透明的、不透明的等等。变换容易、适应时代发展已成为其他材料试制新产品时仿效的依据[59]。水乳型的产品也有发展[60]。

1933年德国首先将丙烯酸树脂用于皮革涂饰。皮革使用的丙烯酸树脂，合成时使用的单体以丙烯酸酯为主，各种丙烯酸酯均可使用，也不排斥辅以其他乙烯基单体，如醋酸乙烯、氯乙烯、偏二氯乙烯、苯乙烯、丙烯腈等，可供使用的单体较多，变换单体容易，调整性能方便，从而发展出许多品种[61]。丙烯酸树脂作为成膜剂有许多优点：薄膜透明度高，抗老化，不变色，化学稳定性好，不易燃，抗酸，抗碱，抗水，耐油，耐化学烟气，聚合物无毒，成本较低。但是，由于丙烯酸树脂多为线型结构，机械性能随温度变化较大，有"热粘"、"冷脆"的通病，为此采用一些带官能团的乙烯基单体如丙烯醛、丙烯酸、衣康酸、丙烯酸β-羟乙酯、丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酰胺以及N-羟甲基丙烯酰胺及其衍生物等参加共聚，成膜后通过官能团的反应，可成网状结构，得到能自身交联的丙烯酸树脂、可较大幅度提高其热稳定性、坚牢度以及抗溶剂性能。丙烯酸树脂多为乳液聚合所得的水乳型产品，溶剂型产品也有少量使用。

合成胶乳，例如丁苯胶乳、丁腈胶乳、丁二烯胶乳以及用其他乙烯基单体改性的胶乳，都有成膜性能，均可用作成膜剂，但以皮革专用的品种较为适宜，可以克服丙烯酸树脂涂层"热粘"、"冷脆"的通病，得到耐低温性能较好的产品[62,63]。合成胶乳用于皮革涂饰的缺点是：粘着力差；成膜太快；明显的"橡皮感"有损天然皮革的特征；结构中保留的双键有被氧化的可能，致使耐老化性能较差。因而使用上受到限制，多半用于低档皮革的涂饰，如用于重磨面大牛革和剖层革的涂饰。

50年代末期，聚氨酯首次用于皮革涂饰，并在第五届国际皮革会议上交流。最初仅用于漆革涂饰，为单组分湿汽固化型，以后发展了许多溶剂型产品，有单组分带活性或无活性聚氨酯、双组分聚氨酯、双组分聚氨酯快干漆等。聚氨酯是交联结构，并有大量氢键连结，可以达到其他合成材料不能比拟的、比较全面的性能，如：强度和延伸性可以同时增加；硬度、强度、弹性等可以通过配制调整；特别是有耐穿、耐用所需的耐磨、耐折、耐冲击、耐摩擦等特性；对革粘着力好；化学性能稳定；既耐热又耐寒，高温低温均能保持韧性；还可以通过发泡作成微孔，或是带上一定的亲水基团使其更能符合穿着所需的卫生性能；用于皮革涂饰，可以将涂层的坚牢度提高到最高水平[64~69]。聚氨酯可以通过直接乳化、成盐乳化以及镶嵌共聚乳化，制得聚氨酯水乳液。用于皮革涂饰，要求各品种均有商品供应，对一般不能涂饰的多脂鞋面革也有适用的反应型品种。据称，全水液型的聚氨酯涂饰剂已能满足顶层涂饰，其美化性能和物理性能均能符合要求[70~74]。

## 4.2. 着色剂

赋予涂层颜色的材料为颜料和染料。在溶剂型涂饰剂中非水溶性染料可以直接使用，一般配制皮革涂饰剂使用的是皮革专用颜料制剂和染料制剂。有人曾通过聚合使成膜剂着色，以带色树脂供厂家使用，可以避免染料迁移带来的许多质量问题，但因备料过多和调配不易而未能得到普遍采用[75]。

皮革专用的颜料制剂有揩光浆、颜料膏、高分散色浆等。揩光浆是各色颜料与硫酸化油研磨分散后再配以乳酪素水溶液成为水可分散的各色皮革蛋白涂饰剂，可直

接用于皮革涂饰，但颜料含量较低，只适用于蛋白涂饰。颜料膏是以各色颜料与保护胶体(乳酪素、水溶型丙烯酸树脂等)研磨分散成为水可稀释的膏状体，颜料含量较高，适用于树脂涂饰，水分散性好，贮存稳定性高，遮盖力强，广泛用于皮革涂饰。高分散色浆是各色颜料以表面活性剂为分散剂用砂磨机研磨的颜料水分散体，粘度较低，研磨较细，颜料分散度高而均匀，着色力强，广泛用于皮革涂饰，易于获得涂层薄，可得到表面细腻、真皮感强的效果，可以产生“复合色效应”，尤其适用于“苯胺效应”涂饰[76]。颜料制剂选用的颜料可以是无机颜料，不透明，遮盖力高；也可是有机颜料，可以是透明的，有较强的着色力而无颜料遮盖的“混浊感”。所有颜料均要求耐光，不溶于水和有机溶剂，在涂层中不迁移，无“反色”、“渗色”现象。颜料膏也有专为溶剂型涂饰剂使用的分散体，分散介质可用硝化棉、乙烯基聚合物以及聚氨酯等。

皮革专用染料制剂实质上是专为皮革涂饰配制的染料溶液。水溶染料由于亲水性强，易“渗色”，不易持久，干、湿擦脱色严重，很少采用。醇溶染料可以直接用于溶剂型涂饰剂；如果用于水液型涂饰剂，染料应先溶于水可混溶剂，如乙醇、异丙醇、双丙酮醇、二甲基甲酰胺、乙二醇单乙醚、乙二醇单丁醚、乙二醇醋酸酯等，再用水稀释使染料析出，形成极细的水分散体，其粒径约为0.1～0.2μm。溶剂品种、数量须选择适宜，使分散体不会絮凝，仍保持分散状态，这样形成的涂层透明性很好，特别适用于“苯胺效应”涂饰。液体金属配合染料系列就是这种皮革专用的染料溶液，其染料含量较高，着色力强，明亮度随染料加入量的变化最大，最能显示“苯胺效应”，是目前广泛用于“苯胺效应”涂饰的着色材料。

## 4.3. 涂饰添加剂

### 4.3.1. 增稠剂

增稠剂能提高涂饰剂的粘度，要用量少而粘度大，最好能形成触变粘度。在喷、辊、淋涂时，由于运动使粘度变低，涂饰浆易于均匀涂布于皮面；涂布在皮面上后，由于处于静止状态，涂饰浆粘度变大，不易流动，不会因皮革放置不平产生流动而使涂层厚度不匀，也不会在润湿不匀时浆料集聚产生斑点；在静置干燥过程中涂饰剂中的分散体也不会发生沉降而使涂层组成不一致，从而易于获得均匀一致的涂层。溶剂型涂料因成膜剂为高聚物，粘度大，只需稀释，不需增稠。水液型涂饰剂粘度较低，越稀释表面张力越大，更需要增稠，使用的增稠剂一般为丙烯酸、丙烯酰胺以及丙烯酸酯的共聚物。

### 4.3.2. 流平剂

流平剂能控制涂饰剂的流动性能，使涂层平滑、均匀。每种成膜剂都有其特有的流平剂。一般来说，溶剂型涂料可用高沸点溶剂或丁基纤维素作为流平剂；水液型涂料可用表面活性剂作为流平剂，或以增稠剂达到流平效果。添加水可混溶剂也有流平作用。

### 4.3.3. 渗透剂

渗透剂能促进涂饰剂润湿、渗透并改善粘着力，主要用于水液型涂饰剂。一般可用表面活性剂，或者是沸点较高的水可混溶剂，如乙二醇的醚和酯。

### 4.3.4. 填充剂

填充剂能改善涂饰剂的成型性，有利于填平凹陷，使涂层平整，残次皮涂饰时尤其需要。一般可用滑石粉、高岭土、立德粉、碳酸钙、烟雾状二氧化硅等的高度分散体。蜡乳液也有填充剂的作用。

### 4.3.5. 改性剂

改性剂能改善涂层表面观感。例如，使手感光滑可用乳化硅油，有蜡样手感可用蜡乳液，使涂层消光可用羧甲基纤维素或增稠剂或填充剂，使涂层防尘、防污可用含氟树脂。

### 4.3.6. 增塑剂

增塑剂能降低涂层的脆性。天然蛋白材料的增塑剂可用硫酸化油脂、甘油以及聚乙二醇、脂肪酸三乙醇胺等，硝化纤维涂饰剂的增塑剂可用苯二甲酸的二丁酯或二辛酯、癸二酸的二丁酯或二辛酯、磷酸的三甲酚酯或三甲苯酯、醇酸树脂以及聚氨酯等。聚氨酯还可以与硝化棉反应改性成为内增塑剂。

### 4.3.7. 交联剂

交联剂又称固定剂，能使涂层分子结构产生交联，提高涂层坚牢度和稳定性及耐水、耐溶剂性能等。每种成膜剂都有各自的交联剂，与成膜剂配套出售。水液型涂饰剂一般含有天然蛋白材料，交联剂可用甲醛、乙二醛、盐基性铬盐及醋酸等。最近出现了一种新型交联剂，商品名为AKU，组成为三羟甲基丙烷三丙烯酸酯的1,2-亚乙基亚胺加成物，据称能使带有羧基、酯基、羟基以及酰亚胺基的高分子材料产生交联反应，对一般的天然蛋白材料以及丙烯酸树脂、聚氨酯树脂均能产生固定作用[77]。

# 5. 制革助剂

## 5.1. 酶制剂

酶来源于动植物组织和微生物(如细菌、霉菌)的代谢产物，可通过培养及发酵、提取制得。制革使用的酶主要有蛋白水解酶和脂肪酶，前者用于生皮脱毛和软化，有

时用于促进浸水；后者用于脱脂。动物体内的胰酶广泛用于制革软化工序，可使皮革柔软，表面细致。酶所起的软化作用，至今不能为其他处理所代替。

中国专为生皮脱毛培养、制取的蛋白水解酶（当然软化也可用），属细菌类的有代号为 1398、172、2709、209、289 等商品酶制剂，属霉菌类的有 3942、3350 等，属放线菌类的有 166。脂肪酶属酵母类的有 2·1203。木瓜、剑麻提取的植物酶也可用于脱毛，但很少用于制革。其他国家用于皮革的酶制剂也均以各公司的商品名称命名。

## 5.2. 表面活性剂

表面活性剂发展至今已成为皮革生产过程中的重要助剂，主要应用其润湿、渗透、乳化、分散、增溶、匀染等作用，促进或改善各制革工序的物理、化学作用，达到缩短生产周期、节约化工材料、提高成革质量的目的。几乎皮革加工的每一工序均使用表面活性剂。有的将表面活性剂配制成达到某种效果的专用助剂，如以商品命名的浸水助剂、浸灰助剂、脱脂剂、匀染剂等。

中国皮革工业常用的阴离子表面活性剂有肥皂、M65（烷基磺酰胺乙酸钠）、雷米邦 A（油酰氨基酸钠）、环烷酸钠、洗衣粉（十二烷基苯磺酸钠）、十二烷基硫酸钠、扩散剂 NNO（亚甲基双萘磺酸钠）、拉开粉（丁基萘磺酸钠）、渗透剂 T（琥珀酸二异辛酯磺酸钠）、硫酸化蓖麻油等。阳离子表面活性剂有十六烷基三甲基溴化铵、十二烷基或十八烷基二甲基苄基氯化铵等。非离子表面活性剂有渗透剂 JFC（$C_{8\sim10}$脂肪醇聚氧乙烯醚）、平平加 O（$C_{12\sim18}$脂肪醇聚氧乙烯醚）、乳化剂 OP（烷基酚聚氧乙烯醚）、司盘 80（失水山梨醇油酸酯）、吐温 80（聚氧乙烯失水山梨醇油酸酯）等。

## 5.3. 填充剂

采用物理-机械办法能填充于皮革纤维间的材料称为填充剂，用以改善皮革的物理-机械性能。用于轻革主要是克服"松面"、增加弹性，使用的材料有丙烯酸树脂、双氰胺树脂、三聚氰胺树脂、脲醛树脂、钛白粉、乳酪素、动物胶等；用于重革主要是增加坚实性、提高硬度，使用的材料有氯化钡、硫酸镁、元明粉、石膏、葡萄糖等。

## 5.4. 防腐、杀虫剂

防腐、杀虫剂主要用于原皮保藏和生皮浸水防腐。使用的材料有六六六杀虫剂（六氯化苯）、氟硅酸钠、氟化钠、亚砷酸钠、精萘、苯酚、甲酚、环氧乙烷等，由于这些材料毒性很强，迫切需要低毒、高效的制剂代替。近期出现的低毒、高效杀虫剂已逐渐在推广使用。

## 5.5. 防霉剂

"蓝湿革"以及成革和制品在运输、保存过程中均需防霉。传统的防霉剂有乙萘酚、对硝基酚、五氯酚及其钠盐。干燥的革制品用环氧乙烷熏蒸也有很好的防霉效果。新近出现的低毒、高效防霉剂商品已逐渐在取代传统制剂。

## 5.6. 防水剂

为提高皮革的疏水性能，可在湿加工后期使皮革吸入防水剂。常用的防水剂有金属皂，如防水剂 CR（硬脂酸羟基氯化铬）、硬脂酸铝等，以及各种牌号的硅油。值得一提的是使用具有防水作用的加脂剂效果较好，近来已出现多种防水加脂剂商品。据介绍，十八烷基琥珀酸以及烷基化二元酸有很好的防水性和加脂性能[78,79]。

## 参考文献


[1] 魏庆元，《皮革鞣制化学》，轻工业出版社，北京，1979 年。

[2] 段镇基，"研制助鞣剂的几点意见"，皮革科技，(2)，10～15(1987)。

[3] 张文德，《植物鞣质化学及鞣料》，轻工业出版社，北京，1985 年。

[4] Rodziewicz, O., "Vegetable Tanning of Upper Leather", *J. Soc. Leather Tech. Chem.*, **71**, 155(1987).

[5] 丹羽行夫，"树脂鞣剂"，皮革化学，**25**，63～67，135～159(1979).

[6] 上海皮塑公司、中国皮革工业科技情报站编译，《国外皮革化工材料概况》，中国皮革工业科技情报站，1973 年。

[7] Prentiss, W. C., "The Role of Acrylics in Wet Processing", *JSLTC*, **64**, 60～64(1980).

[8] US 4314800(1981); US 4314802(1979); US 4334876(1980); US 4439201(1981); US 4443221(1982); US 4526581(1983).

[9] Prentiss, W. C. et al., "The Characterization of Acrylic Syntans for Retanning Chrome Leather", *JALCA*, **82**, 96～105, 185～193(1987).

[10] Prabhu, R., "Studies on Polyurethane Polyadducts as Retanning Materials", *JALCA*, **84**, 343～352(1989).

[11] Traeubel, H. et al., "Polyurethane Retanning Materials", *JALCA*, 80, 261～274(1985).

[12] 増岡岑夫等，"エポキシ鞣製における触媒の效果"，皮革化学，**30**，223～232(1985).

[13] US 4435529(1982).

[14] Villa, L., "Tannage with Epoxy Resins", *JALCA*, **55**, 541～542(1960).

[15] 久保田穣等，"アルデヒドによるコラーゲン分子間架橋反応に関する研究"，皮革化学，**25**，160～171(1979).

[16] Fein, M. L. et al., "Tanning with Glutaradehyde I. Rate Studies", *JALCA*, **54**, 488～497(1959).

[17] Landbeck, F., "Pretanning with Glutaradehyde in View of Subseguent Mineral Tannage", *Lede-und Häutemarkt Gerbereiwissenschaft und Praxis*, **34**, 329～332(1982).

[18] 久保和義等，"豚革を対象としたクロム・グルタルアル

デヒド複合はめしの検討",皮革化学,**30**,99～106(1984).

[19] Seligsberger, L. et al., "New Development in Tanning with Glutaradehydes", *JALCA*, **52**, 2～16(1957).

[20] Filachione, E. M. et al., "Tanning with Glutaradehyde", *JALCA*, **59**, 281～292(1964).

[21] Vida, S. J. et al., "Washability of Glutaradehyde Chrome Tanned Gament and Glove Leather", *JALCA*, **61**, 661～669(1966).

[22] 段镇基,"油鞣革制造方法简介",河北皮革,(4),11(1984)。

[23] Elsinger, F. J., "Die Tranautoxidation und ihre Bedeutung Für die Leder-und Pelzherstellung", *Das Leder*, **32**, 189～198(1981); **33**, 129～131(1982).

[24] Gill, G. E., "Oxazolidines", *JSLTC*, **69**, 99～104(1985).

[25] Gupta, S. D., "Oxazolidines —— A New Class of Tanning Agent", *JSLTC*, **61**, 97～105(1977).

[26] Gunasekaran, A. et al., "Studies on 1, 3-Oxazolidine and 3-Hydroxyethyl-1, 3-Oxazolidine as Tanning Agent", *JSLTC*, **72**, 25～26(1988).

[27] Gupta, S. D., "Innovative Tannages for Improved Leather", *JALCA*, **82**, 166～184(1987).

[28] US 2987369(1957); US 4504271(1983); US 4314802(1979); US 4334876(1980).

[29] Williams-Wynn, D., "Zirconium Tannage —— A Review of the Literature Relating to Zirconium", *JSLTC*, **43**, 76～82(1959).

[30] Ranganathan, T. S., "Studies on Zirconium Tannage", *JSLTC*, **45**, 83～92(1961).

[31] Hock, A. L., "The Chemistry of Chrome Tannage", *JSLTC*, **59**, 181～188(1975).

[32] CSIRO, "Australian Aluminium Woolskin Tannage", *JSLTC*, **68**, 183(1984).

[33] Chain, J. T., "Some Advantages of Alum in Tanning Chemicals", *JALCA*, **60**, 681～686(1965).

[34] Manzo, G. et al., "Aluminium Tannage: Combined Tannage with Complex Aluminium Salts and Polysilic Acid", *JSLTC*, **70**, 90(1986).

[35] Covington, A. D., "The Use of Aluminium Salts in Tanning", *JALCA*, **78**, 141～142(1983).

[36] Gavend, G. et al., "The Wet Whites, A New Source Material for the Leather Industry", *JALCA*, **81**, 210(1986).

[37] Tonigold, L., "The Manufacture of Wet Whites by Tanning with Aluminium and Subsquent Operations", *Das Leder*, **36**, 170～175(1985).

[38] 水町邦彦,"アルミニウムの水溶液中の化学",皮革化学,**31**,1～11(1985).

[39] GB 1271669(1972); US 2942930(1958).

[40] Alsina, E. et al., "Comparative Study of Masked and Unmasked Tannages with Chrome or Chrome/Alurninium", *JSLTC*, **73**, 146(1989).

[41] Heideman, E. et al., "Ecffect of Masking in Tanning with Aluminium", *Das Leder*, **39**, 230～233(1988).

[42] Selvarangan, R., "Replacment of Chrome and Vegetable Tannins in Tanning Industry", *Leather Science*, **28**, 265～271(1981).

[43] 丹羽行夫,"植物鞣剤とアルミニウムによる複合鞣し",皮革化学,**33**,1～13(1987).

[44] Hernandez, J. F. et al., "Combination Tannages with Vegetable Tannins and Aluminium", *JALCA*, **79**, 182～206(1984).

[45] Lack, D., "Properties and Potential of Aluminium Tan Liguors", *Das Leder*, **32**, 93～101(1981).

[46] US 3637793(1974).

[47] Vanbeenschoten, J. J. et al., "The Production of White Leather and Boil Stable Brown Leather Using Titanium", *JALCA*, **80**, 237～242(1985).

[48] Covington, A. D., "Tannages Based on Aluminium (Ⅲ)+Titanium(Ⅳ) Complexes", *JALCA*, **82**, 1～13(1987).

[49] Swamy, M. P. et al., "Instrumental Studies on Citrate Masked Titanium Sulfate Solution", *Leather Science*, **31**, 61～71(1984).

[50] Swamy, M. P. et al., "Masking Effect of Anions on Titanium Sulphate Solutions", *JSLTC*, **70**, 90(1986).

[51] GB 1081648(1967); GB 1265696(1972); GB 1298975(1973).

[52] Vijayalakshmi, K., "Studies on Complexing Lubricants, part Ⅰ", *Leather Science*, **31**, 1～9(1984).

[53] Rao, D. et al., "A New Product for Producing Tanning Cum Fatliquoring Effects in Leather Processing", *Leather Science*, **27**, 233～235(1980).

[54] Valliappan, S. et al., "Studies on the Preparation and Use of Casein-Acrylic Graft Copdymers as Glaze Finishes for Leather", *Leather Science*, **22**, 1～9(1975).

[55] Lakshminarayana, Y. et al., "Modified Protein Binder with Improved Wet Rub Fastness", *Leather Science*, **32**, 134～137(1985).

[56] Lakshminarayana, Y. et al., "Casein Acrylic Graft Copolymers as Glaze Finishes for Leather", *JALCA*, **79**, 398～403(1984).

[57] Mohan, D. et al., "Studies of Casein-G-Poly(ethylacrylate)", *Leather Science*, **33**, 242～249(1986).

[58] US 4374872(1981), Ekert, G..

[59] Knoll, I., "Top Coats", *The Leather Manufacturer*, **2**, 22～33(1976).

[60] Walther, W., "Water-Dispersible Leather Finishes with Nitrocellulose", *Das Leder*, **30**, 161～166(1979).

[61] GB 805492(1958); US 2884336(1959); US 3048496(1962); GB 967845(1964); GB 960499(1964).

[62] GB 769730(1957); GB 900591(1962).

[63] Warson, H. et al., "The Application of Synthetic Resin

Emulsion", pp. 824～829, 1972.
[64] Speicher, W., "Polyurethanes on Leather Today and Tomorrow", *The Leather Manufacturer*, (6), 19(1972).
[65] Colby, R. E., "A Progressive Return to Water-Borne Finishes", *The Tanner*, **9**, 437～438(1975).
[66] Greif, M., "New Concept in Leather Finishes —— A Role of Urethanes", *The Leather Manufacturer*, (5), 32～33(1977).
[67] Bouchard, J., "Urethane in Leather Finishes", *JALCA*, **73**, 280～289(1978).
[68] Kedlaya, K. J., "Application of the Urethane in Leather Industry", *Leather Science*, **18**, 309～316(1971).
[69] Kumar, R., "Urethane Polymers in Leather Finishing", *Leather Science*, **31**, 138～140(1984).
[70] Zorn, B., "Polyurethane Dispersions in the Finishing of Leather", *Das Leder*, **32**, 68～73(1981).
[71] Traubel, H., "Polyurethane Dispersions", *JALCA*, **83**, 317～327(1988).
[72] Chattopadhyay, B., "Synthesis of Novel Polyurethane Cationomers and Their Application in Leather Finishing", *JALCA*, **84**, 48～56(1989).
[73] Wenzel, W., "Aqueous PUR Top Coats with Good Rubfastness", *The Leather Manufacturer*, (1), 20(1987).
[74] Bouchard, J. W., "Novel Water-Based Urethanes in Leather Finishing", *JALCA*, **81**, 191～196(1986).
[75] GB 877402(1961); GB 914354(1961); GB 964757(1964); GB 965627(1965); GB 998550(1965); GB 1063216(1967).
[76] 轻工业部皮革研究所等,"新型皮革着色材料——高分散色浆",皮革科技,(2),10～11(1978)。
[77] Quinn, K. J., "Water Based Top Laquers for Leather", *The Leather Manufacturer*, (9), 8～11, 20～24(1986).
[78] US 2693996(1956).
[79] US 3291557(1966).

pige ranliao
## 皮革染料 Leather Dyes

见染料的应用和评价。

pi he pihejin

# 铍和铍合金　Beryllium and Beryllium Alloys

马福康　中国有色金属学会


**1.　铍** …… 727
1.1.　赋存 …… 727
1.2.　性质 …… 728
1.2.1.　物理性质 …… 728
1.2.2.　化学性质 …… 729
1.3.　提取 …… 729
1.3.1.　氧化铍的提取 …… 729
1.3.2.　金属铍的制取 …… 732
1.4.　精炼 …… 733
1.4.1.　高纯氧化铍的制备 …… 733
1.4.2.　高纯金属铍的制备 …… 733
**2.　铍材的制备** …… 733
2.1.　粉末冶金 …… 733
2.2.　塑性加工 …… 735
2.3.　切削加工 …… 735
2.4.　连接 …… 735
2.5.　表面处理 …… 735
**3.　铍合金** …… 735
3.1.　铍铜合金 …… 735
3.2.　铍铝合金 …… 737
3.3.　铍镍合金 …… 737
3.4.　铍钛复合材料 …… 738
3.5.　其他含铍合金 …… 738
**4.　规格及分析方法** …… 738
4.1.　规格 …… 738
4.2.　分析方法 …… 739
**5.　安全与环保** …… 739
**6.　经济状况** …… 740
6.1.　产量 …… 740
6.2.　消费 …… 741
6.3.　价格 …… 741
**7.　用途** …… 741
7.1.　铍的应用 …… 741
7.1.1.　核技术领域 …… 741
7.1.2.　航天航空领域 …… 741
7.1.3.　精密仪器仪表领域 …… 741
7.1.4.　光声学领域 …… 741
7.1.5.　合金制备领域 …… 742
7.2.　氧化铍陶瓷的应用 …… 742
**参考文献** …… 742
**基本参考文献** …… 742


## 1.　铍

铍，[7440-41-7]，Be，原子量9.01218，原子序数4，在元素周期表中属ⅡA族。钢灰色有光泽的金属，性脆。

铍的氧化物最早为法国化学家沃克兰（L. N. Vauguelin）于1798年由绿柱石中发现的[1]。1928年德国化学家沃勒（F. Wohler）和法国化学家比西（A. A. B. Bussg）各自用钾还原氯化铍的方法分别制得单质铍。沃勒依据绿柱石的英文名Beeyl将它命名为Beryllium（Be），而比西则因铍的盐类具有甜味而取名Glucinium（Gl）。至1954年方由国际纯化学与应用化学联合会（IUPAC）正式按前者定名。1898年法国化学家勒博（P. Lebeau）用电解氟化钠-氟铍酸钠熔盐的方法制得小颗粒的铍[1]。金属铍及铍合金的生产始于本世纪20年代；二次世界大战期间由于军事工业对铍铜合金的需求以及50年代核反应堆建设对铍材的需求推动了铍工业的发展，从60年代起铍的应用开始扩展到航天和航空领域，成为公认的战略金属。

### 1.1.　赋　存

在地壳中总含量为1.3～10ppm[2]，略丰于砷的含量。已知含铍矿物有40多种，但大体可分为伟晶岩矿和非伟晶岩两类。伟晶岩矿的主要矿物为粗结晶的绿柱石，赋存于花岗伟晶岩中。绿柱石是一种铍铝硅酸盐，其通式

为 $3BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$，理论上含 BeO 近 14.0%，实际上在 8～12.0%的范围。国外伟晶岩型铍矿床的储量约占铍矿石总储量的 80%[3,4]。主要资源国和生产国有巴西、前苏联、印度、阿根廷、南非等，中国的新疆及江西等地也有。世界最大的绿柱石生产国为巴西，其储量有 350～400kt，BeO 非伟晶岩型铍矿床的储量约占铍矿石总储量的 20%。主要矿物为细粒结晶的硅铍石、绿柱石、日光榴石、金绿宝石等，赋存在石英长石脉、云英岩、片麻岩、凝灰岩、蚀变花岗岩以及接触交代矿床中。非伟晶岩铍矿以羟硅铍石为代表，其通式为 $Be_4Si_2O_7(OH)_2$，其中的氧化铍理论含量达 39～42%，但因工业矿物呈高度分散状态，氧化铍含量只有 1.7～2.5%。羟硅铍石产地主要在美国犹它州，自 1969 年开始开发利用[5]。

世界铍资源至今远未探明，1985 年美国矿务局公布世界铍资源见表 1，数据可供参考。世界总的探明储量达 400～800kt 金属铍[5]。

表 1 世界铍的储量和基本储量，t

| 地区 | 储量(探明资源) | 基本储量①(可能资源) |
|---|---|---|
| 北美 | | |
| 美国② | 28000 | 52000 |
| 加拿大 | | 25000 |
| 墨西哥 | | 2000 |
| 南美 | | |
| 阿根廷 | 28000 | 51000 |
| 巴西 | 154000 | 263000 |
| 亚洲 | | |
| 印度 | 71000 | 130000 |
| 非洲 | | |
| 莫桑比克 | 6000 | 13000 |
| 卢旺达 | 12000 | 22000 |
| 南非 | 17000 | 32000 |
| 乌干达 | 16000 | 29000 |
| 扎伊尔 | 8000 | 15000 |
| 津巴布韦 | 1000 | 1000 |
| 欧洲 | | |
| 葡萄牙 | 1000 | 1000 |
| 前苏联 | 67000 | 123000 |
| 大洋洲 | | |
| 澳大利亚 | 12000 | 21000 |
| 世界总量 | 421000 | 800000 |

① 基本储量包括当前有经济价值的探明储量、有限经济价值的储量及部分当前的次经济资源。

② 包括美国硅铍石资源。

## 1.2. 性 质

### 1.2.1. 物理性质[2,6]

铍属轻稀有金属，具有许多优异的物理、机械及核性能，铍在元素周期系中属于Ⅱ族之主族，电子组态为 2，2 或 $1s^22s^2$，化合价为 2。自然界仅存在一种铍同位素即稳定的$^9$Be。人工生产的同位素有$^{10}$Be（半衰期为 27×

表 2 铍的物理性能[2,6]

| 性能 | 数值 |
|---|---|
| 原子序数 | 4 |
| 原子量 | 9.0122 |
| 外层电子结构 | $1s^22s^2$ |
| 熔点，℃ | 1287 |
| 沸点，℃ | 2970 |
| 密度(25℃ X 射线法测定)，g/cm³ | 1.848 |
| 晶系 | 密排六方晶系 α-Be(h.c.p)<br>及体心立方晶体 β-Be |
| 晶格常数，nm | |
| α-Be | $a=22.85$ |
| | $c=35.83$ |
| | $c/a=1.568$ |
| β-Be | $T(\alpha\rightarrow\beta)=1523$k |
| | $a=25.51$ |
| 原子半径($Be^0$)，nm | 11.1 |
| 离子半径($Be^{2+}$)，nm | 3.4 |
| 原子体积，cm³/mol | 4.96 |
| 电离能($Be^0\rightarrow Be^{2+}$)，eV | 27.4 |
| 比热容(0～100℃)，J/(kg·K) | 2052 |
| 熔解热，kJ/mol | 9.80 |
| 气化热，kJ/mol | 308.80 |
| 升华热(900～1280℃)，kJ/mol | 2889.34 |
| 线膨胀系数(20～200℃)，℃⁻¹ | |
| 平行六方晶轴 | $12\times10^{-6}$ |
| 垂直六方晶轴 | $9\times10^{-6}$ |
| 凝固时的收缩率，% | 3 |
| 热导率(0～100℃)，W/(m·K) | 194 |
| 电导率(与退火铜国际标准相比)，% | 38.9～43.1 |
| 电阻率(20℃)，μΩ·cm | 3.3 |
| 反射能力(对白色)，% | 50～55 |
| 硬度(1000kg)，N/mm²(MPa) | 883～1177(90～120) |
| 声波在铍中的传播速度，m/s | 12600 |
| 电化当量，mg/C | 0.04674 |
| 中子俘获截面，cm²/原子 | $0.009\pm0.0005\times10^{-24}$ |
| 电解溶解电位 Be/Be，V | 1.9 |
| 电子逸出功，eV | 3.92 |
| 配位数 | 12 |
| 磁化率(20℃)，$10^{-6}$/kg | 1.25 |
| 热电势(与铂连接)，mV/℃ | |
| 400℃ | 9.4 |
| 600℃ | 13.8 |
| 800℃ | 18.0 |

$10^5$年)和$^8$Be(在10～15s内可自发裂变为两个α粒子)。铍的基本物理性能见表2，主要的机械性能见表3～表5。其物理性质中具有特点的是：铍质轻，密度为1.847g/cm$^3$，而弹性模量是最高的，达300000MPa，因而比刚度高；铍具有金属中最高的比热容值，同时热导性能良好，加之具有轻金属中最高的熔点和较低的热膨胀系数，从而有利于热传导并减少受热时产生的变形和应力。铍对红外线的反射率高达98.5%，对X射线的透过率为95%，比铝大17倍；声波在铍中的传播速度比钢等

表3　铍的机械性能[6]

| 机械性能 | 真空热压材 | 热挤压铍粉① |
|---|---|---|
| 抗拉极限，MPa | 310 | 562.1 |
| 拉伸屈服极限$\sigma_{0.2}$，MPa | 220.7 | 271.5 |
| 相对伸长率，% | 2.3 | 15.8 |
| 拉伸模量，MPa | $3.05\times10^5$ | $2.85\times10^5$ |
| 压缩模量，MPa | $3.03\times10^5$ | $2.87\times10^5$ |
| 泊松比 | 0.024 | 0.032 |
| 扭转强度极限，MPa | 266.6 | 556.2 |
| 扭转屈服极限，MPa | 125.6 | 97.1 |
| 切变模量，MPa | 147.2 | 144.1 |
| 损坏前扭转角度，° | 145 | 390 |
| 双剪力下强度极限，MPa | 253.1 | 420.8 |
| 无切口试样在冲击弯曲下的损坏功，J | 1.0889 | 5.562 |
| 试样在冲击拉伸下的破坏功 kgf·m$^{-2}$ | 0.194 | 0.622 |

① 位伸试样取样方向与挤压方向一致，而垂直于挤压方向的性能与热压材相近。

② 1kgf·m=9.80665J。

表4　真空热压铍的蠕变性能[2]

| 应力，MPa | 温度，℃ | 最小蠕变速率，%/h |
|---|---|---|
| 56.36 | 427 | 0.00028 |
| 69.21 | | 0.00056 |
| 85.68 | | 0.0048 |
| 102.90 | | 0.052 |
| 123.48 | | 0.142 |
| 28.74 | 538 | 0.001 |
| 33.81 | | 0.01 |
| 36.26 | | 0.06 |
| 13.72 | 677 | 0.0009 |
| 15.23 | | 0.018 |
| 18.52 | | 0.07 |
| 21.88 | | 0.28 |
| 4.46 | 732 | 0.00036 |
| 6.65 | | 0.0072 |
| 7.47 | | 0.051 |
| 9.53 | | 0.3 |

表5　真空热压铍的断裂应力[3]

| 温度，℃ | 应力，MPa | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 10h | 100h | 1000h | 2500h |
| 427 | 150.92 | 123.48 | 89.18 | 72.03 |
| 538 | 50.42 | 34.30 | 29.49 | 27.44 |
| 649 | 42.01 | 17.15 | 14.74 | 13.72 |
| 732 | 8.23 | 6.51 | 5.49 | 4.94 |
| 816 | 2.17 | 1.57 | | |

常规金属中大1倍；铍的热中子吸收截面小（0.009±0.005×10$^{-24}$cm$^2$/原子），中子散射截面大（6.1×10$^{-24}$cm$^2$/原子）而且具有（n，2n）反应能力，即一个入射中子被吸收后产生两个中子。上列的特性决定铍的专有应用领域。

### 1.2.2.　化学性质[2,6～8]

铍的化学性质介于镁和铝二者之间。在室温下金属铍表面生成的氧化膜可以防止进一步氧化。铍在空气中300～900℃温室区间的氧化速度，除过程的开始阶段外，是服从抛物线定律的，即在800℃左右氧化明显加快。纯铍在热水和冷水中都很稳定。在稍高于熔点的温度下，铍活泼地与碳相互作用而生成碳化铍$Be_2C$。铍与硅、磷及砷发生反应生成硅化物、磷化物及砷化物。铍在900℃与氮相互作用，与氨在1000℃的反应更加活泼，与氧在800℃也很快相互作用并均生成氮化物。铍不易溶于冷的稀硝酸和热的浓硝酸中。铍能溶于任何浓度的盐酸和硫酸中并可与浓碱液及热的稀碱液反应。铍在轻度加热的情况下，即可与卤素发生相互作用。

## 1.3.　提　取[3,9,10]

目前国际上铍矿山以露天开采为主。生产能力较大的是美国布拉什韦尔曼公司所属的斯波山区的硅铍石矿山，其他像前苏联、巴西、印度、阿根廷、南部非洲等国家和地区也有相当规模的机械采矿能力，但均属于绿柱石类型。中国的机械化铍矿石开采方法有露天和地下开采两种，并多属绿柱石类型。原矿可经手选和浮选两种方法进行选矿。手选主要用于结晶较大的绿柱石矿床，这是至今世界上各铍矿石生产国从伟晶岩矿床中选出绿柱石精矿的通用方法。手选精矿的BeO含量可达10%以上；浮选精矿的BeO品位可由原矿中的0.05～0.09%提高到7.7～8.3%。

### 1.3.1.　氟化铍的提取[3]

从含铍矿石中提取工业氧化铍的工艺，根据分解矿石所用的反应剂和后继工艺的不同，作为有工业实用价值的方法只有氟化物法（图1）、硫酸盐法（图2）和60年代发展起来的含铍硫酸盐萃取法（图3）。从目前应用

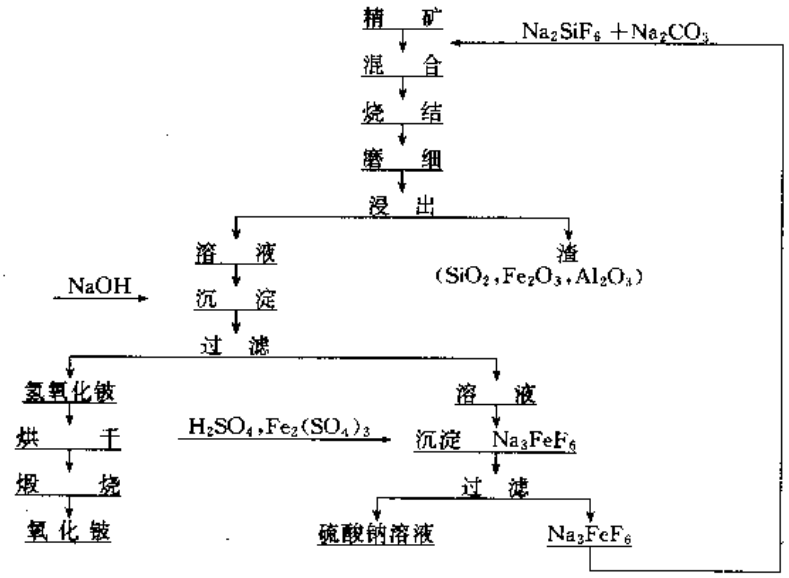



图 1 氟化法制取氧化铍工艺流程

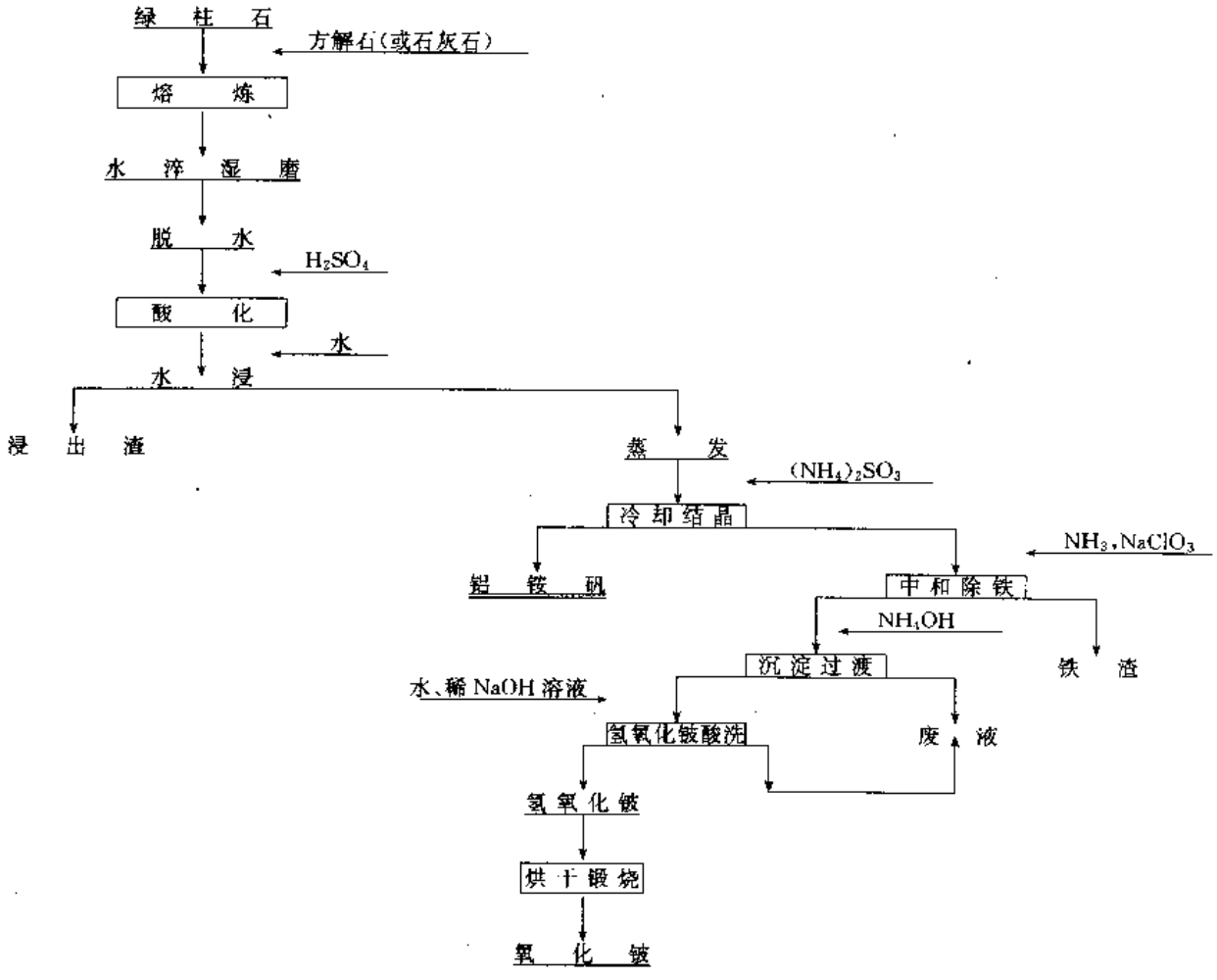



图 2 硫酸盐法生产氧化铍工艺流程

规模而论后两种方法占主要地位。

(1) 氟化物法制取氧化铍　氟化法最早为柯帕克斯(H. C. Copaux)于 1919 年提出，后经德国西门子公司的工作人员以及克拉弗林(H. Clafflin)和美国卡威斯基(Kaweck)等人的不断改进，形成世界各国曾采用典型的氟化物法，即柯帕克斯——卡威斯基法(Copaux-kaweck process)，氟化物法的工艺流程如图 1 所示。此法的特点是：工艺过程简短，腐蚀性小，维修费用少，铍回收率较高，生产成本低等。但氟化物法生产过程中毒性比硫酸盐法严重，产品质量较低。美、德、意、法等国曾用过此法生产氧化铍，现在均已停产。日本碍子株式会社 1976 年前一直用此法生产，其生产的工业氧化铍质量，%：BeO 95～96，Si＜1.2，Ca＜0.5，Mg＜0.5，Al＜0.026，Fe＜0.055，Cu＜0.1，Na＜0.5，P＜0.3，F＜1.0，灼减＜1.8。氧化铍的回收率 87～92%。

(2) 硫酸盐法制取氧化铍　生产工业氧化铍的硫酸盐法又分不加熔剂硫酸盐法和加熔剂硫酸盐法。前者为美国布拉什所创，并一直为该公司所属的工厂采用。此法的要旨是：绿柱石精矿在电弧炉中熔融之后，水淬，然后进行热处理，磨细和酸硫盐化；反应生成的硫酸盐用水进行 5 次连续逆流浸出，分离后得到含铍 13g/L 左右的硫酸铍溶液，连续通入氢氧化氨，使其中 75%的铝形成铝铵矾复盐析出，除铝后的溶液按一定比例加入乙二胺四乙酸(EDTA)和苛性钠，铍则形成铍酸钠；将铍酸钠溶液连续注入加热的水解槽中，铍酸钠即水解并析出粒状的 α 型氢氧化铍，洗涤、分离、烘干并在 900～1000℃下灼烧，即得纯度为 99%左右的氧化铍。铍回收率为 85～90%。此法已为萃取法取代。加熔剂硫酸盐法最早为德国德古萨公司(Degusa Corp.)所采用，中国目前制取工业氧化铍的方法为加熔剂硫酸盐法，工艺流程如图 2 所示。

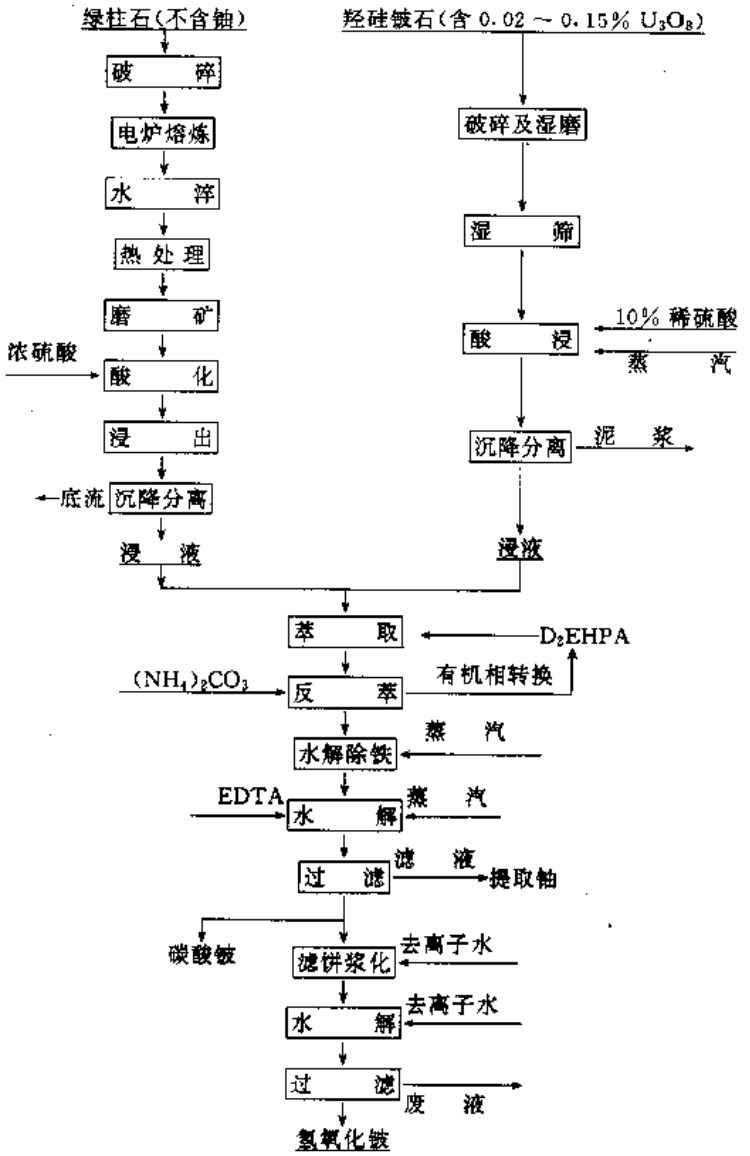



图 3　硫酸盐萃取法生产氧化铍工艺流程

中国生产的工业氧化铍的质量为，%：BeO＞96，$Fe_2O_3$＜0.7，$Al_2O_3$＜0.7，CaO＜0.2，MgO＜0.2，P≤0.1，灼减＜2.0，过程铍的总回收率75%左右。

（3）硫酸盐萃取法制备氧化铍　硫酸盐萃取法最早为美国所研究，主要为处理犹他州低品位羟硅铍石，但直到1969年才为美国布拉什韦尔曼公司设于犹他州的德尔塔工厂（Brush Wellman DELTA Utah Plant）在生产上采用。工艺流程如图3所示，此法可制得纯度较高的氧化铍（BeO99%），适宜于处理低品位矿石，并有较高回收率（大于85%），生产过程连续密闭，有利于劳动防护，有机萃取剂可反回利用，因而成本较低，已成为国际上最主要和最先进的生产氧化铍的工业方法。

### 1.3.2. 金属铍的制取

制取金属铍的方法，在生产上获得应用的只有氟化物熔盐电解法和氟化铍镁热还原法。前者主要优点是可以制备纯度较高的金属铍，所得的鳞片状金属铍含铍量可达99.5%，但生产规模由于单个设备产能小而不适于大量生产；后者制备的金属铍的纯度稍低，所得铍珠的含铍量为96～97%，是铍生产国家主要选用的方法。

（1）氟化铍镁还原法[3]　氟化铍镁还原法制备金属铍的研究工作始于本世纪30年代，其工艺的基本原理是利用氟铍酸铵在水溶液中的稳定性来提纯这种复盐，提纯后的氟铍酸铵经热分解可得到纯的无水氟化铍，然后再用金属镁在高温下还原氟化铍，便能制得金属铍。美国、前苏联及中国均采用此法生产金属铍。基本的工艺流程见图4。

由图4可以看出，首先把氢氧化铍或需要在溶解工序回收的含铍物料，放入氟氢化铵的水溶液中溶解，并用氟化铵调整溶液成分，使氟化铵的含量达到$NH_4F$：$BeF_2$=2：1所需理论量的90%。然后在加热的条件下，加入碳酸钙以除铝，加入多硫化铵以除铅、镍和铜等重金属杂质，在此基础上将溶液$NH_4F$、$BeF_2$的成分调整至理论比例，这样经过过滤、即可得到纯净的氟铍酸铵溶液。溶液再经蒸发、冷却、结晶可得到所需的氟铍酸铵晶体。后者在900～1000℃热分解后所得的氟化铍即可进入还原工序，还原时镁的加入量只能是理论值的70～75%，过量的$BeF_2$在还原过程与反应生成的$MgF_2$造渣，形成熔点低，流动性好的共熔体，以保证还原过程的稳定进行并有利于金属与渣的分离，所得的金属铍呈尺寸不一的珠球或板块状，故亦称之为铍珠。其成分为：Be 90～97%，Mg 1.5%，C 0.02～0.03%，BeO 0.1%，其他金属杂质0.2～0.5%，F 2%，还原工序的直接回收率为62%左右，总回收率可达96%。以此作为铍材制备的原料应进一步提纯，工业通用方法为在BeO坩锅中进行真空感应熔炼。真空熔炼后，铍锭的金属铍含量可提高到

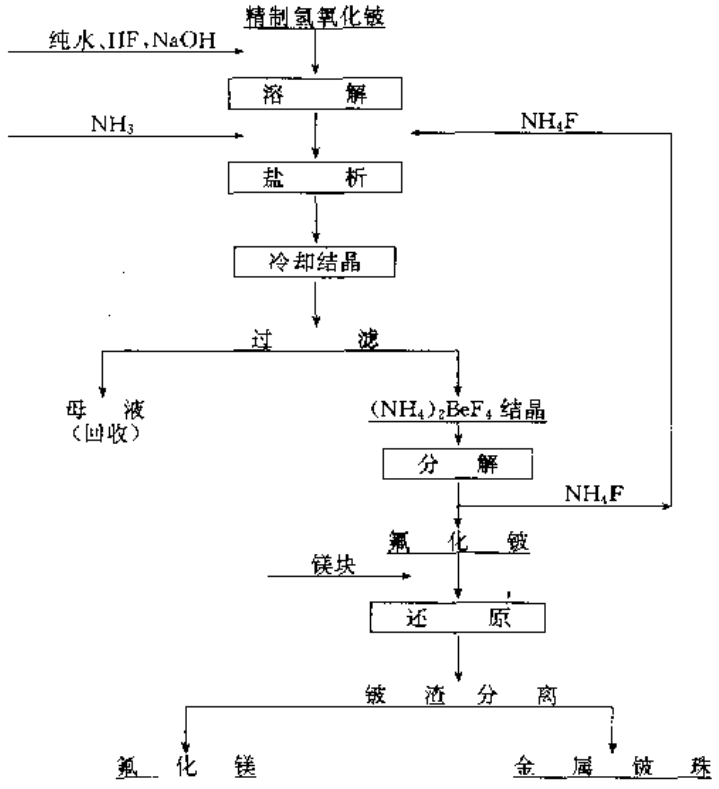



图4　氟化铍镁还原法生产金属的工艺流程

99.5%。真空熔炼的直接回收率为 90%，总回收率为 95%。

(2) 氯化铍熔盐电解法[3,10]　早在 1895 年已有关于氯化物熔盐电解法制取金属的研究成果报道。二战前德国德古萨公司已用该法生产并形成了年产 1t 的规模。战后德国的金属铍的生产设备被法国由培西尼 (Pechiney) 公司所接收，并建立了年产 15t 左右的生产能力。除德、法两国外，美、英、前苏联及日本均采用过氯化铍熔盐电解法生产金属铍[10]。工艺原理为：将工业氢氧化铍煅烧脱水后与碳按 1∶0.6 之比例混合，加焦油沥青作为粘结剂制团，并在 1000℃左右焦化，然后在电热炉中氯化，所得含有杂质的氯化铍在冷凝器中收集，并在 500～550℃经蒸馏、净化而得到纯净的氯化铍；氯化工序回收率为 75～78%；接着将氯化铍与氯化钠以 1∶1 的比例混在镍制电解槽中，以石墨为阳极进行熔盐电解，铍在电解过程在呈鳞片状析出于镍制阴极上；所得的铍鳞经水、碱、稀硝酸及水洗涤干燥后即为含铍＞99.0%的纯铍，电解铍鳞的常规成分为 Be 99.5%，O 0.2～0.4%，Al＜0.02%，Fe＜0.03%，C 0.03～0.1%，Cl 0.02～0.1%，Na 0.01%，Ni 0.075%。

电解铍鳞也要经过真空熔炼成锭以作成后续加工工序的坯料，真空熔炼后碳、氯、氧等杂质成分还可进一步降低。

图 5 为氯化铍熔盐电解法生产金属铍的工艺流程。

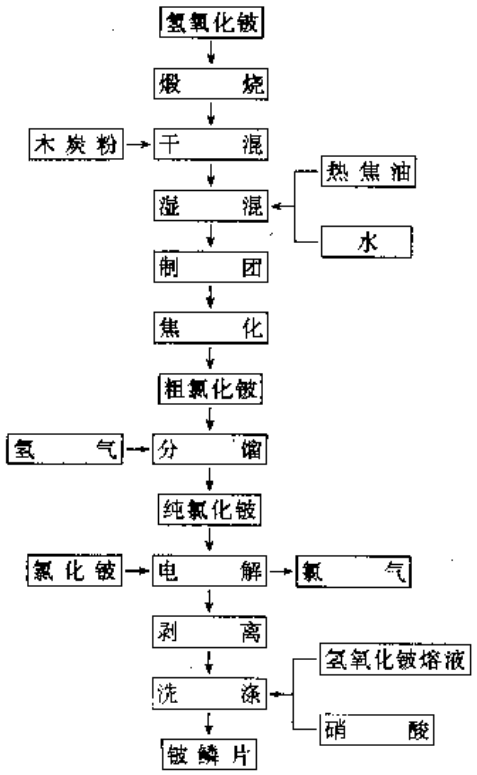



图 5　氯化铍熔盐电解法生产金属铍的工艺流程

## 1.4.　精　炼

为适应特定用途的需要，在工业氧化铍及金属铍的化学成分基础上，应进一步提高氧化铍及金属铍的纯度。

### 1.4.1.　高纯氧化铍的制备

高纯氧化铍的制备，各国采用的方法不尽相同。前苏联采用碱式醋酸铍蒸馏法，所得氧化铍中金属杂质均只含有几个 ppm，如 Fe 4～11，Al 11～25，Si 36～42，Mg＜1，Cu＜2，Ni＜7，B 0.04，是目前可制得的最高纯度的氧化铍。美国的布拉什威尔曼公司，法国的培西尼公司、日本碍子公司则采用硫酸铍重结晶法制取高纯氧化铍。中国选用的是络合-结晶法制备高纯氧化铍。因各国所用之原料纯度及具体提纯工艺的差别，所得之高纯氧化铍中之杂质含量有所不同。但 BeO 的含量均在 99.9%之上。

### 1.4.2.　高纯金属铍的制备

高温蒸馏法[110]提纯铍是获得实际应用的制取高纯铍的主要方法。其原理为当铍蒸发并在一定温度的表面冷凝时，则蒸气压力与铍相差较大的杂质大部分均可分离出去，蒸馏在 1300～1450℃的温度区间和 $10^{-5}$～$10^{-6}$×133.3Pa(mmHg)的真空下进行，坩埚为氧化铍制，冷凝器可用铝制。蒸馏后所得的金属铍纯度可达 99.98～99.99%，其中的铝锰和硅的含量会降至 $1\sim2\times10^{-4}$%。再次蒸馏还可进一步提纯。但采用这种方法制备高纯铍只限于小规模的应用，如作为标样金属的原料等特定用途。

## 2.　铍材的制备[9,11～13]

常规应用的纯铍材实际上是一种含有氧化铍质点的弥散强化微合金。因铍铸锭晶粒粗大，力学性能很差，抗拉强度仅为 20～150MPa，伸长率近于零，除在要求高纯等特定场合应用铸锭及其加工产品外，铍材多以粉末冶金方法制备。粉末冶金方法制备的铍材中，氧化铍的含量为 1.0～4.25%。氧化铍含量和晶粒度对材料的力学性能有重要的影响作用，铍材的晶粒细化可提高抗拉强度和伸长率，常用的不同等级的铍材的性能列于表 6。铍材料制备工艺流程示于图 6。

## 2.1.　粉末冶金

工业用铍基本上是以镁热还原氟化铍所得的铍珠为原料。铍珠需经真空熔炼提纯，铸成制粉用的坯锭。坯锭铣削加工成铍屑再研磨成铍粉。制备铍粉可采用球磨法、圆盘磨法和气流冲击粉碎法以及真空喷雾法。球磨法应用最早，现在主要用于废屑的回收，而喷雾法仍处于开发阶段，实际主要采用的是圆盘磨法及气流冲击法。圆盘磨法是用衬铍磨盘的圆盘磨通过气流输送进行研磨，在保

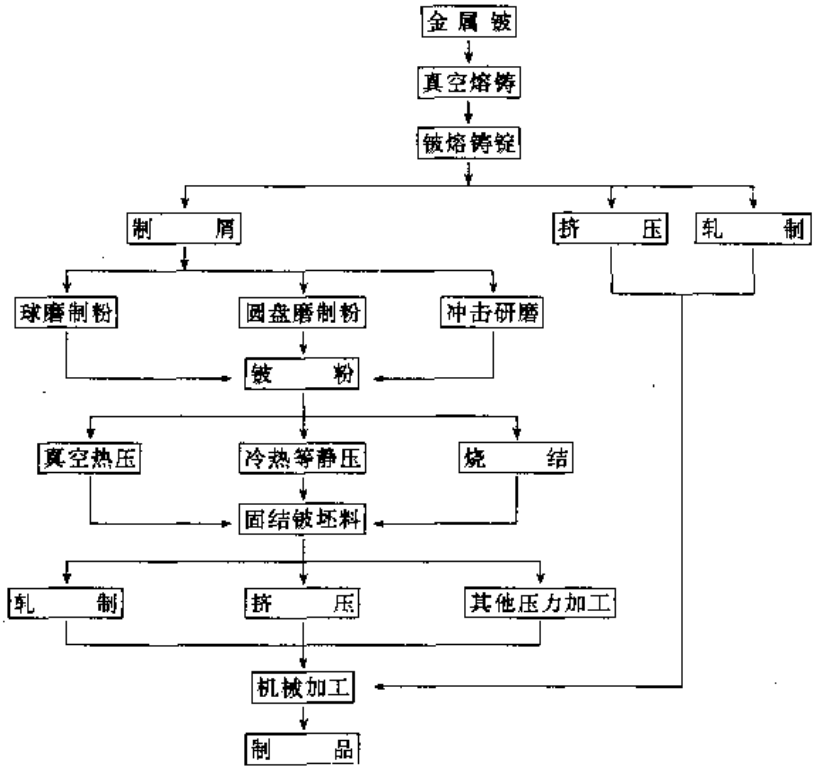



图 6 以粉末冶金为基础的铍材制备工艺流程

表 6 不同等级铍材的室温最低力学性能

| 类 别 | 级 别 | 抗拉强度 MPa | 屈服强度 MPa | 伸长率 % |
|---|---|---|---|---|
| 真空热压锭 | 标准级 | 281 | 211 | 1.0 |
| | 结构级 | 316 | 248 | 1.5 |
| | 仪表级 | 414 | 310 | 1.0 |
| | 光学级 | 248 | 175 | 2.0 |
| | 热学级 | 255 | 166 | 1.5 |
| 塑性加工材 | 中 板 | 422～458 | 211～317 | 3.0 |
| | 薄 板 | 493 | 352 | 10.0 |
| | 挤压材 | 493 | 211 | 5.0 |
| 热等静压材 | 标准级 | 352 | 248 | 3.0 |
| | 高强级 | 561 | 422 | 4.0 |

护气氛下制备铍粉。1967 年后开始引入的气流冲击制粉法是制粉工艺的重要发展，由于冲击时，压降所形成的低温以及颗粒互相碰撞的粉碎机制，利用这种方法所得的铍粉氧含量较低，颗粒的形态近乎等轴型，适于制备高性能的铍材。为了保证铍粉的纯度，在管道输送时，当气流速度超过 10m/s 时，管道的内壁，尤其是弯角部位应衬铍。除了氧含量之外，铍粉中的铁、硅、铝及镁的含量亦认真控制，除特定级别的铍材之外，应使铁的含量低于 1000ppm，并控制铁和铝的原子比为 1 左右，以形成稳定的金属间化合物，防止铝在晶界的析出。粉末研磨之后应经混合工序以获得均匀的成分，同时在混粉过程中除去 3μm 以下的高杂质含量的微粉。

铍粉固结成形的方法主要有[12]：

(1) 真空热压法 这是制备铍制品以及提供塑性加工坯料的主要方法。采用石墨模具，真空度为 0.05MPa，温度为 1000～1100℃，压力在 20MPa 之内。工业生产的铍热压锭直径可达 1800mm，重量达 5t。

(2) 热等静压法 用于铍粉固结成形的新工艺，也是固结高纯铍粉使之达到接近理论密度的有效方法，可以将铍粉直接充填入软钢包套，经抽空、脱气处理和封焊之后进行热等静压；也可以先经冷等静压，然后再将冷压坯整形放入软钢包套中脱气封焊，进行热等静压。热等静压前的冷压坯或铍粉的真空加热脱气是至关重要的环节，应在 900～950℃真空中长时间处理以脱除铍粉表面的化合物分解反应产生的氢气，否则会引起成形材料密度和性能的降低并导致在后续加热过程中的肿胀现象。铍热等静压工艺参数可选范围较宽，在 700～1025℃、70～110MPa和 1～3h 保温条件下，均可得到相对密度超过 99%的材料，而常用的压力及加热条件为 100MPa 及

1060～1095℃，由于热等静压温度低于热压温度，故所得之铍材具有细晶结构，性能也优于热压的同种材料，尤其是伸长率可由热压材的 1.5%提高到 4.9%。各向导性降低一个数量级。另外由于热等静压工艺开辟的近净形状成形方法为节约昂贵的铍原料创造了条件。目前利用热等静压工艺已可成形直径大于 510mm，长度大于 1020mm 的各种异型工件。

(3) 冷等静压-真空烧结法　冷等静压是铍粉预成形的通用手段。高于 310MPa 压力成形的坯料可承受切削整形加工。在 1200～1245℃下真空烧结成的坯料，相对密度可达 97～99%，强度接近标准级热压铍材。此法可用于制取形状比较复杂、各向同性好的产品。

(4) 冷等静压-真空热压法　适用于长径比大、形状不复杂的产品，也适于氧含量高的细铍粉的固结成形。由于对铍的微合金化理论研究的进展，热处理工艺也列入了铍材的制备领域，尤其对于在较高温度条件应用的铍材，推荐在 690℃以下的温度进行 3d 以内的长时退火，以防止铝杂质在晶界的聚集并促进进铝与铁和铍生成高熔点的金属间化合物。

## 2.2. 塑性加工

铍粉固结成形的坯料可用常规的塑性加工手段加工成棒材、管材、箔材、丝材、锻件和各种型材。铍在 450℃和 800℃左右有两个塑性峰值区，分别为温加工区和热加工区。大变形量的作业在热加工区进行，以减少变形抗力。为防止氧化，改善加工件的应力分布状况和有利于防护，热加工时应将铍坯封焊在软钢包套之中。铍的挤压温度为 850～1060℃，根据对材料性能的要求，挤压比可在 12∶1～40∶1 的区间选择。实际生产的铍挤压棒材的直径可达 127mm。板材是铍的主要应用形式，可以制备 0.025×51×51mm 到 0.5×1220×4572mm 的各种规格板材，纵横交叉轧制工艺可以保证产品性能的均匀和稳定。包套坯料应在 780～800℃进行热轧；厚度小于 1mm 的板材多在 330～540℃进行温轧，然后再冷至生成成品尺寸厚度小于 7.5μm 的铍箔，可用真空气相沉积工艺制备。锻造可显著提高铍材的强度、塑性和疲劳寿命铍的锻造温度选在 600～650℃，可采用浸石墨乳的石棉纸作为锻造润滑剂。仪表级铍材锻造后，强度和伸长率分别由 400MPa 和 1%提高到 700MPa 和 15%，旋压是制取无缝薄壁铍圆筒或铍圆环的方法。铍丝的拉制工艺亦已成熟，用挤压的棒（直径 9.5mm）为原料，在 400～420℃进行拉拔，在 0.5mm 用碳化钨模，0.5mm 以下用金刚石模，首次加工率为 12.5～25.0 可以制取直径 0.025mm 以上的各种铍丝。

## 2.3. 切削加工

铍的切削性能与灰铸铁大体相当，机加工方法也基本相同。常规的金属切削方法，以硬质合金刀具均可适用于铍。也可采用电火花切割、电化铣削和化学铣削方法。铍对缺口敏感，各种铍的结构体（含力学性能试样）在切削加工后，均应化学铣削处理，以去除表面厚约 0.1mm 的损伤层。要求尺寸稳定的精密部件尚需进行清除应力的退火和冷热循环处理以确保组织的稳定。

## 2.4. 连　接

熔焊不适用于粉末冶金铍制件。铸锭轧制的板材可用电子束焊。铍板之间的接合以及铍板与其他铍件或异质金属件的接合常用高强度环氧树脂粘接，也可用真空钎焊和机械连接方法。

## 2.5. 表面处理

铍在干燥的空气中会形成表面保护氧化膜，但在潮湿的环境中易在碳化铍夹杂处产生局部腐蚀。因此宜用铬酸盐溶液（25% $KCr_2O_3$+25% $H_3PO_4$+50% $H_2O$）浸渍处理。长期库存的铍件应涂防蚀剂（Bery L-Coat D）或用铝表面处理涂料 Inidite 涂镀，以形成表面的铬酸盐转换膜，也可用非电解镀镍方法保护表面。

# 3. 铍 合 金

## 3.1. 铍铜合金[18～20]

含铍合金中以铍铜合金最为重要并获得了广泛的应用。在 864℃时，铜中可溶解 2.1%的铍，而在室温下铍在铜中的固溶度下降到 0.2%左右。因此在 800℃左右急冷固溶处理的铍铜合金，在 315℃会析出 Cu-Be 的金属间化合物，从而提高合金强度，铍铜合金中另一重要合金元素为钴或镍，其作用在于使合金的铸态晶粒细化，防止合金的过时效现象。根据不同用途的需要可选用不同冷作硬化程度的合金，加工率越高，时效处理越短，从而可以提供变化区间广泛的性能。铍铜合金具有高强度、高电导率和高热导率，高疲劳极限、高韧性和高耐磨性等特点。同时，这种合金耐海水腐蚀、无磁性，碰撞时不发生火花，而且液态流动性好，易于铸造，可以获得具有复杂花纹结构和精细表面质量的模具。

铍铜合金属于高铜合金，其加工产品的正常成分范围为 0.15～2.10%（重量）Be，0.2～2.7%（重量）Co 或 0.2～2.2%（重量）Ni，余量是铜。铸造铍合金的铍含量稍高，为 2.85%以下。在这一成分内根据铍含量的不同成分或高强度铍铜含金和高电导铍铜合金两大类。现将中国国家标准和美国统一牌号（UNS）规定的化学成分分别列于表 7 和表 8。

中国的铍铜合金是沿用前苏联的标准而变化来的，除了铍和铜之外，还加入少量的镍和钛。而美国及其他西方国家都沿用美国的标准，在合金中添加元素主要为钴，

表7 中国国家标准规定的铍青铜化学成分（GB 5233—85）

| 牌号 | 代号 | 元素 | 化学成分，%(重量) | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Al | Fe | Pb | Si | Ni | Ti | Mg | Be | Cu | 杂质总和 |
| 2 | | 最小值 | | | | | 0.2 | | | 1.8 | | |
| 铍青铜 | $QBe_2$ | 最大值 | 0.15 | 0.15 | 0.005 | 0.15 | 0.5 | | | 2.10 | 余量 | 0.5 |
| 1.9 | | 最小值 | | | | | 0.2 | 0.1 | | 1.85 | | |
| 铍青铜 | QBe1.9 | 最大值 | 0.15 | 0.15 | 0.005 | 0.15 | 0.4 | 0.25 | | 2.10 | 余量 | 0.5 |
| 1.9～0.1 | QBe1.9 | 最小值 | | | | | 0.2 | 0.1 | 0.07 | 1.85 | | |
| 铍青铜 | ～0.1 | 最大值 | 0.15 | 0.15 | 0.005 | 0.15 | 0.4 | 0.25 | 0.13 | 2.10 | 余量 | 0.5 |
| 1.7 | | 最小值 | | | | | 0.2 | 0.1 | | 1.60 | | |
| 铍青铜 | QBe1.7 | 最大值 | 0.15 | 0.15 | 0.005 | 0.15 | 0.4 | 0.25 | | 1.85 | 余量 | 0.5 |

表8 工业铍铜合金的成分

| UNS号 | 成分，%(重量) | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Be | Co | Ni | Co+Ni | Co+Ni+Fe | Si | Pb | Cu |
| 加工合金 | | | | | | | | |
| C17200 | 1.80～2.00 | | | 0.20(最小值) | 0.6(最大值) | | | 余量 |
| C17300 | 1.80～2.00 | | | 0.20(最小值) | 0.6(最大值) | | 0.20～0.6 | 余量 |
| C17000 | 1.60～1.79 | | | 0.20(最小值) | 0.6(最大值) | | | 余量 |
| C17510 | 0.2～0.6 | | 1.4～2.2 | | | | | 余量 |
| C17500 | 0.4～0.7 | 2.4～2.7 | | | | | | 余量 |
| C17410 | 0.15～0.50 | 0.35～0.60 | | | | | | 余量 |
| 铸造合金 | | | | | | | | |
| C82000 | 0.45～0.80 | | | 2.40～2.70 | | | | 余量 |
| C82200 | 0.35～0.80 | | 1.0～2.0 | | | | | 余量 |
| C82400 | 1.60～1.85 | | | 0.20～0.65 | | | | 余量 |
| C82500 | 1.90～2.25 | | | 0.35～0.70 | | 0.20～0.35 | | 余量 |
| C82510 | 1.90～2.15 | | | 1.00～1.20 | | 0.20～0.35 | | 余量 |
| C82600 | 2.25～2.55 | | | 0.35～0.65 | | 0.20～0.35 | | 余量 |
| C82800 | 2.50～2.85 | | | 0.35～0.70 | | 0.20～0.35 | | 余量 |

注：铜和其他合金元素含量之和最低不得低于99.5%。

两者的作用都是为了细化晶粒，提高合金强度，其性能指标相差不大，加入Ti或Mg，可减少时效硬化时的晶界反应。加入Pb使合金的切削性能更为优良。

高强铍铜合金中最重要的是C17200合金，含铍1.8～2.0%，在完全时效硬化的条件下，其强度可达1500MPa，是铜合金中强度最高的。在其基础上还有改进了机加工性能的C17300合金及价格稍便宜的C17000合金。这类合金广泛用于小型电器接点、弹簧、开关、夹具、压力计的胀膜等，因为这类合金具有强度高、导电性好，而且易于成型，另外因其在碰撞时不起火花，故亦作为安全工具和石油钻探机械部件。用作小型电器部件时多以厚度为0.03～0.4mm的带材为原料。高强铍铜合金也以铸态应用，此时铍的含量稍高（约2.85%），以获得与加工合金可以比拟的强度性能，常见的C82000，C82400，C82500，C82600及C82800主要用作塑料成型的模具、海底电缆中断器外壳等。

高电导铍铜合金中C17500合金和铸态的C82000合金最为重要，其含铍为0.5%，含钴量为2.5%，抗拉强度在700～900MPa的区间，但电导率可达国际退火铜标准的40～60%。这类合金具有良好的耐磨性，加之高强度和导电导热性，故被用作电器领域中的弹簧、开关、插头以及焊接电极。在钢的水平连铸中作为结晶器等。

高电导铍铜合金 C17410 是美国布拉什威尔曼公司新开发出的品种，有较高的强度，(900MPa) 和很高的电导率 (60%)，而铍含量仅为 0.15～0.50%，其成本要比其他铍铜合金低得多，在作为弹性元件和插接件中，与其他弹性材料比较，在性能价格比上有很大的竞争力。

铍铜合金以其高性能和多品种用量逐年增加，用途逐年拓宽，现将可供选择的铍铜合金性能范围列于表 9 中。

表 9　铍铜合金性能范围[19,20]

| 性　能 | 工业合金可能变化的范围 |
|---|---|
| 抗拉强度，MPa | 240～1520(线材可高达 1590) |
| 屈服强度，MPa | 130～1420 |
| 伸长率，% | 1～60 |
| 硬度(洛氏 B 和 C) | B20～C45 |
| 电导率，%(IACS) | 15～60 |
| 熔点，℃ | 870～1070 |
| 热导率，W/(m·℃) | 90～250 |

铍铜合金本质上是含有微量杂质的铜、铍、钴三元合金。工业上通用的生产方法是将电解铜或铜屑、纯钴或铜钴中间合金及含铍约 4% 的铍铜中间合金放入电弧炉中熔炼制成的。铍铜合金也可以用纯金属互溶的方法制备，但因金属铍的价格昂贵，因而选择了首先制作铍铜中间合金的方法，这一工艺是 30 年代由 Sawyer 及 Kjellgren 所发明的，其反应原理是将氧化铍在 1800～2000℃的高温下，在铜熔池中用碳还原成金属铍并与铜熔融成为合金，反应式为：

$$BeO(s)+C(s)\xrightarrow{Cu}Be(l)+CO(g)$$

具体作业时，在电弧炉中加入氧化铍粉、铜屑、石油焦以及以往作业中生成的炉渣及炉尘。配料的成分大致是铍 4.5%、碳 6.5%、铜 81%、氧 8%，其中碳过量 10% 左右。所得之中间合金中铍的理论含量应为 5.25%，实际上由于各方面原因造成的损失，成品中间合金中铍的含量在 4.0～4.25%，另外通常中间合金中含有铁、硅、铝等杂质元素，其单个之含量不大于 0.10%。

尽管因铍铜合金制备过程中 (中间合金生产过程毒性防护问题) 进行了大量的研究工作以期找到替代的合金，但至今铍铜合金仍为电子电器工业重要结构材料，世界的年产量超过 20kt，每年的增长率为 10% 左右。

## 3.2.　铍铝合金[13,21]

以铍为基的合金系列中只有铍铝合金获得了实际应用。铍铝合金由美国自 1961 年开始研究，系指含铝为 25～43% 的铍基合金材料。应用较广的一种称为洛克合金 (Lockalloy)，含铝 38%，代号为 LX-62，其比刚度仅亚于铍。由于铍与铝几乎完全不相溶，实际上等于纯铝与纯铍的复合材料。铍铝合金是喷雾制粉经成型，挤压，再轧制成板材的。虽然其密度 (2.10g/cm³) 大于铍，但仍轻于铝，因而可作为用铍场合的第二选择材料，添加少量镁可以使洛克合金中的铝相固溶强化，商品名为 LX-59-3。洛克合金性能列于表 10，美国的“民兵”Ⅱ导弹就是采用铍铝合金挤压件作为支撑架的。铍铝合金除用于导弹、火箭、超高速结构件外，还用于电子计算机磁盘驱动器，陀螺框架和飞机制动器。

表 10　洛克合金的性能

| 牌号 \ 性能 | 抗拉强度，MPa | 屈服强度，MPa | 伸长率，% |
|---|---|---|---|
| LX-62 | | | |
| 挤压状态 | 524 | 479 | 3.7 |
| 热处理后 (16h，425℃) | 468 | 428 | 5.8 |
| LX-59-3 | | | |
| 挤压状态 | 670 | 566 | 4.3 |
| 热处理后 (10h，425℃) | 625 | 516 | 6.1 |

## 3.3.　铍镍合金[1,21]

为含铍 1.85～2.75% 的沉淀硬化合金，另外还添加 Cr、Ti 或 C 等合金元素以改善机加工、热加工性并控制晶粒尺寸。铍镍合金可以铸态和加工状态应用。工业铍镍合金的标准成分见表 11。

表 11　工业铍镍合金的标准成分

| 产品形式 | 合　金 | 成分，%(重量) | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Be | Cr | 其他 | Ni |
| 加工 | NO3360 | 1.85～2.05 | | 0.4～0.6Ti | 余量① |
| 铸造 | M220C | 2.0 | | 0.5C | 余量 |
| 铸造 | 41C | 2.75 | 0.5 | | 余量② |
| 铸造 | 42C | 2.75 | 12.0 | | 余量② |
| 铸造 | 43C | 2.75 | 6.0 | | 余量② |
| 铸造 | 44C | 2.0 | 0.5 | | 余量② |
| 铸造 | 46C | 2.0 | 12.0 | | 余量② |
| 铸造 | Master(最大值) | 6 | | | 余量③ |

① 99.4% Ni+Be+Ti+Cu (最小值)，0.25% Cu (最大值)。② 0.1% C(最大值)。③ 中间合金的铍含量亦可为 10.25% (重量) 和 50% (重量)。

加工铍镍合金的固溶退火温度为1000℃，铸造二元合金为1065℃，铸造三元合金为1090℃，峰值时效硬化温度为510℃，时间为1.5～3h，经处理后，合金的屈服强度和抗拉强度可分别达到1500MPa及1600MPa，铍镍合金因其具有强度高、弹性好、耐腐蚀和磨损，可以在200℃的温度下长期使用。故用作耐热弹簧、飞机的仪表膜盒、高度计和压力计材料，还可作为铸模及玻璃器皿的成形工具。近年来铍镍合金在机动车中的应用将继续增长，主要用于汽车安全气袋传感器系统[14]。

### 3.4. 铍钛复合材料[3,6]

美国的研究工作者在70年代对铍-钛复合材料进行了研究，这种材料利用了钛合金(6Al-4v)的抗冲击能力和铍的高模量、低密度以及铍丝的高强度，同时还利用两者在450～750℃温度范围内都具有明显的延性这一特点，使用通常的金属压力加工工艺进行生产。以单支或多支铍棒镶入钛合金基体材料中进行挤压，得到铍丝增强的复合材料，其力学性能的范围是：比例级限137～275MPa，抗拉强度755～1160MPa，伸长率1～3%，模量123～247GPa。主要试用对象是飞机发动机。

### 3.5. 其他含铍含金[1,21]

镁合金中加入0.005～0.2%的铍，可以降低合金的可燃性，减少合金的烧损并有促进杂质造渣的作用。铸造铝合金中加入0.5%的铍可以细化晶粒，改善合金的表面抛光性能，同时也可起到减少烧损的作用。银合金中加入少量铍可以防止锈蚀。

## 4. 规格及分析方法

### 4.1. 规 格

金属铍及其合金制品规格品种繁多，加之有的涉及军事用途，难以详细归纳。有关的质量标准，各铍生产国均或以公司的技术条件，或以国家标准的方式加以规范。中国已建立了绿柱石精矿、工业纯氧化铍、金属铍珠、铍铜中间合金等产品的国家标准[18,22～25]，以及一系列铍及铍铜合金制品的行业标准。对于某些特殊用途的铍材及其检测分析方法的国家军用标准，也在逐步制定。下面分别列出了第一绿柱石精矿，第二工业纯氧化铍粉末，第三金属铍珠、第四铍铜中间合金的化学成分规格。因为中国的铍制品从70年代末已开始进入国际市场，所给出的标准及规格与国外企业的技术条件具有一致性和代表性。

第一 绿柱面精矿的技术要求（GB 6899—86）

1. 按化学成分和冶炼方法的不同，绿柱石精矿可分为两类共5个品级，以精矿品位计算，应符合下表的规定：

| 类 别 | 品 级 | BeO %≥ | 杂质，%≤ | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | $Fe_2O_3$ | Ca | F | $Li_2O$ |
| 块状精矿 | 一级品 | 11 | 1.5 | 0.47 | 0.40 | 1.00 |
| | 二级品 | 10 | 2.0 | 0.50 | 0.50 | 1.20 |
| 粉状精矿 | 一级品 | 9 | 2.5 | 0.53 | 1.00 | 1.50 |
| | 二级品 | 8 | 3.0 | 0.59 | 1.20 | 1.80 |
| | 三级品 | 7 | 3.5 | 0.65 | 1.50 | 2.00 |

注：如需方另有要求，可双方议定。

2. 精矿粒度

2.1. 块状精矿

粒度不得大于100mm，其中90%大于10mm。

2.2. 粉状精矿

粒度小于0.074mm的不小于65%。

3. 精矿中不得混入外来夹杂物。

4. 块状精矿水分不大于0.5%；粉状精矿水分不大于8%。

第二 工业纯氧化铍粉末技术条件（GB 3135—82）

1. 外观

1.1. 工业纯氧化铍粉末应呈白色或浅黄色。

1.2. 产品应无肉眼可见的夹杂物。

2. 化学成分

2.1. 工业纯氧化铍粉末的化学成分应符合下表的规定：

| 产品牌号 | | | FBeO-1 |
|---|---|---|---|
| 化学成分，% | BeO ≥ | | 95 |
| | 杂质含量≤ | $SiO_2$ | 1.0 |
| | | $Al_2O_3$ | 0.7 |
| | | $Fe_2O_3$ | 0.7 |
| | | CaO | 0.2 |
| | | MgO | 0.2 |
| | | P | 0.25 |

2.2. 工业纯氧化铍的灼烧损失不得大于2%。

第三 金属铍珠的技术条件（GB 262 86）

1. 金属铍珠呈银灰色，产品无肉眼可见的夹杂物。

2. 根据用途不同，产品划分为3个牌号，各牌号的化学成分应符合下表的规定：

| 产品牌号 | | Be-02 | Be-01 | Be-1 |
|---|---|---|---|---|
| 杂质含量，%≤ | Fe | 0.05 | 0.105 | 0.25 |
| | Al | 0.02 | 0.15 | 0.25 |
| | Si | 0.006 | 0.06 | 0.10 |
| | Cu | 0.005 | 0.015 | |
| | Pb | 0.002 | 0.003 | 0.005 |
| | Zn | 0.007 | 0.01 | |
| | Ni | 0.002 | 0.008 | 0.025 |
| | Cr | 0.002 | 0.013 | 0.025 |
| | Mn | 0.006 | 0.015 | 0.028 |
| | Co | | 0.0005 | |
| | B | | 0.0001 | |
| | Cd | | 0.00004 | |
| | Ag | | 0.0003 | |
| | Mg | 1.0 | 1.0 | 1.1 |
| | Sm | | 0.00001 | |
| | Eu | | 0.00001 | |
| | Gd | | 0.00001 | |
| | Dy | | 0.0001 | |
| | Li | | 0.00015 | |

Be-01 中的杂质硼、镉、镍、铬、锰、铜、银在热中子总吸收截面不大于 128Pa 的条件下，允许单个杂质含量波动范围为 50%。铁、铝、硅、钴、锌、铅在热中子总吸收截面不大于 67.3Pa 的条件下，允许单个杂质含量波动范围为 5%。每次提供的产品允许 1/3 有铁、铬、镍、锰、硼的超限波动。钐、钕、钆、镝、锂在热中子总吸收截面不大于 53Pa 的条件下，允许单个杂质波动范围为 100%，每次供货时作抽查分析，抽查量为供货量的 $^1/_8$～$^1/_4$。

Be-02 中铁、铝、硅、铜、铅、锌、镍、铬、锰杂质总量不超过 0.10%的条件下，允许铁、铝含量波动范围为 20%，硅、铜、铅、锌、镍、铬，锰含量波动范围为 50%。

3. 产品粒度不得小于 1mm。

4. 如需方有特殊要求时，供需双方协商解决。

第四　铍铜中间合金锭的技术条件（GB 6897　86）

1. 铜铍中间合金锭表面应光洁、允许有轻微冷隔、瘤疤，不得有外来夹杂物。

2. 根据铍含量的不同，产品划分为两个牌号，各牌号的化学成分应符合下表的规定：

| 产品牌号 | 化学成分 | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 主成分，% | | 杂质含量，%≤ | | | |
| | Cu | Be | Fe | Si | Al | Pb |
| CuBe-1 | 余量 | 4.1～3.8 | 0.13 | 0.13 | 0.11 | 0.002 |
| CuBe-2 | | <3.8～3.5 | | | | |

注：铅含量由供方生产工艺保证、可不作分析。

3. 铜铍中间合金锭的重量分为 5±0.5kg 和 10±1kg 两种。10kg 的锭留两个凹槽。每条合金锭应有明显的炉号或批号。

4. 需方如有特殊要求时，供需双方协商解决。

## 4.2. 分析方法[1,26,27]

铍的现代分析方法主要是仪器分析。仪器的选择要根据铍的含量、样品基体的组分以及样品的数量。原子吸收、发射光谱、荧光分析、γ射线活化分析、分光光度分析以及自动滴定等方法是常用的铍分析方法，分析的准确度主要取决于铍样的质量。

对比用的标样仍沿用传统的，已确认可靠的沉淀法。当铍中杂质以 8-羟基喹啉在醋酸-醋酸铵缓冲溶液中沉淀排除之后，铍在氢氧化铵的作用下以氢氧化铍形式析出。铝、铁、钛、铋、钴、镍、铜、镉及锌在上述条件下均可完量地沉淀下来。铬和镁只能部分地为 8-羟基喹啉所沉淀，故最终铍的纯度还应通过对下列两个元素的校正。硅可以通过把沉淀提纯的氢氧化铍，在硫酸及氢氟酸混酸中，于铂坩中加热以形成 $SiF_4$ 除去。

合铍的矿石包括绿柱石及硅铍石中铍含量分析可采用两种方法，一是将矿石与碳酸钠熔融，然后用硫酸和氢氟加热处理以分解所有的硅酸盐，所得到的溶液再用原子吸收方法确定铍含量。另外还可用γ射线活化法，而不将矿样溶解，但分析样品及标准的颗粒组成应一致。

铍在铍铜合金中的含量分析采用磷酸盐重量法和分光光度法，也可采用原子吸收及伽玛活化分析法。为控制合金中铍、钴、镍、钛等合金元素的含量，采用直读光谱作为铍铜熔炼的炉前分析是一种简捷分析方法。

铍在铝及镍合金中的含量分析则采用原子吸收或分光光度分析法。

铍在各种溶液状态中常规用原子吸收方法测定，包括空气及水中的铍。微量铍的分析要在原子吸收中配备石墨炉，也可以用分光光度法及荧光法分析空气样中的微量铍。

由于铍材主要用于核工业和军工部门，铍中杂质的常规分析，对于保证铍材的质量是为重要的，中国已制定了铍中 22 种组分的分析方法[27]，包括：

铁、铝、铬、硅、硼、钴和银等元素采用分光光度法；

镁、锌、铜、锰、镍、铅和镉等元素用原子吸收光谱法；

锂及稀土元素钐、钕、钆、镝采用发射光谱法；

铍中氧采用脉冲加热红外吸收法；碳化铍采用电导法测定化合碳；铍中氮采用蒸馏后分光光度法或盐酸滴定法。

## 5. 安全与环保[1,8,9,13]

铍对人体呼吸道的损害，最早见于 1933 年德国和前苏联的报道。现已确认铍离子的毒性是各种工业毒害中最突出的，吸入金属铍、氧化铍、氢氧化铍、硝酸铍、氟

化铍、硅酸锌铍和铍铜合金的粉尘均会引起急性或慢性铍中毒以及在不直接接触铍尘的居民中发生的所谓近邻病。慢性铍中毒会有5～20年的潜伏期。

基于对引起铍病的污染浓度的估计，美国原子能委员会在1949年制定了铍工业卫生标准，其中规定：

(1) 铍作业区平均8h工作日内空气中含铍不得超过2μg/m³。

(2) 任何短时间内都不得有人暴露于含铍超过25μg/m³的空气中。

(3) 铍厂周围空气的呼吸带中，月平均含铍量不得超过0.01μg/m³。

自从上述标准实施以后，铍的接触浓度显著降低，发病者减少，但并未杜绝。实践证明，铍中毒发病与个体的敏感性有关。

新的统计资料提出，铍作为一种有毒物质也有使人致癌的嫌疑。因而美国劳工部所属职业安全与卫生管理局于1977年提出降低允许浓度标准的建议，其内容为：

(1) 8h工作日内平均允许接触限量为1.0μg/m³；

(2) 最高允许接触限量为5.0μg/m³(以15min取样为准)。

上述建议对铍毒的防护提出了更高的要求，无疑将使生产成本进一步增高。因此，一直存在争议，并未正式确立为法律，目前仍沿用美国原子能委员会制定的标准。中国现行卫生标准规定，作业地点空气中铍的最高允许浓度为1μg/m³。

前苏联及日本等铍生产国也有要求大致相同的规定[8,28]。

为了防止铍毒的污染，保证上列工业卫生标准的实现，必须采取严格和严密的工艺技术和组织管理的措施；工艺及设备的选择是搞好铍毒防护的基础，比较而言，湿法处理比火法处理安全得多，同时应尽量做到连续运行，实施工艺设备的密闭化、管道化和自动化；另外通风、排风是免除铍对工作人员毒害的重要手段，应合理设计产生含铍粉尘部位的局部排风及厂房整体的送排风系统，以保证工作区及过渡区和生活区空气含铍量符合安全标准；再者铍作业的工业厂房及实验室建筑设计应考虑铍毒防护的特殊要求，包括分隔不同作业浓度区域，适应全密封并保持一定负压的要求，内部装修适于经常冲洗，不易积尘等；同时应高度重视建立和执行严格的卫生管理制度，包括对作业人员防护知识及职业道德规范的教育，以及内外环境经常进行严格的监测；最后还应对工作人员的健康状况要确保必需的医学监督，包括1年至少1次的全面常规体检，铍病的早期诊断和治疗以及铍病患者及时脱离接触和病情跟踪等。

实践证明，在认真采取上列措施的条件下，铍毒的污染是可以得到有效控制的。相应地对铍病的预防，诊断乃至个体敏感性的判定方面也开展了大量工作，但目前对慢性铍病仍没有有效的治疗方法，美、中、前苏联等国均形成了铍病的诊断标准[8,28,29]。

## 6. 经济状况

### 6.1. 产 量

世界铍矿石的产能以含铍量计超过600t/a，但实际产量由于军事部门对铍及其合金需求的陡降的原因，从1988年之后有所下降，1993年的产量估计为271t(以绿柱石中含4%金属铍计)，即只发挥了50%的生产能力。表12列出了90年代初期的世界铍矿石的生产数据。从1994年开始铍合金和陶瓷在半导体、汽车、计算机、远程通讯等领域的需求增长正在抵消航天与军事部门需求下降的趋势。

表12 世界铍矿产量，t

| 国家＼年份 | 1990 | 1991 | 1992 | 1993 |
|---|---|---|---|---|
| 美国① | 4548 | 4339 | 4826 | 4939 |
| 阿根廷 | 34 | 34 | 34 | 35 |
| 巴西 | 850 | 850 | 850 | 850 |
| 津巴布韦 | 28 | 29 | 23 | 23 |
| 前苏联/独联体 | 1600 | 1300 | | |
| 哈萨克斯坦 | | | 100 | 100 |
| 俄罗斯 | | | 1100 | 800 |
| 其他 | 36 | 15 | 19 | 19 |
| 总计 | 7096 | 6567 | 6952 | 6766 |

来源：美国矿务局。

① 硅铍石矿货运量转换为11% BeO的绿柱石量。

布拉什维尔曼公司(Brush Wellman Inc，即BWI)美国铍的重要生产厂家是由矿石处理到铍金属及合金制品生产的综合性铍公司。哈萨克斯坦的乌斯特卡明诺戈尔斯克的多乌尔宾斯基工厂(Ulbinsky Metal Facfory)是另一家铍的综合生产厂。日本碍子株式会社(WGK)早期也是铍冶炼加工的综合生产厂家，日本1976年停止了国内铍冶炼的生产，现已购置了美国KBT公司的铍铜生产部分，购买BWI的氧化铍，将铍铜中间合金的生产转移至美国宾州，建立了NGK金属公司。

根据美国矿山局的预测，美国与世界的金属铍需求量在1983年到2000年期间年增长率在4～5%的区间，到2000年将分别达到540t和980t，见表13、表14。

表 13　美国 2000 年铍最终用途需求量的预测和预计，t

| 最终用途 | 1983 年 | 美国 2000 年需求量预计预测范围 | | |
|---|---|---|---|---|
| | | 低 | 高 | 可能 |
| 原子能应用 | 59 | 70 | 120 | 90 |
| 航天 | 53 | 70 | 150 | 90 |
| 电器 | 100 | 120 | 250 | 200 |
| 电子应用 | 47 | 70 | 200 | 120 |
| 其他 | 20 | 30 | 90 | 40 |
| 合计 | 279 | 360 | 810 | 540 |

表 14　美国和世界其他国家铍需求量的预测，t

| 项　目 | 1983 年 | 2000 年预测范围 | | 2000 年可能达到的量 | 1983～2000 年可能的平均年增长率 % |
|---|---|---|---|---|---|
| | | 低 | 高 | | |
| 美国 | | | | | |
| 1 次 | 279 | 360 | 810 | 540 | 4.0 |
| 2 次 | | 10 | 30 | 10 | |
| 合计 | 279 | 370 | 840 | 550 | 4.1 |
| 累积需求量（1 次） | | 5400 | 8800 | 6900 | |
| 其他国家 | | | | | |
| 1 次 | 191 | 230 | 600 | 440 | 5.0 |
| 累积需求量 | | 4200 | 4300 | 5200 | |
| 世界 | | | | | |
| 1 次 | 470 | 590 | 1410 | 980 | 4.4 |
| 2 次 | | 10 | 30 | 10 | |
| 合计 | 470 | 600 | 1440 | 990 | 4.5 |
| 累积需求量（1 次） | | 9600 | 15100 | 12100 | |

## 6.2. 消　费

美国是世界上最大的铍生产和消费国，美国对铍的消费状况基本上反映世界范围内的铍制品消费应用分配及发展趋势，表 13 给出了 80 年代中期铍在美国消费分配的数据。进入 90 年代铍的主要用途在电子器件领域，1993 年占美国的总消费的 55%，而航天方面的应用则下降到总消费的 10%，估计会保持稳定并可能略有回升，铍在军事部门的应用幅度下降，而在军事电子学方面的消费处于稳定状态。消费的形态分布为：铍铜合金占 75%，陶瓷用氧化铍占 10%，其余是金属铍。

## 6.3. 价　格

世界铍市场的价格基本为美国布拉什威尔曼公司所控制，哈萨克斯坦的乌尔宾斯基金属工厂的铍制品在走向西方市场后估计会对价格产生影响，因其生产能力已达世界铍需求量的 70%[15]。

1975 年以前，铍市场的价格基本稳定，在 1960 年和 1970 年曾出现过两次跌价，其原因是在这一阶段改进了提取工艺，实现了大规模生产，提高了经济效益。1975 年之后，由于能源费用和劳动工资增长，造成生产成本的上扬，致使各种铍产品价格提升，尤其是 1978 年以来，由于铍的消费日益增长，出现供不应求的局面，各种铍制品价格出现暴涨的势头，1983 年的金属铍 392.49 美元/kg，其他几种铍制品的价格为：真空铸造铍锭 454.3 美元/kg，铍粉（97%）392.49 美元/kg，铍铜合金（含铍量）286.65 美元/kg，氧化铍 109.37 美元/kg，80 年代中期之后主要铍业公司为防止价格暴涨造成市场的混乱以及由此而可能迫使用户寻找廉价的代用品，已开始采取稳定铍市场价格的措施。1994 年底国际市场金属铍的价格为[30]：金属铍粉（98.5%）650.48 美元/kg，真空铸锭 496.13 美元/kg，铍铜母合金 352.8 美元/kg，绿柱石（BeO>10%）75～80 美元/t[31]，对比 1983 年的价格，表明铍及其制品的价格基本上是稳定的，略有上扬。预期今后随着需求的增长，铍产品的市场价格将适度而稳定的提高，但不致出现暴涨暴跌的现象。

## 7. *用　途[3,5,6,11,14～17]

铍以 3 种形态进入各应用领域，即铍合金、金属铍和以氧化铍为主的化合物。铍的应用主要基于其一系列的优异物理机械性能，包括低密度、高弹性模量、极低的泊松比、高比热容、尺寸稳定性、良好的红外反射性和声波传导性以及高的热导率、辐照透过性与特殊的核性能。

### 7.1. 铍的应用

#### 7.1.1. 核技术领域

作为核武器的材料试验反应堆、空间及舰艇以及中子活化分析用的小型反应堆的反射层和慢化剂，也作为启动反应堆用的中子源材料和核试验中的轰击靶材料。

#### 7.1.2. 航天航空领域

用作卫星天线、宇宙飞船的隔热蒙皮、弹导头锥、电子屏蔽壳及间隔器、飞机的增强带、天线杆支撑基座以及制动器等。

#### 7.1.3. 精密仪器仪表领域

铍被确认为精密导航仪的基本结构材料，用来制作陀螺框架、加速度表、常平环、陀螺平台支架等。

#### 7.1.4. 光声学领域

铍箔用作 X 光管的窗口材料，正比计数器、闪烁计数器的封窗材料以及 X 射线能谱仪的护窗材料。用真空蒸镀法制备的 5μm 铍箔已用作高级扬声器的振动膜片。铍还作为高速磁带的传动轮。另外铍镜已成功地用于资

源、通讯和气象卫星的扫描系统和作为高速摄影机的转镜并正在推广到飞机及坦克的红外电子光学系统中去。

#### 7.1.5. 合金制备领域

作为合金化元素是铍的主要应用领域，所谓“铍合金”实质上是含铍合金。已研究过60多种元素与铍组成大量的二元系或三元系合金，但获得实际应用的主要有铍铜、铍镍和铍铝合金等。铍的加入主要起提高强度、弹性和增加抗氧化性的作用。

### 7.2. 氧化铍陶瓷的应用

氧化铍因具有熔点高、化学稳定性好、热导率高、绝缘性好等优异性能，加之对微波的透过性强，被认为是制作集成电路元件散热底板的理想材料，已获得大规模应用，并有需求不断增长的趋势。氧化铍部件还用于微波管、雷达管、固态激光装置中。氧化铍坩锅适用于特种冶金工艺，是优良的耐火材料。和金属铍一样，氧化铍具有低的热中子俘获截面，因此可用于核反应堆中作慢化剂和反射层。

## 参考文献


[1] “Kirk-Othmer”,3rd ed.,vol.3,p.803,1978.

[2] 稀有金属手册编辑委员会编著,《稀有金属手册》,上册,冶金工业出版社,北京,1992年。

[3] 中国有色金属工业总公司铍科技协作组编,《有色金属进展系列丛书·下册·第26分册·铍》,1984年。

[4] Корнат, Б. Н., “Редкие металлы —— состояние и перспективы”, Издательство《Наука》, Москва, 1979.

[5] “Mineral Facts and Problems”, U.S. Bureau of Mines, Beryllium Benjamin Petkof, 1985.

[6] 马长山主编,《稀有金属应用》,第二版,上册,冶金工业出版社,北京,1984年。

[7] Папиров, Н. Н., “Окисление и защита Бериллия”, Издательство《Металлургия》, Москва, 1968.

[8] Бурназян, А. Н., Справочник “Бериллий токсикология, гигиена, профилактика, диагностика и лечение бериллиевых поражений”, Атомиздат, Москва, 1980.

[9] 稀有金属知识编写组编,聂大钧、马福康主编,《铍》,冶金工业出版社,北京,1974年。

[10] Спицын, В. Н., “Бериллий химическая технология и металлургия”, Атомиздат, Москва, 1960.

[11] Webster, D., Floyd, D. N., “Beryllium Scienel and Technology”, vol. Ⅰ & Ⅱ, Plenum, New York, 1980.

[12] “Fourth Infernational Conference on Beryllium”, The Royal Society, London, 1977.

[13] “Encyclopedia of Material Science and Engrneering”, Michael B. Bever (ed.), vol. 1, Pergamon Press, 1986.

[14] 北京有色金属研究总院,有色与稀有金属国外动态,23~24,(1993)。

[15] 北京有色金属研究总院,有色与稀有金属国外动态,23~24,(1994)。

[16] 北京有色金属研究总院,有色与稀有金属国外动态,3~4,(1993)。

[17] 北京有色金属研究总院,有色与稀有金属国外动态,3~4,(1994)。

[18] GB 5233—85.

[19] “Guide to Beryllium Copper”, Brush Wellman Inc., Cleveland Ohio, 1993.

[20] 赵祖德等编,《铜及铜合金材料手册》,第一版,科学出版社,北京,1993年。

[21] “McGraw-Hill Encyclopedia of Science and Technology”, McGraw-Hill Book Company, 1977.

[22] GB 6899—86.

[23] GB 262—86.

[24] GB 6897—86.

[25] GB 3135—82.

[26] 冶金工业部科技情报产品标准研究所编,《锂和铍的冶金分析》,中国工业出版社,北京,1970年。

[27] 宁夏有色金属研究所,《铍化学分析方法》,1994年(内部出版物)。

[28] “ベリリウム衛生管理規定”,昭和40年(日本碍子公司内部规定)。

[29] GB 4868—85.

[30] “レアメタルニュス”,No.1753,1994.

[31] 稀有金属信息网讯,39,(1995)。


## 基本参考文献


1. Webster, D., Floyd, D. N., “Beryllium Science and Technology”, vol. Ⅰ & Ⅱ, Plenum, New York, 1980.
2. “Fourth International Conference on Beryllium”, The Royal Society, London, 1997.
3. 中国有色金属工业总公司铍科技协作组编,《有色金属进展·下册·第26分册·铍》,1984年9月。
4. “Mineral Facts and Problems”, U.S. Bureau of Mines, Beryllium Benjamin Pefkof, 1985.

pihuahewu

# 铍化合物　Beryllium Compounds

聂大钧　宁夏有色金属研究所


**1.　卤化物** …… 744
1.1.　氟化铍 …… 744
1.2.　氯化铍 …… 744
1.3.　溴化铍 …… 744
1.4.　碘化铍 …… 744
**2.　氧化物和氢氧化物** …… 744
2.1.　氢氧化铍 …… 744
2.2.　氧化铍 …… 745
**3.　其他二元化合物** …… 745
3.1.　碳化铍 …… 745
3.2.　氢化铍 …… 745
3.3.　氮化铍 …… 745
**4.　含氧酸盐** …… 745
4.1.　硫酸铍 …… 745
4.2.　碳酸铍 …… 746
4.3.　硝酸铍 …… 746
4.4.　草酸铍 …… 746
4.5.　氧乙酸铍 …… 746
**5.　有机化合物** …… 746
5.1.　二甲基铍 …… 746
5.2.　二乙基铍 …… 747
5.3.　高级烷基铍化合物 …… 747
5.4.　二苯基铍 …… 747
**6.　金属间化合物** …… 747
**7.　毒性与安全** …… 747
**基本参考文献** …… 747


铍是ⅡA族的第一个元素，其基本性质列于表1。

**表1　铍的基本性质**

| 性　质 | 数　值 |
|---|---|
| 原子序数 | 4 |
| 原子量 | 9.0122 |
| 氧化值 | 2 |
| 电子排布 | $1s^2 2s^2$ |
| 离子半径，Å | 0.31 |
| 原子直径，Å | 2.25(配位数12) |
| 电离能，eV | |
| 第一电离能 | 9.32 |
| 第二电离能 | 18.21 |
| 第三电离能 | 153.85 |
| 标准电极电位，V | $-1.85(M^{2+}+2e \longrightarrow M, 25\,^{\circ}C)$ |
| 电负性 | 1.5 |

注：1 Å = 0.1nm。

铍的电子结构决定其离子具有两个正电荷。虽然铍的化合物通常被看做是离子型的，实际上它的二元化合物是共价型，因为成键时轨道杂化。铍具有 $1s^2 2s^2$ 的电子排布，$2s$ 与 $2p$ 这两个能级之间的能差只有259.6kJ/mol (62kcal/mol)，它的一个 $2s$ 电子可能升入 $2p$ 级而形成两个线型 $sp$ 键，铍的气态卤化物就是这类线型分子。

有些简单的铍的共价化合物实际上是多聚物。由于没有足够的电子成键，这些化合物称为缺电子化合物。氢化铍和铍的烃基化合物就是这类缺电子化合物。

铍可形成多种配合物，在这些配合物结构中，它以 $sp^3$ 杂化轨道形成四面体。

$Be^{2+}$ 的电荷与离子半径比极高，为6.45。与 $Al^{3+}$ 的比值相近。铍与铝化学性质的相似性就反映了这一情况。

同样由于 $Be^{2+}$ 电荷较高，而离子半径较小，造成其周围负离子在更大程度上发生畸变，所以其含氧酸盐，如硝酸盐、碳酸盐、硫酸盐等热稳定性不高。

随着铍及铍合金在现代工业技术中应用的扩展，铍的多种无机的和有机的化合物得到了不同程度的研究。

就其在工业生产中的重要性来说，若干铍的化合物可大致排序为：氢氧化铍、氧化铍、氟化铍、硫酸铍、氯化铍、碱式碳酸铍。

一些用量较少，但因其特性而可能有特殊或潜在应用的化合物是：铍的金属间化合物，碱式醋酸铍，氧化铍，二甲基铍。

## 1. 卤化物

### 1.1. 氟化铍

(1) 性质 氟化铍，$BeF_2$[7787-49-7]，密度为1.986 g/cm³。熔融后，氟化铍类似于二氧化硅，易形成玻璃体，不易结晶化。玻璃态氟化铍加热到230℃时，瞬时转变为石英型，后者的熔点为540～590℃，沸点为1159℃。氟化铍有两种晶形：类石英型和类方英石型。类石英型的晶格常数为 $a=0.472$nm (4.72 Å)，$c=0.517$nm (5.17 Å)；类方英石型氟化铍的立方晶格常数为 $a=0.678$nm (6.78 Å)。氟化铍易溶于水，但溶解速率较慢。氟化铍易水解，所以将其溶液蒸发所得结晶煅烧后，只得到氟氧化铍 $2BeO \cdot 5BeF_2$。氟氧化铍易溶于水，熔融时亦呈玻璃状。

氟化铍不溶于氢氟酸中。溶于硫酸中，生成硫酸铍和氟化氢。

(2) 制备 将氢氧化铍溶于氟化铵的水溶液中经浓缩，制得氟铍酸铵 $(NH_4)_2BeF_4$ 结晶，再将此结晶加热分解，可以得到无水氟化铍。另一种方法是在220℃下，以无水氟化氢作用于氧化铍。

(3) 用途 氟化铍是工业生产金属铍的原料。当前，世界上几乎全部金属铍都是以镁氟化铍还原的方法生产。反应如下：

$$BeF_2+Mg \longrightarrow Be+MgF_2$$

氟化铍被认为是光学玻璃的添加剂。在核反应堆的研究中，曾大量使用过含氟化铍的熔盐系做为裂变反应的介质，其他成分还有 NaF，$ThF_4$ 和 $UF_6$。

### 1.2. 氯化铍

(1) 性质 氯化铍，$BeCl_2$[4487-17-5]，密度为1.84～1.9g/cm³。熔点为400～440℃。升华温度为477℃。氯化铍具有若干多晶形态，其相互转换取决于温度条件，多在250～415℃范围内发生。

熔融氯化铍为弱导电体，添加少量的碱金属氯化物，即可显著提高其导电性。在适当条件下，可以从熔盐中分离出氯铍酸盐，几种氯铍酸盐的熔点是：$Li_2BeCl_4$，367℃；$Na_2BeCl_4$，320℃；$K_2BeCl_4$，530℃。在气相中，氯化铍聚合成二聚物，加热时分解为单体。

氯化铍易溶于水，加热可提高其溶解度，水溶液呈强酸性。氯化铍的吸湿性强，在水蒸气及水溶液中易水解。在氯化氢气流中浓缩饱和的氯化物水溶液，即可制得水合氯化铍，其组成接近 $BeCl_2 \cdot 4.5H_2O$。

(2) 制备 氯化铍需用干法制备，其制备工艺的反应方程式如下。

$$BeO+Cl_2+C \longrightarrow BeCl_2+CO$$

其他制备方法还有以四氯化碳、一氯化硫或光气作用于氧化铍，或在800℃下氯化碳化铍。

(3) 用途 无水氯化铍与碱金属氯化物的熔盐电解用于制备和提纯金属铍；以金属钠或金属钾还原氯化铍可制得金属铍；氯化铍可用做弗瑞德－克来福特催化剂；还可用做聚合催化剂。

### 1.3. 溴化铍

(1) 性质 溴化铍，$BeBr_2$ [7787-46-4]，熔点为488℃，在473℃时升华。溴化铍易溶于水，溶液中含有水合铍离子，但不形成溴铍酸盐。

(2) 制备 溴化铍的最佳制备方法是在1100～1200℃下，以溴作用于氧化铍和碳的混合物。其他方法还有以溴作用于金属铍或碳化铍。

(3) 用途 溴化铍可用做弗瑞德-克来福特催化剂，但其效能低于氯化铍。

### 1.4. 碘化铍

(1) 性质 碘化铍，$BeI_2$ [7787-33-3]，具有多种结晶形态，低温时为斜方晶系，290～370℃之间为体心斜方晶系，370℃以上为四方晶系。碘化铍的熔点为510℃，沸点为590℃，碘化铍易溶于水，但不形成碘铍酸盐。

(2) 制备 在600～700℃下使碘化氢和氮的混合气体作用于金属铍或碳化铍，可制得碘化铍。在密闭反应容器中，以碘和铍反应也可制得碘化铍，此时必须注意排除水汽的影响，因为碘化铍极易水解。

## 2. 氧化物和氢氧化物

### 2.1. 氢氧化铍

(1) 性质 氢氧化铍，$Be(OH)_2$[13327-32-7]，氢氧化铍有3种形态：非晶形、亚稳形和结晶形。氢氧化铍极少溶于水，25℃时溶解2mg/L。新沉淀的无定形氢氧化铍易溶于酸、碱、碳酸铵中，可溶于铍的硫酸盐、草酸盐和硝酸盐溶液中，组成复盐。亚稳形和结晶形氢氧化铍在酸、碱中的溶解速率较慢。

加热时，氢氧化铍失水，150～180℃下可以得到无水 $Be(OH)_2$，220℃时可以除去结晶水的90%，要在950℃以上进行煅烧才能使之充分转化为BeO。在1300～1600℃下BeO与水蒸气作用形成氢氧化铍，所以在1200℃以上时，在气相中有 $Be(OH)_2$。

(2) 制备 以化学计量的碱量加入冷的铍盐溶液，得胶态无定形氢氧化铍，其组成为 $Be(OH)_2 \cdot xH_2O$。从热溶液中沉淀，或煮沸铍酸盐溶液，或使无定形氢氧化铍陈化，就可得到结晶形的氢氧化铍。在NaOH浓度超过

1mol/L时，沉淀出斜方晶系的结晶形氢氧化铍，碱浓度低于1mol/L时就产生四方晶系的亚稳形氢氧化铍。

氢氧化铍在pH=6时开始沉淀，pH=8时沉淀完全，pH=10～13时组成碱金属铍酸盐。与铝酸盐不同的是，铍酸盐在煮沸时，分解产生易于过滤的$Be(OH)_2$。基于此，以碱处理氢氧化铍，可以使之与大量的铝分离。

(3) 用途　氢氧化铍是由矿石中提取铍时的重要中间产物。可以把它转化为氧化铍、硫酸铍、氟化铍、氯化铍等。

### 2.2. 氧化铍

(1) 性质　氧化铍，BeO [1304-56-9]，密度因制备方法不同而异为2.86～3.025g/cm³。熔点为2530℃，沸点为3850℃。在水中的溶解度极低。氧化铍溶于熔融碱、碳酸盐和焦硫酸盐中，但不溶于碱的水溶液中。氧化铍不为氢、钾、钠、镁、铝所还原。在2000℃以上可为碳所还原，生成$Be_2C$。只有在可与之生成合金的金属存在的条件下，才能还原成金属。例如，铍铜母合金的工业生产方法，就是基于此。在有水蒸气存在的情况下，加热氧化铍，可生成挥发性的化合物。

$$BeO(s)+H_2O(g)\longrightarrow BeO\cdot H_2O(g)$$

(2) 制备　煅烧氢氧化铍、硫酸铍、硝酸铍等，可以得到氧化铍。铍的氧乙酸盐$Be_4O(CH_3COO)_6$经蒸馏、重结晶或溶剂萃取等方法提纯后，在密闭容器中升华，在200℃以上分解，得极纯的超细氧化铍。

(3) 用途　氧化铍具有高熔点和良好的化学稳定性，耐热冲击性极好，因而是优异的耐火材料，用做特殊金属材料熔化用坩埚。氧化铍陶瓷具有高比热容1050J/(kg·K)，高热导率290～330W/(m·K)，高电导率$2\times10^{14}$～$1.3\times10^{15}\Omega\cdot m$，低热膨胀系数$9.7\times10^{-6}K^{-1}$等特点，所以用于电子及微电子装置中（如大功率电子管、行波管、激光器等）做为散热材料。氧化铍陶瓷的拉伸强度为150MPa，弹性模量为345GPa。氧化铍还具有低的中子吸收截面和高的散射截面，因而在某些试验性反应堆中用做中子慢化剂和反射体。

## 3. 其他二元化合物

### 3.1. 碳化铍

(1) 性质　碳化铍，$Be_2C$ [12069-36-2]，密度2.3～2.44g/cm³。因其中游离碳的含量及分散度的不同，可能呈黄、红、棕、灰等不同的颜色。碳化铍在空气中的稳定性比石墨高，在氮气氛中约于2400℃时开始熔化，在真空中于1400℃开始分解并变疏松。在室温下与水及水蒸气作用产生甲烷；1000℃以上与氮反应，产生$Be_3N_2$与碳；碳化铍可缓慢溶解于稀酸中。

(2) 制备　铍与炭黑混合，在惰性气氛中加热至1700℃可以制得含$Be_2C$达95%的碳化铍；在氢气氛下以炭还原氧化铍，反应在1500℃下开始，1900℃下可得碳化铍，含$Be_2C$为90%；在热压条件下，将铍粉与炭的混合物加热到900℃，就可引发放热反应，若将温度升高至1400℃，更有利于反应继续进行。

### 3.2. 氢化铍

(1) 性质　氢化铍，$BeH_2$。纯度较高的氢化铍具有较高的热稳定性，在200～220℃时分解为氢和铍。以锂铝氢化物方法制得的氢化铍不稳定，分解温度降至125℃。这种氢化物定量水解，得到氢氧化铍和氢。氢化铍为三维聚合体，具有相当高的离子性质。氢化铍可用作固体火箭燃料，但其燃烧产物氧化铍有可能污染环境。

(2) 制备　不能以单质氢和铍直接化合制备氢化铍。而是以溶于醚的锂铝氢化物作用于氯化铍或二甲基铍，得到白色固体，但它只含有大约70～80%（摩尔）的$BeH_2$；在210℃下使二叔丁基铍热解，可得到含96～98%（摩尔）$BeH_2$的产物；在180℃下，于密封的试管中，以三苯基膦化氢与铍的硼氢化物相反应，所得产物中的三苯基膦化烃基硼溶于苯中而与不溶的氢化铍相分离，这一方法所得产品中$BeH_2$含量高达99.5%（摩尔）。

### 3.3. 氮化铍

(1) 性质和制备　氮化铍，$Be_3N_2$ [1304-54-7]。氮化铍为白色结晶，2200℃下熔融，在真空中于1400℃下同时分解蒸发。氮化铍为水所分解，在酸或碱的作用下，分解加速，释出氨。在空气中600℃下即迅速氧化。

在1100～1500℃下以氮直接作用于金属铍可得$Be_3N_2$。

(2) 用途　氮化铍可用做高温耐火材料，但必须防止与水汽及氧的直接作用。将$Be_3N_2$和$Si_3N_4$的混合物在1700℃和3.03MPa（30atm）下热压，可得到$BeSiN_2$。这是一种高密度、高强度的材料，其物理、化学性能与氮化铝相似，是一种陶瓷材料。

## 4. 含氧酸盐

### 4.1. 硫酸铍

(1) 性质　常见的硫酸铍的稳定组成是四水硫酸铍$BeSO_4\cdot4H_2O$ [7787-56-6]，10℃时密度1.713g/cm³。在水中的溶解度随温度的升高而增大，25℃时为29%，100℃时为45%。水溶液呈酸性。硫酸铍可溶于酒精，但不溶于丙酮。

加热时，四水硫酸铍逐步脱水，温度超过110℃时形成二水盐，在250℃时形成一水盐，甚至可形成$BeSO_4\cdot0.5H_2O$。在400～500℃时形成无水硫酸铍。无水硫酸铍

密度 2.443g/cm³。熔点在 800℃以上。

硫酸铍在 570℃以上开始分解，析出 BeO 和 $SO_3$，分解速率随温度升高而增加，充分分解在高于 1000℃以上的温度完成，最高需达 1450℃。

(2) 制备和用途　工业上，以氢氧化铍溶于硫酸中，将所得溶液进行浓缩，分步结晶，可得到四水硫酸铍结晶。

硫酸铍是制取高纯及核纯氧化铍的基本原料。

### 4.2. 碳酸铍

(1) 性质　常见的是四水碳酸铍 [60883-64-9]。氢氧化铍与大量碳酸铵化合，组成可溶性络合物 $(NH_4)_2Be(CO_3)_2$，将此溶液煮沸水解得到碱式碳酸铍的致密沉淀物，其组成为 $BeCO_3 \cdot nBe(OH)_2 \cdot mH_2O$。其中 $n=2$，3，4，5，7；$m=1$，2，3。铍能与碳酸铵组成可溶性络合盐的特性，在工业中用于除去铍化合物中的铁、铝、锰等杂质。碱式碳酸铍加热时，在 106～125℃下氢氧化物脱水，在 235～250℃下 $BeCO_3$ 分解。

(2) 制备　以二氧化碳通入含氢氧化铍的悬浮液中，可以制得四水碳酸铍 $BeCO_3 \cdot 4H_2O$。但这种化合物不稳定，只有在大量 $CO_2$ 存在的情况下才能制得。以碳酸钠作用于铍盐溶液，可以得到氢氧化铍和正碳酸铍的混合沉淀物，通常是 1mol 的 $BeCO_3$ 配 2～5mol 的 $Be(OH)_2$。

### 4.3. 硝酸铍

(1) 性质　硝酸铍 [13516-48-0]，加热时，60℃下三水盐溶解于自身的结晶水中。在 100～200℃时分解，析出水和氧化氮而得到氧化铍。充分的分解完成于 250℃以上。硝酸铍易溶于水，溶液呈正常的 $Be^{2+}$ 离子水解反应。

(2) 制备　以稍过量的稀硝酸作用于氢氧化铍或碳酸铍溶液，经结晶后，可以制得四水硝酸铍 $Be(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$。如果硝酸铍溶液较浓，则得到的硝酸铍结晶可能是三水、二水或一水化合物。在工业条件下，一般为三水化合物。

无水硝酸铍是以无水氯化铍、乙酸乙酯与四氧化二氮或与液态五氧化二氮共同反应，再进行真空分解而制得。

### 4.4. 草酸铍

(1) 性质　草酸铍 [15771-43-4]，常见的是三水草酸铍 ($BeC_2O_4 \cdot 3H_2O$) 结晶，这是 2 价金属草酸盐中唯一的可溶性盐。加热时，在 40～120℃时三水草酸铍脱水，形成 $BeC_2O_4 \cdot H_2O$；200～320℃时部分分解，生成碱式盐 $8BeC_2O_4 \cdot 5Be(OH)_2$；320℃以上时，碱式盐分解生成氧化铍。

(2) 制备和用途　将氢氧化铍或氧碳酸铍与草酸反应，所得溶液在草酸稍过量的情况下进行蒸发，得到三水草酸铍结晶 $BeC_2O_4 \cdot 3H_2O$。

草酸铍分解是在工业中用来生产高纯氧化铍的一种方法。

### 4.5. 氧乙酸铍

(1) 性质　氧乙酸铍，$Be_4O(CH_3COO)_6$。氧乙酸铍属六方晶系，密度 1.34g/cm³，分子量 406.4，熔点 285±1℃，开始升华的温度为 200℃，标准大气压下 (101325Pa) 的沸点为 330～331℃。

氧乙酸铍不溶于水，易溶于无机酸、碱和有机溶剂，如氯仿、醚、醇和苯中。

(2) 制备和用途　以醋酸作用于氢氧化铍，再将溶液加热至结晶，得到氧乙酸铍。反应为：

$$4Be(OH)_2 + 6CH_3COOH \longrightarrow Be_4O(CH_3COO)_6 + 7H_2O$$

所得氧乙酸铍用氯仿、苯、甲苯、四氯化碳等萃取，分离去除铝、铁等杂质，也可用蒸馏法对氧乙酸铍进行提纯。

将氧乙酸铍置于密闭容器中加热，升华、分解可得到氧化铍，这是制备纯氧化铍的方法之一。

## 5. 有机化合物

最为常见的有机铍化合物就是烃基化合物和芳基化合物。这两类化合物可以用卤化铍与格利雅试剂相作用，也可以与锂的烃基或芳基化合物相作用而生成。在这些化合物中，铍与分子中有机部分的碳原子直接键合。这些化合物通常为液态或低熔点固态物质，它们具有很高的化学反应性，其结构为聚合分子型。

### 5.1. 二甲基铍

(1) 性质　二甲基铍没有熔点，它在加热时挥发，由气相缓慢冷凝时，形成无色针状晶体。加热至 200℃以上时，二甲基铍先分解为中间产物 $(Be \cdot CH_3)_n$，进一步分解的最终产物为 $Be_2C$。

在二甲基铍的蒸气中同时含有单聚物、二聚物和三聚物。

二甲基铍像其他有机铍化合物一样，在空气中瞬时燃烧，遇水激烈水解，因而必须严格隔绝空气和水汽。

二甲基铍不溶于苯或甲苯，但溶于含氧溶剂如醚或四氢呋喃中，此类溶液能导电，因而可沉积出金属铍。二甲基铍与甲醇反应形成四聚物 $(MeBeOMe)_4$。

二甲基铍与二硼烷反应先生成一种不稳定的易挥发的化合物 $MeBe \cdot BH_4$，进一步反应生成 $BeB_2H_8$。二甲基铍可进行若干典型的格利雅试剂反应，如在醚溶液中与二氧化碳反应，水解后生成乙酸。

(2) 制备　以金属铍与二甲汞在 100～120℃下加热

长达90h以上，可以小量地（约1g）制得二甲基铍。如需较大量地制备，则采用含醚氯化铍进行格利雅反应。这一方法的难点在于消除残留的醚，需要长时间在真空下加热才有收效。

### 5.2. 二乙基铍

（1）性质　二乙基铍在65 C和0.133Pa（$10^{-3}$ mmHg）的条件下沸腾。在－80 C下呈玻璃状，其低蒸气压显示二乙基铍呈强缔合状态，其外推沸点为194 C。二乙基铍的热分解过程为一复杂过程，在65 C以上开始分解，190～200 C下快速分解，主要产物为乙烷、乙烯和丁烷，另有少量3-己烯、1,3-环己二烯和苯。残留物可能是$Be_3I_2Et_4$，为粘稠油状物，此残留物易水解而生成氢、乙烷和乙烯。

（2）制备　以氯化铍在醚中与乙基镁溴化物反应而制得二乙基铍。这一反应的问题也在于消除醚。方法是在0.133Pa（$10^{-3}$mmHg）的压力下使二乙基铍与二乙醚的复合物沸腾并回流24h，然后再进行蒸馏。制取二乙基铍的另一方法是在痕量氯化汞做为催化剂的情况下将金属铍与乙醚在120 C下加热48h。

### 5.3. 高级烷基铍化合物

高级烷基铍化合物有二正丙基铍、二异丁基铍、二异丙基铍和二叔丁基铍等，都是以氯化铍在醚中与相应的格利雅化合物相作用而制得。产物为无色液体，将之在0.133Pa（$10^{-3}$mmHg）下沸腾并回流而除去醚。但这一处理方法不适用于二叔丁基铍，因为无醚的二叔丁基铍是挥发性化合物，且不稳定。加热时，二异丙基铍在50 C下缓慢释出丙烷，200 C时分解加速，产生丙烯和异丙基铍氢化物，后者是一种无色、粘稠、不挥发的油状物，在220～250 C时分解为金属铍、氢、丙烷、丙烯及一种有机残留物。

二叔丁基铍在200 C下分解生成异丁烯和氢化铍。

### 5.4. 二苯基铍

二苯基铍，以氧化铍与苯基锂在乙醚溶液中反应，可制得二苯基铍，同时生成氯化锂沉淀；苯基锂过量时会生成三苯基铍酸锂。二苯基铍在160 C下分解。在像庚烷这样的非极性溶剂中，二苯基铍呈多聚物状态；但在像四氢呋喃这样的含氧溶剂中，它呈单聚物状态。

## 6. 金属间化合物

在高温下铍可与多种金属形成金属间化合物，它们的通式是$Be_{12}M$、$Be_{12}M$和$Be_{17}M_2$。其中M可以是Nb、Ta、Ti、Zr、Hf、W、Mo、Ni、Cr等。

制备这些金属间化合物，可在大约1260 C下使相应的金属粉末发生固态反应。

这些铍化物具有高熔点（1600～2000 C），低密度（2～5g/cm³），高弹性模量（220～320GPa）。它们的强度随温度而升高，在大约1260 C时达到峰值；但在常温下表现出明显的脆性。在高达1500 C下，这些铍化物中的大部分仍具有优异的耐氧化性能。但有些铍化物呈现反常行为，在较低的温度（700～870 C）下，它们会氧化而崩析。添加金属铝或镍铝金属化合物NiAl，可以解决这一问题。

铍的金属间化合物有可能用于涡轮发动机的制造。

## 7. 毒性与安全

铍及其简单化合物都会引起人体病变。大量接触时会引发皮炎、结膜炎、皮肤溃疡；大量吸入后会造成呼吸道疾病，包括细支气管炎、支气管炎和肺炎；积累性吸入会引发铍肺（berylliosis），这是一种类似于矽肺的尘肺病。造成病害的有金属铍及所有铍的简单化合物，重要的有氟化铍、氯化铍、氧化铍、氢氧化铍、硫酸铍、氧乙酸铍等。造成病害的主要形态是金属铍及这些化合物的微细粉尘、蒸气、烟雾和气溶胶。故进行这些有害物质的作业时，应设计配置适当的通风隔离装置，而且这些装置都应配有除尘设施，以防止有害物质进入大气。

在铍的化学提取、冶金及加工中，含铍的中间及最终产品以分散和暴露形态进入其周围环境，并为居民所接触或吸入时，有可能造成对居民健康的危害。因此要防止含铍的有害物质进入周围环境，其措施是隔离、通风和除尘及水的过滤、沉淀处理。此外还应防止作业者的鞋、帽、服装沾带有害物质进入生活环境。

美国规定空气中含铍浓度标准是：①作业区8h平均为2μg/m³；②任何短时间都不允许超过25μg/m³；③铍生产设施外围环境的月平均浓度为0.01μg/m³。

中国规定作业区空气中含铍浓度8h平均不得超过1μg/m³。

前苏联国家标准规定饮用水中铍含量不得超过0.0002mg/L。美国环境保护署认为由饮食渠道进入人体的铍，基本上不为人体所吸收，因而对人体不构成危害。因此不制定饮用水中铍含量的标准。

## 基本参考文献


1. Henager, C. H., Jr., Bruemmer, S. M., *Materials Science and Engineering*, A170(1993).
2. Rossman, M. D. et al., "Beryllium, Biomedical and Environmental Aspects", Williams & Wilkins, Baltimore, 1991.
3. Trotman-Dikenson, A. F. (ed.), "Comprehensive Inorganic Chemistry", Pergamon Press, Oxford. London. New York. Paris, 1973.
4. Сидина, Г. Ф., Зарембо, Ю. П., Бертина, Л. Э., "Бериллий: химическая технология и металлургия", Атомиздат, Москва, 1960.

pijiu

# 啤　酒　Beer

陈有容　上海水产大学食品学院
杨榕生　上海江南啤酒厂

1. **概述**…… 749
2. **啤酒的类型**…… 750
2.1. 下面发酵啤酒…… 750
2.2. 上面发酵啤酒…… 750
2.3. 低热值啤酒…… 750
3. **啤酒的特征**…… 751
3.1. 啤酒的主要化学组成…… 751
3.2. 啤酒的营养价值…… 752
3.3. 啤酒的病害…… 752
4. **啤酒酿造物料**…… 753
4.1. 麦芽…… 753
4.1.1. 酿造用大麦…… 753
4.1.2. 麦芽制备…… 753
4.2. 酒花…… 756
4.3. 酿造用水…… 757
4.4. 辅助原料…… 758
4.5. 啤酒酵母…… 758
5. **啤酒生产**…… 758
5.1. 麦芽粉碎…… 759
5.2. 辅助原料的预处理…… 760
5.3. 糖化…… 760
5.3.1. 煮出糖化法…… 761
5.3.2. 浸出糖化法…… 762
5.3.3. 混合法…… 762
5.4. 糖化醪分离…… 762
5.5. 麦芽汁煮沸…… 763
5.6. 麦芽汁的处理…… 764
5.7. 发酵…… 764
5.7.1. 上面发酵…… 764
5.7.2. 下面发酵…… 765
5.8. 啤酒染菌…… 766
5.9. 贮酒…… 766
5.10. 啤酒过滤…… 767
5.11. 啤酒包装…… 767
5.12. 啤酒酿造新技术进展…… 768
6. **成品啤酒的质量指标和检测方法**…… 769
6.1. 成品啤酒的质量指标…… 769
6.2. 成品啤酒的检测方法…… 770
7. **啤酒厂辅助设施**…… 770
8. **环境保护**…… 771
9. **经济概况**…… 771
**参考文献**…… 772
**基本参考文献**…… 773

## 1. 概　述

啤酒是以含淀粉的物料、酒花和水为主要原料制成的浸出液经酵母发酵而成的一种含酒精饮料。最广泛使用的含淀粉物料是用大麦制成的麦芽。经适当粉碎的麦芽与水混合后通过糖化、过滤等步骤得到的含有糖类、蛋白质及其分解产物和多种可溶性物质的浸出液称为麦芽汁，在麦芽汁中添加酒花并经煮沸之后经过酵母的发酵即成为啤酒。但此时的啤酒尚不能饮用，还需经过一系列的后处理使之风味成熟，外观和稳定性得到改善，才能成为成品啤酒。

酿制含酒精饮料的历史几乎与人类的文明史一样久远，无论在何种文明中，都会发现酿制含酒精饮料的印迹。最初的含酒精饮料是以自然存在的含糖材料酿制的，如龙舌兰汁、槭树汁、葡萄汁、野蜂蜜等。啤酒的酿制要求有较高形式的文明，即人们已建立了农业，开始栽种某种谷物。不过，以大麦和二粒小麦发酵酿制的饮料远远早于有文字记载的历史，据考证，在8000多年以前底格里斯河与幼发拉底河流域的居民已经用大麦酿制啤酒，当时啤酒在这一地区的经济与生活中占有重要地位。后来，

啤酒酿造艺术传入古埃及，并通过波斯帝国传入欧洲。

啤酒酿造的历史虽然非常久远，但直至19世纪70年代，著名科学家Louis Pasteur和Emil C. Hansen对酵母发酵的研究以及微生物纯培养与分离技术的建立才为其奠定了科学的基础。从20世纪20年代开始，随相关科学与技术的发展和工业水平的提高，啤酒酿造原理的研究不断深入，酿造技术迅速提高，尤其是分子生物学、遗传学和计算机的普遍应用，使啤酒酿造科学与技术发生了巨大的改观。

在中国，啤酒是一种外来酒种，至今只有不足百年的酿造史，至新中国建立时，啤酒年产量不足10kt。新中国建立后，啤酒生产得到迅速的发展，尤其从70年代后期始，更是以惊人的速度发展。1978年全国啤酒产量为400kt，至1993年已达到11900kt，为1978年的29.75倍，15年中平均增长192%[1]。从1993年开始，中国已成为世界第二大啤酒生产国，按目前的发展速度，预计在2001年左右将成为世界第一大啤酒生产国。

## 2. 啤酒的类型

啤酒种类繁多，各种啤酒在强度、色泽、乙醇含量、苦味和风味特征等各方面都有所不同，还没有一种方法能将其系统而全面地进行分类。按传统的方法，可将啤酒分为下面发酵啤酒与上面发酵啤酒两大类。从20世纪60年代开始，传统类型的啤酒种类有减少的趋势，但新的品种，尤其是新酿造技术的出现，可能使这种分类方法不再适用。

### 2.1. 下面发酵啤酒

这一类啤酒采用煮出糖化法制取麦芽汁，以下面发酵酵母进行发酵，主发酵之后的啤酒要经过长时间的低温贮存。在世界啤酒消费量中，这一类啤酒占绝大部分，中国所产的啤酒目前全部是这一类啤酒。按其产地，著名的种类有以下几种。

(1) 彼尔生型(Pilsner)啤酒　彼尔生型啤酒是一种浅色啤酒，原麦汁浓度通常为11～12%，乙醇含量为3.9～4.7%。酿造用水的硬度很低，所含无机盐很少。所用的麦芽溶解适中，在80℃焙焦4～5h。酒花添加率很高，可达4000g/kL以上。在彼尔生(Pilsen)当地采用三次煮出法糖化制备麦芽汁，而其他地方则采用二次煮出法，以低温长时间发酵。发酵之后嫩啤酒要在低温下经长时间(2～3个月)的贮存。全世界总的啤酒消费中，70～80%为这一种浅色的贮存啤酒。

(2) 多特蒙德(Dortmund)啤酒　多特蒙德啤酒也是浅色啤酒，乙醇含量3.9～4.7%，酒花香味和苦味不如彼尔生型啤酒突出，但酒体和口感比彼尔生啤酒醇厚。酿造用水硬度较高，碳酸盐、硫酸盐和氯化钙含量较高，麦芽溶解程度比彼尔生啤酒所用的麦芽高。采用二次煮出法糖化，酒花添加率低于彼尔生啤酒。主发酵之后的嫩啤酒在低温下经3～4个月的贮存。

(3) 慕尼黑(Munich)啤酒　慕尼黑啤酒是一种深棕色的啤酒，具浓郁的麦芽香味，酒体厚实而稍带甜味，酒花香味不及浅色啤酒突出，苦味较轻。原麦汁浓度一般为12%，但出口酒为16～18%，乙醇含量3.2～6.3%。以典型的深色麦芽为原料，酿造用水碳酸盐含量较高，但其他无机盐类则较低。采用三次煮出法糖化，酒花添加率较浅色啤酒低。主发酵之后的嫩啤酒经3～5个月低温贮存。属于这一类的其他深色啤酒有时还采用焦糖麦芽或焦麦芽，以增加啤酒的色、香、味。

### 2.2. 上面发酵啤酒

这一类啤酒习惯上采用浸出糖化法制取麦芽汁，以上面发酵酵母进行发酵，发酵温度较下面发酵高，主发酵之后的啤酒没有后发酵与长时间的低温贮存，而是通过二次发酵与短时间的后熟处理装瓶，而且某些种类的啤酒要采取一些特殊的后处理方法。这一类啤酒在世界啤酒消费中所占比例很小，主要生产国为英国、比利时，美国和澳大利亚也有少量生产。著名的种类有以下几种。

(1) 爱尔(Ale)啤酒　爱尔啤酒是一种浅色啤酒，具有十分突出的酒花香味，乙醇含量5.1～5.7%。最著名的爱尔啤酒产于英国的巴登(Burton-on-Trent)地区，该地区酿造用水硫酸钙含量较高，其他地区生产爱尔啤酒时需在酿造的水中添加硫酸钙。这种啤酒生产中一个特点是除了在制取麦芽汁时添加酒花外，啤酒贮存时添加较多的干酒花(1000～2000g/kL)，使成品啤酒具有突出的鲜酒花风味。爱尔啤酒有浅色(苦型)与柔和型两种类型，前者较苦，口味较干，而后者则稍甜。

(2) 烈性黑啤酒　也称斯道特(Stout)啤酒，是一种颜色非常深的啤酒，略带焦味，麦芽香味很足，乙醇含量6.3～8.3%，原麦芽汁浓度12～20%。有干和甜两种，取决于焦麦芽、焦糖麦芽和酒花添加率以及发酵度的不同。贮存时间达6个月，而且往往采用瓶中发酵的方法。

(3) 兰比克(Lambic)啤酒　兰比克啤酒产于布鲁塞尔，为比利时现存少数几种上面发酵啤酒之一，通常以60%的大麦芽和40%的小麦为原料，酒花添加率很高。发酵的时候，除啤酒酵母外，还要用野生酵母、乳酸细菌进行多菌种发酵，发酵与贮酒在同一容器内完成。贮存期为2年以上。

### 2.3. 低热值啤酒

啤酒的热量主要来自啤酒中的乙醇和糖类两组分。单位体积(或重量)啤酒中所含热量低于正常啤酒的称为低热值啤酒，包括低(无)醇啤酒和低糖啤酒两种。

低醇啤酒出现于美国禁酒时期。以后，由于各国对酒后驾驶的严格检测与禁令及世人对营养与健康的日益关

心，促使啤酒酿造者和研究人员不断探索生产低醇啤酒的方法。

生产方法大体有如下几种：中断发酵、将啤酒煮沸以使酒精蒸发、真空蒸馏、反渗透和超滤。啤酒中的部分风味物质要依靠发酵形成，而且均为挥发性强的物质。中断发酵制成的酒香味不足，而煮沸与蒸馏的方法则不可避免地造成风味物质的损失。反渗透有助于克服上述弊端，但所需设备较复杂，生产条件苛刻。采用超滤技术，通过选取适当的过滤介质，正确控制压力与时间等条件，可以将啤酒的乙醇含量降到较低的水平而风味损失无几。

乙醇含量正常而糖类含量低也使啤酒热值降低。这一类啤酒也可用两种方法生产。第一种为酶法，在糖化和发酵过程中添加适当的酶，使碳水化合物进一步分解，由酵母转化为乙醇和二氧化碳，从而降低成品啤酒中糖类的含量。第二种为利用特殊的酵母菌种，以现代遗传学方法如细胞融合技术培育的菌种具有利用多糖的特性，发酵之后同样使啤酒的糖类含量降低。

近年中国市场上的干啤酒就是一种低糖啤酒，基本上采用酶法生产，但酒精含量偏高。

## 3. 啤酒的特征

啤酒的特征因啤酒类型与产地而异，表1为几种啤酒的部分特征[12]。评判啤酒质量的特征，还包括风味（气味与味道）、外观（色泽、透明度）、口感等感官特性与泡沫性能（泡沫形成量、持久性及是否挂杯）。啤酒最重要的特征为风味。目前尚无理化检测方法，仍要依靠品尝来评定。为了更客观地评定，曾做过许多尝试，以数学方法作为辅助手段。

### 3.1. 啤酒的主要化学组成

啤酒酿造所用原料和工艺很不相同，因此其化学、物理组成差异很大，不可能用统一的数字范围表示。啤酒的化学成分，除水之外，对啤酒质量有较大影响的成分可概括如下。

（1）乙醇　乙醇是发酵的主要产物之一，但其本身对啤酒质量并无重大影响。除低热值啤酒以外，传统的啤酒往往以原麦汁浓度作为划分等级与种类的标准之一。乙醇是啤酒热量的主要来源，又是增加啤酒粘度和泡沫粘度使泡沫具有细腻性的必要成分。一般12°P的啤酒乙醇含量不低于3.5%。

（2）二氧化碳　啤酒中二氧化碳的含量取决于贮酒温度与压力，一般在0.35～0.45%，贮酒时人工充气的啤酒含量可高达0.70%。二氧化碳使啤酒具有“杀口”感，是啤酒能够起泡的先决条件。

（3）碳水化合物　啤酒浸出物中80%为糖类，其中主要为糊精和β-葡聚糖，还有微量的麦芽三糖和麦芽四糖。碳水化合物是啤酒热量的主要来源之一。糊精和β-葡聚糖本身无味，但可作为其他呈味物质的载体，而且可使啤酒具有一定的粘度，对啤酒的泡沫性能和醇厚感有影响，但含量过高则使啤酒有不爽口的感觉，容易产生混浊与沉淀。

（4）含氮化合物　啤酒浸出物中除碳水化合物外，含氮物质约8～10%，占第二位。其中高分子氮约20～30%，中分子氮约40～50%，其余20～30%为多肽、氨基酸、酰胺等。啤酒中氨基酸达18种。

（5）其他非挥发性成分　啤酒中还含有少量酒花树脂、多酚化合物、脂类、色素物质以及柠檬酸、苹果酸、丙酮酸、葡萄糖酸、乳酸、琥珀酸、草酸和酒石酸等有机酸，另外有各种无机盐和维生素（见3.2.）。

（6）挥发性成分

① 高级醇　主要有异戊醇、苯乙醇、丙醇、异丁醇等。

② 酯类化合物　主要有乙酸乙酯、乙酸异戊酯、乙酸苯乙酯、丙酸乙酯、己酸乙酯、辛酸乙酯等。

③ 羰基化合物　包括各种醛类及酮类化合物，主要有乙醛、丙酮、双乙酰、乙偶姻。其中比较重要的两个

表1　啤酒的特性

| 特　征 | 中国青岛啤酒 | 捷克彼尔生啤酒 | 美国下面啤酒 | 丹麦彼尔生啤酒 | 英国爱尔啤酒 | 英国斯道特啤酒 | 慕尼黑勒文啤酒 | 德国多特蒙德啤酒 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 原麦汁浓度，°P① | 12.2 | 12.1 | 11.5～12.0 | 10.6 | 15.0 | 21.1 | 13.3 | 13.6 |
| 真正浸出物，°P | 4.7 | 5.3 | 5.5 | 3.1 | 5.0 | 8.7 | 6.4 | 5.5 |
| 乙醇含量，%（体积） | 3.8 | 4.4 | 4.3～4.7 | 4.7 | 6.6 | 7.2 | 4.4 | 3.8 |
| 蛋白质含量，%（重量） | 0.2 | | 0.28～0.35 | 0.3 | 0.6 | 0.8 | 0.5 | 0.6 |
| 二氧化碳，%（重量） | 0.44 | | 0.53 | 0.50 | 0.40 | 0.41 | | 0.42 |
| 色度（EBC）② | 9 | 10 | 2.7 | 5 | | | 40 | 8 |
| 瓶中空气，ml | | | 1.5 | 2 | 8 | 10 | | 6 |
| pH值 | 4.48 | | 4.25～4.50 | 4 | | | | |
| 真正发酵度，% | 61 | - | 60～75 | 69 | 66 | 59 | 48 | 60 |

① °P为柏拉图，浸出物浓度相当于蔗糖的重量百分数。

② EBC为欧洲啤酒酿造协会法。

化合物为乙醛和双乙酰，是乙醇发酵时的副产物，对啤酒风味有重要影响。

④ 含硫化合物 主要有微量的硫化氢、二氧化硫、硫醇及二甲基硫等。

⑤ 挥发酸及其他成分 主要是乙酸、丁酸、己酸、辛酸、异戊酸、乳酸，酒花中的挥发性成分以及焦香素形成过程中的其他产物等等。

## 3.2. 啤酒的营养价值

啤酒首先因其具有怡人而清新的风味作为一种饮料被世人饮用，但从20世纪50年代开始，它的营养功能日益受到重视。啤酒含有相当高的热量，素有液体面包之称，但其热量又不十分高，355ml一瓶（罐）的啤酒（原麦芽汁浓度10.7°P），约产生560kJ（135kcal）热量，而正常情况下成人每日通过食物摄入的热量为10000kJ（2400kcal）左右。除热量外，啤酒可提供人体所需的矿物质（见表2[3]）和丰富的B族维生素等（见表3[4]）。啤酒中所有的营养物质均处于溶解状态，易被吸收，而且不含脂肪，所以被认定为一种营养食品。对一些需要控制钠摄入量的疾病如心脏病、高血压、肾与肝功能失调，啤酒可作为医疗辅助食品，还具有利尿功能，能刺激胃酸形成，提高食欲。

表2 啤酒的矿物质，mg/L

| 矿物质 | 中国武威啤酒 | 德国啤酒 | 瑞士啤酒 |
|---|---|---|---|
| 钙 | 40 | 33 | 21 |
| 镁 | 100 | 114 | 94 |
| 钾 | 140 | 476 | 458 |
| 钠 | 83 | 35 | 125 |
| 铁 | 1.0 | 0.02 | 0.4 |
| 锰 | 0.1 | 0.2 | |
| 铜 | 0.1 | 0.19 | 0.3 |
| 铝 | | | 0.3 |
| 锌 | 2.1 | 0.1 | |
| 钴 | | | 0.01 |
| 硒 | 4.2 | | |
| 磷 | 240 | 860 | 675 |

表3 啤酒的维生素

| 名 称 | 含量，mg/L | 1L啤酒可提供的最低需要量，% |
|---|---|---|
| 硫胺素($B_1$) | 0.01～0.015 | 1～40 |
| 核黄素($B_2$) | 0.31～0.32 | 19～63 |
| 泛酸($B_3$) | 0.84～0.98 | 无最低需要量 |
| 烟酸($B_5$) | 4.6～5.4 | 27～83 |
| 吡哆醇($B_6$) | 0.44～0.51 | 20～50 |
| 生物素 | 0.007 | |
| 肌醇 | 27.5～31.5 | |
| 氰钴胺素($B_{12}$) | $(0.092\sim0.14)\times10^{-3}$ | |

由饮酒摄入酒精，对人的行为与反应和对身体健康均有不良影响，但与其他烈性酒相比，啤酒的影响小得多。这不仅由于啤酒的乙醇浓度很低，也由于在正常情况下它的饮用方式与速度与烈性酒截然不同，只要不在短时间内大量饮用，就可避免酒精带来的种种不良影响。

## 3.3. 啤酒的病害

灌装之后的啤酒如原有特性和品质发生了变化，造成啤酒质量变坏，就称为发生了病害。相对于现代的啤酒酿造技术而言，主要的病害有混浊（或失光）、老化和喷涌现象。

（1）混浊 灌装之后的啤酒随存放时间的推移，酒液失去光泽感，透明度下降，继而形成白色沉淀，啤酒的胶体稳定性被破坏。

造成这种现象的起因有两种。一种属生物学性质，即成品啤酒中有微生物生长，如啤酒酵母、野生酵母或某些细菌，由这一种原因造成胶体稳定性破坏的同时也造成风味变坏。但现代的酿造技术已完全可以克服这一起因。另一种起因属物理化学性质，由氧化、某些重金属离子、冷藏和加热引起，在啤酒中形成了不溶性的聚合物，这类聚合物起初以极为细小的颗粒析出，酒液出现失光或混浊现象，而且表现为温度可逆性，即在低温下出现，恢复常温后这种现象复又消失。但随聚合物的不断形成及聚合度的增加，逐渐变成永久性混浊并形成沉淀。这类聚合物有富含硫的蛋白质，表明啤酒中含氢硫基（-SH）的蛋白质或多肽在氧化条件下由于二硫键（—S-S-）的形成使分子量加大而失去溶解性。还有由蛋白质、多酚化合物和葡聚糖形成的复合物。氧的存在会促进这类聚合物的形成，铁、铜、锡等重金属也起催化作用。随着啤酒酿造设备与技术的进步，成品酒和容器内顶部空间中的氧含量以及金属离子的含量可以控制在极低的水平上，而且成品酒无需再经过巴氏杀菌，因而这种病害已在很大程度上得到控制。

（2）老化 老化是成品啤酒在存放中逐渐失去原有的清新风味，产生某些特殊的异常风味，从而使啤酒风味变坏的现象。由于氧化会加速啤酒的老化，故老化味也称氧化味。

造成老化的原因之一，是啤酒中形成挥发性不饱和醛类，例如老化啤酒的纸板味就与反-2-壬烯醛的形成和浓度有关。不饱和醛类的形成机理十分复杂，有待进一步研究，据已知的研究结果，啤酒中的高级醇被焦香素氧化为醛类，再进一步形成不饱和醛类，在这种反应中分子氧并不直接参与反应，而是改变了焦香素的氧化还原状态。

造成啤酒老化另一种异常风味——日晒味的原因，是由于异 α-酸裂解形成硫醇化合物，而光照会加速这类反应，可见光谱中的蓝-绿区域（420～520nm）具有这种光化学活性。前面叙及的氧含量的控制、避免巴氏杀菌、以硅胶作为助滤剂以及某些酒花制剂如四氢 α-酸的应用等均有助于在一定程度上使啤酒的老化得到控制，但由于造成啤酒出现老化味的物质均由啤酒必须的风味物质形成，从目前的情况看尚无法从根本上加以克服，只能推迟老化味的产生。

（3）喷涌　喷涌为啤酒的另一种病害，即容器开启后，瞬间有大量泡沫涌出，甚至出现喷出的现象。

可能造成这一现象的原因很多，按目前的理论，主要原因是大麦在贮存之前未干透，大麦与麦芽在贮存过程中受潮而招致镰孢霉菌和曲霉菌中某些菌的生长，这些菌的代谢产物如多肽、多肽与葡聚糖的复合物作为晶核，在容器开启时，瞬间形成大量 $CO_2$ 泡沫，而形成喷涌现象。但同样的酒并不一定在所有的瓶中都发生喷涌现象，而且在新瓶和回收后重复使用的瓶中发生率不一样。因此，必然还有某他因素在起作用。要完全鉴别镰孢霉和曲霉菌属中各种不同的种几乎还不可能，而造成危害的仅为少数几种菌，给研究和克服这一现象带来很大困难。

## 4. 啤酒酿造物料

### 4.1. 麦　芽

以大麦制成的麦芽是酿制啤酒最主要的原料。麦芽的特性在很大程度上决定了啤酒的特性，最典型的例子就是酿制彼尔生型啤酒的浅色麦芽与酿制慕尼黑啤酒的深色麦芽。由于麦芽特性不同，酿制的酒具有很多截然不同的特征。

#### 4.1.1. 酿造用大麦

大麦对气候和土壤的适应性很强，在世界大多数地区都能很好地生长，大麦在古代曾是一种主要的谷物，并很早就被用于酿制啤酒，直至目前仍是如此。当然，用大麦酿制啤酒并不仅仅是因为传统习惯，收获之后的大麦皮壳与麦粒不易分离这一特征为麦芽制备以及麦芽汁制备、从麦芽中获得可发酵的浸出物带来许多技术上的优势。而且，大麦的化学组成对酿制啤酒来讲也较为理想（见表 4[3]）。

酿造用大麦有二棱大麦与六棱大麦两种，这两种大麦除化学组成外，在麦粒外形与大小、生理特性以及酿造特性等方面也有很大差异。大麦的品种有数千种，但总体来看，欧洲普遍采用二棱大麦，其浸出物含量高于六棱大麦。而北美国家六棱大麦使用较多，这种大麦制成的麦芽酶活性高，这一特点在辅助原料使用量较大的情况下显得尤为重要。

表 4　大麦的一般化学组成，%

| 项　目 | 二　棱 | 六　棱 |
|---|---|---|
| 淀粉 | 60 | 52 |
| 糖 | 2.5 | 2.5 |
| 半纤维素、果胶等 | 8 | 11 |
| 纤维素 | 4 | 7 |
| 木质素 | 1.5 | 3 |
| 蛋白质和其他含氮化合物 | 9 | 9 |
| 脂肪 | 2.5 | 2.5 |
| 灰分 | 2.5 | 3 |
| 单宁 | 少量 | 少量 |
| 水 | 10 | 10 |

#### 4.1.2. 麦芽制备

麦芽制备简称制麦，主要包括 3 个步骤：浸麦、发芽和焙燥。

4.1.2.1. 浸麦　经过严格筛选，按麦粒大小分级之后的大麦加水浸泡使麦粒吸收足够的水分这一过程称为浸麦。麦粒吸收的水分不仅要满足大麦发芽的需要，还要满足大麦在发芽过程中麦粒胚乳溶解的需要。浸麦同时也对大麦进行了清洗，并除去在精选分级过程中未除去的轻质及瘪粒。

传统的浸麦设备为锥形底浸麦槽，而现在已逐步改为平底式的浸麦槽[4]，体积与自动化程度大为提高（见图 1）。常用的浸麦方法有间歇浸麦、喷淋浸麦和重浸法。

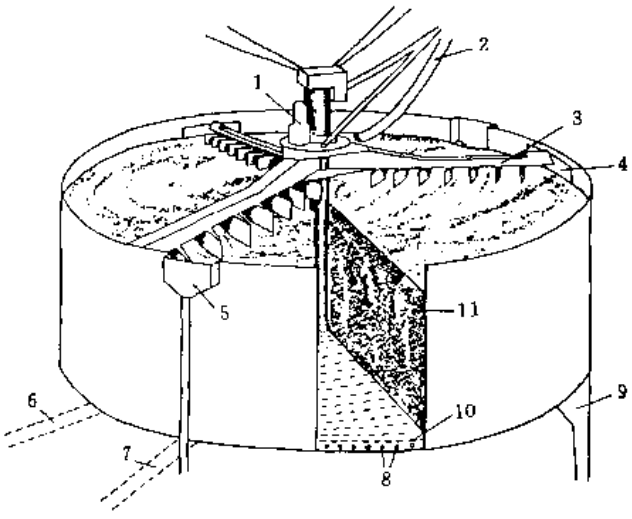



图 1　平底浸麦槽示意图

1—电动机；2—进料管；3—翻麦搅拌器；4，5—溢流口；6—进水管；7—废水排出管；8—孔板下通气管；9—浸渍大麦排出管；10—多孔假底；11—大麦层

（1）间歇浸麦　间歇浸麦就是把大麦用水浸泡一段

时间后将水放掉，让麦层接触空气一段时间，称为空气休止（air rest），这一阶段麦粒吸收滞留在表面的水分，使含水量继续提高，然后浸麦与空气休止交替进行，直至麦粒含水量满足要求为止。为了保证麦粒在浸泡过程中获得呼吸作用必需的氧，驱出麦层中的$CO_2$，在浸泡与空气休止阶段要给麦层通空气，可以采用压缩空气通风的方法。为了更有效地驱出$CO_2$，在空气休止期间也采用抽吸的方法。浸泡与空气休止的时间视麦粒吸水速度、浸麦温度而定，常用的有浸2断6（即浸泡2h，空气休止6h）、浸4断4，总浸麦时间为60～70h。为了防止大麦的生理特性受到影响，抑制微生物的生长，浸麦过程中麦层温度不超过18℃。因此，浸麦用水、通入麦层的空气和浸麦场所的温度应有所控制。

（2）喷淋浸麦　喷淋浸麦过程与间歇浸麦相似，但空气休止时间较长，在此期间为使麦粒含水量提高，需定期给麦层喷水。与间歇浸麦相比，这种方法用水量大为降低。

（3）重浸法　重浸法实际上打破了浸麦与发芽的传统界限，浸麦与发芽交替进行。大麦先浸泡到含水量为38%左右，获得旺盛发芽所必需的水分即中止浸麦，发芽2天左右，然后以温度较高（如40℃左右）的水浸麦，使麦胚的活力受到抑制并在短时间内使含水量提高，接着继续发芽。胚的活性被抑制后，并不影响发芽过程中酶的形成与胚乳的溶解，但根芽的生长受到限制，制成的麦芽根芽很短，在一定程度上降低了制麦损失。以这种方法浸麦，最好采用浸麦-发芽两用设备，或经过改进的浸麦槽。

浸麦度是浸麦时要予以控制的一项重要参数，即浸泡之后麦粒总重量中水分所占的百分比。浸麦度达到38%，麦粒已可旺盛发芽，但为了使发芽过程中胚乳能得到合理的溶解，按传统的方法，浸麦度要达到43～48%，重浸法则要达到48～52%。浸麦度的高低与制作麦芽的种类、麦粒大小和发芽设备有关。制作浓色麦芽时，因为要求胚乳溶解得充分一些，故浸麦度要比浅色麦芽高；如麦粒较大，采用水分损失较多的发芽设备时浸麦度也相对要高些。

4.1.2.2.　发芽　健康的麦粒经过浸泡，含有足够的水分后，在适宜的环境中即可开始发芽。可以观察到的现象为根芽的生长，不仅长度增加，数目也在增加。如果剥开皮壳，还可看到叶芽在皮壳之下向麦尖方向生长。发芽是一个复杂的植物种子萌发与生长发育的生物过程，对于制麦来说，其目的在于通过发芽使麦粒中形成丰富的水解酶，并使麦粒内部的淀粉、蛋白质和半纤维素与麦胶等高分子物质得到适当的分解，达到一定程度的溶解。

麦粒萌发之后，在胚中形成多种植物激素，其中最重要的是赤霉素（GA）。这是一种生长激素，具有促使种子萌发，促进植物茎、叶生长，加速发育的作用。此外作用于糊粉层细胞，诱导多种水解酶的合成，或加快酶合成的速度，或促使酶向细胞外分泌。受赤霉素作用的包括除β-淀粉酶之外的淀粉酶、蛋白酶、半纤维素酶等一系列水解酶类。麦粒发芽之后，这些水解酶的活力大大提高。

麦粒的溶解是指胚乳部分在大麦发芽过程中发生的化学和物理变化的总称。胚乳为麦粒贮存营养物质的场所，外层为糊粉层，内部为通过蛋白质薄层紧密相联的胚乳细胞。细胞壁的主要成分为β-葡聚糖，其他为阿拉伯木聚糖和少量蛋白质。细胞壁物质分为碱溶性与水溶性两部分，分别称为半纤维素与麦胶。细胞内的主要物质为包埋在蛋白质中的淀粉颗粒。

胚乳中的高分子化合物在水解酶的作用下，被不同程度地降解，其中最受重视的为蛋白质的分解。蛋白质的分解不仅与细胞壁物质及细胞内的其他物质分解相关联，而且其分解程度将对麦芽特性、成品啤酒的色香味、胶体稳定性、泡沫性能等特性有重要影响。在蛋白酶的作用下，胚乳中的蛋白质被分解为多肽、低肽和氨基酸，水溶性分解产物不断增加。在糖化时，这些水溶性产物可直接进入麦芽汁，约占麦芽汁可溶性含氮化合物（98%以上为蛋白质分解产物）的2/3。

组成细胞壁的物质被分解后，原来致密的细胞壁结构变得疏松，使水解酶得以进入细胞，分解细胞内的物质。构成细胞壁的水溶性β-葡聚糖在麦芽汁制备过程中溶于水中，对麦芽汁粘度影响很大，不仅对麦芽汁过滤、啤酒过滤有不良影响，而且损害啤酒的胶体稳定性。分解β-葡聚糖的酶热稳定性很差，麦芽焙燥时活力损失程度较大，在以后的糖化过程中，β-葡聚糖分解程度极为有限，因此，需要在发芽过程中充分分解。

胚乳中的淀粉在发芽过程中分解程度不高，占淀粉总量的15～18%被分解为糊精、低聚糖和葡萄糖。

胚乳溶解产生的部分低分子化合物，如单糖和氨基酸被输送至胚中，用于合成新的组织如根芽和叶芽，以及用于麦芽呼吸，大部分仍留在胚乳中。胚乳的溶解同时也使其物理性状发生改变，由紧密变为疏松，不仅成品麦芽易粉碎，而且使糖化可以在相对较温和的条件下进行。麦粒的生长和呼吸意味着内容物的消耗，因此，在发芽过程中需要正确调节水分、温度、供氧和发芽时间等因素，既要保证麦粒适度溶解，又不使内容物过度消耗。

典型的发芽设备为发芽箱[7]，由法国工程师萨拉丁在40年代发明，故亦称萨拉丁箱（见图2）。发芽时，麦芽铺在筛板之上，箱底可由鼓风机吹入新鲜空气。进入箱底的空气经过水的喷雾，使相对湿度达到100%。空气的温度由水的温度调节，空气通过麦层，将麦层中积累的二氧化碳驱出，提供大麦发芽所需的氧，并调节麦层的温度。

萨拉丁箱为矩形，具有一定的长宽比。新型的发芽箱已改为圆形，与浸麦槽按一定的比例，如1∶2（即一个浸麦槽配两个发芽箱），一起安装为塔式制麦设备，上层

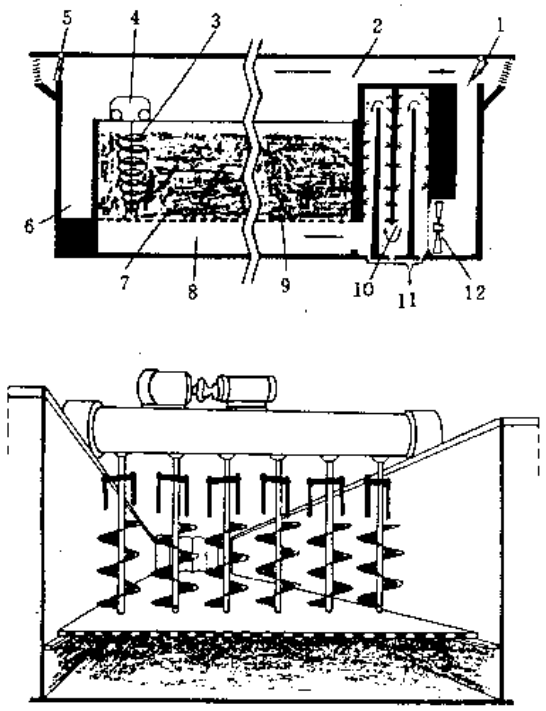



图 2　萨拉丁箱示意箱

1—进风口；2—喷雾室；3—螺旋翼；4—翻麦机；5—排风口；6—走道；7—麦层；8—风道；9—多孔板；10—喷嘴；11—排水口；12—风机

为浸麦槽，最下层可为干燥炉，或干燥另设，不包含在塔中。也有圆形单层设备，浸麦、发芽与焙燥均在同一设备中完成，但这种设备耗热量较大。此外，矩形发芽箱也已改变成为移动式发芽设备，即大麦从设备一端由自动输送设备逐级输送至另一端，并完成发芽过程。

制作不同类型的麦芽，如浅色麦芽与深色麦芽，发芽条件很不相同，主要差别见表 5。除表中所列，在发芽过程中通风、翻拌的次数与具体操作也有很多不同之处。同样生产浅色啤酒，爱尔啤酒的麦芽因采用浸出法糖化，其溶解程度要比彼尔生型啤酒的麦芽溶解程度高。

**表 5　浅色麦芽与深色麦芽发芽条件**

| 项　　目 | 浅色麦芽 | 深色麦芽 |
|---|---|---|
| 浸麦度，% | 43～46 | 45～48 |
| 发芽温度，℃ | 13～18 | 14～25 |
| 发芽时间，d | 5～8 | 8～12 |
| 蛋白质含量，% | 11 以下 | 12.5 以下 |

4.1.2.3.　焙燥　绿麦芽焙燥是为了迅速降低麦芽的水分，中止麦粒生长与溶解，使之组成相对固定，可被长期贮存，同时除去绿麦芽的生青味，形成具有典型麦芽色、香、味的物质。焙燥是制麦过程中的一个重要环节，将最终确定麦芽的品质。

麦芽的焙燥一般采用用热空气将其烘干的方法，典型的设备为单层干燥炉（见图 3[8]）。绿麦芽铺在烘床上，烘床一般以异型钢筋（横截面非圆形）焊接或编结而成，以增加通风面积。空气加热有两种方式，一种为直接加热，以天然气、煤、木材等作为燃料，用燃烧之后的气体烘干麦芽，这种方式已经很少采用；另一种方式为间接加热，以蒸汽或过热水通过换热器将空气加热，再以鼓风机将热空气输送至空气混合室，通过麦层。焙燥过程中，当麦芽水分降低到一定程度时，可将部分排出空气回收，重新利用。老式的干燥炉设 2 层甚至 3 层烘床，以充分利用热空气，通风设备往往设在顶部。早期的干燥炉为矩形，现已逐步改为圆形设备，以适应大型生产的需要。

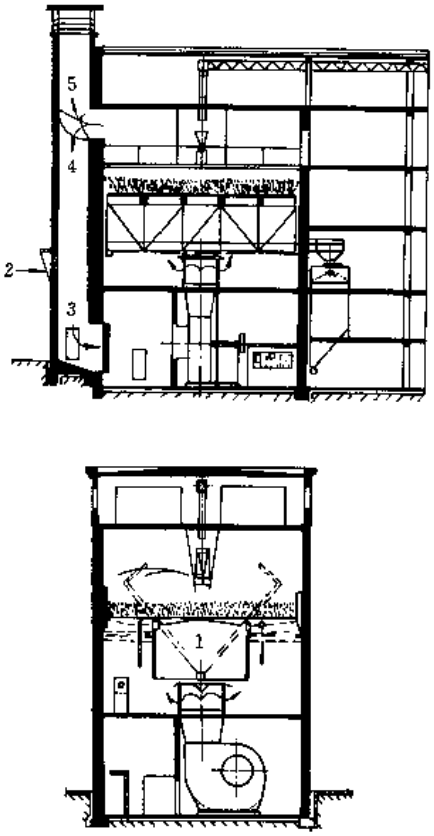



图 3　单层麦芽干燥炉示意图

1—倾翻床；2—新鲜空气入口；3—进风口；4—回风口；5—排风口

麦芽焙燥大体可分为两个阶段。

第一阶段为干燥阶段，其主要目的是降低麦芽水分。在干燥阶段初期，由于麦芽水分较高，温度较低，麦粒溶解会继续进行，随着水分降低和温度逐步上升，酶的作用逐步减缓乃至停止，麦粒溶解随之中止。在干燥阶段，麦芽干燥速度主要由热空气流速（即单位时间内通过单位

面积烘床的空气量)和热空气温度决定。制作不同种类的麦芽，干燥条件也不相同，烘干浅色麦芽的空气温度较低，而流速较高，干燥速度要快；而烘干深色麦芽的空气温度较高，流速较低，干燥速度较慢，使麦芽在干燥阶段的溶解程度高一些。

第二阶段为焙焦阶段，在此阶段除了使麦芽水分进一步降低之外，主要目的是在高温下由化学反应在麦芽中形成具有麦芽色、香、味的物质。这类物质中最重要的是由还原糖和氨基酸经缩合与聚合反应形成的高分子聚合物，称为焦香素或类黑素（melanoidins）。这是一类深褐色的物质，具有典型的香味，香味特征取决于构成焦香素的氨基酸和还原糖种类，麦芽溶解程度越高，达到焙焦温度时麦芽的水分含量越高，焙焦温度越高、时间越长，则焙焦后形成的焦香素越多。浅色麦芽的温度为80～85℃，而深色麦芽为95～105℃。

麦芽焙燥过程中，随着温度的升高，麦芽中酶的活力会有所下降，但由于麦芽温度升高时麦芽水分含量已较低，在干热状态下酶的耐热性远比在溶液中高，因而活力不会完全丧失。活力下降的程度一方面受焙燥条件的影响，深色麦芽的酶活力比浅色麦芽低，另一方面也取决于酶的种类。表6为部分水解酶以绿麦芽为参照活力的变化。

**表6 不同温度下酶活力的变化**

| 酶的名称 | 绿麦芽活力 | 相对活力 | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | 70℃焙焦 | 80℃焙焦 | 90℃焙焦 | 100℃焙焦 |
| α-淀粉酶 | | 116 | 109 | 108 | 95 |
| β-淀粉酶 | 100 | 69 | 56 | 38 | 28 |
| 内肽酶 | | 103 | 105 | 106 | |
| 氨肽酶 | 100 | | 355 | 368 | 270 |
| 羧肽酶 | | 104 | 95 | 84 | 76 |
| 内-β-葡聚糖酶 | 100 | 99 | 96 | 80 | 55 |
| 外-β-葡聚糖酶 | 100 | 46 | 40 | 31 | 27 |

绿麦芽焙燥的技术条件随麦芽种类而变，也与干燥设备有关，表7为单层干燥炉浅色麦芽与深色麦芽部分工艺条件的比较。老式的二层、三层干燥炉，通风设备往往设在顶部，甚至没有通风设备，通风能力低，所以焙燥时间较长，焙燥深色麦芽有的要2天时间。

**表7 浅色麦芽与深色麦芽焙燥工艺条件**

| 浅色麦芽 | | | 深色麦芽 | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 干燥时间 h | 表层温度 ℃ | 麦芽水分 % | 干燥时间 h | 表层温度 ℃ | 麦芽水分 % |
| 5～6 | 40～50 | 43→10 | 10 | 50～60 | 45→22 |
| 5～6 | 60～65 | 10→6～7 | 5～7 | 60～95 | 22→5～8 |
| 3～4 | 65～80 | 6～7→5 | | | |
| 3～4 | 80～85 | 5→3～4 | 4～5 | 95～105 | 5～8→2～3 |

4.1.2.4. 除根与贮存 焙燥之后的麦芽要尽快将麦根除去，因为麦根吸湿性强，麦芽贮存时易引起麦芽腐烂变质，而且麦根具有不良的苦味和异味，将破坏啤酒的口味。麦芽除根采用除根机进行，由除根机收集起来的麦根可作为饲料或提取某些生物制剂，其蛋白质含量很高，含有丰富的矿物质、维生素和核酸类物质。麦芽除根时，应尽快使其温度降低至常温，防止因焙焦的高温引起的各类变化继续进行，如酶活力下降、色泽继续变深等。

除根后的麦芽还不能立即用于生产，需要1至数月的贮存，使酶蛋白体、麦芽中的各类化合物结构逐步修复后才能使用。贮存期视麦芽特性而定，焙焦温度较低、溶解程度较高的麦芽贮存期不宜过长。

## 4.2. 酒 花[9]

酒花的学名为蛇麻（*Hamulus lupulus* L.），原为一种野生于中北欧、北亚和北美的植物。啤酒酿造所用的为其雌株的花体，经过长期的人工栽培，现已有数千种品种，性状各异。酒花的一般成分见表8[10]。

**表8 酒花的化学成分，%**

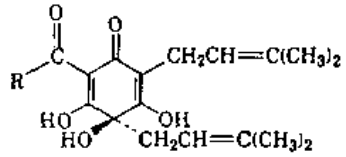
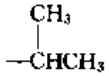
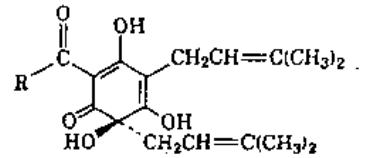
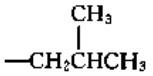
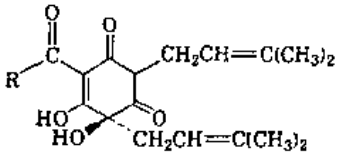
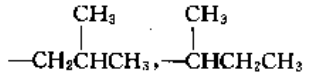
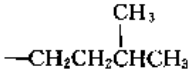
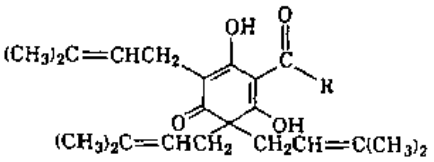
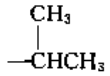
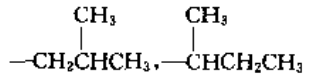
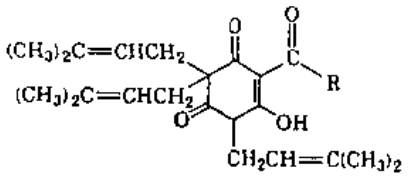
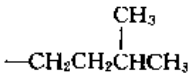
| 成分 | 含量 | 成分 | 含量 |
|---|---|---|---|
| α-酸 | 2～12 | 蛋白质 | 约15 |
| β-酸 | 2～10 | 纤维素 | 40～50 |
| 酒花油 | 0.5～1 | 水分 | 8～12 |
| 多酚 | 2～5 | 果胶 | 约2 |
| 油与脂肪酸 | 痕量～25 | 灰分 | 约10 |

添加酒花的主要目的是获得苦味和酒花香味，其次可增强啤酒的胶体稳定性，酒花树脂中的一些物质还具有抑制细菌（主要为革兰氏阳性菌）生长的作用。酒花的加入量一般在0.4～4g/L之间。彼尔生啤酒为4g/L，而其他类型则相对较低。

酒花中产生苦味的物质为α-酸（*Humulones*）、β-酸（*Lupulones*）以及这两类化合物的氧化产物中的部分化合物（见表9）。α-酸为几种同系异构物的统称，在麦芽汁煮沸过程中添加酒花之后，它们的异构化产物异α-酸具有很强的苦味，构成啤酒苦味的主体。β-酸同样为几种同系异构物的总称，其氧化产物也有较强的苦味。α-酸与β-酸的氧化产物根据氧化程度的不同分别称为软树脂与硬树脂，软树脂尚有苦味，而硬树脂中的绝大部分化合物已不具苦味。

酒花制品现已广泛应用于啤酒酿造。酒花制品大体有3种：第一种为机械加工制品，如酒花颗粒，即将酒花适当粉碎，去除一部分无用的花片后压制成颗粒状的制

表 9　酒花中的 α-酸和 β-酸

| 名　称 | 分 子 式 | 结　构　式 | 烷　基　R |
|---|---|---|---|
| α-酸 | $C_{20}H_{28}O_5$ |  |  |
| | $C_{21}H_{30}O_5$ |  |  |
| | $C_{21}H_{30}O_5$ |  |  |
| | $C_{22}H_{32}O_5$ | |  |
| β-酸 | $C_{25}H_{36}O_4$ |  |  |
| | $C_{26}H_{38}O_4$ | |  |
| | $C_{27}H_{40}O_4$ |  |  |

品；第二种为酒花提取产品，如 α-酸浸膏（即由酒花中将 α-酸提取出来再浓缩后的产品）、酒花油等，这种产品过去以有机溶剂浸取，现已改用液态二氧化碳浸取的方法；第三种为提取产品的再加工产品，如异 α-酸浸膏、四氢 α-酸等。

整酒花的包装体积较大，而且其中的有效成分极易氧化，运输和保存比较困难。酒花制品不仅克服了这些弊端，而且可以在啤酒酿造中更准确地控制酒花成分的含量，更有效地利用酒花的各种有效成分，避免在酿造过程中的损失。

## 4.3. 酿造用水

啤酒酿造用水指的是构成成品啤酒酒体的水，不包括其他生产用水，其特性对啤酒的品质有重要影响，酿造用水的硬度会影响糖化醪的 pH 值，因而对啤酒酿造过程和啤酒的特性都会产生影响。有些离子对啤酒酿造有害，如硝酸根会降低发酵速度，铁离子会破坏啤酒的胶体稳定性。但钙离子往往有助于使啤酒风味更为纯正。世界著名的啤酒如彼尔生、慕尼黑、多特蒙德和爱尔等，之所以有其特殊的风格，与酿造用水的特性有一定的关系（见表 10）。

表 10　酿造用水的离子含量，ppm

| 地　点 | 无　机　离　子 | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 总固形物 | $Ca^{2+}$ | $Mg^{2+}$ | $SO_4^{2-}$ | $NO_3^-$ | $Cl^-$ | $HCO_3^-$ |
| 中国某啤酒厂 | 32 | 5.6 | 1.8 | 2 | | 3.0 | 20.1 |
| 密尔沃基 | 148 | 34 | 11 | 20 | 0.8 | 6.6 | |
| 纽约 | 28 | 6 | 1 | 8 | 0.5 | 1.0 | 11 |
| 圣路易斯 | 201 | 22 | 12 | 77 | 4 | 10 | 65 |
| 彼尔生 | 63 | 9 | 3 | 3 | | 5 | 37 |
| 慕尼黑 | 270 | 71 | 19 | 18 | | 2 | 283 |
| 都柏林 | 3 | 100 | 4 | 45 | | 16 | 266 |
| 哥本哈根 | 480 | 114 | 16 | 62 | | 60 | 347 |
| 巴登 | 1206 | 268 | 62 | 638 | 31 | 36 | 287 |

慕尼黑与哥本哈根的水中碳酸氢根含量极高，这种

水宜酿制深色啤酒；彼尔生的水无机离子含量很低，宜酿制浅色啤酒；多特蒙德所用的水中碳酸氢根与硫酸根含量均较高，而硫酸根可抵消碳酸氢根的作用，因而多特蒙德啤酒亦为浅色啤酒；英国巴登的水富含硫酸盐，在其他地区酿制爱尔啤酒，如酿造用水中硫酸盐含量不高，要添加硫酸钙，称为将酿制用水“巴登化”。

当水质不符合某种类型啤酒的酿造要求时，可对酿造用水进行必要的处理。常用的方法有加石膏、加酸和离子交换等。添加石膏可以中和由碳酸盐造成的碱性。加酸（常用磷酸与乳酸）可降低水的pH值，驱除水中的二氧化碳。采用离子交换的方法可去除水中的离子，如用离子交换树脂处理可生产无离子水，在中国普遍采用的离子交换树脂膜电渗析法可大幅度降低水中离子的浓度。

### 4.4. 辅助原料

在啤酒生产中往往以未发芽的谷物、淀粉和糖等取代部分麦芽作为原料。这些物料基本不具酶活力，通常只提供淀粉而不提供蛋白质，对啤酒的风味没有影响，有助于降低啤酒的色度和蛋白质含量，提高啤酒的胶体稳定性。

玉米粉是使用最普遍的一种辅料，有干粉碎与湿粉碎两种加工方法。在粉碎过程中要将玉米的胚与皮壳去除，尽可能降低其脂肪含量。由湿粉碎制成的精制玉米粉浸出物产率最高，是一种最纯净的辅料。大米也是一种理想的辅料，应用也较普遍，中国的啤酒几乎都以大米作为辅料，大米的应用由资源与价格决定。高粱粉也可作为辅料。小麦含有丰富的清蛋白，可增进啤酒的泡沫性能，除用作辅料外，在一些地区如德国的巴伐利亚还用来生产小麦啤酒。大豆含有丰富的B族维生素及其他营养物质，也可少量添加，为酵母提供营养，提高啤酒发酵速度。啤酒酿造糖浆如果制备得当而且不含铁离子，也是一种优良的辅料，其使用方法与砂糖一样，可以在麦芽汁煮沸时直接添加，而不必在糖化时添加。

添加辅料除了有助于改善啤酒质量之外，其主要目的是降低生产成本，辅料的价格低于大麦麦芽。

### 4.5. 啤酒酵母

啤酒发酵应该是啤酒酵母的纯种发酵，啤酒生产中所用的酵母种类与菌种特性对生产工艺、产品的风格与品质有决定性的影响。啤酒酿造中所用的酵母有上面啤酒酵母（*Saccharomyces cerevisiae*）和下面啤酒酵母（*Saccharomyces carlsbergensis*）两种。上面啤酒酵母易形成孢子，繁殖与发酵速度在较高的温度下较快，而在低温下则慢得多，发酵结束时漂浮在液面上。下面啤酒酵母一般不形成孢子，繁殖与发酵速度在高温下不及上面啤酒酵母，但在较低的温度下则比前者快，发酵结束时沉淀在发酵容器的底部。从70年代开始，下面啤酒酵母也常被称为葡萄汁酵母（*S. uvarum*），因为从菌种鉴定的结果看，两者为同一个种。

对碳水化合物的利用是酵母菌种鉴定的基本手段之一，对棉子糖的利用情况可用来鉴别上面啤酒酵母与下面啤酒酵母。下面啤酒酵母可利用全部的棉子糖；而上面啤酒酵母由于缺乏相应的基因，所以不形成蜜二糖酶，故只能利用1/3的棉子糖。所有的啤酒酵母均可发酵葡萄糖、果糖和麦芽糖。有的菌种不发酵麦芽三糖，表现为发酵力较弱；而有些菌种可发酵麦芽四糖、异麦芽糖或潘糖，表现为发酵力较强。

凝集性也是啤酒酵母的一个重要的遗传特性。所谓凝集性，就是在发酵过程中，当可发酵糖将被耗尽时，原来悬浮在发酵液中的酵母细胞集聚在一起结成团的现象。上面啤酒酵母凝集之后漂浮在液面上，而下面啤酒酵母则沉淀下来。这两种酵母中均有凝集性酵母与粉末酵母，即发酵后期酵母细胞仍悬浮在发酵液中，不易凝集，前者发酵度较低，而后者发酵度较高。同为凝集性酵母，不同的菌株凝集性强弱也会有差异。

不同的酵母菌株酿制的啤酒具有不同的风味特征。同时，一个菌种或由几种菌株构成的混合菌种具有稳定性，即麦芽汁组成即使略有变动，酿成的啤酒仍能保持原有的风味特征，这也是啤酒酵母的一个重要特性。

遗传学的进展给啤酒酵母菌种的培育带来新的突破，如通过细胞融合技术培育的菌株具有利用糊精的能力，将给糖化与酿制干啤酒带来极大的便利；啤杀酵母也有利于啤酒的发酵实现纯粹培养酵母的纯种发酵；通过遗传技术培育的具有β-葡萄糖苷酶活力的菌株也取得了令人满意的结果。

## 5. 啤酒生产

在啤酒生产过程中，主要的生产环节为糖化、麦芽汁煮沸、发酵、贮酒、啤酒过滤与灌装。啤酒酿造流程如图4所示。

在糖化时，经过适当粉碎的麦芽如添加辅料，还包括将粉碎的辅料与热水混合，利用麦芽中的水解酶将麦芽与辅料中的高分子物质分解为低分子可溶性物质，麦芽本身含有的水溶性物质也在糖化过程中溶解到水中，所有的可溶性物质统称为浸出物。糖化过程中最主要的反应是淀粉分解为低分子糊精与糖，糖化即由此而得名，其次为蛋白质分解为氨基酸与肽。

麦芽的皮壳以及糖化之后仍不溶于水的物质称为麦糟，将其分离之后，得到含有浸出物的清液，称为麦芽汁。将麦芽汁与酒花一起加热，称为麦芽汁煮沸，在此过程中，麦芽汁中所有的酶被破坏，酒花中的成分在高温下发生各种反应并溶解到麦芽汁中，如α-酸的异构反应、β-酸的氧化等。酒花油除了挥发之外，有一部分溶解到麦芽汁中，这些酒花成分使啤酒具有苦味与酒花香味。同时，在

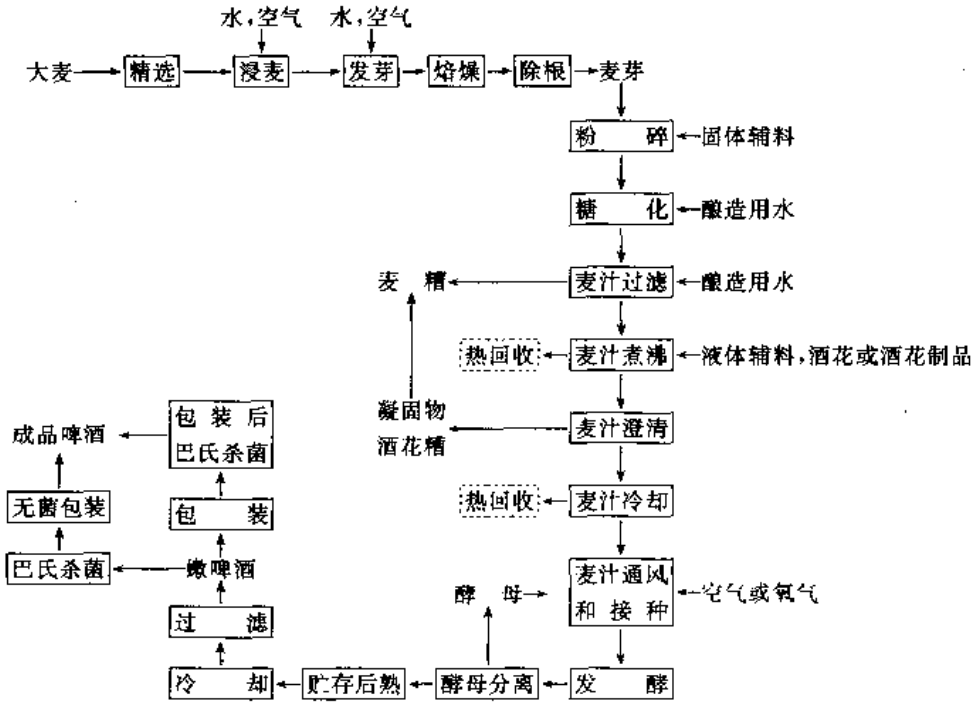



图 4　啤酒酿造流程

煮沸过程中麦芽汁中一部分蛋白质与高分子肽凝集出来，成为絮状的物质，可在以后从麦芽汁中分离掉。

麦芽汁冷却之后，便可接种酵母进行啤酒发酵。发酵过程中，酵母将麦芽汁中的可发酵性糖转化为乙醇和二氧化碳，除此之外还形成一些其他代谢产物，如高级醇、酯类、醛、含硫化合物等，这些化合物形成量很少，被称为副产物，但大多数具有特殊的气味。各种副产物的形成量与组成对啤酒的风味有重大影响，也是啤酒酵母菌种的重要特性之一。采用上面啤酒酵母还是下面啤酒酵母，发酵的温度与方法有很大差异，但发酵机理是相同的。下面发酵啤酒在发酵或称主（前）发酵结束后，要将嫩啤酒的温度降低到 5℃左右，使大部分酵母沉淀并回收重复利用，然后进行后发酵与贮酒，使酒液饱和二氧化碳，酒的风味逐渐成熟，酒液中残存的酵母和其他悬浮物质如蛋白质与多酚形成的复合物等沉淀下来，在此过程中温度由 5℃左右逐步降低到 0～－1℃。上面发酵啤酒一般不进行后发酵与贮酒，发酵结束之后，将嫩啤酒温度降低，进行下胶、饱充二氧化碳或瓶中二次发酵等后处理。

为了获得更好的外观和稳定性，在灌装之前，啤酒要进行过滤。啤酒灌装之后，如制作熟啤酒，要进行巴氏杀菌。

## 5.1.　麦芽粉碎

为了迅速而有效地获取麦芽浸出物，在糖化之前，麦芽要经过粉碎。麦芽粉碎得越细，浸出物的收率也就越高，但在麦芽汁过滤时要利用麦皮作为过滤介质，因此如果粉碎得太细，过滤速度太慢，由此造成的危害甚于浸出物收率的提高，因此麦芽粉碎要求皮壳尽量保持完整，而麦芽内容物则尽可能粉碎得细一些。根据麦芽汁过滤设备的类型，麦芽粉碎程度需严格控制。麦芽粉碎采用辊式粉碎机，有干粉碎与湿粉碎两种方法。

干粉碎设备包括配有振筛的六辊（见图 5）、五辊粉

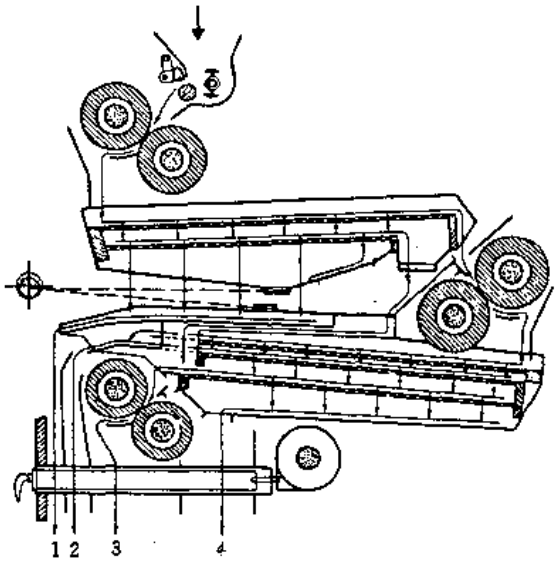



图 5　配有振筛的六辊粉碎机
1—细粉；2—谷皮；3—细粒；4—粗粒

碎机和不具振筛的四辊和对辊粉碎机等。

湿粉碎装置见图6。麦芽先用热水浸泡一段时间，浸泡的时间由热水温度决定，然后麦芽通过一对辊筒边粉碎边加水调成糖化醪泵入糖化设备。这种粉碎方法的优点在于皮壳吸收水分后韧性增强，麦芽内容物可被粉碎得很细而皮壳却保持相对完整，麦芽汁过滤时形成的过滤层较疏松，可提高过滤速度和过滤设备的生产能力。但早期的湿粉碎设备从浸泡开始到粉碎结束需要1h左右的时间，会产生同一批麦芽粉碎与糖化程度有差异、浸出物损失等问题。为了克服这些弊端，曾尝试过在麦芽向粉碎机输送途中以蒸汽或热水喷雾处理的方法，使麦皮水分提高。而目前的湿粉碎通过改进设备，所有的麦芽在热水中浸泡的时间均为1min左右，使湿粉碎的弊端在很大程度上得以克服。

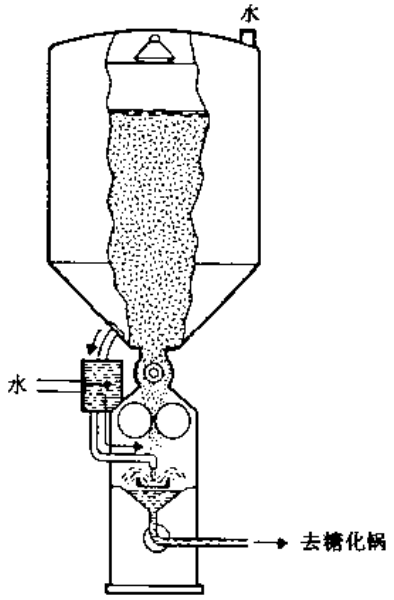



图6 湿粉碎

## 5.2. 辅助原料的预处理

固性辅料如玉米粉、大米等所含的成分绝大部分为不溶于水的高分子物质，而且未经过发芽，不具酶活力，在糖化之前需经过预处理。预处理通常采用加水煮沸的方法，若以谷物如大米、小麦等作为辅料，在煮沸之前尚需先行粉碎。煮沸可破坏细胞壁的结构，使淀粉等释放至水中以便被淀粉酶分解。但淀粉糊化后形成的溶液粘度很高，因此在沸腾之前(70～80℃)通常要添加一定量的淀粉酶或麦芽，以降低醪液的粘度。

## 5.3. 糖 化

糖化包括麦芽(如使用辅料，还包括辅料)中高分子物质被酶分解以及可溶性物质的溶解形成麦芽汁中浸出物两个过程。糖化过程中酶对高分子物质的分解，可由时间、温度、pH值和浓度予以调节。

淀粉约占大麦重量的55%，有直链淀粉与支链淀粉两种。直链淀粉由200个以上的葡萄糖通过α-1，4-葡萄糖键联接而成，分子量在36000以上。支链淀粉也由葡萄糖构成，但分子中除α-1，4-葡萄糖苷键外，还有α-1，6-葡萄糖苷键，因而形成具有分支的分子结构，分支点之间一般有10～18个葡萄糖单位，分子量在50000～200000。与其他谷物一样，大麦所含直链淀粉与支链淀粉的比例约为25∶75。在制麦过程中大麦淀粉的分解程度不高，麦芽中淀粉含量仍较高，要在糖化过程中将其分解。淀粉分解是糖化的基本目的与最主要的反应。

参与淀粉分解的酶主要有α-淀粉酶、β-淀粉酶、R-酶与界限糊精酶。大麦本身已含有β-淀粉酶，但大部分与非水溶性蛋白质通过二硫键(—S—S—)相联，不表现活力，在发芽过程中，随蛋白质的分解，二硫键被切断，β-淀粉酶才表现出活性。其他淀粉酶在发芽时形成。淀粉分解可由下式表示：

$$(C_6H_{10}O_5)_n \longrightarrow (n/x)(C_6H_{10}O_5)_x$$

(162g 淀粉) (162g 糊精)

$$(C_6H_{10}O_5)_n + (n/2)H_2O \longrightarrow (n/2)(C_{12}H_{22}O_{11})$$

(162g 淀粉) (171g 麦芽糖)

淀粉由葡萄糖构成，从理论上讲，有足够的混合淀粉酶及足够的反应时间，终产物应为葡萄糖。但实际上，糖化之后的产物主要为麦芽糖，其余为糊精、低聚糖与葡萄糖。麦芽汁碳水化合物的一般组成见表11。

表11 正常麦芽汁的碳水化合物组成

| 碳水化合物 | 含量，g/100ml |
|---|---|
| 单糖(葡萄糖) | 0.98 |
| 双糖(麦芽糖) | 5.77 |
| 三糖 | 1.29 |
| 四糖 | 0.26 |
| 五糖 | 0.10 |
| 六糖 | 0.16 |
| 七糖 | 0.15 |
| 八糖 | 0.19 |
| 九糖 | 0.13 |
| 多聚糖 | 1.08 |
| 浸出物 | 11.11(10.65°P) |
| 总碳水化合物 | 10.11(占浸出物的91.0%) |
| 可发酵的碳水化合物 | 7.74(占浸出物的69.7%) |

α-淀粉酶对热较稳定，最适作用温度68～70℃，失活温度80℃，最适pH值为5.8左右。β-淀粉酶于70℃开始失活，最适作用温度60～65℃，最适pH值为5.4左右。采用较高的糖化温度，麦芽汁中糊精的含量较高，而在60～65℃糖化则麦芽糖含量高。由于麦芽糖为主要的可发酵糖，而一般的啤酒酵母不发酵糊精，因此采用不同的糖化温度可调节麦芽汁的发酵度。

糖化时pH值对酶作用过程也有重要影响，β-淀粉酶的最适作用pH值低于α-淀粉酶，在糖化时，如pH值低则有利于麦芽糖的形成。正常糖化醪的pH值在5.4～5.8之间，与酿造用水的硬度尤其是碳酸盐硬度有关，通过酿造用水的处理可调节糖化醪的pH值。糖化醪的浓度的影响见表12[515]。

表12　糖化醪浓度对浸出物与麦芽糖产率的影响

| 糖化醪浓度（麦芽：水） | 浸出物产率 % | 可发酵性浸出物 % |
|---|---|---|
| 1：2.0 | 71.7 | 52.3 |
| 1：2.7 | 77.0 | 56.3 |
| 1：4.0 | 80.0 | 58.5 |
| 1：5.3 | 79.9 | 57.8 |

大麦中蛋白质的分解在制麦时已经开始，在糖化时会继续进行。蛋白质分解的产物为分子量不同的肽类和氨基酸。氨基酸为发酵时酵母的重要营养物质。麦芽汁中的氨基酸有50～70%直接由麦芽提供。在糖化中氨基酸的形成与麦芽溶解程度和糖化方法有关，采用浸出法糖化，所用的麦芽溶解充分，因而在糖化中氨基酸的形成较少；采用煮出法糖化，所用的麦芽溶解适中，而糖化过程中糖化醪煮沸的物理作用也有利于麦芽高分子物质的分解，因而糖化时形成的氨基酸相对较多。参与蛋白质分解的酶有内肽酶、羧肽酶、氨肽酶与二肽酶，后两种酶为碱性蛋白酶，其作用pH值与实际糖化醪相去较远，而且在50℃以上很快失活，因而在糖化时所起的作用有限。糖化时氨基酸的形成与内肽酶活性有很强的正相关。糖化中蛋白质的分解与温度的关系不大，在50～60℃均可顺利进行。糖化中对蛋白质分解影响较大的为pH值，内肽酶与羧肽酶的最适作用pH值均在5.2左右，较低的pH值有利于糖化时蛋白质的分解。糖化后麦芽中的含氮化合物（一般以氮含量×6.24表示蛋白质含量）有30～40%进入麦芽汁，其中约有1/3为高分子肽或蛋白质，其余为中、低分子肽与氨基酸。高分子肽对啤酒的泡沫性能与口味有重要作用，但也会影响啤酒的胶体稳定性。麦芽中含有多种蛋白质，形成的可溶性产物也具有不同的性质，如糖蛋白对啤酒泡沫极有利，而醇溶蛋白及其分解产物则是构成啤酒沉淀的主要蛋白质。蛋白质对啤酒质量的影响不仅受啤酒中可溶性氮含量的影响，还受大麦品种即大麦蛋白质组成的影响。

糖化过程中有部分可溶性高分子肽发生凝聚现象，一方面由于变性和重新聚合而丧失水溶性，另一方面，麦芽中的多酚物质在糖化时溶出，与蛋白质形成不溶于水的复合物，这种作用在麦芽汁与酒花一同煮沸的过程中表现得更为强烈。麦芽与酒花中的多酚物质主要为原花色素（或称无色花色素），啤酒蛋白质混浊中的多酚物质即为原花色素的聚合物。

谷粉（包括经粉碎的麦芽与辅料）与热水混合之后的混合液称为醪液，配成醪液后糖化就已开始。糖化过程中，糖化醪被分阶段升温到78℃，在各类酶的最适作用温度下停留一段时间，温度的高低与时间的长短可调节麦芽汁的组成。在78℃大部分酶已失活，但α-淀粉酶仍有部分活性，糖化醪在78℃进行麦芽汁过滤，这样可促使麦淀粉完全分解。

糖化方法有多种，基本上可分为煮出法、浸出法以及前两者结合的混合法3类。

### 5.3.1.　煮出糖化法

采用煮出糖化法制备麦芽汁，糖化室的基本设备见图7。在煮出法中，部分醪液要被煮沸，再返回糖化锅与其余的糖化醪混合，借此将糖化醪温度分阶段提高。根据醪液煮沸的次数可分为三次、二次及一次煮出法。

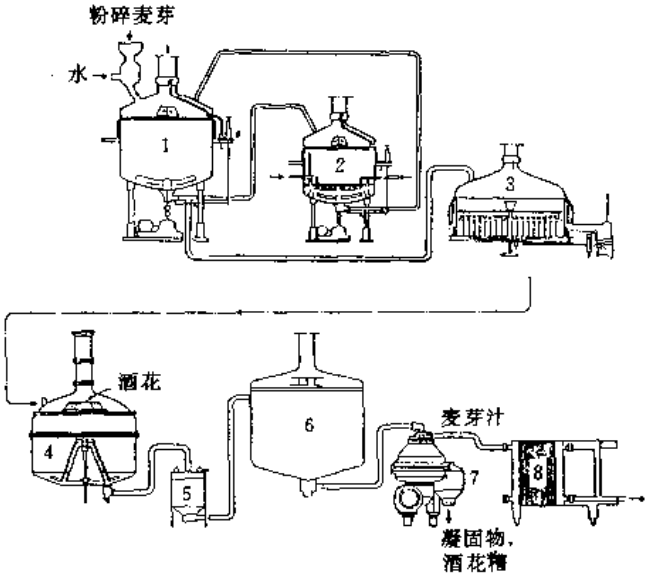



图7　糖化室基本设备

1—糖化锅；2—糊化锅；3—过滤槽；4—煮沸锅；5—酒花分离器；6—回旋沉淀槽；7—离心机；8—薄板冷却器

三次煮出法为最典型的煮出法，用于生产慕尼黑啤

酒，是一种费时而不经济的方法，但糖化效果较好，尤其在麦芽质量较差时有利于高分子物质的分解。采用这种方法，配醪的温度为35～37℃，然后抽取部分糖化醪送至糊化锅，缓慢升温至沸腾，煮沸一段时间（30～40min）后泵送回糖化锅，此为第一次煮沸。煮沸的醪液与糖化锅余下的醪液混合后，全醪温度升至50～55℃进行蛋白质分解。第二次煮沸与第一次类似，抽取糖化醪煮沸后返回糖化锅，将醪液温度升至62～68℃进行淀粉分解，最后以同样的方法将糖化醪升至75～78℃后进行麦芽汁分离。三次煮出法的温度变化见图8。

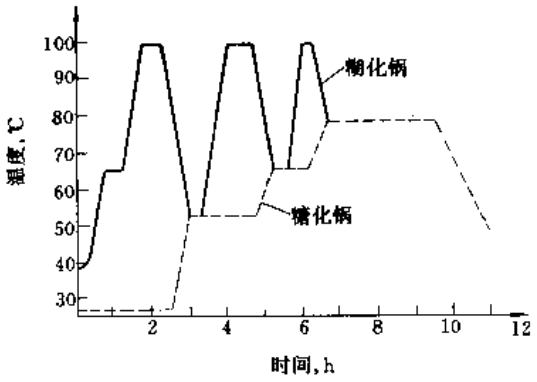



图8 三次煮出法温度曲线

如果用谷物作为辅料，则第一次煮沸的是辅料，其作用是对辅料进行预处理。糖化过程中在各温度段究竟取多高温度以及停留时间的长短视麦芽质量与麦芽汁组成的要求而定，如取63℃进行长时间的淀粉分解，则麦芽汁中可发酵性糖含量较高；如取68℃，虽然淀粉分解速度较快，但麦芽汁中糊精含量较高。每次需煮沸的醪液量则视混合后要求的温度而定。

二次煮出法配醪的温度为50℃左右，第一次煮沸的醪液将全醪升至63～68℃，第二次煮沸的醪液将全醪升至75～78℃。这种方法用于生产高质量的浅色啤酒，是最广泛采用的一种方法。与三次煮出法一样，如以谷物作为辅料，则第一次煮沸是进行辅料的预处理。

一次煮出法配醪的温度为60～65℃，直接进行淀粉分解，然后取部分醪液煮沸，混合后将全醪温度升至75～78℃。这种方法常用于麦芽蛋白质含量低，溶解较充分，或每天要求糖化次数较多的情况。

### 5.3.2. 浸出糖化法

浸出法糖化过程中醪液不经煮沸，单纯依靠酶的作用将麦芽高分子物质分解，一般用于生产上面发酵啤酒。

浸出法有两种。典型的方法为恒温浸出法，即醪液直接配成65℃左右进行糖化，再以过热水或蒸汽将醪液升温至75～78℃。另一种方法为升温浸出法，即糖化过程中将醪液分阶段升温至75～78℃。采用这种方法要求溶解充分，而且不用谷物辅料，尽管在糖化过程中醪液不经煮沸，有利于保存酶活性，但总体来看糖化效果不及煮出法。

### 5.3.3. 混合法

这是一种煮出法与浸出法组合的方法。部分醪液煮沸后，与其余的醪液混合，将全醪温度提升至60～65℃，经过一段时间淀粉分解后，依靠糖化锅的加热设备如蒸汽夹套将醪液缓慢升温至75～78℃，其间在70℃左右可有一短暂的停留。这种方法常用于以谷物为辅料而采用浸出法的场合，尤其在生产浅色啤酒时，如麦芽质量较好，有利于降低成品酒的色度。

## 5.4. 糖化醪分离

糖化结束后，应迅速将麦糟从糖化醪中分离掉，以得到清亮的麦芽汁。糖化醪分离常用过滤的方法，利用麦糟形成的过滤层滤出麦芽汁。麦芽汁过滤分为两个阶段，首先尽可能将麦芽汁滤尽，然后以75～78℃的热水将残留在麦糟中的麦芽汁冲洗出来。麦芽汁过滤常用的设备有麦芽汁过滤糟、压滤机和快速渗出槽等。

麦芽汁过滤槽（参见图7）为一圆筒形的容器，在距底1～10cm处设有一层筛板，过滤时麦糟沉积在筛板上形成过滤床，麦芽汁穿过滤床及筛板由底部的麦芽汁排出管排出。每天的过滤次数为3～7次。

压滤机为一板框式过滤机，滤板覆以棉布或聚丙烯等材料制成的滤布。糖化醪用泵压入滤框，麦芽汁由滤板流出，当每个滤框均为麦糟充满后，压入75～78℃的热水反向冲洗麦糟。每天的过滤次数为6～9次。

新型的麦芽汁压滤机在过滤原理与结构上均有较大的改动，在两块聚丙烯滤框之间增设了两片弹性膜片，在麦芽汁压入过滤机、麦芽汁滤出之后，通过压缩空气加压使弹性膜片分别向两侧张开，轻度挤压，滤框中的麦糟挤出残留的麦芽汁，洗糟之后，弹性膜以高于洗糟的压力挤压麦糟。麦芽汁过滤全部结束后，板框自动分开，麦糟落入下方的受槽中自动输出。整个麦芽汁过滤过程全部自动控制，不仅省时、省力，而且滤出的麦芽汁质量较高。麦皮在过滤中起助滤剂的作用，因而麦芽粉碎改用锤式粉碎机，粉碎得很细。

快速渗出槽（strainmaster）为一抽滤设备，大型的快速渗出槽常为矩形，配有锥形的底部，槽内下半部装有数层水平放置开孔的麦汁排出管，管外覆以滤布，排出管与泵相联，麦芽汁过滤时由泵向外抽吸麦芽汁。每天的过滤次数可达13次。

麦芽汁过滤时，滤出的麦芽汁与冲洗出的麦芽汁混合在一起送去煮沸。余下的麦糟含有丰富的蛋白质、矿物质等成分，是一种良好的饲料，有时也作为食品，如面包

的添加物，是糖化过程中重要的副产品。

## 5.5. 麦芽汁煮沸

麦芽汁煮沸的目的是浸出酒花中的有效成分，如酒花树脂、酒花油。在高温条件下，这些酒花成分会发生一系列化学变化，如α-酸异构化、β-酸氧化等，麦芽汁的糖与氨基酸也会形成焦香素等物质，赋于啤酒典型的苦味和香味。麦芽汁煮沸能促使麦芽汁中一部分凝固性蛋白质物质凝聚出来，有利于提高啤酒的稳定性。麦芽汁中所有的酶在煮沸后均被破坏，在发酵时不会继续作用，煮沸同时也对麦芽汁进行灭菌。煮沸时的蒸发可调整麦芽汁的浓度，并将一些具有不良气味的物质蒸发掉。

麦芽汁中的碳水化合物、低分子蛋白质分解产物等在煮沸过程中不受影响，但一部分分子量较高的蛋白质物质在酸性条件下可被单宁沉淀，称为凝固性含氮化合物。麦芽与酒花中的原花色素如具有一定的聚合度则具有单宁的性质，在麦芽汁煮沸过程中会与凝固性含氮化合物形成不溶于水的复合物。麦芽汁煮沸时，蛋白质的变性作用以及重新聚合也使高分子肽和蛋白质的溶解性发生变化。这些物质一部分在煮沸过程中就凝聚出来，一部分在麦芽汁冷却时逐步凝聚出来，分别称为热凝固物和冷凝固物。凝固物的去除有利于提高啤酒的稳定性。

酒花成分在煮沸过程中的变化非常复杂。α-酸异构化的速度和转化率与煮沸温度、麦芽汁组成及pH值有关，一定量的钙离子（$Ca^{2+}$）和较高的pH值可提高转化率。形成的异α-酸一部分被热凝固物吸附，随热凝固物一同被去除。在发酵过程中还会损失一部分，总体来看，酒花苦味质仅有25～30%能进入成品啤酒，损失的程度也与麦芽汁组成、pH值有关。β-酸的氧化与煮沸工艺关系不大，成品啤酒中β-酸氧化产物的含量主要受酒花品种的影响。就啤酒苦味而言，β-酸氧化产物的苦味强度远不及异α-酸，但苦味的质量比异α-酸好。酒花油在煮沸过程中大部分随麦芽汁的蒸发而损失掉，啤酒中酒花油的含量及组成与酒花品种、麦芽汁煮沸时酒花添加方法有关。直接使用酒花利用率很低，而且啤酒中酒花成分的含量与组成受多种因素的影响，使用酒花制剂有助于克服这些不足。

麦芽汁在常压下要经过1.5～2h的剧烈煮沸，沸腾越剧烈，凝固性含氮化合物的去除就越彻底。沸腾的程度往往以煮沸强度，即每小时麦芽汁的蒸发量来表示，煮沸强度通常为8～10%。剧烈的煮沸可由煮沸设备底部的加热面产生强烈的气泡流动，使麦芽汁处于急剧的搅动状态中，促使蛋白质凝聚。为了使蛋白质凝聚得更为彻底，麦芽汁的pH值应接近蛋白质的等电点，即pH值为5.2左右。

麦芽汁煮沸要消耗大量的热能，如何改进煮沸设备与方法、降低能耗是啤酒酿造中引人注目的问题，曾做过大量的尝试。例如传统的球形底圆形煮沸锅改为凹底煮沸锅、矩形斜底式煮沸锅，而底部夹套加热改为列管式、星式内加热器加热等。

外循环式煮沸设备（见图9）从70年代中期开始应用于啤酒酿造，在麦芽汁煮沸时，麦芽汁由罐底用泵输入加热器，经加热后再经由喷射管道或以切线方向再送回罐中。采用这种设备，不仅麦芽汁始终处于高速流动状态之中，有利于蛋白质凝聚，而且被加热的麦芽汁只占总量的$^1/_7$～$^1/_{10}$，可降低能耗。

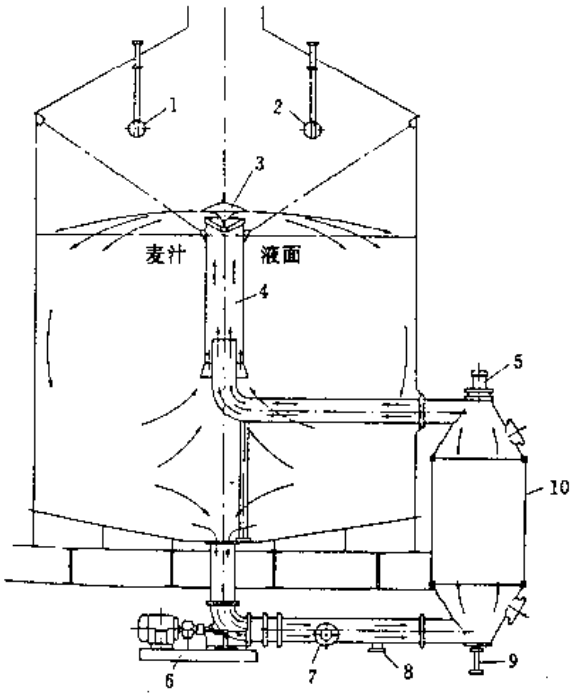



图9 外循环式麦芽汁煮沸设备

1，2—清洗液喷头；3—可调喷洒器；4—煮沸喷射管；5—蒸汽进口；6—循环泵；7—排污口；8—清洗液/废水管；9—冷凝液出口；10—列管式换热器

为了缩短煮沸时间，降低能耗，加压煮沸也得到普遍应用，加压煮沸有温度为120℃以下的低压煮沸和高温煮沸（130～140℃）两种方式，煮沸时间分别缩短到3～20min与3s。低压煮沸的设备形式与常压煮沸相近，而高温煮沸则完全不同，由2～3级加压器、管道和2～3级蒸发器构成。在加压器中麦芽被预热、加热到130～140℃，由管道输入蒸发器降温，麦芽汁流经管道即在130～140℃下的时间仅为3s。采用加压煮沸时，蒸发量低也可节省能耗，但蒸发量过低则无法使麦芽汁中具不良气味的物质挥发掉，因而蒸发量不宜低于4%。采用较高的温度对麦芽汁质量的影响尚有待于进一步的研究，采用低压（102～104℃）煮沸配合适当的热回收系统是目前解决降低能耗问题的方法。

## 5.6. 麦芽汁的处理

煮沸之后的麦芽汁尚需经过适当的处理才能用于发酵。在采用整酒花的场合下，麦芽汁首先要通过酒花分离器将酒花分离掉。热凝固物可用多种方法分离，如离心、过滤，目前通用的方法是采用回旋沉淀槽来分离(参见图7)。回旋沉淀槽为一圆筒槽，底部有平底、微斜底及周边具凹槽等型式，麦芽汁以切线方向快速进入槽内，通过麦芽汁在槽内的回旋流动产生的离心力将热凝固物抛向槽壁，再集中于底部中央。分离热凝固物之后，麦芽汁通过换热器将温度降低到添加酵母进行发酵的温度。随着麦芽汁温度的降低，在达到50℃左右，冷凝固物开始析出，大部分啤酒厂要采取措施将其去除。由于冷凝固物十分细小，将其去除往往采取硅藻土过滤或浮选法。浮选法是在麦芽汁冷却之后，与无菌空气或惰性气体（常用氮气）均匀混合，送入浮选罐，在罐中冷凝固物随气体的逸出被挟带至液面并漂浮在液面之上，而下部较清的麦芽汁则送去发酵。在添加酵母之前需给麦芽汁充氧，以便发酵过程中酵母能够正常地繁殖。麦芽汁的氧含量通常要达到8mg/L左右。

麦芽汁温度降低之后成为微生物的优良培养基，因此在麦芽汁处理过程中要防止染菌，所以在现代化啤酒厂中麦芽汁处理为一封闭系统，尽可能杜绝由空气和环境造成麦芽汁被杂菌侵染的机会。

## 5.7. 发 酵

麦芽汁冷却到一定温度后，即可接种酵母进行啤酒发酵。如果接种的是上一次发酵之后回收的酵母，接种量按体积计为麦芽汁的0.5～1.0%，酵母细胞数相当于$(1.0\sim1.5)\times10^7$/ml，在一次发酵过程中，酵母的生长情况可以用典型的单细胞微生物生长曲线来描述，即包括停滞期、对数生长期与稳定期等几个阶段。酵母的增殖速度和增殖量与菌种有关，较高的发酵温度、氧含量与麦芽汁浓度也有利于酵母增殖。在通常情况下，下面发酵时最高酵母菌数为$(3\sim5)\times10^7$/ml，上面发酵时为$6\times10^7$/ml。酵母生长的正常与否，对发酵速度、啤酒风味和下一次发酵均有重要影响。酵母细胞可通过两种方式获得生长所需的能量：在有氧条件下，将可发酵糖降解为二氧化碳和水，即通过呼吸作用获得能量；在无氧条件下，将可发酵性糖降解为乙醇和二氧化碳，即通过通常所说的发酵来获得能量。糖通过呼吸作用产生的能量远远大于通过发酵产生的能量。发酵初期，在发酵液中有氧的情况下，酵母细胞主要通过呼吸作用获取能量而迅速增殖，随着发酵液中氧被逐步耗尽，酵母细胞转而通过发酵作用获得能量，细胞增殖速度下降，乙醇和二氧化碳大量生成。随着发酵液中可发酵碳水化合物、氨基酸等营养物质逐步被耗尽，发酵也逐步减弱而至终止。

以传统的敞口发酵容器进行发酵时，可以观察到麦芽汁接种酵母后有一段相对的静止期，在8～16h之后液面上开始出现小气泡，这是由于发酵液已为二氧化碳所饱和，发酵时形成的二氧化碳逸出而形成，表示发酵已经开始，发酵液中的蛋白质以及蛋白质-多酚复合物随二氧化碳气泡的逸出，逐渐在液面形成泡沫，而后泡沫不断增多，形成厚而紧密的白色泡沫层，覆盖在整个液面上。随着发酵的进行，由于蛋白质-多酚复合物的氧化，泡沫会逐渐变为棕色，泡沫层的厚度亦逐渐变小，二氧化碳气泡数量减少。在发酵中，发酵液的温度会逐渐升高，在接近规定的最高发酵温度时需要进行冷却使发酵保持在最高温度之下进行。在发酵末期，当绝大部分可发酵性浸出物已被酵母利用之后，要尽快降低发酵液的温度，促使酵母凝集，以便回收利用。

啤酒发酵有上面发酵与下面发酵两种方式，其发酵基本原理相同，但由于采用了不同的两类酵母，发酵温度与酵母回收的方法截然不同。

### 5.7.1. 上面发酵

上面发酵用于生产爱尔、斯道特等类型的啤酒，发酵时添加的往往是几种菌种的混合酵母，接种温度为14℃左右，因而发酵速度较快。一般在3～4天之后，发酵度即可发酵性浸出物浓度的下降程度便可达到规定的程度，然后嫩啤酒的温度降至12～14℃，总的发酵时间一般为6天。典型的爱尔啤酒发酵过程见图10。

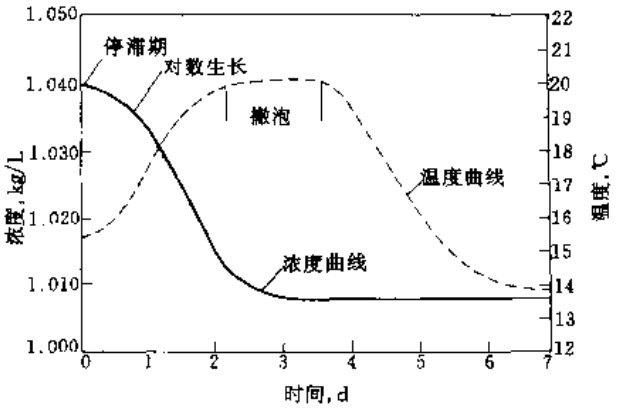



图10 上面发酵过程中温度与浓度的变化

发酵过程中形成的泡沫要定时去除以防止落入酒中而影响酒的风味，发酵结束后要从液面上回收酵母，因而上面发酵的设备和方法比较复杂，而且多种多样。习惯上以建立这些方法的地名来命名，典型的方法有巴登联合法（Burton union system）、约克夏石槽法（Yorkshire stone square system）和撇去法等。传统的浅色爱尔啤酒往往采用巴登联合法生产，麦芽汁首先在较高的温度下

发酵 36h 左右，达到旺盛发酵期后，将发酵液放入下面的两排橡木桶中，每排为 12 桶，桶内设冷却盘管，桶上装有鹅颈管，开口于桶上方的收集槽，槽位低于桶，略倾斜。在旺盛发酵时，随着二氧化碳的逸出，部分酒液和酵母进入收集槽，酵母沉集在槽中，而酒液由收集槽的低端再分送回桶中继续发酵。当发酵结束时，几乎所有的酵母均已沉集在收集槽中，桶中的啤酒排放到设于桶下方的收集槽中，送去进行后熟处理。目前，传统的发酵方法与设备经过不断改进，已发生很大的变化。

### 5.7.2. 下面发酵

下面发酵所用的酵母为下面啤酒酵母（*S. carlsbergensis*）或称葡萄汁酵母（*S. uvarum*），发酵温度较低，发酵进程比较平缓。一般来说，发酵结束时大部分酵母沉淀在容器底部，回收比较容易，但发酵结束之后要经过后发酵与较长时间的低温贮存。典型下面发酵过程中温度与浓度的变化见图 11。

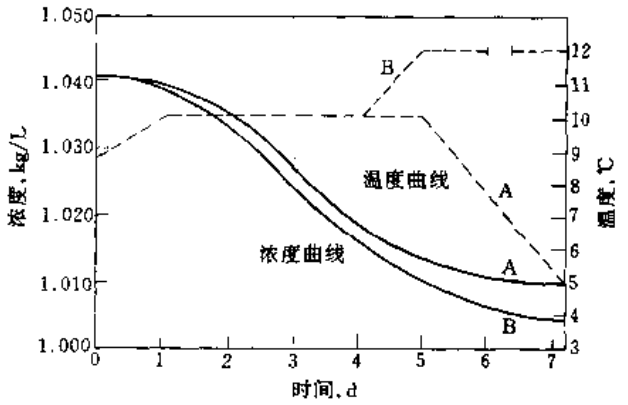



图 11　下面发酵过程中温度与浓度的变化
A—传统发酵；B—现代发酵与加速成熟

传统的下面发酵法，发酵容器安置在发酵室中，发酵室设有空气转换设备，绝热良好并便于保持清洁卫生，室温保持在 5～6℃。早期的发酵容器为敞口式，为充分利用发酵室内空间，形状多为矩形，内设冷却盘管，容器的材料为水泥、钢板等，内壁覆以沥青、松香、白蜡混合而成的涂料或环氧树脂。随着发酵设备的改进，这类早期的设备逐步为密闭式、以不锈钢为材料的设备所替代。在传统的下面发酵中，酵母接种温度为 6～9℃，发酵最高温度为 10～12℃，视酵母的接种温度，一般在 1～3 天以后，发酵液的温度已接近最高发酵温度，此时要开始进行冷却，使发酵液保持在最高发酵温度下发酵数日。在发酵后期，要使发酵液温度逐步下降。在发酵结束时，即浓度下降到规定的浓度时，发酵液的温度降至 5℃，促使酵母沉淀，嫩啤酒送去进行后发酵与贮存。

从 70 年代开始迅速普及的露天大型发酵罐使啤酒发酵发生了巨大的变化。露天发酵罐为密闭式，外壁覆以绝热材料，罐壁设有冷却夹套，以乙醇、乙二醇溶液等作为冷媒，直接以氨进行冷却来调节发酵温度。罐的形状有多种，常用的为锥底圆柱形罐与联用罐（unitank）。锥形罐见图 12，其锥角为 60～105°，罐身径高比为 1∶(1.5～2)。联用罐为底部锥角 150°左右的浅锥形，底部为略倾斜的平底圆柱形竖。露天罐的体积较大，可容纳 3～6批麦芽汁，大型的锥形罐体积为 600～800m³，有利于啤酒厂向大型化发展。发酵过程中最重要的参数——发酵温度可准确地予以控制。罐顶配有原位清洗装置（CIP），发酵过程可以实现自动控制，发酵时产生的二氧化碳可以回收利用。露天罐既可作为发酵罐，也可作为贮酒罐。发酵完成之后，嫩啤酒可以送入传统的贮酒罐完成后发酵与贮存，也可在同一个罐或另一个罐中完成，给发酵方法带来极大的灵活性。随着啤酒风味成熟机理的探明，配合露天罐的使用，可使啤酒生产周期大幅度缩短。图 11 中温度曲线 B 即为现代啤酒发酵方法的例子，接种酵母的温度为 7～9℃，经 1 天升温至 10℃；在此温度发酵3～4天后，将温度升高至 12～15℃，维持数日，促使啤酒成熟，随后降温至 5℃，排除沉淀在罐底的酵母，再继续降温至 0～1℃，贮存数日。总生产周期可为 16 天，与传统方法至少 5 周相比，缩短一半以上。如果采用双乙

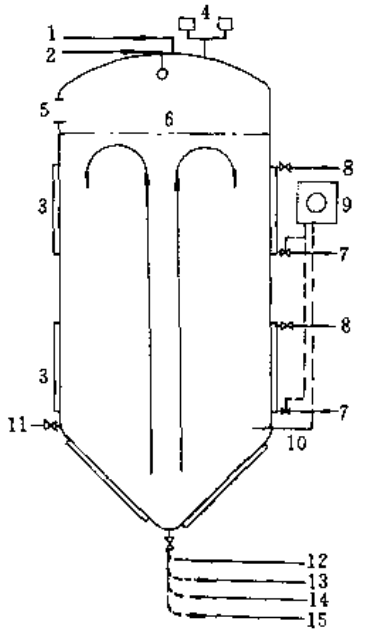



图 12　锥形罐示意图
1—$CO_2$ 排出；2—洗涤器；3—冷却夹套；4—加压或真空装置；5—人孔；6—发酵液面；7—冷冻剂进口；8—冷冻剂出口；9—温度控制记录器；10—温度计；11—取样口；12—麦汁管路；13—嫩啤酒管路；14—酵母排出；15—洗涤剂管路

酰形成量极低的酵母菌种，或在发酵时添加α-乙酰乳酸脱羧酶，发酵周期还可进一步缩短。露天罐为密闭式容器，在发酵中会产生二氧化碳，因而发酵可以在一定的压力下进行，但对加压发酵目前仍有争议。

## 5.8. 啤酒染菌

麦芽汁接种酵母后，如果啤酒酵母能够迅速生长，对杂菌生长有一定的抑制作用。在发酵过程中发酵液的氧含量、pH值和温度均较低，酒花树脂物质对一些细菌的生长具有一定的抑制作用，因而能够侵染发酵液的微生物种类不多，主要为野生酵母(除纯粹培养的啤酒酵母之外的其他酵母)和厌气性细菌。发酵过程受杂菌感染后，视感染的程度与杂菌的种类，啤酒质量会受到不同程度的影响，使啤酒产生异味或变酸，严重时啤酒无法再饮用。接种的酵母中含有杂菌是造成啤酒在发酵过程中被染菌的主要原因，在酵母菌种的扩大培养过程中，尤其是在每次发酵之后回收酵母和回收之后酵母的保存期间，要杜绝杂菌侵染。与周围空气接触有可能使酵母、麦芽汁以及发酵液受杂菌侵染，因此应尽可能采用密闭式的生产设备。生产设备和管道的彻底清洗与杀菌，保持生产环境的清洁卫生，在啤酒生产中具有极为重要的意义。

## 5.9. 贮 酒

发酵结束后的啤酒称为嫩啤酒，由于还有较多的酵母和其他悬浮物质，酒液较混浊，风味也较粗糙，具有明显的生啤酒味、酵母味和苦味。因此要进行成熟处理，使酒液中的酵母和其他悬浮物质等有充分的时间沉淀到容器底部，蛋白质-多酚复合物充分凝集出来，通过过滤将之去除，以改善啤酒的稳定性，使啤酒的风味成熟并饱和二氧化碳。

上面发酵的啤酒在发酵结束之后转入贮酒容器，在13～16℃贮存数日。常用的贮酒容器为贮酒桶，早期为橡木桶，后逐步改为铝制桶。上面发酵的啤酒发酵比较完全，即可发酵性浸出物已基本被酵母利用，因此在贮酒时往往要添加少量浓缩糖液或α-葡萄糖苷酶，使糊精转化为麦芽糖和葡萄糖，促使酒液中的酵母再次发酵，产生二氧化碳，贮酒在一定的二氧化碳压力下进行，促使二氧化碳充分溶解在酒液中。保压贮存过程中，通过二氧化碳的释放可将酒液中在发酵时形成的乙醛、硫化氢等具有不良气味的气体以及贮酒容器和酒液中的空气排出。加上酵母的还原作用，酒的风味逐渐成熟。为促使酒液尽快澄清，贮酒时要进行“下胶”处理，即添加事先溶解好的大分子胶体物质，使之在酒液中重新形成胶体，在胶体沉淀的过程中，将酵母和其他悬浮物质，以及部分高分子物质如蛋白质等一同沉淀到容器底部。常用的下胶材料为精制的鱼胶。上面发酵的啤酒在贮酒时常添加一定量的香型酒花或酒花制剂，用来增强成品啤酒的香味。少数著名的啤酒还采用瓶中贮存的方法，啤酒由木桶转入瓶中，采用与香槟酒瓶中二次发酵类似的方法进行贮存。瓶中贮存的啤酒具有典型的风味。

下面发酵的啤酒贮酒方法与上面发酵的啤酒有很大差别。在发酵结束时嫩啤酒中还含有一定量的可发酵性浸出物，在贮酒的初期还会有缓慢的后发酵，若此时可发酵性浸出物不足或酵母较少，往往添加一定量高泡酒，即进入旺盛发酵的发酵液以加强后发酵。随后，酒液要在0℃左右贮存相当长的时间，使酵母与悬浮物质充分沉淀，冷凝固物析出，在低温与一定压力下二氧化碳更充分地溶解在酒液中。

传统的贮酒在贮酒罐内进行，贮酒罐为圆柱形容器，有立式与卧式两种。为充分利用空间，多用卧式罐按一定的方式摆放在贮酒室中。贮酒室维持在0℃左右，因而需要有良好的绝热条件与良好的通风装置，并便于保持清洁卫生。贮酒罐一般不设冷却装置，嫩啤酒转入贮酒罐后，依靠室温逐步降温，贮酒亦可在露天发酵罐中完成。下面发酵的啤酒在发酵结束时温度已被降至5℃左右，酒中大部分酵母已沉淀，残存的酵母数已不多，因而后发酵比较微弱。在一般情况下经2～3天敞口发酵，排除乙醛、硫化氢等具有不良气味的气体与空气后，要将贮酒罐密闭，通过罐上的压力调节装置使罐内保持一定的二氧化碳压力，在低温条件下使二氧化碳充分溶解在酒液中，使成品啤酒能产生丰富的泡沫并具备应有的杀口感。在低温条件下贮存的时间随酒的种类而异，短的为数周，长的达半年以上。

啤酒的风味是否成熟与酒中一些挥发性气体的含量有关，除乙醛、硫化氢等发酵时形成的气体之外，关键的物质为双乙酰($CH_3COCOCH_3$)。双乙酰的感官阈值很低，视啤酒的种类为0.1～0.3ppm。酵母生长时，利用麦芽汁中的营养物质合成氨基酸(缬氨酸)的过程中会形成α-乙酰乳酸，α-乙酰乳酸排出酵母细胞外之后，通过化学氧化作用(非酶氧化)转变为双乙酰。啤酒酵母具有还原双乙酰的能力，可将双乙酰还原为2,3-丁二醇，健壮的酵母还原双乙酰的速度为双乙酰形成速度的10倍以上。2,3-丁二醇的感官阈值较高，在正常情况下不会对啤酒风味造成不良影响。按传统的下面发酵工艺，贮酒期酒液温度已较低，残存的酵母数较少，而且细胞活力已下降，因而要依靠较长时间的贮存以使双乙酰逐渐被还原。而现在往往在发酵的后期与后发酵期间不降低酒液温度，甚至提高温度，尽可能提高酒液中的酵母数量，维持酵母的活力，配合麦芽汁组成的控制等措施，已使贮酒期有了大幅度的下降。采用通过遗传学方法选育α-乙酰乳酸形成量极低的酵母菌种，发酵时添加α-乙酰乳酸脱羧酶将α-乙酰乳酸直接转化为2,3-丁二醇等技术的应用，已经使啤酒风味在1～2天内就可成熟。

上面发酵与下面发酵的啤酒在贮酒期常采用一些措

施来改进成品啤酒的质量，如添加抗氧化剂防止啤酒由于氧化而风味变坏，添加泡沫稳定剂如海藻酸钠等来提高啤酒的泡沫性能，添加蛋白酶、单宁酸去除一部分高分子蛋白质及 PVPP（凝胶）可定量地吸附多酚物质，因而均可改善啤酒的胶体稳定性。目前 PVPP 为一种较理想的稳定剂，其吸附性强，不溶于啤酒，对啤酒风味几乎不产生影响，但价格昂贵，因而已改为采用 PVPP 过滤的方法，以便 PVPP 的再生与重复使用。

## 5.10. 啤酒过滤

啤酒过滤的目的在于除去啤酒中的酵母和细菌，增强啤酒的生物稳定性；在贮酒期间析出的蛋白质-多酚物质由于颗粒极其微小，不可能在贮酒期间完全沉淀，需要通过过滤将其除去，增强啤酒的胶体稳定性。过滤之后的啤酒才能具备成品啤酒所要求的富有光泽感的清澈透明的外观。离心处理也可用于啤酒中固形颗粒的分离，但就目前情况看，仅仅采用离心的方法尚无法满足成品啤酒的质量要求。

早期的啤酒过滤常用滤棉作为过滤介质，但这种方法由于生产效率低、人工劳动强度大、无法实现自动化、费用较高等一系列弊端，现已被淘汰。目前普遍采用的方法是以硅藻土作为助滤剂配合纸板过滤。硅藻土过滤机有垂直或水平叶片式、烛式与板框式（见图 13）等几种型式，其中板框式过滤机可采用纸板作为过滤介质并同时作为硅藻土的支撑面。进行硅藻土过滤时，先用颗粒较大的硅藻土以反复循环的方法在支撑面上先形成预涂层，然后由粗细不同的硅藻土混合物与啤酒配成的悬浊液以泵压入过滤机，滤出的清亮啤酒送入清酒罐或经过再次过滤后送入清酒罐。在硅藻土中添加一定量的固体硅胶，对提高啤酒的风味稳定性、延缓啤酒的老化极为有利。尽管硅藻土过滤具有种种优点，但使用过的硅藻土目前并不回收加以重复利用，因而会造成一定的环境问题，而且就目前已知的资源情况看，硅藻土资源在 2000 年之后的数年内将被耗竭，因此，将用过的硅藻土煅烧之后重复利用，或开发其他助滤剂是目前急待解决的问题。

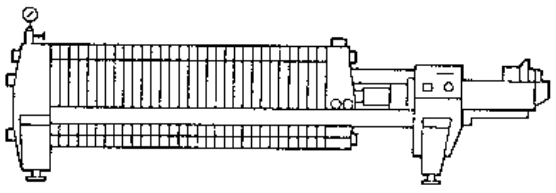


图 13　板框式硅藻土过滤机

硅藻土过滤之后的啤酒，再经孔隙极为微小（1μm 以下）的纸板或高分子复合材料制成的薄膜过滤，可将酒中的细菌除去。这种啤酒无须经过巴氏杀菌即可具备较高的生物稳定性，有助于保持啤酒清新的风味。

## 5.11. 啤酒包装

过滤之后的啤酒可装桶、装瓶、装罐（易开罐），有时亦可杀菌后装入大型贮运槽，送至各销售点的贮罐。桶装曾经是啤酒的主要包装形式，但现在绝大多数产品为瓶装啤酒和罐装啤酒。

为了使啤酒具有良好的生物稳定性，大部分啤酒目前尚要经过巴氏杀菌。巴氏杀菌可以在装酒之前进行。图 14 即为装酒前杀菌的瓶装啤酒包装过程示意图。采用这种方式对包装过程的无菌要求很高，所有与酒接触的设备、管道及包装材料均要求处于无菌状态，防止装酒之后再度染菌。大部分瓶装和罐装啤酒在装酒之后进行巴氏杀菌，灌装之后的酒在通过巴氏杀菌机的过程中被加热至巴氏杀菌温度，在此温度下维持一定的时间，再冷却至室温。加热、保温和冷却以不同温度的水进行喷淋的方法来实现，因而要消耗大量的水和能源。一般情况下，杀菌过程为 40min。

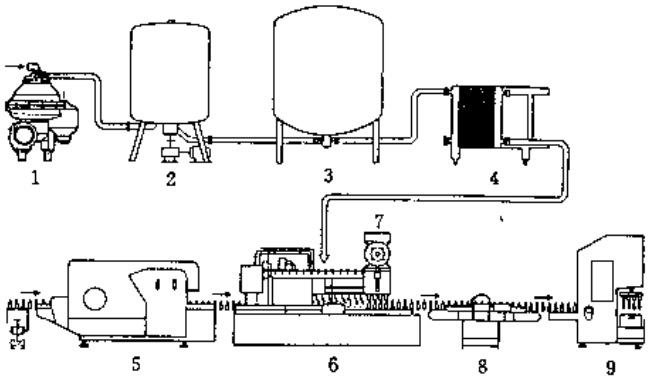



图 14　瓶装酒包装过程

1—离心机；2—过滤器；3—保压罐；4—巴氏杀菌器；5—洗瓶机；6—装酒机；7—压盖机；8—贴标机；9—包装机

巴氏杀菌并非灭菌，其作用在于减少酒中的微生物数量或使微生物失活，其效果与杀菌温度及时间有关，也受酒中微生物数量与种类、酒液的组成、pH 值等因素的影响。加热处理会加速氧化反应，因而对啤酒质量有不利的影响，会破坏啤酒的风味并加速啤酒风味的老化。巴氏杀菌对啤酒风味的破坏程度与啤酒中的氧含量、瓶和罐顶部空间的空气量有关，啤酒中的氧含量、顶部空间空气量越大，破坏程度越大。因此，在啤酒过滤过程中，在清酒罐与装酒过程中应尽可能避免与空气接触，在啤酒生产过程中要尽可能防止染菌，以降低巴氏杀菌的强度。

目前，大部分啤酒产品为瓶装和罐装啤酒，用作家庭消费，但这两种包装容器均有其弊端。从环境保护和节省

能源与自然资源的角度来看，一次性使用包装容器是不合理的，但包装容器的回收与重复利用也给啤酒的生产、销售与消费者带来许多不便，尤其铝制易开罐尚无法直接回收利用，因而啤酒的容器采用何种材料，仍为一个有待解决的问题。近年来可重复使用的 PET（聚对苯二甲酸乙酯）瓶与纸盒均为一种有益的尝试。为使产品更为直观，增加吸引力，便利零售与消费者携带，以透明收缩材料包装、收缩塑料顶提捆扎、可分式塑料箱等，也已在很大程度上取代了传统的纸箱与塑料格包装。

## 5. 12. 啤酒酿造新技术进展

随着世界各个领域科学与技术的发展，啤酒酿造科学与技术的研究也在不断地深入与发展，啤酒生产逐步向大型化、集约化发展，成为一种技术密集型的产业，生产效率与自动化程度不断提高，一些新的技术使啤酒生产的基本方法发生很大的改变。

对啤酒连续发酵的研究已经有了上百年的历史，由本世纪中叶开始逐步形成工业化规模。长期以来对啤酒的连续发酵一直存有争议，但也不乏成功的例子。连续发酵有以下两种方式。

第一种为多罐式或开放式连续发酵，如图 15[12] 所示。充氧的麦芽汁连续流入发酵系统，在第一级发酵罐酵母迅速增殖，新增的酵母细胞对不断流失的细胞进行补偿，使发酵液中的细胞数维持在一个恒定的水平。在第一级发酵罐，麦芽汁只发酵到一定的程度，如 50%，在第二级发酵罐达到规定的发酵度，然后进入酵母沉淀容器，在冷却的条件下促使酵母沉淀，嫩啤酒则由容器上部连续流出。流出的嫩啤酒中仍含有一定数量的酵母，用以完成后发酵，而沉淀的酵母则连续排出。为了使发酵时酵母保持悬浮状态，发酵罐设有搅拌器。发酵时形成的二氧化碳与发酵液一同进入酵母沉淀器，由其顶部排出。通过麦芽汁流速、酵母浓度、发酵温度与容器大小等参数的调节，这种发酵系统可适用于不同的酵母菌种。

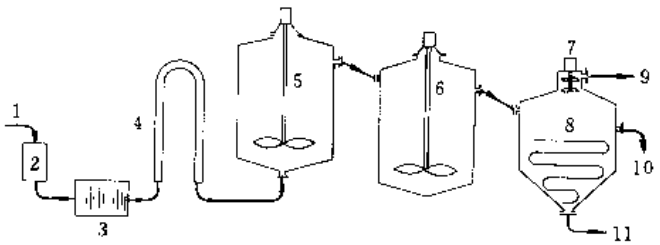



图 15　多罐式连续发酵系统

1—麦汁进口；2—泵；3—灭菌器；4　充氧柱；5，6—搅拌器；7—消泡器；8—冷却蛇管；9—$CO_2$ 出口；10—啤酒出口；11—酵母出口

另一种连续发酵的方法为塔式连续发酵，如图 16 所示。与前一种方法最大的不同之处在于通过数层多孔板的截留作用与回收酵母向塔底返回，在塔内，尤其在塔的底部强制形成极高的酵母浓度（350～400g/L），连续流入的麦芽汁被快速发酵（4～8h）后由塔顶流出。

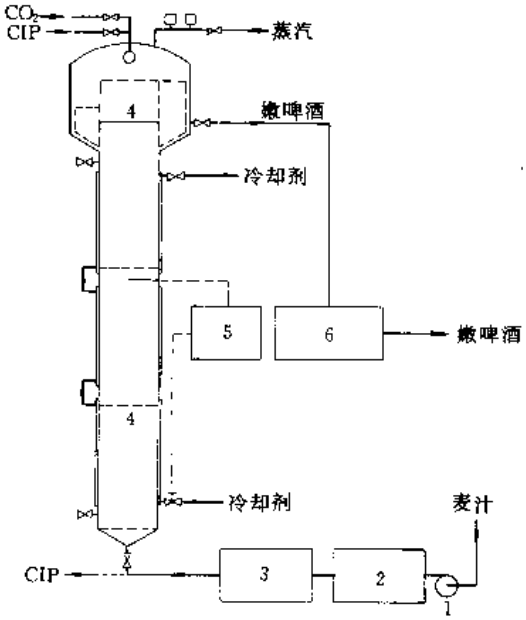



图 16　APV 塔式连续发酵

1—泵；2—流速调节器；3—灭菌器；4 一多孔板；5—温度控制系统；6—酵母分离器

连续发酵中一个重要的问题是保持发酵系统包括输入的麦芽汁保持无菌状态，而且由于酵母的代谢与间歇发酵相比发生了较大的改变，连续发酵生产的啤酒风味也有别于间歇发酵生产的啤酒。连续发酵要求酵母菌种有极强的凝集性，否则大量酵母细胞随排出的啤酒流失掉，使发酵无法完成。为解决这个问题，曾尝试过将酵母细胞固定在某种载体中的方法，以防止细胞不断流失。研究较多的是以海藻酸钠包埋的方法，当海藻酸钠中的钠被钙离子置换后，会形成海藻酸钙凝胶，这种凝胶为具有网状大分子结构的物质，可将酵母细胞包埋在其中，凝胶为球状，直径为 1～2mm。但由于传质的差异，在凝胶球外层与中间部位的酵母细胞无论代谢与增殖状况均有很大差异，制成的啤酒与传统方法生产的啤酒风味仍有差异。新的、适用于连续发酵的酵母菌种的培育以及更为理想的细胞固定化方法与载体是连续发酵取得实质性突破的关键所在。

高浓度麦芽汁发酵是以较高浓度的麦芽汁进行发酵，随后（一般在啤酒过滤之前）再加水稀释。其最大的优点是大大提高了设备利用率，啤酒厂不必增加设备生

产能力就能大幅度提高啤酒产量，如果加水量不超过总量的 20%，对产品的风味和质量没有什么不利的影响。在以麦芽和谷物辅料制备麦芽汁的情况下，为提高麦芽汁浓度，须减少用水量，但由于糖化基本用水量无法减少，因而势必要减少洗糟用水，造成麦糟中残留的麦芽汁洗不尽，糖化室的原料利用率会有所下降。采用以大麦或其他谷物用酶法水解后浓缩而成的谷物糖浆为辅料可克服这一缺点，这一类糖浆可以直接在麦芽汁煮沸时添加。麦芽汁中气体的含量与浓度成反比，啤酒厂麦芽汁充氧一般采用通空气的方法，麦芽汁浓度高的情况下溶解氧含量降低，使发酵过程中酵母的增殖受到影响，酿成的啤酒在组成上，高级醇、酯类等副产物的组成与正常情况下酿成的啤酒有所不同。在发酵中添加少量在较高氧压及低温条件下饱和了氧的水，或含有丰富不饱和脂肪酸的添加剂，均有利于克服这种不足。

冰啤酒(或称浓缩啤酒)是近年来迅速普及的一种啤酒。这种啤酒与传统啤酒生产最大的不同之处在于发酵之后的啤酒温度被降低到－4℃左右，使啤酒中的水结为冰晶，经过滤之后成为浓缩的啤酒，体积仅相当于原体积的 1/4。啤酒风味的成熟，现在已有多种措施可以在发酵过程中完成，仍采用传统的长时间低温贮酒的主要目的是促使啤酒中影响啤酒稳定性物质充分析出、沉淀以便除去。在水结为冰晶以及过滤过程中，这类物质同样可被去除，而这些步骤可在数小时内完成。经浓缩的啤酒以饱和二氧化碳水恢复原来的浓度即可饮用，大大缩短了贮酒期。

微型酿造（mini-brew）的啤酒（或称作坊啤酒）近年来也相当流行，其特点是用小型酿造设备，如单批产量为 500L 的设备，在酒吧或酒店现酿现卖，整个酿造过程仅需 1～2 人即可完成，可以向消费者提供最新鲜的啤酒，而消费者在饮用啤酒的同时又可以欣赏啤酒的生产，增加不少乐趣。这种啤酒在某些国家如美国是近年来消费量唯一增长的啤酒。

通过计算机对啤酒生产过程进行自动控制已取得相当显著的成效，啤酒生产的各个生产环节，包括麦芽制备都已基本上可以由计算机进行自动控制，使劳动生产率大为提高。在自动化程度高的啤酒厂，糖化车间每班只需 1 人操作，每天可糖化 12 次，年人均生产率已达 1000t 以上。

## 6. 成品啤酒的质量指标和检测方法

### 6.1. 成品啤酒的质量指标[13]

成品啤酒的质量指标包括 4 个方面：感官指标、理化指标、卫生指标和保质期。

(1) 感官指标　见表 13、表 14。

**表 13　浓、黑色啤酒的感官指标**

| 项　目 | | 优　级 | 一　级 | 二　级 |
|---|---|---|---|---|
| 外　观 | | 无明显悬浮物和沉淀物 | | 无明显沉淀物 |
| 泡　沫 | 形　态 | 泡沫细腻，挂杯 | 泡沫较细腻，挂杯 | 泡沫较粗 |
| | 泡持性，s | ≥210 | ≥180 | ≥120 |
| 色　度（EBC） | 浓　色 | 15.0～40.0 | | |
| | 黑　色 | ≥40.0 | | |
| 香气和口味 | | 具有明显的麦芽香气，口味纯正，爽口，酒体醇厚，柔和，杀口，无异味 | 有较明显的麦芽香气，口味纯正，较爽口，杀口，无异味 | 有麦芽香气，口味较纯正，较爽口，无异味 |

**表 14　淡色啤酒的感官指标**

| 项　目 | | | 优　级 | 一　级 | 二　级 |
|---|---|---|---|---|---|
| 外　观 | 透明度 | | 清亮透明，无明显悬浮物和沉淀物 | | 尚清，较透明 |
| | 浊度（保质期内）（EBC） | | ≤1.0 | ≤1.5 | ≤2.0 |
| 泡　沫 | 形　态 | | 泡沫洁白细腻，持久挂杯 | 泡沫较洁白细腻，较持久挂杯 | 泡沫尚洁白，较粗 |
| | 泡持性 | 瓶装，s | ≥210 | ≥180 | ≥120 |
| | | 听装，s | ≥180 | | |

续表

| 项目 | | 优级 | 一级 | 二级 |
|---|---|---|---|---|
| 色度（EBC） | 14° | 5.0～11.0 | | 5.0～14.0 |
| | 12°，11°，10° | 5.0～9.5 | 5.0～11.0 | 5.0～12.0 |
| | 8° | | 5.0～12.0 | |
| 香气和口味 | | 有明显的酒花香气，口味纯正，爽口，酒体谐调，柔和，无异香、异味 | 有较明显的酒花香气，口味纯正，较爽口，谐调，无异香、异味 | 有酒花香气，口味较纯正，无异味 |

（2）理化指标 见表15。

表15 啤酒的理化指标

| 项目 | | 优级 | 一级 | 二级 |
|---|---|---|---|---|
| 酒精度%（重量） | 18° | ≥4.5 | ≥4.3 | |
| | 16° | ≥4.4 | ≥4.2 | |
| | 14° | ≥4.3 | ≥4.1 | |
| | 12° | ≥3.7 | ≥3.5 | |
| | 11° | ≥3.4 | ≥3.2 | |
| | 10° | ≥3.1 | ≥2.9 | |
| | 8° | | ≥2.4 | ≥2.2 |
| 原麦汁浓度%（重量） | 18° | 18±0.3 | | |
| | 16° | 16±0.3 | | |
| | 14° | 14±0.3 | | |
| | 12° | 12±0.3 | | |
| | 11° | 11±0.3 | | |
| | 10° | 10±0.3 | | |
| | 8° | 8±0.3 | | |
| 总酸 ml/100ml | 18°，16° | ≤4.5 | | |
| | 14° | ≤3.0 | | |
| | 12°，11°，10°，8° | ≤2.6 | | |
| 二氧化碳，%（重量） | | ≥0.40 | ≥0.38 | ≥0.35 |
| 双乙酰 mg/L | 淡色 | ≤0.13 | ≤0.15 | ≤0.20 |
| | 浓色、黑色 | ≤0.14 | ≤0.16 | |

（3）卫生指标[14] 见表16。

表16 啤酒的卫生指标

| 项目 | 生啤酒 | 熟啤酒 |
|---|---|---|
| 二氧化硫残留量（以游离$SO_2$计），g/kg | ≤0.05 | ≤0.05 |
| 黄曲霉毒素，μg/kg | ≤5 | ≤5 |
| 细菌总数，个/ml | | ≤50 |
| 大肠菌群，个/100ml | ≤50 | ≤3 |

（4）保质期 瓶装、听装熟啤酒保质期不少于120天（优级，一级）、60天（二级）。瓶装鲜啤酒保质期不少于7天。罐装、桶装鲜啤酒保质期不少于3天。

### 6.2. 成品啤酒的检测方法[15]

（1）啤酒样品的制备 采用反复注流法除去二氧化碳后静置，并保持在15～20℃备用。

（2）啤酒浊度的测定 用EBC浊度计测定。

（3）啤酒泡沫的测定 用专门的玻璃杯，将恒温至15℃的啤酒，在固定条件下测定泡沫消失的速度，观察泡沫形态及挂杯情况。

（4）啤酒色度的测定 除气后的啤酒采用EBC比色计测定。

（5）啤酒酒精度的测定 采用比重瓶测定。

（6）啤酒原麦汁浓度的测定 用比重瓶法测定样品的真正浓度和酒精度，按经验公式计算。

（7）啤酒总酸的测定 采用酸碱中和法测定，以pH计指示终点。

（8）啤酒中二氧化碳的测定 采用二氧化碳压力测定仪测定。

（9）啤酒中双乙酰的测定 用双乙酰蒸馏器蒸馏后，采用紫外分光光度法测定。

## 7. 啤酒厂辅助设施

啤酒生产要消耗大量的能量，包括热能与电能。单位啤酒能耗与设备水平、生产方法、能量的利用情况和生产规模有关，各厂之间的差距很大。西欧先进的啤酒厂为165MJ/hL，北美平均水平为360MJ/hL；而中国达到国家二级企业标准的啤酒厂每吨啤酒耗能200kg标准煤，约合585MJ/hL，一些生产规模小的啤酒厂每吨啤酒耗能要在250kg标准煤以上。

热能占啤酒生产用能的80%左右，用于产生蒸汽或过热水（170～180℃，相当于1.6MPa）。供热系统由于便于控制且维护费用与投资较少，目前被普遍采用。欧洲年产100kt以上、管理完善的啤酒厂单位热耗为140MJ/hL，中国啤酒生产的单位热耗一般在440MJ/hL以上。除供热系统与生产用热设备水平的差异外，未能合理使用与回收热能，也是造成单位热耗过高的重要原因。

啤酒厂的电一般由所在地的供电部门供给，进户电压为 3～20kV，再由啤酒厂的变压器转变为 380V。啤酒厂的电耗为 10～20kW·h/hL，相当于 36～72MJ/hL。上述欧洲啤酒厂为 13kW·h/hL，中国啤酒生产的单位电耗与此相差不多，但是实际上，由于生产自动化程度相差很大，所以实际电耗仍有相当大的差异。啤酒生产电耗中的 80～90%用于电机，而其中约一半用于致冷。

啤酒厂一般采用在封闭系统中氨由液态变为气态来制冷。气态氨由压缩机从 100～200kPa 压至 1～2MPa (1～2atm 至 10～12atm)，同时以水进行冷却使之成为液态，液态氨压力保持在 100～200kPa，相当于－20～－10℃。需要冷却时，通过减压使液态氨蒸发，在蒸发时从周围介质中吸收热量。啤酒生产中的冷却方式有直接氨冷却，也有间接氨冷却，即先将冷媒冷却，再以冷媒对其他物料进行冷却。

压缩空气在啤酒生产中有多种用途。凡与产品接触的压缩空气要求无味、无油、无菌及无其他杂质颗粒。空气一般先由空压机压至 1000kPa (8～10atm) 并冷却，如果需要，尚需进一步干燥处理和过滤。

二氧化碳用于调整啤酒产品中的二氧化碳含量，并且在啤酒过滤系统、清酒罐与装酒设备中建立背压。二氧化碳可向其生产部门购买，而许多啤酒厂则回收发酵时产生的二氧化碳，再经净化、除湿和压缩等处理自行制备。

## 8. 环境保护

目前，环境保护受到世界各国的高度重视。啤酒生产对环境的影响主要为废水的排放。啤酒厂废水中含大量有机物，碳/氮和氮/磷比很理想，BOD (生物需氧量) 值较高，在 1000～2000mg/L。表 17 列出各生产步骤废水的污染成分与 BOD 程度。

表 17　废水中的污染成分

| 生产步骤 | 污染成分 | BOD 程度 |
|---|---|---|
| 糖化 | 纤维素、糖、氨基酸、清洗剂 | 低 |
| 麦芽汁过滤 | 酒糟、糖、氨基酸、蛋白质、清洗剂 | 高 |
| 麦芽汁煮沸 | 酒花、麦芽汁、清洗剂 | 低 |
| 回旋沉淀槽 | 热凝固物、麦芽汁、清洗剂 | 高 |
| 发酵 | 酵母、冷凝固物、啤酒、清洗剂 | 高 |
| 贮酒 | 酵母、冷凝固物、啤酒、清洗剂 | 高 |
| 啤酒过滤 | 废硅藻土、酵母、冷凝固物、啤酒、清洗剂 | 高 |
| 啤酒包装 | 啤酒、玻璃、商标、皇冠盖、清洗剂 | 高 |

降低啤酒生产的耗水量是减少污水量的根本措施。国外 70 年代单位啤酒耗水为 1000L/hL(即 1L 啤酒用水 10kg)，目前为 500L/hL，似乎已不可再低，但生产水平较低的啤酒厂耗水量仍相当高，例如中国的单位啤酒耗水量目前尚在 1500L/hL 以上。酒糟与酵母一般已收集作为饲料出售，因而在生产过程中一个重要的措施是防止生产原料如麦芽粉、大米粉以及啤酒进入废水，其他废弃物如废硅藻土等应另外收集，以尽可能降低 BOD 值。有条件时，污染程度不一的废水可分别处理。啤酒生产的废水在有条件时直接排放到社会公共设施集中处理是理想的方法，但在不具备这种条件或付费过高的情况下，啤酒厂有必要建立自己的污水处理站。

除啤酒厂的外部环境外，内部小环境的保护亦应受到重视，各室内环境的噪声、粉尘、二氧化碳、溶剂、辐射等污染应降低到最低限度，以防有损人体健康。

## 9. 经济概况

啤酒是一种世界性的含酒精饮料，每年的消费量为各种含酒精饮料 (包括烈性酒) 之首，而且世界啤酒年产量不断增长。当然，各国的情况不尽相同，一些国家尤其是发达国家或传统的啤酒生产国年消费量已停滞不前甚至有所下降，而一些拉美、亚洲国家则在增长，尤其是中国，从 80 年代始啤酒年产量一直在高速增长，目前年产量在世界各国中仅次于美国，居第二位。

1989～1993 年的世界啤酒产量见表 18[16]。

表 18　1989～1993 年世界啤酒产量，千桶①

| 国家与地区 | | 年份 | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 1989 | 1990 | 1991 | 1992 | 1993 |
| 美洲 | 美国 | 199090 | 203673 | 202213 | 202120 | 202232 |
| | 巴西 | 46871 | 49398 | 55393 | 48831 | 48575 |
| | 墨西哥 | 32961 | 33869 | 34730 | 35730 | 37221 |
| | 加拿大 | 19353 | 19230 | 18863 | 14863 | 14061 |
| | 哥伦比亚 | 15340 | 14914 | 20453 | 18382 | 14060 |
| | 委内瑞拉 | 9374 | 9404 | 10933 | 13550 | 13209 |
| | 总　计 | 349284 | 357132 | 372797 | 367617 | 368957 |
| 欧洲 | 前联邦德国 | 79425 | 88860 | | | |
| | 前民主德国 | 21135 | 13542 | | | |
| | 德国 | | | 100560 | 102411 | 98855② |
| | 英国 | 51251 | 50836 | 51850 | 47627 | 46770 |
| | 前苏联 | 47723 | 42610 | 42710 | 42610 | |
| | 俄罗斯 | | | | | 20879 |
| | 乌克兰 | | | | | 11930 |
| | 白俄罗斯 | | | | | 2557 |
| | 哈萨克斯坦 | | | | | 2216 |
| | 前苏联其他地区 | | | | | 4261 |
| | 西班牙 | 23180 | 23278 | 22538 | 21987 | 20708 |
| | 荷兰 | 16032 | 17084 | 16953 | 17606 | 17411 |
| | 前捷克斯洛伐克 | 19331 | 20050 | 20329 | 19926 | |
| | 捷克 | | | | | 16192 |
| | 斯洛伐克 | | | | | 2557 |
| | 法国 | 17811 | 18235 | 19482 | 15776 | 15589 |

续表

| 国家与地区 | | 年份 | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 1989 | 1990 | 1991 | 1992 | 1993 |
| 欧洲 | 比利时 | 11220 | 12051 | 12002 | 12160 | |
| | 波兰 | 10553 | 10431 | 10226 | 12160 | 11930 |
| | 意大利 | 8848 | 9431 | 9118 | 9309 | 9984 |
| | 奥地利 | 7840 | 8181 | 8623 | 8534 | 8411 |
| | 罗马尼亚 | 11931 | 11641 | 8289 | 7670 | 7670 |
| | 丹麦 | 7329 | 7252 | 7414 | 7167 | 7158 |
| | 总计 | 384044 | 386880 | 380057 | 376074 | 368076 |
| 亚洲 | 中国(不包括台湾省) | 51132 | 59654 | 68176 | 76698 | 102364 |
| | 日本 | 51998 | 55925 | 57884 | 59384 | 58768 |
| | 韩国 | 8988 | 10814 | 13996 | 12595 | 13013 |
| | 菲律宾 | 11633 | 12783 | 13162 | 11931 | 11505 |
| | 土耳其 | 3409 | 3883 | 3836 | 3763 | 3984 |
| | 中国台湾 | 2131 | 3153 | 2557 | 4408 | 6238 |
| | 印度 | 1468 | 2812 | 1713 | 1917 | 3920 |
| | 泰国 | 1619 | 2233 | 2454 | 2838 | 3579 |
| | 越南 | 1704 | 850 | 852 | 2131 | 1960 |
| | 香港 | 1437 | 1449 | 1174 | 1193 | 1278 |
| | 总计 | 140312 | 158080 | 170203 | 181127 | 211233 |
| 非洲 | 南非 | 17896 | 19175 | 19175 | 19175 | 19113 |
| | 尼日利亚 | 5965 | 6818 | 7147 | 5539 | 5770 |
| | 喀麦隆 | 4038 | 3839 | 3379 | 3566 | 3131 |
| | 肯尼亚 | 3324 | 3153 | 2812 | 3068 | 2301 |
| | 扎伊尔 | 2704 | 2487 | 2557 | 1346 | 1728 |
| | 津巴布韦 | 1534 | 2301 | 2386 | 1534 | 1329 |
| | 总计 | 57068 | 59672 | 59445 | 55829 | 54262 |
| 大洋洲 | 澳大利亚 | 15939 | 16656 | 16192 | 15871 | 15483 |
| | 新西兰 | 3315 | 3288 | 3153 | 3065 | 3064 |
| | 总计 | 20016 | 20759 | 20150 | 19743 | 19168 |

① 1标准桶=119.24L。

② 因为德国税法的改变，不宜与前一年相比。

1994年世界啤酒总产量为122.9Mt，比1993年增长2.9%，人均消费量为20L/a。世界各大洲中欧洲的总体啤酒酿造水平，包括基础理论的研究、生产技术、专业设备的制造、原料（大麦、酒花）的培植等各个领域在世界上处于领先地位，人均消费量远远高于世界平均水平（见表19），啤酒种类繁多（据称在1000种以上），一方面一些世界著名的大型啤酒集团如海涅根（Heineken）、嘉士伯（Carlsberg）、巴斯（Bass）等不断向国外扩张，生产规模不断扩大，成为国际性企业，另一方面大量的小型厂仍同时并存，酿制各种富有特色的啤酒，保持着浓厚的传统文化色彩。

美洲的总产量高于其他洲，其中美国的产量居世界第一，人均消费量为90L/a左右，1994年产量为23.71Mt，比1993年下降0.3%。啤酒工业在美国的历史并不长，但发展速度很快，已成为世界上酿造水平最高的国家之一。美国啤酒工业的集约化程度极高，仅AB（Anheuser-Busch）、米勒（Miller）两家公司的产量就占全国市场的70%以上，目前世界最大的啤酒集团AB公司1993年的产量相当于中国全国的产量。美国的啤酒绝大多数为下面发酵的啤酒，风味偏淡爽型，颜色浅，酒花香味不十分突出，80%以上为瓶装或罐装啤酒。

表19 1992年一些欧洲国家人均啤酒消费量，L/人

| 国家 | 人均消费量 | 国家 | 人均消费量 |
|---|---|---|---|
| 德国 | 145 | 西班牙 | 71 |
| 丹麦 | 138 | 瑞士 | 69 |
| 爱尔兰 | 123 | 葡萄牙 | 67 |
| 奥地利 | 121 | 瑞典 | 62 |
| 比利时/卢森堡 | 110 | 挪威 | 56 |
| 英国 | 101 | 法国 | 39 |
| 荷兰 | 91 | 希腊 | 37 |
| 芬兰 | 90 | 意大利 | 23 |

亚洲目前是世界上最具发展潜力的地区，目前除少数国家或地区（如日本）酿造水平较高外，大部分国家或地区的酿造水平尚较落后，生产能力不足，而啤酒市场正在迅速扩大，尤其是中国啤酒消费量的高速增长引起了全世界的关注。从1978～1993年的15年间，中国啤酒产量增长了28.75倍，进入90年代后连续5年的年增长率均为2位数，1994年产量为14.14Mt[1,17]，比1993年上升了15.1%，已连续两年成为世界第二大啤酒生产国，按此速度发展，在2000年可能成为世界第一大啤酒生产国。但从目前情况看，绝大多数啤酒厂生产规模小，尽管近年来通过各种方式从国外引进了一些先进的技术与设备，但总体啤酒酿造水平尚较低，产品质量不高，种类单一。随着中国经济的发展，中国的啤酒酿造水平必将会有更快、更高层次的发展，迅速缩小与先进国家的差距。

## 参考文献


[1] 徐广涛，"快速发展中的中国啤酒工业"，中国酒，(8～9)，4～6(1995)。

[2] 管敦仪主编，《啤酒工业手册》，上册，681～682页，轻工业出版社，北京，1982年。

[3] 中国预防医学科学院营养与食品卫生研究所编著，《食物成分表》，54～55页，人民卫生出版社，北京，1991年。

[4] Pollock, J. R. A. (ed.), "Brewing Science", vol. 2, pp. 240～241, Academic Press, London, 1981.

[5] Cook, A. H., "Barley and Malt, The Brewing Industry Research Foundation", Academic Press, New York, 1962.

[6] Briggs, D. E., Hough, J. S., Stevens, R., Young, T. W., "Malting and Brewing Science", 2nd ed., vol. 1, pp. 147～151, Chapman and Hall, Ltd., London, 1982.

[7] Briggs, D. E., Hough, J. S., Stevens, R., Young, T. W.,

"Malting and Brewing Science", 2nd ed., vol. 1, p. 154, Chapman and Hall, Ltd., London, 1982.
[8] 同[2],156 页。
[9] 同[4],vol. 1,pp. 279～323.
[10] 同[4],vol. 1,p. 282.
[11] Preece, I. A., "The Biochemistry of Brewing", Oliver & Boyd, Edinburgh, 1954.
[12] Hough, J. S., "The Biotechnology of Maltry and Brewing", p. 124, Cambridge University Press, Cambridge, 1985.
[13] GB 4927—91.
[14] GB 2758—81.
[15] GB 4928—91.
[16] "Brewers Digest", 1994.
[17] 高寿清,"突飞猛进,变化巨大——建国 46 周年我国酿酒工业发展巡礼",中国食品报,4,(北京)(1995.10.13)。

## 基本参考文献

1. 管敦仪主编,《啤酒工业手册》,上、中、下册,轻工业出版社,北京,1982～1985 年。
2. 大连轻工业学院等编著,《酿酒工艺学》,轻工业出版社,北京,1982 年。
3. Pollock, J. A. (ed.), "Brewing Science", 3 volumes, Academic Press, London, 1981.
4. Briggs, D. E., Hough, J. S., Stevens, R., Young, T. W., "Malting and Brewing Science", 2nd ed., vol. 1～2, Chapman and Hall, Ltd., London, 1982.
5. Hough, J. S., "The Biotechnology of Maltry and Brewing", Cambridge University Press, Cambridge, 1985.

pian(er)lüyixi jiqi juhewu

# 偏（二）氯乙烯及其聚合物　Vinylidene Chloride and Its Polymers

宋运安　化学工业部锦西化工研究院


**1.　偏（二）氯乙烯** …… 775
1.1.　物理性质 …… 776
1.2.　化学性质 …… 776
1.2.1.　加成反应 …… 776
1.2.2.　氧化反应 …… 777
1.2.3.　均聚及共聚反应 …… 777
1.3.　生产方法 …… 779
1.3.1.　工艺路线及原材料消耗定额 …… 779
1.3.2.　三废处理 …… 786
1.4.　产品规格及分析方法 …… 786
1.5.　毒性、安全及贮运 …… 787
1.6.　经济概况 …… 787
1.7.　用途 …… 787
**2.　偏（二）氯乙烯聚合物** …… 788
2.1.　单体 …… 788
2.2.　聚合物的组成、结构及性质 …… 788
2.2.1.　共聚物的组成 …… 788
2.2.2.　结构及物理性质 …… 789
2.2.3.　化学性质 …… 791
2.3.　生产方法 …… 792
2.3.1.　悬浮聚合 …… 792
2.3.2.　乳液聚合 …… 794
2.3.3.　三废处理 …… 794
2.4.　加工方法 …… 795
2.4.1.　挤出 …… 795
2.4.2.　涂敷 …… 795
2.4.3.　其他 …… 796
2.5.　产品规格及测试方法 …… 796
2.6.　毒性及安全 …… 796
2.7.　经济概况 …… 796
2.8.　用途 …… 796
**参考文献** …… 797


偏二氯乙烯，惯称偏氯乙烯（除标题外，下文中均用此称），能和许多乙烯基单体共聚，但真正具有商业价值的并不多，其中仅偏氯乙烯-氯乙烯、偏氯乙烯-丙烯腈和偏氯乙烯-丙烯酸酯类的共聚物广泛用于国民经济中。偏氯乙烯的均聚物因其热稳定性不好，而且难以加工成型，尚未得到广泛的应用。

偏氯乙烯共聚物有许多优异的性能，其中最重要也是最具特色的是气体和水蒸气的低渗透性，即所谓阻透性。尽管有些树脂，如丙烯腈共聚物和乙烯-醋酸乙烯共聚物的皂化物（EVOH）也有良好的阻透性能，但在高湿度条件下，阻透性能急剧下降，因而无法与偏氯乙烯共聚物争夺市场。

偏氯乙烯共聚物的最大应用领域是包装行业，凡是要求防止气体或水蒸气渗透的包装材料，几乎都采用之；不管是单独使用，涂敷于其他材料的表面使用，还是加工成复合材料，都是充分利用其阻透性这一特点。所以，偏氯乙烯共聚物几乎成了阻透性包装材料的代名词（见阻渗聚合物）。

除上述主要用途外，还可以用它制作纤维、涂料、胶粘剂等。

## 1.　偏（二）氯乙烯

偏氯乙烯[75-35-4]，又名1,1-二氯乙烯（vinylidene chloride，VDC），结构式为 $Cl_2C=CH_2$；于1838年由法国人Regnault发现，于1872年人工合成，是一种易于挥发，流动性强，具有微甜味的液体。实验室通常采用1,1,2-三氯乙烷与碱液反应来制备，反应式为：

$$2CH_2ClCHCl_2+Ca(OH)_2 \xrightarrow{90\,^{\circ}C} 2CH_2=CCl_2+CaCl_2+2H_2O$$

偏氯乙烯主要用来制造各种共聚物，还可以用作合成氟里昂和三氯乙烷的原料。

## 1.1. 物理性质

偏氯乙烯的主要物性数据列于表 1[1,2]。

表 1 偏氯乙烯的物理性质

| 性　质 | 数　值 |
|---|---|
| 外观 | 无色，透明 |
| 气味 | 微甜 |
| 水中溶解度(25℃),%(重量) | 0.25 |
| 水在偏氯乙烯中的溶解度 | |
| (25℃),%(重量) | 0.035 |
| 沸点,℃ | 31.56 |
| 冰点,℃ | −122.56 |
| 闪点,℃ | |
| 泰克闭杯 | −28 |
| 泰克开杯 | −16 |
| 爆炸极限,%(体积) | 5.6～16.0 |
| 自燃点,℃ | 513 |
| Q 值 | 0.22 |
| e 值 | 0.36 |
| 汽化潜热,kJ/mol | |
| 25℃ | 26.48±0.08 |
| 沸点 | 26.14±0.08 |
| 熔融热(冰点),kJ/mol | 6514±8 |
| 聚合热(25℃),kJ/mol | −75.3±3.8 |
| 燃烧热(液体,25℃),kJ/mol | 1095.9 |
| 生成热(25℃),kJ/mol | |
| 液相 | −25.1±1.3 |
| 气相 | 1.26±1.26 |
| 摩尔热容(25℃),J/(mol·K) | |
| 液体 | 111.27 |
| 气体 | 67.03 |
| 临界体积,$cm^3/mol$ | 218 |
| 临界压力,MPa | 5.21 |
| 临界温度,℃ | 220.8 |
| 液体密度,$g/cm^3$ | |
| 0℃ | 1.2499 |
| 20℃ | 1.2137 |
| 折射率(20℃) | 1.42468 |
| 绝对粘度(20℃),mPa·s | 0.3302 |
| 蒸气压,kPa | |
| -20℃ | 10.67 |
| 0℃ | 28.66 |
| 20℃ | 65.99 |
| 40℃ | 95.99 |

注：由于偏氯乙烯极易自聚，测定某些性质时，需加入阻聚剂对羟基苯甲醚。

偏氯乙烯能溶于大多数极性和非极性有机溶剂。在16～90℃范围内，在水中的溶解度几乎不发生变化。

偏氯乙烯与水共沸[3]，共沸温度为 31.5℃，共沸物组成为 VDC 99.35%，$H_2O$ 0.65%（重量）。它还能与甲醇共沸[4]，共沸物组成为 VDC 94%，$CH_3OH$ 6%（重量）。利用这一性质可以提纯偏氯乙烯。

## 1.2. 化学性质

由于分子结构中存在双键，偏氯乙烯能进行一系列的化学反应。

### 1.2.1. 加成反应

在 25～50℃下，卤素较易使偏氯乙烯的双键打开而起加成反应。偏氯乙烯与氯加成生成 1,1,1,2-四氯乙烷，与溴加成生成 1,1-二氯-1,2-二溴乙烷，反应式如下：

$$CH_2{=}CCl_2 + Cl_2 \longrightarrow CH_2ClCCl_3$$
$$CH_2{=}CCl_2 + Br_2 \longrightarrow CH_2BrCCl_2Br$$

若在高温下与氯发生加成反应，结果生成三氯乙烯和氯化氢，原因是加成产物四氯乙烷在高温下裂解，脱除一分子氯化氢。

在无水三氯化铝或无水三氯化铁催化作用下，按马尔科夫尼科夫（Марковников）法则，与氯化氢起加成反应，生成三氯乙烷：

$$CH_2{=}CCl_2 + HCl \xrightarrow{FeCl_3} CH_3CCl_3$$

在催化剂存在下，与氯代烷烃起加成反应，氯代烷烃碳链增加两个碳原子：

$$RCl + CH_2{=}CCl_2 \xrightarrow{AlCl_3} RCH_2CCl_3$$

在上述条件下，反应产物能脱除氯化氢，生成 $RCH{=}CCl_2$。氯化氢和 VDC 反应生成三氯乙烷。

偏氯乙烯与酰氯加成的反应式如下：

$$RCOCl + CH_2{=}CCl_2 \xrightarrow{AlCl_3} RCOCH_2CCl_3$$
$$\xrightarrow{AlCl_3} RCOCH{=}CCl_2 + HCl$$

式中 R= $CH_3$，$-C_2H_5$ 或 $-C_6H_5$。

用氯化锌或氯化锡作催化剂，偏氯乙烯与 α-氯代烷基醚进行加成反应，例如：

$$CH_3OCH_2Cl + CH_2{=}CCl_2 \longrightarrow CH_3OCH_2CH_2CCl_3$$

与亚硝酰氯或亚硫酰氯加成，反应式如下：

$$CH_2{=}CCl_2 + NOCl \xrightarrow{AlCl_3} CH_2ClCCl_2NO$$
$$CH_2{=}CCl_2 + SOCl_2 \longrightarrow CH_2SOClCCl_3$$

### 1.2.2. 氧化反应

在－40～25℃下，偏氯乙烯易吸收空气中的氧气，生成具有爆炸性的过氧化物，这种过氧化物易被热水分解。深度氧化时，伴随有降解作用，生成光气、甲醛、氯化氢以及少量的高沸物。

在40℃时，偏氯乙烯的四氯化碳溶液与氧和氯的混合物 [$O_2$：$Cl_2$=5：1（体积）] 反应，生成氯代乙酰氯，反应式如下：

$$CH_2{=}CCl_2 \xrightarrow[40℃]{O_2,\ Cl_2} CH_2ClCOCl$$

### 1.2.3. 均聚及共聚反应

偏氯乙烯均聚可以按两种机理进行，即离子聚合和自由基聚合，自由基聚合远比离子聚合常见[5]。与其他不饱和单体相比，它的聚合活性处于中等水平，分子中的氯原子对加成后生成的自由基有稳定化作用。由于氯原子具有较强的吸电子作用，能使双键极化，因而双键易受阴离子攻击。基于上述原因，碳镓离子不易生成。

由于同一碳原子上有两个氯原子，在聚合物中就会存在空间效应，这一点可由它的聚合热偏低得到证明[6]（见表 1）。经熔融热校正后，聚合热明显小于将双键打开成两个单键所释放能量的理论值——－83.7kJ/mol。

均聚反应可用方程式表示如下：

$$n\,CH_2{=}CCl_2 \longrightarrow \left[\begin{array}{cc} Cl & H \\ | & | \\ C & -C \\ | & | \\ Cl & H \end{array}\right]_n$$

自由基聚合可按本体聚合、溶液聚合、悬浮聚合和乳液聚合的方式进行。

本体聚合实质上是非均相聚合，聚合一经引发，反应介质很快变得浑浊，这是由于极小的聚偏氯乙烯晶体不溶于偏氯乙烯单体所致。随着反应不断地进行，结晶不断地长大，同时液相减少，最后液相完全消失，整个反应体系变成固态；其转化率-时间关系如图 1 所示[7]。

VDC 的溶液聚合是在一种既能溶解单体、又能溶解聚合物的介质中进行[8]，动力学的研究表明，其溶液聚合反应的活化能及频率因子均在烯烃自由基聚合的正常范围内。与溶液聚合不同，VDC 的非均相聚合的动力学行为较为特殊[9]。

悬浮聚合和乳液聚合无疑是非均相聚合，两者所不同的是悬浮聚合使用油溶性引发剂，每一个单体液滴各自进行聚合反应，类似于一个小本体聚合单元。而乳液聚合使用水溶性引发剂，情况比悬浮聚合复杂，常用的引发剂为氧化还原型引发剂。

到 80 年代末，由于其均聚物热稳定性差，且加工困难，因而未得到广泛的应用，也尚未见到工业生产的报道。

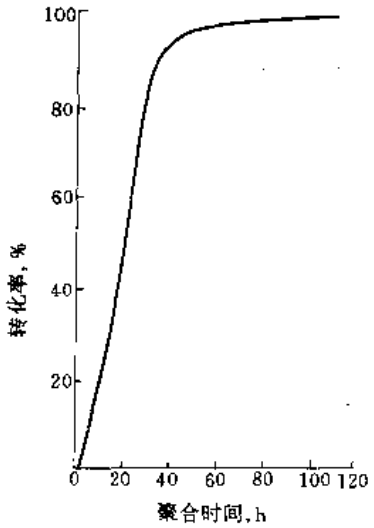



图 1　偏氯乙烯本体聚合转化率-时间关系

偏氯乙烯能和许多乙烯基单体进行共聚反应，其中具有较大工业意义的包括与氯乙烯、丙烯腈及丙烯酸酯类的共聚。一般说来，为了使共聚物保持阻透性能，偏氯乙烯在共聚物组成中不少于 80%。偏氯乙烯所占比例越多，阻透性能越好。

应用于工业上的共聚反应均是自由基引发的链锁反应，和氯乙烯、乙烯、苯乙烯等一类含碳-碳双键的单体聚合反应完全相同。偏氯乙烯共聚反应过程可分为链引发、链增长、链转移和链终止 4 步。

链引发　引发剂受热分解产生自由基，攻击偏氯乙烯而生成单体自由基。常用的引发剂有有机过氧化物、偶氮类化合物以及氧化还原体系等。产生自由基的反应式如下：

$$(RCOO)_2 \longrightarrow 2R\cdot + 2CO_2$$

$$RN{=}NR \longrightarrow 2R\cdot + N_2$$

$$\text{氧化剂}+\text{还原剂} \longrightarrow R\cdot\ (\text{水溶液})$$

上述自由基与单体或共单体作用生成单体或共单体自由基，便开始了链引发，反应式如下：

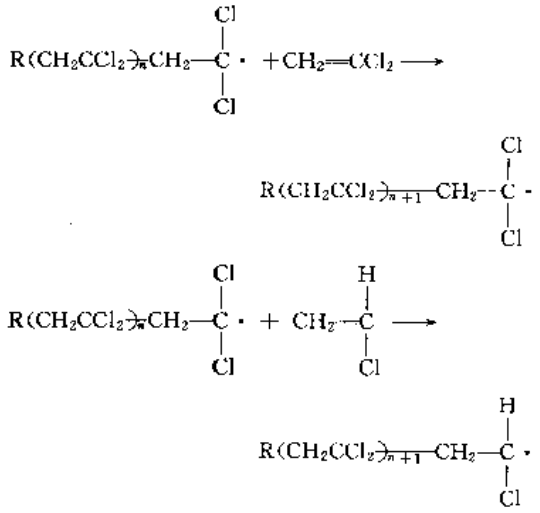
$$R\cdot + CH_2{=}\underset{\displaystyle Cl}{\overset{\displaystyle Cl}{C}} \longrightarrow RCH_2{-}\underset{\displaystyle Cl}{\overset{\displaystyle Cl}{C}}\cdot$$

或

$$R\cdot + CH_2{=}\underset{\displaystyle Cl}{\overset{\displaystyle H}{C}} \longrightarrow RCH_2{-}\underset{\displaystyle Cl}{\overset{\displaystyle H}{C}}\cdot$$

引发速度与生成单体自由基的速度有关，而单体自由基的生成速度正比于引发剂的浓度。

链增长 偏氯乙烯单体或共单体与自由基结合，使聚合链不断增长。结合的方式通常是头-尾连接，如下式：

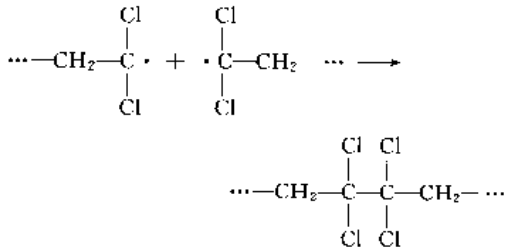


链增长速度与链长度基本无关，可以用单体的消耗速度来度量，它正比于自由基与单体的浓度。

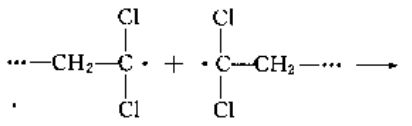
链转移 当自由基从聚合链转移到链转移剂时，就发生链转移反应[10]；带有自由基的聚合链终止了链增长，而获得自由基的分子则形成一个新的链自由基，并开始不断增长。新链的增长速度与原来的链增长速度相同。引发剂可作为链转移剂，单体、聚合物及溶剂也均有可能成为链转移剂。当单体或引发剂等成为链转移剂时，聚合物的分子量减少；聚合物成为链转移剂时，则聚合物的分子量增大。在某些情况下，链转移剂可能脱除一个氢原子形成自由基，氢原子转移到聚合链上使链增长终止[10]。卤素原子及活泼基团均可以发生与氢原子类似的情况。

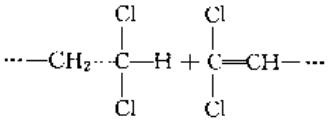
链转移不改变自由基的浓度，因而不影响整个聚合速度。链转移剂的活性随着分子结构不同而不同[11]，芳烃的活性最弱，卤代烃类则相当活泼。

链终止 链终止主要由2类自由基反应所组成，一类是两个自由基结合成一个稳定的分子，例如：



另一类是所谓歧化反应，例如：





单体或溶剂与链自由基反应也可以终止链的增长，但不是链终止的主要因素。

整个聚合速度取决于引发剂自由基的生成速度和引发效率、链增长速度以及链终止速度。共聚物的分子量及聚合转化率受链终止速度的影响，链终止速度越低，则聚合物分子量越大，聚合转化率也越高。

偏氯乙烯的均聚动力学可见文献[12]。

偏氯乙烯与其他单体的共聚反应远比均聚反应复杂。共聚反应动力学可用下面的共聚方程式来描述[10,11,13,14]：

$$\frac{dm_1}{dm_2}=\frac{M_1\ (r_1M_1+M_2)}{M_2\ (r_2M_2+M_1)}$$

式中 $m_1$——共聚物中偏氯乙烯的摩尔数；

$m_2$——共聚物中共单体的摩尔数；

$M_1$——单体混合物中偏氯乙烯的摩尔数；

$M_2$——单体混合物中共单体的摩尔数；

$r_1$，$r_2$——分别为偏氯乙烯及共单体的竞聚率。

共聚方程式表述了在稳态时共聚物组成与单体混合物组成的关系。$r_1$，$r_2$ 为下列链增长反应的反应速率常数之比：

$$\cdots M_1\cdot + M_1 \xrightarrow{k_{11}} \cdots M_1M_1\cdot$$

$$\cdots M_1\cdot + M_2 \xrightarrow{k_{12}} \cdots M_1M_2\cdot$$

$$\cdots M_2\cdot + M_1 \xrightarrow{k_{21}} \cdots M_2M_1\cdot$$

$$\cdots M_2\cdot + M_2 \xrightarrow{k_{22}} \cdots M_2M_2\cdot$$

$$r_1=k_{11}/k_{12}$$

$$r_2=k_{22}/k_{21}$$

式中 $\cdots M_1\cdot$——偏氯乙烯的链自由基；

$\cdots M_2\cdot$——共单体的链自由基；

$k_{11}$，$k_{12}$，$k_{21}$，$k_{22}$——链增长反应速率常数。

在大多数情况下，共聚物的组成与总聚合速率及引发剂浓度无关，$r_1$，$r_2$ 不受阻聚剂、链转移剂及溶剂的影响[11]。

偏氯乙烯与其他重要共单体共聚的竞聚率列于表2[15]。

偏氯乙烯共聚的总速率涉及因素较多，Melrille，Noble和Watson首先建立了这一速率方程的理论基础，随后由Walling进行修改并归纳成式(1)[16]。

$$\frac{d([M_1]+[M_2])}{dt}=\frac{(r_1[M_1]^2+2[M_1][M_2]+r_2[M_2]^2)(V_i^{1/2}/\delta_1)}{\{r_1^2[M_1]^2+2(\phi r_1\delta_2/\delta_1)[M_1][M_2]+(r_2\delta_2/\delta_1)^2[M_2]^2\}^{1/2}} \quad (1)$$

式中　$\delta_1=\left(\frac{2K_{t11}}{K_{11}^2}\right)^{\frac{1}{2}}$；

$\delta_2=\left(\frac{2K_{t22}}{K_{22}^2}\right)^{\frac{1}{2}}$；

$\phi=\frac{2K_{t12}}{2\ (K_{t11})^{\frac{1}{2}}\ (K_{t22})^{\frac{1}{2}}}$；

$V_i$ ——链引发速度；

$K_{t11}$、$K_{t12}$、$K_{t22}$——链终止反应速率常数；

$\phi$ ——交叉终止常数。

偏氯乙烯与其他单体的共聚反应涉及到聚合方式的选择（即采用悬浮法还是乳液法）、引发剂的选择、反应工艺条件及聚合物的颗粒形态等，这些问题将于本文有关章节内进行讨论。

**表 2　偏氯乙烯与其他单体的竞聚率**

| 单　体 | $r_1$① | $r_2$ | 温度，℃ |
|---|---|---|---|
| 氯乙烯 | 3.2 | 0.3 | 60 |
| 丙烯腈 | 0.37 | 0.91 | 60 |
| 丙烯酸甲酯 | 1.0 | 1.0 | 60～70 |
| 甲基丙烯酸甲酯 | 0.24 | 2.53 | 60 |
| 醋酸乙烯 | 6.0 | 0.1 | 68 |
| 苯乙烯 | 0.14 | 2.0 | 60 |

① 为 VDC 的竞聚率。

## 1.3.　生产方法

偏氯乙烯约在 30 年代初实现了工业化生产，最初规模为年产几百吨。第一批生产厂有 I. G. Farben，ICI，Dow 化学等，采用氯乙烯与氯气反应生成 1,1,2-三氯乙烷，再用碱脱除氯化氢而得 VDC 的工艺路线。第二次世界大战期间，生产规模迅速扩大。60 年代末到 70 年代初，工艺路线发生了变化，出现了氯乙烯氢氯化、氯乙烯氯化、1,1,1-三氯乙烷热裂解制 VDC 的方法，生产规模增加至年产 100kt（Dow 化学）。至 80 年代，工艺过程的自动化水平大大提高，几乎全流程都采用计算机控制。与之同时，生产原料大多转向石油乙烯或乙烷。

尽管偏氯乙烯的生产方法多种多样，但核心部分却基本相似，都是经三氯乙烷（1,1,1-三氯乙烷或 1,1,2-三氯乙烷）脱除氯化氢来制取的。

从原料路线上看，偏氯乙烯的生产方法可以分以下 4 种[17]：

（1）乙烷氯化法　乙烷经高温氯化生产偏氯乙烯和副产物，并将副产物转化成偏氯乙烯。

（2）1,2-二氯乙烷氯化法　二氯乙烷经液相氯化，生成三氯乙烷，再用碱液脱除氯化氢得偏氯乙烯。

（3）氯乙烯（VC）氢氯化法　VC 与氯化氢加成生成 1,1-二氯乙烷，高温氯化二氯乙烷得偏氯乙烯和 1,1,1-三氯乙烷，高温裂解 1,1,1-三氯乙烷得偏氯乙烯，此法联产三氯乙烯。

（4）氯乙烯氯化法　氯乙烯与氯气加成得 1,1,2-三氯乙烷，经碱解得偏氯乙烯。

以上 4 种方法中均有三氯乙烷生成，将三氯乙烷转化为偏氯乙烯有高温裂解 1,1,1-三氯乙烷法、碱解 1,1,2-三氯乙烷法和 1,1,2-三氯乙烷催化脱氯化氢法。前两种方法已用于大型工业装置，技术十分成熟，后一种方法尚处于试验研究阶段。该法大多采用氯化铯做催化剂，用硅胶或活性炭做载体，1,1,2-三氯乙烷气体经装有催化剂的固定床反应器，在一定温度下脱除氯化氢[18～20]。研究催化法的目的是欲取代碱液脱除法。因为用碱液与三氯乙烷反应时，产生大量废水，生成的氯化钠无法回收利用。而催化法则没有废水产生，而且脱除的氯化氢为气体，容易回收利用。但由于催化剂的活性、选择性及寿命尚不尽人意，与碱液脱除法的差距甚大，因此尚未能实现工业化。

### 1.3.1.　工艺路线及原材料消耗定额

下文按四种工艺路线介绍偏氯乙烯的生产方法。

（1）乙烷氯化法[21,22]　本法的主要工艺步骤是高温氯化、氯化物分离、1,1,1-三氯乙烷热裂解和氯乙烯氢氯化。

a. 乙烷氯化　乙烷氯化时，主要发生氯化和脱氯化氢反应，最终产物除偏氯乙烯外，还有氯乙烷、氯乙烯、1,1-二氯乙烷和 1,1,1-三氯乙烷生成，此外还有少量的 1,2-二氯乙烷，1,1,2-三氯乙烷及多氯代烷副产物。反应式如下：

$$CH_3CH_3(g)+Cl_2(g)\longrightarrow CH_3CH_2Cl(g)+HCl(g)\qquad \Delta H=-117.2kJ$$

$$CH_3CH_3(g)+2Cl_2(g)\longrightarrow CH_3CHCl_2(g)+2HCl(g)\qquad \Delta H=-224.7kJ$$

$$CH_3CH_3(g)+2Cl_2(g)\longrightarrow CH_2ClCH_2Cl(g)+2HCl(g)\qquad \Delta H=-224.7kJ$$

$$CH_3CH_3(g)+3Cl_2(g)\longrightarrow CH_3CCl_3(g)+3HCl(g)\qquad \Delta H=-323.4kJ$$

$$CH_3CHCl_2(g)\longrightarrow CH_2{=}CHCl(g)+HCl(g)\qquad \Delta H=72.8kJ$$

$$CH_3CH_2Cl(g)\longrightarrow CH_2{=}CH_2(g)+HCl(g)\qquad \Delta H=72.8kJ$$

以上反应热是假定温度为 415.7℃时，用化合物生成热计算的结果[23]。

氯化反应十分复杂，若干研究表明[24~29]，不同的反应温度，乙烷氯化反应机理也不同，可能的反应机理有自由基链锁反应及双分子反应或是两种机理同时存在。

在350℃以下，氧气、氮的氧化物或能使碳-碳链断裂的物质对氯化反应有强烈的抑制作用，这说明在此温度下，乙烷氯化反应主要是按自由基链锁反应机理进行。当反应温度高于350℃时，氧气等对氯化反应无抑制作用，说明反应按双分子热取代机理进行。

Vaughan 和 Rust 指出[26]，乙烷比乙烯更易与氯反应，在300℃以上，如果有乙烷存在，乙烯不与氯气进行加成反应，而且氯乙烷也不易进一步与氯进行取代反应。随着乙烷的消耗，单氯化物开始和氯反应生成多氯化物。Vaughan 还发现，在反应温度320℃时，1,1-二氯乙烷与1,2-二氯乙烷生成量之比为4∶1，在415℃时为7.1∶1，甚至1,1,2-三氯乙烷的生成量也超过1,2-二氯乙烷的生成量[29]。

b. 1,1,1-三氯乙烷的热裂解　将乙烷氯化所生成的1,1,1-三氯乙烷从氯化混合物分离出来，在反应温度510℃、压力0.59MPa下，每摩尔1,1,1-三氯乙烷脱除一摩尔氯化氢生成偏氯乙烯，吸收47.28kJ热量[23]，反应式如下：

$$CH_3CCl_3 \xrightarrow{\triangle} CH_2CCl_2+HCl$$

除上述主反应外，还有如下副反应：

$$CH_3CCl_3(g) \xrightarrow{\triangle} CHCl{=}CHCl(g)+HCl(g) \quad \Delta H=-42.3kJ$$

$$CH_3CCl_3(g)+Cl_2(g) \longrightarrow CH_2ClCCl_3(g)+HCl(g)$$

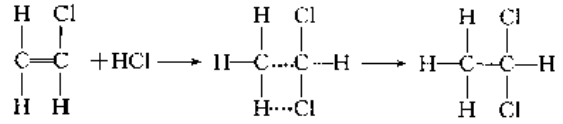
$$\Delta H=-104.2kJ$$

$$CH_2ClCCl_3 \longrightarrow CHCl{=}CCl_2(g)+HCl(g) \quad \Delta H=53.9kJ$$

在裂解原料中加入少量的氯气（0.3mol $Cl_2$/mol $CH_3CCl_3$），可以加快脱氯化氢反应的速度。

有人提出三氯乙烷脱氯化氢反应的机理为自由基链锁反应[30]。也有研究表明[31]，1,1,1-三氯乙烷脱氯化氢可以按单分子反应机理或是单分子反应与自由基链锁反应相结合的机理进行。在350～535℃范围内，自由基链锁反应机理与单分子反应机理同时并存，在引发阶段，自由基机理占主导地位，这时体系中有游离氯原子和氯代烃自由基。裂解初期为一级反应，随后明显偏离一级反应，其原因是某些反应产物，如偏氯乙烯，对裂解反应具有抑制作用，并使自由基失活。裂解反应一经引发，单分子反应机理则占统治地位。

c. 氯乙烯的氢氯化　乙烷氯化所生成的氯乙烯，经分离后与氯化氢加成制得1,1-二氯乙烷，氯乙烯与氯化氢催化加成为二级反应[32]，Hine 和 Ingold 等认为不是按自由基链锁反应机理进行[33,34]，而是按下列步骤进行[35~38]：



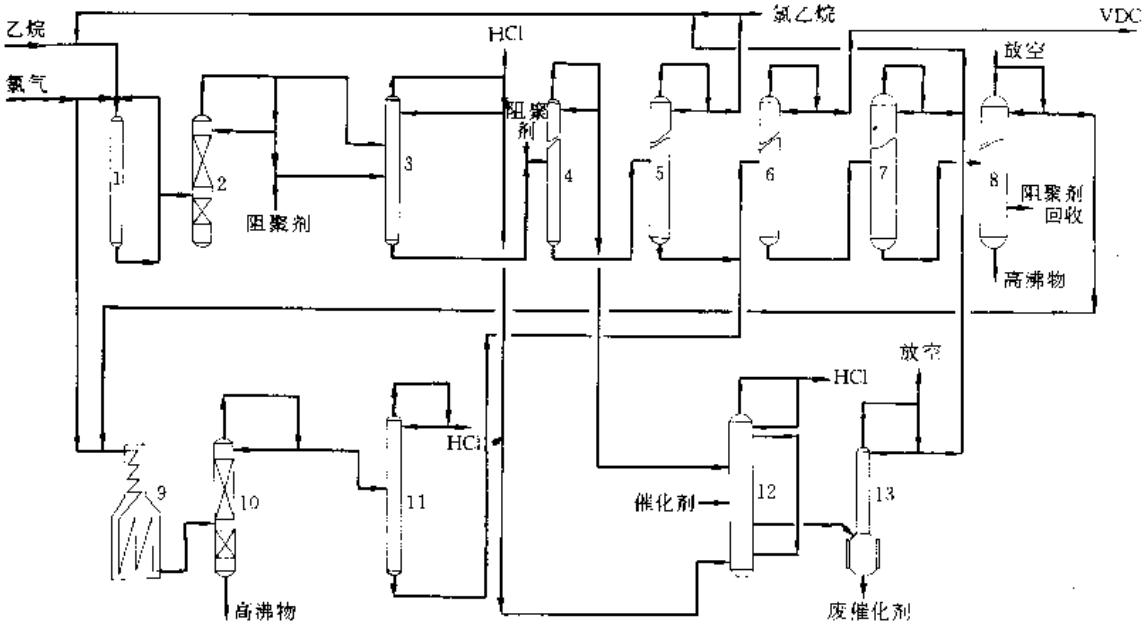



图2　乙烷氯化法制偏氯乙烯工艺流程

1—氯化反应器；2—急冷塔；3—脱氯化氢塔；4—氯乙烯塔；5—氯乙烷塔；6—偏氯乙烯塔；7—二氯乙烷塔；8—1,1,1-三氯乙烷塔；9—1,1,1-三氯乙烷裂解炉；10—急冷塔；11—氯化氢塔；12—氯乙烯氢氯化反应器；13—除催化剂塔

乙烷氯化法制偏氯乙烯的工艺过程见图 2。乙烷、氯气及循环氯代烃（氯乙烷与 1,1-二氯乙烷）按一定摩尔比送入氯化反应器，在 416℃、0.58MPa 下氯化，氯化液经急冷塔冷却，进入脱氯化氢塔除去氯化氢，经氯乙烯塔分离出氯乙烯（另行处理），经氯乙烷塔分离出氯乙烷，氯乙烷可作为商品出售，也可返回氯化塔再氯化。脱除氯乙烷的物料与 1,1,1-三氯乙烷裂解产物合并，经偏氯乙烯塔分离，塔顶馏出纯偏氯乙烯，加入阻聚剂并用氮气保护，便成为最终产品，塔釜物经精馏，将 1,1-二氯乙烷与未裂解的 1,1,1-三氯乙烷分开。

氯乙烯与氯化氢（本过程的副产物）经液相催化加成生成 1,1-二氯乙烷，与上述分离出的氯乙烷和 1,1-二氯乙烷合并，返至乙烷氯化塔进行氯化。

由氯化生成的 1,1,1-三氯乙烷送入热裂解炉，在 510℃、0.58MPa 下热裂解脱除氯化氢，裂解混合物经急冷、分离去氯化氢后送入偏氯乙烯塔进行精制。

乙烷氯化法具有以下几个特点：首先是原料价格低廉；其次是氯的利用率高；第三是排放废物少；第四是装置具有一定的灵活性，可以按要求调整各种产物的比例，某些中间产物如氯乙烯、氯乙烷、1,1-二氯乙烷和 1,1,1-三氯乙烷可以作为商品出售。改变氯化进料摩尔比，产物的产率可在一定范围内变化[21]。

此法的流程较长，设备较多，操作控制也较为复杂，但如 Vulcan Materials，Ethyl 等较大的公司已由原来的 1,2 二氯乙烷氯化法转向此法，或是两法并存。

乙烷氯化法有以下几个值得注意的问题：

a. 防止氯化混合物爆炸，特别是当进料中含氯过量时，爆炸的危险性更大，因此要严格控制进料摩尔比。据报道[21]，按上述工艺过程，氯和乙烷进料摩尔比为 2.27∶1.0，压力为 0.58MPa 时，氯化反应无爆炸危险（因为氯乙烷和 1,1-二氯乙烷返回氯化反应器，使氯在反应混合物中的浓度大大地降低，氯与有机物的摩尔比仅为 0.82∶10）。但其他氯化工艺则采用惰性气体稀释[38,40]，使混合物远离爆炸极限。对于氯-乙烷反应体系的爆炸危险性，曾有许多研究报道[41~45]。还有一点须特别引起注意，那就是在 80℃以上、压力为 1.03MPa 时，液氯和乙烷或类似的有机物混合，必将引起剧烈的爆炸。因此，氯与乙烷混合之前，必须气化成气体。

b. 防止氯化反应器结炭　结炭主要是由于高温过热所致[28,29]。反应温度在 600℃以上，易出现结炭现象。按上述工艺条件，反应温度不超过 550℃，基本上无结炭出现。此外，设备尺寸减小有利于反应器内温度分布均匀，消除热点，减少结炭。

c. 尽量防止多氯化物的生成。

中间产物 1,1,1-三氯乙烷，是一种重要的溶剂，如果要将其取出作为商品出售，则需另增加两个精馏塔，采用萃取精馏方式提纯[46,47]，可选用的萃取剂很多，如醋酸异丁酯、四氢呋喃、二氯乙烷等。

氯化过程中产生的氯乙烯可采用液相催化法与氯化氢加成，催化剂为无水三氯化铁[48~50]，在反应物中的浓度约为 0.2%。反应器为两段串联式。

1,1,1-三氯乙烷热裂解在 510℃、0.58MPa 下进行，反应器为管式裂解炉，反应管的材质为镍铬合金。裂解炉顶部为气化预热段，炉膛为反应段。进料中掺入少量的氯，使裂解反应加速进行。

乙烷氯化法制偏氯乙烯的主要工艺参数和结果总结于表 3[21,22,49]。

乙烷氯化法的主要原材料为乙烷和氯气。乙烷来自

**表 3　乙烷氯化法主要工艺参数及结果**

| 项　目 | 乙烷氯化 | 氯乙烯氢氯化 | 1,1,1-三氯乙烷脱氯化氢 |
|---|---|---|---|
| 进料摩尔比 | $C_2H_6 : Cl_2 = 0.441 : 1$<br>$C_2H_5Cl : Cl_2 = 0.105 : 1$<br>$C_2H_4Cl_2 : Cl_2 = 0.669 : 1$ | $HCl : C_2H_3Cl = 1.21 : 1$ | $Cl_2 : CH_3CCl_3 = 0.03 : 1$ |
| 反应温度，℃ | 416 | 50 | 510 |
| 反应压力，MPa | 0.58 | 0.45 | 0.58 |
| 停留时间 | 15s | 2.5h | 10s |
| 反应器类型 | 塔 | 两段串联塔 | 管式炉 |
| 催化剂 | 无 | 无水三氯化铁 | 无 |
| 转化率，%（重量） | $C_2H_6$，97.3 | $C_2H_3Cl$，约 100 | $CH_3CCl_3$，84.9 |
| | $Cl_2$，≈100 | HCl，97 | |
| 选择性，%（重量） | $C_2H_6 \longrightarrow C_2H_4$，33 | $C_2H_3Cl \longrightarrow CH_3CHCl_2$，>99 | $CH_3CCl_3 \longrightarrow CH_2CCl_2$ |
| | $C_2H_6 \longrightarrow \begin{cases} CH_2CCl_2 \\ CH_3CCl_3 \end{cases}$，64 | | 97.6 |

石油炼制厂，炼厂气经提纯，除去其中的氢、甲烷及$C_3$、$C_4$等；乙烷含量应在98%以上。氯为氯碱厂生产的液氯。

表4为原材料消耗定额及动力消耗定额，是根据文献提供的数据[21,22,49]及热力学数据计算而得，以年产20kt偏氯乙烯（设计规模）为计算依据。

**表4 乙烷氯化法制偏氯乙烯的消耗定额**

| 名　　称 | 消耗定额(每t偏氯乙烯) |
|---|---|
| 乙烷,t | 0.558 |
| 氯,t | 3.005 |
| 无水三氯化铁,kg | 3.2 |
| 阻聚剂1,kg | 0.3 |
| 阻聚剂2,kg | 0.2 |
| 纯氮(高压),$m^3$ | 5.9 |
| 天然气(以热值计),kJ | 1160.5 |
| 冷却水,$m^3$ | 434.3 |
| 电,kW·h | 1084 |
| 蒸汽,t | 5.655 |

注：副产氯化氢2.105t；氯乙烷0.0784t；重组分0.2115t。

（2）1,2-二氯乙烷氯化法　以1,2-二氯乙烷为原料，经液相氯化生成1,1,2-三氯乙烷，经分离精制后，1,1,2-三氯乙烷与碱液反应脱除氯化氢得偏氯乙烯，粗产品经提纯，得纯度大于99.5%的产品。

1,2-二氯乙烷氯化反应以液相反应的方式进行，反应温度为117.5℃，压力为0.45MPa左右，反应原料中掺入少量的乙烯，可以起到加速氯化反应的作用，而氧或三氯化铁对反应有抑制作用。1,2-二氯乙烷氯化的反应式如下：

$$CH_2ClCH_2Cl(l)+Cl_2(l)\longrightarrow CH_2ClCHCl_2(l)+HCl(l)$$

$$\Delta H=-86.6kJ$$

反应除生成1,1,2-三氯乙烷外，还有四氯乙烷和五氯乙烷生成，反应式为：

$$CH_2ClCH_2Cl(l)+2Cl_2(l)\longrightarrow CHCl_2CHCl_2(l)+2HCl(g)$$

$$\Delta H=-193.3kJ$$

$$CH_2ClCH_2Cl(l)+3Cl_2(l)\longrightarrow CHCl_2CCl_3(l)+3HCl(g)$$

$$\Delta H-231.0kJ$$

以上反应热（$\Delta H$）是从化合物的生成热计算而得，反应温度为117.5℃[23]。

为了使反应生成1,1,2-三氯乙烷有较高的选择性，必须维持反应混合物中1,2-二氯乙烷与1,1,2-三氯乙烷的重量比约为4∶1[51]，否则会有大量的四氯乙烷和五氯乙烷生成。

1,1,2-三氯乙烷与碱液反应脱除氯化氢，是本法关键过程之一。常用的碱有氢氧化钠或氢氧化钙，反应式为：

$$CH_2ClCHCl_2(l)+NaOH\longrightarrow CH_2{=}CCl_2(l)+NaCl+H_2O(l)$$

$$\Delta H=-73.2kJ$$

在严格控制下，反应几乎可以定量进行。在生产中，NaOH水溶液的浓度为12%（重量）左右（不宜超过14%），碱用量约过量10%[52~54]。

1,2-二氯乙烷氯化法制偏氯乙烯的工艺流程示于图3。将1,2-二氯乙烷、乙烯及氯气同时送入氯化反应器中（反应器内装有1,2-二氯乙烷和1,1,2-三氯乙烷的混合物，两者的重量比为4.3∶1.0），在其中进行氯化反应，反应器壳体为碳钢，内衬以镍，开车时反应物料经外循环加热器，使之加热到规定的反应温度。正常生产时，大量经冷却的1,2-二氯乙烷由二氯乙烷塔返回氯化反应器，以维持反应器内物料组成恒定，同时吸收反应热，维持反应温度的恒定。氯化氢及少量的氯代烃从反应塔顶排出，经冷凝、吸收除去其中的有机氯后，得副产氯化氢。氯化液从反应塔的上部溢流出料，经二氯乙烷塔分离出1,2-二氯乙烷，经三氯乙烷塔分离出1,1,2-三氯乙烷，二氯乙烷经冷却返回氯化反应器，三氯乙烷送去脱氯化氢。

要尽量避免氧和三氯化铁引入氯化过程中，因为这类物质对氯化反应有明显的抑制作用，乙烯的掺入可以抵消这种作用，并提高氯化速度。

脱氯化氢反应在材质为镍的管式反应器内进行，将50%的氢氧化钠溶液稀释到12%，与1,1,2-三氯乙烷混合，连续送入高速泵进行乳化，使1,1,2-三氯乙烷分散成5～20μm的液滴。乳浊液在管式反应器中停留7s左右，三氯乙烷与氢氧化钠反应生成偏氯乙烯、氯化钠和水。反应速度的快慢取决于反应温度和三氯乙烷在碱液中的分散程度，二氯乙烷液滴越细，反应速度越快，转化得越完全，这就要求高速泵的转速须达到一定的数值。

在三氯乙烷与碱液反应过程中，要避免炔烃化合物，如氯乙炔的生成。因为氯乙炔具有极强的自燃性或爆炸性。温度较高，碱浓度过大，或与碱液接触时间过长，都易使生成的偏氯乙烯与碱反应脱除分子内的氯化氢而生成氯乙炔。因此应尽量消除脱氯化氢反应器的死角，缩短停留时间，严格控制反应温度和碱液浓度。管式反应器基本上可满足上述要求。此外，部分废盐水返回反应器，使碱液浓度进一步降低，可进一步减少氯乙炔生成的可能性。

反应系统中氧的存在能引发偏氯乙烯自聚，生成有爆炸危险的过氧化物，同时使偏氯乙烯的收率降低，所以极为有害。在开车前，必须用纯氮吹扫设备除氧。此外，在装置设计时，要消除引入空气的可能性。

管式反应器出来的物料进入闪蒸器，将偏氯乙烯和废盐水分开，部分废盐水返回脱氯化氢反应器，其余送废水处理单元。偏氯乙烯经轻组分塔、精馏塔提纯，制得高

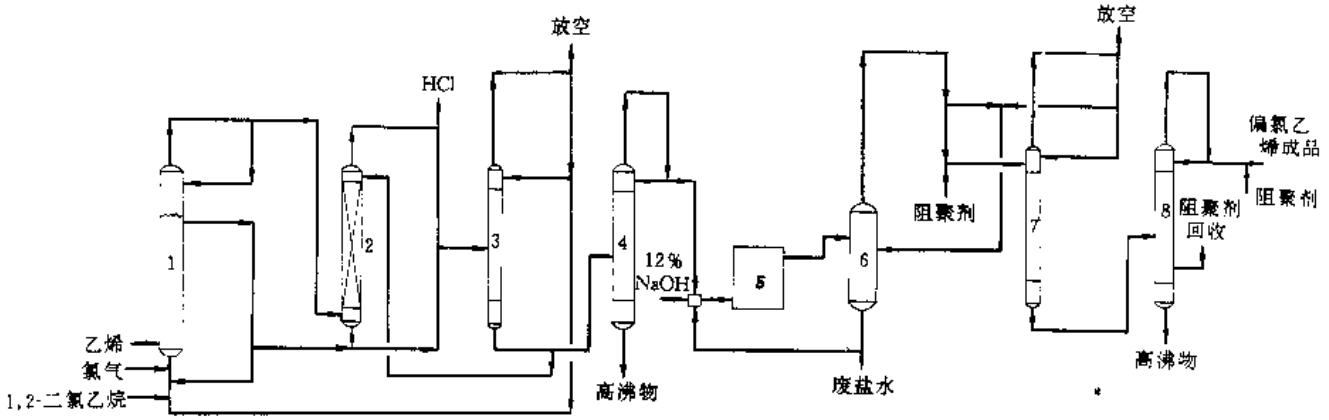



图 3　1,2-二氯乙烷氯化法制偏氯乙烯工艺流程

1—氯反应塔；2—吸收塔；3—二氯乙烷塔；4—三氯乙烷塔；5—脱氯化氢反应器；6—闪蒸塔；7—轻组分塔；8—偏氯乙烯塔

表 5　1,2-二氯乙烷氯化法工艺参数及结果

| 项　目 | 1,2-二氯乙烷氯化 | 1,1,2-三氯乙烷脱氯化氢 |
|---|---|---|
| 进料摩尔比 | $C_2H_4 : Cl_2 = 0.224 : 1$<br>$C_2H_4 : C_2H_4Cl_2 = 0.386 : 1$<br>$Cl_2 : C_2H_4Cl_2 = 1.72 : 1$ | NaOH：三氯乙烷＝1.11：1 |
| 反应温度，℃ | 117.5 | 75 |
| 反应压力，MPa | 0.46 | 0.46 |
| 平均停留时间 | 2.6h | 7s |
| 催化剂 | 无 | 无 |
| 转化率，% | $C_2H_4Cl_2$，约 100<br>$Cl_2$，约 100<br>$C_2H_4$，85.4 | 三氯乙烷，约 100 |
| 选择性，% | 1,1,2-三氯乙烷，99.3 | 偏氯乙烯，约 100 |
| 反应器类型 | 塔式反应器 | 管式反应器 |
| 物料循环比 | 新鲜进料：循环二氯乙烷＝1.78：1 | 总进料：废盐水＝1：8.1 |

纯偏氯乙烯。

由于偏氯乙烯极易自聚，因而在精制过程中必须采取阻聚措施。精馏时常用的阻聚剂为酚类，如对苯二酚，可以循环使用，加入量为 0.5～0.8%（重量）。对羟基苯甲醚常用为成品偏氯乙烯的阻聚剂，加入量为 200ppm。

1,2-二氯乙烷氯化法制偏氯乙烯的主要工艺参数及结果列于表 5[51~54]，主要原材料及其消耗定额见表 6（装置规模为 20kt/a）。

1,2-二氯乙烷是这一方法的主要原料，可以直接从市场购入或自制。主要生产方法有两种，一种是乙烯液相催化氯化法，另一种是乙烯氧氯化法。副产氯化氢充足的地区，采用后一种方法较为经济。

（3）氯乙烯氢氯化法　以氯乙烯为原料，与氯化氢加成制得1,1-二氯乙烷，1,1-二氯乙烷在高温下氯化，即生成偏氯乙烯、1,1,1-三氯乙烷及其他氯代烃。1,1,1-三

表 6　1,2-二氯乙烷氯化法的主要原材料及消耗定额

| 项　目 | 消耗定额（每 t 偏氯乙烯） |
|---|---|
| 乙烯，t | 0.09066 |
| 氯气，t | 1.0266 |
| 1,2-二氯乙烷，t | 0.8316 |
| 氢氧化钠(50%)，t | 0.9265 |
| 阻聚剂 1，t | 0.0003 |
| 阻聚剂 2，t | 0.0002 |
| 工艺水，$m^3$ | 3.158 |
| 冷却水，$m^3$ | 229 |
| 电，kW·h | 124.7 |
| 纯氮(高压)，$m^3$ | 5.414 |
| 蒸汽，t | 2.854 |

注：副产氯化氢 0.4265t，高沸物 0.1296t。

氯乙烷经热裂解也生成偏氯乙烯。

主反应的反应式如下：

$$CH_2{=}CHCl+HCl \longrightarrow CH_3CHCl_2$$

$$CH_3CHCl_2(g)+Cl_2(g) \cdots \rightarrow CH_3CCl_3(g)+HCl(g)$$

$$CH_3CCl_3(g) \longrightarrow CH_2CCl_2(g)+HCl(g)$$

图4为氯乙烯氢氯化法制偏氯乙烯的工艺流程。

按一定摩尔比将氯乙烯及氯化氢送入二段串联的氢氯化反应器，用无水三氯化铁作催化剂，在50℃、0.45MPa下反应，生成1,1-二氯乙烷，反应液经分馏除去催化剂后，与氯气一道进入管式氯化反应器，在484℃、0.58MPa下，1,1-二氯乙烷与氯反应生成氯乙烯、偏氯乙烯，1,1,1-三氯乙烷、1,2-二氯乙烯、三氯乙烯、氯化氢及其他多氯代乙烷。氯化混合物经急冷塔冷却，经氯化氢塔脱除氯化氢，氯乙烯塔分离出氯乙烯，偏氯乙烯塔分离出产品偏氯乙烯，二氯乙烷塔分离出二氯乙烷及1,2-二氯乙烯的混合物，三氯乙烷塔分离出1,1,1-三氯乙烷，再经三氯乙烯塔分离出副产品三氯乙烯。氯乙烯返回氢氯化反应器；1,1-二氯乙烷与1,2-二氯乙烯送入一个堵式液相氯化反应器，将其中的二氯乙烯转化为四氯乙烷后，再送回到1,1-二氯乙烷管式氯化反应器；1,1,1-三氯乙烷送入热裂解反应器脱氯化氢。在管式氯化反应器中，氯化反应和脱氯化氢反应同时进行。

表7所列出的数据是氯乙烯氢氯化法反应过程的主要参数和反应结果[49,55]。规模为20kt/a。

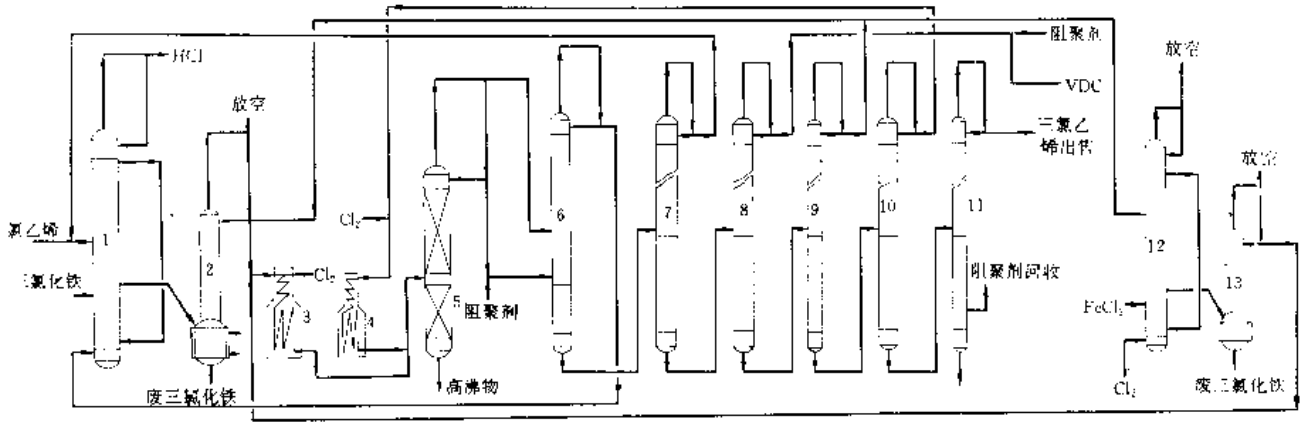



图4 氯乙烯氢氯化法制偏氯乙烯工艺流程

1—氢氯化反应器；2—除催化剂塔；3—氯化反应器；4—1,1,1-三氯乙烷裂解炉；5—急冷塔；6—氯化氢塔；7—氯乙烯塔；8—偏氯乙烯塔；9—二氯乙烷塔；10—三氯乙烷塔；11—三氯乙烯塔；12—液相氯化反应器；13—除三氯化铁塔

**表7 氯乙烯氢氯化法工艺参数及结果**

| 项目 | 氯乙烯氢氯化 | 二氯乙烷氯化 | 1,1,1-三氯乙烷热裂解 | 三氯乙烯氯化 |
|---|---|---|---|---|
| 进料摩尔比 | $HCl:C_2H_3Cl=1.15:1$ | $Cl_2:C_2H_4Cl_2=0.76:1$ | $Cl_2:CH_3CCl_3=0.03:1$ | $Cl:CHClCHCl=1.0:1$ |
| 反应温度，℃ | 50 | 484 | 510 | 50 |
| 反应压力，MPa | 0.45 | 0.58 | 0.58 | 0.1 |
| 平均停留时间 | 每段，2.5h | 3～10s | 10s | 每段，8～9h |
| 催化剂 | 无水三氯化铁 | 无 | 无 | 无水三氯化铁 |
| 反应器类型 | 两段串联塔 | 管式炉 | 管式炉 | 两段串联塔 |
| 选择性，% | $CH_3CHCl_2$，约100 | $C_2H_3Cl$，27.1<br>$CH_2CCl_2$，37.2<br>$CH_3CCl_3$，28.7<br>$C_2HCl_3$，1.9 | $CH_2CCl_2$，97.6 | $C_2H_2Cl_4$，>99.8 |
| 转化率，% | ≥99.6 | 98.8 | 84.9 | ≥99.8 |

1,1-二氯乙烷高温氯化和 1,1,1-三氯乙烷热裂解的反应温度高于 500℃（氯化）和 550℃（裂解）时，会出现结炭现象，使反应收率降低；严重时，导致设备堵塞而造成停车。因此必须严格控制反应温度和停留时间（不超过 10s），预热进料（200～300℃）也可以减轻结炭[56]。

高温氯化副产物 1,2-二氯乙烯，如果不另行处理，会在生产装置中造成积累。因此在流程中增加低温氯化工序，可使之转化为四氯乙烷，再经裂解制成三氯乙烯，作商品出售。

主要原料氯乙烯，大多用乙烯平衡氧氯化法生产，水力电力资源丰富的地区，也可以用电石乙炔法生产。氢氯化所需的氯化氢系本过程的副产物。主要原材料及动力消耗定额见表 8。装置规模为 20kt/a。

（4）氯乙烯氯化法　用氯乙烯做原料，与氯气在较低温度下反应生成 1,1,2-三氯乙烷，如下式：

$$CH_2{=}CHCl(l)+Cl_2(g)\longrightarrow CH_2ClCHCl_2(l)$$

$$\Delta H=-209.3kJ$$

1,1,2-三氯乙烷经提纯后，与稀碱液反应脱除氯化氢，生成偏氯乙烯。

除制取 1,1,2-三氯乙烷的方法不同外，后面的工艺过程与 1,2-二氯乙烷氯化法基本一样。

工艺流程参见图 5。氯乙烯氯化反应在两段串联塔式反应器内进行。塔内充有液态 1,1,2-三氯乙烷，用铁环堆砌塔内作催化剂，不过实际起催化作用的是三氯化铁，是由铁环与氯或氯化氢反应生成的。氯乙烯与氯气按摩尔比约 1∶1.05 从塔底通入，反应温度控制在 40℃左右，为了除去反应热，除反应器设有冷却夹套外，还有两个外循环冷却器取走反应热。反应物料可以靠温差进行自然循环，也可以用泵进行强制循环。氯化混合物从反应器上部溢流出料，经低沸塔、高沸塔除去其中的低、高沸物，纯 1,1,2-三氯乙烷送去脱氯化氢。和 1,2-二氯乙烷氯化法一样，采用稀碱脱除法。

**表 8　氯乙烯氢氯化法的原材料及消耗定额**

| 项　　目 | 消耗定额（每 t 偏氯乙烯） |
|---|---|
| 氯乙烯，t | 0.7204 |
| 液氯，t | 0.9164 |
| 无水三氯化铁，t | 0.0064 |
| 阻聚剂 1，t | 0.0003 |
| 阻聚剂 2，t | 0.0002 |
| 冷却水，$m^3$ | 189.5 |
| 天然气（以热值计），kJ | 1580 |
| 蒸汽，t | 2.507 |
| 电，kW·h | 541.2 |

注：副产氯化氢 0.4653t，高沸物 0.0416t，三氯乙烯 0.13t。

反应过程的主要工艺参数及结果列于表 9[17,53]。

氯乙烯氯化法制偏氯乙烯的主要原材料及动力消耗定额参见表 10，装置规模为 20kt/a。

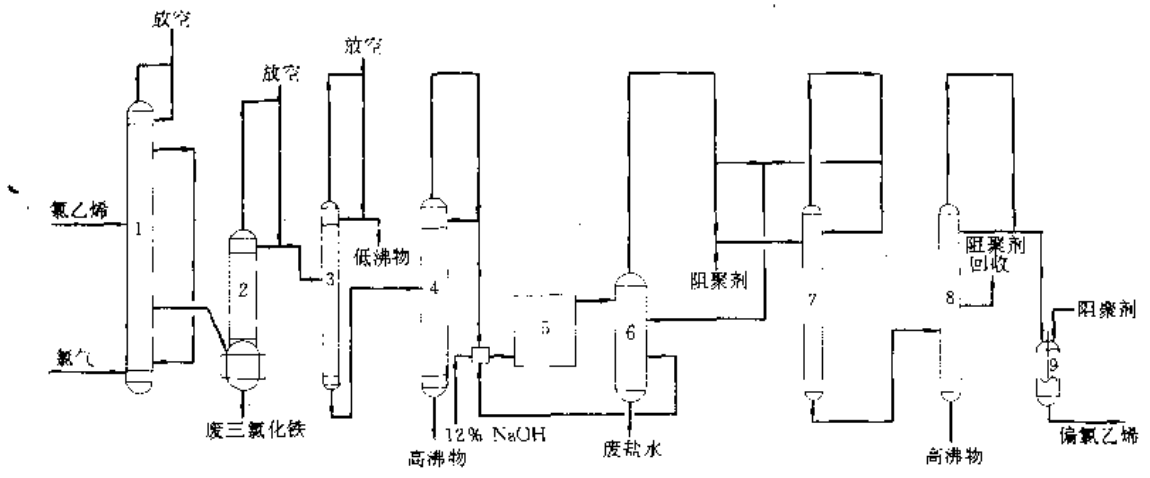



图 5　氯乙烯氯化法制偏氯乙烯工艺流程

1—氯化塔；2—除催化剂塔；3—低沸塔；4—高沸塔；5—脱氯化氢反应器；6—闪蒸塔；7—轻组分塔；8—偏氯乙烯塔；9—混合器

表9 氯乙烯氯化法的主要工艺参数及结果

| 项 目 | 氯乙烯氯化 | 1,1,2-三氯乙烷脱氯化氢 |
|---|---|---|
| 进料摩尔比 | $Cl_2$ : $C_2H_3Cl$ = 1.05 : 1 | NaOH : $CH_2ClCHCl_2$ = 1.11 : 1 |
| 反应温度，℃ | 40 | 75 |
| 反应压力，MPa | 0.1 | 0.46 |
| 平均停留时间 | 每段 8h | 7s |
| 催化剂 | 铁环 | 无 |
| 反应器类型 | 两段串联塔 | 管式反应器 |
| 选择性，% | 1,1,2-三氯乙烷，97.05 | 偏氯乙烯，约 100 |
| 转化率，% | 氯乙烯，≥99.8 | 1,1,2-三氯乙烷，约 100 |

表10 氯乙烯氯化法制偏氯乙烯主要原材料及消耗定额

| 原材料名称 | 消耗定额(每t偏氯乙烯) |
|---|---|
| 氯乙烯，t | 0.695 |
| 液氯，t | 0.79 |
| 氢氧化钠(50%)，t | 0.9265 |
| 铁环，t | 0.005 |
| 阻聚剂1，t | 0.003 |
| 阻聚剂2，t | 0.002 |
| 工艺水，$m^3$ | 3.158 |
| 冷却水，$m^3$ | 201.6 |
| 蒸汽，t | 2.763 |
| 纯氮(高压)，$m^3$ | 5.414 |
| 电，kW·h | 324.6 |

注：副产四氯乙烷 0.018t，1,2-二氯乙烯 0.003t。

综上所述，4种生产方法各有优缺点，其情况对比见表11。

表11 4种偏氯乙烯生产方法的比较

| 项 目 | 乙烷氯化法 | 1,2-二氯乙烷氯化法 | 氯乙烯氢氯化法 | 氯乙烯氯化法 |
|---|---|---|---|---|
| 相对投资 | 1 | 0.61 | 0.83 | 0.52 |
| 相对生产成本 | 1 | 1.22 | 0.88 | 1.32 |
| 三废排放 | 少 | 多 | 少 | 多 |
| 工艺过程 | 复杂 | 较简单 | 较复杂 | 简单 |

最早实现工业化的是氯乙烯氯化法，时间是30年代初期。1971年，美国Dow化学公司改用氯乙烯氢氯化法生产VDC，主要目的是降低生产成本。该公司还有1,2-二氯乙烷氯化法生产VDC的装置。Vulcan Materials公司曾经生产商品VDC，其工艺路线是乙烷高温氯化法，不过从70年代初开始，该公司不再出售VDC，乙烷高温氯化所产生的VDC，全部转化成1,1,1-三氯乙烷。采用1,1-二氯乙烷经氯化、碱脱工艺的还有Solvay，ICI和BASF等公司。采用氯乙烯氯化法生产VDC者已越来越少，其原因是生产成本高，无法利用副产氯化氢，以及氯的利用率低。

### 1.3.2. 三废处理

4种偏氯乙烯生产方法所产生的废物，大致可以归结如下。

废气 来源于氯化、氢氯化及蒸馏工序，排放量很小。由于原料气（如氯气、氯化氢等）中少量的惰性气或其他不凝性气体在过程中积累，因而需偶尔排放，以维持操作过程的稳定运转。这种废气中通常含有氯代烃、氯化氢等有害物质，经过冷凝、除酸、有机溶剂吸收，再经焚烧处理，就可以达到排放标准。

废渣 除废催化剂三氯化铁外，无其他废渣排放。三氯化铁的用量很小，可以用掩埋办法处理。

废液 这里指的废液是蒸馏过程排出的高沸物。严格说来，这种废液不废。现代偏氯乙烯生产厂已将这些废液收集起来，进行精馏分离，使其全部得到利用。生产规模较小的工厂，由于量小无回收价值，可焚烧处理，用废碱液吸收尾气中的氯化氢。

废水 1,1,2-三氯乙烷稀碱液脱氯化氢工序，每生产1t偏氯乙烯产生10.61t废水，其中含NaCl 14.2%，NaOH 1.2%，氯代烃<0.01%。由于含碱，首先可用它来吸收氯化过程排出气中的氯化氢气。然后用催化氧化的办法使其中大部分氯代烃分解，调整pH值后，进行生化处理。由于废水中含有大量的氯化钠，处理后的废水最好直接排入海中。中国及国外有人试验将此废水用于氯碱工业，作电解的原料，如果成功，无疑会对于偏氯乙烯生产废水排放问题的解决带来新的途径。

## 1.4. 产品规格及分析方法

表12所列的是美国Dow化学公司偏氯乙烯的企业标准[57]，其他厂家的企业标准与Dow化学公司的相差无几[58]。

偏氯乙烯的纯度及杂质分析均采用气相色谱法[59]，用氢焰离子检测器检测氯代烃及其他有机物。可用的色谱柱很多，如用6201硅藻土作载体，$\beta,\beta'$-氧二丙腈与硅油的混合物作固定液，或硅胶涂以20%的阿皮松等，均可获得较准确的分析结果。水分用卡尔-费休法测定，铁含量用原子吸收光谱测定。

表 12　美国 Dow 化学公司偏氯乙烯企业标准

| 指标名称 | | 规格 |
|---|---|---|
| 水分，ppm | ≤ | 75 |
| 乙炔含量，ppm | ≤ | 25 |
| 酸度(以 HCl 计)，ppm | ≤ | 15 |
| 色泽(APHA) | ≤ | 30 |
| 铁含量，ppm | ≤ | 0.5 |
| 密度(25℃)，g/cm³ | | 1.202～1.212 |
| 聚合物含量 | | 无，透明清澈 |
| 阻聚剂(对羟基苯甲醚)含量，ppm | | 180～200 |
| 偏氯乙烯含量，%(重量) | ≥ | 99.5 |
| 顺-1,2-二氯乙烯含量，%(重量)① | ≤ | 0.25 |
| 反-1,2-二氯乙烯含量，%(重量)① | ≤ | 0.25 |
| 三氯乙烯含量，%(重量)① | ≤ | 0.25 |
| 三氯乙烷含量，%(重量)① | ≤ | 0.25 |
| 过氧化物(以 $H_2O_2$ 计)含量，ppm | ≤ | 25 |

① 在保证偏氯乙烯含量≥99.5%的前提下，其他任何一种氯代烃的含量不得超过 0.25%。

## 1.5.　毒性、安全及贮运

偏氯乙烯沸点低而易挥发，吸入其蒸气对人体有害[60]。常用监测手段来控制生产现场的浓度。短时间吸入高浓度的 VDC，如 4000ppm，能很快引起麻醉中毒，长时间吸入可能使人失去知觉，对人体造成很大的危害。短时间吸入对人体危害不大，麻醉作用也能很快消失。

许多研究证明了偏氯乙烯对人体的危害性[61～64]，特别是对肝和肾有损害[65]，因而美国的职业安全与卫生组织(OSHA)在 1989 年重新修订了工作场所的允许浓度。尚没有充分的证据证明偏氯乙烯是致癌物质[66～71]，试验观察到老鼠对致癌的氯乙烯的反应与对偏氯乙烯的反应完全不同[72]。

工作场所的 VDC 浓度应在 10ppm 以下，一旦吸入浓 VDC 蒸气，应立即移至空气新鲜处，同时保持温暖，并令其休息，必要时接受治疗。

偏氯乙烯液体对皮肤有刺激作用，如皮肤与之接触，应用肥皂洗涤，后用清水冲洗。VDC 中的阻聚剂对眼睛有中度刺激作用，触到眼睛时，能产生头痛等症状，还可能使眼角膜发红，产生临时性的角膜损伤。因此在处理 VDC 时要戴防护眼镜。

VDC 易挥发，空气中含有 6～16%（体积）时，易发生剧烈燃烧或爆炸，所以工作场所要有良好的通风及防火设施。

不加阻聚剂的偏氯乙烯，即使在－40℃下也能与空气中的氧反应，生成结构复杂的过氧化物。这种过氧化物具有强烈的爆炸性，分解时产生甲醛、光气和氯化氢，可以根据甲醛和氯化氢的刺鼻气味判断是否有过氧化物生成。也可以用少量稀碘化钾溶液进行检验，如果有碘析出，证明有过氧化物存在。过氧化物易吸附于 VDC 自聚物上，如果自聚物中过氧化物的含量超过 15%，干燥后稍受振动就会爆炸，因此在处理含有聚合物的 VDC 时，须格外小心。通常处理办法是，先用 10%氢氧化钠水溶液或新鲜的 5%亚硫酸氢钠溶液在 25℃下洗涤几次，然后进行蒸馏分离，残留物用热水或 5%的甲醇四氯化碳溶液分解其中的过氧化物。

VDC 可用碳钢和衬玻璃或酚醛塑料的容器贮运，但不可用铜、铝或它们的合金所制容器贮运，因为在一定条件下，铜和铝能与其中的炔烃或氯代烃生成炔铜或氯代烷基铝，两者均为极活泼的物质，具有潜在的危险性。闲置的贮罐应充满水，以防止过氧化物爆炸事故的发生。

贮存 VDC 必须加入阻聚剂（常用者有对苯二酚、对甲氧基苯酚等），并需纯氮保护（氧含量＜1000ppm），贮存期为 4～6 个月。短时间贮存可以不加阻聚剂，但必须在低温下贮存，例如可采用贮罐夹套中通冷冻盐水等办法。需运输的 VDC 必须加阻聚剂，保护氮气要求达到一定的压力。

## 1.6.　经济概况

偏氯乙烯的主要生产地区有北美、西欧和日本。美国较大的生产厂商有 Dow 化学公司和 PPG 公司；西欧有英国的 ICI 公司，Dow 化学的分公司，德国的 BASF 公司，比利时的 Solvay 公司等；日本有旭道公司和吴羽化学公司等；中国天津、上海、南通、衢州及本溪等地也有生产。

80 年代末期生产 VDC 的主要方法是乙烷氯化法和 1,2-二氯乙烷氯化法。有的工厂拥有两种方法的装置，根据市场原料价格的波动，两套装置交替使用。装置的投资及生产成本的比较参见表 11。

美国 80 年代末 VDC 年产量约 120kt，其中 Dow 化学公司占一半以上，大部分用来生产各种共聚物。BASF 公司用于偏氯乙烯-氯乙烯共聚物胶乳生产的 VDC 每年就有 15kt 之多。90 年代初，中国 VDC 产量不大，总生产能力不足 10kt，估计 90 年代末会有年产万吨以上装置投产。

## 1.7.　用　途

偏氯乙烯主要用来制造 VDC-VC，VDC-AN 和偏氯乙烯-丙烯酸酯类共聚物。这些共聚物可加工成薄膜、纤维、片材、管材、涂料、胶粘剂和各种型材，这些制品均有良好的阻燃性，制成的包装材料和涂料具有良好的阻透性，因而广泛用于国民经济的各个领域。

偏氯乙烯还可以用来制造有机溶剂 1,1,1-三氯乙烷和氟里昂。

## 2. 偏（二）氯乙烯聚合物

偏氯乙烯聚合物是偏氯乙烯均聚物和共聚物的总称。由于均聚物的热稳定性不佳，难以加工成型，几乎没有商业价值，还尚未见到工业化生产，也没有开发出重大的用途。因此，人们提及偏氯乙烯树脂时，往往是指偏氯乙烯的共聚物。

偏氯乙烯的聚合反应于1838年就已观察到[73]，1920年，Rheinfelder 工厂在制备三氯乙烯时发现了副产物中有偏氯乙烯聚合物，欧洲 Staudinger 等人对这一聚合也进行了研究[74,75]。美国 Dow 化学公司早在1930～1940年已进行了大量的研究工作，并于40年代初推出了一系列的共聚产品，商品名为莎纶（Saran），这一名称后来几乎成了偏氯乙烯树脂的同义词。继 Dow 化学之后，欧洲和日本的一些公司先后开始生产 VDC 共聚物。

尽管偏氯乙烯能和许多单体共聚，也曾有人对此做了大量的研究工作[76～79]，但最终有较大工业价值的只有偏氯乙烯-氯乙烯（VDC-VC）、偏氯乙烯-丙烯酸酯类和偏氯乙烯-丙烯腈（VDC-AN）3种共聚物，其中又以偏氯乙烯-氯乙烯共聚物（常称为氯偏树脂和氯偏胶乳）用途最广，产量最大。这些共聚物主要用来制作薄膜、纤维、片材、型材、胶粘剂及涂敷膜等。在第二次世界大战期间，由于金属短缺，大量的该种树脂用来生产管材及衬里，后来这一用途逐渐地为其他价格便宜、性能更为优良的聚合物所代替。但是偏氯乙烯共聚物对气体和水蒸气的高阻透性、高强度、耐磨性、耐溶剂和油脂、阻燃性以及高温下的热稳定性，是一般树脂无法比拟也无法取代的，所以在众多的热塑性树脂中稳占一席之地。偏氯乙烯共聚物广泛用来制造各种包装材料，由于优异的阻透性能，在食品包装方面具有突出的地位。用该树脂膜（包括胶乳涂敷膜）包装食品，可以防止食品发霉、腐败，还可以保鲜保味。

偏氯乙烯共聚物有两种形态，一类是粉状树脂，另一类是胶乳，它们的生产方法不同，用途也各异。前者采用悬浮聚合，后者采用乳液聚合。粉状树脂加工成各种制品，乳液用来涂敷于其他塑料制品、纸张和织物的表面，以增加对气体或水蒸气的阻透性能。

发达国家，如美国、日本、德国、比利时等已有多种牌号的偏氯乙烯共聚物生产，共聚物的加工成型和乳液涂敷技术也很成熟。中国的偏氯乙烯共聚物生产及其加工则刚刚起步，随着包装行业的兴起，偏氯乙烯共聚物在中国必然会得到迅速发展。

### 2.1. 单 体

单体偏氯乙烯的质量应达到表12的要求。由于多氯代烃是较活泼的链转移剂，为了保证共聚物有足够大的分子量，对这些含氯杂质的含量应严格控制。许多 VDC 共聚物生产厂家所生产的偏氯乙烯，其质量远远超过该表所列的指标，纯度达到99.9%。单体中的阻聚剂可以采用蒸馏的办法除去，如果阻聚剂是对羟基苯甲醚，由于阻聚效果好，浓度仅180～200ppm，聚合前不必除去，只需稍稍多加引发剂使其分解，分解物对共聚物的质量无不良影响。如果阻聚剂为酚类，浓度往往达到0.5～0.8%，聚合前必须除去。

对共单体的纯度及杂质也有严格的要求，如氯乙烯的纯度必须在99.8%以上（见表13）。

表13 氯乙烯的质量标准

| 指标名称 | | 指标 |
|---|---|---|
| 纯度，%（重量） | | 99.99 |
| 水分，ppm | | 100 |
| 乙炔含量，ppm | ≤ | 1 |
| 酸度（以 HCl 计），ppm | ≤ | 1 |
| 1,3 丁二烯含量，ppm | ≤ | 20 |
| 氯甲烷含量，ppm | ≤ | 40 |
| 1,2 二氯乙烯含量，ppm | ≤ | 1 |
| 乙烯基乙炔含量，ppm | ≤ | 5 |
| 其他氯代烃或碳氢化合物含量，ppm | ≤ | 25 |
| 铁（非过滤性）含量，ppm | ≤ | 0.15 |
| 不挥发物含量，ppm | ≤ | 25 |
| 贮槽中空间的氧含量，ppm | ≤ | 1000 |

从表12和表13可以看出，对杂质铁的含量要求特别严格，其原因是铁对共聚物的热稳定性影响非常大，它能加速共聚物分解，释放氯化氢，从而使制品变黄乃至变棕色，并缩短使用寿命。

### 2.2. 聚合物的组成、结构及性质

#### 2.2.1. 共聚物的组成

除丙烯酸甲酯类外，许多共单体的竞聚率与 VDC 的竞聚率相差较大（参见表2），因此在共聚过程中生成组成不同的共聚物。例如 VDC 与 VC 竞聚率相差10倍（$r_1$：3.2，$r_2$：0.3），VDC 的均聚速度比共聚速度高出很多，在这种情况下，要制得组成均匀一致的共聚是不太可能的。图6说明共聚速度与单体混合物组成的关系[80]。由于商品 VDC-VC 共聚物中 VC 含量不超过20%，正好处在共聚速率随单体组成变化而急剧变化的区间内，所以聚合物的组成对单体组成更为敏感。图7说明单体组成与聚合物组成的关系[80]，横坐标是聚合前两种单体的配比，纵坐标是聚合后 VC 在聚合物中的平均含量。从图7可以看出，共聚物组成分布很宽，因为 VC 在单体混合

物中的含量时刻都在变化，随着聚合反应的进行越来越高。分子量分布和组成分布过宽对偏氯乙烯共聚物的性能存在不良影响。连续移去反应活性较低的单体，使聚合体系中的单体组成恒定，可以获得较为均一的共聚物[81]。

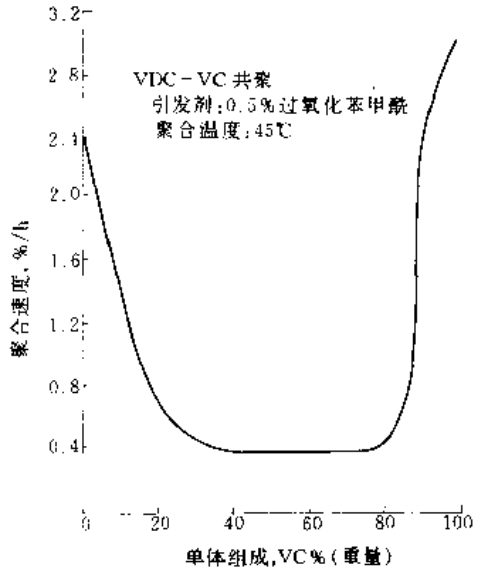



图 6　单体组成与共聚速度的关系

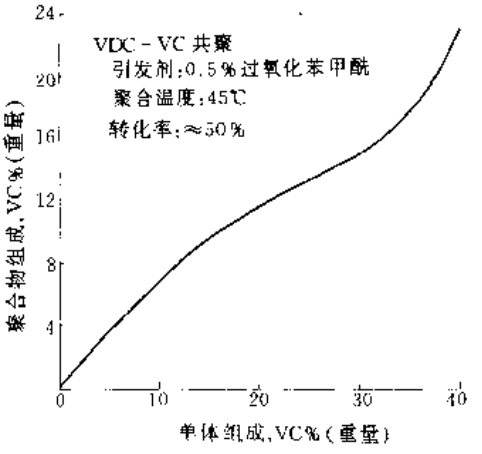


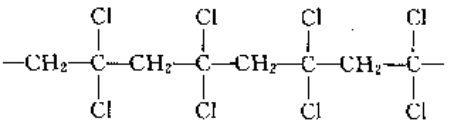

图 7　单体组成与共聚物组成的关系

同样，VDC 与丙烯酸酯类或丙烯腈共聚物的组成分布也不是均一的。

为了改善树脂的某些性能，有时还可能加入第三单体，而使聚合物的结构和组成变得更加复杂。

### 2.2.2.　结构及物理性质

（1）分子结构及分子量　按乙烯基化合物聚合理论，偏氯乙烯均聚物应有下列结构：



共聚物的结构式与均聚物基本相似，不过由于共单体的种类与含量不同，因而嵌入共聚物碳链中的共单体数量与分布状况也各不相同。上述结构式已被现代分析技术所证实，如分子降解试验可证明聚合物链的基本骨架，红外光谱可测得支链、双键、羰基等基团的存在，核磁共振可测出不同基团中的氢，此外，X 射线衍射、拉曼光谱等分析手段还可以测出分子中某些相关结构。由于均聚物中的重复单元具有对称性，所以没有立体异构现象。共聚物则不然，由于共单体的加入，引起共聚物的结构不对称，而存在着立体异构现象。

红外光谱分析显示，聚合物主链上存在极少量的支链、双键和羰基等，这些基团的生成，是由于接枝聚合、单体头-头连接、脱氯化氢或氧化和水解等反应的结果。这些基团的存在，使聚合物显黄色，随着这类基团含量的增加，颜色随之加深。例如可用溴水检测双键的存在，也可以用碱液脱除分子中的氯化氢而使聚合物的颜色变黄来证明这一点。

核磁共振分析证明，聚合物头-头连接和支链的数量并不多[82]，在均聚物的共振谱图中，仅有一个氢峰存在，即亚甲基中氢的峰。

不同的聚合反应条件，导致不同的聚合物分子量和不同的分子量分布。测量聚合物稀溶液的粘度可以确定平均分子量。共聚物在普通溶剂中的溶解度比均聚物高，因而测定共聚物的分子量较为方便。

均聚物稀溶液的特性粘度（$\eta$）与平均分子量（$M_v$）有如下关系式[83]：

$[\eta]=1.31\times10^{-4}M_v^{0.69}$　*N*-甲基吡咯烷酮作溶剂

$[\eta]=1.39\times10^{-4}M_v^{0.69}$　四亚甲基亚砜作溶剂

$[\eta]=2.58\times10^{-4}M_v^{0.65}$　六甲基磷酰胺作溶剂

共聚物稀溶液的特性粘度 $[\eta]$ 与平均分子量（$M_w$）的关系式与均聚物的基本相同[84,85]，例如 VDC-丙烯酸乙酯共聚物［含 VDC 85%（重量）］，关系式如下[86]：

$[\eta]=2.88\times10^{-4}M_w^{0.6}$　甲乙酮作溶剂

分子量分布可用液体色谱法测定。

（2）晶体结构　偏氯乙烯均聚物的结晶度很高，随着共单体的引入，共聚物的结晶度因共单体的种类和含量不同而不同。例如丙烯腈含量≥25%的丙烯腈与 VDC 共聚物是无定形物质，而 VDC VC 共聚物中，VC 含量要大于 45%才能使结晶度接近于零。

晶体形态及结晶度的高低与聚合物的物理性质及加工性能有密切关系，因此偏氯乙烯聚合物的晶形结构也

是人们关注的问题之一。

最具代表性的均聚物晶胞模型是 K. Okuda 提出的[87]。按此模型，每个晶胞有4个单体单元，根据拉曼光谱、红外光谱和简振振动分析，最可能的构象是 $TX$-$TX'$型，$T$ 为主链夹角，为 120°，$X$，$X'$分别为扭转角和反扭转角，各为 32.5°，C—C 链长为 0.155nm。此模型的链轴重复距离计算值与实测值相吻合[88]。按 K. Okuda 模型，晶体密度的计算值与实测值较为接近，略高于实测值，其原因是聚合物的结晶度不可能达到百分之百。

温度对共聚物的结晶速度有影响，大多数共聚物在80～120 C时结晶速度最快，如果快速将熔融的共聚物冷却到室温，得到的是无定形物，所以在加工成型时必须考虑到加工温度、冷却温度及冷却速度，以使共聚物制品获得最佳性能。此外，共单体的种类与含量对结晶诱导期的长短及结晶速度有重大影响，因而在选择加工条件时，这些因素也必须一并考虑在内。

定向拉伸等机械作用可加速结晶的形成，并能使聚合物的分子有序排列，因而在实际生产中获得应用。例如通过双向拉伸 VDC-VC 共聚树脂薄膜，可使结晶速度加快，同时改变聚合物的结构形态，从而使薄膜的力学性能大幅度提高。

共聚工艺条件对聚合物的颗粒形态结构起关键作用，即影响结晶体的堆砌方式，从而影响制品的透明度和加工性能。均聚物颗粒是薄层晶型的聚集体[89]，与从稀溶液长大的层状晶体有许多相似之处[90～92]。堆砌方式不同，所形成的颗粒具有不同的孔结构，即孔径大小、孔径分布、孔的形状及孔隙率等。这些因素对聚合物的流变性能、增塑剂吸收的数量、快慢及均匀程度有显著影响。

（3）其他物理性质 VDC 均聚物的熔点与分子量有关，当分子量小于 $10^4$ 时，熔点随分子量降低而降低，当分子量低于 600 时，常温下的均聚物已是液体。当分子量大于 $10^4$ 时，熔点几乎不随分子量增加而变化。均聚物的熔点与分子量的关系见文献 [93]。

由于测试方法不同，文献报道的均聚物熔点也各不相同。多数人认为在 198～205 C。由于熔点高，给聚合物加工带来许多不便之处。为了改善加工性能，选择合适的共单体与 VDC 形成共聚物是最好的途径。共聚物的熔点大多比均聚物的低，不同种类的共单体及其在聚合物分子中的含量对熔点的影响各不相同，直至使共聚物没有明确的熔点。

将 VDC 均聚物在 210 C下熔化，然后在－20 C下急冷，高结晶度的均聚物变成无定形物质，这种无定形物的玻璃化温度（$T_g$）为－17 C[94]。由于样品制备和测试方法不同，$T_g$ 值也不相同。聚合反应所得的均聚物，由于结晶度很高，没有明确的玻璃化温度。

共聚物的 $T_g$ 受共单体的种类和含量的影响[94～96]。一般情况是，当共单体含量小于 50%时，共聚物的 $T_g$ 随共单体的含量增加而升高，与共单体本身均聚物的 $T_g$ 无关[97]（即与共单体的种类无关）。如果共单体的含量超过一定数量（50%左右），不同的共单体对共聚物的影响有以下两种情况：一种是如共单体均聚物的 $T_g$ 高出 VDC 均聚物的很多，则共单体与 VDC 的共聚物的 $T_g$ 随共单体的含量增加而一直升高下去。另一种情况是，共单体均聚物的 $T_g$ 较低，则 VDC 共聚物的 $T_g$ 有一个峰值，然后随共单体的含量增加而 $T_g$ 下降。共单体的极性、支链的长短等对共聚物的 $T_g$ 的影响程度也不同。增塑剂能使 $T_g$ 降低。

偏氯乙烯均聚物在室温下不溶于大多数溶剂。虽然共聚物，特别是那些低结晶度的共聚物，比均聚物的溶解度要大得多，但溶解度仍很小，这使得它们在实际应用中具有抗溶剂性。随着温度升高，共聚物在许多溶剂中的溶解度增大，温度增至 130 C，许多溶剂已能溶解大多数共聚物[98]。除温度外，影响共聚物溶解度的因素还有共单体的种类及其含量、结晶度的高低及溶剂的种类等。一些比较常用的溶剂列于表 14[98,99]。

**表 14 偏氯乙烯共聚物常用的溶剂**

| 溶剂名称 | 共聚物种类 | 使用温度，C |
|---|---|---|
| 四氢呋喃 | 全部 | ＜60 |
| 1,4-二噁烷 | 全部 | 50～100 |
| 环己酮 | 全部 | 50～100 |
| 环戊酮 | 全部 | 50～100 |
| 氯苯 | 全部 | 10～130 |
| 二氯苯 | 全部 | 100～140 |
| 甲乙酮 | 低结晶度 | ＜80 |
| 乙酸乙酯 | 低结晶度 | ＜80 |
| 二甲基甲酰胺 | 高 AN 含量 | ＜100 |

均聚物的溶剂有两类，一类是非极性或极性小的溶剂，如 1,3-二溴丙烷、溴苯、邻二氯苯等；另一类是极性溶剂，如六甲基磷酰胺、四亚甲基亚砜、二正丁基亚砜、环辛酮等。也可以选择一些混合溶剂来溶解均聚物，主溶剂为亚砜类化合物，助溶剂为极性小或具有环状结构的物质，如脂肪烃、芳香烃及醚类等[100]。凡能溶解均聚物的溶剂，大多能溶解共聚物。

由于很难将 VDC 均聚物加工成型为测试样品，故不易直接测试它的力学性能，常采用外推法，即将均聚物与其他材料按不同比例混合，加工成复合材料试样，测试其性能，外推至均聚物含量 100%。

共聚物易于加工，可以直接测量力学性能。其力学性能除与共单体的种类及其含量有关外，还取决于晶形、结晶度及分子取向等。结晶度增加，拉伸强度增加，而韧性和弹性下降。定向拉伸改善了分子排列与取向，因而可提高共聚物制品的拉伸强度、韧性及弹性。表 15 为一种

VDC 共聚物的性能，并对非定向及定向的性能进行了比较[101]。

表 15　VDC-VC［VDC 90%（重量）］共聚物的性能

| 性　能 | 数　值 |
|---|---|
| 拉伸强度，MPa | |
| 非定向 | 39～71 |
| 定向 | 200～400 |
| 伸长率，% | |
| 非定向 | 8～22 |
| 定向 | 16～38 |
| 热变形温度，℃ | 105～145 |
| 熔融流动温度，℃ | >185 |
| 脆性温度，℃ | −15～15 |
| 冲击强度，J/m | 25.5～55.5 |

由于高密度与高结晶度，偏氯乙烯聚合物对气体和液体具有高阻透性，随聚合物的密度和结晶度的升高，阻透性能提高。

阻透性与共单体的种类及含量有关，表 16 的数据表明，共单体在共聚物中的含量越低，气体透过率越低[102]。表中的测试样品，均未加入增塑剂。

表 16　VDC 聚合物组成对阻透性能的影响

| 聚　合　物 | 气体 | 温度 ℃ | 透过率×$10^{13}$ ($cm^3 \cdot cm$)/($cm^2 \cdot s \cdot kPa$) |
|---|---|---|---|
| 均　聚　物 | $O_2$ | 25 | 1.5 |
| | $N_2$ | 25 | 0.75 |
| VDC-VC 共聚物 | | | |
| VC 10%（重量） | $H_2$ | 25 | 57.0 |
| | $O_2$ | 25 | 3.2 |
| | $N_2$ | 25 | 0.75 |
| | $CO_2$ | 25 | 22 |
| VC 15%（重量） | $O_2$ | 25 | 9.0 |
| | $CO_2$ | 20 | 45 |
| VC 30%（重量） | $O_2$ | 25 | 8.1 |
| VC 50%（重量） | $O_2$ | 25 | 27.0 |
| VDC-AN 共聚物 | | | |
| AN 20%（重量） | $O_2$ | 25 | 3.2 |
| | $N_2$ | 25 | 0.4 |
| | $CO_2$ | 25 | 7.95 |
| AN 40%（重量） | $O_2$ | 25 | 16.0 |
| | $N_2$ | 25 | 1.9 |
| | $CO_2$ | 25 | 35.0 |

增塑剂对共聚物的气体透过率有影响[103,104]，随着增塑剂含量的增加，氧气的透过率增加，但水蒸气透过率的增加不如氧气明显。

### 2.2.3.　化学性质

偏氯乙烯均聚物加热到 125℃开始分解，同时释放出氯化氢，随着温度的升高，聚合物由白色变黄，转棕，最后变成黑色。分解后残留物的组成取决于分解方式和分解温度。大多数分解反应为非均相反应。因为聚合物以固体形式参加反应，反应过程受聚合物的形态和相间相互作用的影响，所以与熔融或溶解状态下的反应过程有很大的差异。M. L. O'shta 等对 PVDC 的热降解与炭化反应进行了描述[105]。

固态热分解反应是人们最关注的 VDC 聚合物的化学性质之一，因为它直接影响聚合物的使用温度、加工温度及如何选择热稳定剂，所以对这一反应研究得较多[106,107]。固态热分解反应（<200℃）的反应过程较为复杂，通常认为按自由基反应机理进行。聚合物在高温下分解产生 Cl·，Cl·进攻碳链生成链自由基并释放出氯化氢，链自由基释放 Cl·并形成双键。由于共轭双键结构具有较低的能量，所以在分解初期，分解产物大多具有这种结构，而且形成的速度较快，反应式如下：

$$\text{-}(CH_2CCl_2)_n\text{-} \xrightarrow[\triangle]{\text{快}} \text{-}(CH{=}CCl)_n\text{-} + nHCl$$

炭化反应要越过较高的能垒，反应较难进行。反应式如下：

$$\text{-}(CH{=}CCl)_n\text{-} \xrightarrow[\triangle]{\text{慢}} 2nC + nHCl$$

热分解过程还伴随有链交联、异构化等反应。

聚合物热分解反应的难易程度除与温度有关外，还与聚合物的纯度、结构形态、聚合所用引发剂的种类[108]、金属杂质的存在等因素有关。共聚物的热稳定性与共单体有关，例如 VDC-VC 和 VDC-丙烯酸酯共聚物热分解速度较慢，而 VDC-AN 共聚物热分解速度较快，除氯化氢外，还有氢氰酸放出。

过渡金属盐类如 $FeCl_3$ 及 $ZnCl_2$，以及 $AlCl_3$ 等，对聚合物的热分解反应有催化作用。在相同温度下，含有上述金属盐类的聚合物的热分解速度明显高于不含金属盐类者。即使在室温下，痕量的上述盐类也能使聚合物发生缓慢的分解。催化热分解反应主要包括消除反应，使碳链形成双键并释放出氯化氢；碳链断裂，生成小分子化合物；温度继续升高，则可能使聚合物炭化。由此可见，在 VDC 聚合物生产过程中，如何避免这些金属盐类，特别是避免铁盐混入产品中，是保证树脂质量的重要环节。为此，聚合设备都采用不锈钢或搪玻璃为材质，干燥及包装设备均以不锈钢制。为了确保不受过渡金属盐类的影响，

可在配方中引入乙二胺四乙酸、亚磷酸酯、柠檬酸或柠檬酸酯等对铁和其他过渡金属离子具有螯合作用的化合物，以便将这类金属化合物屏蔽起来，消除催化降解作用。Dow化学公司在生产VDC-VC共聚物时，于聚合物料中加入柠檬酸酯类，其作用有二，一是起增塑作用，二是螯合铁离子，以提高树脂的热稳定性。

紫外光可使聚合物发生分解反应；脱除氯化氢并使分子产生交联[109,110]，高能量的γ射线还能使碳链断裂。

所有偏氯乙烯聚合物都能和碱类反应，包括强碱，如氢氧化钠等，弱碱，如氨、胺类等。碱类与聚合物主要发生消除反应，使碳链形成双键并有盐酸盐生成，反应过程中可观察到聚合物变黄。碱的水溶液与聚合物反应有限，因为聚合物不受水的浸润和膨胀，碱不易进入聚合物的内部，反应仅在聚合物的表面进行。胺类则不同，它能使聚合物膨胀，导致它与聚合物的反应向纵深进行，反应速度也逐渐加快。

由上可知，偏氯乙烯聚合物在加热或受光辐射下易降解。为了保证在正常使用条件下的稳定性，可以加入一些稳定剂来减缓或消除这类降解反应的发生。所加稳定剂应有如下功能：能够不可逆地吸收分解放出的氯化氢（分解放出的氯化氢具有加速VDC聚合物分解的作用），但又不会脱除聚合物分子内的氯化氢；能选择吸收紫外光；对碳链上的双键具有亲和性，与带色的分子（即含有双键或其他发色基团的分子）反应；具有抗氧性，以防止羰基或活泼氯结构的生成；能螯合过渡金属离子，以消除其对降解反应的催化作用。

常用来吸收氯化氢的稳定剂有碱土金属和重金属的弱酸盐类，如钡、镉和铅的脂肪酸盐；环氧化合物，如环氧大豆油；有机锡化合物，如丁基锡。有工业价值的紫外光吸收剂有水杨酸、二羟基苯甲酸、二苯甲酮和苯并三唑及它们的衍生物。抗氧剂分两类，一类是吸收自由基而终止链反应者，另一类是能将过氧化羟基还原成羟基者。前一类物质有酚类，如2,6-二叔丁基-4-甲基酚；后一类为有机硫化物、有机亚磷酸酯等。

尽管许多稳定剂具有双重作用，但一种稳定剂很难满足上述所有要求，因而普遍采用复合稳定剂，以便获得最佳效果[111~114]。

## 2.3. 生产方法

工业上采用的偏氯乙烯共聚物的主要生产方法有两种，即悬浮聚合法和乳液聚合法。悬浮法用来生产粉状树脂，如VDC-VC和VDC-AN树脂；乳液法用来生产胶乳，如VDC-丙烯酸酯类胶乳。粉状树脂可用模塑或挤出法加工成管材、单丝或高阻透膜。胶乳含固量在50～60%，主要用以涂敷其他材料的表面。将胶乳凝聚、水洗和干燥，也可以制成粉状产品，但工业上很少采用。

除上述两种方法外，溶液聚合也用来生产偏氯乙烯共聚物，但不如前两种普遍。

### 2.3.1. 悬浮聚合

本方法是VDC，共单体和引发剂的混合物在分散剂的作用下，通过搅拌的剪切力，在水相中分散成一定大小的液滴，在一定温度下，液滴内的引发剂分解成自由基，引发聚合反应。

（1）引发剂 有多种引发剂可供选择。大致可分为二大类，即偶氮类化合物和过氧化物。常用的引发剂有偶氮二异丁腈、偶氮二异庚腈、过氧化月桂酰、过氧化二碳酸酯类等。过氧化二碳酸酯能在较低的温度下释放自由基，因而具有较高的引发效率。在工业生产中，通过提高引发剂的浓度或提高聚合温度可以提高自由基共聚的反应速度，但为了得到所需分子量及性质的共聚物，必须对聚合温度、引发剂种类及用量作出恰当的选择，平衡它们的互相影响。

（2）分散剂 分散剂在偏氯乙烯共聚过程中可使单体分散为小球状液滴并防止这些液滴并聚成大液滴，还可防止加工时难塑化的粒子的生成。分散剂的用量和种类对共聚物粒子大小、形态、孔隙率、透明性及成膜性能有很大影响。聚氯乙烯生产中常用的分散剂，如明胶、羟丙基甲基纤维素、聚乙烯醇等也应用于偏氯乙烯共聚物的生产中。也经常使用复合分散剂，如两种不同醇解度的聚乙烯醇组合成的复合分散剂，一种主要起分散作用，另一种则主要起保护胶体作用。也曾有人试验过用水溶性的碳酸盐、磷酸盐、硅胶或一些其他聚合物作分散剂，但这些分散剂很少在生产中采用。

（3）聚合配方及工艺条件 不同种类以及同种类而不同牌号的共聚物，其聚合配方均不同。即使是性能相似的产品，各生产厂家的配方也各有差异，同时，对于不同的设备，如搅拌形式与速度不同，聚合配方也需作适当变更。还需要提出的是，影响共聚物性质的因素很多，配方只是其中之一。表17所给出的VDC-VC共聚配方及工艺条件仅是诸多配方及工艺条件中的一例[111]。在实际生产应用中，必须综合考虑各种影响因素。

（4）工艺流程 图8为悬浮聚合工艺流程图。虽主要用来生产VDC-VC共聚物，但其他偏氯乙烯共聚物的生产工艺与之差别不大。

按进料组成将去离子水、分散剂及引发剂加到聚合釜中，在真空下脱除溶解的氧气，然后用纯氮排氧。充氮与抽真空需反复数次，待氧浓度达1000ppm以下后，将VDC，VC加入聚合釜中，在室温下搅拌30min后开始升温，控制反应压力为0.78MPa，聚合反应初期温度为75℃，在7h内逐步降到约72.8℃。然后冷却到56.1℃，加入第二引发剂过氧化二碳酸二异丙酯，聚合温度控制在56.1℃，压力逐步升至0.49MPa，所需反应时间为42h。在反应高峰期，反应热由聚合釜夹套中的循环冷冻

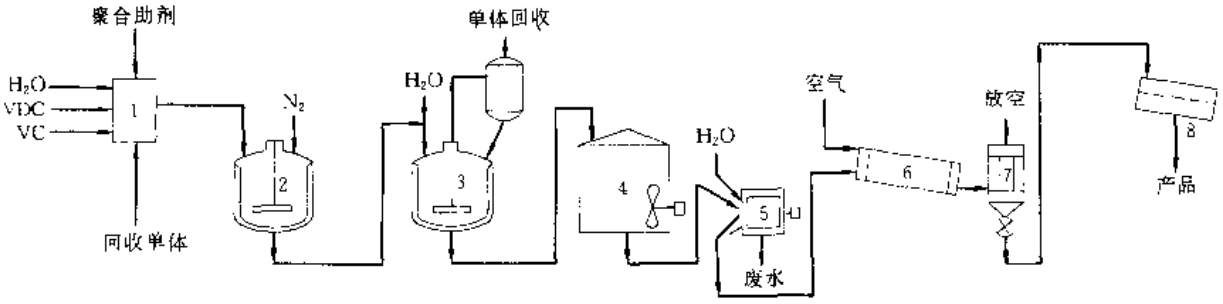



图 8　偏氯乙烯-氯乙烯悬浮聚合工艺流程

1—自动加料控制器；2—聚合釜；3-汽提釜；4—混料槽；5—离心机；6—干燥器；7—收集器；8—产品筛

**表 17　VDC-VC 悬浮聚合配方及工艺条件举例**

| 项　　目 | 数　　值 |
|---|---|
| 进料量，%(重量) | |
| 偏氯乙烯 | 40.19 |
| 氯乙烯 | 8.23 |
| 过氧化月桂酰(LPO) | 0.14 |
| 羟丙基甲基纤维素(HPMC) | 0.016 |
| 过氧化二碳酸二异丙酯(IPP) | 0.024 |
| 水 | 51.40 |
| 聚合工艺条件 | |
| 第一阶段 | |
| 温度，℃ | 72.5～75 |
| 压力，MPa | 0.78 |
| 时间，h | 7 |
| 转化率，% | 40～80 |
| 第二阶段 | |
| 温度，℃ | 56 |
| 压力，MPa | 0.49 |
| 时间，h | 42 |
| 转化率，% | 98 |
| 总反应时间，h | 49 |

水移走，反应后期可采用循环冷却水除热。

聚合完成后，反应物料的体积约减少 10～15%。将浆料送到汽提釜中，闪蒸回收未反应的 VDC 和 VC 单体。回收的单体经分离提纯再送去聚合。脱除单体的浆料经水洗、离心脱水，在 45～55℃下干燥后，即可进行成品包装。

聚合过程分为两段，即较高温度聚合阶段和较低温度聚合阶段。据称[112]，此种方法可以使各釜次的聚合物的分子量分布基本一致。

聚合釜的材质为复合钢板，为了减少聚合物粘结釜壁，内表面经电解抛光，几乎和镜面一样光洁，釜的内部结构参见图 9[113]。

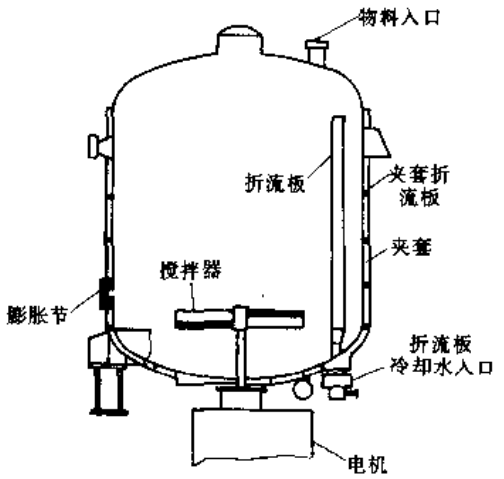



图 9　聚合釜结构

聚合物粘结在釜的表面会使釜的传热能力大大降低，同时使制品的鱼眼数增多，降低产品质量。因此每次聚合后，须用高压水冲洗釜表面的粘结物。聚合釜长期运转时，其表面往往会粘有一些不易被高压水冲洗掉的聚合物，这时需用热溶剂清洗，如 *N*-甲基吡咯烷酮、四氢呋喃。由于溶剂价高，需要回收装置，因而有使用极性有机物涂于釜的表面来减轻粘釜者[113]。

搅拌器是聚合釜的重要组成部分，搅拌的剪切作用可将单体分散成小液滴并控制聚合物粒子的大小，还可传递热量，提供物料的循环。因此选择合适的搅拌及搅拌速度，是保证共聚反应正常进行及保证树脂质量的极为重要的条件。

(5) 原材料及消耗定额　仍以上述生产 VDC-VC 共聚物的配方为例。设定装置生产能力为 20kt/a，原材料及动力消耗定额列于表 18。

不同共聚物或同种共聚物的不同牌号的产品，其原材料及动力消耗定额各不相同。

表 18 生产 VDC-VC 共聚物的消耗定额举例

| 名 称 | 消耗定额（每 t 树脂） |
|---|---|
| 偏氯乙烯，t | 0.8300 |
| 氯乙烯，t | 0.1800 |
| 过氧化月桂酰，t | 0.0030 |
| 过氧化二碳酸二异丙酯，t | 0.00048 |
| 羟丙基甲基纤维素，t | 0.00033 |
| 烧碱，t | 0.0040 |
| 盐酸，t | 0.0035 |
| 工艺水，$m^3$ | 3.51 |
| 冷却水，$m^3$ | 80 |
| 蒸汽，t | 1.30 |
| 电，kW·h | 355 |
| 纯氮，$m^3$ | 6.5 |

### 2.3.2. 乳液聚合

乳液聚合是生产偏氯乙烯共聚物的另一重要方法，它与悬浮法不同，引发剂是水溶性的。乳液聚合物粒子很小，其直径为悬浮聚合粒子的 1/20 左右，成粒机理也不同[114]，在乳液聚合过程中，单体在乳化剂作用下，被搅拌剪切成 0.1μm 左右的胶束，引发剂由水相中进入胶束引发聚合。

与悬浮聚合比较，乳液聚合有许多优点，如聚合时间短，聚合温度易于控制，共聚物分子量大且组成较均匀，粒子大小较易控制等。但是，乳液聚合不利之处也是显而易见的，由于助剂加入量多，使共聚物的性能下降，例如，电绝缘性能降低，对光和热的稳定性变差。

（1）引发剂 乳液聚合引发剂为水溶性的，多采用氧化还原体系，如过硫酸钾或过硫酸铵与亚硫酸钠，还可以用过氧化氢、有机过氧化物、过氧化硼酸盐和过氧化碳酸盐作引发剂。使用过氧化硫酸盐和过氧化氯酸盐时，用亚硫酸氢盐为还原剂；过氧化氢用金属离子为还原剂。氧化还原体系可在较低温度下释放出自由基，有利于在合理时间内完成制备高分子量产物的聚合反应，特别适用于 VDC-VC 的共聚。

（2）乳化剂 工业上用的乳化剂为阴离子表面活性剂，这类乳化剂的典型代表有烷基苯磺酸钠和脂肪醇硫酸盐，如十二烷基苯磺酸钠和十二醇硫酸钠。非离子型的乳化剂为聚乙氧基烷基酚类[93]。这类化合物还有聚环氧乙烷、聚环氧丙烷、单硬脂酸缩水甘油酯等。不同种类的乳化剂对共聚物胶乳粒子的大小有显著的影响。阴离子型和非离子型乳化剂经常复合使用。

（3）聚合配方及工艺条件 VDC 共聚胶乳品种很多，根据涂敷的表面及要求性能的不同，聚合配方和工艺条件也不相同。应用最广泛的是偏氯乙烯和丙烯酸酯类的共聚胶乳，表 19 列出其中一种胶乳的聚合配方和工艺条件[115~117]。

表 19 VDC 共聚胶乳的聚合配方及工艺条件举例

| 项 目 | 数 值 |
|---|---|
| 进料量，%（重量） | |
| 偏氯乙烯 | 46.8 |
| 丙烯酸乙酯 | 3.46 |
| 甲基丙烯酸甲酯 | 1.74 |
| 过硫酸铵（5%水溶液） | 1.0 |
| 乳化剂（非离子型） | 1.2 |
| 乳化剂（阴离子型） | 1.2 |
| 醋酸 | 0.025 |
| 亚硫酸氢钠 | 1.0 |
| 水 | 43.575 |
| 聚合工艺条件 | |
| 温度，℃ | 37.8~40 |
| 压力，MPa | 0.034~0.71 |
| 时间，h | 9 |
| 转化率，% | 99.5 |
| 胶乳含固量，%（重量） | 52 |

（4）工艺流程 乳液聚合工艺过程流程图参见图 10。

物料的加入步骤是整个工艺过程的关键环节。3 种单体、引发剂和亚硫酸氢钠分两次加入，第一次加入总单体量的 1/10，引发剂和亚硫酸氢钠量的 1/3。待共聚反应基本完成后，再将剩下的单体、引发剂及亚硫酸氢钠加到聚合釜中继续聚合。分两次加料的目的是为了使聚合物的组成分布均匀，并使产品的性能得到改善。此外，已开发出单体连续加料技术[118]，又称为种子半连续聚合技术，采用此技术制得的产品，组成及粒子分布更窄，单体转化率可达 100%。

（5）原材料及消耗定额 以偏氯乙烯-丙烯酸乙酯-甲基丙烯酸甲酯乳液聚合为例，设定生产规模为 20kt/a（按含固量计），原材料及消耗定额列于表 20。

### 2.3.3. 三废处理

用以生产胶乳的乳液聚合仅单体回收部分有极少量的废气和废液排出。

悬浮聚合的废水来自聚合物的离心脱水工序，废水中含有微量的引发剂和分散剂，调整 pH 值后可直接进行生化处理。废气主要是来自聚合物的干燥工序，其中含水蒸气 4.2%左右，还有痕量的氯乙烯和偏氯乙烯，浓度<0.1ppm，可以直接排放。

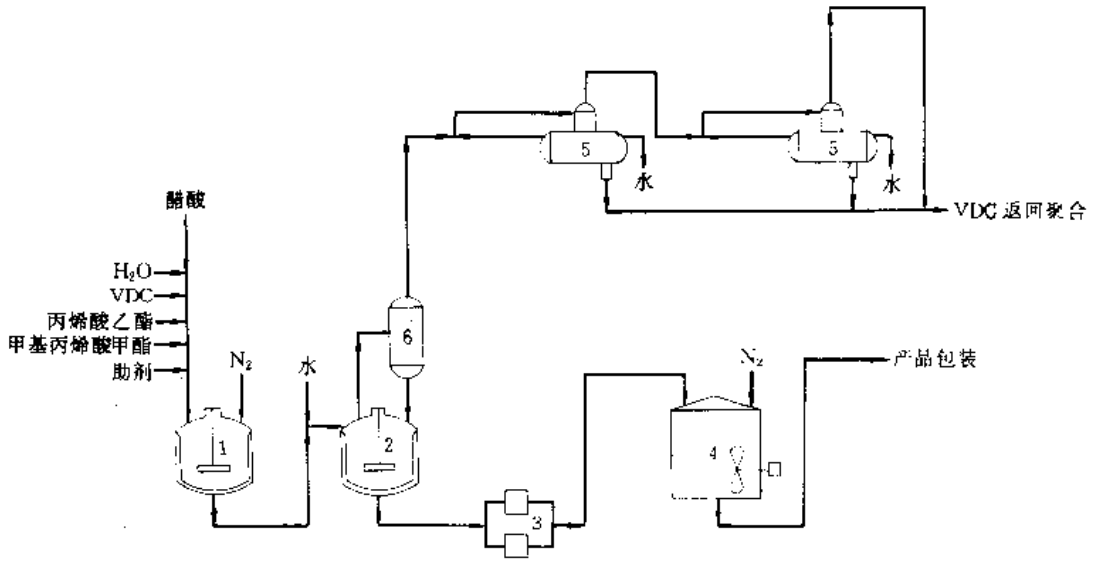



图 10　偏氯乙烯-丙烯酸乙酯-甲基丙烯酸甲酯乳液聚合工艺流程

1—聚合釜；2—汽提釜；3—过滤器；4—混料槽；5—倾析槽；6—分离器

**表 20　VDC 共聚胶乳的原材料及消耗定额举例**

| 名　　称 | 消耗定额［每 t 胶乳(固)］ |
|---|---|
| 偏氯乙烯，t | 0.9002 |
| 丙烯酸乙酯，t | 0.0665 |
| 甲基丙烯酸甲酯，t | 0.0334 |
| 乳化剂 1，t | 0.0231 |
| 乳化剂 2，t | 0.0195 |
| 过硫酸铵，t | 0.00095 |
| 亚硫酸氢钠，t | 0.00095 |
| 醋酸，t | 0.005 |
| 烧碱(50%)，t | 0.0041 |
| 盐酸(28%)，t | 0.0033 |
| 工艺水，$m^3$ | 3.42 |
| 冷却水，$m^3$ | 101 |
| 蒸汽，t | 0.35 |
| 电，kW·h | 286.7 |
| 氮气，$m^3$ | 62.4 |

## 2.4.　加工方法

粉状偏氯乙烯树脂可以加工成各种制品，如薄膜、型材、片材、单丝等。加工的方法有挤出、吹塑、注射等。为了满足不同用途的要求，加工过程中还需加入各种助剂，如光、热稳定剂，着色剂，润滑剂，增塑剂，填充剂等。有的树脂生产商在聚合过程中将增塑剂（如环氧大豆油和乙酰基柠檬酸三丁酯）加入到树脂之中，因而在加工时可以少加或不加增塑剂。由于偏氯乙烯树脂大多用于食品包装，因而在选择助剂时要注意它们应无毒性。

胶乳用来涂敷于其他材料的表面，采用涂、刮方法施工。

### 2.4.1.　挤　出

挤出成型可以生产管、板、棒、单丝、薄膜及异型材等制品，还可以用共挤出的方法生产复合材料如复合片材或复合膜。

60%左右的 VDC-VC 共聚物用于生产食品包装膜，较为先进的生产方法是泡管吹膜法。树脂与添加剂经混料机混合均匀后送入挤出机，经挤出后，被空气吹胀成泡管状，经牵引取向；加工温度在 165℃左右，吹胀比为 3.25[119]。薄膜的厚度可达 5～10μm。

共挤出成型已广泛用于偏氯乙烯共聚物加工，例如用多台挤出机将 VDC-VC 共聚物、聚烯烃和聚氨酯共挤出[120]，制得的复合膜具有良好的热收缩性和阻透性。

偏氯乙烯共聚物熔融温度和分解温度十分接近，因而对挤出机的温控系统要求高，大多数挤出机已采用电脑程序控制各段温度。由于 VDC 共聚物分解时放出强腐蚀性的氯化氢，所以挤出机机头常采用杜拉镍(duranickel)制作，以延长机头的使用寿命，并提高制品的质量。

### 2.4.2.　涂　敷

VDC 共聚胶乳已广泛采用辊涂法施工，辊涂装置的辊筒排布多为反转辊筒式，操作时，偏氯乙烯共聚胶乳从前辊和涂料辊间通过，形成一定厚度的薄膜，然后与基膜一道挤压，通过涂料辊和后辊，胶乳便均匀涂布于基膜

上。为了保证胶乳与基膜的流平性（即胶乳液滴与基膜的接触角小）与粘牢性，有些基膜需作适当的预处理，如经电火花处理，表面预涂一层粘结剂等。

#### 2.4.3. 其 他

其他如真空成型、模压、注射成型等加工方法也可用以加工偏氯乙烯共聚物，例如可将聚苯乙烯、偏氯乙烯共聚物和聚酯经模压或真空成形制成复合材[121]。低密度的VDC共聚物与发泡剂的混合物在120～150℃下挤出，可以做成发泡材料[122]。此外，还可用注射成型生产管件、阀门等。

### 2.5. 产品规格及测试方法

偏氯乙烯共聚物品种、牌号繁多，尚无统一标准，测试方法也不尽相同。以下为一种共聚物的质量指标、测试方法和制品的性能，见表21～表23；其中表21及表23为文献综合值[123,124]，表22为Dow化学公司提供的材料。

表21 VDC-VC胶乳产品指标

| 指标名称 | 数值 |
|---|---|
| 含固量，%（重量） | 54 |
| 密度（乳液），g/cm³ | 1.27 |
| 表面张力，N/m | (45～60)×10⁻³<br>(45～60dyn/cm) |
| pH值（乳液） | 2 |
| 剪切稳定性（18000r/min），min | >30 |

表22 VDC-VC树脂（Saran 866）质量标准及测试方法

| 指标名称 | | 测试方法 | 数值 |
|---|---|---|---|
| 污染物（干燥料），级 | ≤ | ASTM D 1019A | 2 |
| 污染物（平板挤出料），级 | ≤ | ASTM D 1408 | 2 |
| 柠檬酸类增塑剂含量，%（重量） | | ASTM D 1205 | 4.30～5.50 |
| 环氧大豆油含量，%（重量） | | ASTM D 1205 | 0.7～1.3 |
| 残留单体含量 | | | |
| 氯乙烯，ppb | | Dow 100204 | 200 |
| 偏氯乙烯，ppm | | Dow 100204 | 10 |
| 粒径分布 | | | |
| 主体，μm | | ASTM D 1011 | 195～300 |
| 100μm以下，% | ≤ | ASTM D 1011 | 8.0 |
| 425μm以上，% | ≤ | ASTM D 1011 | 0.5 |
| 水分，%（重量） | ≤ | Dow M 100139 | 0.05 |

表23 VDC-VC树脂膜的性能（膜厚0.05mm）

| 性能名称 | 测试方法 | 数值 |
|---|---|---|
| 密度，g/cm³ | ASTM D 792 50 | 1.58 |
| 面积系数，m²/g | | 21～30 |
| 水蒸气透过率（相对湿度95%，38℃），g/(100cm²·24h) | ASTM E 96-53T | 0.33 |
| 氧气透过率（24℃）ml/(100cm²·24h·0.1MPa) | | 1.9 |
| 热收缩度（100℃），% | | 45～50 |
| 拉伸强度，MPa | ASTM D 882 54T | 170 |
| 伸长率，% | ASTM D 882-54T | 75～150 |
| 透光率，% | | 90 |
| 水气吸收 | | 可忽略 |
| 燃烧速度 | | 自熄 |
| 耐酸、油脂、有机溶剂、化学品 | | 优 |

### 2.6. 毒性及安全

偏氯乙烯共聚物本身无毒，因而可以用来包装食品或饮料，但对聚合物中含有的残留单体（VC和VDC）却有严格的规定，VC含量不得超过1ppm，VDC的含量不得超过10ppm。

高偏氯乙烯含量的共聚物不易燃烧，无爆炸危险，即使将它点燃也能自熄。

### 2.7. 经济概况

偏氯乙烯共聚物广泛用于多种领域，它是一种高技术、高附加值的产品，对人民生活及国民经济的发展有着重要的意义。

世界偏氯乙烯共聚物的生产集中在美国、日本和西欧，80年代末，总产量约为150kt/a，美国约70～80kt/a，日本约30kt/a，西欧约40～50kt/a。60%左右的树脂用来生产包装膜。美国Dow化学公司是世界上率先将偏氯乙烯共聚物推向市场的公司；日本旭道公司和吴羽化学公司是日本两家唯一生产偏氯乙烯共聚物的公司；西欧比较著名的生产商有ICI，BASF，Solvay等公司。

### 2.8. 用 途

偏氯乙烯共聚物的用途很多，一些较为典型的用途均与其独特的性能有关，如阻透性、耐溶剂和油脂性、阻燃性和高密度等。主要用途可分为以下几个方面。

（1）包装材料 用偏氯乙烯共聚物制作的食品包装膜具有耐油、防霉、防腐、保香、保味等特点。易腐食品，如肉、鱼、蔬菜、水果，用其薄膜包装，即使在常温下保存，长时间也不会变质，偏氯乙烯共聚物肠衣膜就是一例。

其薄膜还可以用来包装药品，使药品的保存期延长；

包装仪器设备时，由于氧和水蒸气不易渗入，因此仪器设备不易生锈。

用偏氯乙烯共聚胶乳涂于其他材料的表面，可以使这些材料具有阻透性能。常用来作基材的有纸张、各种塑料膜（如 PE，PP，PVC，PET 等）和各种织物。

此外，越来越多的复合膜已使用 VDC 共聚物作阻透层[124,125]，使包装材料的质量提高。

热收缩膜也是其重要用途之一。膜加热后收缩，与被包装物形状一样，具有良好的阻透性。

（2）纤维　用来制作纤维的有 VDC-VC 共聚树脂和 VDC-AN 共聚树脂。用 VDC-VC 树脂制作的纤维耐磨、挺度好，而且具有阻燃性，可用之做桌布、沙发布、坐垫、渔网、滤布及其他织物，还可以用来织成地毯。用 VDC-AN 树脂纤维做成织物，具有优良的阻燃性，极限氧指数高达 26 以上，在民用装饰、军用伪装及防化领域有广阔的应用前景。

（3）工业应用　一些要求防腐及耐有机溶剂的零件或设备如阀门、过滤器、管道、管件、容器及设备等也常用偏氯乙烯共聚物来制作。

（4）清漆　主要用作船舶、运输、槽车、油罐、钢管的防腐涂层。

（5）其他方面的应用　VDC 共聚物胶乳掺入水泥中可增加水泥的强度。树脂还可用来制造血浆袋[126]、热敏记录材料[127]、服装的标签[128]以及磁记录材料的粘结剂等。

## 参考文献


[1] Shelton, L. G., et al., in Leonard, E. C. (ed.), "Vinyl and Diene Monomers, High Polymers", vol. 24, pp. 1205～1282, Interscience Publishers, New York, 1971.

[2] "Vinylidene Chloride Monomer Safe Handling Guide, #102-232-80", The Dow Chemical Co., Midland, Mich., 1980.

[3] A. A. 奥森主编，山东省石油化学工业厅科技情报总站译，《工业有机氯产品手册》，149～159 页，1988 年。

[4] US 2293317(1942), Talor, F. L. et al. (DowChemical).

[5] Talamini, G. et al. (eds), "Vinyl Polymerization", vol. 1, chapt. 5, Marcel Dekker, New York, 1967.

[6] Flory, P. J., "Principles of Polymer Chemistry", chapt. 6, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953.

[7] Reinhardt, R. C., *Ind. Eng. Chem.*, **35**, 422(1943).

[8] Stockmayer, W. H. et al., *Macromolecules*, **10**, 645 (1977).

[9] Burnett, J. D., Melville, H. W., *Trans. Faraday Soc.*, **46**, 976(1950).

[10] Flory, P. J., "Principles of Polymer Chemistry", chapt. 7, Cornell University Press, New York, 1953.

[11] Billmeyer, F. W., "Textbook of Polymer Science", 2nd ed., pp. 310～333, Wiley-Interscience, New York, 1971.

[12] Schildknecht, C. E. (ed.), "Vinyl and Related Polymers", chapt. Ⅷ, pp. 446～449, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1952.

[13] 潘祖仁编著，《高分子化学》，76～88 页，化学工业出版社，北京，1988 年。

[14] Ham, G. E., "Copolymerization", pp. 819～822, John Wiley & Sons, Inc., 1964.

[15] Melville, H. W. et al., *J. Polymer Sci.*, **2**, 229～245 (1947).

[16] Walling, C., *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 1930～1935(1949).

[17] 宋运安，中国氯碱，(10)，13(1993)。

[18] JP—Kokai 6197531(1985), Mochida, Isao et al. (Asahi Chem. Ind.).

[19] JP—Kokai 90101029 (1988), Ide, T. et al. (Kureha Chem. Ind.).

[20] Mochida, Isao et al., *Chem. Lett.*, **3**, 461～464(1992).

[21] US 3304337(1967), Jordan, J. I. (Vulcan Materials).

[22] GB 1345554(1974), Shinoda, K. et al. (Kureha Chem. Ind.).

[23] Stull, D. R. et al., "The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds", pp. 213～218, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1969.

[24] McBee, E. T. et al., *Ind. Eng. Chem.*, **41**(4), 799～803 (1949).

[25] Pease, R. N. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 3728～3737 (1931).

[26] Vanghan, W. E. et al., *J. Org. Chem.*, **5**(6), 449～471 (1940).

[27] Tuster, S. et al., *J. Phys. Chem.*, **39**, 859(1935).

[28] Steiner, H. M. E. et al., "Paraffins Chemistry andTechnology", pp. 313～319, Pergamon Press, NewYork, 1968.

[29] Sconce, J. S. (ed.), "Chlorine. Its Manufacture, Properties and Uses", pp. 543～569, American Chemical Society, New York, 1962.

[30] Barton, D. H. R., *J. Chem. Soc.* (*London*), 1(2), 148～164(1949).

[31] Barton, D. H. R. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 989～995 (1950).

[32] Shinoda, K. et al., *Nippon Kagaku Kaishi*, **1**, 84～91 (1990).

[33] Hine, J., "Physical Organic Chemistry", pp. 217～218, McGraw-Hill, New York, 1956.

[34] Ingold, C. K., "Structure and Mechanism in Organic-Chemistry", p. 420, p. 646, Cornell University Press, New York, 1953.

[35] Cope, A. C. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 441～444 (1940).

[36] Cope, A. C. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 1843～1853 (1941).

[37] Cope, A. C. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 1853～1867 (1941).
[38] P.赛克斯著，王世椿译，《有机化学反应机理指南》，211～212页，科学出版社，北京，1983年。
[39] US 2628259 (1953), Dirstine, P. H. et al. (DowChemical).
[40] US 2838579(1958), Conrad, F. et al. (Ethyl).
[41] Bartkowiak, A. et al., "U. S. Bureau of Mines, Report of Invest. No. 5610", 1960.
[42] Labadze, K. et al., *Tr. Tbilissk Gos. Univ.*, **74**, 275～282 (1959).
[43] Labadze, K. et al., *Tr. Tbilissk Gos. Univ.*, **80**, 287～295 (1952).
[44] Simmons, R. F. et al., *ARS Journal*, **27** (1), 44～48 (1957).
[45] Lawrence, W. W. et al., *Ind. Eng. Chem., Process Design Develop.*, **9**(1), 47～49(1970).
[46] US 3113079(1963), Bergeron, C. R. et al. (Ethyl).
[47] US 3658675(1872), Bursack, K. F. et al. (Vulcan Materials).
[48] US 3059035(1962), Benner, F. E. et al. (Pittsburgh Plate Glass).
[49] GB 1337796(1973), Shinoda, K. et al. (Kureha Chemical Industry).
[50] Rinker, R. G. et al., *Ind. Eng. Chem.*, **6**(3), 333～335 (1967).
[51] US 3344197(1967), Rieche, C. R. et al. (Pittsburgh Plate Glass).
[52] DE 1230418(1967), Ostermayer, H. et al. (BASF).
[53] DE 1191360 (1965), Richtzenhain, H. et al. (Dynamit Nobel).
[54] US 3290398(1966), Richtzenhain, H. et al. (Feldmuhle Papier-und Zellstoffwerke).
[55] US 3637875 (1972), Correia, Y. et al. (Pechiney-Saint-Gobain).
[56] GB 943179(1963), Wikman, A. O. (Ethyl).
[57] Dow Chemical, U. S. A., Inorganic Chemicals Department, "Vinylidene Chloride Monomer, Form No. 102-232-72", 1972.
[58] Chemicals Industry, Incorporated, "Vinylidene Chloride, Technical Bulletin No. 120A", 1975.
[59] Avgul, T. V. et al., *Org. Anal. Chem.*, **47**(2), 398～402 (1992).
[60] 陈震阳、悲岷主编，《化学品安全管理手册》，250页，中国环境科学出版社，北京，1989年。
[61] United States Occupational Safty and Health Adm., "Fed. Regist.", 54(12, Bk. 2). 1989.
[62] Forkert, P. G. et al., *Can. J. Physiol. Pharmacol.*, **65** (7), 1469～1499(1987).
[63] Anon, *Dangerous Prop. Ind. Mater. Rep.*, **11**(3), 235～251(1991).
[64] Clement Associates, Inc. (Fair, VA USA), "Toxicological Profile for 1, 1-Dichloroethene, Report 1990, ATS-DR/TP-90/12, Order No. PB 91-180539", pp. 109, 1990.
[65] Maziasz, T. J. M., *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **111**(3), 365～373(1991).
[66] Viola, P. L. et al., *Environ. Health Perspect.*, **21**, 45 (1977).
[67] Lee, C. C. et al., *J. Toxicol. Environ. Health*, **4**, 15 (1978).
[68] Ponomarkov, V. et al., *Oncology*, **37**, 136(1980).
[69] Short, R. D. et al., "EPA Report # PB 281713", Environmental Protection Agency, Washington, D. C., 1977.
[70] Blackwood, T. R. et al., "EPA Report # PB 80-146442", Environmental Protection Agency, Washington, D. C., 1979.
[71] Glisson, B. T. et al., *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, **47**(4), 427～435(1986).
[72] McKenna, M. J. et al., *Environ. Health Perspect.*, **21**, 99 (1977).
[73] Regnault, V., *Ann. Chim. Phys.*, **69**(2), 151(1938).
[74] Staudinger, H. P., *Chem. Ind.*, **45**, 685～689(1947).
[75] Stuadinger, J. J. P., *Brit. Plast.*, **19**, 381～389, 453～461 (1947).
[76] Leonard, E. C. (ed.), "Vinyl and Diene Monomers", part 3, pp. 1205～1289, Wiley-Interscience, New York, 1971.
[77] Ham, G. E. (ed.), "Copolymerization", chapt. X, pp. 587～637, Interscience Publishers, New York, 1964.
[78] Mark, H. F. et al. (eds), "Man-Made Fibers Science and Technology", vol. 3, pp. 303～326, Intersciene Publishers, New York, 1968.
[79] JP—Kokai 60255876(1985), Tani, Kensuke et al. (Nippon Urethane Service).
[80] Reinhardt, R. C., *Ind. Eng. Chem.*, **35** (4) 422～428 (1943).
[81] "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", vol. 14, pp. 460～470, pp. 540～579, 1971.
[82] Fisher, T. et al., *Polym. Lett.*, **5**, 285(1967).
[83] Matsuo, K. et al., *Macromolecules*, **8**, 660(1975).
[84] Revillion, B. et al., *J. Polymer Sci. Chem. Ed.*, **14**, 2263 (1976).
[85] Revillion, A. et al., *J. Liq. Chromatogr.*, **3**, 1137(1980).
[86] Asahina, M. et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **35**, 630 (1062).
[87] Okuda, K., *J. Polymer Sci.*, A—**2**, 1749(1964).
[88] Boyd, R. H. et al., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **19**, 393(1981).
[89] Wessling, R. A. et al., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **11**, 875(1973).
[90] Harrison, I. R. et al., *J. Colliod Interface Sci.*, **31**, 176 (1973).

[91] Wesslinng, R. A. et al. ,*J. Appl. Polym. Sci.* , **17**, 737 (1973).
[92] Burmester, A. F. , Wessling, R. A. , *Bull. Am. Phys. Soc.* , **18**, 317(1973).
[93] Roberts, D. R. et al. , *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* , **17**(3), 155(1979).
[94] Boyer, R. F. , Spencer, R. S. , *J. Appl. Phys.* , **15**, 398 (1944).
[95] Illers, K. H. , *Kolloid Z.* , **190**, 16(1963).
[96] Wessling, R. A. et al. , *Appl. Polym. Symp.* , **25**, 83 (1974).
[97] Johnston, N. W. , *Rev. Macromol. Chem.* , **C14**, 215 (1976).
[98] Wessling, R. A. , *J. Appl. Polym. Sci.* , **14**, 1531(1970).
[99] Wallach, M. L. , *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* , **10**, 1248(1969).
[100] Wessling, R. A. , *J. Appl. Polym. Sci.* , **14**, 2263(1970).
[101] Serdensky, E. D. et al. (eds), "Man-MadeFibers", p. 319, John Wiley & Sons, Inc. , New York, 1968.
[102] Bixler, H. J. et al. , "The Science and Technology of-Polymer Films", vol. 2, chapt. 1, Interscience Publishers, New York, 1971.
[103] Delassus, P. T. , *J. Vinyl Technol.* , **1**, 14(1979).
[104] Delassua, P. T. , *J. Vinyl Technol.* , **2**, 195(1980).
[105] O'shta, M. L. , *Mater. Chem. Phys.* , **27**(2), 155～179 (1991).
[106] Davies, D. H. et al. , *Trans. Faraday Soc.* , **67**, 382 (1971).
[107] Bohme, R. D. et al. , *J. Appl. Polym. Sci.* , **16**, 1761 (1972).
[108] Roberts, D. R. et al. , *J. Polym. Sci. Chem. Ed.* , **16**, 1761(1972).
[109] Oster, G. et al. , *J. Polym. Sci.* , **57**, 937(1962).
[110] Kryszewski, M. et al. , *Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Sci. Chim.* , **13**, 53(1965).
[111] US 3882598(1975), Marzolf, R. T. (Dow Chemical).
[112] US 3882081(1975), Baker, A. W. (Dow Chemical).
[113] Chevassus, F. et al. , "The Stabilization of Polyvinyl Chloride", pp. 165～168, St. Martin's Press, New York, 1963.
[114] Bednarik, L. , *J. Vinyl Technol.* , **11**(4), 163～165 (1989).
[115] US 3642743 (1972), Schuetz, J. E. et al. (Dow Chemical).
[116] Omi, Shinzo, *Polym. Eng. Sci.* , **27**(6), 478～482 (1978).
[117] Albright, L. F. et al. , *Chem. Eng.* , **84**(6), 3～10 (1975).
[118] 严福英等编著，《聚氯乙烯工艺学》，第11章，化学工业出版社，北京，1990年。
[119] US 3291769(1966), Woodford, D. M. et al. (Scott Bader & Co. ).
[120] GB 1100398(1968), Elgood, B. G. et al. (Scott Bader & Co. ).
[121] GB 1034364(1966), Woodford, D. M. et al. (Scott Bader & Co. ).
[122] Lee, K. C. , *J. Appl. Polym. Sci.* , **42**(12), 3133～3145 (1991).
[123] US 5073617(1992), Jorg, E. M. (Dow Chemical).
[124] JP—Kokai 03208630(1991), Fukui, H. et al. (Nippon Petrochemicals).
[125] JP—Kokai 0269213 (1988), Akazawa, K. (Sumitomo Bakelite).
[126] US 3983080(1976), Suh, K. S. et al. (Dow Chemical).
[127] Bruin, P. F. (ed. ), "Packaging with Plastics", p. 85, Gordon and Brech, New York, 1974.
[128] "Saran Resins, # 190-289-79", The Dow Chemical Co. , Midland, Mich. , 1979.
[129] US 5061534(1991), Blemberg, R. J. et al. (American National Can Co. ).
[130] JP—Kokai 02222706(1990), Kamisake, S. (Nippon Felt Co. , Ltd. ).
[131] GE 4138335(1991), (Ricoh Co. , Ltd. ).
[132] JP—Kokai 04105882(1992), Nagamoto, M. et al. (Ricoh, K. K. ).

piaobai

# 漂　白　Bleaching

陈有庆　天津轻工业学院
包志泉　天津轻工业学院

1. **概述**…… 801
2. **漂白药剂**…… 802
2.1. 氧化性漂白剂…… 802
2.1.1. 氯…… 802
2.1.2. 次氯酸盐…… 803
2.1.3. 二氧化氯和亚氯酸钠…… 803
2.1.4. 氮—氯键化合物…… 804
2.1.5. 过氧化氢和其他过氧化物…… 804
2.1.6. 氧…… 805
2.1.7. 臭氧…… 805
2.2. 还原性漂白剂…… 806
2.2.1. 二氧化硫和亚硫酸盐…… 806
2.2.2. 连二亚硫酸钠(锌)…… 806
2.2.3. 硼氢化钠…… 806
2.2.4. 亚磺酸衍生物…… 806
2.3. 漂白助剂…… 807
2.3.1. 氨基磺酸…… 807
2.3.2. 碳酸镁…… 807
3. **漂白原理**…… 807
3.1. 漂白反应的分类…… 807
3.2. 反应机理…… 807
3.3. 漂白剂的选择…… 809
3.4. 检验纸浆可漂性的方法…… 809
4. **漂白方法**…… 809
4.1. 纸浆的漂白…… 809
4.1.1. 化学浆的漂白…… 809
4.1.2. 机械浆的漂白…… 811
4.1.3. 脱墨废纸浆的漂白…… 811
4.2. 纺织纤维的漂白…… 811
4.3. 其他物质的漂白…… 812
4.4. 洗衣房洗涤时的漂白…… 812
5. **漂白的环境保护**…… 812
**参考文献**…… 813

## 1. 概　述

在有机或无机化合物中，经过漂白的化学作用，使被漂有色物的发色基解体，有色物就变为无色或较浅的颜色，这就是一般所说的漂白。漂白的目的是减弱或除去被漂物质的色度，增加亮度，提高白度[1]。

工业上脱色常常和净化相联系，同时也是一种加工步骤。例如在棉花中总含有些棉籽皮、脂肪、蜡和某些无机成分。通过生产加工过程除去了这些杂质，也就相应地提高了棉花的品质。又如在制浆过程中，由于蒸煮或磨碎的纸浆总含有或多或少的木素，使纸浆具有一定的颜色，经过漂白的化学作用，使白度提高，赋予纸浆一定的特性，扩大了其工业应用。

白度和亮度是物质的两种关系密切的光学性能。白度是某种物质反射出来的光使人眼产生的印象，是依靠肉眼用硫酸钡标准白度板作比较来确定的。而亮度则是用特定的仪器，在有效波长 457nm 的蓝光呈 45°角照射下，垂直观察物体反射的辐通量与同一条件下完全反射漫射体所反射的辐通量之比，此比值不随浆张厚度的变化而变化。白度的大小因人的视觉而异，而亮度是依靠仪器来测定，因使用仪器不同而测定结果不同[2]。本文按中国习惯将白度作为亮度的同义词而使用。

漂白通常分为氧化性漂白和还原性漂白，实际上是阳离子、游离基和阴离子在酸性介质和碱性介质中的亲电作用和亲核作用。氧化性漂白的特点是漂白药剂不可逆地破坏发色基团，就木质纤维素类物质而言，是通过氧化作用使木素溶出，故称为溶出木素漂白。还原性漂白则为可逆地消除发色基，它可以被空气中的氧再氧化而回

色，因木素损失很小，故称为保留木素漂白。

表1指出了需要漂白的物质[3]，其中纸浆和纺织品是主要的。

表1 需要漂白的物质

| 类 别 | 品 种 |
|---|---|
| 用于造纸的纤维 | 化学浆、磨木浆、各种化学机械浆和机械浆、脱墨废纸浆、棉短绒纤维等 |
| 纺织纤维 | 天然纤维：棉、麻、丝、毛 |
| | 化学纤维：人造丝（粘胶纤维）、聚酰胺纤维（锦纶）、聚酯纤维（绦纶）、聚丙烯腈纤维（腈纶）、聚氨酯纤维 |
| 其他物质 | 植物来源：树脂、脂肪酸、蜡、淀粉、面粉、植物油、木材、胶合板、糖、草本植物茎秆等 |
| | 动物来源：脂肪酸、毛、鬃、皮革、骨胶 |
| | 矿物来源：石蜡、石油 |

白度的稳定性也反映漂白的质量和效率。经过漂白的物质受光和热的作用，也会改变颜色，发生返黄。此外，用紫外线照射，过分强烈地氧化，也能形成新的发色基，或者助长被漂物的返黄。返黄的程度以被漂物在老化后光吸收系数和光散射系数之比和老化前的光吸收系数和光散射系数之比的差值，用百分率表示。

天然纤维的漂白应力求避免降低聚合度，以免引起纤维强度的降低。因此漂白方法的选择应该是有限制的，只允许破坏发色基团，而不触及其分子结构框架。

历史上人们最初借助于日光曝晒进行自然漂白，18世纪开始曾长期地使用次氯酸盐漂白，1930年制浆业实现氯化和碱抽提的多段漂。1946年二氧化氯正式投入使用，1960年硫酸盐纸浆漂白到90~%的白度。1970年高浓氧漂实现了工业化，1975年出现置换漂白，1980年又出现了中浓氧漂，氧加强的碱抽提，包括$E_O$段（见表5）的短程序漂白。1985年由于发现二噁英等极毒物质，转向无氯漂白方向发展，目前在北欧北美已有一些工厂实现了无氯漂白。

中国的纸浆漂白技术近年来有了很大发展，但距世界先进水平尚有很大差距。技术先进国家对漂白的研究要比中国深入得多。他们目前正致力于研究提高氧和臭氧漂白的选择性[1~6]，优化臭氧脱木素作用及漂白过程[5]；利用木聚糖酶提高全无氯漂白浆的白度，降低漂白车间生成的AOX（吸附有机卤化物），降低氯的需要量[7~11]，用过氧化氢在100%二氧化氯取代氯的漂白段中的作用等[12,13]。此外，他们还提出在仅含有一种漂白剂的模型物体系中的漂白过程；在有离子引起的反应和自由基引起的反应间，努力去分辨它们的差异；在亲电药剂和亲核药剂间，在同一步骤和序列漂白中，研究药剂的协同作用和互相影响[14]。从这些研究结果可以产生新的构思来进一步改进传统的漂白过程，和发现新的和有效的选择性脱木素方法。

## 2. 漂白药剂

在各种需要漂白的物质中，纸浆消耗的漂白药剂数量最大。近几十年中，化学浆的漂白发生了巨大的变化，分子氯即将完全为氧和二氧化氯两者的结合使用所取代。在北欧，商品漂白针叶木浆的标准漂白程序在今天已经是O-D-($E_{OP}$)-D-D[15]了（见表5），所产生的废水污染物比用任何其他漂白药剂所产生的都要少。用二氧化氯、氧和过氧化氢漂白可以最大限度地满足严格的环境保护要求。

在漂白过程的发展中，有两个强烈的趋势，一是总无氯漂白，二是浆厂的封闭水循环概念。

今天在发展总无氯漂白技术方面已作了不少的努力。可供选择的化学药品是过氧化氢、氧、臭氧和还原剂。改进型深度脱木素的硫酸盐蒸煮技术也可能是重要的，它对改进总无氯漂白是极大的促进。臭氧可能是在总无氯漂白中最受关注的化学药品，因为它对漂白有很好的作用。不幸的是它对碳水化合物的攻击力太强，人们对它的自由基化学了解还很少，因而无法加以控制。

硫酸盐浆厂的封闭水循环概念迄今距离实用还相当遥远，但比一些年以前还是接近了一些。从远期展望来看，那样的工厂已经在人们的构思中确立。

### 2.1. 氧化性漂白剂

传统的氯和次氯酸盐进行的化学浆漂白，人们已公认其废水将导致接纳水体的严重污染。因此，在制浆和漂白工艺方面，近年来产生了快速而急剧的变化[16]。

在本节中，仅就与木材化学有关的一些问题予以说明，重点放在氧化性药剂及其漂白的选择性上。

#### 2.1.1. 氯

纸浆多段漂过程中，氯化和碱处理是大量脱除纸浆中残余木素的阶段，是纸浆蒸煮的继续，纸浆的白度并没有什么提高。因此氯化过程不可能单独用作漂白，但是氯化和碱处理是否适当，将直接影响到其后阶段的漂白。

氯是脱木素的选择性药剂，造纸工业大量使用氯来漂白纸浆。氯在酸性条件下对芳香环的取代和氧化作用产生二元羧酸和氯化木素碎片。后者是一个不易解决的环境保护难题，因为其中有一些是致癌物，故现时氯的用量正在逐渐减少。

氯在水中迅速水解，产生次氯酸和盐酸。

$$Cl_2+H_2O \longrightarrow HClO+H^+ +Cl^-$$
$$Cl_2+2OH^- \longrightarrow ClO^- +Cl^- +H_2O$$

所以 pH 对氯-水体系的影响是很大的。pH 低时（pH<2），氯水系统中以 $Cl_2$ 为主。随着 pH 的升高，活性成分逐渐以次氯酸（HClO）为主（pH=4～6 时，几乎 100%的氯转化为 HClO 和 HCl）。当 pH 在碱性范围内时，活性成分以次氯酸根离子（$ClO^-$）为主（pH>9.5 时达 100%）。因此，在纸浆氯化时要严格控制 pH。

为了使制得的漂液稳定性好，需要有过量的碱存在。pH 不仅影响漂液的组成，对其氧化性亦有影响。因为在标准状况下，以下电对的 $E$ 值为：

$$\frac{1}{2}Cl_2 \xrightarrow{+e} Cl^- \qquad E=1.35V$$
$$HClO+H^+ \xrightarrow{+2e} Cl^- +H_2O \qquad E=1.50V$$
$$ClO^- +H_2O \xrightarrow{+2e} Cl^- +2OH^- \qquad E=0.94V$$

由此可见次氯酸的电位最大，氧化能力最强。因此在 pH 5～7 的范围内，漂白的纤维素将受到严重的降解。在碱性条件下漂白，其电位最小，纤维素的损伤不严重，故次氯酸盐漂白多在碱性条件下进行[17,18]。

氧化和取代是与氯有联系的两个反应，氧化反应引起醚键断裂和脱甲基、产生游离的酚型基团，因而易于发生进一步的脱木素反应。在芳香环上的取代使木素变为在稀碱液中可溶的。亲电置换主要发生在当氯过剩时，芳香环上的氢原子被完全取代后，才发生芳香族侧链的置换[19]。

氯化有机物分子是在氯化时形成的，大部分不溶于氯化废水，必须用碱抽提出来。在氯化段和碱抽提段废水中溶出的氯化酚类化合物很多，是污染治理的难点。

氯的制备、液化和商品包装见氯。

### 2.1.2. 次氯酸盐

次氯酸盐漂液通常是利用氯气与氢氧化钙乳液（石灰乳）或氢氧化钠溶液作用而制得，按下式反应生成次氯酸钙或次氯酸钠。

$$2Ca(OH)_2+2Cl_2 \longrightarrow Ca(ClO)_2+CaCl_2+2H_2O+热$$
$$2NaOH+Cl_2 \longrightarrow NaClO+NaCl+H_2O+热$$

上述反应是可逆反应，为了使漂液稳定，需要加入过量的碱性物质（见氯的含氧酸及其盐）。

次氯酸盐漂白时主要是氧化反应，但也有氯化反应。次氯酸盐与木素的反应属于亲核攻击（$NaClO \longrightarrow Na^+ +ClO^-$），而氯和次氯酸与木素的反应属于亲电攻击反应。

$$Cl_2 \longrightarrow Cl^+ +Cl^-$$
$$2HClO \longrightarrow ClO^- +H_2OCl^+$$

但次氯酸盐与次氯酸发生分解时，也会产生游离基，从而发生游离基反应，经过亲核加成，最终产物为羧酸类化合物和二氧化碳[17]。

### 2.1.3. 二氧化氯和亚氯酸钠

二氧化氯（$ClO_2$）由氯酸盐（钠）经还原而生成，所用还原剂有二氧化硫、氯化钠、甲醇和盐酸等，所用酸化剂有硫酸和盐酸[20]。

二氧化氯是比氯更毒的爆炸性气体，所以二氧化氯漂白中总是以其水溶液的状态应用，溶液的浓度为 6～12g/L，刚生产出来的二氧化氯气体立即用蒸汽或空气高度稀释，以避免发生爆炸。

二氧化氯对化学浆是一有效的选择性脱木素药剂和漂白药剂。80 年代以来，用于漂白的二氧化氯量急剧增加，今天在瑞典已经完全取代了单质氯，因而在漂白废水中有机结合氯量得以大大减少[16]。

二氧化氯的初步反应是带有游离酚羟基的木素分子易于失去一个电子的芳香环氧化，生成酚氧游离基和亚氯酸；其次，第二个二氧化氯分子攻击酚氧游离基，产生氯酸酯。氯酸酯可以分解，或者形成醌和亚氯酸，或者生成粘康酸衍生物和次氯酸。当用二氧化氯漂白时，还发生一系列无机反应，只有一部分二氧化氯参与了与木素的反应，最近已在许多文章中阐明[21,22]。

二氧化氯在水中能缓慢分解放出氯气，氯气与水反应生成 HClO，它们都能与木素反应生成氧化木素和氯化木素。

在现代化的制浆厂中，用二氧化氯作为唯一的含氯漂剂生产全漂硫酸盐针叶木浆是可能的，结果在漂白废水中排放的有机氯化物极少。伴随着更有效的利用二氧化氯作为漂剂，木素的氯化程度向越来越低的方向发展。为此，必须更仔细地选择漂白的 pH。最近的研究已经表明，pH 在 2～3 之间时，漂白的 pH 稍微增加，将造成氯化程度明显减少。

上述情况表明，木素主要在漂白阶段初期形成氯化木素，一旦这部分氯化木素被除去，进一步的漂白反应看起来就不是氯化作用了。因此，在二氧化氯漂白中，次氯酸的浓度在任何时刻都应该尽可能低，以便生成的氯化物最少[16]。

用二氧化氯漂白时，二氧化氯对碳水化合物的降解比氧、臭氧、氯和次氯酸盐都要少得多。现在发现，二氧化氯在酸性条件下漂白对碳水化合物还是有少许的作用，酸性降解使纸浆粘度降低，氧化后会出现少量的各种糖醛酸末端基，但这些基团数量极少。所以说二氧化氯漂白是有选择性的。

亚氯酸钠（$NaClO_2$）通常用作制造二氧化氯的原料，在此情况下盐酸和氯是歧化剂和氧化剂（见氯的含氧酸及其盐）。

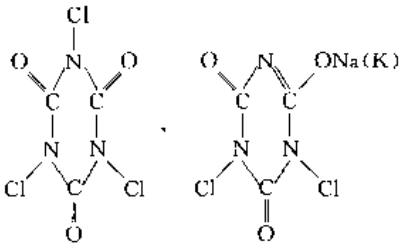
$$5NaClO_2+4HCl \longrightarrow 4ClO_2+2H_2O+5NaCl$$
$$2NaClO_2+Cl_2 \longrightarrow 2ClO_2+2NaCl$$

亚氯酸钠也用于纺织品的漂白，在漂白时用甲酸或乙酸作漂白溶液的酸化剂。在弱酸性条件下，亚氯酸游离出来，才是真正的漂白剂[23]。

### 2.1.4. 氮—氯键化合物

氮—氯键化合物是指那些氮原子和氯原子以化学键相连接的化合物。这些化合物包括氯胺类、氯酰胺类、氯代亚胺类、氯代亚酰胺类、氯代磺酰胺类和氯代乙内酰脲类等。所有这些化合物在水溶液中都能生成次氯酸和/或次氯酸根，其量的多少取决于这个物质的水解常数和溶液的pH。氮—氯键化合物通常多用于漂白、消毒，或用作清洁剂和洗净剂的组分。

最重要的漂白用氮—氯键化合物是氯代异氰尿酸及其盐，它们是一类氯代亚酰胺化合物。其制法是在不同的反应条件下，通过氰基尿酸的氯化，以制取二氯代或三氯代异氰尿酸，或制成不同碱金属的二氯代异氰尿酸盐。最常见的三氯代异氰尿酸和二氯代异氰尿酸钠(钾)的分子式分别为：




它们都是白色固体，当其充分溶解于水后的水解常数 $K$ 约为 $10^{-4}$。只有水解常数大于 $10^{-4}$ 的化合物，才能产生足够高的游离有效氯浓度，作为有效的漂白剂使用。所谓游离有效氯是指在溶液中产生的次氯酸加上次氯酸盐浓度与氯（作为100%）之比，结合的有效氯是该化合物在溶液中未解离出次氯酸或次氯酸盐的那一部分，总有效氯即游离的有效氯和结合的有效氯之和。三氯代异氰尿酸（90%的有效氯）和含有63%有效氯的二氯代异氰尿酸钠，及含有59%有效氯的二氯代异氰尿酸钾，均用作漂白剂和消毒剂。亦存在稳定的二水合钠盐，它含有56%的有效氯，也被广泛地用于漂白和消毒中。

### 2.1.5. 过氧化氢和其他过氧化物

过氧化氢（$H_2O_2$）从20世纪开始就已经作为工业用的漂白剂，其主要用途是漂白纺织物及纤维。但是那时过氧化钠比过氧化氢更为重要，因为过氧化钠溶在水中，就生成过氧化氢和氢氧化钠。今天，过氧化氢多用氧和蒽氢醌衍生物反应而得，产品是过氧化氢和蒽醌，分离过氧化氢后的蒽醌被氢化而回收。过氧化氢水溶液的浓度，可浓缩到90%（重量），但30～70%的浓度一般都可用于漂白。中国现已开发了用空气阴极氧化法制取廉价过氧化氢[24]，只是残碱比较高，过氧化氢浓度较低（详见过氧化氢）。

过氧化氢今天已用来漂白磨石磨木浆、热磨机械浆、化学机械浆、半化学浆和化学浆等所有浆种，还可用它进行废纸脱墨和漂白。纺织纤维如棉、麻、丝和合成纤维也可用过氧化氢漂白。

工业上用过氧化氢漂白是在接近强碱性条件下进行的。氢氧化钠的作用是润胀和软化纤维，创造适宜于过氧化氢反应的碱性条件；氢氧化钠用量也影响纸浆的白度。适当的碱有利于过氧化氢离解为 $HOO^-$（过氧氢根）离子，提高漂白效果。但氢氧化钠用量过高，也会使纸浆发黄。在碱性条件下，过氧化氢离解为 $HOO^-$ 或 $O_x$（$HO\cdot$，$O_2^-\cdot$，$O_2$）。$HOO^-$ 是一种温和的氧化剂，其作用是与木素分子中的发色基团如 $\alpha$-羰基、侧链的共轭双键、对醌或邻醌等反应，使纸浆变白。$O_x$ 成分的作用在于氧化木素，使木素碎解，然后在碱液中缓慢溶出。过氧化氢还可使纤维素半纤维素链上的还原性末端基氧化成羧基，阻止了碳水化合物的剥皮反应，羧基的引入导致纤维素极性增加，有利于纤维的润胀和纤维的结合，改善纸浆的强度[25]。

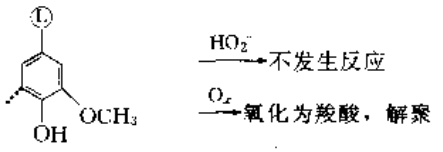
过氧化氢同木素的最初反应是过氧氢根对羰基的亲核加成。因此，漂白速率随碱的加入而增加[16]。

$$HOOH+OH^- \rightleftharpoons HOO^-+H_2O$$

在保留木素漂白时：

$$HOO^- + \text{发色基} \longrightarrow \text{无色的羧酸基（很少量）}$$

在降解木素漂白时：




漂白的结果取决于漂液的稳定性。过氧化氢的分解受 $Fe^{2+}$，$Cu^{2-}$，$Mn^{2-}$ 等重金属离子的影响很大。为了有效地利用过氧化氢，必须在漂白前利用螯合剂EDTA（乙二胺四醋酸钠盐）和DTPA（二亚乙基三胺五醋酸钠盐）在pH 5～6和室温条件下进行预处理，以便达到最小的粘度下降和最低的过氧化氢消耗。为了充分地除去重金属离子，预处理纸浆需要彻底的洗涤。

硫酸盐纸浆的过氧化氢漂白与氧漂相似，过氧化氢可分解形成氢氧自由基（$HO\cdot$）和过氧阴离子（$O_2^-\cdot$），

它们能再结合形成氧，或者同纸浆成分反应。在高的碱含量情况下，过氧氢根的存在也能有效地捕集氢氧自由基，形成过氧阴离子。只要纸浆不含过渡金属离子和大量易于反应的木素，控制过氧化氢的分解速率于一定范围之内，以便得到足够的氢氧自由基对存在于木素中的芳香环结构进行选择性地攻击，看来是可能的。所形成的酚氧自由基受到过氧阴离子的进一步攻击，将导致芳香环结构解体而形成羧基[26]。

随着氧化降解和木素的溶解，碱性过氧化氢也对残余木素中存在的有色结构起着漂白作用。这里过氧化氢分解出来的阴离子是活性成分，它能氧化和降解共轭羰基结构。这种碱性过氧化氢的双重功能，使纸浆白度快速增加，伴随有纤维的木素部分溶解。

过氧化氢漂液应当添加缓冲剂和稳定剂，否则分解速率很高，漂白速率降低。这些缓冲剂和稳定剂有硅酸钠和硫酸镁等，其作用是吸附重金属离子在硅胶或氢氧化镁上。

过醋酸（$CH_3COOOH$）是由醋酸酐或冰醋酸与过氧化氢作用而得，一般很少用于工业生产，但它是强氧化剂，有时用于萘酚染色的纺织品漂白。

过氧硫酸氢钾（$KHSO_5$）能用于聚酰胺纤维和纤维素纤维的漂白，但是一般常用于清洗羊皮和减少其收缩。过硫酸钠（$Na_2S_2O_8$）用于棉花脱浆，有时作为过氧化氢漂白的添加剂。此外，过硼酸钠和过碳酸钠可用作洗衣粉的增白添加剂。

### 2.1.6. 氧

自 1970 年以来，用氧作为漂白剂的工艺迅速发展，氧气漂白成为已经成熟的工业化方法，在许多工厂中得到应用。

氧-碱漂白作为蒸煮脱木素的继续，用在漂白的第一段，从而取代了氯化段。首先，氧脱木素是在有氢氧化钠存在和温度高于 100 C，氧气压力在 0.5～1.0MPa 的条件下进行的。提高温度、压力和氢氧化钠的浓度能增加氧化速率。但是如果没有碳酸镁存在的话，氧漂将导致纤维素纤维严重降解，纸浆粘度大大降低[27]。1964 年法国科学家 Robert 发现碳酸镁能维持纸浆的强度，氧才作为工业化制浆方法的漂剂得到应用[28]。此外，在氧-碱漂白中，木素的氧化已含有一定的“选择性”，愈创木基的酚型木素末端基是优先受攻击的目标，而缩合型则不受影响[29]。因此硫酸盐纸浆的氧漂，仅是为了除去部分木素，实际上仅约 50%的残余木素被脱除掉。

有机物和氧的反应，首先形成有机过氧化物和过氧化氢，进一步反应时它们以不同方式分解，形成氢氧自由基和过氧阴离子。在有机物分子中伴随而产生的羰基和羧基，增加了它的水溶性，但也导致多糖链的随机断裂和降解。碱性条件、高温和有过渡金属离子（$Mn^{2+}$，$Cu^{2+}$，$Fe^{2+}$等）的存在，将加速过氧化物的分解，而镁离子的存在则有相反的影响。

分子氧与木素的反应，实际上都是自由基反应，是对负碳离子进行的亲电攻击。在氧化过程中产生许多中间产物，除过氧化氢外，过氧氢根自由基和氢氧根自由基都不是木素的选择性氧化剂。因而要控制这些中间产物的生成，从而避免纤维素和半纤维素等碳水化合物被剧烈降解。

虽然用氧来单独漂白纸浆是不可能的，但化学浆用氧来处理后，能减少别的化学药品的消耗量，对保护环境和降低操作费用都起到重要作用。氧漂能有效地降低漂白废水总量和其中有害物质总量，废液也能回收。

### 2.1.7. 臭　氧

世界范围内对于环境保护的注意，已经重新引起人们对应用臭氧漂白的兴趣。在实验室和半工业性试验中对硫酸盐法、烧碱法和亚硫酸盐法制浆的研究已经表明，臭氧是一种有效的漂白剂，但也是一种对化学浆不加选择的氧化剂。已经研究提出了利用臭氧漂白纸浆的反应条件[30]，在限定条件下臭氧对碳水化合物的反应达到最小程度。

臭氧与氧、过氧化氢和二氧化氯等漂白剂一样，能漂白纸浆到可以接受的白度，而且具有很好的强度性质[31]。从那种漂白程序所生成的废水对水生生物无毒害，色度低，假如在漂白程序中没有用氯的话，则废水不含 AOX。

臭氧在水中易分解，其分解速度随氢氧离子浓度的升高而增加，它在水中的分解反应如下[32]：

$$\left.\begin{aligned} O_3 &\rightleftharpoons O_2+O \\ O+H_2O &\longrightarrow 2HO\cdot \end{aligned}\right\}\ \text{反应的激发}$$

$$\left.\begin{aligned} 2O_3+2HO\cdot &\longrightarrow 2HO_2\cdot+2O_2 \\ O_3+HO_2\cdot &\longrightarrow HO\cdot+2O_2 \end{aligned}\right\}\ \text{反应的传播}$$

$$HO\cdot+HO_2\cdot \longrightarrow H_2O+O_2 \quad \text{反应的终止}$$

$$4O_3 \longrightarrow 6O_2$$

上述反应受过渡金属离子的催化，特别是铁离子是极为有害的。要抑制上述分解反应，除了要除去 $Fe^{2+}$，$Mn^{2+}$，$Cu^{2+}$等离子外，首先是要减少游离水，即提高漂白时的物料浓度（一般浆浓为 35～45%），还要降低 pH（一般臭氧漂白时的 pH 为 1.5～2）。

人们对臭氧的化学性质已经知道了很长时间，在实验室里臭氧已经被频繁地用于烯烃双键的选择性断裂。臭氧在工业上已用作饮料水的消毒剂，也已试用作化学浆和机械浆的强烈漂白剂。但是直到不久前，臭氧的高成本和对纸浆成分的非选择性氧化还曾经阻碍了它的工业利用。然而现在制浆造纸工业的进展，已经逐渐改变了这

种情况，今天臭氧漂白段已经正式引入到制浆工厂中了。

臭氧本身是一个对双键有高度活性的选择性氧化剂，它也攻击另外的功能基，但其速率要低几个数量级[33]。臭氧在分解反应中，经过中间产物形成氢氧自由基和过氧氢根自由基，进而转变为氧。在碱性条件下，这种分解经过氧和氢氧离子间的直接反应而继续进行。在酸性条件下，臭氧能分解出氧和原子氧，此原子氧可与水反应而生成氢氧自由基[32]。

臭氧在水溶液中容易自发分解，使它非常难于在分解产物和木素间达到一个可以制约的反应速率。但是，pH控制、低温、均匀混合、严格控制臭氧用量、物料中缺少易于反应的木素和没有过渡金属离子以及存在有效的氢氧自由基清除剂等，都有助于有选择性的木素氧化和漂白。

假如在含醋酸的介质中进行臭氧漂白，用氧预漂硫酸盐浆代替未漂硫酸盐浆，其选择性较好[34]。在此情况下，醋酸作为氢氧自由基的清除剂，产生"纯粹的"臭氧化反应。

获取臭氧的方法可参阅臭氧。

## 2.2. 还原性漂白剂

还原性漂白剂包括二氧化硫、亚硫酸、亚硫酸氢盐、亚硫酸盐、连二亚硫酸盐、硼氢化钠和次硫酸钠甲醛。这些物质主要用于纸浆和纺织物的还原性处理。

### 2.2.1. 二氧化硫和亚硫酸盐

二氧化硫($SO_2$)气体是在空气中燃烧硫黄或焙烧硫铁矿而得。二氧化硫溶于水中即成亚硫酸复合物，其中包括$SO_2$、$H_3O^+$、$S_2O_5^{2-}$和$HSO_3^-$[35]。此混合物的成分取决于二氧化硫在水溶液中的浓度、pH和温度。虽然亚硫酸不能以游离状态存在，它所形成的稳定的盐却是很好的还原剂。由于它的还原性质，故常用作脱氯剂(详见硫化合物)。

很久以前，二氧化硫及其衍生物就用于漂白丝、毛等织物，但今天已不重要，因为还原性漂白增加的白度并不稳定。现在多用氧化性漂白与还原性漂白相结合的方法。

亚硫酸氢钠($NaHSO_3$)是由二氧化硫和氢氧化钠反应而成(见硫化合物)。如果不要求白度增加很大时，亚硫酸氢钠溶液可用于磨木浆的漂白。二氧化硫因其漂白作用很弱，故今天应用已不广泛，但仍用于磨木浆和纺织品的过氧化氢漂白后的还原性处理。

### 2.2.2. 连二亚硫酸钠(锌)

连二亚硫酸钠($Na_2S_2O_4$)商品名保险粉，它由(1)锌粉、二氧化硫和氢氧化钠；(2)甲酸钠和二氧化硫；(3)碱性硼氢化钠和亚硫酸氢钠等3条路线制成(见硫化合物)。第三条路线仅用于纸厂现场制备。

连二亚硫酸钠是强还原剂，遇到水中的溶解氧或空气中的氧时，就被氧化为亚硫酸氢钠，甚至氧化为硫酸盐。要避免这种反应，就要尽可能地避免与氧接触。

连二亚硫酸盐(钠)还能进行缺氧分解，生成硫代硫酸钠和亚硫酸氢钠。

$$2Na_2S_2O_4+H_2O\longrightarrow Na_2S_2O_3+2NaHSO_3$$

连二亚硫酸钠能还原羰基和醌基为醇基和酚基，从而破坏发色基团。连二亚硫酸盐用于漂白机械浆、毛、丝、鬃毛、头发、草、肥皂、胶、高岭土和食品(如糖、蜜、明胶和食用脂肪等)。

连二亚硫酸盐的水溶液在高温下分解为硫代硫酸盐、亚硫酸盐、硫化氢或硫，确切的品种主要取决于pH。重金属离子作为催化剂能增加分解速率，因而在使用连二亚硫酸盐前必须先用EDTA或DTPA将它们螯合住。连二亚硫酸盐漂白的pH选择，是在连二亚硫酸盐最有效的漂白和其最少的消耗量之间的折衷，通常pH为5.0～6.0，温度为50～80℃。

连二亚硫酸锌($ZnS_2O_4$)是用锌粉与二氧化硫反应而得，它是旧法制造连二亚硫酸钠的中间产物，其优点是漂液的稳定性更好。但锌是重金属，废水污染环境，故今天已不再用这种锌盐了。

另一种类似化合物是次硫酸氢钠甲醛($NaHSO_2\cdot CH_2O\cdot 2H_2O$)，它的应用范围和连二亚硫酸钠一样，不过它的反应活性要小些，而热稳定性更高。它应用的pH是在3.2～3.5，温度可高达100℃[35]。

### 2.2.3. 硼氢化钠

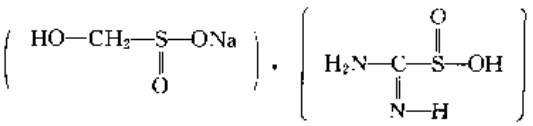
硼氢化钠($NaBH_4$)在工业中没有直接用作还原性漂剂。硼氢化钠具有很强的还原性，用其漂白纸浆，效果很好。但硼氢化钠价格昂贵，故未能用于工业生产；但可用于制取连二亚硫酸钠作漂白用。在制做时，用12%的硼氢化钠、42%的氢氧化钠和46%的水，组成名叫Borol的试剂，与亚硫酸氢钠作用而得[11]。

$$NaBH_4+8NaHSO_3\longrightarrow 4Na_2S_2O_4+NaBO_2+6H_2O$$

按反应计算，1kg的硼氢化钠，可以生成18.4kg连二亚硫酸钠，生产成本很低。目前在北美、欧洲和日本的一些新闻纸厂，采用此种方法生产连二亚硫酸钠漂剂。

### 2.2.4. 亚磺酸衍生物

最重要的亚磺酸衍生物是羟甲基亚磺酸盐和甲脒亚磺酸，如下式。



羟甲基亚磺酸盐是用连二亚硫酸盐和甲醛反应而得，它比连二亚硫酸盐更稳定，用于温度超过 75℃的漂白中，可漂白肥皂、明胶和脂肪酸，但主要用户是印染行业。

甲脒亚磺酸用硫脲和过氧化氢制造，又叫二氧化硫脲。它在碱性条件下能很好地溶解，在温度 80℃以上达到其最强的还原能力。它用在纺织物的增白和拔色，也用于脱墨废纸浆的漂白。在脱墨废纸浆的漂白中，与使用过氧化氢或连二亚硫酸盐相比，甲脒亚磺酸钠比它们都更有效[36]。

## 2.3. 漂白助剂

纸浆漂白时为提高脱木素的选择性，防止碳水化合物的氧化降解，在浆液中加入很少量的药剂，可以帮助漂白作用的进行，此药剂称为漂白助剂，如在氯化和次氯酸盐漂白时加入的氨基磺酸，氧漂时加入的碳酸镁等。

### 2.3.1. 氨基磺酸

氨基磺酸（$NH_2HSO_3$）是漂白的助剂之一，由尿素及发烟硫酸或氯磺酸作用而得（见氨基磺酸和氨基磺酸盐）。

氨基磺酸用作硫酸盐浆、碱法浆及亚铵法浆漂白时的助剂[37,38]，在漂白过程中可以抑制碳水化合物的降解，即使在漂白末期，pH 急剧下降接近于 7 时，对纤维素纤维也有一定保护作用；可提高漂白浆的强度（特别是撕裂强度）和粘度。此助剂特别适用于中国中小浆厂的漂白，在草浆的次氯酸盐漂白中，添加有效氯量 2～6%的氨基磺酸可以使次氯酸盐漂白在较低的 pH（甚至低于 7）范围内进行，从而加快漂白速度，又不使纤维降解。

### 2.3.2. 碳酸镁

由于氧漂的脱木素选择性差，为了使纸浆的粘度下降幅度不大而又能充分脱掉木素，大多数采用氧漂的工厂都将进料纸浆的卡伯值降低一半就结束氧漂这一段，这里的根本问题就在于抑制漂液中生成 $H_2O_2$ 或生成游离基。氧漂时加入碳酸镁，其主要作用就是将纸浆用氧化镁或水溶性有机酸的镁盐保护起来，防止粘度下降。其原理可能是 $Mg^{2+}$ 离子与 $H_2O_2$ 反应生成复盐而使 $H_2O_2$ 稳定，或者可能是 $Mg^{2+}$ 离子能吸附促使 $H_2O_2$ 分解的重金属离子。除镁盐外，也正在研究使用碘化钾、甲醛或金属螯合剂等作为保护剂。

# 3. 漂白原理

由于漂白对象在进入漂白程序之前的化学结构还不完全清楚，某些漂白剂在漂白过程中产生的反应产物反过来又对氧化漂白反应起干扰作用，所以难于准确描述漂白反应的每一个步骤。不过下述的概念还是可以作为解释漂白反应的基础。

## 3.1. 漂白反应的分类

漂白剂可以按其活性基团性质分成 3 种类型[39,40]，即阳离子型漂白剂、自由基型漂白剂和阴离子型漂白剂。阳离子型漂白即在酸性介质中用 $Cl^+$，$HO^+$ 或者它们的阳离子先驱物 $H_2O^+Cl$，$H_2O^+OH$ 操作的过程。自由基型漂白即在酸性、中性或碱性介质中，用 $\cdot O_2\cdot$ 或 $ClO_2\cdot$ 和 $HO\cdot$，$HOO\cdot$，$Cl\cdot$ 等自由基进行漂白的过程。阴离子型漂白即在碱性介质中用 $ClO^-$ 或 $HOO^-$ 漂白的过程。

阳离子型漂白剂的作用是亲电的；阴离子型漂白剂的作用是亲核的；而游离基型漂白剂可以是亲电的或者是亲核的，取决于 pH。亲电药剂攻击富于电子的芳香环结构和烯烃结构，因而构成降解木素漂白的最初步骤。亲核药剂同羰基和共轭羰基反应以除去发色基，但不造成纸浆的脱木素，故为保留木素漂白的最初步骤。但它和亲电过程相结合时，也构成降解木素漂白的后面一些步骤。像单质氯一样，臭氧是一个强烈的亲电药剂，因而是一个有效的脱木素药剂，尽管它包含人们不希望的游离基反应。上述概念归纳于表 2。

表 2　漂白的最初阶段反应分类

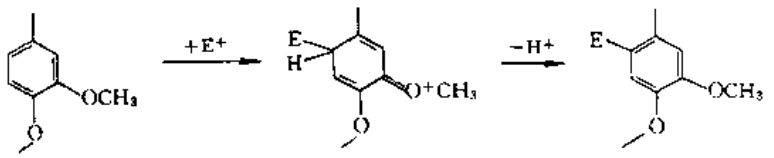
| 漂白剂类型 | 阳离子 | 自由基 | | 阴离子 |
|---|---|---|---|---|
| 介质类型 | 酸性 | 酸性或碱性 | | 碱性 |
| 活性基团 | $Cl^+$，$HO^+$，$O_3$ | $ClO_2\cdot$，$\cdot O_2\cdot$，$Cl\cdot$，$HO\cdot$，$HO_2\cdot$ | $S_2O_4^{2-} \rightleftharpoons 2SO_2^-\cdot$ | $ClO^-$，$HOO^-$ |
| 漂白反应 | 氧化 | | 还原 | |
| | $-2e$ | $-1e$ | $+1e$ | $+2e$ |
| 漂白剂性质 | 亲电性 | | 亲核性 | |
| 攻击目标 | 芳香环和烯烃结构 | | 羰基和共轭羰基结构 | |

## 3.2. 反应机理

阳离子漂白过程中，首先是芳香环结构的反应。反应的结果，一是亲电取代，二是氧化成邻醌化合物及其缩合或聚合产物，三是亲电置换。就木素的碎片化而论，阳离子漂白剂最重要的反应，是芳基-烷基醚和芳基-芳基醚键的氧化断裂。

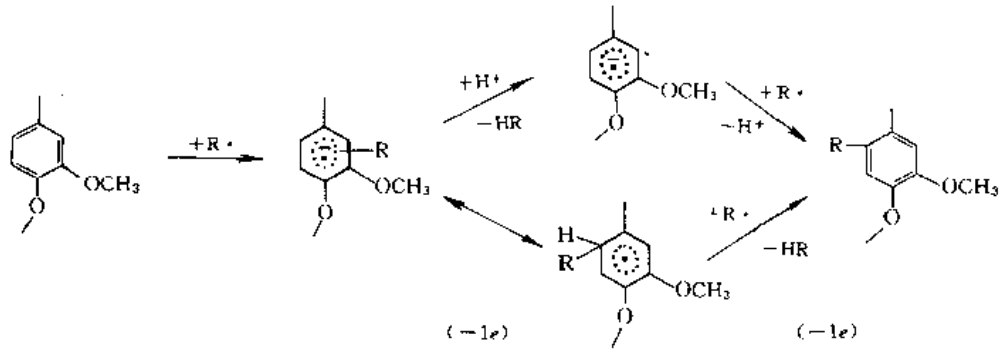
其次是烯烃结构的加成，总是带正电荷的原子加到双键的一边，然后是带负电荷的原子加到双键的另一边，最后得到二羟、二氯或氯醇化合物。

另一个具有阳离子性质的漂白剂是臭氧。臭氧同芳

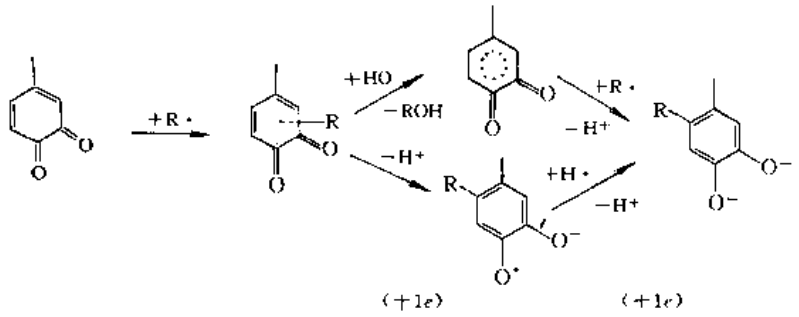


(−2e)

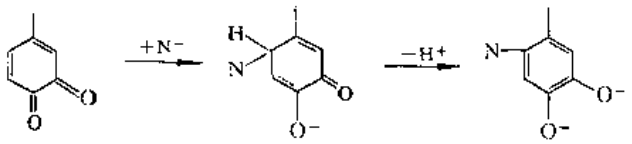
阳离子漂白：一个两电子步骤



自由基漂白：两个一电子步骤（氧化，亲电反应）



自由基漂白：两个一电子步骤（还原）



阴离子漂白：一个两电子步骤(还原,亲核反应)

图1 亲电取代和亲核取代

香环或烯烃结构的反应，是在1,3-偶极环加成，原来的双键断裂，引起次级臭氧解，形成含羰基（醛、酮和/或酸）的碎片产物。

阴离子漂白的作用点是羰基和共轭羰基结构。羰基结构可以分成两类，即那些在侧键含羰基和共轭羰基的一类，和那些属于醌和亚甲基醌化合物的另一类。前者与氧化剂（HOO⁻，ClO⁻）反应，在侧链双键与共轭双键处断裂，生成对醌或降解产物。后者与阴离子漂白剂的反应是特别重要的，这些反应通过对醌型羰基加成和共轭加成而除去发色体系。在邻醌的情况下，通过加成和随之醌化合物断裂，形成粘康酸结构和环化产物。

自由基型漂白剂既然与pH有关，在酸性介质中，环

己二烯基自由基质子化，随后消去 HX（例如水、过氧化氢、亚氯酸或氯化氢），生成阳离子自由基。酚型阳离子自由基很容易失去一个质子，产生各种中介形式的酚氧自由基中间产物。非酚型阳离子自由基中间产物，以镓离子型的各种中介的邻、对位自由基形式存在。在碱性介质中，自由基型漂白剂被氢氧阴离子所置换，生成同分异构的羟基环己二烯基自由基。从酚型结构产生的羟基环己二烯基自由基迅速地失去一分子水，再次产生中介的酚氧自由基。非酚型结构则以邻、对位的同分异构体的形式存在。在中性介质中的情况相似于碱性介质，最后都形成粘康酸衍生物和环己二烯酮化合物。

与阳离子漂白（它是一步两电子氧化）和自由基型漂白（它是两步一电子氧化或还原）相反，阴离子型漂白就其最初的过程来说，是由一步两电子的还原所构成。在 4 个反应之间，可以用相应的取代反应的比较来表示，如图 1 所示。

### 3.3. 漂白剂的选择

当比较各种不同漂白药剂的特性时，有两个问题必须考虑，即同纸浆中残余木素的反应和使碳水化合物降解的作用。也就是说必须在除去残余木素和破坏发色基团的反应能力和使碳水化合物降解的反应能力之间作出权衡。故漂白的选择性可以定义为：具有自由基的试样对芳香环和烯烃结构的亲电加成作用及由这些药剂造成碳水化合物脱氢之间的竞争[41]。

总的来说，反应性的自由基对木素的亲电攻击最初速率和它从碳水化合物结构上脱氢速率之间的差别，是确定漂白反应性的根据。从漂白的反应性来看，氯和二氧化氯较之过氧化氢、氧和臭氧具有较大的选择性，那么是否有可能利用后三者来代替前二者呢？

氧对木素酚型结构是有效的脱木素药剂，但其脱木素程度只限于 50%，超过这个限度则会造成纸浆强度严重丧失。过氧化氢不论在碱性、或者酸性条件下，都不是一个有效的脱木素药剂。臭氧是一个有效的脱木素药剂，但其自由基反应会引起碳水化合物不应有的降解[42]。臭氧很容易使双键断裂，这意味着残余木素的每一个基团都有可能被这种化学药品氧化。氧会还原成过氧化氢，因而就改变了原来的反应模式。过氧化氢同羰基作用，有很好的漂白作用，但脱木素的作用不大。所有漂白的基本反应都有选用无氯药剂的条件，看来全部不用氯或含氯化合物的漂白系统是完全能够实现的[43]。

这些氧化性漂白剂根据反应性能来分，大致可分成 3 类：(1) 能同木素中游离的酚羟基、醚化了的酚羟基和共轭双键起反应，其他基团也能被氧化；(2) 能同游离酚羟基或共轭双键的结构单元反应，但没有第一类漂白剂那样强烈降解残余木素的能力；(3) 能同残余木素的羧基和共轭羰基反应，纸浆的白度可以提高，但脱木素的作用不大。每类的具体品种列于表 3。

表 3　漂白剂的分类

| I | I | Ⅱ |
|---|---|---|
| $Cl_2$ (C) | $ClO_2$ (D) | NaClO (H) |
| $O_3$ (Z) | $O_2$ (O) | HOOH (P) |

漂白剂按其同纸浆中碳水化合物的反应能力大小又可分为两类：(1) 包括 $Cl_2$，$ClO_2$ 和 $H_2O_2$，这类漂剂基本上不会使碳水化合物产生氧化和降解反应；(2) 包括 $O_3$、$O_2$ 和 NaClO，这类漂剂都能使碳水化合物氧化，形成一定程度的降解。

根据这些复杂因素，才有可能解释为什么有那么多各式各样段数不等的漂白工艺，以及它们的漂白段数是如何决定的。

改进硫酸盐浆脱木素的选择性，在于寻找一个很低的卡伯值（Kappa no.）水平及最佳的漂白段数，使在段间产生溶解的有机物最少。从化学的观点来看，在生产高质量的漂白浆中，二氧化氯作为氧化剂，对木素的溶解性能可以满足所有的要求。过氧化氢及臭氧也可应用于漂白。近年来的趋势是所有的化学浆都应从氧漂开始。氧漂和其后的各段之间，应进行有效的洗涤。

### 3.4. 检验纸浆可漂性的方法

由于化学浆漂白的作用是在蒸煮后除去残留于纸浆中的木素，考虑其可漂性的第一个标准是残余木素的多少，即卡伯值的高低。第二个标准是看在漂白过程中纤维素降解的多少。一个表示漂白过程选择性的最简单方法，是作出纤维素 DP（平均聚合度，用铜乙二胺法测定）与 Kappa 值（或白度）的关系图，即所谓选择性曲线，它可用以比较不同的漂白方法。第三个标准是测定漂白后的白度和白度稳定性，后者说明白度在光和热作用一定时间后的回色程度。

## 4. 漂白方法

### 4.1. 纸浆的漂白

中国制浆造纸工业中，绝大多数为中小型厂，用草类原料者居多，漂白工艺以单段次氯酸盐漂白为主，下述的多段漂方法主要为其他国家浆厂所采用。

#### 4.1.1. 化学浆的漂白

4.1.1.1. 化学木浆的次氯酸盐单段漂　次氯酸钙、次氯酸钠是最早应用的漂白剂，它们成本低廉，原料丰富，至今仍在造纸工业中广泛应用[44]。次氯酸盐单段

漂只能漂到60%左右的白度。

次氯酸盐在漂白过程中，漂液开始时呈碱性，一般控制pH 11～12，由于漂白初期氯的消耗很快，终点pH应不低于8.0～8.5。漂液的pH过高，会降低漂白速度，延长漂白时间；pH过低，虽可使漂白加快，纸浆白度升高，但纸浆粘度降低，强度下降，易返黄。工业上一般加碱调节pH；另一个补救方法是添加有效氯量2～6%的氨基磺酸。

如果严格控制药品的加入量和pH，则可实现高温次氯酸盐漂白，温度从过去控制的38℃左右提高到60～80℃，大大加快漂白速度，缩短漂白时间，在现有设备的基础上，使生产能力大为提高。

有的厂采用次氯酸盐两段漂，段间加以洗涤。这种办法避免了溶出物继续和次氯酸盐反应，较单段漂可节省有效氯。应用等量的有效氯，可提高白度。

4.1.1.2. 化学木浆的多段漂 为了获得较单段漂的浆白度更高、强度更大的纸浆或者溶解浆，更合理地使用化学药品，发展了至少由三段组成的多段漂工艺(例如C-E-H)。多段漂的特点是：(1)每种漂剂都有各自的优缺点，组合使用可以充分发挥每种药剂的优点，克服缺点；(2)组合使用加段间洗涤，可增加被漂物的"纯度"，降低漂白药品的消耗量；(3)大多数段应用的化学药品数量很少，降低了纤维素的氧化降解危险。段间洗涤多用真空洗浆机和压滤机等。漂白设备多用连续式漂白塔。

在漂白塔中进行的纸浆漂白，每段都由3步构成：(1)纸浆、化学药品和热能的均匀混合；(2)混合物在适当的容器中停留一定时间；(3)洗涤纸浆，以便除去化学反应的溶出物和过剩的化学药品。选择适宜的段数取决于以下因素[45]：(1)须要漂白的纤维种类和性质，以及所希望达到的白度；(2)将原料离解为纤维使用的制浆方法；(3)漂白浆预定的用途；(4)环境保护规定。

在每一漂白段必须确定的工艺条件有：(1)温度，最佳温度随不同漂剂而异；(2)时间，纸浆与漂白剂反应需要一定时间，在设定的漂白时间内，一般来说时间越长，纸浆漂白程度越高；(3)化学药品的用量；(4)pH值，每种漂剂都有一适宜的pH范围；(5)纸浆浓度，有的漂白剂适于在低浓时加入，有的则应在高浓度应用。各段漂白的条件列于表4。

**表4 各漂白段的工艺条件**

| 化学药品 | 浆浓度,% | 温度,℃ | 停留时间,min | pH |
|---|---|---|---|---|
| $Cl_2$ | 3.0～3.5 | 10～25 | 30～60 | 1～1.8 |
| NaOH | 10～12 | 60～70 | 90～120 | 11～12 |
| $ClO_2$ | 10～12 | 60～80 | 120～180 | 3.0～3.8 |
| $ClO^-$ | 10～12 | 35～40 | 30～180 | 11～8.5 |
| $O_2$ | 10～15 | 100～120 | 120 | 12～13 |

中高浓漂白是最近发展的趋势[46]，提高漂白时的浆浓，实际就是提高有效氯的浓度，因而加速了漂白作用，降低了氯耗，减小了漂白设备的容积，降低了废液的排放和处理量。但中高浓漂白的关键是采用各种形式的中高浓混合器，使漂液与浆料混合均匀。

各漂白段的组合，择其重要者列于表5。

**表5 纸浆漂白段的各种组合**

| 亚硫酸盐浆 | 硫酸盐浆 |
|---|---|
| C-E-H | C-E-H |
| C-E-H-H | C-E-H-D |
| C-E-H-D | C-E-D-E-D |
| C-$E_P$-H-D | C-E-H-D-E-D |
| O-C-E-D-P | O-C-E-D-E-D |
| | O-C/D-$E_O$-D |
| | O-Z-E-D-P |
| | O-D-($E_{OP}$)-D-D |

注：C—氯化；E—碱处理；H—次氯酸盐；D—二氧化氯；P—过氧化氢；C/D—以二氧化氯取代一部分氯的氯化；$E_{OP}$—氧和过氧化氢加强的碱抽提；Z—臭氧处理；O—氧漂；$E_O$—氧加强的碱抽提；$E_P$—过氧化氢加强的碱抽提。

4.1.1.3. 非木材纤维纸浆的漂白 大多数非木材植物纤维纸浆易于漂白，只是竹浆除外。由于非木材纤维的木素含量低，易于蒸煮成浆，并易于漂白。竹子虽是归并在非木材制浆原料的一类，但它的形态和材质，更接近于阔叶木制浆的特征。

除髓蔗渣、棉短绒和旧麻袋可归并为易制浆和易漂白的一类，麦秆、稻草和芦苇是属于需要更多的制浆和漂白药品的一类，某些韧皮纤维和叶子等物料，例如亚麻、苎麻、红麻和剑麻等，属于第三类。竹浆在中国有一定产量，许多生产竹浆的工厂，都用硫酸盐法生产得率为45～48%的化学浆，用C-E-H三段漂，可得到80%左右的白度，但化学药品消耗较高。

蔗渣浆在三段漂的氯化段使用氯代替部分二氧化氯进行氯化(D/C)，可降低氯化后纸浆的高锰酸钾值(卡伯值)，提高浆的聚合度及白度。D/C氯化方式纤维各形态区域脱木素率高，浆中有机结合氯含量低，同时可降低后面各漂白段所需的化学药品量；碱处理通氧可提高脱木素率，节约药品消耗，并随氧压升高而增强脱木素速率。采用D/C-$E_O$-D三段漂白，白度可达86%以上。

棉短绒是造纸的高级纤维原料，它含有85%以上的α-纤维素。棉短绒一般先用纯碱法以温和的条件除去脂肪、蜡、有色物质、少量木素和很少量的半纤维素。棉短绒纸浆用H-E-H-D四段漂白，可以漂到很高的白度。漂后用亚硫酸处理，可以提高白度稳定性。一些小型厂在两沟漂白机或三沟漂白机中用两段次氯酸盐漂白，可以得

到满意的白度。漂白棉短绒浆可以用来生产高质量的特种纸（例如海图纸、图画纸、钞票纸、滤纸）和化学加工用浆。

稻麦秆是最常用的农业副产物。以这种材料制浆通常用烧碱蒸煮或用亚硫酸钠、亚硫酸铵蒸煮到高锰酸钾值 8～15（Kappa 值 12～20），然后用一段或两段次氯酸盐漂白到 70～75%的白度。C-E-H 三段漂间或亦有采用，所需总氯量变动在 5～10%，决定于浆种和纸种。

芦苇是中国广泛使用的一类非木材纤维原料，有芦竹、苇子和荻等品种。芦苇浆的生产多采用烧碱法、硫酸盐法，也采用亚硫酸氢镁法和中性亚硫酸盐法。纸浆用 H-H 两段或 C-E-H 三段漂，氯耗在 6～10%，可漂到 75～80%的白度。中性亚硫酸盐法芦苇浆，约需 8%的有效氯，可以漂到接近 80%的白度。

红麻是中国正在开发中的一种一年生植物原料，红麻皮可以蒸煮到 52～60%的得率，红麻秆可以蒸煮到 45%左右的得率。用 C-E-H 三段漂可以漂到 80%左右的白度。

#### 4.1.2. 机械浆的漂白

有好几种机械浆和化学机械浆的制浆方法，如磨石磨木浆、盘磨机械浆、热磨机械浆、磺化化学机械浆、碱性过氧化氢机械浆等。这些工艺的特点是先进行温和条件的化学预处理，然后靠机械磨解成浆，或者是没有化学处理完全靠机械作用磨解而成。故浆的特点是木素含量高，接近于原料中所含的木素量，其漂白不采用除去木素的方法，而采用保留木素的漂白方法。

4.1.2.1. 过氧化氢漂白　用过氧化氢漂白这些机械浆以前，必须用 DTPA 或 EDTA 对纸浆进行预处理，以排除重金属离子对过氧化氢分解的催化作用。经过洗涤，然后加入硫酸镁、硅酸钠和氢氧化钠等缓冲剂和稳定剂，调节 pH 到 11～12，再加入过氧化氢，在浆浓 10～15%、温度 50～70℃下漂白 2～3 小时，这时纸浆的白度可提高 8～12 个百分点（1%的过氧化氢）。中国现已有几个工厂利用过氧化氢漂白机械浆，以生产新闻纸和胶印书刊纸。

4.1.2.2. 连二亚硫酸盐漂白　这是一种还原性漂白工艺。针叶木机械浆用连二亚硫酸钠漂白，可以漂到 70～75%的白度；阔叶木如山杨是很容易漂白的，可漂到 80%左右的白度；但漂白热磨机械浆时，白度增加较少。

应用更多的是过氧化氢-连二亚硫酸盐（钠）组合漂白。在过氧化氢漂白时，会有部分原来潜在的发色基变为有色的氧化结构，经过后段连二亚硫酸钠还原处理，即可变为无色的结构，因此比过氧化氢单段漂时，白度要提高很多。连二亚硫酸盐（钠）漂白云南松和思茅松时的工艺条件（用 Borol 法制备的漂白剂）如下：漂白温度 60～70℃，漂白时间 1～1.5 小时，漂白剂用量 2～4%，浆浓 4～7%，浆料的 pH 值 6～7[47]。用这样的两段漂白，白度可达 80%左右。

连二亚硫酸钠漂白时，应尽量避免空气的氧化作用。因为在溶液中，连二亚硫酸钠与溶解的氧反应十分迅速，结果氧化成亚硫酸氢钠而降低漂白能力。

#### 4.1.3. 脱墨废纸浆的漂白

废纸作为造纸工业的二次纤维原料，其优点是可以节约纤维资源，节省化工原料及能源，减轻环境污染，降低基建投资和生产成本，因此近年来获得了迅速的发展。废纸的种类很多，分类的方法也不尽相同。中国的废纸资源主要有瓦楞纸板、白纸边、旧报纸、废水泥袋纸和其他混合杂纸。废纸脱墨的目的是除掉废纸上的印刷油墨和清除回收纤维中的杂质。脱墨的方法有两种：洗涤脱墨和浮选脱墨。两种方法都首先在碎浆机中加入氢氧化钠、硅酸钠和表面活性剂，使油墨粒子从纤维上分离下来，然后再加入过氧化氢，可阻止浆料返黄和提高白度。在补充漂白中，对于以化学浆为主的废纸浆，可用次氯酸盐漂剂和多段漂白；对于含机械浆为主的旧报纸，应采用过氧化氢或连二亚硫酸钠漂白[48,49]。最近有报道提出采用甲脒亚磺酸（FAS）来作为废纸浆的新漂剂，FAS 用量 0.5～1%，在浆浓 10%，温度 60℃，漂白时间 45 分钟的条件下，能提高白度 4%[49]。

### 4.2. 纺织纤维的漂白

在所有天然纤维中，棉花是最重要的纺织原料，通常在它的纺织品加工过程中，漂白是一个重要的加工工序。当用过氧化氢漂白时，它在碱性介质中的氧化不仅能提高白度，而且能除去抽提物、皂化蜡质和果胶，破坏棉籽皮屑中的木素，减少尘埃。

多段漂也应用于棉纺织品的漂白，例如第一段用亚氯酸盐，第二段用过氧化氢或次氯酸盐，有时用段间酸洗以除去杂质。

亚麻是纺织亚麻布的纤维原料，亚麻的漂白非常相似于其他韧皮纤维，如在热碱抽提后用过氧化氢-亚氯酸钠-过氧化氢，或二氧化氯-过氧化氢漂白，都能得到很好的白度。亚氯酸钠漂白的条件为：将亚麻置于水中，加入亚氯酸钠，然后再加入乙酸，在 70℃反应一定时间，待亚氯酸钠反应耗尽后，取出洗涤、烘干即可。

毛是角质纤维，对强碱和含氯的化学药品很敏感，用过氧化氢漂白也必须在低温和 pH＜8 的条件下仔细地进行。乙酰胺和过醋酸常用作活化剂。在用无机磷酸盐（如三聚磷酸钠）和氢氧化铵调节 pH 的条件下，通常在低温（44～55℃）进行 1～2 小时的漂白。

黑色猪毛先用次硫酸氢钠甲醛作还原性处理，然后用过氧化氢氧化剂处理，两者配合起来才能破坏色素。典型的方法包括由硫酸亚铁铵、甲酸和次硫酸氢钠甲醛组

成的预处理液在55℃处理约1小时，然后随之以过氧化氢-焦磷酸四钠漂白1.5小时，温度也是55℃。

过氧化氢的氧化和连二亚酸硫酸钠的还原处理相结合，可使毛的白度增加最大。

通常含100%化学纤维的纺织品本来就有足够的白度，故不须要漂白。当必须漂白时，含聚酰胺、聚酯和聚丙烯腈的纺织品通常用亚氯酸钠漂白；粘胶纤维用过氧化氢或次氯酸盐漂白；因为聚氨酯纤维对氯很敏感，它只能用过氧化氢漂白。过醋酸亦用于漂白聚酰胺和聚丙烯腈纤维。热碱性过氧化氢可能引起聚酰胺纤维的强度损失，使用时必须添加特殊的保护剂。

### 4.3. 其他物质的漂白

鬃和毛发用近中性或微碱性过氧化氢漂白。鬃，特别是肥猪的鬃毛，用于制作刷子的材料，它们的色调均匀性通常用漂白来改善，亚硫酸氢钠或连二亚硫酸钠漂白，可能是足够的了。但是特别深色的原料就要用硫酸亚铁预处理，再用弱酸性过氧化氢漂白，可以达到较高的白度。被铁(Ⅱ)离子活化了的过氧化氢催化产生游离基，增加了漂白作用。但这个预处理是非选择性的，必须仔细控制，以免造成强度和弹性损失。用过氧化氢-连二亚硫酸盐漂白，可以产生最高的白度。

对贝壳、象牙和骨头，或者用在弱碱性介质中的磷酸氢二钠稳定、或者在氨存在下用硅酸钠稳定的过氧化氢漂白。象牙和骨头在室温下漂白需几小时，而贝壳必须更剧烈地处理，过氧化氢的浓度要高，温度要高达80℃。

皮革必须先用洗涤剂预处理，以除脂肪和油脂，然后用磷酸氢二钠稳定了的或加活化剂的过氧化氢漂白。亚硫酸氢盐和连二亚硫酸盐漂白使用较少。

海绵必须用多段处理，首先用盐酸除去碳酸钙，其次用草酸除去铁盐，真正的漂白作用主要靠高锰酸钾，产生的二氧化锰被还原而溶解，只遗留下些许金黄色调。

植物性产物如禾草，很容易用碱性过氧化氢漂白。草帽辫的漂白是过氧化钠最早最重要的工业应用，在20世纪初就已开始，今天常常在草酸存在下用过氧化氢处理来漂白。食糖的漂白用二氧化硫处理。

编织藤条篮子和制作家具的藤条皮用含有碳酸钠和硅酸钠溶液作缓冲的过氧化氢和连二亚硫酸钠漂白。

木板可以用过氧化氢和氨基甲酸铵($H_2NCOONH_4$)来漂白。变色的木板也可用此法来校正颜色。

### 4.4. 洗衣房洗涤时的漂白

洗衣房在中国还不普及，只是一些高档的和特别难洗的衣物才送往洗衣店去洗涤净化。

西方国家的洗衣店一般在40～60℃下，用次氯酸钠溶液进行漂白和净化。但含氯漂剂对衣物是有损伤的，所以后来开发了过硼酸盐(钠)，它是一种很有效的过氧化物洗涤剂，使用温度60～80℃，被广泛采用于合成洗涤剂的配方中。过硼酸盐帮助保持纺织物的白度，而且能够改进低磷酸盐或无磷酸盐洗衣粉的洗涤性能。

在工业和公共单位洗衣房的漂白中，液体含氯漂白剂(次氯酸钠溶液)和固体含氯漂白剂两者都在应用。固体含氯漂白剂，特别是合成的氯代异氰尿酸盐，多用在公共的洗衣房中。氯代异氰尿酸盐相对比较安全，当偶然喷洒在衣服上时，比次氯酸钠对纺织物的损害轻。然而，氯代异氰尿酸盐漂白却与次氯酸钠漂白具有同样效果。

## 5. 漂白的环境保护

近年来中国的造纸工业有了很大的发展，纸和纸板产量跃居世界第四位，仅次于美国、日本和加拿大，但在环境保护方面却付出了巨大代价，对于蒸煮废液对环境的危害，只看废液的COD(化学需氧量)，BOD(生化需氧量)，TSS(总固形物)和色度等指标的高低。而西方造纸工业发达国家环保的目光，已从传统的要求转向漂白废水对环境所造成的冲击与危害[50]。

氯化法漂白废水中含有许多氯化有机物，其中有氯化酚类化合物、氯化抽提物等。其中一组氯化有机物叫二噁英(dioxins)，它有两个基本系列，即多氯代二苯并二噁英(polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins)和多氯代二苯并呋喃(polychlorinated dibenzofurans)。这两个系列二噁英有二百多种，其中有十多种是有毒的。它们具有致癌性、致畸胎性，致突发性、多发性脑神经病变等，并且有积累毒性。纸浆在氯化中产生的二噁英，大部分溶解于碱抽提废液中，因而漂白废水对环境带来严重危害，对生物体造成巨大的破坏。其次，次氯酸盐漂白在国际上很多纸厂早已不用，但在中国却还是纸浆漂白的主要工艺。采用C-E-H三段漂，除生成二噁英之外，还有三氯甲烷生成，这也是一种致癌物，但还没有引起足够的重视[51]。

现在西方各造纸工业发达国家，纷纷制订法规，要求纸浆厂采取措施，规定了排放废水含TOCl(总有机氯化物)，AOX等指标，限期达到标准。例如德国纸浆厂采用氧脱木素，到1990年AOX限制为1kg/t浆；加拿大要求1993年达到1.5kg/t浆；芬兰在1993年已降至1.4kg/t浆；瑞典1991年较1970年降低了90%，到现在已达1kg/t浆以下。

他们采取的措施是：首先降低纸浆的硬度，以减少氯化时的用氯量，用二氧化氯代替一部分或全部的氯；其次不用含氯的漂白剂而用无氯漂白，采用氧漂、过氧化氢和臭氧等漂白；第三是浆料要很好地洗涤，减少黑液带入漂白车间；第四是漂白废水要进行生物处理。

中国的造纸工业大多是以非木材纤维为原料的中小型厂，布局分散，污染严重，难于治理。针对这种状况，造纸行业归口管理部门的对策是：加强教育，提高从业人员的环保意识；调整企业规模，发展大型企业，以便于防

治污染；改变原料结构，增加木浆比重；发展商品纸浆，淘汰小型浆厂；扩大废纸回用的比例。为了切实收到成效，主管部门正在协助重点企业制订生产发展和污染防治规划，并完善有关法规。

## 参考文献


[1] 陈嘉翔主编，《制浆原理与工程》，267～334页，轻工业出版社，北京，1990年。

[2] 轻工业标准出版委员会，《造纸工业测试方法标准汇编》，596～600页，北京，1990年。

[3] "Ullmann", 5th ed., vol. A4, pp. 191～199, 1985.

[4] Brolin, A., *Wood Sci. Technol.*, **27** (2), 115～129 (1993).

[5] Liebergott, N., Lierop, B., Skothos, A., *Tappi J.*, **75** (1), 145～151 (1992).

[6] Liebergott, N., Lierop, B., Skothos, A., *Tappi J.*, **75** (2), 117～124 (1992).

[7] P. Lavielle 等著，劳嘉葆摘译，造纸文摘，(5)，22(1993)。

[8] Tolan, J. S. et al., *Pulp & Paper Canada*, **93**(5), 39～42 (1992).

[9] Senior, D. J., Hamilton, J., *J. P. P. S.*, **18**(5), J165～J169(1992).

[10] Forrest, R., *Pulp & Paper J.*, **45**(3), 36(1992).

[11] Лейте, М. П. идр., Химия Древесины, (1), 13～19 (1992).

[12] Lachapelle, R. C., Strank, W. G., Klein, R. J., *Tappi J.*, **75**(7), 181～186(1992).

[13] Histed, J. A., Careovas, R. V., Ruocitti, G., "The Effect of 100% Chlorine Dioxide Substitution on Delignification in the D, E (Ep) and Eo Stages", in "Tappi Pulping Conference", vol. 2, p. 697～703, Orlando, Fla., 1991.

[14] Gierer, J., *Holzforschung*, **45**(5), 387～394(1990).

[15] Axegard, P., Jacobson, B., Ljunggren, S., Nilvebrant, N. O., *Das Papier*, **46**(10A), V16～V26(1992).

[16] Gellerstadt, G., "Bleaching and Environment: Two Compatible Concepts", in "7th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry", vol. 1, 9～15, Beijing, 1993.

[17] 陈嘉翔主编，《制浆化学》，290～460页，轻工业出版社，北京，1990年。

[18] Singh, R. P. (ed.), "The Bleaching of Pulp", pp. 29～80, TAPPI PRESS, Atlanta, 1979.

[19] Lee, C. L., Hunt, K., Murray, R. M., "Activated Oxygen, A Selective Bleaching Agent for Chemical Pulp", in "7th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry", vol. 1, 188～191, Beijing, 1993.

[20] 邢国宪、李成岳，中国造纸，**12**(2)，31～37(1993)。

[21] Ni, Y., Kubes, G. J., Heiningen, A. R. P., "Rates Process for AOX Formation and Chlorine Species Distribution During $ClO_2$ Prebleaching of Kraft Pulp", in "International Pulp Bleaching Conference Proceedings", vol. 2, p. 195, Stockholm, 1991.

[22] Ni, Y., Kubes, G. J., Heiningen, A. R. P., "Mechanism of Chlorate Formation During Bleaching of Kraft Pulp with Chlorine Dioxide", in "78th Annual Meeting • Technical Section C. P. P. A. Proceeding", p. A403, Tronto, 1992.

[23] 邬义明主编，《植物纤维化学》，57～61页，轻工业出版社，北京，1989年。

[24] 袁志平，中国造纸，**1**(5)，51～56(1982)。

[25] 詹怀宇、岳保珍，纸和造纸，**11**(2)，19～20(1992)。

[26] Agemo, R., Gellerstadt, G., *ACTA Chem. Scand.*, **B. 33** (5), 337(1979).

[27] Никитин, В. М., Аким, З. Л., Труды Ленинградской Лесотехнической Академии им. Кирова, **75**, 144～145 (1956)**80**, 77～90(1958); **85**, 3～11(1960).

[28] Robert, A., Reolle, P., Viallet, A., Martin-Borret, C., *Revue A. T. I. P.*, **18**(4), 151～176(1964); Robert, A., Viallet, A., Reolle, P., Andreolety, J. P., *Paper Trade J.*, **152**(32), 49～53(1968).

[29] Gellerstadt, G., Gustafsson, K., Lindfors, E. L., *Nordic Pulp and Paper Research J.*, **1**(3), 14～17(1986).

[30] Dillner, B., Peter, W., *Paperi ja Puu*, **74**(9), 720～726(1992).

[31] Byrd, M. V., Gratzl, J., Singh, R. P., *Tappi J.*, **75**(3), 207～213(1992).

[32] Schested, K., Corfitzen, H., Holcman, J., Fischer, C. H., Hart, E. J., *Environment Sci. Technol.*, **25**, 1589 (1991).

[33] Eriksson, T., Gierer, J., *J. Wood Chemistry & Technol.*, **5**(5), 53(1985).

[34] Brolin, A., Gierer, J., Zhang, Y., *Wood Sci. & Technol.*, **27**(2), 115～129(1993).

[35] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 3, pp. 938～958, 1978.

[36] Pettit, P. et al., *Appita*, **45**(6), 385～388(1992).

[37] 钟守先，纸和造纸，**8**(4)，58～59(1989)。

[38] 巴信纯、张晓凤，纸和造纸，**9**(1)，25～26(1990)。

[39] Gierer, J., Imsgard, F., *Svensk Papperstidning*, **80**(8), 510～518(1977).

[40] Gierer, J., *Wood Sci. & Technol.*, **20**(1), 1～33(1986).

[41] Gierer, J., *Holzforschung*, **45** (6), 395～400 (1990).

[42] Lanchenal, D., Muguet, M., "Degradation of Residual Lignins in Kraft Pulp with Ozone, Application to Bleaching", in "6th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry", Proceeding vol. 1, p. 107, Melbourne, 1991.

[43] Lachenal, D., Ngugen-Thi, N. B., "Rationalization of Chlorine-Free Bleaching", in "7th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry Proceeding", vol. 1, pp. 166～173, Beijing, 1993.

[44] 陈庆蔚主编，《纸浆的漂白》，308～340页，轻工业出版社，

北京，1985年。
[45] 同[18]，pp.297～326.
[46] 窦正远，纸和造纸，11(3)，8(1992)。
[47] 姚春丽、李元禄，“思茅松云南松机械浆高白度漂白的初步研究”，载于《中国造纸学会机械浆新闻纸专业委员会1991年学术年会论文及报告汇编》，31～42页，南昌，1992年(内部资料)。
[48] 陈有庆，纸和造纸，12(3)，9～10(1993)。
[49] 窦正远，纸和造纸，12(4)，16～17(1993)。
[50] 魏鹏月，Lo Sung-nien，中国造纸，12(3)，59～65(1993)。
[51] 陈嘉翔，纸和造纸，13(1)，57～58(1994)。

piaobaiji

## 漂白剂 Bleaching Agents

见漂白。

pingchuanyao

# 平喘药　Antiasthmatic Agents

杨秋火　浙江医科大学
辛小华　浙江医科大学


1. **概述** …… 816
2. **支气管扩张药** …… 816
2.1. 肾上腺素β-受体激动剂 …… 816
2.1.1. 儿茶酚胺类 …… 817
2.1.1.1. 肾上腺素 …… 817
2.1.1.2. 异丙肾上腺素 …… 817
2.1.1.3. 普罗托醇 …… 817
2.1.1.4. 利米特罗 …… 817
2.1.1.5. 曲托喹酚 …… 818
2.1.1.6. 海索那林 …… 818
2.1.2. 间羟酚衍生物 …… 818
2.1.2.1. 奥西那林 …… 818
2.1.2.2. 特布他林 …… 818
2.1.2.3. 非诺特罗 …… 819
2.1.2.4. 瑞普特罗 …… 819
2.1.3. 水杨醇衍生物 …… 819
2.1.3.1. 沙丁胺醇 …… 819
2.1.4. 芳烃胺类 …… 820
2.1.4.1. 麻黄素 …… 820
2.1.4.2. 克仑特罗 …… 820
2.1.4.3. 妥洛特罗 …… 820
2.1.4.4. 丙卡特罗 …… 820
2.1.4.5. 比托特罗 …… 821
2.2. 黄嘌呤衍生物 …… 821
2.2.1. 茶碱 …… 821
2.2.2. 二乙胺茶碱 …… 821
2.2.3. 丙羟茶碱 …… 822
2.2.4. 二羟丙茶碱 …… 822
2.2.5. 巴米茶碱 …… 822
2.3. 抗胆碱药 …… 822
2.3.1. 异丙托溴铵 …… 823
2.3.2. 氧托溴铵 …… 823
2.4. 其他 …… 823
3. **抗炎药** …… 823
3.1. 糖皮质激素类 …… 824
3.1.1. 倍氯米松 …… 824
3.1.2. 曲安西龙 …… 824
3.1.3. 氟尼缩松 …… 824
3.1.4. 布地奈德 …… 824
3.2. 介质阻释剂 …… 825
3.2.1. 色甘酸钠 …… 825
3.2.2. 奈多罗米 …… 825
3.2.3. 酮替芬 …… 825
3.2.4. 曲尼司特 …… 825
3.3. 介质拮抗剂 …… 826
3.3.1. 特非那定 …… 826
3.3.2. 阿司咪唑 …… 826
3.3.3. 氮䓬司汀 …… 826
3.3.4. 西替立嗪 …… 826
3.3.5. 氯雷他定 …… 826
4. **平喘中草药** …… 827
4.1. 挥发油类 …… 827
4.1.1. 艾叶挥发油 …… 827
4.1.2. 樟叶挥发油 …… 827
4.1.3. 山苍子挥发油 …… 827
4.1.4. 芸香草挥发油 …… 827
4.2. 生物碱类 …… 828
4.2.1. 苦甘草 …… 828
4.2.2. 苦参 …… 828
4.2.3. 洋金花 …… 828
4.2.4. 热参 …… 828
**参考文献** …… 828
**基本参考文献** …… 829

## 1. 概 述

支气管哮喘(以下简称哮喘)是气道炎症病变引起的支气管高反应性(bronchial hyperresponsiveness，BHR)、在外源性或(和)内源性刺激因素的激发下而导致广泛的可逆的气道狭窄所引起的临床症候群[1,2]。哮喘是一常见病、多发病，估计中国哮喘病人至少有3000万左右，其他国家哮喘发病率很高，如美国哮喘发病率高达5%以上。近年来发病率仍呈明显上升趋势[1]。哮喘病死亡率逐年也呈增加的趋势。其原因很多，其中与哮喘发病机理尚未完全认识，以致在哮喘防治上可能存在不妥之处有关。

按主要病因及其临床表现不同，哮喘可分型为：外源性哮喘（或过敏性哮喘），内源性哮喘（或称感染性哮喘），混合型哮喘（既有过敏因素又有感染因素），运动性哮喘和药物性哮喘等类型。尤以外源性哮喘和内源性哮喘最多见。外源性哮喘多见于儿童、青少年，常有过敏史，多于春秋季发病，起病快，发作前常有明显诱因（如吸入花粉、尘土、冷空气等），血清中免疫球蛋白E (immunoglobulinum E，Ig E)含量高，特异性过敏原试验阳性。而内源性哮喘多见于成年人、哮喘发作较慢、持续时间长、发作前常有呼吸道感染性疾病。

哮喘呈反复发作的慢性病程，发作期与间歇期交替出现。通常将哮喘分急性发作期 (acute attacks) 和缓解期(interval phase)。急性发作期有哮喘典型症状及体征，根据急性发作程度的轻重分为轻度、中度和重度发作3种，每次发作持续时间长短不一，轻者几分钟，重者数小时，部分患者持续24h以上，甚至数日之久称为哮喘持续状态 (status asthmaticus)。哮喘缓解期指急性发作后的间歇期，通常多数病人无症状及体征，但气道炎症和BHR仍然存在。

哮喘的发病机理十分复杂，至今尚未完全清楚。现认为哮喘是气道变态反应性炎症性疾病。气道炎症的原因主要是变态反应原、非特异性刺激物、病毒感染和职业性过敏因素等。气道炎症的主要表现：以嗜酸性粒细胞为主的多种炎性细胞、免疫效应细胞的浸润；各种过敏炎性介质产生；气道上皮细胞损伤、脱落；粘膜血管扩张、微血管渗漏 (leakage)、血浆渗出、粘膜及粘膜下水肿；腺体高分泌以及支气管平滑肌肥厚等变化。参与哮喘发病的炎性细胞和炎性介质主要有肥大细胞、肺泡巨噬细胞等原发效应细胞，和嗜酸性粒细胞、嗜中性粒细胞、血小板等继发效应细胞。炎症细胞释放许多炎性介质主要有组胺、血小板激活因子 (platelet activeting factor，PAF)、白三烯 (leuketrienes，LTs)、前列腺素 (prostaglandins，PGs) 和血栓素 (thromboxanes，TXs) 等。炎症细胞之间及各种介质之间的相互作用，及与上皮组织、神经系统之间的影响，构成十分复杂的发病过程[1~5]。

鉴于上述哮喘发病机理认识基础上，哮喘有效合理的治疗应确立以抗炎治疗为主、辅以支气管扩张药的治疗原则。用药的目的是抑制气道非特异性炎症，减少BHR的严重性及维持患者正常的通气功能[1,4,7,8]。当然对患者的心理健康教育、避免接触哮喘激发因素或脱敏疗法等免疫治疗和中医中药的扶正固本调整机体改善内环境等也是哮喘防治中的重要环节。

本章根据平喘药物的主要作用原理分为支气管扩张药和“抗炎药”两大类[1]，如图1所示。

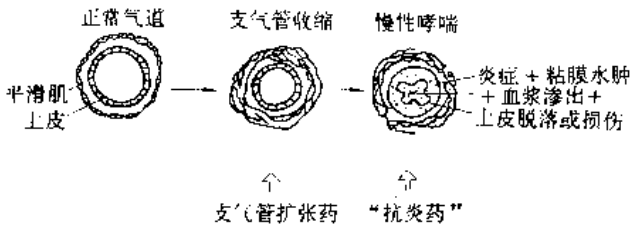



图1 哮喘的治疗[7]

## 2. 支气管扩张药

支气管扩张药 (bronchodilators) 是指主要能使气道平滑肌松弛而导致支气管扩张、用于防治哮喘的药物。包括肾上腺素 β-受体激动剂，黄嘌呤衍生物及抗胆碱药等。

### 2.1. 肾上腺素β-受体激动剂[9~11]

肾上腺素受体可分为α-受体和β-受体两种。β-受体又有两个亚型即 $\beta_1$-和 $\beta_2$-受体。在人体的呼吸道主要是 $\beta_2$-受体，$\beta_2$-受体广泛分布于呼吸道的不同的效应细胞上，调节其多方面功能。当呼吸道 $\beta_2$-受体激动时，可使呼吸道平滑肌松弛，抑制过敏介质释放、增强纤毛运动，促进氯离子与粘液的转运和降低血管的通透性、减少微血管渗漏等作用，有利于患者喘息的缓解或消除。

β-受体激动剂 (β-adrenoceptor agonists) 由于选择性不同有三大类：

(1) 作用于α-受体和β-受体的药物 如肾上腺素、麻黄素等；

(2) 主要作用于 $\beta_1$-，$\beta_2$-受体的药物 如异丙肾上腺素；

(3) 选择性作用于 $\beta_2$-受体的药物 如舒喘宁、酚丙喘宁等。

选择性 $\beta_2$-受体激动剂是主要的发展方向，不但疗效佳，且可避免或减轻 $\beta_1$-受体激动剂所引起的心脏等方面的不良反应，是目前急性哮喘治疗的首选药物。可吸入给药、口服或静脉内给药。其主要的不良反应是引起骨骼肌震颤，心率加速，血糖升高等，或反使病情恶化，故有人

建议应控制使用[12,13]。

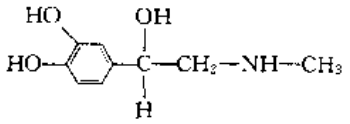
β-受体激动剂的基本化学结构为苯乙胺的衍生物。据苯环上羟基位置和（或）末端胺基上的取代基不同，β-受体激动剂大致可分为：

儿茶酚胺类即苯乙胺苯环上的 3，4 位各有一羟基，这类药易被组织中儿茶酚胺氧位甲基转移酶（catechol-O-methyltransfarase，COMT）灭活，故作用时间短。

间羟酚类和水杨醇类即以间羟酚环或水杨醇环取代儿茶酚环，或在苯环上加氯，或为氨基的衍生物。经此取代后，不易被 COMT 破坏，作用时间延长，并可口服，侧链氨基上的取代基越大，对 β-受体的选择性就越强。和其他芳烃胺类等四大类。

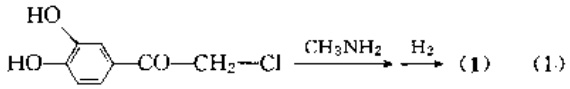
### 2.1.1. 儿茶酚胺类（aminocatecol derivatives）

2.1.1.1. 肾上腺素　肾上腺素（adrenaline，epinephrine）[51-43-4]（**1**），$C_9H_{13}NO_3$，分子量 183.21。*l*-1-（3,4-二羟基苯基）-2-（甲氨基）乙醇［*l*-1-（3,4-dihydroxyphenyl）-2-（methylamino）ethanol］。熔点 211～212 C。本品为白色结晶性粉末，无臭，味苦。略溶于水及乙醇，其酒石酸盐易溶于水。



（1）

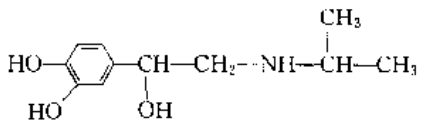
制备方法，如式（1）所示。



（1）　（1）

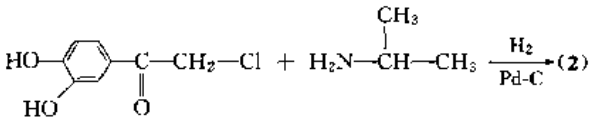
本品为拟交感胺类代表性药物。它对肾上腺素能 α-受体和 β-受体都有明显的兴奋作用。通过兴奋支气管平滑肌 $\beta_2$-受体，能扩张支气管。同时兴奋支气管粘膜血管 α-受体，使哮喘患者支气管粘膜的充血、水肿减轻，有利于改善呼吸道通气和增加肺活量。但也兴奋心脏 $\beta_1$-受体。临床适用于支气管哮喘的急性发作或哮喘持续状态。

2.1.1.2. 异丙肾上腺素　异丙肾上腺素（喘息定，治喘灵，isoproterenol，isoprenaline，isoprin）[149-53-1]（**2**），$C_{11}H_{17}NO_3$，分子量 211.26。1-（3,4-二羟基苯基）-2-（异丙氨基）乙醇［1-（3,4-dihydroxyphenyl）-2-(isopropylamino)ethanol］。熔点（*dl* 型）155.5 C，其硫酸盐为白色结晶性粉末，无臭，味苦，易溶于水。



（2）

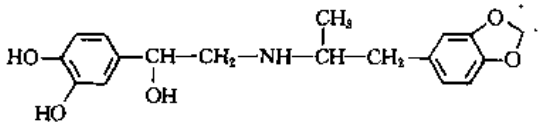
制备方法如式（2）所示。



（2）

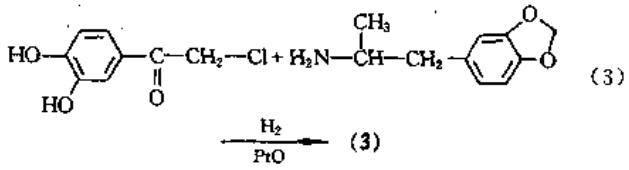
本品为肾上腺素能 β-受体兴奋剂，对 α-受体几乎无作用，是最常用的平喘药之一，适用于治疗支气管哮喘急性发作，多采用吸入或舌下含服。但本品为非 $\beta_2$-受体激动剂，对 $\beta_1$-受体也有兴奋作用。故目前在欧洲等地区已不再用。

2.1.1.3. 普罗托醇　普罗托醇（胡椒喘定，protokylol）[136-70-9]（**3**），$C_{18}H_{21}NO_5$，分子量 331.36。1-（3,4-二羟基苯基）-2-（α-甲基-3,4-亚甲二氧苯乙氨基）乙醇［1-(3,4-dihydroxyphenyl)-2-(α-methyl-3,4-methylenedioxyphenethylamino) ethanol］。商品名 Caytine，Ventaire。熔点 163 C。其盐酸盐为白色或淡乳白色结晶性粉末，易溶于水。



（3）

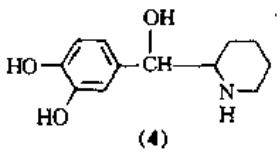
制备方法如式（3）所示。



（3）

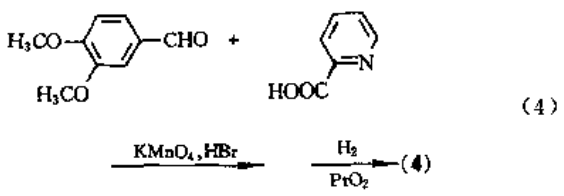
本品支气管扩张作用与异丙肾上腺素相同，但对心脏 $\beta_1$-受体兴奋作用较小，且口服易从胃肠道吸收，维持时间较久。

2.1.1.4. 利米特罗　利米特罗（哌喘定，立灭喘，rimiterol，pimiterol）[32953-89-2]（**4**），$C_{12}H_{17}NO_3$，分子量 223.27。赤式-(3,4-二羟基苯基)-2-派啶基甲醇［erythro-(3,4-dihydroxyphenyl)-2-piperidinylcarbinol］。商品名 Pulmadil。熔点 203～204 C。其氢溴酸盐为白色粉末，溶于水、乙醇。



（4）

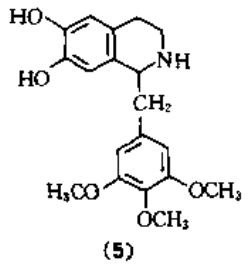
本品的制备方法如式（4）所示。



(4)

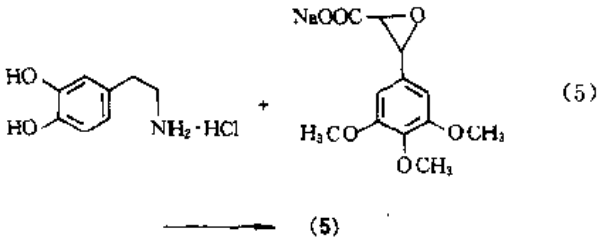
本品对支气管 $\beta_2$-受体具兴奋作用，由于其作用持续时间短，副作用较多，目前临床已不常用。

2.1.1.5. 曲托喹酚 曲托喹酚（三甲醌醇，tretoquinol，trimethoquinol）[30419-38-3]（**5**），$C_{19}H_{23}NO_5$，分子量 343.38。1-（3′,4′,5′-三甲氧基苄基）-6,7-二羟基-1,2,3,4-四氢异喹啉［1-(3′,4′,5′-trimethoxybenzyl)-6,7-dihydroxy-1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline］。熔点 125～126 C。其盐酸盐为白色结晶或结晶性粉末，稍溶于水。



(5)

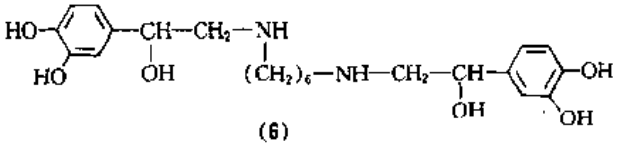
制备方法如式（5）所示。



(5)

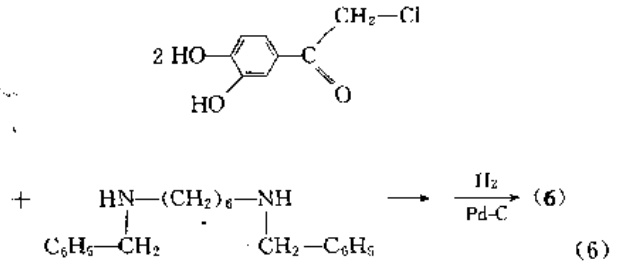
本品为支气管平滑肌 $\beta_2$-受体选择性兴奋剂。对支气管产生显著的扩张效应，其作用强度为异丙肾上腺素的5～10倍。对血小板聚集也有抑制作用。本品是一种较好的强效、速效、长效平喘药。

2.1.1.6. 海索那林 海索那林（六甲双喘定，hexoprenaline）[3215-70-1]（**6**），$C_{32}H_{32}N_2O_6$，分子量 420.51。*N*,*N*′-双[2-(3′,4′-二羟基苯基)-2-羟乙基]六亚甲基二胺{*N*,*N*′-*bis*[2-(3,4-dihydroxyphenyl)-2-hydroxyethyl] hexamethylenediamine}。熔点 162～165 C。其硫酸盐为白色或淡黄色结晶性粉末，易溶于水。



(6)

制备方法如式（6）所示。

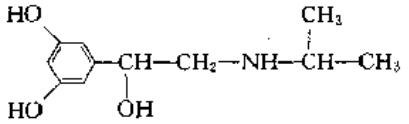


(6)

本品为支气管平滑肌 $\beta_2$-受体选择性兴奋剂，常用于急、慢性支气管哮喘的治疗。

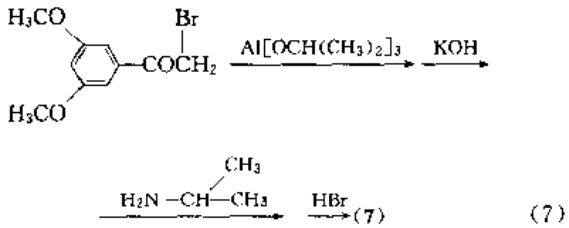
### 2.1.2. 间羟酚衍生物

2.1.2.1. 奥西那林 奥西那林（间羟异丙肾上腺素，异丙喘宁，羟喘，orciprenaline，metaproterenol）[586-06-1]（**7**），$C_{11}H_{17}NO_3$，分子量 211.27。1-(3,5-二羟基苯基)-2-异丙氨基乙醇[1-(3,5-dihydroxyphenyl)-2-isopropylaminoethanol]。熔点 100 C。其硫酸盐为白色结晶性粉末，无臭，味苦。易溶于水。



(7)

制备方法如式（7）所示。

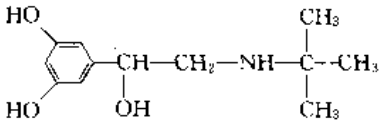


(7)

本品对支气管平滑肌 $\beta_2$-受体有选择性兴奋作用。它能显著缓解由组胺、5-羟色胺和乙酰胆碱诱发的支气管痉挛。不易被儿茶酚胺氧位甲基转移酶破坏，故作用维持时间长。

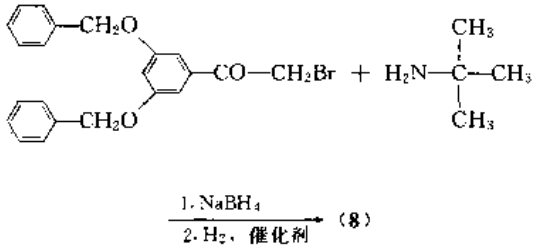
2.1.2.2. 特布他林 特布他林（间羟叔丁肾上腺素，间羟舒喘宁，叔丁喘宁，博利康尼，喘康素，terbutalin，bricanyl）[23031-25-6]（**8**），$C_{12}H_{19}NO_3$，分子量 225.29。1-(3,5-二羟基苯基)-2-(叔丁氨基)乙醇[1-(3,5-dihydroxyphenyl)-2-(*tert*-butylamino)ethanol]。熔点

246～245℃。其硫酸盐为白色至类白色结晶性粉末，易溶于水。



(8)

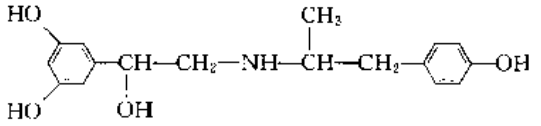
制备方法如式（8）所示。



(8)　　(8)

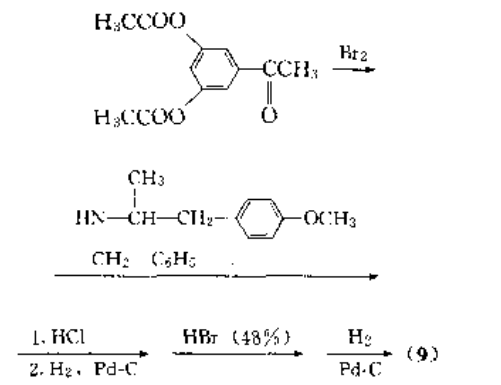
本品为选择性 $\beta_2$-受体兴奋剂，支气管扩张作用强大，对心脏兴奋作用小。在体内不被儿茶酚胺氧位甲基转移酶或单胺氧化酶代谢，作用时间较持久。其临床疗效与奥西那林相同。

2.1.2.3.　非诺特罗　非诺特罗（酚间羟异丙肾上腺素，酚丙喘宁，fenoterol），［13392-18-2］（**9**），$C_{17}H_{21}NO_4$，分子量 303.37。1-(3,5-二羟基苯基)-1-羟基-2-[(4-羟苯基)异丙氨基]乙烷{1-(3,5-dihydroxyphenyl)-1-hydroxy-2-[(4-hydroxyphenyl) isopropylamino] ethane}。熔点 232～233℃。



(9)

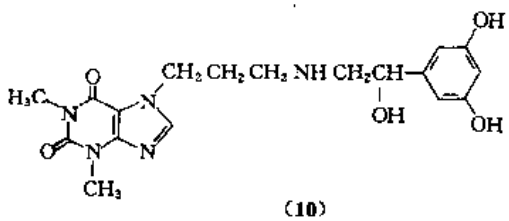
制备方法如式（9）所示。



(9)　　(9)

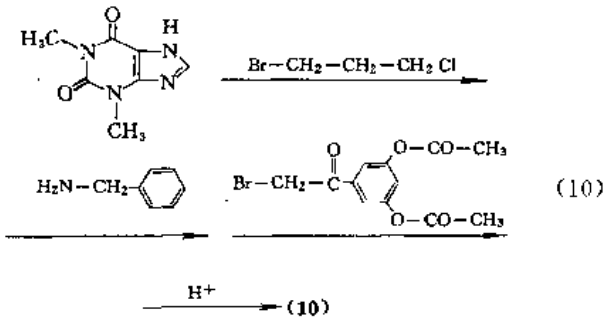
本品是奥西那林的衍生物，为选择性 $\beta_2$-受体兴奋剂。其支气管扩张作用很强，约为奥西那林的 3 倍，仅次于特布他林和沙丁叔醇。对心血管作用很小。

2.1.2.4.　瑞普特罗　瑞普特罗（茶丙喘宁，reproterol）［54063-54-6］（**10**），$C_{18}H_{23}N_3O_5$，分子量 389.41。7-［3-［［2-(3,5-二羟苯基)-2-羟基］氨基］丙基］-3,7-二氢-1,3-二甲基-1*H*-嘌呤-2,6-二酮{7-[3-[[2-(3,5-dihydroxyphenyl)-2-hydroxyl]amino]propyl]-3,7-dihydro-1,3-dimethyl-1*H*-purine-2,6-dione}。熔点 249～250℃。



(10)

制备方法如式（10）所示。

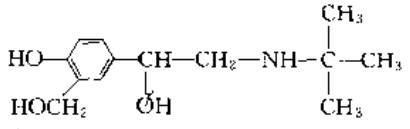


(10)

本品为 $\beta$-拟交感胺与茶碱的化合物，但只具 $\beta$-拟交感活性，主要兴奋支气管平滑肌 $\beta_2$-受体，而对心脏无明显影响。

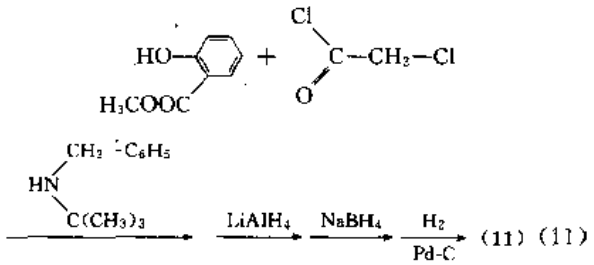
### 2.1.3.　水杨醇衍生物

2.1.3.1.　沙丁胺醇　沙丁胺醇（喘必妥，羟甲叔丁肾上腺素，舒喘宁，albuterol，salbutamol）［18559-94-9］（**11**），$C_{13}H_{21}NO_3$，分子量 239.31。2-（叔丁氨基）-1-（4-羟-3 羟甲基苯基）乙醇［2-(*tert*-butylamino)-1-(4-hydroxy-3-hydroxymethylphenyl) ethanol］。熔点 151℃。其硫酸盐为白色至淡黄色结晶性粉末，无臭，味苦，易溶于水。



(11)

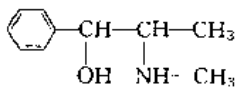
制备方法如式（11）所示。



本品为选择性$\beta_2$-受体兴奋剂，支气管扩张作用强而持久，对心血管系统和中枢神经系统的影响很小。可气雾吸入，也可口服，对严重哮喘患者可静注或静滴给药。

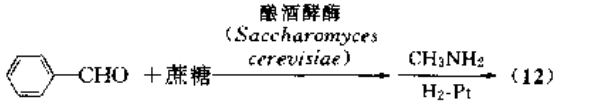
### 2.1.4. 芳烃胺类

2.1.4.1. 麻黄素 麻黄素 (ephedrine) [299-42-3] (**12**)，$C_{10}H_{15}NO$，分子量165.24。*l*-2-甲氨基-1-苯基-1-丙醇(*l*-2-methylamino-1-phenyl-1-propanol)。*dl* 型熔点79 C。其盐酸盐为白色结晶性粉末，无臭，味苦。易溶于水。制法如式 (12) 所示。



(**12**)

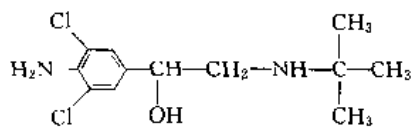
制备方法如式 (12) 所示。



(12)

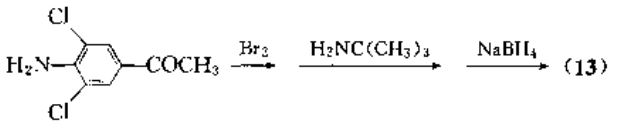
本品同时作用于肾上腺素能$\alpha$-受体和$\beta$-受体，并能促进肾上腺素能神经末梢释放化学递质，从而产生各种药理效应，其作用强度较肾上腺素为弱，但性质较稳定，口服有效，作用缓慢而温和。由于在体内不被儿茶酚氧位甲基转移酶或单胺氧化酶代谢失活，故维持时间较长，除扩张支气管作用外，尚有兴奋心脏、收缩血管、升高血压等作用以及明显的中枢兴奋作用。连续使用本品易产生快速耐受。

2.1.4.2. 克仑特罗 克仑特罗(氨哮素，克喘素，双氯喘胺，clenbuterol，spiropent) [37148-27-9] (**13**)，$C_{12}H_{18}Cl_2N_2O$，分子量277.18。4-氨基-3,5-二氯-$\alpha$-[[(1,1-二甲基乙基)氨基]甲基]苯甲醇{4-amino-3,5-dichloro-$\alpha$-[[(1,1-dimethylethyl) amino] methyl] benzene-methanol}。熔点109.1 C。其盐酸盐为白色或类白色结晶性粉末，无臭，无味。溶于水。



(**13**)

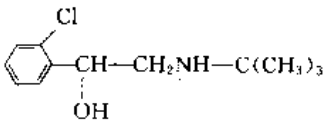
其制备方法如式 (13) 所示。



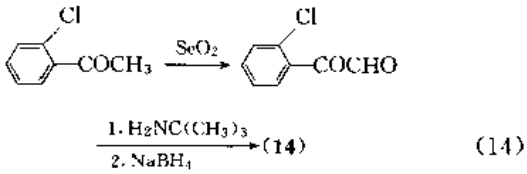
(13)

本品为强效选择性$\beta_2$-受体兴奋剂，其支气管扩张作用约为非诺特罗的25倍，沙丁胺醇的100倍，故剂量极小。对心血管系统影响很小。动物试验发现，本品对支气管道有明显增强纤毛作用的特性，能促进痰液的排出，有助于提高平喘疗效。

2.1.4.3. 妥洛特罗 妥洛特罗(叔丁氯喘通，丁氯喘，tulobuterol) [41570-61-0] (**14**)，$C_{12}H_{18}ClNO$，分子量277.73。2-氯-$\alpha$-[[(1,1-二甲基乙基)氨基]甲基]苯甲醇{2-chloro-$\alpha$-[[(1,1-dimethylethyl)amino]methyl] benzenemethanol}。熔点89～91 C。其盐酸盐为白色结晶性粉末，无臭，味苦。溶于水。



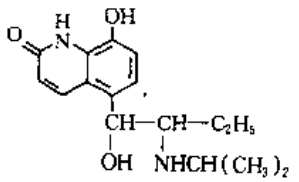
(**14**)



(14)

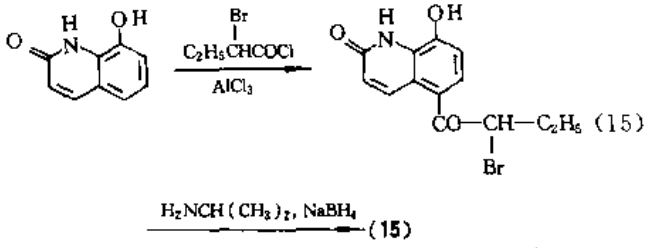
本品为长效选择性$\beta_2$受体兴奋剂。其支气管扩张作用较强，对心脏的不良作用小。作用时间较异丙肾上腺素长10倍，且无蓄积性。

2.1.4.4. 丙卡特罗 丙卡特罗(扑哮息敏，异丙喹喘宁，美喘清，procaterol) [72332-33-3] (**15**)，$C_{16}H_{22}N_2O_3$，分子量290.37。8-羟基-5-[1-羟基-2-[(1-甲基乙基)氨基]丁基]-2-(1*H*)-喹啉酮{8-hydroxy-5-[1-hydroxy-2-[(1-methylethyl) amino] butyl]-2-(1*H*)-quinolinone}。熔点141～142 C。



(**15**)

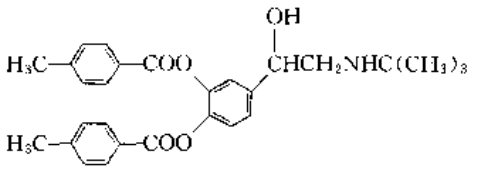
制备方法如式 (15) 所示。



$H_2NCH(CH_3)_2$, $NaBH_4$ (15)

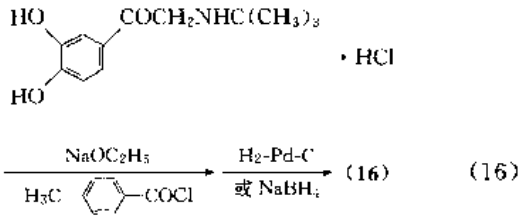
本品为强效选择性 $\beta_2$-受体兴奋剂，对 $\beta_2$-受体的选择性优于沙丁胺醇，且作用较持久。

2.1.4.5. 比托特罗　比托特罗（双甲苯喘定，bitolterol）[30392-40-6]（16），$C_{28}H_{31}NO_5$，分子量 461.57。α-[(叔丁氨基)甲基]-3,4-二羟基苄醇 3,4-二对甲苯甲酸酯｛α-[(*tert*-butylamino)methyl]-3,4-dihydroxybenzyl alcohol 3,4-di-*p*-toluate｝。熔点 80～84 C。其烷磺酸盐为白色结晶，无臭，溶于水。



(16)

制备方法如式（16）所示。



本品为选择性 $\beta_2$-受体兴奋剂，对心脏影响较小。

## 2.2. 黄嘌呤衍生物[10,14,15]

黄嘌呤衍生物（xanthine derivatives）亦称茶碱类药物，茶碱（1,3-二甲基黄嘌呤）是其代表药。早在 20 年代就成功地用于哮喘的治疗，目前也是治疗哮喘的重要药物。临床常用的制剂有 3 种。

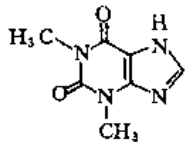
（1）一种是茶碱与不同盐或碱基结合，使水溶性增加，如氨茶碱（aminophylline）为茶碱与乙二胺基复盐；胆茶碱（cholinophylline）为茶碱与胆碱复盐。

（2）茶碱 *N*-7 位不同基团取代的衍生物，如丙羟茶碱（proxyphylline）、二羟丙茶碱（diprophylline）等，水溶性增加，但半衰期短，临床疗效不如茶碱；新一代 *N*-3 位取代的衍生物如恩丙茶碱（enprofylline）[16]，对腺苷受体无拮抗作用、副作用较少，可能取代茶碱。

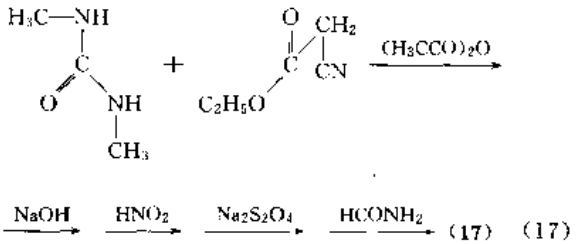
（3）慢释放制剂，如长效氨茶碱片、茶喘平、slophylline、phyllocontin 等，作用时间长，每日给药 2 次；还有茶碱超缓释剂 uniphyl，每日 1 次即可。这类慢释制剂适用于慢性哮喘病例。

### 2.2.1. 茶　碱

茶碱（theophylline）[58-55-9]（17），$C_7H_8N_4O_2$，分子量 180.17。1,3-二甲基黄嘌呤（1,3-dimethylxanthine）。熔点 270～274 C。白色结晶性粉末，无臭，味苦，微溶于水，易溶于稀酸、稀碱液。



(17)

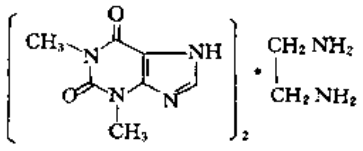


(17)　(17)

本品有较强的支气管平滑肌松弛作用，并具强心、利尿、扩张冠状动脉及兴奋中枢神经系统等作用。口服吸收差，毒性大，对胃粘膜有刺激性，故目前多采用其水溶性衍生物如氨茶碱等。

### 2.2.2. 乙二胺茶碱

乙二胺茶碱（氨茶碱，theophylline，ethylenediamine，aminophylline）[317-34-0]（18），$C_9H_{16}N_6O_2$，分子量 420.44。3,7-二氢-1,3-二甲基-1*H*-嘌呤-2,6-二酮与 1,2-乙二胺的复合物（3,7-dihydro-1,3-dimethyl-1*H*-purine-2,6-dione compd. with 1,2-ethane diamine）。

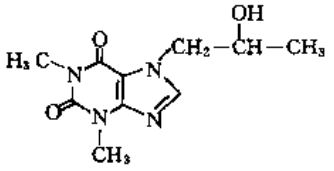


(18)

本品作用与茶碱相同，但因溶解度大（为茶碱的 20 倍），作用迅速，为一常用的平喘药。

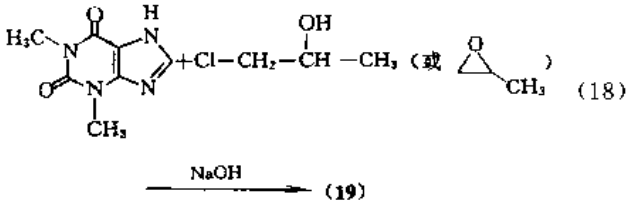
### 2.2.3. 丙羟茶碱

丙羟茶碱（proxyphylline） [603-00-9] （**19**），$C_{10}H_{14}N_4O_3$，分子量238.25。3,7-二氢-7-(2-羟丙基)-1,3-二甲基-1氢-嘌呤-2,6-二酮[3,7-dihydro-7-(2-hydroxypropyl)-1,3-dimethyl-1*H*-purine-2,6-dione]。熔点135～136 C。白色结晶性粉末，无臭，味苦。易溶于水，对弱酸、弱碱稳定。



**(19)**

制备方法如式（18）所示。

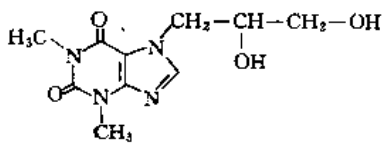


(18)

本品作用与茶碱相似，但其支气管扩张作用和冠脉扩张作用较强，而强心作用和中枢兴奋作用较弱，因此对心脏和中枢神经系统的不良反应较小。对胃粘膜刺激性亦小。

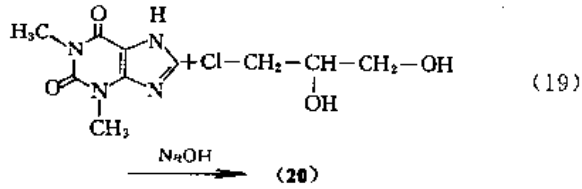
### 2.2.4. 二羟丙茶碱

二羟丙茶碱（喘定，甘油茶碱，diprophylline，dyphylline）[479-18-5]（**20**），$C_{10}H_{14}N_4O_4$，分子量254.25。7-(2,3-二羟基丙基)-3,7-二氢-1,3-二甲基-1*H*-嘌呤-2,6-二酮[7-(2,3-dihydroxypropyl)-3,7-dihydro-1,3-dimethyl-1*H*-purine-2,6-dione]。熔点158 C。白色结晶性粉末，几乎无臭，味苦，易溶于水。



**(20)**

制备方法如式（19）所示。

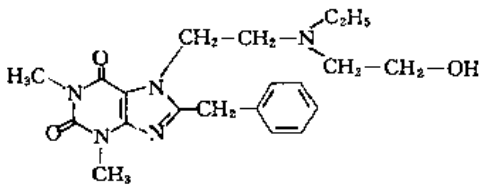


(19)

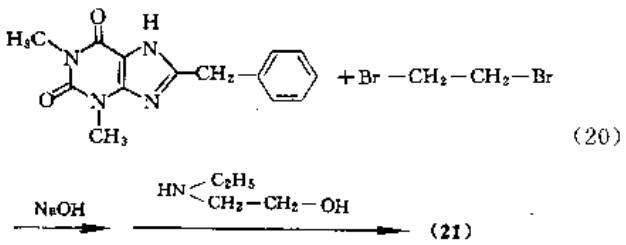
本品作用与氨茶碱相同，但对胃肠道刺激性较弱，口服耐受与吸收性均较好。也可肌注给药。

### 2.2.5. 巴米茶碱

巴米茶碱（苄乙胺茶碱，bamiphylline）[2016-63-9]（**21**），$C_{20}H_{27}N_5O_3$，分子量385.47。3,7-二氢-7-[*N*-乙基-2-(羟乙氨)乙基]-8-苄基-1,3-二甲基-1氢-嘌呤-2,6-二酮{3,7-dihydro-7-[*N*-ethyl-2-(hydroxyethylamino)ethyl]-8-benzyl-1,3-dimethyl-1*H*-purine-2,6-dione}。熔点80～85.5 C。



**(21)**



(20)

本品是茶碱的衍生物，作用与茶碱、氨茶碱相同，但对胃粘膜刺激性小。

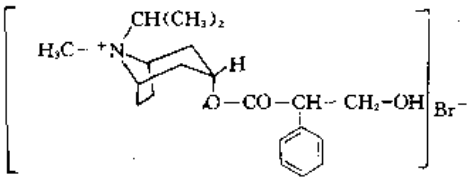
## 2.3. 抗胆碱药

抗胆碱药（anticholinergic agents）在临床应用的历史很长，早在17世纪就有吸入曼陀罗烟雾来治疗哮喘的记载，此后，抗胆碱药作为支气管扩张药普遍应用于临床，但后来逐渐被β-受体激动剂替代，近年来又重新受到重视，这是由于认识到胆碱能神经在哮喘发病过程中的重要性，以及新合成的抗胆碱药其选择性更高、副作用更少之故。另外，与β-受体激动剂或茶碱类合用有协同作用[17~19]。

胆碱受体分为毒蕈碱受体（M-受体）和烟碱受体（N-受体）。作为支气管扩张剂而应用于临床的抗胆碱药是指抗 M-受体的药物。如阿托品、异丙托品、氧托品、异丙东莨菪碱等，但选择性不高，对各种 M 亚型受体即对 $M_1$、$M_2$ 和 $M_3$ 受体均有拮抗作用，其中 $M_2$-受体系自身受体，起负反馈而抑制乙酰胆碱（acetyl choline，Ach）的释放，$M_2$-受体的阻断致支气管收缩而对患者不利，因此多数非选择性 M-受体拮抗药，疗效不很好或偶产生反常的反射性支气管收缩现象。这里仅介绍异丙托品、氧托品。今后发展选择性更高的 $M_3$-受体拮抗药是创新药的一途径[20]。

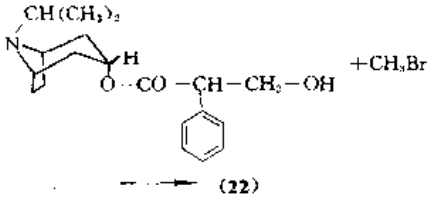
### 2.3.1. 异丙托溴胺

异丙托溴胺（异丙托品，ipratropium bromide）[22254-26-6]（**22**），$C_{20}H_{30}BrNO_3$，分子量 412.38。（8*γ*）-3*α*-羟基-8-异丙基-1*αH*，5*αH*-托品溴化胺［（8*r*）-3*α*-hydroxy-8-isopropyl-1*αH*，5*αH*-tropanium bromide(±)-tropate］。熔点 230～232 C。白色结晶，味苦，溶于水。



(22)

制备方法如式（21）所示。

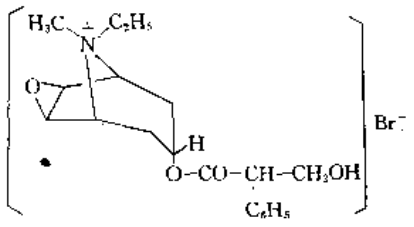


(21)

本品抗胆碱作用较阿托品强 1.4～2 倍，对支气管平滑肌具有较高选择性。

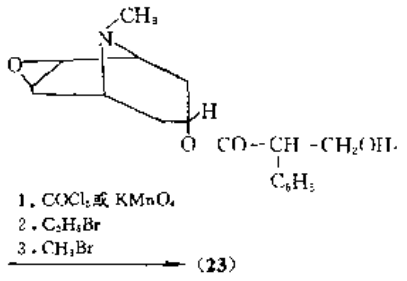
### 2.3.2. 氧托溴胺

氧托溴胺（氧托品，oxitropium bromide）[30286-75-0]（**23**），$C_{19}H_{26}BrNO_4$，分子量 412.33。9-乙基-7-（3-羟基-1-氧-2-苯丙氧基）-9-甲基-3-氧-9-氮鎓三环[3.3.1.$0^{2,4}$] 溴化壬烷（9-ethyl-7-（3-hydroxy-1-oxo-2-phenylpropoxy）-9-methyl-3-oxa-9-azoniatricyclo[3.3.1.$0^{2,4}$]nonane bromide）。熔点 203～204 C（分解）。



(23)

制备方法如式（22）所示。



(22)

其作用与异丙托溴胺相似，但本品为季胺盐，口服不易吸收，主要采用气雾吸入，对气道平滑肌具有较强的松弛作用，作用可维持 8h 以上，尤适用于儿童哮喘患者[17]。

### 2.4. 其　他[21～24]

除上述常用的三大类支气管扩张药外，还有多种对哮喘有一定疗效的药物，如钙通道阻断剂、钾通道激活剂、*α*-受体拮抗剂、维生素 $K_3$、硫酸镁、肝素等。

## 3. 抗炎药

哮喘是气道变态反应性炎症病变过程，实践证明，单纯应用支气管扩张药，只能控制哮喘的急性症状，而不能改变 BHR 和气道的炎症性病变，哮喘的病死率仍呈逐年增加的趋势。基于这一新认识，哮喘的治疗应确立抗炎治疗为主的治疗原则。这里的抗炎药（anti-inflammatory agents）是指非特异性抗炎药。凡能阻断或抑制炎症过敏过程的任一环节的药物，均可表现出一定的防治哮喘的效果。目前最有效的抗炎药仍是糖皮质激素类（glucocorticosteroids），可多环节阻断炎症过敏过程；色甘酸钠（DSCG）、酮替酚（ketotifin）等细胞稳定剂（或称炎症介质阻释剂），也是常用的抗炎抗过敏药，是有效的预防哮喘的药物，它们能阻止多种炎症细胞释放各种炎症过敏介质，以减轻炎症过程，当然，这类药对某些炎症介质

也有拮抗作用；炎症细胞已释放的各种炎症过敏介质如PAF、$TX_S$、$PG_S$、$LT_S$等，具有直接对抗的药物，如PAF拮抗剂、$TX_S$拮抗剂等；此外，还有免疫疗法(immunotherapy)，包括长期注射少量过敏原（如粉尘，螨注射液），具有对因治疗的特异性减敏疗法(hoposensitization)，和注射菌苗、核酸酪素、转移因子、抗原-抗体复合物等非特异性免疗治疗。

## 3.1. 糖皮质激素类

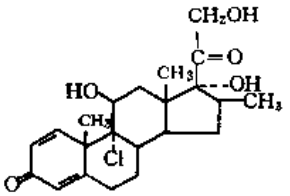
糖皮质激素类(gluco-corticosteroids)目前仍是最常用、最有效的抗炎药。已成为慢性哮喘的首选药物。可多环节阻断炎症、过敏反应，抑制迟发性哮喘反应（late asthmatic response，LAR）和降低BHR，抑制气道炎症的发展和促进气道上皮纤毛的再生等。在哮喘的长期治疗中效果最好，对哮喘持续状态或危重发作病例也是重要的抢救药物[25~28]。但全身应用副作用大，近十余年来采用局部活性大的吸入型的糖皮质激素，具有用量小、局部高效、作用时间长及副作用少等优点，已逐步取代全身应用的糖皮质激素。目前常用的吸入型的有倍氯米松(beclomethasone)，曲安西龙(triamcinolone)，氟尼缩松(flunisolide)以及最新推出的局部抗炎作用更强、副作用更小的布地奈德（budesonide)[29-30]，它们的局部抗炎作用与周身副作用的比较如表1所示。目前中国应用最多是倍氯米松，包括气雾吸入剂和干粉吸入剂。

表1 4种糖皮质激素作用的比较

| 结构式编号 | 药名 | 局部抗炎作用 | 周身副作用 | 局部/周身 |
|---|---|---|---|---|
| (27) | 布地奈德 (budesonide) | 1 | 1 | 1 |
| (24) | 倍氯米松 (beclomethasone) | 0.4 | 3.5 | 0.11 |
| (26) | 氟尼缩松 (flunisolide) | 0.7 | 12.8 | 0.05 |
| (25) | 曲安西龙 (triamcinolone) | 0.3 | 5.3 | 0.05 |

### 3.1.1. 倍氯米松

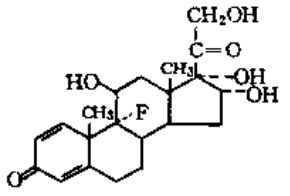
倍氯米松（必可松，氯地米松，beclomethasone）[4419-39-0]（**24**），$C_{22}H_{29}ClO_5$，分子量408.93。9-氯-11，17，21-三羟基-16-甲基孕甾-1，4-二烯-3，20-二酮(9-chloro-11，17，21-trihydroxy-16-methylpregna-1，4-diene-3,20-dione)。



(24)

### 3.1.2. 曲安西龙

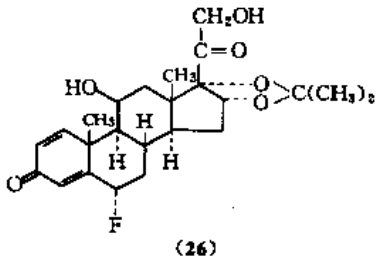
曲安西龙（曲安缩松，去炎舒松，triamcinolone）[124-94-7]（**25**），$C_{22}H_{27}FO_6$，分子量394.45。9-氟-11，16，17，21-四羟基孕甾-1，4-二烯-3，20-二酮(9-fluro-11，16，17，21-tetrahydroxypregna-1，4-diene-3，20-dione)。熔点269～271℃，$[\alpha]_D^{25}$ +75°（丙酮）。



(25)

### 3.1.3. 氟尼缩松

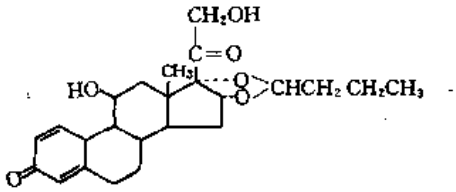
氟尼缩松（氟乐松，flunisolide）[3385-03-3]（**26**），$C_{24}H_{31}FO_6$，分子量434.51。6-氟-11，21-二羟基-16，17-[(1-甲乙基亚基)双氧]孕甾-1，4-二烯-3，20-二酮(6-fluoro-11，21-dihydroxy-16，17-[(1-methylethylidene) *bis* (oxy)]pregna-1，4-diene-3，20-dione)。



(26)

### 3.1.4. 布地奈德

布地奈德（布的松，丁地去炎松，budesonide），[51333-22-3]（**27**），$C_{25}H_{34}O_6$，分子量430.55。16，17-亚丁基双(氧)-11，21-二羟基孕甾-1，4-二烯-3，20-二酮[16，17-butylidene *bis* (oxy)-11，21-dihydroxypregna-1，4-diene-3，20-dione]。熔点221～232℃（分解），$[\alpha]_D^{20}$ +98.9°（二氯甲烷）。



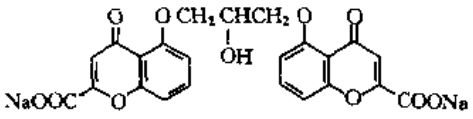
(27)

## 3.2. 介质阻释剂

介质阻释剂（mediator release inhibitors）指能抑制炎症、过敏反应各种介质的释放、防止哮喘发作的药物。可通过膜稳定作用，抑制细胞脱颗粒释放介质，或阻断传入神经传递从而抑制神经肽类的释放，或抗血管渗漏作用等作用而阻断介质的释放。有的药还兼可对抗已释放介质的作用而达到抗哮喘作用。本类药多用于抑制速发哮喘反应（immediate asthmatic response，IAR）或 LAR、BHR，预防哮喘的发作。包括色甘酸钠及同系物、酮替芬、曲尼司特等，此外，近来还研究了神经源性炎症阻断剂、嗜酸性粒细胞稳定剂、气道上皮细胞保护剂等[29,31]。

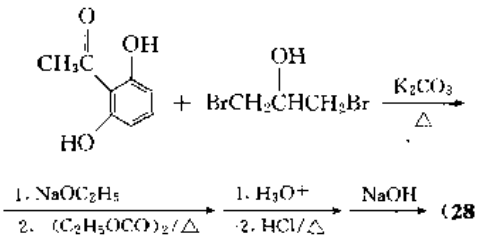
### 3.2.1. 色甘酸钠

色甘酸钠（咽泰，cromolyn sodium，disodium cromoglycate，DSCG）[15826-37-6]（**28**），$C_{23}H_{14}Na_2O_{11}$，分子量 468.38。5,5-(2-羟基三亚甲基二氧)-双-(4-氧-4*H*-色满烯-2-羧酸）二钠盐 [5,5-(2-hydroxytrime-thylene-dioxy)-*bis*-(4-oxo-4*H*-chromene-carboxylate)disodium]。熔点 241～242 C。



(28)

制备方法如式（23）所示。

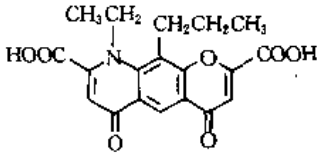


(28)　(23)

本品是最早用于预防哮喘的介质阻释剂，对 IAR、LAR 及 BHR 均有预防作用。其作用原理系膜稳定作用，抑制肥大细胞脱颗粒；抑制神经肽类的释放；抑制粒细胞、巨噬细胞的激活。对过敏性哮喘、运动性哮喘均有预防作用，是目前儿童哮喘首选的抗炎药。一般吸入气雾剂 2mg 或粉末剂 20～40mg[32～34]。

### 3.2.2. 奈多罗米

奈多罗米（nedocromil）[69047-73-6]（**29**），$C_{19}H_{17}NO_7$，分子量 270.55。9-乙基-6,9-二氢-4,6-二氧-10-丙基-4*H*-吡喃[3,2-g]喹啉-2,8-二羧酸（9-ethyl-6,9-dihydro-4,6-dioxo-10-propyl-4*H*-pyrano[3,2-g]quinoline-2,8-dicarboxylic acid）。熔点 298～300 C。

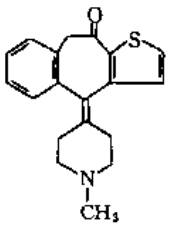


(29)

本品为 DSCG 类似物。可抑制多种炎性细胞的激活和释放介质。其抗炎作用为 DSCG 的 4～8 倍，吸入 2～4mg 可有效预防哮喘发作[35,36]。

### 3.2.3. 酮替芬

酮替芬（噻哌酮，ketotifen）[34580-14-8]（**30**），$C_{19}H_{19}NOS$，分子量 309.43。4,9-二氢-4(1-甲基-4-哌啶内鎓盐)-10*H*-苯并[4,5]七环[1,2-*b*]噻吩-10-酮（4,9-dihydro-4-(1-methyl-4-piperidinylidene)-10*H*-benzo[4,5]cyclohepta[1,2-*b*]thiophen-10-one）。熔点 152～153 C。

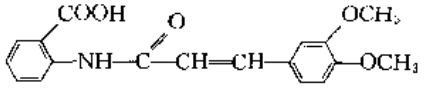


(30)

本品为口服广谱的预防哮喘和过敏性疾病的药物。疗效与 DSCG 相近，每次口服 1～2mg 可明显减少哮喘发作次数和严重程度。主要副作用是嗜睡，但小儿不明显，可长期口服[37,38]。

### 3.2.4. 曲尼司特

曲尼司特（利喘平，tranilast，rizaben）[39] [53902-12-8]（**31**），$C_{18}H_{17}NO_5$，分子量 327.35。2-[[3-(3,4-二甲氧苯基)-1-氧-2-丙烯基]氨基]苯甲酸[2-[[3-(3,4-dimethoxyphenyl)-1-oxo-2-propenyl] amino] benzoic acid]。熔点 211～213 C。



(31)

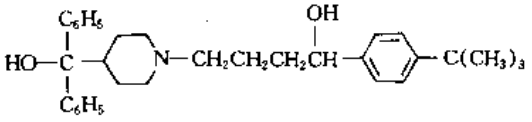
本品80年代用于临床，对哮喘和过敏性鼻炎有较好的防治效果，其疗效不逊于DSCG，且副作用小。

## 3.3. 介质拮抗剂

介质拮抗剂(mediator antagonists)指能对抗介质致哮喘作用的药物。现发现能引起或加重哮喘的介质很多，如组胺、白三烯(LT $D_4$、$C_4$ $E_4$等)、前列腺素(PG $D_2$、PG F2α)血栓素($TXA_2$)、血小板激活因子(PAF)、趋化因素、缓激肽、肺调节肽等。目前已发现有多种的特异性受体拮抗剂可有效地阻断其相关介质的作用，而起抗哮喘作用，但由于多种介质同时参与哮喘发病过程，故单一的介质拮抗剂的疗效受到一定的限制，加上多数正处于研究阶段或来源受限，如PAF拮抗剂[42,43]CV3988、BN52021、BN52065、$LTD_4$、$LTE_4$；受体阻断剂[42,43]FPL55712；5脂氧化酶抑制剂A-64077；$TXA_2$拮抗剂GR32191等不一一列举。而研究较多且较成熟的是新型抗组胺药[44~46]，如特非那定、阿斯咪唑、氮䓬司汀、西替立嗪以及氯雷他定等非镇静性新一代组胺$H_1$-受体拮抗剂，除抗组胺外，对LTs、PAF、PGs均有拮抗作用，并可抑制肥大细胞、巨噬细胞脱颗粒，降低BHR，被认为是类具有较强抗炎效应的药物，副作用少，已在北美临床上作为过敏性哮喘的首选药物[47~49]。

### 3.3.1. 特非那定

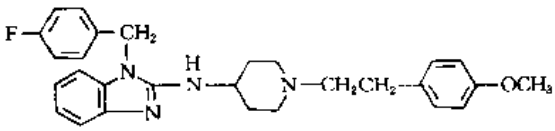
特非那定(terfenadine)[50] [50679-08-8] (**32**)，$C_{32}H_{41}NO_2$，分子量471.69。α-[4-(1,1-二甲乙基)苯]-4-(羟基二苯甲基)-1-哌啶丁醇{α-[4-(1,1-dime-thylethyl)phenyl]-4-(hydroxydiphenylmethyl)-1-piperidine-butanol}。熔点146.5~148.5℃。



(**32**)

### 3.3.2. 阿司咪唑

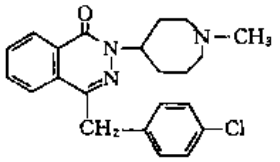
阿司咪唑(息斯敏，astemizole)[51] [68844-77-9] (**33**)，$C_{28}H_{31}FN_4O$，分子量458.59。1-[(4-氟苯基)甲基]-*N*-[1-[2-(4-甲氧苯基)乙基]-4-哌啶基]-1*H*-苯并咪唑-2-胺{1-[(4-fluorophenyl)methyl]-*N*-[1-[2-(4-methoxyphenyl)ethyl]-4-piperidinyl]-1*H*-benzimidazol-2-amine}。熔点149.1℃。



(**33**)

### 3.3.3. 氮䓬司汀

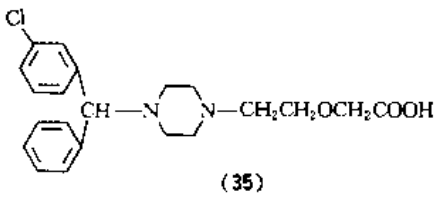
氮䓬司汀(azelastine)[52] [58581-89-8] (**34**)，$C_{22}H_{24}ClN_3O$，分子量381.91。4-[(4-氯苯基)甲基]-2-(六氢-1-甲基-1*H*-氮杂䓬-4-基)-1-(2*H*)-二氮杂萘酮{4-[(4-chlorophenyl)methyl]-2-(hexahydro-1-methyl-1*H*-azepin-4-yl)-1(2*H*)-phthalazinone}。



(**34**)

### 3.3.4. 西替立嗪

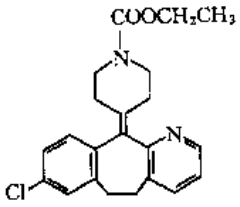
西替立嗪(cetirizine)[53] [83881-51-0] (**35**)，$C_{21}H_{25}ClN_2O_3$，分子量388.89。2-[4-[(4-氯苯基)苯甲基]-1-哌嗪]乙氧基]醋酸{2-[4-[(4-chlorophenyl)phenylmethyl]-1-piperazinyl]ethoxy]acetic acid}。熔点110~115℃。



(**35**)

### 3.3.5. 氯雷他定

氯雷他定(loratadine)[54] [79794-75-5] (**36**)，$C_{22}H_{23}ClN_2O_2$，分子量382.89。4-(8-氯-5,6-二氢-11*H*-苯[5,6]7环[1,2-*b*]吡啶-11-内鎓盐)1-哌啶羧酸乙酯{4-(8-chloro-5,6-dihydro-11*H*-benzo[5,6]cyclohepta[1,2-*b*]pyridin-11-ylidene)-1-piperidinecarboxylic acid ethyl ester}。熔点134~136℃。



(**36**)

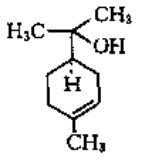
## 4. 平喘中草药

具有平喘作用的中草药很多，主要的中草药或其提取物有：艾叶油、樟叶油、苦甘草、苦参、山苍子油、芸香草、洋金花、热参、胡颓叶、牡荆油、菱目、少年红、七叶莲和全叶青兰等。这些药物大多数疗效确切、作用持久、不良反应小、药源充足、成本低廉等特点，一般优于合成药物，这是中国发掘、提高中草药所取得的胜利成果。重点介绍如下。

### 4.1. 挥发油类

#### 4.1.1. 艾叶挥发油

艾叶挥发油为菊科艾属植物阿及艾叶（*Artemisia argyi* Lévl. et Vant.）的挥发油，其平喘作用有效成分有 α-萜品烯醇、桉叶素（见樟叶油）、β-石竹烯、蒿醇等[55]。其中 α-萜品烯醇（α-terpineol）[98-55-5]（**37**），$C_{10}H_{18}O$，分子量 154.24。α,α,4-三甲基-3-环己烯-1-甲醇（α,α,4-trimethyl-3-cyclohexene-1-methanol）。*dl* 型沸点 81～82 C，无色液体。



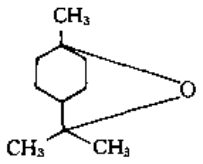
(37)

艾叶油是平喘中草药中疗效较好的一种，已收载国家药典。其平喘主要有效成分为 α-萜品烯醇，对气道平滑肌有较强的直接松弛作用；还具有较强的抗过敏作用；拮抗 5-羟色胺、慢反应物质的作用及抑制肺组织释放 SRS-A 等作用。气雾吸入平喘有效率达 90%，且不引起心率加快等心脏反应，其药源充分，成本低廉[56]。

#### 4.1.2. 樟叶挥发油

樟叶油（喘必舒）[57]为樟科植物樟树［*Cinnamomum camphora*（L.）Presl.］叶的挥发油，其平喘有效成分有桉油素及萜品烯醇（见艾叶油）等。桉油素（桉油精、桉叶素、桉树脑，eucalyptol）[470-82-6]（**38**），$C_{10}H_{18}O$，分子量 154.24。1,3,3-三甲基-2-氧代二环[2.2.2]辛烷［1,3,3-trimethyl-2-oxabicyclo［2.2.2］octane］。沸点 176～177 C，无色或极微黄澄明液体，几乎不溶于水，能与乙醇、乙醚混溶。

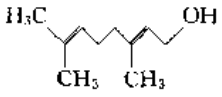
樟叶油能松弛气道平滑肌而产生显著的平喘作用，还有一定的止咳、祛痰作用。用于治疗支气管哮喘和支气管炎。



(38)

#### 4.1.3. 山苍子挥发油

山苍子油（山鸡椒）[60]为樟科植物山鸡椒［*Litsea cubeba*（Lour.）Pers.］果实之挥发油，其主要平喘有效成分香叶醇（牻牛儿醇，geraniol）［106-24-1］（**39**），$C_{10}H_{18}O$，分子量 154.24。3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-醇（3,7-dimethyl-2,6-octadien-1-ol），沸点 229～230 C（757mmHg），114～115 C（12mmHg），为黄色或淡黄透明油状液体。

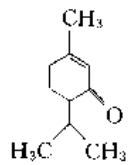


(39)

本品有较显著的平喘作用，还有抗过敏作用和一定的镇咳、祛痰、抑菌作用。用于支气管哮喘和慢性支气管炎、疗效良好。

#### 4.1.4. 芸香草挥发油

芸香草（臭草，胡椒酮）[61]为禾本科植物芸香草［*Cymbopogon distans*（Nees）A. Camus］的茎叶，其挥发油中平喘主要成分为胡椒酮（piperitone）［89-81-6］（**40**），$C_{10}H_{16}O$，分子量 152.23。3-甲基-6-（1-甲基乙基）-2-环己烯-1-酮［3-methyl-6-（1-methylethyl）-2-cyclohexene-1-one］。*dl* 型的沸点 232～233 C，不溶于水，溶于乙醇和油，其亚硫酸氢钠胡椒酮，水溶性增大。



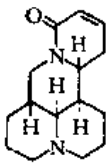
(40)

本品具有显著扩张支气管作用，且有一定的祛痰、止咳作用，对链球菌、肺炎球菌和金黄色葡萄球菌等也有抑制作用，适用于治疗支气管哮喘和支气管炎。

## 4.2. 生物碱类

### 4.2.1. 苦甘草

苦甘草(苦豆根、苦豆子)为豆科植物苦豆子(*Sophora alopecuroides* L.)的根。其根中含有槐根碱(槐果碱。sophocarpine)等多种生物碱。槐根碱[6483-15-4](**41**),$C_{15}H_{22}N_2O$,分子量246.6。苦参碱-15-酮,13,14-二脱氢(matridin-15-one,13,14-didehydro-)。其含结晶水合物的熔点54～55℃,白色针状结晶,无水物熔点81～82℃。$[\alpha]_D^{18}$ −29.44°(乙醇)。

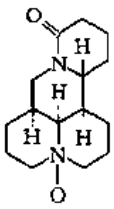


(**41**)

本品有较好的平喘作用,有效率80～90%,还有一定的镇咳和抗癌作用。

### 4.2.2. 苦 参

苦参(地槐、苦骨)[59]为豆科植物苦参(*Sophora flavescens* Ait.)的根,含有苦参碱、氧化苦参碱和槐根碱(见苦甘草)等有效成分。氧化苦参碱(oxymatrine)[16837-52-8](**42**),$C_{15}H_{24}N_2O_2$,分子量264.36。苦参碱-15-酮,1-氧化物(matridin-15-one,1-oxide)。熔点208℃,$[\alpha]_D^{19}$ −47.7°(乙醇)。易溶于水。

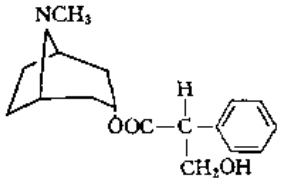


(**42**)

苦参煎剂有平喘作用,其中氧化苦参碱和槐根碱平喘作用更显著,临床对支气管哮喘和支气管炎有一定疗效。

### 4.2.3. 洋金花

洋金花(曼陀罗花,弥陀花,醉仙桃)[61]为茄科植物白曼陀罗(*Datura metel* L.)或毛曼陀罗(*Datura innoxia* Mill)的干燥花,其总生物碱主要有莨菪碱和东莨菪碱。莨菪碱在水溶液中即转化为消旋体阿托品。莨菪碱(天仙子胺,hyoscyamine)[101-31-5](**43**),$C_{17}H_{23}NO_3$,分子量289.36。α-(羟甲基)苯乙酸8-甲基-8-氮杂二环[3.2.1]八-3-基酯{α-(hydroxy methyl)benzeneacetic acid 8-methyl-8-azabicyclo[3.2.1]oct-3-yl ester}。四方细针状结晶(乙醇)。熔点108.5℃,溶于乙醇、氯仿和苯,微溶于水和乙醚。$[\alpha]_D^{20}$ −21°(乙醇)。



(**43**)

本品具有平喘、镇静、镇痛、祛风湿等作用,气雾吸入或口服、肌注用于支气管哮喘、慢性支气管炎、肌肉疼痛及失眠等。

### 4.2.4. 热 参

热参(华山参、秦参)为茄科植物华山参(*Physochlaina infundibularis* Kuang)的根。主要含有莨菪碱(见洋金花)等生物碱。

具有平喘、抗组织胺、镇咳、祛痰及轻度降压等作用。用于慢性支气管炎、肺气肿等。

## 参考文献


[1] Barnes, P. J., *J. Allergy Clin. Immunol.*, **83** (6), 1013 (1989).

[2] Hogg, J. C. et al., *Am. Rev. Respir. Dis.*, **143**, S39 (1991).

[3] Chung, K. F., *Thorax*, **41**, 657 (1986).

[4] Lee, T. H., *Am. Rev. Respir. Dis.*, **145** (2), (part2), S 58 (1992).

[5] Norn, S. et al., *Allergy*, **43** (6), 401 (1988).

[6] 崔德健,国外医学·内科分册,**18** (5),193 (1991).

[7] Barnes, P. J., *N. Engl. J. Med.*, **321** (22), 1517 (1989).

[8] Pattemore, P. K. et al., *Am. Rev. Respir. Dis.*, **145** (2Pt1), 498 (1992).

[9] Cochrane, G. M., *Lung*, **168** (suppl.), 66 (1990).

[10] Grassi, V. et al., *Eur. Respir. J.*, **6** (suppl.), 551s (1989).

[11] Rabe, K. F. et al., *Respir. Med.*, **85** (1), 5 (1991).

[12] Barnes, P. J. et al., *Trends pharmacol. Sci.*, **13** (1), 20 (1992).

[13] Morley, J., *Eur. Respir. J.*, **3** (2), 228 (1990).

[14] Pauwels, R. A., *J. Allergy Clin. Immunol.*, **83** (2Pt2), 548 (1989).

[15] Poe, R. H. et al., *Geriatrics*, **46** (4), 55 (1991).

[16] Persson, C. G. A., *J. Allergy Clin. Immunol.*, **78**, 817 (1986).
[17] Silverman, M., *Lung*, **168** (suppl.), 304 (1990).
[18] Chapman, K. R., *Lung*, **168** (suppl.), 295 (1990).
[19] Berdel, D. et al., *Acta Paediatr. Sin.*, **30** (6), 378 (1989).
[20] Barnes, P. J., *Thorax*, **44**, 161 (1989).
[21] 陈萍，临床内科杂志，**8** (3)，3 (1991)。
[22] Black, J. L. et al., *Thorax*, **45**, 213 (1990).
[23] 王山泽，国外医学·内科分册，**18** (5)，198 (1991)。
[24] O'Dennell, S. R., *Agents Actions*, **23** (suppl.), 217 (1988).
[25] Nelson, R. P. et al., *South Med. J.*, **81** (6), 761 (1988).
[26] Djukanovic, R. et al., *Am. Rev. Respir. Dis.*, **145**, 669 (1992).
[27] Kelly, H. W. et al., *D. I. C. P.*, **25** (1), 72 (1991).
[28] Hill, M. R. et al., *D. I. C. P.*, **25** (9), 993 (1991).
[29] Johnson, C. E., *Drug Intell. Clin. Pharm.*, **21** (10), 784 (1987).
[30] Turpeinen, M. et al., *J. Allergy Clin. Immunol.*, **88** (3Pt1), 384 (1991).
[31] Church, M. K., *Agents Actions*, **28** (suppl.), 349 (1989).
[32] Patalano, F. et al., *Eur. Respir. J.*, **6** (suppl.), 556s (1986).
[33] McFadden, E. R., Jr., *Chest*, **94** (1), 181 (1988).
[34] Hoag, J. E. et al., *Ann. Allergy*, **66** (1), 53 (1991).
[35] Ruggieri, F. et al., *Eur. Respir. J.*, **6** (suppl.), 568s (1989).
[36] Rainey, D. K., *Eur. Respir. J.*, **6** (suppl.), 561s (1989).
[37] Grant, S. M. et al., *Drugs*, **40** (3), 412 (1990).
[38] Nabe, M. et al., *Allergy proc.*, **12** (4), 267 (1991).
[39] US 3940422 (1976), Harita, Kozaburo et al..
[40] Meade, C. T. et al., *Am. Rev. Respir. Dis.*, **143** (3Pt2), S79 (1991).
[41] Hosford, D. et al., *Crit. Rev. Ther. Drug Carrier Syst.*, **7** (3), 261 (1990).
[42] Barnes, N. C. et al., *Agents Actions*, **28** (suppl.), 305 (1989).
[43] Finnerty, J. P. et al., *Am. Rev. Respir. Dis.*, **145**, 746 (1992).
[44] Rafferty, P., *J. Allergy Clin. Immunol.*, **84** (4Pt2), 647 (1990).
[45] Collins, W. C., *J. Asthma*, **24** (1), 55 (1987).
[46] Holgate, S. T. et al., *J. Allergy Clin. Immunol.*, **83** (2Pt2), 537 (1989).
[47] Rafferty, P. et al., *J. Allergy Clin. Immunol.*, **84** (2), 144 (1989).
[48] Meltzer, E. D., *Ann. Allergy*, **64**, 183 (1990).
[49] Masuo, M. et al., *J. Pharmacol. Exp. Ther.*, **260** (3), 1300 (1992).
[50] US 3878217 (1975), Carr, A. A. et al..
[51] US 4219559 (1980), Mayer, K. H. et al..
[52] 王泽民主编，《当代结构药物全集》，5285页，北京科学技术出版社，北京，1993年。
[53] US 4525358 (1985), Baltes, E. et al..
[54] US 4282233 (1981), Vilani, F. J. et al..
[55] 上海医药工业研究院，医药工业，(10)，8 (1977)。
[56] 浙江医科大学药理，医药工业，(11)，5 (1977)。
[57] 林启寿，《中草药成分化学》，486页，科学出版社，北京，1977年。
[58] 江苏新医学院，中草药，**11** (8)，350 (1980)。
[59] 贵阳医学院药理教研组，《苦参研究资料汇编》，34页，贵州省防治慢性气管炎办公室，1979年。
[60] 浙江省香叶醇协作组，中成药研究，(1)，16 (1980)。
[61] 王浴生主编，《中药药理与应用》，496～500页，801～815页，人民卫生出版社，北京，1983年。

## 基本参考文献

1. Buckle, D. R. et al., "Development of Antiasthma Drugs", 1st ed., Butterworth and Co. Publishers Ltd., London, 1984.
2. 国家医药管理局中草药情报中心站编，《植物药有效成分手册》，人民卫生出版社，北京，1986年。
3. 上海医药工业研究院主编，《药品集·第三分册·镇咳、祛痰、平喘药物》，上海科学技术出版社，上海，1979年。
4. 徐叔云主编，《临床药理学》，人民卫生出版社，北京，1989年。
5. 优根珊编，《药物分类及药物学概要》，解放军出版社，北京，1988年。
6. 钟南山主编，《现代呼吸病学进展》，中国医药科技出版社，北京，1994年。

po
# 钋 Polonium 见放射性（天然放射性）。

po
钷 Promethium 见稀土元素。

puansuan
脯氨酸 Proline (2-Pyrrolidine Carboxylic Acid) 见氨基酸。

pu
镤 Protactinium 见锕系元素和锕系后元素。

putong guolinsuangai
普通过磷酸钙 Normal Calcinm Superphosphate 见磷酸、磷酸盐和磷肥。

pu
镨 Praseodymium 见稀土元素。

qigele-nata cuihuaji
齐格勒-纳塔催化剂 Ziegier-Natta Catalysts 见催化和催化剂；聚烯烃。

qibaoyao
起爆药 Primary Explosive 见炸药。

qigufenli

# 气固分离　Gas-Solid Separation

时铭显　石油大学（北京）


1. **概述**…… 831
2. **重力及惯性分离**…… 832
2.1. 重力沉降器…… 832
2.2. 惯性分离器…… 833
3. **旋风分离**…… 833
3.1. 基本原理…… 834
3.2. 设计计算…… 835
3.2.1. 捕集效率…… 835
3.2.2. 压降…… 835
3.3. 性能与应用…… 835
3.3.1. 切向进口式旋风分离器…… 835
3.3.2. 多管式旋风分离器…… 836
3.3.3. 旋流式分离器…… 836
4. **过滤分离**…… 837
4.1. 除尘机理…… 837
4.2. 空气过滤器…… 838
4.2.1. 结构型式…… 838
4.2.2. 性能计算…… 838
4.3. 表面过滤器…… 839
4.3.1. 过滤特性…… 839
4.3.2. 滤料…… 840
4.3.3. 结构型式…… 840
4.4. 颗粒层过滤器…… 840
4.4.1. 性能计算…… 840
4.4.2. 结构型式…… 841
5. **湿式洗涤捕集**…… 842
5.1. 湿法捕集机理…… 842
5.2. 结构型式…… 842
5.2.1. 喷淋洗涤器…… 842
5.2.2. 文氏管洗涤器…… 842
5.2.3. 冲击洗涤器…… 843
5.3. 性能计算…… 843
5.3.1. 捕集效率…… 843
5.3.2. 压降…… 844
6. **电除尘**…… 844
6.1. 基本原理…… 844
6.1.1. 气体的电离与导电过程…… 844
6.1.2. 尘粒荷电与收尘…… 845
6.1.3. 电除尘效率与影响因素…… 845
6.2. 结构型式…… 845
6.3. 设计参数…… 846
7. **气固分离的工业应用**…… 847
**参考文献**…… 847
**基本参考文献**…… 848


## 1. 概　述

气固分离是一种重要的化工单元操作，广泛地用于化工、石油、冶金、电力、水泥、纺织、食品等工业以及环境保护工程中。

工业上实际应用的气固分离方法可归纳为机械力分离、电除尘、过滤分离和洗涤分离四大类。它们的基本特点及优缺点见表1。

表示气固分离设备的性能的主要指标是：捕集效率、压降、处理气量以及单位处理量的造价、操作费及使用寿命等，并以前两种为最主要的指标。

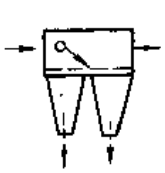
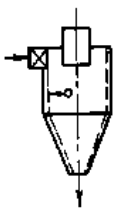
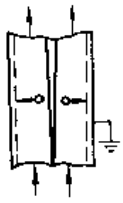
（1）捕集效率　对每台气固分离设备，捕集效率有两种表示方法：

a. 总效率　总效率的定义是：

$$\eta=\frac{\text{单位时间内捕集的粉料质量 } W_c}{\text{单位时间内进入分离设备内的粉料质量 } W_i}$$

若该分离设备的进入与排出气体的质量一样，则总效率

表1 气固分离方法与设备

| 分　类 | 机械力分离 | | | 电除尘 | 过滤分离 | 洗涤分离 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| |  |  |  |  |  | |
| 主要作用力 | 重力 | 惯性力 | 离心力 | 库仑力 | 惯性碰撞<br>拦截<br>扩散等 | 惯性碰撞<br>拦截<br>扩散 |
| 分离界面 | 流动死区 | 器壁 | 器壁 | 沉降电极 | 滤料层 | 液滴表面 |
| 排料 | 重力 | 重力 | 重力<br>气流曳力 | 振打 | 脉冲反吹或振打 | 液体排走 |
| 气速，m/s | 1.5～2 | 15～20 | 20～30 | 0.8～1.5 | 0.01～0.3 | 0.5～100 |
| 压降 | 很小 | 中等 | 较大 | 很小 | 中等 | 中等到较大 |
| 经济除净粒径，μm | ≥100 | ≥40 | ≥5～10 | ≥0.01～0.1 | ≥0.1 | ≥1～0.1 |
| 使用温度 | 不限 | 不限 | 不限 | 对温度敏感 | 取决于滤料 | 常温 |
| 造价 | 低 | 低 | 低 | 很高 | 高 | 中等 |
| 操作费 | 很低 | 很低 | 低 | 中 | 较高 | 中等到高 |

还可表示为：

$$\eta=1-\frac{C_0}{C_i} \tag{1}$$

式中　$C_0$——标准状况下，排出气体内含尘浓度，$g/m^3$；

$C_i$——标准状况下，入口气体内含尘浓度，$g/m^3$。

若捕集效率很高，还可用通过率来表示。通过率为：$P=1-\eta$。

b. 粒级效率　某个粒径为 $d_P$ 的颗粒的捕集效率称为该颗粒的粒级效率 $\eta(d_P)$，可表示为：

$$\eta(d_P)=1-\frac{C_0 f'_0}{C_i f'_i}=1-(1-\eta)\frac{f'_0}{f'_i} \tag{2}$$

式中　$f'_0$——排出气体所含粉料内该颗粒所占的质量分率；

$f'_i$——进入分离设备的粉料内该颗粒所占的质量分率。

所以总效率也可写为：

$$\eta=\sum_0^{\infty}\eta(d_P)f'_i=\int_0^{\infty}\eta(d_P)f_i\mathrm{d}(d_P)$$

$$=\int_0^1\eta(d_P)\cdot\mathrm{d}D_i \tag{3}$$

式中　$f_i$——进入分离设备的粉料内该颗粒的分布概率；

$D_i$——进入分离设备的粉料内该颗粒的筛下累积率。

(2) 压降　分离设备的进口与出口静压之差称为该设备的压降，一般可表示为：

$$\Delta P=\xi\frac{\rho_i v^2}{2} \tag{4}$$

式中　$\Delta P$——分离设备的压降，Pa；

$\rho_i$——进入设备状态下的流体密度，$kg/m^3$；

$v$——某种特征流体速度，m/s；

$\xi$——阻力系数，与分离设备的类型、结构、尺寸、表面粗糙度、计算流速所选取的截面以及雷诺数等有关。

## 2. 重力及惯性分离

### 2.1. 重力沉降器

重力沉降器是一种只依靠颗粒在重力场中发生的沉降作用而将颗粒从气流中分离出来的设备，典型结构见图1。含尘气流进入沉降器内，在横截面上平均流速为 $v$。粒径为 $d_P$ 的颗粒在垂直于气流速度的方向上作重力沉降，其终端沉降速度为 $U_{si}$，则其粒级效率可表示为：

$$\eta(d_P) = U_s \frac{L}{Hv} = U_s \frac{LB}{Q} \quad (5)$$

式中　$L$，$B$，$H$——沉降器的长、宽、高，m；

$U_s$——终端沉降速度，m/s；

$Q$——气体的体积流量，$m^3/s$。

所以在 $L$ 一定时，气流速度越小，沉降器高度越小，捕集效率就越高，但此时所需的沉降器宽度和长度就很大，并不经济。通常选用的气速 $v=0.3\sim2m/s$，压降约为几十帕斯卡。

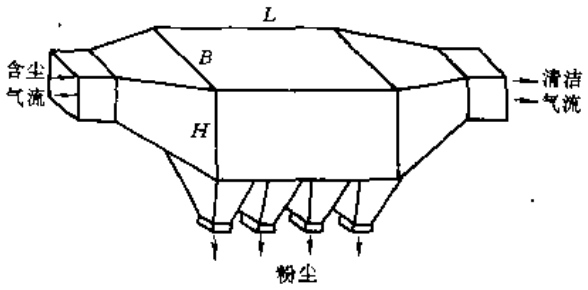



图 1　重力沉降器

## 2.2.　惯性分离器

在惯性分离器内，主要是使含尘气流急速转向，或冲击在挡板上再急速转向，其中颗粒由于惯性效应，其运动轨迹就偏离气流的弯曲流线，从而使两者分离。气流速度高，这种惯性效应就大，所以惯性分离器的体积可大为减小，而且可捕集到 40μm 的颗粒。惯性分离器的结构型式很多，但大体上有如下两大类。

(1) 无分流式惯性分离器如图 2 所示，结构较简单，但捕集效率不高。

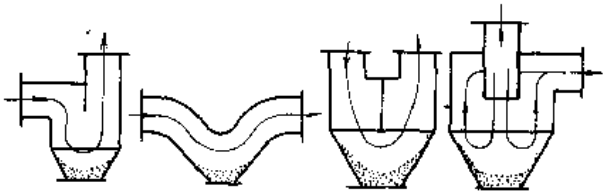


图 2　无分流式惯性分离器

(2) 分流式惯性分离器是将气流分成许多股，使每一股气流都有同样的较小回转半径及较大回转角，从而大大加强其惯性效应，这就要采用各种挡板结构。最典型的是图 3 所示的百叶窗式挡板，气流速度一般选用 12～15m/s。挡板还可做成如图 4 的形状，沿气流方向上设置挡板 3～6 排或更多，称为迷宫式惯性分离器，它的阻力只有 25～100Pa。用于水泥厂石灰石干燥窑的尾气除尘，入口气体中含尘浓度为 20～70g/m³，其中小于 10μm 颗粒占 38%，总效率可达 80～91%。图 4 上所附的粒级效率曲线是指锅炉飞灰而言的。

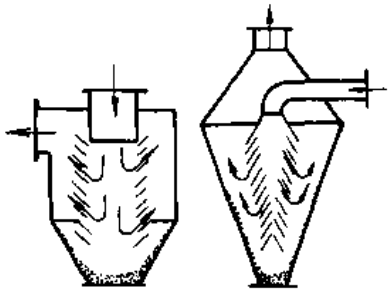
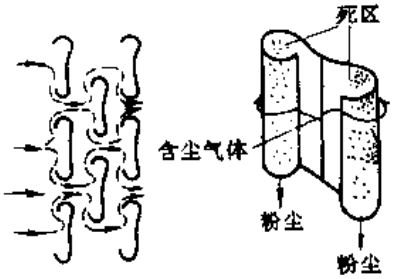
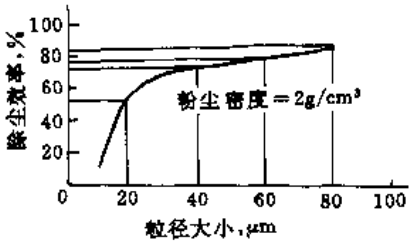


图 3　带百叶窗式挡板的分离器




a. 结构




b. 粒径与除尘效率关系

图 4　迷宫式惯性分离器

## 3.　旋风分离

含尘气体在作高速旋转运动中，其中的颗粒所受到的离心力要比其重力大几百倍至几千倍，所以可大大提高其捕集效率。实现气体高速旋转的方法有两类：一是气体通过某种入口装置而在器内产生旋转运动，利用这种原理的设备统称为旋风分离器。另一是依靠某种高速回转的机械，迫使其中的气体作旋转运动，利用这种原理的设备则称为离心机。在气固分离工程中，由于旋风分离器的结构简单，造价低，维护管理方便，运行可靠，体积紧

凑，又能耐很高的温度及较高的压力，可适应很高的含尘浓度，所以应用最广。但它的压降较高，对于小于 5～10μm 的微细颗粒的分离效率不高。

### 3.1. 基本原理

最常用的切向进口旋风分离器的示意见图 5。含尘气体自切向进入器内后呈双层旋流形式如图 6 所示。外层向下旋转，称外旋流；中心是向上旋转，称内旋流；两者的旋转方向相同。此外还有许多局部二次涡流，如顶板附近的纵向环流、排气管下口附近的短路流、排尘口附近的纵向环流等。测定这些气流运动可用五孔球探针、热线风速仪、激光多普勒测速仪及颗粒图象测速仪等，自

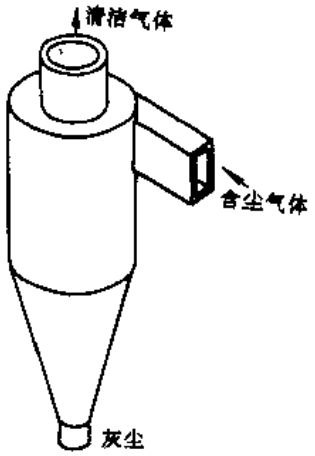



图 5　旋风分离器

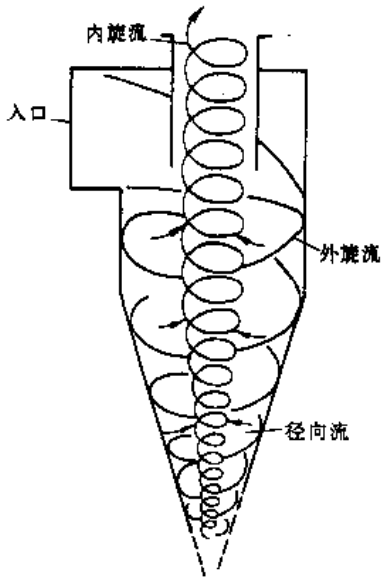



图 6　器内旋流运动

1949 年荷兰人 Ter Linden 首次测出这种流场[1]以来，已有许多研究工作的成果[2~9]，典型的三维速度分量的分布特点示于图 7。对颗粒分离有决定性作用的切向速度分布可用下式表示：

$$v_t r^n = c \tag{5a}$$

式中　$v_t$ ——切向速度，m/s；

$r$ ——半径位置，m；

$c$ ——常数；

$n$ ——指数，外旋流是准自由涡，$n=0.5\sim0.8$；内旋流是准强制涡，$n$ 为负数，$|n|<1$。

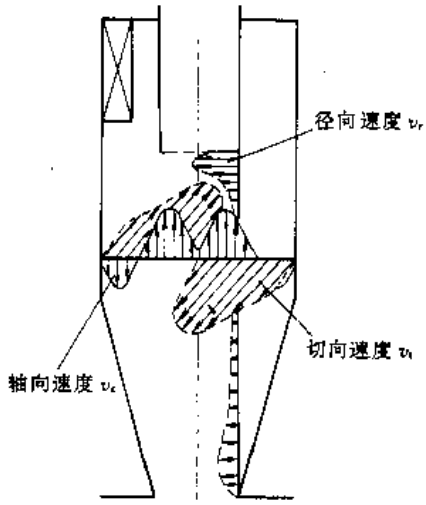



图 7　器内典型流场

其中的 $n$ 与 $c$ 值与旋风分离器的结构、尺寸与操作条件有关，主要靠实验决定[1~9]。内外旋流交界点半径 $r_i$ 在 $(0.5\sim0.75)\,r_t$ 间（$r_t$ 为排气管下口半径）。切向速度沿轴向很少变化，轴对称性也很好。

轴向速度 $v_z$ 沿径向的分布是外侧向下，内侧向上，其大小沿轴向的变化较大。到排尘口时，仍有约 20～30%的气量进入灰斗，把捕集下来的粉料甩掉后，又折返入分离器，故排尘口附近的气体流动状况较复杂。

径向速度 $v_r$ 要比切向与轴向速度小一个数量级，除中心涡核处是向外流动以外，绝大部分是向心流动。沿径向，向心径向速度的大小与半径位置成反比；沿轴向，在排气管下口与排尘口附近有相当大的向心径向速度，将颗粒曳带入向上的内旋流中而从排气管中逸出，对分离很不利。

在强旋流中，器内静压 $p$ 随半径的变小而急剧降低，中心涡核处静压低于入口静压，也低于排气管内平均静压，它的分布可近似写成：

$$p = \int \rho_t v_t^2 \frac{\mathrm{d}r}{r} \tag{6}$$

式中　$\rho_i$ ——流体密度，kg/m³；

$p$ ——器内静压，Pa。

粉料进入分离器后，就随气流一起作旋转运动，每个颗粒都受有离心力 $F_C$ 及向心气流的曳力 $F_D$。若 $F_C>F_D$，则该颗粒就会以一定速度移向器壁，向下螺旋运动而进入灰斗。若 $F_C<F_D$，则该颗粒就被向心气流曳带入向上内旋流中而从排气管逸出。因为 $F_C$ 与颗粒直径 $d_P$ 的立方及颗粒密度 $\rho_P$ 成正比，而 $F_D$ 一般只与颗粒直径 $d_P$ 的一次方成正比，所以颗粒越大越重，就越易被捕集。此外，细颗粒还受湍流扩散的影响，更容易被带入向上内旋流中而从排气管逸出。而粗颗粒又有与器壁的碰撞反弹等问题，所以有时也会在出口气体中发现粗颗粒。

## 3.2. 设计计算

### 3.2.1. 捕集效率

自上个世纪末旋风分离器问世以来，有关旋风分离的机理研究已有了许多发展。最早是“转圈理论”[10]，认为颗粒在器内旋转 $N$ 圈后便浮游到了器壁，就达到了100%的捕集效率。但此理论没有考虑向心气流曳带颗粒的影响，转圈数又不易确定，现已不推荐采用。50年代，Barth 又发展了“平衡轨道理论”[11]。任意颗粒均可从 $F_C=F_D$ 的关系中推算得其平衡轨道半径 $r_B$；若 $r_B=r_i$（内外旋流交界点半径），则此颗粒的粒级效率可定义为50%，其粒径称为“切割粒径 $d_{c50}$”，它的计算公式甚多[11~13]，形式大体如下：

$$d_{c50}=\frac{3}{2\omega_R}\sqrt{\frac{\mu D}{\rho_P V_i K_A \bar{H}_S}} \tag{7}$$

式中　$d_{c50}$ ——切割粒径，m；

$D$ ——分离器直径，m；

$K_A$ ——分离器横截面积与入口面积比；

$\bar{H}_S$ ——分离空间高度与分离器直径之比；

$\mu$ ——进入分离器的气体的粘度，Pa·s；

$\rho_P$ ——入口粉料的密度，kg/m³；

$V_i$ ——入口气速，m/s；

$\omega_R$ ——最大切向速度与入口气速之比，各种计算公式的差别主要在于此值的计算不同。

切割粒径小，表示该分离器的捕集效率高。但它不能直接计算粒级效率，颇为不便。

70年代，Licht 与 Leith 又提出了“横混模型”，认为在分离器内强湍流情况下，每一横截面上的颗粒浓度分布是均匀的，颗粒浮游到器壁边界层内就认为被捕集，由此可推导得粒级效率计算式为[14]：

$$\eta\ (d_P)\ =1-\exp\ [-2\ (C\psi)^{\frac{1}{2n+2}}] \tag{8}$$

式中　$C=10.2K_VK_A$；

$$\psi=\frac{(1+n)\ \rho_P d_P^2 v_i}{18\mu D};$$

$n$ ——外旋流速度指数；

$d_P$ ——该颗粒的粒径，m；

$K_V$ ——计算气流在分离器内平均停留时间的无因次数。

80年代，Dietz 提出了“分区横混模型”[15]，分为3个区，区间有颗粒质量交换。后来 Mothes 又分为4个区，考虑了颗粒的湍流扩散及排尘口的返混[16]，把上述粒级效率的计算方法又作了改进。时铭显等人[17]则提出了“旋风分离器结构尺寸分类优化设计方法”，其中的粒级效率计算采用了相似准数群关联式，可以包含更多的结构与操作参数。

### 3.2.2. 压　降

旋风分离器的压降主要由入口损失、进入排气管损失以及为平衡气体微团的离心力所需的压差等几部分组成。由于它是强湍流旋转流动，所以压降的一般表达式如式（4）所示，其中的阻力系数 $\xi$ 的计算公式很多[18~23]，最简单的是 Shepherd 与 Lapple 等人的公式[18]：

$$\xi=12.56(K_A\bar{d}_r^2)^{-1} \tag{9}$$

式中　$\bar{d}_r$ ——排气管下口直径与分离器直径之比。

这些计算公式都未考虑入口气体含尘浓度的影响，这方面的研究较少。时铭显等人在大量实验的基础上提出了如下计算方法[24]：

$$\Delta p=\left(\rho_g+\frac{C_i}{1000}\right)\frac{v_i^2}{2}-\xi_i\left(\frac{C_{i0}}{C_i}\right)^{0.045}\frac{\rho_g v_i^2}{2} \tag{10}$$

式中　$\rho_g$ ——入口状态下气体密度，kg/m³；

$C_i$ ——入口气体含尘浓度，g/m³；

$C_{i0}=10$g/m³；

$v_i$ ——入口气速，m/s；

$$\xi_i=8.54K_A^{-0.833}\bar{d}_r^{-1.745}\bar{D}^{0.161}Re_v^{0.036}-1$$

$$\bar{D}=D/1.0;$$

$$Re_v=\frac{\rho_g v_i D}{\mu};$$

$\mu$ 为气体在入口状态下的粘度，Pa·s；

$D$ 为分离器直径，m。

## 3.3. 性能与应用

### 3.3.1. 切向进口式旋风分离器

这是应用最广泛的一种，它的结构型式很多[25]，但

近期的研究工作表明[17]：采用尺寸的优化匹配比采用异形结构更为有利，所以趋向于采用简单的平顶、直切或蜗壳入口、长锥体等型式，关键的参数是 $K_A$、$\bar{d}_r$、$v_0$（$=4Q_i/\pi D^2$）等 3 个，此处 $Q_i$ 为进入分离器内气量（$m^3/s$）。选用大的 $K_A$ 值和小的 $\bar{d}_r$ 值，可以获得高效率；若再配以小的 $v_0$ 值，压降还可以变小，但分离器尺寸及金属用量将要增大。不同的用途与条件，这 3 个关键参数的选择与匹配也就不同。一般锅炉排烟除尘要求分离器压降不要超过 1000Pa，除尘效率在 85%以上，金属用量也不能过大，所以常用的 $K_A$ 值在 6 左右，$\bar{d}_r$ 在 0.5 左右，$v_0=2\sim3m/s$。而在有压力的高温流化床内回收昂贵的催化剂，就要以高效为主，采用 2～3 级串联运行，总压降可在 10kPa 左右，总效率要求在 99.99%以上，尺寸又不能太大，所以一般选用 $v_0=4m/s$ 左右，$\bar{d}_r$ 值可在 0.45～0.25 间，$K_A$ 值常在 4.7～7.5 间。这些高效旋风分离器的总高径比一般在 3.6～4 间，排尘口直径一般在（0.4～0.5）$D$ 之间。

### 3.3.2. 多管式旋风分离器

从前面的效率计算公式可知：分离器直径越小，它的切割粒径也越小，对细颗粒的捕集效率也越高，所以对于很大的处理气量，又要很高捕集效率的场合，往往采用许多小直径旋风管并联运行，有公用的进、排气室及灰斗，这就是多管式旋风分离器。图 8 是常温常压下的结构示意，图 9 是石油化工厂高温烟气净化用的多管式旋风分离器[26]。它们的性能主要取决于旋风管，常用型式有两种，见图 10。旋风管的直径有 50、100、150、250mm 等几种，用于燃煤锅炉及转窑排烟除尘，要求低阻，旋风管的截面气速 $v_0$ 就要小些，常用 3.5～4.5m/s；压降在 700～900Pa 间，切割粒径在 4～5μm 左右。用于石油化工高温烟气净化时，压降可高达 12～15kPa，于是截面气速可用 8～10m/s，在 650℃以上高温下，可除净大于 10μm 颗粒。

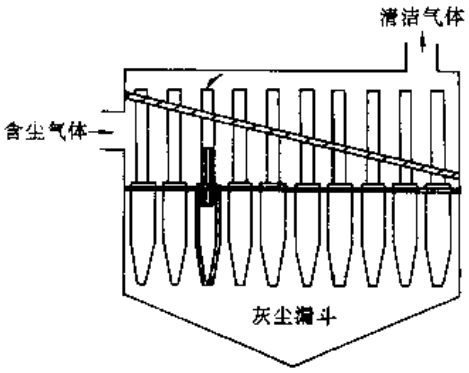



图 8　常温下多管旋风分离器

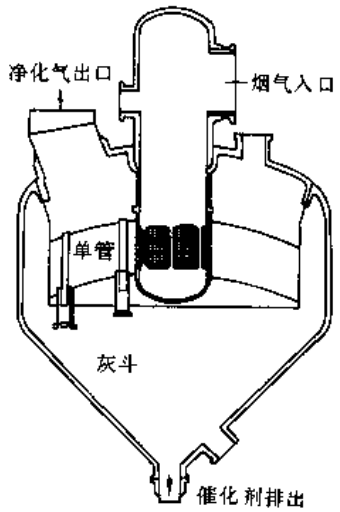



图 9　高温烟气用多管旋风分离器

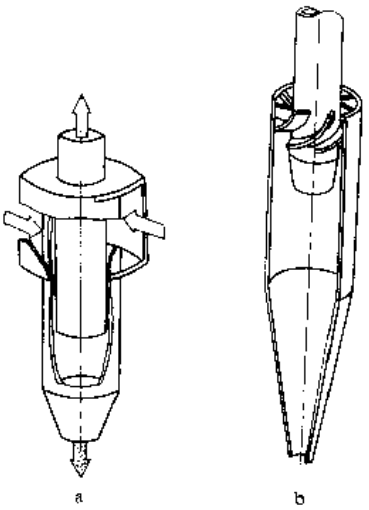



图 10　旋风管

a. 切向进气型；b. 轴向切气型

### 3.3.3. 旋流式分离器

如图 11 所示，含尘气从中间引入，经导向叶片转变成高速旋转气流，把其中颗粒甩向外缘。上部再引入向下旋转的二次风，使颗粒更快地甩向器壁，并被二次风带下，经排尘环隙而排入灰斗。这种结构可以消除排气管下 11 处的短路流，并减少灰斗返气的夹带返混，所以对细粉有较高的捕集效率[27,28]。

二次风一般采用洁净气，其量约为总气量的 50～70%。也可用待处理的含尘气，但效率就会低些。二次风的压降一般均较含尘气的压降为高，所以能耗要高于切向进口式旋风分离器。

旋流式分离器常用在允许压降较高的场合，可以基本除净大于 10μm 的颗粒。

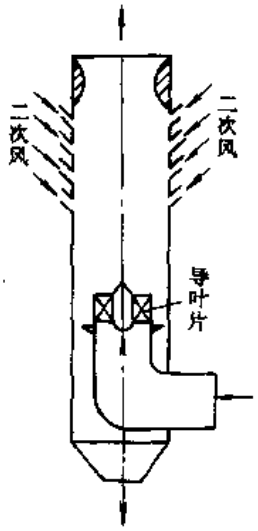



图 11　旋流式分离器

## 4. 过滤分离

### 4.1. 除尘机理

过滤就是利用多孔体从气体或液体中除去分散固体颗粒的净化过程。作为过滤器的多孔体材料，其结构可以是纤维状的、多孔状的、颗粒状的，或者是这些结构的组合体，统称为滤料。当流体夹带颗粒流过滤料中每个捕集体（圆柱或圆球）时，其捕集机理一般可如图 12 所示：当流体绕过捕集体时，流线要偏折，此时，其中较大颗粒由于惯性作用仍然向前作直线运动，于是就会偏离流线而撞到捕集体上，称为“惯性碰撞”效应。有些很小的颗粒则仍然跟随流线而运动，若此时颗粒半径小于流线到捕集体表面的距离，此种颗粒也会被捕集下来，称为“直接拦截”效应。更细微的颗粒虽远离捕集体，但在布朗扩散作用下，也有可能会撞到捕集体上，称为“扩散效应”。此外，若有外力作用，如重力、静电力等，则颗粒会产生沉降作用，也可能会撞到捕集体上。分别称为“重力沉降”、“静电吸引”等效应。可见，捕集机理是多种效应的综合，其影响因素有流速、粒径、温度、外力场等，是十分复杂的，它们的影响趋势可见图 13。一般在粒径很小时，以扩散效应为主；粒径大及流速高时，惯性效应的作用突出；拦截效应则介于上述两者之间。重力效应只在粗粒、低流速下有作用。在不加外电场时，静电效应不会太大。

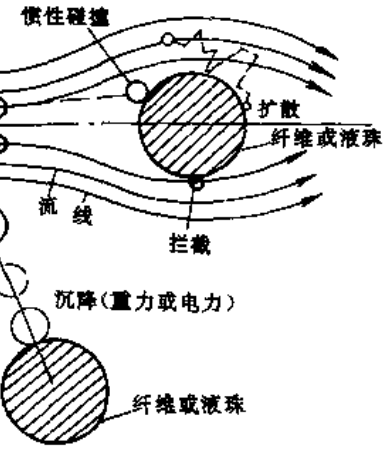



图 12　过滤捕集机理

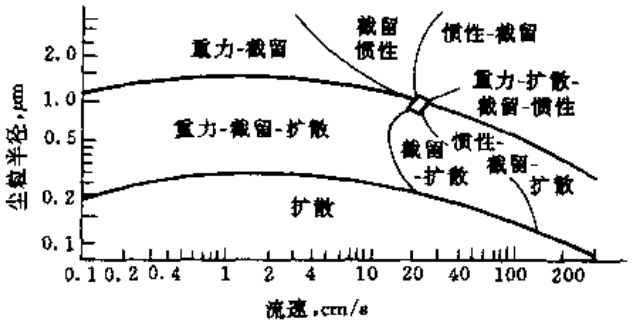



图 13　不同捕集机理起主导作用的区域（$d_f=10\mu m$）

与各种捕集效应有关的无因次参数见表 2，各种因素对这些无因次参数的影响趋势见表 3。

**表 2　与捕集效应有关的无因次参数**

| 符号 | 名　称 | 内　　容 | 相关的捕集效应 |
|---|---|---|---|
| $Re$ | 雷诺数 | $\rho_g v_0 d_f/\mu$ | 所有捕集效应 |
| $St$ | 惯性参数 | $C_u\rho_p d_p^2 v_0/18\mu d_f$ | 惯性碰撞 |
| $G$ | 重力参数 | $C_u\rho_p d_p^2 g/18\mu v_0$ | 重力沉降 |
| $K_E$ | 静电参数 | $\left(\frac{\varepsilon_C-1}{\varepsilon_C+1}\right)\Big/\left(\frac{C_u}{3\pi\mu d_p v_0}\right)$ | 静电吸引 |
| $Pe$ | 佩克勒数 | $v_0 d_f/D_{mp}$ | 布朗扩散 |
| $R$ | 拦截参数 | $d_p/d_f$ | 直接拦截 |
| $\alpha$ | 充填率 | $1-\varepsilon$ | 所有捕集效应 |

表中　$\rho_g$——入口状态下气体密度，$kg/m^3$；
$d_f$——捕集体直径，m；
$v_0$——某个截面上的气流速度，m/s；
$\mu$——入口状态下的气体粘度，Pa·s；
$C_u$——Cunningham 修正系数；
$\rho_p$——入口粉状密度，$kg/m^3$；
$\varepsilon_C$——捕集体的介电常数，C/（V·m）；
$D_{mp}$——颗粒的扩散系数；
$\varepsilon$——过滤床的空隙率。

表3 各因数对无因次参数的影响趋势

| 无因次参数 | 粒径 $d_P$ 增加 | 纤维径 $d_f$ 增加 | 气速 $v_0$ 增加 | 温度上升 | 压力升高 |
|---|---|---|---|---|---|
| $Re$ | | 变大 | 变大 | 变小 | 变大 |
| $St$ | 变大 | 变小 | 变大 | 不一定 | 稍变小 |
| $R$ | 变大 | 变小 | | | |
| $Pe$ | 变大 | 变大 | 变大 | 变小 | 变大 |
| $G$ | 变大 | | 变小 | 不一定 | 稍变小 |
| $K_E$ | 不一定 | 变小 | 变小 | 不一定 | 稍变小 |

## 4.2. 空气过滤器

空气过滤器主要用于室内通风换气或局部空气的净化，它的入口含尘浓度只有几十 $mg/m^3$ 以下，而滤速可高达 1m/s 左右。过滤时，尘粒进入并聚积于滤料层内，滤料不要清灰再生，但要定期更换。按过滤效率可分为4类，见表4。

表4 空气过滤器分类[29]

| 类别 | 效率，%（对 $d_P$=0.3μm 微粒） | 阻力 Pa | 特　点 | 滤　料 |
|---|---|---|---|---|
| 粗效 | <20 | ≤30 | 过滤 10～100μm 尘粒 | 粗、中孔泡沫塑料 |
| 中效 | 20～90 | ≤100 | 过滤 1～10μm 尘粒 | 中细孔泡沫塑料，玻纤 |
| 亚高效 | 90～99.9 | ≤150 | 过滤 1～5μm 尘粒 | 玻纤，棉短绒纤维 |
| 高效 | ≥99.91 | ≤200 | 过滤小于 1μm 尘粒 | 玻纤，合成纤维 |

### 4.2.1. 结构型式

空气过滤器有多种结构型式，常用的有如下几种。

(1) 填充层过滤器　在金属或纸板框架内填充玻璃纤维或其他纤维、动物毛等，表面夹以金属筛网或塑料孔板。所用纤维直径常为 20～50μm，充填密度为 $100kg/m^3$ 左右，可作粗效或中效过滤器。也可由几层不同直径纤维和不同填充密度的滤层组合成，可大大提高其容尘量，阻力也不会太大。

(2) 纸垫式过滤器　填充层的孔隙率一般都在90%以上，为了提高捕集效率，可将纤维层压实作成滤垫，或用湿法制浆作成滤纸，材料有玻璃纤维及合成纤维等。滤纸很薄，约在 0.3～2mm 之间，故要将它折叠成许多褶，各褶间用波纹板隔开，用矩形框架包住，如图14所示。高效滤纸过滤器有 0.3μm 级和 0.1μm 级两种，允许最高温度视纤维材料而定，最高不超过 150℃。

(3) 自动卷绕式空气过滤器　典型的结构示于图15，滤料是化纤卷材。过滤时，尘粒沉积在纤维层内，当阻力增大到一定值时，自动控制设备可启动电机，自动卷绕以更换洁净滤料，使通风系统可连续工作。滤料常用 10～25mm 厚的涤纶无纺布，是一种能处理大气量的中效过滤设备。

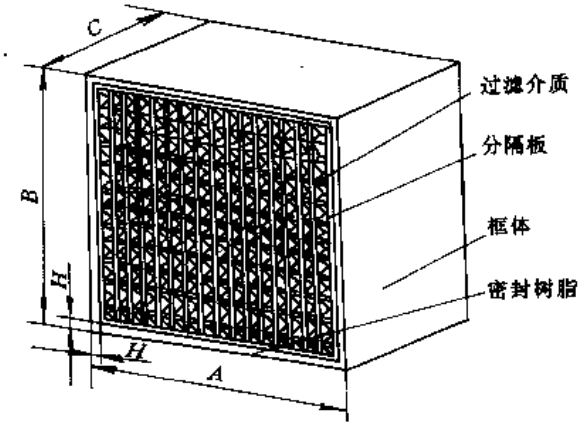



图14 纸垫式过滤器

$A$、$B$、$C$、$H$ 分别为过滤器的长、高、宽、厚，按型号可查出具体的尺寸

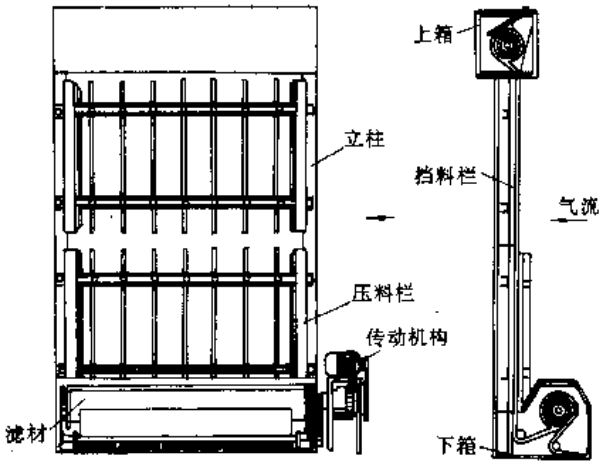



图15 自动卷绕式空气过滤器

### 4.2.2. 性能计算

(1) 捕集效率　纤维层的粒级效率 $\eta$ 可用下式[30]：

$$\eta(d_P) = 1 - \exp(-\varphi\eta_T) \qquad (11)$$

式中的 $\varphi$ 与纤维层结构有关，一般可写成：

$$\varphi=\frac{4\ (1-\varepsilon)\ L}{\pi\varepsilon d_f} \tag{12}$$

式中　$L$ ——沿气流方向上的滤层厚度，m；

$\eta_T$ ——单根纤维的粒级效率。

粒级效率是综合了惯性碰撞、直接拦截、扩散、静电吸引等各种捕集效应的结果，还要考虑相邻纤维之间的影响和颗粒对纤维的粘附性影响等，迄今尚无统一的计算公式，可查阅有关文献[31～41]。

(2) 阻力　过滤器的阻力主要是滤层阻力，它可以近似地用下式计算[30]：

$$\Delta p=\frac{1200\mu v L\alpha^m}{\pi d_f^2\phi^{0.58}} \tag{13}$$

式中　$\Delta p$ ——滤层初阻力，Pa；

$\mu$ ——气体粘度，Pa·s；

$L$ ——滤层厚度，cm；

$d_f$ ——纤维直径，cm；

$\alpha$ ——充填率，$\alpha=1-\varepsilon$；

$m$ ——对玻璃纤维，可写 $m=1.6d_f^{-0.05}$；

$v$ ——过滤速度，cm/s；

$\phi$ ——纤维断面形状系数，在 0.5～1.0 间。

当积尘后，阻力会不断增大，当阻力达到初阻力的 1 倍或 2 倍时，滤料就要更换。

## 4.3.　表面过滤器

### 4.3.1.　过滤特性

表面过滤器的滤料通常做成袋或管，所以又称袋(管)式过滤器。它的适应能力强，处理气量可由几百到几十万 $m^3/h$；处理气的含尘浓度变化不会对过滤性能产生明显影响；只要滤料可以耐高温，它甚至可用到 1000℃，所以是应用最广的一种过滤器。

表面过滤器的滤袋或滤管都较薄，当滤料上捕集的粉尘不断增加时，少部分粉尘嵌入滤料内部，大部分粉尘是附着在滤料表面形成粉尘层(俗称滤饼)，此层越积越厚，起着主要的过滤捕集作用，使捕集效率随之提高，所以是一种表面过滤过程。图 16 是同一种滤料在不同状况下的粒级效率曲线。由图可见，清洁滤料的捕集效率最低，积尘后最高，清灰后有所降低。对粒径为 0.2～0.4μm 的尘粒，在不同状况下的捕集效率均最低。这是因为此粒径范围正处于惯性碰撞和拦截作用范围的下限，扩散作用范围的上限。

滤料上粉尘层越积越厚，压降也随之不断上升，所以要进行清灰操作，其过程见图 17 所示。图上 $\Delta p_c$ 是指滤料的初阻力，$\Delta p_1$ 是清灰后滤料的固有压降，$\Delta p_2$ 是指粉尘层的阻力，$\Delta p_{max}$ 是指清灰前过滤器最大许可压降。从图的下半部曲线可见，刚清灰后，捕集效率会下降，出口净化气内含尘浓度会上升；但随着粉尘层的重新建立，出口含尘浓度又很快下降到正常情况。所以清灰过程的实施是十分重要的问题，应尽量缩短清灰的时间，延长两次清灰的间隔时间。

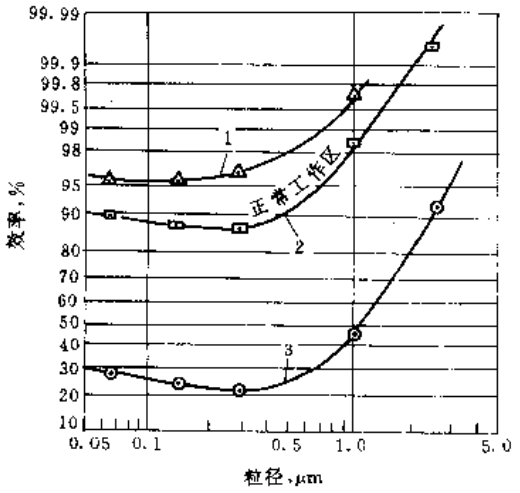



图 16　滤料的捕集效率

1—积尘的滤料；2—清灰后滤料；3—清洁滤料

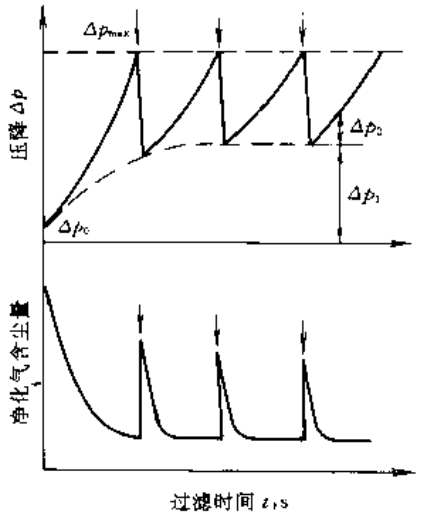



图 17　清灰与过滤过程

过滤速度是指单位面积的滤料上在单位时间内通过的气体体积，过滤速度大将使滤料上迅速形成粉尘层，引起清灰频繁；但过小又使设备庞大，不经济。对织物滤料常取 0.5～2m/min，毡滤料可取 1～3m/min。

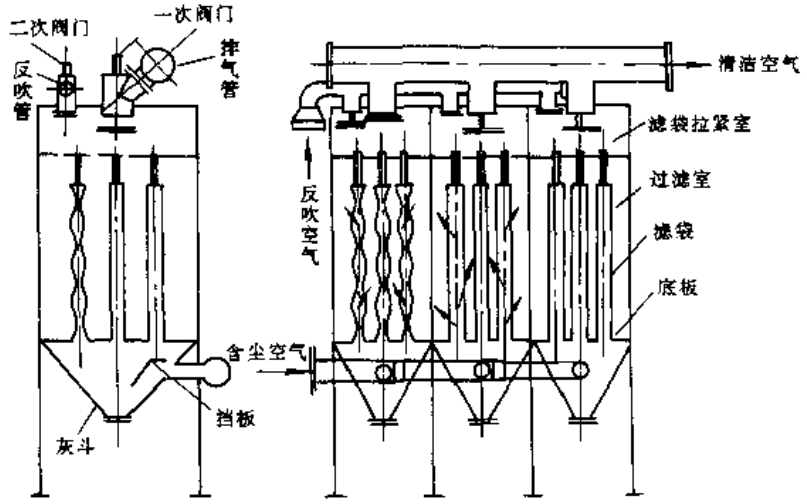



图 18 逆气流清灰式袋式过滤器

#### 4.3.2. 滤 料

袋(管)式过滤器的捕集效率、清灰性能、压降等都主要取决于滤料。滤料品种很多,按其耐温程度可分为 4 个等级:(1)常温滤料如工业涤纶绒布可在 130℃下长期工作,腈纶布可在 150℃以下工作等;(2)中温滤料如 Nomex 针刺毡、芳砜纶绒布与毡、聚噁二唑绒布与毡等可在 210℃下工作,聚四氟乙烯滤布可到 260℃,经特殊处理的玻璃纤维可耐 320℃;(3)高温滤料常用金属纤维,如 Bekinox 针刺呢耐温 450℃,Inconel 针刺呢可在 600℃以下工作;(4)超高温滤料是指 600～1000℃下工作的滤料,以碳化硅、硅铝纤维、熔融堇青石晶体等[13～15]特种陶瓷材料的纤维制成的毡、管、板等过滤单元。

#### 4.3.3. 结构型式

袋(管)式过滤器的结构型式很多,有圆袋式、扁袋式、滤管式、试管式、板式等,最常用的是圆袋式,后 3 种只在超高温情况下才采用。决定袋式过滤器结构特点的主要是清灰方式。清灰方式大体上可分为 3 类:机械振打清灰、逆气流清灰及脉冲喷吹清灰,目前以后者为最常用。

(1)逆气流清灰式袋式过滤器 逆气流清灰是指清灰时的气流方向与正常过滤时的气流方向相反,其典型结构见图 18,过滤器分成若干个室,各室轮流进行反吹清灰,整个过滤器则是连续过滤的。滤速一般取 0.5～1.2m/min,压降控制在 1～1.5kPa,清灰时间一般为 3～5min,反吹风速一般为过滤气速的 1.5～2 倍。

(2)脉冲喷吹袋式过滤器 清灰时,压缩风通过文氏管引射器瞬时喷到外滤式滤袋的内部,并诱导二次气流,形成冲击力和逆气流进行清灰,各袋轮流进行,过滤气流并不中断。典型结构示意于图 19。喷吹系统的型式甚多,有中心喷吹、环隙喷吹、低压喷吹、顺喷、对喷和分室喷吹等。由于这种清灰方式的处理能力大、效率高、滤袋寿命长及维护简单,已成为当今最常用的结构型式。

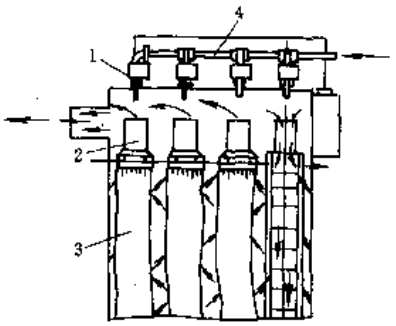



图 19 脉冲喷吹清灰

1—阀;2—文氏管;3—滤袋;4—喷吹管

### 4.4. 颗粒层过滤器

颗粒层过滤器的滤料是由一定大小的固体颗粒堆成一定厚度的床层,常用的颗粒为石英砂,床层可为固定床、移动床及流化床 3 种。它的捕集效率一般可在 98～99%左右,压降中等,可适应不同的处理气量、含尘浓度及操作温度,但清灰系统较复杂,整个设备较庞大。

#### 4.4.1. 性能计算

(1)捕集效率 颗粒层的粒级效率仍可用前面的式(11)计算,只是其中的 $\varphi$ 值可写成[30]:

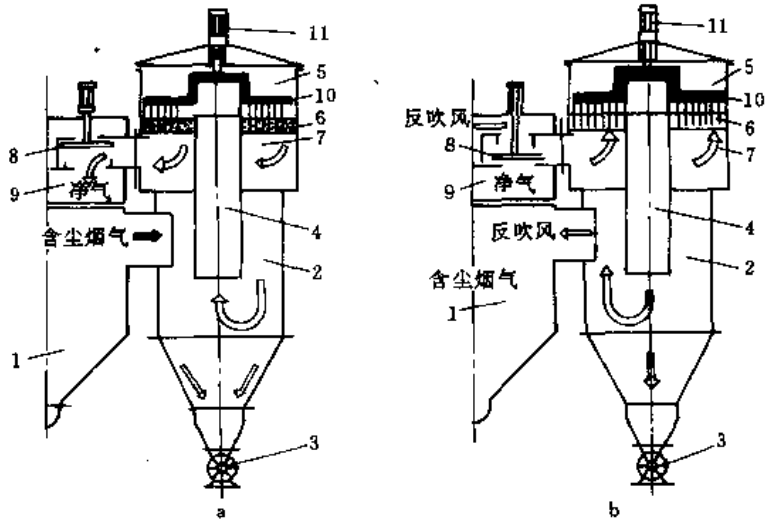



图 20　旋风颗粒层过滤器

a. 过滤　　b. 清灰

1—进气总管；2- 旋风筒；3—卸压阀；4—插入管；5—过滤室；6—颗粒床；7—净气室；8—换向阀；9—排气总管；10—耙子；11-电动机

$$\varphi \frac{1.5\ (1-\varepsilon)\ H}{\varepsilon d_f} \tag{14}$$

式中　$H$ ——颗粒层厚度，常取 0.05～0.2m；

$d_f$ ——滤料颗粒的直径，常用 $(0.5\sim5)\times10^{-3}$m；

$\varepsilon$ ——床层空隙率，常为 0.4～0.5。

而单个颗粒的粒级捕集效率 $\eta_T$ 也尚无成熟的通用计算公式，可参阅有关文献[31～41]。一般试验研究认为：减小滤料粒径，可显著提高捕集效率；床层厚，效率可提高，但压降也加大。

(2) 压降　对于固定床及移动床式的过滤器，压降可用 Ergun 公式来计算：

$$\Delta p=150\frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3}\cdot\frac{\mu v H}{d_f^2}+1.75\frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3}\cdot\frac{\rho_g v^2 H}{d_f} \tag{15}$$

式中　$v$ ——过滤器表观气速，m/s；

其他符号同前。

这是净床层压降，过滤中积灰后，压降会逐渐升高，所以也必须有清灰过程。

### 4.4.2. 结构型式

最早在工业中采用的是旋风颗粒层过滤器，见图 20[16]。先由旋风筒除去粗粒，再进入固定床颗粒层除去细粒。过滤时，含尘气自上而下通过颗粒层。反吹清灰时，干净的反吹气自下而上通过颗粒层，同时开动耙子搅动床层以增加清灰效应。过滤层采用 2～3mm 石英砂，床层厚 120mm，过滤速度 0.7m/s，压降为 900～1300Pa；反吹速度 0.83m/s，反吹时间 1min，间隔 12min。

近年来，移动床颗粒层过滤器有了较快的发展。一类是交叉流型式，如图 21，采用百叶窗式结构，床层厚 300mm，颗粒直径用 13～38mm[17]。另一类是逆流型式，如图 22 所示[18]。气体自下而上通过颗粒层，颗粒层则缓缓向下移动。颗粒一般用 2mm 氧化铝球，床层深 0.61m，总压降 6.5kPa，总捕集效率 98～99.2%，可除净大于 5μm 颗粒。粘附了尘粒的颗粒被提升到一个容器中，在流化状态下吹气清灰，而后再进入过滤器重复使用。

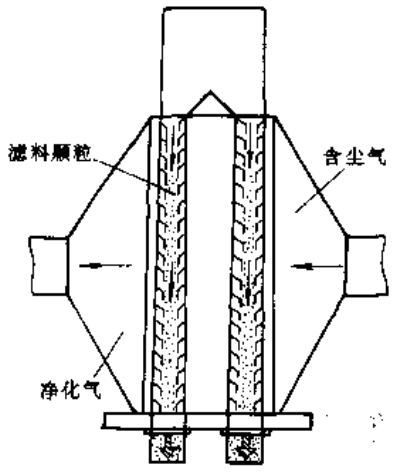



图 21　交叉流型移动床颗粒层过滤器

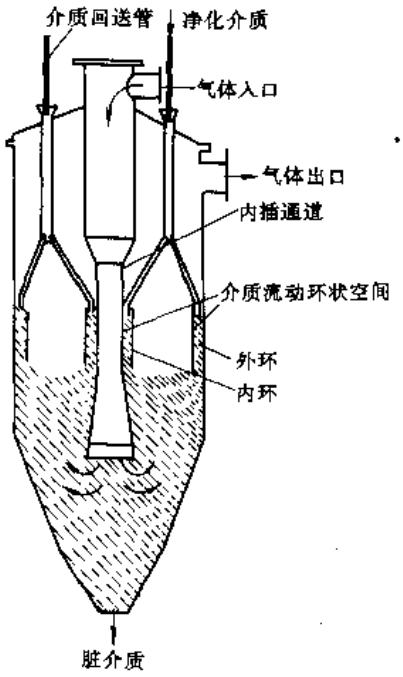



图 22 逆流型移动床颗粒层过滤器

# 5. 湿式洗涤捕集

## 5.1. 湿法捕集机理

湿法捕集是利用液体作为捕集体，将含尘气体内的尘粒捕集下来的一类方法，所用设备统称为洗涤器。

湿法捕集的关键是要使含尘气体与液体两者充分接触，方法有3类：

(1) 将液体雾化成细小液滴，它与含尘气体间有相对运动，靠尘粒对液滴的惯性碰撞、拦截、扩散、重力等效应而把尘粒捕集在液滴上。它的捕集机理与前述的过滤十分类似，但液滴的形态不是固定的，还伴有蒸发与冷凝过程的多种因素影响，更为复杂。液滴若有蒸发，会阻止尘粒的粘附，降低捕集效率；相反，若气体内饱和了该液体的蒸气，则尘粒往往成为冷凝核心，从而增大了体积，更容易被捕集到液滴上，会提高捕集效率。此外，液体对尘粒的表面张力有较大影响，憎液性尘粒的捕集效率是很低的。

(2) 将液体淋洒在填料上，在填料表面上形成很薄的液体网络薄膜，表面积很大，含尘气体在穿过这些液体网络时也会产生上述各种捕集效应，主要是惯性碰撞效应。

(3) 将含尘气体鼓入液层内生成气泡，气体变为分散相，液体是连续相。尘粒在气泡中依靠惯性、扩散等作用而被液体捕集，重力作用则可忽略。气泡形成时，犹如一股气流射击在半球形穹顶处，在气泡内有气体及尘粒的环流运动，从而使尘粒产生离心沉降而被捕集在气泡壁上。在气泡上升过程中，气泡内的气体环流还会促使尘粒向气泡壁的扩散沉降，同时离心沉降还继续存在。

在实际洗涤器中，可能兼有以上两种甚至3种捕集过程。

在消耗同样能量的情况下，湿法捕集一般比干法捕集的效率为高，但从洗涤器中排出的泥浆还要进行处理；净化气内夹带有雾沫，还要用捕沫装置清除之；还要有一套液体供给及回收系统，应用也受到不小的限制。

## 5.2. 结构型式

### 5.2.1. 喷淋洗涤器

这类洗涤器的关键是要将液体雾化成细小液滴，且与气体充分均匀接触。液体雾化方法主要采用压力雾化和气流雾化，少数采用转盘雾化。压力雾化要求液体有较高压力，粘度不能太高，其中固粒含量不能太多，雾化成的液滴直径可在0.5mm以下。气流雾化是利用高速气流将液柱分裂成细雾，液滴直径可小于50μm，可用于高粘性液体，但耗能要几倍于压力雾化。转盘雾化是将低压液体引入一个转盘中心附近，靠转盘的高速转动将液体高速甩出而雾化，液滴大小分布接近对数正态分布。

最简单的是喷淋塔及复喷除尘器，前者在塔内用几排喷嘴形成雾滴网络，与气流逆向接触，液气比为0.066～0.266L/m³；后者可在管道内形成多排密集的雾滴幕，捕集效率可提高，但液气比较高，为3～6L/m³。

喷射洗涤器则是将液体从喷嘴高速射出，在高达6～13L/m³的液气比时，可在文氏管形的喉部产生250Pa的抽力，将含尘气抽吸进来而完成洗涤除尘过程，一般可捕集5～10μm以上的尘粒，尤其适用于处理有腐蚀性的含尘气体。

图23是离心喷淋洗涤器，含尘气切向进入，压力雾化喷嘴向气流喷淋液滴，气流中尘粒既在离心效应下向着湿润了的器壁运动而被捕集，又在运动过程中与液滴发生惯性碰撞而被捕集，所以它的效率要高于上述几种喷淋洗涤器。截面上气速约1.2～2.4m/s，压降约为500～2500Pa，液气比为0.4～1.3L/m³，对锅炉飞灰等的捕集效率一般可在95～99%间[19]。

### 5.2.2. 文氏管洗涤器

文氏管洗涤器由3部分组成，即：引液器（或喷雾器），文氏管及脱液器，如图24所示。含尘气进入文氏管后逐渐加速，到喉管时速度达到最高，将该处引入的液体雾化成细小液滴。由于该处的气体与液滴间有很大的相对速度，故捕集效率较高。

文氏管既可为圆形，又可做成矩形。液体既可从中心

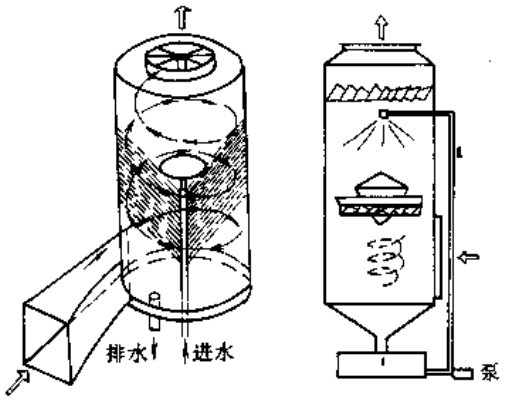



图 23　离心喷淋洗涤器

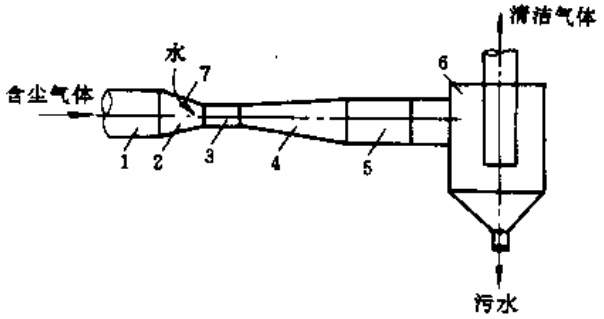



图 24　文氏管洗涤器

1—入口风管；2—渐缩管；3—喉管；4—渐扩管；5—风管；6—脱液器；7—雾化喷嘴

喷入，又可从周边径向喷入。有时还可以做成能调节喉管断面大小的文氏管以适应含尘气体量的变化。

文氏管洗涤器的关键参数是喉管气速，对除尘要求不高时，可用 50～60m/s；对要求较高除尘效率时，可用 80～120m/s。喉管长度一般为 (0.8～1) $d$ ($d$ 为喉管直径)，渐缩管的锥角可取 23°，渐扩管的锥角可取 7°。常用液气比为 (0.55～1) L/m³，压降为 2～20kPa。高阻型文氏管可除净 1μm 以上尘粒。

### 5.2.3.　冲击洗涤器

冲击洗涤器的基本特点是将含尘气体高速冲击液体，将液体激起浪花及许多液滴。捕尘后，这些液滴与气体分开，重新返回液体受槽内。由于液滴是靠气流激发产生的，因此又可称为自激雾化式洗涤器，典型结构如图 25。下面为液体受槽，液面附近有一对异形叶片构成 S 形通道，含尘气通过此通道时，冲击液体而激起许多液滴，形成捕尘过程。尘粒沉降到槽底后又有刮泥装置将它清除出槽。气体通过间隙的气速一般用 18～35m/s，压降在 750～1000Pa 间，耗液量约小于 0.134L/m³。对于锅炉飞灰及烧结尘等的除尘效率都在 99% 以上。

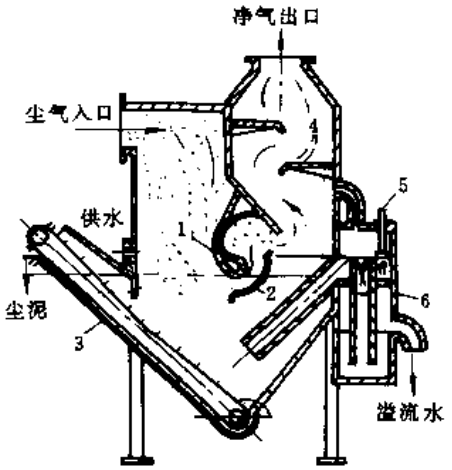



图 25　自激式洗涤器

1—上叶片；2—下叶片；3—刮泥装置；4—挡水板；5—水位控制装置；6—溢流水箱

其他如填料塔、泡沫塔、湍球塔等也可作为湿法捕尘的洗涤器（见气液传质设备）。

## 5.3.　性能计算

### 5.3.1.　捕集效率

对于最简单的喷淋塔，主要是液滴与尘粒的惯性碰撞，它的粒级效率可用下式估算[50]：

$$\eta(d_P)=1-\exp\left[-1.5k\left(\frac{Q_l}{Q_g}\right)\left(\frac{H}{d_l}\right)\left(\frac{v_r}{v_r-v_g}\right)\eta_{Ti}\right] \quad (16)$$

式中　$Q_l$、$Q_g$——液体及气体的流量，m³/s；

$H$——有效捕集距离，m；

$d_l$——液滴直径，m；

$v_r$——液滴与气体的相对速度，m/s；

$v_g$——器内气体速度，m/s；

$\eta_{Ti}$——单个液滴的捕集效率，若只考虑惯性碰撞，则可写为[51]：

$$\eta_{Ti}=\left(\frac{St}{St+0.35}\right)^2 \quad (17)$$

$$St=\frac{C_u\rho_P d_P^2 v_r}{18\mu_g d_l}$$

$\mu_g$——气体粘度，Pa·s；

$C_u$——Cunningham 修正系数；

$\rho_P$——尘粒密度，kg/m³；

$d_P$——尘粒直径，m；

$k$——考虑到液滴在截面上分布的均匀性而引入的一个修正系数，一般由实验定，在 1 左右。

对于文氏管洗涤器，液滴与尘粒间的碰撞是一个过程，所以其粒级效率要用下式表示[52]：

$$\eta(d_P)=1-\exp\left[-0.0364\left(\frac{Q_l}{Q_g}\right)\left(\frac{v_s d_l \rho_l}{\mu_g}\right)F\right] \quad (18)$$

式中 $v_s$——喉管内气速，m/s；

$\rho_l$——液体密度，kg/m³；

$$F=\frac{1}{St}\left[-0.35-St\cdot f+0.7\ln\left(\frac{St\cdot f+0.35}{0.35}\right)+\left(\frac{0.12}{0.35+St\cdot f}\right)\right];$$

$$St=\frac{C_u\rho_P d_P^2 v_s}{18\mu_g d_l};$$

$f$——实验修正系数，对亲水性尘粒，$f=0.25$；对憎水性尘粒，$f=0.4\sim0.5$。

### 5.3.2. 压　降

文氏管洗涤器的压降较大，包括干气通过文氏管时压降及气体为分散和加速液滴所需的压降，所以可写为：

$$\Delta P=\left[\rho_g\xi_d+\rho_l\xi_w\left(\frac{Q_l}{Q_g}\right)\right]\frac{v_s^2}{2} \quad (\text{Pa}) \quad (19)$$

式中 $\xi_d$——干气阻力系数，当喉管长 $l_s$ 为：$0.1sd_s\leqslant l_s\leqslant 10d_s$，$v_s\leqslant 150$m/s 时，有 $\xi_d=0.165+0.034\left(\frac{l_s}{d_s}\right)+\left(0.06+0.028\frac{l_s}{d_s}\right)M$

$M$——马赫数，即为 $v_s$ 与文氏管出口状态下的音速之比；

$d_s$——喉管直径，m；

$l_s$——喉管长度，m；

$\xi_w$——湿气阻力系数，可用下式估算：

$$\xi_w=A\xi_d\left(\frac{Q_l}{Q_g}\right)^B$$

$A$，$B$——实验常数，见表5。

**表5　实验常数 $A$ 与 $B$**

| 喷液方式 | $v_s$ m/s | $l_s$ m | $A$ | $B$ |
|---|---|---|---|---|
| 中心喷，水膜淋 | >80 | $(0.15\sim12)d_s$ | $1.68\left(\frac{l_s}{d_s}\right)^{0.25}$ | $1-1.12\left(\frac{l_s}{d_s}\right)^{0.515}$ |
| | <80 | | $3.49\left(\frac{l_s}{d_s}\right)^{0.286}$ | $1-0.98\left(\frac{l_s}{d_s}\right)^{0.329}$ |
| 在渐缩管前中心喷 | 40～150 | $0.15d_s$ | 0.215 | −0.54 |
| 在渐缩管内周边喷 | >80 | $0.15d_s$ | 31.4 | 0.024 |
| | <80 | | 1.4 | −0.316 |
| 最优形状的文氏管，中心喷 | 40～150 | $0.15d_s$ | 0.63 | −0.3 |

## 6. 电除尘

利用静电吸引微细尘粒的现象在17世纪已被发现，但直到1907年才成功地将电除尘器用于工业气体净化，目前已成为气固分离的主要手段之一，尤其在处理大气量及微细尘粒方面，更显出它突出的优点。现代的电除尘器可处理 $10^5\sim10^8$m³/h 气体（标准状况），对于小达0.1μm的微粒也仍有相当高的捕集效率，粉尘浓度也可允许高达数十甚至数百 g/m³，处理1000m³/h气体的电能消耗只有 0.1～0.8kW·h。但它的一次投资高，对粉尘的比电阻较敏感，占地面积大，运行要求较严格，所以要合理地选用。

### 6.1. 基本原理

电除尘器的除尘过程分为4个阶段：(1) 气体的电离；(2) 尘粒的荷电；(3) 荷电尘粒向电极移动；(4) 将电极上的尘粒清除到收灰斗中。

#### 6.1.1. 气体的电离与导电过程

中性气体分子分离为正离子和负离子（包括自由电子）的现象，称为气体的电离。气体的自发性电离可在高压电场作用下产生，不要特殊的外加能量。高压下气体的导电过程可用图26表示。在 $AB$ 段，气体中只有少量自由电子。当电压升高到 $C'$ 点时，自由电子获得了足够能量撞击气体分子，使它发生电离，$C'$ 点称为临界电离电压。在 $CD$ 段，随着电场强度的升高，活动度较大的阴离子也获得足够能量来轰击中性原子或分子，使导电离子越来越多，电流急剧增大。在大量气体被电离的同时，也有一部分离子在复合，电压升到 $D'$ 点后，活动度较小的阳离子也因获得了足够的能量而轰击中性分子使之电离，生成大量的新离子。在放电极周围的电离区内，可出现淡蓝色光点或光环，称为电晕。$D'$ 点电压称为临界电晕电压。在 $DE$ 段，随着电压继续升高，放电极周围的电晕区范围越来越大，电离与复合雪崩似地进行。至 $E'$ 点时，正负电极之间可能产生火花甚至电弧，气体介质局部电离击穿，电流急剧增加，电场电压下降，电场遭到破坏，

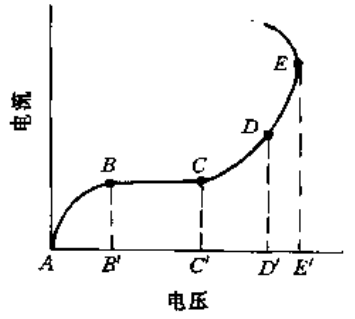



图26　气体导电过程

电离过程中止。$E'$ 点电压称为火花放电电压或临界电压。从临界电晕电压到火花放电电压的范围就是电除尘器的电压工作带，$DE$ 段称为电晕放电阶段。

要保持稳定的电晕放电，必须形成一个非均匀电场，即在放电极周围具有最大的电场强度，而在离它较远处的电场强度较小，所以放电极的曲率半径必须小于收尘极的曲率半径，如一根丝对着一个圆筒或一根导线对着一块平板，这就是电除尘器的基本形式。

放电极线上施以正高压电，就产生正电晕放电，正离子移向接地电极，电子移向放电极。若放电极线上施以负高压电，就产生负电晕放电，正离子移向放电极，大量的电子移向接地电极。由于正离子向接地电极（收尘极）的移动速度比电子慢得多，且负电晕比正电晕稳定，火花放电电压较高，从而电场强度也高，所以工业上电除尘器几乎都是采用负电晕工作。

### 6.1.2. 尘粒荷电与收尘

尘粒荷电有电场荷电及扩散荷电两种机理。小于 0.2μm 的微粒以扩散荷电为主，大于 0.5μm 的细粒则以电场荷电为主。在电场作用下，离子沿电力线移动且与尘粒碰撞并粘附于其上使之荷电，就是电场荷电。这时尘粒的荷电量是电场强度和粉尘绝缘特性的函数，且荷电会达到饱和状态。若由于微粒与离子的不规则热运动而相互碰撞形成的尘粒荷电，便为扩散荷电，它与温度、尘粒大小及有效作用时间等有关，且不存在饱和荷电问题。

在负电晕情况下，电晕区内少量带正电荷的尘粒会沉积到放电极上，而大量尘粒在电晕外区都荷有负电荷，因而向着接地（收尘）极运动，示于图 27。尘粒的移动速度取决于电力和粘滞阻力。当作用在荷电尘粒上的电力与尘粒运动时受到的粘滞阻力达到平衡时，尘粒便以等速移向收尘极，此速度称为尘粒驱进速度 $\omega$，一般可写成如下形式：

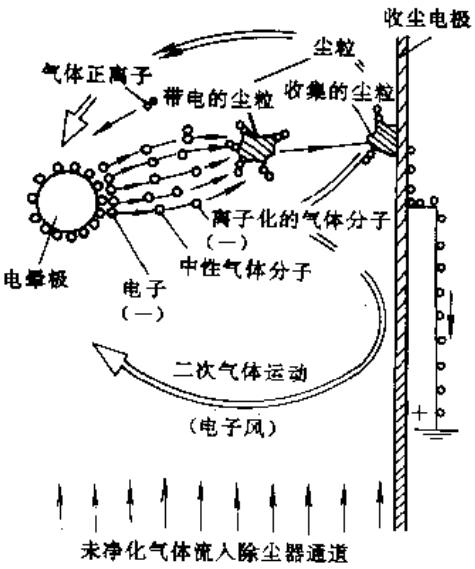



图 27　电除尘过程

$$\omega=\frac{PE^2r}{6\pi\mu} \tag{20}$$

式中　$E$ ——电场强度，V/m；

$r$ ——尘粒半径，m；

$\mu$ ——气体粘度，Pa·s；

$P$ ——与粉尘的介电常数有关的数值。

实际上，影响尘粒驱进速度的因素很复杂，实际驱进速度远小于式（20）计算值，大致在 3～20cm/s 间，详见基本参考文献 1。

### 6.1.3. 电除尘效率与影响因素

1922 年 Deutch 首先提出了计算电除尘效率的公式如下：

$$\eta\ (d_p)\ =1-\exp\left(-\frac{A\omega}{Q}\right) \tag{21}$$

式中　$A$ ——收尘极表面积，$m^2$；

$Q$ ——处理气量，$m^3/s$。

随后又有不少研究工作对其作了修正与发展，详见有关资料[52～54]。

粉尘的比电阻对电除尘效率有很大影响。当比电阻小于 $10^3\sim10^4\Omega\cdot cm$ 时，粉尘导电性过强，到达收尘极时会立即失去电荷，同时获得与收尘极极性相同的电荷，而被排斥，重返气流中，故不利于捕集。当比电阻高于 $5\times10^{10}\Omega\cdot cm$ 时，粉尘的导电性特别差，在它到达收尘极后，电荷很难放出，使粉层与极板间产生了一个很短距离的新电场，促使粉尘牢牢地吸附在极板上面不易被振落。粉尘层越积越厚，粉尘中的负电荷也就越来越多，粉层与极板间的电场也就越来越强，最后终于在这个区域的粉尘空间中，气体开始电离，形成电晕放电，出现反电晕现象，严重干扰了正常的电除尘过程，使电除尘效率急剧下降。

粉尘的比电阻取决于粉尘的成分、温度、含湿量与电场强度等，各种情况下的比电阻值可见基本参考文献 1。

降低比电阻的措施有：（1）向烟气中喷水或蒸汽增湿；（2）向烟气中加入少量化学添加剂如 $SO_3$、$NH_3$ 及三乙胺等；（3）将烟气温度提到 350℃左右进入电除尘器；（4）采用脉冲电源供电。

## 6.2. 结构型式

常规电除尘器大致可归纳为两类：

（1）管式电除尘器（图 28）　收尘极为 φ200～300mm 的圆管或蜂窝管，管中心为线状放电极。它的特点是有较高的电场强度，但清灰较困难，常用于湿法除灰。

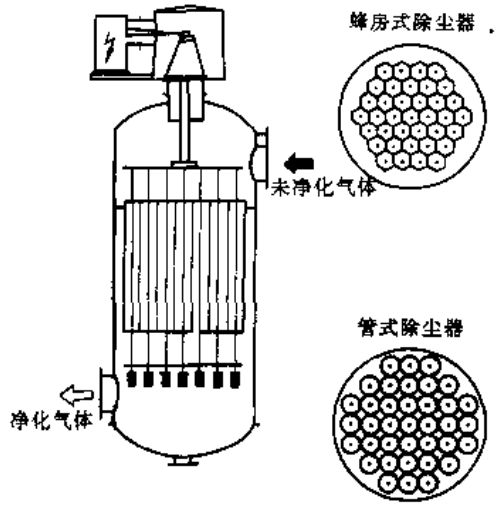



图 28　管式电除尘器

（2）板式电除尘器（图 29）　这是目前广泛使用的型式，板间距一般为 250～400mm，电晕电极安放在板的中间，悬挂在框架上。极板的形状有许多种，可见图 30。现代常用的是型板式极板，它有较好的防止二次飞扬的性能，清灰性能好，有较大收尘面积，空间电场较为理想。

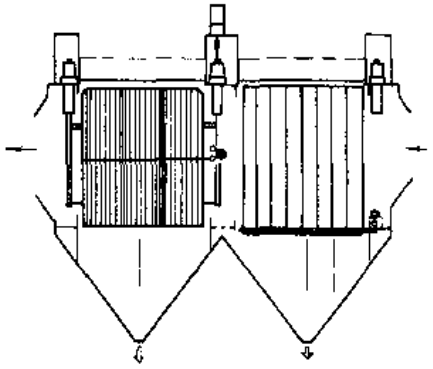


图 29　板式电除尘器

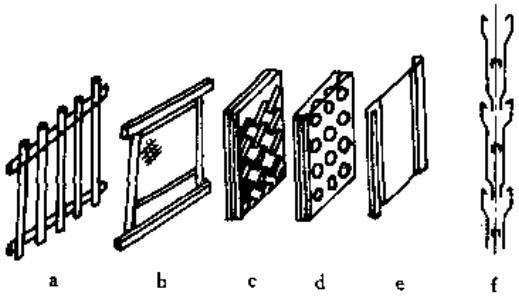



图 30　收尘极板形式

a. 棒帏式；b. 网式；c. 鱼鳞板式；
d. 袋式；e. 型板式；f. 郁金花式

电晕线有圆形、星形及麻花星形等，都是没有固定放电点的非可控电极；也可用各种芒刺形的有固定放电点的可控电极，如图 31 所示。

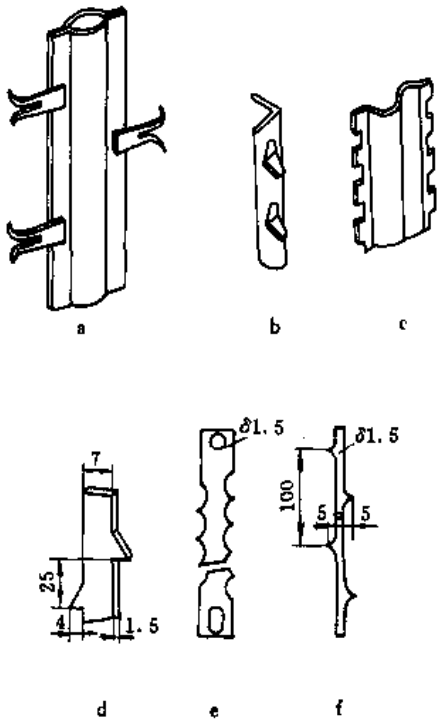



图 31　有固定放电点的可控电极

a. 管状芒刺；b. 角钢芒刺；c. 波形芒刺；
d. 扁钢芒刺；e. 锯形芒刺；f. 条形芒刺

近期日本研制出 WS 型电除尘器，极板间距加宽到 500～1500mm，施加 100～300kV 的超高压。它允许粉尘比电阻范围扩大到 $10^{8}$～$10^{13}\Omega\cdot cm$。另一种冷电极型电除尘器采用了通水冷却的矩形管或圆管作为收尘极，可捕集比电阻为 $10^{3}$～$10^{15}\Omega\cdot cm$ 范围内的粉尘。

## 6.3.　设计参数

电除尘器的主要设计参数是：有效驱进速度、收尘比表面、电晕功率、烟气流速等。

常用的合理烟气流速与收尘极板型式有关，见表 6。电场数要按基本除尘效率确定如表 7。

**表 6　合理的烟气流速**

| 收尘极型式 | 棒帏、网式 | 型板式 | 鱼鳞式、袋式 | 圆管、蜂窝式 |
|---|---|---|---|---|
| 烟气流速 m/s | 0.4～0.8 | 0.8～1.5 | 1～2 | 0.6～1 |

表 7　电场数的确定

| 基本除尘效率，% | 97.1 | 98.7 | 99.3 | 99.6 |
|---|---|---|---|---|
| 电场数 | 2 | 3 | 4 | 5 |

设计电除尘器时的最关键问题是正确确定粉尘的有效驱进速度，一般都是根据中间试验和现场测定结果来估算。某些粉尘的实测结果可参见表 8。

表 8　某些实测驱进速度

| 粉尘种类 | 驱进速度 cm/s | 粉尘种类 | 驱进速度 cm/s |
|---|---|---|---|
| 锅炉飞灰 | 4～20 | 镁砂 | 4.7 |
| 水泥 | 9.45 | 氧化锌 | 4 |
| 铁矿烧结灰 | 6～20 | 石膏 | 19.5 |
| 氧化铁 | 7～22 | 氧化铝熟料 | 13 |
| 石灰石 | 3～55 | 氧化铝 | 6.4 |

对于电厂锅炉的电除尘器，煤的含硫量和尘粒大小是影响其有效驱进速度的主要因素，例如可按下列经验式估算：

$$\omega = 7.4kS^{0.925}\text{cm/s} \qquad (22)$$

式中　$S$ ——煤的含硫量，%；

$k$ —— 平均粒径影响系数，见表 9。

表 9　平均粒径影响系数

| 平均粒径，μm | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $k$ | 0.9 | 0.95 | 1 | 1.05 | 1.1 | 1.15 |

## 7. 气固分离的工业应用

气固分离的工业应用十分广泛，大致可归纳为三大类用途，典型举例说明如下。

(1) 回收有用的粉料　在流化操作的化工生产中，都要用旋风分离器来回收昂贵的催化剂以保证流化床的正常操作。例如炼油厂流化催化装置的反应再生系统中一般都采用两级串联旋风分离器，在温度高达 650℃下，总效率可达 99.995%以上，总压降在 10kPa 左右。在丙烯腈流化反应器内采用三级串联旋风分离器，在 390℃下，在总压降 7.85kPa 时可达到 99.986%的总效率。其他如苯酐、顺酐、丁烯氧化脱氢等反应器内也都采用旋风分离器组。在化肥、农药、颜料、染料、洗涤剂、催化剂以及各种聚合物等的气流干燥过程中也都必须用旋风分离器或袋式过滤器来回收这类细粉产品。在有色金属如铜、铅、锌、铝等的冶炼过程中，则常用电除尘器回收贵重的金属粉末。

(2) 获得洁净的气体　在硫酸生产中，通过硫铁矿焙烧制备的原料气必须除去悬浮的砷硒等微粒，保证后道工序顺利进行，常采用旋风分离器作第一级，袋式过滤器或电除尘器为第二级除尘装置。合成氨厂的大型离心式天然气压缩机之前必须装有卷帘式或大型袋式过滤器，保证除净原料气中细尘。炼油厂催化裂化再生烟气的能量回收，也要用多管式旋风分离器把高温烟气中大于 10μm 颗粒全除净，总含尘浓度还要小于 150～200 mg/m³（标准状况），这样才能保证烟气透平的长周期安全运行。

(3) 净化废气保护环境　大量的燃煤锅炉产生的烟气在排入大气之前必须除尘以满足日益严格的环保要求，中小型锅炉一般用旋风分离器与离心喷淋洗涤器来除尘，大型电站锅炉排烟则用电除尘器。炭黑生产、石灰煅烧、染料与颜料生产中的尾气排放常用文氏管洗涤器或离心喷淋洗涤器除尘。钙镁磷厂中回转窑烘干尾气用两级串联旋风分离器净化。水泥厂烘干与磨粉过程中产生的尾气除尘常用旋风分离器及电除尘器。炼铁高炉烟气多用文氏管洗涤器除尘，而烧结机尾气则常用电除尘器净化。硫酸工业中大量采用电除雾器来清除排气中的酸雾。造纸工业中则用电除尘器来回收黑液锅炉的含碱烟尘，并净化排气。

## 参考文献


[1] Ter Linden, A. J., *Proc. I. Mech. Eng.*, **160**, 233(1949).

[2] "Separation of Particles from Air and Gases", 1st ed., vol. Ⅰ, pp. 4～12, CRC Press, Inc., Florida, 1984.

[3] Boysan, F. et al., *Trans. I. Ch. E.*, **60**, 222～230(1982).

[4] Reydon, R. F. et al., *The Canadian J. of Ch. E.*, **59**(2), 14～23(1981).

[5] Smith, J. L., *Trans. of ASME, J. of Basic Eng.*, **12**, 602～618(1962).

[6] 柳绮年等，力学学报，(3)，(1978)。

[7] 刘爱林等，石油学报(石油加工)，**3**(1)，63～74(1987)。

[8] 周世辉等，华东石油学院学报，**12**(1)，65～71(1988)。

[9] 许宏庆，实验技术与管理，**1**(1,2)，(1984)。

[10] Lapple, C. E., *Ind. Hyg. Quart.*, **11**, 40(1950).

[11] Barth, W., *Brennstoff-Wärme-Kraft*, **8**, 1(1956).

[12] Muschelknautz, E., *Staub-Reinhalt. Luft.*, **30** (5), 1 (1970).

[13] Stairmand, C. J., *Trans. of Inst. Chem. Eng.*, **29**, 356 (1951).

[14] Leith, D., Leicht, W., *AIChE Symp., Series*, **68**, 196 (1972).

[15] Dietz, P. W., *AIChE J.*, **27**, 888(1981).

[16] Mothes, H., Löffler, F., *Chem. Eng. Process*, **18**, 323～331(1984).

[17] Shi Mingxian et al., *Proc. of Int. Conf. on Pet. Ref. and*

*Petroch. Processing*, **1**, 331～337(1991).
[18] Shepherd, C. B., Lapple, C. E., *Ind. Eng. Chem.*, **32**, 1246(1940).
[19] First, M. W., *Am. Soc. Mech. Eng.*, paper No. 49-A-127 (1949).
[20] Stairmand, C. J., *Engineering*, **168**, 409(1949).
[21] Alexander, R. Mck., *Proc. Aust. Inst. Min. Metall. (New Series)*, **152**(3), 203(1949).
[22] Stern, A. C. et al., "Cyclone Dust Collectors", American Petroleum Institute, New York, 1955.
[23] Casal, J. et al., 化学工程, **12**(4), (1984)(译文)。
[24] 罗小兰等, 工程热物理学报, **13**(3), 282～285(1992)。
[25] 陈明绍等编著,《除尘技术的基本理论及应用》, 第一版, 343～460页, 中国建筑工业出版社, 北京, 1981年。
[26] Wilson, J. G. et al., "Proc. of 7th World Petroleum Congress", vol. 6, pp. 95～107, 1967.
[27] Klein, H., *Keramische Zeitschrift*, **20**(80), 479(1968).
[28] Schmidt, K. R., *Staub*, **23**(11), 491(1963).
[29] 许仲麟,《空气洁净技术原理》, 第一版, 71页, 中国建筑工业出版社, 北京, 1983年。
[30] Davies, C. N., "Air Filtration", 1973.
[31] 井伊谷钢一,"集装置の性能", pp. 177～223, 日刊工業新聞社, 1977.
[32] Davies, C. N. et al., *Proc. Roy. Soc.*, **A234**, 269(1956).
[33] Landahl, H. D. et al., *J. Colloid Sci.*, **4**, 103(1949).
[34] Langmuir, I., *OSRP Report*, **865**, (1942).
[35] Ranz, W. E. et al., *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 1371(1952).
[36] Kraemer, H. F. et al., *Ind. Eng. Chem.*, **47**, 2426(1955).
[37] Nielsen, K. A. et al., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **15**, 149 (1976).
[38] Davies, C. N., *Proc. Inst. Mech. Eng.*, **1B**, 185(1952).
[39] Friedlander, S. K. et al., *Can. J. Chem. Eng.*, **38**, 312 (1960).
[40] 木村典夫, 井伊谷纲一, 化学工学, **28**, 39(1964).
[41] 吉岡直哉等, 化学工学, **33**, 1013(1969).
[42] Reed, G. P., *Filtration & Separation*, **Mar./Apr.**, 106 (1985).
[43] Withers, C. J. et al., *Filtration & Separation*, ***Jan./Feb.***, 32(1990).
[44] Durst, M. et al., "Proc. of 5th World Filtration Congress", pp. 516～523, 1990.
[45] Weitzel, P. S., "Proc. of 11th FBC ASME", pp. 33～40, 1991.
[46] Kinchett, G. L., *Filtration & Separation*, **22**, 378～380 (1985).
[47] US 2604187.
[48] Wilson, K. B. et al., "DOE/MC/21335～2823, Final Report", vol. 1 and 2, NTIS/DE90000486 and NTIS/DE90000487, 1989.
[49] Johnstone, H. F. et al., *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 1601 (1954).
[50] Calvert, S. et al., "Wet Scrubber System Study. vol. 1 · Scrubber Handbook", pp. 117～130, 1972.
[51] Goldshmid, Y. et al., *AIChE J.*, **9**, 352(1963).
[52] Robinson, M., in Strauβ, E. (ed.), "Air Pollution Control 1—Electrostatic Precipitation", pp 263～281, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1971.
[53] White, H. J., "Industrial Electrostatic Precipition", pp. 355 ～ 370, Addison-Wesley Publ. Co., Pergamon Press., Oxford, 1963.
[54] Cooperman, G., *Atmos. Environ.*, **14**, 277～285(1984).

## 基本参考文献

1. 时铭显等编著,《化学工程手册·第21篇·气态非均一系分离》, 化学工业出版社, 北京, 1989年。
2. 谭天佑等编著,《工业通风除尘技术》, 中国建筑工业出版社, 北京, 1984年。
3. Perry, R. H. et al., "Chemical Engineers' Handbook", 6th ed., McGraw-Hill Book Co., 1984.
4. Cheremisinoff, N. P., "Encyclopedia of Fluid Mechanics, vol. 4. Solid and Gas-Solids Flow", 1986.
5. 化学工学協会編,"化学工学の進歩·5·粉体装置工学", 1971.
6. Mason, B. H. 著, 李悦译,《工业气体净化与除尘过滤器》, 黑龙江科学技术出版社, 哈尔滨, 1984年。
7. Sabert Oglesby 等著, 谭天佑译,《电除尘器》, 冶金工业出版社, 北京, 1984年。

qirongjiao
## 气溶胶 Aerosols

见分散和分散体系。

qixiang chenji jishu

# 气相沉积技术　Vapour Deposition Technologies

范毓殿　清华大学材料科学与工程系


1.　**概述**…… 849
2.　**物理气相沉积**…… 849
2.1.　蒸发镀膜…… 850
2.1.1.　蒸镀原理…… 850
2.1.2.　蒸发源…… 850
2.1.3.　合金膜的蒸镀…… 851
2.1.4.　化合物膜的蒸镀…… 852
2.1.5.　蒸镀的应用…… 852
2.1.6.　卷绕式电子束蒸镀装置…… 852
2.2.　溅射镀膜…… 853
2.2.1.　溅射原理…… 853
2.2.2.　三极溅射…… 854
2.2.3.　射频溅射…… 854
2.2.4.　磁控溅射…… 855
2.2.5.　纯金属膜的溅射…… 856
2.2.6.　合金膜的溅射…… 856
2.2.7.　化合物膜的溅射…… 856
2.2.8.　板材连续溅射装置…… 857
2.3.　离子镀…… 858
2.3.1.　空心阴极离子镀…… 858
2.3.2.　热弧离子镀…… 859
2.3.3.　阴极电弧离子镀…… 859
2.3.4.　离子镀的应用…… 860
2.3.5.　连续阴极电弧离子镀装置…… 860
2.4.　物理气相沉积技术的比较…… 861
3.　**化学气相沉积**…… 861
3.1.　反应类型…… 862
3.2.　化学气相沉积技术…… 862
3.2.1.　常压化学气相沉积…… 862
3.2.2.　减压化学气相沉积…… 863
3.2.3.　等离子体增强化学气相沉积…… 863
3.2.4.　金属有机化合物化学气相沉积…… 865
3.3.　化学气相沉积的应用…… 865
**参考文献**…… 866


## 1.　概　述

气相沉积技术是指气体介质（气相）中的物质（原子或分子）通过物理过程或化学反应而沉积在基体（工件）表面形成固态膜层的镀膜技术。

气相沉积技术中基于物理过程者称为物理气相沉积（PVD），基于化学反应者称为化学气相沉积（CVD）。这两类技术早在19世纪末已开始进入应用领域，但大规模的工业应用则分别始于本世纪50年代和60年代。目前，气相沉积技术在工业中的实施，已经发展成为一类重要的涂镀表面工程[1]。

涂镀表面工程按其规模的大小，顺序为有机涂装、电镀、热浸镀、气相沉积、喷涂和化学镀。1985年估计这几种涂镀表面工程的年消耗额约400亿美元，其中有机涂装规模最大，约300亿美元，电镀和热浸镀各占大约40亿美元，气相沉积和喷涂各约占10亿美元[2]。

## 2.　物理气相沉积

物理气相沉积（physical vapour deposition，简称PVD），是指采用蒸发和溅射等物理手段产生的气态物质沉积在基体（工件）上形成膜层的镀膜方法。

这种镀膜方法总是在真空环境中进行，所以又称为真空镀膜。

本世纪40年代，适于大生产应用的真空系统问世，真空镀膜技术也随之在工业领域中获得推广应用[3]。

PVD的基本过程分为3步。首先是气态物质的产生，这有两类手段：加热镀料使其热蒸发和用荷能离子轰击靶材使其溅射，基于前者的称为蒸发镀膜，简称蒸镀；基于后者的称为溅射镀膜，简称溅射。第二步是气态物质向基体（工件）传输。在真空中进行。第三步是气态物质在基体（工件）上沉积而形成膜层。此时，沉积的物质如果与其他气态物质发生化学反应而形成化合物膜层，则

称为反应镀；如果在膜层形成的同时采用荷能离子对其进行轰击以改善其结构和性能，则称为离子镀。

PVD的基本技术是蒸镀和溅射，而反应镀和离子镀是由基本技术衍生的二级技术，其关系为：

PVD{蒸镀{反应镀 离子镀；溅射{反应镀 离子镀}}

反应镀不涉及工艺和设备的重大变动，一般不单列成一类镀膜技术，于是通常认为PVD是由蒸镀、溅射和离子镀这三大类技术构成。

## 2.1. 蒸发镀膜[4~9]

### 2.1.1. 蒸镀原理

蒸镀是在真空中加热镀料获得的镀料蒸气凝结在工件表面而形成膜层的镀膜技术。

蒸镀必须在真空中进行的原因在于：(a) 避免镀料和膜层与空气中的氧、氮和水蒸气等有害气体发生化学反应而污染；(b) 避免镀料蒸气的原子与大气或其他气体的分子发生大量碰撞而在达到工件表面之前即形成微粒；(c) 避免镀料蒸气的原子被气体分子碰撞而返回镀料。

蒸镀时是将镀料和工件装置在真空室中，预先抽空到$10^{-3}$~$10^{-4}$Pa，然后将镀料加热熔化使其蒸发，或者使其在固态下升华。通常要求镀料的蒸气压达到1Pa左右，因此加热温度也随镀料而异。常用镀料的加热温度范围为1000~2000℃，气态镀料原子（或分子）具有的动能相应为0.1~0.3eV。镀料与工件的距离为150~450mm。工件可加热到200℃以上，以提高膜层与工件之间的结合强度。蒸镀的速率可达25μm/min。特殊情况下甚至达到75μm/min[7]。在各种气相沉积技术中，以蒸镀的镀膜速率为最高。这是蒸镀首先获得工业应用的主要原因。

### 2.1.2. 蒸发源

蒸镀所需的气态镀料是将镀料置于蒸发源中加热获得。工业上蒸镀主要是采用电阻蒸发源、电子束蒸发源和冷阴极电弧源。

电阻蒸发源[6]如图1所示，图1a是钨丝绞线电阻。镀料悬挂在钨丝上熔化后蒸发；图1b是将钨丝绕成螺旋管，这样可以容纳较多的镀料；图1c是将难熔金属钨或钽的箔带以冲一凹坑以容纳镀料；图1d是将镀料装在坩埚中用电热丝间接加热。

电子束蒸镀通常是采用如图2所示的磁偏转电子束

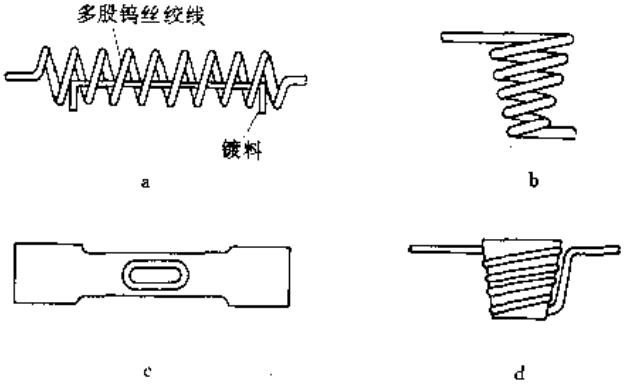



图1 电阻蒸发源
a. 螺旋式；b. 锥形篮式；c. 舟式；d. 坩埚式

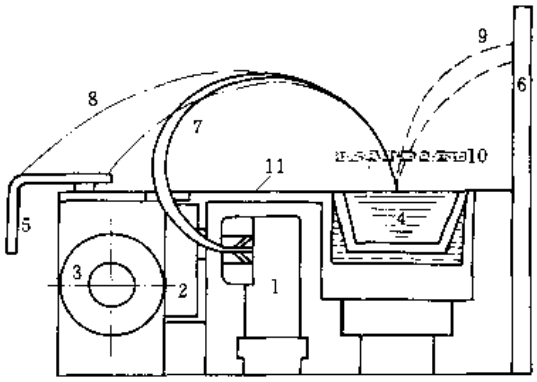



图2 磁偏转式电子束蒸发源
1—发射体；2—阳极；3—电磁线圈；4—水冷坩埚；5—离子收集极；6—电子收集极；7—电子束轨迹；8—正离子轨迹；9—散射电子轨迹；10—中性粒子电离；11—屏蔽板

蒸发源[8]。

这种电子束蒸发源是由直热式钨丝1作为阴极中的电子发射体。所发射的电子由阳极2的孔洞中射出，形成电子束。该电子束在偏转磁场产生的磁力线（垂直于纸面）作用下沿$E\times B$方向（即纸面上图示方向）偏转270°之后射到水冷铜坩埚4中装载的镀料上。

图2中，7为电子束轨迹。电子束轰击镀料对除产生热效应使镀料蒸发以外，还会轰击出镀料原子的外层电子，称为二次电子；此外，还有一部分电子束被镀料散射。二次电子和散射电子9均被置于坩埚附近的电子收集极6吸收。射向坩埚的电子束在行程中与蒸发产生的镀料原子发生碰撞所产生的离子10带正电荷，在偏转磁场的作用下，沿电子束相反的方向偏转。其运动轨迹如图2中8所示。这些正离子由离子收集极5捕集。

电子束的加速电压为5~15kV，电子束流通常为0.3~1A。

与电阻蒸发源相比，电子束蒸发源的优点是：第一，电子束加热功率可高达 600kW，蒸发速率可高达 75μm/min；第二，电子束能量集中，不难使镀料加热到 3000～4000℃，对于熔点为 3373℃的钨也能进行蒸镀；第三，采用水冷铜坩埚，炽热的镀料不与任何坩埚材料接触，不会污染。

电子束蒸发源的主要缺点是结构复杂、价格较高；高能电子的轰击会使许多化合物镀料分解，使膜层产生成分差异。

冷阴极电弧源是将镀料制成的阴极，与真空室之间进行电弧放电。阴极上进行放电的部分称为靶面，其余部分均加以绝缘屏蔽。放电也并非在整个靶面进行，而是局限于一个或密集的几个弧斑处。弧斑直径为 0.1～100μm，其电流密度为 $10^2$～$10^8$A/cm²，温度高达 3000～4000K。放电过程中，弧斑以 100m/s 的速度在靶面迅速移动。

弧斑使镀料迅速熔化成小坑，坑内的高温、高压镀料蒸气向外喷射，提供了镀膜所需的镀料。

由于弧斑在靶面移动，并且整个靶材加以水冷，所以靶材作为整体并不熔化。

弧光放电的工作电压为 10～40V，放电电流为 20～200A，与靶材有关。

与其他蒸发源相比，冷阴极电弧源的结构简单，可以在真空室壁的任何部位安装（无熔池），并且镀膜速率最高，例如脉冲大电流（1kA）电弧源的镀膜速率可达 300μm/min[10]，通常为 60μm/min。

冷阴极电弧蒸镀的主要缺点是蒸发速率，因而镀膜速率难以精确调节；弧斑除喷发出镀料蒸气外，还带有大量液滴，会使膜层多孔、膜面粗糙。

### 2.1.3. 合金膜的蒸镀[11]

合金镀料中各种组分的蒸气压不同，在同一温度下，加热蒸发时会发生分馏，结果是使膜层的成分偏离镀料成分。例如在 1350K 时，Cu 和 Al 的饱和蒸气压分别为 0.2Pa 和 1Pa。要镀制 Cu 含量为 2%的 Al Cu 合金膜，就必须采用含 Cu 较高的镀料。根据计算可得镀料成分为 Al-13%（重量）Cu。即使是采用这一成分的镀料，也只有最初获得的膜层，其成分符合要求。此后，由于 Al 和 Cu 并非按镀料成分的比例蒸发，镀料中的 Al 消耗较快，于是膜层的 Al 含量逐渐下降，相应 Cu 含量上升。

为获得成分均匀一致的合金膜，蒸镀采用的实际方法为：闪蒸、多源蒸镀和连续送料。

闪蒸是将少量与膜层成分一致的镀料快速加热到高温，使全部镀料同时全部蒸发完毕。为了获得较厚的膜层，可以连续多次闪蒸[12]（图 3）。阴极电弧蒸镀实际上是在弧斑处进行闪蒸，所得膜层成分与靶材成分是一致的。

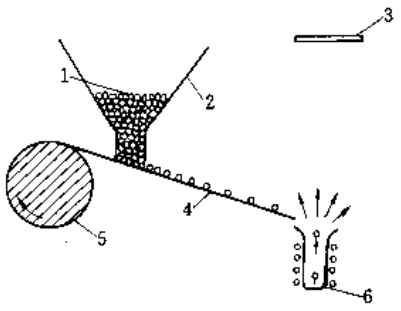



图 3　合金膜的闪蒸
1—镀料；2—加料斗；3—基片；4—滑槽；
5—振动轮；6—蒸发坩埚

多源蒸镀，例如蒸镀 A-B 二元合金膜层[13]时的情况如图 4 所示。A，B 两种组元分别装在两个坩埚中分别加热，调节各个坩埚的加热温度即可改变合金膜的成分。

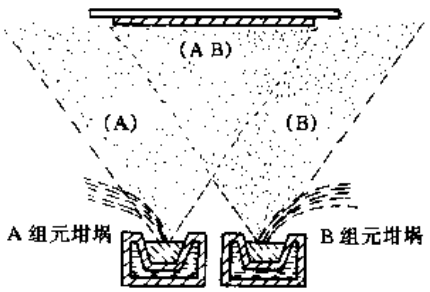



图 4　合金膜的多元蒸镀

连续送料的电子束蒸镀装置[14]如图 5 所示。镀料为圆棒状，由坩埚底部向上连续送进。料棒的顶端为熔池。料棒采用与膜层成分一致的材料制成。

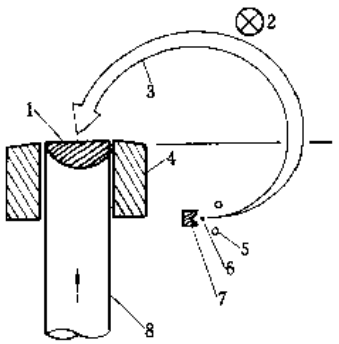



图 5　连续送料的电子束蒸镀装置
1—熔融区；2—磁场方向；3—电子束；4—水冷铜坩埚；
5—阴极；6—灯丝；7—反射极；8—蒸发料

蒸镀合金膜的装置复杂，工艺难度大，而气相沉积技术中的磁控溅射镀膜技术基本上不存在膜层成分的控制问题，所以在镀合金膜时，总是优先考虑采用后一种技术。

### 2.1.4. 化合物膜的蒸镀[1]

大多数无机化合物镀料在加热蒸发时，会部分或全部分解。

不分解的化合物，例如 $SiO$，$B_2O_3$，$GeO$，$SnO$，$AlN$，$CaF_2$，$MgF$，可以直接将其加热进行蒸镀。如以 M 表示化合物中的金属元素，X 表示非金属元素，其蒸镀时的反应式为：

$$MX(s\text{或}l)\longrightarrow MX(g)$$

硫族化合物 CdS，CdSe 和 CdTe 等在加热时发生分解。

$$MX(s)\longrightarrow M(g)+\frac{1}{2}X_2(g)$$

分解后所得的金属元素，如 Cd 为气态，硫族元素 S，Se，Te 也是气态，两者都能到达工件表面再进行化合。为保证所得膜层达到要求的化学比，可以再加一个蒸发源补充膜层中不足的元素。

氧化物 $SiO_2$，$GeO_2$，$TiO_2$，$SnO_2$ 和 $ZrO_2$ 等，也在加热时分解，其反应式为：

$$MO_2(s)\longrightarrow MO(g)+\frac{1}{2}O_2(g)$$

在蒸镀时可向真空室中通氧，以补充膜层中含氧量的不足。

$Ag_2S$ 和 $Ag_2Se$ 等的分解产物为固态的 Ag，其反应式为：

$$M_2X(s)\longrightarrow 2M(s)+X(g)$$

此外，Ⅲ-Ⅴ族化合物 GaAs 等的分解产物为液态的 Ga，其反应式为：

$$MX(s)\longrightarrow M(l)+\frac{1}{n}X_n(g)$$

这些情况下，要采用双源分别蒸发 M 和 X。

### 2.1.5. 蒸镀的应用

1982 年 Bunshah 列出的蒸镀用途[7]。

a. 硅片上沉积 Al 或 Al-Si 合金，以及沉积 SiO 和 GaAs 等，用于制备微电子器件。

b. 聚酯薄膜材料上沉积 Al，用作隔热材料和装饰材料，或用于制造电容器。

c. 光学镜片上沉积 $MgF_2$ 等化合物膜层，用于相机和光学仪器。

d. 平板玻璃上沉积金属或化合物，用作热反射幕墙玻璃。

e. 航空燃气轮机叶片上镀 MCrAlY（M 为 Co，Ni，或 Fe）四元合金作为耐蚀层。

f. 可伐合金上镀 Al，用于制作导电框。

g. 钢带上双面镀 Al 以代替马口铁板。

h. 玻璃上镀 Cr，用于制作光刻掩膜板。

由以上所列用途可见，蒸镀在工业上主要用于镀制纯金属膜和蒸发时不分解的化合物膜。前者以镀铝为主见表 1，后者以镀光学镜片上的化合膜为主，例如镀 $MgF_2$，$SiO_2$，$CeO$，$TiO_2$，$ZnS$ 等。

**表 1 蒸镀铝膜的应用**

| 基体材料 | 应 用 举 例 | 膜层功能 |
|---|---|---|
| ABS 塑料 | 家用电器零件，工艺品 | 金、银色装饰 |
| 聚酯薄膜 | 装饰膜，包装膜，电容器膜 | 彩色，遮光，导电 |
| 纸张 | 香烟包装 | 防潮 |
| 有机玻璃 | 激光唱盘和视盘 | 反光 |
| 玻璃 | 镜子 | 反光 |
| 硅片 | 集成电路 | 导电 |
| 钢材 | 飞机零件，发动机排气管 | 抗蚀 |

在各种物理气相沉积技术中，以电子束蒸镀的镀膜速率为最快，特别适于高速镀制各种卷带（表 2）。

**表 2 电子束蒸镀卷带的应用**

| 卷 材 | 膜层材料 | 应用举例 | 膜层功能 |
|---|---|---|---|
| 纸 张 | 铝 | 香烟包装 | 防潮 |
| 聚酯膜 | 铝 | 食品包装，彩色膜 | 遮光、装饰 |
| 聚酯膜 | 钴镍合金 | 磁带、软磁盘 | 磁记录 |
| 钢 带 | 铝 | 汽车排气管 | 抗蚀 |

### 2.1.6. 卷绕式电子束蒸镀装置

在塑料膜或纸张等卷带上镀铝的电子束蒸镀装置[4]如图 6 所示。卷带宽度为 1m。为了保证在卷带宽度方向上的镀膜均匀性，该装置采用了直线蒸发源。铝镀料在隔热的直线坩埚中被电子枪发射的电子束加热蒸发。加热功率 65kW，蒸发速率 8kg/h（铝），比功耗 8kW·h/kg，蒸气利用率 60%，卷绕速率 10m/s，膜厚 50nm。

采用电子束蒸镀装置镀制塑料膜或卷纸时，为防止卷带过热，可将卷带紧贴在 20～40℃水冷的冷鼓上卷绕，如图 6 所示。此外，为防止电子束射到镀料上产生的背散射电子到达卷带使其过热，可在镀料坩埚上方加一磁捕集阱。

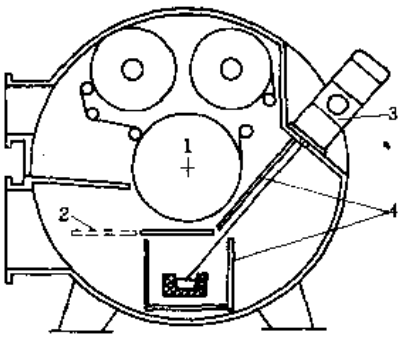



图 6　卷绕式电子束蒸镀装置之一
1—冷鼓；2—挡板；3—电子枪；4—冷却遮蔽板

图 7 是在聚酯卷带上镀制 Co-Ni 20%（重量）合金的电子束蒸镀装置[11]。镀得的卷带可切割为各种规格的磁带或软盘，用于录音、录相或计算机外存，是一种纵向磁化的磁记录介质。为了达到所要求的高矫顽力，要求镀料原子尽可能平行于卷带的表面入射。为了兼顾镀膜速率，入射角是限制在 60°～90°的范围内。图 7 所示装置是用挡板遮住一部分蒸气流来实现此条件的。蒸发器的长度为 1m，功率为 100～300kW。当功率为 200kW 时，蒸发速率为 50kg/h（钴），比功耗 4kW·h/kg，蒸气利用率 6%，卷绕速率约 1m/s，膜厚 100nm。

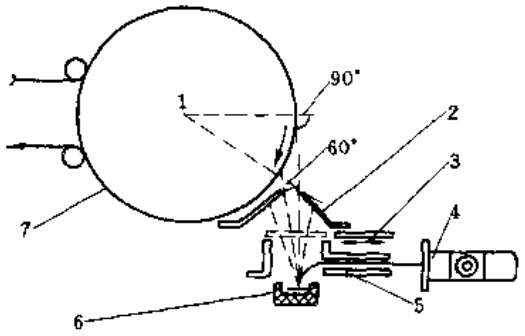



图 7　卷绕式电子束蒸镀装置之二
1—冷滚筒；2—遮蔽板；3—挡板；4—电子枪；
5—磁偏转系统；6—坩埚；7—磁带

为防止卷带过热，除采用冷鼓卷绕和磁捕集阱以外，还可以在卷带上先镀 200nm 厚的铝膜作为辐射热的屏蔽层。

图 8 是带钢镀铝的卷绕式电子束蒸镀装置[4]。卷带在大气中通过一系列具有压差的真空锁室，连续地进入镀膜室。输运卷带的挤压式辊轮又用作为阻挡大气进入镀膜室的真空锁。卷带在镀膜前先预热到 220 C 以上，以提高铝膜与钢带之间的结合强度。在镀膜室中是用两台电子束蒸发器对带宽 800mm 的带钢进行双面镀铝。每台电子束蒸发器的功率为 600kW，蒸发速率 94kg/h（铝），比功耗 6.4kW·h/kg，蒸气利用率 80%，卷绕速率 3.3m/s，镀膜速率 50μm/s，膜厚 8μm，膜厚均匀性 10%。

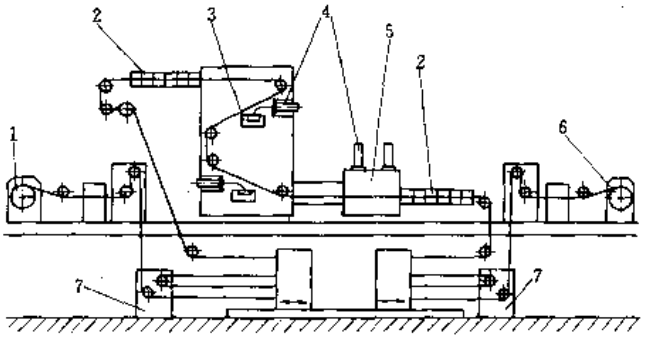



图 8　卷绕式电子束蒸镀装置之三
1—收放辊；2—真空锁系统；3—镀膜台；4—电子枪；
5—预热台；6—放热辊；7—存贮台

镀铝带钢用于食品包装可代替铝板和马口铁。后者是电镀锡的薄钢板。蒸镀铝代替电镀锡不但彻底解决了电镀固有的环境污染问题，还可以节约电能 80%以上。

## 2.2.　溅射镀膜[12]

### 2.2.1.　溅射原理[13]

溅射镀膜，简称溅射，是在真空中利用离子轰击靶材将溅射的原子沉积在工件表面而形成膜层的镀膜技术。

溅射所利用的离子，主要来源于气体的辉光放电。图 9a 是一个玻璃制成的辉光放电管[13]，其中装有两个金属电极作为阴极和阳极。当管内的真空度为 10Pa 左右时，加上数百伏的直流电压，就会产生辉光放电。这时，管内出现沿轴向分布的一些明暗程度不同的光区，主要有阴极暗区、负辉区、法拉第暗区、正辉柱和阳极辉区。其中除阴极暗区外，都可以近似认为是等离子体充斥的区域。等离子体是良导体，即然又与阳极相邻，于是可以认为阳极在辉光放电时，已通过等离子体而延伸到阴极暗区的边沿，结果是，辉光放电管中的电压降几乎都发生在阴极暗区（图 9b）。

辉光放电能够持续不灭，是由于等离子体中的离子被阴极暗区的电场加速而撞击阴极表面时，不但击出表面原子，产生溅射效应，还同时击出一些电子，即二次电子。这些电子在飞往阳极的行程中会不断与气体分子发生碰撞而使其电离，于是使等离子体中的离子和电子得到补充。

最简单的溅射镀膜装置，即二极溅射装置[13]，相当于一个大型的辉光放电管（图 10）。其中是将靶材接直流

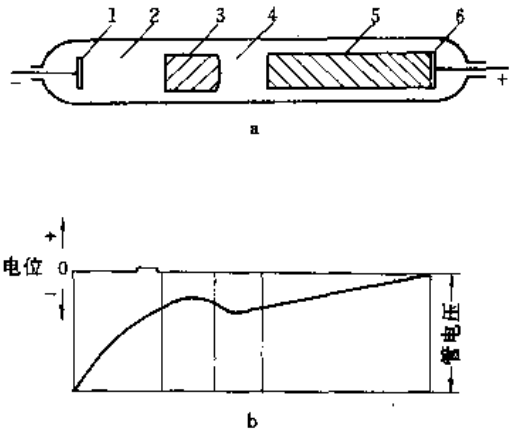



图9 辉光放电管的光区和电位分布
a. 光区；b. 电位分布
1—阴极；2—阴极暗区；3—负辉区；
4—法拉第暗区；5—阳极辉柱；6—阳极

电源的负极，作为阴极被离子撞击而溅射出靶材原子；基体（工件）接电源的正极并接地。溅射原子沉积在基片上即实现镀膜。镀膜室由真空泵抽空到 $5\times10^{-3}$Pa 之后，再充以常用的惰性气体——氩气作为辉光放电的工作气体。工作压强在 5Pa 左右。

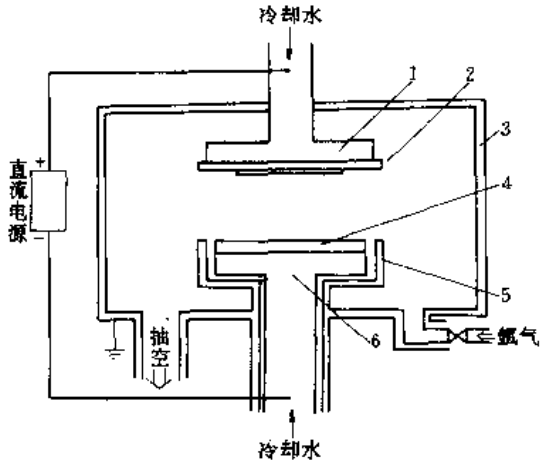



图10 直流二极溅射装置
1—阳极；2—基片(2件)；3—真空室；
4—靶材；5—屏蔽罩；6—阴极

直流二极溅射的镀膜速率与相同功率的蒸镀相比，镀膜速率低一个数量级，因此始终没有在工业上获得大规模应用。

### 2.2.2. 三极溅射[14]

三极溅射装置是以钨丝作为阴极，将其加热到高温发射电子。通常将镀膜室接地，并作为阳极。两者之间加上几十伏的电压，即使在比二极溅射的工作压强低一个数量级的情况下，仍能产生密度更高的等离子体。靶材置于等离子体中，并另接一直流电源，使其处于比阳极，也就是等离子体低 1～2kV 的电位。等离子体中的离子被此负电位加速而轰击靶材，从而产生溅射效应，实现镀膜。

三极溅射时，气体的电离主要依赖于炽热钨丝发射的电子，而离子撞击靶材产生的二次电子居次要地位。但通常仍认为三极溅射是利用热电子发射支持了辉光放电。

三极溅射时，其真空度和靶电流密度，因而镀膜速率都高于二极溅射，但由于热电子发射很难获得大范围的均匀等离子区，因而不能同时镀制大批工件，只适于小规模生产。

### 2.2.3. 射频溅射

射频溅射是将两个电极接在射频电源上，利用电子在射频（规定采用 13.56MHz）电场中的振荡，使气体分子产生碰撞电离而获得等离子体。

等离子体中的电子和离子两者的质量相距悬殊，因而前者的迁移率（即运动速率）远大于后者，即任何时刻到达电极的电子数目将大大超过离子数目。于是，在电极上会有负电荷积累，从而使其处于低于等离子体电位的负电位，结果是使到达电极的净电荷为零。

射频溅射装置中是将一个电极与镀膜室机壳连接并接地，而另一电极上装置靶材。前者相当于一个大面积的电极，所产生的负电位不高，可以近似认为与等离子电位相等。于是相当于二极溅射中的阳极；后一电极的面积很小，所产生的负电位与所加射频电压的峰值相近，可以使等离子体中的离子加速向其表面轰击而产生溅射效应，相当于二极溅射中的阴极。

射频溅射的工作压强比二极溅射低一个数量级。工作压强低可以避免溅射原子被大量散射，因而镀膜速率提高。此外，溅射原子在到达基体（工件）的行程中，由于分子碰撞而损失的能量也会由于工作压强的提高而减少，于是沉积到基片的原子具有较高的能量，通常可达数电子伏。这对提高膜层致密性和提高膜层与基片之间的结合强度大为有利。

射频溅射不但可以溅射金属靶材，还可以溅射对直流或低频交流电是绝缘体的介质材料靶材。

射频溅射的缺点是电源昂贵，并且泄漏的射频辐射对人体有害，因此在工业上并未获得广泛应用。其应用范围仅限于必须采用介质靶材的场合。例如在玻璃上镀制透明导电的氧化铟锡（ITO）膜层时，必须在两者之间镀上 $SiO_2$ 扩散隔离层，这时是采用 $SiO_2$ 靶材进行射频溅射。

### 2.2.4. 磁控溅射[14]

磁控溅射是 70 年代迅速发展起来的溅射技术，目前已在工业上大规模应用。这是由于磁控溅射的镀膜速率比二极溅射高一个数量级，从而打破了物理气相沉积在工业生产上，由蒸镀独占的局面。1974 年 Chapin[15]发明的平面磁控溅射靶，对于磁控溅射进入生产领域起了重要作用。大型的磁控溅射镀膜装置都是采用这种类型的溅射靶。

磁控溅射靶的特点是其靶面具有一个如图 11 所示的环形磁场区[14]（又称为跑道区，或简称跑道）。跑道上的磁力线由其外圈穿出靶面，再由内圈进入靶面。每条磁力线都横贯跑道。

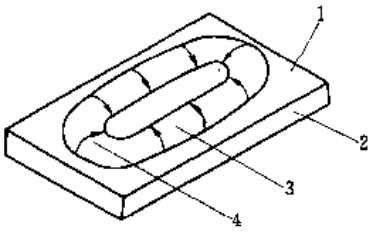



图 11　矩形平面磁控溅射靶的跑道
1—靶面；2—靶材；3—跑道区；4—磁力线

被离子击出靶面的二次电子，一旦离开靶面，即同时受到电场产生的静电作用力和磁场产生的劳伦兹力的作用而被迫沿着跑道作跳栏式的运动，即电子在正交电磁场作用下，产生如图 12 所示的 $E\times B$ 漂移[11]。二次电子在跑道磁场的控制下，跳动着沿跑道转圈，同时寻求与气体分子碰撞的机会。当其发生多次电离碰撞而耗尽能量之后才被阳极（工件和器壁）收集。

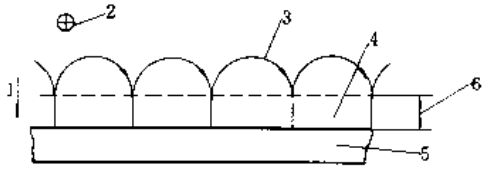



图 12　二次电子的 $E\times B$ 漂移
1—电场 $E$；2—磁场 $B$；3—电子运动轨迹；
4　靶面；5　靶材；6—阴极暗区

磁控溅射以外的其他溅射技术也都采用了磁场以延长电子到达阳极之前的行程。但由于磁场区没有形成封闭跑道，都未能使电子耗尽全部能量。

磁控溅射时，二次电子的能量充分用于碰撞电离，可使等离子体密度大为提高。例如，二极溅射在气体压强为 5Pa 和溅射电压为 2kV 时，靶面电流密度为 5mA/cm²；而磁控溅射时，压强降到 0.5Pa，电压降到 0.5kV，而电流密度反而增到 20mA/cm²。

磁控溅射的镀膜速率高于其他溅射技术的原因，即在于对二次电子实施封闭式控制后，能使气体放电的阻抗大为降低，从而能在较高真空度和较低电压的情况下，获得较高的电流密度。真空度的提高可以减少溅射原子与气体分子的碰撞，有利于提高镀膜速率。溅射时所加的电压对镀膜速率也有影响。在溅射功率一定的条件下，以电压为 0.5kV 时的溅射速率最高。磁控溅射时，由于放电阻抗降低才有可能在这一最佳的电压下工作。例如，某一溅射靶允许的最大溅射功率为 1kW（这取决于靶材的熔点和热传导情况），如上所示，二极溅射为 2kV，而磁控溅射可降到 0.5kV。

图 13 是一种矩形平面磁控溅射靶的结构图[11]。其跑道磁场是由置于靶材背面的锶铁氧体永磁体产生的，磁体放置在极靴上。极靴与靶材接触。靶材外沿布置的是 N 极靴，中轴线上是 S 极靴，分别放上极性相反的磁体，再在磁体上放一纯铁背板导磁，即构成整个磁路。磁控溅射靶要求靶面磁场强度的水平分量的峰值达到 0.03～0.05T。

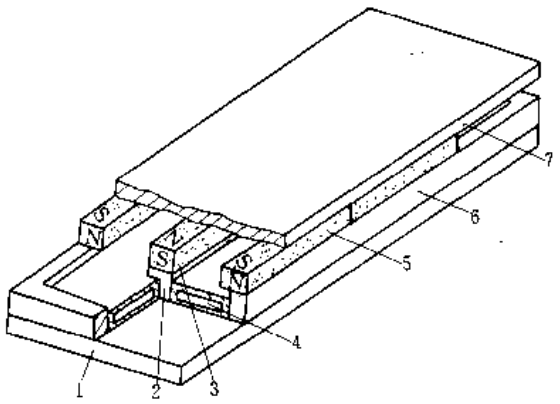



图 13　矩形平面磁控溅射靶结构图
1—靶材；2—S 极靴；3—S 磁体；4—水冷通道；
5—N 磁体；6—N 极靴；7—背板

磁控溅射靶的最大的缺点是靶材在跑道区形成的溅射沟道一旦贯穿靶材后，整块靶材即报废，而这时靶材的利用率才达到 20～30%。

工业用磁控溅射装置主要是采用矩形平面磁控溅射靶。靶材的长度根据工件尺寸，可长达数米，而宽度通常为 120～240mm，靶材厚度为 10～15mm。此外，还少量用到圆柱磁控溅射靶[9]（图 14）和磁控溅射枪[9]（图 15）上。

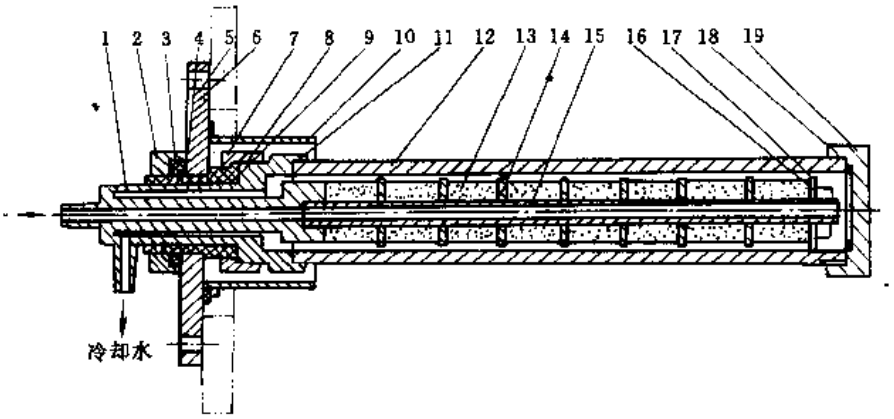



图14 圆柱磁控溅射靶结构图

1—水咀座；2—螺母；3—垫片；4—密封圈；5—法兰；6—密封圈；7—绝缘套；8—螺母；9—密封圈；10—屏蔽罩；11—密封圈；12—靶材；13—永磁体；14—垫片；15—水管；16—支撑；17—螺母；18—密封圈；19—螺帽

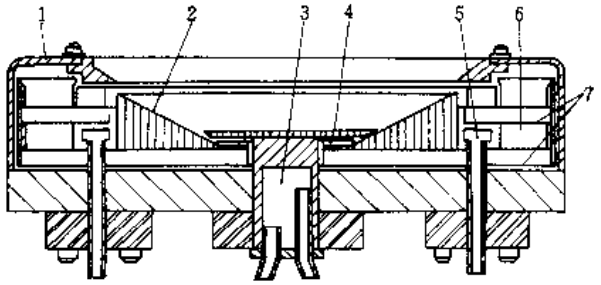



图15 磁控溅射枪结构图

1—接地屏蔽；2—靶材；3—水冷腔；4—阳极；5—水冷套；6—环状磁体；7—极靴

### 2.2.5. 纯金属膜的溅射

在物理沉积技术中，蒸镀和溅射都适于镀制纯金属膜，但蒸镀的速率更高，往往成为首选技术。不过溅射有时也由于其某些特点而被采用，例如集成电路金属化是采用溅射镀铝，这是因其台阶覆盖率更好；又如幕墙玻璃镀不锈钢反射膜时，适于采用溅射，因其膜层的厚度均匀性和牢固度均超过蒸镀。

### 2.2.6. 合金膜的溅射[14]

在物理气相沉积技术中，溅射最适于镀制合金膜，其方法有多靶溅射、镶嵌靶溅射和合金靶溅射。

多靶溅射是采用两个或更多的纯金属靶同时对基片（工件）进行溅射。膜层的成分取决于各靶的溅射电流。这种方法特别适于调整合金膜的成分，还可以镀制成分连续变化的膜层。

镶嵌靶溅射是将两种或多种纯金属按一定比例镶嵌成一块靶材同时进行溅射。计算每种金属所占的靶面分额时，不但要根据膜层成分，还要考虑到溅射产额，即每个轰击靶材的离子所击出靶材原子的数目。例如离子能量为600eV时，Al的溅射产额为1.24，Ti的溅射产额为0.58，镀制Al和Ti的原子数目相等的膜层时，Al与Ti的面积比应大致为0.58∶1.24。

合金靶溅射是直接采用与膜层成分相同的靶材溅射成膜。尽管靶材中各种原子的溅射产额不同，但所得膜层的成分与靶材成分通常是相同的。例如A、B两种元素构成的合金靶，如A的溅射产额较高，则溅射开始后，靶面的A元素会逐渐贫化。靶面溅射剥离数微米后，在靶面即可建立起约10层原子厚的贫A层，而达到恒稳态。此后再继续溅射，膜面成分即与靶材成分一致。

溅射合金膜的应用实例见表3。

表3 溅射合金膜的应用实例

| 膜层材料 | 工件 | 功能 |
|---|---|---|
| Co-Ni | 计算机硬盘 | 磁记录介质层 |
| MCrAlY | 燃气轮机叶片 | 抗高温腐蚀层 |
| Al-Cu-Si | 集成电路硅片 | 金属化导电层 |
| Ti-W | 集成电路硅片 | 扩散阻挡层 |
| 不锈钢 | 平板玻璃 | 光热反射层 |
| Fe-Ni | 计算机硬盘磁头 | 磁路导磁层 |

### 2.2.7. 化合物膜的溅射[11]

化合物膜通常是指金属元素与碳、氮、氧、硼、硫等非金属元素相互化合而构成的膜层。其镀制方法有直流溅射、射频溅射和反应溅射。

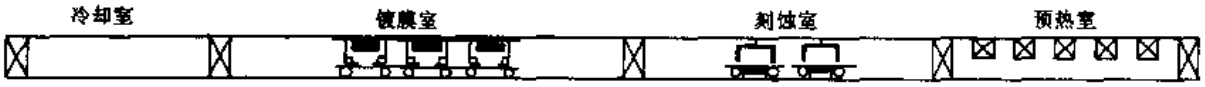



图 16　不锈钢板连续溅射装置

直流溅射只适用于镀制导电的材料，例如 ITO（氧化铟锡），$SnO_2$，TiC，MoB 和 $MoSi_2$ 等。

直流溅射化合物膜必须采用导电的化合物靶材。化合物靶材只能用粉末冶金方法制成，价格昂贵，只适于工业生产镀膜中采用，而不可能为少量应用而专门制备化合物靶材。目前在工业生产中获得实际应用的化合物靶材有镀 ITO 透明导电膜的氧化铟锡靶。

射频溅射化合物膜也是采用化合物靶材，但不受导电与否的限制。实际上，射频溅射设备远比直流溅射昂贵，又有人身防护问题，所以只限于溅射不导电的化合物靶材。目前在工业生产中应用实例是在 ITO 膜与玻璃之间镀制 $SiO_2$ 层时采用射频溅射。

反应溅射是采用金属靶材进行溅射，同时在镀膜室内通入含所需非金属元素的气体与沉积在基体（工件）上的金属原子发生化学反应而形成化合物膜层，例如，镀制 TiN 时，采用 Ti 靶，工作气体为 $Ar+N_2$ 混合气；镀制 $Al_2O_3$ 时，采用 Al 靶，工作气体为 $Ar+O_2$ 混合气；镀碳化物时，可采用 $CH_4$ 或 $C_2H_2$ 为反应气体；镀硅化物时用 $SiH_4$；镀硫化物时用 $H_2S$。

反应溅射时通入真空室的反应气体不但与基片上的膜材反应形成化合物，同时还会与靶材反应在靶面上形成化合物层。后一反应是有害的，它使靶材的剥离速率，因而镀膜速率甚至降低一个数量级，这是由于化合物的溅射产额比金属低得多。反应溅射中的这一现象称为靶中毒。

防止靶中毒的措施是提高真空泵的抽气速率；减少反应气体；使反应气体与靶面隔离。

蒸镀化合物膜时，多直接采用化合物镀料，而溅射化合物膜时，多采用反应溅射。

溅射化合物膜的应用实例见表 4。

### 2.2.8.　板材连续溅射装置

工业上在平板玻璃上溅射热反射层以及在不锈钢板上溅射仿金装饰层都是采用连续溅射装置。

尺寸为 1.24×4m 的大张不锈钢板镀制 TiN 仿金装饰膜的连续溅射装置[16]见图 16。

该装置总长约 70m，采用多室串联组装，可镀厚度为 0.5～3mm 的不锈钢板，年产量 $6\times10^4m^2$。

表 4　溅射化合物膜的应用实例

| 膜层材料 | 工　　件 | 功　　能 |
|---|---|---|
| TiN | 高速钢钻头和铣刀等 | 超硬耐磨层 |
| | 不锈钢表壳和表带等 | 仿金装饰层 |
| | 碳钢灯具和家具等 | 仿金装饰层 |
| | 陶瓷制品和瓷砖等 | 仿金装饰层 |
| ITO | 透明导电玻璃 | 透明导电层 |
| $SiO_2$ | 透明导电玻璃 | 防钠离子扩散层 |
| AlN | 玻璃太阳能吸热管 | 选择吸收层 |
| $Al_2O_3$ | 集成电路硅片 | 绝缘钝化层 |
| $MoS_2$ | 轴承 | 减摩润滑层 |
| $MgF_2$ | 光学镜头 | 减反增透层 |
| $TiO_2$ | 平板玻璃 | 减反增透层 |
| $SnO_2$ | 平板玻璃 | 热反射层 |

不锈钢板进入该装置之前先进行预清洗，包括碱性清洗剂去油、电解和机械清洗、清水和去离子水刷洗以及热风吹干。

不锈钢板首先从图 16 的右方进入该装置的预热室，在此室停留 10min 等待抽真空，同时被辐射加热到 200℃，随后进入离子刻蚀室。此室装有两个与机壳和不锈钢板处于等电位的磁控溅射靶，其上方布置有空心阳极（图 17）。钢板经过磁控靶上方时，就对钢板进行溅射，即离子刻蚀[16]。这可去除板面的氧化膜而进一步提高膜层与板面的结合强度，但并不影响抛光板面的亮度。

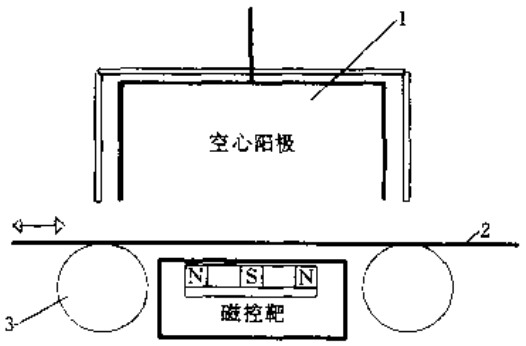



图 17　磁控溅射离子刻蚀装置
1—空心阳极；2—钢板；3—传输轮

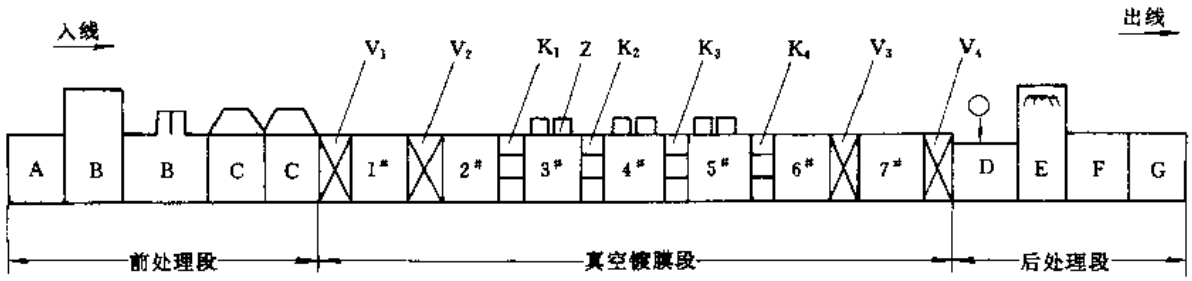



图 18 平板玻璃连续溅射装置

A—进线工作台；B—打毛机、玻璃洗涤机；C—防尘加热烘烤装置；D—膜层透射率检查台；$V_1$～$V_4$—门式闸板阀；$K_1$～$K_4$—隔离腔；Z—平面磁控溅射阴极；1#—预储室；2#—过渡室；3#—溅射室；4#—溅射室；5#—溅射室；6#—过渡室；7#—输出室；E—膜层清洗后处理机；F、G—膜层物理外观检查台；

钢板进入的第三室为镀膜室。此室共有 3 个装有纯 Ti 或 Ti-50% Al 合金靶材的磁控溅射靶，工作气体为 Ar-$N_2$ 混合气，必要时还加入 $C_2H_2$。膜层厚度 0.4μm，其色泽取决于靶材和工作气体，如表 5 所示。

**表 5 不锈钢板膜层色泽与靶材和工作气体的关系**[15]

| 色泽 | 靶 材 | $N_2$ 流量 $cm^3/min$ | $C_2H_2$ 流量 $cm^3/min$ | 膜层成分 |
|---|---|---|---|---|
| 浅金 | Ti | 145 | | $TiN_{1-x}$ |
| 深金 | Ti | 160 | | TiN |
| 棕色 | Ti | 180 | | $TiN_{1-x}$ |
| 蓝色 | Ti+50% Al | 440 | | $TiAlN_x$ |
| 黑色 | Ti+50% Al | 190 | 50 | $TiAlC_xN_y$ |

镀制平板玻璃的连续溅射装置[17]见图 18。

## 2.3. 离子镀[18]

离子镀是指在镀料原子沉积在基体(工件)上进行镀膜的同时还采用离子对基体(工件)和膜层进行轰击的物理气相沉积技术。

离子镀中的镀膜是以蒸镀或溅射实现的，因此可以认为它是以蒸镀或溅射为基础而发展起来的一种衍生技术，但镀膜与离子轰击可以使膜层性能发生显著变化，特别是使膜层与基体(工件)之间的结合强度大为提高，因此，离子镀在工业应用上与蒸镀和溅射具有同等重要地位。

工业应用的离子镀技术为空心阴极离子镀、热丝电弧离子镀和阴极电弧离子镀。它们轰击膜层的离子都来源于弧光放电所产生的等离子体，采用蒸镀进行镀膜的工件处于等离子体的包围之中，当对其加上低于阳极电位的负偏压时，即有离子轰击工件表面的膜层而实现离子镀。

离子辅助沉积是另一大类离子镀技术。它是采用单独设置的离子源产生离子来轰击膜层，目前还未进入工业应用领域。

### 2.3.1. 空心阴极离子镀[19]

空心阴极离子镀装置[19]的示意图见图 19。图中空心阴极枪的结构是绝缘陶瓷的一端安装一根钽管作为阴极，另一端装一有孔的阳极，从钽管中通入氩气作为放电的工作气体。空心阴极枪是进行弧光放电。它是由辉光放电点燃，即在电极之间加数百伏的电压点燃辉光放电，待钽管温度升高后，会自发转变为弧光放电。这时即将电压降为 30～60V，使弧光放电得以维持。空心阴极枪的典型工作电流为 50～200A。弧光放电[20]主要是在钽管的管口内部这一局部区域进行，该部位产生高密度的等离子体，在离子的轰击下温度高达 2500K 左右（图 20）。

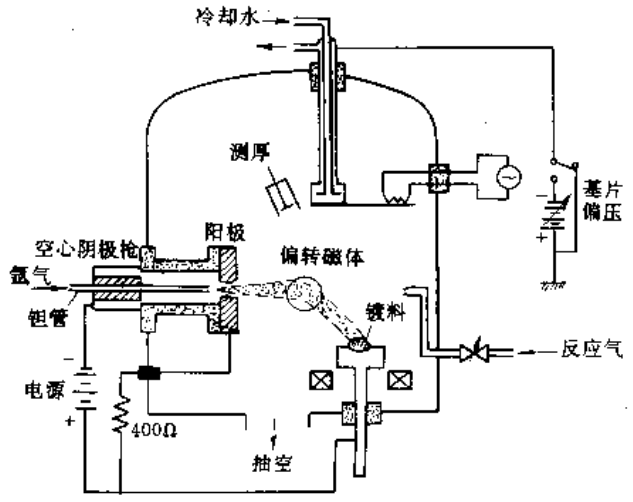



图 19 空心阴极离子镀装置

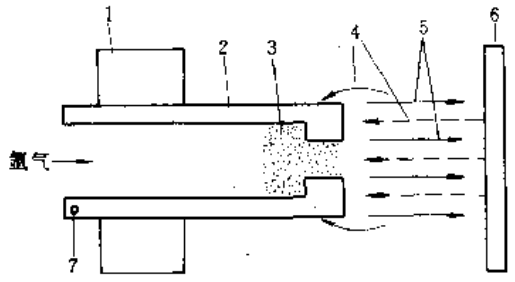



图 20　空心阴极的弧光放电
1—绝缘体；2—阴极；3—等离子体；4—离子；
5—电子；6—阳极；7—钽管

装有镀料的水冷铜坩埚处于比空心阴极枪的阳极更高的电位，能从空心阴极枪的等离子体中引出电子束。此电子束经磁场偏转和聚焦后，集中轰击镀料，使其熔化和蒸发。此外，电子在行程中不断使氩气和镀料电离。镀料原子的离化率可高达 40%，镀膜时，在基体（工件）上加 20～50V 负偏压即有大量离子轰击膜层。

### 2.3.2.　热弧离子镀[21]

热弧离子镀装置[22]如图 21 所示。

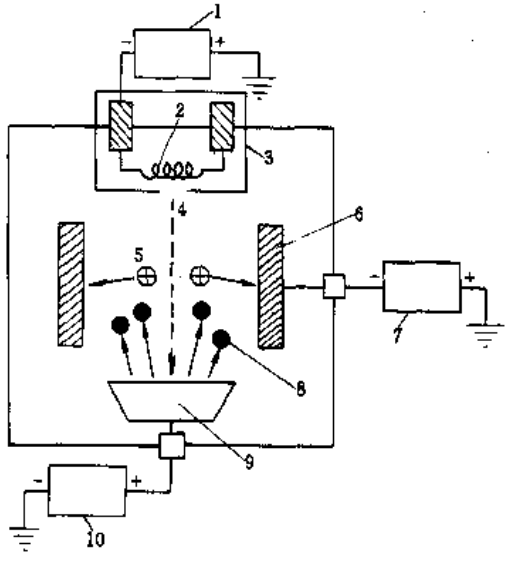



图 21　热弧离子镀装置
1—灯丝电源；2—灯丝；3—电子枪；4—电子束；
5—离子；6—工件；7—负偏压电源；8—镀料原子；
9—坩埚；10—电弧电源

该装置是采用电子枪发射电子。电子枪中用加热到约 2400K 的钽丝作为阴极电子发射体。镀膜室内充以 0.2Pa 氩气作为弧光放电的工作气体，镀膜分 3 阶段进行。

工件加热阶段，将工件接电源正极，进行弧光放电，工件被电子轰击加热；

工件刻蚀阶段，将辅助阳极接电源正极，维持弧光放电，工件接 200V 负偏压，被离子轰击刻蚀；

工件镀膜阶段，将坩埚接电源正极，进行弧光放电，使镀料蒸发，工作接 100V 负偏压，被离子轰击而实现离子镀。

### 2.3.3.　阴极电弧离子镀[23]

阴极电弧离子镀装置如图 22 所示[24]。

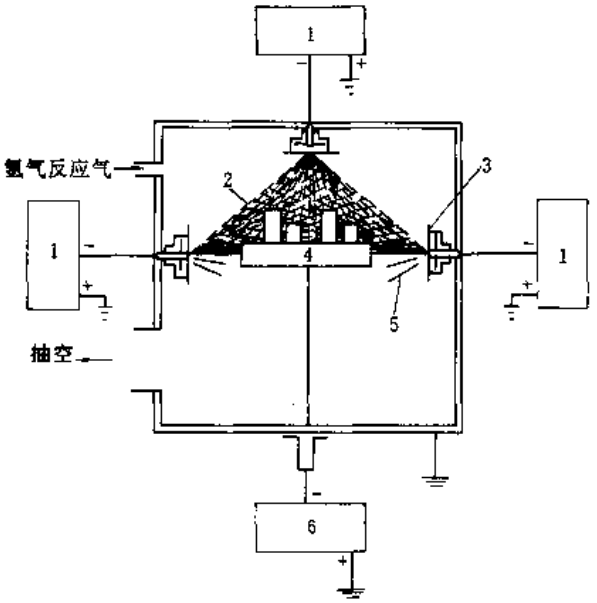



图 22　阴极电弧离子镀装置
1—电弧电源；2—等离子体；3—靶材；
4—工件；5—镀料；6—偏压电源

阴极电弧离子镀的蒸发源是固态靶材，可以将其布置在镀膜室的四壁和顶部，对工件同时镀膜。

蒸发源的结构如图 23 所示。靶材作为阴极；阳极布置在靶材四周并接地。电弧的引燃是依靠与阳极连结的触针（称为引弧阳极）。首先将其与阴极接触，然后再拉开，即可在靶面引起弧光放电，在靶面出现一个或几个弧斑。弧斑直径为 0.01～100μm。弧斑的电流密度为 $10^2$～$10^5$A/cm$^2$，温度高达 8000～40000K。弧斑所在之处，靶材迅速气化，产生大量蒸气喷出，并夹杂液滴，弧斑以约 100m/s 的速率自发地在靶面移动。弧斑经过之处留下烧蚀的微孔，但靶面是均匀消耗的。靶材采用水冷，整体温度为 50～200℃，可认为是冷阴极。弧斑产生的镀料蒸气足以维持放电，不必通入其他工作气体。

弧斑喷出的物质包括电子、离子、原子和液滴。其中原子只占总量的 1～2%，而离子对于铜靶可达 30～40%，钽靶可达 80～90%。离子以双电荷的居多，甚至

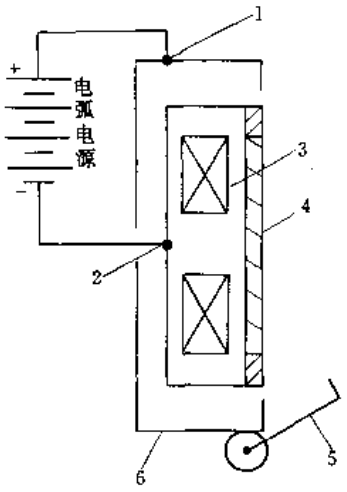



图 23 阴极电弧蒸发源
1—阳极；2—阴极；3—电磁线；
4—靶材；5—触针；6—屏蔽罩

有到 5 电荷的，于是在弧光放电的电压为 10～40V 时，离子能量可超过 100eV。

阴极电弧离子镀分两阶段。

工件刻蚀阶段，在工件上加 50～80V 负偏压；

工件镀膜阶段，在工件上加 80～200V 负偏压。

工件加热是依赖于镀膜室中的红外加热管。

弧斑喷射的液滴飞溅到膜层上会使膜层粗糙和疏松，影响外观和抗蚀性。在靶材表面加上如同磁控溅射靶的环形跑道磁场，可使弧斑的移动速率加快，可以减少（但不能消除）液滴。当采用 Ti 靶再通入 $N_2$ 作为反应气体镀制 TiN 膜时，反应气与靶材的反应会使靶面形成薄层 TiN 而限制弧斑的喷射，会减少液滴。

液滴问题使阴极电弧离子镀的工业应用局限于反应溅射化合物膜，而主要是 TiN 膜。

### 2.3.4. 离子镀的应用[22]

离子镀的工业应用集中在镀制 TiN 膜。早在 40 年代已有化学气相沉积 TiN，而直到 70 年代物理气相沉积才实现离子镀 TiN 在工业中的实际应用。

离子镀 TiN 膜的硬度超过 2400HVN，摩擦系数低，现已大量用于镀制高速钢钻头和铣刀等刀具作为超硬耐磨层。镀层厚度为 5μm，刀具寿命至少增到 3 倍。表 6 列出了某些工具镀 TiN 的延寿效果。

离子镀 TiN 之后不会破坏精加工表面的光洁度，并且 TiN 镀层相互之间的摩擦系数低于 0.15，提高轴承寿命可超过 100 倍。

造纸工业和涂料工业生产的纸张和油漆含有的填料和颜料具有磨蚀性。这些工业使用的工具和刀具都可以镀 TiN 以提高寿命。

表 6 镀 TiN 工具的延寿效果[23]

| 工具名称 | 延寿效果 |
|---|---|
| 剪切刀片 | 3 倍 |
| 分割工具 | 3.5 倍 |
| 齿轮刀具 | 5 倍 |
| 钻头（ADX）① | 100 倍 |
| 齿轮滚铣刀 | 4.5 倍 |
| 纸张均压杆 | 100 倍 |
| 滚丝模具 | 3 倍 |

① ADX 钻头是 SKF Dormer 公司为发挥 TiN 镀层的功效而对几何形状进行全新设计的钻头。

TiN 镀层的色泽接近于真金，可以镀在金属和陶瓷上作为仿金镀层。

表壳和表带镀 TiN 时，可同时掺进真金，并在最表面镀厚度＜1μm 的真金，这种镀层比全金镀层耐磨，即使在略有磨损后，其色泽仍优于纯 TiN 镀层的仿金色。

不锈钢制品，如表壳、表带、餐具和不锈钢板等，可直接在其表面镀制；而对于碳钢制品则要先电镀一层 Ni 或 Cr 作为底层，以防止碳钢在 TiN 镀层的微孔处锈蚀，而在 TiN 锈层表面显出锈斑。

离子镀的工业应用实例见表 7。

表 7 离子镀的应用实例[22]

| 膜层材料 | 工　　件 | 功　　能 |
|---|---|---|
| Al | 机器零件 | 抗腐蚀镀层 |
| TiN | 刀具 | 超硬耐磨层 |
| TiN | 不锈钢制品 | 仿金装饰层 |
| CrN | 机器零件 | 超硬耐磨层 |

### 2.3.5. 连续阴极电弧离子镀装置[24]

图 24 为一种连续阴极电弧离子镀装置[24]。该装置主要用在汽车空调压缩机的零件上镀制耐磨的 CrN 镀层。

该装置为模块式，由 4 个真空室构成，即真空锁室、预热室、镀膜室和冷却室。各室分别用各自的蜗轮分子泵抽空，各室之间用闸阀加以分隔，安装工件的夹具，在运动方向的长度为 750mm，高度和宽度分别为 400mm 和 10mm，工件首先进入真空锁室，抽空后再进入预热室。预热到 200～500℃之后即可进入镀膜室，镀膜室装有 4 个阴极电弧源，如图 25 所示[24]，布置在工件夹具前进方向的两侧。

弧源靶材直径 150mm，厚度 30mm，电流 350A。

镀膜时，首先用金属离子对工件进行离子刻蚀，然后通入反应气体进行镀膜。

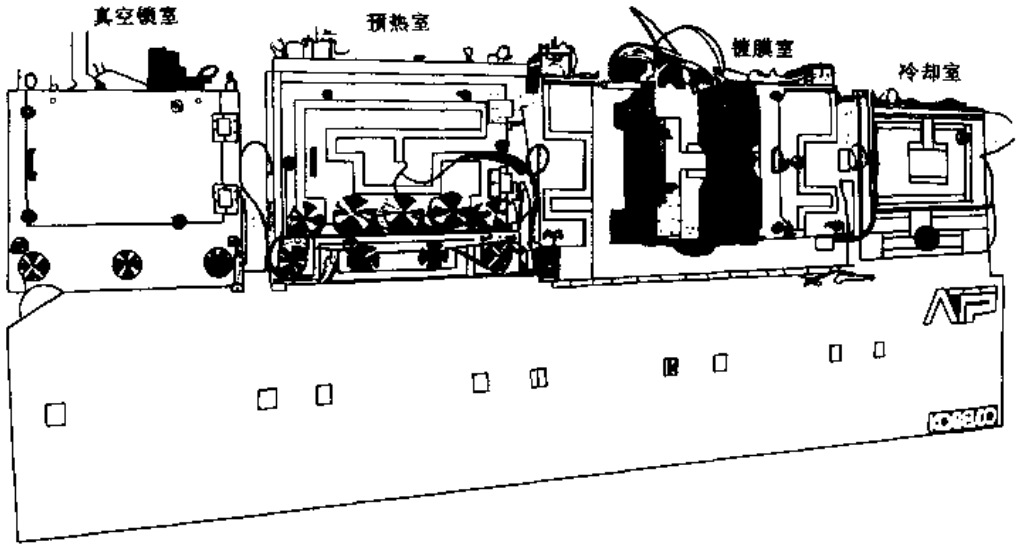



图 24　连续阴极电弧离子镀装置

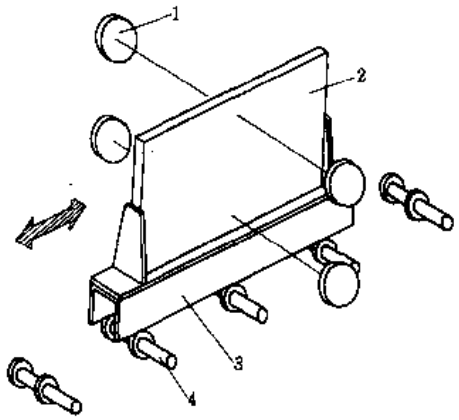



图 25　工件夹具及弧源的布置
1—弧源；2—工件；3—工件夹具；4—滚轮

工件在冷却室中用氩气对流冷到 200～250℃后进入大气。

该装置镀制 CrN 或 TiN 的典型工艺参数为：真空度 $10^{-3}$Pa；预热 30～120min，200～500℃；离子刻蚀 2～10min，电流 70～150A，偏压 600～1000V，Ar 压强 0.1Pa；镀膜 20～120min，电流 70～350A，偏压 20～300V，反应气压强 0.05～5Pa；冷却 30～120min，Ar 压强 101.3kPa (1atm)，低于 250℃。

汽车空调压缩机的钢制靴瓦镀 CrN 或 TiN 都能提高耐磨性，TiN 硬度为 2080HK(100g)，高于 CrN 的 1740HK(100g)，但咬合压强为 28MPa，低于 CrN 的 32MPa，结果是选用 CrN 镀层，3 年来，已镀制该零件 500 万件，CrN 还用于镀制钛合金汽车连杆的止推面，并已大量应用。

## 2.4.　物理气相沉积技术的比较[25]

蒸镀、溅射和离子镀这 3 类物理气相沉积技术各自的特点决定了其应用领域，表 8 对三者作一简单比较。表中还列出了工业上常用的电镀作为对比。

表 8　物理气相沉积技术的比较[25]

| 项目 | 蒸镀 | 溅射 | 离子镀 | 电镀 |
|---|---|---|---|---|
| 过程原理 | 热蒸发镀料 | 离子轰击靶材 | 镀膜＋离子轰击膜层 | 电化学 |
| 镀制材料 | 金属、陶瓷 | 金属、合金、陶瓷 | 金属、合金、陶瓷 | 金属 |
| 沉积粒子的能量，eV | 0.1～1 | 1～10 | 1～1000 | |
| 膜层致密性 | 差 | 中 | 优 | 差 |
| 沉积速率，μm/min | 0.1～75 | 0.01～2 | 0.1～25 | |
| 膜基结合强度 | 差 | 良 | 优 | 中 |
| 膜基界面类型 | 尖锐 | 较尖锐 | 漫散 | 尖锐 |
| 绕射能力 | 差 | 中 | 良 | 优 |
| 膜层均匀性 | 差 | 优 | 中 | 良 |
| 膜层纯度 | 优 | 中 | 良 | 差 |
| 基片温升 | 中 | 低 | 高 | 无 |
| 膜厚控制 | 差 | 优 | 良 | 中 |
| 环境污染 | 无 | 无 | 无 | 严重 |

## 3.　化学气相沉积[26]

化学气相沉积 (chemical vapour deposition，简称 CVD)，是指气相化合物通过化学反应将其固态产物沉积在基体 (工件) 上的技术。沉积的状态为粉末、晶须或膜层，此外，还可以在沉积的同时或沉积后，进行热扩散

而形成扩渗层。除特别指明外，“CVD”是指沉积膜层的镀膜方法。

### 3.1. 反应类型

CVD的普遍反应式为：

$$aA(g)+bB(g)+\cdots\rightleftharpoons gG(s)+hH(g)+\cdots$$

其中A和B是供以参加反应的原料气；G为固相产物，可沉积在基体（工件）上形成膜层；H为废气。

CVD的具体反应有6种类型。

(1) 热解

$$SiH_4(g)\xrightarrow{650\,C}Si(s)+2H_2(g)$$

$$Ni(CO)_4(g)\xrightarrow{180\,C}Ni(s)+4CO(g)$$

适用于氢化物、羰基化合物和金属有机化合物。

(2) 还原

$$SiCl_4(g)+2H_2(g)\xrightarrow{1200\,C}Si(s)+4HCl(g)$$

$$WF_6(g)+3H_2(g)\xrightarrow{300\,C}W(s)+6HF(g)$$

适用于氢还原卤化物和含氧化合物。

(3) 氧化

$$SiH_4(g)+O_2(g)\xrightarrow{450\,C}SiO_2(s)+2H_2(g)$$

$$SiCl_4(g)+2H_2(g)+O_2(g)\xrightarrow{1500\,C}SiO_2(s)+4HCl(g)$$

适用于对氢化物进行氧化。

(4) 置换

$$SiCl_4(g)+CH_4(g)\xrightarrow{1400\,C}SiC(s)+4HCl(g)$$

$$BF_3(g)+NH_3\xrightarrow{1100\,C}BN(s)+3HF(g)$$

适用于卤素化合物与氢化物进行反应。

(5) 歧化

$$2GeI_2(g)\underset{600\,C}{\overset{300\,C}{\rightleftharpoons}}Ge(s)+GeI_4(g)$$

适用于变价卤素化合物。

### 3.2. 化学气相沉积技术[26]

CVD技术根据化学反应的激活能可分为：常压CVD（APCVD）；减压CVD（LPCVD）；等离子体增强CVD(PECVD)；电子辅助CVD(EACVD)；光辅助CVD(LACVD)；离子束辅助CVD（IBACVD)。

上述各种CVD技术中，如果原料气体为金属有机化合物，则在其名称前冠以“金属有机化合物”一词，并统称为金属有机化合物CVD（MOCVD)。

CVD的工业应用，目前以APCVD，LPCVD和PECVD为主。

#### 3.2.1. 常压化学气相沉积[27]

常压化学气相沉积（APCVD）是在常压下进行，并通过加热以热能激活化学反应。

在微电子器件的领域中，APCVD用于制备集成电路的硅外延层、金属化层和绝缘层。例如在p型单晶硅上镀制n型硅外延层，作为制备电阻、二极管和三极管的基体[28,29]。

APCVD镀制Si单晶外延层的原料为$SiH_4$，$SiH_2Cl_2$，$SiHCl_3$或$SiCl_4$，以$H_2$为载气，并进行Ⅲ，Ⅴ族元素掺杂。反应室有水平型、垂直型和圆筒型[29]（图26），其中以圆筒型生产率最高。

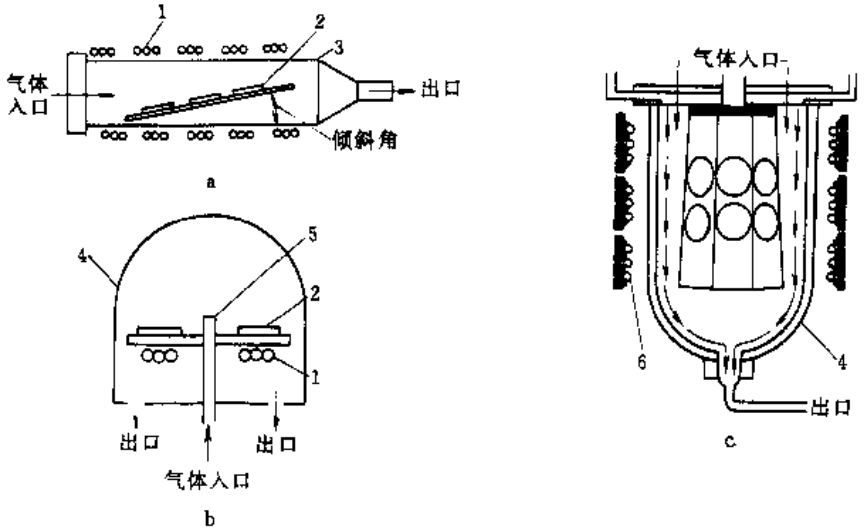



图26 硅单晶外延反应室

a. 水平型反应室；b. 垂直型反应室；c. 圆筒型反应室

1—感应线圈；2—硅晶片；3—石英管；4—石英钟罩；5—入口管；6—加热器

图 27 是采用水平型反应室的硅单晶外延装置[29]。它采用射频感应加热硅体，因而室壁的温度较低，可避免硅在室壁上沉积。外延温度，即硅片加热温度为 1150～1300℃。原料气体为 $SiCl_4$，用 $H_2$ 还原为 Si。$SiCl_4$ 在室温为液态，装在起泡器中，由载气（本例为氢气）起泡的方法将其输运到反应室。$SiCl_4$ 与 $H_2$ 在热硅片的表面发生以下反应。

$$SiCl_4(g)+2H_2(g)\xrightarrow{1150\sim1300\,C}Si(s)+4HCl(g)$$

Si 作为反应产物沉积在硅片表面形成外延单晶层，其生长速率为 1～3μm/min。将 $PH_3$，$AsH_3$ 或 $B_2H_6$ 等气体混入反应气体同时输进反应室，即可对外延层进行掺杂。

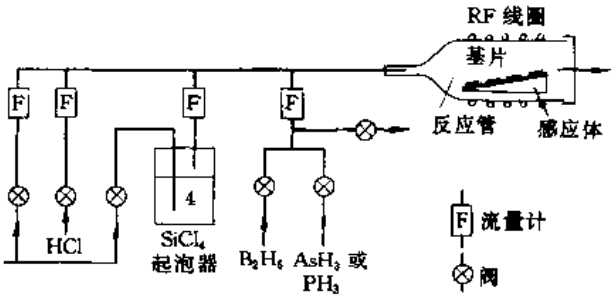



图 27　硅单晶外延装置

金属氧化物半导体（MOS）集成电路的金属化层是 APCVD 镀制的耐热金属 W，Mo 或 Ta，或者是硅化物 $MoSi_2$，WSi，TaSi 或 TiSi。采用 W 时，可以实现自对准选择沉积工艺，即在同时具有 Si 和 $SiO_2$ 图形的芯片上，W 只沉积在 Si 表面。随集成电路中线宽的减小，这一工艺的应用日益增多[30]。

APCVD 在切削刀具上的应用，是在硬质合金刀片上镀制 TiC，TiN 和 $Al_2O_3$ 等超硬膜层。镀制这 3 种膜层的反应分别为：

$$TiCl_4(g)+CH_4(g)\xrightarrow{1000\,C}TiC(s)+4HCl(g)$$

$$2TiCl_4(g)+N_2(g)+4H_2(g)\xrightarrow{800\,C\sim1200\,C}2TiN(s)+8HCl(g)$$

$$2AlCl_3(g)+3CO_2(g)+3H_2(g)\xrightarrow{800\,C\sim1300\,C}Al_2O_3(s)+3CO(g)+6HCl(g)$$

图 28 是镀制超硬膜的 APCVD 装置[29]。

超硬膜的硬度都超过 2000HV，是高脆性材料，作为切削刀具的镀层时，为了避免膜层损坏，只能镀在淬硬的高速钢或硬质合金的刀具表面。APCVD 的镀制温度超过 1000℃，已远高于淬硬高速钢的回火温度 550℃，因而只适于镀制硬质合金刀具，例如在 WC-Co 系列硬质合金上镀厚度为 5～10μm 的 TiC 或 TiN 膜[28]。

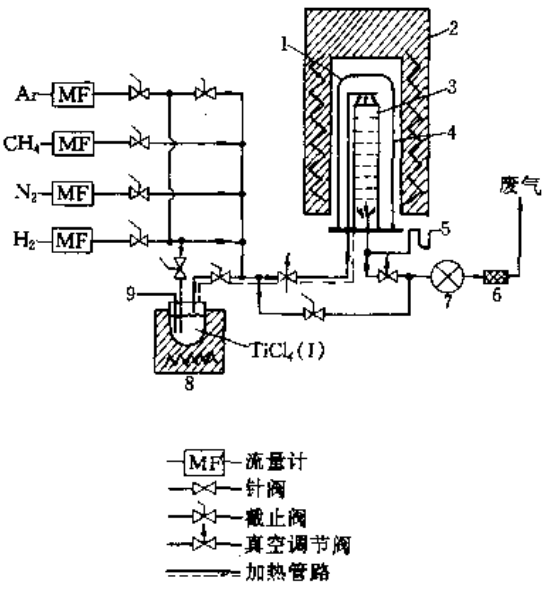



图 28　镀制超硬膜的 APCVD 装置

1—反应管；2—加热炉；3—试验箱；4—热电偶；5—压力计；6—过滤器；7—水泵；8—$TiCl_4$ 气化器；9—热电偶

对于高速切削的刀具，其与工件接触点的温度可达 1000～1200℃，在其表面镀制热导率较低的硬质膜 $Al_2O_3$，可避免作为基体的硬质合金温度过高而产生塑性形变导致破坏[28]。

采用 APCVD 可在硬质合金上镀制由几种超硬膜构成的多层膜以综合各种膜层的优点。例如首先镀 TiC 以利用其与硬质合金基体之间的良好结合力，再镀低热导率的 $Al_2O_3$，最后镀摩擦系数最低的 TiN。其中 $Al_2O_3$ 如直接向硬质合金表面沉积会形成晶须，而不易成膜[36]。

在气相沉积技术中，以 APCVD 的工作压强为最高，因而绕射性最好，即使对于形状复杂或具有细长深孔的零件，也能镀得均匀的膜层。这点与电镀有相似之处。

### 3.2.2.　减压化学气相沉积[31]

减压化学气相沉积（LPCVD）是低于常压进行，并以热能激活化学反应。其压强典型值为 50～100Pa。

LPCVD 的工作压强远低于 APCVD 的 $10^5$Pa，因而膜层厚度一致性、成分均匀性和阶梯覆盖率均较佳，并且针孔等缺陷较少；缺点是镀膜速率较低；但每炉的装载量较大，结果是生产率仍高于 APCVD，但 LPCVD 的绕射性远低于 APCVD，这使其应用受到限制。

图 29 是镀制 $SiO_2$ 的 LPCVD 装置[29]。

### 3.2.3.　等离子体增强化学气相沉积[26]

等离子体增强化学气相沉积（PECVD）是采用低温等离子体中的载能电子对化学反应进行激活。这可以降

低其反应温度（表9）[32]。

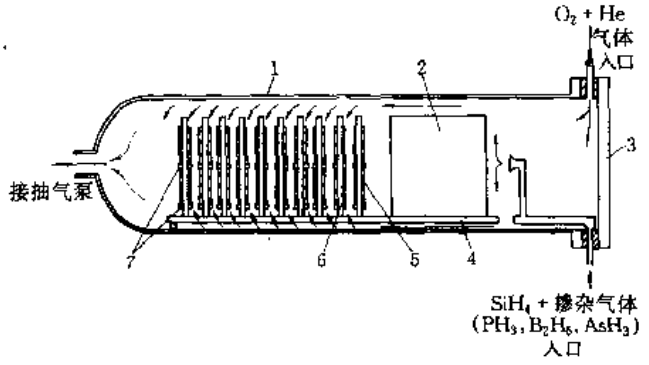



图29 镀制 $SiO_2$ 的LPCVD装置

1—石英反应管；2—石英圆筒管；3—门阀；4—石英槽；5—Si基片；6—Si基片石英支持板；7—Si基片限制锁

**表9 APCVD与PECVD的沉积温度**[32]

| 膜层材料 | 沉积温度/℃ | |
|---|---|---|
| | APCVD | PECVD |
| $Si_3N_4$ | 700～900 | 250～500 |
| $SiO_2$ | 900～1200 | 200～300 |
| $Al_2O_3$ | 700～1000 | 100～500 |
| TiN | 700～1000 | 300～400 |
| TiC | 700～1000 | 300～400 |

PECVD中的等离子体来源于辉光放电、射频放电或微波激励。

图30为一种PECVD反应室的结构[33]。这类反应室广泛用于硅片上镀制 $Si_3N_4$。

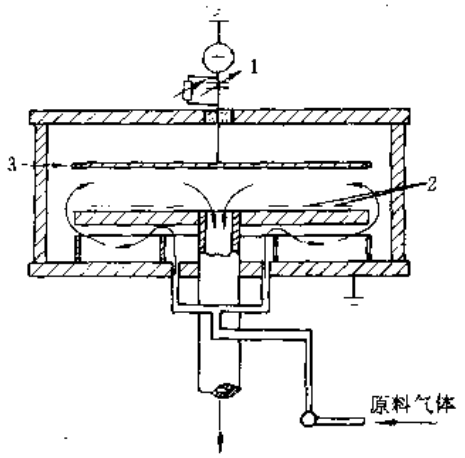



图30 镀制 $Si_3N_4$ 的PECVD反应室

1—射频电源；2—硅片；3—电极

PECVD $Si_3N_4$ 广泛用作积成电路的钝化膜，作为湿气和碱金属离子的扩散阻挡层。

PECVD镀制TiN的温度可低于高速钢的回火温度550℃，可以直接在已淬硬的高速钢上镀制，这是APCVD不可能实现的。

图31是一种用于在刀具和模具上镀制TiN等超硬膜的PECVD装置的简图[34]。该装置可镀制直径为480mm、高度为800mm的工件。镀制模具的重量可达100kg。反应室为外热式。镀制TiN时，气体成分为 $N_2$：Ar：$H_2$：$TiCl_4$=18.8：4：75：2.2。采用直流辉光放电产生等离子体。工作压强为1.3Pa～1.3kPa。

该装置可对高速钢刀具和模具镀TiN、TiC和Ti(C，N)等超硬膜。在镀膜前还可以在同一装置中对工作进行渗氮处理。

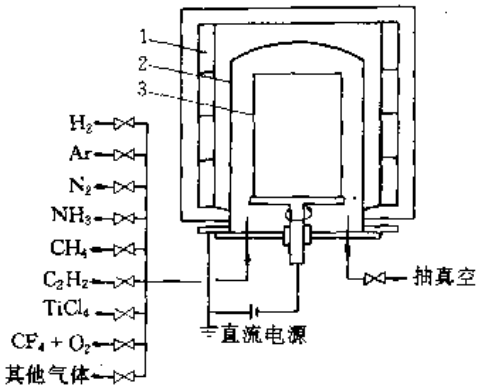



图31 镀制超硬膜的PECVD装置

1—加热器；2—真空室；3—工件

图32表明，PECVD在用H13热压模钢制造的铝压

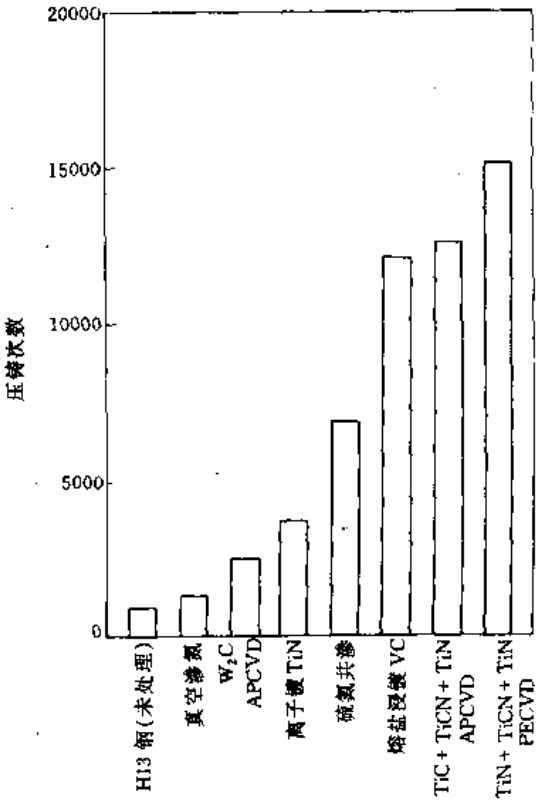



图32 铝压铸模经各种处理后的使用寿命

铸模表面镀制 TiN＋Ti(C,N)＋TiN 三层膜后，其使用寿命高于 APCVD 三层膜，熔盐浸镀 VC，硫氮共渗，离子镀 TiN，APCVD$W_2C$ 和真空渗氮[34]。

PECVD 的缺点是膜层厚度和成分的均匀性难以控制，因而产品质量的重复性差，这一缺点防碍了 PECVD 在工业上推广应用。

#### 3.2.4. 金属有机化合物化学气相沉积[28]

金属有机化合物化学气相沉积（MOCVD），沉积的金属组分是由金属烷基化合物提供，而其他组分通常是由氢化物提供。例如沉积 GaAs 是采用三烷基镓和砷化氢为原料气体，反应如下：

$$(CH_3)_3Ga(g)+AsH_3(g)\longrightarrow GaAs(s)+3CH_4(g)$$

利用各种金属烷基化合物和氢化物很容易镀制各种三元和四元化合物。MOCVD 已能镀制任何Ⅲ-Ⅴ族，Ⅱ-Ⅵ族和Ⅳ-Ⅵ族半导体化合物。

MOCVD 的沉积温度通常低于 800℃。所得膜层的纯度取决于原料气体的纯度，但获得高纯度的原料气体比较困难。此外，MOCVD 的原料气体易燃、有毒，难于处置。

### 3.3. 化学气相沉积的应用

化学气相沉积在工业应用上主要集中在两个领域：一是电子工业中制造固态器件的镀制各种功能膜；另一是机械工业中在刀具、模具和零件上镀抗蚀膜和耐磨膜。

CVD 为固态电子器件镀制的各种半导体膜、绝缘膜和导电膜[35]。

(1) 半导体膜

a. 同质外延膜

Si，Ge，SiC，GaP，GaAs，InP，InAs，InSb，CdTe。

b. 异质外延膜(氧化物基体)

Si，AlN，GaN，GaP，GaAs，ZnO。

c. 异质结

Ge/GaAs，SiC/Si，AlP/GaAs，AlAs/GaAs，AlSb/GaAs，GaP/Si，GaAs/Si，GaAs/Ge，GaAs/GaP，InP/Cds，AlGaAs/GaAs，GaAsP/GaAs，GaAsP/GaP，GaInAs/GaAs，GaInAs/InP，GaAsSb/GaAs，GaAsSb/InP，GaInP/GaP，GaInP/GaAs，InAsP/InP，AlGaSb/GaAs，AlGaP/GaP，GaInPAs/GaAs，GaInPAs/GaP，AlGaInP/GaAs，AlAs-GaAs/GaAs，AlGaAs-GaAs/Si，AlGaAs-GaAs/GaAs，GaInAs-InAsP/InP，GaInP-GaInAs/GaAs，InP-InGaAs/InP，GaInPAs-GaInP/GaAs，AlGaPAs-GaAsP/GaAs，InPAsSb-InAs/GaAs，ZnO/Si，ZnO/GaAs，ZnO/CdTe，ZnSe/CdTe，ZnSe/GaAs，ZnTe/InAs，ZnTe/CdTe，ZnTe/ZnSe，CdS/InP，CdS/CdTe，CdSe/ZnTe，CdSe/CdTe，CdTe/CdS，CdTe/GaAs，CdTe/ZnTe，ZnSSe/GaAs，ZnSSe/Ge，ZnSSe-ZnS/GaAs，CdHgTe/CdTe，$ZnSiAs_2$/Ge，$CuInS_2$/GaP。

d. 多晶膜

Si，Ge，AlAs，GaP，GaAs，InP，ZnO，ZnSSe，CdS，$Zn_3P_2$。

e. 非晶膜

Si：H，Si：Ge：B，C：H，SiC：H。

(2) 绝缘膜（介电质膜）

$SiO_2$，$SiO_2$：Si，硼硅玻璃，磷硅玻璃，砷硅玻璃，BPSG，$Al_2O_3$，$SiN_4$，$Si_xO_yN_z$，BN，AlN，AlN-$Si_3N_4$，聚苯乙烯，聚对二甲苯，聚偏二氟乙烯，聚甲基硅氧烷，有机锡聚合物，有机硅聚合物。

(3) 导电膜

Al，Cr，Mo，Ni，Pt，Ta，Ti，W，Ni-Cr，Ni-Fe（坡莫合金），TaAl，TaN，TaAlN，CdO，$Cd_2SnO_4$，$In_2O_3$，$In_2O_3$-Sn，$SnO_2$，SiC，$VO_2$，$MoSi_2$，$NbSi_2$，$TaSi_2$，$TiSi_2$，$PtSi_2$，$WSi_2$，$Nb_3Ga$，$Nb_3Ge$，$Nb_3Si$，$Nb_3Sn$，NbN，NbCN。

固态电子器件的制造中广泛应用各种气相沉积技术，现比较于表 10[26]。

机械工业中 CVD 的主要用途是在刀具、工具和制品上镀制超硬耐磨层，也有少量装饰层和抗蚀层（表 11）[34,36]。

表 10　气相沉积技术在固态电子器件中的应用[26]

| 沉积技术 | 膜层材料 | 基片温度 C | 沉积速率 μm/min | 杂质来源 | 应用举例 |
|---|---|---|---|---|---|
| 蒸镀 | Al，Au，NiCr 合金 | 25～600 | 1～2 | 加热丝，坩埚，器壁 | 金属化层，电阻层 |
| 分子束外延 | GaAs，AlGaAs | 550～1050 | 0.01 | 喷射坩埚 | 微波和光电器件中半导体外延层 |
| 溅射 | W，Mo，$WSi_2$，$MoSi_2$，$Si_3N_4$ | 25～250 | 0.001～0.01 | 靶材，器壁，杂质气体 | 导电体，绝缘层 |
| 离子镀 | $Si_3N_4$ | 25～200 | 0.01～1 | 源材，器壁，杂质气体 | 绝缘层 |
| APCVD | 外延 Si，多晶 Si，外延 GaAs，$SiO_2$，$Si_3N_4$，GaAsP | 250～1200 | 0.1～1 | 原料气体，器壁 | 异质结，半导体层，绝缘层 |
| LPCVD | 外延 Si，多晶 Si，外延 GaAs，$SiO_2$，$Si_3N_4$ | 250～1200 | 0.01～0.1 | 原料气体 | 外延层，绝缘层 |
| PECVD | $SiO_2$，$Si_3N_4$，聚合物 | 25～250 | 0.1～1 | 原料气体 | 绝缘层 |

表11 化学气相沉积的应用实例[34,36]

| 工 件 | 膜层材料 | 功能 |
|---|---|---|
| 硬质合金刀片 | TiC, $Al_2O_3$, TiN, TiCN, 金刚石 | 耐磨 |
| 高速钢刀具 | TiN | 耐磨 |
| 高速钢冷加工模具 | TiC, TiC/TiCN/TiN | 耐磨 |
| 卷边接合辊 | TiC/$Cr_2C_3$ | 耐磨 |
| 塑料挤压杆 | TiC, Ti/$Cr_2C_3$, TaC, $Cr_2C_3$ | 耐磨,抗蚀 |
| 压铸模 | TiC/TiCN/TiN | 耐磨,抗蚀 |
| 表壳,表带 | TiN, SiC, DLC-TiC | 装饰 |
| 扬声器振动膜 | 金刚石 | 音质保真 |

## 参考文献


[1] Bhushan, B. et al. (eds), "Handbook of Tribology", pp. 9.1～9.7, McGraw-Hill, Inc., New York, 1991.

[2] 范毓殿,表面工程,(4),24～25(1992)。

[3] Leyland, A. et al., in Rickerby, D. S. et al. (eds), "Advanced Surface Coatings: A Handbook of Surface Engineering", pp. 66～99, Blackie and Son, Ltd., Glasgow, 1991.

[4] 范毓殿等译,《表面改性技术》,444～514页,清华大学出版社,北京,1992年。

[5] 王力衡等著,《薄膜技术》,1～10页,清华大学出版社,北京,1991年。

[6] 陈国平主编,《薄膜物理和技术》,5～19页,东南大学出版社,南京,1993年。

[7] Bunshah, R. F., in Bunshah, R. F. (ed.), "Deposition Technologies for Films and Coatings", pp. 83～169, Noyes Publications, New Jersey, U. S. A., 1982.

[8] 田民波等编译,《薄膜科学与技术手册》,263～390页,机械工业出版社,北京,1991年。

[9] 李云奇主编,《真空镀膜技术与设备》,25～136页,东北工学院出版社,沈阳,1989年。

[10] Boxman, R. L. et al., *Thin Solid Films*, **139**, 41(1986).

[11] Ohring, M., "The Materials of Thin Films", pp. 84～87, Academic Press, Inc., Boston, 1992.

[12] Parson, R., in Vossen, J. L. et al. (eds), "Thin Film Process Ⅱ", pp. 177～208, Academic Press, New York, 1991.

[13] 李恒德主编,《表面和界面》,66～70页,清华大学出版社,北京,1989年。

[14] 范毓殿主编,《电子束和离子束加工》,230～265页,机械工业出版社,北京,1989年。

[15] Chapin, J. S., *Research/Development*, **25**, 37(1974).

[16] Hofmann, D. et al., *Surface and Coating Technol.*, **54/55**, 586～589(1992).

[17] 杨乃恒主编,《幕墙玻璃真空镀膜技术》,145页,东北大学出版社,沈阳,1994年。

[18] Bhushan, B., Gupta, B. K., "Handbook of Tribology", pp. 9.33～9.51, McGraw-Hill, Inc., New York, 1991.

[19] Bhushan, B. et al. (eds.), "Handbook of Tribology", pp. 9.33～9.51, McGraw-Hill, Inc., New York, 1991.

[20] George, J., "Preparation of Thin Films", p. 120, Marcel Dekker, Inc., New York, 1992.

[21] Pulker, H. K., "Wear and Corrosion Resistant Coatings by CVD and PVD", pp. 171～172, Ellis Horwood Ltd., England, 1989.

[22] Rickerby, D. S. et al. (eds), "Advance Surface Coatings: A Handbook of Surface Engineering", pp. 141～161, Blackie & Son, Ltd., London, 1991.

[23] Johnson, P. C., in Vossen, J. L. et al. (eds), "Thin Film Processes Ⅱ", pp. 209～280, Academic Press, New York, 1991.

[24] Tamagaki, H. et al., *Surface and Coating Technol.*, **54/55**, 594～598(1992).

[25] Ahmed, N. A. G., "Ion Plating Technology", p. 157, John Wiley & Sons, Inc., England, 1987.

[26] Morosanu, C. E., "Thin Film by Chemical Vapour Deposition", pp. 31～90, Elsevier, Amsterdan, 1990.

[27] Hocking, M. G. et al., "Metallic and Ceramic Coatings", pp. 117～161, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1989.

[28] Byrant, W. A., in Kossowsky, R. (ed.), "Surface Modification Engineering", vol. 1, pp. 189～229, CRC Press, Florida, U. S. A., 1989.

[29] 田民波等编译,《薄膜科学与技术手册》,508～524页,机械工业出版社,北京,1991年。

[30] Rickerby, D. S. et al. (eds), "Advance Surface Coating: A Handbook of Surface Engineering", pp. 162～193, Blackie & Son, Ltd., London, 1991.

[31] Bhushan, B. et al. (eds), "Handbook of Tribology", pp. 9.84～9.135, McGraw-Hill, Inc., New York, 1991.

[32] 周坤龚,四川真空,(1),1～7(1990)。

[33] Bhushan, B. et al. (eds), "Handbook of Tribology", pp. 9.103～9.113, McGraw-Hill, Inc., New York, 1991.

[34] Kawata, K., *Surface and Coating Technology*, **54/55**, 604～608(1992).

[35] Morosanu, C. E., "Thin Film by Chemical Vapour Deposition", pp. 465～523, Elsevier, Amsterdan, 1990.

[36] Lux, B. et al., *Surface and Coating Technology*, **38**, 267～280(1989).


qixiangsepu

## 气相色谱 Gas Chromatography

见分析方法。

qiye chuanzhi shebei

# 气液传质设备　Gas-Liquid Transfer Equipments

王树楹　天津大学化学工程研究所
黄　洁　天津大学化学工程研究所

1.　**板式塔**…… 867
1.1.　主要塔板类型…… 868
1.1.1.　浮阀塔板…… 868
1.1.2.　筛孔塔板…… 870
1.1.3.　泡罩塔板…… 871
1.1.4.　垂直筛板…… 871
1.1.5.　网孔塔板…… 872
1.1.6.　穿流式塔板…… 872
1.2.　塔板上气液两相状态…… 872
1.3.　塔板的负荷性能图…… 873
1.4.　板式塔的效率…… 874
2.　**填料塔**…… 875
2.1.　填料及塔内件…… 876
2.1.1.　散装填料…… 876
2.1.2.　规整填料…… 878
2.1.3.　填料塔气液分布装置…… 879
2.1.4.　其他塔内件…… 881
2.2.　填料塔的性能…… 882
2.2.1.　流体力学性能…… 882
2.2.2.　传质性能…… 884
2.3.　填料塔的研究与应用…… 886
**参考文献**…… 888
**基本参考文献**…… 889

气液传质设备是化工分离过程中用以进行精馏、吸收、解吸、洗涤等单元操作的气液接触式设备，也可用于直接传热过程和增减湿过程。由于气液传质过程受相平衡的制约，因此要求气液传质设备具有大的气液接触面积及良好的相间接触状态；为了节省能量及防止被处理的物料变质（聚合或分解），气液传质设备还应当具有高通量及低压降；为了提高产品回收率、产品质量及对产量的不同要求，气液传质设备还应当具有高的分离效率及较大的操作弹性，为适应不同传质过程的特点，还要考虑耐腐蚀，防堵塞以及安装操作方便等情况。要完全满足以上的要求一般说来是困难的，因此设计或选用气液传质设备时要根据具体情况，择其所求区别对待。总的来说，应以设备成本和操作费用之和最低为准则。

气液传质设备主要型式为塔设备，塔设备可分为填料塔和板式塔两大类，二者相互并存，共同发展，但应用场合各有侧重。随着工业生产的发展，近年来出现了许多新型填料及新型塔板。本条目对板式塔及填料塔分别进行阐述，至于其他类型的气液传质设备，由于应用很少，在此从略。

## 1.　板式塔

板式塔是一种逐板（级）接触型的气液传质设备，塔内以塔板作为基本构件，气相以鼓泡或喷射的型式通过塔板上的液层，使气液两相密切接触，并进行传质。

板式塔的塔体是一个钢制圆筒，内以一定间距固定着塔板。塔板分有降液管塔板和无降液管塔板两大类。有降液管塔板上的液体与通过塔板的上升气体呈错流接触（图 1a），液体经降液管逐板下流，板上液层高度由溢流堰的高度调节。无降液管塔板亦称穿流式塔板，板上液体与气体均经由塔板上的孔道穿流而过，呈逆流接触（图 1b），它省掉了降液管，结构简单，处理能力较大，但其塔板效率较低和操作弹性（即允许最大气相负荷与最小气相负荷之比）较窄，故普遍应用的是有降液管塔板。有降液管塔板最常见的液体流动型式为单流型；当塔径较大或液相负荷较大时，宜采用双流型；若仍不能满足要求时，还可选用四流型；当液气比很小时，可用 U 形流型（图 2）。流型的选择主要与液体负荷有关，可通过降液管液流强度的核算来选定。

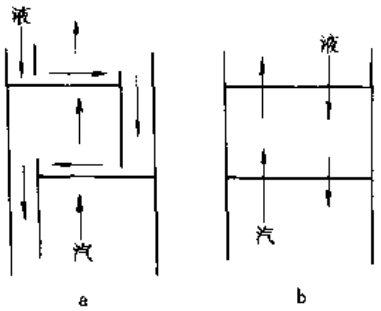



图1 塔板型式

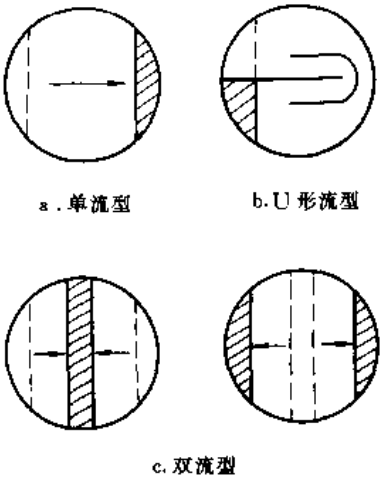



图2 塔板流型

单流型塔板的板面布置主要分鼓泡区 $A_a$、降液管区 $A_f$ 和受液盘区，降液管面积 $A_f$ 和鼓泡区面积 $A_a$ 之比与堰长和塔径之比有关。此外，在鼓泡区和另两区之间，均设有安定区，其宽度分别为 $W_s$ 和 $W'_s$；靠近塔壁部分有一边缘区 $W_c$，供支持和夹紧塔板之用（见图3）。

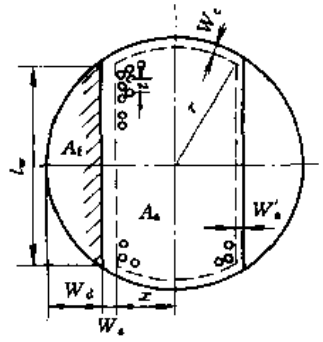



图3 单流型塔板板面布置

塔板上的鼓泡区是塔板上进行气液接触的传质区域，此区可安置和设计不同的鼓泡元件，通常塔板即以鼓泡元件的型式区分和命名，如浮阀塔板、筛板、泡罩塔板、网孔塔板等等。其中，筛板和泡罩塔板是应用最早的两种塔板，50年代前后，浮阀塔板获得了广泛的应用，并几乎取代了泡罩塔板，其后不断有新的鼓泡元件问世，形成了类型众多、型式各异的塔板，但应用最普遍的仍属浮阀塔板。在选用塔板和比较它们的性能时，主要指标包括：气液处理量、塔板效率、操作弹性、塔板压降、结构和价格、运转与检修等。

相对于填料塔，板式塔的主要特点是：(1) 压力降较大；(2) 塔板效率较稳定；(3) 液、气两相通量的适应范围广，操作弹性较大；(4) 持液量大，易于维持稳定操作；(5) 按装检修较易；(6) 造价较低；(7) 不易堵塞。

80年代以来，新型填料的应用发展很快，由于其具有的低压降、高通量、高效率等特点，不少原有的板式塔都改造为充填新型填料的填料塔，但对于高压、易堵塞等场合，以及新型填料的一次性投资大、检修不便、内件复杂等原因，在大中型石油化工生产中仍以板式塔数量最多。

## 1.1. 主要塔板类型

国内外应用较多的塔板有浮阀塔板、筛孔塔板、泡罩塔板、垂直筛板、网孔塔板和穿流式塔板，分别简述如下。

### 1.1.1. 浮阀塔板

浮阀塔板主要有圆形浮阀和条形浮阀两大类，圆形浮阀应用很广，一般通称的浮阀塔板多指圆形浮阀，近年来条形浮阀的应用日渐增多。

(1) F1型浮阀 圆形浮阀的类型也很多，这些不同的形式或由于不同的用途，或由不同的研究者分别提出，但应用较多的是V-1型、V-4型和十字架型，其简图见图4，其中V-1型是标准型，应用最普遍，V-4型只用于减压塔中。V-1型结构简单，制造方便，性能良好，中国参照其基本形式将其命名为F1型（图5），并已制定了部颁标准（JB 1118—68），其基本参数见表1。

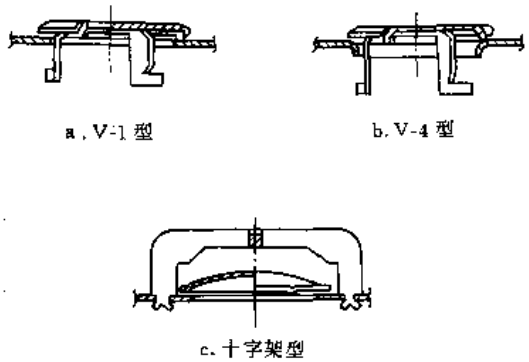



图4 几种主要的圆浮阀

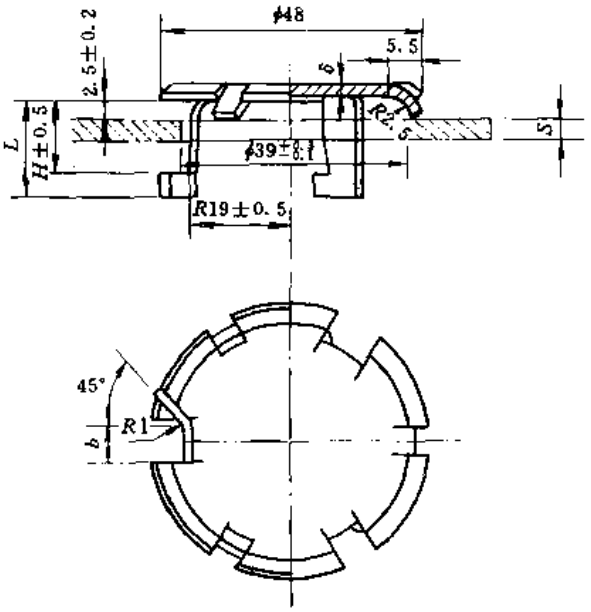



图 5　F1 型浮阀

A ——碳钢 Q235

B ——不锈钢 1Cr13

C ——耐酸钢 1Cr18Ni9

D ——耐酸钢 Cr18Ni12Mo2Ti

阀片的布置常按三角形排列，其间又分顺排和叉排（图 6），以叉排应用最多，按照中国浮阀塔盘系列（JB 1206－71）的推荐，一排中的阀孔中心距为 75mm，排与排间距离 $t$ 为 65、80 和 100mm 3 种，必要时可以调整。

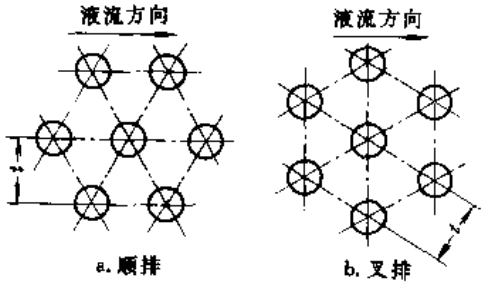



图 6　排列形式

**表 1　F1 型浮阀基本参数明细表，mm**

| 序号 | 型式代号 | 阀片厚度 | 阀重 g | 适用于塔板厚度,s | H | L |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | F1Q-4A | 1.5 | 24.9 | | 12.5 | 16.5 |
| 2 | F1Z-4A | 2 | 33.1 | | 12.5 | 16.5 |
| 3 | F1Q-4B | 1.5 | 24.6 | 4 | 12.5 | 16.5 |
| 4 | F1Z-4B | 2 | 32.7 | | 12.5 | 16.5 |
| 5 | F1Q-3A | 1.5 | 24.7 | | | |
| 6 | F1Z-3A | 2 | 32.8 | | | |
| 7 | F1Q-3B | 1.5 | 24.3 | | | |
| 8 | F1Z-3B | 2 | 32.4 | 3 | 11.5 | 15.5 |
| 9 | F1Q-3C | 1.5 | 24.8 | | | |
| 10 | F1Z-3C | 2 | 33 | | | |
| 11 | F1Q-3D | 1.5 | 25 | | | |
| 12 | F1Z-3D | 2 | 33.2 | | | |
| 13 | F1Q-2C | 1.5 | 24.6 | | | |
| 14 | F1Z-2C | 2 | 32.7 | 2 | 10.5 | 14.5 |
| 15 | F1Q 2D | 1.5 | 24.7 | | | |
| 16 | F1Z-2D | 2 | 32.9 | | | |

F1 浮阀分轻阀（代表符号 Q）和重阀（代表符号 Z）两种，轻阀用厚 1.5mm 钢板冲压制成，重约 25g，多用于真空操作中，重阀用厚 2mm 钢板制成，重约 33g。

浮阀的最小开度为 2.5mm，最大开度为 $H-S$ 即 8.5mm。

在此标准上规定浮阀可选用下列 A、B、C、D 4 种材料制造：

应用实践证明 F1 浮阀塔板具有以下优点：a. 生产能力大。比泡罩塔板处理量约提高 20～40%，与筛板相近。b. 操作弹性大。其弹性范围较筛板大得多，且在较宽的气速范围内板效率变化较小。c. 板效率较高。这主要由于气液接触良好，以及气体为水平方向吹出，雾沫夹带量小。d. 结构较简单，安装检修方便。

(2) 条形浮阀　条形浮阀也有称矩形浮阀，在 1944 年左右开发成功[1]，它由钢板条冲压而成，也有多种型式。目前较多推荐采用的是 60 年代开发的 BDP 型条阀（图 7），它与较早使用的条阀不同，没有轻侧和重侧之分，阀的布置是使其长轴平行于液流方向，因而气体均衡地从阀两侧吹入液层，气液作交错流动，逆向混合较小。阀片厚分 1.0、1.5 和 2.0mm 3 种。

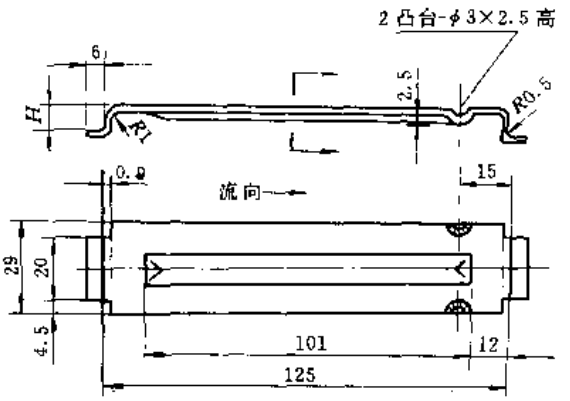



图 7　BDP 条形浮阀

与F1型浮阀相比，它的特点是[2]：a. 处理能力较大。因在同样气液接触面积时，其气体通道面积较大；b. 运转平稳，浮阀不旋转，不易脱落和卡死。

当条阀采用T型排列时[3]（图8），相邻浮阀吹出的气流只是相交而不对冲，因此，气流的水平分力有效地抑制了液滴的上抛，雾沫夹带明显减少，试验表明，T排条阀塔板的负荷可比F1型浮阀塔板大约60%。其他形状的浮阀如三角形、梯形、船形等国内也有研究与应用的报道[4]。

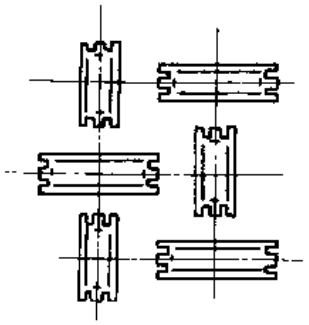


图8 T排条阀

### 1.1.2. 筛孔塔板

(1)筛板 筛孔塔板的主要和基本形式就是筛板(图3)，它是在塔板的鼓泡区开以一定直径的筛孔，上升气体由筛孔上升，塔板上再无其他的鼓泡元件，这是有降液管塔板中最简单的一种，应用历史也最长，90年代仍被普遍采用。

筛孔直径直接影响塔板的操作性能，一般在负荷低的小塔中孔径 $d_0$ 为4～6mm；塔径大时可用8～12mm；在空分精馏塔中也有应用小至0.9mm孔径的筛板；对于直径更大的塔以及易发生堵塞的场合，可采用10～25mm的孔径，因此也称为大孔筛板。

筛孔通常为正三角形排列，其孔中心距 $t$ 与塔板的开孔率直接有关，一般推荐 $t/d_0=2.5\sim5$，而以 $t/d_0=3\sim4$ 最常用。孔径 $d_0$、孔中心距 $t$ 和以塔板开孔面积计的开孔率 $\varphi_0$ 有以下关系：

$$\varphi_0=0.9069\left(\frac{d_0}{t}\right) \qquad (1)$$

筛板的突出优点是结构简单，造价低廉，其主要缺点是操作弹性较小，塔板效率一般，压降较大。

(2) 导向筛板 导向筛板（图9）是在筛板基础上改进、开发出来的一种较好的塔板，也称林德筛板(Linde sieve tray)。它与筛板的不同处有两点：a. 在塔板液流进口区设置鼓泡促进器，这可以减薄这里的液层，促使进入塔板的液体能即刻鼓泡，实现气液传质，并减少这里的塔板漏液，b. 在塔板上开有一定数量的导向孔，利用导向孔中喷出的水平气流推动液体，从而控制液体的流动，这对大直径塔板上消除液流滞止区有很大意义，同时也减少了液面梯度和液层厚度。

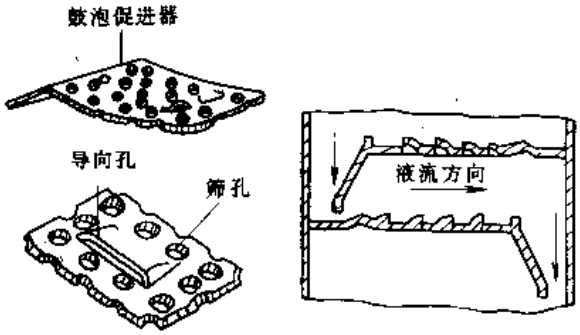



图9 导向筛板结构

由于以上改进，导向筛板的压降明显降低，塔板效率可以提高，国内外主要将它用于减压精馏塔。

(3) 多降液管筛板 多降液管筛板也称MD筛板(multiple downcomer sieve tray)（图10），其特点是每层塔板上可设有多根降液管，且降液管悬置于下层塔板鼓泡层上方的气相空间，故塔板上不设受液盘。相邻塔板的降液管方位互相垂直，降液管底部设有降液孔以维持降液管内一定的液柱保持液封，降液管内的液体即通过降液孔淋降到下一层塔板上。

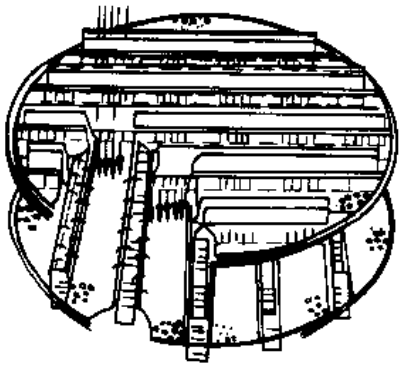


图10 MD筛板

多降液管塔板的特点是：

a. 适用于处理高液气比、大液量的操作。由于溢流周边大于一般塔板2～3倍。可以提高液体通量30～50%，特别适于降液管液泛为操作上限的高液气比塔和加压塔。b. 悬挂式降液管无需受液盘，可增大气体通量15～20%。c. 气液分布均匀，且有再分布能力。依靠两板间降液管互成90°的作用，使气液很快得到均匀分布。d. 操作稳定。气液负荷变化时，液面波动小，压降波动

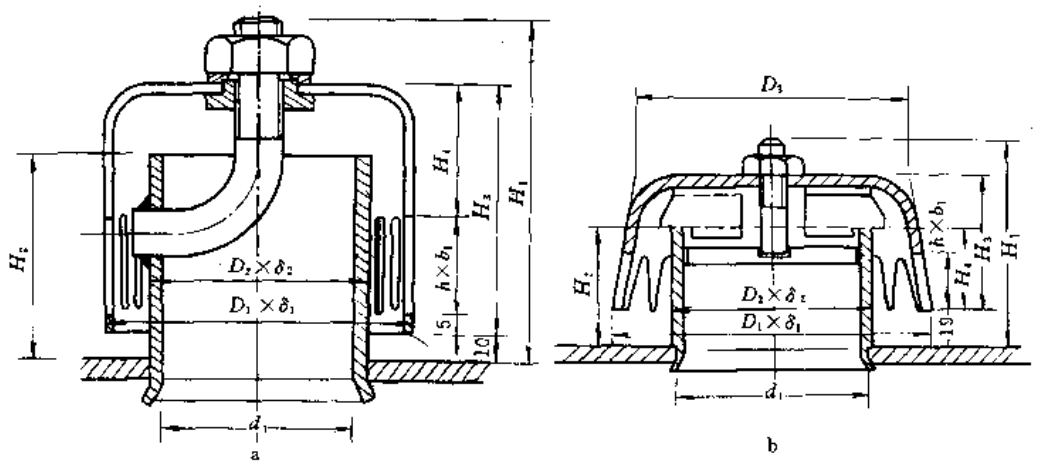



图 11　圆泡罩结构

也小。e. 板间距为一般塔板的$\frac{1}{2}\sim\frac{2}{3}$。f. 液层低及板压降低。

其主要缺点是板效率较低。操作弹性不大（约 3 左右），这是由于悬挂式降液管较其他板式塔的降液管短的缘故。

随着石油化工用精馏塔处理能力的增大，大直径塔上常要采用通常设计的双流型或多流型塔板，由于降液管数增加，塔板的有效鼓泡面积的比例明显减小，而且一般降液管也不适应高液相负荷的要求。多降液管筛板较好的解决了这些矛盾，这是近些年来这种塔板又开始受到人们重视的主要原因[5,6]。

多降液管塔板也可以浮阀等作为塔板鼓泡元件，但应用尚不太多。

### 1.1.3.　泡罩塔板

泡罩塔板是应用历史最久的一种塔板，直至 50 年代前后，由于它结构复杂、金属消耗量多、压降较大等原因，逐渐被浮阀塔板所取代，目前应用已很少，但它具有操作弹性大、塔板持液量多的特点，在生产量变化大，要求塔板效率稳定，各塔间易发生互相干扰且有不良后果的过程等情况下仍可选用。泡罩塔板的基本结构是安装在升气管上的泡罩，由塔板下部上升的气相从升气管上升，经泡罩与升气管间的回转通道，再通过齿缝进入液层实现接触传质。正常操作时，塔板上的液体不会由升气管下漏，故无塔板漏液问题。为利于气体分散和传质，泡罩上开有齿缝。泡罩的型式主要有圆泡罩和条形泡罩两种，其后又发展了多种改进型，如伞形泡罩、隧道式塔板、S 型塔板等。大量应用的是圆泡罩，中国原一机部和燃化部制定了圆泡罩标准（JB 1212—73），包括 3 种泡罩直径（80、100 和 150mm）及 2 种材料（碳钢及不锈钢），其结构如图 11 所示，80 及 100mm 为矩形齿缝带帽缘圈型 a，150mm 为梯形敞开式齿缝型 b。圆帽罩均采用正三角形排列，泡罩中心距为泡罩直径的 1.25～1.5 倍。

### 1.1.4.　垂直筛板

垂直筛板国外称 VST（veritical sieve tray），它是 1963 年前后由日本三井造船开发出来的一种新型塔板，后改进为新垂直筛板（NVST）。垂直筛板的结构见图 12。在塔板的开孔上盖有帽罩，帽罩底部有缝隙，当上升气相由塔板开孔上升时，塔板上的液体被夹带由此缝隙进入帽罩，在帽内分散形成雾滴，与气体密切接触实现传质，随后气液均由帽罩四壁的开孔（缝）逸出，液滴被分离落回塔板，气体则上升至上一层塔板。由于这种塔板实现传质是在气流和液滴之间，故它被认为是气相为连续相，液相为分散相实现传质的一类塔板。由于帽罩具有雾沫分离作用。雾沫夹带小，故气相负荷可明显提高，空速可为一般塔板的 1.5～2 倍；它没有运动部件，气速较高，故也适于用在易堵塞的生产过程中。

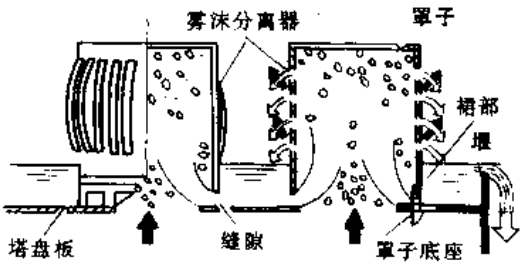



图 12　垂直筛板

垂直筛板的帽罩尺寸已基本标准化，国内外常用的型号与尺寸见表 2。

在垂直筛板的基础上又开发了高气速塔板[8]，它改

表2 帽罩的型号及尺寸，mm

| 帽罩型号 | 帽罩直径 $d$ | 帽罩高度 $h$ |
|---|---|---|
| S-150 | 150 | 200 |
| S-200 | 200 | 200 |
| S-250 | 250 | 250 |
| C-200 | 200 | 250 |
| C-250 | 250 | 250 |

变了帽罩形式，并加了除沫板、混合板等装置，因而可以进一步提高气相负荷而不致过分产生雾沫夹带。试验表明，一般塔板的空塔气速约为1～1.5m/s，而高气速塔板的空塔气速在5m/s左右时仍可正常操作。

### 1.1.5. 网孔塔板

网孔塔板国外称PKB (perform kontakt boden)，它是1969年前后由原民主德国学者研制成功的一种喷射式塔板。塔板由压延金属薄板冲压再拉伸而成，形成一定排布的定向切孔，气相由切孔喷出，并将板上液体吹成分散的液滴，故这种塔板在整个塔板上都形成一种以气相为连续相、液相为分散相的流动和传质状态。为防止过量喷溅，塔板上还设有挡沫板（图13），当液体由特设的进口堰进入塔板后，即被气体吹成细小液滴，并撞在挡沫板上以进行气液分离，液体顺挡沫板下流，在塔板上迅即又被吹起，按图13b图所示箭头方向由一区进入另一区。

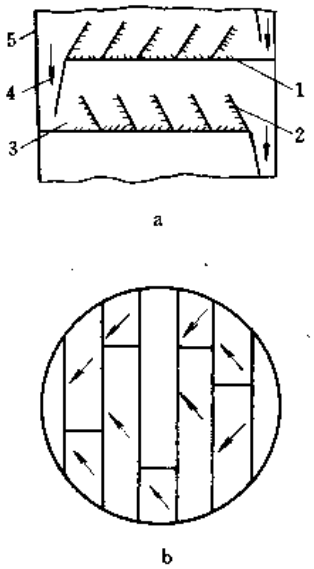



图13 网孔塔板简图

1—塔板；2—挡沫板；3—进口堰；4—降液管；5—塔体

网孔塔板具有良好的性能：(1) 负荷能力大，与浮阀塔板相比其气相负荷提高约35%，液相负荷提高40%；(2) 压降小，因开孔率大，且塔板上液层较低，通常压降较浮阀塔板低30～40%，故适于真空操作；(3) 孔速很高，无死角，故而塔板无堵塞、结垢的危险。其主要缺点是操作弹性较小，板效率较低，安装较复杂。

### 1.1.6. 穿流式塔板

穿流式塔板是一种无降液管塔板，其优点是结构简单，塔板面积可全部用作传质作用，但缺点是气相负荷操作弹性小，板效率低，且操作不易稳定，因而限制了这种塔板的广泛应用。

穿流式塔板常见到3种形式：穿流式筛板、穿流式栅板和穿流式波纹板。

穿流式筛板即是无降液管的筛板[9]，塔板上开有3～10mm的筛孔作为气和液的通道，没有降液管，也没有受液盘。在有些场合，如特别易堵、聚结或水洗除尘等，也有用大至25mm孔径的，但常用孔径是5～8mm[10]。

穿流式栅板的气液通道是冲出的长条形栅缝，有时也可用圆形或矩形的条状材料组合成塔板。栅缝宽为3～12mm，长为100～150mm。缝孔愈大，适应污垢性好，加工更容易，但板效率则下降。

穿流式波纹板(ripple tray)是穿流式筛板的改进型，这种塔板在平板上开孔，再压成波纹型（图14），因此可实现气液分流，气体主要由波峰或波侧壁的孔喷入液层，而液体则多半由波谷处的孔降至下层塔板，相邻塔板波的方向互成90°，使液气分布更趋均匀。这种塔板设计明显改善了一般穿流式筛板操作不易稳定的缺点，可适于较大的负荷变化，塔板刚度也较佳。塔板常由不锈钢制成，液体清洁时孔径为3～4mm，易堵时孔径可大至8mm或更大。

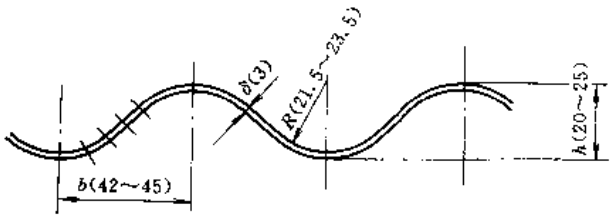



图14 穿流波纹板

据介绍这种塔板的特性为[11]：(1) 处理能力大，因为有降液管塔板的降液管及受液盘要占去15～20%以上的塔板面积；(2) 塔板压降较小，因为气流通道无弯曲；(3) 有自清洁作用，无死区，不易堵塞；(4) 其板效率可以达70%以上。气相负荷变化比为1～2，液相负荷变化比的范围为1～8.5。

## 1.2. 塔板上气液两相状态

塔板上气液两相可以呈现不同的流动状态，这与塔

板形式和操作工况直接有关。一般情况下，塔板（如筛板、浮阀塔板）上的液体以连续相流过塔板，而气相则以分散相（如气泡）形式通过液相实现两相的接触传质。当气速很高，或液量较小时，液相会被气流吹散成液滴，这时液相变成分散相，并被气流夹带通过塔板，而气相则为连续相。通过筛板的试验发现，随气液比的不同，塔板上可以出现 4 种两相状态[12]：乳化流态、自由鼓泡态、混合泡沫态和喷射态（图 15）。前 3 种状态的特征均是液相为连续相、气相为分散相，故不少学者将其并称为一种状态——泡沫态；喷射态则是以液相为分散相、气相为连续相为其特征。

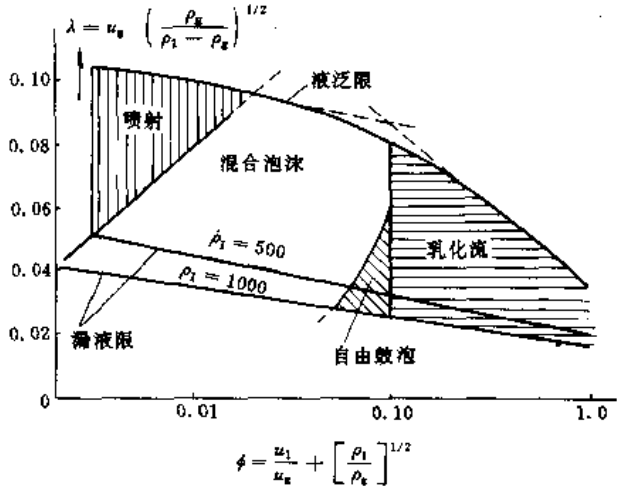



图 15　筛板上的两相流状态

图中：$\lambda$—通量因子，m；$\phi$—流量参数；

$u_g$—空塔速，m/s；

$u_l$—以塔截面积计的液速，m/s；

$\rho_g$、$\rho_l$—气相、液相密度，kg/m³

由泡沫态转变为喷射态的工况常称之为相转变点。许多学者通过不同的方法主要研究了筛板的相转变点，Prince 等[13]通过对孔径 4.6 和 6.4mm，开孔率为 5%和 10%的筛板以不同试剂的试验，得到了以下确定相转变点的公式：

$$H/d_0 = 1.5F_r' = \left[\frac{\rho_g}{\varepsilon\rho_l} \cdot \frac{w_0^2}{gd_0}\right]^{1/2} \tag{2}$$

其中 $F_r'$ 为修正的 Froude 数；$H$ 为相转变点时泡沫层高度，m，$w_0$ 为筛孔气速，m/s；$d_0$ 为筛孔直径，m；$\varepsilon$ 为泡沫层中的液含率；$\rho_g$ 和 $\rho_l$ 分别为气相和液相密度，kg/m³。实验还证明，相转变点与表面张力无关。

实际上由于塔板压降、液泛等原因，普通筛板大多是在泡沫态下操作，只当真空精馏时，由于液气比较小，有可能出现喷射态操作的情况。

对其他塔板的相转变点的研究开展较少，国内外曾报道了对 F1 浮阀和导向筛板等塔板这种研究的结果。

至于垂直筛板、网孔塔板等，它们的结构特点决定了只能以喷射态形式进行气液传质。

## 1.3.　塔板的负荷性能图

塔板操作时要有良好的气液接触状态，以保证有较高的传质效率，因此对它的液、气相负荷就有一定的要求和限制，这就使各种塔板有不同的负荷操作范围。

塔板的最大气相负荷受塔板液泛所限制。液泛有两种：一是雾沫夹带液泛，一是降液管液泛。

根据雾沫夹带的限制，板式塔的最大气速可由 Souders-Brown 公式来决定[15]，即

$$w_{G,max} = C\sqrt{\frac{\rho_e - \rho_g}{\rho_g}} \tag{3}$$

其中 $w_G$ 称为有效空塔速度，由面积 $(A_a + A_f)$（图 3）计算；$C$ 为通量参数，可由图 16 求之。但此图是对液相表面张力 $\sigma = 20\times10^{-3}$N/m（20dyn/cm）作出的，当表面张力为其他数值时，应按下式修正：

$$\frac{C_{20}}{C} = \left(\frac{20}{\sigma}\right)^{0.2} \tag{4}$$

此图适用于泡罩、筛板和浮阀。一般常以此来初估塔径，具体的雾沫夹带量则需用另外的公式来计算，以确保雾沫夹带量不超过 0.1kg/kg。

降液管液泛即人们通常理解的板式塔液泛，常以以下公式验算。先计算降液管内清液层高度，即：

$$H_d = h_w + h_{ow} + \Delta + h_d + h_p \tag{5}$$

由此求得降液管内泡沫层高度为 $H_d/\Phi$，防止降液管液泛的条件为：

$$(H_T + h_w) \geqslant \frac{H_d}{\Phi} \tag{6}$$

在上二式中 $h_w$ 为堰高，$h_{ow}$为堰上液流高度，$\Delta$ 为塔板进出口液面高差，$h_d$ 为液相流出降液管的局部阻力（以液柱表示），$h_p$ 为相当塔板总压降的液柱，$H_T$ 为塔板间距，$\Phi$ 为泡沫层的液含率。

最小气相负荷对泡罩塔板受齿缝最小开度的限制[7]。对浮阀、筛板等大多数塔板则受阀（筛）孔漏液的限制，如对于 30～34g 的圆形浮阀，推荐孔速动能因子 $F_0 = 5\sim6$ 时为负荷下限。对筛板则以漏液点孔速为下限。

塔板的最小液相负荷常由最小的堰上液流高度 $h_{ow}$ 来决定，一般要求 $h_{ow}$至少应等于 6mm，低于此限时，则不能保证液相在塔板上的均匀流动。$h_{ow}$可根据液流量用 Francis 公式计算。

最大液相负荷常根据液相在降液管内的停留时间的长短来决定，一般应大于 5s，以保证降液管内液相中含

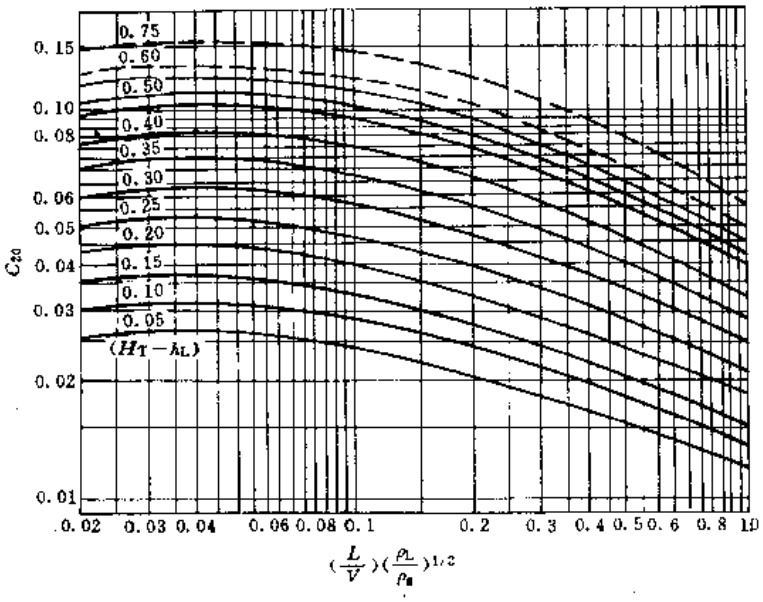



图16 初选塔径用算图

$H_T$—板间距；$h_L$—板上清液层高（$h_W+h_{OW}$）；$L$，$V$—液相及气相流量；$\rho_L$，$\rho_g$—液及气相密度

气的充分分离，有利于保持应有的塔板效率。

对每个特定的塔板，根据以上的要求就决定了塔板上气、液相的负荷，由此也决定了塔板的稳定操作区，并可描绘成塔板的负荷性能图（图17）。

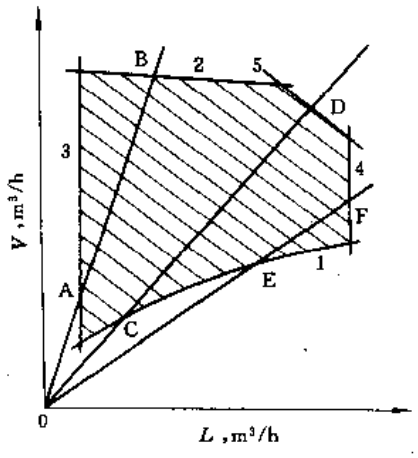



图17 塔板的负荷性能图

1—气相下限操作线；2—过量雾沫夹带线；3—液相下限线；4—液相上限线；5—液泛线

由1～5五条线构成的区域，即图上所示阴影区域内，即是塔板的稳定操作区，当操作工况越出此区，塔板的正常操作状态破坏，分离效率明显降低。图上还给出不同液气比的3条操作线，其中A、B、C、D、E和F各点即分别为这3种操作工况下的上、下限。

## 1.4. 板式塔的效率

板式塔有以下几种效率的定义：全塔效率、板效率和点效率。

全塔效率定义为一定传质分离过程所需理论板数与实际所用塔板数之比。在工程设计中常采用这一反映全塔总传质效果的效率。

板效率则表示一块塔板上的传质效果，也有多种定义[16]，但应用最普遍的是莫弗里板效率（Murphree tray efficiency），它定义为一块塔板实际达到的浓度变化与气液传质平衡时应达到的浓度变化之比，可写成：

$$E_{mv}=\frac{y_n-y_{n+1}}{y_n^*-y_{n+1}} \tag{7}$$

和

$$E_{ml}=\frac{x_{n-1}-x_n}{x_{n-1}-x_n^*} \tag{8}$$

上二式中$E_{mv}$和$E_{ml}$分别是莫弗里气相和液相板效率，也即常称的板效率。$y_n$和$y_{n+1}$是离开第$n$和第$n+1$块板的气相浓度；$x_n$和$x_{n-1}$是离开第$n$和第$n-1$块板的液相浓度，$y_n^*$为与$x_n$平衡的气相浓度，$x_n^*$为与$y_n$相平衡的液相浓度，所有浓度均以摩尔分率表示。

点效率的定义与板效率相似，但它是指塔板上某一个点的气、液相传质实际浓度变化与平衡时应达到的浓度变化之比。

为了求得板式塔的效率，通常可有3种途径：经验关联式、半理论计算式和实验或现场数据。

经验关联式最有代表性的是 O'Connell 关系曲线[17]，它包括分别求取蒸馏塔和吸收塔的全塔效率 $E_T$ 的两个曲线。图 18 是用以求取蒸馏塔的 $E_T$ 的曲线，它主要根据大量碳氢化合物蒸馏所得的现场数据整理得出的，故对这类系统可以给出满意的结果。对其他系统，只能近似应用。这一曲线只包括两个主要的物性参数，并可整理成下式：

$$E_T = 0.49\ (\alpha\mu_L)^{-0.245} \tag{9}$$

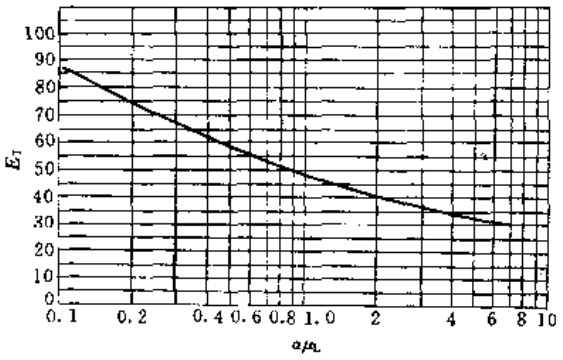



图 18　蒸馏塔的全塔效率

其中 $\alpha$ 为全塔平均相对挥发度；$\mu_L$ 为在全塔平均温度下进料的粘度，mPa·S。

半理论计算式中以 AIChE 计算式的应用最为普遍，目前所有有影响的专著多首先介绍这一方法。它是 50 年代末由美国化学工程师学会(AIChE)组织研究并发表的一整套计算莫弗里板效率的方法，这个计算方法考虑了影响塔板效率的主要因素：液相和气相的传质性能；塔板的设计参数；液相和气相的流率；塔板上液体的返混等。

计算时按下列步骤进行：

(1) 计算塔板上的气相传质单元数 $N_G$；

(2) 计算塔板上的液相传质单元数 $N_L$；

(3) 计算点效率 $E_G$；

(4) 计算板上液相返混系数，求出干板效率 $E_m$；

(5) 考虑雾沫夹带影响，根据 Colburn 公式求出湿板效率 $E_a$。

AIChE 方法主要基于小直径筛板和泡罩的数据得出的，也可推广用于 F1 浮阀塔板。但对大直径塔板的应用尚不成功，这是由于在塔径增大后，塔板上液流不均、气相混合等影响板效率的因素，在这一方法中均未被考虑进去，因此，在 70 年代以后，一些作者陆续对此进行了修正[18,19]。

## 2. 填料塔

在化工、石油炼制、石油化工、轻工、食品、制药、环保及原子能等工业部门，填料塔广泛应用于蒸馏、吸收、萃取、吸附、洗涤、冷却等化工单元操作。它作为气液传质设备已有 100 多年的历史。随着科学技术特别是石油化工的发展以及节能问题的提出，填料塔的研究与开发日益受到人们的重视，出现了不少高效填料塔与新型塔内件，使填料塔具有通量大、效率高、阻力小和滞留量少等优点。

填料塔由塔体、填料、气液分布装置及其他塔内件构成（图 19），塔顶回流液（或进料）通过液体分布器均布于填料上端，在重力作用下沿填料表面向下流动，与上升的蒸气（或气体）相互接触，进行传质和传热。填料塔的效率及分离能力主要由填料的流体力学性能及传质性能决定。

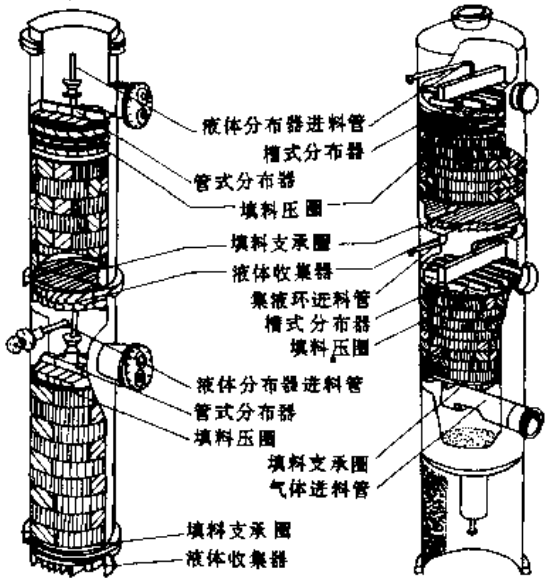



图 19　填料塔示意图

填料塔的塔体根据处理的物料一般采用金属、塑料或陶瓷制造，塔径决定于所处理的物料量，而塔高则决定于达到分离要求所需要的填料高度及内件所占的高度。

填料是填料塔的核心，一般分为散装填料及规整填料两大类，其性能主要由填料的几何形状、结构特点、尺寸大小及材质所决定。

塔内除填料外尚有气体及液体分布装置、填料压紧及支承装置、液体收集再分布装置以及除沫装置等塔内件。塔内件的合理设计及应用是充分发挥填料塔性能的重要保证。

随着高效新型填料和高性能塔内件的开发以及人们对填料塔的流体力学、传质机理及放大效应的深入研究，填料塔技术得到了飞速的发展，并迅速在工业中推广应用。

## 2.1. 填料及塔内件

### 2.1.1. 散装填料

最早使用的散装塔填料是碎石、焦炭等颗粒状不定形物。1914年陶瓷拉西环的出现使填料的研究进入了科学发展的时期，从此人们不断改变填料的几何形状及结构，出现了多种新型填料，并成功地应用于工业生产。

散装填料按其用途可分为实验室填料及工业填料两大类。实验室填料尺寸比较小，比表面积比较大，具有很高的传质效率，用于直径小于100mm的塔中，常用于精密分离。工业填料尺寸比较大，应用广泛，发展较快。

按照形状与结构，散装填料可分为环形、鞍形以及由二者衍生的环鞍形（或鞍环形）填料，球形及其他形状的填料则较少，应用也不广泛。散装填料的发展如图20所示。

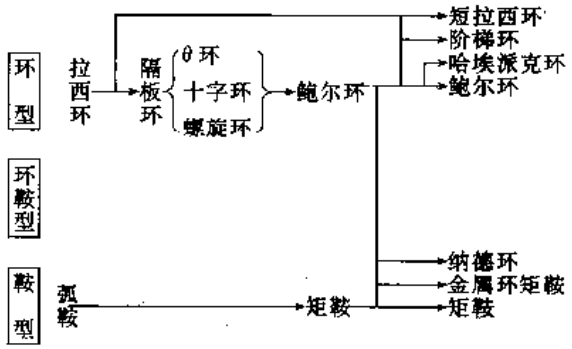



图20 散装填料的发展

（1）拉西环（Raschig ring） 拉西环填料是高径比为1的空心圆环，如图21所示。因其为实壁，又随机堆放于塔中，当填料横卧时，不但对气体的阻力加大，而且内表面未能充分利用，故通量小，效率低。但由于它开发得早，对它的研究比较充分，数据全面，而且价格低廉，故在相当长的时间内得到广泛的应用，它对填料的发展起了不小的作用。拉西环的特性数据可参考文献[20]。

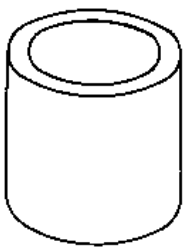


图21 拉西环填料

（2）θ环、十字环、螺旋环 在拉西环内加直板、十字板及螺旋板即构成了θ环（又称勒新环，Lessing ring）填料、十字环（cross ring）填料及螺旋环（spiralring）填料。其目的是提高拉西环的比表面积，但对上述拉西环的缺陷并无根本改变，其总体性能与拉西环相比并没有显著的改善，故很少应用。大尺寸的十字环填料可整砌于填料支承栅板之上，做为散装填料的过渡支承，以免填料横卧栅板缝隙而减少支承栅板的空隙率，造成液泛。有关十字环填料的特性可参阅文献[21]。

（3）短拉西环 为了减小阻力并更好地利用内表面积，将拉西环高径比1∶1改为0.5∶1或更短些，即所谓短拉西环。它比相同直径的拉西环压降小而分离效率高。短拉西环虽未在工业上大面积推广应用，但它揭示了降低环形填料的高度对改善填料性能的作用。

（4）鲍尔环（Pall ring） 由于实壁填料阻力大、效率低，1948年在德国出现了在壁上开孔、环内带舌片的鲍尔环填料（图22）。开孔一般为两层，开孔面积占环壁面积的35%左右。由实壁填料到开孔填料是填料发展的一个重大进展。中国产鲍尔环填料的特性数据见表3。



图22 鲍尔环填料

表3 中国产鲍尔环填料的特性数据[20]

| 材质 | 公称尺寸 mm | 外径×高×厚 mm | 堆积个数 个/m³ | 堆积重度① kg/m³ | 比表面积 m²/m³ | 空隙率 % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 金属 | 16(铝) | 17×15×0.8 | 143000 | 216 | 239 | 0.928 |
| | 38 | 38×38×0.8 | 13000 | 365 | 129 | 0.945 |
| | 50 | 50×50×1 | 65000 | 395 | 112 | 0.949 |
| 塑料 | 16 | 16.2×16.7×1.1 | 112000 | 141 | 188 | 0.91 |
| | 25 | 25.6×25.4×1.2 | 42900 | 150 | 174.5 | 0.90 |
| | 38 | 38.5×38.5×1.2 | 15800 | 98.0 | 155 | 0.89 |
| | 50(井) | 50×50×1.5 | 6500 | 74.8 | 112 | 0.90 |
| | 50(m) | 50×50×1.5 | 6100 | 73.7 | 92.7 | 0.90 |
| | 76 | 76×76×2.6 | 1930 | 70.9 | 73.2 | 0.92 |

① 表中堆积重度数据为钢质鲍尔环。

（5）金属哈埃派克（Hypak）环 金属哈埃派克环是鲍尔环的改进型，其开孔面积增加，舌片增加一倍，所用

金属板更薄，为了增加环壁刚度，环壁压制 3 层凸筋（图 23）。与鲍尔环相比，金属哈埃派克环的通量增加了 10% 以上，而效率相当。



图 23　金属哈埃派克填料

（6）阶梯环（cascade ring）　阶梯环填料是美国传质公司于 1972 年推出的产品。它具有短拉西环的高径比，又具有鲍尔环的开孔壁，且将一端扩径翻边呈喇叭形状（图 24），以利于液体分布及增加装填时的定向概率。与鲍尔环相比，效率提高 5～10%，而阻力减小 30～40%。中国产阶梯环填料的特性数据见表 4。

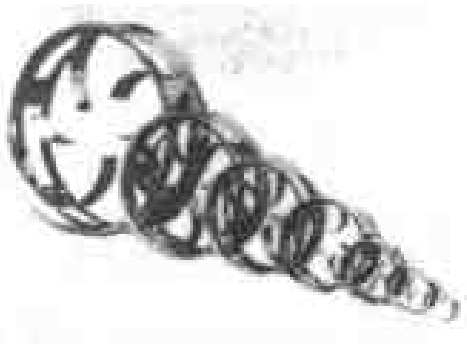


图 24　阶梯环填料

表 4　中国产阶梯环填料的特性数据[20]

| 材质 | 公称尺寸 mm | 外径×高×厚 mm | 堆积个数 个/$m^3$ | 堆积重度 kg/$m^3$ | 比表面积 $m^2/m^3$ | 空隙率 % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 塑料 | 76 | 76×37×3 | 3420 | 68.4 | 90.0 | 0.929 |
| | 50 | 50×25×1.5 | 10740 | 54.8 | 114.2 | 0.927 |
| | 38 | 38×19×1 | 27200 | 57.5 | 132.5 | 0.91 |
| | 25 | 25×12.5×1.4 | 81500 | 97.8 | 228 | 0.90 |
| 金属 | 50 | 50×28×1 | 11600 | 400 | 104 | 0.949 |
| | 38 | 38×19×0.8 | 28900 | 425 | 410 | 0.958 |

（7）弧鞍形填料（berl saddle）　弧鞍形填料又称马鞍形填料（图 25）。与拉西环相比，它改善了液体的分散性能，有较低的阻力，但由于填料间有套叠现象，因此它现被矩鞍形填料所取代。

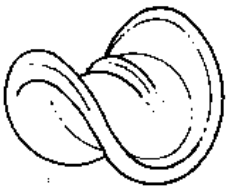


图 25　弧鞍形填料

（8）矩鞍形填料（intalox saddle）　为防止弧形填料套叠现象发生，美国诺顿（Norton）公司将填料两端由圆弧形改为矩形，故称矩鞍型填料（图 26），商业上又名英特洛克斯填料，是目前采用较多的一种瓷质填料。中国产矩鞍形填料的特性见表 5。

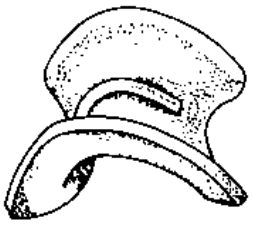


图 26　矩鞍型填料

表 5　中国产矩鞍形填料的特性数据[20]

| 材质 | 公称尺寸 mm | 外径×高×厚 mm | 堆积个数 个/$m^3$ | 堆积重度① kg/$m^3$ | 比表面积 $m^2/m^3$ | 空隙率 % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 陶瓷 | 16 | 25×12×2.2 | 269900 | 686 | 378 | 0.710 |
| | 25 | 40×20×3.0 | 58230 | 544 | 200 | 0.772 |
| | 38 | 60×30×4.0 | 19680 | 502 | 131 | 0.804 |
| | 50② | 75×45×5.0 | 8710 | 538 | 103 | 0.782 |
| 塑料 | 16 | 24×12×0.7 | 365100 | 167 | 461 | 0.806 |
| | 25 | 37×19×1.0 | 97680 | 133 | 288 | 0.847 |
| | 76 | 76×38×3.0 | 3700 | 104 | 200 | 0.885 |

① 陶瓷填料充水湿装，塑料填料干装。
② 50mm 瓷矩鞍数据仅作参考。

（9）半环形填料（levapak）　半环填料（图 27）是 Leva 开发的一种新型填料，故亦称利华派克填料，其形状结构为沿轴向剖开的鲍尔环，它结合开孔环形和结构敞开的鞍形填料两者的优点。与同样大小的鲍尔环相比，填料间的接触状况大为改善，液体分布性能明显提高，因而具有更低的阻力和更高的传质效率。有关的数据可参阅文献 [22]。

（10）金属环矩鞍填料（metal intalox）　1978 年美国诺顿公司开发的金属环矩鞍填料巧妙地将环形结构与

鞍形结构结合在一个填料上（图28），它具有低压降、高通量、液体分布性能好、传质效率高等优良的综合性能。与金属鲍尔环相比，通量提高15～30%，阻力下降40～70%，效率提高10%左右，在现有工业散装填料中占有明显的优势。其特性数据见表6。

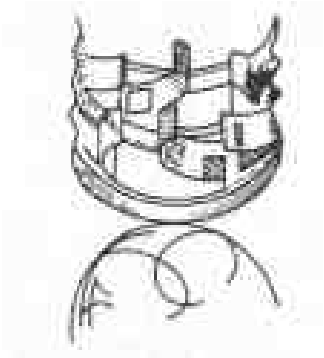


图27 半环形填料

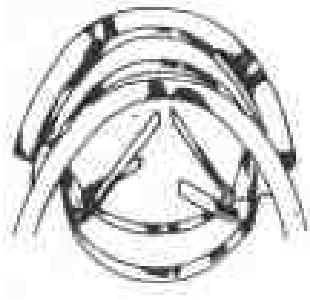


图28 金属环矩鞍填料

表6 金属环矩鞍填料的性能数据①

| 规 格 | 堆积重度 kg/m³ | 比表面积 m²/m³ | 空隙率 % |
|---|---|---|---|
| 25# | 301.1 | 228 | 0.962 |
| 40# | 232.3 | 169 | 0.971 |
| 50# | 181.0 | 110 | 0.977 |

① 诺顿公司的填料数据。

（11）努德环填料（Nutter ring） 其结构和性能与金属环矩鞍填料相似（图29），其性能参阅文献[23]。

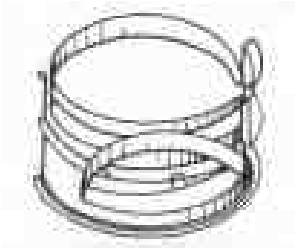


图29 努德环填料

### 2.1.2. 规整填料

随着化工、炼油、石油化工生产规模的放大，对节能和环保的重视，新型工业对产品需求的增长以及精细化工的发展，使具有效率高、压降低、通量大、放大效应小等优良性能的规整填料获得了广泛的应用。目前应用较广泛的有以下几种：

（1）波纹形规整填料 波纹形填料是由波纹片垂直叠合组装成盘状。波纹倾角有30°和45°两种，分别称为X型和Y型，相邻网片的波纹倾斜方向相反，在塔内装填时相邻两盘填料方位相差90°，以利流体径向混合。在现有规整填料中，波纹形填料占绝对优势。

a. 丝网波纹填料 最早出现的波纹填料为丝网波纹填料，60年代由瑞士苏尔寿（Sulzer）公司推出。它是由丝网材料制成，可以用金属丝网，也可用塑料丝网、炭纤维丝网等非金属材料，如图30所示。常用的金属丝网波纹填料有BX和CY两种，前者比表面积为500m²/m³，后者为700m²/m³。



图30 丝网波纹填料

丝网波纹填料具有以下特点：

（a）填料空隙率大，气液在规则通道中流动，因此压降低、通量大；

（b）液体在丝网表面呈膜状流动，润湿性能好，润湿率高，具有很高的传质效率；

（c）对于气液有自分布能力，气液分布比较均匀，放大效应很小；

（d）填料规则排列，无气液流动死角，液膜薄，持液量很小。

由于以上的优点，使它广泛地应用于难分离的系统。它的缺点是造价高、抗污能力差、机械强度与刚度小。

b. 板波纹填料 为了克服丝网波纹填料存在的缺点，瑞士苏尔寿公司于70年代推出金属板波纹填料（图31），称为梅尔勒派克（Mellapak）。它是用金属薄板代替了金属丝网，也可用塑料及陶瓷等材料制造。波纹板片表面压有细纹，以利成膜并增强液膜的湍动，表面开孔（φ4mm左右）以增强横向混合。板波纹填料有几种型号，应用较广的有4种，即125Y、250Y、350Y、500Y。其

中应用最广的是 250Y 型，它的负荷能力 $F$ 因子可达 $2m/(s \cdot \sqrt{kg/m^3})$ 以上，对分子量 60～150 范围内的有机系统理论板数一般可达 2.5 块/m 以上，而每块理论板的压降只有 30～100Pa，其最小液体负荷为 0.2 $m^3/(m^2 \cdot h)$，最大液体负荷为 $200m^3/(m^2 \cdot h)$。目前国际上这一类型的规整填料尚有 Montz Pak，Ralupak，Gempak 等，其结构与性能均相似[24]。

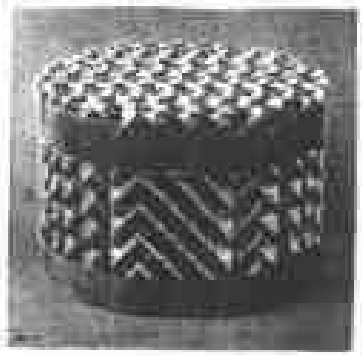


图 31　板波纹填料

(2) 其他类型规整填料

a. 栅格填料(Gridpacking)　美国格里奇(Glitsch)公司研制的栅格填料由长方形嵌板构成(图 32)。物料以液膜形式在填料表面流动，以液滴形式流到下一层填料。它的优点是空隙率大、压降低、通量高、抗堵能力强。主要用于大型易堵的塔中。栅格填料还有网孔栅格填料，参见文献 [25]。

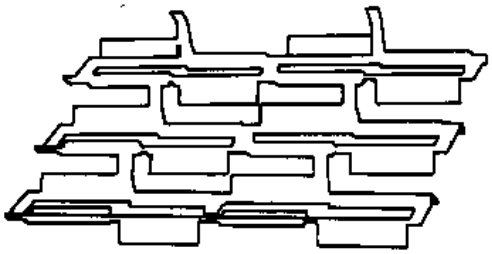


图 32　格里奇栅格填料

b. 脉冲填料(impulse packing)　西德 Manteufel 发明的脉冲填料是一种由中部缩紧的三棱体单元交错堆砌而构成(图 33)，与波纹填料不同，该填料的高效率主要依靠气液界面的湍动，而不是靠大的比表面积。脉冲填料具有横向分布好、效率高、压降低等优点，已成功地应用于蒸馏、吸收、萃取与混合等操作。

### 2.1.3.　填料塔气液分布装置

(1) 液体分布器　液体分布器是最重要的塔内件。填料的性能越好对液体分布器的要求越高，设计时必须认真考虑。液体分布器的型式多种多样，下面仅列出典型的几种。

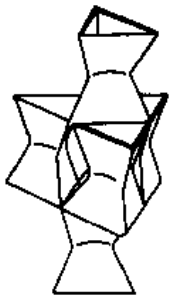


图 33　脉冲填料堆砌结构

a. 管式分布器　管式分布器有重力型和压力型两种。重力型应用最广。图 34 所示为重力型管式分布器。它的特点是气体阻力小、液体分布点多、分布质量高、用料省，通常用于低液量的塔中，丝网波纹填料塔常用之。其缺点是防堵性能差，因此在其上端液体进入处要加过滤器。

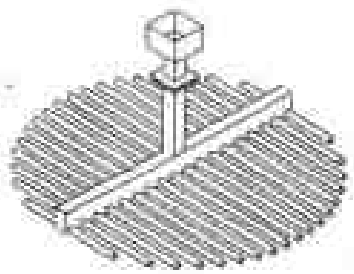


图 34　重力型管式分布器

b. 槽式分布器　槽式分布器如图 35、图 36 所示，为最常用的液体分布器。小塔制成单级整体式结构，大塔则制成二级或三级结构，并且出液槽制成分体式结构，以便从人孔中装入。这种型式的液体分布器制造安装简单，分布性能好，不易堵塞(见下节布液结构)，即使一旦堵塞也易清洗。

c. 盘式分布器　盘式分布器如图 37a、b 所示。盘底开孔布液，气体由升气管(图 37a)或槽(图 37b)通过。

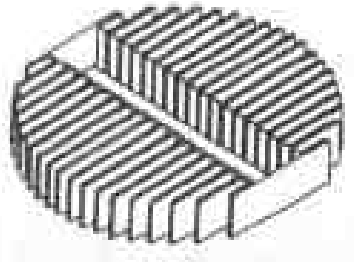


图 35　槽式分布器

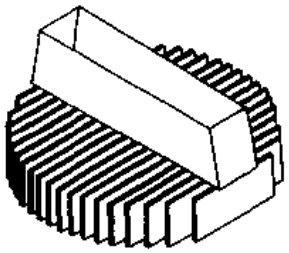
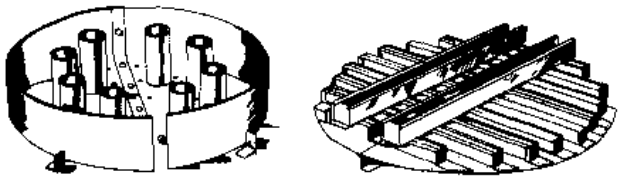


图 36 二级槽式分布器

这种形式的分布器多用于小塔或高度受限制的大塔中。它的特点是液体分布点数多，分布性能好，液量大；其缺点是阻力大，结构复杂。



a b

图 37 盘式分布器

d. 喷洒式分布器 如图 38 所示，其结构与压力型管式分布器相似，只是液体分布管的小孔代之以喷嘴，液体在泵的压力下从喷嘴中喷出，形成圆锥状分布，因此喷嘴设计是关键问题。这种型式的分布器所占塔的空间小。炼油塔、水洗塔及水冷塔中常用之。

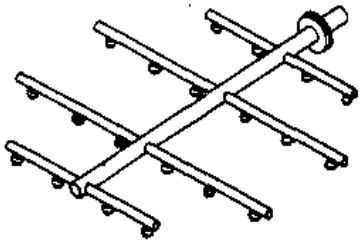


图 38 喷洒式分布器

为了将液体均匀地分布到填料层上端，要求有足够的分布点及优良的布液结构，以免造成不良分布。分布点数应越多越好，每平方米最好 1000 点以上，但这在工业上难以做到，故散装填料要求应不少于 200 点/$m^2$，规整填料应不少于 300 点/$m^2$，视填料性能好坏而定。分布点确定后，布液结构至关重要，它是液体分布器设计的关键，又分为以下几类：

(a) 底部开孔布液结构 这种结构形式最简单（图 39），易于制造，但易被脏物堵塞。分布器的安装应使小孔距填料层上端面不大于 50mm，以免气流影响分布效果。

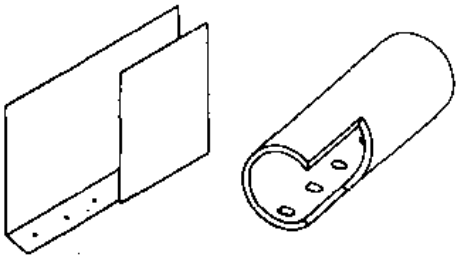


图 39 底部开孔布液结构

(b) 侧开孔板式布液结构 当液量较小难以做到多分布点时使用之（图 40）。液体从小孔喷到侧板上呈膜状流到填料层上端面，从而将点分布变成线分布，等于增加了分布点数。侧开孔可使固体杂质沉于底部以防止小孔堵塞。

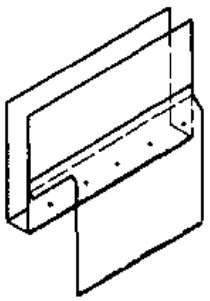


图 40 侧开孔板式布液结构

(c) 侧开孔导液管式布液结构 为了能使液体准确地分布到填料层上端并减少气体阻力，在每个小孔处装设导液管（图 41），其内径应大于小孔直径。这种布液结构性能较好，常被采用。对于盘式液体分布器，若要求分布质量较高时，则亦应加导液管。

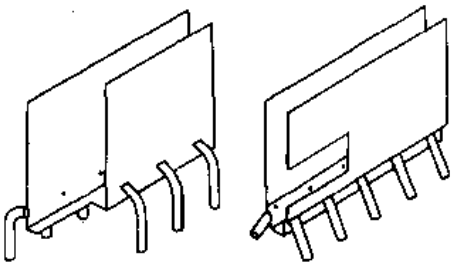


图 41 侧开孔导液管式布液结构

(d) 槽内孔管式布液结构 如图 42 所示，这种布液结构是在底部装设直径 20mm 左右的直管，在管壁上开

有出液孔，孔可开多层以扩大操作弹性。

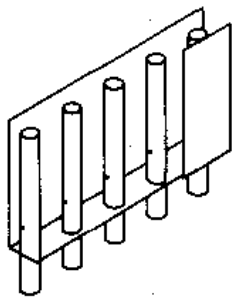


图 42　槽内孔管式布液结构

(2) 气体分布装置　在小直径的塔中气体易于分布均匀，一般由侧壁导管直接进入塔中即可，如图 43a 所示。塔径较大，或气量很大，或在高压塔中则要考虑气体分布装置，如图 43b 所示，从图中可以看出，气体从升气通道的侧孔喷出，液体则从底部降液管流下。

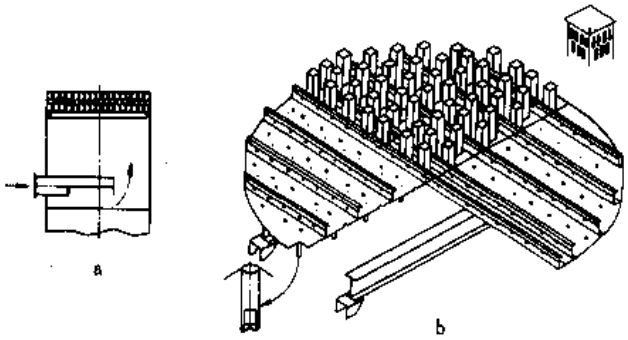



图 43　气体分布装置

### 2.1.4.　其他塔内件

(1) 液体收集器与再分布器　为了消除填料塔内的液体不良分布及加强横向混合，当填料塔内的填料高度超过 20 块理论板数时，填料需要分段装填。在高压蒸馏情况下由于液量较大易产生不良分布，而且气液密度相差较小，易产生轴向返混，故每段不能超过 10 个理论板。液体收集器有斜板式及盘式两大类。斜板式见图 44，它是将塔上流下的液体（或进料）收集到塔周边的环槽内，再由环槽流入液体分布器，故斜板式收集器要与液体分布器组合使用；而盘式收集器的结构与分布器结构相同，只是在升气管上部装挡液帽或挡液板即可成为收集再分部装置。

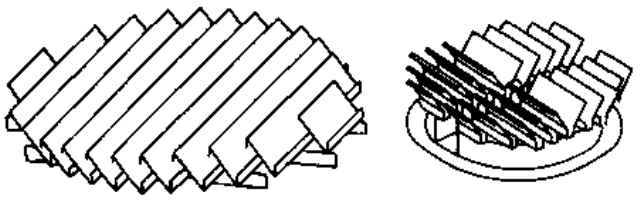


图 44　斜板式液体收集器

(2) 填料压紧和限位装置　填料压紧和限位装置用以固定填料、防止填料松动与流动。对于散装填料称为床层限制器，如图 45a 所示。将一定重量（对于瓷质填料为 100～150kg/m²）的床层限制器自由放置于填料层上端，可随填料层下移以防止填料松动，但不能被气流吹起。为防止填料流失，床层限制器与填料层间需加网圈。对于金属和塑料散装填料，可将床层限制器固定于塔壁上，如图 45b 所示。对于规整填料，填料压紧装置可做成栅板状固定于塔壁上，并将液体分布器固定在它的上面。对于大直径的塔可做成如图 45c 所示的结构。

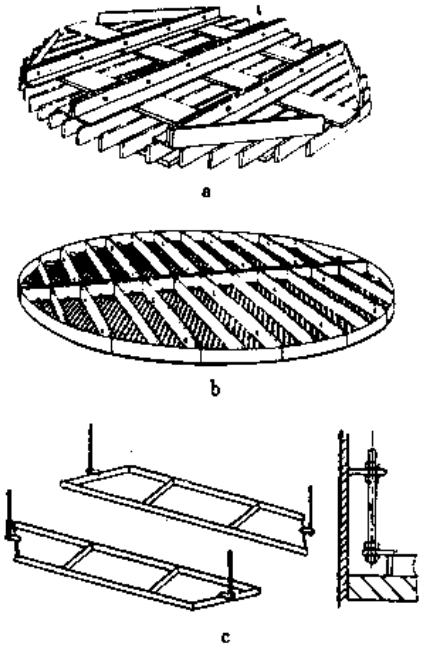



图 45　填料压紧和限位装置

(3) 填料支承装置　填料支承装置安装在填料层底部，用以支承填料的全部重量（包括滞液的重量），因此要有足够的机械强度与刚度，并防止散装填料的落下，更要注意填料装填后有足够的孔隙率，以防止液泛在栅板处发生，有时还要考虑气体的初始分布而兼作气体分布器用。常用的填料支承装置有栅板型（图 46），多用于规整填料；若用于散装填料，特别是环状实壁填料时为了不使填料卧于栅条间堵塞气体通道，常在栅板上规则的放置若干层大尺寸的十字环填料，然后再将散装填料堆积其上。散装填料最好使用气体喷射式支承（又称驼峰式支承）。气体喷射式支承装置空隙率可达 100%以上，气液

分流、阻力小、液流量大。



图46 栅板支承装置

(4) 除沫装置 在空塔气速较大，塔顶雾沫夹带严重时，需在塔顶设置除沫装置。常用的为丝网除沫器，它具有比表面积大、重量轻、空隙率大、压降小、除沫效率高的优点。

## 2.2. 填料塔的性能

### 2.2.1. 流体力学性能

填料塔的流体力学性能主要取决于填料的性能。填料的流体力学性能主要包括持液量、载点、泛点及压降等。

气体通过填料的压降随气体和液体流量的增加而增加，气体通过干填料时，在双对数坐标图中，压降与气速成直线关系，斜率在1.8～2之间（图47），在有液体喷淋时，压降将增加；在气速较低时，气体压降与气速成直线关系，与干塔压降线平行；当气体流速增大到BB′以上时，气体的上举力使得填料的持液量显著增加，填料空隙率大大减小，压降曲线的斜率开始上升，点B、B′称为载点；当气速增大到CC′以上时，气体压降剧增，此时气相已由连续相变为分散相，以鼓泡的方式通过连续相的液体，操作已进入液泛区，点C、C′称为泛点。

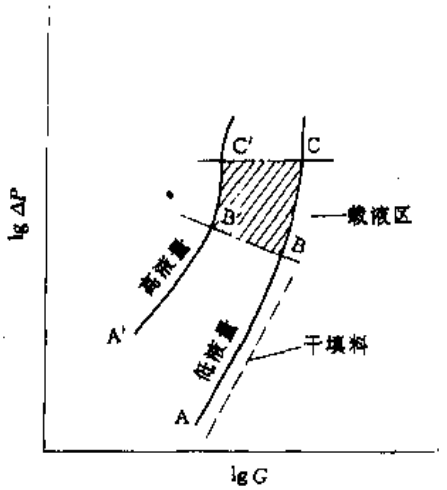



图47 填料塔的压降与气速的关系

(1) 填料持液量 填料的持液量对精密精馏的开工过程和分批蒸馏等动态精馏过程的操作有着重要的影响，填料的持液量由静持液量和动持液量两部分组成。在实际应用中，填料在载点以下的持液量可用下式[26]计算

$$h_L=C\left(\frac{Fr_L}{Re_L}\right)^n \qquad Re_L\geqslant 10 \qquad (10)$$

$$n=\left(\frac{N}{a}\right)^{\frac{1}{4}}\left(\frac{h+d_s}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad \text{(散装填料)}$$

$$n=\frac{2}{3} \qquad \text{(规整填料)}$$

式中 $h_L$——总持液量，$m^3/m$；

$Re_L$——液体雷诺数，无量纲；

$Fr_L$——液体弗鲁德准数，无量纲；

$N$——填料装填密度，$1/m$；

$a$——填料比表面积，$m^2/m^3$；

$d_s$——填料外径，m；

$C$——填料特性参数，见表7。

表7 填料特性参数C

| 材质 | 填料结构 | 10mm或$B_1$-100 | 15mm或$B_1$-200 | 25mm或$B_1$-300 | 35mm或250Y | 38mm | 50mm |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 金属 | 鲍尔环 | | 20.17 | 31.74 | 43.12 | | |
| 塑料 | 鲍尔环 | | | 22.23 | 49.18 | | 51.70 |
| 陶瓷 | 鲍尔环 | | | | | | 67.95 |
| 陶瓷 | 拉西环 | 28.16 | | 29.61 | | | 70.29 |
| 陶瓷 | 弧鞍环 | | | 53.25 | | | |
| 金属 | 阶梯环 | | | 13.97 | | 121.62 | |
| 金属 | Montzpak | 97.05 | 52.33 | 34.80 | | | |
| 塑料 | 板波纹 | | | | 43.97 | | |

式(10)用于层流下操作时，$C$必须进行修正：

$$C_{修}=C\cdot\left(\frac{Re_L}{Ga_L}\right)^{n-\frac{1}{3}} \qquad (Re_L<10) \qquad (11)$$

利用式(10)计算填料的持液量比较准确，平均误差只有5.2%，能够满足工业设计的需要，而且所需数据较全。

(2) 载点 载点是填料流体力学的转折点。由于它是气体上举力、液体重力、填料对液体的附着力相互作用的结果，故由正常操作区进入载液区是一个渐变过程，因此很难确定该点的位置，目前还没有准确可靠的模型来估算，一般把泛点的70%作为载点。

(3) 泛点 泛点是填料塔的操作极限。比较经济可靠的操作气速为泛点气速的70%左右，即在载点附近。因此要确定填料塔的通量首先必须确定泛点速度。

1938年Sherwood等人[27]根据水-空气的实验数据把填料的干填料因子$\frac{a}{\varepsilon^3}$、系统性质以及泛点流速进行关联：

$$\left(\frac{U_G^2 a\rho_G}{g\varepsilon^3\rho_L}\right)\mu_L^{0.2}=f\left(\frac{L}{G}\sqrt{\frac{\rho_G}{\rho_L}}\right) \qquad (12)$$

式中　$U_G$——空塔气速，m/s；

$G$——气体质量流速，kg/（$m^2 \cdot s$）；

$L$——液体质量流速，kg/（$m^2 \cdot s$）；

$g$——重力加速度，9.81m/$s^2$；

$a$——填料比表面积，$m^2/m^3$；

$\varepsilon$——填料层空隙率，$m^3/m^3$；

$\rho_G$、$\rho_L$——气体和液体的密度，$kg/m^3$；

$\mu_L$——液体粘度，Pa·s；

$f$——液泛百分率。

Sherwood 的泛点关联经过 Lever[28]、Eckert[29]等人的不断修改，目前广泛采用的是以流动参数 $\frac{L}{G}\sqrt{\frac{\rho_G}{\rho_L}}$、即液体与气体动能之比为横坐标，以 $\frac{G^2\varphi\psi\mu_L^{0.2}}{\rho_L\rho_G g}$ 为纵坐标的 Eckert 压降和液泛通用关联图中的液泛线（图 48）。此关联图引进了液相密度矫正系数 $\psi=\frac{\rho_L}{\rho_G}$ 来矫正非水系统，以实测的填料因子（表 8）$\varphi$ 来代替干填料因子，提高了准确性，扩大了应用范围。Eckert 通用关联图物理意义明确，使用方便。

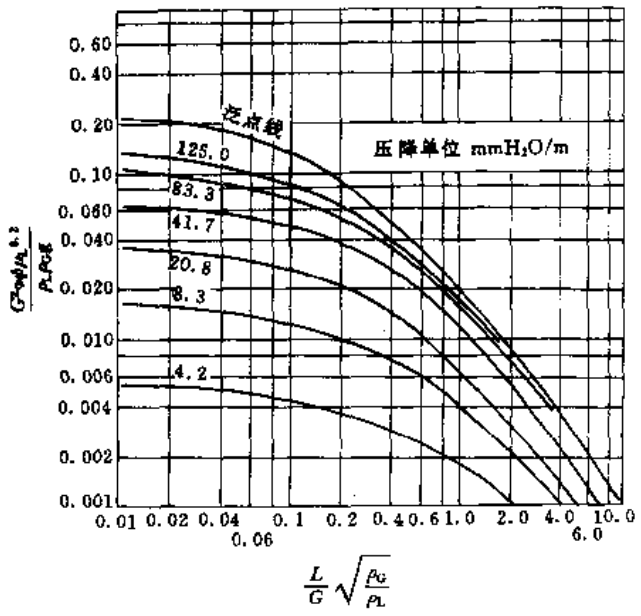



图 48　Eckert 通用关联图[30]

1mm $H_2O$=9.80665Pa

Eckert 关联图的泛点曲线是基于那些泛点压降在 165～290mm $H_2O$/m 之间的散装填料的数据绘制的。对于尺寸较大的新出现的填料，其填料因子一般在 50～100$m^{-1}$ 之间，泛点压降比较低，在 588～980Pa（60～100mm $H_2O$）之间，采用 Eckert 关联图来预测泛点气速的误差相当大。

表 8　颗粒填料的填料因子[31]

| 材质 | 填料结构 | 6 | 13 | 16 | 25 或 25# | 38 或 40# | 50 或 50# | 75 或 70# | 90 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 陶瓷 | 矩鞍 | 2950 | 790 | | 360 | 215 | 150 | | |
| 陶瓷 | 弧鞍 | 2380 | 660 | | 320 | 170 | 130 | 70 | |
| 塑料 | 弧鞍 | | | | 105 | | 69 | 50 | |
| 金属 | 环矩鞍 | | | | 135 | 82 | 52 | 43 | |
| 金属 | 鲍尔环 | | | 230 | 157 | 92 | 66 | | 53 |
| 塑料 | 鲍尔环 | | | 310 | 170 | 105 | 82 | | 52 |
| 陶瓷 | 拉西环 | 5250 | 200 | | 510 | 310 | 215 | 120 | |
| 钢 | 拉西环 | | | | 450 | 270 | 187 | 105 | |

（4）填料压降　压降是填料塔的重要特性，它与操作条件、系统性质和填料特性有关。由于填料层气液流动非常复杂，且有很大的随机性，因而很难进行准确的理论计算，故一般仍使用关联式法和通用关联图法来估算压力降。关联式法虽有利于计算机的应用，但不如通用关联图法应用广泛，通用关联图法物理意义明确，只需填料因子一个参数，而且不同填料的填料因子数据比较齐全，对于流动参数适中（0.05～0.3）的操作，计算准确度也较高。为了使通用关联图在大液量（在高压蒸馏流动参数高于 0.3）及低液量（例如真空蒸馏的流动参数低于 0.05）都能较好地预测填料的压降，还可以采用随液体喷淋密度变化的填料因子。有关填料因子与液体喷淋密度的关联式汇集于文献［32］中。

当某种填料缺少填料因子数据时，只要有干塔压降数据，即可采用 Leva 等人提出的一个新通用关联图，可参考文献［33］。

对于规整填料，Kister 等人提出压降关联图，可参见图 49，图中符号除与图 48 相同者外，其中 $\upsilon$ 为液相运动粘度（$m^2/s$），规整填料的填料因子 $\varphi$ 见表 9。

采用通用压降关联图来预测各种颗粒填料和规整填料的压降，其误差不尽相同，尤其是新出现的填料。Kister 等人根据各种填料的实测数据进行插值，得到分

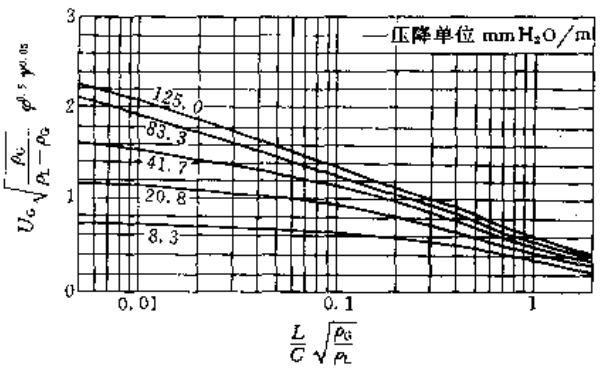



图 49　规整填料通用压降关联图

1mm $H_2O$=9.80665Pa

表 9　规整填料的填料因子[34]

| 填　料 | 型　号 | 填料因子 |
|---|---|---|
| 金属丝网波纹 | CY | 231 |
| | BX | 69 |
| 金属板波纹 (Mellapak 型) | 500Y | 112 |
| | 350Y | 76 |
| | 250 | 66 |
| | 125 | 33 |
| 塑料板波纹 (Mellapak 型) | 250Y | 73 |

别对应于不同填料的一系列压降关联图，采用这些关联图来计算填料的压降，其准确度要比通用关联图高，而且不同操作状态下的偏差和可靠性也可以通过数据的偏差和密度的大小来直观地判断。但这些关联图已不是通用关联图，见参考文献 [34，35]。

计算填料塔总压降还应当考虑其他塔内件的压降。但一般而言，其他塔内件的压降可忽略不计；在填料高度较低时，应计入在总压降内。在装有气体分布器及除沫器时，它们的压降应加以考虑。

### 2.2.2. 传质性能

(1) 有效相接触面积　在填料塔内，有效相接触面积是指参与传质的气液相际接触面积，又称有效传质面积。润湿面积是指填料表面被液体覆盖的部分表面积，并非所有的润湿面积都参与传质。在填料表面流动极其缓慢或静止不动的液体已经与气相达到平衡，并不参与传质，因此这部分润湿面积不属于有效相际接触面积。但有效相际接触面积不仅限于参与传质的润湿面积，还包括液滴和气泡的表面积，液膜表面产生的波动也会增大有效相际接触面积，所以总有效相际接触面积有时比填料表面积大。物性对有效相际接触面积也有影响，主要表现在表面张力上，液体对填料的表面张力越小，有效相接触面积越大，因此有时要对填料表面进行机械或化学处理，以降低液体对它的表面张力。

(2) 填料传质效率　由于填料层内气液两相流动状态极其复杂，因此对相际传质机理的看法也不一致，学者先后提出了许多传质模型，如双膜传质模型、渗透模型、表面更新模型等等。广泛采用的是双膜模型，该模型物理意义明确、使用方便。填料的传质系数、传质单元高度与相平衡、传质推动力之间的关系见表 10。

表征传质效率的另一个方法是等板高度法，即与每块理论板相当的填料高度 ($HETP$)，此法比较直观，在精馏计算中常采用，而吸收操作的计算则多用传质系数法 (或传质单元高度)。

a. 以双膜理论为基础的传质效率　影响气液两相

表 10　双膜传质模型参数间的关系

| 传质速率方程 | 传质单元高度 | 传质单元数 |
|---|---|---|
| $N=k_g(P-P_i)$<br>$=k_l(C_i-C)$<br>$=K_G(P-P_e)$<br>$=K_L(C_e-C)$ | $H_{OG}=G/K_Ga_ePM$<br>$H_{OL}=L/K_La_e\rho_L$<br>$H_g=G/k_ga_ePM$<br>$H_{OL}=L/k_la_e\rho_L$ | $N_{OG}=\int\frac{dP}{P-P_e}$<br>$N_{OL}=\int\frac{dC}{C_e-C}$ |
| $\frac{1}{K_G}=\frac{1}{k_g}+\frac{m}{k_l}$<br>$\frac{1}{K_L}=\frac{1}{k_gm}+\frac{1}{k_l}$ | $H_{OG}=H_g+\frac{mG_m}{L_m}H_l$<br>$H_{OL}=\frac{L_m}{mG_m}H_g+H_l$ | $H=N_{OG}\cdot H_{OG}$<br>$=N_{OL}\cdot H_{OL}$ |

表中　$K_G$，$k_g$——气相总传质系数与分传质系数，kmol/(s·m²·Pa)；

$K_L$，$k_l$——液相总传质系数与分传质系数，kmol/(s·m²·Pa)；

$H_{OG}$，$H_{OL}$——气相和液相总传质单元高度，m；

$H_g$，$H_l$——气相和液相分传质单元高度，m；

$m$——相平衡常数，无量纲；

$P$，$p$，$hi$，$hg$——气相总压、分压、界面分压、平衡分压，Pa；

$C$，$Ci$，$Cg$——组分主体浓度、界面浓度和平衡浓度，kmol/m³；

$N$——传质速率，kmol/(m·s)；

$a_e$——有效相际面积，m²/m³；

$M$——气相总摩尔质量，kg/kmol；

$G$，$L$——气液两相质量流量，kg/(m²·s)；

$G_m$、$L_m$——气液两相摩尔流量，mol/(m²·s)；

$H$——填料层高度，m。

传质效率的因素包括填料特性、气液流量、物性和传递特性 4 个方面。一些学者在实验数据的基础上已提出了大量的关联式，其中应用最广的为 Monsanto 模型和恩田模型。

(a) Monsanto 模型　1960 年美国 Monsanto 公司提出如下关联式[36]：

$$H_l=\frac{\phi C}{3.28}\left(\frac{\mu_L}{\rho_L D_L}\right)^{0.5}\left(\frac{Z}{0.305}\right)^{0.15} \quad (13)$$

$$H_g=\frac{0.017\psi D_C^{1.24}Z^{0.33}Sc_G^{0.5}}{(Lf_1f_2f_3)^{0.6}} \quad \text{(环形填料)} \quad (14)$$

$$H_g=\frac{0.0294D_C^{1.11}Z^{0.33}Sc_G^{0.5}}{(Lf_1f_2f_3)^{0.5}} \quad \text{(鞍形填料)} \quad (15)$$

式中　$H_l$，$H_g$——液相和气相的分传质单元高度，m；

$C$——高气速校正因子 (见图 50)；

$\phi$，$\psi$——填料特征参数 (见图 51、图 52)；

$\mu_G$，$\mu_L$——气相和液相粘度，Pa·s；

$Sc_G$——气相 Schmidt 准数，$\frac{\mu_G}{\rho_G D_G}$，无量纲；

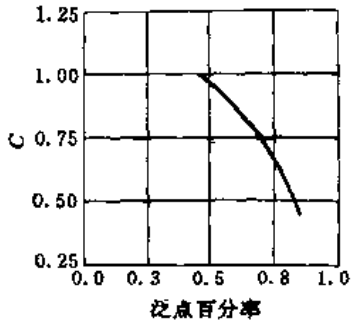



图 50　校正因子 $C$

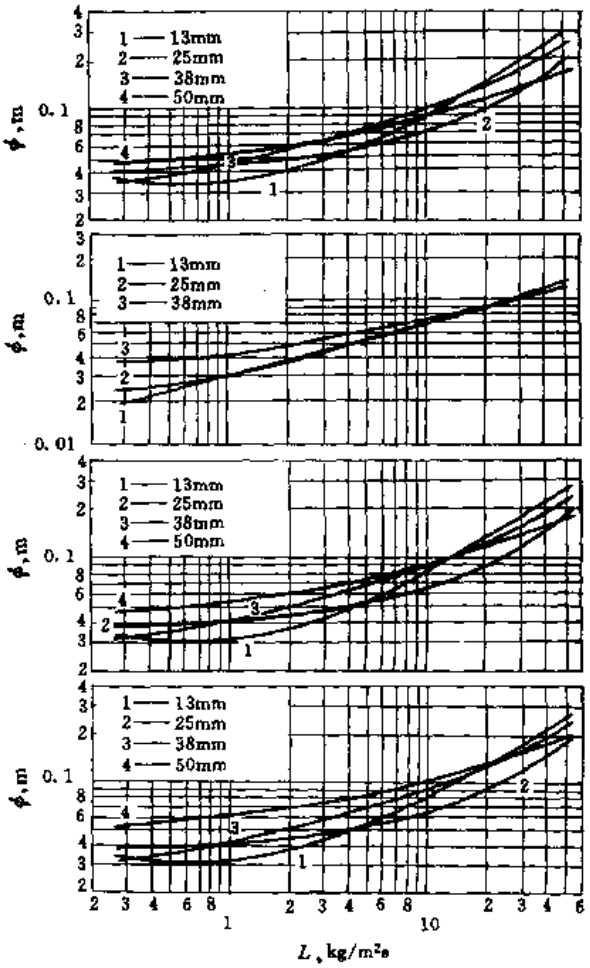



图 51　填料特性参数 $\phi$

$\rho_G$，$\rho_L$——气、液相密度，kg/m³；

$D_G$，$D_L$——气相和液相扩散系数，m²/s；

$Z$——塔高，m；

$D_c$——塔径，超过 0.6m 时取 0.6m；

$L$——液相流量，kg/(m²·s)；

$f_1$——粘度校正因子，$(\mu_L/\mu_W)^{0.16}$，$\mu_W=1.0$ mPa·s，无量纲；

$f_2$——密度校正因子，$(\rho_W/\rho_L)^{1.25}$，$\rho_W=1000$kg/m³，无量纲；

$f_3$——表面张力校正因子，$(\sigma_W/\sigma_L)^{0.8}$，$\sigma_W=7.28$mN/m，无量纲。

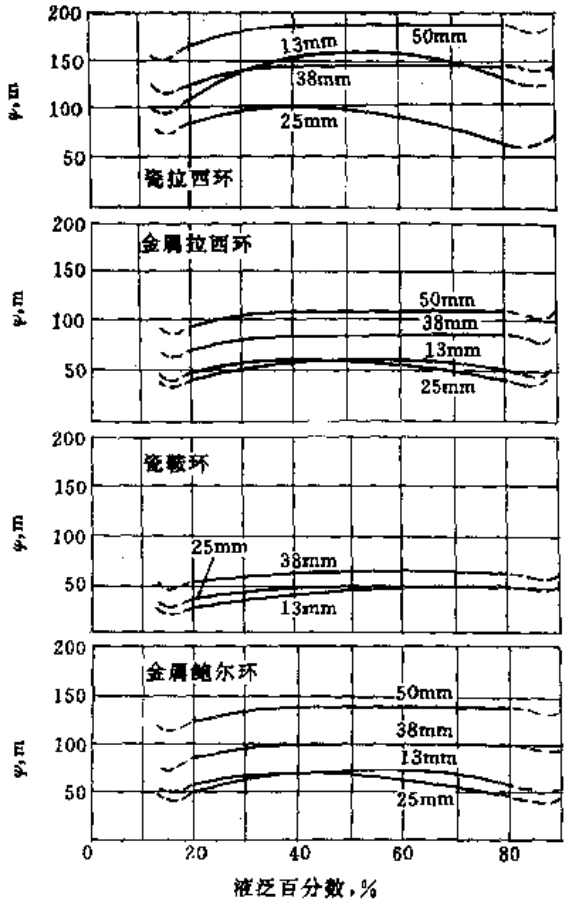



图 52　填料特性参数 $\psi$

1979 年 Bolles 在 545 组精馏和吸收实验数据基础上对上式中参数 $\phi$、$\psi$ 进行了修改，使之准确性进一步提高（图 51、图 52）[137]。关联式的运用范围为泛点的 20～80%。

(b) 恩田模型　1968 年恩田等人回归了大量的水和有机溶液吸收实验数据，提出如下无因次关联式：

$$k_l\left(\frac{\rho_L}{\mu_L g}\right)^{\frac{1}{3}}=0.0051\left(\frac{L}{a_w\mu_L}\right)^{\frac{2}{3}}\left(\frac{\mu_L}{\rho_L D_L}\right)^{0.5}(ad_p)^{0.4} \tag{16}$$

$$\frac{k_g RT}{aDc}=C_1\left(\frac{G}{a\mu_G}\right)^{0.7}\left(\frac{\mu_G}{\rho_G D_G}\right)^{\frac{1}{3}}(ad_p)^{-2.0} \tag{17}$$

式中　$k_l$——液相分传质系数，kmol/[s·m²·(kmol/m³)]；

$k_g$——气相分传质系数，kmol/(s·m²·Pa)；

$\mu_G$，$\mu_L$——气相和液相粘度，Pa·s；

$\rho_G$，$\rho_L$——气相和液相密度，kg/m³；

$g$——重力加速度，9.81m/s²；

$D_G$、$D_L$——气相和液相扩散系数，$m^2/s$；

$a$——填料比表面积，$m^2/m^3$；

$d_p$——与填料外表面积相等的球直径，m；

$G$、$L$——气液两相质量流量，$kg/(m^2 \cdot s)$；

$R$——理想气体常数，0.00831Pa·$m^3$/(kmol·K)；

$T$——气相温度，K；

$C_1$——填料特性常数，大于12mm的环型和鞍型填料，$C_1$取5.23；小于12mm的$C_1$取2.00。

以上的两个模型都限于早期的散装填料，对于新出现的散装填料可参照与早期填料的对比性能略加修正。亦可采用Billet提出的关联式进行计算，见参考文献[25]。

有关规整填料的传质效率关联式近年来才有人提出。Bravo等人针对金属丝网波纹填料所提出的关联式为[38]：

$$Sh_G = 0.0338 Re_G^{0.8} Sc_G^{0.333} \tag{18}$$

$$k_l = 2\sqrt{\frac{D_L U_{Le}}{\pi S}} \tag{19}$$

式中 $Sh_G$——气相sherwood准数，$kgdeq/D_G$，无量纲；

$Re_G$——气相Reynolds准数，$deq(U_{Ge}-U_{Le})\rho_G/\mu_G$，无量纲；

$Sc_G$——气相Schmidt准数，$\mu_G/\rho_G D_G$，无量纲；

$k_l$——液相传质系数，kmol/[s·$m^2$(kmol/$m^3$)]；

$k_g$——气相传质系数，kmol/(s·$m^2$·Pa)；

$\mu_G$、$\mu_L$——气相和液相粘度，Pa·s；

$\rho_G$、$\rho_L$——气相和液相密度，$kg/m^3$；

$U_{Ge}$、$U_{Le}$——有效气相和液相速度，m/s；

$d_{eq}$——填料当量直径，$Bh\left(\frac{1}{B+2S}+\frac{1}{2S}\right)$，m；

$B$——填料等腰三角形通道的底长(图53)，m；

$h$——填料等腰三角形通道的高(图53)，m。

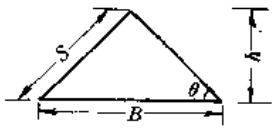



图53 填料三角形通道

气液两相的有效流速用以下两式计算：

$$U_{Ge} = \frac{U_G}{\varepsilon \sin\theta} \tag{20}$$

$$U_{Le} = \left(\frac{3\Gamma}{2\rho_L}\right)\left(\frac{\rho_L^2 g}{3\mu_L \Gamma}\right)^{0.333} \tag{21}$$

式中 $U_G$——气相表观速度，m/s；

$\varepsilon$——填料空隙率，$m^3/m^3$；

$\Gamma$——$L/PA$，$kg/(s \cdot m)$；

$\theta$——填料等腰三角形通道底角(图54)，°；

$A$——塔截面积，$m^2$；

$P$——单位塔截面润湿周边，$\frac{1}{2}\left(\frac{4S+2B}{Bh}+\frac{4S}{8h}\right)$，$m/m^2$。

Fair等人把式(18)和式(19)进一步推广到板波纹填料，此时填料的有效相接触面积采用下式估算：

$$a_e = \beta a = (0.50 + 0.0058f)a \tag{22}$$

式中 $a_e$、$a$——有效相际面积与填料比表面积，$m^2/m^3$；

$f$——液泛百分率，取0~85，大于85时$\beta$取1。

b. 填料的等板高度($HETP$) 虽然文献报道了大量的填料等板高度数据，关联式也不少，但由于$HETP$的概念没有理论基础，不能把气相和液相的传质区别考虑，因此这些关联式都不太成功。

在设计填料精馏塔时，填料的效率估算方法有两种。一种是利用双膜理论计算总传质单元高度，从而转化为$HETP$值，即当操作线与平衡线为线性关系时，两者的转化公式为：

$$HETP = \frac{\ln\lambda}{\lambda - 1} H_{OG} \tag{23}$$

$$\lambda = \frac{mG_m}{L_m} \tag{24}$$

式中 $HETP$——等板高度，m；

$H_{OG}$——气相总传质单元高度，m；

$G_m$、$L_m$——气相和液相摩尔流量，kmol/($m^2$·s)。

图54～59绘出了一些填料的$HETP$数据$\left(NTSM=\frac{1}{HETP}\right)$。

## 2.3. 填料塔的研究与应用

70年代以来，由于能源危机及生产的大型化，大大促进了填料塔技术的研究与应用。其突出的特点是新型填料塔特别是规整填料在大型塔中的广泛应用，这标志着填料塔模拟放大技术的研究及新型填料、新型塔内件的开发进入了一个新的发展阶段。用新型填料，例如规整填料来改造已有的板式塔在某些领域中收到很好的效果。以炼油为例，在国外为了增加生产，半数以上的现有减压塔已改造成填料塔，最大直径达14m。在中国，用规整填料改造现有的板式塔以增加产量的工作已开始迅速推广。

为适应生产需要，今后仍需大力加强填料的研究工作。研究的重点包括以下3方面，一是新型填料及新型塔内件的开发，二是填料塔内气液两相流动行为(包括流动

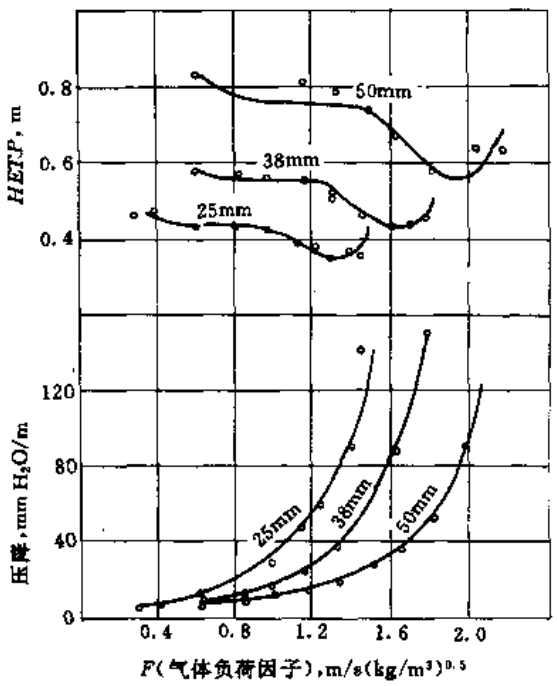



图 54　瓷矩鞍环传质效率

1mm $H_2O$=9.80665Pa

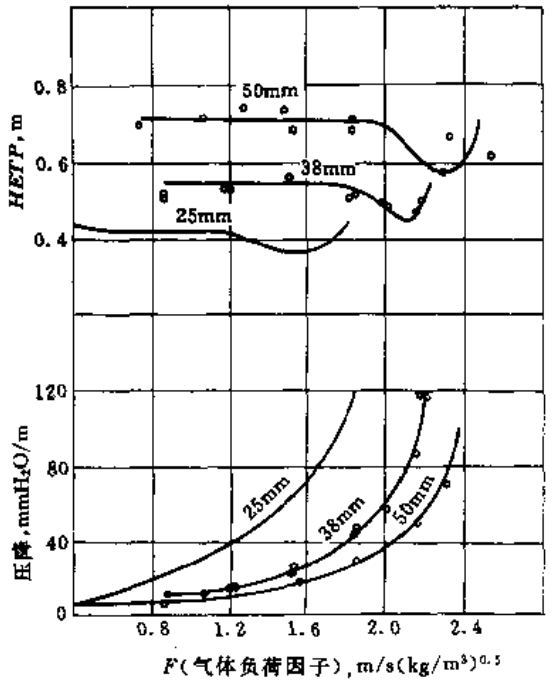



图 55　金属鲍尔环传质效率

1mm $H_2O$=9.80665Pa

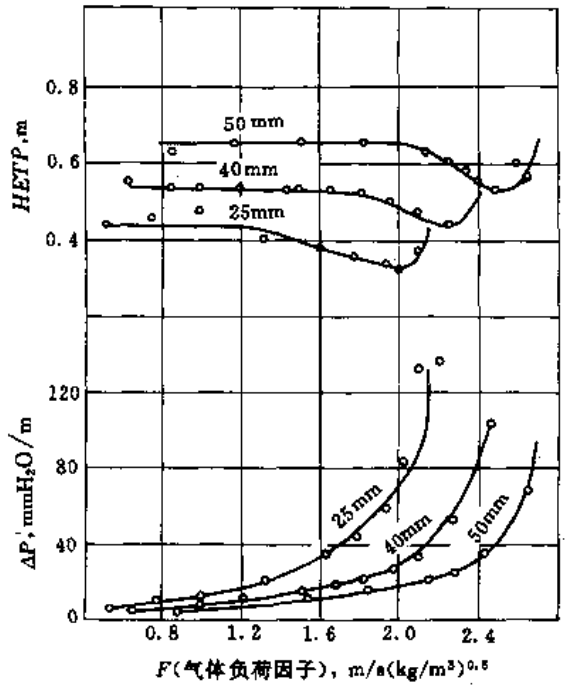



图 56　金属环矩鞍填料传质效率

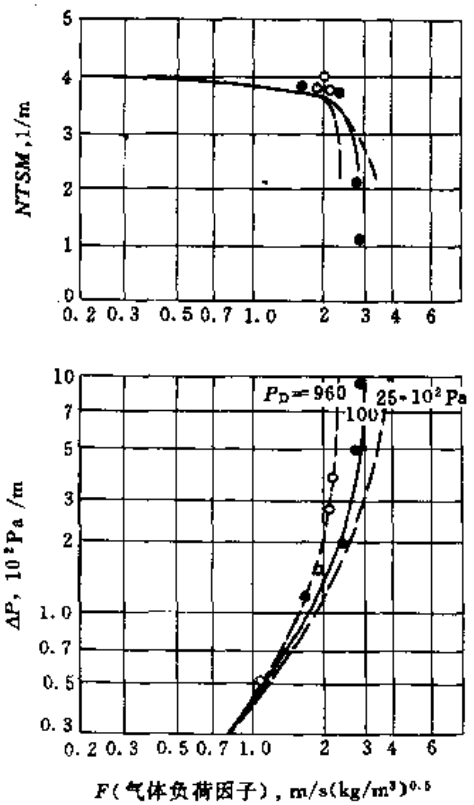



图 57　金属板波纹填料 350Y 传质效率

分布、返混及传质效率的研究，三是填料塔模拟放大技术及新操作法的研究。在新型填料的开发方面，过去多侧重于增加比表面积和改善填料的气液分布，今后应在增加有效接触面积及阻止轴向返混和改善径向混合方面多做工作。在模拟放大方面，研究过程与设备合一的模拟方法，以便能从根本上改变目前的经验或半经验的状态。

目前工厂现有的塔器仍以板式塔为多，为了挖潜增

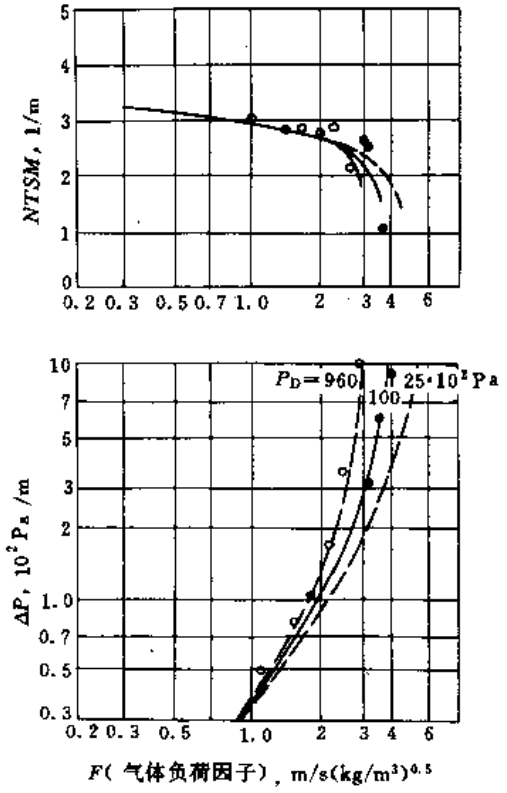



图 58 金属板波纹填料 250Y 传质效率

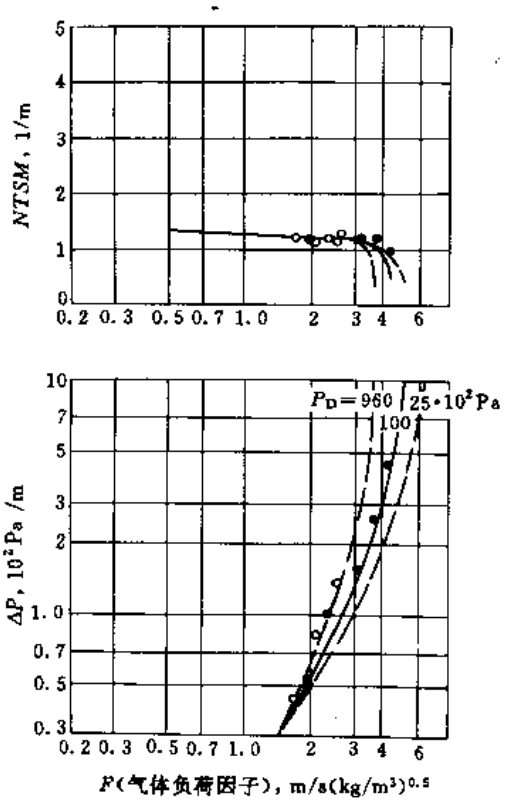



图 59 金属板波纹填料 125Y 传质效率

产，在某些领域将板式塔改为高效填料塔仍会维持相当长的一段时间。需要指出的是板式塔仍有许多优点，如投资少、弹性大、操作稳定、不易堵塞等。因此，若是新建一座塔器，而不是改造现有的塔器，究竟选择填料塔抑板式塔则仍需由最低投资与操作费用而定。

随着新型填料的开发及填料塔的合理设计不断提高，预计填料塔的应用还将持续发展，发展的重点仍是规整填料。

## 参考文献


[1] 今日茂博，别册化学工業，**4**(10)，71(1980).

[2] 兰州石油机械研究所塔器组.《塔器》，上册，56 页，兰州，1973 年。

[3] 兰州石油机械研究所塔器组，化工学报，2，168(1982)。

[4] 易建彬，《首届全国化工塔器新技术交流会论文专刊》，39 页，中国化工防腐蚀技术协会，北京，1994 年。

[5] Resetarits, M. R., Miller, R. J., Navarre, J. L. et al., *I. Chem. E. Symp. Ser.*, (No. 128), B223(1992).

[6] De Bruyn, G., Gangriwala, H. A., Nyc, J. O., *I. Chem. E. Symp. Ser.*, (No. 128), A509(1992).

[7] 田辺不二男，別冊化学工業，**31**(11)，64(1987).

[8] 高橋照男，ケシカル・エンジニヤリング"，**10**，24(1983).

[9] 橋本尚人，増田貞夫，化学工学，**34**(6)，567(1990).

[10] Mahendru, H. L., Hackl, A., *I. Chem. E. Symp.* Ser., (No. 56), 35(1979).

[11] 三井造船，別冊化学工業，**24**(10)，77(1980).

[12] Hofhuis, P. A. M., Zuiderweg, F. J., *I. Chem. E. Symp. Ser.*, (No. 56), 1(1979).

[13] Prince, R. G. H., Jones, A. P., Panic, R. J., *I. Chem. E. Symp. Ser.*, **2. 2**, 27(1979).

[14] Dhuiesia, H., *Chem. Eng. Res. Des.*, **61**, 329(1983).

[15] Smith, B. D., "Design of Equilibrium Stage Processes", p. 539, New York, McGraw-Hill Book Comp. Inc., 1963.

[16] Lockett, M. J., "Distillation Tray Fundamentals", p. 125, Cambridge, Cambridge Univ. Press, 1986.

[17] O'Connell, H. E., *Trans. AIChE*, **42**, 741(1946).

[18] Porter, K. E., Lockett, M. J., Lim, C. T., *Trans. IChemE*, **50**, 91(1972).

[19] 余国琮等，化工学报，(1)，11(1981).

[20] 兰州石油机械研究所主编，《现代塔技术》，烃加工出版社，北京，1990 年。

[21] 萧成基、于鸿涛，《化学工程手册·第 13 篇·气液传质设备》，38 页，化学工业出版社，北京，1979 年。

[22] Nutter, D. E., "I. Chem. E. Sym. Ser. 104", A129, 1987.

[23] Leva, M., *Chem. Eng. Prog.*, **76**(9), 73(1980).

[24] 莱恩哈特·毕力特著，天津大学化学工程研究所译，《填料塔分析与设计》，11 页，化学工业出版社，北京，1993 年。

[25] 刘乃鸿主编，《工业塔新型规整填料应用手册》，88 页、95 页，天津大学出版社，天津，1993 年。
[26] Zuiderweg, F. J. et al., "I. Chem. E. Sym. Ser. 104", A217, 1987.
[27] Sherwood, T. K. et al., *Ind. Eng. Chem.*, **30** (7), 765 (1938).
[28] Leva, M., *Chem. Eng. Prog. Ser.* 50, **10**, 51(1954).
[29] Eckert, J. S., *Chem. Eng. Prog.*, **57** (9), 54 (1961); **59** (5), 76(1963); **62**(1), 59(1966).
[30] 王树楹，石油化工设计，**11**(4)，10(1994)。
[31] Perry, R. H. (ed.), "Chemical Engineers Handbook", 6th ed., McGraw-Hill, New york, 1984.
[32] Eckert, J. S., *Chem Eng.*, (Apr. 14), 70(1975).
[33] Leva, M., *Chem. Eng. Prog.*, **88**(1), 70(1958).
[34] Wu, K. Y. et al., "I. Chem. E. Sym. Ser. No. 128", A109, 1992.
[35] Kister, H. Z., Gill, D. R., *Chem. Eng. Prog.*, **87**(2), 32 (1991).
[36] 兰州石油机械研究所主编，《现代塔技术》，603 页，烃加工出版社，北京，1990 年。
[37] Vital, T. J., Grossel, S. S., Olsen, P. I., *Hydrocarbon Proc.*, **63**(12), 75(1954).
[38] Bravo, Fair, J. R., *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, **21**, 162(1982).

## 基本参考文献

1. 化学工程手册编辑委员会，《化学工程手册·第 13 篇·气液传质设备》，化学工业出版社，北京，1979 年。
2. 《化工设备设计全书·塔设备设计》，上海科学技术出版社，上海，1988 年。
3. R. H. Perry，主编，麦本熙等译，《化学工程手册》，第六版，化学工业出版社，北京，1993 年。

qiche weiqi jinghua

## 汽车尾气净化　Exhaust Control, Automotive

见大气污染与防治。

qiyepingheng

## 汽液平衡　Vapor-Liquid Equilibrium

见相平衡。

qiyou
# 汽　油　Gasoline

王幼慧　中国石油化工总公司石油化工科学研究院
王锡础　中国石油化工总公司石油化工科学研究院

1.　**概述** …… 891
2.　**点燃式发动机中燃料的燃烧** …… 892
2.1.　正常燃烧 …… 892
2.2.　不正常燃烧 …… 893
3.　**对汽油质量的要求** …… 893
3.1.　抗爆性 …… 893
3.2.　蒸发性 …… 894
3.3.　安定性 …… 894
3.4.　腐蚀性 …… 894
3.5.　洁净性 …… 895
4.　**生产方法** …… 895
4.1.　汽油调和组分的生产工艺 …… 895
4.2.　含氧化合物应用于汽油调和 …… 896
4.3.　汽油调和组分的精制 …… 896
4.4.　汽油调和 …… 897
5.　**汽油添加剂** …… 897
5.1.　抗爆剂 …… 897
5.2.　抗氧剂 …… 898
5.3.　金属钝化剂 …… 898
5.4.　清净分散剂 …… 898
6.　**品种和质量标准** …… 898
7.　**分析测试方法** …… 901
7.1.　辛烷值的测定 …… 901
7.2.　蒸馏测定 …… 901
7.3.　蒸气压的测定 …… 901
7.4.　实际胶质的测定 …… 901
7.5.　诱导期的测定 …… 901
7.6.　腐蚀试验 …… 901
7.7.　博士试验 …… 902
8.　**毒性** …… 902
9.　**贮存运输和安全** …… 902
10.　**产量及用途** …… 902
10.1.　国外车用汽油的产量及消费量 …… 902
10.2.　中国车用汽油的产量及品种构成 …… 902
11.　**航空汽油** …… 902
**基本参考文献** …… 903

## 1.　概　述

汽油是一种易挥发、易燃的轻质烃类混合物。它主要来自石油，其沸程范围一般为 30～220 ℃。

汽油是现代发动机所用燃料的主要品种之一，如汽车、摩托车、游艇和活塞式航空发动机等均使用汽油。汽油按用途可分为车用汽油和航空汽油。由于活塞式航空发动机不再发展，基本上为喷气式发动机所取代，因此，通常所说的汽油是指地面车辆用的车用汽油。

车用汽油是发动机燃料中消费量最大的品种之一。据报道 1992 年全世界车用汽油的消费量为 740Mt，绝大部分用于小客车。其中美国消耗的汽油最多，约大于 300Mt。

自 1876 年汽油首次作为四冲程发动机燃料以来，其质量有了很大变化。作为车用汽油最重要的质量指标辛烷值（表示抗爆性）由 50 年代初的 70～80RON（研究法辛烷值）上升到 70 年代的 90RON 以上。相应地汽车发动机压缩比也从 6～7.0 上升到 9.0 以上。对汽油质量产生最大影响的是 70 年代初开始的限制铅抗爆剂的使用。到 1975 年日本普通汽油已不再加铅抗爆剂。其他国家，尤其是美国使用无铅汽油的比例逐年增加，到 1993 年美国无铅汽油的销售比例已超过 96%。无铅汽油的使用不仅减少了铅对大气的污染，而且为汽车排气净化器的使用创造了条件，因为铅能使净化器中的贵金属催化剂中毒失效，导致汽车排出的有害物 CO、HC、$NO_x$ 等达不到排放标准的要求。美国为减少汽车排放废气对大气的

污染，规定从1992年开始在部分地区使用含氧汽油，1995年起要求使用新配方汽油（reformulated gasoline），其质量控制指标除了传统的理化指标外，要求控制汽油的化学组成，如规定汽油中苯含量≤1%，烯烃含量≤5%，氧含量≥2%等。

汽油需求量和质量上的变化对炼油工艺技术的发展产生很大的影响。早在本世纪20年代，为了增加汽油产量，开发了热裂化工艺，使原油中的重组分裂解成为沸点较低的轻组分。为提高汽油辛烷值和进一步增加产量，30年代发展了热重整、催化裂化、叠合、烷基化等一系列新工艺，40年代又出现了催化重整和异构化工艺。这些汽油生产技术的发展构成了当代炼油工艺技术的主体。在中国汽油生产的发展历程中，上述各种工艺技术几乎都在炼油厂中采用过，其中催化裂化工艺在汽油生产中占有十分重要的地位，目前用该工艺生产的汽油占中国汽油年总产量的70%以上。随着中国汽油质量的不断提高，催化重整、烷基化、异构化以及醚化等工艺技术将会有更大的发展。

## 2. 点燃式发动机中燃料的燃烧

汽油发动机通常都是往复活塞式，按供油方式可分为汽化器式和直接喷射式两种。前者是通过汽化器使汽油与空气混合后被吸入发动机气缸中，经压缩用电火花点燃，混合气燃烧膨胀作功；后者是将车用汽油直接喷入发动机气缸或进气管内，与预先进入气缸的空气混合后，再用电火花点燃混合气膨胀作功。

### 2.1. 正常燃烧

对点燃式发动机的燃烧过程，其基本要求是完全、及时和正常的燃烧。

在现代高速汽油机中，发动机曲轴转速高达5000r/min以上。因而，可燃混合气在气缸中的整个燃烧过程持续时间很短，大约为0.003s，相当于曲轴回转角50～60°。可以利用高速摄影技术观察其燃烧情况，但通常用测功器测定气缸内的压力（$p$）随不同曲轴转角（$\varphi$）的变化，即$p$-$\varphi$示功图来分析汽油机燃烧过程是否正常。

图1为汽油机燃烧过程典型的$p$-$\varphi$示功图。图中的实线和虚线分别表示实测气缸内压力变化和不点火时气缸内压力变化的情况。一般压缩接近终了时，气缸内的压力为980.67～1372.93kPa，温度为250～400℃。此时，混合气还不能自燃，必须靠外源点火。根据压力变化情况，可将整个燃烧过程分为3个时期。

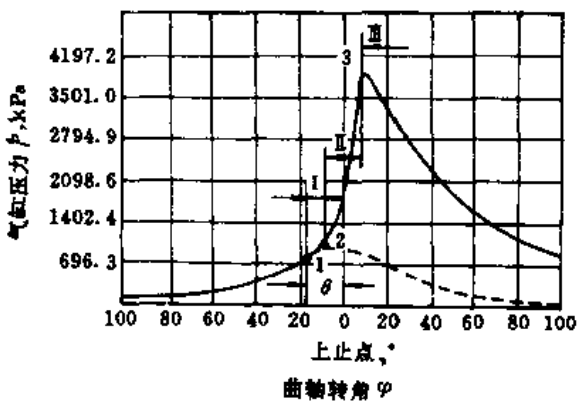



图1 汽油机$p$-$\varphi$展开示功图

Ⅰ—诱导期；Ⅱ—明显燃烧期；Ⅲ—补燃期

1—开始点火；2—形成火焰中心；

3—最高压力点；$\theta$—提前点火角

（1）诱导期 由火花塞点火开始到形成火焰中心为止，称为燃烧的第1时期——诱导期。它是燃料着火前进行物理和化学准备所必需的时期。在压缩行程中，气缸的压力、温度开始上升，混合气中的燃料随之进行一系列的焰前反应。当火花塞点火后，火花附近的混合气温度急剧升高，氧化加剧，同时释放出部分热量。如果有足够的点火能量，只要很短时间（图1中1～2），局部混合气温度即可升高到超过燃料的自燃点，出现最初的火焰中心。此时燃料着火的数量不多，释放出的能量除提高自身的温度外，还消耗于加热邻近一层混合气。因而气缸压力上升极为平缓，与不点火时的情况无明显的差别，在$p$-$\varphi$示功图上反映不出来。

诱导期只占整个燃烧过程时间的15%左右，但对整个燃烧过程的进展速度有很大影响，诱导期的长短取决于汽油的性质、点火前气缸内的温度和压力、混合气的成分、残余废气量的多少以及进气的紊流强度等。

（2）明显燃烧期 从火焰中心形成到气缸内压力达到最大值，称为燃烧的第Ⅱ时期——明显燃烧期。火焰中心形成，即发生火焰传播现象，火焰前锋在强烈扰动气流中以10～30m/s的速度逐层向未燃混合气推进。未燃混合气和已燃混合气接触的部分因受热温度升高，参与燃烧的混合气增多，产生的热量剧增，而活塞正处在上止点附近，气缸的容积变化不大，因此燃烧室内温度迅速上升，压力急剧升高到最大值（图1中2～3）。

由于绝大部分燃料进行剧烈氧化燃烧，热量基本上都在此时释放作功，因此这是燃烧过程中最重要的阶段。明显燃烧期的长短主要取决于可燃混合气的燃烧速率（单位火焰面积、单位时间内燃烧的可燃混合气的重量），它与燃料的性质、混合气的成分、燃烧室的温度和压力、燃烧室设计、火花塞位置以及气体紊流强度等有关。在正常情况下，汽油机燃烧室中的火焰传播速度应不超过20～30m/s、平均压力上升速度不应超过14.71～19.61kPa/1°；燃烧室最高压力应出现在上止点后12～18°（平均约15°）。此时发动机工作平稳柔和、动力性和经济性均较好。

(3) 补燃期　从气缸压力最高点至燃烧结束止，称为燃烧的第Ⅲ时期——补燃期。由于可燃混合气中燃料与空气的混合和分布不可能完全均匀，明显燃烧期后和膨胀行程初期，仍有少量未燃烧或未完全燃烧的产物在继续燃烧，此阶段无明显的结束时间。其长短随燃料的燃烧完全程度而定，如果燃料的蒸发性好、雾化混合均匀、气缸温度正常，燃烧完全程度就高，补燃期在膨胀行程初期即可结束。补燃期对整个燃烧过程的影响较小，但过长会降低发动机的功率和经济性，所以补燃期应尽可能地短。

### 2.2. 不正常燃烧

点燃式发动机的不正常燃烧一般分为两类。

(1) 炽热点火　点火火花以外，在火焰前锋到达之前，由燃烧室内炽热表面或积炭引起的、未经控制的可燃混合气自行发火的现象，称为炽热点火或表面点火。这种现象分为早燃（发生在电火花正常点火之前）、迟燃（发生在电火花正常点燃之后）、激燃（多由积炭颗粒引起）以及隆燃（多处炽热点火引起的压力急剧升高）几种情况。炽热点火对发动机的危害很大，会造成发动机功率下降、过热和运转不稳定。

(2) 爆震燃烧　点火火焰前锋到达之前，在残余未燃混合气中引起的自燃发火，称敲缸或爆震燃烧。强烈的爆震不仅大大地降低了发动机的动力性，还会减少发动机的寿命。爆震燃烧产生的震波撞击燃烧室壁、活塞顶、气缸壁而引起震动，并发出尖锐的金属撞击声。在压力波的冲击下，机件的磨损增加，甚至烧蚀气门、活塞、活塞环，损坏轴承。还会引起发动机过热、排气冒黑烟、功率下降、油耗增加。

## 3. 对汽油质量的要求

汽油发动机性能的不断提高和环境保护法规日益严格，对汽油质量的要求愈来愈高。前者要求汽油具有满意的抗爆性、适当的蒸发性、良好的安定性、无腐蚀以及高度的洁净性；后者主要以低蒸发和低废气排放为控制目标。

### 3.1. 抗爆性

燃料在发动机中燃烧时不致产生爆震的性质称为燃料的抗爆性，它是评价汽油质量最重要的指标，通常用辛烷值表示。辛烷值愈高，汽油的抗爆性愈好。

辛烷值是在标准单缸发动机中，用参比燃料和汽油的抗爆性进行比较而直接测定出来的。参比燃料由异辛烷(2,2,4-三甲基戊烷)和正庚烷两种符合标准的纯烃组成。异辛烷的辛烷值定为100，正庚烷的辛烷值定为零，这两种纯烃以不同比例混合为参比燃料，其中异辛烷的体积百分含量即为该参比燃料的辛烷值。测定汽油的辛烷值时，与所测汽油抗爆性相等的参比燃料中所含异辛烷的体积百分数也就是所测汽油的辛烷值。如所测汽油的抗爆性与含90%（体积）异辛烷和10%（体积）正庚烷的参比燃料的抗爆性相等，则表示此汽油的辛烷值为90。汽油的辛烷值是汽油与异辛烷相比时，抗爆性高低的相对指标，并不代表汽油中异辛烷的实际含量。

在标准单缸发动机中测定汽油的辛烷值时，有两种不同的测定条件，一种是在发动机曲轴转速为900r/min的苛刻条件下所测得的辛烷值，称为马达法辛烷值(MON)；另一种是在发动机曲轴转速为600r/min的温和条件下所测得的辛烷值，称为研究法辛烷值（RON)。一般认为，研究法辛烷值表示发动机在市区行车条件下的汽油实际抗爆性。马达法辛烷值则表示发动机长时间高速行驶、路况恶劣、重载运输、跑山路等条件下汽油的实际抗爆性。研究法和马达法辛烷值的平均值（RON+MON）/2称为抗爆指数，表示汽油在道路行驶中的抗爆性能。研究法和马达法辛烷值之间的差值（RON－MON）称为汽油的敏感度。

汽油的辛烷值主要由汽油的烃类组成和各类烃分子的化学结构决定。汽油由$C_5$～$C_{11}$烷烃、烯烃、环烷烃和芳香烃组成，它们的辛烷值不同，一般来说，芳烃和异构烷烃的辛烷值最高，其次是烯烃和环烷烃，正构烷烃的辛烷值最低。各种烃类中敏感度最大的是烯烃，其次是芳烃，环烷烃再次之，正构烷烃最小。具有甲基官能团的异构烷烃，其敏感度有时会呈负值，即研究法辛烷值低于马达法辛烷值。

在汽油生产中，由不同原油、不同加工工艺得到的调和组分，抗爆性的差别很大。

催化重整油富含芳烃，一般宽馏分催化重整油中芳烃含量在70%左右，因而它具有较高的抗爆性，研究法辛烷值在96以上、马达法辛烷值在85以上，敏感度为10～11。烷基化油是异构烷烃的混合物，抗爆性好，研究法和马达法辛烷值分别在94和92以上，敏感度较小，约在2左右。催化裂化汽油中烯烃含量较高，少则有30%（体积），多则达55%（体积），抗爆性比较好，研究法辛烷值和马达法辛烷值分别为90和80左右，敏感度在

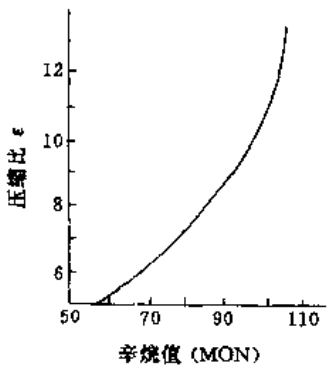



图2　汽车发动机压缩比与汽油辛烷值的关系

9～11之间。直馏汽油中主要是饱和烃，其辛烷值一般在50～70之间，敏感度2～3。

汽油的抗爆性应与汽车发动机的压缩比相匹配，抗爆性不能满足发动机压缩比的要求时，会产生爆震燃烧。若抗爆性超过压缩比的要求，可以正常使用，但由于辛烷值过头而降低了汽油能量的利用效率。图2是汽车发动机压缩比与汽油辛烷值（MON）的关系。通常MON为80的汽油，可保证压缩比为7.5的发动机无爆震运转。

## 3.2. 蒸发性

蒸发性也是汽油最重要的特性之一，表示汽油汽化的难易程度，它关系到汽油的蒸发损失和对大气的污染，以及使用中发动机油路系统的正常运转。蒸发性的好坏主要取决于汽油的馏分组成，以汽油的馏程和饱和蒸气压作为评价其蒸发性的指标。

馏程表示汽油的沸程和轻重馏分的分布情况，图3是一种典型车用汽油的蒸馏曲线。车用汽油要求馏出10%、50%、90%体积时的蒸发温度和终馏点。各馏出体积的蒸发温度与使用性能的关系如图所示。10%蒸发温度主要表示头部蒸发性，它决定了汽油的快速启动和汽阻的特性。10～40%点的蒸发温度的曲线斜率表示在暖机阶段，特别是加速阶段，汽油提供适当的燃料混合物的能力，快速暖机的特性显示了优良的发动机性能和最小的燃料损耗。10%点的蒸发温度也表示暖机阶段的驱动性，90%点或50～90%点的蒸发温度曲线斜率表示燃料中较高沸点组分的比例，发动机一旦达到正常操作温度，这些组分即提供燃料的经济性。但是它们在进气管道和汽缸中往往分配不均匀，保留了部分未蒸发的燃料，将汽缸壁上的润滑油冲掉，并稀释了曲轴箱油。终馏点表示汽油中存在的最高沸点的馏分。

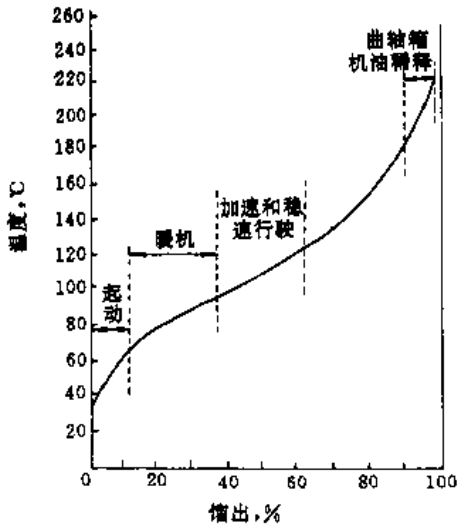



图3 典型车用汽油蒸馏曲线

饱和蒸气压同样表示汽油的蒸发性。要使发动机在使用温度下易于启动，汽油应在此温度下充分汽化。汽油蒸气压越高，发动机越容易启动，但蒸气压过高会产生气阻，使供油不正常，甚至油路中断，发动机不能正常运转。此外汽油蒸气压高，在储运过程中蒸发损失大，并造成大气污染。反之，若汽油蒸气压过低，则发动机启动困难，特别是气温较低的冬季。因此车用汽油的饱和蒸气压指标分冬用和夏用两种。一般夏用汽油的蒸气压比冬用汽油低约20%。

## 3.3. 安定性

汽油的安定性是指汽油在常温液相条件下抗氧化变质的能力。安定性好的汽油在正常情况下可以储存3～5年，主要理化性能基本上没有变化或变化很小。安定性差的汽油在储运过程中易于发生氧化、分解、缩合、聚合等反应，使汽油质量变差，表现在实际胶质增加、酸度增大、颜色变深、甚至产生悬浮物或沉淀物。使用这种汽油会影响发动机的正常运转。

汽油安定性指标通常用实际胶质和诱导期表示。实际胶质是汽油生产和储存过程中重要的质量控制指标，指在试验条件下100ml汽油中含有的胶质的毫克数，它能反映出使用过程中在发动机进气管道及进气阀上生成沉积物的倾向。实际胶质小的汽油很少产生沉淀。诱导期用来评价汽油在储存期间产生氧化和形成胶质的倾向，汽油在689kPa氧压、100℃条件下，未被氧化所经过的时间（以min为单位），称为诱导期。诱导期愈长，汽油的抗氧化安定性愈好，在储存过程中变质的速度愈缓慢。

汽油的安定性主要取决于烃类组成，各种不饱和烃，特别是共轭二烯烃、环二烯烃等，在空气的作用下易发生反应，使汽油的安定性变得极差。在汽油调和组分中，直馏油、催化重整油、烷基化油中都不含烯烃，安定性均很好；催化裂化汽油中烯烃含量较高，安定性较前3种组分差；热裂化和焦化汽油中烯烃和二烯烃含量高，安定性也很差，需要进行精制后才能使用。

## 3.4. 腐蚀性

汽油在储运过程中对储运设备的腐蚀和对发动机油路系统的腐蚀，都属汽油的腐蚀性。汽油必须符合无腐蚀性的要求，如果汽油对金属有腐蚀作用，将造成储运设备损坏或缩短其寿命，同时其腐蚀产物使发动机油路系统堵塞、汽油安定性变差等一系列危害。

汽油中的各种烃类对金属并无腐蚀作用，但其中含有的非烃化合物，如各种活性硫（单质硫、硫化氢、硫醇）及非活性硫化物、有机酸、水溶性酸或碱、水分等，都会对金属发生直接腐蚀作用。

评定汽油的腐蚀性指标有腐蚀试验、硫含量、水溶性

酸碱，以及酸度、博士试验等。腐蚀试验是用铜片直接检查汽油中活性硫对金属腐蚀性的方法。硫含量是汽油中各种硫化物的总含量，在汽油规格中限定硫含量，以保证发动机气缸和活塞不发生腐蚀和机械磨损。水溶性酸和碱是检验汽油中是否存在具有腐蚀性的无机酸、碱和低分子有机酸的方法，汽油中不允许水溶性酸和碱的存在。酸度是测定汽油中有机酸性物质含量的。博士试验是用"博士试剂"检测汽油中硫醇存在的一种定性方法。

在汽油的生产和使用中，应采取适宜的精制工艺和质量管理措施，尽可能地脱除对金属具有腐蚀作用的有害物质，以避免或减轻汽油对金属的腐蚀作用。

### 3.5. 洁净性

汽油的洁净性是指汽油中不存在机械杂质(灰尘、砂土、铁锈、纤维等)和水分。正常情况下生产的汽油是不含机械杂质和水分的，但在储存、运输、加注和使用过程中，有可能受到污染，从而降低了汽油的洁净性，使汽油质量变差，并导致发动机零部件磨损、腐蚀、运转不正常，甚至发生事故。因而车用汽油的洁净性是汽油的一项重要使用性能。机械杂质和水分是评定汽油洁净性的指标，一般采用目测的方法进行定性判断，必要时进行定量测定，试验方法规定机械杂质小于 0.005%时视为无。

## 4. 生产方法

炼油工业发展初期（19 世纪后半叶）汽油仅是生产灯用煤油的副产品，由于它的高挥发性，被认为是危险物而作为废料抛弃。20 世纪初期，汽油机的发明和应用产生了对汽油的需求，汽油才从一个被废弃的副产品逐渐成为人类所必不可少的一种重要燃料。初期的汽油仅来源于原油直接进行蒸馏所得到的汽油馏分，数量有限，大约占原油的 25%，而且辛烷值低，抗爆性差。为了从原油中得到数量更多、质量更好的汽油，以适应汽车发动机和航空发动机的要求，炼油工业才逐步发展了热裂化、催化裂化、催化重整、烷基化、异构化以及叠合等工艺。成品汽油的组分由单一的直馏馏分发展为用上述加工工艺生产的多种组分调和并加有添加剂的调和产品。目前，汽油调和技术逐渐形成一个独立的工艺过程。80 年代以来，有些国家在汽油调和组分中采用了含氧化合物，提高了汽油的抗爆性、改善了汽车排放气体对大气的污染，同时扩大了汽油的来源。

### 4.1. 汽油调和组分的生产工艺

(1) 蒸馏　石油加工从原油蒸馏开始，按不同沸程将原油分离开。其过程是：原油先经预处理（脱盐、脱水），再加热至 370℃左右，泵入常压分馏塔，分割为汽油（<200℃馏分）、煤油、柴油等馏分。所得直馏汽油的数量和烃族组成取决于原油的类型。有些汽油馏分质量较好，不需要精制即可作为汽油的调和组分。有些汽油馏分辛烷值很低，不宜直接作为汽油组分调入成品汽油，需经催化改质提高其辛烷值后才能作为高辛烷值汽油的组分使用。

(2) 催化裂化　原油中的较重馏分(350～500℃)在催化剂存在下，选择适当的温度进行催化反应，使大分子烃裂化为小分子烃类。通常使用含硅和铝的天然或合成化合物作为催化剂。由催化裂化生产的汽油馏分，其辛烷值约为 87～93RON，是生产高辛烷值汽油的主要组分。中国现有催化裂化装置的加工能力已超过 40M t/a，催化裂化汽油在中国成品车用汽油总量中约占 70%，是车用汽油最主要的一个组分。因而，催化裂化汽油的质量对成品汽油的质量有着举足轻重的影响。

(3) 催化重整　催化重整的目的是在催化剂作用下，使低辛烷值汽油馏分的烃类转化为高辛烷值的烃类。催化重整的反应机理是：除分子断裂外，还包括分子的重新排列。其主要反应有：环烷烃脱氢变为相应的芳烃；直链烷烃异构化为异构烃；重烷烃脱氢环化生成高辛烷值的芳烃等。大多数重整催化剂是载在铝或硅铝载体上的铂、铼等的贵金属催化剂。由于催化重整的辛烷值高(96～99RON)，安定性好，是调配高辛烷值汽油的重要组分，因而催化重整装置是炼油厂生产高辛烷值汽油不可缺少的加工手段。

(4) 烷基化　烷基化是利用炼油厂气体中低分子烃类生产汽油馏分的加工过程。它采用硫酸或氢氟酸作为催化剂，在温度较低（0～38℃）和常压下，由异丁烷、丁烯、丙烯、戊烯等反应生成高辛烷值异构化油。烷基化油的辛烷值一般为 93～95RON，是调配优级汽油的理想组分。由于烷基化原料主要来自催化裂化气体，催化裂化装置的加工量决定了烷基化油的产量。中国拥有大量的催化裂化装置，具有发展烷基化工艺、生产更多烷基化油的有利条件。

(5) 异构化　$C_5$、$C_6$ 正构烷烃或二者的混合物辛烷值低（50～60RON），在催化剂作用下，烃类分子经重新排列，转化为相同分子量的异构烃，其辛烷值可提高到 81～87RON，是优良的高辛烷值汽油的调和组分。目前中国尚无此类工业生产装置。

(6) 醚化工艺　该工艺主要以异丁烯、异戊烯为原料，在催化剂存在下，与甲醇或乙醇进行液相催化醚化反应，生成甲基叔丁基醚（MTBE）、乙基叔丁基醚（ETBE）和叔戊基甲基醚（TAME）。这些含氧化合物具有 110～120RON，94～104MON 的调和辛烷值，是倍受青睐的高辛烷值调和组分。目前中国已有多套 MTBE 生产装置投产，产品作为优级汽油的调和组分，但产量有限。

(7) 不同生产工艺所得汽油调和组分的抗爆性　表 1 列出了不同生产工艺所得汽油调和组分的抗爆性能。

表1 汽油调和组分的抗爆性

| 调和组分<br>生产工艺 | 研究法辛烷值 RON | 马达法辛烷值 MON | 抗爆指数 (RON+MON)/2 | 敏感度 RON−MON |
|---|---|---|---|---|
| 直馏 | 54～70 | 56～68 | 55～69 | −3～4 |
| 催化裂化 | 87～93 | 78～80 | 83～87 | 8～13 |
| 催化重整 | 95～98 | 86～88 | 90～92 | 10～11 |
| 烷基化 | 93～96 | 91～93 | 93～94 | 3～4 |
| $C_5$、$C_6$ 异构化 | 81～87 | 79～85 | 80～86 | 1～3 |
| 醚化(MTBE) | 117 | 101 | 109 | 16 |

## 4.2. 含氧化合物应用于汽油调和

1980年以前，炼油工业对含氧化合物作为汽油调和组分很少有兴趣。随着汽油中含铅量的限制，醇、醚等含氧化合物才成为提高汽油辛烷值的可能组分，在有些国家，甲醇、乙醇等已作为代用燃料在汽车上使用。80年代，含氧化合物在汽油中的应用主要是作为辛烷值改进剂，90年代则出于环境保护的需要而更多地使用。

醇类和醚类含氧化合物的辛烷值比较高，而且来源比较广泛，是当前较为普遍使用的汽油高辛烷值调和组分或代用燃料。从长远的观点看，世界范围内的石油资源将逐渐被消耗而最终枯竭，代用燃料的开发日益为众多的国家所重视。

(1) 甲基叔丁基醚(MTBE) MTBE是异丁烯和甲醇在催化剂作用下的反应生成物，目前，它是最受欢迎的辛烷值改进剂或高辛烷值汽油调和组分。

MTBE的特点是：(a) 具有很高的辛烷值，研究法和马达法辛烷值分别高达117和101；(b) 具有优良的辛烷值调和效应，研究法和马达法调和辛烷值分别为135和110；(c) 能提高汽油的头部辛烷值，改善汽油的冷启动性，并对发动机产生气阻的倾向无不良影响；(d) 与汽油有很好的互溶性，不会发生分层现象；(e) 本身无毒，并能明显降低废气中CO和烃类的排放量。

(2) 甲醇和乙醇 天然气、煤是制造甲醇最主要的原料，乙醇制取的原料则主要来自木材、甘蔗等。甲醇和乙醇的抗爆性很好，研究法辛烷值都在100以上，辛烷值调和性能也很好，它们或作为汽油的高辛烷值调和组分，或作为汽油的代用燃料而单独用于汽车发动机。

甲醇和乙醇燃料在使用中存在的主要问题是：(a) 与汽油的互溶性差。醇类在水中的溶解度无限大，但在烃类燃料中的溶解度则受醇的调和量、汽油的烃族组成、水分及环境温度等因素的影响，容易出现分层现象，通常除严格控制汽油中的水含量外，还需添加助溶剂来保证含醇汽油的低温稳定性。能够起助溶作用的主要是$C_3$、$C_4$高级醇，如异丁醇、叔丁醇，MTBE也可起助溶剂的作用。(b) 低温启动性差。由于醇类的汽化潜热较烃类燃料的大，使用含醇汽油(特别是含醇量大时)的汽车在气温低的情况下，难于启动。(c) 饱和蒸气压易超标。甲醇本身的蒸气压并不高，但与汽油调和时，调和油的蒸气压偏离了拉乌尔定律而增加很多。一般认为，调和一些高级醇可以缓和蒸气压增加过大的问题。(d) 对金属具有腐蚀性，对塑料、橡胶等非金属材料具有溶胀性。使用含醇汽油时需添加金属腐蚀抑制剂，以及选用耐腐蚀和耐溶胀的金属、非金属材料。

(3) 含氧化合物的特性 表2为含氧化合物的特性。

表2 含氧化合物的特性

| 性 质 | 甲基叔丁基醚 MTBE | 乙基叔丁基醚 ETBE | 叔戊基甲基醚 TAME | 甲醇 | 乙醇 |
|---|---|---|---|---|---|
| 密度，g/cm³ | 0.7456 | 0.7456 | 0.7750 | 0.7800 | 0.7750 |
| 抗爆性 | | | | | |
| RON | 120 | 120 | 110 | 106～112 | 110 |
| MON | 100 | 104 | 94 | 90～92 | 90 |
| (RON+MON)/2 | 110 | 112 | 102 | 98～102 | 100 |
| 氧含量，% | 18.2 | 15.7 | 15.7 | 49.9 | 34.8 |
| 沸点，C | 55 | 73 | 86 | 64.6 | 78.3 |
| 蒸气压，kPa | 41.4～55.2 | 20.7～34.5 | 6.9～13.8 | 33 | 16.4 |

## 4.3. 汽油调和组分的精制

由不同加工工艺生产出来的汽油调和组分，不同程度上含有少量有害物质。特别是热加工得到的汽油馏分中，含有较多的不饱和烃，如安定性很差的二烯烃、具有腐蚀作用的活性硫化物、有机酸等非烃化合物。虽然这些有害杂质是微量的，但对油品的质量却有很大影响，因此需采用不同的方法将它们脱除，或者是转化为低度有害物，这两种过程统称为油品精制。汽油组分的精制方法主要分加氢精制和非加氢精制两种。精制方法的选择取决于油品的性质、质量要求、技术经济等因素。

(1) 加氢精制 汽油中有时含有带恶臭的有腐蚀性的硫化物，可用加氢精制工艺来脱除。该工艺采用CoO，$MoO_3$，$NiO_2$等作催化剂，在250～450C和2.0～5.5MPa下，使硫化物与氢气反应生成易于除去的硫化氢。加氢精制的操作条件取决于原料的性质和产品质量的要求，汽油一般采取较缓和的加氢条件。

(2) 非加氢精制

a. 酸碱电化学精制。油品在高压电场下进行酸碱精制，以达到脱除汽油中不饱和烃、有机酸和活性硫化物等

有害杂质的目的。炼油厂生产的直馏汽油组分和催化裂化汽油一般只进行碱精制，质量差的热加工汽油才需要进行酸碱电化学精制。

b. 脱硫醇。汽油中的硫醇不仅具有恶臭，而且在储存和使用中对容器、发动机燃油系统的金属部件造成腐蚀，故需要脱除。脱硫醇的方法通常多采用催化氧化法，即在磺化酞菁钴催化剂存在下，硫醇与氢氧化钠和空气中的氧气发生反应，生成二硫化物而被脱除。

### 4.4. 汽油调和

成品汽油是由多种汽油调和组分进行调和并添加必要的添加剂而成的。当前，中国车用汽油的调和组分有催化裂化汽油、直馏汽油、催化重整汽油、烷基化油、MTBE 以及其他组分。其中催化裂化汽油的数量最大，直馏油次之。使用的添加剂主要有四乙基铅抗爆剂、T501 抗氧剂（2,6-二叔丁基对甲酚）、T1201 金属钝化剂（*N*，*N*′-二亚水杨-1,2-丙二胺）。汽油调和的目的在于通过调和，生产不同牌号的商品汽油，以满足市场需要，并获得最大的经济效益。

由不同工艺生产的各种汽油调和组分具有各自不同的特点，诸如沸程范围、烃族组成等。因而它们的抗爆性有很大的差异。在汽油调和中，首先考虑的是辛烷值能否达到要求，所以一般都是根据成品汽油的辛烷值要求，选择适宜的汽油调和组分进行调和。催化重整油、烷基化油、芳烃、含氧化合物的辛烷值比较高，优先用作高辛烷值的优质汽油的调和组分；催化裂化汽油的数量大，辛烷值也不低，是汽油基本的调和组分，用于优质及普通汽油的调和；直馏汽油的辛烷值比较低，多用于低标号汽油的调和，用量日益减少。

在汽油调和中，调和组分之间存在着辛烷值调和效应，即调和油的辛烷值并非都是各调和组分辛烷值的线性加和值。凡调和油的实测辛烷值高于各调和组分辛烷值的线性加和值，称之为辛烷值正调和效应；凡调和油的实测辛烷值低于各调和组分辛烷值的线性加和值，则称之为辛烷值负调和效应。一般，烃类之间的辛烷值调和效应与其敏感度（RON－MON）有关。烷烃和环烷烃的敏感度较小或等于零，调和时，没有或有很小的辛烷值调和效应。烯烃和芳烃的敏感度大，调和时有明显的辛烷值调和效应而呈非线性调和。因而在汽油调和时，应最大限度地利用调和组分之间的辛烷值正调和效应，以获得最大的经济效益。

## 5. 汽油添加剂

为了提高汽油的质量、改善汽油的使用性能，需在汽油中加入不同功能的添加剂。常用的有抗爆剂、抗氧剂以及金属钝化剂。80 年代中期以后，清净分散剂逐渐成为美国、日本等国家汽油中必须添加的一种添加剂。

### 5.1. 抗爆剂

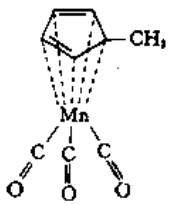
提高汽油的辛烷值、改善汽油抗爆性最有效和最经济的办法就是添加抗爆剂。目前，世界各国普遍使用的抗爆剂是烷基铅，包括四乙基铅、四甲基铅以及二者的混合物。还有某些国家使用含锰的有机抗爆剂——甲基环戊二烯三羰基锰（MMT）。

（1）烷基铅抗爆剂　由于制造工艺简单、成本低廉、效果显著，烷基铅抗爆剂从 60 年代广泛使用以来，至今尚未发现一种性能与经济性方面能取代它的抗爆剂。

烷基铅抗爆剂由有效成分四甲基铅 $Pb(CH_3)_4$ 和四乙基铅 $Pb(C_2H_5)_4$、铅携带剂（二溴乙烷、二氯乙烷）、填充剂（汽油、煤油、甲苯等）以及染色剂组成，称为甲基液和乙基液。乙基液又分为航空乙基液和车用乙基液两种，前者为天蓝色，后者为橙色。烷基铅抗爆剂是剧毒液体，比水重。在燃烧室的高温条件下分解生成铅和自由基，铅氧化成为二氧化铅，能使过氧化物分解而防止产生爆震。铅抗爆剂加入汽油中后，汽油辛烷值的提高程度称为感铅性，它与汽油的化学组成有关。饱和烃的感铅性最佳，烯烃和芳烃的感铅性较差，环烷烃居中。因而直馏汽油和烷基化油的感铅性优于催化裂化汽油和催化重整油。添加相等数量的铅抗爆剂，直馏汽油辛烷值的增值约等于催化裂化汽油的 3 倍。

目前在许多国家中，铅抗爆剂的使用受到严格的限制，其原因主要有两点：(a) 铅的毒性能造成环境污染；(b) 控制汽车尾气 HC 和 CO 排放的催化转化器中的催化剂，会因含铅汽油中铅的毒化作用而失效。因而，尽管铅抗爆剂对提高汽油辛烷值具有非凡的作用，它的使用却会愈来愈少。目前，日本和美国等国家已禁止在汽油中添加铅抗爆剂。

（2）甲基环戊二烯三羰基锰　甲基环戊二烯三羰基锰 $CH_3-C_5H_4Mn(CO)_3$（简称 MMT）结构式为：

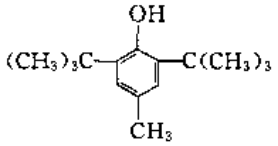



它是一种带有草味呈淡琥珀色较稀的透明液体，密度（20 C）1.3884g/cm³，不溶于水，易溶于有机溶剂，对空气和光的作用稳定。3.8L（1US gal）无铅汽油中加入 1/16g Mn（即一滴 MMT），(RON+MON)/2 约可提高 1.0 单位。

MMT 已在加拿大部分地区使用了 10 多年。MMT 的价格比较高，约为四乙基铅抗爆剂的 2～4 倍。

### 5.2. 抗氧剂

为了抑制汽油中胶质的生成，提高汽油在储存与使用过程中的安定性，汽油中需添加抗氧剂。使用最广泛的是2，6-二叔丁基对甲酚（T501），它是白色或微黄色晶体，熔点70～71℃，205℃时分解，不溶于水，溶于乙醇、苯、石油醚等有机溶剂。其化学结构式为：



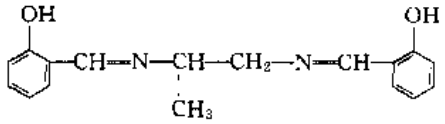
抗氧剂能抑制烃类氧化，是由于它含有化学性质十分活泼的氢原子，易于释放转移至过氧化基上，使活性很强的过氧化基变成过氧化物，从而使烃类氧化的链反应中断。

由于2，6-二叔丁基对甲酚的原料来源充足，价格比较便宜，而且无毒，因而它的应用日益广泛。

### 5.3. 金属钝化剂

汽油在储运、使用过程中不可避免地要与金属接触，如铜、铁、铝、锌等。一些活性金属离子对汽油的氧化起催化作用，加速胶质的生成。所以往汽油中添加抗氧剂的同时，还加入金属钝化剂。

目前，普遍使用的金属钝化剂是*N*，*N*′-二亚水杨-1，2-丙二胺，为黄色结晶，熔点49～50℃，油溶性好，但有一定毒性。其化学结构式为：



金属钝化剂抑制金属对汽油氧化的催化作用，是由于它能与具有氧化催化效应的金属离子形成螯合物，从而使金属处于钝化状态。金属钝化剂与抗氧剂复合使用，能显著地提高汽油的安定性，并可降低抗氧剂的添加量。

### 5.4. 清净分散剂

汽油，特别是安定性差的汽油，在使用中会使发动机进气系统——汽化器的蝶形阀、喷嘴的针栓、进气阀等部件产生沉积物，导致燃料流量减少、发动机性能变差、废气排放增加、功率损失等问题的发生。清净分散剂的作用可以大大地减少沉积物的生成与积聚，保持和改进发动机的性能、提高燃料的经济性和减少废气排放。

清净分散剂是一种复配的添加剂，其中包括脱垢剂、破乳剂、防锈剂等组分。起清净作用的成分主要是胺类、酚类、酯类等，如：丁二酰亚胺、聚烯烃多胺、胺基苯酚、氨基（或双氨基）甲酸酯等。美国的Ethyl公司推出的HITEC4940、Exxon公司推出的PARADYNE711和748、Lubrizol公司推出的LZ8195等汽油清净分散剂，已广泛应用于商品汽油中。

## 6. 品种和质量标准

车用汽油的品种主要以辛烷值来分等级。通常分为普通和优级汽油两档。由于汽车发动机的压缩比不同，以及使用环境的差异，对汽油的抗爆性要求也不同。压缩比高的汽车要求使用优级汽油，压缩比低的汽车使用辛烷值较低的普通汽油。各国优级汽油和普通汽油的辛烷值水平不尽相同，视各国具体情况而定。一般普通汽油的辛烷值（RON）在90左右，优级汽油的辛烷值（RON）在95以上。70年代初期出现了无铅汽油，以适应环保法规的要求。由此产生了无铅和含铅汽油两种标准体系。1986年以前中国车用汽油的标准长期沿用前苏联标准，汽油牌号按马达法辛烷值划分。1986年开始公布GB 484—86车用汽油标准，汽油牌号按研究法辛烷值划分，以便与国际上通常采用的汽油标号一致。1992年修订后的车用汽油标准GB 484—93见表3。考虑到中国汽车保有的现状，老旧车型仍占很大比例，低标号汽油一时淘汰不了，因而SH-0112—92（70号汽油）仍以行标形式存在继续执行。1993年公布了SH 0041无铅汽油标准。因而目前在中国同时存在3个汽油标准。表4～表8分别为美国、日本、德国、英国和前苏联的车用汽油质量标准。

表3 中国车用汽油标准

| 项目 \ 标准号 \ 牌号 | | GB 484—93 车用汽油 | | | SH 0041—93 无铅车用汽油 | | | SH 0112—92 汽油 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 90 | 93 | 97 | 90 | 93 | 95 | 70 |
| 辛烷值 | | | | | | | | |
| 研究法 | ≥ | 90 | 93 | 97 | 90 | 93 | 95 | |
| 马达法 | ≥ | | | | | | | 70 |
| 抗爆指数 | ≥ | 85 | 89 | 92 | 85 | 88 | 90 | |
| 铅含量，g/L | ≤ | 0.35 | 0.45 | 0.45 | 0.013 | 0.013 | 0.013 | |
| 四乙基铅含量，g/kg | ≤ | | | | | | | 1.0 |

续表

| 项目 | 标准号 / 牌号 | GB 484—93 车用汽油 | | | SH 0041—93 无铅车用汽油 | | | SH 0112—92 汽油 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 90 | 93 | 97 | 90 | 93 | 95 | 70 |
| 馏程 | | | | | | | | |
| 10%馏出温度，C | ≤ | | 70 | | | 70 | | 79 |
| 50%馏出温度，C | ≤ | | 120 | | | 120 | | 145 |
| 90%馏出温度，C | ≤ | | 190 | | | 190 | | 195 |
| 终馏点，C | ≤ | | 205 | | | 205 | | 205 |
| 饱和蒸气压，kPa | ≤ | | 夏 74，冬 88 | | | 夏 74，冬 88 | | 夏 67，冬 80 |
| 实际胶质，mg/100ml | ≤ | | 5 | | | 5 | | 5 |
| 诱导期，min | ≥ | | 480 | | | 480 | | 480 |
| 硫含量，% | ≤ | | 0.15 | | | 0.15 | | 0.15 |
| 铜片腐蚀（50 C，3h），级 | ≤ | | 1 | | | 1 | | 合格 |
| 博士试验 | | | 通　过 | | | 通　过 | | |

**表 4　美国车用汽油标准 ASTM D4814—92C**

| 项目 | 挥发度等级 | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | AA | A | B | C | D | E |
| 蒸气压，kPa 最大 | 54(7.8) | 68(9.8) | 69(10.0) | 79(11.5) | 93(13.5) | 103(15.0) |
| 馏程蒸发温度，C | | | | | | |
| 10%　最大 | 70 | 70 | 65 | 60 | 55 | 50 |
| 50%　最大 | 77 | 77 | 77 | 77 | 77 | 77 |
| 50%　最小 | 121 | 121 | 118 | 116 | 113 | 110 |
| 90%　最大 | 190 | 190 | 190 | 185 | 185 | 185 |
| 终馏点　最大 | 225 | 225 | 225 | 225 | 225 | 225 |
| 残留量，%　最大 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| 气液比(最大 20)温度，C | | 60 | 56 | 51 | 47 | 41 |
| 实际胶质，mg/100ml　最大 | | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| 含硫量，%　最大 | | | | | | |
| 无铅汽油 | | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| 含铅汽油 | | 0.15 | 0.15 | 0.15 | 0.15 | 0.15 |
| 氧化安定性，min　最小 | | 240 | 240 | 240 | 240 | 240 |
| 铜棒腐蚀　最大 | | 1 号 | 1 号 | 1 号 | 1 号 | 1 号 |
| 铅含量，g/L　最大 | | | | | | |
| 无铅汽油 | | 0.013 | 0.013 | 0.013 | 0.013 | 0.013 |
| 含铅汽油 | | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| 抗爆指数(RON+MON)/2 | | | | | | |
| 无铅汽油 | | | | 87，89，91 | | |
| 含铅汽油 | | | | 88 | | |

表5 日本车用汽油标准 JIS K2202—1988

| 项目 | | 1号 | 2号 |
|---|---|---|---|
| 辛烷值(研究法) | ≥ | 96.0 | 89.0 |
| 密度(15℃),g/cm³ | ≤ | 0.783 | |
| 馏程,℃ | | | |
| 10%馏出温度 | ≤ | 70 | |
| 50%馏出温度 | ≤ | 125 | |
| 90%馏出温度 | ≤ | 180 | |
| 终馏点 | ≤ | 220 | |
| 残留量,%(体积) | ≤ | 2.0 | |
| 铜片腐蚀(50℃,3h),级 | ≤ | 1 | |
| 蒸气压(37.8℃),kPa | | 44～78 | |
| 实际胶质,mg/100ml | ≤ | 5.0 | |
| 诱导期,min | ≥ | 240 | |
| 颜色 | | 橙色 | |

表6 德国车用汽油标准

| 项目 | 优级汽油(含铅) DIN 51600 | | 无铅汽油 DIN 51607 |
|---|---|---|---|
| | 夏用 | 冬用 | |
| 密度(15℃),g/ml | 0.730～0.780 | | |
| 辛烷值 | | | |
| 研究法 | ≥98.0 | | ≥95 |
| 马达法 | ≥88.0 | | ≥85 |
| 铅含量,g/L | ≤0.15 | | ≤0.013 |
| 馏程,% | | | |
| 70℃前 | 15～40 | 20～45 | |
| 100℃前 | 42～65 | 45～70 | |
| 180℃前 | ≥90 | ≥90 | |
| 终馏点,℃ | ≤215 | | |
| 残留量,%(体积) | ≤2 | | |
| 蒸气压(雷德),kPa | 45～70 | 60～90 | |
| 硫含量,%(重量) | ≤0.1 | | |
| 铜片腐蚀度 | ≤1～50A3 | | >1级 (50℃,3h) |
| 苯含量,%(体积) | | | <5.0 |
| 蒸发残渣,mg/100ml | <5.0 | | <5.0 |

表7 英国车用汽油标准(一般要求)

| 项目 | | 含铅车用汽油 BS 4040—1988 | 无铅车用汽油 BS 7070—1988 |
|---|---|---|---|
| 馏程 | | | |
| 70℃蒸发馏出物,%(体积) | | 10～45 | 10～45 |
| 100℃蒸发馏出物,%(体积) | | 36～70 | 36～70 |
| 180℃蒸发馏出物,%(体积) | | 90 | 90 |
| 终沸点,℃ | ≤ | 220 | 220 |
| 残留量,%(体积) | ≤ | 2 | 2 |
| 铜片腐蚀(3h,50℃),级 | ≤ | 1 | 1 |
| 硫含量,%(重量) | ≤ | 0.2 | 0.2 |
| 实际胶质(溶剂洗后),mg/100ml | ≤ | 5 | 5 |
| 诱导期,min | ≥ | 240 | 240 |
| 铅含量,g/L | | 0.05～0.15 | 0.013 |
| 苯含量,%(体积)① | | 5.0 | 5 |

① 1989年10月1日起实施。

表 8　前苏联车用汽油标准 ГОСТ 2084—77(84)

| 项目 \ 牌号 | | A-72 | A-76 国家质量标志 | A-76 | AII-93 国家质量标志 | AII-93 | AII-98 国家质量标志 | AII-98 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 抗爆性 | | | | | | | | |
| 马达法辛烷值 | ≥ | 72 | 76 | 76 | 85 | 85 | 89 | 89 |
| 研究法辛烷值 | ≥ | | | | 93 | 93 | 98 | 98 |
| 含铅量,g/kg | ≤ | | | 0.24 | 无 | 0.50 | | 0.50 |
| 馏程,℃ | | | | | | | | |
| 初馏点 | ≥ | ←35(夏用)→ | | | | | | |
| 10%馏出温度 | ≤ | ←70(夏用)→ | | | | | | |
| | | ←55(冬用)→ | | | | | | |
| 50%馏出温度 | ≤ | ←115(夏用)→ | | | | | | |
| | | ←100(冬用)→ | | | | | | |
| 90%馏出温度 | ≤ | ←180(夏用)→ | | | | | | |
| | | ←160(冬用)→ | | | | | | |
| 终馏点 | ≤ | ←195(夏用)→ | | | | | | |
| | | ←185(冬用)→ | | | | | | |
| 残留量,% | ≤ | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 |
| 饱和蒸气压,Pa | ≤ | ←66661(夏用)→ | | | | | | |
| | | ←66661～93325(冬用)→ | | | | | | |
| 实际胶质,mg/100ml | ≤ | | | | | | | |
| 生产地 | | 5 | 3 | 5 | 无 | 5 | 3 | 5 |
| 使用地 | | 10 | 8 | 10 | 2 | 7 | 5 | 7 |
| 诱导期,min | ≥ | 600 | 1200 | 900 | 1200 | 900 | 1300 | 900 |
| 硫含量,% | ≤ | 0.12 | 0.02 | 0.01 | 0.01 | 0.10 | 0.05 | 0.10 |
| 铜片试验 | | ←合格→ | | | | | | |

## 7. 分析测试方法

### 7.1. 辛烷值的测定

测定汽油辛烷值的常用方法有两种，即马达法和研究法。用马达法测定的辛烷值称为马达法辛烷值(MON)，用研究法测定的辛烷值称为研究法辛烷值(RON)。马达法和研究法的区别在于试验条件不同，其主要差别如下：

| 试验条件 | 研究法 | 马达法 |
|---|---|---|
| 发动机转速，r/min | 600±6 | 900±9 |
| 吸入空气温度，℃ | 51.7 | 38±3 |
| 混合气温度，℃ | | 149 |
| 点火提前角，° | 13 | 可变 |
| 汽油与空气比 | 爆震最强 | 爆震最强 |

测定汽油辛烷值是在标准试验条件下借助于改变压缩比，并用爆震表测量出标准爆震强度。与已知辛烷值的参比燃料的爆震倾向相比较来确定试验燃料的辛烷值。这两种方法均已标准化。中国的马达法和研究法辛烷值测定法标准代号分别为 GB/T 503－85 和 GB/T 5487—85，相应的美国标准代号为 ASTM 2700 和 ASTM 2699。

### 7.2. 蒸馏测定

取 100ml 试样按规定条件进行蒸馏，系统地观察温度计读数和冷凝液体积。根据试验结果，报出终馏点，10%，50%，90%馏出体积时的蒸发温度。该方法的标准代号为 GB/T 6536－86。

### 7.3. 蒸气压的测定

试样在 37.8℃下用雷德式饱和蒸气压测定器所测出的蒸气最大压力称为雷德饱和蒸气压。该试验方法的标准代号为 GB/T 8017—87。

### 7.4. 实际胶质的测定

实际胶质是指油中已经存在的一种胶质。试样在规定条件下，吹入热空气流，使之蒸发至干，其残馏物即为实际胶质。该方法的标准代号为 GB/T 8019—87。

### 7.5. 诱导期的测定

诱导期测定又称汽油氧化安定性测定。试样在氧弹中氧化，条件为 100℃，氧压 689kPa，按规定时间间隔，读取压力，直至达到转折点。试样达到转折点所需时间即为试验温度下的实测诱导期，以分钟表示。该试验方法的标准代号为 GB/T 8018－87。

### 7.6. 腐蚀试验

把一块磨光的铜片浸没在一定量的试样中，并按产品标准要求加热到指定温度（50℃），保持一定时间。待

试验周期结束（3h），取出铜片，与标准色板比较，确定腐蚀级别。该试验方法的标准代号为GB/T 5096—85。

### 7.7. 博士试验

摇动有亚铅酸钠溶液的试样，观察混合溶液外观的变化，判断混合溶液中是否存在硫醇、硫化氢、过氧化物或硫。再添加硫黄粉，观察溶液变化，确认硫醇的存在。该试验方法的标准代号为SH/T 0174—92。

## 8. 毒 性

汽油中含有芳烃(包括苯)和不饱和烃及其他对人体有害的成分。汽油属低毒类，主要作用是使中枢神经系统机能紊乱，低浓度引起条件反射的改变，高浓度引起呼吸中枢麻痹。能引起神经细胞内类脂质平衡失调。在气温升高或其蒸气与一氧化碳同时吸入时毒性增强。车间空气最高容许浓度300mg/m³。汽油蒸气对粘膜有刺激作用。汽油液体直接吸入呼吸道可引起支气管炎、支气管肺炎，侵入胃引起腹痛，还可出现全身中毒症状。对含铅汽油应特别注意，接触中会通过皮肤、食道和呼吸道进入人体，发生铅中毒。主要防护措施如下：

(1)盛汽油的容器应加盖密闭；(2)将有汽油蒸发的半成品置于排气罩内；(3)进入高浓度汽油蒸气环境时应戴送风式防毒面罩；(4)不用口吸堵塞的油管；(5)含铅汽油应作标记。

## 9. 贮存运输和安全

汽油是一种易挥发易燃的液体，当汽油大量蒸发，在空间积聚的油气浓度达到爆炸极限范围时，遇火就会发生爆炸。汽油的电导率很低，当汽油与容器壁发生摩擦产生静电，在电位高到一定程度时就会击穿介电质发生火花，引起着火或爆炸。因此，加油站或汽油库应注意防火防爆，主要有以下几点：(1)严禁接近火种；(2)防止电火花发生；(3)禁止靠近汽油罐以铁制工具敲击金属，以免产生火花；(4)装汽油时桶中应留有一定空间；(5)严禁汽油容器敞开，务必盖严，存汽油场所要保持良好通风；(6)为防止静电产生，输油速度应控制在3m/s以下；(7)忌用汽油擦洗汽车，以防静电起火。

## 10. 产量及用途

据报道1992年全世界汽油产量约740Mt，主要是车用汽油。除少量用于摩托车、游艇和小型汽油机具外，绝大部分用于汽车。

### 10.1. 国外车用汽油的产量及消费量

表9列出了美国、日本等国1989年车用汽油的产量和消费量。可以看出，美国是世界上车用汽油最大的生产和消费国，其产量占世界车用汽油总产量的40%以上。

表9 1989年国外车用汽油产量及消费量，$10^4$t

| 国 名 | 汽油产量 | 汽油消费量 |
|---|---|---|
| 美 国 | 29990 | 31459 |
| 日 本 | 2856 | 3114 |
| 联邦德国 | 1890 | 2597 |
| 加拿大 | 2693 | 2624 |
| 英 国 | 2723 | 2392 |
| 法 国 | 1554 | 1890 |
| 意大利 | 1594 | 1294 |

### 10.2. 中国车用汽油的产量及品种构成

中国车用汽油产量增长很快，1992年达到25.75Mt，占原油加工量的21.5%。历年车用汽油的产量及品种构成见表10。

表10 中国车用汽油产量及品种构成

| 年份 | 车用汽油产量 $10^4$t | 各牌号汽油产量比例，% | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | 66号 | 70号 | 90号 | 93号以上 |
| 1985 | 1429 | 0.37 | 87.23 | 10.56 | 1.68 |
| 1986 | 1629 | 0.48 | 83.46 | 14.27 | 1.77 |
| 1987 | 1707 | 0.37 | 73.84 | 24.46 | 1.33 |
| 1988 | 1857 | 0.31 | 67.74 | 30.82 | 1.13 |
| 1989 | 2012 | 0.14 | 65.04 | 33.50 | 1.32 |
| 1990 | 2133 | 0.15 | 63.00 | 34.50 | 2.35 |
| 1991 | 2328 | | 55.60 | 41.50 | 2.9 |
| 1992 | 2575 | | 53.00 | 44.00 | 3.0 |

表中数据说明，中国车用汽油不仅数量增长快，而且质量也在逐年提高。90号以上高标号汽油的比例已从1985年的10%左右提高到近50%。但总的说来，中国车用汽油的质量水平还比较低，低标号的70号汽油仍占50%以上。因此，中国车用汽油今后发展的主要方向是：高标号化，即淘汰70号汽油；无铅化或低铅化，即不再加铅抗爆剂或降低铅用量；优化汽油组成，进一步提高汽油质量，改善汽车排放对空气的污染。

## 11. 航空汽油

航空汽油是专门用作活塞式航空发动机燃料的一种汽油。航空发动机对燃料的基本要求与汽车发动机对燃料的要求是一致的，但由于其用途的特殊性，航空汽油还有一些别的质量要求。主要有：(1)航空汽油的抗爆性用辛烷值/品度值表示，其中分子（辛烷值）表示贫混合气($\alpha$=0.8～1.0)时，即飞机巡航条件下的燃料抗爆性(航空辛烷值)；分母（品度值）表示富混合气（$\alpha$=0.6～0.65)时，即飞机在起飞或爬高飞行条件下燃料的抗爆性(增压辛烷值)。(2)航空汽油的蒸气压比车用汽油低，以保证在飞行高度增加时，不会引起汽阻。(3)规定了航空汽油的最低燃烧净热值，以保证燃料能提供的最低能量。

(4)为了防止高空飞行时低温下烃类产生晶粒，航空汽油的结晶点不得高于－60℃。

航空汽油的牌号是按其抗爆性的大小划分的。中国的航空汽油分为75号(RH-75)、95号(RH95/130)、100号(RH100/130)3种。日本的航空汽油分为1号(80/87)、3号(100/130)和4号(115/145)3种。美国的航空汽油也分为3种牌号：80号(80/87)、100号(100/130)、100LL号(100/130)。不同级别的航空汽油添加不同色别的染料，使其具有一种标准颜色，以保证正确级别的使用。表11为中国航空汽油国家标准GB 1787的主要质量指标。

表11 中国航空汽油标准

| 项目 | | 质量指标 | | |
|---|---|---|---|---|
| | | RH-75 | RH95/130 | RH100/130 |
| 辛烷值 | ≥ | 75 | 95 | 130 |
| 品度 | ≥ | | 130 | 130 |
| 四乙基铅含量，g/kg | ≤ | 无 | 3.3 | 2.7 |
| 净热值，MJ/kg | ≥ | | 43.1 | 43.1 |
| 馏程，℃ | | | | |
| 初馏点 | ≥ | | 40 | |
| 10%馏出温度 | ≤ | | 80 | |
| 50%馏出温度 | ≤ | | 105 | |
| 90%馏出温度 | ≤ | | 145 | |
| 97.5%馏出温度 | ≤ | | 180 | |
| 饱和蒸气压，kPa | | | 27～48 | |
| 酸度，mg KOH/100ml | ≤ | | 1.0 | |
| 结晶点，℃ | ≤ | | －60 | |
| 实际胶质，mg/100ml | ≤ | | 3 | |
| 碘值，g $I_2$/100g | ≤ | | 12 | |
| 硫含量，% | ≤ | | 0.05 | |
| 腐蚀(铜片，50℃，3h)，级 | ≤ | | 1 | |
| 颜色 | | 水白 | 同染色剂 | |

为了满足航空汽油严格的质量要求，生产厂采用选定的基础油组分与高质量的高辛烷值组分调和，并加一定量的抗爆剂和抗氧剂。中国航空汽油是直馏汽油、催化裂化汽油、烷基化油、芳烃等组分调和而成的，并加有四乙基铅和T501(2，6-二叔丁基对甲酚)添加剂。目前生产航空汽油的定点厂为兰州炼油厂和荆门炼油厂。

航空汽油的消耗量很小，并且有逐年下降的趋势。中国航空汽油的年产量约30～40kt。

## 基本参考文献


1. 黄乙武编，《液体燃料的性质和应用》，烃加工出版社，北京，1955年。
2. A.A.古列耶夫等著，施荣善译，《高辛烷值汽油生产》，烃加工出版社，北京，1985年。
3. 欧风编著，《石油产品应用技术》，石油工业出版社，北京，1983年。
4. 桜井俊男编，石油产品添加剂翻译组译，《石油产品添加剂》，石油工业出版社，北京，1980年。
5. 侯祥麟主编，《中国炼油技术》，中国石化出版社，北京，1991年。
6. Allinson，J. P.，"Criteria for Quality of Petroleum Products"，The Institute of Petroleum (IP)，Great Britain，1973.
7. 邓致礼编，《车用汽油》，烃加工出版社，北京，1985年。
8. Н. В. 罗日科夫、Б. В. 洛西科夫著，翁振湖等译，《国外燃料、润滑油和添加剂》，燃料化学工业出版社，北京，1974年。

qian
# 铅 Lead

傅作健 株洲冶炼厂
王 辉 株洲冶炼厂

1. **物理性质** …… 905
2. **化学性质** …… 906
2.1. 铅与酸反应 …… 906
2.2. 铅与碱反应 …… 906
3. **资源与储量** …… 906
4. **生产方法** …… 908
4.1. 采矿 …… 908
4.2. 选矿 …… 908
4.3. 冶炼 …… 909
4.3.1. 烧结-鼓风炉法 …… 909
4.3.2. 帝国熔炼法 …… 915
4.3.3. 铅冶金的新进展 …… 915
4.3.4. 再生铅的处理 …… 918
5. **分析和标准** …… 919
6. **卫生与安全** …… 919
7. **经济概况** …… 919
8. **用途** …… 921
**参考文献** …… 921
**基本参考文献** …… 922

铅［7439-92-1］是一种有色重金属。它是元素周期表中第Ⅳ主族元素，原子序数82，原子量207.21。纯铅呈蓝灰色，为质子数204（15%）、206（23.6%）、207（22.6%）和208（52.3%）4种同位素的混合物。不同产地的铅平均原子量的变化幅度在0.04个单位内。铅是3类天然放射性元素衰变的稳定产物：铀系为铅206，钍系为铅208，锕系为铅207。在现代工业中，铅用量位于铁、铜、铝、锌之后，居第五位。

铅的优良性质包括高密度、高韧性、低硬度、低熔点、易铸造、易加工、抗腐蚀和对声波和辐射线有衰减作用。

铅和铅化合物的主要用途是蓄电池、电缆护套、汽油添加剂［四乙基铅，$Pb(C_2H_5)_4$］、颜料、弹丸、铅板、铅管、焊料、铸件、辐射线屏蔽材料及各种合金等（见铅合金；铅化合物）。

与锡、汞、金、银、铜、铁一样，铅是人类使用的最古老的金属。铅的应用可以追溯到公元前7000年至前5000年，当时的古埃及人用铅作陶器釉料[1]。美索不达米亚人于公元前3000年已应用铅质水管[2]。中国在夏代（公元前21～前16世纪）已用铅作货币，称为“玄贝”[3]。西周铅戈含铅99.75%、铜0.23%、镍<0.02%，铅的纯度已经很高[4]。宋代元丰元年（1078年）铅产量达到4600t[5]。宋应星在《天工开物》中提到了当时开采的3种铅矿物：“银矿铅”、“铜山铅”、“草节铅”，分别叙述了产地和冶炼方法[6]。

欧洲17世纪开始大规模生产铅。1800年欧洲产铅约20kt。1900年欧美两洲产铅约780kt，到20世纪初，世界铅产量已居有色金属第四位。

在中国，铅的生产虽然有悠久的历史，但是，1949年前，除了湖南、云南等地有少数几处极端落后的手工开采和小型冶炼厂外，没有大的新法炼铅厂[7]。1949年后，原有炼铅厂迅速恢复，改造和扩大，同时新建了许多大型铅锌联合企业。1972年来，国外精铅年增长率为1.4%[8]，1992年世界精铅产量为5.534Mt，其中中国为366.0kt。

现代铅的冶炼方法均为火法，湿法炼铅仍处于实验室研究阶段。炼铅的主要方法是带式烧结机——鼓风炉工艺。50年代，发展了密闭鼓风炉工艺；70年代开发了TBRC工艺；80年代，Kivcet法、QSL法投入商业运行。

## 1. 物理性质

金属铅结晶属于等轴晶系，晶胞间距为4.9389nm，每个晶胞的原子数为4。铅的物理性质特点为硬度小，相

表1 铅的物理性质

| 性 质 | 数 值 |
|---|---|
| 原子量 | 207.21 |
| 熔点，℃ | 327.43 |
| 沸点，℃ | 1770 |
| 密度，g/cm³ | |
| 20℃ | 11.35 |
| 327℃(固态) | 11.00 |
| 327℃(液态) | 10.67 |
| 比热容，J/(kg·K) | 130 |
| 熔化潜热，J/K | 25 |
| 挥发潜热，J/K | 860 |
| 蒸气压，kPa | |
| 980℃ | 0.133 |
| 1160℃ | 1.33 |
| 1420℃ | 13.33 |
| 1500℃ | 26.7 |
| 1600℃ | 53.3 |
| 热导率，W/(m·K) | |
| 28℃ | 34.7 |
| 100℃ | 33.0 |
| 327℃(固态) | 30.5 |
| 327℃(液态) | 24.6 |
| 导热度(相对于银=100) | 8.2 |
| 凝固收缩率，% | 3.44 |
| 线膨胀系数(20℃)，cm/(cm·℃) | $29.1\times10^{-6}$ |
| 电阻率，μΩ·cm | |
| 20℃ | 20.65 |
| 100℃ | 27.02 |
| 330℃ | 96.73 |
| 电导率，S/cm | |
| 0℃ | $5.05\times10^{4}$ |
| 18℃ | $4.83\times10^{4}$ |
| 327℃(液态) | 1.06 |
| 相对电导率(相对于铜=100) | 7.80 |
| 标准电极电位(标准氢电极=0)，V | 0.22 |
| $Pb^{2+}$的电化学当量，g/(A·h) | 3.8651 |
| 声音在铅中的速度，cm/s | 122.700 |
| 表面张力(360℃)，mN/m(=dyn/cm) | 442 |
| 粘度，mPa·s | |
| 440℃ | 2.12 |
| 550℃ | 1.70 |
| 845℃ | 1.19 |
| 磁化率(20℃) | −1.8 |
| 莫氏硬度 | 1.5 |
| 布氏硬度 | |
| 普通铅 | 3.2～4.5 |
| 化学铅 | 4.5～6.0 |
| 杨氏弹性模量，GPa | 16.5 |
| 抗拉强度(普通铅)，kPa | |
| −100℃ | 42000 |
| 20℃ | 14000 |
| 150℃ | 5000 |
| 5cm标准长度的伸长率，% | 50～60 |

对密度大，熔点低，沸点高，展性好，对电、热传导性差，高温下易挥发，在液态下流动性大。

铅的物理性质如表1所示。

## 2. 化学性质

铅可以形成+2价和+4价两类化合物。最常见的是+2价化合物。+4价铅化合物是共价化合物，而+2价化合物是离子化合物。铅是两性的，既可以形成+2价和+4价铅盐，也可以形成铅酸盐和高铅酸盐。

铅在完全干燥的空气中不发生化学变化。在含有$CO_2$的潮湿空气中，铅容易失去光泽而变成暗灰色，开始氧化为$Pb_2O$，逐步转化成为$3PbCO_3\cdot Pb(OH)_2$覆盖在铅表面。铅浸没在无氧气的水中很少腐蚀，而浸没在有氧气的水中就会被腐蚀。但若水中含有碳酸盐和硅酸盐，就会在铅表面生成保护膜，以后的腐蚀就会变得非常缓慢。因此，铅在空气、水、土壤等外部环境中具有显著的耐腐性，是稳定的工程构造材料之一。

当温度升高时，熔融铅会被空气中的氧气氧化为PbO。在空气中继续加热到330～450℃，PbO氧化为$Pb_2O_3$，到450～470℃时生成$Pb_3O_4$，但无论是$Pb_2O_3$或是$Pb_3O_4$，在高温下都会离解生成稳定的PbO。

### 2.1. 铅与酸反应

铅的电极电位比氢的电极电位负。因此，铅可以从酸中置换出氢。但是，这两者的电位差值较小，加上高的氢超电压，置换过程难以进行。铅与氧化酸反应会放出氧化剂，与氢化合，降低了氢的超电压，导致了置换过程的持续进行。

硝酸是铅的最好溶解剂，生成溶于水的硝酸铅。在有氧气存在时，醋酸、硼氟酸和硅氟酸能溶解铅，生成可溶性铅盐。某些弱有机酸也有类似反应。硫酸与铅反应生成不溶性硫酸铅，粘附在铅表面，阻碍反应继续进行。因此，传统的贮存和运输硫酸的设备衬有铅皮。在实践中限于60℃以下使用。但在某些特殊情况下，温度达到130℃也可以使用。铅在盐酸内溶解缓慢，$PbCl_2$在水中溶解度较低。因此，用铅来满足一定的盐酸贮存需要。

### 2.2. 铅与碱反应

氧化铅是两性的。铅能与强碱生成稳定的铅酸盐和高铅酸盐。这样就会失去铅的保护膜。因此，铅应避免与水泥，混凝土或矿浆长期接触。

## 3. 资源与储量

铅在地壳中的丰度为10ppm，居第34位。铅的主要矿物有方铅矿（PbS，87% Pb），铅矾（$PbSO_4$，68% Pb）和白铅矿（$PbCO_3$，77% Pb）。

大多数铅矿床是铅锌共生的热液沉积和接触交替矿

床。单独的铅矿床很少见，只有西班牙的 Linares Carolina 富矿体不含锌。

地表风化过程使方铅矿氧化为铅矾，而在碳酸化过程中方铅矿会生成白铅矿。白铅矿是最普遍存在的次生铅矿物。

硫化铅锌矿常伴生有黄铁矿、白铁矿、黄铜矿、黝铜矿、白铅矿、铅矾、白云石、方解石、石英，重晶石以及金、硫、铋、锑、铊、硒等有价金属。特别是银，含量常达 100～1000ppm，在特殊情况下，甚至可高达 1%。此时，银即以金属银或硫化银离析出来。

铅锌矿床的主要类型及产地如下[9]。

(1) 黄铁矿型多金属矿床 这种矿床来自火山热液，呈层状或透镜状，矿物组成有黄铁矿，闪锌矿、方铅矿、黄铜矿、黝铜矿、自然铜、碲、银等。品位变化较大，铅 3～25%，锌大于铅。主要产于中国祁连山东部，独联体阿尔泰山脉，加拿大不列颠哥伦比亚省的 Kimberly，美国密苏里州 Jopin 和意大利撒丁岛等地。

(2) 热液接触交替矿床 这种矿床来自沉积侧分泌，呈似层状、扁豆状或脉状。矿物组成较简单，有方铅矿、闪锌矿、萤石，伴生有黄铁矿和黄铜矿。品位较高，锌5～12%，铅 15～16%，主要产于中国青海省、辽宁省、澳大利亚布罗卡希尔和芒特·艾萨等地。

(3) 硫酸盐中层状矿床 这种矿床来自沉积侧分泌，呈层状。矿物组成较简单，主要有闪锌矿、方铅矿，伴生有黄铜矿。品位较低，锌 2～12%，铅 2.7～5.0%。主要产于中国云南省、四川省、贵州省、湖北省，美国密西西比州，加拿大浓恩波恩特等地。

(4) 硅卡岩型铅锌矿床 这种矿床来自接触交替，呈块状或浸染状。矿物组成主要为氧化矿，品位较高、铅锌含量 10～12%。主要产于中国云南、吉林、辽宁、广东、湖南、甘肃等省，美国富兰克林等地。

(5) 各种岩石中脉状矿床 这种矿床来自裂隙热液填充，呈脉状，受裂隙控制。矿物组成有闪锌矿、方铅矿、萤石等。品位较高，锌 12～25%，铅 6～20%。主要产于中国湖南、浙江、辽宁、广东等省，法国弗来堡等地。

除上面提到的外，比较著名的铅锌矿床类型还有美国密苏里州东南 Silesia 和摩洛哥寒武纪平层状白云石中的侵染交替矿床、美国爱达荷州刻兰达前寒武纪石英岩中小断层的填充矿床、南斯拉夫斯坦克与古生代片麻岩和第三纪火山岩交替矿床。

铅锌随矿石一道开采出来，然后再分离富集。具有商业开采价值的铅矿床铅品位一般是 3～6%。但由于选矿技术的迅速发展，甚至铅含量为 0.4～1.5%的铅矿石也可以经济地加以利用。

美国是世界上铅储量最多的国家，其次是澳大利亚，独联体、加拿大、墨西哥、秘鲁、德国、中国和南非，如表 2 所示[10]。

表 2 世界主要铅资源及其地理分布，Mt

| 洲 别 | 国家或地区 | 探明储量 | 潜在储量 | 资源总储量 |
|---|---|---|---|---|
| 北美洲 | 美 国 | 27 | 47 | 74 |
| | 加 拿 大 | 12 | 19 | 31 |
| | 墨 西 哥 | 5 | 5 | 10 |
| | 其 他 国 家 | 1 | 1 | 2 |
| | 合 计 | 45 | 72 | 117 |
| 南美洲 | 巴 西 | 2 | 2 | 4 |
| | 秘 鲁 | 3 | 4 | 7 |
| | 其 他 国 家 | 2 | 2 | 4 |
| | 合 计 | 7 | 8 | 15 |
| 欧 洲 | 保 加 利 亚 | 3 | 3 | 6 |
| | 德 国 | 4 | 6 | 10 |
| | 波 兰 | 2 | 3 | 5 |
| | 西 班 牙 | 3 | 3 | 6 |
| | 瑞 典 | 2 | 1 | 3 |
| | 独 联 体 | 16 | 17 | 35 |
| | 前南斯拉夫 | 3 | 3 | 6 |
| | 其 他 国 家 | 6 | 4 | 10 |
| | 合 计 | 39 | 40 | 79 |
| 非 洲 | 阿尔及利亚 | 1 | 2 | 3 |
| | 摩 洛 哥 | 1 | 2 | 3 |
| | 南 非 | 5 | 5 | 10 |
| | 西 南 非 洲 | 1 | 3 | 4 |
| | 其 他 国 家 | 1 | 3 | 4 |
| | 合 计 | 9 | 15 | 24 |
| 亚 洲 | 中 国 | 3 | 4 | 7 |
| | 伊 朗 | 2 | 2 | 6 |
| | 其 他 国 家 | 4 | 4 | 8 |
| | 合 计 | 9 | 10 | 19 |
| 大洋洲 | 澳 大 利 亚 | 18 | 16 | 34 |
| | 世界总计 | 127 | 166 | 288 |

中国铅资源丰富，探明储量居世界前列，且找矿前景较好。中国铅矿都是铅锌共生矿，地质品位高，以锌为主，铅锌比为 1∶2.45，而世界平均为 1∶1，美国只有 1∶0.6～0.8。中国铅锌矿中常伴生有大量金、银、铜、硫等矿产，可以综合回收利用。

中国现有铅锌矿山 106 个，遍布 22 个省、区，其中统配矿山 26 个，地方中小矿山 80 个。已知的铅锌矿点 610 个，其中储量大于 1Mt 的大矿，铅锌储量就分别占全国总储量的 34.6%和 48.3%，为大规模开发创造了较好条件。铅锌精矿含金属量占 10 种有色金属产品总量的 1/3，副产银含量占全国银含量的 70%以上[11]。

从含铅废料，特别是废铅酸蓄电池再生，回收铅对满足铅的工业需求，减少铅生产环境污染，降低铅生产成本是非常重要的。

## 4. 生产方法

### 4.1. 采 矿

采矿分为露天采矿和地下采矿两种方法[12]。地下开采是主要的。地下开采以充填法和房柱法为主。

中国铅锌矿山开采方式大都是地下开采，露天开采比重仅5%。而国外年产150kt以上的铅锌矿山，露天开采占20%，中国地下开采以竖井开拓为主，使用传统的有轨开采技术，采矿方法为空场法、崩落法和充填法，各占1/3。国外大中型地下铅锌矿山，已逐步采用无轨开采技术，广泛使用空场法和崩落法这两种高效率开采方法，例如，美国空场法和崩落法共占90%，而充填法不到10%。70年代中期开发和使用了大直径、深孔、球形药包爆破的新型采矿法（VCR法）。80年代，中国凡口铅锌矿成功地采用了VCR法。

中国近年来铅锌矿山采矿的主要技术指标：采矿贫化率为20～25%，采矿损失率10～15%，只相当于发达国家70年代的水平。

### 4.2. 选 矿

开采出来的铅矿石品位低，在熔炼之前，必须在选厂进行选矿。原矿石中的铅偶尔也很丰富，杂质低，可以直接熔炼。为了减少运输成本，选厂通常建在靠近矿山的地方。

在选厂，矿石要经过破碎、研磨、预选和精选，以分离出单独的铅、锌及其他金属精矿或铅锌混合精矿。

选矿的第一步就是破碎和研磨，减小矿石粒度，把矿物从脉石中剥离出来。首先，采用两级破碎，第一级采用鄂式破碎机或圆锥破碎机；第二级使用圆锥破碎机或单辊破碎机。破碎后的矿石用金属丝网过筛。筛上部分返回重新破碎。筛下矿石在球磨机内研磨。磨矿方式分干磨和湿磨两种，自体研磨也偶尔使用。在球磨机闭路系统中装有分级机，粗颗粒返回系统再磨。分级机原理是基于矿石在空气中或水里的下落速度不同。

在矿石入磨前增加预选作用，丢弃粗粒脉石，是节省能源、提高处理能力和降低选矿成本的有效措施。因此预选作业普遍受到重视。预选作业的方法有重介质选矿、拣选和铣钛机预选等[13]。重介质预选的应用较为普遍。例如，澳大利亚芒特·艾萨铅锌选矿厂采用400mm克莱布斯D6BB型重介质旋流器，给料粒度为1.7～14mm，丢弃矿石30～40%，选厂能力提高1倍，精矿直接生产费用降低30%。中国柴河铅锌矿选矿厂采用圆锥型重介质分选机，使用空气提升器运输技术，丢弃脉石40%左右，铅锌回收率97～98%，选厂处理能力提高1倍。

拣选分手选和机选两种。近年来各国选矿科技界根据不同性质的矿石研制出各种新型的拣选机，如激光拣选机、电磁拣选机、辐射拣选机等。芬兰Outokumpu公司研制的普劳康拣选机，可以预选30～150mm的铅锌矿石。

铅锌选矿应用最广泛的技术是浮选。浮选能选择性地进行分离的不只是脉石，而且能分离铅矿石中的其他有价矿物，如闪锌矿（ZnS）、黄铜矿（$CuFeS_2$）等。

对浮选而言，矿石必须磨得很细，使其具有较大的表面张力，提供足够的浮力去克服重力。浮选的选择性取决于下述影响矿石表面气体亲和力的浮选药剂[14]。

（1）捕收剂 捕收剂的主要作用是使目的矿物表面疏水，增加可浮性，使其易于向汽泡附着。黄药（烃基二硫代羧酸盐）、黑药（二烃基二硫代磷酸盐）、白药（二苯基硫脲）和乙硫氮（二乙氨基二硫代甲酸钠）都能捕收方铅矿、闪锌矿等。捕收剂在方铅矿表面的吸附与介质pH有关。黄药、乙硫氮在酸性介质中易分解，应尽量在碱性介质中使用。对于乙黄药和黑药，pH值大于9.5以后，吸附量明显下降。白药和乙硫氮对方铅矿有选择性捕收作用，捕收能力较黄药和黑药强，但它们的价格较高。所以在实践中常使用黄药和黑药，加入量大约80g/t矿石。

（2）抑制剂 抑制剂是选择性抑制脉石和非目的矿物的捕收反应的一种药剂，阻碍脉石和非目的矿物的浮选，从而达到分离富集的目的。在中国，铅、锌、铜的浮选分离技术，以沿用氰化物或重铬酸盐作为抑制剂为主，逐步向使用无毒药剂方向发展。目前已有许多选矿厂单独或配合使用硫酸锌、碳酸钠、亚硫酸、硫代硫酸钠、硫酸亚铁、硅酸钠、羧甲基纤维素等药剂取代了氰化物或重铬酸盐。氰化钠能抑制闪锌矿，而不能抑制方铅矿，提高了浮选的选择性效果。氰化钠的加入量约为100g/t矿石。

（3）活化剂 活化剂的主要作用是增加目的矿物的气体亲和力，促进其与捕收剂的作用。例如，硫酸可以活化硫化锌的反应，使闪锌矿易浮。它加到方铅矿浮选槽尾矿中，促进锌精矿的浮选，加入量为500g/t矿石。

（4）起泡剂 起泡剂的主要作用是促使泡沫形成，增加分选界面。但它与捕收剂也有联合作用。在铅锌浮选中，常常加入松油和甲酚（甲苯基酸），用量大约为100g/t矿石。

（5）调整剂 在其他浮选药剂加入之前，浮选矿浆应是碱性的。因此，必须用$Na_2CO_3$（用量约1kg/t矿）或CaO（约1.5kg/t）来调整pH值。

研磨、分级后的矿石从分级机进入搅拌槽内。在搅拌槽内将矿浆与所需的药剂混匀，然后进入浮选槽内，往矿浆内喷入空气，形成气泡，使方铅矿被气泡吸附。浮起的方铅矿被顶部的气泡捕集，最终被从浮选机中撇出。尾矿进入另一搅拌槽，进入锌浮选槽系列。锌浮选后的最终尾矿作为废料排出。

从浮选机中撇出的铅精矿矿浆经过脱水浓缩，湿度

降到 50%，采用真空过滤将湿度进一步降至 15%以下。此时，铅精矿就可以送到铅冶炼厂冶炼，以获得商业铅。铅精矿的典型化学成分如表 3 所示。

表 3　典型的铅精矿化学成分

| 成分，% | | 成分，% | |
|---|---|---|---|
| Pb | 45～75 | Sb | 0.1～2 |
| Zn | 0～15 | Fe | 1.0～8.0 |
| Au | 0～0.01 | 不溶物 | 0.5～4.0 |
| Ag | 0～0.15 | CaO | 痕量～3.0 |
| Cu | 0～3 | S | 10～30 |
| As | 0.01～0.4 | Bi | 痕量～0.1 |

## 4.3.　冶　炼

铅的冶炼可以采用各种熔炼和精炼方法。主要取决于精矿的成分、当地的经济情况和环境标准。

最初的铅冶炼设备是鼓风炉。18 世纪初英国开始采用烧煤的反射炉炼铅。19 世纪出现铅精矿烧结块鼓风炉熔炼法，并一直延续至今。本世纪 60 年代，瑞典试验成功旋转炉氧气顶吹炼铅法(TBRC 法)[15～20]。英国发明的铅锌密闭鼓风炉法也在这一时期问世，至今有 11 个国家 14 台密闭鼓风炉在生产[21]。80 年代芬兰将闪速炉用于直接炼铅，工业试验取得成功[22～26]。德国鲁奇 (Lurgi) 公司发展了 Q. S. L. 直接炼铅法，已在韩国、德国等国投入了商业运行[27～30]。前苏联研究发明了氧气旋涡电热熔炼技术（基夫赛特法），并已建成铅冶炼厂，顺利投产[31～48]。

一般来说，铅冶炼首先要将硫化铅转化氧化铅，然后再将氧化铅还原成金属铅。目前，鼓风炉生产的粗铅约占世界粗铅产量的 80%以上，另有 10%是由密闭鼓风炉生产，余下的是由基夫赛特炉、Q. S. L. 反应器、TBRC 炉和电炉熔炼生产。

### 4.3.1.　烧结-鼓风炉法

烧结-鼓风炉法是铅精矿先用烧结焙烧法脱硫，生产出含 PbO 高（45～48%）的烧结块，接着在鼓风炉中用碳将其还原成金属铅的方法（见图 1）。

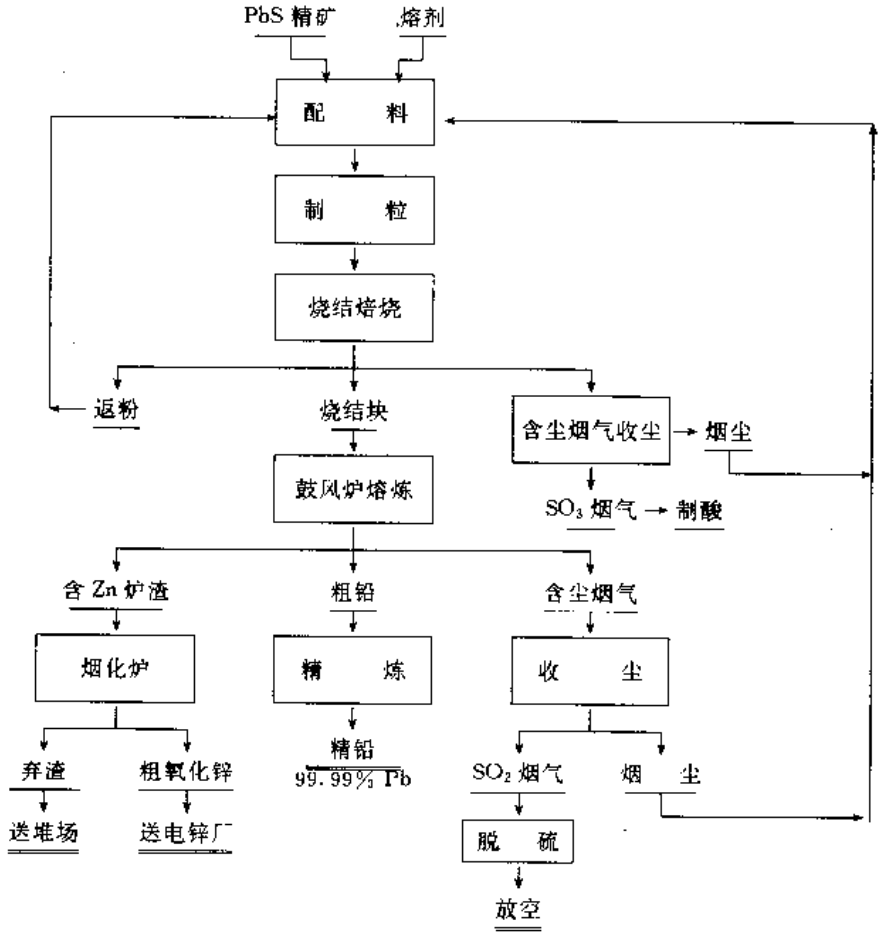



图 1　烧结-鼓风炉生产工艺流程

(1) 烧结焙烧 浮选硫化铅精矿烧结焙烧的目的如下：氧化脱硫，将铅及其他金属硫化物氧化成氧化物，并顺便将精矿中的砷、锑的大部分除去；烧结，将细炉料烧结成坚硬多孔的烧结块。对于氧化铅精矿而言，只要烧结成块或压制成团即可加入鼓风炉。

烧结过程中，必须小心控制烧结温度，否则，因焙烧放出大量反应热，将造成铅矿的熔化。烧结前必须进行炉料准备。铅精矿、熔剂、返料、水淬渣、烟尘、锌浸出渣和其他物料按工艺要求的比例进行配料。必要时，还加入少量燃料，如焦粉、煤粉。

配好的炉料采用圆筒混合机混匀，加水控制湿度为5～7%。然后用圆盘或圆筒制粒机制粒，产出3～6mm的牢固球粒，从而提高烧结炉料的透气性，改善工艺控制。

炉料的烧结方法有烧结锅、带式烧结机等。带式烧结机具有连续作业、生产能力大、环境状态好，烧结块质量优良等优点，因而各铅厂普遍采用。带式烧结机的作业按照气流透过料层的方式分为吸风烧结和鼓风烧结。带式鼓风烧结的优点是生产率高，可以处理高铅（45～53%）炉料、烟气$SO_2$浓度高（3～9%），利于制酸，且可以防止金属液铅充塞台车炉箅。

世界各国的铅厂都在进行铅鼓风烧结过程的强化，主要发展动向有：烧结机本体采用诸如柔性传动、刚性密封等先进技术，并趋向于单一大型化，炉料准备趋向于原料的综合利用，提高炉料含锌量，配制高锌高钙渣[49]，改进制粒方法，加强返料破碎，采用富氧空气鼓风、蒸汽-空气鼓风、水雾吸风等措施，为提高烟气$SO_2$浓度，采用反烟烧结等。

烧结过程在大约600℃时开始发生，包括下述反应：

$$2PbS+3O_2 \longrightarrow 2PbO+2SO_2$$

$$2FeS+3O_2 \longrightarrow 2FeO+2SO_2$$

$$2SO_2+O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$$

$$2ZnS+3O_2 \longrightarrow 2ZnO+2SO_2$$

$$PbO+SO_2 \longrightarrow PbSO_3$$

$$PbS+2PbO \longrightarrow 3Pb+SO_2$$

$$PbS+PbSO_4 \longrightarrow 2Pb+2SO_2$$

随着烧结过程的进行，上述反应放出大量热量，熔化易熔物质，并促使$SiO_2$与碱性氧化物反应生成低熔点复杂硅酸盐，把炉粒颗粒粘结在一起。

$$PbO+SiO_2 \longrightarrow PbO \cdot SiO_2$$

$$FeO+SiO_2 \longrightarrow FeO \cdot SiO_2$$

$$CaO+SiO_2 \longrightarrow CaO \cdot SiO_2$$

一些在料层下部的氧化铅会被碳或一氧化碳还原。

$$2PbO+C \longrightarrow 2Pb+CO_2$$

$$PbO+CO \longrightarrow Pb+CO_2$$

烧结块粒度达到13cm以上的，先行贮存或直接供鼓风炉熔炼。

(2) 鼓风炉熔炼 烧结块内铅的主要形态是PbO，还原少量的PbS、金属Pb和$PbSO_4$。鼓风炉还原熔炼的目的如下：把铅从烧结块中最大限度地还原出来，得到粗铅，同时富集Au、Ag、Bi、Sb等有价金属；获得廉价炉渣，使脉石成分完全造渣，锌以ZnO形态入渣；对含铜高残硫高的烧结块，使铜大部分呈$Cu_2S$形态进入铅冰铜，而对含铜不高的烧结块，则把铜还原成金属铜富集于粗铅中；如果烧结块含有相当多的镍和钴，则应使镍钴以单独的砷冰铜（又称黄渣）产出。

装入鼓风炉的炉料有烧结块和焦炭两种。此外，还有可能加入熔剂（调整渣成分、造冰铜或清洗炉结），返渣（改善炉子作业，回收有价金属）和其他附加料，如，铁屑（置换PbS中的Pb）和精炼浮渣、镉渣、铋渣、稀渣等（回收有价金属、调整粗铅含锑量）。焦炭既作燃料、又作还原剂。典型的鼓风炉炉料组成如表4所示。

**表4 典型的鼓风炉炉料组成**

| 成分，kg | | 成分，kg | |
|---|---|---|---|
| 烧结块 | 1250～1650 | 石灰石 | 0～25 |
| 焦炭 | 122～165 | 黄铁矿 | 0～35 |
| 炉渣 | 0～90 | 萤石 | 0～25 |
| 石英（60% $SiO_2$） | 0～35 | 铋渣 | 0～10 |
| 铁屑 | 0～25 | 稀渣 | 0～5 |

炉料中的氧化物、硅酸盐、硫化物等在焦炭的作用下反应生成熔融的铅，炉渣（包括铁、钙、锌、镁、铝等金属氧化物在内的复杂硅酸盐体系），铅锍（由铅、铜、铁等金属硫化物组成的成分分布均匀的合金），黄渣（亦称砷冰铜，由铁、铜、铅等金属的砷化物和锑化物所组成的均匀混合物），并在炉缸内形成分层的液相。

铅锍和黄渣送炼铜厂处理，回收有价金属。

中国株洲冶炼厂的一台8m³的铅鼓风炉，每天装入450t烧结块和50t焦炭，可以生产大约200t粗铅和207t炉渣。炉料和产物的典型化学成分如表5所示。在该厂作业中不生成铅锍和黄渣。

燃烧气体、挥发分及烟尘经排放烟道排出鼓风炉。由于烧结块易碎，大约有5%进入烟尘。因此，从经济上考虑，必须捕集并反回处理。采用布袋收尘器或静电收尘器除尘，回收的烟尘返回配料，除尘后的烟气经烟囱排空。

鼓风炉熔炼的铅回收率通常在97～99%之间[50]。粗铅含有金、银、锑、砷、铜、锡、铋、碲等有价金属，在精炼过程中除去并回收。

表5 典型的鼓风炉炉料及产物的化学成分

| 成分 | 炉料,% | 炉渣,% | 粗铅,% |
|---|---|---|---|
| Ag | 0.05 | 0.0003 | 0.2 |
| Au | | | 0.0003 |
| Cu | 0.6～1.5 | 0.1 | 1.0～2.5 |
| Pb | 42～48 | 1.5～3.0 | 97～98 |
| S | 0.75～1.6 | | |
| Fe | 10～12 | 23～24 | |
| $SiO_2$ | 10～12 | 20～22 | |
| CaO | 9.0～10.5 | 16～19 | |
| Zn | 4～7 | 10～13 | |
| 不溶物 | | 22～27 | |
| MnO | | 2.4～4.5 | |
| As | <0.2 | 0.1 | 0.7～1.1 |
| Sb | | 0.1 | 0.35～0.85 |
| Bi | | | 0.01～0.03 |

(3) 炉渣烟化 铅鼓风炉渣常含有6～17%的Zn，1～3%的Pb及其他有价金属，如铟、镉、锗，原则上需要综合回收(炉渣是否进一步处理，须视炉渣成分和综合经济效益而定)。广泛采用的是烟化炉烟化法，只有少数工厂采用回转窑烟化法。

烟化炉烟化法是把空气和粉煤吹入烟化炉内的熔炼渣中，使渣中的锌、铅、铟、锗、镉等金属氧化物还原生成金属蒸气，上升到炉子的上部空间，被气氛中的二氧化碳和游离氧或被吹入的空气再度氧化，最终以氧化物烟尘状态被收集。

烟化过程的回收率为，%：Zn 85～94，Pb 98～100，Cd 100，In 75，Ge 75。铜与贵金属不挥发而留在渣中。挥发物含ZnO 60～75%，Pb 5～20%[51]。

(4) 粗铅撇渣 从鼓风炉中排出的熔铅常溶解和夹带有某些化合物和元素，包括炉渣、铅锍、黄渣、氧化铅和金属铜。在精炼之前，必须撇除。这个过程称"撇渣"。它由不溶物撇去、熔析脱铜和加硫脱铜3步组成。

熔融粗铅从鼓风炉中放出后，进入熔铅锅。第一步就是在高温下初步撇去浮在熔铅上的不溶性浮渣。之后，熔融铅送入第二台锅内，把温度降低到铅的熔点附近。在低温下，铜及其砷化物和锑化物在铅池中的溶解度有限，在搅拌过程中，大多数的铜熔析出来，产生铜浮渣，而被撇去。熔析时，几乎所有的铁、硫、镍、钴等也被除去。熔析除铜之后，按Cu：S=1：1的比例往铅池中加入硫磺。硫与铜形成质轻且不溶于铅的$Cu_2S$，进一步降低了铜的溶解度。随着搅拌的进行产生浮渣。

此时，粗铅含铜降到0.001～0.002%。粗铅还含有可溶性杂质，例如，金、银、铜、锑、砷、铋、镍、锌、镉、碲和铂族金属，送精炼厂精炼除杂，并回收有价金属。

撇渣过程中产生的铜浮渣含有5～20% Cu，55～75% Pb和少量As、Sb、Au、Ag、S等。从经济上考虑必须加以分离回收。目前广泛采用的是铁屑、苏打($Na_2CO_3$)反射炉熔炼法。配料比为铜浮渣：苏打：焦粉：氧化铅：铁屑=100：(6～9)：(2～3)：(6～8)：5。苏打的作用是为了降低铅锍的熔点，减少铅损失，并使过程中的PbS发生沉淀反应，提高铅的回收率。焦粉的作用是防止表面层的炉料氧化。氧化铅的作用是促使砷及其他杂质氧化造渣，提高金属回收率。熔炼过程在1250℃下进行。炉时15～18h，铅回收率97%。所产粗铅反回撇渣。铅锍含铜40%左右，Cu：Pb=(5～8)：1，送炼铜厂提取铜，炉渣含铅2～3%，返回鼓风炉熔炼。捕集的烟尘含铟较高，可作为提铟原料或直接返回烧结配料。当浮渣含As、Sb较高时，有时也在熔炼过程中产生黄渣。

有些铅厂采用连续脱铜法。采用强制冷却(内冷式)的反射炉连续脱铜，实现了在一台设备-反射炉内完成脱铜、除砷、调锑及处理残极和浮渣等多种物料的任务。

(5) 粗铅精炼 粗铅必须进一步精炼提纯，以满足商业标准和回收有价金属。粗铅精炼分火法和电解法两种。

a. 火法精炼 火法精炼是基于砷、锑、锡杂质比铅有更高的氧化位以及杂质Au、Ag、Cu与锌和杂质铋有钙镁反应生成不溶性化合物。火法精炼工艺流程如图2所示。

(a) 氧化精炼 在氧化精炼中杂质氧化的次序为Sn、As、Sb。在空气作用下，铅首先被氧化为PbO，而PbO再使Sn、As、Sb氧化为SnO，$As_2O_3$和$Sb_2O_3$。SnO在450℃分解为Sn和$SnO_2$，在较高温度下，$SnO_2$又与PbO形成$3PbO \cdot 2SnO_2$。$As_2O_3$和$Sb_2O_3$除部分挥发外，余下的与PbO结合成$PbAsO_2$和$PbSbO_2$或进一步氧化为$As_2O_5$和$Sb_2O_5$，但最终产物是砷酸盐和锑酸盐。

氧化精炼一般在反射炉内进行，可采用烟煤，重油或煤气等作燃料，过程温度为750～800℃，作业时间为12～36h。

如果下步采用电解精炼，因在炼铜过程中As已部分除去，所以脱Sn后只需调整Sb量(0.3～0.8%)便可铸阳极。有的铅厂为简化流程，在粗铅熔析脱Cu之后，便接着在精炼锅内吹风除Sn，然后加硫脱Cu。对火法精炼，则反复氧化，直到残锑除至0.01%为止。

为了克服上述间歇式氧化精炼法燃料消费大、生产率低、作业不连续等缺点，国外一些铅厂已采用连续氧化精炼。

连续精炼的主要指标如下：炉子生产率2～4t/($m^2$·h)，精炼后的铅含As 0.01%，Sb<0.05%，Sn<0.01%，精炼渣含Pb 45%，As 1.7%，Sb 12.0%。富锑渣含Pb 58%，As 3.8%，Sb 22.5%。

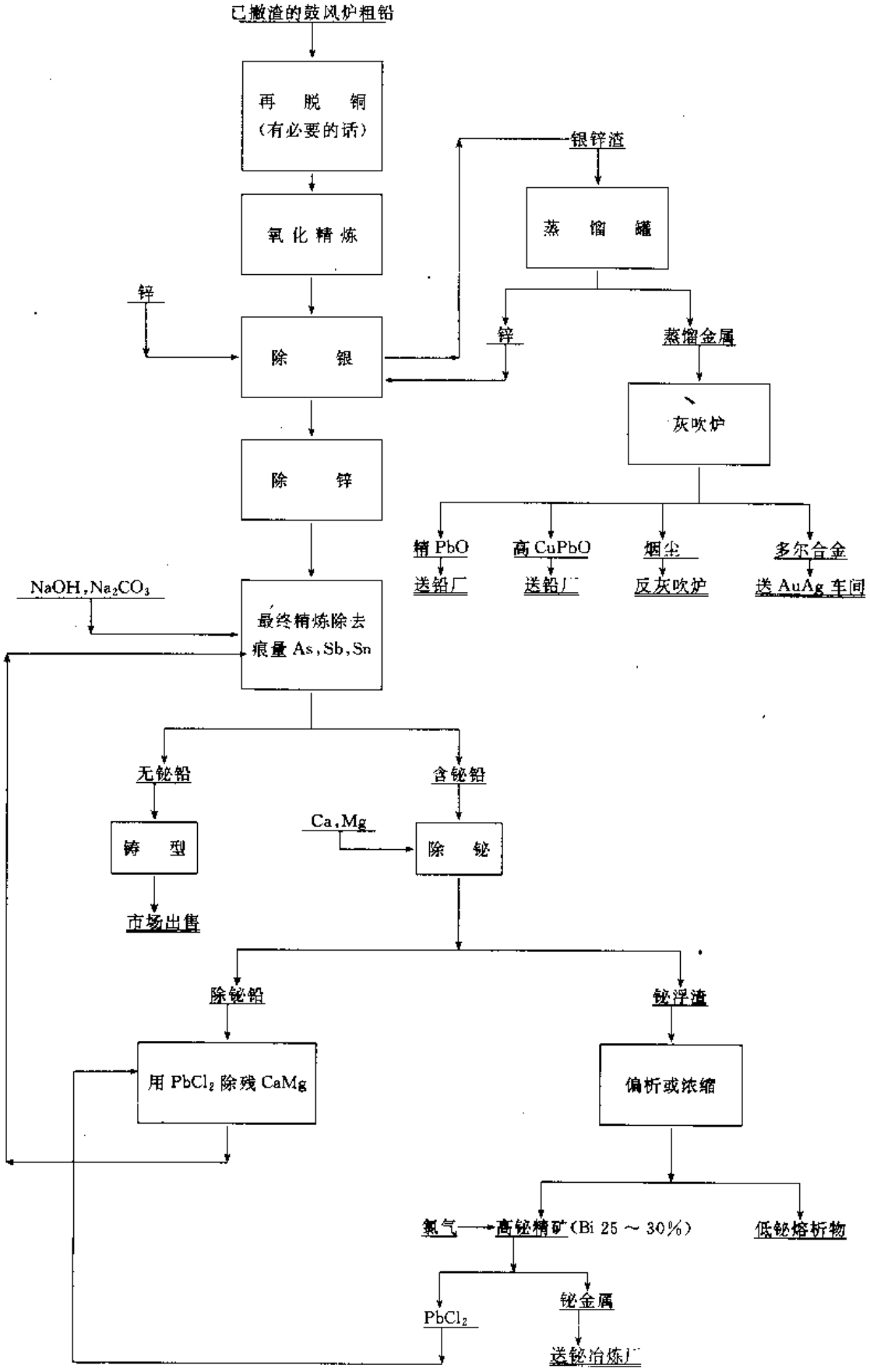

已撇渣的鼓风炉粗铅
再 脱 铜
(有必要的话)
氧 化 精 炼
锌
除 银
银锌渣
蒸 馏 罐
锌
蒸馏金属
灰吹炉
除 锌
精 PbO
送铅厂
高 CuPbO
送铅厂
烟尘
反灰吹炉
多尔合金
送 AuAg 车间
NaOH,Na2CO3
最终精炼除去
痕量 As,Sb,Sn
无铋铅
含铋铅
铸 型
市场出售
Ca,Mg
除 铋
除铋铅
铋浮渣
用 PbCl2 除残 CaMg
偏析或浓缩
氯气
高铋精矿(Bi 25 ~ 30%)
低铋熔析物
PbCl2
铋金属
送铋冶炼厂

图 2 火法精炼工艺流程

(b) 碱性精炼 (Harris 法)　由于碱性精炼克服了氧化精炼的缺点，所以广泛地被现代化工厂采用。碱性精炼也是使粗铅中杂质氧化并造渣而与铅分离的。但过程可在低温 (420～450℃) 下进行，氧化剂主要不是空气而是硝石 ($NaNO_3$)。

Harris 工艺的实质是铅 (Pb)、氢氧化钠 (NaOH)、硝酸钠 ($NaNO_3$) 与杂质的相互反应：

$$5Pb+6NaOH+4NaNO_3 \longrightarrow 5Na_2PbO_3+2N_2+3H_2O$$
$$5Na_2PbO_3+4As+2NaOH \longrightarrow 4Na_3AsO_4+5Pb+H_2O$$
$$2Na_2PbO_3+2Sn \longrightarrow 2Na_2SnO_3+2Pb$$
$$5Na_2PbO_3+4Sb+3H_2O \longrightarrow 4NaSbO_3+6NaOH+5Pb$$

在碱性精炼过程中，还加入食盐 (NaCl)。主要作用是提高 NaOH 对杂质盐的吸收能力，降低熔渣的熔点和粘度，减少 $NaNO_3$ 的消耗。

过程中所产碱性浮渣可以采用湿法流程处理。将其制成砷、锑、锡的钠盐或钙盐，也可进一步制成金属。

氧化精炼之后，可能留在铅中的杂质是银 (约 0.2%)、金 (约 0.006%)、铜、碲、铂族金属和铋 (达 0.1%)。虽然这种铅可能用来满足市场需要，但这些杂质含量高，必须加以分离回收。

除银　除银的方法是 Parkes 法 (加锌除银)。锌对金、银、铜具有很大的亲和力，可分别形成稳定的金属间化合物，其密度比铅小，熔点高、且不溶于被锌饱和的铅液中，而以固体银锌壳状态浮在铅液表面上，从而达到与铅分离的目的。

Parkes 法至少由两步过程组成。在第一台除银锅内，加入第二台除银锅内分离的低银壳，以得到高银壳，在第二台除银锅内，加入新鲜锌，最终将银铜除至小于 3ppm。

除锌　加锌提银后，铅液中残留有 0.5～0.7% Zn，须用精炼方法除去。除 Zn 方法有氧化法、氯化法、碱法和真空法。其中，以真空法较为优越，它无需反应剂，产出的冷凝物 (Pb-Zn 合金) 可直接用于加锌除银，效果比锌锭好。唯一不足之处是铅中的锌除不彻底，残锌 0.03～0.06%，需用其他方法配合。

除铋　除锌后的铅液还含有 0.05%左右的铋。只要铋含量大于 0.005%，就必须除铋，以满足商业标准，并回收有价铋。除铋的方法一般是加钙镁和加钾镁 (Betterton-Kroll 工艺)。使之与铋形成难溶化合物 $CaMg_2Bi_2$ 和 $Bi_7K_8Mg_6$ 的化学方法。

此外，还有个别工厂采用熔盐电解法除铋，可获得较纯净的阳极铋 (含 Bi 99～99.5%) 和纯的阴极铅 (含 Bi 0.004～0.006%)。

铅含有残留的钙镁，可用氯化法或氢氧化钠加硝石法除去。除去最后的渣之后，精铅铸锭出售。

b. 电解精炼　电解精炼法是柏兹 (Betts) 在 1901 年研究提出来的。1903 年加拿大特列尔 (Taril) 铅厂首先将其用于工业生产。该法以硅氟酸和硅氟酸铅的水溶液作电解液，用粗铅或经初步除 Cu、As、Sn 的半精炼铅作阳极，纯铅作阴极。目前，电解法为加拿大、日本、意大利、秘鲁等多家工厂所采用。中国铅厂绝大多数采用电解法。但就世界范围而言，电解法生产的精铅仅占精铅产量的 20%。该法对分离铋和贵金属十分有利，流程简单，副产物少，铅回收率和电铅质量都比较高。电解精炼工艺流程如图 3 所示。

用硅氟酸电解液进行电解精炼的电化学系统为：$Pb_{(粗)} \| PbSiF_6, H_2SiF_6, H_2O \| Pb_{(精)}$

电解液中各组分电离时产生 $Pb^{2+}$、$SiF_6^{2-}$、$H^+$、$OH^-$ 等离子。在直流电作用下，阴极上放电的只有 $Pb^{2+}$，因为氢的放电电位比铅负得多。而在阳极上只能是铅的溶解，因为 $OH^-$ 和 $SiF_6^{2-}$ 在阳极的电极电位比铅正。这样发生的主要电极反应：

阴极反应　$Pb^{2+}+2e=Pb$
阳极反应　$Pb-2e=Pb^{2+}$

粗铅中的杂质按其标准电位可分为 3 类。

(a) 电位比铅负的杂质，如锌、铁、镉、钴、镍可进入电解液中，但不能在阴极放电析出。这类杂质易在火法精炼时除去，所以不致污染电解液。

(b) 电位比铅正的杂质在电解时不溶解而进入阳极泥，其中要求阴极含 Cu 低于 0.1～0.06%，不然阳极泥致密变硬，妨碍铅溶解，使槽电压升高。含锑在 0.3～1.0%范围，因锑在阳极中以固溶体存在，从而使电解时阳极泥呈坚硬而又疏松多孔的海绵状，附在阳极上不易脱落。铜、砷、锑、铋、银等正电性金属大约有 99%以上留在阳极中，转入阴极的很少。

(c) 电位与铅很接近的锡既能电化溶解又能电化析出。但实际上因锡与有些金属构成电位更正的化合物，故仍有部分锡留在阳极泥中。中国株洲冶炼厂生产实践证明，当阴极含 0.4～0.6% Sb 时，锡从阳极转入阳极泥量大约为 32～40%。所以，对铅阳极要彻底除锡或者在获得含锡的阴极铅后，在铸锭前进行除锡，以保证电铅质量。

电解液组成为，g/L：Pb 60～120，游离硅氟酸 60～100，总酸 ($SiF_6^{2-}$) 100～190，此外还含有少量的金属杂质和添加剂 (如胶质及分解后的氨化物)。

电解液中金属杂质的最大含量，据株洲冶炼厂数据为，g/L：Fe 2.5～3.2，As 0.39，Sb 0.8～1.1，Zn 0.33，Sn 0.6。增加 $H_2SiF_6$ 和减少 $PbSiF_6$ 可降低电解液电阻，但只要游离的 $H_2SiF_6$ 浓度相同，任何铅离子浓度下的电解液比电阻都相同。所以适当提高 $PbSiF_6$ 浓度是合理的，有利于在不提高比电阻的情况下，改善阴极析出铅的质量。游离酸如超过 120g/L，对电阻降低不大，但酸的

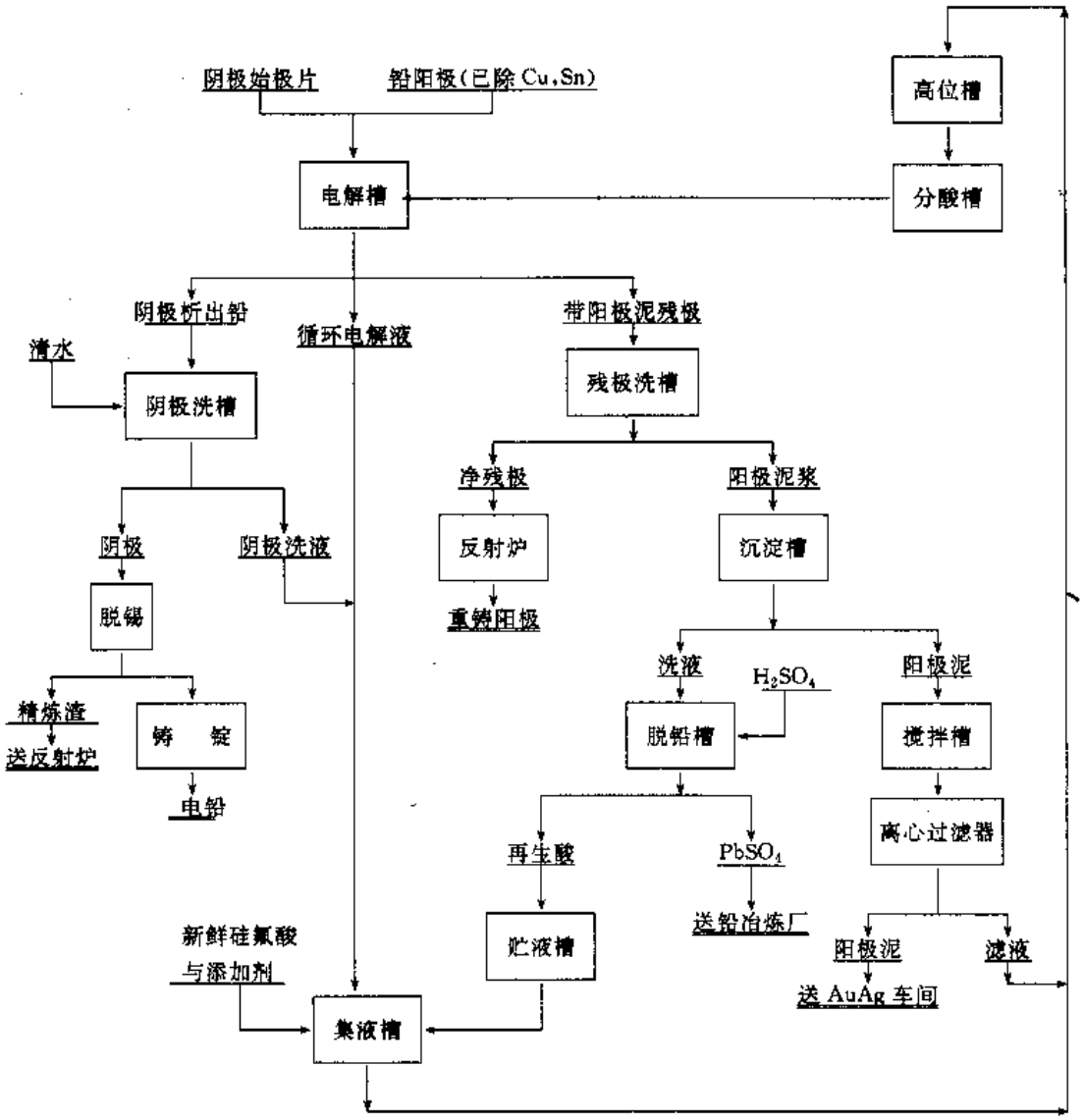



图 3 电解精炼工艺流程

损失却大大增加。

电解液温度通常为 30～45℃。

电解液的循环速度，取决于电流密度和阳极成分，一般为每更换一槽电解液需 1.5h 左右，循环主要是消除电解液在电解过程中的不均匀性。

槽电压是用于克服电解液、阳极泥层、各接触点和导体的电阻以及由于浓差极化引起的反电动势，其中以电解液造成的电位降最大。槽电压由最初的 0.35～0.4V 逐渐增大到 0.55～0.6V，甚至达到 0.7V 。当槽电压超过 0.7V 时，便会引起杂质在阴极板上的放电，造成电解液污染和阴极铅质量下降。为消除或减轻因泥层过厚而引起的浓差极化加剧和槽电压升高现象，工厂通常采用2次或3次电解的方法，即在阳极周期内将其取出刷去泥层，再进行电解。

铅电解厂采用的电流密度为 100～240A/m²，多数工厂为 130～180A/m²。电流密度的选择决定于阳极杂质的含量和性质以及阴阳极的操作制度，在阳极品位较高、温度稍高、循环速度较大、电解液组成较均匀和较纯净以及极间距离较宽的情况下，允许选用较大的电流密度。

胶质或其他添加剂的加入对改善电解过程和提高析出铅质量有着重要意义。铅电解添加剂主要是胶质（明胶、骨胶、皮胶），β-萘酚以及胶粉（纸浆副产品），还有木质磺酸钠（钙），石碳酸、丹宁、二苯胺等。实践指出，不含胶质或胶质太少的添加剂得不到良好的效果，使用两种以上的复合添加剂比单一添加剂效果好。

随着电解过程的进行，由于铅的化学溶解和阴极电流效率低于阳极，使电解液中的铅离子浓度逐渐上升，为此，对电解液要进行增酸脱铅的调整。增酸便是定期向电解液补充新的硅氟酸。脱铅则是抽出部分电解液加硫酸形成 $PbSO_4$ 沉淀或用石墨不溶阳极进行电解。

析出好的阴极，每块重约 13kg。用水浸渍或高压水喷洗干净。装入熔铅锅，加热到 550℃，进行氧化精炼和碱性精炼，彻底除去砷锑锡，然后铸锭。

**表 6　株洲冶炼厂铅电解主要技术经济指标**

| 指标名称 | | 数据 |
|---|---|---|
| 电解液组成，g/L | | |
| Pb | | 70～120 |
| 游离 $H_2SiF_6$ | | 85 |
| 总 $SiF_6^{2-}$ | | 120～160 |
| 电解液温度，℃ | | 40～45 |
| 硅氟酸消耗，kg/t Pb | | 2.5～3 |
| 循环量，L/（min·槽） | | 22～30 |
| 添加剂，kg/t 析出铅 | | |
| 木质素磺酸盐（Ca、Na） | | 0.4～0.65 |
| 骨胶 | | 0.4～0.65 |
| 电流密度，$A/m^2$ | | 125～195 |
| 槽电压，V | | 0.4～0.55 |
| 电流效率，% | | 92～94 |
| 直流电能消耗，kW·h/t Pb | | 125～165 |
| 同极距，mm | | 95 |
| 阳极重量，kg/块 | | 115～125 |
| 操作周期，d | | 4 |
| 阳极成分，% | | |
| Pb | ＞ | 98 |
| Cu | ≤ | 0.06 |
| Bi | ＜ | 0.50 |
| Sb | | 0.4～0.8 |
| Sn | ≤ | 0.035 |
| 残极率，% | | 45～47 |
| 阴极重量，kg/块 | | 12.5～13.5 |
| 作业周期，d | | 2 |
| 阴极成分，% | | |
| Pb | ＞ | 99.994 |
| Cu | ＜ | 0.0006 |
| Bi | ＜ | 0.0027 |
| As | ＜ | 0.0003 |
| Sb | ＜ | 0.005 |
| 阳极泥产率，% | ＜ | 1.5 |
| 阳极泥成分，% | | |
| Pb | ≤ | 11 |
| Au | | 0.02～0.05 |
| Ag | | 7～10 |
| Bi | | 6～8 |
| Te | | 0.2～0.4 |
| As | | 18～25 |
| Sb | | 25～30 |

中国株洲冶炼厂铅电解的主要技术经济指标如表 6 所示。

阳极泥的处理：为腐蚀的阳极洗涤之后，刷除粘附的阳极泥，然后过滤、干燥，留下大约 8% 的水以防尘化。铅阳极泥的常规冶金方法是火法——电解法。有的工厂采用全湿法流程处理，以回收其中的金银和其他有价元素。

### 4.3.2.　帝国熔炼法

帝国熔炼法（I.S.P.）是英国 50 年代发展起来的密闭鼓风炉炼铅锌方法。它最初是作为鼓风炉生产锌的一种方法而设计的。这种方法实质上可以看成是铅烧结-鼓风炉的一种变型方法。

第一台密闭鼓风炉于 50 年代初投入生产，并在 60 年代初期获得迅速发展。预计密闭鼓风炉生产的粗铅稳定在总产量的 8～10%。目前世界上 13 家企业有 14 台密闭鼓风炉在生产。中国韶关冶炼厂就是采用这种方法生产（见图 4）。

帝国熔炼法最大的优点是特别适合于处理来自矿山的难以分选的混合锌铅精矿，甚至含铜的铅锌矿。此外，该法还具有能综合回收金、银、铋等成分，投资省、处理能力大，适应性强，回收率高等优点。

熔炼过程发生的主要反应有：

$$2C+O_2 \rightleftharpoons 2CO+5.11kJ/g\ C$$

$$2CO+O_2 \rightleftharpoons 2CO_2+13.1kJ/g\ C$$

$$CO_2+C \rightleftharpoons 2CO-7.97kJ/g\ C$$

$$ZnO+CO \rightleftharpoons Zn\ (g)+CO_2-1.7kJ/g\ Zn$$

$$PbO+CO \rightleftharpoons Pb\ (l)+CO_2+153J/g\ Pb$$

与铅鼓风炉一样，密闭鼓风炉只能处理块状烧结块，但对炉料又有特殊要求：块度适当（25～100mm），焦炭预热到 800～850℃。

密闭鼓风炉的主要产品为粗铅和粗锌。粗铅品位为 98.7～99.3%，其杂质含量一般为，%：Sb 0.21，Bi 0.02，Sn 0.005，Zn 0.04，Cu 0.4，As 0.1，Ag 600 g/t。需进一步精炼处理。有的工厂为获高纯锌，采用真空提锌技术代替熔析分离法。

### 4.3.3.　铅冶金的新进展

尽管烧结-鼓风炉熔炼标准流程沿用已久，经济效果尚好，实践中又不断加以改进和完善，但此流程仍存在着几个严重问题：烟气中 $SO_2$ 浓度太低，不利于制酸，易造成环境污染；浪费热能；烧结物料必须配入大量返粉；直到目前尚无法避免铅蒸气引起的污染和中毒。因此，各国的冶金工作者都在寻求新的炼铅方法，以代替传统炼铅工艺。

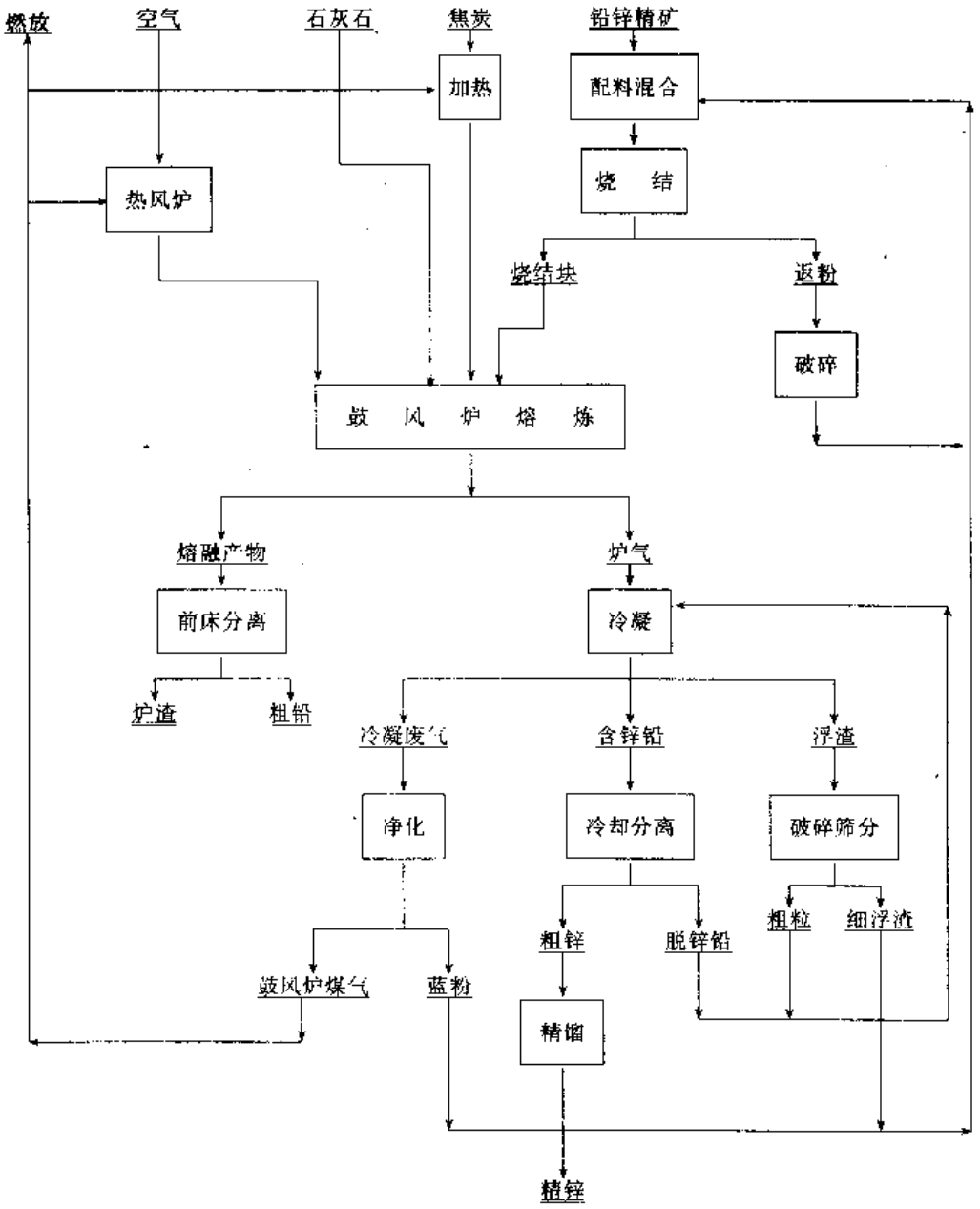



图 4 密闭长鼓风炉炼铅锌的工艺流程

(1) 新的火法炼铅 新的火法炼铅具有一个共同特点，就是直接熔炼 PbS 精矿，产出粗铅和炉渣，即所谓直接炼铅法[52]。

直接炼铅是利用 PbS 精矿粉料在迅速氧化过程中放出大量的热，将炉料迅速氧化，产出液态铅和炉渣，同时产出少量的高浓度 $SO_2$ 烟气，使硫得以回收的冶金过程。直接炼铅的主要困难是低硫的粗铅和低铅的炉渣在平衡状态时是不相容的。为此，产生了直接炼铅的基本原则：即在高氧位下产出低硫粗铅，然后在低氧位下产出低铅炉渣。

a. 基夫赛特法（氧气-闪速-电热熔炼法） 这个方法是 1976 年前苏联开发研究的。目前，在意大利、哈萨克斯坦、玻利维亚、加拿大已有 6 座基夫赛特炉在生产粗铅。

基夫赛特炉实际上是一个竖井式反应塔与贫化电炉相结合的一种联合设备。

基夫赛特炼铅过程的主要化学反应有：

竖炉区：
$$2PbS+3O_2=2PbO+2SO_2$$
$$PbS+O_2=Pb+SO_2$$
$$2FeS_2+5O_2=2FeO+4SO_2$$
$$2ZnS+3O_2=2ZnO+2SO_2$$
$$2FeO+SiO_2=2FeO\cdot SiO_2$$
$$CaO+SiO_2=CaO\cdot SiO_2$$
$$PbO+C=Pb+CO$$

电炉区：$PbO+C \longrightarrow Pb+CO$

$ZnO+C \longrightarrow Zn(g)+CO$

Au、Ag、Cu、Bi等有价金属绝大部分进入粗铅。表7列出了意大利撒丁岛Vesme港基夫赛特铅厂的主要技术经济指标。

表7 Vesme港Kivcet铅厂主要技术经济指标[53]

| 指标名称 | 数值 |
|---|---|
| 生产规模，t/d | 720 |
| 炉料成分，% | |
| Pb | 50 |
| Zn | 6 |
| Cu | 0.3 |
| Fe | 7 |
| S | 17 |
| 粗铅直收率，% | |
| Pb | 97 |
| Cu | 80 |
| Ag | 98.5 |
| Sb | 92 |
| 锌硫回收率，% | |
| 锌入氧化物 | 50 |
| 硫入含硫烟气 | 97 |
| 炉渣 | |
| 产出率，%炉料 | 24～30 |
| 化学成分，% | |
| Zn | 7～10 |
| Cu | 0.1～0.2 |
| Ag，g/t | 2～5 |
| Pb | 1.5～2 |
| 粗氧化锌 | |
| 产率，%炉料 | 4～5 |
| 成分，% | |
| Pb | 20 |
| Zn | 60 |
| F+Cl | 痕量 |
| 含硫烟气（电收尘出口） | |
| 产率（标准状态），$m^3$/t炉料 | 500 |
| $SO_2$浓度，%（体积） | 23 |
| 烟尘量（标准状态），$mg/m^3$ | 50 |
| 返尘 | |
| 产率，%炉料 | 5 |
| 成分，% | |
| Pb | 55 |
| Zn | 5 |
| S（以$SO_4$计） | 10 |
| 余热回收 | |
| 从竖炉烟气，t 4MPa蒸汽/t炉料 | 0.6 |
| 从电炉烟气，kJ/t炉料 | 209000 |
| 每吨炉料消耗 | |
| 氧气（100% $O_2$）（标准状态），$m^3$ | 165 |
| 焦炭（100% C），kg | 45 |
| 电极，kg | 1 |
| 电极电耗，kW·h | 140 |
| 工业卫生 | |
| 空气中的铅浓度，$\mu g/m^3$ | <50 |
| 排入大气中的铅，g/h | 200 |
| 排入大气中的$SO_2$ | 忽略不计 |
| 废水，$m^3$/h | 3 |

b. Q.S.L.法 Q.S.L.法是P.E.Quenean和R.Schuhmaun发明，并经德国Lurgi（鲁奇）化学冶金技术发展有限公司发展起来的，取三者的头一个字母而命名。

Q.S.L.法直接炼铅是在回转炉内进行，炉内分氧化段和还原段。精矿、熔剂及烟尘的混合炉料用圆盘制粒机制粒（6～8mm）后，连续加入Q.S.L.反应器内。工业氧气从Q.S.L.反应器氧化段底部的喷嘴喷入熔池，产出低硫粗铅和高PbO炉渣。调节氧料比，控制PbS氧化放热量，使过程自热进行，氧化带的熔池温度维持在950～1050℃，炉料中40～50%的铅可直接反应制得金属铅。

Q.S.L.法备料简单，燃料消耗低，烟害和尘害较小，但其适应性差。现在世界上已建成4个Q.S.L.法炼铅厂，其中包括中国西北铅锌冶炼厂的50kt/a粗铅的Q.S.L.炼铅厂。由于一些技术问题尚有待解决，投产都不顺利[54]。但韩国锌公司温山Q.S.L.[55]炼铅厂经过改造，解决了影响新厂开炉的各种机械和冶炼问题，实现了正常生产。

c. 奥托昆普闪速炉炼铅法 由芬兰奥托昆普（Outo Kumpu）公司60年代进行铅精矿的闪速熔炼试验并于1980～1981年完成了年产10～15kt Pb的中间工厂试验。但目前尚未工业化应用。

Outo Kumpu法实质上是闪速炉氧化熔炼与电炉还原贫化的组合。闪速炉温度1200～1300℃，铅入粗铅直收率60～95%。

d. 玻里顿法 瑞典玻里顿公司采用方型电炉直接熔炼制粒富铅精矿，产出含硫3.1%的粗铅和铅4.1%的炉渣。粗铅送往转炉处理。炉渣则用烟化炉处理。烟气含$SO_2$ 6%，用于制酸。烟尘率高达42.5%，反回电炉处理。

70年代以后，该公司开始试验采用氧气顶吹卡尔多转炉熔炼铅精矿（TBRC法），取代电炉闪速熔炼法，经试验，获得成功，现已工业应用多年。

由于卡尔多转炉喷炼作业是周期性的，烟气量和烟气成分极不稳定，热损失大，加上其适应性差（高铅精矿），尚未被推广。

e. 芒特·艾萨法[56~58] 艾萨法亦称浸没熔炼法。艾萨法分两段进行。第一段将PbS精矿熔炼成PbO渣，然后在第2段用粉煤还原富PbO渣。熔炼在较低温度下（1303K）进行，以减少挥发烟尘循环量，并采用富氧空气熔炼，以降低烟尘率。它使用了两个相互独立的炉子。一个为氧化炉，一个为还原炉。艾萨法成功的关键在于采用了内有冷凝渣护层的结构简单的空气致冷喷枪。喷枪用不锈钢管制成，当其腐蚀到影响操作时，再行更换。

一个年产60kt粗铅的艾萨法炼铅厂已在澳大利亚昆士兰州的芒特·艾萨建成。

f. 其他直接炼铅法

(a) 加拿大科明科法 采用纯氧（97%）立式喷枪将精矿喷入炉内，进行快速自然熔炼。氧量为所需氧量的120%。温度1500℃左右，使PbS直接氧化为金属铅。粗铅含硫低（0.3%），而渣含铅相当高（35~55%），需进一步处理。烟尘率5~20%，烟气$SO_2$浓度达80%以上。但该法仅适于处理低铁精矿，而对黄铁矿高的精矿采用纯氧会发生过热现象。

(b) 圣约瑟夫法 美国圣约瑟夫公司用卧式转炉浸没熔炼法直接炼铅。按$PbS+O_2 \rightleftharpoons Pb+SO_2$理论计算的空气与精矿一起从风管吹入熔体内。该法因反应缓慢，铅蒸气损失大，风口区耐火层损坏严重，渣含铅达50%，而导致试验停止。

(c) 沃克拉法 它在熔炼区内的熔池上进行某种闪速熔炼，而进一步的脱硫作用则在熔池喷入富氧空气后发生。熔池与含S粗铅逆向运动，并在焙烧反应下净化至含Pb15%左右。

(d) 诺兰达法 它是诺兰达炼铜法的发展。设备为加长的转炉。粒状精矿加到熔池表面上，空气由水平浸没式风口送入，沿设备纵长方向逐渐加强吹炼（氧势），金属与渣顺向运动，使渣在从炉子一端放出前得到不断的烟化作用而回收Pb和Zn。

(e) 蒸馏还原法 美国矿务局研究成功的蒸馏还原法是首先把精矿中的PbS蒸馏出来，再用氢气还原。它以电力作能源，适于电力充裕的地区。

(f) 水口山炼铅法[59] 该法是由水口山矿务局和北京有色冶金设计研究总院于80年代在Q.S.L.法的基础上研究开发的。它采用氧化和还原分隔开的两个装置。氧化反应器为氧气底吹密闭回转炉，产出粗铅（含0.21% S）和富PbO渣（含42.1% Pb），富PbO渣转入顶喷粉煤的贫化电炉还原，得到含铅5.45%的终渣。1989年已完成工业性试验。

(2) 方铅矿熔盐电解和碱性熔炼 熔盐电解就是在熔融电解装置中把PbS精矿熔融，在电解质作用下，通电使$Pb^{2+}$在阴极析出得到粗铅。碱性熔炼是碱（NaOH或$Na_2CO_3$）与PbS精矿一起在600~700℃下熔融，得到金属铅。精矿中贵金属进入粗铅。而Cu、Zn等入熔渣。并经湿法处理回收有价成分，并使碱再生。

(3) 湿法炼铅[60] 近年来，迫于环境保护的压力，湿法炼铅技术的研究受到了各国的重视。但是PbS精矿的湿法冶金依然处于实验室研究阶段。只是由于火法炼铅的缺点，特别是难以避免铅中毒，才迫使人们把眼光转移到湿法炼铅方面，在条件成熟时，将会出现湿法冶金工厂。近年来，世界各地在湿法炼铅方面作了大量工作。由于铅化学性质方面的原因，常用的工业浸出溶剂不适于直接处理PbS精矿。因此，除了广泛研究氯化物溶剂之外[61]，还注意研究某些有机溶剂。除了研究常压和高压浸出之外，还有所谓的电化学浸出和直接电解的研究。

#### 4.3.4. 再生铅的处理

废铅回收是满足铅需求的一种重要资源。1989年，西方发达国家再生铅产量达到2400kt，占其全部精铅产量的48%。在美国，50%以上的铅需求量是由再生铅提供的。

二次铅物料主要有废旧蓄电池、电缆护套、各种铅材，巴比合金，焊料以及其他含铅废料，如浮渣、撇渣、工业废屑等。废铅蓄电池是最重要的再生铅原料。它由以下3部分组成：

| | |
|---|---|
| 未腐蚀的板栅 | 40%，含(Sb+Pb)92~94%； |
| 填料 | 40%，含Pb 72~75%，Sb 0.5~0.8%，S 6%； |
| 外壳和隔板 | 20%，主要为PVC塑料 |

废铅蓄电池一般需要进行预处理，将上述3部分分离。

有些再生铅原料可直接在熔铅锅处理回收。但大多数物料含有铅、合金组分及其化合物，需要进行还原熔炼和精炼。还原熔炼主要有鼓风炉、反射炉、转炉和电炉4种方法。

鼓风炉可以熔炼整只的废蓄电池。但不适于处理细炉料，也不能生产锑含量不同的铅合金。它仅适应于大量废料的大型连续作业。反射炉能够处理细炉料和控制粗铅含锑量，而且在废料有限时可进行间断作业。但它产出的富锑渣必须在鼓风炉还原，以回收其所含的铅和锑。转炉比鼓风炉或电炉具有更大的灵活性，既能生产单一金属产品，又能生产含锑量不同的合金。但它产出的烟气和烟尘量大，需要更加完善的操作，劳动强度大。电炉的金属回收率高，渣量少，烟气量少，烟尘率低，较易实行文明生产，但需要消耗大量的电能。

近年来，随着新型蓄电池板栅合金，如铅钙合金、低锑合金和铅锶合金的出现以及新的更加严格的环境法规的出台，再生铅冶炼厂受到了强烈的影响，必须进行技术改造。

表 8　铅锭的中国国家标准 GB 469—83 的技术要求

| 铅锭牌号 | 化学成分,% | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 铅≥ | 杂质≤ | | | | | | | |
| | | 银 | 铜 | 铋 | 砷 | 锑 | 锡 | 锌 | 铁 | 总和 |
| Pb-1 | 99.994 | 0.0005 | 0.001 | 0.003 | 0.0005 | 0.001 | 0.001 | 0.0005 | 0.0005 | 0.0006 |
| Pb-2 | 99.9 | 0.002 | 0.01 | 0.03 | 0.01 | 0.005 | 0.01 | 0.002 | 0.002 | 0.1 |
| Pb-3 | 99.0 | 0.003 | 0.1 | 0.2 | 0.2 | 0.5 | 0.2 | 0.01 | 0.01 | 1.0 |

注：1. 铅含量为 100%减去表中杂质总和而得，得数不再进行修约。

2. 电解精炼铅锭化学成分，必须符合本标准牌号 Pb-1 的规定。

3. 铅锭不准有冷隔，外来杂质。不准有大于 10mm 的飞边，毛刺（允许修整）。

4. 仲裁分析按 GB 472—64《铅化学分析标准方法》的规定进行。

## 5. 分析和标准

溶液中的铅可与下列反应剂反应生成沉淀物：硫酸或可溶性硫酸盐——白色沉淀；可溶性氯化物——白色结晶沉淀物；可溶性碘化物、铬酸盐或重铬酸盐——黄色结晶沉淀物。通过测定沉淀物的含铅量就可以确定溶液含铅浓度。铅还能与有机化合物，如草酸盐（乙二酸盐）、丹宁酸和二苯基硫代咔唑反应生成沉淀物。用重量测定法或用电解沉积法从溶液中析出在阳极上的 $PbO_2$ 量。

在铅基合金中铅的纯度或百分含量的测定中，只测定杂质或次要组分的含量，铅的含量通过差额计算确定。铅生产中的质量控制要求杂质浓度满足标准的要求（见表 8）。因此，必须进行单个杂质的分析。在工厂实践中，广泛采用各种各样的化学方法和发射光谱分析法[62,63]。

由于铅的毒性，因此生物体中铅的测定是重要的。经常使用的方法是利用铅与二苯基硫代咔唑反应的光度分析法，可以检测出 10ppb 的铅含量。自动吸收光谱法是一种快捷的、高选择性的技术，所需的样品制备工作量最小，因而也经常使用。极谱法常用来测定尿液含铅。

## 6. 卫生与安全[64]

铅及其化合物都有一定的毒性。铅烟的毒性远比铅尘大。在工农业生产中，接触铅的机会主要有：在铅矿山，采矿工人常接触铅粉尘；在冶炼和铸造含铅金属时，产生铅烟尘；生产铅粉和铅化合物；油漆、蓄电池、玻璃、搪瓷、塑料、橡胶、印刷、医药和农药杀虫剂等生产过程中都使用铅化合物。

铅及其化合物主要以铅烟和铅尘的形式通过呼吸进入人体内。但在铅作业场所饮水、吸烟或进食被铅污染的食物时，亦可经消化道进入人体内。进入人体内的铅大部分从尿及粪便中排出，小部分经唾液、浮汁及月经排出。经消化道进入人体内的铅，大部分由粪便排出。铅有蓄积作用，主要沉积于骨骼中。铅对人体很多系统有毒性作用，但以对神经系统、造血系统和心血管系统的毒性最强。

职业性铅中毒多为慢性过程。铅中毒早期和较常见的症状有：头晕、头痛、乏力、肌肉关节酸痛、失眠、记忆力减退、口内有金属味、腹胀、腹部隐痛和便秘等。随病情加重，出现肢体麻木、四肢末端感觉障碍、握力减退、腹痛及贫血。重症病人可出现突然发作的腹绞痛，呈持续性，部位多在脐周围，发作时面色苍白、出冷汗、呕吐、手压腹部疼痛可减轻。可发生铅麻痹，表现为手呈垂直下垂，手指弯曲、拇指收向掌面，即形成“腕下垂”。少数慢性铅中毒病人牙龈边缘处可出现蓝黑色“铅线”。

预防铅中毒的根本问题，在于采取综合措施，消除或控制铅毒的发生源，使工作场所铅烟尘浓度降低到最高允许浓度（铅尘 0.05mg/m³，铅烟 0.03mg/m³ 以下）。主要措施如下：

(a) 降低空气中铅烟尘浓度。实现机械化生产，自动化操作，减少手工劳动。尽量将产生铅烟尘的设备加以密闭，安装通风防尘装置，抽出烟尘进行净化处理。

(b) 加强个体防护，培养良好的工作习惯，遵守卫生规则，穿戴好口罩及防护服。

(c) 建立安全卫生定期检查制度。实行定期体检，发现铅中毒时，应立即进行驱铅治疗和其他治疗，对神经系统疾病、肝炎、肾炎、贫血、重症高血压患者及妊娠，哺乳女工应暂时调离铅作业。此外，还应定期检查安全卫生设备，包括检修生产设备、通风设备、防护设备等。

## 7. 经济概况

1925 年以来，世界原生铅的产量（kt）如下[62]：

| | | | |
|---|---|---|---|
| 1925 年 | 1501 | 1985 年 | 3581 |
| 1950 年 | 1686 | 1989 年 | 3294 |
| 1960 年 | 2376 | 1990 年 | 3344 |
| 1970 年 | 3433 | 1991 年 | 3339 |
| 1980 年 | 3470 | 1992 年 | 3332 |

自 70 年代初以来，世界原生铅产量稳定在 3300～3500kt/a。

表2给出了铅资源的探明储量。铅的资源完全可以满足未来的铅需求，而且铅的找矿前景很好。

过去10年内，精铅（包括原生铅和再生铅）的产量和消费量如表9所示。1991年铅的生产量和消费量的地域分布如表10所示。目前精铅产量的大约1/3系来自再生物料。

**表9 世界精铅产量和消费量，Mt**

| 年 份 | 生 产 量 | 消 费 量 |
|---|---|---|
| 1983 | 5.302 | 5.244 |
| 1984 | 5.447 | 5.497 |
| 1985 | 5.634 | 5.460 |
| 1986 | 5.464 | 5.551 |
| 1987 | 5.631 | 5.623 |
| 1988 | 5.772 | 5.666 |
| 1989 | 5.900 | 5.839 |
| 1990 | 5.659 | 5.627 |
| 1991 | 5.550 | 5.465 |
| 1992 | 5.534 | 5.548 |

注：资料来源：国际铅锌研究组织。

**表10 1991年主要铅生产和消费国家的铅的统计，Mt**

| 国家和地区 | 精矿产量（金属量） | 金属产量 | 金属消耗量（精铅） |
|---|---|---|---|
| 欧洲 | 326 | 1652 | 1733 |
| 德国 | 7 | 373 | 409 |
| 法国 | 2 | 283 | 253 |
| 意大利 | 16 | 208 | 259 |
| 西班牙 | 50 | 110 | 134 |
| 英国 | 1 | 318 | 268 |
| 前南斯拉夫 | 85 | 95 | 90 |
| 其他国家 | 165 | 265 | 320 |
| 非洲 | 178 | 152 | 100 |
| 亚洲 | 452 | 894 | 1225 |
| 日本 | 18 | 334 | 422 |
| 中国 | 352 | 320 | 250 |
| 其他国家 | 82 | 240 | 553 |
| 美洲 | 1192 | 1753 | 1541 |
| 加拿大 | 278 | 211 | 77 |
| 美国 | 477 | 1185 | 1247 |
| 墨西哥 | 180 | 173 | 79 |
| 秘鲁 | 199 | 76 | 14 |
| 其他国家 | 58 | 108 | 124 |
| 大洋洲 | 575 | 226 | 57 |
| 澳大利亚 | 575 | 221 | 50 |
| 其他国家 | | 5 | 7 |
| 独联体 | 450 | 710 | 625 |
| 东欧 | 106 | 98 | 151 |
| 其他国家 | 60 | 65 | 33 |
| 世界合计 | 3339 | 5550 | 5465 |

注：资料来源：国际铅锌研究组织。

伦敦金属交易所和美国铅生产商的精铅价格列于表11中。从表可见，铅价在1983～1986年徘徊在300英镑/t左右。从1987年开始，铅价上涨，到1990年达到457.8英镑/t。1991年又暴跌到300英镑/t。

**表11 精铅的价格**

| 年 份 | 伦敦金属交易所 英镑/t | 美国生产商 美分/kg |
|---|---|---|
| 1983 | 279.9 | 47.75 |
| 1984 | 332.1 | 56.28 |
| 1985 | 303.6 | 42.00 |
| 1986 | 277.3 | 56.59 |
| 1987 | 363.6 | 79.16 |
| 1988 | 368.4 | 81.81 |
| 1989 | 413.1 | 86.67 |
| 1990 | 457.8 | 101.36 |
| 1991 | 315.7 | 73.79 |
| 1992 | 306.6 | 77.31 |

注：资料来源：中国有色金属工业总公司，《世界有色金属统计手册》，1990年8月。

10余年来，中国铅精矿（金属量）和精铅年产量如表12所示。表13列出了中国主要铅生产厂1992年的生产能力及其生产量。这些工厂生产了中国66.23%的精铅。它们的熔炼厂采用的生产工艺有烧结-鼓风炉法和I.S.P.法。它们的精炼厂都应用电解法。

**表12 中国的铅产量和消费量，kt/a**

| 年 份 | 铅精矿（金属量） | 精铅产量 | 消费量 |
|---|---|---|---|
| 1980 | 175.4 | 177.2 | 210.0 |
| 1985 | 230.5 | 222.5 | 220.0 |
| 1990 | 363.9 | 296.5 | 244.0 |
| 1991 | 352.2 | 320.0 | 250.0 |
| 1992 | 330.2 | 366.0 | 255.0 |

注：资料来源：中国有色金属工业总公司计划部，《一九九二年有色金属工业统计资料汇编》，1993年6月。

**表13 1992年中国主要铅生产厂的生产能力及电解铅产量，kt/a**

| 生 产 厂 | 生产能力 | 电铅产量 |
|---|---|---|
| 沈阳冶炼厂 | 80 | 60.1 |
| 株洲冶炼厂 | 70 | 73.5 |
| 水口山矿务局 | 28 | 24.2 |
| 韶关冶炼厂 | 26.5 | 29.1 |
| 昆明冶炼厂 | 44.5 | 35.4 |
| 白银有色金属工业公司 | 11 | 10.1 |

注：资料来源：中国有色金属工业总公司计划部，《一九九二年有色金属工业统计资料汇编》，1993年6月。

全球性的日趋严格的有关空气中铅浓度的法规已显著地影响着铅的生产和应用。要满足这些法律标准，付出的代价是很大的。铅的一些主要用途如颜料、水管和烷基铅，已经受到严峻的挑战。如果强制实行更加严格的标准，则有可能导致现有铅冶炼厂的减产或停产。

## 8. 用　途

铅的消费分两类：损耗性消费和非损耗性消费。损耗性消费指汽油添加剂、颜料之类的消费，铅不能再生回收。非损耗性消费主要指蓄电池、电缆护套等，铅大部分可以再生利用。

铅的最大用途是铅酸蓄电池工业[65]。全世界大约有64%的铅消费量用于生产蓄电池。铅酸蓄电池可以分为3类：SLI（启动、照明、点火）蓄电池、移动式蓄电池和固定式蓄电池。SLI蓄电池约占蓄电池市场的75%，用在所有汽油和石油产品驱动的车辆。移动式蓄电池占另外15%的蓄电池市场，作为工业自动化的结果，这种蓄电池在自动导向车辆中的应用日益增加，而且还应用在传统的电车，例如叉车和厂内运输车中。为了控制汽油和柴油车辆的排放物，电车用牵引蓄电池可能增加。固定式蓄电池占其余10%的蓄电池市场。这种蓄电池用作电力设备的备用电源。工业备用电源蓄电池用于为电话、电力事业、医院、铁路、计算机及工业部门提供连续的电能。

铅的第二大市场是应用广泛的化学制品，约占铅消费量的13%。这些化学品包括聚乙烯产品用的铅基稳定剂，瓷釉、优质结晶玻璃以及工艺玻璃用的氧化铅，它赋于玻璃良好的光学性能和辐射屏蔽性能。

铅的扎制和挤压产品主要用于建筑和化学工业，约占世界铅消费量的7%。由于铝和塑料的替代，铅在这方面的用量已经减少，估计今后会继续下降。值得指出的是，英国建筑用铅仍是铅的主要用户之一，占英国铅耗量的30%。

动力电缆和通讯电缆的护套曾一度是铅的主要市场，但现在已降至世界铅总用量的4～5%。

汽油添加剂、弹丸和合金用量较小，分别占铅消费量的2%、3%。四乙基铅加入汽油内是使汽油产生高辛烷值的最简便、最经济的方法。而汽油的高辛烷值能改善高压引擎的工作性能。但这会导致铅进入大气，带来污染。因此各国都立法严格限制汽油含铅量。例如，美国规定汽油含铅量为0.21g/L，欧共体为0.4g/L，日本则达0.06g/L。大多数工业国家正在逐步淘汰四乙基铅汽油添加剂。

铅合金的主要用途是焊料，轴承和印刷合金。焊料主要用于汽车、罐头和电子工业。

## 参考文献


[1] Sondgrass, R. A., *J. S. A. Inst. Min. Met.*, **86**(4), 97～111(1986).

[2] 赵天从、何福煦主编，《有色金属提取冶金手册——有色金属总论》，14页，冶金工业出版社，北京，1992年。

[3] 华觉明等主编，《世界冶金发展简史》，474页，科学技术文献出版社，北京，1985年。

[4] 北京钢铁学院编写组，《中国冶金简史》，34页，科学出版社，北京，1978年。

[5] 章伯垠主编，《有色金属科学技术》，17页，冶金工业出版社，北京，1990年。

[6] 同[5]，22～23页。

[7] 同[4]，223页。

[8] 同[2]，14～15页。

[9] 同[2]，44～48页。

[10] 同[2]，83～85页。

[11] 中国金属学会编，《我国有色金属工业2000年的发展前景和对策研究参考资料》，159～170页，中国金属学会，北京，1985年。

[12] 同[5]，89～174页。

[13] 同[5]，175～219页。

[14] 胡为柏主编，《浮选》，175页，冶金工业出版社，北京，1985年。

[15] 陆燕娟，*有色冶炼*，**6**，15(1978)。

[16] Robert, J. M., *World Mining*, **31**(5), 44(1978).

[17] Donald, A. P., *World Mining*, **35**(9), 63～65(1982).

[18] Peterson, S., *ERZMETALL*, **35**(4), 189(1982).

[19] Dayton, S. H., *E/MJ*, **183**(10), 64(1982).

[20] Лыжов, С. С. и др., Цветные Металлы, **8**, 37(1983).

[21] "Proceeding of International Symposium on Extractive Metallurgy of Zinc", in MMIJ, "Zinc'85", pp. 65～66, 東京, 1985.

[22] J. 阿斯特乔基等，《CSM-IMM国际选矿及提取冶金会议论文集·提取冶金部分》，112～116页，昆明，1984年。

[23] Reimers, J. H. et al., "Advances in Sulfide Smelting. vol. I. Technology and Practice", pp. 543～545, Metall. Soc. AIME., New York, 1983.

[24] Лыжов, С. С., Цветные Металлы, **8**, 37(1983).

[25] Сычев, А. П. и др., Цветные Металлы, **8**, 9(1983).

[26] Nermes, Esko O., Talonen, Timo T., *Journal of Metals*, **11**, 55(1982).

[27] Maczek, H. et al., "Extractive Metallurgy'81", pp. 1～5, IMM, London, 1981.

[28] Fischer, P., 同[23], pp. 513～527.

[29] 曹克宁，"关于Q.S.L.炼铅法的简介"，《第三届全国铅锌冶炼学术会议论文集》，韶关冶炼厂，1986年。

[30] 何玉林，"德国施托尔贝格和韩国温山冶炼厂Q.S.L.炼铅车间生产状态"，*有色冶炼*，**5**，53～54(1993)。

[31] Сычев, А. П. и др., Цветные Металлы, **10**, 36(1985).

[32] 同[31], **8**, 9(1981).

[33] 同[31], **8**, 8(1977).

[34] 同[31], **11**, 8(1975).

[35] 同[31], **9**, 18(1986).

[36] Mueller, E., *World Mining*, **30**(4), 46(1977).
[37] Mueller, E., *ERZMETALL*, **29**(718), 322(1976).
[38] Davey, T. R. A., *Journal of Metall*, **29**(3), 24(1977).
[39] Chaudhuri, K. B. et al., *Eng. Min. J.*, **179**(4), 88(1978).
[40] Chaudhuri, K. B. et al., *ERZMETALL*, **32**(7/8), 330(1979).
[41] Ferri, P. E. et al., "Extractive Metallurgy'85", pp 891～903, IMM, London, 1985.
[42] Сычев, А. П., Цветны Металлы, **1**, 14～19(1988).
[43] Chaudhuri, K. B., *ATB Metallurgie*, **4**, 223～228(1982).
[44] Ibba, R. E. et al., *MBM*, **9**, 54～55(1987).
[45] 张万帆译，株冶科技，**3**～**4**，195～201(1990)。
[46] 王建新译，有色冶炼，**4**，1～7(1989)。
[47] 王辉等，"赴意 Vesme 港 KSS 铅厂技术考察报告"，株冶科技，**2**，1～14(1994)。
[48] 株冶科技，**3**，7～13(1994)。
[49] 李雄姿，株冶科技，**2**，111～119(1991)。
[50] 王辉，陈立三，株冶科技，**2**，105～110(1991)。
[51] 谢汉生，株冶科技，**1**，57～63(1993)。
[52] 陈达，有色冶炼，**8**，11～18(1987)。
[53] 株冶科技，**3**，12～13(1994)。
[54] 徐旭明，李云瑶，湖南有色金属，**4**，227(1992)。
[55] 黄兴东，有色冶炼，**24**(2)，8～15(1995)。
[56] Errington, W. J. et al., "Extractive Metallurgy'85", pp. 199～217, IMM., London, 1985.
[57] Floyd, J. M. et al., *Eng. Min. Journal*, **186** (6), 52 (1985).
[58] 黄煌译，株冶科技，**3**～**4**，1～10(1990)。
[59] 陈汉荣，蒋继穆等，有色冶炼，**4**，1～6(1990)。
[60] 赵天从著，《无污染有色冶金》，64～98 页，科学出版社，北京，1992 年。
[61] USBM RI 8105(1976), 8166(1976).
[62] U. S. Bureau of Mines, Mineral Industry Survey Lead Reports, 1980～1988.
[63] "Analytical Methods—Spectroscopy Chromatography", in "Annual Book of Standards", part 12, pp. 290～293, ASTM, Philadelphia, Pa., 1979.
[64] "Chemical Analysis of Metal and Metal Bearing Ores", in "Annual Book of Standards", part 12, pp. 247～250, ASTM, Philadephia, Pa., 1979.
[65] 湖南省健康教育所主编，《尘毒作业人员卫生培训教材》，83～85 页，中国环境科学出版社，北京，1988 年。

## 基本参考文献

1. 赵天从主编，《重金属冶金学》，下册，109～183 页，冶金工业出版社，北京，1987 年。
2. 彭容秋主编，《有色金属提取冶金手册·锌镉铅铋》，243～422页，冶金工业出版社，北京，1992 年。
3. 株洲冶炼厂编，《铅的生产》，1～311 页，湖南人民出版社，长沙，1973 年。
4. H. Y. 索恩等著，包晓波等译，《硫化矿冶炼的进展》，下册，118～156 页，冶金工业出版社，北京，1991 年。
5. Blaskett, D. R., Boxall, D., "Lead and Its Alloys", pp. 1～153, Ellis Horwood Limited, Chichester, West Sussex, England, 1990.
6. Hoffmann, W., "Lead and Lead Alloys", znd ed., pp. 1～480, Engl. Transl., Springer Verlag, New York, 1970.
7. Smith, J. F., Kubalak, R. R., "Lead in Metals Handbook", 9th ed., vol. 2, p. 493, Metals Park, Oh, 1979.

qianbai

## 铅 白 White Lead

见颜料 1. 无机颜料。

qianhejin

# 铅合金 Lead Alloys

傅作健 株洲冶炼厂
王 辉 株洲冶炼厂

1. **铅合金的性质** …… 923
2. **铅-锑合金** …… 924
2.1. 铅-锑二元合金 …… 924
2.1.1. 性质 …… 924
2.1.2. 用途 …… 924
2.2. 铅-锑-锡合金 …… 926
3. **铅-铜合金** …… 926
3.1. 性质 …… 926
3.2. 用途 …… 927
4. **铅-钙合金** …… 928
4.1. 铅-钙二元合金 …… 928
4.1.1. 性质 …… 928
4.1.2. 用途 …… 928
4.2. 铅-钙-铝合金 …… 928
4.3. 铅-钙-锡合金 …… 929
5. **铅-锡合金** …… 930
5.1. 性质 …… 930
5.2. 用途 …… 930
5.2.1. 焊料 …… 930
5.2.2. 防腐 …… 930
6. **铅-银合金** …… 930
6.1. 性质 …… 930
6.2. 用途 …… 931
7. **铅-碲合金** …… 931
8. **其他合金** …… 932
8.1. 铅-锶合金 …… 932
8.2. 铅-砷合金 …… 932
8.3. 铅-铋合金 …… 932
8.4. 铅-镉合金 …… 932
8.5. 铅-铟合金 …… 932
8.6. 铅-锂合金 …… 932
8.7. 易熔合金 …… 932
**参考文献** …… 932
**基本参考文献** …… 933

铅合金是以金属铅为基体加入其他合金元素所产生的一类合金。在工业上应用的铅合金主要可分为铅-锑合金、铅-铜合金、铅-钙合金、铅-锡合金、铅-银合金和铅-碲合金。铅合金具有优越的机械性能，抗腐蚀能力强，因而在工业上有着广泛的应用。铅合金的主要用途有：铅酸蓄电池、电缆护套、弹丸、建筑材料（板材、管材、焊料）、轴承、衬垫、特种铸件、阳极板、易熔合金、核辐射屏蔽材料。

铅合金的生产通常在铸铁锅中进行，先将铅金属熔化和精炼，然后加入规定数量的合金元素，待熔化搅匀后，即可浇铸成铅合金锭。在工业生产中。为了使合金元素均匀分布，或者降低合金元素的损失，有时要先生产合金元素较高的中间合金。一般的熔化过程无需熔剂覆盖层，但活泼金属合金的生产需要特殊的合金元素、熔剂和防止浮渣生成及合金元素损失的保护层。在铅合金的生产中，用不着担心铸铁锅中铁的污染。

铅合金可以进行钎焊。但需要较高的技巧。与常规焊接不同的是钎焊无需熔剂，无需惰性气体保护膜，且焊条与基体金属相同。

## 1. 铅合金的性质

由于铅的抗拉强度和抗蠕变强度低，因此，必须添加合金元素，以提高强度，此外还可提高铅在某些环境中的抗腐蚀能力，或获得良好的焊接或轴承性能。铅的主要合金元素是锑、铜、钙、锡、碲、银，次要的合金元素是铋、镉、铟、锶、砷、铝等。铅还可以少量地加到其他金属中，例如，往铜中加少许铅可改善铜合金的铸造、加工性能，生产易切削合金。

由于铅的熔点低，因而铅合金能用各种浇注模和浇注方式铸成各种形状。铅合金展性和韧性很好，经轧制、

挤压、锻造、旋压或锤打，可加工成各式各样的形状。

## 2. 铅-锑合金

### 2.1. 铅-锑二元合金

铅-锑合金是应用最广泛的铅合金。长期以来，铅-锑合金一直被称为“硬铅”。

#### 2.1.1. 性 质

铅-锑二元系相图如图1所示[1]。共晶点位于252℃、11.1% Sb处，大多数商业铅-锑合金的锑含量为11.1%或更低。锑含量低于共晶成分的铅-锑合金，其结构由锑在铅中的固溶体和共晶体组成，其组成物塑性较高。锑含量高于共晶成分，组织中就出现新的组成物——过剩的立方形锑晶体，虽然有较高的硬度，但冲击性能很低[2]。

锑作为铅的一种合金元素，可使铅的强度和硬度明显增高。表1列出了一些铸造铅-锑合金的抗拉强度和布氏硬度。从表1可见，随着锑含量的增加，强度和硬度显著增加。当达到共晶成分时，出现最大值。

在平衡条件下，252℃时，锑在铅中的溶解度达到3.5%。但是，在铸造时，快速冷却会在低锑含量的合金中也有共晶相存在，而均匀化缓慢冷却会使结构转变为一种单相固溶体。因此，铸件冷却到室温的速度会对合金的机械性能产生显著的影响。如含锑3%的铅合金淬火温度由200℃升高到238℃，合金抗拉强度则由34MPa增加到75MPa。一种典型的铸造铅-锑合金的金相组织如图2所示。它由锑微粒的网络包裹的铅基体组成。共晶微粒提供高温强度。砷的加入可显著增加时效硬化速度和最终强度。锡的加入可增加铅-锑合金的流动性。铜、砷的联合加入可降低熔融铅-锑合金的氧化速度。

表1 一些铸造铅-锑合金的机械性能

| Sb % | 抗拉强度 MPa | 布氏硬度 |
|---|---|---|
| 0 | 17.25 | 4.0 |
| 1 | 23.46 | 7.0 |
| 2 | 29.00 | 8.0 |
| 4 | 39.05 | 10.1 |
| 6 | 47.20 | 11.8 |
| 8 | 51.20 | 13.3 |
| 10 | 52.92 | 14.6 |
| 11 | 52.58 | 14.8 |
| 12 | 57.61 | 15.0 |

铅-锑合金表面可生成PbO和$PbCO_3$保护膜，防止大气的进一步侵蚀。因此，铅-锑合金可用来制作1～2mm厚的防雨板和屋顶，但必须考虑合金的热胀冷缩，让接口处自由活动。

表2列出了含Sb1%，4%，6%的铅-锑合金的铸件和锻件的物理和机械性能。

#### 2.1.2. 用 途[2]

铅-锑合金的机械性质和极限参数不仅取决于铸造或锻造加工的工艺，而且还取决于加入合金内的一些次要合金元素，例如铜、砷和硫[3,4]。

(1) 蓄电池栅极、搭接板及接头零件 蓄电池栅极、搭接板和接头零件是主要用途。蓄电池栅极的锑含量范围为3～12%。要求合金浇铸流动性好、易成型、厚度薄而且强度高，借以减小蓄电池的组装尺寸。锑的加入可保证蓄电池的导电性，同时降低电化学腐蚀。

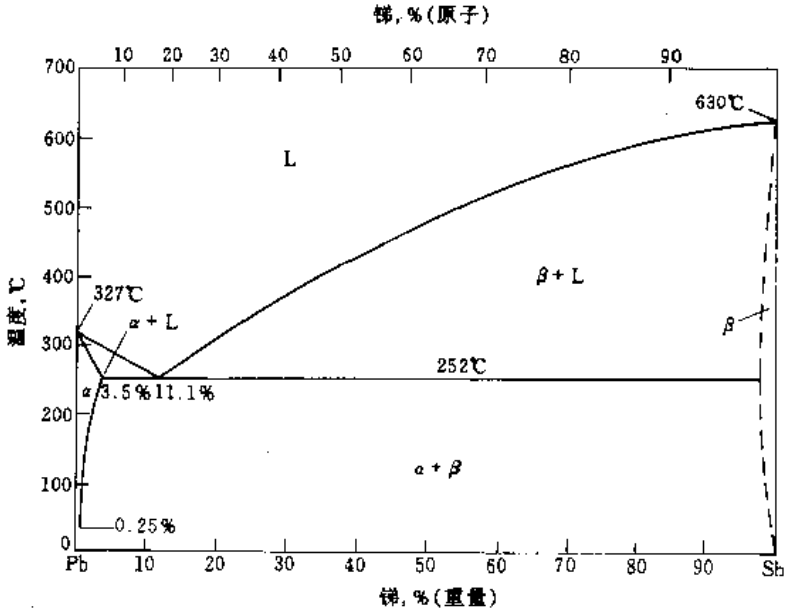



图1 铅-锑相图

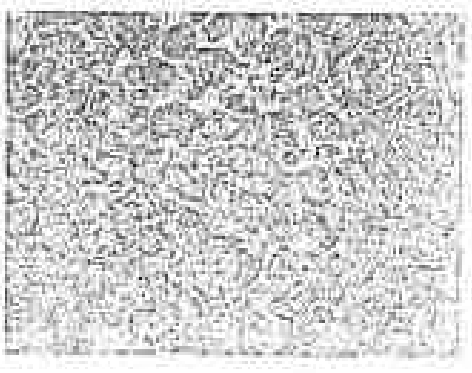


图 2　含 Sb 5%的铅锑合金的金相结构（放大倍数 160×）
白色：锑颗粒；黑色：铅基体

**表 2　铅-锑合金的性质**

| 性　质 | 1% Sb | 4% Sb | 6% Sb |
|---|---|---|---|
| 密度(20 C),g/cm³ | 11.27 | 11.04 | 10.88 |
| 凝固收缩率,% | 3.72 | 3.36 | 3.11 |
| 液相线温度,C | 320 | 299 | 285 |
| 固相线温度,C | 313 | 252 | 252 |
| 线热膨胀系数(20～100 C) ×10⁻⁶/C | 28.8 | 27.8 | 27.2 |
| 比热容(20～100 C) J/(g·C) | 0.131 | 0.133 | 0.135 |
| 热导率(0 C),W/(m·K) | 33.5 | 30.5 | 28.9 |
| 电阻率(20 C),μΩ·cm | 22.0 | 24.0 | 25.3 |
| 抗拉强度,MPa | 20.9 | 28.1 | 31.4 |
| 伸长率,% | 50 | 50 | 50 |
| 布氏硬度 | 7 | 8.1 | 10.7 |
| 弹性模量,GPa | 13.9 | | |
| 疲劳极限,MPa | 2.7 | 10.5 | 10.5 |
| 最小蠕变强度,MPa | | | |
| 0 C | 4.51 | 3.63 | 2.75 |
| 30 C | 2.45 | 1.47 | |
| 65 C | 1.08 | | |
| 铸造温度范围,C | 400～500 | 400～500 | 400～500 |

大型工业蓄电池、深度放电蓄电池和电动车辆蓄电池采用高锑(5～11%)合金。高锑不仅改善铸造性能，更重要的是与锑的共晶体会生成一种刚性的网状物，大大增加铸造栅极的硬度和刚度，有助于防止栅极长大，保留活性物质和从深度放电中回复。

传统的汽车蓄电池使用 4～6%的锑合金栅极。新的低充气或免维护蓄电池使用含锑 1.8～2.75%的合金。所有的铅酸蓄电池的搭接板及接头零件差不多都是用一种含 Sb 3%的铅合金生产的。在低维护和免维护的蓄电池中，前者将铅栅板的含锑量由 5%或更高减至 1.15～2.75%，由于铅内含锑降低而影响铅栅极的硬度问题，改用添加其他金属（主要是砷）来解决[3,4]。免维护的蓄电池系一种铅-钙合金，含 Ca 0.075%，其主要优点是装置可以密闭，在汽车中放置的位置不受限制（见铅-钙合金一节）。

汽车蓄电池可应用低锑（1.6～3.0% Sb）合金。Hybird蓄电池应用低锑(1.6～2.5%)合金作正栅极，而用不含锑的合金作负栅极，以减少或消除水的损失。

(2) 弹丸　锑不仅能改善合金的硬度和铸造性能，同时也可以提高熔融合金的表面张力，从而获得准确的球形。铅弹是用含锑 0.5～8%的熔融铅-锑合金通过容器内的小孔滴入水中的方法生产的。这种铅弹含有占锑量 20～30%的砷。砷可使熔融液滴在自由下落过程中变圆。锡和钙的存在会产生伸长的弹丸，因此，它们的量应严格控制在 0.0005%以下。直径小于 5.8mm 的弹头可直接从塔中滴入水中急冷。更大的弹丸就必须用模具铸造。

含锑 0.5～3.0%的铅-锑合金可用来生产铸造或旋锻弹丸。

(3) 电缆护套[5,6]　含锑 0.1～1.0%的铅-锑合金、铅-铜合金和铅-锡-砷合金能用来生产电缆护套。当要求护套强度高、抗震性能好时，就使用铅-锑合金。铅-锑合金是保护低绝缘电缆的最好材料，尤其是海底电缆的可靠性要求高，铅-锑合金护套尚无取代材料。通讯电缆一般用含 Sb 1%的铅基合金，动力电缆则用含锑-铋各 0.1%的铅基合金。锑的作用是增加合金的耐疲劳性，允许电缆卷曲、铺开和弯曲。根据试验，纯铅包皮在空中摆动 40 万周期后即失效，而含锑的包皮可经受 600 万周期的摆动。含锑 0.6%或更低的铅-锑合金可以连续挤压。挤压合金可以防油、防潮、并在长时间内保持柔韧性。含锑 1.0%的铅-锑合金能用作电缆接头的护套、易于焊接、有较大的抗挠强度。

(4) 阳极板　含锑 6～10%、砷 0.5～1.0%的铅合金可广泛用作铜、镍和铬的电积和电镀工业的阳极板。在使用过程中，铅-锑合金强度高，可在表面形成一层 $PbO_2$ 保护膜。在电流频繁换向时，铅-锑阳极板不会产生钝化现象。加入少量的砷，可提高合金的强度和抗挠曲或抗变形性能。

(5) 铅板、铅管和铅箔　铅-锑合金的塑性变形抗力小，易于承受各种压力加工成型，铸坯不用均匀化处理和加热，即可直接进行轧制、挤压或拉伸为建筑及其他工业上所需的板、带、管、棒和线材，也不需中间退火。一般用于压延铅板，作屋顶和化工设备衬里等材料时，含锑 6%或略低。这类合金具有优良的耐水、耐大气和耐化学腐蚀、特别是耐硫酸腐蚀的性能，因而广泛应用于化工、冶金和建筑等耐腐蚀设备。厚度为 0.025～0.0125mm 的铅-锑箔，用于防光、防潮和防辐射。

含锑 2～3%的用冲挤技术制造的铅-锑合金软管广

表3 印刷合金

| 方 法 | Sn,% | Sb,% | Pb,% | 液相线 ℃ | 固相线 ℃ | 布氏硬度 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 整行排练机铅字合金 | 4 | 11.5 | 84.5 | 243 | 239 | 22 |
| 电铸板用铅基压铸合金 | 3 | 3 | 94 | 299 | 245 | 14 |
| 铅板合金 | 5 | 14 | 81 | 256 | 240 | 23 |
| 单式自动排练机压铸合金 | 7 | 16.5 | 76.5 | 275 | 240 | 26 |
| 铸造铅字合金 | 14 | 24 | 62 | 318 | 240 | 32 |

表4 铅基轴承合金的成分和性质

| 组成,% | | | 固相线 ℃ | 液相线 ℃ | 抗压强度，MPa | | 布氏硬度 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Sn | Sb | Pb | | | 16℃ | 100℃ | 20℃ | 100℃ |
| 20 | 15 | 63.5 | 181 | 277 | 101.4 | 56.1 | 21.0 | 10.5 |
| 5 | 15 | 80 | 237 | 272 | 108.7 | 42.9 | 20.0 | 9.5 |
| 1 | 15 | 82.1 | 248 | 282 | | | 21.0 | 13.0 |
| 5 | 9 | 86 | 237 | 257 | 108.7 | 42.6 | 17.7 | 8.0 |

泛用于包装化工品、食品和医药品等。含锑8～12%的铅-锑合金用于制造耐酸釜和耐酸容器。含锑高达28%的铅基合金用于配制耐磨管嘴材料等特殊用途。

(6) 其他 锑还是铅和锡的一种重要合金元素，用来生产铅字合金、轴承和特殊铸造合金。这些合金一般含有11%或更高的锑。含锑高达10～12%的铅基合金可用于铸造装饰品或纪念品。含锑1～4%的铅基合金常用于机动车轮及其他设备的平衡锤，蓄电池-电缆夹头和特殊铸件。

## 2.2. 铅-锑-锡合金

铅-锑-锡合金在工业上有着广泛的用途，可以用作印刷合金、轴承合金、焊料、空心铸造合金、特殊铸造合金和装饰镀层合金。这些合金熔点低、硬度高，具有优良的热稳定性和液流性。

铅-锑-锡合金长期以来一直用作印刷合金。印刷合金通常含有11%以上的锑和3～14%的锡，余量为铅。它们熔点低，凝固范围窄，硬度高，在印刷中耐磨损，更重要的是印刷模具的细部轮廓清晰。几种印刷合金的成分和性质如表3所示。近年来，随着新型印刷技术的发展，铅字合金的应用显著减少。

铅-锑-锡合金具有硬度高、耐磨性好的特点，因而适合于制造轴承颈、轴承、轴瓦和套筒轴承。这些合金含Sb 9～15%、Sn 1～20%。此外这些合金还含有Cu和As，以进一步提高轴承的压缩、疲劳和蠕变强度。铅-锑-锡轴承合金列于表4中[7]。

铅-锑-锡合金在特种铸件和空心铸件方面的用途在不断扩大。特种铸件包括皮带扣环、纪念品、微型图形和凹型器皿。空心铸件是将合金注入一个模具内生产的。这个模具仅允许一定厚度的液体合金固化，多余的液体将被倾出，从而得到一个质轻的、空心的、细部特征明显的铸件。空心铸件的铅合金成分接近于共晶成分，含有Sb 11%、Sn 1%和As 0～0.5%。它的熔点低，可以允许在旋转铸造工艺中使用硅橡胶。

低锑(2～5%)、低锡(2～5%)铅合金可用作汽车车身焊接。含锑1～4%的特殊铅-锑合金可用作车轮平衡砝码、蓄电池电缆夹板和活动管道。

# 3. 铅-铜合金

铅-铜合金相图如图3所示。在326℃时，铅-铜系在含铜0.06%处有一个共晶点。在铅精炼厂，采用熔析脱铜仅能将铜除到大约0.08%，进一步脱铜需要采用其他方法。在20℃时，铜在铅中的溶解度降到0.007%以下。在含铜的铅基合金中，只有含铜小于0.1%的合金才有实际用途，如铅薄板、铅管、电缆护套、线材和其他铅制品。

化学工业经常使用含铜-铅合金，因为含有少量的铜可产生显著的晶粒细化作用，特别是在高温下可导致结构稳定和在高温下，合金具有良好的耐硫酸腐蚀能力。

## 3.1. 性 质

表5比较了含铜-铅和普通铅的机械性能。

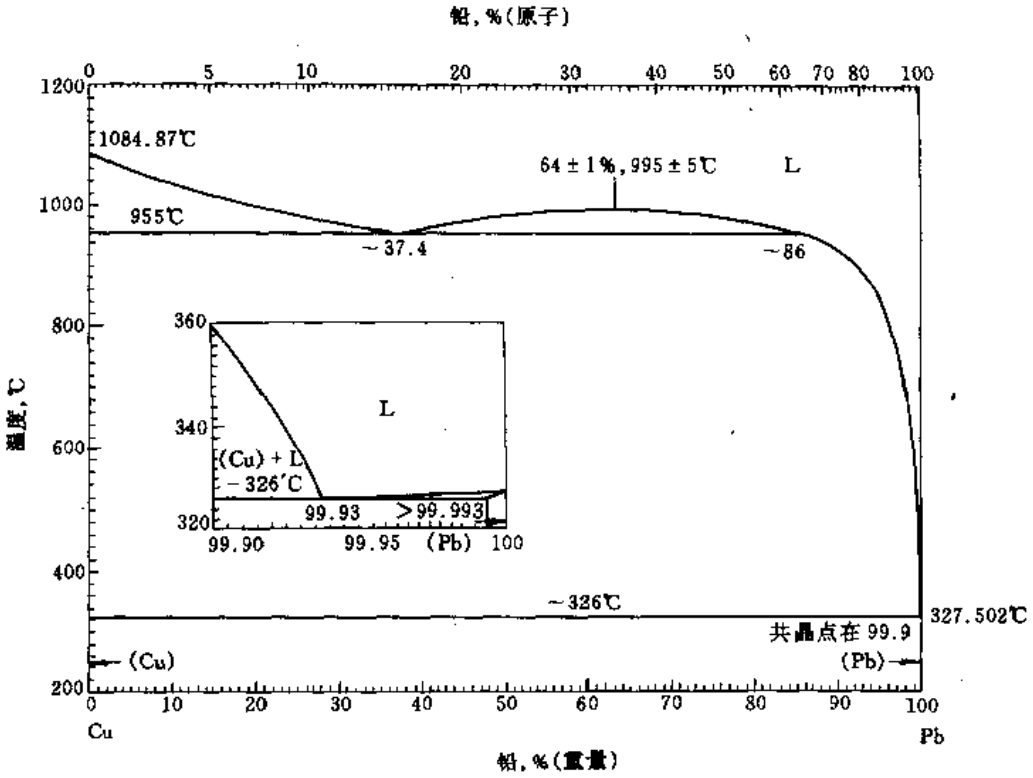



图 3　铅-铜系相图

**表 5　铅铜合金和普通铅的机械性能比较**

| 性　质 | 铜-铅合金 | 普通铅 |
|---|---|---|
| 极限抗拉强度，MPa | 16.7～19.6 | 11.8～13.2 |
| 伸长率，% | 50～55 | 55 |
| 在室温下的蠕变，%/h | | |
| 1.4MPa | $0.4\times10^{-5}$ | $5\times10^{-5}$ |
| 2.1MPa | $1.5\times10^{-5}$ | $3.5\times10^{-5}$ |
| 2.7MPa | $3\times10^{-5}$ | $11\times10^{-5}$ |
| 抗弯能力，弯曲次数 | 100 | 55 |
| $5\times10^{-7}$Hz 下的屈服负载极限，MPa | 4.2 | 1.8～2.7 |

表 6 列出了两种砂铸铅-铜合金的机械性能。

**表 6　砂铸铅-铜合金的机械性能**

| 性　质 | 30% Pb | 40% Pb |
|---|---|---|
| 抗拉强度，MPa | 55.8～62.8 | 52.3～59.2 |
| 50.8mm 长的伸长率，% | 6～8 | 6～8 |
| 抗压强度，MPa | 20.9 | 17.5 |
| 布氏硬度 | 23～33 | 20～30 |

含铜量为 38～87%的铅-铜合金用来制造轴承。这种合金的结构实际上是由近似为纯铅的液滴包围的纯铜树枝状晶体组成。铜可提高强度，而铅起着润滑剂的作用。高铜合金难于铸造。这是因为铜-铅合金在铸造时容易冷凝分析。

## 3.2.　用　途

接近共晶成分(0.06% Cu)的铅-铜合金可以用来生产板、管和线材，电缆护套和机械产品（如汽车和航空工业用轴承和轴瓦）。铅-铜合金是电力电缆工业的主要原材料，用来连续挤压生产电缆护套。具有有限凝固范围的近似共晶组成的铅-铜合金是生产连续的电缆护套的优良合金。挤压或卷轧的铅-铜合金内，铜微粒均匀地分布在铅基体中，从而抑制了晶粒长大，获得晶粒大小一致的金相组织。

铅-铜合金在硫酸或硫酸盐溶液中的耐腐蚀性比纯铅或其他铅合金好，尤其是在高温（170℃）下。均匀分布的铜微粒会产生局部微电池，铅为阳极，铜为阴极。铅的阳极腐蚀，会在合金表面形成一个不溶性硫酸盐保护膜，钝化铅表面，防止进一步侵蚀。由于铜微粒分布均匀，既使这层保护膜被破坏，新的保护膜也会迅速形成。

铅-铜合金还用来制作槽衬、酸除雾器的管子、硫酸或镀铬池的蒸汽加热管和屋顶铅护层。

## 4. 铅-钙合金

### 4.1. 铅-钙二元合金

铅-钙合金正在迅速取代铅锑合金的许多用途。过去，铅酸蓄电池工业大都采用含锑4～8%的铅基合金作栅极。由于铅酸蓄电池的自放电率与铅栅极中外来原子数成线性关系，故用含Ca 0.08%的铅-钙合金取代通常的铅-锑合金，并配备防止氧气进入的气孔塞，避免大气中的氧进入而造成负极的自放电，就可克服铅-锑合金蓄电池的弊端（见2. 铅-锑合金）。铅-钙蓄电池不需维护，失水量很小，有利于延长服务寿命[8]。

铅-钙合金广泛用于备用电源、潜水艇用和特殊密封的蓄电池。铅-钙合金蓄电池无需补水，因而可以密封。此外，铅-钙合金可用作电积阳极、电缆护套、轴瓦、特制船龙骨和铅合金带。

#### 4.1.1. 性 质

铅-钙二元系相图如图4所示[9]。当钙含量低于0.1%时，在凝固过程中，钙溶解在铅中形成α固溶体。而α固溶体具有熔点低、合金耐腐蚀性能好等特点。从金相结构分析证明：钙含量大于0.1%时，合金中的钙在晶界面处饱和，出现蜂窝状结构。所以，铅-钙合金中的钙含量一般应低于0.1%。

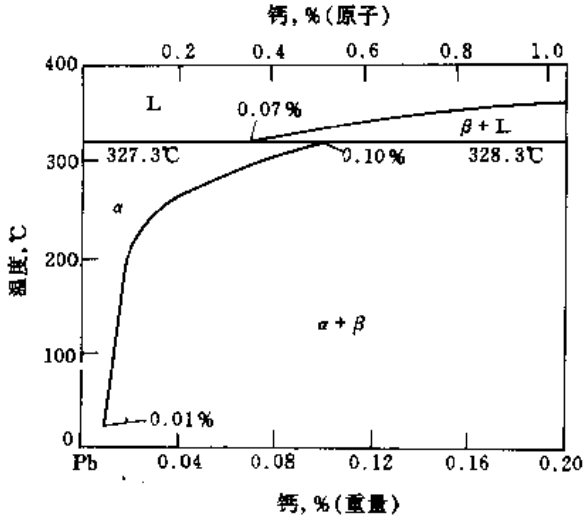



图4 铅-钙系相图

铅-钙合金表现出明显的时效硬化效应。最大硬度和抗拉强度通常出现在大约0.1% Ca处。铅-钙合金的强化是通过合金元素钙生成$CaPb_3$沉淀硬化来实现的。普通铅、铅-锑合金、铜-铅合金和铅-钙合金的机械性能比较如表7所示。

铅-钙合金还具有优良的电化学性能。从化学位来看，钙对铅处于负电位，锑对铅处于正电位（Ca、Pb、Sb的标准电极电位分别为－0.84V、－0.13V、－0.10V）。蓄电池充电时，Ca不会因充电而出现Ca迁移到阴极上的现象。Pb-Ca合金在阳极表面腐蚀过程中产生比β-$PbO_2$更易还原的α-$PbO_2$，因而提高了在Pb-Ca合金电极表面形成的$PbO_2$的活度。同时在腐蚀过程中生成的$CaSO_4$起着加强$PbO_2$层的作用。

表7 纯铅和铅合金的机械性能

| 性 质 | 纯铅 | 铅-0.06%铜 | 铅-1%锑 | 铅-0.04%钙 |
|---|---|---|---|---|
| 抗拉强度，MPa | 12.2 | 17.4 | 20.9 | 27.9 |
| 伸长率，% | 55 | 55 | 35 | 35 |
| 疲劳强度，MPa | 2.75 | 4.90 | 6.28 | 9.02 |

Pb-Ca合金具有较高的氢超电压，因而具有低的过充电析气速率。表现在充电过程中酸的浓度低得多。因此这样的蓄电池的壳体和活性材料的腐蚀减少、酸雾减少，对接线头和导电线路的腐蚀减轻、电池寿命延长。

钙是一种十分活泼的金属，因此，钙会从铅-钙合金中优先氧化，在常温或更高的温度下，Ca也与$N_2$生成氮化物。在工业铅-钙合金中，Ca的损失是不可避免的，但可以采取措施减少Ca的烧损，如在惰性气体保护下进行合金的熔制；用熔盐电解法生产合金；在Ca的保护剂作用下压Ca的方式来生产Pb-Ca合金等。

#### 4.1.2. 用 途

铅-钙二元合金的主要用途是用作大型固定式备用电源的蓄电池栅极。这些蓄电池使用含Ca 0.03～0.07%的合金。这种合金在应用中具有足够的强度。但是，采用铅-钙合金的主要目的在于蓄电池静置时不会自动放电，而且电解液中水分的损失很小。栅极具有大的晶粒，并可抑制长大。

二元铅-钙合金另一用途是用作电解沉积的阳极板[9]。这种用途正在不断扩大。铅-钙合金阳极的优点是在硫酸电解液内使用时，前者的表面形成了一层坚硬的$PbO_2$粘附膜，防止腐蚀，并大大降低了产物中的含铅量，这种铅-钙合金阳极一般含Ca为0.04～0.07%。

铅-钙合金还可以用来生产电缆护套、轴套和特殊铅合金带。

### 4.2. 铅-钙-铝合金

在铅-钙合金中加入铝能减少钙的损失[10]。铝能在熔融的铅-钙合金表面生成一个保护性的氧化层。即使将废料重熔，在有0.02% Al存在的情况下，钙含量也保持稳定。不含铝的合金钙的损失很快，而铝含量为0.03%的合金其钙含量的损失几乎可以忽略不计，如图5所示[11]。即使铝含量低于最佳含量，其氧化程度也低于不

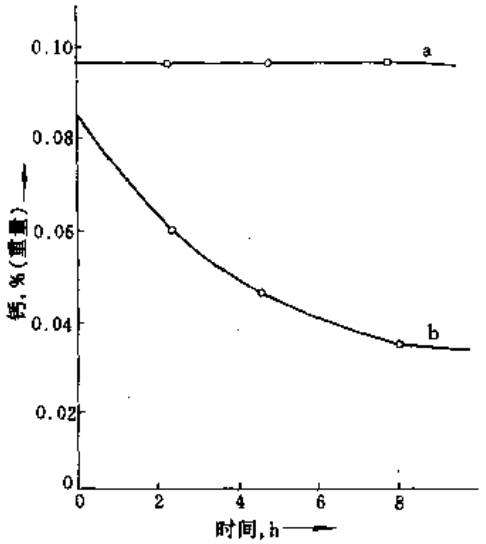



图 5　铝对钙损失的影响
a—含有 0.03% Al；b—不含 Al

含铝的合金。

铅-钙-铝合金的生产是用一种钙-铝母合金加入铅中即同时加入钙和铝[12]。用这种方法，可以准确控制钙-铝含量。也可以采用金属钙和铝的粒子压入法。

在美国，几乎所有的铅酸蓄电池的负极板栅都采用含钙（0.09～0.15%）和铝（0.015～0.03%）的铅合金制成。在日本、加拿大和欧洲，也是如此。在中国，铅-钙-铝合金的这种应用正方兴未艾。

## 4.3.　铅-钙-锡合金

往铅-钙合金中添加锡可以改善机械和电化学性质，铅-钙-锡合金现已成为制造避免维护蓄电池的铸造和锻造栅极的主要合金[13～15]。

铸造合金一般含有 0.01～0.11%钙和 0.3%锡，时效硬化非常快，晶粒结构微细，抗腐蚀。

锻造铅-钙-锡合金[16]的化学成分位于 Ca 0.04～0.07%，Sn 0.3～2.0%，$Pb_xSn_yCa$ 沉析物具有更大的强化作用，因此，锻造合金比铸造铅-钙-锡合金具有更高的机械强度，表现出更高的稳定性和抗蠕变性[17]。轧制的铅-钙-锡合金板已在一条自动生产线上用作汽车蓄电池栅极[18]。表 8 和表 9 分别表示了某些轧制的和铸造的铅-钙-锡合金的机械性能，同时分别与相应的铅-铜合金及铅-锑合金进行了比较。铸造铅-钙-锡合金的抗蠕变能力比轧制合金低。

由于铸造的和锻造的铅-钙-锡合金优良的机械性能，因此它们在电镀阳极和核辐射屏蔽材料方面的应用不断扩大。铅-钙合金阳极在应用中生成一坚硬的、粘附性强的 $PbO_2$ 膜，防止腐蚀，大大降低阴极中铅析出量。铸造铅-钙（0.03～0.09%）阳极因其强度低而易弯曲，且有铸造缺陷。锻造铅-钙-锡合金阳极已取代了许多铸造铅-钙阳极[19]。其优良的机械性能，均匀的晶粒结构，缓慢的腐蚀速度和没有铸造缺陷使得锻造铅-钙-锡合金阳极比其他铅合金阳极具有更长的寿命。

铅-钙-锡合金用作屏蔽材料，可以自身支撑，而无需钢筋支撑。

往锑或砷合金中加入钙会引起钙与锑或砷之间反应，生成锑化钙或砷化钙。一种合金被另一种合金污染通常会导致整批合金异常。此外，当含有砷化钙或锑化钙的浮渣浮向表面并受潮时，会产生剧毒的砷化氢或锑化氢。随着铅-钙合金用途的增加，在处理浮渣时，必须特别细心，谨防砷化氢或锑化氢中毒。

**表 8　轧制铅合金的机械性能**

| 性　质 | 0.06Cu | 0.06Ca | 0.04Ca～0.5Sn | 0.065Ca～0.7Sn | 0.06Ca～1.3Sn | 约 6Sb |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 抗拉强度，MPa | 17.4 | 32.8 | 48.8 | 62.8 | 69.6 | 30.6 |
| 屈服强度，MPa | 9.0 | 25.1 | 46.0 | 59.2 | 66.2 | 19.5 |
| 伸长率，% | 55 | 35 | 15 | 10 | 10 | 35 |
| 在 20.9MPa 下的失败时间，h | | 7 | 50 | 500 | 1000 以上 | 1.5 |

**表 9　铸造铅合金的机械性能**

| 性　质 | 0.06Cu | 0.06Ca | 0.04Ca～0.5Sn | 0.08Ca～0.3Sn | 0.08Ca～0.5Sn | 0.08Ca～1.0Sn | 6Sb |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 抗拉强度，MPa | 17.4 | 34.8 | 41.8 | 46.0 | 48.8 | 59.7 | 59.2 |
| 屈服强度，MPa | 9.0 | 24.3 | 27.9 | 34.8 | 38.2 | 46.0 | 55.8 |
| 伸长率，% | 55 | 30 | 15 | 20 | 15 | 15 | 15 |
| 在 20.9MPa 压力下失败的时间，h | | 10 | 30 | 50 | 100 | 850 | 1000 以上 |

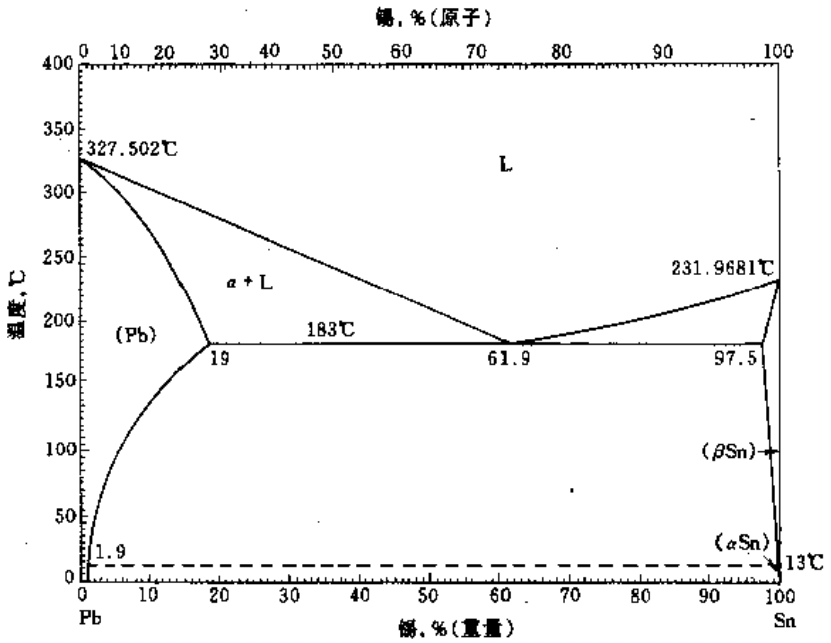



图6 铅-锡系相图

## 5. 铅-锡合金

继铅-锑合金之后，铅-锡合金是铅合金中第二重要的合金。

### 5.1. 性 质

铅与锡可以组成任意成分的合金。Pb-Sn 系相图如图6所示[1]。

铅-锡合金的强度和硬度随着锡含量的增加而增加，在共晶成分附近达到最大值。

### 5.2. 用 途

#### 5.2.1. 焊 料

铅-锡合金的主要用途是焊料。焊料中铅的成分范围从30～98%，余量为锡。含锡2%的铅-锡焊料用于焊接钢（锡）罐头的边缝。在这种合金中加入0.5%的银，可以明显提高压缩罐头所必需的抗蠕变强度。罐头盖里预加锡可允许使用低锡焊料。罐头的快速生产需要一种凝固范围非常窄的合金。

含Sn40～50%的铅-锡合金用作一般目的的焊接。含Sn 15～30%的铅合金用于制造汽车散热器和其他类型的换热器。一种含Sn 2.5%、Ag 0.5%的铅基合金可用于需要承受高温、高屈服强度和高蠕变强度的器件，如焊接换热器的连接件。含Sn 35～40%的焊料具有宽广的弹性范围，可用于焊接铅管接头。有时，加入0.5～2.0%的锑，以改善其机械性能。0.2～0.5%的锑可以防止低温下铅-锡焊料的相变（锡疫）。

一种成分为Sn 2.5%、Sb 5.25%、As 0.5%的铅基低锡焊料的熔化范围为240～291℃。在汽车装配中，它可用来焊接车身。这种合金比较便宜，使用中具有足够的粘结性。在进行维修时，合金用量很少。这时可选用一种含Sn 20～30%（余量为Pb）的合金。因为它具有更大的工作弹性范围，使用更加方便。

#### 5.2.2. 防 腐

铅-锡合金的另一个显著的用途是用作钢和铜的防腐膜层。镀镉钢是一种镀有15～20% Sn 的铅基合金的薄钢板。这些镀镉薄板可用作无线电和电视机机壳、屋顶层、燃料油箱、空气过滤器、石油过滤器、垫片（圈）、散热器元件、金属家具、槽和溜槽。镀镉钢板之所以得到应用不仅仅是因为它有防腐能力，而且是因为它易加工、成本低，具有良好的油漆基面。

在铜板上镀一层含Sn 4%的相似薄膜可用作建筑物的闪光面[20]。另一种通常含有50% Sn 的铅-锡合金可用作钢质和铜质电子元件的镀膜，达到防腐、表面光滑和容易焊接的目的。

## 6. 铅-银合金

### 6.1. 性 质

铅-银系相图如图7所示[1]。工业上仅使用低银-铅

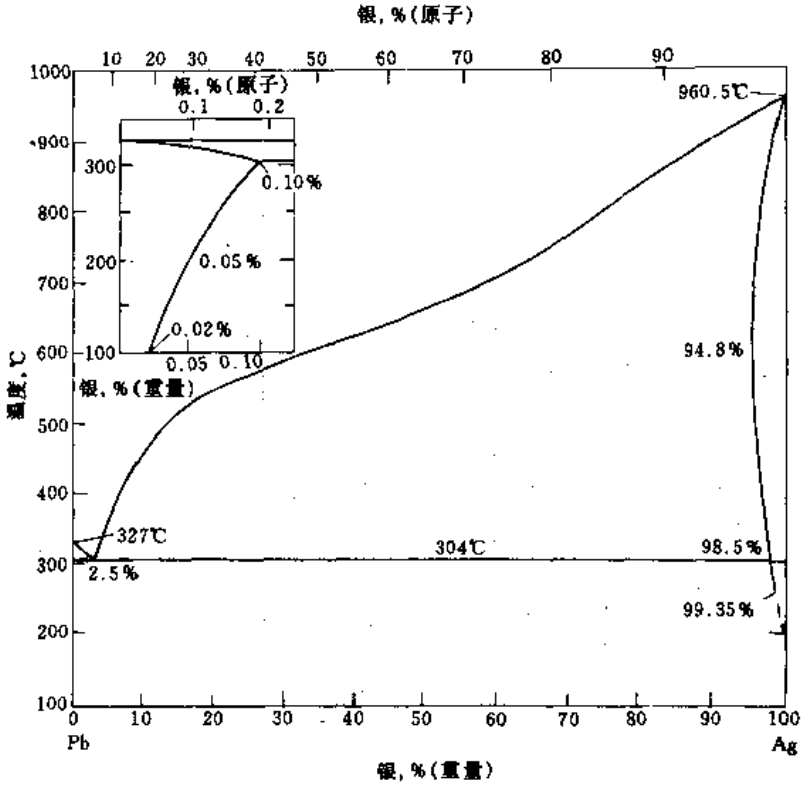



图 7　铅-银系相图

合金。银对铅具有增加其强度的效果，尤其在增加铅的抗蠕变强度方面特别显著[21]。铅-银合金在高温淬火时表现出明显的时效硬化现象。因此在大多数纯铅标准中，银被看成为一种杂质，其含量严格限制在 0.0025%以下。往铅内加入少量的银会产生高的结晶和晶粒长大的阻力。

## 6.2. 用　途

铅-银合金的主要用途是阳极板和高温焊料。商业应用的银-铅合金的含银量都小于 6%。含 Ag 0.75～1.25%的铅合金在锌和锰的电积过程中用作不溶性阳极。有些锌精炼厂已把阳极中的银含量降到了 0.25%。在锌电积中，还使用 Pb-Ca-Ag 阳极。银可以促进在阳极表面上生成一层非常硬的、高密度的、导电性好的 $PbO_2$ 膜，银还可降低阳极上氧气的析出电位，从而降低阳极的腐蚀速度，减少阴极含铅量。Pb-Sb-Ag 合金阳极在电子工业中用于生产薄铜箔。Pb-Ag（2%）、Pb-Ag（1%）-Sn（1%）和 Pb-Sb（6%）-Ag（1～2%）合金可用作阳极，对在淡水、微咸水或海水中的钢管和钢结构件提供阴极保护。

铅酸蓄电池的阳极板栅也可加入少量（0.005～0.05%）的银，以降低腐蚀速度。

铅-银合金广泛用作软性焊料。这些焊料含有 1～6%的银，大多数小于 2.5%。铅-银焊料比传统焊料具有更窄的凝固范围和更高的熔点（304℃）。含 Ag 2.5%或更低的焊料既可作二元合金用，也可以加入 0.5～2%的 Sn 作三元合金用。铅-银焊料具有优良的防腐性能，可用于高温高压冷却系统中换热器的焊接。铅-银焊料的化学成分表列于 ASTM B—32—87（焊接合金）中[22]。

## 7. 铅-碲合金

铅-碲合金具有合金元素含量最少，而机械性能较高的特点。铅-碲合金用于生产管材、板材、核反应堆的屏蔽材料和电缆护套。含碲 0.035～0.10%的铅合金通常还含有 0.03～0.08%的铜。

含碲 0.06%的冷轧铅合金常常可以得到最大的抗拉强度 25～30MPa。高的机械强度、优良的抗蠕变性能和低合金元素含量已使得铅-碲合金成为核辐射屏蔽的主要材料，如核潜艇屏蔽材料。这种合金具有自我承重能力，不会产生二次辐射。

锻造或挤压铅-碲合金（0.035～0.10% Te）会产生非常微细的晶粒。加入铜或银可以阻止晶粒长大，保持细微的晶粒尺寸。铅-碲合金用作电缆护套，具有良好的屈服性能和微细的晶粒尺寸。由于碲对密封铅酸蓄电池而言是一种抑制剂，因而用于这个目的的铅和铅合金的碲含量要严格控制在 2ppm 以下。

化合物 PbTe 可用作一种半导体。

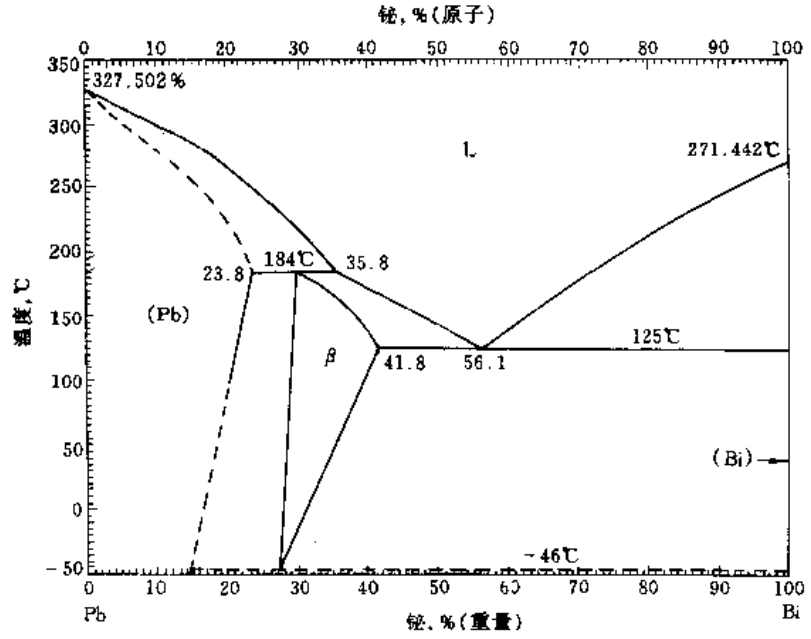



图8 铅-铋系相图

## 8. 其他合金

### 8.1. 铅-锶合金

铅和锶的合金，主要以多元合金的形态应用于工业。Pb-Sr-Sn 合金正在用于避免维护蓄电池栅极[23]。这种合金含有 0.05～0.3%的 Sr 和 1%的 Sn。在这种合金内还加铝，以防止锶的氧化损失[24]。

铸造 Pb-Sr-Sn 合金与 Pb-Ca-Sn 合金相比，强度更大，时效硬化更快，从而提高了薄栅极的加工速度。

Pb-Sr-Sn 合金还用作电积阳极。锶还用作某些时效硬化的铅轴承合金的合金化元素。

### 8.2. 铅-砷合金

铅-砷合金用于电缆护套和铅弹制造。往铅中加砷具有硬化作用。采用均匀化处理，把砷完全加入到与铅形成的固溶体中，然后用水淬火，增加其硬度。

### 8.3. 铅-铋合金

铅-铋二元相图如图 8 所示[25]。

铋对铅的机械性能影响很小，但在增加再结晶作用方面有强烈的作用，而不会产生剧烈的晶粒长大。除铅-钙合金外，通常认为不必要将铋作为铅合金中的一种杂质而将其含量控制到非常低的水平。

铅-铋合金在玻璃-金属焊接中具有明显的湿润性能。少量铋还可加入到用于生产电缆护套的铅砷铝合金和某些铅基巴氏轴承合金中。但是，铋作为一种合金元素的主要价值在于制造熔点范围为 50～327 C 之间的二元和四元合金。

### 8.4. 铅-镉合金

镉有降低铅合金熔点的作用，可用来生产熔点低到 145 C 的低熔点 Pb-Sn-Cd 焊料，镉是许多铅易熔合金中的重要元素。

### 8.5. 铅-铟合金

铅-铟合金的主要用途之一是轴承的表面层。铟的电镀层经热处理之后，使得铟扩散到铅内，从而在润滑剂接触时获得良好的屈服强度和防腐性能。铅-铟合金还用来焊接玻璃。

### 8.6. 铅-锂合金

铅-锂合金和铅-锂锡合金已建议用作蓄电池电池合金。因为它们具有快速的时效硬化效应和很高的机械强度，但尚怀疑有晶粒边界腐蚀。含有 Sn、Ba 和 Ca 的铅-锂合金已用作轴承。这些合金熔点高，在高温下可维持其机械性质和稳定性，因而特别适宜于制造轴承。加入铝可以防止氧化，允许在高温下铸造而不会氧化。

### 8.7. 易熔合金

见铋和铋合金。

## 参考文献

[1] Hansen, M., "Constitution of Binary Alloys", McGraw Hill Book Co., New York, 1958.

[2] 赵天从著，《锑》，32～34页，冶金工业出版社，北京，

1987年。
[3] Heubner, V., Veberschaer, A., "Proc. 5th. Intl. Conf. Lead", p. 59, Lead Development Association, London, 1974.
[4] Prengaman, R. D., "Summary Transcript of 1977 Annual Meeting", p. 121, IBMA, Largo, Fla., U. S. A., 1977.
[5] 何英凤，株冶科技，**19**(2)，89～96(1991)。
[6] 龚明鸣、刘刚、胡立新，株冶科技，**19**(2)，97～104(1991)。
[7] Lead Industrial Association, "Lead in Modern Industry", New York, 1952.
[8] 龙秀全、龙杏仁、黄履端，株冶科技，**16**(1)，47～52(1988)。
[9] Adeva, P., Carnana, G., Aballe, M., Torralba, M., *Mat. Sci. Eng.*, **54**, 229～326(1982).
[10] US 3920473(1974), Sims, R. I. (Lucas.).
[11] Prengaman, R. D., in Bullock K., Pavlov, D. (eds), "Advances in Lead Acid Batteries", p. 201, The Electrochemical Soc., Pennington, NJ, U. S. A., 1984.
[12] US 4439398(1984), Prengaman, R. D. (RSR Corp.).
[13] Rose, M. V., Young, J. A., "Proc. 5th. Intl. Conf. Lead", p. 37, Lead Development Association, London, 1974.
[14] Prengaman, R. D., "Paper Presented at Full Meeting of the Electrochemical Society", Las Vegas, Nev., 1977.
[15] *Lead Power News*, **10**, 16(1978).
[16] US 3953244(1976), Prengaman R. D. (St. Joe Minerals Corp.).
[17] St. Joe Minerals Corp., "Wrought Lead-Calcium—Tin Alloys", Bulletin, New York, 1976.
[18] US 3891459 (1975), McCartney C. P., Willman, N. L. (Delco Remy Div. of General Motors).
[19] Prengaman, R. D., in Robinson, D. L., James, S. E. (eds), "Anodes for Electro Winning", p. 49, TMS-AIME, Warrendale, PA, U. S. A., 1984.
[20] ASTM, "Annual Book of ASTM Standards", sec. 2, vol. 02, vol. 04, Philadephia, PA., U. S. A., 1988.
[21] Heubner, U., Reinert, M., "Effect of Small Silver Contents on the Characteristics of Lead", in "Lead, 80, 7th International Lead Conference", pp. 247～250, Lead Development Association, Madrid, 11～14, May, 1980.
[22] Caldwell, T. W., Sokolov, U. S., *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 972(1976).
[23] Bagshaw, N. C., *J. Power Sources*, **2**, 337(1977～1978).
[24] Weinstein, C. E., Pierson, J. R., *Power Sources*, **7**, 245～251(1979).
[25] Pekka Taskinen等著，王辉译，中国铋信息，**22**，1～9(1994)。

## 基本参考文献

1. Blaskett, D. R., Boxall, D., "Lead and Its Alloys", pp. 71～151, Ellis Horwood Limited, Chichester, West Sussex, England, 1990.
2. Hofmann, W., "Lead and Lead Alloys", pp. 25～319, Springer Verlag, New York, 1970.
3. Smith, J. F., Kubalak, R. R., "Metals Handbook", 9th ed., vol. 2, p. 493, ASM International, Metals Park, Ohio, U. S. A., 1979.
4. Hack, C. H., "Lead Alloys", in "ECT", 1st ed., vol. 8, pp. 253～266, National Lead Company, U. S. A., 1970.
5. Hack, C. H., "Lead Alloys, Lead Utilization", in "ECT", 2nd ed., vol. 12, pp. 247～266, National Lead Company, U. S. A., 1975.
6. Hiscock, S. A., "Lead and Lead Alloys for Cable Sheathing", pp. 27～296, Ernest Benn Limited, London, 1961.

qianhuahewu

# 铅化合物　Lead Compounds

朱骥良　上海铬黄颜料厂


**1.　概述** …… 936
**2.　无机化合物** …… 936
2.1.　铅卤素化合物 …… 936
2.1.1.　二价化合物 …… 936
2.1.2.　四价化合物 …… 937
2.2.　氧化物和氢氧化物 …… 937
2.2.1.　一氧化铅 …… 937
2.2.2.　二氧化铅 …… 938
2.2.3.　三氧化二铅 …… 938
2.2.4.　四氧化三铅 …… 938
2.2.5.　氢氧化铅 …… 939
2.3.　硫化物、硒化物、碲化物 …… 939
2.3.1.　硫化铅 …… 939
2.3.2.　硒化铅 …… 940
2.3.3.　碲化铅 …… 940
2.4.　硫酸盐 …… 940
2.4.1.　硫酸铅 …… 940
2.4.2.　碱式硫酸铅 …… 940
2.5.　硝酸铅 …… 941
2.6.　碳酸盐 …… 942
2.6.1.　碳酸铅 …… 942
2.6.2.　碱式碳酸铅 …… 942
2.7.　硅酸盐 …… 942
2.7.1.　硅酸铅及二硅酸铅 …… 942
2.7.2.　碱式硅酸铅 …… 943
2.8.　铅酸钙 …… 943
2.9.　其他无机化合物 …… 943
2.9.1.　砷酸铅及亚砷酸铅 …… 943
2.9.2.　叠氮化铅 …… 943
2.9.3.　偏硼酸铅 …… 943
2.9.4.　氰化铅 …… 944
2.9.5.　碳氮化铅 …… 944
2.9.6.　磷酸铅及亚磷酸铅 …… 944
2.9.7.　硫氰酸铅 …… 944
2.9.8.　锑酸铅 …… 944
2.9.9.　铬酸铅 …… 944
2.9.10.　钼酸铅 …… 944
2.9.11.　钛酸铅 …… 944
2.9.12.　钨酸铅 …… 945
2.9.13.　钒酸铅 …… 945
2.9.14.　锆酸铅 …… 945
**3.　有机化合物** …… 945
3.1.　有机酸盐 …… 945
3.1.1.　乙酸铅盐类 …… 945
3.1.2.　苯甲酸铅 …… 946
3.1.3.　2,4,6-三硝基间苯二酚铅 …… 946
3.1.4.　邻苯二甲酸铅 …… 946
3.1.5.　三碱式顺丁烯二酸铅 …… 947
3.1.6.　铅金属皂类 …… 947
3.2.　有机铅化合物 …… 947
3.2.1.　四乙铅 …… 948
3.2.2.　四甲基铅 …… 949
3.2.3.　四甲基铅和四乙铅的重排物 …… 950
**4.　规格与分析方法** …… 950
4.1.　规格 …… 950
4.2.　分析方法 …… 951
**5.　毒性、安全与环保** …… 951
**6.　贮存和运输** …… 953
**7.　经济概况** …… 953
**参考文献** …… 953

## 1. 概 述

铅 [7439-92-1]，在元素周期表中属第六周期第ⅣA族，是银白色的展性弱延性强的软金属。在自然界，铅主要存在于方铅矿中，以硫化铅（PbS）为主要组成，常同少量的银、铜、锌共生。世界上几乎所有的铅均由方铅矿提炼而得。中国铅矿已探明的储量居世界前列。

金属铅在空气中表面可形成一层氧化铅及碱式碳酸铅薄膜，失去银白色的金属光泽，长期存放的铅锭表面呈灰暗色。铅可溶于硝酸及乙酸。

大部分无机铅化合物均以氧化铅为基本原料制取。其制造方法基本上有3种：①氧化铅或氢氧化铅或碳酸铅加水成浆，再同酸类反应生成相应的铅盐；②可溶性铅盐的水溶液同酸类或其可溶性盐类反应，生成溶解度甚小的铅化合物沉淀而析出；③氧化铅同其他氧化物如$B_2O_3$、$SnO_2$、$TiO_2$进行高温熔融，可得相应的硼酸铅、锡酸铅及钛酸铅等化合物。

四价的铅化合物可用铅经过强氧化作用而制得，如用铅制成的金属阳极板经电解氧化可生成二氧化铅$PbO_2$；以氧化铅经高温煅烧，能生成四价的四氧化三铅（$Pb_3O_4$或$PbO_2 \cdot 2PbO$）；铅的二价化合物的溶液，以强氧化剂氯的水溶液进行氧化，可生成二氧化铅$PbO_2$。四价铅化合物不太稳定，常易水解而成为二价铅析出。

铅的碳酸盐、硫酸盐、硝酸盐和卤化物均为白色或无色，只有碘化物呈黄色。绝大部分的铅盐如硫酸铅、碳酸铅、铬酸铅、磷酸铅、钼酸铅和硫化铅均难溶于水，能溶于水的只有硝酸铅、乙酸铅和氯酸铅等数种。此外，铅化合物中的一些碱式盐及复合盐类，也都难溶于水。

铅的无机化合物的晶型有单斜、方斜、正方等数种，一些铅化合物可以随温度等条件的变化从一种晶型转变为另一种晶型。例如α型PbO是正方晶型，呈红色，在300℃左右变为β型PbO，是方斜晶型，呈黄色。铬酸铅的晶型在室温条件下，由于pH值、沉淀时间、过量物质的影响，从方斜晶转变为单斜晶型。二价铅的无机化合物同碱土金属化合物的晶型常是相同的，如铅的碳酸盐、硝酸盐、硫酸盐同钙、锶、钡的相应化合物常是同一晶型。

铅的有机化合物可分成两大类：一类为有机铅盐类，这是属于有机酸同铅所形成的盐类，性能同无机铅盐十分相似，如乙酸铅同硝酸铅就具有相似的性能，均易溶于水。另一类为铅有机金属化合物，它具有一个碳原子直接同一个铅原子结合的化学结构，属有机金属化合物的一类，具有一般有机化合物的特性，如四甲基铅$(CH_3)_4Pb$、四乙铅$(C_2H_5)_4Pb$等。这类铅有机金属化合物总量颇多，而且尚有相当数量新的铅有机金属化合物不断从实验室试制出来[1]，但在工业上有实用价值的仅为用作汽油抗震添加剂的数个品种。这类化合物新的用途有待于逐步开发。

所有的铅化合物都是有毒的。铅化合物能为人体所吸收而积累于各部位，引起急性或慢性的铅中毒，这在毒理学研究中已得到充分的证实。铅有机金属化合物易为皮肤直接吸收，造成严重中毒。因此在制造或使用各种铅化合物时应注意劳动保护，同时在生产中必须严格控制铅化合物在大气及水域中的排放量，使其符合环保法规的严格规定，以保护环境。

## 2. 无机化合物

铅的无机化合物有卤素化合物、氧化物、硫化物、硫酸盐、硝酸盐、碳酸盐、硅酸盐等。红丹（四氧化三铅）、铅白（碱式碳酸铅）均为古老的颜料品种，曾是涂料用的主要颜料，但近数十年来，由于铅的毒性问题，有些颜料的分类法已不再将这两个品种列入颜料品种之中，仅保留毒性较低取代尚有困难的铅铬黄（铬酸铅）和钼铬红（钼酸铅、铬酸铅）[2,3]。此外过去曾用作颜料的铅酸钙和碳氮化铅也不再列入颜料品种之中。

### 2.1. 铅卤素化合物

铅卤素化合物可分二价及四价化合物两类，二价化合物主要有氟化铅 [7783-46-2]，$PbF_2$；氯化铅 [7758-95-4]，$PbCl_2$；溴化铅 [10031-22-8]，$PbBr_2$；和碘化铅 [10101-63-0]，$PbI_2$。四价化合物主要有四氟化铅和四氯化铅。

#### 2.1.1. 二价化合物

铅的二价卤素化合物的主要物理性质列于表1。

表1 二价铅卤素化合物的主要物理性质[4]

| 性 质 | $PbF_2$ | $PbCl_2$ | $PbBr_2$ | $PbI_2$ |
|---|---|---|---|---|
| 分子量 | 245.21 | 278.12 | 376.04 | 461.05 |
| 颜色 | 白 | 白或无色 | 白 | 黄 |
| 熔点，℃ | 855 | 501 | 373 | 402 |
| 沸点，℃ | 1290 | 950 | 916 | 954 |
| 密度，g/cm³ | 8.24 | 5.85 | 6.66 | 6.16 |
| 溶解度，g/100ml $H_2O$ | | | | |
| 0℃ | | 0.673 | 0.455 | 0.044 |
| 20℃ | 0.064 | 0.99 | | 0.063 |
| 100℃ | | 3.34 | 4.71 | 0.41 |
| 晶体结构 | 斜方 220℃转正方 | 斜方 | 斜方 | 六方 |
| 在其他介质中的溶解性 | $HNO_3$（溶） | HCl（微溶） | KBr（溶）$NH_4OH$（微溶）乙酸（溶） | KI（溶）NaOH（溶） |

二价铅卤素化合物一般以碳酸铅或氢氧化铅加入

HX(卤酸)而制成。

$$Pb(OH)_2+2HX \longrightarrow PbX_2+2H_2O$$

也可以硝酸铅或乙酸铅同卤化物进行复分解反应而制得[5]。

$$Pb(NO_3)_2+2KX \longrightarrow PbX_2+2KNO_3$$

此外也有用置换的方法制造溴化铅的。

$$PbI_2+2Br \longrightarrow PbBr_2+I_2$$

碘化铅用碘蒸气同氮气混合在高温条件下同铅直接反应制得。

氯化铅可用作制造甲基吡啶的催化剂，也有用作还原剂，用于制造显像管用的荧光粉的组成材料，制造特种玻璃，玻璃上化学镀镍的活化剂，制作为红外反射的玻璃镀层等。

氯化铅的用途较广，是制造铅有机金属化合物的基本原料[6]，也有用作催化剂、阻燃剂、助熔剂等。特殊用途有作镁-氯化铅海水电池的负极[7]，制作砷化镓的整流接头[8]，尼龙-66的线涂层[9]，去除气体中的臭氧及硫化氢的气固相反应洗涤器[10]，用作光敏剂以制作印刷电路板[11]。在20世纪40年代，曾广泛地作为硝酸铅的代用品制造铅铬黄以节省硝酸[12]。

溴化铅有光敏作用，在光的作用下能慢慢分解而析出铅，因此用在照相技术中。溴化铅还用作催化剂[13]、塑料的无机填料、阻燃辅助剂和用于配制合金焊接用的水浆型焊接膏[14]。

碘化铅也有光敏作用，在180℃可在绿色光下分解，因此可在碘化铅的薄层上记录光的影像，并在照相技术中得到应用[15,16]。碘化铅可作汞碘弧灯的材料、热电材料[17,18]，配制润滑脂[19]，制作电敏记录纸[20]，以及作为制作远红外滤光片的材料。碘化铅也用于电镀青铜色和着色金属，以及用于生产四乙基铅(四乙铅)。

### 2.1.2. 四价化合物

四价铅的卤素化合物，主要是四氟化铅 $PbF_4$ 和四氯化铅 $PbCl_4$，它们均有强氧化能力，并可形成一些复盐，如 $(NH_4)_2PbCl_6$ 及 $Na_2PbF_6$ 等等。

四价铅卤素化合物的主要物理性质如表2所示。

表2　四价铅卤素化合物的主要物理性质[21]

| 性　质 | $PbF_4$ | $PbCl_4$ |
|---|---|---|
| 分子量 | 283.31 | 349.01 |
| 颜色和状态 | 白色 | 黄色油状发烟液体 |
| 熔点，℃ | 约600 | −15 |
| 沸点，℃ | | 105爆炸 |
| 密度，g/cm³ | 6.7 | 3.18(0℃) |

四氯化铅及四氟化铅均极易水解而转为棕色的二氧化铅。

四氯化铅可用二氯化铅通氯进行氧化而制得。四氟化铅则以二氟化铅与二氧化碳或氮气稀释的氟气在300℃反应而制得。

四氟化铅曾用作烃类化合物的氟化剂以制成含氟的烃类化合物[22]。

## 2.2. 氧化物和氢氧化物

铅的氧化物有一氧化铅 PbO、二氧化铅 $PbO_2$、三氧化二铅 $Pb_2O_3$ 和四氧化三铅 $Pb_3O_4$。铅的黑色氧化物(黑铅粉)的通式为 $Pb_2O$，但实际上组分并不是固定的，一般含有未经氧化的粉状金属铅和一氧化铅，一氧化铅的含量在60～80%之间。

铅的氢氧化物以 $Pb(OH)_2$ 为主，可用于制造其他铅化合物，其本身也有一定的工业用途。

### 2.2.1. 一氧化铅

一氧化铅[1317-36-8]，PbO，俗称黄丹，又称密陀僧。一氧化铅是一种较重要的铅化合物，用途较广，并是制造其他铅化合物的基本原料。

(1) 性质　一氧化铅有 $\alpha$ 及 $\beta$ 两种晶型，$\alpha$ 晶型可以在489℃时转变为 $\beta$ 晶型，两种晶型的物理性质见表3。

表3　不同晶型PbO的物理性质[23]

| 性　质 | $\alpha$ 型 | $\beta$ 型 |
|---|---|---|
| 颜色 | 微红色 | 黄色 |
| 晶型 | 四方晶 | 斜方晶 |
| 密度，g/cm³ | 9.53 | 9.6 |
| 熔点，℃ | 489(转变为 $\beta$ 型) | 897(熔化前升华) |
| 分解温度，℃ | | 1472(加 $O_2$ 压可防止) |
| 溶解度(25℃) g/L $H_2O$ | 0.0504 | 0.1065 |

一氧化铅是两性化合物，可溶于酸类或碱类，溶于酸中即形成相应的铅盐，溶于碱中可形成含铅酸离子 $PbO_2^{2-}$ 的化合物。

一氧化铅的毒性较大，毒性半数致死量 $LD_{50}$ 鼠皮下注射为430mg/kg[24]。

(2) 生产方法　一氧化铅的工业生产方法以熔融的铅在高温条件下同空气中的氧反应制得。

$$2Pb+\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow Pb_2O$$

$$Pb_2O+\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow 2PbO$$

生产方法可分为岛津式铅粉制造黄丹和巴尔顿式制

造黄丹两种。岛津式制造法同该法生产红丹相似，但生产工序只有熔铅、铅粉磨制、黄丹焙烧和成品粉碎包装 4 步。将金属铅熔化后铸成铅粒，置球磨中，靠铅粒的相互摩擦撞击而成为铅粉。在铅粉磨制时应掌握铅粉颜色带黑，黑铅粉送入已预热至 300℃的马弗炉内，升温至 600℃左右，炉内可出现自燃现象，控制至符合成品规格后出炉，焙烧结束后冷却并进行粉碎包装[25]。所谓巴尔顿法实际上是负压高温抽铅粉的方法，铅经过熔融，流入氧化锅中，在高温（约 380～400℃）条件下，铅通过表面氧化和搅拌，形成含有 15～20%金属铅，其余为氧化铅的细粉，由负压风机抽送入旋风分离器，收集铅粉，此粉再送入带有螺旋输送机的氧化炉，在 600℃高温进行深度氧化，可制得含 PbO 99%的 β 型一氧化铅[26]。

岛津式生产方法的磨粉球磨机比较笨重，已逐步由设备较为轻巧的巴尔顿法所取代。近年来该法又有新发展，在加强控制氧化锅的氧化条件，采用连续加铅和加快搅拌速度，使铅的氧化度一次即达 99%，可以去掉二次氧化用的氧化炉，使生产效率大大提高。

生产出来的氧化铅在旋风分离器和布袋集尘之后，尾气中 PbO 含量常超过国家规定的排放标准，再经素瓷管过滤器或超细纸质过滤器则可以达到排放标准。

（3）用途　氧化铅的主要用途是制造铅酸蓄电池的电极板。此外也用于制造光学、电气、电子用的玻璃及瓷器。如含有氧化铅的铅玻璃，熔点低、折射率大，可制成玻璃工艺品、显像管及防辐射玻璃，有些铅玻璃的 PbO 含量可高达 24%。在制造瓷釉及搪瓷料时，氧化铅同二氧化硅等配料转化为不熔性的玻璃料。在橡胶工业中用作硫化剂的配料。涂料工业中用作铅干燥剂。制造醇酸树脂时，作为醇解的催化剂，氧化铅是制造铅铬黄、钼铬红的主要原料，同时也用于生产其他铅盐类化合物[27]。氧化铅本身也是一种黄色颜料（CI 77577）。它还可作为有机合成中的中和剂，高温润滑剂的配合物。中国传统的用途是生产金生粉，又名“大生”。金生粉在中国生产已有数百年历史，其中 PbO 含量在 85～90%，其余为 10%左右的黄土。用于熬炼桐油、光油、洪江油或药膏的干燥剂，某些传统工艺现在仍有使用[28]。

### 2.2.2. 二氧化铅

二氧化铅 [1309-60-0]，$PbO_2$，是一种棕黑色的晶体粉末，其结构式为：O═Pb═O。自然界以块黑铅矿形式存在。它有两种晶型，α 型是方斜晶，β 型是金红石晶。加热至 290℃开始分解并放出氧，先形成 $Pb_2O_3$，后成 $Pb_3O_4$，最后高温成 PbO。密度为 9.375g/cm³。不溶于水，微溶于乙酸或乙酸铵溶液，能溶于盐酸并放出氯，能溶于碘化钾溶液并使碘析出。浓硫酸与二氧化铅加热则放出氧：

$$2PbO_2+2H_2SO_4 \longrightarrow 2PbSO_4+2H_2O+O_2$$

三氧化铅可溶于热的氢氧化钠溶液中，生成高铅酸盐，同氢氧化钾热熔则生成高铅酸钾 $K_2PbO_3$。

生产方法以氧化法为主，工业上以四氧化三铅在碱性的糊状物中用氯气或次氯酸钠进行氧化，产生结晶沉淀，再经水洗、过滤和干燥。还可用乙酸铅或硝酸铅溶液加入氢氧化钠，在碱性条件下以次氯酸钙或次氯酸钠在加热沸腾条件下进行氧化，生成二氧化铅，经水洗，并加入 20%硝酸以去除钙及铅等杂质，再经水洗、过滤、干燥即得成品。

另一方法用四价铅盐如四乙酸铅经过水解得活性较高的二氧化铅。

电解铅盐溶液制备二氧化铅的电极，在酸性溶液中 $PbO_2$ 的标准电极电位是 1.455～1.685V[29]。

二氧化铅具有导电性能，在铅蓄电池中作为正极板的活性物质。可用于高压避雷器及制造导电漆[30]。以二氧化铅制成的电极是铂电极的良好替代品。二氧化铅的氧化能力极强，常用于制造合成染料或作为有机合成中的氧化剂。此外，还用于制造火柴、焰火及液态聚合硫化物等[31]。

### 2.2.3. 三氧化二铅

三氧化二铅 [1314-27-8]，$Pb_2O_3$，为桔黄色的无定形粉末。不溶于水，但遇浓的盐酸或硫酸则能分解并释出氯或氧。在稀酸溶液中反应生成相应的铅盐和二氧化铅。在 370℃时转化为 $Pb_3O_4$，530℃时分解为 PbO。

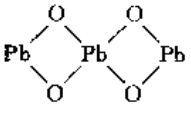
三氧化二铅是以二氧化铅为原料经水热离解法制得[32]。

三氧化二铅可以用作氧化催化剂，以处理尾气中的一氧化碳，也可作为催化剂用于制造内酯。可作氯丁橡胶的硫化促进剂[33]。用于制造阻燃的聚酯塑料[34]。它也是一种颜料（CI 77579）。

### 2.2.4. 四氧化三铅

四氧化三铅 [1314-41-6]，$Pb_3O_4$，俗称红丹、光明丹，在古代即有生产，当时以铅白（碱式碳酸铅）煅烧而成，以后改以金属铅为原料，工业规格的红丹在以前 $Pb_3O_4$ 含量只有 85%，后提高至 90～97%，当代生产的红丹 $Pb_3O_4$ 含量在 98%以上。红丹是一种传统的防锈颜料（CI 77578），主要用于生产防锈漆，防锈效果一致公认为高效的[35]，因此过去绝大部分的钢铁构件底漆均采用红丹防锈漆，目前因含铅涂料影响环境保护和劳动保护，力争以无铅的防锈颜料替代红丹（见*颜料　1. 无机颜料*）。

（1）性质　纯的四氧化三铅是桔红色尖晶型晶体。化学结构式是：



它是+2和+4氧化态铅的混合氧化物，即$2PbO \cdot PbO_2$。密度9.1g/cm³，熔点830℃，在500℃开始分解并释出氧。不溶于水及醇类，部分可溶于乙酸或热的氢氧化钠。

$$Pb_3O_4+4CH_3COOH \longrightarrow 2Pb(CH_3COO)_2+2H_2O+PbO_2$$
$$Pb_3O_4+6NaOH \longrightarrow Na_2PbO_3+2Na_2PbO_2+3H_2O$$

在双氧水（$H_2O_2$）存在的情况下可以溶解于稀硝酸。

对红丹的防锈能力进行深入探讨，认为$Pb_3O_4$可能同钢铁表面的铁进行反应生成$Fe_2PbO_4$，此属不可逆反应而形成保护层。红丹的还原电位高，可还原为$Pb(OH)_2$，因此可吸收腐蚀介质的$SO_4^{2-}$、$Cl^-$、$CO_3^{2-}$等阴离子，生成不溶性化合物。红丹具有强氧化性使钢铁表面直接钝化，形成一层致密的$Fe_2O_3$膜。此外，红丹可同涂料中的油性基料生成铅皂，而这些铅皂有缓蚀作用。总之，红丹具有优良的防锈能力，这同其本身的特性有关[36]。

(2) 生产方法　铅氧化物是红丹生产的半成品，因此红丹生产的前段氧化工序同生产氧化铅相似。生产方法也有岛津式和空气氧化抽粉法（巴尔顿式）之分，只是生产设备和工艺不同。应控制半成品$Pb_nO_m$的$n/m$的比值。生产红丹有下列反应：

$$3PbO+\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow Pb_3O_4$$
$$2PbO+\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow Pb_2O_3$$
$$3Pb_2O_3 \longrightarrow 2Pb_3O_4+\frac{1}{2}O_2$$

由于$Pb_3O_4$在600℃可产生离解：

$$Pb_3O_4 \xrightarrow{600℃} 3PbO+\frac{1}{2}O_2$$

因此煅烧温度一般控制在450～470℃，氧化煅烧时间约为24h。

在以前煅烧红丹用的炉型大都是马弗炉，劳动强度高。中国于60年代开始研制成功轻便小型的红丹机械炉，以煤或燃料油为燃料，以烟道气加温锅体，锅内有机械装置进行翻动，使物料的氧化反应能顺利进行，反应结束后用螺旋输送机直接出料，大大减轻了劳动强度，产品质量也有保证[37]。

理论值每吨红丹耗铅906.65kg，实际单耗约为910kg。

在煅烧炉的改进方面尚有不同的变化，如用转窑进行煅烧，可达到连续生产的目的。

红丹可采用造粒工艺制成粒状，以避免使用时粉尘飞扬，污染环境。

红丹另一生产方法是直接以熔融的金属铅液，经过喷雾设备，喷成铅的微粒，在1800℃的氧化气氛中直接制得红丹。该法的红丹的平均粒度可以降低至1.1μm，因此有较高的遮盖力[38]。

(3) 用途　长时期以来，红丹用于配制防锈涂料。红丹防锈涂料的防锈性能优良，为工业界所共识。在钢板喷砂处理表面上涂刷红丹底漆，漆膜寿命可在6a以上，但在更新拷铲时存在铅尘污染环境的问题。防锈涂料的改进方向是以无毒的防锈颜料替代红丹。目前，以无毒颜料品种例如各种改性磷酸锌、钼酸锌、三聚磷酸铝、偏硼酸钡、玻璃鳞片、云母氧化铁、铝粉等取代红丹的工作，已取得一定的效果。因此红丹作为主要的防锈颜料的地位已开始动摇，用量正在逐步减少。

红丹不失为一种有用的化工原料，红丹用于制作铅蓄电池阳极板上的活性物质，阴极板上的活性物质也用一些，因这类蓄电池的用途极广，每年耗用的铅化合物量也极为可观。

红丹可用来配制铅玻璃。铅玻璃透明晶莹是一种良好的光学玻璃。铅玻璃的熔点低，可制成低熔点的玻璃-陶瓷，制作吸收γ射线的玻璃，用于制作玻璃质显像管，玻璃封口等[39]。还可用作陶瓷建材的发泡剂，吸收X射线的橡胶板，碱性蓄电池中的抑制剂，以及船壳防水的油灰腻子等[40]。

### 2.2.5. 氢氧化铅

氢氧化铅[19781-14-3]，$Pb(OH)_2$，分子量241.23，可视为PbO的水合物$PbO \cdot H_2O$，在145℃可失水而成氧化铅。氢氧化铅有多种碱式盐，如$Pb(OH)_2 \cdot PbO$，分子量464.39，能从空气中吸收$CO_2$；另一种为$Pb(OH)_2 \cdot 2PbO$，分子量687.59。

氢氧化铅在水中的溶解度20℃时仅为0.0155g/100ml $H_2O$，能溶解于稀硝酸、乙酸和浓的氢氧化钠中。

制取氢氧化铅可将硝酸铅溶液中加入氢氧化钠生成白色的氢氧化铅沉淀，再经过水洗、过滤和烘干即得。还可用铅金属阳极，在碱性溶液中进行电解，制得氢氧化铅。

在六价铬废水处理中，氢氧化铅可在废水过滤器中同六价铬反应，生成可过滤的铬酸铅，从而有效地清除废水中的六价铬有害物质[41]。氢氧化铅用于制造可充电的镍镉电池[42]。还作为环十二醇的氧化催化剂[43]。也用于制造多孔玻璃，配制润滑脂，制造防辐射的屏障等。

## 2.3. 硫化物、硒化物、碲化物

硫、硒、碲同属ⅥA族，因此其铅化合物的物理性质颇有相似之处（见表4）。

### 2.3.1. 硫化铅

方铅矿的主要成分是硫化铅。纯的硫化铅能溶解于硝酸并析出硫。盐酸能分解硫化铅并释出硫化氢气体。

工业制法可用乙酸铅溶液通入硫化氢气体而形成黑

表4 铅的硫、硒、碲化物的主要物理性质[44]

| 性质 | PbS [1314-89-0] | PbSe [12069-00-0] | PbTe [1314-91-6] |
|---|---|---|---|
| 分子量 | 239.25 | 286.15 | 334.79 |
| 颜色 | 黑色 | 棕色 | 白色 |
| 熔点，℃ | 1114 | 分解 | 917 |
| 密度，g/cm³ | 7.57～7.59 | 8.1 | 8.16 |
| 晶体结构 | 立方 | 立方 | 立方 |
| 硬度(莫氏) | 2.5～2.75 | | 3 |
| 溶解度，g/100ml $H_2O$ | 0.01244 | 不溶 | 微溶 |

色硫化铅沉淀，经过洗涤、过滤、烘干而得。高纯度的硫化铅则用高纯度的金属铅在硫气氛中加热制成，纯度可达99.999%。

高纯度的硫化铅属光导物质，用于制造光导电池、半导体器材、红外检测器。一般纯度制品的硫化铅在石油馏分中作为去除硫醇的催化剂，耐高温的润滑剂的组成物。它是黑色颜料之一(CI 77640)，可用于配制减少反射率的涂料。它与硫化银一起配合可制成铅的选择电极[45]。

### 2.3.2. 硒化铅

硒化铅的天然矿物称硒铅矿。硒化铅受热能分解，能溶于浓酸类产生硒化氢 $H_2Se$。硒化铅属剧毒化学品，应妥善保管和贮存，防止受潮。

硒化铅可由硒化氢通入乙酸铅溶液产生沉淀而制得。高纯度的硒化铅纯度可达99.999%，可用于制作光敏电阻及红外元件。

### 2.3.3. 碲化铅

碲化铅的天然矿物称碲铅矿。碲化铅含Pb 61.89%，含Te 38.11%。碲化铅对酸或碱相当稳定。

一般纯度的碲化铅用硝酸铅、碳酸钠和碲粉配合反应而成。高纯度的单晶碲化铅则以高纯度的金属铅和碲粉熔融成碲化铅，在石墨杯或石英管拉制成单晶[46]。

高纯度的碲化铅具有半导体及光导体的特性，如大部晶体属p型，而表面则是n型，电阻率p型为0.005Ω·cm，n型为0.00090Ω·cm[47]，可用于制造测量高温的测辐射热仪器的元件、红外光谱仪的元件和直接转换热能为电能的热电元件[48]。还可在燃料电池中作为催化剂；制作铅选择电极及热敏电阻等[49]。

## 2.4. 硫酸盐

铅的硫酸盐除了正盐硫酸铅[7446-14-2]，$PbSO_4$ 以外，还有碱式盐，它们的溶解度均很小。碱式硫酸铅在工业上有较广的用途，特别是生产加工或使用聚氯乙烯塑料需用碱式硫酸铅作为稳定剂，且用量较大。

### 2.4.1. 硫酸铅

硫酸铅是白色单斜或斜方晶体，熔点1170℃(在900℃分解)，密度6.2g/cm³，溶解度25℃时为4.25mg/100ml $H_2O$；40℃时为5.6mg/100ml $H_2O$。可溶于氢氧化钠、醋酸铵等铵盐溶液中。毒性 $LD_{75}$ 大鼠皮下注射致死量290mg/kg[50]。

生产方法可用可溶性铅盐如硝酸铅加入硫酸钠溶液沉淀得白色硫酸铅。工业上则直接用氧化铅加水调浆后加入极少量的乙酸，在充分搅拌的条件下加入硫酸。

$$PbO+H_2SO_4 \xrightarrow{CH_3COOH} PbSO_4+H_2O$$

所得的半成品经过洗涤过滤、干燥即得成品。

另一条生产路线是从方铅矿直接制取硫酸铅。以方铅矿粉(PbS)，加入硫酸铵溶液，以氧气加压处理可以得到硫酸铅，从而省去了铅的冶炼工序[51]。

硫酸铅用作生产草酸时的催化剂，用于制造蓄电池，以及纤维的增量剂，也是白色颜料的一种(CI 77630)，用于制造涂料。

### 2.4.2. 碱式硫酸铅

碱式硫酸铅有四种，它们是一碱式硫酸铅 $PbO \cdot PbSO_4$、二碱式硫酸铅 $2PbO \cdot PbSO_4$、三碱式硫酸铅 $3PbO \cdot PbSO_4 \cdot H_2O$ 和四碱式硫酸铅 $4PbO \cdot PbSO_4$，其中三碱式硫酸铅的用量最大，它是聚氯乙烯塑料的主要稳定剂。

(1) 性质 碱式硫酸铅随着组成的不同，性质也有差别，通常均是白色粉末，难溶于水，其物理性质见表5。

表5 碱式硫酸铅物理性质[52]

| 性质 | $PbO \cdot PbSO_4$ [12765-51-4] | $2PbO \cdot PbSO_4$ [12036-76-9] | $3PbO \cdot PbSO_4 \cdot H_2O$ [12202-17-4] | $4PbO \cdot PbSO_4$ [12065-90-6] |
|---|---|---|---|---|
| 分子量 | 526.44 | 749.70 | 990.84 | 1196.12 |
| 熔点，℃ | 977 | 961 | 820 | |
| 密度，g/cm³ | 6.92 | | 6.9 | 8.15 |
| 溶解度，mg/100ml $H_2O$ | 4.4(0℃) | | 2.62(18℃) | |
| 晶型结构 | 单斜 | | | |
| 颜色 | 白色粉末 | 白色粉末 | 白色粉末 | 白色粉末 |

这类化合物的特点是含有不同量的 PbO，可在聚氯乙烯塑料加工或使用中能中和缓慢分解而出的氯化氢，起到热稳定作用。一般均不溶于有机溶剂，但可溶于硝酸、热浓盐酸、醋酸铵、醋酸钠等溶液。因含有铅、味甜、有毒。遇 $H_2S$ 等硫化物可生成黑色硫化铅。均具备白色颜料的性能，容易分散并有优良的电绝缘性能。

(2) 生产方法　这类产品的一般制法是以一定摩尔比的氧化铅和硫酸铅进行熔融，变动配合比例即可得到不同的碱式盐，经冷却粉碎而得产品。

在工业上则用氧化铅加水成浆，加入一定量的硫酸，反应如下：

$$2PbO+H_2SO_4 \longrightarrow PbO \cdot PbSO_4+H_2O$$
$$3PbO+H_2SO_4 \longrightarrow 2PbO \cdot PbSO_4+H_2O$$
$$4PbO+H_2SO_4 \longrightarrow 3PbO \cdot PbSO_4 \cdot H_2O$$
$$5PbO+H_2SO_4 \longrightarrow 4PbO \cdot PbSO_4+H_2O$$

为了使氧化铅在水中容易成浆，常在配料时加入少量的乙酸。乙酸可同氧化铅生成碱式乙酸铅，当加入硫酸后，碱式乙酸铅又可转化为硫酸铅，并重新释出乙酸，因此少量的乙酸可在反应中起到循环利用的活化作用，使反应顺利进行。半成品经过洗涤、过滤、干燥即可得到成品。这类产品要求有洁白的外观，因此在选用原料氧化铅时，必须严格要求含量不低于 99%，不含杂质，以保证产品符合一定的白度指标。

各种原料的参考消耗定额，以产量最大的三碱式硫酸铅为例，分别为：氧化铅(99%)914kg/t，硫酸(92.5%)121kg/t，乙酸 (98%) 3.54kg/t。

另有一种浆状产品是在氧化铅和硫酸反应结束后，加入一定比例的苯二甲酸二辛酯及亚麻油酸混合物，在脱水器中脱去大部分的反应水，再用真空蒸发器脱尽剩余的水分，便制得含有增塑剂及稳定剂的碱式硫酸铅的浆，在聚氯乙烯塑料加工时，可直接加用，从而减少了粉尘飞扬，降低了污染，在塑料行业中得到推广应用[53]。

一种特殊的生产方法系为熔融的金属铅喷成细微颗粒，同空气及二氧化硫气体接触反应成一碱式硫酸铅的喷雾法，再以袋滤器收集成品[54]。

(3) 用途　这类化合物主要用作聚氯乙烯塑料的热稳定剂。一碱式硫酸铅用作白色颜料 (CI 77633)，在橡胶生产中用作填充料，在纺织印染工业中作为助剂[55]。二碱式硫酸铅常同二碱式亚磷酸铅配合作为聚氯乙烯塑料的稳定剂。三碱式硫酸铅是聚氯乙烯塑料的主要稳定剂，用量最大，可适用于不透明或半透明的聚氯乙烯制品，如各类硬管、硬板、注塑成型制品及电器绝缘材料等。浆状制品只适用于加有增塑剂的软质聚氯乙烯制品。此外还用于配制偶氮甲酰胺型的发泡剂。四碱式硫酸铅曾用于制造一种长效的铅-酸蓄电池，作为电话的应急电源。

## 2.5. 硝酸铅

硝酸铅[10099-74-8]，$Pb(NO_3)_2$，分子量 331.23，含铅 62.55%，由于极易溶解于水，常作为制造其他铅盐的原料。

(1) 性质　硝酸铅是一种白色结晶体，呈正方或单斜晶。密度 4.53g/cm³。熔点 470℃，实际上在 205℃已开始分解成氧及二氧化氮和一氧化铅。硝酸铅易溶于水，溶解度 20℃时，为 56.5g/100ml $H_2O$，100℃时溶解度增到 127g/100ml $H_2O$。水溶液呈微酸性，20%的水溶液 pH 值为 3.0～4.0。微溶于乙醇、溶于氨水及碱，不溶于浓硝酸。

硝酸铅有强氧化作用，与有机物接触能促使燃烧，因此列为二级无机氧化剂，应贮存于干燥、阴凉之处，不可与有机物质、还原剂、易燃物（磷、硫等）共贮或混运[56]。

(2) 生产方法　用金属铅和硝酸可以直接制成硝酸铅，反应如下：

$$2Pb+6HNO_3 \longrightarrow 2Pb(NO_3)_2+NO_2+NO+3H_2O$$

熔融铅流入冷水中形成金属铅小片或不规则的铅花，再加 10%稀硝酸进行反应，由于 1/3 的硝酸是作为氧化剂而被消耗掉，因而在反应过程中产生大量二氧化氮有害气体，且铅同反应液接触时间过长易生成亚硝酸铅及碱式硝酸铅，影响硝酸铅的质量。虽然生产设备简单，但此法并不可取。

工业上多用铅经过氧化，生成氧化铅，再同硝酸反应。如氧化铅中不含金属铅，反应过程可以不再产生有害气体二氧化氮。

$$PbO+2HNO_3 \longrightarrow Pb(NO_3)_2+H_2O$$

反应后生成的硝酸铅溶液可以浓缩并冷却结晶。若在硝酸铅溶液中直接加入浓硝酸，就可以析出结晶硝酸铅，分离出的酸性母液可以回收继续同氧化铅反应，结晶硝酸铅经过洗涤、干燥而得成品，采用这种方法可以省去浓缩和结晶的过程。单耗为铅 660kg/t，硝酸 (95%) 450kg/t。

(3) 用途　硝酸铅在颜料工业中大量用于制造铅铬黄、钼铬红、也作为玻璃搪瓷工业用的奶黄色素。造纸工业用于制造黄色素纸。纺织工业作为印染及染色的媒染剂，人造丝的消光剂。冶金工业用于电解冶炼铅，从氯化盐溶液中回收贵金属[57]，选矿时作为浮选剂，如用于从粘土中作为浮选剂而去除钛。皮革工业用于鞣革。此外，尚用于制造火柴、焰火、炸药、灭鼠药。在聚酯的酯化反应中用作催化剂[58]，尼龙的热稳定剂[59]。还可作照相的感光剂及制造其他铅盐的基本原料。

硝酸铅有毒，易为人体所吸收，生产或使用时应严格注意防护。

## 2.6. 碳酸盐

铅的碳酸盐有正盐和碱式盐两类，正盐是碳酸铅[598-63-0]，$PbCO_3$，碱式盐有：$5PbCO_3 \cdot 2Pb(OH)_2 \cdot PbO$、$4PbCO_3 \cdot 2Pb(OH)_2 \cdot PbO$ 和 $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ 等，其中 $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ 是著名的白颜料铅白（CI 77597）。

### 2.6.1. 碳酸铅

碳酸铅 [598-63-0]，$PbCO_3$，是白色或无色正方斜晶，不溶于水，溶解度 20℃时为 0.11mg/100ml $H_2O$。在热水中可以逐步转化为碱式盐 $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$。密度 6.6g/cm³。能溶解于硝酸、氢氧化钠，但不溶于醇类及氨水。加热至 315℃开始分解，放出二氧化碳而形成铅的氧化物。

生产方法为通二氧化碳于乙酸铅的稀溶液中，得到碳酸铅白色沉淀，再经漂洗、过滤、干燥而得制品。也可用溶解度小的氯化铅同碳酸铵在低温反应，制得碳酸铅，同时可防止生成碱式碳酸铅。

碳酸铅用于陶瓷制造，也用于配制涂料。还用作氯丁橡胶、高压润滑脂、热敏电阻制造的配合料。在甲醛聚合生成晶体聚甲醛和有机硅树脂热固反应中作为催化剂[60]。

### 2.6.2. 碱式碳酸铅

碱式碳酸铅又称铅白 [1319-46-6]，$2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$，其制造历史可追溯到公元前 4 世纪。历史上铅白是涂料工业用的主要白色颜料，在 40 年代以前大量用作室内外的建筑用漆，因毒性问题已停止使用，目前涂料用白色颜料已被无毒的钛白所取代。

（1）性质　碱式碳酸铅为无定形粉末或呈六角形白色晶体，密度 6.14g/cm³。折射率 1.94～2.09。不溶于水和醇类，但微溶于含二氧化碳的水中，可溶于硝酸，生成硝酸铅溶液，并放出二氧化碳气体。也能溶解于乙酸，生成乙酸铅。耐热性较差，加热至 180℃失水，形成 $2PbCO_3 \cdot PbO$，在 220℃时开始放出二氧化碳，部分转变为 PbO，到 415℃可完全分解成为 PbO 和 $CO_2$。

在理论上 $2PbCO_3 \cdot PbO$ 的 $CO_2$ 量应为 11.35%，工业品 $CO_2$ 的量可低于或高于此理论值，因此 $CO_2$ 的是在一定范围内变动。

（2）生产方法　历史上曾经有不同的方法生产铅白，诸如荷兰法、英国法、美国法、电化学法和沉淀法。在工业上只有沉淀法才有意义，其他方法，多因劳动强度大、生产周期长、效率低而遭到淘汰。

沉淀法主要是用氧化铅和乙酸，先制成碱式乙酸铅，然后通入二氧化碳气体，生成碱式碳酸铅沉淀，经过沉淀、分离、洗涤、干燥而得制品。其化学反应如下：

$$2PbO + 2CH_3COOH \longrightarrow Pb(CH_3COO)_2 \cdot Pb(OH)_2$$

$$3[Pb(CH_3COO)_2 \cdot Pb(OH)_2] + 2CO_2 \longrightarrow 2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2 \downarrow + 3Pb(CH_3COO)_2 + 2H_2O$$

乙酸铅经过分离可以重新同氧化铅反应，生成碱式乙酸铅：

$$Pb(CH_3COO)_2 + PbO + H_2O \longrightarrow Pb(CH_3COO)_2 \cdot Pb(OH)_2$$

碱式乙酸铅的溶解性相当大，因此不影响乙酸铅的循环使用。

在工艺上应掌握通入二氧化碳的量，若过量易产生下列副反应，影响产品的质量[61]。

$$2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2 + CO_2 \longrightarrow 3PbCO_3 + H_2O$$

（3）用途　铅白作为颜料已被限制在极小的范围内使用，如作为修补古建筑用的涂料，修补古代的油画用颜料。

在陶瓷工业，铅白作为助熔剂以改善釉料的性能和增加釉质的光泽。

以特殊的沉淀方法制成的片状六角形晶体，能产生珠光的光学效果，曾用于有机玻璃配制珠光塑料，曾是珠光颜料的一个品种[62]，现已逐步为无毒的云母钛珠光颜料所取代。

碱式碳酸铅可作为制备聚酯的催化剂，同过氧化物配合制成固化剂，以改进聚乙烯绝缘线的质量[63]。作为聚氯乙烯塑料的热稳定剂。因对噻唑类促进剂有活化作用在橡胶生产中用作活性剂。

## 2.7. 硅酸盐

铅的硅酸盐有正盐和碱式盐两类。玻璃和陶瓷工业通常以 $PbO/SiO_2$ 的比例表明这类化合物的组成。如硅酸铅为 1.5∶1，二硅酸铅为 1∶2，三碱式硅酸铅则为 3∶1。其物理性质见表 6。

表 6　硅酸铅类的物理性质[64]

| 性　质 | $1.5PbO \cdot SiO_2$ [10099-76-0] | $PbO \cdot 0.03Al_2O_3 \cdot 1.95SiO_2$ [11120-22-2] | $3PbO \cdot SiO_2$ [12397-06-7] |
|---|---|---|---|
| 分子量 | 294.85 | 343.37 | 729.63 |
| 颜色 | 浅黄色 | 淡黄色 | 黄色 |
| 熔点，℃ | 700～784 | 788～816 | 705～733 |
| 密度，g/cm³ | 6.50～6.65 | 4.60～4.65 | 7.52 |
| 折射率 | 2.00～2.02 | 1.72～1.74 | 2.20～2.24 |

### 2.7.1. 硅酸铅及二硅酸铅

硅酸铅 $1.5PbO \cdot SiO_2$，呈三角晶体的粉末，组成为

PbO 85%，$SiO_2$ 15%。不溶于水。商品硅酸铅常制成颗粒状（粒径<1.68mm）或细粉状。常作为玻璃工业的加铅剂和陶瓷工业的釉质配合剂。

生产方法是以氧化铅同二氧化硅以 1.5∶1（摩尔比）的比例配合，高温煅烧，冷却后粉碎而成。

二硅酸铅 $PbO \cdot 0.03Al_2O_3 \cdot 1.95SiO_2$，其中含 PbO 65%，$Al_2O_3$ 1%，$SiO_2$ 34%。同硅酸铅相似也用于玻璃及陶瓷工业作为加铅剂。商品二硅酸铅中含有 $Al_2O_3$ 以降低熔融时的粘度，制法同硅酸铅相似。

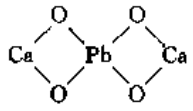
#### 2.7.2. 碱式硅酸铅

三碱式硅酸铅 $3PbO \cdot SiO_2$，含 $Al_2O_3$ 92%，$SiO_2$ 8%。不溶于水。其特点是含铅量高，熔融时粘度较低。其用途同硅酸铅相似。商品碱式硅酸铅以颗粒状或粉状供应。

生产方法是以氧化铅同二氧化硅以 3∶1 的摩尔比配合经过高温熔融，冷却后磨细而成。

### 2.8. 铅酸钙

铅酸钙 $Ca_2PbO_4$ 或 $2CaO \cdot PbO_2$，化学结构式同红丹极相似：




含铅 59%，钙 22.8%，其余为氧。外观为土黄色粉末，密度 5.71g/cm³。

铅酸钙曾作为红丹的代用品以达到节约用铅的目的，商品铅酸钙于 1948 年问世，多用于配制防锈底漆。

生产方法是以石灰和氧化铅在 700℃反应，待反应结束，冷却，磨细而得成品。反应如下：

$$4CaO+2PbO+O_2 \longrightarrow 2Ca_2PbO_4$$

商品铅酸钙中的 $Ca_2PbO_4$ 含量一般不低于 94%。它虽然可以节代部分铅，并有良好的防锈效果，但仍属含铅颜料，因此仅在特殊的防锈涂料中得到应用。据应用试验的结果，含有铅酸钙的防锈涂料对镀锌铁皮有良好的附着力[65]。

### 2.9. 其他无机化合物

#### 2.9.1. 砷酸铅及亚砷酸铅

砷酸铅 $PbHAsO_4$，又称砷酸氢铅，俗名为砒酸铅，分子量 347.12，白色重质粉末，密度 5.79g/cm³。在 280℃失水转化成为焦砷酸铅 $Pb_2As_2O_7$。不溶于水，可溶于硝酸、氢氧化钠。砷酸铅可用砷酸 $H_3AsO_4$ 同氧化铅 PbO 反应而成，或用砷酸钠 $Na_3AsO_4 \cdot 12H_2O$ 同硝酸铅 $Pb(NO_3)_2$ 或乙酸铅 $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ 反应而得[66]。

砷酸铅的毒性极大，$LD_{50}$ 鼠类为 825mg/kg，兔类为 125mg/kg（口服）。是一种无机农药，用于配制杀虫剂。因有剧毒，已逐渐被毒性较低的有机农药所替代[67]。

亚砷酸铅 $Pb(AsO_2)_2$，分子量 412.03，白色粉末，密度 5.85g/cm³。不溶于水，可溶于硝酸。有剧毒。可用作杀虫剂，主要用于杀死咀嚼口器的害虫，但对蔬菜类等食用作物切不可施用。

#### 2.9.2. 叠氮化铅

叠氮化铅 [13424-46-9]，$Pb(N_3)_2$，分子量 291.23，密度 4.38g/cm³，含铅 71.14%，含氮 28.86%，无色晶体，有 $\alpha$ 及 $\beta$ 两种晶型，生产上多用 $\alpha$ 型，因 $\beta$ 型易于爆炸。在水中溶解度 18℃时为 0.023g/100ml $H_2O$，70℃时为 0.09g/100ml $H_2O$，不溶于氨水，能溶于乙酸。

生产方法以叠氮化钠溶液加入到硝酸铅溶液中生成叠氮化铅的沉淀：

$$2NaN_3+Pb(NO_3)_2 \longrightarrow Pb(N_3)_2\downarrow+2NaNO_3$$

在制备中应注意防止生成针状的 $\beta$ 晶型，以避免引起爆炸。通常同明胶一起沉淀，使之易于成粒。生产应在抗爆室内进行[68]。

叠氮化铅是一种起爆药，在 350℃爆炸，因此宜储藏于水中，但还是相当敏感，在水中也能爆炸，运输时应特别小心。通常与其他起爆药或炸药合装于雷管中使用。其他用途为配制光电涂层用于储存信息在苯乙烯-丁二烯树脂上[69]。

#### 2.9.3. 偏硼酸铅

偏硼酸铅 [14720-53-7]，$Pb(BO_2)_2 \cdot H_2O$，是一种白色晶体粉末，密度 5.6g/cm³，在 160℃可失去结晶水，在 500℃熔融，不溶于水及碱溶液，但能溶解于稀硝酸及热的乙酸中，有毒。

生产方法是以浓的硝酸铅 $Pb(NO_3)_2$ 或乙酸铅 $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ 的溶液，加入到过量的硼砂 $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ 溶液中，生成白色沉淀，组成接近于 $Pb(BO_2)_2 \cdot H_2O$。另一制法为将硼酸 $H_3BO_3$ 同碳酸铅 $PbCO_3$ 或氧化铅 PbO 高温加热融熔而成。铅和硼的氧化物能相互反应配制透明的铅-硼玻璃，铅的含量可随配合量而定。

偏硼酸铅用于涂料作为干燥剂。同其他金属（如 Ag）一起用于玻璃、瓷器的电镀工艺，制作金属光泽的镀层，也用于制作瓷釉。其还用于制造防火涂料、焊接剂等，也用于制作抗辐射线的塑料屏障，作为提高热敏电阻性能用的半导体材料的添加剂[70]。

### 2.9.4. 氰化铅

氰化铅 $Pb(CN)_2$，分子量259.23，白色粉末，不溶于水，遇酸类则分解，有剧毒由乙酸铅 $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ 和氰化物反应制得。主要用于冶金。

### 2.9.5. 碳氮化铅

碳氮化铅 [20837-86-9]，$PbCN_2$，分子量247.21，黄色斜方晶体，密度6.2g/cm³。熔点300℃以上。

生产方法是以碳氮化钙 $CaCN_2$ 为原料，经过溶解，除去硫化物和不溶物，所得溶液同硝酸铅 $Pb(NO_3)_2$ 溶液反应生成黄色沉淀，经过洗涤、过滤、干燥即得碳氮化铅[71]。

碳氮化铅是一种黄色颜料（CI 77610），一般用于配制防锈涂料，很少用作着色颜料，所以可列入防锈颜料。此外，也有用于聚氯乙烯塑料作为稳定剂和阴极电泳漆中作为辅助催化剂[72]。

### 2.9.6. 磷酸铅及亚磷酸铅

磷酸铅 $Pb_3(PO_4)_2$，分子量811.59，白色粉末，密度6.9g/cm³，不溶于水及醇类，可溶于硝酸及碱中。

生产方法可用硝酸铅 $Pb(NO_3)_2$ 溶液加入磷酸三钠 $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ 溶液得到白色沉淀，经过洗涤，过滤、干燥而得。

它是一种白色颜料（CI 77622）。主要用作塑料的稳定剂。

亚磷酸铅的代表品种是二碱式亚磷酸铅 [12141-20-7]，$2PbO \cdot PbHPO_3 \cdot \frac{1}{2}H_2O$，分子量742.63，白色晶体粉末，密度6.9g/cm³，折射率2.25，不溶于水，可溶于盐酸、硝酸。加热至200℃左右转变为灰黑色。

生产方法是以乙酸铅加入经水分散的氧化铅浆，再加入亚磷酸，待反应完全后经过洗涤、过滤、干燥而得制品[75]，其反应如下：

$$5PbO+Pb(CH_3COO)_2+2H_3PO_3 \longrightarrow 2(2PbO \cdot PbHPO_3 \cdot \frac{1}{2}H_2O)+2CH_3COOH$$

亚磷酸铅对紫外线有较高的吸收率，由于亚磷酸根的抗氧化性很强，因此是一种高效的抗氧化剂。用于聚氯乙烯塑料能增加耐候、耐热的性能，并能提高电绝缘性，因此是一种优良的塑料稳定剂。

### 2.9.7. 硫氰酸铅

硫氰酸铅 [592-87-0]，$Pb(SCN)_2$，分子量323.35，白色粉末，密度3.82g/cm³，熔点190℃（分解）。可微溶于水及氢氧化钠。

生产方法为以乙酸铅 $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ 的溶液加入硫氰酸钠 NaSCN 溶液，即可得到白色的硫氰酸铅沉淀，经过洗涤、过滤、干燥即得制品。

硫氰酸铅可用于苯胺黑染色工艺、制造安全火柴和用作试剂等。

### 2.9.8. 锑酸铅

锑酸铅 [13510-89-9]，$Pb_3(SbO_4)_2$，分子量993.07，桔黄色粉末，密度6.58g/cm³，不溶于水和稀酸，稍溶于盐酸。

生产方法以硝酸铅 $Pb(NO_3)_2$ 溶液和锑酸钾溶液 $KSbO_3 \cdot 3H_2O$ 反应，得黄色沉淀，再经过洗涤、过滤、干燥而得成品。

锑酸铅是一种黄色颜料（CI 77588），称为锑黄或拿浦黄，工业生产常用干法。如以酒石酸锑钾 $K(SbO)C_4H_4O_6 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ 1份，加硝酸铅2份及氯化钠4份，在800℃加热灼烧2h，倾入冷水，洗涤、过滤、干燥得制品。也可以用三氧化二锑 $Sb_2O_3$ 替代酒石酸锑钾，并配合一些硝酸钾 $KNO_3$，经灼烧得黄色颜料[74]。

主要用于绘画颜料，玻璃、陶瓷釉的着色剂，也有用于配制铁电性钛酸铅作为一种调节剂。

### 2.9.9. 铬酸铅

铬酸铅 [7758-97-6]，$PbCrO_4$，分子量323.22，黄色粉末，单斜晶型，密度6.3g/cm³，熔点844℃，在水中溶解度0.2mg/1L，不溶于乙酸，溶于氢氧化钠和稀硝酸中。

铬酸铅由硝酸铅同铬酸钠反应制得。有毒，毒性 $LD_{75}$ 大鼠皮下注射致死量为156mg/kg[75]。

试剂级的铬酸铅可作为氧化剂用于有机化合物的测定分析。铬酸铅是一种无机黄色颜料铅铬黄（CI 77600）的主要组成物（见颜料 1. 无机颜料）。

### 2.9.10. 钼酸铅

钼酸铅 [10190-55-3]，$PbMoO_4$，黄色粉末，分子量367.16，可溶解于氢氧化钠或硝酸中，熔点1060℃，密度6.03g/cm³，四方晶型。

钼酸铅由硝酸铅同钼酸钠反应制得。

钼酸铅是钼铬红颜料（CI 77605）的主要组成物质，当硝酸铅同铬酸盐、钼酸盐、硫酸盐的水溶液混合后共沉淀得到铬酸铅（黄色方斜晶）、钼酸铅（白色四方晶）、硫酸铅（白色方斜晶）的混合晶体，以硝酸酸化处理（pH为1～3），使混合晶体全部转为红色的正方晶型而得到红色颜料[76]（见颜料 1. 无机颜料）。

### 2.9.11. 钛酸铅

钛酸铅 [12060-00-3]，$PbTiO_3$，分子量302.09，密

度 7.52g/cm³，黄色正方晶体，加热至 490℃以上转为立方晶体，不溶于水，在盐酸中可分解成为氯化铅和二氧化钛。

生产方法是以等摩尔的氧化铅和二氧化钛高温熔融而成。

$$PbO+TiO_2 \longrightarrow PbTiO_3$$

钛酸铅可用作户外涂料的颜料 (CI 77645)[77]。因是一种典型的铁电体，可用于制作瓷质铁电、瓷质绝缘器、压电体、瓷质电容器、传感器等[78,79]。也用于制造瓷釉料、低熔点玻璃密封料[80]。在生产丙烯腈时作为丙烯同氧化氮进行氧化反应的催化剂[81]。

#### 2.9.12. 钨酸铅

钨酸铅 [7759-01-5]，$PbWO_4$，分子量 455.04，黄白色粉末，密度 8.235g/cm³，不溶于水，可溶于硝酸及氢氧化钾。

由硝酸铅同钨酸钠 $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ 反应制得。

钨酸铅主要用作颜料 (CI 77650)。

#### 2.9.13. 钒酸铅

钒酸铅 [10099-79-3]，$Pb(VO_3)_2$，分子量 405.11，黄色粉末，微溶于水，可溶于盐酸及稀硝酸。

由硝酸铅和偏钒酸钠 $NaVO_3 \cdot 4H_2O$ 反应制得。

主要用于制造其他钒化合物。

#### 2.9.14. 锆酸铅

锆酸铅 [12060-01-4]，$PbZrO_3$，分子量 346.41，斜方形晶体。加热至 230℃以上转变为立方钙钛矿形晶体。不溶于水或碱溶液，但能溶解于强酸。因溶解度低，毒性较小[82]。

生产方法为氧化铅加入一定比例的锆，熔融而得。由于原料纯度影响，制品中难免含有少量的铪。

锆酸铅同锆酸钡 $BaZrO_3$ 或钛酸铅 $PbTiO_3$ 可形成固溶液体。由于锆酸铅同钛酸铅混合的物质有高的压电性能，因此可用于高能的声发射传感器、水听器等一些仪器上[83]。

## 3. 有机化合物

铅的有机化合物可分为两大类。一类是有机铅盐，属于有机酸同铅所形成的化合物，性能接近于无机铅盐。另一类是有机铅化合物 (organo lead compound)，属于金属有机化合物的一类，这类化合物具有至少一个碳原子直接同一个铅原子结合的结构，有一般有机化合物的特征。

### 3.1. 有机酸盐

有机酸品种繁多，并均能形成相应的铅的有机酸盐。由饱和有机酸所形成的铅盐，通式为 $Pb(C_nH_{2n-1}O_2)_2$，如甲酸铅、乙酸铅、丙酸铅硬脂酸铅等；有含有双键或羟基的有机酸形成的铅盐，如油酸铅、乳酸铅等；二元酸或三元酸也能形成相应的铅盐，如酒石酸铅、柠檬酸铅等；芳基酸同样可形成相应的铅盐，如苯甲酸铅、水杨酸铅、苯二甲酸铅等。

#### 3.1.1. 乙酸铅盐类

乙酸同铅所形成的盐有乙酸铅、碱式乙酸铅、二碱式乙酸铅和四乙酸铅，最重要的是乙酸铅，它在水中溶解度较高，常用于制备其他铅盐。

(1) 性质　乙酸铅盐类的物理性质见表 7。

最常用的乙酸铅含有 3 个结晶水，加热至 200℃分解，易溶于水和甘油。味甜，俗名铅糖，有剧毒。

碱式乙酸铅的在水中溶解度很大，工业上常制成含铅 27.1%的溶液，而二碱式乙酸铅的溶解度就较小。

四乙酸铅属四价铅盐，在水中易分解而析出 $PbO_2$，可溶解于氯仿及热的乙酸中。由于在潮湿空气中极易分解，常贮存在乙酸中。

表 7　乙酸铅盐类的物理性质[84]

| 性　质 | 乙酸铅 [301-04-2] | 三水合乙酸铅 [6080-56-4] | 碱式乙酸铅 | 二碱式乙酸铅 [1335-32-6] | 四乙酸铅 [546-67-8] |
|---|---|---|---|---|---|
| 分子式 | $Pb(C_2H_3O_2)_2$ | $Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3H_2O$ | $Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot Pb(OH)_2$ | $Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2Pb(OH)_2$ | $Pb(C_2H_3O_2)_4$ |
| 分子量 | 325.28 | 379.33 | 566.54 | 807.69 | 443.77 |
| 密度，g/cm³ | 3.25 | 2.55 | | | 2.228 |
| 溶解度，g/100ml $H_2O$ | | | | | |
| 15℃ | | 45.61 | 极易溶于水 | 6.25 | 遇水分解 |
| 20℃ | 44.3 | | | | |
| 50℃ | 221 | | | | |
| 100℃ | | ≈200 | | 25 | |
| 熔点，℃ | 280 | 75 | | 75 | 175 |
| 折射率 | | 1.567 | | | |
| 晶型 | 白色晶体 | 白单斜晶体 | 白单斜晶体 | 白色晶体 | 无色单斜晶体或微红色晶体 |

(2) 生产方法 无水的乙酸铅 $Pb(C_2H_3O_2)_2$，含铅63.70%，是以氧化铅或碳酸铅加入浓的乙酸反应而成。含3个结晶水的乙酸铅 $Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3H_2O$ 是工业上最常用的铅盐之一，其生产方法有两种：一种以氧化铅加入稀乙酸制得；另一种是用金属铅同乙酸反应，依靠空气中的氧生成碱式乙酸铅，再加入浓的乙酸则转化为乙酸铅，并结晶析出。反应如下：

$$4Pb+4CH_3COOH+O_2+2H_2O \longrightarrow 2[Pb(CH_3COO)_2 \cdot Pb(OH)_2]$$

$$Pb(CH_3COO)_2 \cdot Pb(OH)_2+2CH_3COOH \longrightarrow 2Pb(CH_3COO)_2+2H_2O$$

为了使金属铅有充分的反应表面，常用熔融的铅液注入冷水中形成疏松的铅花，然后与10%乙酸液作用生成含铅约27%的碱式乙酸铅溶液。

二碱式乙酸铅则可用乙酸铅或一碱式乙酸铅，加入定量的氧化铅反应而成。

四乙酸铅是以四氧化三铅 $Pb_3O_4$ 加入纯的乙酸，加热反应而成，反应如下：

$$Pb_3O_4+8CH_3COOH \longrightarrow Pb(CH_3COO)_4+2Pb(CH_3COO)_2+4H_2O$$

反应物用热的乙酸溶解四乙酸铅而同乙酸铅分离而得[85]。反应过程中如存在乙酸酐，对反应更有利。

(3) 用途 含3个结晶水的乙酸铅用途最广，常用于制造其他铅盐，如制造碱式碳酸铅（铅白）、铅铬黄颜料、铅的金属皂。可用作防水剂、制备橡胶的抗氧剂、某些染发剂、油漆用的铅干燥剂。在电镀工业中用于配制镀铜的光亮剂。分析上用于鉴定硫化物，测定 $CrO_4^{2-}$ 及 $MoO_4^{2-}$。

碱式乙酸铅 $Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot Pb(OH)_2$ 因溶解度大，可以替代乙酸铅用于制造铅铬黄颜料，并可节约部分乙酸，也可用于制造其他铅盐。

二碱式乙酸铅主要作为分析试剂用于糖分析，但也有用于制造其他铅盐。

四乙酸铅可用于有机合成的选择性氧化反应，是一种高效的氧化剂[86]，这种特性常用于糖类及多醇类的结构测定。四乙酸铅尚能在室温条件下分解α羟基酸类，如草酸。另外在有机化合物中引进乙酸基团，如制备乙酸环乙酯和环已醇的乙酸化反应。

### 3.1.2. 苯甲酸铅

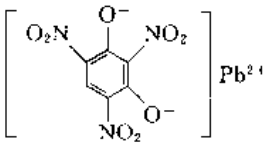
苯甲酸铅 [6080-57-5]，$Pb(C_6H_5COO)_2 \cdot H_2O$，白色晶体，分子量467.43，微溶于冷水中，溶解度20℃时为0.16g/100ml $H_2O$，49.5℃时为0.31g/100ml $H_2O$。

制造方法可将苯甲酸溶解于氢氧化钠，生成苯甲酸钠溶液，再加入乙酸铅或硝酸铅进行复分解反应，得到白色沉淀，经过洗涤、过滤、干燥而得制品。也可将苯甲酸直接加到水浆状的氧化铅中逐步反应制得苯甲酸铅。

苯甲酸铅可用于配制润滑剂，也有作为催化剂用于制作聚乙烯海绵体塑料所用的起泡剂[87]。

### 3.1.3. 2,4,6-三硝基间苯二酚铅

2，4，6-三硝基间苯二酚铅，又称斯蒂芬酸铅（lead styphnate）或收敛酸铅，是浅黄色结晶，密度3.085g/cm³。易溶于30%醋酸胺溶液，微溶于丙酮、乙酸及甲醇，水中溶解度（20℃）约0.04g/100ml，不溶于四氯化碳、苯等非极性溶剂。带有一分子的结晶水，在100℃时失去结晶水，在200℃时分解，熔点260～310℃（爆炸），爆发点282℃。结构式：



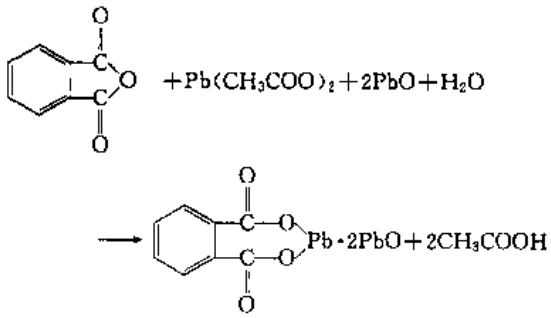
它是一种起爆药，常同叠氮化铅及2，4，6-三硝基间苯二酚镁混合用于制造火焰雷管或针刺雷管。

制造方法为间苯二酚经硝化成2，4，6-三硝基间苯二酚[88]，再加氢氧化钠制成斯蒂芬酸钠，然后同硝酸铅反应而制得。由于其易带静电，为了安全使用中常加入沥青使之钝化[89]。

### 3.1.4. 邻苯二甲酸铅

一般使用的邻苯二甲酸铅是二碱式苯二甲酸铅 [17976-43-1]，$2PbO \cdot Pb(COO)_2C_6H_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$，为白色晶体，分子量826.87，密度4.6g/cm³，含PbO79.8%，不溶于水。

生产方法是将氧化铅和邻苯二甲酸酐加入定量的水调成水浆，再同乙酸铅溶液反应制得，反应如下：




固液分离后，经洗涤、过滤、干燥而得制品。

商品的二碱式苯二甲酸铅还有一种经过包膜的品种，约添加包膜剂5.8～7.8%，因包膜剂有些润滑性，在加热时摩擦热降低，可提高塑料加工的温度，此属改进的剂型。

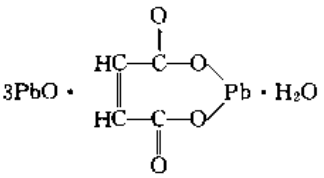
二碱式苯二甲酸铅主要用于聚氯乙烯塑料的软材及

塑溶胶中，聚氯乙烯塑料一般用量在3～7%（以塑料重量计）。聚氯乙烯聚合物在加工时因受热而降解，放出氯化氢，二碱式邻苯二甲酸铅能将氯化氢中和而且还不易同聚酯类的增塑剂反应，从而不影响增塑剂的增塑作用。因此是一种良好的塑料热稳定剂，还可作为偶氮甲酰胺型发泡剂的优良促进剂。

虽然二碱式邻苯二甲酸铅有毒性，人们正在寻找无毒的品种替代，不过由于其良好的性能，较低的价格，尚广泛使用于聚氯乙烯塑料中。

### 3.1.5. 三碱式顺丁烯二酸铅

三碱式顺丁烯二酸铅 $3PbO \cdot PbC_4H_2O_4 \cdot H_2O$，又称为三碱式马来酸铅。结构式：



它是微黄色粉末，相对密度 6.0，折射率 2.1。含 PbO 88±1.5%。不溶于水。有毒。

制法由一氧化铅加水和少量乙酸打浆，加入顺丁烯二酸酐使之成盐，经过洗涤、过滤、干燥而成[90]。

三碱式顺丁烯二酸铅也是一种聚氯乙烯聚合物的热稳定剂，并可作为含氯橡胶的交联剂，氯磺化聚乙烯的硫化剂和稳定剂。

### 3.1.6. 铅金属皂类

由脂肪酸或环烷酸同铅生成的金属皂，最常用的品种为硬脂酸铅，含有双键的油酸铅，以及利用石蜡氧化所得的合成脂肪酸所形成的铅盐。根据需要，也可生产低碳烷酸的铅盐，如辛酸铅 $Pb(C_8H_{15}O_2)_2$、癸酸铅 $Pb(C_{10}H_{19}O_2)_2$、十二酸铅 $Pb(C_{12}H_{23}O_2)_2$、十四酸铅 $Pb(C_{14}H_{27}O_2)_2$ 及软脂酸铅（十六酸铅）$Pb(C_{16}H_{31}O_2)_2$ 等。这类化合物均为白色粉末，不溶于水。

环烷酸同铅生成环烷酸铅。

（1）硬脂酸铅　硬脂酸铅，又称十八酸铅 [7428-48-0]，$Pb(C_{18}H_{35}O_2)_2$，为白色粉末，密度 1.323g/cm³，熔点 104～108℃，不溶于乙醇，微溶于水，可溶于乙醚。在空气中放置有吸湿性，在密闭受压情况下易发热、结块，甚至可引起自燃。遇强酸可分解为相应的铅盐和硬脂酸。

生产方法为将熔化的硬脂酸与氢氧化钠溶液制成稀皂液。再加入稀的乙酸铅（或硝酸铅）溶液反应而得白色的硬脂酸铅沉淀，经过洗涤、过滤（或离心脱水）、干燥而得产品。反应如下：

$$2C_{18}H_{35}O_2Na + Pb(C_2H_3O_2)_2 \longrightarrow Pb(C_{18}H_{35}O_2)_2 + 2NaC_2H_3O_2$$

消耗定额一般为硬脂酸 700kg/t，乙酸铅 500 kg/t[91]。

主要用作聚氯乙烯塑料的稳定剂，常同硬脂酸钡或硬脂酸镉以及三碱式硫酸铅配合用于聚氯乙烯塑料制品中，可起到提高光热稳定性及加工润滑性的作用。特别是制造聚氯乙烯硬材，因不用增塑剂，硬脂酸铅可同加入的颜料、填料、稳定剂颗粒表面结合，起到内润滑作用，而加用石蜡则仅起外润滑作用。

在涂料工业中用作涂料的消光剂和增厚剂等。在配制耐高温润滑剂时则作为增量剂。

硬脂酸铅的碱式盐是二碱式硬脂酸铅，$Pb(C_{18}H_{35}O_2)_2 \cdot 2PbO$，分子量1220.52，也用作塑料的稳定剂。

硬脂酸铅有毒，生产或使用时，应注意避免粉尘飞扬，加强防护，以免引起铅中毒。储藏时应注意其可燃性[92]。

（2）油酸铅　油酸铅 $Pb(C_{18}H_{33}O_2)_2$，呈颗粒状蜡状块，不溶于水，可溶于乙醚，苯和松节油。有毒，毒性 LD 豚鼠口服 8.0 g/kg[93]。

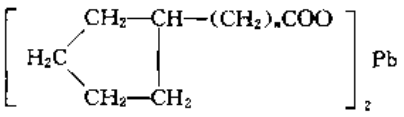
制法以油酸加氢氧化钠制成油酸钠，再同乙酸铅溶液反应，经过洗涤、脱水、干燥而得。

可用作涂料的催干剂以及润滑油配制用的增量剂。

（3）合成脂肪酸铅　合成脂肪酸铅分子式可近似以 $(C_{10\sim20}H_{21\sim41}COO)_2Pb$ 表示。浅黄色片状固体，不溶于水，含铅 14～16%，合成脂肪酸是以液体石蜡经过氧化裂解而得，主要成分是含有 $C_{10}$～$C_{20}$ 的羧酸，同氢氧化钠溶液反应后可生成合成脂肪酸钠，再加入硝酸铅溶液可生成合成脂肪酸铅，经过洗涤、脱水、干燥而得制品[94]。

合成脂肪酸铅用作生产聚氯乙烯塑料的热稳定剂，因其价格较低廉，用于塑料吹膜以及硬材制品。

（4）环烷酸铅　环烷酸铅的结构通式为：



环烷酸铅为黄色半透明液状物，有粘稠性，不溶于水，可溶于乙醇、苯、甲苯、松节油和松香水。熔点接近 100℃，含铅量一般大于 22%。可燃。有毒。

生产方法以环烷酸加氢氧化钠溶液反应制成环烷酸钠水溶液，再同乙酸铅溶液作用。为调节制品的粘度，常加一定量的溶剂[95]。

环烷酸铅主要用作涂料的催干剂，也可用作扩散剂、木材的防腐剂和杀虫剂，还用于配制润滑剂。

## 3.2. 有机铅化合物

有机铅化合物有相当数量的品种，据统计这类化合

物的总数在1986年就已达约1450种，而且每年尚有新合成的品种出现。其中工业上用量最大的两种就是四乙铅和四甲基铅。车用汽油中加入0.13%四乙铅就能提高辛烷值20～30单位，因此是一种优良的汽油抗震剂。

有机铅化合物的通式可以$R_nPbG_{4-n}$和$R_2Pb$（G可以是其他碱金属或碱土金属，也可以是氧、硫、氮等非金属元素，$n=1\sim4$）表示。铅的无机化合物及有机酸铅盐中铅大都呈+2价，只有少数例外，如四乙酸铅等；而绝大部分有机铅化合物中铅呈+4价。一般$R_2Pb$和$R_1PbG_3$是不稳定的，$R_3PbG$和$R_2PbG_2$则类似离子型化合物。大部分$R_4Pb$是典型的非极性化合物。这类化合物的分子量越大，沸点也越高，其熔点则受到结构的对称性和其他因素的影响。溶解度同具有R—R结构的化合物相似。由于这类化合物均存在铅原子，因此密度也比较高[96]。

芳香族类C—Pb键的热稳定性要高一些，脂肪族类C—Pb键的热稳定就差得多，如四乙铅在100℃就开始分解，分解产物是乙烷、乙烯、丁烷和细微铅粒。四甲基铅分解温度要稍高一些，而四苯基铅[595-89-1]$(C_6H_5)_4Pb$的分解温度可达250℃，分解产物是联苯和铅。

$R_4Pb$同钠或钾在液态氨中可产生下列反应：

$$R_4Pb+2Na+NH_3\longrightarrow R_3PbNa+RH+NaNH_2$$

同氯反应可生成$R_3PbCl$：

$$R_4Pb+Cl_2\longrightarrow R_3PbCl+RCl$$

因是放热反应，故虽在低温条件下，取代R基团的反应能继续进行：

$$R_3PbCl+Cl_2\longrightarrow R_2PbCl_2+RCl$$

$$R_2PbCl_2+Cl_2\longrightarrow [RPbCl_3]+RCl$$
$$[RPbCl_3]\longrightarrow RCl+PbCl_2$$

同盐酸反应也能得到$R_3PbCl$：

$$R_4Pb+HCl\longrightarrow R_3PbCl+RH$$

$R_4Pb$能同氧起反应，在紫外光照射下还可以分解，对热不稳定，因此工业品中常加入一些稳定剂如二溴乙烷、二氯乙烷等。对$R_4Pb$化合物的稳定方法有很多的专利[97]。

$R_4Pb$化合物一般不同水发生反应，所以提纯精制这类产品常可用水蒸气蒸馏法。

$R_4Pb$的合成常运用建立Pb—C键的金属有机合成技术。铅同金属钠所制成的铅钠合金（1∶1）就能同RCl化合物起反应：

$$4NaPb+4RCl\longrightarrow R_4Pb+4NaCl+3Pb$$

利用格利雅试剂（Grignard reagent）进行格利雅反应也能制得$R_4Pb$。

$$2PbCl_2+4RMgX+2[R_2Pb]+MgXCl\longrightarrow R_4Pb+R_3Pb_2R_3+Pb$$

在铅的存在下$R_3Pb_2R_3$能转化成$R_4Pb$。此外尚有电解格利雅试剂在乙醚和RCl中的溶液以制得$R_4Pb$的工业方法：

$$2RMgCl+2RCl+Pb\longrightarrow R_4Pb+2MgCl_2$$

此时铅为电解槽中阳极板。

典型的有机铅化合物还有$(C_2H_5)_3PbNa$[6996-04-9]、$(C_2H_5)_3PbCl$[1067-14-7]、$(C_2H_5)_3PbCH_2COOH$[2587-81-7]、$(C_2H_5)_3PbOH$[1529-35-7]、$(C_2H_5)_3PbSNa$[75214-14-1]、$[(C_2H_5)_3Pb]_2O$[27761-04-2]以及$(C_2H_5)_3Pb_2(C_2H_5)_3$[2388-00-3]等。

### 3.2.1. 四乙铅

四乙铅[78-00-2]，$(C_2H_5)_4Pb$，在1853年用Na-Pb合金同乙基碘反应合成成功[98]，以后又发现用它添加于汽油中，可提高汽油的辛烷值起到抗震作用[99～101]，因此进行了工业化生产，产量逐年上升，根据1978年的统计，年产量已达到500kt以上[102]。由于使用含铅汽油存在污染空气的问题，有些国家和地区已开始用无铅汽油替代含铅汽油，四乙铅的产量已逐年下降。

（1）性质 四乙铅是一种无色、高沸点、有芳香味的油状液体，分子量323.45，燃烧时产生一种中间为橙色，边缘为绿色的火焰。不溶于水，微溶于醇类，可溶解于醚类及汽油，其物理性质见表8。

四乙铅可与二氧化硫$SO_2$反应：

$$(C_2H_5)_4Pb+SO_2\longrightarrow (C_2H_5)_3PbSO_2C_2H_5$$
$$\xrightarrow{SO_2}(C_2H_5)_2Pb(SO_2C_2H_5)_2$$

也可与磷、铅、汞的氯化物反应：

$$(C_2H_5)_4Pb+PCl_3\longrightarrow (C_2H_5)_3PbCl+C_2H_5PCl_2$$

$$(C_2H_5)_4Pb+AlCl_3\longrightarrow (C_2H_5)_3PbCl+C_2H_5AlCl_2$$

$$(C_2H_5)_4Pb+HgCl_2\longrightarrow (C_2H_5)_3PbCl+C_2H_5HgCl$$

其中乙基氯化汞$C_2H_5HgCl$曾用于种子消毒及防霉。

（2）生产方法 四乙铅可用批量或连续生产方法制造。它们都是以Pb-Na合金同氯乙烷进行乙基化反应而得到四乙铅的。

$$4NaPb+4C_2H_5Cl\longrightarrow Pb(C_2H_5)_4+3Pb+4NaCl$$

批量生产方法是以9份金属铅同1份金属钠共熔于合金锅中，再铸成Pb-Na合金模块，合金在氮气保护下进行粉碎，得到一定细度的合金粉。将合金粉加入到高

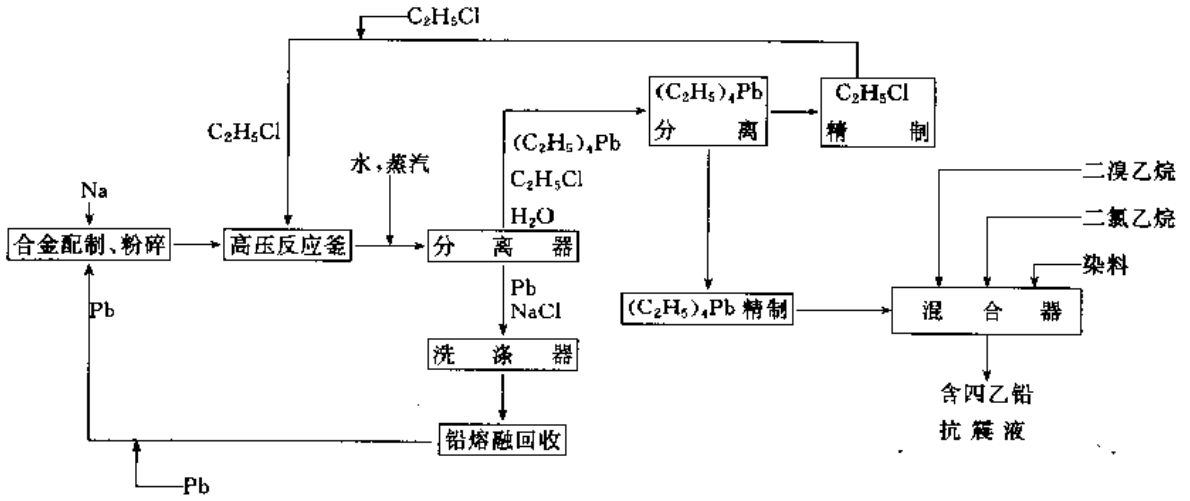



图 1　连续法四乙铅生产流程

**表 8　四乙铅的物理性质**

| 性　质 | 数　据 |
|---|---|
| 熔点，℃ | −137.6～−130.3 |
| 沸点（1.3kPa），℃ | 78 |
| 密度，g/ml | 1.6528 |
| 折射率 $n_D^{20}$ | 1.5195 |
| 粘度，mPa·s | 0.864 |
| 蒸气压，kPa | |
| 16.6℃ | 2.66644 |
| 50.8℃ | 13.3322 |
| 110℃ | 101.325 |
| 表面张力，mN/m | 28.48 |
| 蒸发热，kJ/mol | 54（估计） |
| 熔融热，kJ/mol | 8.80 |
| 比热容，J/（mol·℃） | 141～262（−132～133℃） |
| 生成热，kJ/mol | 53.6 |
| 燃烧热，kJ/mol | 6473 |

压釜中在搅拌的条件下通入氯乙烷和催化剂（通常是丙酮），保持反应温度 65～75℃，反应结束后，移去过量的氯乙烷，反应物经水蒸汽蒸馏，分离出四乙铅。一般情况下应加入一些硫代硫酸钠、硫、亚铁或铁盐作为防结团剂以防止细微的金属铅形成球状或环状的结块。有时也加入皂类作为汽提剂，提取反应物中剩余的四乙铅[103]。

蒸馏后的残渣只含有金属铅和氯化钠，氯化钠可用水漂洗去除，金属铅则可重新回炉熔炼后用于配制 Pb-Na合金。精制后的四乙铅含量可达 99%。

连续法生产是在 1953 年开始投产的，与分批法相比所不同的是，制合金时或合金粉与氯乙烷反应时都应用连续加料的方法。反应压力 1.59～2.07MPa，温度 110～150℃，在反应器的停留时间仅数分钟，以后均进行连续的分离和出料，流程中包括铅的回收系统和精制系统。该法效率较高，产量大，节省人力。同分批法相比则整个系统装置较为复杂，投资也较大，但适合于规模生产。其生产流程见图 1[104～106]。

由于四乙铅主要用途是配制含四乙铅抗震液，因此成品四乙铅直接进入混合器加工成所需的抗震液。每生产 1t 四乙铅（100%）约需消耗 325kg 钠，640kg 铅和 800kg 氯乙烷。

（3）用途　四乙铅主要用于配制汽油的抗震液，或称乙基液。当四乙基铅加热时，产生乙基（$CH_3—CH_2—$）基团，提高了汽油的辛烷值，能帮助汽车发动机减少震动，提高效率。汽油的辛烷值平均为 83 左右，如要提高到 94 以上，则不加含四乙铅的抗震液，是难以达到的。抗震液的配比约为四乙铅：二氯乙烷：二溴乙烷＝1：1：1.5（摩尔比）；航空汽油用的抗震乙基液中四乙铅和二溴乙烷的摩尔比为 1：1，含铅达 39.39%。也有些配比为四乙基铅 61%、二溴乙烷 18%、二氯乙烷 19%和着色染料 2%[107]。

使用含铅汽油带来了汽车排放废气污染环境的问题，因此要求降低汽油的含铅量。美国在 60 年代汽油的平均含铅量高达 0.653g Pb/L，70 年代已逐步下降至 0.391g Pb/L[108,109]，80 年代要求达到 0.132g Pb/L（含铅汽油加上无铅汽油的平均数）。某些国家和地区已提出全面禁用含铅汽油。因此四乙铅的生产和使用将逐步减少。

四乙铅还用于制造乙基氯化汞 $C_2H_5HgCl$，作为种子的消毒剂及防霉剂。

### 3.2.2.　四甲基铅

四甲基铅 [75-75-1]，$(CH_3)_4Pb$，是一种无色的挥发

性液体，分子量 267.35，其物理性质见表 9。

表 9 四甲基铅的物理性质

| 性 质 | 数 据 |
|---|---|
| 熔点，℃ | −30.2 |
| 沸点，℃ | |
| 1.3kPa | 6 |
| 101kPa | 110 |
| 密度，g/ml | 1.9952 |
| 折射率 $n_D^{20}$ | 1.5128 |
| 粘度，mPa·s | 0.572 |
| 蒸气压，kPa | |
| 38.4℃ | 0.133322 |
| 102.4℃ | 5.33288 |
| 183.0℃ | 101.325 |
| 蒸发热，kJ/mol | 37.99 |
| 熔融热，kJ/mol | 10.86 |
| 摩尔热容，J/（mol·℃） | 101～152（−173～−121℃） |
| 生成热，kJ/mol | 98.4 |
| 燃烧热，kJ/mol | 3507～3644 |

四甲基铅是由氯甲烷同 Pb-Na 合金反应制得：

$$4NaPb+4CH_3Cl \longrightarrow (CH_3)_4Pb+4NaCl+3Pb$$

生产方法相似于四乙铅，所用催化剂不同，反应温度较高。四甲基铅较易分解，所以在生产过程中加入芳烃类稀释剂。一般加入甲苯，因甲苯的蒸气压近似于四甲基铅，可使安全因素增加。所用的催化剂是路易士酸的卤化铝和烷基铅化合物[110,111]，以氨（路易斯碱）为催化剂，低分子醇及少量水为辅助催化剂，经这样改进可使反应条件转为温和[112]。

另一生产方法是用电解的格利雅反应，此法可分批也可连续进行生产：

$$2CH_3MgCl+2CH_3Cl+Pb \longrightarrow (CH_3)_4Pb+2MgCl_2$$

电解槽中有多孔表面层的铅阳极板，钢质的阴极板，中间有一隔膜，格利雅试剂 RMgX 溶解于醚类的溶液中，在电解时 $CH_3^-$ 离子移向阳极板而生成四甲基铅，$MgCl^+$ 离子移向阴极板生成镁及氯化镁，过量的氯甲烷与金属镁反应成格利雅试剂。运用相分离技术的逆向萃取及蒸馏方法制得四甲基铅，并可直接配入防震液中。醚及氯甲烷可回到流程中再用。氯化镁经加工成金属镁重新用于配制格利雅试剂。此种生产方法也可用于生产四乙铅，其优点是不需要进行铅的循环回用，省掉了铅的回收系统；缺点是能耗较高，并且要消耗一定量的金属镁。

四甲基铅及甲基、乙基铅的重排混合物是 1960 年起才开始作为汽油抗震添加剂，其目的是想降低汽油抗震添加剂的成本[113]。

#### 3.2.3. 四甲基铅和四乙铅的重排物

四甲基铅和四乙铅在路易士酸催化剂的作用下，可制得化学重排物，同样可用于配制汽油抗震剂。

$$4(C_2H_5)_4Pb+5(CH_3)_4Pb \longrightarrow (CH_3)_4Pb+4(CH_3)_3PbC_2H_5$$
$$+(CH_3)_2Pb(C_2H_5)_2+2CH_3Pb(C_2H_5)_3+(C_2H_5)_4Pb$$

在反应平衡时重排物的组成由于小的热焓变化而不是随机的。可根据经典热力学和统计热力学理论来进行计算，也可用多项式和多维几何学分布理论来计算。等摩尔比的四乙铅和四甲基铅在卤化铝、三氟化硼催化剂的作用下可得如下的组成[114-116]：

| 组成物 | %（摩尔） | （随机数） |
|---|---|---|
| $(CH_3)_4Pb$ | 4.6 | (6.25) |
| $(CH_3)_3PbC_2H_5$ | 24.8 | (25.0) |
| $(CH_3)_2Pb(C_2H_5)_2$ | 41.2 | (37.5) |
| $CH_3Pb(C_2H_5)_3$ | 24.8 | (25.0) |
| $(C_2H_5)_4Pb$ | 4.6 | (6.25) |

## 4. 规格与分析方法

### 4.1. 规 格

无机铅盐均可制成较高纯度的产品，如商品硝酸铅的含量能达到 98～99%。中国红丹标准 GB 1705—86 见表 10[116]，它是参照国际色漆用红丹标准 ISO 510—1978 规定的[117]。

表 10 中国红丹标准 GB 1705—86

| 项 目 | | 涂料工业用 | | 其他工业用（玻璃、陶瓷工业） | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | 不凝结型 | 高分散性 | 一级 | 二级 |
| 二氧化铅，% | ≥ | 33.9 | 33.9 | 33.9 | 33.2 |
| 原高铅酸铅，% | ≥ | 97 | 97 | 97 | 95 |
| 原高铅酸铅及游离一氧化铅的总量，% | ≥ | 99 | 99 | | |
| 挥发物（105℃），% | ≤ | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| 水溶物，% | ≤ | 0.1 | 0.1 | | |
| 筛余物（63μm），% | ≤ | 0.75 | 0.30 | 0.75 | 0.75 |
| 吸油量，g/100g | | 6 | 6 | | |
| 沉降容积，ml | ≥ | | 30 | | |
| 不凝结性 | | 制漆后在空气中露置 14d，能搅匀涂刷 | | | |
| 硝酸不溶物，% | ≤ | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| $Fe_2O_3$，% | ≤ | | | 0.005 | 0.005 |
| CuO，% | ≤ | | | 0.002 | 0.002 |

涂料工业用的红丹，除了要求成分以外，又要有吸油量、沉降容积和不凝结性等特殊的制漆要求。其他如玻璃、陶瓷工业用的红丹，则又要求 $Fe_2O_3$ 和 CuO 含量在 0.002～0.005%，因为微量的铁离子或铜离子进入玻璃、陶瓷能使原应是无色透明或呈本色的成品带有绿色相或杂色相。国际标准 ISO 510—1978 和日本的 JIS K1457—1970 两种红丹标准均有类似的规定[118]。

一氧化铅（黄丹）的中国国家标准 GB/T 3677—83 中规定 PbO 含量一级在 99.3%以上，二级在 99%以上[119]，金属铅含量应小于 0.1～0.2%，过氧化铅含量应小于 0.05～0.1%。玻璃工业用的黄丹 $Fe_2O_3$ 含量应小于 0.005%，CuO 含量应小于 0.002%。日本标准 JIS K1457—1970 的黄丹规格也有类似的要求。中国电子工业尚有电子工业颗粒一氧化铅的行业标准 HG 2325—92[120]，规定 PbO 含量在 99.5%以上，Pb ≤ 0.13%，$Fe_2O_3$ ≤ 0.007%。颗粒状一氧化铅是粒度 106μm ≥ 95%，为桔红色至橙黄色颗粒，在使用时可避免粉尘飞扬，改善工作环境，是制造电子工业用含铅玻璃的专用原料。

中国一些主要铅盐大部分是执行化工部部颁标准、行业标准或企业标准（见表 11）。

表 11　中国主要铅盐执行标准情况[121]

| 名　称 | 执行标准 | 主要指标 |
|---|---|---|
| 三碱式硫酸铅 | HG 2340—92（行业标准） | PbO：88.0～90.0%<br>$SO_3$：7.5～8.5% |
| 二碱式亚磷酸铅 | HG 2339—92（行业标准） | PbO：89.0～91.0%<br>$H_3PO_3$：10.0～12.0% |
| 工业硅酸铅 | ZBG 12007—88（行业标准） | PbO：84.0～86.0%<br>$Fe_2O_3$：<0.015% |
| 硬脂酸铅 | HG 2-1204—79（部颁标准） | Pb：27.0～28.5%<br>熔点：103～110℃ |
| 乙酸铅 | HG 3-974—76（部颁标准） | 含量：98～99%<br>水不溶物：≤0.1% |
| 硝酸铅 | 企业标准 | 含量：98%<br>水不溶物：≤0.1% |

注：1. 三碱式硫酸铅又称三盐基硫酸铅。

2. 二碱式亚磷酸铅又称二盐基亚磷酸铅。

3. 其他大部分铅盐均是执行企业标准。高纯度铅盐执行试剂标准，均另有部颁标准[122]，以纯度和杂质为主要指标。

## 4.2. 分析方法

铅盐产品的定性分析以生成黄色的铬酸铅 $PbCrO_4$ 沉淀来证实 Pb（Ⅱ）的存在。定量分析的经典测定方法以生成硫酸铅 $PbSO_4$ 沉淀的重量法测定含铅量。快速测定硝酸铅或乙酸铅的含铅量常先在铅盐中加入过量的重铬酸钾 $K_2Cr_2O_7$ 标准液，生成 $PbCrO_4$ 沉淀，并记下消耗的标准液量，再以碘量法测定过量的 Cr（Ⅵ）量，然后换算得含铅量。较为普遍采用的分析方法是 EDTA 络合滴定测定 Pb 的方法，以 EDTA 标准液滴定铅盐，以二甲酚橙为指示剂，此法快速而准确。

红丹因含有原高铅酸铅，可用碘量法来测定。

铅盐如二碱式亚磷酸铅及三碱式硫酸铅尚需测定其亚磷酸和 $SO_3$ 的含量，则可采用氨三乙酸二钠盐同铅生成络合盐，再滴定其酸量[123]。

铅盐中的杂质如 $Fe_2O_3$ 可先以 EDTA 掩蔽 Pb（Ⅱ），再以盐酸羟胺还原成 Fe（Ⅱ），以邻菲罗啉（1,10-phenanthroline）反应生成橙红色络合物，在最大吸收波长 500～515nm 处测定其吸光度。CuO 可先还原成 Cu（Ⅰ），再同新亚铜灵生成黄色不溶性络合物，用三氯甲烷萃取，在 470nm 处测定其吸光度[124]。

有机铅化合物的分析在以前用碘量法，以及双硫腙为基础的比色法。以后开始采用原子吸收光谱法，如 ASTM D3237 提供的方法是样品先以甲基异丁基酮稀释，再同碘反应，用火焰原子吸收光谱测定汽油中的低含量的有机铅化合物[125]。其他分析有机铅化合物的方法有用液相色谱法[126]、气相色谱法，并以电子捕集或以气相色谱法同原子吸收光谱法合用[127,128]。

由于关系到环境保护和健康等原因，测定空气中有机铅化合物的微量挥发气体受到高度重视。所用的吸收剂是含一氯化碘 ICl 的稀盐酸溶液[129]，此溶液能定量地吸收四乙铅和四甲基铅的微量气体。吸收液可用多种技术方法进行分析，其中最常用的是原子吸收光谱法。ICl 盐酸溶液也可用来萃取含铅汽油中的有机铅化合物来测定含铅量。

测定微量铅的实验室的设备及所用的试剂必须保证不含微量铅。用含氨的甲醇溶液对样品进行萃取[130]，然后用气体吸收仪器吸收样品中微量铅，再用气相色谱法和原子吸收光谱法进行测定[131]，也有用有机溶剂对样品直接萃取微量铅，再做原子吸收光谱分析。

测定人体血液及排出的尿液中的微量铅常用灰化后做双硫腙比色法，或直接将样品萃取后做原子光谱吸收法[132]。也有直接用阳极溶出伏安法进行测定。中国测定微量铅的标准方法是原子吸收分光光度法 GB 7475—87[133]，检测范围 0.2～10mg/L。另一方法是双硫腙分光光度法 GB 7470—87[134]，检测范围为 0.01～0.030 mg/L。

## 5. 毒性、安全与环保

铅化合物都是有毒的。水溶性的铅盐和酸溶性的铅盐易为人体直接吸收，较难溶性的铅盐毒性尤为强烈，挥发性的有机铅化合物易为人体皮肤直接吸收，毒性更大。

铅是古老的金属，人类对铅和铅化合物的毒性是通过长期的实践，才逐步形成较完整的认识。中国明代医药学家李时珍在《本草纲目》有“铅生山穴石间，人挟油灯

入，至数里，随矿脉上下曲折砍取之。其气毒人，若连月不出，则皮肤萎黄，腹胀不能食，多致病而死。”这是中国较早的铅中毒职业病的记载。在1920年以前，人们对碱式碳酸铅（铅白）的毒性认识不足，用它配制户内外用的白色涂料，甚至还误用于妇女的化妆品中。到70年代，曾有因室内的白色含铅涂料，年久剥落，儿童吞食涂料碎片后发生铅中毒病的报道[135]，引起当时医药界的震惊。目前铅白已完全排除在涂料的应用之外，由无毒的钛白替代，有些国家要求室内用涂料含铅量从原来规定的0.06%以下降至0.01%以下[136]。

铅化合物可通过粉尘飞扬，经呼吸道吸入，或经口吞入，或皮肤吸收而进入人体。特别是有机铅化合物，易溶于脂肪和类脂质中，同皮肤接触能直接进入人体。如四乙铅蒸气还会吸附在鞋袜、衣服、木器、地板中，成为不断散发的毒源。

铅化合物进入人体后约有90%可以不吸收而通过排泄物排出体外。被吸收的铅可进入人体各部分组织，由于血液的血铅增高而逐步进入骨骼中成为不溶性磷酸三铅，但仍不时再转化为可溶性磷酸氢铅而转移到血液中。因Pb（Ⅱ）能同蛋白质的巯基（—SH）生成不溶性的沉淀，阻碍正常的新陈代谢，引起神经系统、血液、血管、肝等方面的病理变化，而发生厌食、记忆力衰退、恶心、呕吐、腹绞痛、便秘、贫血等铅中毒症状。铅能影响血红蛋白的合成及红血细胞的生存时间，影响造血功能而出现贫血。铅对肾的影响是邻近的管状排列细胞产生线粒体变化，出现蛋白尿、糖尿或高磷酸盐尿症，逐步形成间质性肾炎。铅对生殖系统也有影响，如降低妇女的生育能力，增加流产，使新生儿发病率提高等[137~139]。

铅化合物的急性中毒常出现在对有机铅化物的吸收。据估计人吸收8.9mg/kg的四乙铅可生存4d，如吸收30.1mg/kg的四乙铅，只可生存4h，可见其毒性之剧烈[140]。中国将四乙铅按车间卫生特征分级定为1级有毒物质，属极易经皮肤吸收引起中毒的剧毒物质[141]，而其他铅盐则列为3级有毒物质。

铅中毒的检查可用血铅测定作为中毒程度的指标，一般正常血铅水平在20～40μg Pb/100ml，当血铅超过40μg Pb/100ml时，δ-氨基乙酰丙酸（ALA）就会出现在排出的尿液中；当血铅在40～60μg Pb/100ml时，网状血球增多，在尿液中排出粪卟啉Ⅲ及红细胞游离原卟啉（FEP）；血铅在60～80μg Pb/100ml时，可认为已达到较高的铅吸收，就应采取相应的治疗措施，如进行排铅治疗。有人提出血铅在10μg Pb/100ml才算安全[142]。

有些工业医生用尿铅水平来测定铅吸收情况，正常的应在80μg Pb/L以下，达到120～200μg Pb/L则采取相应治疗措施，如超过200μg Pb/L，则已是较高的铅吸收，一般不得超过150μg Pb/L[143]。

铅中毒大部分由职业性接触引起，如在生产和使用过程中，不注意安全操作，就能造成铅中毒的后果。非职业性引起的意外铅中毒系误食含铅化合物的食品或药品，使用含铅的食具，接触或误吞食含铅的涂料剥落的碎片等。

在生产和使用铅化合物时，应佩带必要的劳动保护用具，避免直接同铅化合物接触，防止铅化合物进入人体。最关键的是生产设备应有良好的密封性，使含铅物料在全封闭的状况下运行，以保证工作场所的空气含铅量不超过国家的卫生标准。中国工业企业设计卫生标准TJ 36—79要求车间空气中有害物最高容许浓度：铅烟0.03mg/m³，铅尘0.05mg/m³，硫化铅0.5mg/m³，四乙铅0.005mg/m³。美国OSHA规定工作场所空气含铅不超过0.05mg/m³，工作人员血铅水平不得超过40μg Pb/100ml[144]。据估计空气中的铅每增加1μg Pb/m³，就可使工作人员血铅增加1μg Pb/100ml[145]，当然空气中高浓度的铅，同工作人员的血铅水平并不是按1∶1的比例而相应递增的。

环境保护部门都把铅列为有害物质，严格防止大气、地面水、土壤的铅污染。中国的卫生标准TJ 36－79也规定了居住区大气中有害物质的最高容许浓度，铅及其无机化合物（换算成Pb）日平均量为0.0007mg/m³，这是指任何一日的平均浓度的最大容许值。标准又规定地面水有害物质最高容许浓度0.1mg Pb/L，四乙铅则不得检出。美国华盛顿州推荐的地面水水质标准要求最高容许浓度为0.02mg Pb/L[146]。

中国的工业污水综合排放标准GB 8978—88对铅的含量作出严格规定，把铅列为第一类污染物，最高允许排放浓度以总铅计为1.0mg Pb/L[147]。工业“三废”（废气）排放试行标准GB J4—73[148]规定铅（冶金）废气排放烟筒高度要求超过100m，排放浓度应小于34mg Pb/m³。但有些地区标准，如上海市“废气”排放试行标准规定排气筒高度在10m只容许排放0.4mg Pb/m³，而排气筒高达50m时才容许不超过8.5mg Pb/m³[149]。这些试行标准，随着时间的推移，将趋向于提出越来越严格的要求，并对指标作出修正。

除了铅冶金以外，最大的铅污染源是汽车使用含铅汽油。含铅汽油添加了四乙铅等化合物，增加了汽油的辛烷值，提高了汽车发动机的效率，但所排放的废气含有微量的氧化铅颗粒。由于世界汽车工业迅猛发展，汽车废气排放问题日趋严峻。据美国1968年统计，当年美国由汽车废气排放的铅总量达到181kt，生产烷基铅也排放810t铅[150]，高速公路附近土壤原含铅平均仅16ppm，土壤遭汽车废气污染后，含铅最高可达到400ppm。在1970年统计全世界生产烷基铅所用的铅达到350kt，其中美国为250kt[151]。世界各国对汽油中含铅加以限制，推广使用无铅汽油，如甲基叔丁基醚（MTBE）无毒，可代替四乙铅，提高汽油的辛烷值，已在实际中得到应用。表12

为 1988 年一些国家汽油中铅的最高允许限量。

表 12　1988 年一些国家汽油中铅的最高允许限量[152]

| 国　家 | 最高允许量，g/L |
|---|---|
| 美国 | 0.026 |
| 加拿大 | 0.291 |
| 意大利、法国 | 0.399 |
| 西班牙、葡萄牙 | 0.399 |
| 澳大利亚 | 0.304～0.840 |
| 韩国 | 0.301 |
| 委内瑞拉 | 0.840 |
| 日本 | 0.000 |

中国车用汽油有 70，75，80，85 号 4 个牌号，均为含铅汽油，现已有 90 号和 95 号两个无铅汽油品种。

## 6. 贮存和运输

无机铅化合物应有密封的包装和明显的毒物标志，贮存在干燥通风处，防止受潮，并严禁与食品共储及混运，以防污染食品。硝酸铅属二级无机氧化物，不可与有机物共储及混运，以防引起有机物氧化自燃。有些铅盐如硬脂酸铅等，遇强酸可分解，应与强酸类物品隔离存放。

有机铅化合物如四甲基铅、四乙铅常预先同其他组分配合成汽油抗震添加剂。这种汽油抗震液可用液体贮槽或桶贮存。铁路运输时可用槽车，海上运输可装入船上贮槽，均按照有关危险品、有毒有害物品的规定来运输。

## 7. 经济概况

铅化合物的毒性，使它在应用中受到限制。在许多方面由于其独特的性能而尚难用其他物质替代。替代最为成功的例子是以无毒钛白颜料替代了历史上长期沿用的铅白颜料（碱式碳酸铅），钛白的性能还大大超过铅白，成为无可争议的首选白色颜料[153]，铅白已处于停产或维持少量生产的状态。含铅颜料的产量逐年在下降[154]。

涂料中含铅也开始有严格的限制，如铅笔漆、玩具用漆已全面停用含铅颜料[155]，室内用涂料的含铅量也作了规定，含铅的干燥剂如环烷酸铅也开始改用其他金属（如稀土金属）干燥剂。防锈颜料红丹对钢铁的防锈效能是一致公认的，但红丹防锈漆在施工及人工更新拷铲时极易引起铅中毒，现已试图以铝粉、玻璃鳞片、偏硼酸钡、磷酸锌、钼酸锌、聚磷酸铝、云母氧化铁等无毒品种来取代，并已取得一定的进展[156,157]。

世界的红黄丹产量约在 350kt 以上，中国 1986 年红黄丹总产量已达 30kt 以上[158]。表 13 为 1988～1992 年中国红黄丹的产销情况。

表 13　1988～1992 年中国红黄丹的产销情况，kt

| 年份 | 红黄丹总产量 | 红丹出口量 | 黄丹出口量 | 消费量 |
|---|---|---|---|---|
| 1988 | 33.387 | 1.835 | 2.230 | 29.3 |
| 1989 | 29.133 | 1.228 | 0.182 | 27.7 |
| 1990 | 29.197 | 2.035 | 2.385 | 24.8 |
| 1991 | 31.043 | 2.435 | 4.774 | 23.8 |
| 1992 | 43.410 | 2.502 | 2.910 | 38.0 |

中国铅资源丰富，金属铅价格一直较低。自从进入伦敦期货市场以后，金属铅价格已接近国际市场价，因此铅化合物的价格也相应有所提高。

烷基铅的产量在逐步减少，这是由于各国对汽油的含铅量作出更为严格的限制，预期到 21 世纪，在世界范围内将普遍使用无铅汽油。

有些含铅的颜料在研究采用表面硅包膜封闭措施，解决其酸溶性铅的问题，以消除对人体的危害[159,160]。

含铅玻璃透明度优越，是光学玻璃的优良材料，因有抗辐射等特殊性能，也是制造显像管的材料，因此随着这类行业的发展，铅化合物的生产将继续随需要的增加而得到增长。

随着高新技术的发展，铅化合物也完全有可能得到最新的应用。如超纯无机铅盐已经应用于半导体、红外元件等领域。为数不少的有机铅化合物，也有可能找到新的用途。

## 参考文献


[1] Willemsens, L. C., "Handbook of Lead Chemicals, Project No, Lc-116", chapt. 2, Inlernational Lead Zinc Research Organization, Inc., New York, 1970.

[2] Lewis, P. A., "Pigment Handbook", 2nd ed., vol. 1, pp. 6～19, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1988.

[3] Patton, T. C., "Pigment Handbook", vol. 1, pp. 6～18, p. 65, p. 837, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1973.

[4] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 14, p. 162, 1980.

[5] Brauer, G. (ed.), "Handbook of Preparative Inorganic Chemistry", 2nd ed., vol. 1, pp. 218～219, Academic Press, New York, 1963.

[6] Greninger, D., Kollonitsch, V., Kline, C. H., "Lead Chemicals", p. 173, International Lead Zuic Research Organization, New York, 1975.

[7] US 3468710 (Sept. 23, 1969), Krasnov, D., Goodman, J. (Nuclear Research Associates, Inc.).

[8] US 3484312 (Dec. 16, 1969), Ermanis, F., Schwartz, B. (Bell Laboratories).

[9] US 3468843 (Sept. 23, 1969), Busse, W. F. (E. I. Du Pont de Nemours and Co., Inc.).

[10] US 3495944(Feb. 17,1970),McGee,J. J.,Kelly,T. J.,Harman,J. N. (Beckman Instruments).
[11] US 3562005(Feb. 9,1971),DeAngelo,M. A.,Sharp,D. J. (Western Electric Co.).
[12] 朱骥良、吴申年主编,《颜料工艺学》,162页,化学工业出版社,北京,1991年。
[13] US 3346383(Oct. 10,1967),Baxendale,R. W. (Eastman Kodak Co.).
[14] US 3287540 (Nov. 22, 1966), Connelly, T. J. (Allied Chemical Corp.).
[15] 同[6],p. 183.
[16] US 3377169(Apr. 9,1968),Blake,R. K. (E. I. Du Pont de Nemours & Co.,Inc.).
[17] US 3467555(Sept. 16,1969),Henderson,C. M.,Bearer,E. R.,Reitsma,L. J. (Montana Research Corp.).
[18] US 3460996(Aug. 13,1969),Kudman,I. (Radio Corporation of America).
[19] US 3201347(Aug. 17,1965),Chessick,J. J.,Christian,J. B. (U. S. Dept. of the Air Force).
[20] US 3713996 (Jan. 30, 1973), Letter, E. C. (Bausch and Lomb,Inc.).
[21] Dean. J. A. (ed.), "Langes' Handbook of Chemistry", 12th ed.,pp. 66～68,McGraw-Hill Book Co.,1979.
[22] Kemmett,Sharp,*Advan. Fluorine Chem.*,**4**,187(1968).
[23] 同[6],p. 52.
[24] Brdley,Frederick,*Ind. Med.*,**10**,15(1941).
[25] 张端元编,《红丹》,55～56页,上海科学技术出版社,上海,1958年。
[26] 同[12],237～238页。
[27] 同[12],167页。
[28] 同[25],57～58页。
[29] 天津化工研究院等编,《无机盐工业手册》,下册,527页,化学工业出版社,北京,1981年。
[30] 公開特許公報 平03—050272(1991),(三菱重工).
[31] 同[6],p. 69.
[32] JP—Kokai 48—28396(1973),Torikai,E. et al..
[33] JP—Kokai 51—20248(1976),Kato,H. (Dainichi-Nippon Cables,Ltd.).
[34] US 3847861 (Nov. 12, 1974), Largmau, T., Stone, H. (Allied Chemical Corp.).
[35] Dunn,E. J.,Jr.,*Offic,Dig. Fed. Soc. Paint Technol.*,(260),375(1946).
[36] 同[12],236～237页。
[37] 同[12],239～241页。
[38] 同[12],242～243页。
[39] US 3907585 (Sept. 23, 1975), Francel, J., King, J. E. (Owens-Illinois,Inc.).
[40] GB 1281527(July 12,1972),Wink,W. G..
[41] US 3791520(Feb. 12,1974),Nieuwenhuls,G. J..
[42] JP—Kokai 50—16045(1975),Morioka,Y. (Sanyo Electric Co.,Ltd.).
[43] JP 74—29164(Aug. 1,1974),Ono,S. et al. (Asahi Chemical Iudustry Co.,Ltd.).
[44] "The Merck Index",9th ed.,pp. 710～711,Merck & Co.,Inc.,Rahway,N. J. USA,1976.
[45] 同[6],pp. 140～141.
[46] Brady,J.,*Electrochem. Soc.*,**101**,466(1954).
[47] 同[44],p. 711.
[48] 同[6],p. 153.
[49] US 3851291(Nov. 26,1974),Sommec,A. (Ceramic Magnets,Inc.).
[50] Spector,W. S. (ed.),"Handbook of Toxicology",vol. 1,pp. 178～179,Saunders,Philadephia,1956.
[51] 同[29],262页。
[52] 同[4],p. 167.
[53] 同[29],268～269页。
[54] 同[3],p. 75.
[55] 同[6],p. 256.
[56] 商业部五金交电化工局编,《化工原料商品手册》,205页,中国财政经济出版社,北京,1981年。
[57] US 3033675 (May 8, 1962), Hedley, N. (American Cyanamid Co.).
[58] JP 59—13944(Feb. 24,1959),Isojima,T.,Terada,H. (Mitsubishi Rayon Co.,Ltd.).
[59] GB 1004309 (Sept. 15, 1965), (Kurashiki Rayou Co.,Ltd.).
[60] JP 64 18963(Sept. 4,1964),Futami,S. (Teijin Ltd.).
[61] 同[12],124页。
[62] US 2950981(Aug. 30,1960),Millu,H. A.,Greenstein,L. M. (Francis Earle Labs Inc.).
[63] US 3039989 (June 19, 1962), Eastman, W. O. (Genecal Electric Co.).
[64] 同[4],p. 173.
[65] 同[3],pp. 865～868.
[66] 同[29],134页。
[67] Voigt et al.,*J. Am. Pharm. Assoc.*,**37**,122(1948).
[68] 同[5],p. 763.
[69] US 3298833(Jan. 17,1967),Gaynor,J. (General Electric Co.).
[70] 同[6],p. 210.
[71] Remington,J. S.,Francis,W.,"Pigments,Their Manufacture,Properties and Vses",3rd ed.,p. 115,London,1954.
[72] US4994507(1990),Debroy,T. K.,Chung,D. Y.,Deschner,C. R.,Sioc-Heng,A. (Du Pont de Nemours and Co.,Inc.).
[73] 同[29],105页。
[74] British Intelligence Objectives Sub-committee, "BIOS Final Report". No. 1402. p. 166. H-M Stationery Office,London,1946.
[75] 同[50],pp. 176～177.
[76] 同[12],196页。

[77] 同[6],p. 94.
[78] US 3463732(Aug. 26,1969),Banno,H. ,Tsunooka,T. (NGK Spark Plug Co. ,Ltd. ).
[79] US 3517093(June 23,1970),Wentzel,J. J. (United States Department of the Navy).
[80] JP—Kokai 49—13820(1974),Matsuura,I. ,Yamaguchi,F. (Nippon Electric Glass Co. ,Ltd. ).
[81] *Chem. Abstr.* ,**80**,26696h(1974).
[82] Roy,M. L. et al. ,*J. Occup. Med*,**31** (12),986～989 (1989).
[83] 同[6],p. 96.
[84] 同[4],p. 169.
[85] 同[5],p. 767.
[86] Wiberg,K. B. (ed. ),"Oxidation in Orgauic Chemistry",pt. A,pp. 277～306,Academic Press,New York,1965.
[87] *Chem. Abstr.* ,**63**,4484a(1965).
[88] Datta,Varma,*J. Am. Chem. Soc.* ,**41**,2043(1919).
[89] 《防火检查手册》编辑委员会编,《化学危险物品手册》,781 页,上海科学技术出版社,上海,1983 年。
[90] 化学工业部科学技术情报研究所编,《化工产品手册·有机化工原料》,上册,317 页,化学工业出版社,北京,1985 年。
[91] 同[90],314 页。
[92] 同[56],339 页。
[93] 同[50],pp. 176～177.
[94] 同[56],343 页。
[95] 同[90],647 页。
[96] Shapiro,H. ,Frey,F. W. ,"The Organic Compounds of Lead",pp. 51～62,John Wiley & Sons,Inc. ,New York,1968.
[97] 同[96],pp. 102～103.
[98] Lowig,C. ,*Ann. Chem.* ,**88**,318 (1853);*J. Prakt. Chem.* ,**60**,304(1853).
[99] Midgley,T. ,Bond,T. A. ,*J. Ind. Eng. Chem.* ,**14**,894 (1922).
[100] US 1573846(Feb. 23,1926),Midgley,T. (General Motors).
[101] Nickerson,S. P. ,*J. Chem. Ed.* ,**31**,560(1954).
[102] Stanford Research Institute,"Chemical Economics Handbook,Specialty Chemicals",No. 583. 0400,Menlo Park,Calif. ,USA,1979.
[103] Faith,W. L. ,Keyes,D. B. ,Clark,R. L. ,"Industri Chemicals",2nd ed. ,pp. 752～753,Chapman & Hall,Ltd. ,London,1957.
[104] US 2678407(May 18,1954),Baldwin,R. H. ,Blay,R. E. (E. I. Du Pont de Nemours & Co. ,Inc. ).
[105] US 2723227(Nov. 8,1955),Rudy,D. D. (E. I. Du Pont de Nemours & Co. ,Inc. ).
[106] US 2891977(June 23,1959),Schlandeckes,G. F. (E. I. Du Pont de Nemours & Co. ,Inc. ).
[107] 同[103],p. 753.
[108] Anon. ,*Chem. Eng. News.* ,**18**,(Sept. 17,1979).
[109] Anon. ,*Oil Gas J.* ,49(Sept. 17,1979).
[110] US 3072694(Jan. 8,1963),Tullio,V. (E. I. Du Pont de Nemours & Co. ,Inc. ).
[111] US 3192240(Jan. 29,1965),KabeTz,P. ,Beaird,F. M. (Ethyl Corporation).
[112] US 3281442(Oct. 25,1966),Pedroth,R. L. ,Sandy,C. A. (E. I. Du Pont de Nemours & Co. ,Inc. ).
[113] Gilman,H. (ed. ),"Organic Ehemistry,An Advanced Treatise",2nd ed. ,vol. 2,chapter 24,John Wiley & Sons,Inc. ,New York,1943.
[114] US 3151141(Sept. 29,1964),Arcinoto,F. S. (E. I. Du Pont de Nemours & Co. ,Inc. ).
[115] US 3231510,3231511 (Jan. 25,1966),Classon,R. D. (Ethyl Corporation).
[116] GB 1705—86.
[117] ISO 510—1978.
[118] JIS K1457—1970.
[119] GB/T 3677—83.
[120] HG 2325—92.
[121] 化学工业部标准化研究所、化工产品标准审查委员会编,《中国无机化工产品质量标准全书》,285～309 页,1136～1155 页,化学工业部标准化研究所,北京,1992 年。
[122] 《化学试剂部标准汇编 84》,HG 3-922—76、HG 3-923—76、HG 3-924—76、HG 3-1070—77、HG 3-1071—77、HG 3-974—76、HG 3-1309—80,中国标准出版社,北京,1986 年。
[123] 上海市化工轻工供应公司、上海化工采购供应站技术室编,《化工商品检验方法》,220 页,376 页,化学工业出版社,北京,1988 年。
[124] 同[123],145 页。
[125] ASTM D3237—79.
[126] Ruo,T. C. S. et al. ,*Anal. Chem.* ,**49**,1761(1977).
[127] Bassall,E. M. ,Ballinger,P. R. ,*J. Gas Chromatogr.* ,**1** (8),7(1963).
[128] Coker,D. T. ,*Anal. Chem.* ,**47**,386(1975).
[129] Moss,R. ,Browett,E. V. ,*Analyst*,**91**,428 (London) (1966).
[130] Harrison,R. M. ,Laxen,D. P. H. ,*Atmospheric Environ*,**11**,201(1977).
[131] Radziuk,B. et al. ,*Anal. Chem.* ,**50**,1449(1978).
[132] Morrell,G. ,Giridhar,G. ,*Clin. Chem.* ,**22**,221(1976).
[133] GB 7475—87.
[134] GB 7470—87.
[135] Rabin,R. ,*Am. J. Public Health*,**79** (12),1668～74 (1989).
[136] Banov,A. ,*Am. Paint J.* ,**76**(54),35(1992).
[137] 顾学箕、王箨兰主编,《劳动卫生学》,44～45 页,人民卫生出版社,北京,1985 年。
[138] 王世俊主编,《工业卫生与职业病学》,252～254 页,化学

工业出版社，北京，1990年。
[139] 王篍兰，工业卫生与职业病，**13**(2)，79(1987)。
[140] 曹炳炎主编，《石油化工毒物手册》，128页，中国劳动出版社，北京，1992年。
[141] TJ-36—79.
[142] Ludwig，M. E.，*Am. Paint J.*，**77**(45)，42～3(1993).
[143] Lane，R. E.，*Br. Med. J.*，**4**，501(1978).
[144] Anon.，*Chem. Week*，15(Aug. 27，1980).
[145] Academy of Sciences，National Research Council，Division of Medical Sciences，Committee on Biologic Effects of Atmospheric Pollutants，"Airborne Lead in Perspective"，p. 74，Washington，D. C.，1972.
[146] "Handbook of Enviromental Control"，vol. 3，pp. 255～256，Water Pollution，1972.
[147] GB 8978—88.
[148] GB J 4—73.
[149] 上海环境保护局编，《环保法规选编》，135页，1986年（内部发行）。
[150] 《环保工作者实用手册》编写组编，《环保工作者实用手册》，279～281页，冶金工业出版社，北京，1987年。
[151] 石油化学工业部化工设计院编，《污染环境的工业有害物》，202页，石油化学工业出版社，北京，1976年。
[152] Ethyl Corp.，Lynam，D. R.，"The Past，Present and Future of Lead in Gasoline"，Bodon Rouge LA，USA，1988.
[153] 同[2]，p. 6.
[154] Anon.，*Am. Paint J.*，**78**(2)，31(1993).
[155] Major，M. S.，*Mod. Paint Coating*，**83**(3)，8(1993).
[156] Gibson，M. C.，Camine，M.，*Polym. Paint Col. J.*，**178**(4211)，232(1988).
[157] Anon.，*Farbe und Lack*，**94**(6)，471(1988).
[158] 同[12]，3页。
[159] Zonin，W. R.，*Surface Coatings Austral.*，**27**(7)，20～21(1990).
[160] Issel，M.，*Mod. Paint Coating*，**82**(3)，50(1992).

qianzhongdu he fangzhi

## 铅中毒和防治 Lead Poisoning and Control

见铅化合物。

qianliexiansu

# 前列腺素　Prostaglandins；Prostanoids

吴元鎏　中国医学科学院药物研究所


**1.　概述** …… 958
1.1.　历史沿革 …… 959
1.2.　命名 …… 960
1.2.1.　基本原则 …… 960
1.2.2.　天然 PG 的习惯命名 …… 961
1.2.3.　PG 的立体结构表示法 …… 961
1.2.4.　实例 …… 961
**2.　生物合成及代谢** …… 968
2.1.　生物合成 …… 968
2.2.　PG 生物合成的调节 …… 968
2.2.1.　影响 AA 的游离释出 …… 969
2.2.2.　PG 环加氧酶抑制剂 …… 970
2.2.3.　$TXA_2$ 合成酶抑制剂 …… 973
2.2.4.　$PGI_2$ 合成的调节 …… 974
2.2.5.　PG 代谢的抑制 …… 974
2.3.　代谢 …… 975
**3.　理化性质** …… 976
3.1.　几种花生烯酸代谢产物的理化性质 …… 976
3.2.　几种花生烯酸代谢产物的稳定性 …… 976
3.3.　PG 的相互转化 …… 976
3.3.1.　$PGE_2 \longrightarrow PGF_{2\alpha}$ …… 978
3.3.2.　PGF ⟶ PGE …… 978
3.3.3.　PGE ⟶ PGA …… 979
3.3.4.　PGA ⟶ PGE …… 979
3.3.5.　PGA ⟶ PGC，PGB …… 979
3.3.6.　$PGF_{2\alpha} \longrightarrow TXB_2$ …… 979
3.3.7.　$TXB_2 \longrightarrow TXA_2$ …… 979
3.3.8.　$PGF_{2\alpha} \longrightarrow PGI_2$ …… 980
3.3.9.　$PGF_{2\alpha} \longrightarrow PGG_2$，$PGH_2$ …… 980
3.3.10.　$PGF_{2\alpha} \longrightarrow PGD_2$ …… 980
3.3.11.　$PGD_2 \longrightarrow PGJ_2$ …… 981
3.3.12.　$PG_2 \longrightarrow PG_1$ …… 981
**4.　生物活性** …… 982
4.1.　受体 …… 982
4.2.　对生殖系统 …… 983
4.3.　对血管 …… 983
4.4.　对呼吸系统 …… 983
4.5.　对胃肠系统 …… 983
4.6.　与炎症反应的关联 …… 984
4.7.　与肿瘤的关联 …… 984
4.8.　PG 及有关物质的开发应用 …… 984
**5.　合成** …… 986
5.1.　Corey 内酯路线 …… 986
5.2.　Corey 内酯路线的改进法 …… 990
5.3.　Corey 内酯路线用于合成 PGA、PGC 及 PGD …… 999
5.3.1.　合成 $PGA_2$ …… 999
5.3.2.　合成 $PGC_2$ …… 999
5.3.3.　合成 $PGD_2$ …… 1000
5.4.　双环[3,1,0]己烷路线 …… 1001
5.5.　1,4-加成反应路线 …… 1003
5.5.1.　羟基环戊烯酮的合成 …… 1003
5.5.2.　1,4-加成试剂及 1,4-加成 …… 1006
5.6.　三片连续连接法 …… 1008
5.6.1.　β-羟基酮路线 …… 1008
5.6.2.　硝基烯加成 …… 1008
**6.　PG 结构改造及其类似物的开发** …… 1010
6.1.　结构与活性的关系 …… 1010
6.2.　PG 类似物 …… 1010
**参考文献** …… 1019

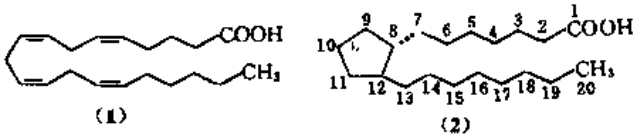
前列腺素部分常用缩略语

| | |
|---|---|
| AA | arachidonic acid<br>花生四烯酸 |
| ABIBN | α,α′-azobisisobutyronitrile<br>α,α′-偶氮双异丁腈 |
| c-AMP | cyclic adenosine monophosphate<br>环磷酸腺苷 |
| CO(ase) | cyclooxygenase<br>环加氧酶 |
| DBN | 1,5-diazabicyclo[4,3,0]-non-5-ene<br>1,5-二氮双环[4,3,0]壬-5-烯 |
| DDQ | 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone<br>2,3-二氯-5,6-二氰-1,4-苯醌 |
| DHL | dihomo-γ-linoleic acid<br>双高-γ-亚麻仁油酸 |
| DHP | dihydropyran<br>二氢吡喃 |
| DIBAH | di-isobutylaluminium hydride<br>二异丁基铝氢 |
| DME | dimethoxyethane<br>二甲氧基乙烷 |
| DMF | dimetylformamide<br>二甲基甲酰胺 |
| DMSO | dimethylsulfoxide<br>二甲亚砜 |
| E | trans 或 prostaglandin E<br>反式或 E 型前列腺素 |
| EFA | essential fatty acid<br>必需脂肪酸 |
| EPA | eicosapenta-1-enoic acid<br>花生五烯酸 |
| GC-MS | gas chromatography-mass spectroscopy<br>气相色谱-质谱联合分析 |
| HETE | hydroxyeicosatetra-1-enoic acid<br>羟基二十碳四烯酸 |
| HHT | 12-hydroxy-5,8,10-heptadecatrienoic acid<br>12-羟基-5,8,10-十七碳三烯酸 |
| HPAA | hydroperoxyarachidonic acid<br>氢过氧花生四烯酸 |
| HPETE | hydroperoxyeicosatetra-1-enoic acid<br>氢过氧二十碳四烯酸 |
| 6-KE | 6-ketoPGE$_1$<br>6-酮 PGE$_1$ |
| 6-KF | 6-ketoPGF$_{1\alpha}$<br>6-酮 PGF$_{1\alpha}$ |
| LO(ase) | lipooxygenase<br>脂加氧酶 |
| LT | leucotriene<br>白三烯 |
| MCPBA | *m*-chloroperbenzoic acid<br>间氯过苯甲酸 |
| NBA | *N*-bromoacetamide<br>*N*-溴乙酰胺 |
| NSAID | nonsteroidal antiinflammatory drug<br>非甾体抗炎药 |
| PBPH | lithium perhydro-9*H*-boraphenalyl hydride<br>PBPH |
| PG | prostaglandin<br>前列腺素 |
| PGDH | prostaglandin dehydrogenase<br>前列腺素脱氢酶 |
| PTS | *p*-toluenesulfonic acid<br>对甲苯磺酸 |
| py | pyridine<br>吡啶 |
| Red-Al | sodium bis(2-methoxyethoxy)aluminum hydride[$(CH_3OCH_2CH_2O)_2AlH_2$]Na<br>双-(2-甲氧基乙氧基)钠铝氢 |
| THF | tetrahydrofuran<br>四氢呋喃 |
| THP | tetrahydropyranyl<br>四氢吡喃基 |
| TLBH | 2,9-thexyllimonyl borohydride<br>TLBH |
| TsCl | *p*-toluenesulfonyl chloride<br>对甲基苯磺酰氯 |
| TX | thromboxane<br>凝血噁烷 |
| tris | tris-(hydroxymethyl)-aminomethane<br>三-(羟甲基)氨基甲烷 |
| *Z* | *cis*<br>顺式 |

## 1. 概 述

前列腺素 (prostaglandins) 简称 PG，是一组以二十碳直链不饱和脂肪酸、通常是花生四烯酸 (AA) (**1**) 为生物合成前体、经酶或非酶转化生成的、以前列腺烷酸 (prostanoic acid) (**2**) 为骨架的内源性生理活性物质。机体内生成的 PG 有几十种，多数具有重要的生理调节功能。近 20 年来，在花生多烯酸类含氧转化物——花生多烯酸代谢群 (cascade) 中不断发现新成员，特别是 70 年代中期的凝血噁烷类 (thromboxanes) (简称 TX)，前列环素 (prostacyclin，$PGI_2$)、白三烯类 (leukotrienes) (简称 LT) 等 [$TXA_2$、$PGI_2$、LT 的结构式见表 1 的

(50)、(19) 和 (52～56)]，使 PG 这个词显然不够复盖，遂以花生酸或二十碳酸 (eicosanoic acid) 为基点，用 "eicosanoids" (暂译作二十碳族) 总括所有的转化产物。可见前列腺素是个近代高速发展的、由多种重要的内源性生理功能调节物质组成的大家庭。其成员的生理活性广泛而强大，成分复杂多变，性质极不稳定，有些成分的生理活性有相互平衡或反馈作用，故是一大类重要的自身调节物质 (autocoid)。




PG 及其相关物质 TX、LT 等的生理活性十分广泛，把它划分到哪个已知的医学分支都不大恰当。对它们的研究极大地推动了生化、生理、药理和病理等生命基础学科的发展。为此作出卓越贡献的科学家 S. Bergstrom，B. Samuelsson及 J. R. Vane[1]荣获了 1982 年诺贝尔医学奖。

PG 化学全合成的解决直接导致对许多有机反应或方法学的发明和研究，荣获 1990 年诺贝尔化学奖的 E. J. Corey[2]对此作出了杰出成绩。有几十种 PG 及其类似物在许多领域(例如引产、流产、细胞保护及抗溃疡、心脏及血液血管系统等) 成为具有新型化学结构和作用机理的药物。

## 1.1.　历史沿革

1930 年美国哥伦比亚大学妇产科医生 Kurzrok 和药理学家 Lieb 在为妇女进行人工授精中发现人的新鲜精液能使离体人子宫肌条兴奋或松弛[3]。1933～1934 年英国医生 Goldblatt[4]及瑞典科学家 Von Euler[5]报告，羊、猴及人的精液和精囊中含有对酸、碱不稳定的脂溶性酸，这种酸性物质具有使猫、兔等血压下降并使小肠、子宫等兴奋的广谱生物活性。当时认为这种物质来自前列腺，建议取名 "vesiglandin" 或 "prostaglandin"[6]，简称 PG，即前列腺素。瑞典生物化学家 Bergstrom 受 Von Euler 的启发，于 1947 年开始对 PG 进行化学研究。1949 年宣布运用反流分布仪对人精液的乙醇提取物进行成分分离的研究结果，认为至少存在两种多羟基不饱和脂肪酸。50 年代运用当时最先进技术——Stenhagen 实验室的超微量碳氢元素含量分析技术，以及 Karolinska 研究所由 Rhyhage 装配的第一台气相色谱-质谱联合分析 (GC-MS) 仪测定初级 PG 的化学结构，使复杂而不稳定的 PG 混合物在未获得单一组分的情况下取得有关 PG 化学结构的重要数据。这是 GC-MS 技术首次用于测定天然产物的结构。1958 年首次由羊精囊分离到两种 PG 的结晶纯品：前列腺素 $E_1$($PGE_1$) (3) 及前列腺素 $F_{1\alpha}$($PGF_{1\alpha}$) (6)[7]。1960～1963 年间获得另外四种初级 PG 的纯品[8]，并根据化学转化研究的结果及 GC-MS 联合分析推定其化学结构(如图 1 中 (3)～(8) 所示)，后经 Abrahamsson 以晶体 X-射线分析技术进一步确证。

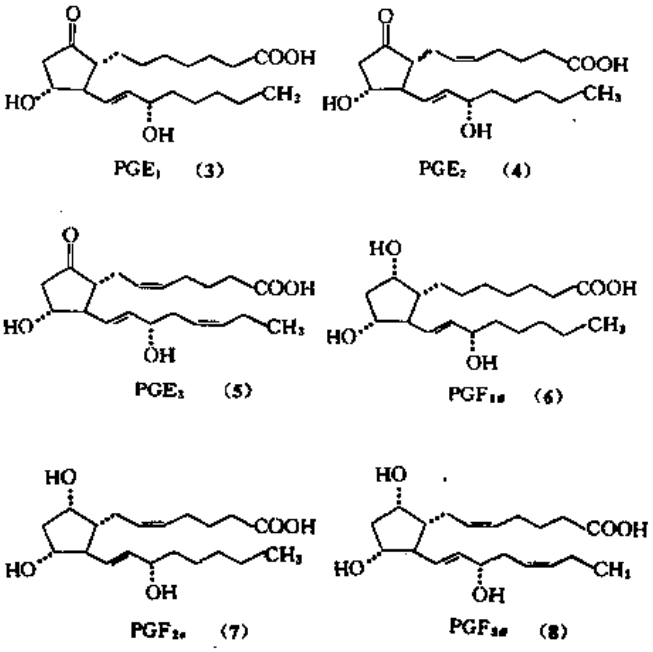



图 1　六种初级 PG 的结构式

在阐明 PG 为含二十个碳原子的脂肪酸之后，联系 30 年代认识的 "必需脂肪酸" (EFA) 也是二十个或十八个碳原子的脂肪酸，猜测可能与 PG 的体内合成有某种联系。1964 年 Bergstrom 以及荷兰 Unilever 公司的 Van Dorp 通过用同位素标记的 AA 生物转化为标记 PG 的试验[9]，指出不同脂肪酸与各类 PG 间的联系如图 2 的式 (1) ～ (3) 所示。1965 年 Samuelsson[10]等指出前列腺素 $E_2$ ($PGE_2$)，(4) 与前列腺素 $F_{2\alpha}$ ($PGF_{2\alpha}$) (7) 在生源上并无相互转化关系，而系各自从共同的前体 AA 转化得来；还证明 PG9 位及 11 位两个氧原子来自同一氧分子，提出 AA 与 $PGE_2$ 及 $PGF_{2\alpha}$ 之间存在某种共同的 "内过氧化物" (endoperoxides) 中间体的设想。

双高-γ-亚麻仁油酸 (DHL) ——→ $PGE_1$, $PGF_{1\alpha}$……　(1)

花生四烯酸 (AA) ——→ $PGE_2$, $PGF_{2\alpha}$……　(2)

花生五烯酸 (EPA) ——→ $PGE_3$, $PGF_{3\alpha}$……　(3)

图 2　不同脂肪酸与各族 PG 间的关系

不久，Unilever 公司和美国 Upjohn 公司即能用生物

转化法合成PG，规模达数十克。Upjohn公司从1965年以后，向全世界研究部门提供以千份计的PG样品，使PG研究能在全世界广泛开展，在生化、生理、病理、药理等领域关于PG的研究报告大量涌现：1964年为80篇论文，1971年猛增至1000篇，1979年达4800篇，PG研究进入了黄金时代。中国首次获得多品种PG是在1973年，由Upjohn公司通过波音飞机在干冰低温保护下经香港运达北京。

1965年报道了PGE具有抑制组织胺造成的肺通气阻力、松弛气管、控制哮喘以及抑制脂解等活力。1967年报告了$PGE_1$能抑制血小板聚集，抑制胃液分泌以及可能防治胃肠溃疡。同年出现了首次全合成PG的报告[11]。1968年Lands[12]等指出PG的生物合成前体AA等直链不饱和脂肪酸以酯键的形式连结在细胞膜磷脂部位，在一定条件下释出游离酸并启动PG在机体内的合成。1969年Corey[13]等运用立体控制的有机反应成功地进行了PG全合成，为PG合成研究奠定了基础。1969年Pharris[14]等报告PGF具有溶解动物黄体、控制生育等活性。同年，Weinheimer[15]等从非脊椎动物柳珊瑚中分离出前列腺素$A_2$（$PGA_2$）（**28**）等化合物。1969～1970年，Bygdeman和Karim[16]等将PG用于引产及人工流产。

1970年中国北京、上海、天津、南京等地开始用羊精囊粗制酶进行PG的生物合成，产品多为各种PG的混合品。由中国药科大学等单位制成的$PGE_1$结晶，曾被试用于临床防治哮喘[17]。1972年中国医学科学院药物研究所和北京制药工业研究所的科研人员完成了中国首次$PGF_{2\alpha}$的全合成[18]，并于1974年在北京医科大学妇儿医院用宫内滴入法进行人工流产试验[19]。70年代后期，北京[20]、上海[21]等地的科研人员分别研制了消旋15-(*S*)-甲基-$PGF_{2\alpha}$甲酯（PG05）（**355**）和它的酸，于80年代作为终止妊娠药物进行较全面的研究[22,23]。PG05及其栓剂作为终止妊娠新药于1987年通过中国卫生部新药评审委员会的审查并批发了中国合成药物第一类新药证书，准予生产和临床应用。

1969～1971年Vane[24～26]等发现非甾族抗炎药阿司匹林、消炎痛等能抑制机体内合成PG的酶，其抑制的效力与抗炎活性有平行关系。这是近代药理学上的重大突破，引起医学及生物学界极大重视，对AA代谢系列的研究开发、PG的生理学病理学意义、PG生物合成的调控研究、许多类型药物的作用机理的阐明以及已知药物的新用途的发现等起到巨大的启示和推动作用。

1972年Jones等报告血浆中异构酶作用于$PGA_2$及前列腺素$A_1$（$PGA_1$）（**27**），产生前列腺素$C_2$（$PGC_2$）（**34**）及前列腺素$C_1$（$PGC_1$）（**33**）[27,28]。

1973年Samuelsson及Hamberg等分离得到并鉴定了早年设想的“PG内过氧化物”——前列腺素$G_2$（$PGG_2$）（**40**）及前列腺素$H_2$（$PGH_2$）（**43**）[29,30a,b]指出$PGH_2$及$PGG_2$为极不稳定的强生理活性物质，对离体动脉条的收缩作用为$PGE_2$的100～450倍，浓度达10～300ng/ml水平时即能促进血小板聚集。1974年发现血小板含有能使$PGG_2$及$PGH_2$转化的酶系统，并产生对血管有强收缩效力并促进血小板聚集的不稳定物质凝血噁烷$A_2$（$TXA_2$）及其降解物凝血噁烷$B_2$（$TXB_2$）（**51**）[31,32]。1976年Pace-Asciak发现了6-酮$PGF_{1\alpha}$（6-KF）（**57**）[33]。Vane及Moncada[34,35]等在研究血小板以外的组织是否生产TX时发现动脉内皮层含有另一类能使$PGG_2$及$PGH_2$转化的酶系统，并产生生理活性与$TXA_2$相反即松弛血管及抑制血小板聚集的物质，当时称PGX，后称前列环素，而先前发现的6-KF则是$PGI_2$的降解产物。在此期间，陆续报告机体内$PGA_2$主要是$PGH_2$及$PGG_2$或$PGE_2$的酶作用产物。体外条件下$PGE_2$可经酸或碱的作用生成$PGA_2$。后者在PGA异构酶作用下转化为$PGC_2$，并进一步转化为$PGB_2$（**31**）。1974年发现$PGH_2$经广泛存在于体内的前列腺素$D_2$异构酶转化为$PGD_2$（**37**）[30b,36]，后者具有强抑制血小板聚集的效力。对PGD的生物活性，于70年代初期一度被人忽视。几年后，对PGD的化学研究表明其性质较PGE更不稳定，并报告其对血管、血小板聚集、呼吸及哮喘、神经活动以及肿瘤生长等生理、病理过程均有重要作用[36,37]，较近的综述文章可见参考文献［38，39］。

1975年Robert等[40,41]的实验表明PG对胃、肠粘膜细胞有保护作用，能防止乙醇、酸、碱、高渗液体、高温饮食等的损害，开创了胃粘膜自我防护的理论，被生理学家Jacobson称为“细胞保护”（cytoprotection）[42]。

甾类抗炎药与阿司匹林等非甾类抗炎药虽均对PG的生物合成有抑制作用，但前者与后者不同，即甾类抗炎药对抑制哮喘、控制局部炎症也有效，且难从AA转化为PG的角度去解释。70年代末，Samuelsson等考虑到白细胞与炎症的密切关系，研究多形核白细胞对AA的代谢，发现了AA的六种不同的脂加氧代谢方式以及相应的代谢产物对哮喘、气管以及白细胞等的生命活动具有重要调节功能。这些代谢物因来自白细胞并有3个共轭烯键，称为白三烯类（LT）[43]，再次表明AA在体内的多样化代谢方式，并取得生命科学上新的突破。

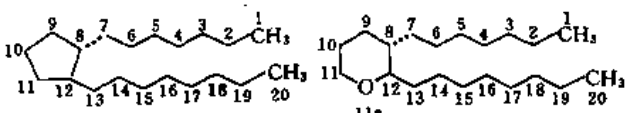
近些年来，AA代谢方式及新的具有生物意义的代谢物还在不断被发现，大多为自身调节物，例如lipoxin（LX）[44]、物质$P_1$及$P_2$[45]以及hepoxilin[46]等。

## 1.2. 命 名

### 1.2.1. 基本原则

化学文摘（CA）以前列腺烷（**9**）做为PG的骨架，以凝血噁烷（**10**）为TX的骨架，按有机化合物命名原则

连缀取代基或官能团的名称以及为表明其立体化学或其他结构特征的词，对 PG、TX 及其类似物、衍生物进行命名及检索。详细讨论见参考文献 [47]。



(9)　　(10)

由于 PG 的官能团以及结构变化较多，故 PG 的系统命名较复杂，名称冗长、辨别费事和不便于口头交流，故许多场合下常采用较简便的半系统名称。PG 的半系统命名法是在普遍接受的天然 PG 和 TX 的习惯名称基础上，结合有机化学命名原则形成的。

### 1.2.2. 天然 PG 的习惯命名

天然 PG 依其结构特征分为三族 ($PG_1$、$PG_2$、$PG_3$)、十型 (PGA、PGB、PGC、PGD、PGE、PGF、PGG、PGH、PGI、PGJ)。$PG_1$ 均含 13,14-反式双键（表示为 13*E* 或 *trans*-$\Delta^{13}$）；$PG_2$ 含 13,14-反式双键及 5,6-顺式双键（后者表示为 5*Z* 或 *cis*-$\Delta^5$）；$PG_3$ 则再多一个 17,18-顺式双键（表示为 17*Z* 或 *cis*-$\Delta^{17}$）。十型 PG 的结构特征见图 3 的 (11) ～ (20)。

初级 PG

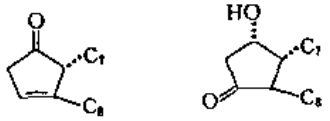


PGE (11)　　$PGF_\alpha$ (12)

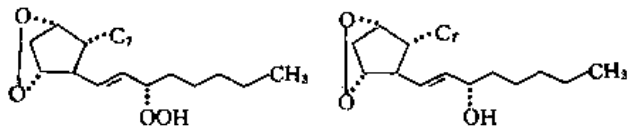
次级 PG



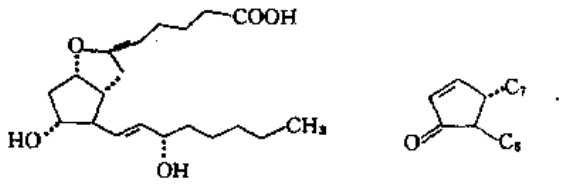
PGA(13)　　PGB(14)



PGC(15)　　PGD(16)



PGG(17)　　PGH (18)



$PGI_2$(19)　　PGJ (20)

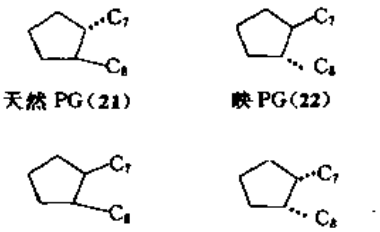
图 3　十型 PG 的特征结构

E，F 型中的 6 种天然 PG，即 $PGE_1$，$PGE_2$，$PGE_3$ 及 $PGF_{1\alpha}$，$PG_{2\alpha}$，$PGF_{3\alpha}$是研究得最早、最多的几种 PG，在生源上彼此无互相转化关系，称初级 PG (primary PG)；A，B，C，D，G，H，I，J 等型天然 PG 则称次级 PG (secondary PG)。

各型 PG 的名称代号（如 E、F 等）系根据早年研究时观察到的现象而来。Bergström 等根据混合物中 PG 组分对乙醚-磷酸盐缓冲液体系的分配现象，即易溶于乙醚 (ether) 的 PG 用 E 表示，即 PGE；易溶于磷酸盐（瑞典语 fosfate）溶液的 PG 用 F 表示，即 PGF。PGA、PGB 则分别表示 PGE 经酸 (acid) 或碱 (base) 处理后生成的产物。

### 1.2.3. PG 的立体结构表示法

(1) 4 种立体异构系列　由 $C_8$ 及 $C_{12}$ 两个手性碳原子，可产生 4 种立体异构体，分别称为：天然 PG (21)，映 PG (*ent*-PG) (22)，异 PG (*iso*-PG) (23) 及映异 PG (*ent-iso*-PG) (24)，其构型如下：



天然 PG(21)　　映 PG(22)

异 PG(23)　　映异 PG(24)

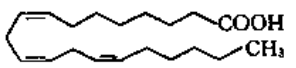
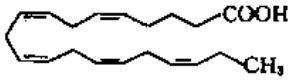
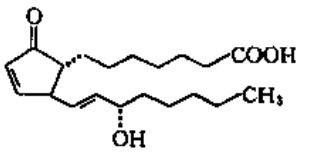
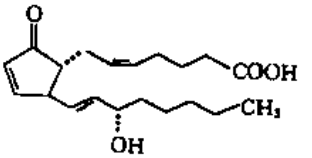
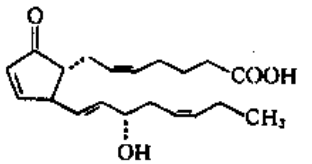
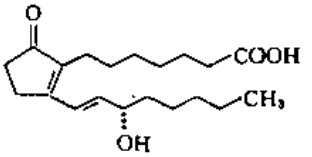
(2) 取代基的构型表示　通常用 $\alpha$ 表示基团处于环戊环平面的下方；用 $\beta$ 表示在上方。例如 $PGF_{2\alpha}$，指 9-羟基为 $\alpha$ 型。天然 PG 的立体构型确定后，还可用“表”(*epi*) 表示差向异构。在结构式中，$\alpha$ 型用虚线 (┈) 连接，$\beta$ 型用实线 (—)。用 $\xi$ 表示某位置的差向异构体未曾分开，是混合物；在结构式中则用波纹线 (～) 连接。

根据 Cahn-Ingold-Prelog 次序规则，对 PG 分子中各手性中心可用 *S* 或 *R* 描述其绝对构型。例如天然 PG 的 15 位均为 *S* 构型，而 15-表 PG（或 15$\beta$-PG）的 15 位应为 *R* 构型。

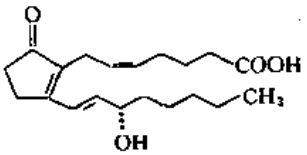
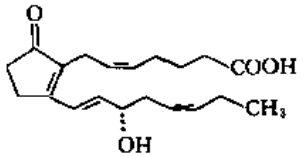
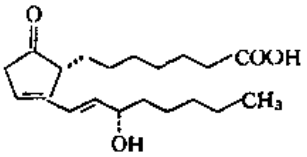
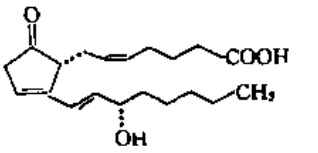
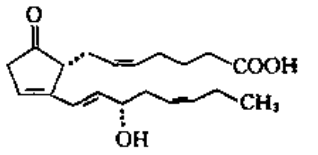
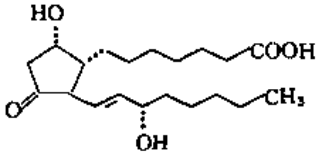
### 1.2.4. 实　例

天然 PG 的系统命名，半系统命名、结构式和编号、分子式以及 CAS 登录号列于表 1。

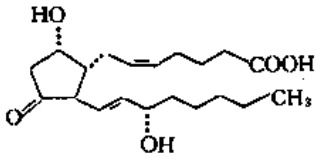
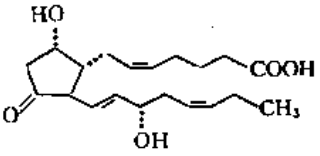
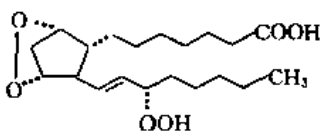
表 1 天然 PG 及若干相关物的命名

| CAS 登录号 | 半系统名称 | CA 名称 | 结构式和编号（分子式） |
|---|---|---|---|
| [1783-84-2] | 花生三烯酸，(双高-γ-亚麻仁油酸) *cis*-8,11,14-eicosatrienoic acid (DHL)； | (*Z*,*Z*,*Z*)-8,11,14-二十碳三烯-1-酸 (*Z*,*Z*,*Z*)-8,11,14-eicosatrien-1-oic acid |  (25) ($C_{20}H_{34}O_2$) |
| [506-32-1] | 花生四烯酸 arachidonic acid(AA) (1) | (*Z*,*Z*,*Z*,*Z*)-5,8,11,14-二十碳四烯-1-酸 (*Z*,*Z*,*Z*,*Z*)-5,8,11,14-eicosatetraen-1-oic acid | (1) ($C_{20}H_{32}O_2$) |
| [10417-94-4] | 花生五烯酸 *cis*-5,8,11,14,17-eicosapentaenoic acid (EPA) | (*Z*,*Z*,*Z*,*Z*,*Z*)-5,8,11,14,17-二十碳五烯-1-酸 (*Z*,*Z*,*Z*,*Z*,*Z*)-5,8,11,14,17-eicosapentaen-1-oic acid |  (26) ($C_{20}H_{30}O_2$) |
| [14152-28-4] | 前列腺素 $A_1$ prostaglandin $A_1$($PGA_1$) | (13*E*,15*S*)-15-羟基-9-酮前列-10,13-二烯-1-酸 (13*E*,15*S*)-15-hydroxy-9-oxo-prosta-10,13-dien-1-oic acid |  (27) ($C_{20}H_{32}O_4$) |
| [13345-50-1] | 前列腺素 $A_2$ prostaglandin $A_2$($PGA_2$) | (5*Z*,13*E*,15*S*)-15-羟基-9-酮前列-5,10,13-三烯-1-酸 (5*Z*,13*E*,15*S*)-15-hydroxy-9-oxo-prosta-5,10,13-trien-1-oic acid |  (28) ($C_{20}H_{30}O_4$) |
| [36614-31-0] | 前列腺素 $A_3$ prostaglandin $A_3$($PGA_3$) | (5*Z*,13*E*,15*S*,17*Z*)-15-羟基-9-酮前列-5,10,13,17-四烯-1-酸 (5*Z*,13*E*,15*S*,17*Z*)-15-hydroxy-9-oxoprosta-5,10,13,17-tetraen-1-oic acid |  (29) ($C_{20}H_{28}O_4$) |
| [13345-51-2] | 前列腺素 $B_1$ prostaglandin $B_1$($PGB_1$) | (13*E*,15*S*)-15-羟基-9-酮前列-8(12),13-二烯-1-酸 (13*E*,15*S*)-15-hydroxy-9-oxoprosta-8(12),13-dien-1-oic acid |  (30) ($C_{20}H_{32}O_4$) |

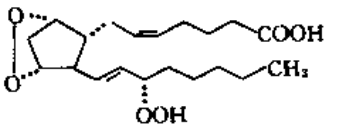
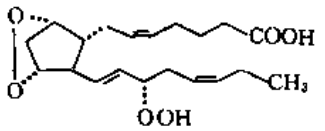
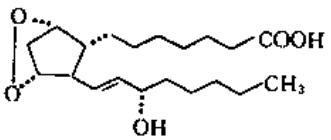
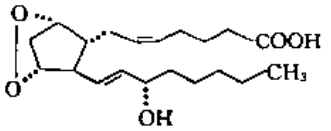
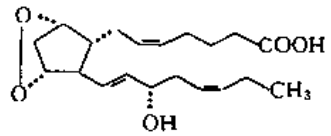
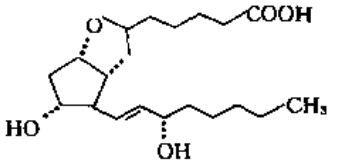
续表

| CAS 登录号 | 半系统名称 | CA 名称 | 结构式和编号（分子式） |
|---|---|---|---|
| [13367-85-6] | 前列腺素 $B_2$<br>prostaglandin $B_2$($PGB_2$) | (5*Z*,13*E*,15*S*)-15-羟基-9-酮-前列-5,8(12),13-三烯-1-酸<br>(5*Z*, 13*E*, 15*S*)-15-hyrdoxy-9-oxo-prosta-5,8(12),13-trien-1-oic acid |  <br>**(31)**<br>($C_{20}H_{30}O_4$) |
| [36614-32-1] | 前列腺素 $B_3$<br>prostaglandin $B_3$($PGB_3$) | (5*Z*,13*E*,15*S*,17*Z*)-15-羟基-9-酮前列-5,8(12),13,17-四烯-1-酸<br>(5*Z*, 13*E*, 15*S*, 17*Z*)-15-hydroxy-9-oxoprosta-5,8(12),13,17-tetraen-1-oic acid |  <br>**(32)**<br>($C_{20}H_{28}O_4$) |
| [35687 86-6] | 前列腺素 $C_1$<br>prostaglandin $C_1$($PGC_1$) | (13*E*,15*S*)-15-羟基-9-酮前列-11,13-二烯-1-酸<br>(13*E*,15*S*) 15 hydroxy-9-oxo-prosta-11,13-dien-1-oic acid |  <br>**(33)**<br>($C_{20}H_{32}O_4$) |
| [49825-91-4] | 前列腺素 $C_2$<br>prostaglandin $C_2$($PGC_2$) | (5*Z*,13*E*,15*S*)-15-羟基-9-酮前列-5,11,13-三烯-1-酸<br>(5*Z*, 13*E*, 15*S*)-15-hydroxy-9-oxo-prosta-5,11,13-trien-1-oic acid |  <br>**(34)**<br>($C_{20}H_{30}O_4$) |
| [52590-97-3] | 前列腺素 $C_3$<br>prostaglandin $C_3$($PGC_3$) | (5*Z*,13*E*,15*S*,17*Z*)-15-羟基-9-酮前列-5,11,13,17-四烯-1-酸<br>(5*Z*, 13*E*, 15*S*, 17*Z*)-15-hydroxy-9-oxoprosta-5, 11, 13, 17-tetraen-1-oic acid |  <br>**(35)**<br>($C_{20}H_{28}O_4$) |
| [17968-82-0] | 前列腺素 $D_1$<br>prostaglandin $D_1$($PGD_1$) | (9*α*,13*E*,15*S*)-9,15-二羟基-11-酮前列-13-烯-1-酸<br>(9*α*, 13*E*, 15*S*)-9, 15-dihydroxy-11-oxoprost-13-en-1-oic acid |  <br>**(36)**<br>($C_{20}H_{34}O_5$) |

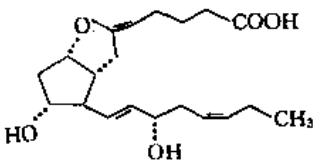
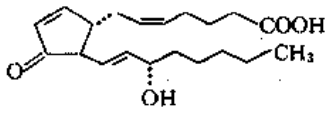
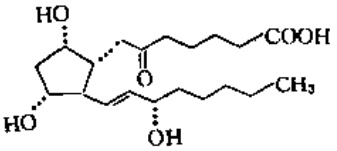
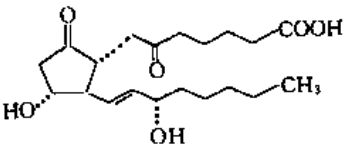
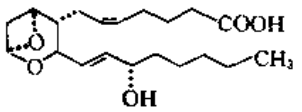
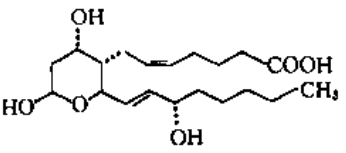
续表

| CAS 登录号 | 半系统名称 | CA 名称 | 结构式和编号（分子式） |
|---|---|---|---|
| [41598-07-6] | 前列腺素 $D_2$<br>prostaglandin $D_2$($PGD_2$) | (5*Z*, 9*α*, 13*E*, 15*S*)-9, 15-二羟基-11-酮前列-5, 13-二烯-1-酸<br>(5*Z*, 9*α*, 13*E*, 15*S*)-9, 15-dihydroxy-11-oxoprosta-5, 13-dien-1-oic acid |  <br>**(37)**<br>($C_{20}H_{32}O_5$) |
| [71902-47-1] | 前列腺素 $D_3$<br>prostaglandin $D_3$($PGD_3$) | (5*Z*, 9*α*, 13*E*, 15*S*, 17*Z*)-9, 15-二羟基-11-酮前列-5, 13, 17-三烯-1-酸<br>(5*Z*, 9*α*, 13*E*, 15*S*, 17*Z*)-9, 15-dihydroxy-11-oxoprosta-5, 13, 17-trien-1-oic acid |  <br>**(38)**<br>($C_{20}H_{30}O_5$) |
| [745-65-3] | 前列腺素 $E_1$<br>prostaglandin $E_1$($PGE_1$) | (11*α*, 13*E*, 15*S*)-11, 15-二羟基-9-酮前列-13-烯-1-酸<br>(11*α*, 13*E*, 15*S*)-11, 15-dihydroxy-9-oxoprost-13-en-1-oic acid | **(3)**<br>($C_{20}H_{34}O_5$) |
| [363-24-6] | 前列腺素 $E_2$<br>prostaglandin $E_2$($PGE_2$) | (5*Z*, 11*α*, 13*E*, 15*S*)-11, 15-二羟基-9-酮前列-5, 13-二烯-1-酸<br>(5*Z*, 11*α*, 13*E*, 15*S*)-11, 15-dihy-droxy 9-oxoprosta-5, 13-dien-1-oic acid | **(4)**<br>($C_{20}H_{32}O_5$) |
| [802-31-3] | 前列腺素 $E_3$<br>prostaglandin $E_3$($PGE_3$) | (5*Z*, 11*α*, 13*E*, 15*S*, 17*Z*)-11, 15-二羟基-9-酮前列-5, 13, 17-三烯-1-酸<br>(5*Z*, 11*α*, 13*E*, 15*S*, 17*Z*)-11, 15-dihydroxy-9-oxoprosta-5, 13, 17-trien-1-oic acid | **(5)**<br>($C_{20}H_{30}O_5$) |
| [745-62-0] | 前列腺素 $F_{1\alpha}$<br>prostaglandin $F_{1\alpha}$($PGF_{1\alpha}$) | (9*α*, 11*α*, 13*E*, 15*S*)-9, 11, 15-三羟基-前列-13-烯-1-酸<br>(9*α*, 11*α*, 13*E*, 15*S*)-9, 11, 15-trihy-droxyprost-13-en-1-oic acid | **(6)**<br>($C_{20}H_{36}O_5$) |
| [551 11-1] | 前列腺素 $F_{2\alpha}$<br>prostaglandin $F_{2\alpha}$($PGF_{2\alpha}$) | (5*Z*, 9*α*, 11*α*, 13*E*, 15*S*)-9, 11, 15-三羟基前列-5, 13-二烯-1-酸<br>(5*Z*, 9*α*, 11*α*, 13*E*, 15*S*)-9, 11, 15-trihydroxyprosta-5, 13-dien-1-oic acid | **(7)**<br>($C_{20}H_{34}O_5$) |
| [745-64-2] | 前列腺素 $F_{3\alpha}$<br>prostaglandin $F_{3\alpha}$($PGF_{3\alpha}$) | (5*Z*, 9*α*, 11*α*, 13*E*, 15*S*, 17*Z*)-9, 11, 15-三羟基前列-5, 13, 17-三烯-1-酸<br>(5*Z*, 9*α*, 11*α*, 13*E*, 15*S*, 17*Z*)-9, 11, 15-trihydroxyprosta-5, 13, 17-trien-1-oic acid | **(8)**<br>($C_{20}H_{32}O_5$) |
| [52162-11-5] | 前列腺素 $G_1$<br>prostaglandin $G_1$($PGG_1$) | (9*α*, 11*α*, 13*E*, 15*S*)-9, 11-环二氧-15-氧过氧基前列-13-烯-1-酸<br>(9*α*, 11*α*, 13*E*, 15*S*)-9, 11-epidi-oxy-15-hydroperoxyprost-15-en-1-oic acid |  <br>**(39)**<br>($C_{20}H_{34}O_6$) |

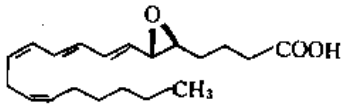
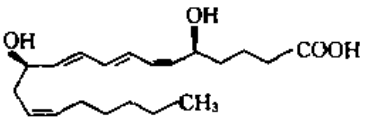
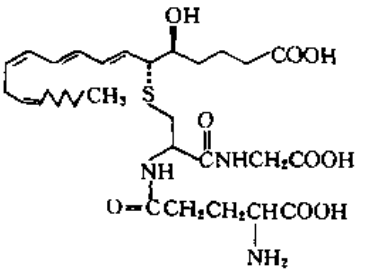
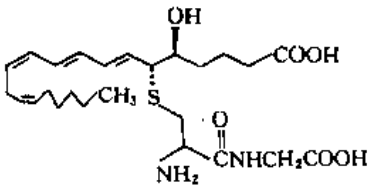
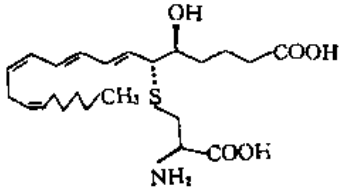
续表

| CAS 登录号 | 半系统名称 | CA 名称 | 结构式和编号（分子式） |
|---|---|---|---|
| [51982-36-6] | 前列腺素 $G_2$<br>prostaglandin $G_2$($PGG_2$) | (5*Z*,9*α*,11*α*,13*E*,15*S*)-9,11-环二氧-15-氢过氧基前列-5,13-二烯-1-酸<br>(5*Z*, 9*α*, 11*α*, 13*E*, 15*S*)-9, 11-epidioxy-15-hydroperoxyprosta-5, 13-dien-1-oic acid |  <br>(40)<br>($C_{20}H_{32}O_6$) |
| [60114-67-2] | 前列腺素 $G_3$<br>prostaglandin $G_3$($PGG_3$) | (5*Z*,9*α*,11*α*,13*E*,15*S*,17*Z*)-9,11-环二氧-15-氢过氧基前列-5,13,17-三烯-1-酸<br>(5*Z*, 9*α*, 11*α*, 13*E*, 15*S*, 17*Z*)-9, 11-epidioxy-15-hydroperoxyprosta-5, 13,17-trien-1-oic acid |  <br>(41)<br>($C_{20}H_{30}O_6$) |
| [52589-22 7] | 前列腺素 $H_1$<br>prostaglandin $H_1$($PGH_1$) | (9*α*,11*α*,13*E*,15*S*)-9,11-环二氧-15-羟基前列-13-烯-1-酸<br>(9*α*, 11*α*, 13*E*, 15*S*)-9, 11-epidi-oxy-15-hydroxyprost-13-en-1-oic acid |  <br>(42)<br>($C_{20}H_{34}O_5$) |
| [42935-17-1] | 前列腺素 $H_2$<br>prostaglandin $H_2$($PGH_2$) | (5*Z*,9*α*,11*α*,13*E*,15*S*)-9,11-环二氧-15-羟基前列-5,13-二烯-1-酸<br>(5*Z*, 9*α*, 11*α*, 13*E*, 15*S*)-9, 11-epidioxy-15-hydroxyprosta-5, 13-dien-1-oic acid |  <br>(43)<br>($C_{20}H_{32}O_5$) |
| [60114-66-1] | 前列腺素 $H_3$<br>prostaglandin $H_3$($PGH_3$) | (5*Z*,9*α*,11*α*,13*E*,15*S*,17*Z*)-9,11-环二氧-15-羟基前列-5,13,17-三烯-1-酸<br>(5*Z*, 9*α*, 11*α*, 13*E*, 15*S*, 17*Z*)-9, 11-epidioxy-15-hydroxyprosta-5,13, 17-trien-1-oic acid |  <br>(44)<br>($C_{20}H_{30}O_5$) |
| [62770-50-7] | 前列腺素 $I_1$<br>prostglandin $I_1$($PGI_1$) | (6*S*,9*α*,11*α*,13*E*,15*S*)-6,9-环氧-11,15-二羟基前列-13-烯-1-酸<br>(6*S*, 9*α*, 11*α*, 13*E*, 15*S*)-6, 9-epoxy-11,15-dihydroxyprost-13-en-1-oic acid |  <br>(45)<br>($C_{20}H_{34}O_5$) |
| [35121-78-9] | 前列腺素 $I_2$<br>prostaglandin $I_2$；前列环素，prostacyclin；($PGI_2$) | (5*Z*,9*α*,11*α*,13*E*,15*S*)-6,9-环氧-11,15-二羟基前列-5,13-二烯-1-酸<br>(5*Z*, 9*α*, 11*α*, 13*E*, 15*S*)-6, 9-epoxy-11, 15-dihydroxyprosta-5, 13-dien-1-oic acid | (19)<br>($C_{20}H_{32}O_5$) |

续表

| CAS 登录号 | 半系统名称 | CA 名称 | 结构式和编号（分子式） |
|---|---|---|---|
| [68794-57-0] | 前列腺素 $I_3$<br>prostaglandin $I_3$($PGI_3$) | (5*Z*,9*α*,11*α*,13*E*,15*S*,17*Z*)-6,9-环氧-11,15-二羟基前列-5,13,17-三烯-1-酸<br>(5*Z*,9*α*,11*α*,13*E*,15*S*,17*Z*)-6,9-epoxy-11,15-dihydroxyprosta 5,13,17-trien-1-oic acid |  <br>**(46)**<br>($C_{20}H_{30}O_5$) |
| [60203-57-8] | 前列腺素 $J_2$<br>prostaglandin $J_2$($PGJ_2$) | (5*Z*,13*E*,15*S*)-15-羟基-11-酮前列-5,9,13-三烯-1-酸<br>(5*Z*,13*E*,15*S*)-15-hydroxy-11-oxo-prosta-5,9,13-trien-1-oic acid |  <br>**(47)**<br>($C_{20}H_{30}O_4$) |
| [58962-34-8] | 6-酮前列腺素 $F_{1\alpha}$<br>6-ketoprostaglandin $F_{1\alpha}$(6-keto $PGF_{1\alpha}$;6-KF) | (9*α*,11*α*,13*E*,15*S*)-6-酮-9,11,15-三羟基前列-13-烯-1-酸<br>(9*α*,11*α*,13*E*,15*S*)-6-oxo-9,11,15-trihydroxyprost-13-en-1-oic acid |  <br>**(48)**<br>($C_{20}H_{34}O_6$) |
| [67786-53-2] | 6-酮前列腺素 $E_1$<br>6-ketoprostaglandin $E_1$(6-keto $PGE_1$;6-KE) | (11*α*,13*E*,15*S*)-6,9-二酮-11,15-二羟基前列-13-烯-1-酸<br>(11*α*,13*E*,15*S*)-6,9-dioxo-11,15-dihydroxyprost-13-en-1-oic acid |  <br>**(49)**<br>($C_{20}H_{32}O_6$) |
| [57576-52-0] | 凝血噁烷 $A_2$<br>thromboxane $A_2$($TXA_2$) | (5*Z*,9*α*,11*α*,13*E*,15*S*)-9,11-环氧-15-羟基凝血噁-5,13-二烯-1-酸<br>(5*Z*,9*α*,11*α*,13*E*,15*S*)-9,11-epoxy-15-hydroxythromboxa-5,13-dien-1-oic acid |  <br>**(50)**<br>($C_{20}H_{32}O_5$) |
| [54397-85-2] | 凝血噁烷 $B_2$<br>thromboxane $B_2$($TXB_2$) | (5*Z*,9*α*,11*α*,13*E*,15*S*)-9,11,15-三羟基凝血噁-5,13-二烯-1-酸<br>(5*Z*,9*α*,11*α*,13*E*,15*S*)-9,11,15-trihydroxythromboxa-5,13-dien-1-oic acid |  <br>**(51)**<br>($C_{20}H_{34}O_6$) |

续表

| CAS 登录号 | 半系统名称 | CA 名称 | 结构式和编号（分子式） |
|---|---|---|---|
| [72059-45-1] | 白三烯 $A_4$<br>leukotriene $A_4$($LTA_4$) | [2*S*-[2*α*,3*β*-(1*E*,3*E*,5*Z*,8*Z*)]]-3-(1,3,5,8-十四碳四烯基)-环氧乙烷丁酸<br>[2*S*-[2*α*,3*β*-(1*E*,3*E*,5*Z*,8*Z*)]]-3-(1,3,5,8-tetradecatetraenyl)-oxiranebutanoic acid |  <br>(52)<br>($C_{20}H_{30}O_3$) |
| [71160-24-2] | 白三烯 $B_4$<br>leukotriene $B_4$($LTB_4$) | [*S*-[*R**,*S**-(*Z*,*E*,*E*,*Z*)]]-5,12-二羟基-6,8,10,14-二十碳四烯酸<br>[*S*-[*R**,*S**-(*Z*,*E*,*E*,*Z*)]]-5,12-dihydroxy-6,8,10,14-eicosatetraenoic acid |  <br>(53)<br>($C_{20}H_{32}O_4$) |
| [72025-60-6] | 白三烯 $C_4$<br>leukotriene $C_4$($LTC_4$) | [*R*-[*R**,*S**-(*E*,*E*,*Z*,*Z*)]]-*N*-[*S*-[1-(4-羧基-1-羟基丁基)-2,4,6,9-十五碳四烯基]-*N*-L-*γ*-谷氨酰基-L-半胱氨酰基]-甘氨酸<br>[*R*-[*R**,*S**-(*E*,*E*,*Z*,*Z*)]]-*N*-[*S*-[1-(4-carboxyl-1-hydroxybutyl)-2,4,6,9-pentadecatetraenyl]-*N*-L-*γ*-glutamyl-L-cysteinyl]-glycine |  <br>(54)<br>($C_{30}H_{47}N_3O_9S$) |
| [73836-78-9] | 白三烯 $D_4$<br>leukotrene $D_4$($LTD_4$) | [*R*-[*R**,*S**-(*E*,*E*,*Z*,*Z*)]]-*N*-[*S*-[1-(4-羧基-1-羟基丁基)-2,4,6,9-十五碳四烯基]-L-半胱氨酰基]-甘氨酸<br>[*R*-[*R**,*S**-(*E*,*E*,*Z*,*Z*)]]-*N*-[*S*-[1-(4-carboxy-1-hydroxybutyl)-2,4,6,9-pentadecatetraenyl]-L-cysteinyl]-glycine |  <br>(55)<br>($C_{25}H_{40}N_2O_6S$) |
| [75715-89-8] | 白三烯 $E_4$<br>leukotriene $E_4$($LTE_4$) | [5*S*-[5*R**,6*S**(*S**),7*E*,9*E*,11*Z*,14*Z*]]-6-[(2-氨基-2-羧基乙基)硫代]-5-羟基-7,9,11,14-二十碳四烯酸<br>[5*S*-[5*R**,6*S**(*S**),7*E*,9*E*,11*Z*,14*Z*]]-6-[(2-amino-2-carboxyethyl)thio]-5-hydroxy-7,9,11,14-eicosatetraenoic acid |  <br>(56)<br>($C_{23}H_{37}NO_5S$) |

## 2. 生物合成及代谢

### 2.1. 生物合成

PG 在机体内合成的开始是细胞膜受到生理、病理、化学或物理的刺激，激活磷脂酶 $A_2$(phosphorlipase $A_2$，$PLA_2$)，使细胞膜磷脂中处于结合状态的 AA(主要是磷脂酰胆碱即卵磷脂、磷脂酰肌醇、磷脂酰乙醇胺、磷脂丝氨酸等的2位 AA 酰基的形式)或其他不饱和脂肪酸游离释出(图4)。人血小板在磷脂酶 C(phosphorlipase C，PLC)作用下释出甘油双酯，后者再经甘油双酯酶(diglyceride lipase)作用也释出 AA[48]。由于结合状态的 AA 不能进入 PG 合成，而细胞内游离 AA 浓度甚低，故 AA 从结合状态释出是 PG 生物合成的首要步骤。未被利用的 AA 经酰基转换酶(acyltransferase)可重新成酯[49]。

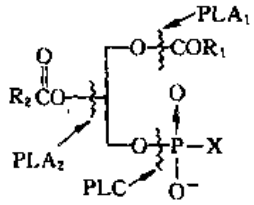



图 4 细胞膜磷脂释出不饱和脂肪酸
$R_1$—通常为饱和碳链；$R_2$—通常为不饱和碳链；
PL—磷脂酶；X—胆碱、肌醇、乙醇胺、丝氨酸

尽管可从(*Z*,*Z*,*Z*)-8,11,14-二十碳三烯-1-酸(*cis*-8,11,14-eicosatrien-1-oic acid，DHL)(**25**)或从(*Z*,*Z*,*Z*,*Z*)-5,8,11,14,17-二十碳五烯-1-酸(*cis*-5,8,11,14,17-eicosapentaen-1-*oic* acid)或(timodonic acid，EPA)(**26**)相应地转化为 $PG_1$(如 $PGE_1$)或 $PG_3$(如 $PGE_3$)，但机体内花生四烯酸是含量最高的二十碳烯酸，故 $PG_2$族(如 $PGE_2$)是 PG 中主要的一员。进食海鱼制品较多的格陵兰爱斯基摩人体内磷脂含较高量的 EPA，利于形成 $PG_3$[50]，似可解释该人群动脉粥样硬化及血栓症的低发病率。

AA 释出后在邻近的 PG 合成酶作用下转化为 PG 或其他非 PG 代谢产物。PG 合成酶的定义不甚明确，通常包含具有 PG 环加氧酶(PG cyclooxygenase)及 PG 过氧物酶(PG peroxidase)活力的 PG 内过氧物合成酶(PG endoperoxide synthase)[51]，甚至包含 $PGI_2$ 合成酶(prostacyclin synthase)、TX 合成酶(thromboxane synthase)、异构酶(isomerase)以及还原酶(reductase)等。

PG 合成酶系统首先在豚鼠肺发现[52]，后证实其广泛存在于哺乳动物体内，只有不含微粒体的红细胞例外。PG 合成酶系统的组成及活力随不同物种、器官、组织而异，故可产生不同组成的 PG 以及表现不同生理活性。哺乳动物精囊的 PG 合成酶活力高，AA 转化率达77%；肾、肺、结肠、胰、血小板等酶活力次之；主动脉、脑、肝、皮肤等又次之。PG 合成酶主要存在于组织匀浆的微粒体部分，内质网及细胞核膜中也有活性。精囊、肾髓质、胰的酶产生 $PGE_2$，$PGF_{2\alpha}$为主，也生成 $PGD_2$，$PGI_2$，$TXA_2$，HHT 等；肺、胃、肠、脑、皮肤等主要生产 $PGD_2$；血管，特别是其内皮层，产生的主要是 $PGI_2$；血小板产生 $TXA_2$为主；心脏产生 $PGE_2$，$PGF_{2\alpha}$，$PGI_2$为主；结缔组织合成 PGF。

由 AA 转化为 PG、TX 或 LT 的必要步骤是在不饱和脂链上加氧以及构成适当形式的环状结构。已知 AA 加氧途径有7种，可分为两大类：

(1) 脂加氧酶(lipooxygenase)途径(见图5) 是80年代研究的一大焦点。例如 AA 经5-脂加氧酶(5-lipooxy-genase)转化为不稳定的氢过氧酸即(5*S*,6*E*,8*Z*,11*Z*,14*Z*)-5-氢过氧基-6,8,11,14-二十碳四烯-1-酸(5-HPETE)，然后由过氧物酶进一步分解为羟酸即(5*S*,6*E*,8*Z*,11*Z*,14*Z*)-5-羟基-6,8,11,14-二十碳四烯-1-酸(5-HETE)，或由其他酶转化为白三烯 $A_4$($LTA_4$)；唯后者很不稳定，将进一步转化为白三烯 $B_4$、$C_4$、$D_4$及 $E_4$($LTB_4$，$LTC_4$，$LTD_4$，$LT_4$)等非 PG 产物(见图5)。$LTC_4$，$LTD_4$及 $LTE_4$为气管强收缩物质，而 $LTB_4$为白细胞化学趋动物质，与血管通透性、炎症过程等有关。AA 的脂加氧还可在8位、9位、11位、12位、15位等处进行，分别产生相应的氢过氧衍生物(hydroperoxide)及其代谢产物。不同组织含脂加氧酶不同，肺含11-脂加氧酶，血小板含12-脂加氧酶、白细胞含5-脂加氧酶。脂加氧酶存在的细胞部位尚未完全搞清。

(2) 环加氧酶(cyclooxygenase)途径(见图6) AA 经11-脂加氧酶及环加氧酶转化为 PG 内过氧物 $PGG_2$，转化过程中有自由基参与并包含单加氧酶催化及双加氧酶催化，但反应机理究系分步进行或协调(concerted)进行，尚无定论。可能的反应历程[53]如图7所示。

$PGG_2$经 PG 过氧物酶转化为 $PGH_2$，后者经异构酶、还原酶或非酶反应分别转化为较稳定的 PG 以及 TX 等。这些酶分别称 PGE 合成酶(PGE synthase)[54]、PGD 合成酶(PGD synthase)[55]、PGI 合成酶(PGI synthase)[56]或 TX 合成酶(TX synthase)[57]、PGF 合成酶(PGF synthase)[58]等。PGE 脱水酶可使 PGE 转化为 PGA，后者经异构酶转化生成 PGC[27,28]。$PGI_2$经9-PG-脱氢酶(9-PGDH)作用生成6-KE[59,60]，而6-KF 则是 $PGI_2$的自发分解产物。有关 PG 生物合成的综合文献见参考文献[61]。

### 2.2. PG 生物合成的调节

AA 等不饱和脂肪酸在机体内转化为 PG，TXO 等重要的生理调节物质的过程多数为酶催化反应，可受多

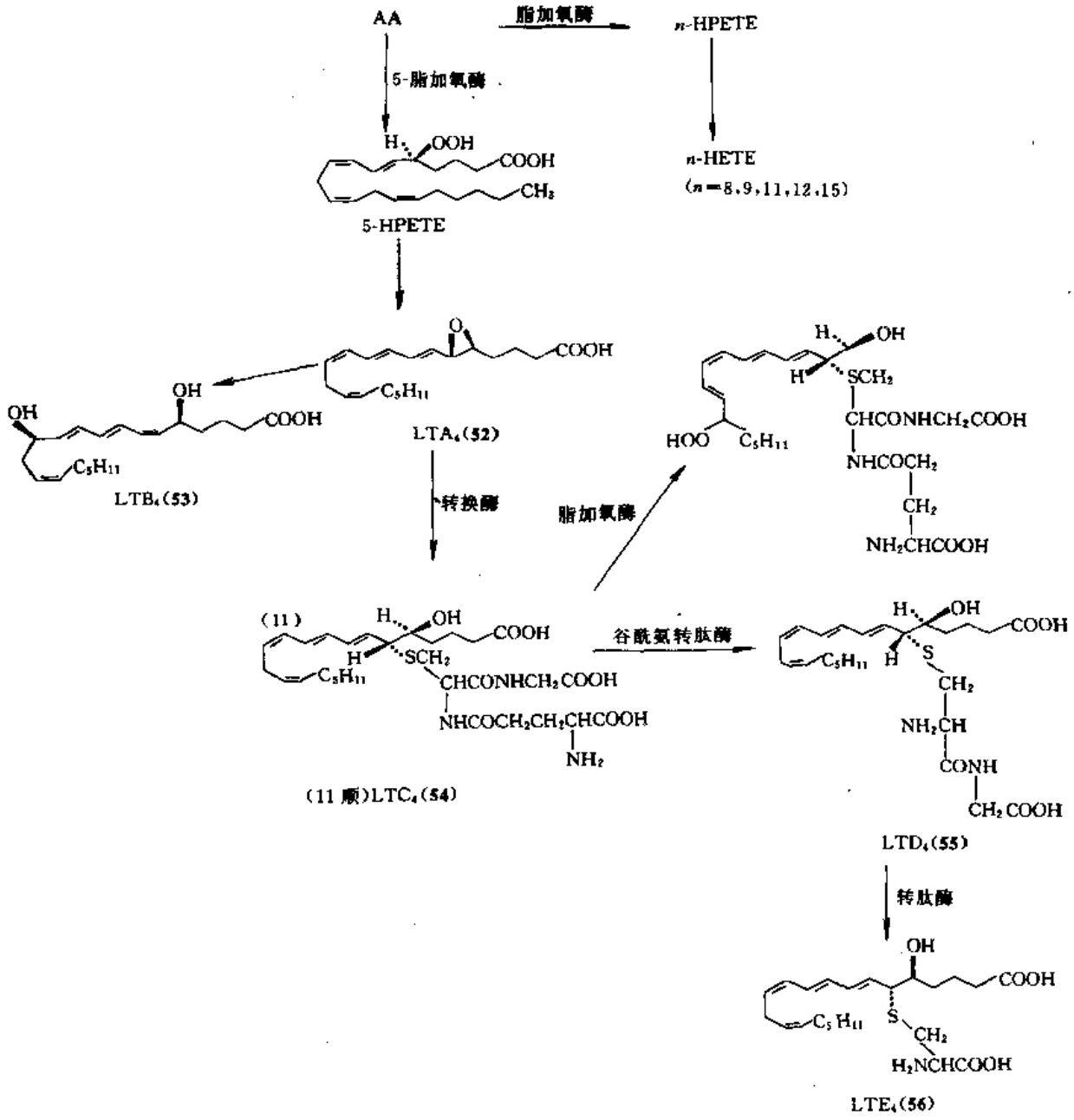



图 5　AA 的脂加氧代谢及 LT 的生成途径

种化合物的影响。对 PG 在机体内产生过程的化学调节，特别是 PG 合成酶的选择性抑制剂的研究是近代颇受注目的重要课题。关于 PG 生物合成调节的综述见参考文献 [62～66]。

1971年 Vane 等[24～26]发现阿司匹林和消炎痛等非甾体抗炎药 (NSAID) 能抑制 PG 在机体内的合成，其抑制活力与抗炎作用有平行关系。这不仅阐明了 NSAID 与抑制机体合成 PG 的内在联系，还为研究药物作用原理、寻找新型药物、以及研究 AA 代谢群提供了十分重要的手段。

### 2.2.1.　影响 AA 的游离释出[65]

磷脂酶 $A_2$ 是使 AA 从细胞膜游离释出的重要因素，其抑制剂能使机体内 PG 及 LT 等的产量下降。抗疟药阿的平 (59)、氯喹 (60)、伯喹 (61)、局部麻醉药丁卡因 (62)，镇静止吐药氯普吗嗪 (63)，催眠药眠尔通 (64)，甾族消炎药氢化可的松 (65)、氟甲强的松龙 (66)，非甾族消炎药硫茚酸 (sulindac，还原型) (67)，血

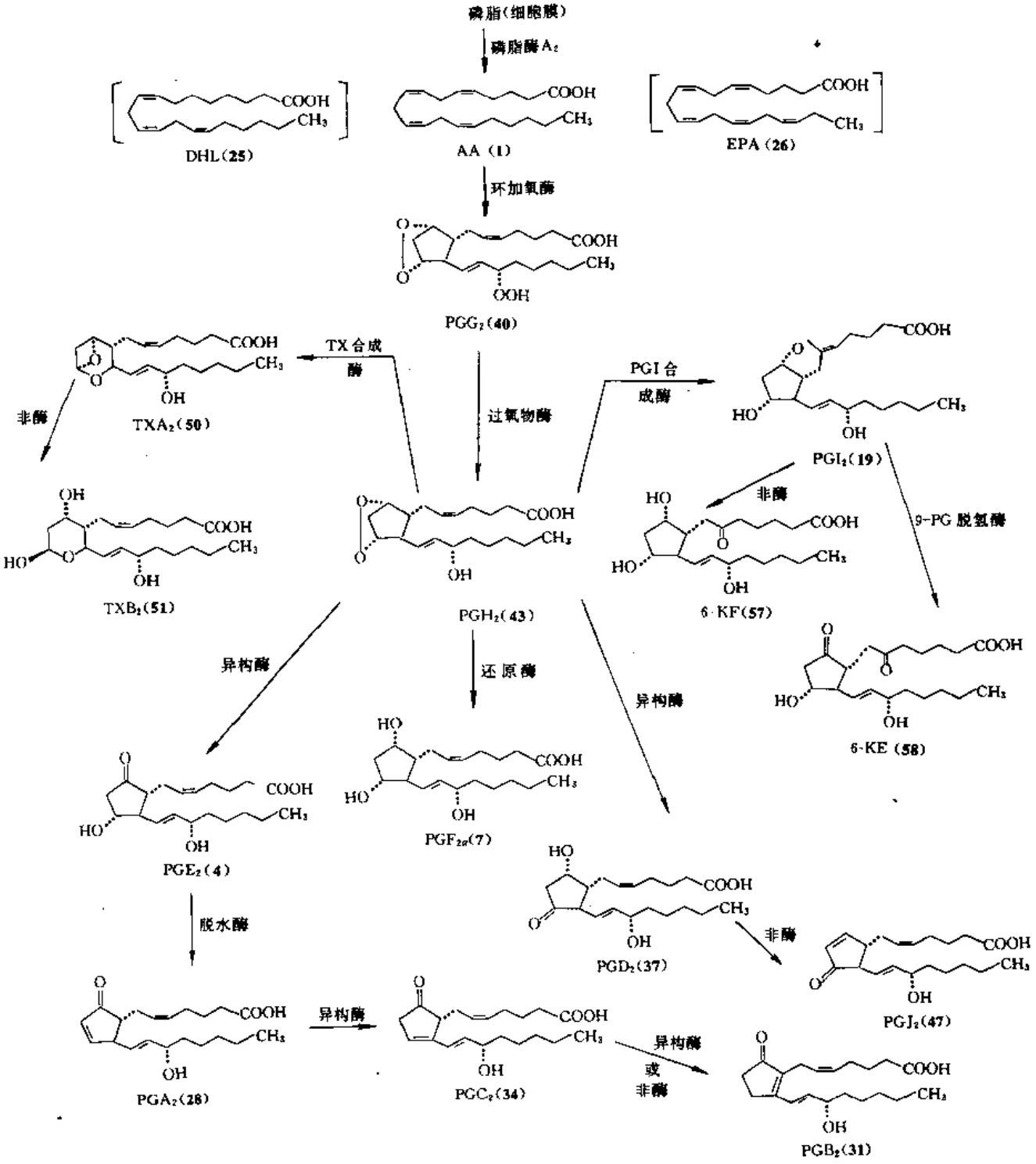



图 6 由 AA 合成 $PG_2$及 $TXA_2$的途径（DHL、EPA 分别以相似途径合成 $PG_1$，$TX_1$及 $PG_3$，$TX_3$）

小板聚集抑制药及外周血管扩张药麦角溴烟酯（68），烷化剂对溴乙酰基溴代苯（69）以及 $PGE_1$，$PGD_2$，$PGI_2$等 AA 代谢产物等对磷脂酶 $A_2$均有抑制作用。缓激肽（70）、血管紧张素Ⅱ（71）、硝酸甘油（72）、维生素 C（73）、组织胺（74）、凝血酶（thrombin）等能激活磷脂酶 $A_2$，促进细胞膜释出 AA。

### 2.2.2. PG 环加氧酶抑制剂[62-64~67]

这类物质因能阻断 AA 向 $PGG_2$转化，常导致 AA 的脂加氧产物过剩。炎症的痛、肿、热等症状、痛经、宫内

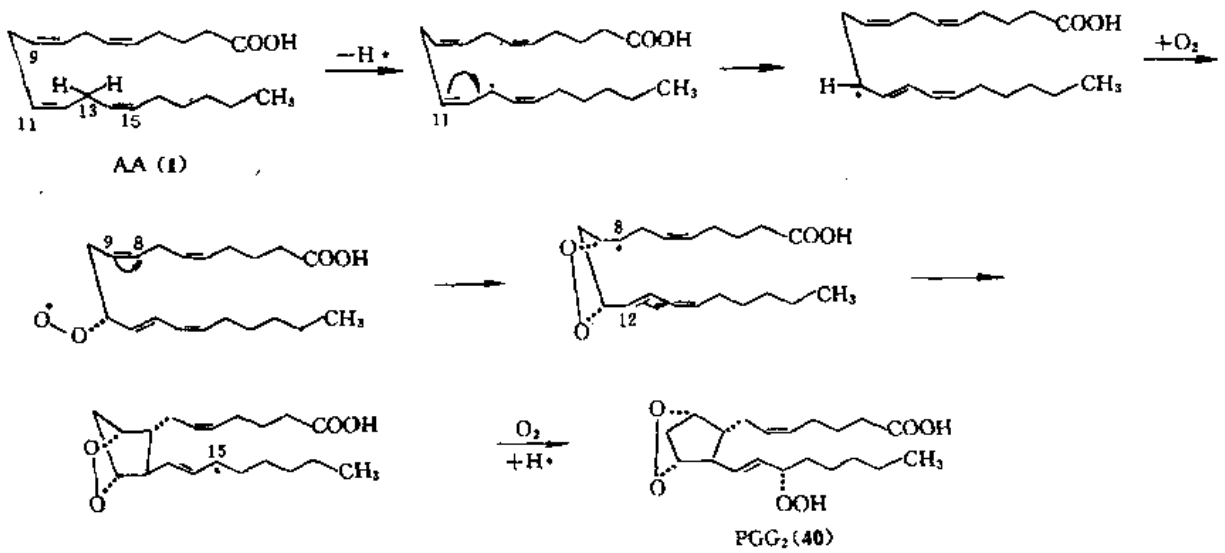
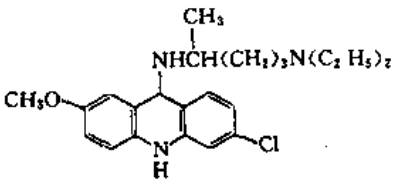
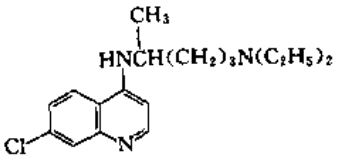
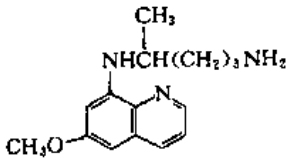
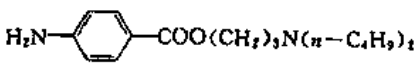


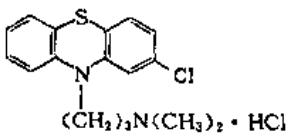

图 7　AA 在 PG 合成酶作用下的转化

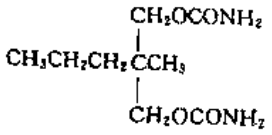

(59)

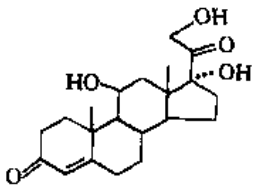

(60)

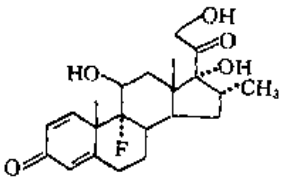

(61)

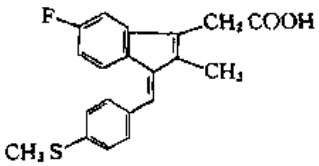

(62)

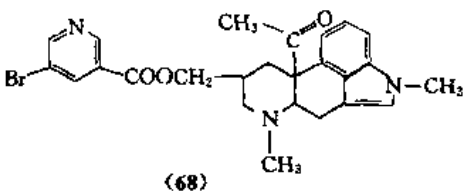

(63)

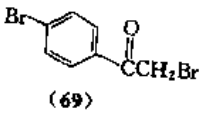

(64)


(65)


(66)

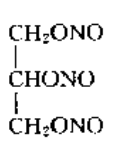

(67)


(68)

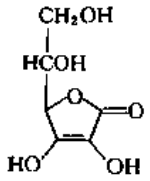

(69)

Arg-Pro-Pro-Gly-Phe-Ser-Pro-Phe-Arg
(70)

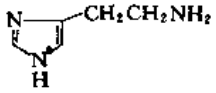
Asp-Arg-Val-Tyr-Ile-His-Pro-Phe
(71)



(72)



(73)

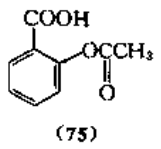


(74)

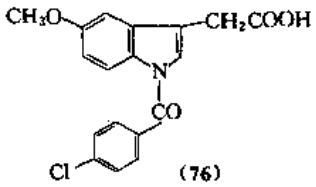
节育器出血、甲状腺癌等癌症患者放射治疗后腹泻等均与体内合成PG过多有关，可望用PG环加氧酶抑制剂对症治疗。由于服用本类药物使机体合成PG量下降后者的保护细胞作用削弱，从而导致胃肠道溃疡等副反应的发生。

PG环加氧酶抑制剂有非甾类抗炎药、酚类化合物[68]以及PG类似物等。例如阿司匹林(75)、消炎痛(76)、2,4-二氟苯基水杨酸(77)、氟比洛芬(flurbiprofen)(78)、萘普生(79)、保泰松(80)、硫茚酸(sulindac)(81)、麝香草酚(82)、辣椒辣素(83)、8-羟基喹啉(84)、丁香酚(85)、愈创木酚(86)、2-羟基二苯酮(87)、花生四炔酸(ETYA)(88)、15-巯基$PGF_{2\alpha}$(89)、15-巯基$PGE_2$(90)等。

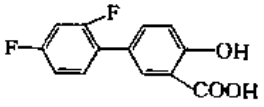
PG环加氧酶抑制剂对PG合成的影响可具有动物种族及组织选择性[64,69]。例如安乃近(91)对精囊、肾髓质的酶，对乙酰氨基苯酚(92)对脑组织的酶均有较强的抑制。这为寻找组织或器官选择性的药物研究提供一条新的途径。



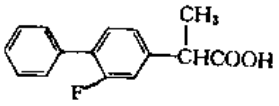
(75)



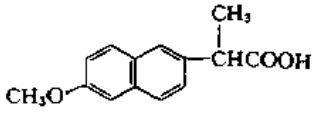
(76)



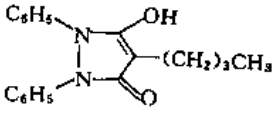
(77)



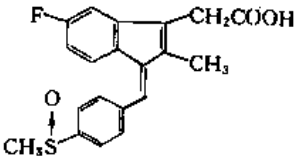
(78)



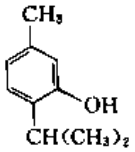
(79)



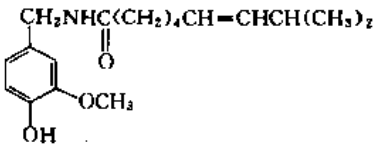
(80)



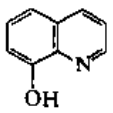
(81)



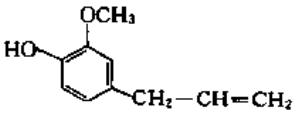
(82)



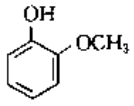
(83)



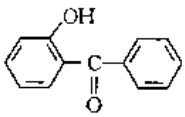
(84)



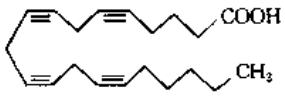
(85)



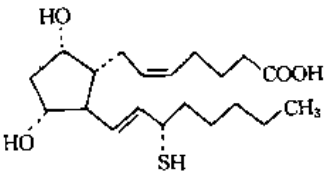
(86)



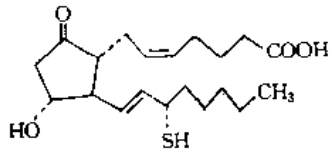
(87)



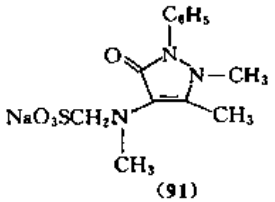
(88)



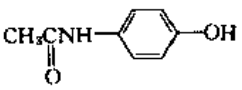
(89)



(90)



(91)



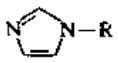
(92)

### 2.2.3. $TXA_2$合成酶抑制剂

关于 $TXA_2$合成酶抑制剂的综述文章见参考文献[63，65，66，70]。

$TXA_2$合成酶最早从人及马血小板分得，后在其他组织如肾、精液、巨噬细胞、多形核白细胞均有发现。机体局部生成过多的 $TXA_2$将影响 $TXA_2/PGI_2$平衡，导致心绞痛、脑血栓、心肌梗塞、动脉粥样硬化、哮喘、休克、炎症、溃疡等症。$TXA_2$合成酶抑制剂能抑制 $PGH_2$转化为 $TXA_2$，故有益于上述病症的防治。重要的 $TXA_2$合成酶抑制剂有咪唑类化合物[71~78]（**93**～**100**）、β-受体阻断剂[79]（**101**～**103**），吡啶衍生物[78,80~83]（**104**～**108**）以及 PG 类似物[84]（**109**～**112**）等。阿托平（**113**）、炎痛静（**114**）以及 N-0164（**115**）[85]等也抑制 $TXA_2$的合成。

咪唑类化合物



R＝H　　R＝*n*-$C_9H_{19}$

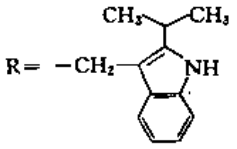
（**93**）　　（**94**）

R＝—$(CH_2)_7COOH$

（**95**）

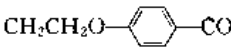
R＝—$CH_2CH{=}CHC_6H_5$　（SQ-80338）

（**96**）



（UK-34787）

（**97**）

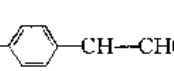
R＝  　（UK-37248）

（**98**）

R＝—$CH{=}CHCHC_5H_{11}$　（CBS-612）

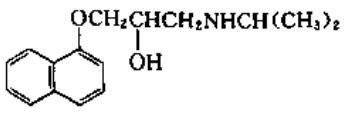
OH

（**99**）

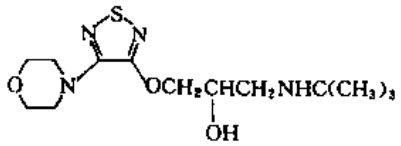
R＝—$CH_2$  　（OKY-046）

（**100**）

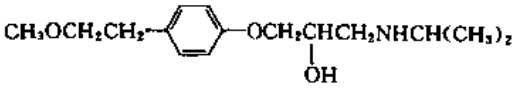
β-受体阻断剂



（**101**）

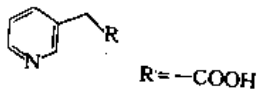


（**102**）

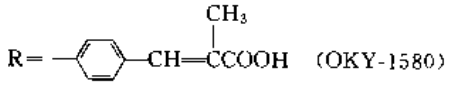


（**103**）

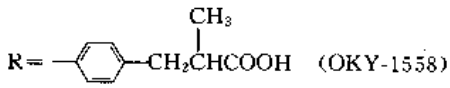
吡啶衍生物



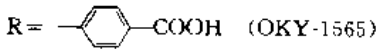
（**104**）



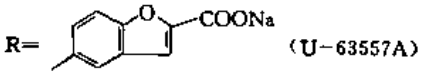
（**105**）



（**106**）

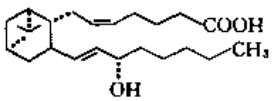


（**107**）



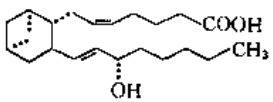
（**108**）

PG 类似物



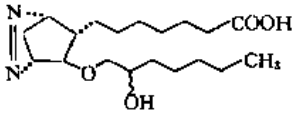
（$PTA_2$）

（**109**）



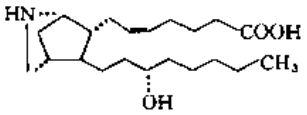
（$CTA_2$）

（**110**）

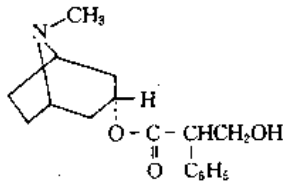


（AOHP）

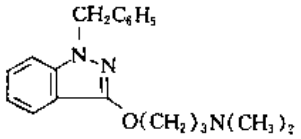
（**111**）



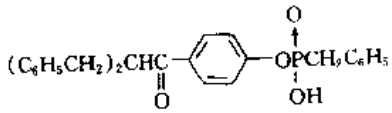
（**112**）



(113)



(114)



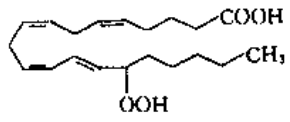
N-0164

(115)

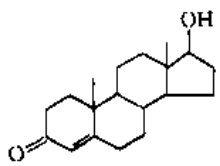
### 2.2.4. $PGI_2$合成的调节

有关综述见参考文献 [65, 66, 70, 79]。

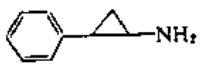
$PGI_2$合成酶抑制剂如15-HPETE (116)、睾丸酮 (117)、cypromine (118) 以及烟碱 (119) 等能抑制 $PGH_2$ 转化为 $PGI_2$，对处理体内由于 $PGI_2$ 水平过高的病症如 Batter 症，内毒素低血压症、尿毒症等可能有用。



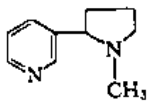
(116)



(117)

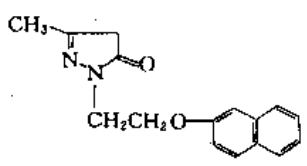


(118)

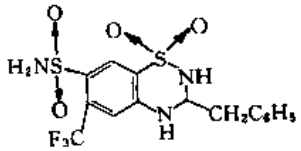


(119)

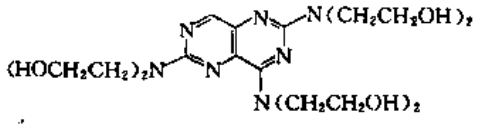
另一方面，能促使机体内 $PGI_2$ 水平上升的药物则可能有助于防治动脉硬化、老年化、动脉血栓、心肌梗塞、心绞痛等与 $PGI_2$ 水平过低有关的病症。例如抗凝血药 Bay g6575 (120)，利尿药苄氯噻 (121)，血管扩张药硝酸甘油 (72)、潘生丁 (122)，降血压药利血平 (123)，以及硝普钠、α-甲基多巴 (124)、心得安 (101)、黄体酮 (125)、雌二醇 (126)、维生素C (73)、缓激肽 (70) 和增血压素 (127) 等均能提高 $PGI_2$ 在体内的合成量。心脏及中枢兴奋药水杨酸咖啡因(128)能抑制血小板聚集，血管扩张药 pentoxifylline (129) 能兴奋老年人微循环等的效用也可能与此有关。



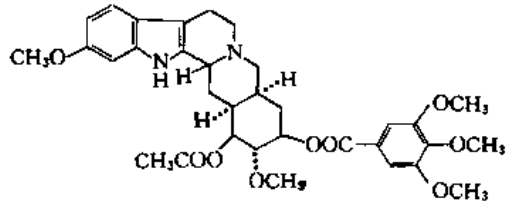
(120)



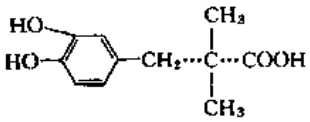
(121)



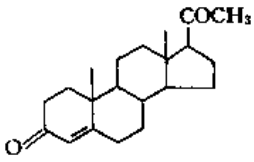
(122)



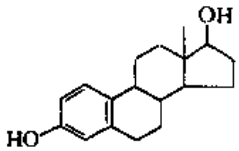
(123)



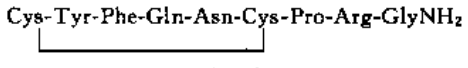
(124)



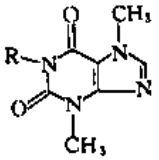
(125)



(126)



(127)

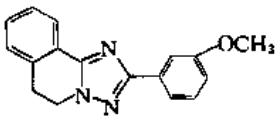


(128) R=—$CH_3$

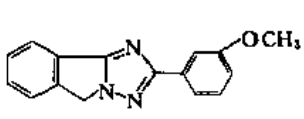
(129) R=—$(CH_2)_4COCH_3$

### 2.2.5. PG 代谢的抑制

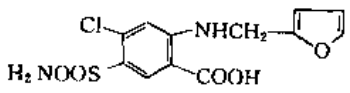
天然 PG 在机体内失活的主要途径为通过肺循环时被15-PG 脱氢酶 (15-PGDH) 破坏。妊娠期胎盘内15-PGDH 活力高，这对胎儿有保护作用。抑制15-PGDH 的化合物有 L10503 (130)、L10492 (131)、速尿灵 (132)、利尿酸 (133)、利多卡因 (134) 以及甘草次酸琥珀酸半酯 (135) 等。



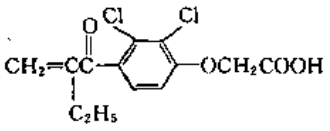
(130)

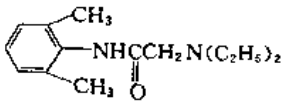


(131)



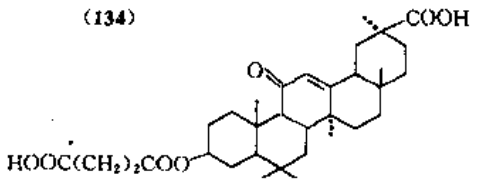
(132)





(133)

(134)

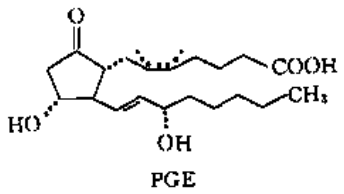


(135)

## 2.3. 代　谢[70,86~88]

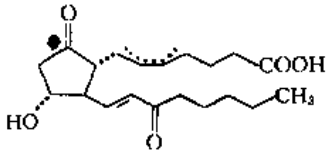
PG 在细胞中合成后进入循环，遇到广泛存在于体内的 PG 代谢系统。PG 的代谢主要发生在肺、肝和肾皮质等处，代谢产物由尿排出。

PGE 在人体内经循环系统代谢的主要产物为15-酮 PGE (**136**) 及15-酮-13，14-二氢 PGE (**137**)。(**136**) 及 (**137**) 的生物活性较母体 PGE 低很多，进入体循环后则在肝、肾进一步通过 β-氧化及 ω-氧化等降解生成小分子如 (**138**)，从尿排出。



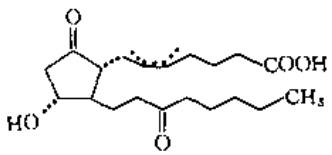
PGE

15-PGDH



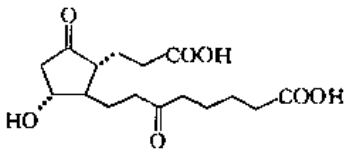
(136)

13,14-还原酶



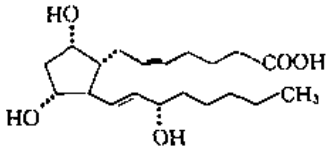
(137)

β-氧化，ω-氧化



(138)

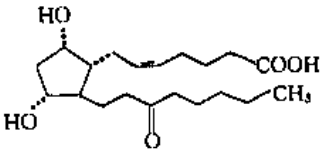
$PGF_{2\alpha}$在血浆中半衰期（$t_{1/2}$）仅15s，单次肺循环清除率达90%。代谢产物15-酮-13，14-二氢 $PGF_{2\alpha}$ (**139**) 在血浆中 $t_{1/2}$约8min，故在几 h 内仍可检出其存在；由尿中查出的主要代谢物为 (**140**)。能被肾9-PGDH 转化为 $PGE_2$[60]。



$t_{\frac{1}{2}}$=15 s（血浆中）

$PGF_{2\alpha}$

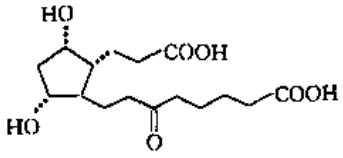
15-PGDH，13,14-还原酶



(血浆中主要代谢产物)
$t_{\frac{1}{2}}$=8min(血浆中)

(139)

β-氧化酶，ω-氧化酶



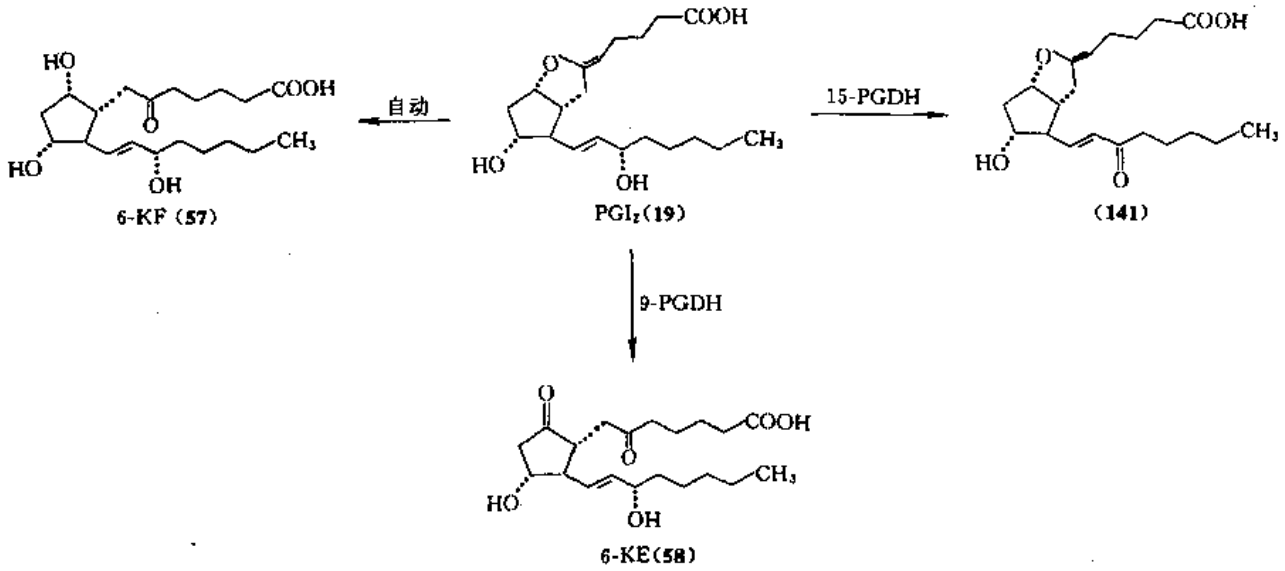
(尿中主要代谢物)

(140)

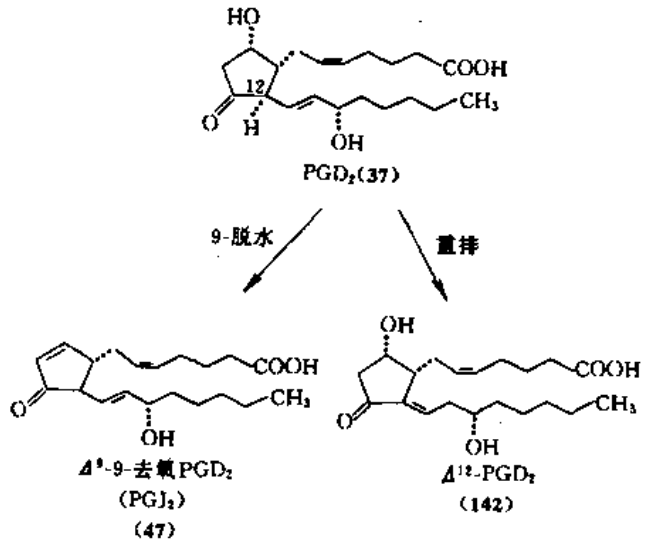
PGA 在肺脏代谢失活不明显，故可发挥循环激素的作用。

$TXA_2$及 $TXB_2$也是15-PGDH 及13，14-还原酶的底物，被转化为13，14-二氢-15-酮-$TXB_2$等之后失去活性。$TXA_2$在生理条件下容易自动地转化为无生理活性的 $TXB_2$，并进一步代谢为小分子[31]。

$PGI_2$在肺、血管等部位很快被15-PGDH 代谢，生成 15-酮-$PGI_2$ (**141**)。$PGI_2$静脉滴入人体后三天内77%由尿、粪便排出，排出物以 (**141**) 为主[67,88~93]。$PGI_2$还可由肝、肾或血小板的9-PGDH 转化生成具有强抑制血小板聚集以及扩张血管作用[94~98]的 6-KE (**58**)[59,60,93]。$PGI_2$本身很不稳定，在中性或微酸性溶液中能自动地转化为6-KF (**57**)。




$PGD_2$在pH=7.4生理盐水溶液中30℃条件下$t_{1/2}$约12h。$PGD_2$的稳定性较$PGE_2$差[99]，是因前者的$C_{12}$-H受$C_{11}$-酮基及$C_{13,14}$双键的双重活化，容易发生分子内重排，即使在冷却的溶液中放置或在硅胶存在下均易转变为$\Delta^{12}$-$PGD_2$（142）。这一倾向较经由9-脱水生成$PGJ_2$（47）的反应更为容易。




## 3. 理化性质

### 3.1. 几种花生烯酸代谢产物的理化性质

今将几种较重要的花生烯酸代谢产物的熔点（mp，℃）、旋光值（$[\alpha]_D$）以及UV（$\lambda_{max}$，nm（$\varepsilon$））列于表2。

### 3.2. 几种花生烯酸代谢产物的稳定性

PG及有关的花生烯酸代谢产物的化学稳定性一般较差，处理及保存时应特别谨慎。若干PG及有关物质的稳定性可参见表3。几种特别活泼的PG的半衰期见表4。$LTC_4$、$LTD_4$、$LTE_4$、5-HETE和12-HETE均应在甲醇溶液中，低于－80℃保存；$LTB_4$应在50%乙醇溶液及磷酸盐缓冲下保持pH6.8及低于－80℃保存，15-HPETE于乙醇-丙酮中并于－80℃保存，5-HETE及12-HETE可在乙醇中低于－80℃保存。

### 3.3. PG的相互转化

不同型PG间的化学转化方法已有综合文章[122,123]。

表2 几种花生烯酸代谢产物的物理数据

| 化合物 | CAS登录号 | 熔点，C | $[\alpha]_D$（溶剂） | $\lambda_{max}^{溶剂}$，nm（$\varepsilon$） | 参考文献 |
|---|---|---|---|---|---|
| $PGA_2$ | | 淡黄色油 | +145°($CHCl_3$) | $\lambda_{max}^{C_2H_5OH}$217(10300) | [100] |
| $PGB_2$ | | 30～40 | +16°～+18°① | $\lambda_{max}^{C_2H_5OH}$278(26000) | [101] |
| $PGC_2$ | | 油 | | $\lambda_{max}^{CH_3OH}$234(17000) | [102] |
| $PGD_1$ | | 64.5～65 | +9.8°(THF) | | [103] |
| | | 62～65 | | | [104] |
| | | 71.3～72.1 | | | [99] |

续表

| 化合物 | CAS 登录号 | 熔点，℃ | $[\alpha]_D$(溶剂) | $\lambda_{max}^{溶剂}$，nm(ε) | 参考文献 |
|---|---|---|---|---|---|
| $PGD_2$ | | 62.8～63.3 | +13°($CHCl_3$) | | [105] |
| $PGD_3$ | | 56～57 | | | [99] |
| | | | +9.22°(THF) | | [106] |
| $PGE_1$ | | 115～116 | −54°(THF) | | [107] |
| | | 113.5～114 | | | [104] |
| $PGE_2$ | | 65～66 | −61°(THF) | | [108] |
| | | 62～64 | −52°(THF) | | [109] |
| $PGE_3$ | | 油 | −48.9°(THF) | | [110] |
| $PGF_{1\alpha}$ | | 98～100 | | | [104] |
| | | 102～103 | | | [111] |
| | | 101～103 | +30°($C_2H_5OH$) | | [112] |
| $PGF_{2\alpha}$ | | 30～35 | +26°($C_2H_5OH$) | | [112] |
| | | | +23.8°(THF) | | [108] |
| $PGF_{3\alpha}$ | | 油 | +29.6°(THF) | | [110] |
| $PGI_2$钠盐 | [61849-14-7] | 166～168 | +88°($CHCl_3$) | | [113] |
| | | 116～124 | +97°($C_2H_5OH$) | | |
| $PGI_2$甲酯 | [61799-74-4] | 30～33 | +78°($CHCl_3$) | | [113] |
| $PGJ_2$ | | 黄色油 | | $\lambda_{max}^{C_2H_5OH}$216(69900) | [99] |
| | | | | 305(1200) | |
| 6-KF | | 75～78 | | | [113] |
| | | | −9.6°($CH_3OH$) | | [114] |
| 6-KE | | 65 | −50°($CH_3OH$) | | [114] |
| 6-KE 甲酯 | | 44～44.5 | −48.5°($CH_3OH$) | | [114] |
| $TXB_2$ | | 91～93 | +57.4°($AcOC_2H_5$) | | [115] |
| | | 92～94 | | | [116] |
| | | 89～90 | | | [117] |
| $LTA_4$甲酯 | [73466-12-3] | 28～32 | −27°(已烷) | $\lambda_{max}^{CH_3OH}$270(43900) | [118] |
| | | | | 278(56700) | |
| | | | | 290(43100) | |
| $LTB_4$ | | | | $\lambda_{max}^{CH_3OH}$260(38000) | [119] |
| | | | | 270.5(50000) | |
| | | | | 281(39000) | |
| $LTC_4$ | | | | $\lambda_{max}^{CH_3OH}$270(32000) | [120] |
| | | | | 280(40000) | |
| | | | | 290(31000) | |
| | | | | $\lambda_{max}^{CH_3OH}$272(32000) | [121] |
| | | | | 278(38600) | |
| | | | | 288(30000) | |
| $LTD_4$ | | | | $\lambda_{max}^{CH_3OH}$272(31000) | [121] |
| | | | | 278(38000) | |
| | | | | 288(30000) | |
| | | | | $\lambda_{max}^{CH_3OH}$271(39200) | [118] |
| | | | | 280(48600) | |
| | | | | 290(38400) | |

① 文献未指定溶剂。

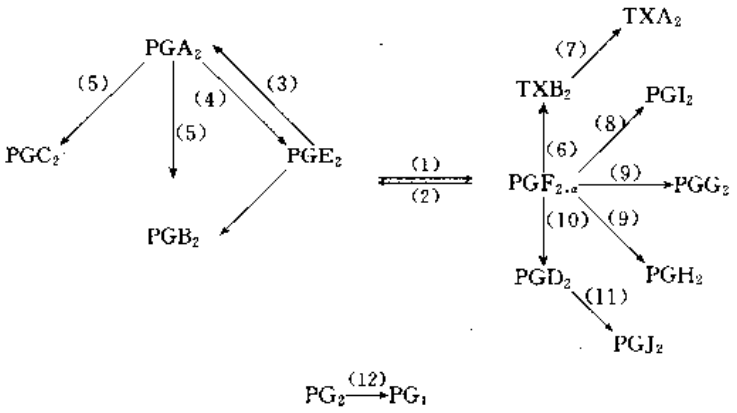



图 8 不同型 PG 间的转化关系

以 $PG_2$族为例，其各型 PG 间相互转化的关系可见图8。转化所用的化学方法一般也适用于 $PG_1$族或 $PG_3$族中各型 PG 间的转化。

**表 3 PG 及有关物质的稳定性**

| PG | 稳定性 | | |
|---|---|---|---|
| | −20 C以下 | 酸性溶液 | 碱性溶液 |
| $PGA_1$ | ② | ④ | ④ |
| $PGA_2$ | ① | ④ | ④ |
| $PGB_1$ | ② | ③ | |
| $PGB_2$ | ② | ③ | |
| $PGD_1$ | | | |
| $PGD_2$ | ① | ④ | ④ |
| $PGE_1$ | ① | ④ | ④ |
| | | (转变为 PGA) | (转变为 PGB) |
| $PGE_2$ | ① | ④ | ④ |
| | | (转变为 PGA) | (转变为 PGB) |
| $PGF_{1\alpha}$ | ② | ③ | |
| $PGF_{2\alpha}$ | ② | ③ | |
| $PGI_2$钠盐 | ① | ④ | |
| | | (转变为6-$KF_{1\alpha}$) | |
| $PGI_2$甲酯 | ① | | |
| 6-$KF_{1\alpha}$ | ① | | |
| $TXB_2$ | ② | | |
| $TXA_2$ | | ① | |
| | | (转变为 $TXB_2$) | |

① 结晶状态稳定期至少一年。② 稳定期至少一年。③ 稍微不稳定。④ 不稳定。

**表 4 几种活泼的 PG 及有关物的半衰期**

(37 C，中性缓冲溶液中)

| PG | $PGG_2$ | $PGH_2$ | $PGI_2$ | $TXA_2$ | $LTA_4$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $t_{\frac{1}{2}}$，min | 5 | 5 | 5 | 0.5 | 1 |

### 3.3.1. $PGE_2$——→$PGF_{2\alpha}$

PG 相互转化反应中较简单、研究较早的是 PGE 还原为 PGF（图9）。

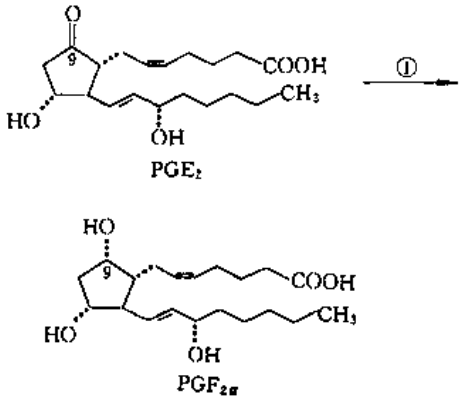
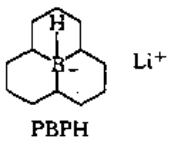



图 9 PGE 转化为 PGF

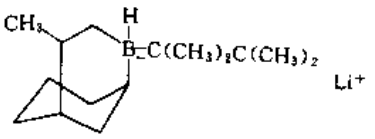
试剂（$PGE_2$选择性还原为 $PGF_{2\alpha}$）[124]：

① $PGE_2$30mg、PBPH（**143**）0.36mmol、无水 THF，$N_2$，−78 C，20min，水——室温；得 $PGF_{2\alpha}$29.6mg（98.7%）

PGE 的9位酮基还原为9位醇可能产生9α-及9β-的混合物，故需用定向选择性还原剂。高选择性还原剂如 PBPH（**143**）及 TLBH（**144**）均可得高纯度的 $PG_{\alpha}$[124~129]。




PBPH
(143)




TLBH
(144)

PGE 转化为 PGF。还可用生物转化法完成[130]，并具有高立体选择性的优点。

### 3.3.2. PGF ——→PGE

PGF 具有三个仲羟基，在将 PGF 转化为 PGE 的过程中，通常要对11及15位两个羟基先行选择性保护，然后9位氧化，最后应在相当温和的条件下除去保护基，以避

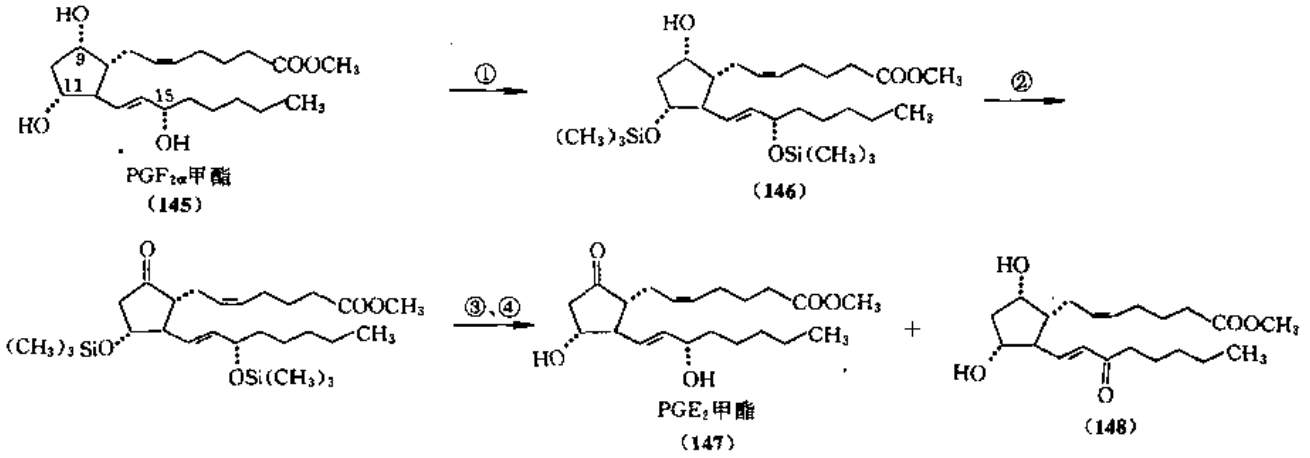



图 10　PGF 转化为 PGE

试剂[131]：

① (**145**)、$(CH_3)_3SiN(C_2H_5)_2$、丙酮，−40 C，$N_2$，1h，⟶25 C；② $CrO_3$-Py、$CH_2Cl_2$，25°，5min；③ $CH_3OH$、$H_2O$、AcOH，1h；④ 硅胶柱色谱，得 (**147**) (45%)

免9-酮-11-羟基结构的破坏。9位、11位及15位三个羟基的立体环境及化学性能不同，立体阻碍顺序为：

9-羟基　>　15-羟基　>　11-羟基

Upjohn 公司及芝加哥大学的学者报告一种普遍适用的对 PGF 仲羟基选择性保护的反应。用三甲基硅二乙胺在低温下将 $PGF_{2\alpha}$甲酯 (**145**) 衍化为11、15-双 (三甲基硅) 醚 (**146**)[131]，这时9-羟基不参与反应，然后再对游离的9-羟基进行 Collins 氧化[132]，最后在温和条件下水解脱去硅保护，生成 $PGE_2$甲酯 (**147**) 及少量15-脱氢 $PGE_2$甲酯 (**148**) (图10)。

### 3.3.3.　PGE ⟶ PGA

PGE 的环上具有 β-羟基酮结构，较不稳定，易于脱水生成 PGA，通常在9:1乙酸-水溶液中氮气流下，65 C 反应18h 即能顺利完成[133]。

### 3.3.4.　PGA ⟶ PGE

柳珊瑚 (*plexaura homomalla*) 中 PGA 或15-表 PGA 衍生物的含量较高，以其为原料转化为 PGE 具有一定实用价值。这种转化包括先将 $PGA_2$氧化为10,11-氧桥衍生物 (**149**a)，再进行还原性开环。但 (**149**a) 一般为 α-及 β-环氧混合物 (60:40)，前者可得 $PGE_2$，后者则得11β-$PGE_2$。若对 $PGA_2$的15-羟基先进行硅醚化，再氧化其 $\Delta^{10}$-双键，因环氧物 (**149**b) 中 α-与 β-之比可达94:6[134]，还原开环产物主要为 $PGE_2$，总收率可超过60% (图11)。

### 3.3.5.　PGA ⟶ PGC，PGB

PGA 在碱处理下极易转化为 PGC，进一步生成 PGB[15,27,135]。$PGA_2$转化为 $PGC_2$可在氩气下 −23 C THF 中以强碱叔丁醇钾先夺 $C_{12}$-H，再用乙酸及甲醇处理[102]。

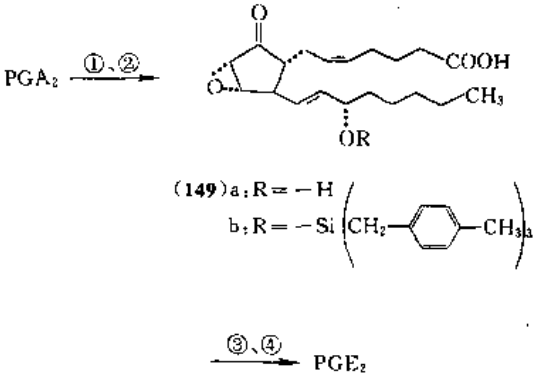



图 11　PGA 转化为 PGE

试剂[134]：

① $(CH_3-C_6H_4-CH_2)_3SiCl$、DMF、2,6-二甲苯胺，−25 C，24h (100%)；② $H_2O_2$、$CH_3OH$-2mol/L NaOH，−45 C，36h (100%)；③ AcOH:$H_2O$:THF (3:1:1)、室温，6h，⟶45 C，3h (85%)；④ Al-Hg、$NaHCO_3$、$C_2H_5OH$、THF、$H_2O$，4 C，1.5h (85%)

### 3.3.6.　$PGF_{2\alpha}$ ⟶ $TXB_2$[116]

$PGF_{2\alpha}$甲酯9，15-双乙酸酯 (**150**) 用四乙酸铅氧化，生成不稳定的醛 (**151**)，再用原甲酸三甲酯保护醛基 (**152**)、NaOH 去除9，15-双乙酸酯、乙酸处理即得 $TXB_2$甲酯 (**153**) (图12)。

### 3.3.7.　$TXB_2$ ⟶ $TXA_2$

$TXA_2$极不稳定，半衰期仅30s.，能自动地转化为 $TXB_2$。最近报告由 $TXB_2$出发，首次人工合成 $TXA_2$获得

成功[136,137]，并确证了 $TXA_2$ 的化学结构。合成路线见图13。

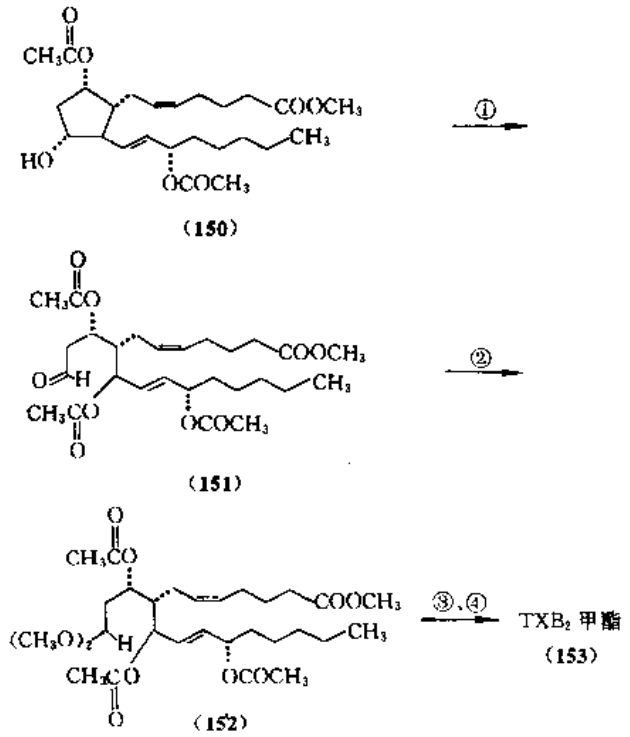



图 12 $PGF_{2\alpha}$转化为 $TXB_2$甲酯（153）

试剂[116]：

① $Pb(OAc)_4$、苯、室温；② $HC(OCH_3)_3$，吡啶盐酸盐、甲醇；③ NaOH、甲醇；④ AcOH:$H_2O$:THF(40:20:10)，室温

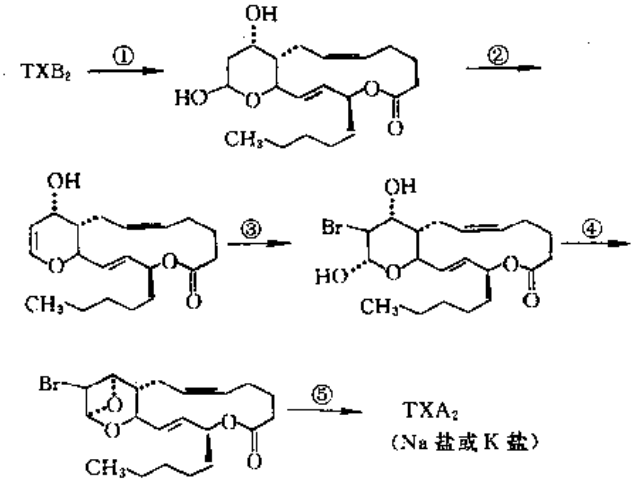



图 13 $TXB_2$转化为 $TXA_2$

试剂[137]：

① 三乙胺、2-硫代吡啶基氯甲酸酯、甲苯，共沸法脱水；② 碘化2-氯-1-甲吡啶盐，减压反应60min，乙腈，三乙胺，回流90min；③ $NaHCO_3$、水，0℃，*N*-溴琥珀酰亚胺，15min；④ P$(OCH_3)_3$、$CH_2Cl_2$，0℃，偶氮二羧乙酯，5min；⑤ $(CH_3)_3SiOK$/THF，25℃，5h

### 3.3.8. $PGF_{2\alpha}$——→$PGI_2$

$PGF_{2\alpha}$甲酯（145）的 $\Delta^3$-双键在碘存在下，可受分子内9-羟基进攻，形成杂氧五环碘化物（154），后者在三正丁基锡氢、1，5-重氮二环［4，3，0］-5-壬烯（DBN）（155）[113,138]或过氧化钾（$KO_2$）作用下除去碘化氢，形成新的 $\Delta^5$-双键，即得 $PGI_2$甲酯（156）（图14）。

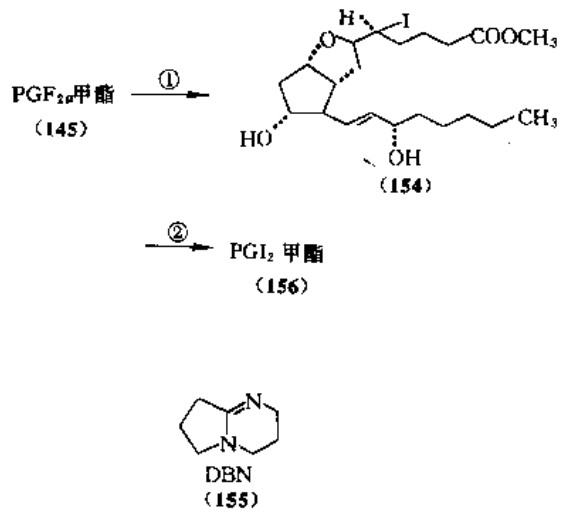


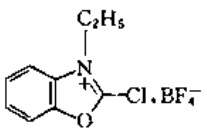

图 14 $PGF_{2\alpha}$转化为 $PGI_2$甲酯

试剂[113,138,139]：

① $I_2$（2eq），KI，$Na_2CO_3$，水，5℃，2h，或碘，$Na_2CO_3$，$CH_2Cl_2$；② 三正丁基锡氢，或 $KO_2$、DMF，冠醚，0～25℃，15min，或 DBN，苯，40℃，30h，或 $NaOCH_3$（10eq.），$CH_3OH$，室温

### 3.3.9. $PGF_{2\alpha}$——→$PGG_2$，$PGH_2$

以 $PGF_{2\alpha}$甲酯（145）为原料，合成其15-（二甲基叔丁硅）醚（157）[140]，再经 Mukaiyama 试剂（158）作用得9，11-双溴物（159），脱硅生成（160）。后者再在（158）作用下得15-氯代物（161）、胰酯酶水解酯基、双氧水及三氟乙酸银处理，得 $PGG_2$[141]。双溴物（160）经酯解、双氧水及三氟乙酸银处理，得 $PGH_2$[140,142]（图15）。




(158)

### 3.3.10. $PGF_{2\alpha}$——→$PGD_2$

$PGF_{2\alpha}$-15-四氢吡喃醚（162）经 Jones 试剂氧化为 $PGD_2$及 $PGE_2$的15-四氢吡喃醚混合物，比例约

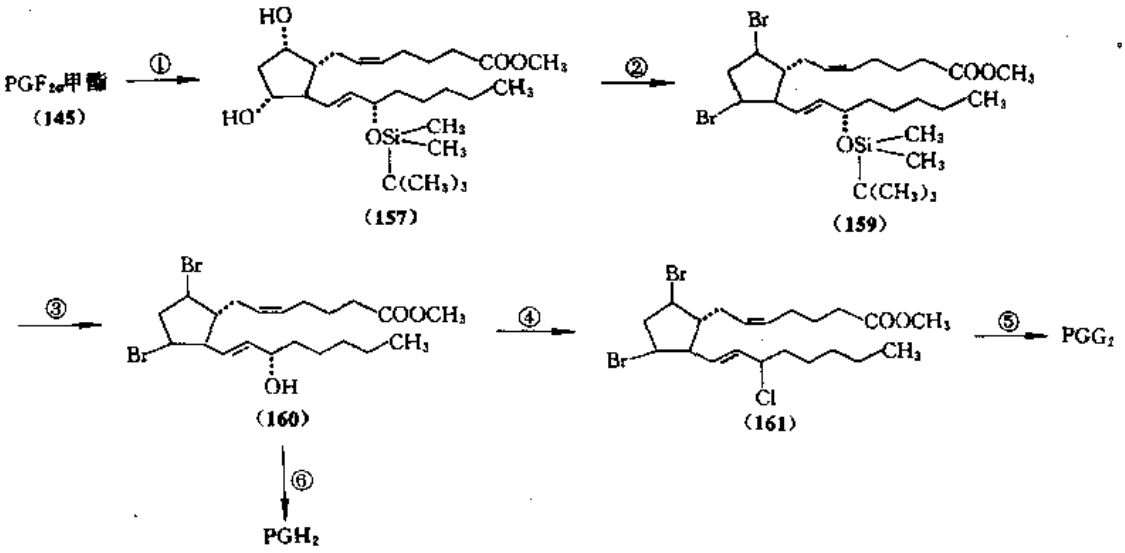



图 15　$PGF_{2\alpha}$转化为 $PGH_2$及 $PGG_2$

试剂[140~142]：

① $n$-$C_4H_9B(OH)_2$、苯、回流，2.5h，$(CH_3)_3CSi(CH_3)_2Cl$、咪唑、DMF，40 C，20h，30%$H_2O_2$、丙酮，25 C，5h；② (**158**)、$(C_2H_5)_4NBr$，−15 C，20min；③ HOAc∶水∶THF(3∶1∶1)；④ (**158**)、$C_6H_5CH_2N(C_4H_9)_3Cl$；⑤ 胰酯酶，$H_2O_2$、$F_3CCOOAg$；⑥ Ⅱ型牛胰酯酶、三羟甲基氨基甲烷缓冲液，pH=8，37 C，10min，90%$H_2O_2$、$F_3CCOOAg$、无水乙醚，室温，20min

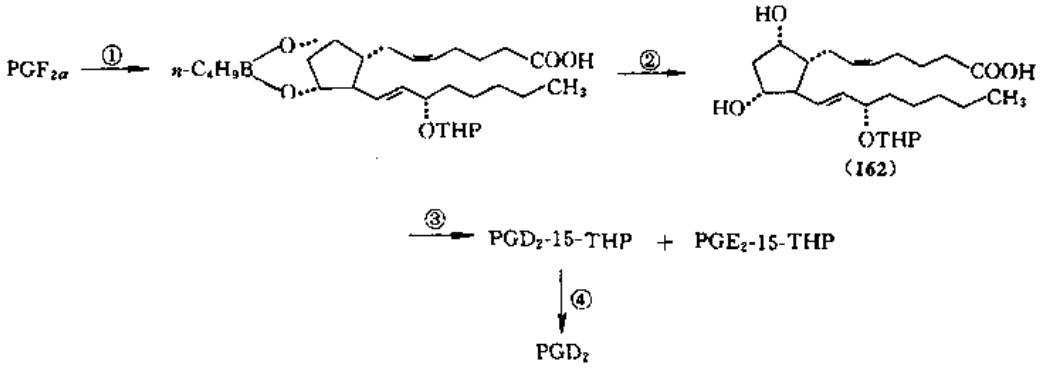



图 16　$PGF_{2\alpha}$转化为 $PGD_2$

试剂[99,105,143]：

① $n$-$C_4H_9B(OH)_2$，$CH_2Cl_2$回流；二氢吡喃(DHP)、Py-HCl、$CH_2Cl_2$，20h；② 30%$H_2O_2$；③ Jones 氧化，−30 C，15min，硅胶分离；④ AcOH∶$H_2O$∶THF(6∶3∶1)，40 C，6h

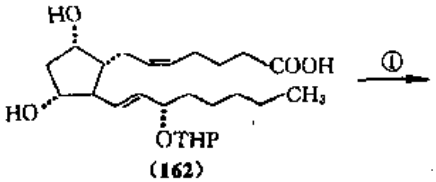
(2～3)∶1，总收率约75%，经硅胶分离及稀乙酸脱去保护，即得 $PGD_2$[99,105,143](图16)。

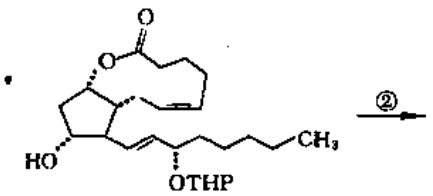
### 3.3.11.　$PGD_2$ ⟶ $PGJ_2$

$PGF_{2\alpha}$-15-四氢吡喃醚(**162**)进行大环内酯化生成(**163**)，再经 gones 氧化为11-酮衍生物(**164**)，最后用稀酸处理，得 $PGJ_2$[99](图17)。

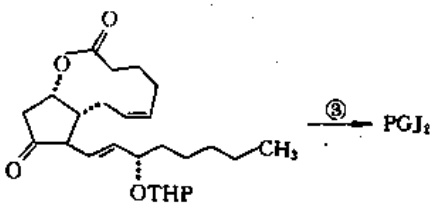
### 3.3.12.　$PG_2$ ⟶ $PG_1$

对 $PG_2$的5,6-双键进行选择性还原，可得 $PG_1$。为不影响13,14-双键，通常对11-及15-羟基进行保护，增加13,14-双键处的立体屏障。Wilkinson 催化剂，即三(三苯膦)铑氯对双键选择性好，可直接将 $PGE_2$或 $PGF_{2\alpha}$还原为 $PGE_1$或 $PGF_{1\alpha}$[133]。例见图18。





(163)

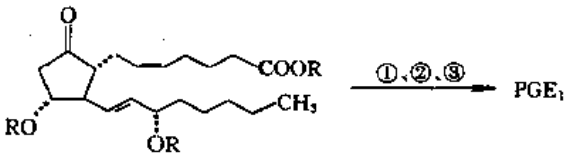


(164)

图 17 $PGD_2$转化为 $PGJ_2$

试剂[99]：

① 2,2′-二吡啶二硫化物、$(C_6H_5)_3P$、苯，回流23h；② Jones 试剂(1.5eq.)，−30℃，1h；③ AcOH:$H_2O$:THF(6:3:1)，40℃，1h；硅胶分离



(165) a：R=−H($PGE_2$)
b：R=−$Si(CH_3)_3CH(CH_3)_2$
c：R=−THP

图 18 $PG_2$转化为 $PG_1$

试剂[144]：

① $PGE_2$、无水 THF、$(CH_3)_2SiCH(CH_3)_2Cl$、[-$Si(CH_3)_2CH(CH_3)_2$]$_2$，25℃，48h；② $H_2$、5%Pd-C、$CH_3OH$，−23°；③ AcOH:$H_2O$(3:1)，35℃，10min

## 4. 生物活性

### 4.1. 受 体

Kennedy 等根据 PG 对各平滑肌的活性，认为 $PG_2$ 族的 $PGE_2$，$PGF_{2\alpha}$，$PGD_2$，$PGI_2$以及 $TXA_2$等的受体不同，建议分别命名为 EP、FP、DP、IP、TP[145]。各类受体还可进一步分为亚组，例如 $EP_1$、$EP_2$、$EP_3$等。其激动剂活力顺序见表5，其中 U-46619(**166**)是不稳定的 $TXA_2$ 的类似物。

Andersen 和 Ramwell 根据 PG 受体与底物作用的特征，建议将 PG 生理活性分为4大类[147]：

(1) 降低血压、抑制胃酸分泌及尿钠排泄。PGA 及 PGE 活性相似，而 $PGF_{2\alpha}$则无效。活性强弱次序：PGA≥PGE≫PGF。

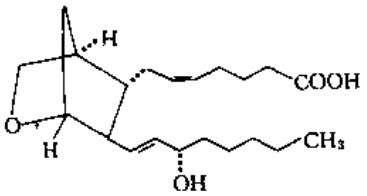
(2) 抑制血小板聚集、升高细胞内 c-AMP 水平、降低血压（动脉）、升高血管通透性、扩张或松弛气管、降低气管平滑肌张力及抑制过敏反应等。PGE 有显著活性，PGA 及 PGF 活性很弱。活性强弱次序：$PGE_1$、$PGE_2$>PGA≫PGF。70年代后期研究较多的 $PGI_2$及 $PGD_2$具有较强的活性。

(3) 对胃、肠、子宫等平滑肌的兴奋作用，PGE>PGF>PGA。

(4) 溶解黄体、收缩支气管。PGF 有显著活性，而 PGE、PGA 几乎无效。

表 5 PG 受体及其激动剂活力[146]

| 受体分类 | 激 动 剂 活 力 顺 序 |
|---|---|
| DP | $D_2$>$E_2$，$F_{2\alpha}$，$I_2$，U-46619 |
| EP | |
| $EP_1$ | $E_2$>$F_{2\alpha}$≈$I_2$>$D_2$>U-46619 |
| $EP_2$ | $E_2$>$F_{2\alpha}$≈$D_2$≈$I_2$>U-46619 |
| $EP_3$ | $E_2$>$I_2$>$F_{2\alpha}$≫$D_2$>U-46619 |
| FP | $F_{2\alpha}$>$D_2$>$E_2$≈U-46619>$I_2$ |
| IP | $I_2$>$D_2$，$E_2$，$F_{2\alpha}$>U-46619 |
| TP | U-46619≫$D_2$，$E_2$，$F_{2\alpha}$，$I_2$ |



U-46619
(166)

PG 与细胞间相互作用及 PG 多样性生理活性的可能模式[148]见图19。这种可能的作用模式是设想 PG 受体位于效应细胞的表面，而且不同效应器上 PG 受体是相同的。实际上，不同效应器上受体完全相同的情况较少，故同一 PG（底物）与不同受体作用多半引起不同效应。不同受体要求不同的“结构-作用-反应”模式。PG 与受体的反应具有较高的生物组织（效应器）与底物（PG）间的专属性。

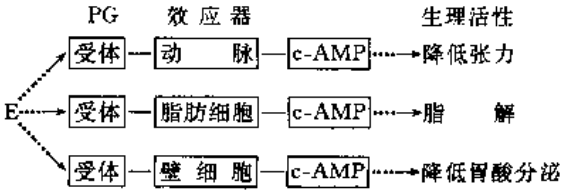



图 19 PG 多样化生理活性的可能模式

### 4.2. 对生殖系统

综述见参考文献 [70，87，149～153]。

PGD、PGE 及 PGF 等作用于下丘脑垂体，调节促黄体释放因子（LRF）的活动及黄体生成素（LH）的分泌或刺激睾酮分泌。

子宫内源性 PG 主要在子宫内膜合成，存在于子宫内膜及月经液中较多。$PGF_{2\alpha}$可引起血管收缩、肉膜脱落等。而 $PGE_2$、$PGI_2$则使血管扩张。妇女月经周期中 PG 的组成及数量有精巧的变化，对月经量及痛经的发生等均有关。应用非甾类抗炎药如阿司匹林等可抑制 PG 合成，使痛经缓解。

$PGF_{2\alpha}$是妇女排卵过程中重要参与因素。$PGF_{2\alpha}$能使牛、羊、马等动物卵巢血流分布发生改变，引起黄体萎缩或溶解。外源性 $PGF_{2\alpha}$或其类似物的这一作用已被用于对这些动物因患持久黄体症而不育进行治疗，也用于促进群体的同步发情。

PGE 及 PGF 均有兴奋子宫平滑肌的效力，有效剂量与月经周期及激素水平等相关；雌激素增强其作用，孕激素则减弱之。受孕子宫对 PG 很敏感，尤以中期及晚期妊娠子宫更甚。PGE、PGF 用于诱发流产或催产主要基于此种兴奋子宫及软化宫颈的作用，使继发血孕酮下降以及子宫内源性 PG 合成量上升，引起类似正常分娩时子宫高频、高幅收缩。PGE、PGF 及其类似物已被采用为流产药或催产药。

PG 在男性生殖活动中亦有重要作用。精液是 PG 含量最高、种类最多的体液。精液中 PG 含量可影响精子的活动及其进入输卵管的数量。精液中 PG 含量过低，可能为男性不育的原因之一。$PGF_{2\alpha}$能收缩输精管，而 $PGE_1$，$PGF_{1\alpha}$则使之松弛。$PGE_1$及 $PGI_2$作用于阴茎海绵体的 EP 受体及海绵体血管的 IP 受体，使血管舒张，可能与阴茎的勃起功能相关。注射 $PGE_1$于阴茎海绵体以治疗男性阳萎，获肯定的疗效[154]。

### 4.3. 对血管

综述见参考文献 [70，155～159]。

PGE 及 PGA 能抑制血管平滑肌，引起中心动脉（特别是肠系膜动脉、肾动脉、冠状动脉、脾动脉）、细小动脉及小静脉舒张，使器官血流量增加，外周阻力降低，动脉血压明显降低。$PGI_2$也是强扩张血管及降血压的内源 PG，与 PGE 不同的是，$PGI_2$经肺循环后并不消失。

PGE、PGA 及 PGI 对冠状动脉的强舒张作用使冠脉血流增加，改善心肌代谢，有利心肌作功。内源性 PG 对骨骼肌的充血也是重要的参与因素。PG 对肾血流的调节影响肾小球过滤速率、尿量、尿钠排泄；PG 还参与肾素释放及加压素反应等活动。

对脑动脉，$PGI_2$有扩张作用；$PGE_2$，$PGF_{2\alpha}$，$PGD_2$及 $TXA_2$则使之收缩。故脑 $PGI_2$合成减少、$TXA_2$、$PGE_2$、$PGF_{2\alpha}$及 $PGD_2$生成增多，在脑血管痉挛、脑动脉硬化、脑缺血性发病中起重要作用。

$TXA_2$是强血小板聚集物质，由血小板合成；而 $PGI_2$在血管内皮层生成，对血小板聚集有强大的抑制作用，分别为 $PGE_1$、$PGD_2$抑制血小板聚集作用的30倍、10倍。但血管组织不能合成 $PGH_2$及 $PGG_2$等前体，只有利用血小板撞击或附着于血管壁时由血小板释放而进入血管内皮的 $PGH_2$及 $PGG_2$。因而 $PGI_2/TXA_2$间的平衡与血栓形成及动脉粥样硬化之间有着复杂的联系。

### 4.4. 对呼吸系统[160]

肺是 PG 的产生、灭活均很旺盛的部位，故肺不能贮存 PG。但 $PGI_2$及 PGA 则很少在肺循环中失活。

$PGE_1$，$PGE_2$能松弛气管和支气管平滑肌，且能非特异性地对抗组胺、乙酰胆碱、5-羟色胺和缓激肽等致呼吸道平滑肌收缩的作用，并能抑制嗜碱细胞释放组织胺及白三烯等。PGE 在支气管中的产量占有优势且分解较慢，故可表现其保持气管通畅的功能。$PGI_2$能明显松弛支气管平滑肌，而 $PGA_2$的作用则较弱。$PGD_2$、$PGG_2$、$PGH_2$、$PGF_{2\alpha}$、$PGB_1$、$PGB_2$以及 $TXA_2$均能收缩呼吸道平滑肌[161]，尤以 $TXA_2$为最强。$PGG_2$致支气管收缩的作用比 $PGF_{2\alpha}$强若干倍，但较 $PGD_2$弱。

人肺产生的 PG 中以 $PGD_2$的量最多[161]，对肺部气体交换有促进作用。哮喘病人对 $PGD_2$及 $PGF_{2\alpha}$的敏感性增强。在肺实质产生、释放的 $PGD_2$、$PGF_{2\alpha}$、$TXA_2$等支气管强收缩的物质与气管壁释放的 $PGE_2$及血管壁释放的 $PGI_2$之间形成作用相反的物质，对维持肺及气管等的气流循环活动有调节作用。

国内曾研制生物合成品 PGE 的混合物，用其气雾剂治疗喘息型慢性气管和支气管哮喘，效果良好[162]。

### 4.5. 对胃肠系统

综述见参考文献 [163]。

PGE 及 PGF 对大肠及小肠纵肌均有收缩作用。但 PGF 对环肌、幽门和贲门括约肌有增强蠕动或收缩的作用，而 PGE 的作用则相反。由于 PGE 及 PGF 均可在胃肠中存在或产生，PGE 及 PGF 是肠胃蠕动调节因素之一。

PGE 能使肠道分泌水和电解质的功能增强。甲状腺髓质癌患者有大量 PG 释入血循环，可伴有水性腹泻。此外，放射病腹泻和溃疡性结肠炎腹泻均可能与内源性 PG 释出量增加，与平滑肌兴奋以及肠液分泌的增加有关。$PGE_1$与霍乱毒素均能使肠粘膜 c-AMP 升高，从而抑制肠道钠水运转，与霍乱毒素致腹泻有关。

$PGE_1$、$PGE_2$、$PGA_1$及其16,16-二甲基类似物能抑制

由组胺、五肽胃泌素、食物或咖啡等刺激引起的胃酸分泌。经口、静脉或空肠给药可预防由幽门结扎法、应激法或服用甾类药物所致动物实验性溃疡。阿司匹林及消炎痛等NSAID引起的胃酸过多或溃疡以及肠道张力和蠕动下降也是由于这类药物能抑制体内合成PG的结果。后一现象，即PGE、PGF、PGA及$PGI_2$等对胃肠消化道粘膜组织的保护作用，系由生理学家Jacobson根据Robert[164,165]等实验结果提出的，称“细胞保护”(cytoprotection)作用。此种作用系在远低于PG抑制胃酸分泌所需的有效浓度下观察到的，故有别于PG抑制胃酸的效能。PG的细胞保护作用的主要作用原理为：胃粘膜分泌粘液量增加，钠泵运转加强，胃粘膜屏障作用以及血流量均有所改善。

$TXA_2$为强血管收缩剂，可致胃肠道溃疡[166]。

## 4.6. 与炎症反应的关联[167~169]

PG从多方面参与机体的炎症反应。在低浓度时，PGE、$PGD_2$及$PGG_2$可引发炎症症状如充血、水肿、疼痛等。炎症部位的PG量有较大增加。非甾族抗炎药例如阿司匹林等的抗炎效力及这类药物的某些副反应与其抑制PG合成酶的活力密切相关。

发热与第三脑室$PGE_2$及$PGF_{2\alpha}$量的增加有关。$PGD_2$与$PGE_2$在下丘脑的体温调节功能呈相反作用。事前给予PG合成酶抑制剂则可使这种发热减轻。阿司匹林对头痛的镇痛效果也与其抑制PG合成有关，因PGE可招致严重的头痛。

在类风湿性关节炎滑膜中查出大量PG及LT，应与炎症、钙吸收等相关。

80年代以来，更多地注意到LT是炎症病理过程的重要参与者。LT对增强血管通透性、血浆渗出、水肿的形成以及白细胞的运动，趋化和聚集等的作用较PG强得多。从LT合成抑制剂出发可能找到新型的抗炎药物。

## 4.7. 与肿瘤的关联

综述见参考文献[38，170，171]。

肿瘤细胞中PG合成量一般较正常细胞为高，例如PGE及PGF等均高出10倍左右。

$PGE_2$具抑制机体体液免疫及细胞免疫的作用，影响正常免疫反应而有利于肿瘤的生长和转移。抑制PG合成的NSAID则促使机体免疫功能的恢复或能抑制肿瘤生长。

但另一方面，PGD、PGE及PGA对许多瘤细胞具毒性作用。例如$PGE_2$及其类似物16,16-二甲基$PGE_2$能推迟小鼠B16黑素瘤的生长而延长动物的存活期。PGD、PGE及PGA对Lewis肺癌、大鼠软骨肉瘤以及B16黑素瘤均有抑制作用；$PGI_2$能抑制B16黑素瘤的增殖；$PGD_2$的抑制活力比PGA及PGE更强。$PGD_2$还能控制黑素瘤细胞的肺转移。瘤细胞（B16F1及B16F10）自身产生的$PGD_2$的数量与瘤转移呈负相关。抑制瘤转移的机制主要是通过对血小板聚集和血小板肿瘤栓形成的抑制。$PGD_2$对动物及人的多种肿瘤及人类白血病、神经母细胞瘤、宫颈癌，横纹肌肉瘤、骨肉瘤、乳腺瘤及黑色细胞瘤等肿瘤细胞均有较强的毒性效应。关于$PGD_2$抗肿瘤效应的结构活性关系已做了研究[172,173]。$PGJ_2$即9-脱氧-$\Delta^9$-$PGD_2$，为$PGD_2$的脱水产物，其抗肿瘤活性为$PGD_2$的3倍，由于其含有$\alpha,\beta$-不饱和酮部分结构，被认为是抗肿瘤作用的基本结构。$PGA_2$也可当做$PGE_2$的脱水产物并具有$\alpha,\beta$-不饱和酮，其抗肿瘤效应比$PGE_2$强2～3倍。从化学上看，$PGE_2$及$PGD_2$均含有$\beta$-羟基环戊酮结构，是产生$\alpha,\beta$-不饱和酮的结构基础。

## 4.8. PG及有关物质的开发应用

以PG的广泛生理活性为基础，开发出抗高血压药、抑制胃酸及抗溃疡药、支气管扩张及平喘药、抗心力衰竭药、抑制血小板聚集及抗血管栓塞药、促家畜发情药、治疗持久黄体不孕症药、提高性功能及治疗不孕症药、软化子宫颈药，收缩子宫的流产药及催产药以及子宫出血的止血药等的可能性是非常有吸引力的。值得特别注意的是，PG是对人体及动物体许多生理过程有重要调节功能的内源性物质。现已观察到越来越多的病理过程与PG生物合成或代谢异常有关。现将PG的各种生理作用点及可能的开发前景列于表6[174]。

表6 AA代谢物的作用点及开发可能性

| 效应器官 | 作用点 | 有关物质 | 可能开发项目 |
|---|---|---|---|
| 心脑血管循环系统 | 血压、心脏、体循环末梢循环、脑动脉、毛细血管 | $PGD_1$，$PGD_2$，$PGE_1$，$PGE_2$，$PGI_2$，$PGF_{2\alpha}$，$PGG_2$，$PGH_2$，$PGA_2$，6-$KF_{1\alpha}$，6-$KE_1$<br>$TXA_2$<br>LTC，LTD | 强心剂；降血压药；血管扩张药，末梢血管药；改善微循环，脉管炎药；外周循环性溃疡治疗药；抗心肌梗塞、休克、缺血性心脏病药；心绞痛药；抗脑血管痉挛、偏头痛、蛛网膜下出血、脑动脉粥样硬化、脑缺血及脑水肿药 |

续表

| 效应器官 | 作用点 | 有关物质 | 可能开发项目 |
|---|---|---|---|
| 呼吸系统 | 肺血管、支气管(扩张或收缩) | $PGD_2$, $PGE_2$, $PGF_{2\alpha}$, $PGG_2$, $PGH_2$, $PGI_2$, 6-KE<br>$TXA_2$<br>LTB, LTC, LTD | 平喘及扩张支气管药;鼻道通气药 |
| 消化系统 | 消化液分泌、消化道粘膜、细胞保护、肠道(吸收、蠕动) | $PGE_1$, $PGE_2$, $PGF_{2\alpha}$, $PGI_2$ | 抗胃、十二指肠溃疡药;急性胃扩张,治疗便秘及术后肠麻痹药;肠出血止血药 |
| 泌尿系统 | 肾:<br>电解质调节、血管舒张素、激肽 | $PGA_2$, $PGE_2$, $PGD_2$, $PGF_{2\alpha}$, $PGI_2$ | 调节血压药物,利尿剂 |
| 内分泌系统 | 视丘下,脑下垂体、激素分泌、血糖调节 | $PGE_1$, $PGE_2$, $PGF_{2\alpha}$, $PGI_2$ | 改善血管症状,激素分泌调节 |
| 中枢神经系统 | 调节体温、脑机能及行为 | $PGE_1$, $PGE_2$, $PGF_{2\alpha}$, $PGI_2$<br>LTB, LTC, LTD | 神经兴奋调节,镇静剂,解热及镇痛 |
| 末梢神经 | 自主神经、化学递质释放 | $PGD_2$, $PGE_1$, $PGE_2$, $PGI_2$ | 调节血压 |
| 视觉器官 | 眼压 | $PGE_1$, $PGE_2$, $PGF_{2\alpha}$, $PGF_{1\alpha}$ | 治疗青光眼 |
| 生殖系统 | 卵泡,黄体,排卵,输卵管,子宫,子宫颈,分娩,流产 | $PGE_1$, $PGE_2$, $PGF_{2\alpha}$, $PGI_2$ | 催产,流产,产后止血,扩张宫颈,难产,治疗不孕症,催经止孕,母牛、马、羊等同步发情,超数排卵,溶解黄体,治疗持久黄体不育症;男性阳萎的治疗 |
| 结缔组织 | 骨吸收,细胞间质合成,破骨细胞 | $PGE_1$, $PGE_2$, $PGD_2$, $PGF_{2\alpha}$, $PGI_2$ | 预防癌之骨转移 |
| 细胞 | 膜透过性<br>c-AMP 活化 | $PGD_2$, $PGE_2$, $PGF_{2\alpha}$<br>$PGE_1$, $PGE_2$, $PGD_2$, $PGD_3$, $PGG_2$, $PGH_2$, $PGI_2$<br>$TXA_2$ | 刺激细胞膜主动运转,增强药效,稳定溶酶体,改善粘膜血流量<br>增强细胞功能,促细胞修复,细胞保护;抗血栓;治疗急性暴发性肝炎;防治消化道溃疡 |
| 炎症 | 血管通透性、白细胞趋化,聚集 | $PGE_1$, $PGE_2$, $PGI_2$<br>$TXA_2$, $TXB_2$<br>LTC, LTD<br>HPETE, HETE, HHT | 抗炎药 |
| 血小板 | 粘着,聚集,释放反应 | $PGE_1$, $PGE_2$, $PGD_2$, $PGD_3$, $PGG_2$, $PGH_2$<br>$TXA_2$<br>HHT, HETE | 调节血小板功能,抗血栓,抗动脉硬化 |

续表

| 效应器官 | 作 用 点 | 有 关 物 质 | 可 能 开 发 项 目 |
|---|---|---|---|
| 癌 | 抑制或促进增殖，转移，去粘着 | $PGD_2$，$PGE_2$，$PGF_{2\alpha}$，$PGI_2$，$PGJ_2$，$PGA_2$ | 抗癌药，癌转移阻止剂 |
| 免疫系统 | T细胞，B细胞，SRS的产生 | $PGE_2$，$PGI_2$<br>$TXA_2$<br>LTC，LTD<br>HETE，HPETE | T细胞活化，抑制嗜碱白细胞；分泌组胺；抑制淋巴细胞的分化及分泌淋巴因子；抑制SRS释放 |
| 发育分化 | 畸胎，胎儿发育，DNA合成 | $PGE_2$，$PGF_{2\alpha}$，$PGI_2$<br>$TXA_2$，$TXB_2$ | 治疗先天性心脏病 |
| 老年化 | 控制老化进程 | $PGE_2$，$PGI_2$<br>$TXA_2$ | 推迟老化进程 |

## 5. 合 成

由于PG的天然来源甚少，而其在化学和生物活性方面的复杂性，以及在医疗应用方面的广阔前景，都使得PG的化学全合成研究成为有机化学家极感兴趣的课题。

PG全合成的困难在于：(1) PG化学结构的复杂性，存在着4～5个手性中心，而合成的目标物必需具备指定的构型；(2) 要构成多个特定构型的碳碳双键；(3) 要构成若干较为敏感的功能团或部分结构，如丙烯羟基、β-羟基环戊酮（PGD，PGE）、内过氧环（PGH，PGG），α，β-不饱和环戊酮（PGA，PGB，PGJ）以及环烯醇醚（PGI）等。

PG全合成自从60年代末获首次成功，后经20余年迅速发展，已取得十分可观的业绩。任何一种已知PG，均能以某种合成路线进行全合成。美国Upjohn药品公司于80年代初期已达到年产数十克PG的规模。目前，PG价格仍较昂贵，1mg售价在40美元左右；1mg LT售价在4000美元左右；进口$PGE_1$国内售价约400元/mg。

初级或次级PG间的相互转化的叙述见本条目中3.3.，其中不乏具制备价值的方法。PG类似物、改造物基本上可按PG合成法制得。

### 5.1. Corey内酯路线

E. J. Corey及其同工作者对PG的全合成作出了突出贡献，他们研究成功的双环内酯路线（或称Corey内酯路线，见图20～23）不仅能合成全部天然PG（首先是$PGE_2$及$PGF_{2\alpha}$），还被世界各地许多药厂、研究单位成功地用来研制出成千个PG类似物。

Corey内酯路线是以Corey内酯（177）（见图21）为中间体的全合成路线[13]，其特点是能巧妙地利用反应的立体化学特性，有效地控制产物分子中手性中心的构型。以氯甲基甲醚对环戊二烯钠（**167a**），进行烃化得（**168a**）之反应液，立即与2-氯丙烯腈进行Diels-Alder加成，生成双环物（**169a**）。由于中间体烃基环戊二烯（**168a**）的双键容易转位，故所得的双环物（**169a**）中常杂有异构体（**170**）。经研究改进，此缺点由采用环戊二烯钅它（**167b**）代替环戊二烯钠（**167a**）得以解决[175]。后一情况下得的（**169b**）纯度较好，直接经碱水解得高收率的β，γ-不饱和酮（**171b**），再经间氯过苯甲酸（MCPBA）于碳酸氢钠存在下或用过氧化氢在氢氧化钠[176]存在下进行Baeyer-Villiger氧化，得接近理论量的内酯（**172**），然后再用碱打开内酯环，小心地中和得游离酸（**173**），再用碘及二氧化碳处理，进行反式碘内酯化（iodolactonization），得中间体反式碘代醇（**174**）。此碘代醇不仅具备PG全合成所必需的功能基团，且各都占有正确的立体位置（图20）。

碘代醇（**174a**）经乙酐、吡啶酰化为碘代乙酸酯（**175a**），或相似地得易结晶的碘代对联苯甲酸酯（**175b**），接着用三丁基锡氢去碘得（**176**）。（**176a**）用三氯化硼去甲醚基，或（**176b**）、（**176c**）经Pd/C氢解则得一级醇（**177a**或**177b**），即Corey内酯。Corey内酯（**177**）经Collins氧化，生成中间体醛（**178a**、**b**或**c**）与β-氧代庚烷磷酸甲酯（**179**）的钠盐进行Horner-Emmons-Wittig[177]缩合反应，生成$\Delta^{13}$-15-酮（**180a**、**b**或**c**）。这一反应进行快，易操作，产生的$\Delta^{13}$-双键为反式，符合天然PG结构（图21）。

$\Delta^{13}$-15-酮（**180**）经用钠硼氢、锌硼氢或三异丙氧铝等还原，能方便地得到15-仲醇（**181**）及（**182a**、**b**或**c**），即15-差向异构体的混合物，可通过硅胶柱色谱分离

单体。由(15R)-醇(**182**)进行 PG 合成，得(15R)-PG，通常无生物活性。(**182**)通过 2,3-二氯-5,6-二氰-1,4-苯醌(DDQ)脱氢或活性二氧化锰氧化使丙烯型 15-羟基选择性地转化为酮基，又得(**180**)，故可充分利用(图 22)。

15-醇(**181a**、**b** 或 **c**)用碳酸钾在甲醇中处理，能方便地使 11α-酯基(乙酸酯、苯甲酸酯或对联苯甲酸酯等)水解，生成 11,15-双醇(**181d**)。后者经二氢吡喃(DHP)在对甲苯磺酸催化下反应生成四氢吡喃醚(**183**)，再用二异丁基铝氢于低温下还原为半缩醛(**184**)。此半缩醛与三苯鏻-5-溴戊酸(**185**)在叔丁醇钾及四氢呋喃或在二甲亚砜钠(dimsyl sodium)中所成的 Wittig 试剂进行缩合反应，生成顺 $\Delta^5$ 双键物(**186**)，完成接上 PG 上侧链的工作。(**186**)于弱酸中脱去 THP 保护，即生成 $PGF_{2\alpha}$。另一方面，若用 Jones 法将(**186**)分子中的 9-羟基先氧化为 9-酮，再温和地用酸水解即得 $PGE_2$(图 23)。

为得到具天然光学活性的 $PGF_{2\alpha}$及 $PGE_2$，可对上述路线的消旋中间体羟基酸 (**173**) 用 (+) -麻黄碱或 (+) -苯异丙胺拆分为光学活性 (**173**)，然后经相似步骤合成。其他手性合成法有如图 24 所示，采用光学活性丙烯酸酯 (**187**) 为起始原料，与取代环戊二烯 (**168b**) 进行 Diels-Alder 加成，制得光学活性中间体 (**188**)[178,179]。这步反应的立体控制可达 97%，再经光学活性的双环酮 (**171b**)、碘羟物 (**174b**) 等中间体，最后完成光学活性 $PGF_{2\alpha}$或 $PGE_2$ 的合成。

从光学活性苹果酸也可得光学活性 Corey 内酯 (**177**)，合成路线参见图 39。

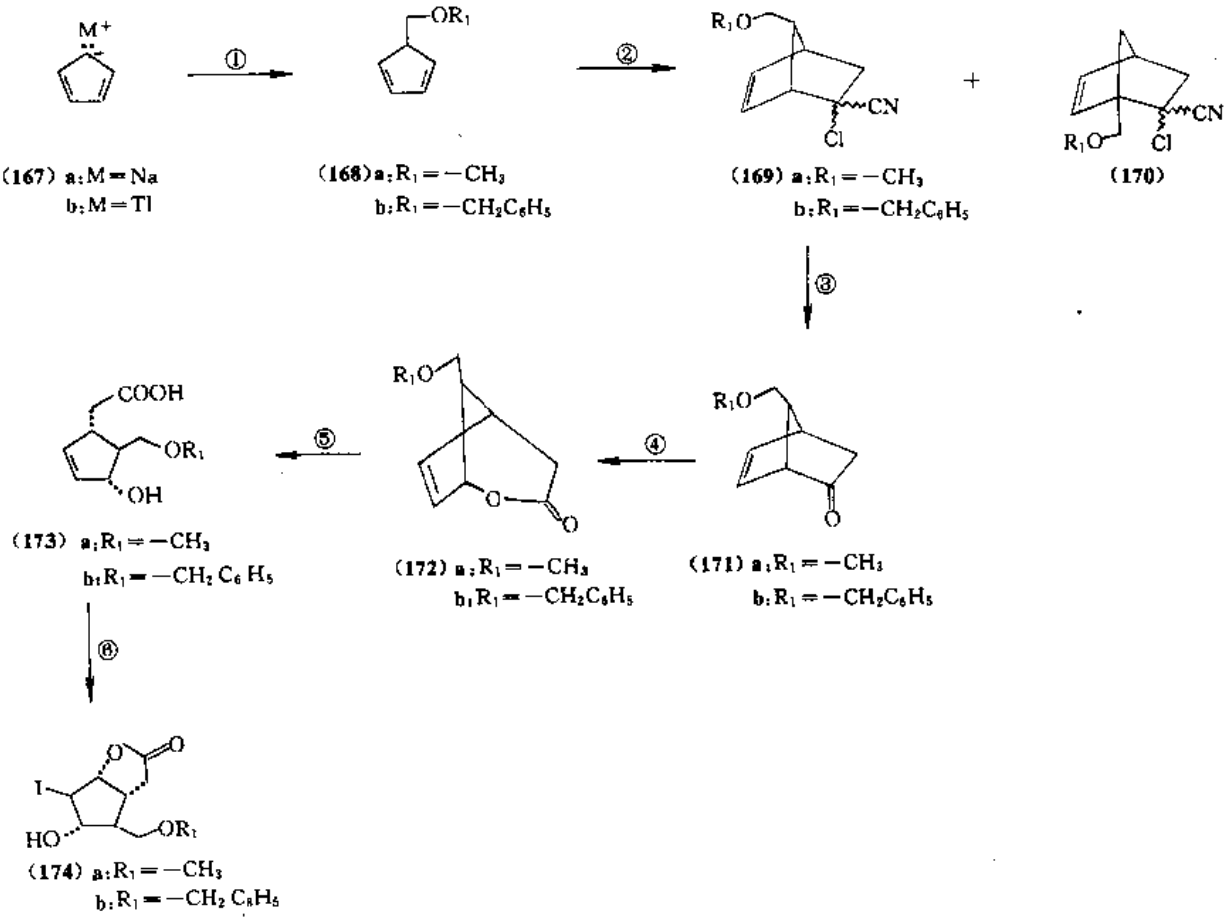



图 20　Corey 内酯路线，第一部分

试剂[13,178]：

① (**167b**)→(**168a**)：$ClCH_2OCH_3$、THF，−55 C；(**167b**)→(**168b**)：$ClCH_2OCH_2C_6H_5$、THF，−55 C；② (**168a**)→(**169a**)：$CH_2{=}C(Cl)CN$(5eq.)、氯硼铜，0 C，13h(90%)；③ (**169a**)→(**171a**)：二甲基亚砜(DMSO)、KOH、$H_2O$，25～30 C，14h(80%)；④ (**171a**)→(**172a**)：MCPBA、$NaHCO_3$、$CH_2Cl_2$(95%)；⑤ (**172a**)→(**173a**)：NaOH(2.5mol/L.)、$H_2O$、$CO_2$，0 C(90%)；⑥ KI-$I_2$、(2.5eq.)、$H_2O$，0～5 C，12h(80%)

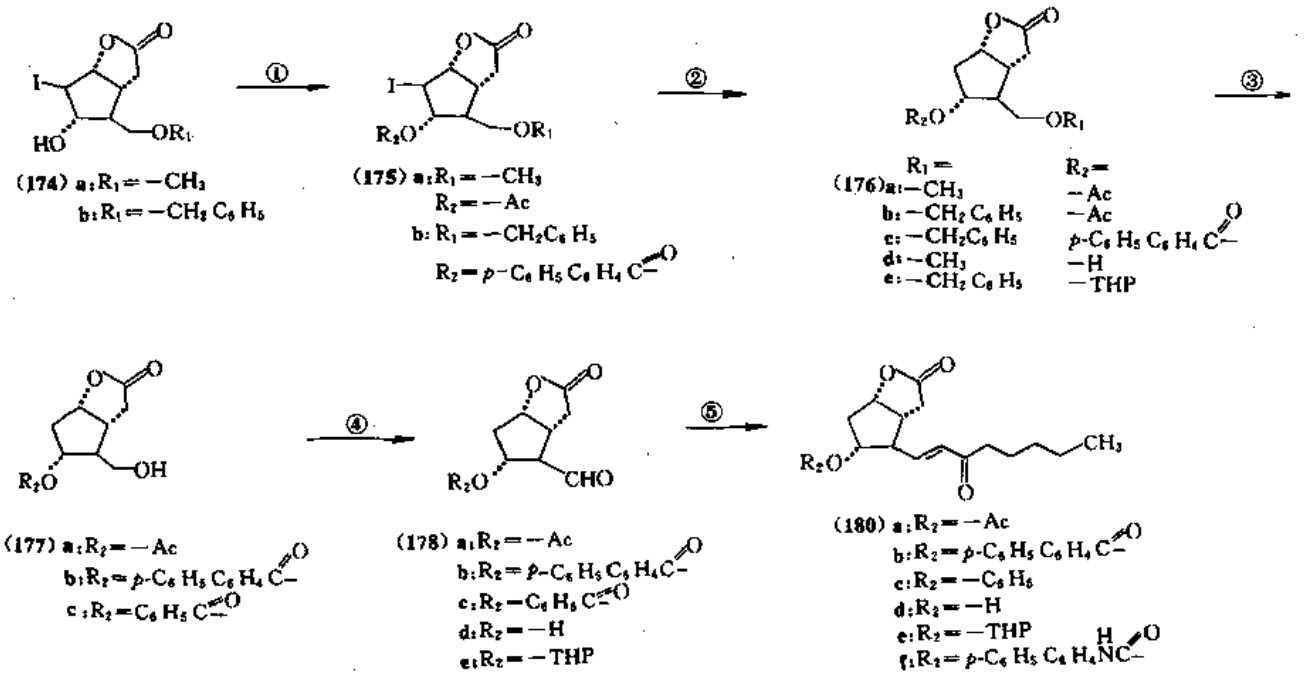



图 21 Corey 内酯路线，第二部分

试剂[13]：

① $Ac_2O$、Py 或 p-$C_6H_5C_6H_4COCl$，25 C，1h，(97%)；② 三正丁基锡氢、苯，55 C(99%)；③ (**176a**)→(**177a**)：$BBr_3$、$CH_2Cl_2$，(**176c**)→(**177b**)：5%Pd/C、$H_2$ (314kPa 即 45psi)、乙酸、乙酯、乙醇；④ 铬酐-吡啶、$CH_2Cl_2$，0 C；⑤ (**178b**)→(**180b**)：

$(CH_3O)_2PCH_2CC_5H_{11}$ (**179**)、NaH(1.7mol/L.)、DME，0 C→室温

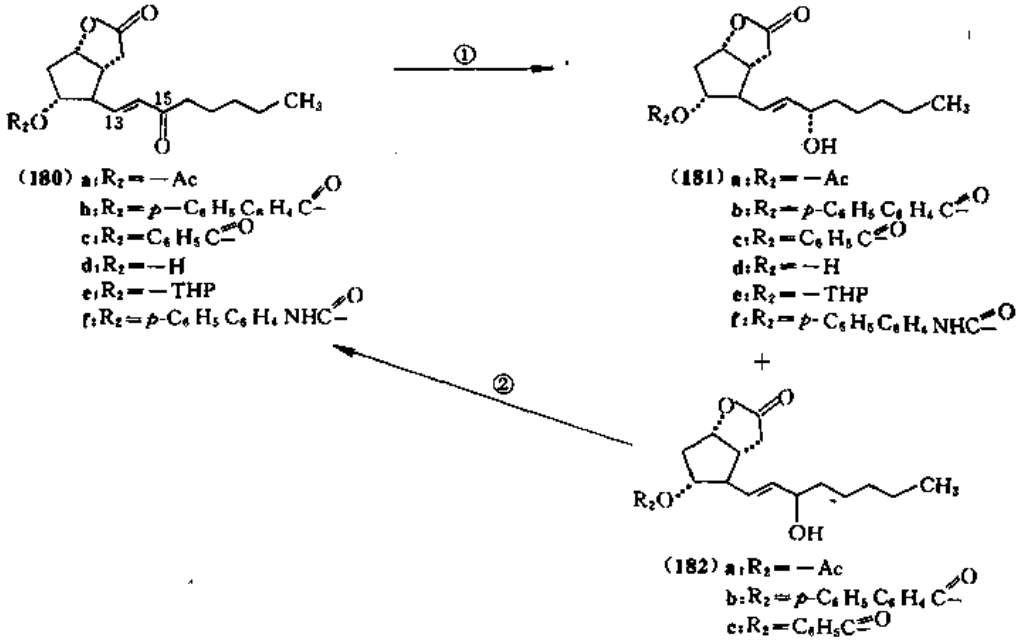



图 22 Corey 内酯路线，第三部分

试剂[13]：

① (**180e**)→(**181e**)：$NaBH_4$、$ZnCl_2$(1.5eq.)、DME，0 C→室温；② (**182b**)→(**180b**)：$MnO_2$，$CH_2Cl_2$

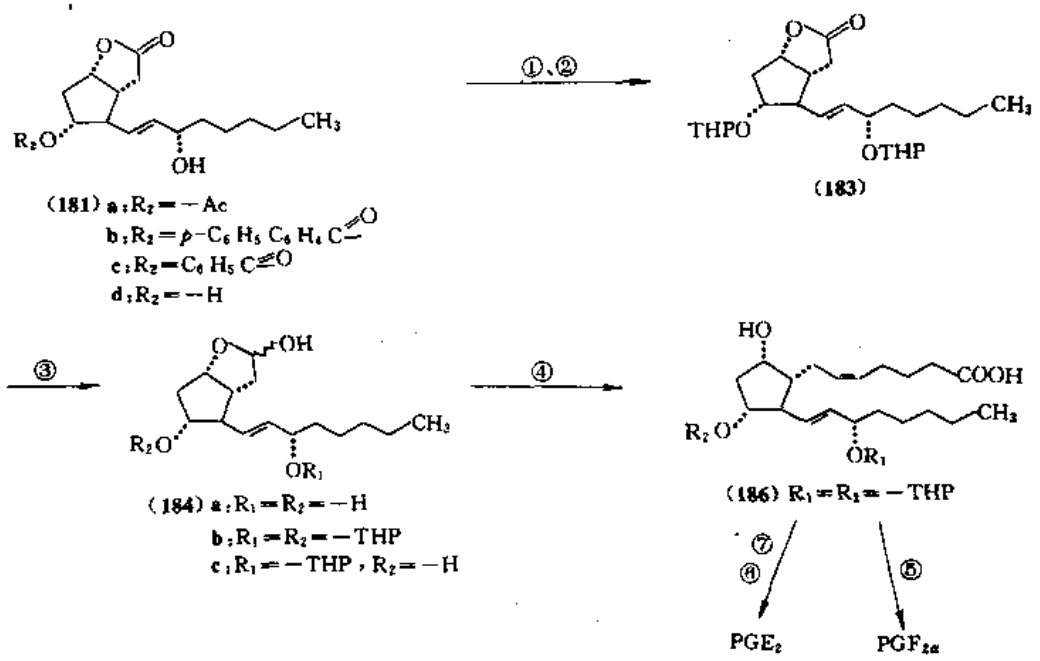



图 23　Corey 内酯路线，第四部分

试剂[133]：

① (**181a**)→(**181d**)：$K_2CO_3$、MeOH，室温；② (**181d**)→(**183**)：DHP、PTS、Py、$CH_2Cl_2$，室温，15h；③ (**183**)→(**184b**)：DIBAH、THF、$N_2$，−78 C，1h；④ (**184b**)→(**186**)：$(C_6H_5)_3P(CH_2)_4COOH$、Br(**185**)(1.7eq.)、叔丁醇钾(4.5eq.)、THF 室温，或 DMSO、NaH、(**185**)；⑤ (**186**)→$PGF_{2\alpha}$：异丙醇、PTS，30 C；⑥ (**186**)、Jones 试剂($CrO_3$、$H_2SO_4$)、丙酮，−20 C；⑦ AcOH、$H_2O$，得 $PGE_2$

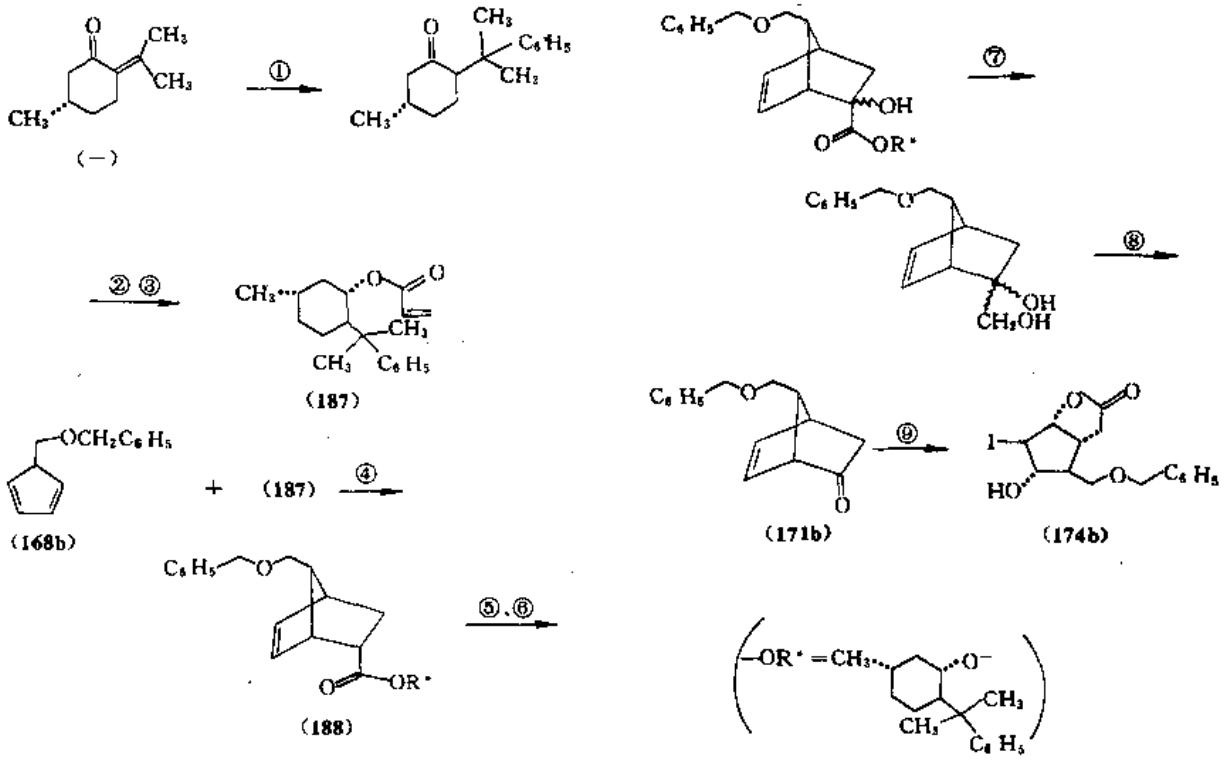



图 24　Corey 内酯路线中采用手性 Diels-Alder 反应

试剂[178,179]：

① $C_6H_5MgBr$、$CuCl_2$；② Na、异丙醇、甲苯，回流；③ $CH_2$═CHCOCl、三乙胺；④ $AlCl_3$(0.7eq.)、$CH_2Cl_2$，−55 C，1h(89%)；⑤ 二异丙基胺锂(1.1eq.)，−78 C→0 C，1h；⑥ $(C_2H_5)_3P$(2eq.)、$O_2$、THF，−78 C(90%)；⑦ $LiAlH_4$(95%)；⑧ $NaIO_4$、$H_2O$、叔丁醇(97%)；⑨ MCPBA、$NaHCO_3$、$CH_2Cl_2$、NaOH(25mol/L)、$H_2O$、$CO_2$，0 C，$KI_3$(2.5eq.)、$H_2O$，0～5 C，12h

## 5.2. Corey 内酯路线的改进法

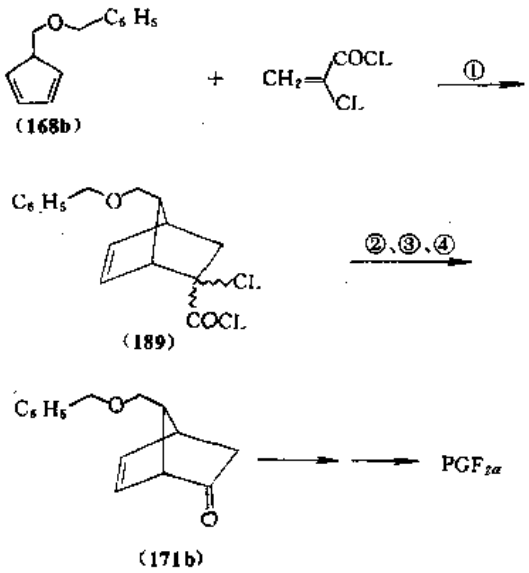
对 Corey 内酯路线的改进研究，不仅在 Corey 实验室进行，也引起其他国家的重视。研究不外两类。一是在原路线基础上对关键步骤进行改进。另一类则是研究新的路线以合成 Corey 关键中间体，例如 Corey 内酯(177)及 15-醇(181)的新法合成。重要的改进如下。

(1) 以 2-氯丙烯酰氯代替 2-氯丙腈与取代环戊二烯(168b)进行Diels-Alder 加成[180]。由于对环戊二烯(168b)进行 Diels-Alder 反应时，2-氯丙腈之反应活力低，常需提高反应温度，却又带来重排副产物；否则应采用催化剂使 Diels-Alder 反应在低温下进行。2-氯丙烯酰氯则活性较高，能在低温与(168b)进行 Diels-Alder 加成，得到的加成产物双环酰氯(189)经叠氮化、Curtius 重排、水解等反应得双环酮(171b)，基本上不含异构体(例如 170)。合成路线见图 25。此改进路线采用氯甲基苄醚代替原先的氯甲基甲醚，经一系列相似反应得中间体(176b)或(176c)，可温和地氢解生成 Corey 内酯(177a)或(177b)，不需经三溴硼进行醚的裂解(参见图 21)。碘羟物(174b)酰化时采用对联苯甲酰氯或苯甲酰氯在吡啶存在下反应则可得到易于结晶的 11α-酯(175b、176c、177b、177c 等)。这也有利于随后采用色谱法分离 11α-酯-15-仲醇(181b 及 181c)及其 15-差向异构体(182b、c)(参见图 21、22)。

(2) 立体选择性还原(180)→(181)。15-酮(180)还原为相应的 15-醇(181)，后者按天然 PG 结构要求为(15*S*)构型，但常含(15*R*)异构体(182)。后者得到的是(15*R*)PG，生物活性较天然的(15*S*)PG 低得多，故研究这步反应的立体选择性是有意义的。当用 TLBH(144)为还原剂时，可使(15*S*)-醇与(15*R*)-醇比例达 4.5∶1。当被还原物为(180f)时，还原剂从 11α-取代基的同侧即 α-方向进攻，使产物(181f)中(15*S*)∶(15*R*)达 92∶8。所得的对联苯氨甲酸酯(181f)易成结晶，保护基(对联苯氨甲酰基)易被除去，故可方便地得到(181d)，收率高达 90%[129]，合成路线见图 26。

(3) 15-构型的转变：(15*R*) → (15*S*)。这项研究的意义是显而易见的，转变的方法则有多种。除前述(15*R*)醇(182)经 DDQ 或 $MnO_2$ 氧化为 15-酮(180)而循环使用外，还可经甲烷磺酰氯在三乙胺存在下反应生成磺酸酯(190)，后者性质活泼，用过氧化钾($K_2O_2$)反应[181]，15-位构型发生转变，生成(15*S*)-醇(181a)，收率 75%，合成路线见图 27。

(4) $PGE_1$ 及 $PGE_{1\alpha}$ 的合成。前述 Corey 内酯路线产物为 $PG_2$。若对该路线之反应顺序稍加改变，亦可顺利地合成 $PG_1$，合成路线见图 28。其中，(191)催化还原为(192)，同时对苄醚进行氢解。一级醇(192)氧化为醛(193)，以及相应地转变为 $PGF_{1\alpha}$，或由中间体(194)先经碱水解，再使 9-羟基氧化为酮，再温和地水解除去四氢吡喃醚保护，即得 $PGE_1$[182,183]。

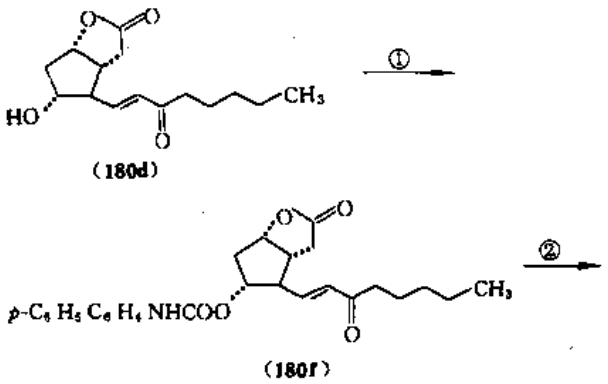



(168b) (189) (171b)

图 25 Corey 内酯路线中采用 2-氯丙烯酰氯进行 Diels-Alder 反应

试剂[180]：

① 0℃，18h(99%)；② 叠氮钠($NaN_3$)、DME，25℃，1.5h；③ 回流，2h；④ AcOH、$H_2O$，55～60℃(3 步反应总收率 90%)




(180d) (180f) (181f) (181d)

图 26 15-酮的立体选择性还原

试剂[129]：

① *p*-$C_6H_5C_6H_4NCO$、THF、三乙胺，25℃，3h(>90%)；② TLBH(144)、THF、(180f)，−130℃，4h(100%)；③ 1mol/L LiOH，120℃，72h

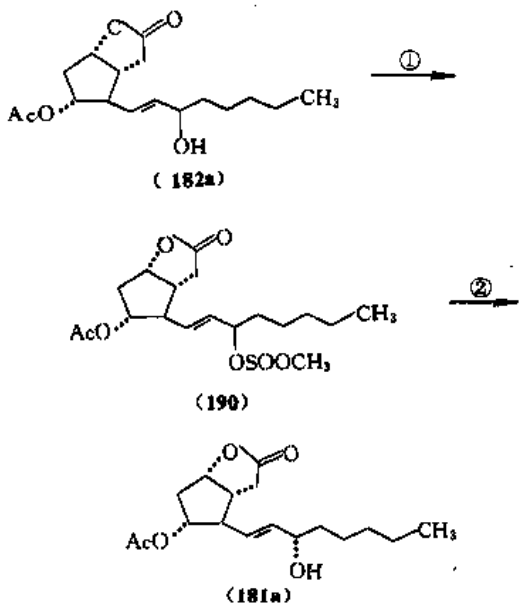



图 27　15 位的构型转变

试剂[181]：

① 甲烷磺酰氯 ($MeSO_2Cl$)（1.2eq.）、三乙胺（1.2eq.）、$CH_2Cl_2$，−20 C，1h；② 过氧化钾 ($K_2O_2$)（4eq.），18-冠醚-6（4.5eq.）、DMSO：DMF：DME（1：1：1），0 C，2min；氯甲酸乙酯（ClCOOEt），LiOH，0 C，2h（75%）

(5) $PGE_3$ 及 $PGF_{3\alpha}$的合成。可用含双键的下侧链 Wittig 试剂（**198**），沿 Corey 路线合成 $PGE_3$ 及 $PGF_{3\alpha}$[110]。尽管（**198**）为三苯鏻类 Wittig 试剂，其与羰基化合物反应生成的双键为反式构型。(**198**)的合成以左旋苹果酸（**195**）为出发原料，经锂铝氢还原及以丙酮缩合保护 1,2-二羟基得（**196**）。后者之伯醇基经氧化为醛，进行 Wittig 反应得（**197**），酸性水解后再选择性磺酰化，形成伯醇磺酸酯，然后用碘化钠进行置换反应，经三苯膦反应即得。$PG_3$ 的合成路线见图 29。

(6) Corey 内酯中间体（**176a**）的 Nef 反应合成。印度学者采用硝基乙烯为强亲电子试剂[184]，在 −100 C 与取代环戊二烯（**168**）进行 Diels-Alder 反应，生成（**203**），再经 Nef 反应得（**204**）及（**205**）的混合物。后者经亚硝酸处理可转化为前者。用 *N*-溴乙酰氨处理（**204**），完成立体选择性溴羟化，再经乙酐反应得 10$\beta$-溴-11$\alpha$-乙酰氧物（**206**），Raney Ni 脱溴生成（**176a**）。硝基双环物（**203**）在碱性条件下经三氯化铈作用生成双环酮（**171**），即可沿 Corey 路线合成 PG。合成路线见图 30。

(7) 以乙酰氧甲烯环戊二烯（**207**）为原料。英国 ICI 公司 Brown 等以乙酰氧甲烯环戊二烯（**207**）为原料，合成得 Corey 醛（**178b**）。此方法的优点是直接在 C12 上引入醛基，避免原 Corey 路线采用 Collins 试剂氧化醇（**177**）为醛（**178**）一步不宜放大量的缺点。此路线还可

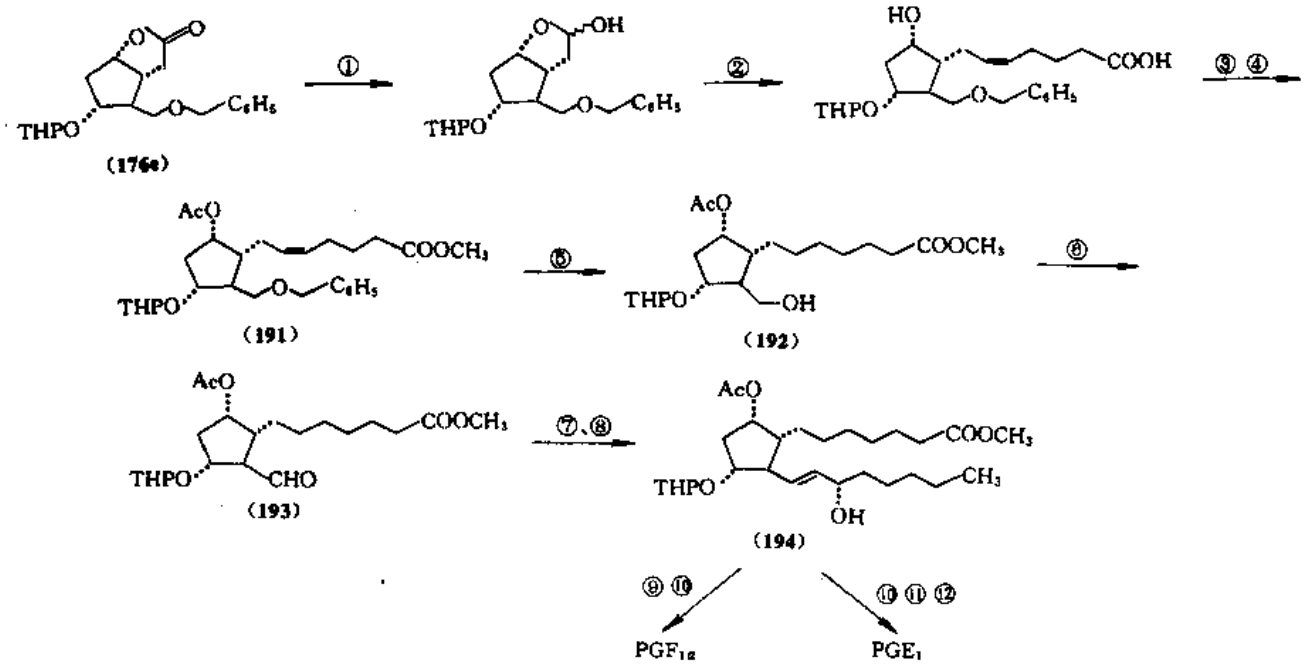



图 28　Corey 内酯路线用于合成 $PGE_1$ 及 $PGF_{1\alpha}$

试剂[182,183]：

① DIBAH、甲苯、$N_2$、−78 C，1h；② (**185**)、NaH、DMSO（83%）；③ $CH_2N_2$、$Et_2O$；④ $Ac_2O$、Py，50 C；⑤ Pd/C、$H_2$、AcOH，48h（82%）；⑥ $CrO_3$、Py（Collins 试剂）；⑦ (**179**)、DME、NaH，25 C，2h（83%）；⑧ Zn $(BH_4)_2$、DME，25 C，3h；⑨ AcOH、$H_2O$，40 C，2.5h（95%）；⑩ 1mol/L NaOH、$CH_3OH$、THF，25 C，1.5h（75%）；⑪ $CrO_3$、$H_2SO_4$（Jones 试剂）；⑫ AcOH：$H_2O$（2：1），40 C，（55%）

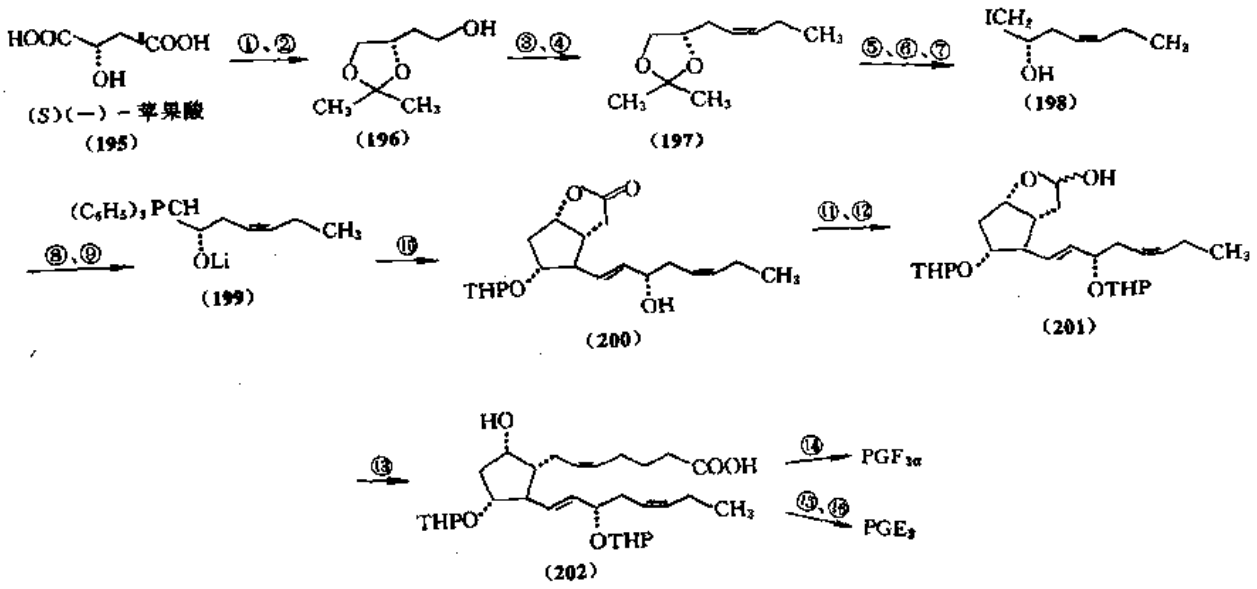



图 29 Corey 内酯路线用于合成 $PGE_3$ 及 $PGF_{3\alpha}$

试剂[110]：

① $LiAlH_4$、$Et_2O$；② 丙酮、$H^+$；③ $CrO_3$、Py (99%)；④ $(C_6H_5)_3P{=}CHEt$、THF、−70 C，30min；0 C，30min；25 C，30min；⑤ 2mol/L HCl、甲醇，回流，4h (96%)；⑥ TsCl、Py，−20 C，5h；0 C，12h；⑦ NaI、$CH_3COCH_3$ (96%)；⑧ $(C_6H_5)_3P$、苯，⑨ $CH_3Li$ (2eq.)、THF，−78 C，$N_2$；⑩ (178e)、−78 C，$N_2$，5min；0 C，30min，pH=4 缓冲液；⑪ DHP、40～45 C，8～20d；⑫ DIBAH、甲苯，−60 C，20min；⑬ (185)、NaH、DMSO (66%)；⑭ AcOH、$H_2O$、THF，1h，45 C；⑮ $CrO_3$、$H_2SO_4$，−10 C，25min；⑯ AcOH、$H_2O$、THF

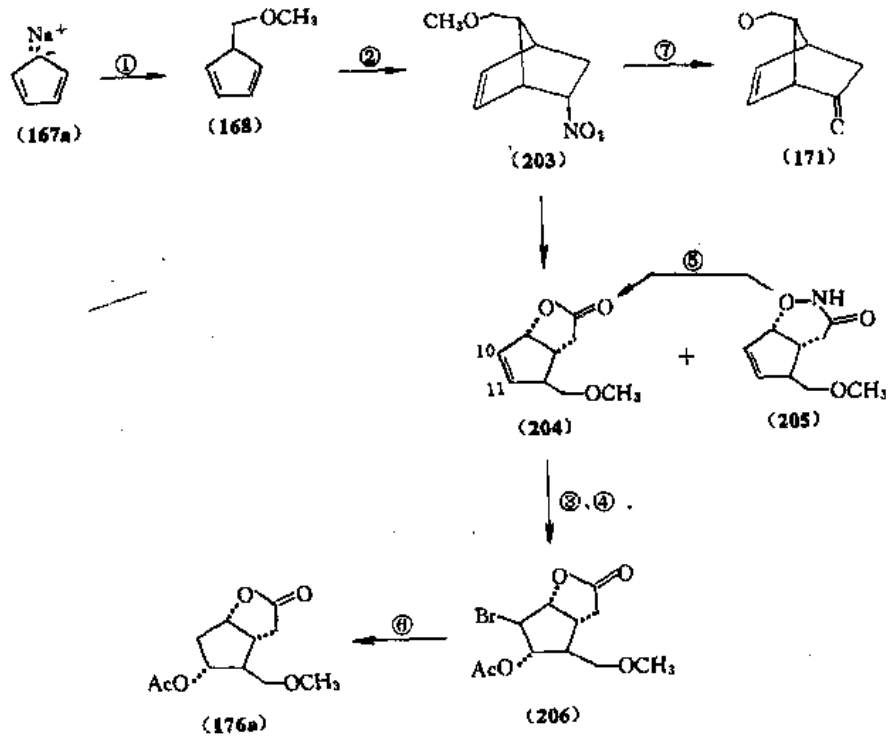



图 30 Corey 内酯合成中运用 Nef 反应

试剂[184]：

① $ClCH_2OCH_3$、乙醚，−20 C；② $CH_2{=}CHNO_2$、$Et_2O$，−100 C→−60 C (100%)；③ NBA、$CH_3COCH_3$、$H_2O$ (80%)；④ $Ac_2O$、Py；⑤ $NaNO_2$、HCl，−5 C；⑥ Raney Ni、$H_2$；⑦ $TiCl_3$、$NaOCH_3$，pH=5～6 (60%)

仿 Corey 办法，先接上侧链，后接下侧链。本法后又改进，使 C12 醛基不经保护（例如 **211**），而对双环醛（**210**）先行 Horner-Emmons-Wittig 反应与 β-氧代磷酸酯（**179**）缩合，即在合成路线的前段即连接下侧链，得（**216**），再以相仿的办法合成 15-醇（**181d**）。已有报道用本路线合成了 $PG_1$、$PG_2$、$PG_3$ 及多种类似物[185]。参见图 31 及图 32。

(8) Woodward 研究组的醛基半缩醛中间体。Corey 内酯路线中，两条侧链是通过醛基与 Wittig 试剂缩合而连接的。Woodward 研究组[187a]报道了醛基缩醛（例如 **235**）的新合成法。此法从环己三醇-1,3,5（**226**）出发，与乙醛酸在酸性条件下反应，进行缩醛化及内酯化，得三环内酯（**227**），再经钠硼氢还原为双醇（**228a**），其甲烷磺酸酯（228b）在碱作用下发生消去反应生成烯（229）。后者经水解得三环醇（230a），再通过磺酸酯（230b）的碱消除反应，得烯（231），氧化为环氧化物，主

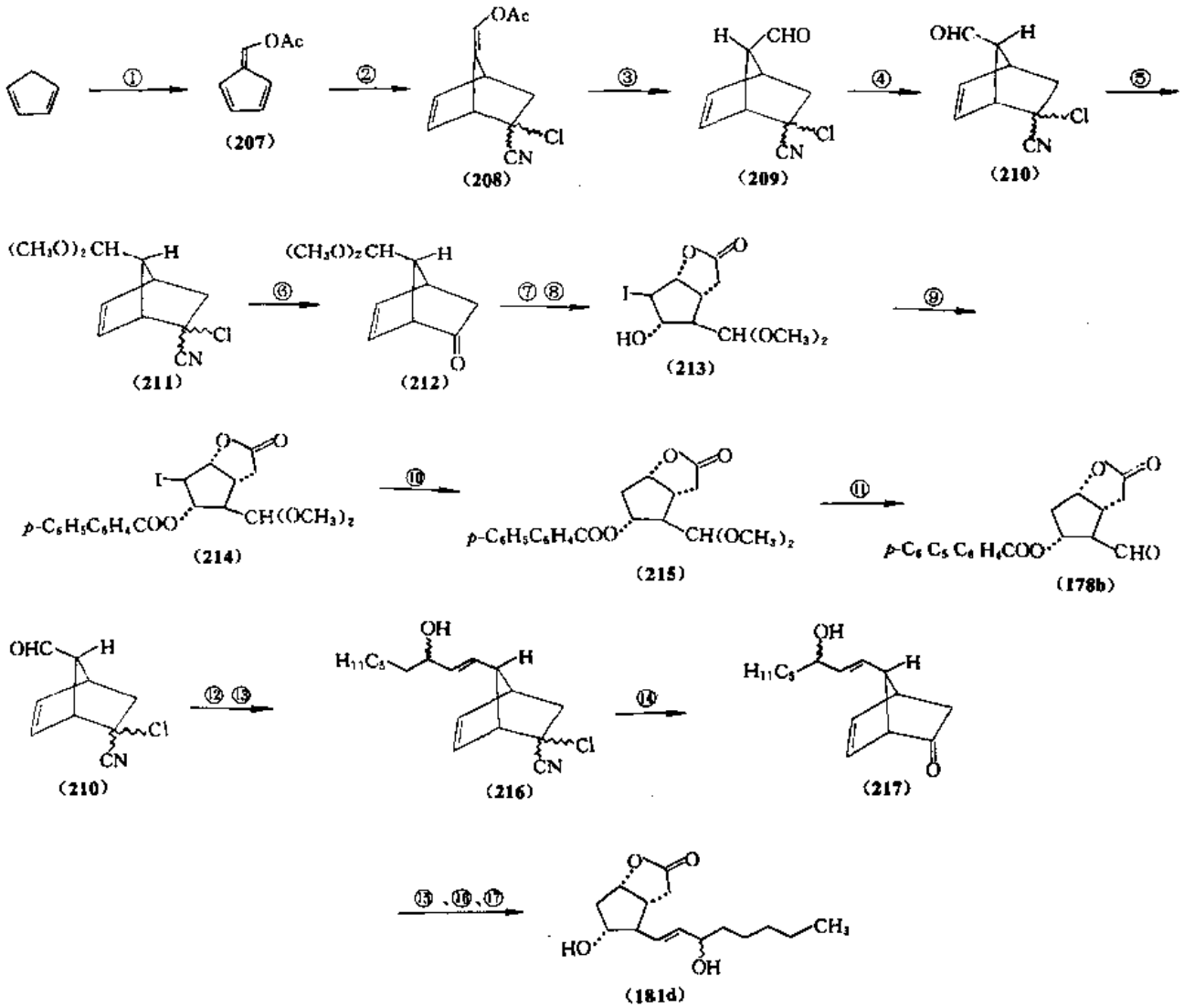



图 31　以乙酰氧甲烯环戊二烯（**207**）为原料的 PG 合成路线，第一部分

试剂[185]：

① Na、EtOH；HCOOEt，5～50 C；$Ac_2O$，10 C；② $CH_2$═CH(Cl)CN（2.5eq.）、已烷，回流 24h，得粗（**208**）(61%)；③ 0.1mol/L HCl/丙酮（1 ∶ 1），回流 24h，得粗（**209**）(93%)；④ $p$-$ClC_6H_4NH_2$、$i$-PrOH/AcOH（8 ∶ 1），室温，24h，得粗（**210**）(108%)；⑤ $HC(OCH_3)_3$（1.5eq.）、$CH_3OH$、PTS，回流 24h，得粗（**211**）(63%)；⑥ NaOH（2mol/L）、DMSO ∶ EtOH（4∶1），回流 24h，得粗（**212**）(74%)；⑦ NaOH（3mol/L）、$H_2O_2$（30%）、甲苯、0 C、4h；⑧ pH═6、KI-$I_2$（4eq.），室温，16h，得（**213**）(54%)，熔点 90 C；⑨ $p$-$C_6H_5C_6H_4COCl$、Py，室温，24h，得（**214**）(66%)，熔点 166～167 C；⑩ 三正丁基锡氢，甲苯，80 C，24h，得（**215**）(96%)，熔点 114 C；⑪ $CHCl_3$∶异丙醇∶浓 HCl（50∶1∶12），室温，90min，得（**124b**）(79%) 熔点 133～134 C；⑫ NaH、DME、（**179**），室温；⑬ 三异丙氧铝、异丙醇；⑭ KOH、$H_2O$、DMSO；⑮ NaOH、$H_2O_2$；⑯ KI-$I_2$、$Na_2CO_3$；⑰ 三正丁基锡氢

产物为α-异构体(232)，另有少量β-异构体可回收利用。(232)在封管中与氨共热开环得氨基醇(233)，再用盐酸打开缩醛并形成内半缩醛甲醇缩合物(234)，其氨基经重氮化后分子重排得醛基缩醛(235)，即可由常法经中间体(236)合成PG。若将(230a)与光学活性酸(S)酮基蒎酸形成酯(230c)便可进行拆分得光学活性的(230a)，从而合成天然PG。此合成路线中不少中间体为晶体，便于提纯鉴定。合成路线见图33。

(9) 通过Prins反应合成Corey内酯[189]。匈牙利学者Tomoskozi将易得的双环内酯[189](237)与甲醛在冰乙酸中进行Prins反应，立体选择性地得到双乙酸酯(238)，其C11及C12构型符合PG要求。双乙酸酯(238)经碱性试剂($NaOCH_3$、$CH_3OH$或$K_2CO_3$、$CH_3OH$[190])作用，可方便地得双羟内酯(239)，然后进行选择性三苯甲醚化或硅醚化[190]保护其伯羟基，得(240b)或(240a)，接着以酰氯对(240)的自由仲羟基进行酯化，水解除去硅醚或三苯甲醚保护基，即可得Corey内酯(177c)。也可对双羟内酯(239)用Moffatt试剂进行选择性氧化得羟基醛(178d)，再与磷酸酯(179)进行Horner-Emmons-Wittig缩合，连接下侧链，得15-酮(181d)，以后即可沿常法合成PG。合成路线见图34。双环内酯(237)的新合成法[191]见图35。

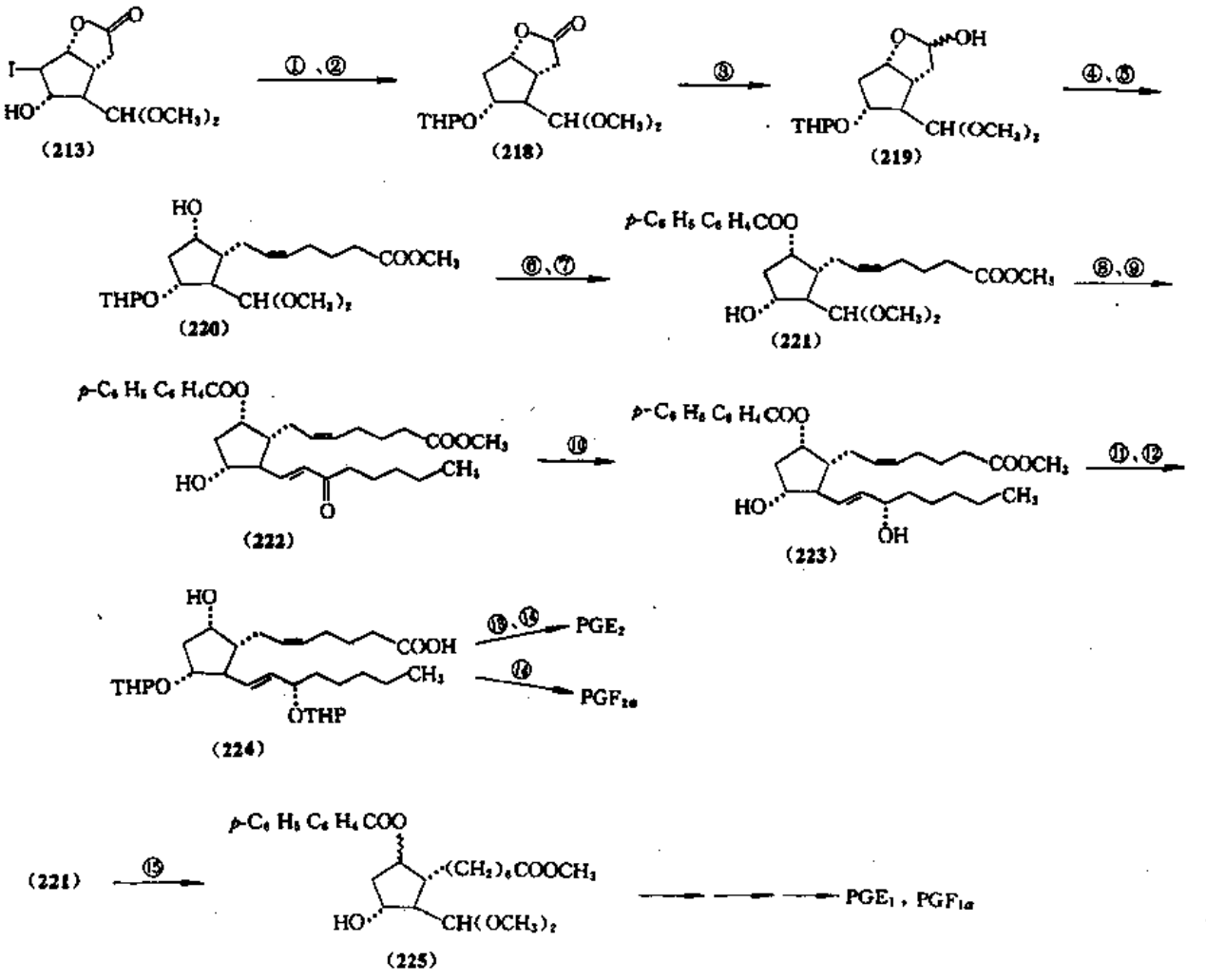



图32 以乙酰氧甲烯环戊二烯(207)为原料的PG合成路线，第二部分

试剂[186]：

① 三正丁基锡氢、甲苯，80℃，18h；② DHP、PTS、甲苯、室温，45min；③ DIBAH、DME，−60℃，30min；① (185)、NaH、DMSO；⑤ $CH_2N_2$、$Et_2O$；⑥ $p$-$C_6H_5C_6H_4COCl$、Py，室温，17h；⑦ PTS、$CH_3OH$，室温，2.5h；⑧ HCl、$(CH_3)_2CHOH/CHCl_3$ (2%)，室温，10min；⑨ (179)、NaH、DME；⑩ Al ($i$-OPr)$_3$、甲苯，回流，3h；⑪ DHP、PTS、$CH_2Cl_2$，室温，10min；⑫ NaOH、$CH_3OH$、$H_2O$、DME，室温，16h；⑬ $CrO_3$、$H_2SO_4$，−10℃，30min；⑭ AcOH：$H_2O$ (2：1)，37℃，3h；⑮ $H_2$、Pd/C、乙酸乙酯

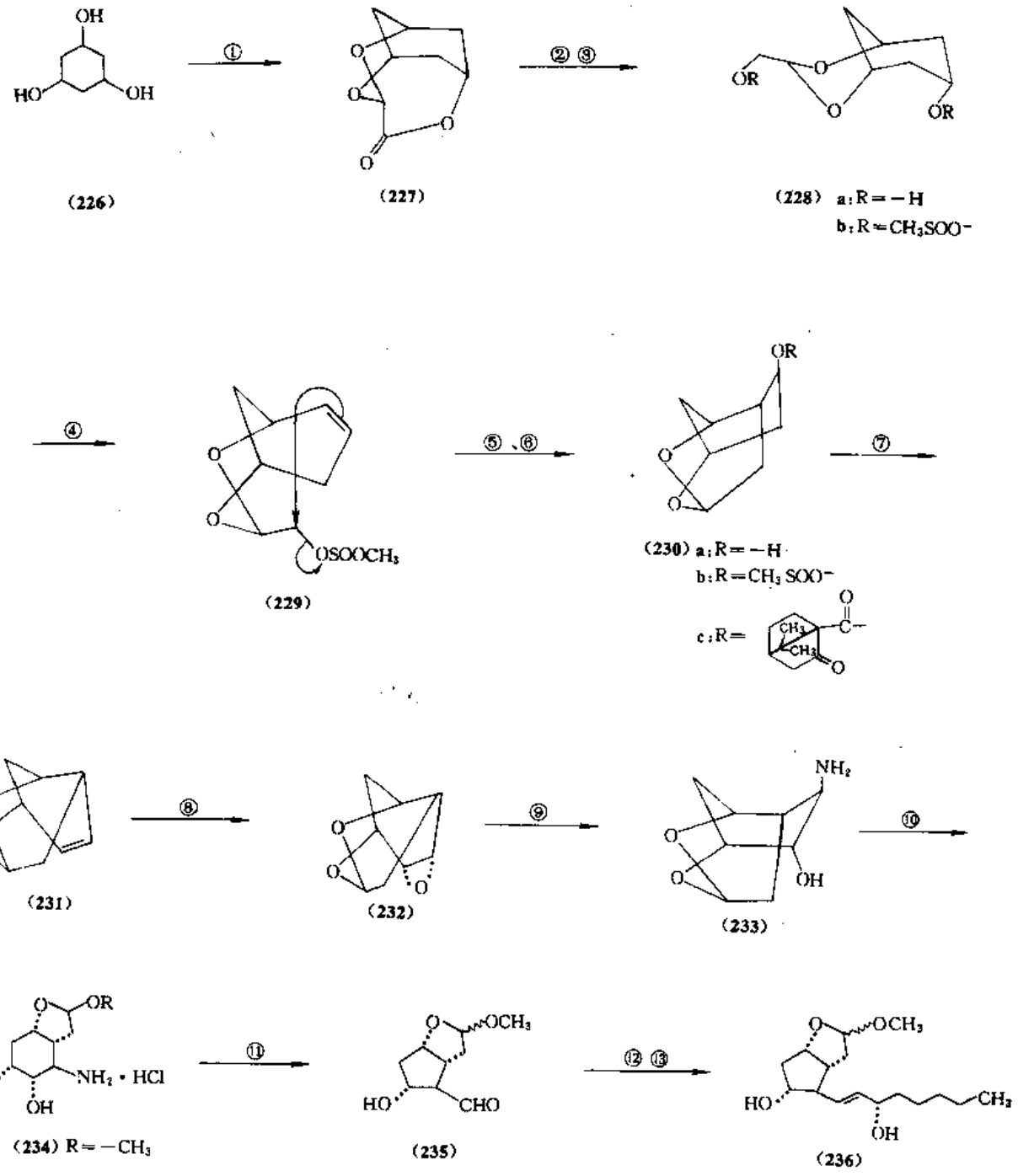



图 33　醛基缩醛（**235**）的 Woodward 合成路线

试剂[187a]，

① OCHCOOH、Amberlite 树脂、DMSO，回流 0.5h，（85%）；② $NaBH_4$、乙醇，20℃，2h（97%）；③ $CH_3SOOCl$、Py，−20℃（97%）；④ KOH、乙醇，回流（89%）；⑤ $KHCO_3$、DME、$H_2O$，回流 18h（70%）；⑥ $CH_3SOOCl$、Py、三乙胺、$CH_2Cl_2$，0℃（95%）；⑦ KOH、异丙醇，回流 2h（93%）；⑧ $H_2O_2$、$C_6H_5CN$、KOH、*i*-PrOH，室温（62%）；⑨ $NH_3$、$H_2O$，100℃封管，2h（90%）；⑩ HCl、$CH_3OH$，室温（99%）；⑪ $NaNO_2$、NaOAc、AcOH、$H_2O$，0～5℃（80%）；⑫ $(n\text{-}C_4H_9)_3P{=}CHCC_5H_{11}$（O），DME，回流（79%）[187b]；⑬ $ZnBH_4$、乙醚，−18℃（90%），C15 差向异构体分离

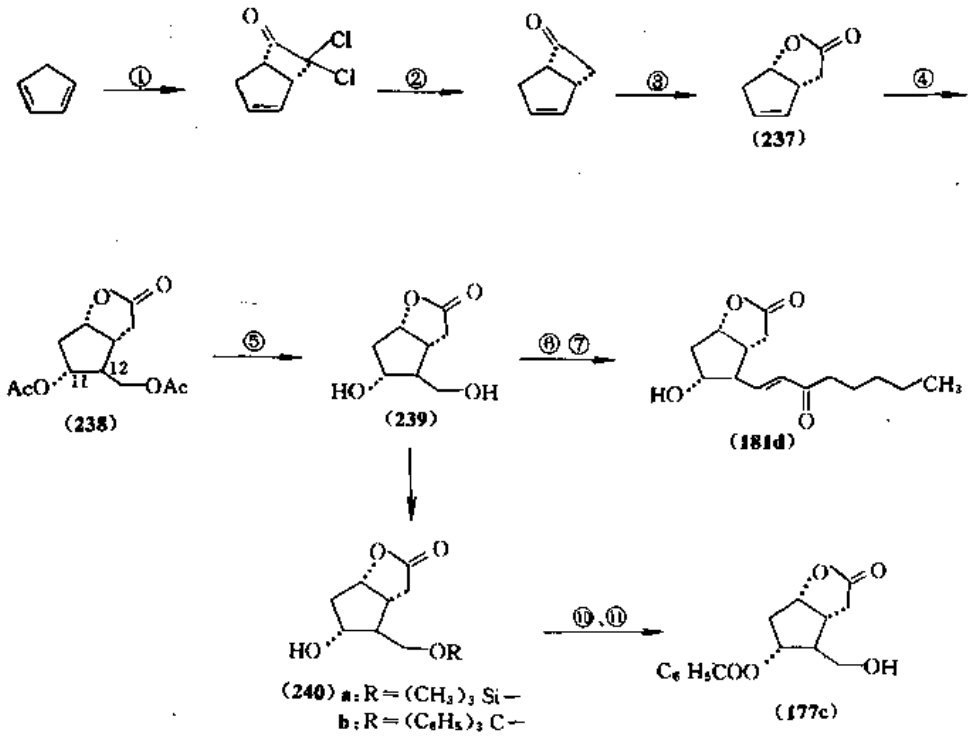



图 34 通过 Prins 反应合成 Corey 内酯的路线

试剂[188,189]：

① $Cl_2CHCOCl$、三乙胺（1.5eq.）、甲苯，室温，24h，得油状物（65%），沸点 65～72℃/0.1mm；② Zn 粉（6eq.）、AcOH，70℃1h，得油（70%），沸点 55～60℃/13mm；③ $H_2O_2$（1.2eq.）、AcOH，0℃，24h，得油（63%），沸点 83～85℃/0.1mm；④ 过量 $(HCHO)_3$、AcOH、$H_2SO_4$，70℃（80%）；⑤ $NaOCH_3$（1mol/L）、$CH_3OH$ 或 $K_2CO_3$、$CH_3OH$，室温，1h；⑥ Moffatt 氧化（67%）；⑦（**179**）、DME，室温；⑧ $(CH_3)_3SiN(C_2H_5)_2$、$CH_3CN$，0℃得（**240a**）；⑨ $(C_6H_5)_3CCl$，得（**240b**）；⑩ $C_6H_5COCl$、Py，室温；⑪ 稀 HCl

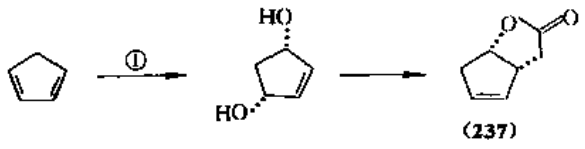



图 35 双环内酯（237）的新合成路线

试剂[191]：

① $O_2$、rose bengal（一种试剂）、$(NH_2)_2S$（59%）；② $CH_3C(OC_2H_5)_3$、氢醌，140～150℃，6h（85%）

（10）从降冰片二烯（**241**）合成 Corey 内酯（**177b**）。几乎同时有两条基本相似的合成路线发表，都是以降冰片二烯为原料合成 Corey 内酯（**177b**）[192,193]。合成路线见图 36、37、38。此两法的优点是：①原料降冰片二烯价廉、易得；②多数中间体为固体，易提纯、易操作；③若干反应步骤可一锅操作，例如由双环酮（**244**）经 Baeyer-Villiger 反应生成内酯（**245**），加入硫酸、冰乙酸处理即可得（**250**）的乙酸酯，操作简便；④各步收率也较好；⑤便于在三环酮酸（**243**）一步用（－）-α-苯异丙胺进行光学拆分；⑥还可合成 $PGF_\beta$类化合物。这一路线发表后，曾得多方重视。也有人作改进研究。例如将双环内酯（**245b**）之羧基转化为酰氯[194]，再还原为醛基或保护的醛基，可直接连接 PG 下侧链（图 38）。

（11）以苹果酸（**195**）为原料合成 Corey 内酯。以苹果酸为原料，经丙二酸单酯缩合、脱羧，生成直链的多羰物（**258**），再在碱性试剂存在下环合，生成戊环化合物（**259**）。后者经催化氢化、钠硼氢还原、水解、内酯化以及将羧基转化为一级醇，得 Corey 内酯（**177a**），九步反应总收率可达 30%。若以（－）苹果酸为原料，可得光学活性中间体（**177a**），最后可得具有光学活性的天然 PG[195]。合成路线见图 39。

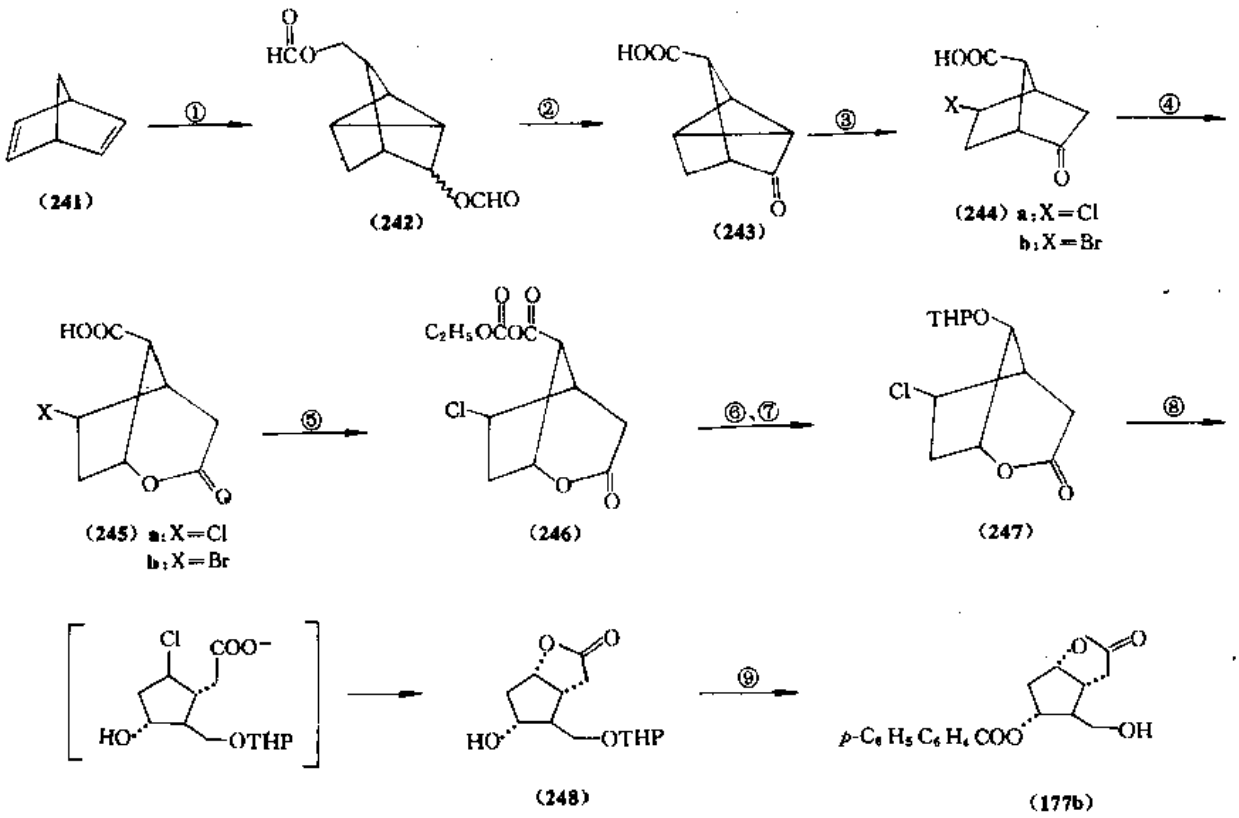



图 36　以降冰片二烯（**241**）为起始原料的 PG 合成路线、第一部分

试剂[192]：

① $(CH_2O)_3$(1eq.)、HCOOH(98%)；$H_2SO_4$(200∶1)、室温，12h 得(**242**)(79%)，沸点 92～102 C(0.2mm)；② $CrO_3$(2.1eq.)、硅藻土、$H_2SO_4$∶$H_2O$∶$CH_3COCH_3$(184∶800∶2000)，5 C得(**243**)(65%)，熔点 143～146 C；③ 浓 HCl，回流 75min，得(**190a**)(99%)，熔点 157～160 C，或 48%HBr、AcOH 得(**244b**)(92%)；④ MCPBA、$CH_2Cl_2$、$Na_2CO_3$ 或 AcOH 40%(1.5mol/L)、NaOAc(0.5mol/L)、AcOH，室温，12h，得(**245a**)(66%) 熔点 175～178 C；同法合成(**245b**)；⑤ $C_2H_5OCOCl$、$Et_3N$、$Et_2O$，0 C；⑥ $NaBH_4$、$C_2H_5OH$、THF，−20 C；⑦ DHP、PTS；⑧ NaOH、$H_2O$、$H_2O_2$(30%)；⑨ *p*-$C_6H_5C_6H_4COCl$、Py，稀酸

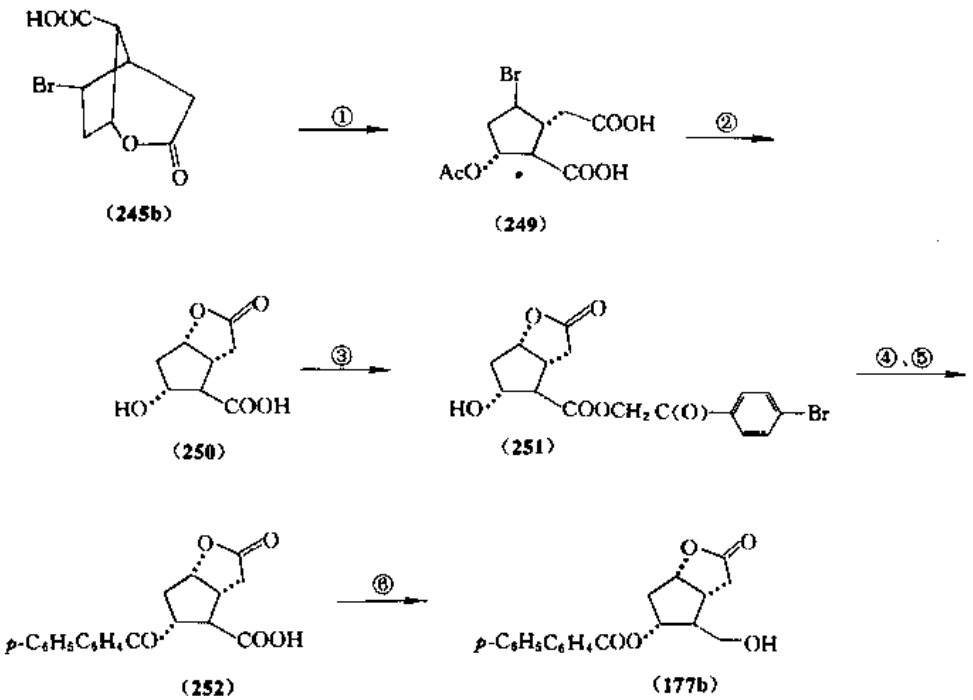



图 37　以降冰片二烯为起始原料的 PG 合成路线，第二部分

试剂[193]：

① HBr、AcOH；② NaOH、$H_2O$(72%)[自(**245b**)计算]；③ *p*-$BrC_6H_4COCH_2OH$；④ *p*-$C_6H_5C_6H_4COCl$；⑤ Zn、AcOH；⑥ $B_2H_6$

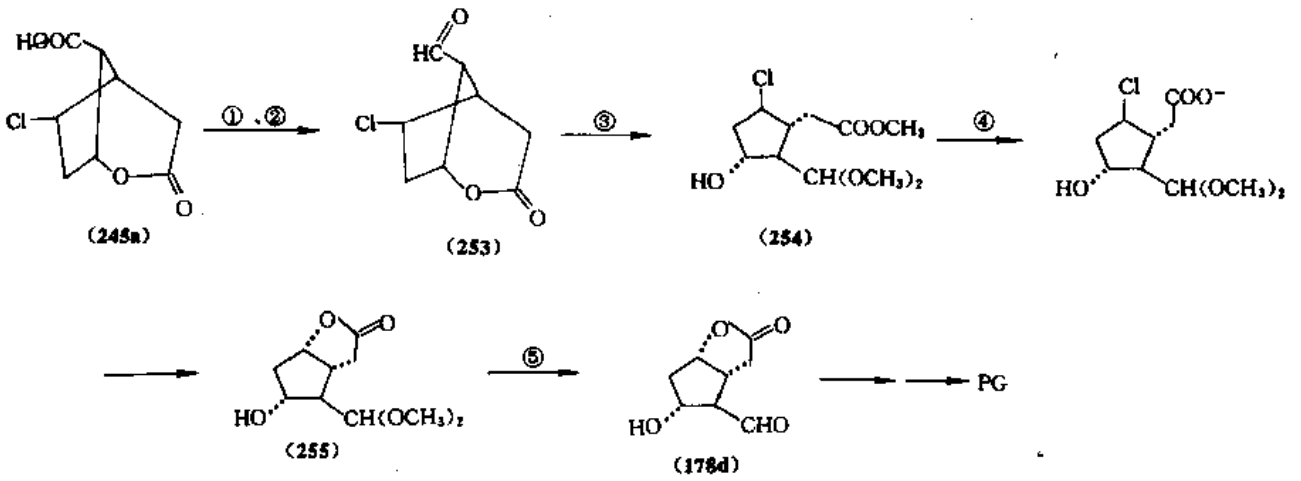



图 38 以降冰片二烯(241)为起始原料的 PG 合成路线,第三部分

试剂[104]:

① $SOCl_2$(1.5eq.)、甲苯、DMF、50 C,4h(92%);② $(CH_3)_2NC_6H_5$、3%Pd/C、$H_2$、$(CH_3)_2CO$,室温,1h(90%);③ PTS、$CH_3OH$,室温,15h;④ 4mol/L NaOH,室温,1h;⑤ 6mol/L HCl,室温,3h(36%)

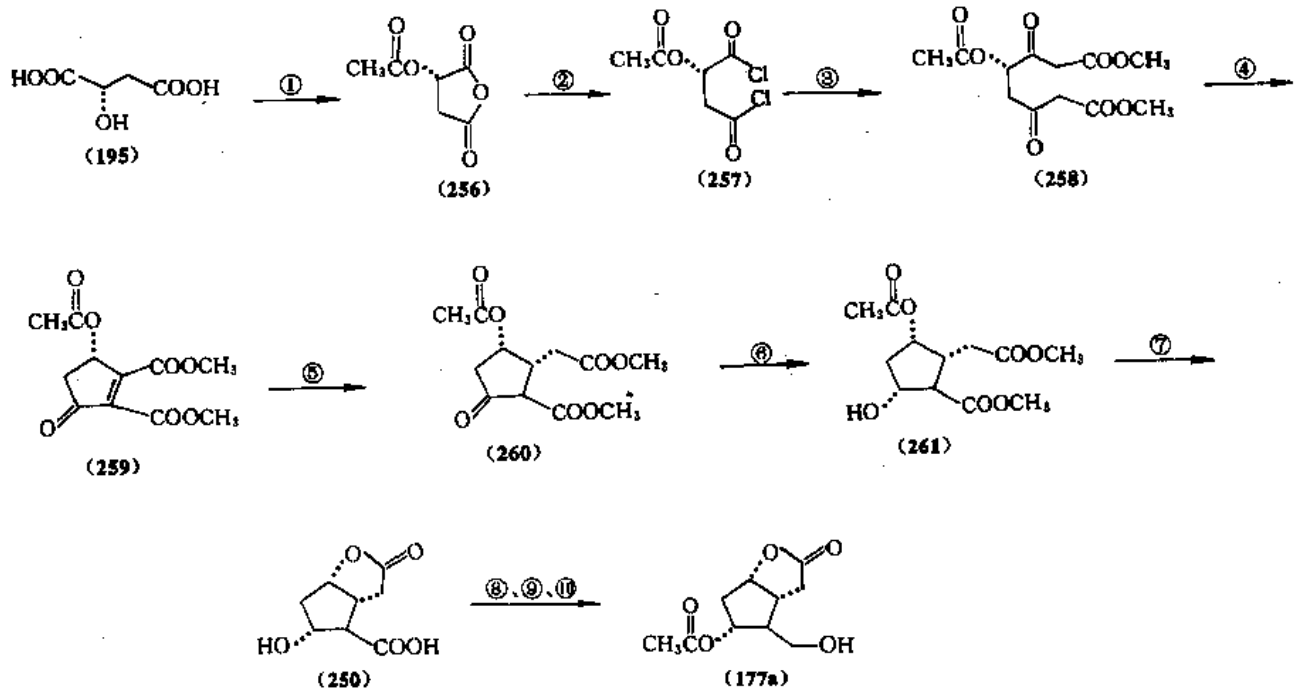



图 39 以苹果酸(195)为起始原料合成 Corey 内酯(177a)

试剂[105]:

① AcCl;② $Cl_2CHOCH_3$、$ZnCl_2$ 得(257),沸点 75～80 C/0.05mm(80%);③ $CH_2(COOCH_3)COOH$ (5eq.)、$(CH_3)_2CHMgBr$ (5eq.)、THF,0 C,油状(258)(不稳定)(70%);④ $N(CH_2CH_2OH)_3$、HCl,pH=8.5,30min 得(259)(80～85%)熔点 99～100 C;⑤ $Pd/BaSO_4$ (5%)、苯、$H_2$ (101kPa) 得(260)熔点 54 C (95%);⑥ $NaBH_4$、$CH_3OH$-$H_2O$-磷酸盐(pH=5～7),柱色谱;⑦ KOH、$CH_3OH$、$H^+$ 得(250),熔点 152 C (69%,自 260);⑧ $Ac_2O$ (100%);⑨ $Cl_2CHOCH_3$、$ZnCl_2$;⑩ $NaBH_4$、$C_2H_5OH$,0 C 得(177a)(98%),熔点 55 C

## 5.3. Corey 内酯路线用于合成 PGA、PGC 及 PGD

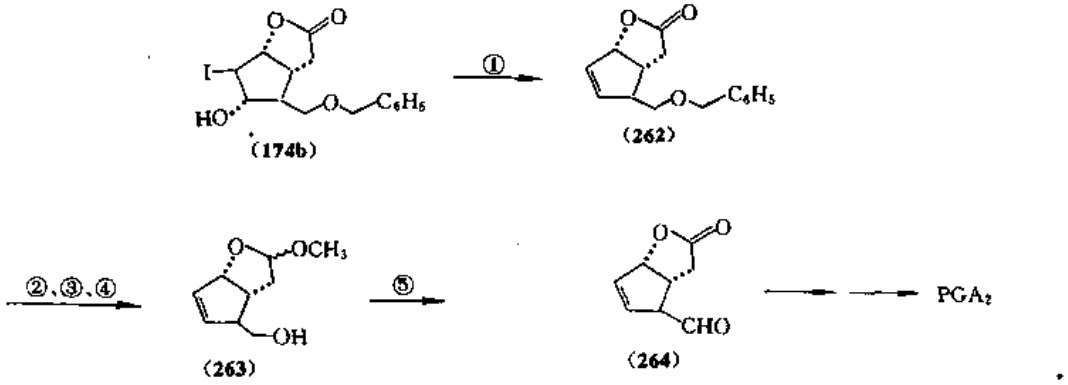
### 5.3.1. 合成 $PGA_2$[184]

从 Corey 中间体（**174b**）出发，经三氯氧磷或甲烷磺酰氯在吡啶存在下消除碘羟基，形成烯（**262**），再以三氟化硼打开醚键、二异丁基铝氢还原内酯并以甲醇处理成缩醛（**263**），以后沿 Corey 法即可顺利得 $PGA_2$。合成路线见图 40。

吴元鎏等于 1972 年全合成 $PGF_{2\alpha}$时，发现以双氧水-冰醋酸氧化双环酮（**171b**）时得一内酯[196]，其分子量与（**172b**）相同，含碳-碳双键，不能以常法碘羟化合成碘羟内酯（例如 **174b**），后经证实为（**172b**）之异构体（**262**）。后者的产生可能是双环酮（**171b**）先被氧化为双环内酯（**172b**），后者在酸性条件下进行 δ-内酯环的裂开以及发生丙烯醇型重排（图 41）而来，可作为 $PGA_2$ 合成原料。

### 5.3.2. 合成 $PGC_2$

同时有几组工作者报道 $PGC_2$ 的合成[197~199]，出发原料为双环内酯醛（**178**）。Corey 醛（**178**）的 12α-氢受醛基影响并处于 11α-酰氧的 β 位而致活，易在碱性试剂作用下发生消去反应，生成烯醛（**265**）。吴元鎏等发现 Corey 醇（**177b**）在以 Collins 氧化剂反应（$CrO_3$、Py 复合物，$CH_2Cl_2$，0～5 C）后处理时，可因少量吡啶的存在而生成（**265**），进而合成了相应的 Horner-Emmons-Wittig 缩合产物 $\Delta^{11}$-15-酮（**266**）[198]。按 Corey 合成 PG 的常法将后者还原为 15-仲醇、色谱法分离其 15α 及 15β 异构体，再用四氢吡喃醚的形式保护 15-羟基，还原为半缩醛，并以 Wittig 反应连接上侧链，再经甲酯化、Jones 氧化以及酸性水解除去 15-羟保护基，即得 $PGC_2$ 甲酯

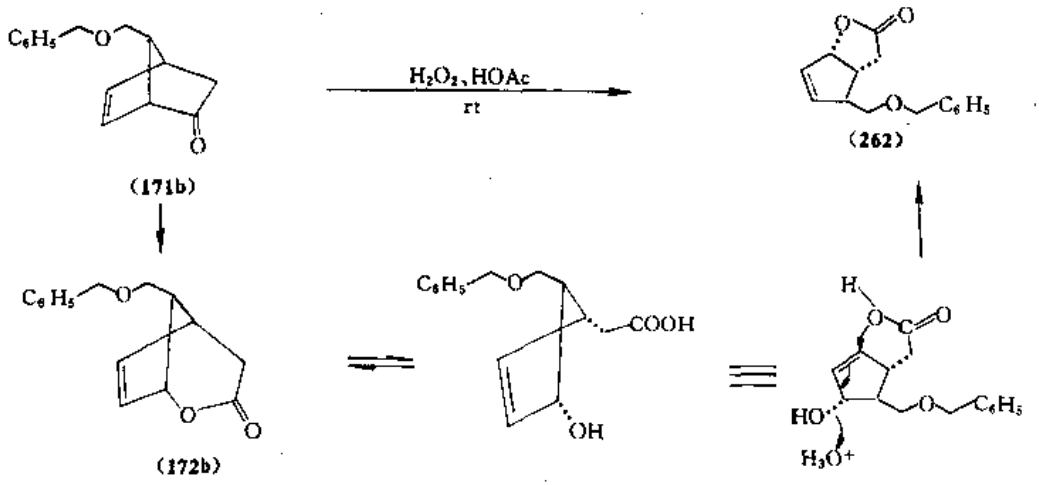



（**174b**）　（**262**）　（**263**）　（**264**）

图 40　Corey 内酯路线用于合成 $PGA_2$，第一部分

试剂[184]：

① $POCl_3$、Py 或 MeSOOCl、Py；② $Ac_2O$、$BF_3$；③ DIBAH、甲苯、−78 C；④ $CH_3OH$、$BF_3$；⑤ Collins 氧化、$CrO_3$、Py、$CH_2Cl_2$、0 C




（**171b**）　（**262**）　（**172b**）

图 41[196]　Corey 内酯路线用于合成 $PGA_2$，第二部分

(268)，合成路线参见图 42。

$PGC_2$ 还可从合成 $PGA_2$ 的中间体(269)出发[200]，在羰基铁复合物的阶段，将高双烯重排为共轭双烯(214)，再经 Wittig 反应连接上侧链，沿常法合成[198]，合成路线见图 43。

### 5.3.3. 合成 $PGD_2$

以半缩醛(184c)为原料，经 Wittig 反应接上侧链得(162)，再在低温下进行 Jones 氧化，可得 $PGD_2$ 及 $PGE_2$ 的混合物[143,201]。也可将(184c)与乙酐反应得双乙酸酯(270)。后者经选择性水解游离出醛基后经 Wittig 试剂(185)连接上侧链。同时发生乙酸酯的部分转位生成(271)及(272)的混合物，再以四氢吡喃醚的形式保护其游离羟基，碱水解后得 $PGF_{2\alpha}$ 的双四氢吡喃醚(273)与(186)的混合物，再经 Jones 氧化、酸性水解，即得 $PGD_2$ 及 $PGE_2$ 的混合物。合成路线见图 44。

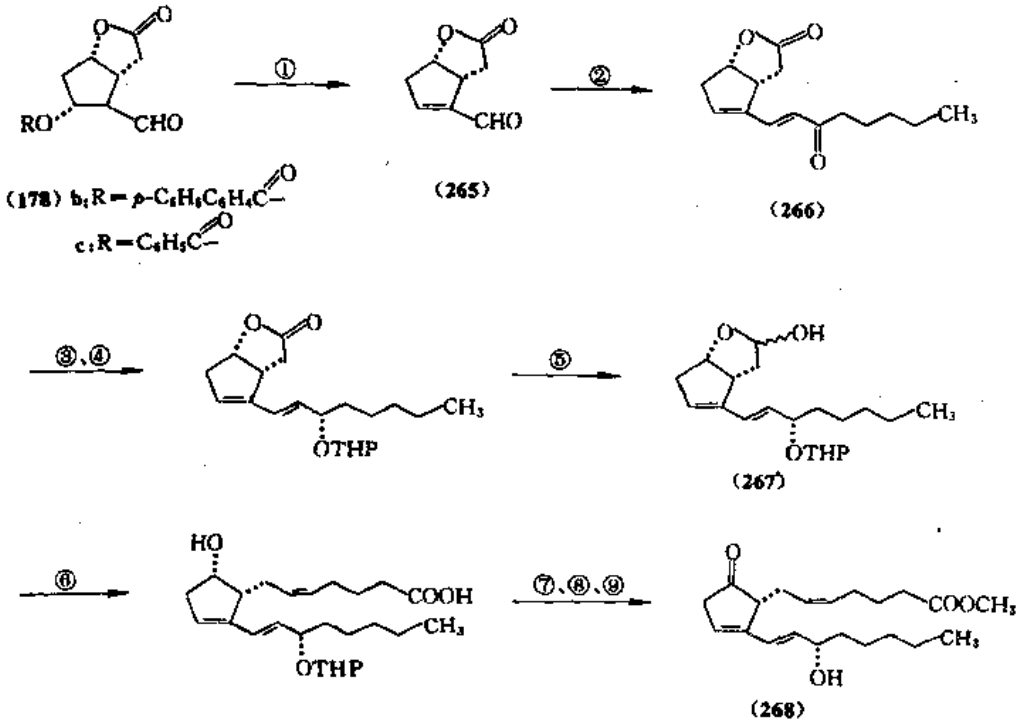



图 42 Corey 内酯路线用于合成 $PGC_2$

试剂[196,197]：

① 弱碱(吡啶等)；② (179)、DME、NaH；③ $ZnBH_4$、DME 或 $NaBH_4$、$CH_3OH$、0 C，硅胶色谱；④ DHP、PTS、$CH_2Cl_2$；⑤ DIBAH、甲苯、−78 C；⑥ (185)、DMSO、NaH；⑦ $CH_2N_2$、$Et_2O$；⑧ Jones 氧化；⑨ AcOH、$H_2O$

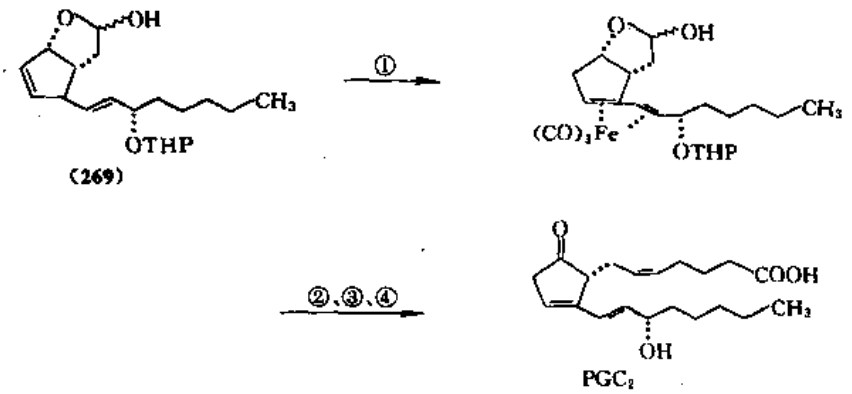



图 43 合成 $PGA_2$ 的中间体(269)用于合成 $PGC_2$

试剂[198]：

① 羰基铁[$Fe_3(CO)_{12}$](2eq.)、DME，95 C，30min(40～60%)；② (185)、NaH、DMSO(70%)；③ $CrO_3$、Py、$CH_2Cl_2$，−23 C，30min；$NaHSO_4$，−23 C(86%)；④ AcOH：$H_2O$：THF(3：1：1)，25 C

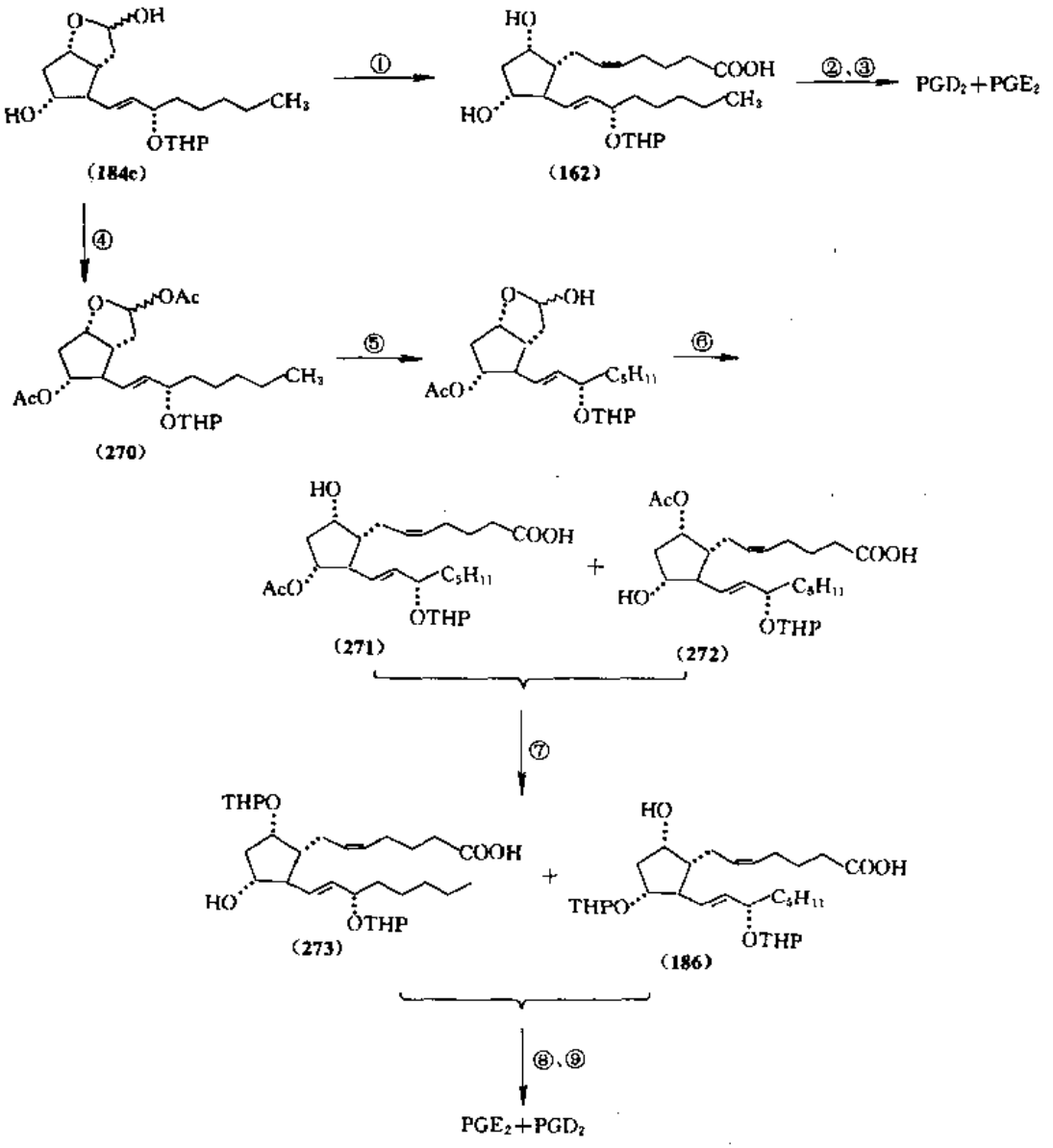



图 44　基于 Corey 路线合成 $PGE_2$

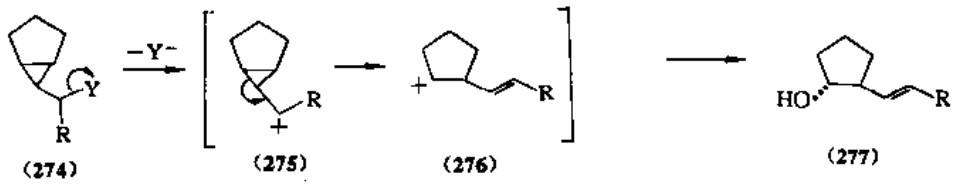
试剂[143,201]：

① (**185**)、NaH、DMSO；② Jones 氧化，−30 C，15min；③ AcOH：$H_2O$(2：1)，40 C，2h，得 $PGD_2$(45%)及 $PGE_2$(30%)；④ $Ac_2O$、Py；⑤ AcOH：$H_2O$：THP(5：5：1)，25 C，15min；⑥ (**185**)、NaH、DMSO；⑦ DHP、PTS；AcOH：$H_2O$：THF(5：5：1)，25 C，15min；$K_2CO_3$、$CH_3OH$；⑧ Jones 氧化；⑨ AcOH：$H_2O$：THF(6：3：1)，40 C，6h

## 5.4.　双环[3,1,0]己烷路线

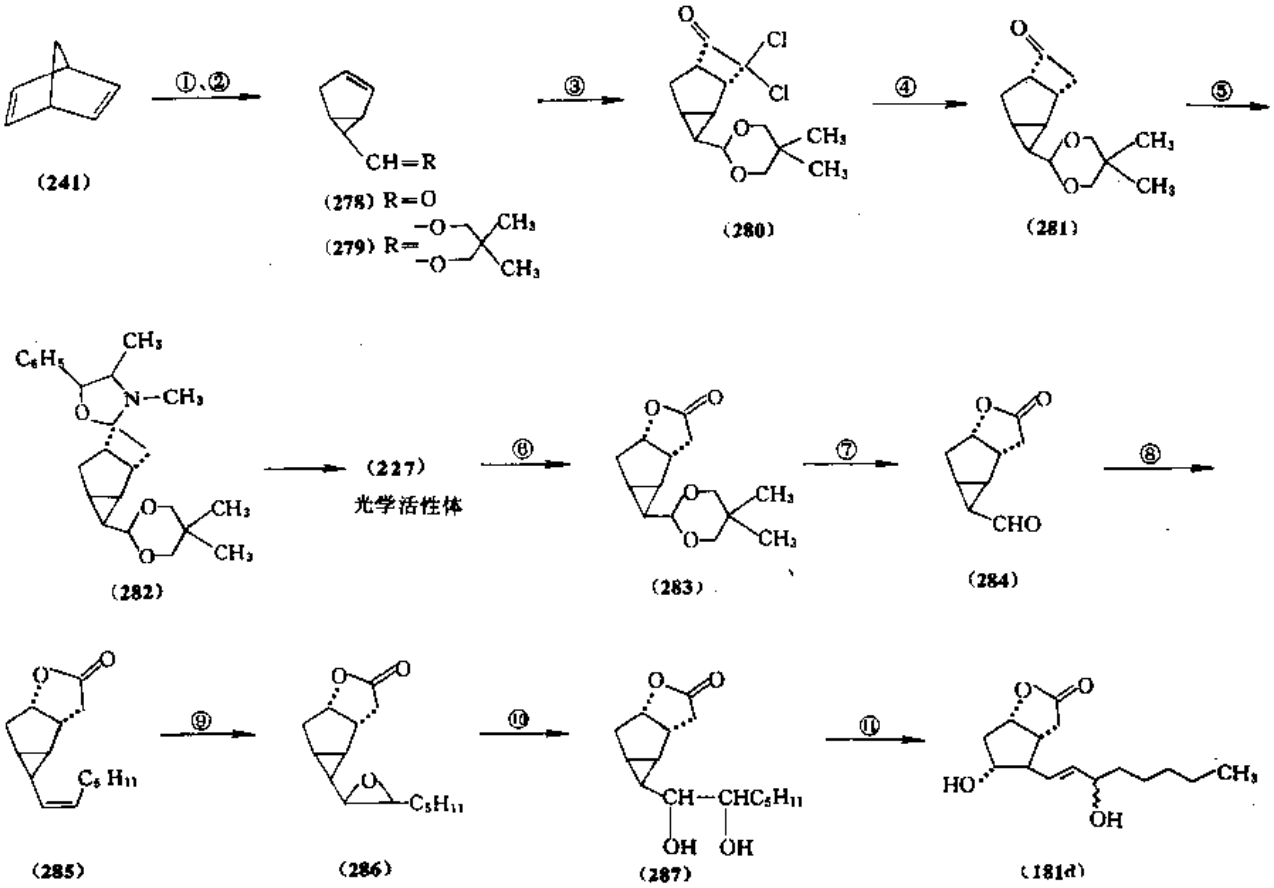
双环[3,1,0]己烷衍生物[例如(**274**)]通过(**275**)、(**276**)生成(**277**)的重排反应[202](图 45)可能用于 PG 的合成。

据此，Upjohn 公司的 Kelly 发表了较成熟的 PG 合成路线[203,204](图 46)。此法以降冰片二烯(**241**)为原料，先按已知方法合成双环 [3，1，0] 己烯甲醛[205] (**278**)，再将醛基保护为缩醛(**279**)，经与二氯乙烯酮反应、锌粉脱氯、Baeyer-Villiger 氧化得内酯(**283**)。除去醛基的保护基，得醛(**284**)，进行 Wittig 反应生成 $\Delta^{11}$-顺式化合物(**285**)，再用过酸氧化为环氧物(**286**)，然后在酸性条件下进行双环 [3，1，0] 己烷系统的重排，得(**181d**)，即可按常法合成 PG。这一合成路线的环酮(**281**)可用 *l*-麻黄碱拆分，作为合成光学活性 PG 的前体。合成路线见图 46。此法最大的困难是环氧物(**286**)的酸开环重排不易掌握。后改用原甲酸酯的方法[206]（见图 47）。用四氧化锇将(**285**)氧化为顺 1,2-双醇(**288**)及(**289**)。两




(274) (275) (276) (277)

图 45 双环 [3，1，0] 己烷 (274) 的重排开环反应




(241) (278) (279) (280) (281) (282) (283) (284) (285) (286) (287) (181d)

图 46 通过 [3,1,0] 己烷系统的重排合成前列腺素，第一部分

试剂[203,204]：

① AcOOH(0.5mol/L)、$Na_2CO_3$(1.2eq.)、$CH_2Cl_2$，室温，2h 得(278)(70%)，沸点 84～86 C/0.75mm；② $(CH_3)_2C(CH_2OH)_2$(1.2eq.)、PTS、$CH_2Cl_2$ 室温得 (279)(85%)，熔点 55 C；③ $Cl_2COCHCl$、三乙胺 (1.5eq.)、甲苯，室温，24h 得 (280)(81%)，熔点 98 C；④ Zn (6eq.)、$NH_4Cl$、$CH_3OH$，得 (281)；⑤ *l*-麻黄碱、PTS、苯，回流 24h 得 (282)(75%)，熔点 159～166 C；⑥ MCPBA、$CH_2Cl_2$，0 C，得 (283) (90%)，熔点 129～131 C；⑦ 80%HCOOH，0 C，3h 得 (284) (95%)，熔点 61 C；⑧ $(C_6H_5)_3P{=}CHC_5H_{11}$ (93%)；⑨ MCPBA、$CH_2Cl_2$、悬浮 $KHCO_3$(100%)；⑩ 丙酮：水：HCOOH(65：33：2)；⑪ 无水 HCOOH，室温，2～3h；$K_2CO_3$、$CH_3OH$

者为非对映异构体，容易分开。从结构看，(288) 及 (289) 的 15 位构型分别相对应于 (15*S*)PG 与 (15*R*)PG。以 (**288**) 与无水原酸酯进行酯交换，得 (**290**)，然后在无水甲酸及甲醇中很快开环重排，得 (**181d**)，实现了立体专属性的转化，进而合成 (15*S*) PG。

以醛 (**284**) 为原料，与 $\alpha$，$\alpha$-二溴庚腈 (**291**) 衍生的碳烯中间体反应生成氯代环氧乙烷 (**292**)，再经酸开环、重排、脱去氯氢酸可得 15-酮 (**180d**)[207]，各步收率

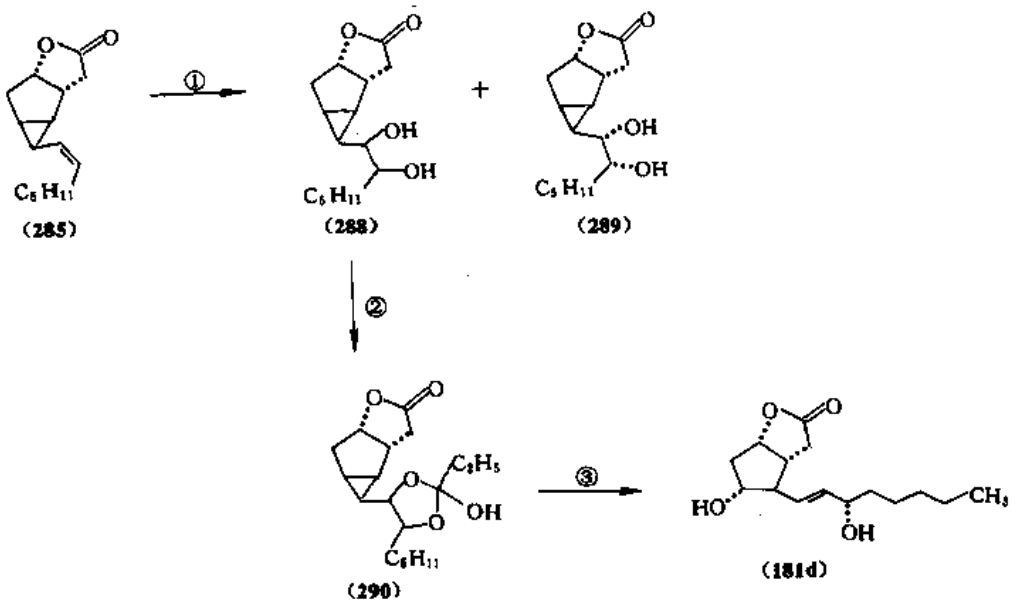



图 47　通过 [3，1，0] 己烷系统的重排合成前列腺素，第二部分

试剂[206]：

① $OsO_4$，色谱分离；② $C_2H_5C(OC_2H_5)_3$、苯、盐酸吡啶，25℃，2～4h；③ HCOOH、$NaHCO_3$、$CH_3OH$，70%

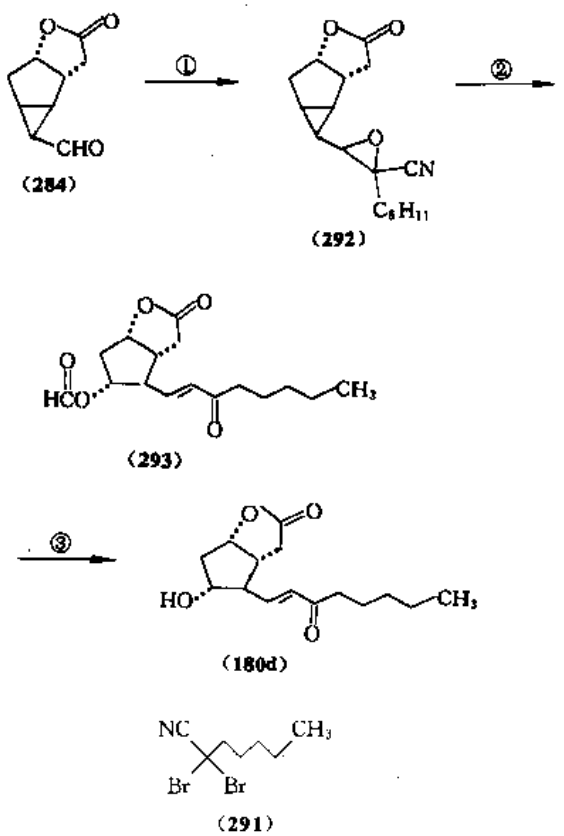



图 48　通过 [3，1，0] 己烷系统的重排合成前列腺素，第三部分

试剂[207]：

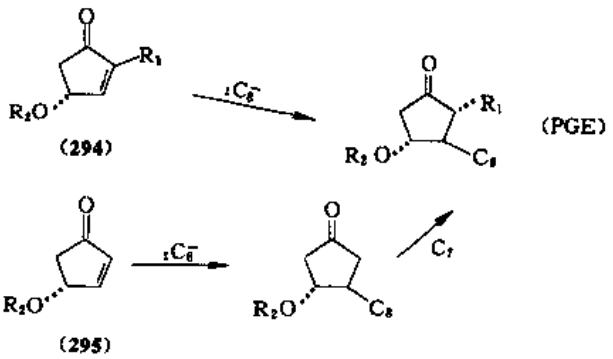
① (291)，$P[N(CH_3)_2]_3$(HMPA)，THF，－20℃→室温 (80%)；② HCOOH，1h (90%)；③ 1mol/L $H_2SO_4$、THF，15h (90%)

高。合成路线见图 48。

## 5.5.　1,4-加成反应路线

用 1,4-加成路线可直接合成 PGE，还可进一步转化得其他各类 PG。

1,4-加成路线合成 PG 的基本反应是对 α，β-不饱和酮 (294) 进行 Michael 1,4-加成，引入 $C_8$ 下侧链试剂；或对 α，β-不饱和酮 (295) 先行 Michael 加成，再以适当方式引入 $C_7$ 上侧链。




### 5.5.1.　羟基环戊烯酮的合成

不同的 1,4-加成路线曾采用稍有不同的羟基环戊烯酮 (294a～h)（见表 7）。

(294a) 的合成从环戊二烯出发，将后者的锂盐或钠盐与 ω-溴庚酸甲酯 (296) 反应得接近理论量的羟基环戊二烯 (297)，再用双氧水及次氯酸钠进行氧化加成得 (294a) 及 (298) 的混合物 (1∶4)，两者经硅胶分开。

(298)再用铬酐氧化成相应的二酮(299)，经异丙醇铝还原得(294a)与(298)(1∶2)。后者(298)可循环套用。合成路线见图49。

从(294b)出发可得$PGE_2$。(294b)的合成可通过以下历程，其中采用了微生物还原以得到光学活性体[109,210]，合成路线见图50。从溴丙炔对乙酰乙酸乙酯的烯胺烃化、脱羧得己炔酮-5(300)，保护为缩酮(301)，再与1-溴丁醇吡喃醚在锂氨存在下缩合，然后去保护得醇(302)，再经Jones氧化、甲酯化及Lindlar催化氢化得(303)。自炔酮(300)至酮酯(303)总收率60%。后者再与草酸二乙酯缩合、酸性水解及环合酯化得环戊三酮(304)，收率50%。然后用微生物还原得(11*R*)醇(305)，收率48%，光学纯度近100%。最后用过量双-(2-甲氧基乙氧基)钠铝氢(Red-Al)还原，经酸性重排、消除反应得光学活性的(294b)。

(294b)的另一合成路线见图51。此法利用PG合成过程中合成双环内酯(237)拆分得的非天然对映体(306)做原料[211]。

表7 几种羟基环戊烯酮

| | $R_1$ | $R_2$ | 参考文献 |
|---|---|---|---|
| 294a: | $-(CH_2)_6COOCH_3$(或$C_2H_5$) | H | [208,209] |
| b: | $-CH_2CH=CH(CH_2)_3COOCH_3$ | H | [109, 210, 211] |
| c: | $-CH_2CH=CH(CH_2)_3COOH$ | H | [212] |
| d: | $-(CH_2)_6COOC_2H_5$ | THP | [209] |
| e: | $-(CH_2)_5COOCH_3$ | THP | [216,217] |
| f: | $-(CH_2)_6COOTHP$ | THP | [218] |
| g: | $-CH_2CH=CH(CH_2)_3COOSi(CH_3)_3$ | $Si(CH_3)_3$ | [219] |
| h: | $-(CH_2)_6COOC(CH_3)_3$ | H | [213] |

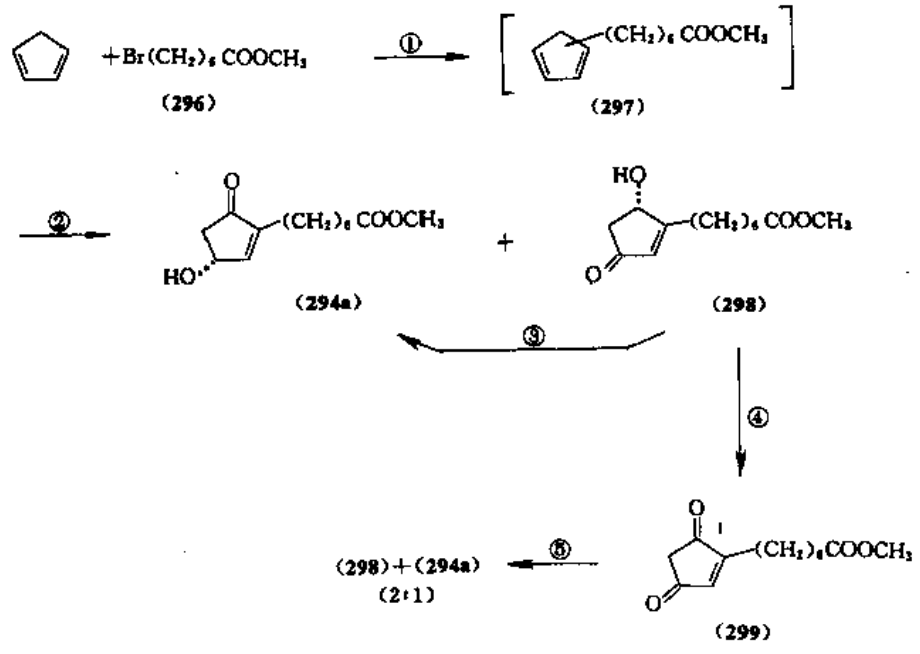



图49 羟基环戊烯酮(294a)的合成路线，环戊二烯环的氧化

试剂[208,209]：

① $CH_3Li$、THF，25℃(100%)；② NaClO(3mol/L)、$H_2O_2$(3eq.)、$C_2H_5OH$，−10℃(55%)；③ 硅胶色谱；④ $CrO_3$、AcOH，0℃；⑤ 三异丙醇铝，异丙醇

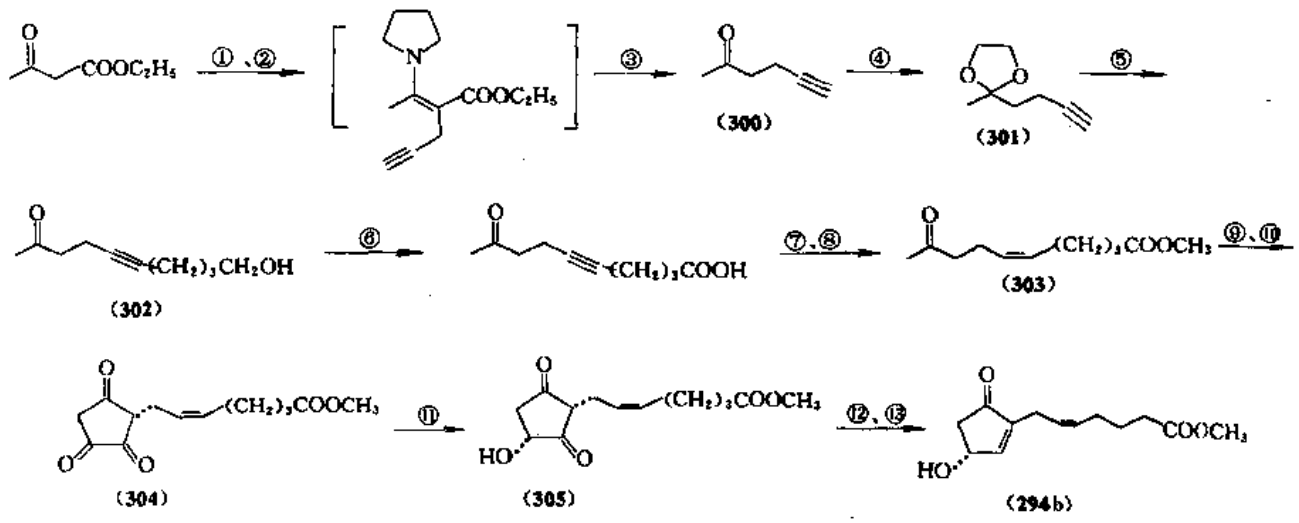



图 50　羟基环戊烯酮（**294b**）的合成路线，环合法

试剂[109,210]：

① 四氢吡咯、苯，回流，除水（98%）；② 溴丙炔，加水；③ $Na_2CO_3$、$H_2O$（74%两步）；④ 乙二醇、PTS、苯（89%）；⑤ $LiNH_2$、液氨、THF、$Br(CH_2)_4OTHP$、HCl、$CH_3OH$、$H_2O$（89%）；⑥ $CrO_3$、HAc、丙酮，0 C；⑦ 3% $CH_3OH$/HCl，12h（62%两步）；⑧ $H_2$、$Pd/BaSO_4$、喹啉、苯（100%）；⑨ 草酸二乙酯、乙醇钠、乙醇，回流；⑩ HCl，$CH_3OH$；⑪ *Dipodascus uninucleatus* 发酵；⑫ 三甲苯磺酰氯，三乙胺；⑬ 双-（2-甲氧基乙氧基）钠铝氢（Red-Al）、甲苯，酸化

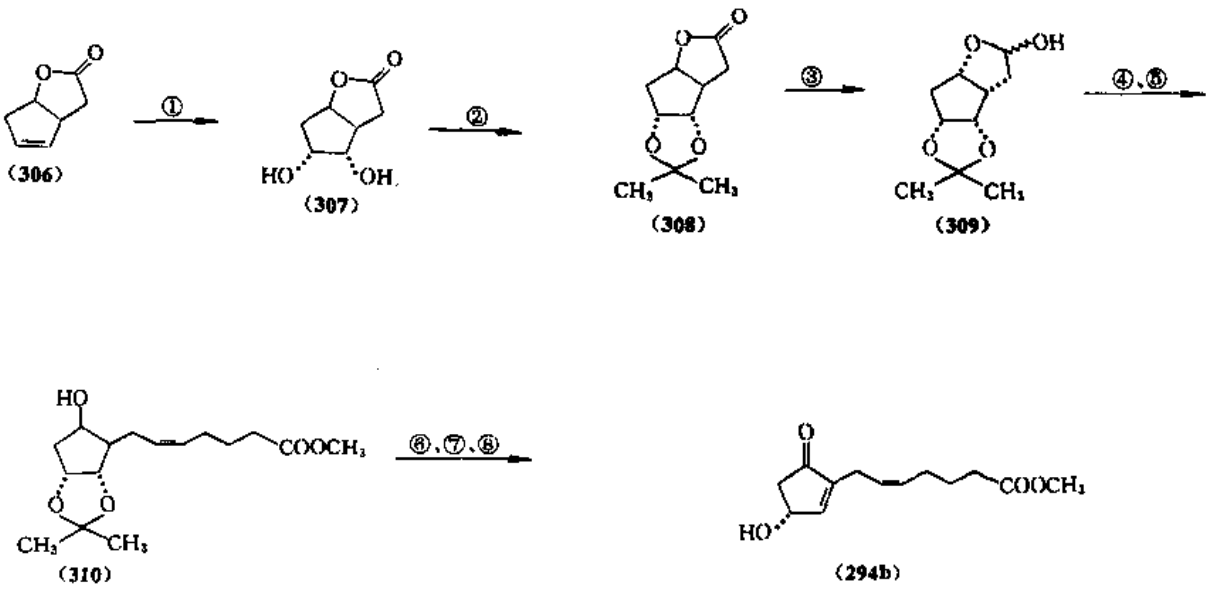



图 51　羟基环戊烯酮（**294b**）的合成路线，氧化法

试剂[211]：

① $OsO_4$、$NaClO_3$、水、吡啶（80～92%）；② 丙酮或 $(CH_3O)_2C(CH_3)_2$、PTS、苯（92%）；③ DIBAH、甲苯，−60 C，2h（85%）；④（**185**）；⑤ $CH_3I$、DMF（100%两步）；⑥ 铬酐吡啶复合物（5eq.）、$CH_2Cl_2$，15 C（96%）；⑦ 20% $H_2SO_4$，0 C；⑧ 草酸、草酸钠、$CHCl_3$，室温，2h（83%两步）

(294c) 的合成路线见图 52。以易得的双环内酯 (237) 为原料，特点是对环氧物 (314) 的开环重排等反应得到 (294c)。(294c) 与 (315) 为互变异构体，前者占热力学优势，后者占动力学优势[212]。

以呋喃为原料[213]，经醇 (316) 的重排，打开呋喃环，缩合成环得羟基环戊烯酮(317)，再经碱性氧化铝作用转变为较稳定的 (294h)，合成路线见图 53。

### 5.5.2. 1,4-加成试剂及 1,4-加成

对环戊烯酮 (294) 进行 1,4-加成需要负碳类作用物 (如 $:C_3^-$) 作加成试剂。研究较多的是二烃基铜锂 (如 321)、铜盐存在下的格利雅试剂、有机锡试剂以及铝烯锂试剂[214]等。

Sih 等从光学活性辛炔醇 (318) 出发，合成二烃铜锂 (321)，首次完成其与环戊烯酮 (294d) 的 1,4-加成，先后合成了 $PGE_1$[209,215]和 $PGE_2$[109,210]。辛炔醇 (318) 与二异丁基铝氢进行顺式铝氢化得(319)，与碘反应得反式碘代烯 (320)，烯的立体结构保持不变。再经羟基保护、金属锂反应后与三丁膦及碘化亚铜反应生成有机铜锂复合物 (321)。以左旋 (321) 与消旋 (294d) 反应得两个

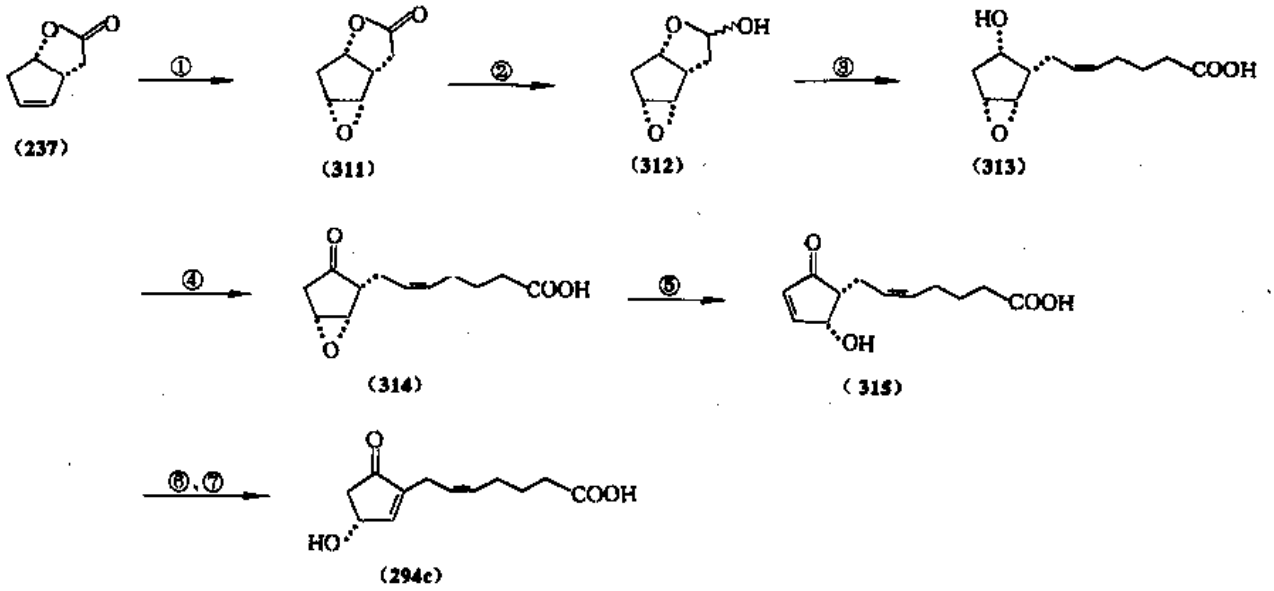



图 52　羟基环戊烯酮 (294c) 的合成路线，环氧环的重排法

试剂[212]：

① AcOOH (40%) (2.5mol/L)、$NH_4OAc$ (0.25mol/L)、AcOH，0℃→室温，24h，得 (311) (66%)，熔点 91℃；② DIBAH (1eq.)、THF，−78℃得 (312) (90%)，熔点 55℃；③ (312) (1.7eq.)、叔丁醇钾 (4.4eq.)、(185)、、THF，室温，30min，得 (313) (83%)，熔点 42℃；④ $CrO_3$、丙酮、水，−30℃ (80～85%)；⑤ $Na_2CO_3$ (3eq.)、$H_2O$、氢醌，室温，24h，(30～40%)；⑥ 三乙胺 (2.5eq.)，无水 $CCl_3CHO$，$Et_2O/CH_2Cl_2$，室温，5h (50～60%)；⑦ 硅胶色谱，$CH_2Cl_2$/乙酸乙酯为洗脱剂

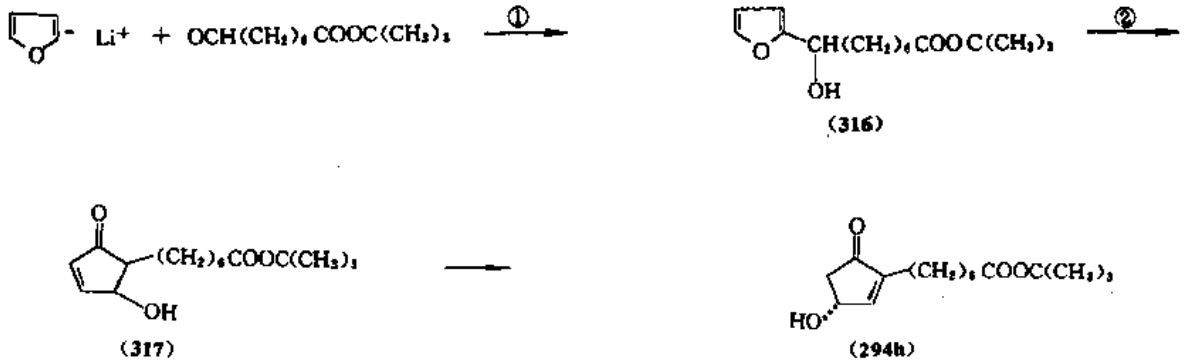



图 53　羟基环戊烯酮 (294h) 的合成路线，呋喃醇的重排法

试剂[213]：

① 无水乙醚，−20℃，15min；② 焦磷酸，丙酮、水，50℃，24h；③ 碱性氧化铝，16h (95%)

非对映异构体加成物（如 322），除去醚基及酯基保护团后再经色谱分离即得天然光学活性的 $PGE_1$ 及（+）15-表映 $PGE_1$（**323**）（图 54）。

Syntex 公司的学者研究成功与上述路线稍有不同的方法[216,217]，其特点是烃基铜锂试剂（**325**）及保护羟基不同，1,4-加成反应收率较高，但 13，14-双键为顺式（**326**），在通过亚砜-亚磺酸酯重排反应使顺式 13，14-双键转型的同时，15 位构型也转化了，故所用起始原料应为 *R*（+）-辛炔醇（**324**）。合成路线见图 55。

用铜催化格利雅反应进行 1,4-加成合成 PGE 的路线见图 56。以己酰氯（**327**）对乙炔进行酰化得氯代烯酮（**328**），经溴化锂置换反应、钠硼氢还原、羟基保护后转化为格利雅试剂（**329**），再与三丁基膦及碘化亚铜反应生成复合物，与环戊烯酮（**294f**）进行 1,4-加成[218]，再脱

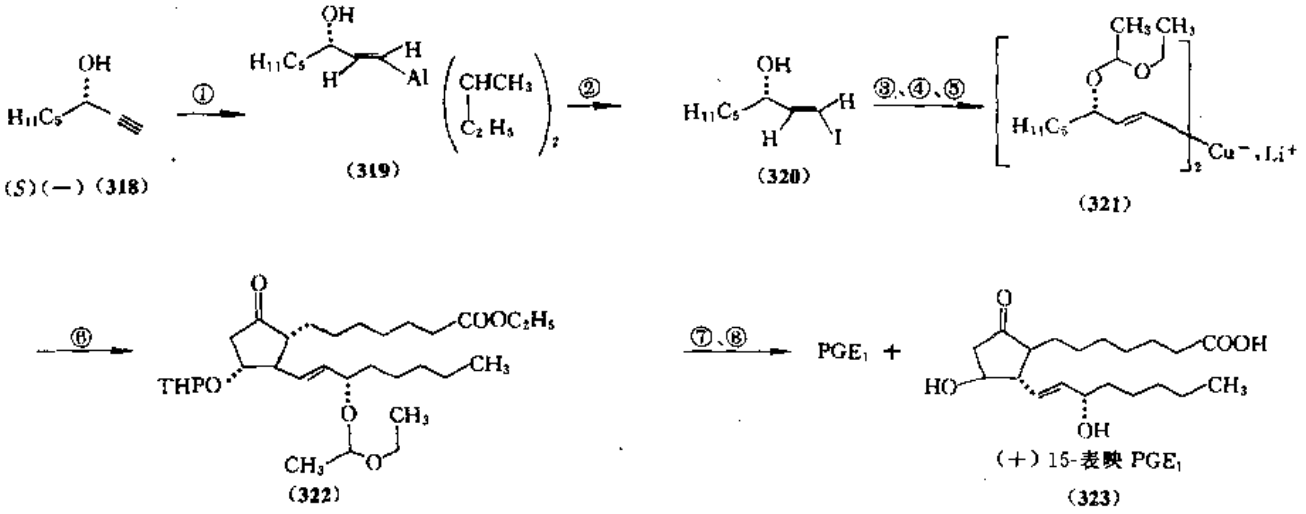



图 54　反式铜锂试剂（**321**）作为 1,4-加成试剂，合成 $PGE_1$

试剂[209]：

① DIBAH；② $I_2$；③ $CH_2=CHOC_2H_5$，浓 HCl，室温，4h；④ Li、乙醚，0 C；⑤ CuI · *n*-$(C_4H_9)_3P$、乙醚，−78 C，45min；⑥（**294d**）、$Et_2O$，−78 C→−23 C；⑦ AcOH、$H_2O$、THF，31 C，5.5h，色谱；⑧ Baker 酵母，磷酸盐缓冲，27 C，16h

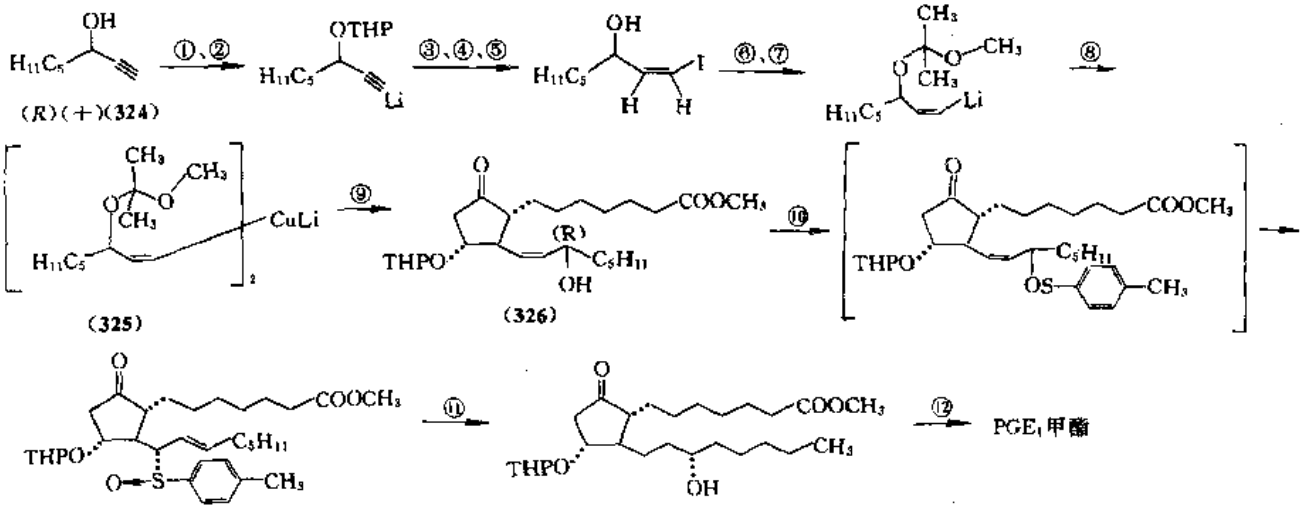



图 55　顺式铜锂试剂（**326**）作为 1,4-加成试剂，合成 $PGE_1$

试剂[216,217]：

① DHP，PTS；② 正丁基锂，$Et_2O$，−50 C；③ $I_2$；④ $CH_3OH$、KOOCN=NCOOK、AcOH；⑤ 65% $Cl_2CHCO_2H$，20 C，2h；⑥ $CH_2=C(CH_3)OCH_3$、$POCl_3$；⑦ 正丁基锂、己烷，−70 C；⑧ $[P(OCH_3)_3]_2$ · CuI（0.5eq.）、乙醚，−50 C；⑨（**294e**）(3eq.)，−70 C，2h，(70%) AcOH、$H_2O$；⑩ $CH_3$-C$_6$H$_4$-SOCl（1.5eg.）、三乙胺（3eq.）、乙醚，室温（81%）；⑪ $P(OCH_3)_3$、$CH_3OH$，室温（88%）；⑫ 65% AcOH（90%）

除羟基及羧基上的保护基团，得 $PGE_1$ 及 15-表 $PGE_1$ 的混合物，经分离得 $PGE_1$。

用烯锡化合物（331）与环戊烯酮（294g）进行1,4-加成，可得 $PGE_2$[219]，合成路线见图57。

## 5.6. 三片连续连接法

有关本法综述见参考文献[123]。本法系由 No-yori 及同工作者研究成功，能较直接地合成各种 PG（包括 PGE、PGF、PGI、PGD、等及类似物）。本法先合成3种中间体，即"三片"[例如（333）、（334）及（335）]，分别相对应于 PG 的下侧链、母核及上侧链，然后以就地法连续两次地进行C—C连接，即构成 PG 骨架，再经适当的反应即达目标物。

### 5.6.1. β-羟基酮路线[220]

以碘代物（333）、烯酮（334）及醛（335）为"三片"原料，经就地法组成 β-羟基酮（336）、为8位非对映异构体混合物，收率83%。再脱水得烯酮（337），收率92%。锌粉还原得酮（338），收率90%。除去羟基保护基以及用猪肝酯酶（PLE）水解甲酯，即得 $PGE_1$。后两步收率分别达92%和86%。由三片物开始至 $PGE_1$ 总收率56%。合成路线见图58。

### 5.6.2 硝基烯加成[114]

以硝基烯（339）、烯醇（340）及环烯酮（341）为"三片"，经就地法得具有 PG 骨架的（345），再用氟化氢/吡

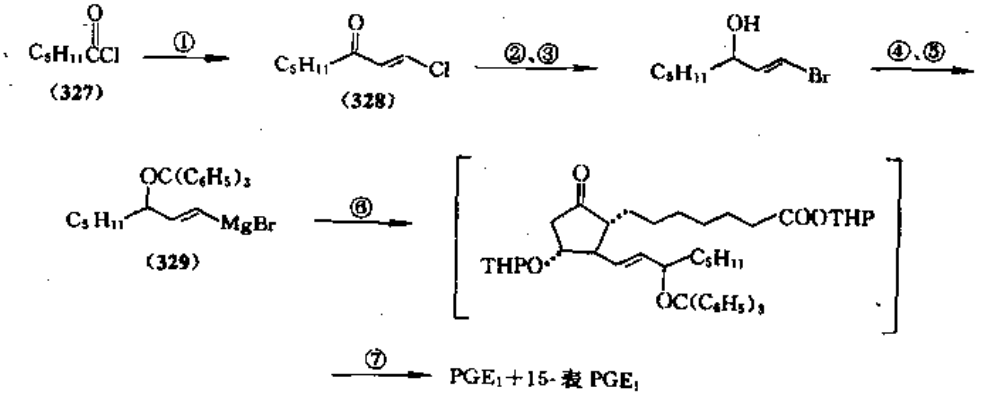
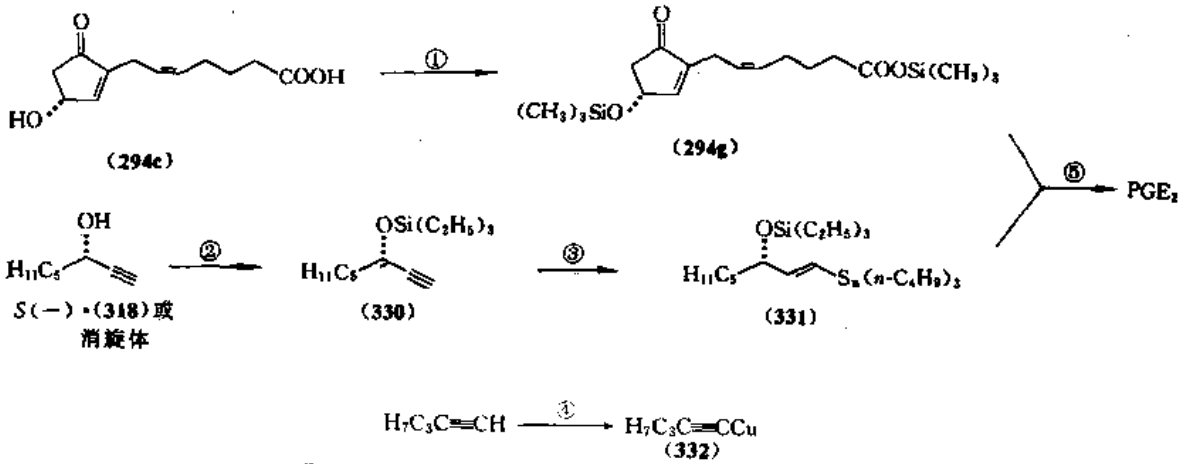



图56　格里雅试剂（329）作为1,4-加成试剂，合成 $PGE_1$

试剂[218]：

① $CH{\equiv}CH$、$AlCl_3$、$CCl_4$，95%；② LiBr、丙酮，回流；③ $NaBH_4$、$CH_3OH$，0 C；④ $(C_6H_5)_3CCl$、吡啶；⑤ Mg、THF、$N_2$，40～43 C；⑥ $[(n\text{-}C_4H_9)_3P]_2CuI$、（294f），0 C；⑦ AcOH、$H_2O$、80 C，色谱分离



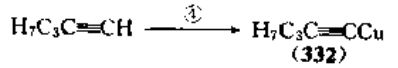
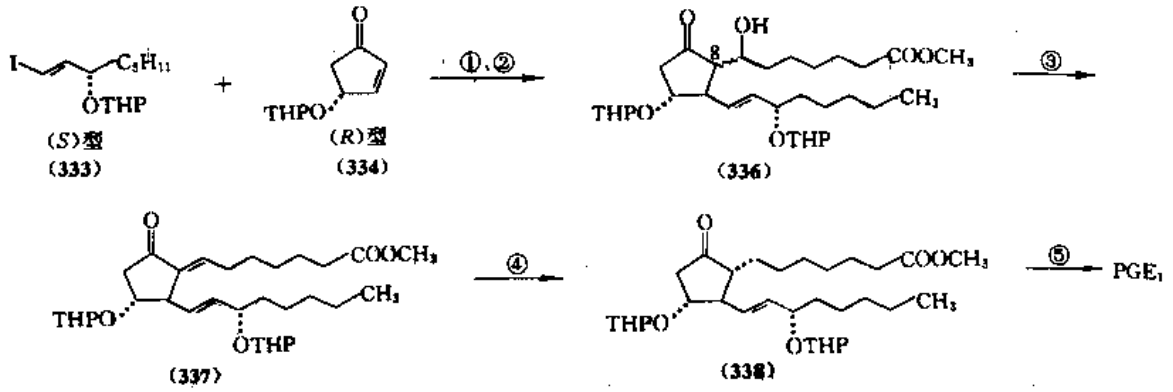




图57　烯锡试剂（331）作为1,4-加成试剂合成 $PGE_2$

试剂[219]：

① $(CH_3)_3SiCl$（3eq.）、咪唑（6eq.）、DMF，室温，15h；② 咪唑（3eq.）、$(C_2H_5)_3SiCl$（1.5eq.）、DMF，室温，15h（87%）；③ 三正丁基锡氢（1.45eq.）、α,α'-偶氮异丁腈（ABIBN）催化，130 C，2h（87%）；④ CuI、$NH_3$、$H_2O$，室温，1h（70%）；⑤（331）（1.35eq.）、正丁基锂（1.4eq.）、－78 C，2h，加（332）（1.6eq.）、三正丁基膦（2.7eq.），－78 C，2h，加（294g），－35 C，1.5h，1mol/L HCl（pH＝2），室温，色谱分离。




$OHC(CH_2)_5COOCH_3$

(335)

图 58　经过 β-羟基酮(336)的三片连续连接法合成 $PGE_1$

试剂[220]：

① (333)、叔丁基锂(2eq.)、CuI(1eq.)、三正丁基膦(2.6eq.)、无水乙醚，−95 C→−78 C，加(334)(1eq.)，−78 C，1h；② (335)(1eq.)，−78 C，15min，得(336)(83%)；③ $CH_3SOOCl$(2.5eq.)、4-二甲基氨基吡啶(NMAP)(5eq.)$CH_2Cl_2$、18～45 C，得(337)(92%)；④ Zn 粉，25 C，HAc，异丙醇，25 C；得(338)(78%)；⑤ AcOH：THF：$H_2O$(3：1：1)，45 C，3h，酯酶，得 $PGE_1$

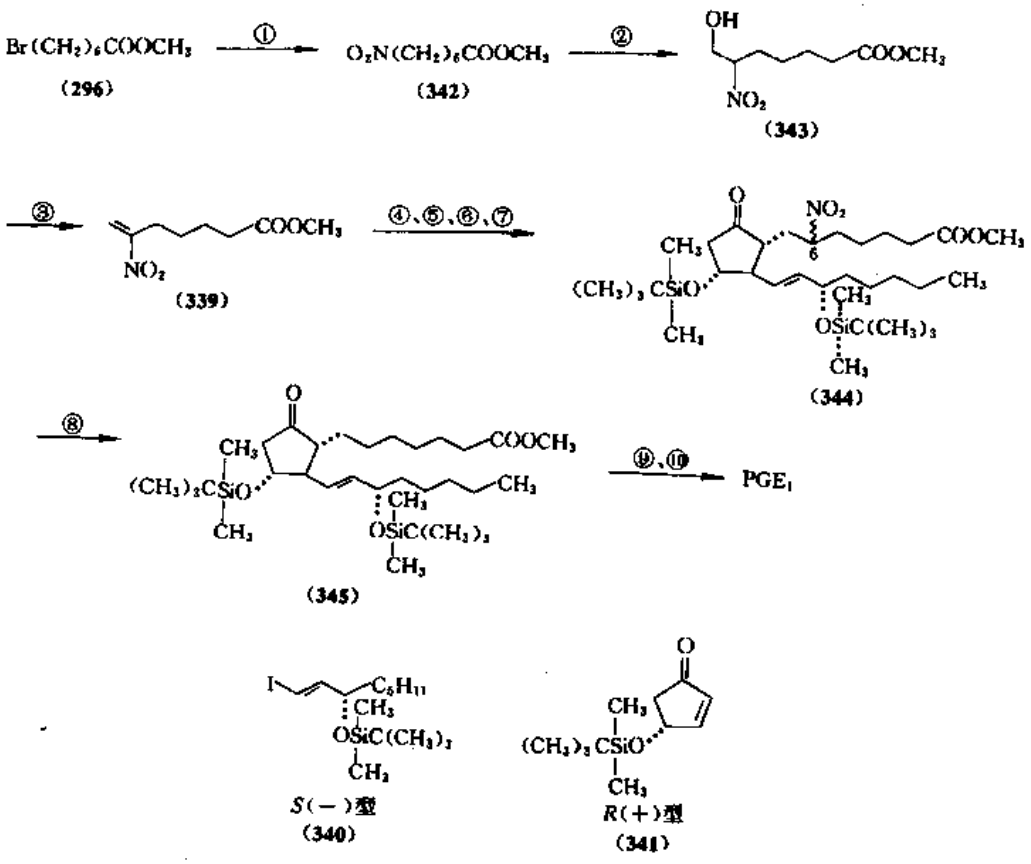



图 59　经过硝基酮(344)的三片连续连接法合成 $PGE_1$

试剂[111]：

① $NaNO_2$、DMSO、间苯三酚，室温，20h，得(342)(51%)，沸点 94～104 C/0.8mm；② 3mol/L NaOH，0 C，3h，35% HCHO，0 C，5h；HOAc，室温，20h，得(343)(88%)；③ 邻苯二甲酸酐，180 C，30min；150 C，3h，硅胶分离，得(339)(36%)；④ (340)、叔丁基锂、无水乙醚，−78 C，2h；⑤ CuI、三丁基膦、无水乙醚，−78 C，1h；⑥ (341)、无水乙醚，−78 C，15min，−40 C，30min；⑦ (339)、−78 C，30min；−40 C，30min，得(344)为(6R+6S)混合物，(71%)；⑧ 三正丁基锡氢、ABIBN、甲苯，回流，得(345)(44%)；⑨ HF/Py、$CH_3CN$，室温，2.5h；⑩ 酯酶，得 $PGE_1$(86%)

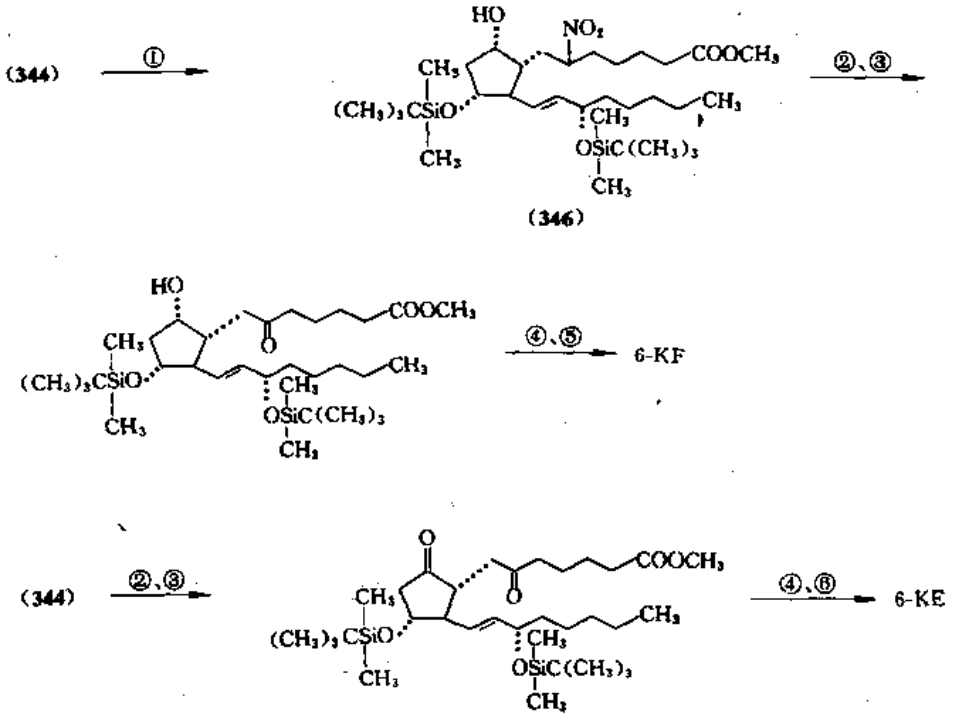



图 60 经过硝基酮(344)合成 6-KF 及 6-KE

试剂[222]:

① DIBAL,2.6-二叔丁基-4-甲酚;② $NaOCH_3$;③ $TiCl_3/NH_4OAc$;④ HF/Py;⑤ $OH^-$;⑥ 猪肝酯酶

啶脱硅、PLE 水解甲酯,即得 $PGE_1$。合成路线见图 59。

本法中间体 (345) 经二异丁基铝氢及在 2,6-二叔丁基-4-甲酚存在下进行立体选择性还原、脱硅可得 $PGF_{1\alpha}$甲酯[221], 收率 85%。

中间体 (344) 经二异丁基铝氢还原、Nef 反应及脱硅后可合成 6-KF 及 6-KE[222], 合成路线见图 60。

用类似路线,还可合成 $PGD_1$[222]、$PGD_1$[223]、$PGE_2$[224]、$PGF_{2\alpha}$[224]及 $PGI_2$[223]等天然 PG。

## 6. PG 结构改造及其类似物的开发

### 6.1. 结构与活性的关系

关于 PG 结构与活性的关系尚未完全清楚。较普遍的规律有:①(15*S*)构型对生物活性极为重要。②15 位附近可适当改变,使不受 15-PGDH 灭活的影响,以得到长效、强效或具选择性活性的类似物。③13,14-去氢及 17-杂氧类似物,一般不为 15-PGDH 灭活。④环戊环和环上两侧链的立体构型是保持生物活性的重要因素。⑤PG 环上引入杂原子,如氮原子等,仍可能保留强活性。⑥9-去氧或 11-去氧 PG 类似物可保留生物活性,提高作用的选择性。⑦上侧链引入双键、代入杂原子、插入苯环或改变 1-位羧基,可能避免因 $\beta$-氧化和 15-PGDH 引起的脱氢灭活,从而产生加强某些生物活性、选择性或变成拮抗作用的效果。在寻找具有新活性的 PG 类似物时,往往从侧链及环改造几处同时进行,收效可能较好。

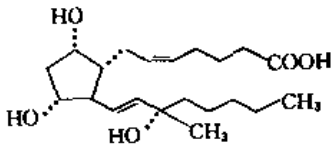
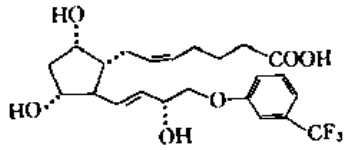
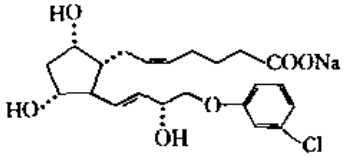
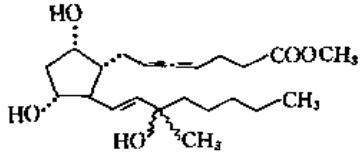
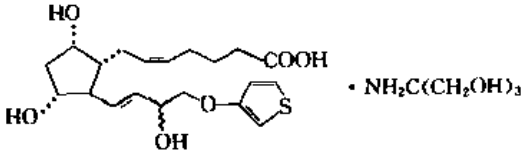
关于 PG 结构改造的综述论文见[19, 70, 79, 88, 148, 225~233]。

### 6.2. PG 类似物

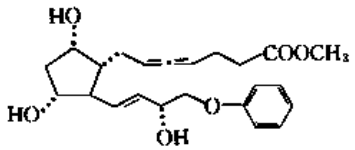
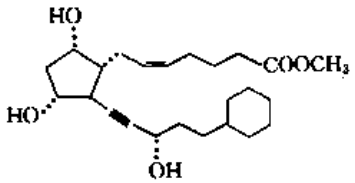
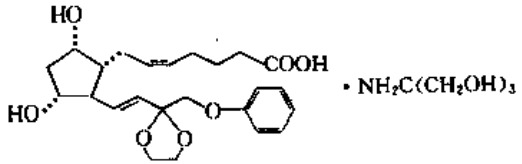
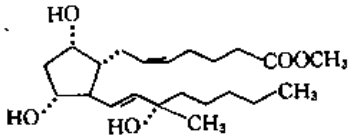
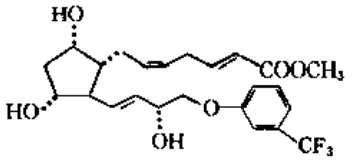
寻找 PG 类似物除参考前述 (6.1.) PG 结构与活性关系的一般规律外,还可基于以下几点:①改善其生物活性选择性。②增强某一活性的作用强度。③改善化学稳定性。④改善生物学稳定性。⑤延长作用时间。⑥发展口服有效产品。⑦在保持某种生物活性的同时简化结构。但上述几点也非绝对的要求,应结合具体情况而定,例如作用时间和半衰期很短的 $PGI_2$ 在体外循环时发挥其短暂的抗血凝作用仍具有吸引力。

若干研究、开发效果较好的 PG 类似物列于表 8。

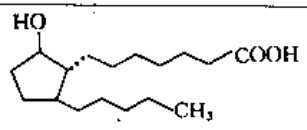
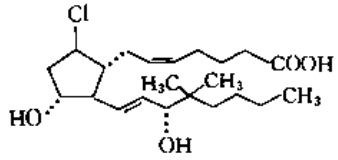
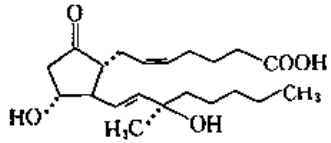
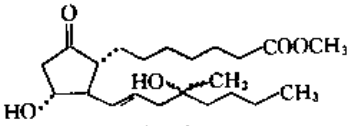
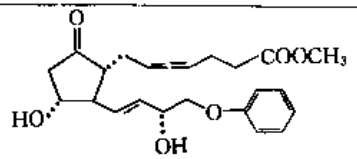
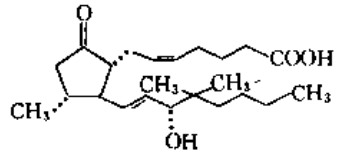
**表 8　具有药用价值的若干 PG 类似物**

| 化合物名称<br>（俗名和/或代号） | CAS<br>登录号 | 结构式和编号 | 研制单位 | 作用、用途<br>参考文献 |
|---|---|---|---|---|
| 15 methyl-$PGF_{2\alpha}$ tromethamine salt<br>(carboprost, prostin 15M) | [58551-69-2] |  <br>(347) | Upjohn<br>（美） | 终止妊娠，诱发月经，扩张宫颈<br>[234] |
| 16-[*m*-(tribluoromethyl)phenoxy]-17,18,19,20-tetranor-$PGF_{2\alpha}$<br>(equimate, fluprostenol)<br>(ICI81008) | [59685-93-7] |  <br>(348) | ICI<br>（英） | 诱导马、牛等家畜发情，治疗持久黄体不育症患畜<br>[235] |
| *d,l*-16 (*m*-chlorophenoxy)-17,18,19,20 tetranor-$PGF_{2\alpha}$, sodium salf<br>(estrumate, cloprostenol)<br>(ICI 80996) | [62561-03-9] |  <br>(349) | ICI<br>（英） | 母牛同步发情，治疗持久黄体不育症患牛<br>[235] |
| *d,l*-(15*RS*)-4,5-didehydro 15-melhyl $PGF_{2\alpha}$, methyl ester<br>(prostalene, synchrocept) | [54120-61-5] |  <br>(350) | Syntex<br>（美） | 家畜同步发情，溶解黄体<br>[236] |
| (15*RS*)-16-(3-thienyloxy)-17,18,19,20-tetranor-$PGF_{2\alpha}$, tronethamine salt<br>(tiaprost) | [71116-83-1] |  <br>(351) | Hoechst<br>（德） | 引产，治疗胎儿早期死亡后的持久黄体，促牛、羊、猪等同步发情<br>[237] |

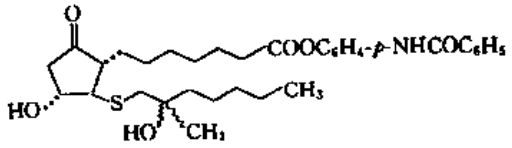
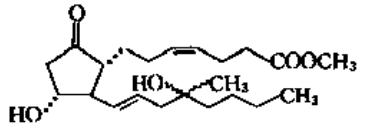
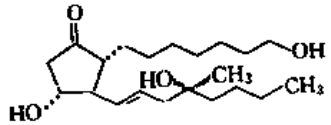
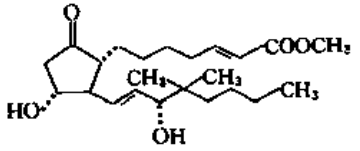
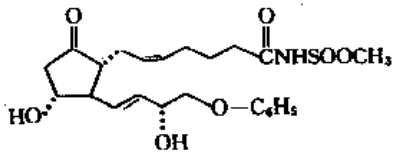
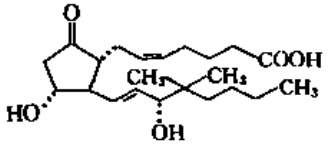
续表

| 化合物名称<br>(俗名和/或代号) | CAS<br>登录号 | 结构式和编号 | 研制单位 | 作用、用途<br>参考文献 |
|---|---|---|---|---|
| *d*, *l*-4, 5-didehydro-16-phenoxy-17, 18, 19, 20-tetranor $PGF_{2\alpha}$, melhylester<br>(fenprostalene) | [69381-94-8]<br>[73175-12-9] |  <br>(352) | Syntex<br>(美) | 母牛同步发情及流产<br>[238] |
| 13, 14-didehydro-17-cyclohexyl-18, 19, 20-trinor-$PGF_{2\alpha}$, methyl ester<br>(alfaprostol) | [74176-31-1] |  <br>(353) | Farmitalia<br>(意) | 母牛同步发情<br>[239] |
| 15-dehydro-16 phenoxy-17, 18, 19, 20-tetranor-$PGF_{2\alpha}$, ethylene ketal, trometha-mine salt<br>(ZK7 1677) | [59619-82-8] |  <br>(354) | Schering<br>(德) | 母牛、羊、猪的同步发情<br>[240] |
| *d*, *l*-15(*s*)-methyl-$PGF_{2\alpha}$, methyl ester<br>(卡前列甲酯, PG05, Methylis carprostum) | [62776-96-9] |  <br>(355) | 中国医学科学院药物研究所<br>东北制药总厂 | 早、中期人工流产; 扩张子宫颈; 催产; 均用阴道栓<br>母牛、猪等同步发情及持久黄体患畜的治疗<br>[241] |
| (2*E*)-16-[*m*-(trifluoromethyl)phenoxy]-17, 18, 19, 20-tetranor-$\Delta^2$-$PGF_{2\alpha}$, methyl ester<br>(Ono-995, Froxiprost) | [73275-76-0] |  <br>(356) | Ono<br>(日) | 治疗排尿疼痛或排尿困难; 心脏及外周血管的扩张<br>[242] |

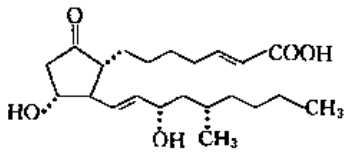
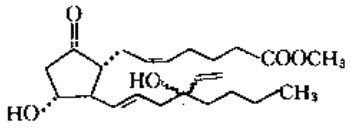
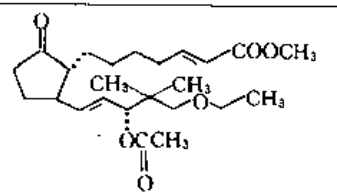
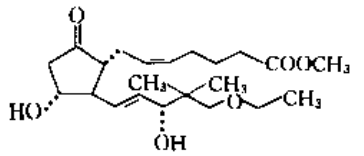
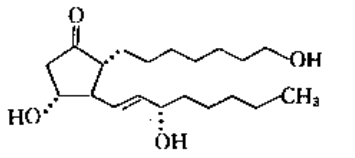
续表

| 化合物名称<br>(俗名和/或代号) | CAS<br>登录号 | 结构式和编号 | 研制单位 | 作用、用途<br>参考文献 |
|---|---|---|---|---|
| 9$\beta$-hydroxy 18,19,20-trinor prostanoic acid<br>(Rosaprostol)(IBI-C83)<br>(Rosal) | [56695-65-9] |  <br>(357) | IBI<br>(意) | 抑制胃酸分泌,治疗胃、十二指肠溃疡<br>[243] |
| 9 deoxy-9$\beta$-chloro-16,16-dimethyl $PGF_{2\alpha}$, methyl ester<br>(Nocloprost) | [79360-43-3] |  <br>(358) | Schering AG<br>(德) | 抑制胃分泌及细胞保护作用<br>[244] |
| (15*R*) 15 methyl-$PGE_2$<br>(arbaprostil, Arbacet)<br>(U-38833) | [55028-70-1] |  <br>(359) | Upjohn<br>(英) | 抑制胃液分泌,抗溃疡;口服给药时经酸作用转化为(15*S*)异构体发挥效力<br>[245] |
| *d*,*l*-(16*RS*)-15-deoxy-16-hydroxy-16-methyl-$PGE_1$, methyl ester<br>(mesoprostol, cytotec, sc29333) | [59122-46-2] |  <br>(360) | Searle<br>(美) | 治疗胃溃疡,保护胃粘膜,抑制胃分泌<br>[246] |
| *d*,*l*-4,5-didehydro-16-phenoxy-17,18,19,20-tetranor-$PGE_2$, methyl ester (Enprostil, RS-84135)<br>(Gardrin, Syngard) | [73121-56-9] |  <br>(361) | Syntex<br>(美) | 抑制胃酸分泌,保护胃粘膜,抗溃疡,药效持久<br>[247] |
| (11*R*)-11-deoxy-11,16,16-trimethyl-$PGE_2$<br>(RO21-6937, Trimoprostil) | [69900-72-7] |  <br>(362) | Hoffmann-La-Roche<br>(美) | 抑制胃液分泌,防止溃疡<br>[248] |

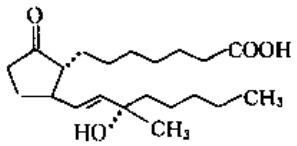
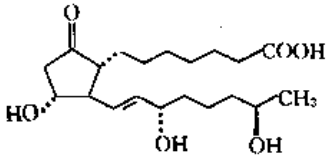
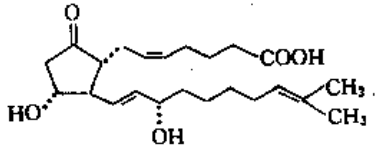
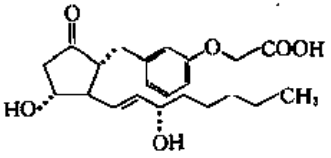
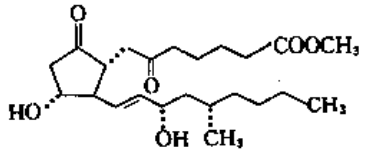
续表

| 化合物名称<br>(俗名和/或代号) | CAS<br>登录号 | 结构式和编号 | 研制单位 | 作用、用途<br>参考文献 |
|---|---|---|---|---|
| *d*,*l*-(11*R*,15*RS*)-11,15-dihydroxy-15-methyl-9-OXO-13-thiaprostanoic acid, *p*-benzamidophenyl ester<br>(tiprostanide, EMD33290) | [67040-53-3] |  <br>(363) | E. Merck<br>(德) | 抗胃液分泌,细胞保护,防止溃疡<br>[249] |
| (4*Z*,16*RS*)-4,5-didehydro-15-deoxy-16-hydroxy-16-methyl-$PGE_1$ methyl ester<br>(Enisoprost) | [78908-15-3]<br>[78908-16-4] |  <br>(364) | Searle<br>(美) | 抗胃液分泌,作用强而持久,致腹泻副作用低<br>[250] |
| (16*RS*)-2-decarboxy-1,5-deoxy-2-hydroxy-methyl-16-hydroxy-16-methyl-$PGE_1$<br>(Rioprostol, ORF 159027)<br>(TR4698) | [69648-05-1]<br>[69648-04-0] |  <br>(365) | Bayer A. G.<br>(德) | 抑制胃酸分泌,保护细胞,抗溃疡<br>[251] |
| (2*E*)-2,3-didehydro-16,16-dimethyl-$PGE_1$, methyl ester<br>(gemeprost, preglandin, ONO-802)<br>(cervagem) | [64318-79-2] |  <br>(366) | Ono<br>(日) | 收缩子宫平滑肌、扩张子宫颈;用阴道栓剂(1mg×5),终止各期孕娠。小剂量扩张、软化子宫颈<br>[252] |
| 16-phenoxy-17,18,19,20-tetranor-$PGE_2$, N-methanesulfonyl)amide<br>(sulprostone, sulglandin)<br>(Nalador) | [54348-10-6] |  <br>(367) | Schering<br>(德) | 收缩子宫,终止妊娠及产后出血,扩张子宫颈。肌注或滴注<br>[253] |
| 9-deoxy-9-methylene-16,16-dimethyl-$PGE_2$<br>(meteneprost) | [61263-35-2] |  <br>(368) | Upjohn<br>(美) | 口服有效,诱发月经,扩张宫颈;终止早期及中期妊娠,副反应较少<br>[254] |

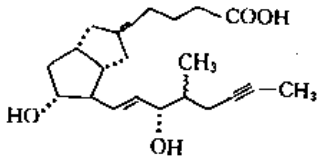
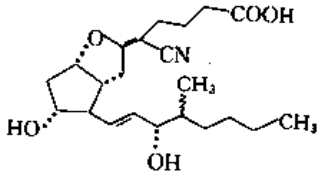
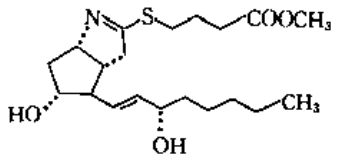
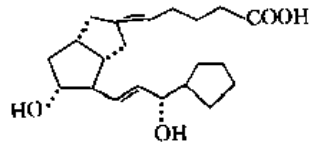
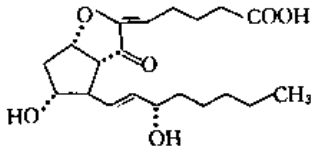
续表

| 化合物名称<br>（俗名和/或代号） | CAS<br>登录号 | 结构式和编号 | 研制单位 | 作用、用途<br>参考文献 |
|---|---|---|---|---|
| (2*E*,17*S*)-2,3-didehydro-17,20-dimethyl-$PGE_1$<br>(OP-1206,Ono-1206) | [74397-12-9] |  <br>(369) | Ono(日)<br>Dainippon<br>(日) | 口服有效，处理外周循环障碍及缺血。扩张冠状动脉效力10×$PGE_1$。抑制血小板聚集、降血压，不影响心率，能改善深部静脉梗塞或心绞痛，对全身红斑狼疮，硬皮病等胶原病也有效<br>[255] |
| *d,l*-(16*RS*)-15-deoxy-16-hydroxy 16-vinyl-$PGE_2$,methyl ester<br>(Viprostol,CL-115,347) | [73647-73-1] |  <br>(370) | Am. Cyanamide<br>(美)<br>Lederle | 口服、透皮、静脉给药，降血压；透皮给药，血压下降持久<br>[256] |
| (2*E*)-2,3 didehydro-11 deoxy-16,16-dimethyl-18-oxa-$PGE_1$,acetate,methylester<br>(HR601) | [68382-22-9] |  <br>(371) | Hoechst<br>(德) | 降低血压<br>[257] |
| 16,16-dimethyl 18-oxa-$PGE_2$,methylester<br>(dimoxaprost,HOE260,HR260 | [58687-40-4] |  <br>(372) | Hoechst<br>(德) | 作用强、维持时间长的抗胃液分泌及细胞保护剂<br>[258] |
| 2-decarboxy-2-hydroxymethyl-$PGE_1$<br>(TR4161) | [21562-57-2] |  <br>(373) | Upjohn<br>(美)<br>Miles | 选择性支气管扩张剂<br>[259] |

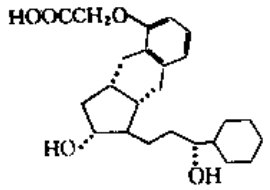
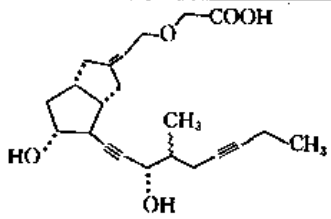
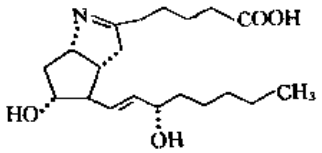
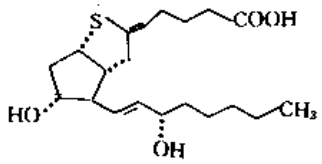
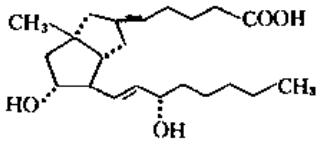
续表

| 化合物名称<br>(俗名和/或代号) | CAS<br>登录号 | 结构式和编号 | 研制单位 | 作用、用途<br>参考文献 |
|---|---|---|---|---|
| *d*,*l*-(15*S*)-11-deoxy-15-methyl-$PGE_1$<br>(doxaprost) | [51953-95-8] |  <br>(374) | Ayerst<br>(加) | 作用期较长的支气管扩张剂<br>[260] |
| *d*,*l*-19$\beta$-hydroxy-$PGE_1$ | [68295-73-8] |  <br>(375) | Syntex<br>(美) | 支气管扩张剂<br>[261] |
| 20-isopropylidene-$PGE_2$<br>(CS412) | [59982-03-5] |  <br>(376) | Hokkaido<br>大学医学院(日) | 支气管扩张,改善支气管哮喘下的通气<br>[262] |
| 4,5,6-trinor-3,7-iuter-*m*-phenylenl-3-sxa-$PGE_1$ | [65451-57-2] |  <br>(377) | Upjohn<br>(美) | 选择性支气管扩张剂抑制 ADP 诱发的血小板聚集效力,30×$PGE_1$<br>[263] |
| 17*S*,20-dimethyl-6-oxo-$PGE_1$,methyl ester<br>(ornoprostil,Alloca) | [70667-26-4] |  <br>(378) | Upjohn<br>(日) | 抑制胃溃疡,保护胃粘膜,抑制胃酸分泌<br>[264] |

续表

| 化合物名称<br>(俗名和/或代号) | CAS<br>登录号 | 结构式和编号 | 研制单位 | 作用、用途<br>参考文献 |
|---|---|---|---|---|
| (16*RS*)-6a-carba-16-methyl-18,18,19,19-tetradchydro-$PGI_2$<br>(ciloprost,iloprost,ZK36374) | [73873-87-7] |  <br>(379) | Schering AG<br>(德) | 化学上稳定的 $PGI_2$ 类似肠,抑制 ADP 诱导的人血小板聚集的效力为 17×$PGI_2$;维持体外循环、治疗冠状动动脉或血管闭塞,iv 或口服给药<br>[265] |
| (16*RS*)-5-cyano-16-methyl-$PGI_2$<br>(nileprost,ZK34,798) | [71097-83-1] |  <br>(380) | Schering AG<br>(德) | 胃液分泌抑制剂,气管扩张剂,细胞保护剂<br>[266] |
| *d*,*l*-9-deoxy-9α,6-nitrilo-5-thia-$PGF_{1\alpha}$,methyl ester<br>(HOE-892,tilsuprost) | [80225-28-1] |  <br>(381) | Hoechst<br>(德) | 化学上稳定,口服有效;半衰期长;扩张冠状动脉及血管,抑制血小板聚集,抑制胃液分泌,保护胃粘膜<br>[267] |
| 6a-carba-15-cyclopentyl-16,17,18,19,20-pentanor-$PGI_2$<br>(OP-41483,Ono-41483) | [73996-62-0] |  <br>(382) | Ono<br>(日) | 生物活性选择性好,抗血小板聚集作用很强、降血压作用很弱,维持体内循环,治疗冠状动脉及血管闭塞。iv 或口服<br>[268] |
| 7-oxo-$PGI_2$ | [79821-50-4] |  <br>(383) | Chinoin<br>(匈) | 维持体外循环,治疗冠状动脉及血管闭塞<br>[269] |

续表

| 化合物名称<br>(俗名和/或代号) | CAS<br>登录号 | 结　构　式 | 研制单位 | 作用、用途<br>参考文献 |
|---|---|---|---|---|
| 15-cyclohexyl-9-deoxo-13,14-dihydro-2,9*a*-methano-4,5,6,16,17,18,19,20-octanor-3-oxa-3,7-(1′,3′-interphenylene)-$PGE_1$<br>(U-68,215) | [99464-90-1] |  <br>(384) | Upjohn<br>(美) | 口服保护胃肠粘膜,作用时间长(8～10h),不致腹泻,对子宫无作用<br>[270] |
| (16*RS*)-3-oxa-6a-carba-16,20-dimethyl-13,14,18,18,19,19-hexadehydro-$PGI_2$<br>(ZK-96,480) | [94079-80-8] |  <br>(385) | Schering AG<br>(德) | 化学及代谢稳定的 $PGI_2$ 类似物;口服有效,作用时间长;抑制 ADP 诱发血小板聚集,扩张冠状动脉,口服降血压,作用为 ciloprost×5<br>[271] |
| 9-deoxy-9*a*,6-nitrilo-$PGF_{1\alpha}$ | [67496-60-0] |  <br>(386) | Upjohn<br>(美) | 抑制 ADP 或 $PGH_2$ 诱发血小板聚集,扩张肺血管,降低阻力<br>[272] |
| 6,9-thia-$PGI_2$ | [64868-63-9] |  <br>(387) | Phennsylvania 大学化学系(美)<br>MSD(美) | 抑制血小板聚集效力(0.3～1)×$PGI_2$;扩张实验动物冠状动脉及血管<br>[273] |
| 6a-9$\beta$-dimethyl-$PGI_2$<br>(ciprostene) | [81845-44-5] |  <br>(388) | Upjohn<br>(美) | 化学稳定的 $PGI_2$ 类似物,抑制 ADP 诱发血小板聚集效力 0.01×$PGI_2$<br>[274] |

## 参考文献


[1] *Science*,**218**,765～768(1982).

[2] 化学通报,(2),59(1991)。

[3] Kurzrok, R., Lieb, C. C., *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, **28**,268～272(1930).

[4] Goldblatt, M. W., *Chem. and Ind.* (*London*), **52**, 1056～1057(1933); Goldblatt, M. W., *J. Physiol* (*London*), **84**,208～218(1935).

[5] Von Euler, U. S., *Arch. Exp. Pathol. Pharmakol.*, **175**, 78～84(1934).

[6] Von Euler, U. S., *J. Physiol.* (*London*), **88**, 213～234 (1936).

[7] Bergström, S., Sjövall, J., *Acta Chem. Scand.*, **14**, 1693～1700(1960); 1701～1705(1960); **11**, 1086(1957)

[8] Bergström, S., Samuelsson, B., *J. Biol. Chem.*, **237**, 3005 ～ 3006 (1962); Bergstrom, S. et al., *J. Biol. Chem.*, **238**, 3555～3556(1963); Bergström, S. et al., *Ark. Kemi*, **19**, 563～567(1962); Samuelsson, B., *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1878～1879(1963); Abrahamsson, S. et al., *Proc. Chem. Soc.*, 332(1963).

[9] Bergstrom, S. et al., *Biochem. Biophys. Acta*, **90**, 207～210(1964); Van Dorp, D. A. et al., *Biochem. Biophys. Acta*, **90**, 204～207(1964).

[10] Samuelsson, B., *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3011 ～ 3013 (1965).

[11] Just, G., Simonovitch, C., *Tetrahedron Lett.*, (22), 2093～2097(1967).

[12] Hill, E. E., Lands, W. E. M., 同[9], **152**, 645～648 (1968).

[13] Corey, E. J. et al., 同[10], **91**, 5675～5677(1969).

[14] Pharris, B. B., Wyngarden, L. J., 同[3], **130**, 92～94 (1969); McCracken, J. A. et al., *J. Clin. Endocr.*, **30**, 544～546(1970).

[15] Weinheimer, A. J., Spraggins, R. L., *TetrahedronLett.*, (59), 5185～5188(1969).

[16] Karim, S. M. M. et al., *Brit. Med. J.*, **4**, 621 ～ 623 (1968); Karim, S. M. M., Filshie, G. M., *Lancet*, **1**, 157～159(1970).

[17] 江苏省防治慢性气管炎前列腺素 E 科研协作组,南京药学院学报,21～26(1981)。

[18] 吴元鎏等,药学学报,**16**,349～355(1981)。

[19] 吴元鎏,国内外医学进展,41～46(1987)。

[20] 吴元鎏等,中国医学科学院学报,**3**,136～137(1981)。

[21] 刘志煜等,有机化学,104～106(1981)。

[22] 国家计划生育委员会编:《计划生育"六五"期间科技攻关成果论文摘要汇编》,317～323 页,1985 年。

[23] 同[22],296～316 页。

[24] Piper, P. J., Vane, J. R., *Nature*, **223**, 29～35(1969).

[25] Ferreira, S. H. et al., 同[24], **231**, 237～239(1971).

[26] Vane, J. R., 同[24], **231**, 232～235(1971).

[27] Jones, R. L., *J. Lipid Res.*, **13**, 511～518(1972).

[28] Jones, R. J. et al., 同[9], **280**, 588～601(1972); Jones, R. J., Cammock, S., *Adv. Biosci.*, **9**, **61**～70(1973).

[29] Hamberg, M., Samuelsson, B., *Proc. Natl. Acad. Sci.*, (*U. S. A.*), **70**, 899～903(1973).

[30a] Hamberg, M. et al., 同[29], **71**, 345～349(1974).

[30b] Nugteren, D. H., 同[9], **326**, 448～461(1973).

[31] Hamberg, M. et al., 同[29], **72**, 2994～2998(1975).

[32] Hamberg, M., Samuelsson, B., *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **61**, 942～949(1974).

[33] Pace-Asciak, C., 同[10], **98**, 2348～2349(1976).

[34] Moncada, S. et al., 同[24], **263**, 663～665(1976); *Prostaglandins*, **12**, 715～733(1976).

[35] Johnson, R. A. et al., *Prostaglandins*, **12**, 915～928 (1976).

[36] Smith, J. B. et al., *Throm. Res.*, **5**, 291～299(1974).

[37] Hayaishi, O., *Adv. Prostaglandin Thromboxane Leukotriene Res.*, **12**, 333～337(1983).

[38] 李子瑜、叶钟祥,国内外医学科学进展,47～52(1987)。

[39] Giles, H., Leff, P., *Prostaglandins*, **35**, 277 ～ 300 (1988).

[40] Robert, A., *Gastroenterology*, **69**, 1045～10(1975).

[41] Robert, A., *Adv. Prostaglandin Thromboxane Res.*, **2**, 507～520(1975).

[42] 同[40], **77**, 761～767(1979).

[43] Samuelsson, B., *Adv. Prostaglandin Thromboxane Leukotriene Res.*, **11**, 1～13(1983).

[44] Serhan, C. N. et al., *Proc. Natl. Acad. Soi.*, (*U. S. A.*), **81**, 5335～5339(1984).

[45] Goldyne, M. E. et al., *Prostaglandins*, **30**, 77 ～ 90 (1985).

[46] Pace-Asciak, C. R., *Prostaglandins Leukotriene Medi.*, **22**, 1～9(1986).

[47] Nelson, N. A., *J. Med. Chem.*, **17**, 911～918(1974).

[48] Coleman, R. A. et al., in Hansch, C. (ed.), "Comprehensive Medicincinal Chemistry: the Rational Design, Mechanistic Study & Therapeutic Application of Chemical Compounds", 1st ed., vol. 3, p. 647, Pergamon Press, New York, 1990.

[49] Irvine, R. F., *Biochem. J.*, **204**, 3～16(1982).

[50] Mehta, J. et al., *Am. J. Cardiol.*, **59**, 155～159(1987).

[51] Needleman, P., *Ann. Rev. Biochem.*, **55**, 69 ～ 102 (1986).

[52] Anggard, E., Samuelsson, B., *J. Biol. Chem.*, **240**, 3518～3521(1965).

[53] Mason, R. P. et al., 同[52], **255**, 5019～5022(1980).

[54] Tanaka, Y., Smith, W. L., *Adv. Prostaglandin Thromboxane Leukotriene Res.*, **15**, 147～150(1985).

[55] Shimizu, T. et al., *J. Biol. Chem.*, **254**, 5222 ～ 5228 (1979).

[56] De Witt, D. L., Smith, W. L., *J. Biol. Chem.*, **258**, 3285～3293(1983).
[57] Ullrich, V., Haurand, M., *Adv. Prostaglandin Thromboxane Leukotriene Res.*, **11**, 105～110(1983).
[58] Watanabe, K. et al., *Adv. Prostaglandin Thromboxane Leukotriene Res.*, **17A**, 44～46(1987).
[59] Berry, C. N., Hoult, J. R. S., *Pharmacology*, **26**, 324～(1983).
[60] Hassid, A. et al., *Adv. Prostaglandin Thromboxane Leukotriene Reš.*, **11**, 499～504(1983).
[61] R. J. Kulmacz in Willis, A. L. (ed.), "CRC Handbook of Eicosanoids: Prostaglandins and Related Lipids", vol. I, part A, pp. 163～174, CRC Press, Inc., 1987.
[62] Schaaf, T. K., *Ann. Report Med. Chem.*, **12**, 182～190 (1977).
[63] Cross, P. E., 同[62], **17**, 79～88(1982).
[64] Flower, R. J., Vane, J. R., in Robinson, R. J., Vane, J. R. (eds), "Prostaglandin Synthetase Inhibitors", pp. 9～18, Raven Press, New York, 1974.
[65] 室田誠逸, プロスタグランジンの生化学, pp. 54～72, 東京化学同人株式会社, 1982.
[66] Granstrom, E. et al., in Oates, J. A. (ed.), "Prostaglandins and the Cardiova-Scular System", pp. 26～58, Raven Press, New. York, 1982.
[67] Vane, J. R., *Adv. Prostaglandin Thromboxane Res.*, **4**, 27～44(1978).
[68] Dewhirst, F. E., *Prostaglandins*, **20**, 209～222(1980).
[69] Dembinska-Kiec, A. et al., *Adv. Prostaglandin Thromboxane Res.*, **1**, 99～103(1976).
[70] Moncada, S., Vane, J. R., *Pharmacol. Rev.*, **30**, 293～331(1979).
[71] Heptinstall, S. et al., *Thromb. Res.*, **20**, 219～230 (1980).
[72] Tyler, H. M. et al., *Lancet*, **1**, 629～632(1981).
[73] Needleman, P. et al., *Proc. Natl. Acad. Sci.*, (*U. S. A.*), **74**, 1716～1720(1977).
[74] Moncada, S. et al., *Prostaglandins*, **13**, 611～618 (1977).
[75] Tai, H. H., Yuan, B., *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **80**, 236～242(1978).
[76] Yoshimoto, T. et al., *Prostaglandins*, **16**, 529～540 (1978).
[77] Iizuka, K. et al., *J. Med. Chem.*, **24**, 1139～1148 (1981).
[78] Miyamoto, T. et al., *Adv. Prostaglandin Thromboxane Res.* **6**, 443～445(1980).
[79] Bartman, W., Beck, G., *Angew. Chem.* (*Intern. Ed.*), **21**, 751～764(1982).
[80] Ito, T. et al., *Adv. Prostaglandin Thromboxane Leukotriene Res.*, **11**, 245～251(1983).
[81] Aiken, J. W., 同[37], **11**, 253～258(1983).
[82] Gorman, R. R. et al., *Prostaglandins*, **26**, 325～342 (1983).
[83] Wynalda, M. A. et al., *Prostaglandins*, **26**, 311～324 (1983).
[84] Sun, F. F., *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **74**, 1432～1440(1977).
[85] Kulkarni, P. S., Eakins, K. E., *Prostaglandins*, **12**, 465～469(1976).
[86] Samuelsson, B. et al., *Ann. Rev. Biochem.*, **44**, 669～695(1975).
[87] Green, K. et al., *J. Reprod. Fert.*, **62**, 269～281(1981).
[88] Flohe, L. et al., *Arzneim-Forsch.*, **33**(II), 1240～1248 (1983).
[89] Wong, P. Y-K. et al., *J. Biol. Chem.*, **253**, 5555～5557 (1978).
[90] Sun, F. F., Taylor, B. M., *Biochemistry*, **17**, 4096～4101 (1978).
[91] Sun, F. F. et al., in Vane, J. R., Bergstrom, S. (eds), "*Prostacyclin*", pp. 119～131, Raven Press, New York, 1979.
[92] Rosenkranz, B. et al., *J. Biol. Chem.*, **255**, 10194～10198(1980).
[93] Griffiths, R. J. et al., *Brit. J. Pharmacol.*, **78**, (Suppl.), 51(1983).
[94] Wong, P. Y-K. et al., *Eur. J. Pharmcol.*, **60**, 245～248 (1975).
[95] Hyman, A. L., Kadowitz, P. J., *J. Pharmacol. Exp. Therp.*, **213**, 468～472(1980).
[96] Jackson E. K. et al., 同[95] **216**, 24～27(1981).
[97] Ferreri, N. R. et al., 同[37], **11**, 481～485(1983).
[98] 同[89], **255**, 9021～9024(1980).
[99] Bundy, G. L. et al., 同[47], **26**, 790～799(1983).
[100] Schneider, W. P. et al., 同[10], **99**, 1222～1232(1977).
[101] Schneider, W. P., *Chem. Commun.*, (6), 304～305 (1969).
[102] Corey, E. J., Cyr, C. R., 同[11], (19), 1761～1763 (1974).
[103] Suzuki, M. et al., 同[11], **25**, 1383～1386(1984).
[104] Foss, P. W. et al., 同[90], **11**, 2271～2277(1972).
[105] Nishizawa, E. E. et al., 同[35], **9**, 109～119(1975).
[106] Konishi, Y. et al., *Chem. Lett.*, 377～378(1980).
[107] Sih, C. J. et al., 同[10], **95**, 1676～1677(1973).
[108] Corey, E. J. et al., 同[10], **92**, 397～398(1970).
[109] 同[107], **97**, 865～874(1975).
[110] 同[108], **93**, 1490～1491(1971).
[111] Ramwell, P. W. et al., *Progr. Chem. Fats Lipids*, **9**, 231 (1968).
[112] Pike, J. E. et al., *J. Org. Chem.*, **34**, 3552～3557 (1969).
[113] Johnson, R. A. et al., 同[10], **100**, 7690～7705(1978).

[114] Tanaka, T. et al., *Tetrahedron. Lett.*, **43** 813～824 (1987).
[115] Hanessian, S., Lavallee, P., *Can. J. Chem.*, **55**, 562～565(1977).
[116] Schneider, W. P., Morge R. A., 同[11], (37), 3283～3286(1976).
[117] Nelson, N. A., Jackson, R. W., 同[11], (37), 3275～3278(1976).
[118] Ernest, I. et al., 同[11], **23**, 167～170(1982).
[119] Corey, E. J. et al., 同[10], **102**, 7984～7985(1980).
[120] 同[119], 1436～1438(1980); 3663(1980).
[121] Kito, G. et al., *Life Sci.*, **29**, 1325～1332(1981).
[122] Bindra, J. S., Bindra, R., "Prostaglandin Synthesis", pp. 337～348, Academic Press, Inc., New York, 1977.
[123] Noyori, R., Suzuki, M., 同[79], **23**, 847～876(1984).
[124] Corey, E. J., Varma, R. H., 同[10], **93**, 7319～7320 (1971).
[125] Brown, H. C., Pfaffenbergar, C. D., 同[10], **89**, 5475～5477(1967).
[126] Brown, H. C., Krishnamurthy, S., 同[10], **94**, 7159～7161(1972).
[127] Brown, H. C., Dickason, W. C., 同[10], **92**, 709～710 (1970).
[128] Miyano, M., Stealey, M. A., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 180～181(1973).
[129] 同[119], **94**, 8616～8618(1972).
[130] Schneider, W. P., Murray, H. C., 同[112], **38**, 397～398(1973).
[131] Yankee E. W. et al., 同[128], (20), 1120～1121 (1972).
[132] Collins, J. C., 同[11], (30), 3363～3366(1968).
[133] Lincoln, F. H. et al., *J. Org. Chem.*, **38**, 951～956 (1973).
[134] Corey, E. J., Ensley, H. E., *J. Org. Chem.*, **38**, 3187～3189(1973).
[135] Jones, R. L., *Biochem. J.*, **139**, 381～389(1974).
[136] Bhagwat, S. S. et al., 同[24], **315**, 511～513(1985).
[137] Bhagwat, S. S. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 6372～6376(1985).
[138] Nidy, E. G., Johnson, R. A., *Tetrahedron Lett.*, 2375～2378(1978).
[139] Johnson, R. A. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 4182～4184(1977).
[140] 同[139], **99**, 7738～7740(1977).
[141] Porter, N. A. et al., 同[10], **102**, 1183～1184(1980).
[142] 同[141], **101**, 4319～4322(1979).
[143] Hayashi, M., Tanouchi, T., *J. Org. Chem.*, **38**, 2115～2116(1973).
[144] Corey, E. J. et al., 同[10], **92**, 2586～2587(1970).
[145] Kennedy, I. et al., 同[35], **24**, 667～689(1982).
[146] 同[48], p. 654.
[147] Andersen, N. H., Ramwell, P. W., *Arch. Intern. Med.*, **133**, 30～50(1974).
[148] Buckler, R. T., Garling, D. L., in Wolff, M. E. (ed.), "Burger's Medicinal Chemistry", 4th ed., part II, p. 1175, John Wiley & Sons, New York, 1979.
[149] Bergstrom, S. et al., *Pharmacol. Rev.*, **20**, 1～48 (1968).
[150] Karim, S. M. M., *J. Reprod. Fert. Suppl.*, **16**, 105～119 (1972).
[151] Poyser, N. L., *Clin. Endocrinol. Metab.*, **2**, 393～410 (1973); Labhsetwar, A. P., *Federation Proc.*, **33**, 61～77(1974).
[152] Dennefors, B. et al., *Acta Obstet. Gynecol. Scand. Suppl.*, **113**, 31～41(1983).
[153] 叶千才, 生理科学进展, **14**, 53～57(1983)。
[154] Lee, L. M. et al., *J. Urol.*, **141**, 549～550(1989); 姚德鸿等, 男性学杂志, **4** 157～160(1990)。
[155] Wennmalm, A., *Scand. J. Clin. Invest.*, **39**, 399～405 (1979).
[156] Moncada, S., Vane, J. R., 同[47], **23**, 591～593. (1980).
[157] Dusting, G. J. et al., in Oates, J. A. (ed.), "Prostaglandins in the Cardiovascular System", pp. 59～106, Raven Press, New York, 1982.
[158] Hinman, J. W., 同[51]. **41**, 161～178(1972).
[159] 李麟仙, 生理科学进展, **17**, 118～132(1986); 陈琼华, 生理科学进展, **14**, 112～117(1983); 孙庆伟, 生理科学进展, **11**, 137～142(1980); 孙庆伟, 生理科学进展, **13**, 360～362(1982)。
[160] 孙庆伟, 生理科学进展, **17**, 129～133(1986)。
[161] 同[48], pp. 699～701, 同[48]。
[162] 后德辉等, 南京药学院学报, **16**, 42～44(1985); 江苏省前列腺素科研协作组, 南京药学院学报, **16**, 45～47 (1985)。
[163] 孙庆伟, 生理科学进展, **13**, 126～131(1982); 王志均, 生理科学进展, **11**, 283(1980); 王志均, 生理科学进展, **17**, 294～296(1986); 李建生、伍忍, 生理科学进展, **21**, 64～66(1990); 孙庆伟, 生理科学进展, **21**, 67～69(1990)。
[164] Robert, A. et al., *Gastroenterology*, **77**, 433～443 (1979); **69**, 1045(1975).
[165] Robert, A., *Prostaglandins*, **21**(Suppl), 89～96(1981).
[166] Whittle, B. J. R., et al., *Nature*, **292**, 472～474(1981).
[167] 同[48], pp. 695～697, 同[48].
[168] 张洪泉、卡如濂, 生理科学进展, **15**, 333～336(1984)。
[169] 王治荣, 生理科学进展, **17**, 250～254(1986)。
[170] 同[48], p. 697.
[171] Honn, K. V. et al., 同[35], **21**, 833～864(1981).
[172] Fukushima, M. et al., 同[32], **105**, 956～964(1982).
[173] Sakai, T., et al., 同[35], **27**, 17～26(1984).
[174] 同[65], pp. 24～25, 同[65].
[175] Corey, E. J. et al., 同[10], **93**, 1489～1490(1971).

[176] Weishenker, N. M., Stephenson, R., 同[112], **37**, 3741 (1972).
[177] Wadsworth, W. S. Jr., Emmons, W. D., 同[10], **83**, 1733～1738(1961).
[178] Corey, E. J., Ensley, H. E., 同[10], **97**, 6908～6909 (1975).
[179] Ensley, H. E. et al., 同[112], **43**, 1610～1612(1978).
[180] Corey, E. J. et al., 同[10], **93**, 4326～4327(1971).
[181] Corey, E. J. et al., 同[11], 3183～3186(1975).
[182] Shaaf, T. K., Corey, E. J., 同[112], 2921～2922 (1972).
[183] Dona, C. et al., 同[11], 4307～4310(1972).
[184] Ranganathan, S. et al., 同[11], 1215～1216(1975).
[185] Brown, E. D. et al., 同[128], 642(1974).
[186] Mallion, K. B., Walker, E. R. H., *Syn. Commun.*, **5**, 221～226(1975).
[187a] Woodward, R. B. et al., 同[10], **95**, 6853～6855 (1973); Ernest, I., 同[79], **15**, 207～214(1976).
[187b] Finch, N., Fitt, J. J., 同[11], (53), 4639～4642 (1969).
[188] Tomoskozi, I. et al., 同[11], (50), 4639～4642 (1976).
[189] Grieco, P. A., 同[112], **37**, 2363～2364(1972).
[190] 吴元鎏等, 中国医学科学院学报, **5**, 315～317(1983)。
[191] Kondo, K. et al., 同[79], **14**, 103(1975).
[192] Bindra, J. S. et al., 同[10], **95**, 7522～7523(1973).
[193] Peel, R., Sutherland J. K., 同[101]., 151～153 (1974).
[194] Beeley, N. R. A. et al., *Tetrahedron*, **37** (Suppl.), 411～420(1981).
[195] Paul, K. G., Johnson, F., 同[10], **98**, 1285～1286 (1976).
[196] 吴元鎏等, 药学学报, **16**, 349～355(1981)。
[197] Kelly, R. C. et al., 同[35], **4**, 653～660(1973).
[198] Corey, E. J., Moinet, G., 同[10], **95**, 7185～7186 (1973).
[199] Crabbe, P. et al., 同[11], 3021～3022, 4730(1973).
[200] Corey, E. J., Moinet, G., 同[10], **95**, 6831～6833 (1973).
[201] Jenny, E. F. et al., 同[11], 2235～2238(1974).
[202] Marvell, E. N. et al., 同[11], 385～389(1965).
[203] Kelly, R. C. et al., 同[10], **95**, 2746～2747(1973).
[204] Kelly, R. C., Van Rheenen, V., 同[11], 1709～1712 (1973).
[205] Weinwald, J. et al., 同[10], **85**, 582～585(1963).
[206] 同[204], 1067～1070(1976).
[207] White, D. R., 同[11], 1753～1756(1976).
[208] Sih, C. J. et al., 同[101], 240～241(1972).
[209] Sih, C. J. et al., 同[10], **97**, 857～865(1975).
[210] Heather, J. B. et al., 同[11], 2313～2316(1973).
[211] Gruber, L. et al., 同[11], 3729～3730(1974).
[212] Floyd, M. B., *Synthetic Commun.*, **4**, 317～323 (1974).
[213] Piancatelli, G., Scettri, A., 同[11], 1131～1134 (1977).
[214] Floyd, M. B., Weiss, M. J., 同[35], **3**, 921～924 (1973).
[215] Sih, C. J. et al., 同[10], **94**, 3643～3644(1972).
[216] Kluge, A. F., 同[10], 9256～9258(1972).
[217] Miller, J. G. et al., 同[10], **96**, 6774～6775(1974).
[218] Bernady, K. F., Weiss, M. J., 同[35], **3**, 505～508 (1973).
[219] Chen, S. M. L. et al., 同[112], **43**, 3450～3454 (1978).
[220] Suzuki, M. et al., 同[11], **23**, 4057～4060(1982).
[221] Suzuki, M. et al., 同[220], 5563～5566(1982).
[222] 同[123], p. 860.
[223] 同[123], pp, 862～863.
[224] 同[123], p. 861.
[225] Collins, P. W., 同[47], **29**, 437～443(1986).
[226] Nicolaou, K. C., Smith, J. B., *Ann. Rept. Med. Chem.*, **14**, 178～186(1979).
[227] Shaaf, T. K., 同[226], **11**, 80～86(1976).
[228] 同[48], pp. 659～680, 同[48].
[229] 同[122], pp. 369～370, 448～449, 460～461, 469～474, 504～505, 同[122].
[230] 同[61], vol. 1, part B, pp. 42～131.
[231] 吴元鎏, 药学学报, **19**, 473～480(1984)。
[232] 稽汝运, 全国前列腺素会议论文集, 3～11(1987)。
[233] 董家歧, 同[232], 21～28页(1987)。
[234] Karim. S. M. M., Sharma, S. D., *J. Obstet. Gynecol. Brit. Commun.*, **79** 737～743(1972).
[235] Binder, D. et al., 同[35], **6**, 87～90(1974).
[236] Prostalene, *Drugs Future*, **2**, 755～760(1977).
[237] Tiaprost, 同[236], **8**, 141～144(1983).
[238] Herschler, R. C., *Agri-Practice*, **4**, 28～31(1983).
[239] 同[61], vol, I, part B, p. 89.
[240] Skuballa, W. et al., 同[47], **21**, 443～447(1978).
[241] 吴元鎏, 怡金医药情报, **7**, 66～67(1990)。
[242] 同[236], **5**, 499～501(1980); 同[236], **6**, 654(1981).
[243] Fumagalli, R. et al., 同[35], **29**, 467～474(1985).
[244] Nocloprost, 同[236], **11**, 660(1986).
[245] Arbaprostil, 同[236], **8**, 80s (1983); Fung, W. P. et al., 同[72], **2**, 10～12(1974).
[246] Nicholson, P. A., *Digest. Diseases Sci.*, **30**, 171s～177s (1985).
[247] RS-84135, 同[236], **7**, 812～814(1982); Garay, G. L., Muchowski, J. M., 同[226], **20**, 99(1985).
[248] RO-216937, 同[236], **6**, 42～43(1981); 同[236], **8**, 72 (1983).
[249] EMD-33290, 同[236], **8**, 585～586(1983).
[250] Collins, P. W., et al., 同[47], **26**, 786～790(1983).

[251] Demol, P. et al., *Arzneim. Forsch./Drug Res.* **35**, 861～863(1985).
[252] Gemeprost, 同[236], **6**, 54(1981); Takagi, S. et al., 同[35], **23**, 591～601(1982).
[253] Sulprostone SH B 286, 同[236], **5**, 53～54(1980); Sulprostone nalador, 同[236], **7**, 64(1982).
[254] Meteneprost, 同[236], **6**, 686～687(1981).
[255] 同[236], **7**, 116～118(1982).
[256] Birnbaum, J. E., 同[47], **25**, 492～494(1982); Yacobiett, A. et al., *J. Pharm. Sci.*, **73**, 1499(1984).
[257] Beck, G., 同[35], **20**, 153～169(1980).
[258] Bickell, M. et al., 同[9], **43**, 5235～5238(1984).
[259] Gardiner, P. J. et al., 同[35], **19**, 349～370(1980).
[260] Greenberg, R., 同[35], **11**, 961～980(1976).
[261] Lüthy, C. et al., 同[10], **100**, 6211～6217(1978).
[262] CS412, 同[236], **7**, 152～153(1982).
[263] Nelson, N. A. et al., 同[35], **10**, 795～806(1975).
[264] Hirata, F., *Furuaw*, **23**, 1249～1252(1987).
[265] Iloprost, 同[236], **6**, 676～677(1981); Willis, A. L., Smith, D. L., *Eicosanoids*, **2**, 69～99(1989); Musial, J. et al., 同[35], **31**, 61～70(1986).
[266] Nileprost, 同[236], **7**, 643～645(1982).
[267] Konturek, S. J. et al., 同[35], **28**, 443～453(1984); Schölkens, B. A. et al., *Prostaglandins Leukotrienes Med.*, **10**, 231～256(1983).
[268] Adaiken, P. G. et al., *Prostaglandins Lenkotrienes Med.*, **10**, 53～64(1983).
[269] Kovacs, G., et al., 同[47], **25**, 105～107(1982).
[270] Robert, A., et al., 同[35], **30**, 619～649(1985).
[271] Skuballa, W., et al., 同[47], **29**, 313～315(1986).
[272] Buñdy, G. L., Baldwin, J. M., 同[11], 1371～1374(1978).
[273] 同[236], **4**, 220～222(1979); Nicolaou, K. C. et al., 同[10], **103**, 3472～3480(1981).
[274] Aristoff, P. A. et al., 同[112], **48**, 5341～5348(1983); O'Grady, J. et al., *Brit. J. Clin. Pharmcol.*, **18**, 921～933(1984).

qianfengmifengliao
## 嵌缝密封料　Calking and Sealing Compositions　见密封胶。

qiangxinyao
## 强心药　Cardiac Glycosides　见心血管疾病药物。

qiangan
## 羟　胺　Hydroxyamines　见烷醇胺。